

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE
MATERIAIS – PPGE3M

DESEMPENHO DE FILMES TUBULARES COEXTRUDADOS CONTENDO PEUBD
METALOCÊNICO EM SUA COMPOSIÇÃO

ANA PAULA LOBO

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

PORTO ALEGRE

2017

ANA PAULA LOBO

**DESEMPENHO DE FILMES TUBULARES COEXTRUDADOS CONTENDO PEUBD
METALOCÊNICO EM SUA COMPOSIÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-Orientadora: Dra. Adriane Gomes Simanke

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann
Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Vice-Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Lobo, Ana Paula
DESEMPENHO DE FILMES TUBULARES COEXTRUDADOS
CONTENDO PEUBD METALOCÊNICO EM SUA COMPOSIÇÃO /
Ana Paula Lobo. -- 2017.
111 f.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana.
Coorientadora: Dra. Adriane Gomes Simanke.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Polietileno de Ultra Baixa Densidade metalocênico. 2. Selagem de
filmes. 3. Ramificações de cadeia longa. 4. Processo de coextrusão de
filmes

ANA PAULA LOBO

**DESEMPENHO DE FILMES TUBULARES COEXTRUDADOS CONTENDO PEUBD
METALOCÊNICO EM SUA COMPOSIÇÃO**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora, Co-Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^ª. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Dra. Adriane Gomes Simanke

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira – UERJ/PPG-CTM _____

Dra. Marcia Pires Fortes Ferreira – Braskem/I&T _____

Prof^ª. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte –UFRGS/PPGE3M _____

Dedico esse trabalho aos meus familiares, os de sangue e os de coração, por sempre me transmitirem boas energias, essenciais para me manter determinada a realizar essa importante conquista.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, pela orientação, disciplina e incentivo durante o período do mestrado.

À minha co-orientadora Dra. Adriane Simanke, pela parceria no desenvolvimento desse trabalho, pelos ensinamentos técnicos, por sempre ter uma palavra motivadora nos momentos de insegurança.

Aos meus pais, que são a minhas referências em valores pessoais e que me ensinaram desde sempre que a educação é o caminho para a liberdade.

Ao Paulo, meu companheiro de aventuras, por me encorajar a realizar esse trabalho, pela compreensão nos momentos de ausência e por me inspirar através de seu exemplo a fazer sempre o meu melhor.

À empresa Braskem, pelo incentivo à educação e capacitação e por disponibilizar os laboratórios do Centro de Tecnologia e Inovação de Triunfo-RS para a realização da parte experimental desta dissertação de mestrado.

Aos líderes que tive durante o desenvolvimento desse trabalho, Alessandro Cauduro Lima, Fábio Agnelli e Fábio Lamon, cujos ensinamentos me orientam diariamente nas minhas tomadas de decisão. Vocês acreditaram no meu potencial e me delegaram um dos maiores desafios da minha carreira, que é a gestão de pessoas.

Aos analistas do laboratório do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem em Triunfo, pela qualidade na execução e avaliação crítica das análises desse trabalho.

Às equipes de Desenvolvimento de Produtos, Engenharia de Aplicação e Desenvolvimento de Tecnologias de Processo, com quem tive o privilégio de aprender muito sobre toda a cadeia do polietileno.

Aos colegas de Ciência de Polímeros, em especial à equipe de Caracterização Avançada, por serem responsáveis pela mudança de patamar do meu conhecimento em polímeros e por me fazerem acreditar cada vez mais na beleza e na importância do desenvolvimento científico para melhorar a vida das pessoas.

*“Não deixe de fazer algo que gosta devido à falta de tempo.
Não deixe de ter pessoas ao seu lado por puro medo de ser feliz.
A única falta que terá será a desse tempo que, infelizmente, nunca mais voltará.”*

Mario Quintana

TRABALHO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

LOBO, A.P.; SIMANKE, A.G.; SANTANA, R.M.C. Comparativo de propriedades de selagem de filmes planos e tubulares com PEUBD metalocênico. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – 13º CBPol, Natal - RN (2015).

RESUMO

As propriedades de selagem de filmes plásticos são um dos principais gargalos para o aumento de produtividade em processos de empacotamento automático de produtos, em que é necessário otimizar a velocidade do envase, a temperatura de solda e a qualidade da embalagem de forma a garantir a integridade do produto embalado. O objetivo deste trabalho foi determinar as características do polímero que mais influenciam nas propriedades de selagem de filmes de polietileno metalocênico. Foram produzidos nove filmes de 3 camadas por coextrusão em que se variou a composição da camada de selagem com o uso de sete tipos de polietilenos. Seis PEs foram obtidos com catalisadores metalocênicos, sendo que quatro possuem alto teor de comonômero (mPEUDB), além de um PEBD obtido através de polimerização via radical livre em altas pressões. Características intrínsecas de cada polietileno, como tipo e teor de comonômero, distribuição de massa molar, distribuição de composição química e propriedades reológicas foram correlacionadas com as propriedades de selagem, mecânicas e ópticas dos filmes. Verificou-se que quanto maior o teor de comonômeros e quanto mais larga a distribuição de composição química no PE metalocênico utilizado na camada de selagem, maior a sua efetividade em reduzir a temperatura de solda e maior a resistência mecânica da região de selagem do filme. Polietilenos com ramificações longas, apesar de apresentar melhor processabilidade, apresentam pior desempenho na selagem. Em relação às propriedades mecânicas e ópticas, os filmes apresentaram maior resistência ao impacto e à perfuração, maior alongamento no escoamento e maior transparência e brilho com o uso de mPE com maior teor de comonômeros, em detrimento de uma redução na resistência ao rasgo e rigidez.

Palavras-chave: mPEUDB, LCB, coextrusão, propriedades de selagem.

ABSTRACT

Sealing properties of plastic films are one of the main bottlenecks to raise productivity in automatic form-fill-seal packaging processes, and it is necessary to optimize speed, sealing temperature and packaging quality to ensure integrity of the packaged product. The objective of this study was determine the polymer characteristics that most influence sealing properties of films produced with metallocene polyethylene. Nine 3-layer films were produced by coextrusion varying the composition of sealing layer by using seven types of polyethylenes. Six PEs were obtained with metallocene catalysts (mPE), where four of them have high comonomer content (mULDPE), and one LDPE obtained by free radical polymerization at high pressures. Intrinsic characteristics of each polyethylene, such as type and content of comonomer, molar mass distribution, chemical composition distribution, thermal behavior and rheological properties were determined and correlated with sealing, mechanical and optical properties of the films. It has been found that the higher the comonomer content and the broader its chemical composition distribution in metallocene PE used in the sealing layer, the greater its effectiveness in reducing the sealing temperature, with improves on mechanical strength of sealing region. Polyethylenes with long chain branches, despite better processability, showed poorer sealing performance. Regarding mechanical and optical properties, films produced with mULDPE presented greater impact and puncture resistance, better transparency and gloss, and poorer stiffness and tearing resistance.

Keywords: mULDPE, LCB, coextrusion, sealing properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico das aplicações do plástico por tipo de resina no Brasil	1
Figura 2 – Estrutura química do eteno (ou etileno) e do polietileno	5
Figura 3 – Representação esquemática do (a) cristalito e (b) esferulito	6
Figura 4 – Estrutura esquemática da cadeia do PEUBD	8
Figura 5 – Desenho de um equipamento usado para empacotamento automático do tipo vertical	9
Figura 6 – Estrutura esquemática da cadeia do PEBD.....	10
Figura 7 – Estrutura esquemática da cadeia do PELBD	11
Figura 8 – Balanço de propriedades entre PEBD e PELBD.....	11
Figura 9 – Estrutura esquemática da cadeia do PEAD	12
Figura 10 – Desenho do comprimento da cadeia do PEUAMM em relação ao PEAD.	13
Figura 11 – Esquema do mecanismo de formação de LCB durante a polimerização do PE	15
Figura 12 – Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para PE com e sem LCB	17
Figura 13 – Curvas de DMM obtidas nos diferentes detectores do GPC-3D para uma amostra de PEBD.....	19
Figura 14 – Curvas de viscosidade intrínseca <i>versus</i> massa molar de um PE linear e um com LCB	19
Figura 15 – Gráfico de viscosidade zero <i>versus</i> massa molar de polímeros com diferentes teores de LCB.....	20
Figura 16 – Diagrama esquemático de um equipamento para análise de TREF.....	22
Figura 17 – Desenho das etapas de fracionamento por TREF.....	23
Figura 18 – Curvas de a-TREF e CRYSTAF de um mesmo PELBD	24
Figura 19 – Curvas de a-TREF (esquerda) e Crystaf (direita) de uma blenda de ZN-PP e ZN-PE homopolímeros	25
Figura 20 – Curvas de a-TREF (esquerda) e Crystaf (direita) de uma blenda de PP metalocênico e PE	25
Figura 21 – Desenho de uma extrusora de filmes tubulares monocamada	27
Figura 22 – Fotografias de coextrusoras de (a) 5 e de (b) 11 camadas.....	28
Figura 23 – Desenho de uma matriz compartimentada para produção de filmes tubulares de 7 camadas.....	29

Figura 24 – Ilustração das etapas do processo de empacotamento automático vertical de produtos (VFFS)	30
Figura 25 – Ilustração das etapas do processo de empacotamento automático horizontal (<i>Flow Pack</i>)	30
Figura 26 – Ilustração figurativa do processo de selagem a quente de filmes de polímeros semicristalinos	31
Figura 27 – Curva típica de um ensaio de selagem a quente e seus principais parâmetros ...	31
Figura 28 – Fluxograma dos métodos de análise utilizados em cada etapa do estudo.....	35
Figura 29 – (a) Fotografia de plastômetro utilizado no presente trabalho e (b) desenho esquemático representando as partes internas do barril.....	36
Figura 30 – Fotografias do (a) acessório que prende o corpo de prova ao equipamento e (b) do densímetro utilizado.....	37
Figura 31 – Curvas de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de (a) 1-hexeno e (b) 1-octeno	39
Figura 32 – Fotografia do equipamento utilizado para análise de FTIR.....	40
Figura 33 – Desenho do mecanismo de separação das moléculas na coluna do GPC.....	40
Figura 34 – Curva de Distribuição de Massas Molares de um polímero.....	41
Figura 35 – Ilustração das etapas de preparação e execução da análise de GPC-IR5	42
Figura 36 – Fluxograma das etapas da análise de a-TREF	43
Figura 37 – Imagem de um equipamento para análise de a-TREF	43
Figura 38 – Fluxograma do método de análise de DSC.....	44
Figura 39 – Imagens de um reômetro rotacional ARES G2	45
Figura 40 – Fotografia de uma coextrusora Carnevalli Coex 3PO 1800	46
Figura 41 – Desenho da estrutura do filme coextrudado	46
Figura 42 – Fotografia do equipamento usado para determinação das propriedades de selagem.....	47
Figura 43 – Fotografia dos tipos de falha na análise de Hot Tack.....	48
Figura 44 – Fotografia do equipamento utilizado para análise de selagem a frio.....	49
Figura 45 – Curva típica de Tensão <i>versus</i> Deformação para polímeros	50
Figura 46 – Fotografia do dinamômetro utilizado no ensaio de tração, com destaque para o dispositivo de fixação do corpo de prova.....	51

Figura 47 – Fotografia do equipamento utilizado na determinação de resistência ao rasgo Elmendorf	52
Figura 48 – Desenho representativo do aparato para ensaio de resistência ao impacto pela queda de dardo (esquerda) e fotografia do equipamento utilizado (direita).....	53
Figura 49 – Fotografias da (a) ponteira e (b) dispositivo de fixação do filme para o ensaio de perfuração	54
Figura 50 – Desenho esquemático do princípio da análise de brilho	54
Figura 51 – Fotografia do equipamento Micro Gloss 45° da Byk Gardner.....	55
Figura 52 – Fotografia do equipamento Haze-Garde Plus da BYK-Gardner.....	55
Figura 53 – Espectros de FTIR das amostras de mPE avaliadas (esquerda) e ampliação da região demarcada dos espectros (direita).....	56
Figura 54 – Gráficos de regressão linear da densidade dos mPEs e o teor (a) comonômeros (1-hexeno ou 1-octeno) e (b) somente amostras com 1-hexeno.....	57
Figura 55 – Sobreposição de curvas de distribuição de massa molar e de ramificações das amostras de mPE	58
Figura 56 – Gráfico de regressão linear dos valores de SCB/1000 C determinado pelo GPC-IR5 e teor de comonômero por FTIR.	60
Figura 57 – Percentual mássico de frações das amostras de mPE em função da faixa de temperatura de eluição da análise de a-TREF.....	61
Figura 58 – Termogramas obtidos durante a (a) Cristalização (resfriamento) e (b) Fusão (segundo aquecimento) das amostras	64
Figura 59 – Curvas de viscosidade complexa das amostras avaliadas <i>versus</i> frequência angular obtidas por reometria rotacional.	66
Figura 60 – Curvas de tempo elástico característico das amostras avaliadas <i>versus</i> frequência angular.....	67
Figura 61 – Valores médios de corrente elétrica, pressão e temperatura de massa na extrusora A de acordo com a composição da camada de selagem.....	70
Figura 62 – Fotografias dos filmes durante o processamento por coextrusão.....	71
Figura 63 – Curvas de Força <i>versus</i> Temperatura de selagem a (a) quente e a (b) frio dos filmes produzidos (o símbolo Δ indica a temperatura em que ocorreu a solda)	73
Figura 64 – Fotografia dos corpos de prova avaliados no ensaio de selagem	75
Figura 65 – Curvas de Tensão <i>versus</i> Alongamento das amostras de filme sob tração	77

Figura 66 – Valores das propriedades medidas através do ensaio de resistência à tração.....	78
Figura 67 – Desenhos dos tipos de deformação na região amorfa do polietileno	79
Figura 68 – Valores da resistência ao rasgo Elmendorf dos filmes	80
Figura 69 – Valores de resistência ao impacto pela queda de dardo dos filmes	81
Figura 70 – Valores de carga máxima e alongamento obtidos no ensaio de perfuração dos filmes	82
Figura 71 – Valores de opacidade e brilho dos filmes.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades típicas dos diferentes tipos de Polietilenos.....	7
Tabela 2 - Características das amostras avaliadas	34
Tabela 3 - Informações sobre padrões usados na construção da curva de calibração para cálculo do teor de comonômeros por FTIR	39
Tabela 4 – Composição das camadas dos filmes.....	47
Tabela 5 - Teor de comonômeros dos mPE determinado por FTIR	57
Tabela 6 – Valores de massa molar e teor de ramificações das amostras de mPE	59
Tabela 7 - T _c , T _m e grau de Cristalinidade em função do teor de comonômeros dos mPE	63
Tabela 8 – Densidade das blendas da camada A dos filmes	69
Tabela 9 – Resumo das propriedades de selagem.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- CCD – *Chemical Composition Distribution* (Distribuição de Composição Química)
- CG – Cromatografia em fase gasosa
- DCQ – Distribuição de Composição Química
- DM – Direção de Máquina
- DMM – Distribuição de Massa Molar
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria diferencial de varredura)
- DT – Direção Transversal
- ESCR – *Environmental Stress Cracking Resistance* (Resistência ao tensofissuramento)
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- IV – Infravermelho
- LCB – *Long Chain Branching* (Ramificações de cadeia longa)
- MAO – Metilaluminoxano
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MM – Massa Molar
- mPE – Polietileno produzido com catalisador metalocênico
- mPELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade metalocênico
- mPEUBD – Polietileno de Ultra Baixa Densidade metalocênico
- PE – Polietileno
- PEAD – Polietileno da Alta Densidade
- PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
- PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEUAMM - Polietileno de Ultra Alta Massa Molar

PEUBD – Polietileno de Ultra Baixa Densidade

POPs – *Polyolefin Plastomer* (Plastômeros poliolefínicos)

RMN – Ressonância magnética nuclear

SCB – *Short Chain Branching* (Ramificações de cadeia curta)

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm – Temperatura de fusão cristalina

ZN – Ziegler Natta

χ_c – grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivo geral	4
2.2	Objetivos específicos	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Polietileno.....	5
3.1.1	Tipos de Polietileno.....	7
3.1.1.1	Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)	8
3.1.1.2	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	9
3.1.1.3	Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)	10
3.1.1.4	Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	12
3.1.1.5	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM).....	12
3.1.2	Catalisadores para polietileno	13
3.2	Ramificações de cadeia longa (LCB)	16
3.3	Distribuição de Composição Química por a-TREF	21
3.4	Extrusão de filmes tubulares	25
3.5	Selagem de filmes semicristalinos.....	29
4.	EXPERIMENTAL.....	34
4.1	Materiais.....	34
4.2	Métodos.....	34
4.2.1	Análise de microestrutura	35
4.2.1.1	Índice de Fluidez.....	35
4.2.1.2	Densidade.....	36
4.2.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.2.1.4	Cromatografia de Permeação em Gel com detector IR acoplado	40
4.2.1.5	Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura - analítico (a-TREF) ..	42
4.2.1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.2.1.7	Reometria rotacional com varredura de frequência	44
4.2.2	Processamento por coextrusão tubular	45
4.2.3	Caracterização dos filmes	47
4.2.3.1	Selagem a quente (Hot Tack)	47
4.2.3.2	Selagem a frio (Ultimate Strength)	48
4.2.3.3	Resistência à Tração	49
4.2.3.4	Módulo de elasticidade	51
4.2.3.5	Resistência ao Rasgo Elmendorf	51

4.2.3.6	Resistência ao impacto pela queda de dardo	52
4.2.3.7	Resistência à perfuração	53
4.2.3.8	Brilho 45°	54
4.2.3.9	Opacidade	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Características microestruturais.....	56
5.1.1	Tipo e teor de comonomero	56
5.1.2	Distribuição de ramificações de cadeia curta	58
5.1.3	Distribuição de composição química	61
5.1.4	Avaliação das propriedades térmicas	63
5.1.5	Avaliação das propriedades reológicas.....	65
5.2	Análise do processo de coextrusão dos filmes.....	68
5.3	Propriedades dos filmes	72
5.3.1	Avaliação do comportamento dos filmes durante a selagem	72
5.3.2	Avaliação das propriedades mecânicas	76
5.3.3	Avaliação das propriedades ópticas	82
6.	CONCLUSÕES.....	84
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
8.	REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O mercado global de embalagens está sendo impulsionado por uma série de tendências gerais, como a urbanização crescente, investimento em construção, a expansão do setor de saúde e o desenvolvimento das economias emergentes [1]. A busca por qualidade e conveniência estimula a demanda por uma ampla gama de produtos em seus respectivos mercados de consumo, com impacto direto nas indústrias produtoras de embalagens.

Os polímeros são amplamente utilizados no mercado de embalagens, como mostra a Figura 1, divulgada pela ABIPLAST [2], sendo as poliolefinas (polietileno e polipropileno) as mais utilizadas para esse fim. O polietileno representa mais de 35% do volume de plásticos transformados no Brasil, e 60% desse volume são destinados à produção de embalagens flexíveis.

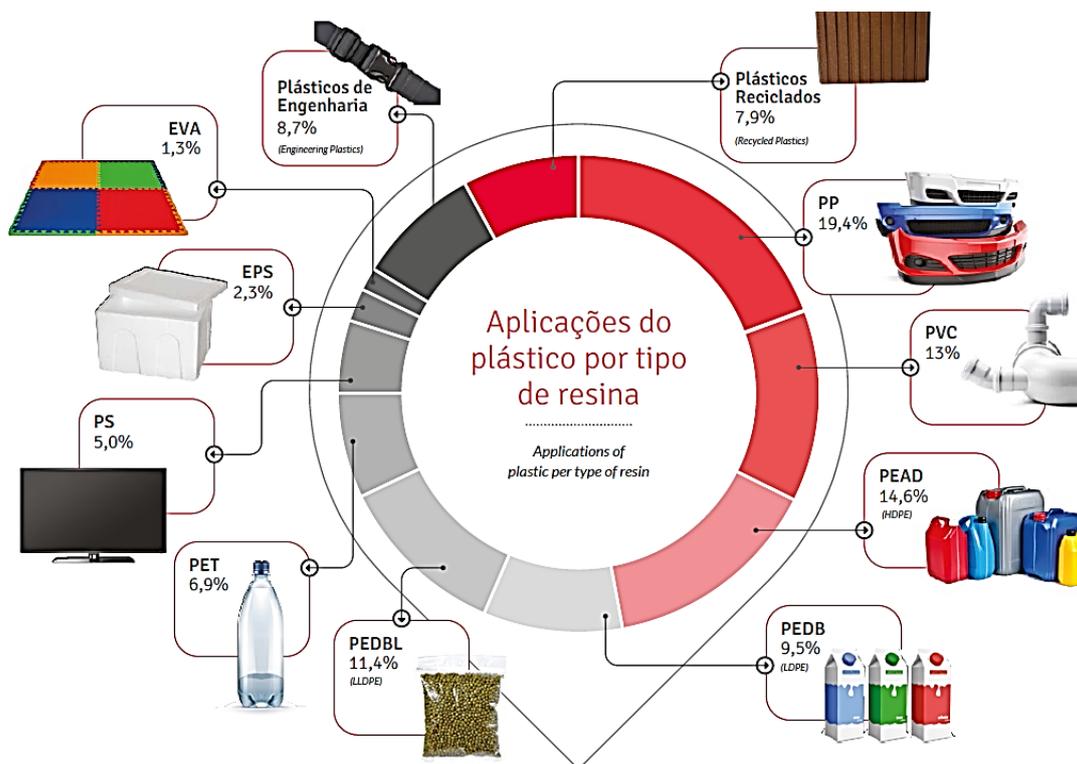


Figura 1 – Gráfico das aplicações do plástico por tipo de resina no Brasil

O consumo de embalagens pela população pode ser utilizado como um indicador do nível de atividade econômica e desenvolvimento dos países. Segundo Estudo Macroeconômico sobre Embalagens apresentado pela ABRE (Associação Brasileira de Embalagens) no início de 2017 [3], o setor de embalagens brasileiro apresentou recuo de 4,2%

na produção física de embalagens em 2016 em comparação ao ano anterior. Como os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondente aproximadamente 40% do total, foi também o que sofreu maior queda em 2016 (-8,47%). Para o ano de 2017 é prevista uma estabilidade no setor com incremento de 0,6% em sua produção física, mas diversos fatores impactam no desempenho do mercado, como desemprego e inadimplência do consumidor, incertezas políticas e econômicas dentro do país, somadas ainda a pressões derivadas da geopolítica internacional.

Para aumentar o uso de embalagens flexíveis é necessário buscar evolução nas propriedades das matérias-primas para melhorar a produtividade e reduzir custos das indústrias de transformação e envase. O uso de blendas de diferentes polímeros e a produção de filmes multicamadas passaram a ser uma solução viável para melhorar as propriedades do filme. A tendência de redução da complexidade de estruturas multicamadas de polímeros diferentes para estruturas de igual natureza traz benefícios ambientais por não comprometer a possibilidade de reciclagem mecânica no pós-consumo. Esse processo exige melhor desempenho das embalagens produzidas com menor número possível de camadas quimicamente diferentes, tendendo a uma composição monomaterial.

Uma alternativa às embalagens com formulações complexas e de alto custo são os filmes produzidos com polietilenos de diferentes densidades, em que o componente com maior densidade confere boa resistência mecânica e o de menor densidade proporciona boa selagem em temperaturas inferiores. A eficiência da selagem dos filmes é uma das características mais importantes para uma embalagem de qualidade pois garante a integridade do produto embalado. Por outro lado, a etapa de selagem é o maior gargalo em linhas de envase de produtos, portanto devem-se buscar condições favoráveis para se obter uma boa soldagem sem prejudicar a produtividade do processo.

O tipo de polietileno que apresenta melhores propriedades de selagem é o Polietileno Linear de Baixa Densidade metalocênico (mPELBD), que é um copolímero de etileno/ α -olefinas (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno), produzido com catalisadores metalocênicos, os quais permitem a síntese de um copolímero com distribuição de composição química homogênea. Essa característica proporciona menor temperatura de solda e maior resistência mecânica do filme [4-6]. Segundo estudo publicado pela BCC Research [7], o mercado de PELBD metalocênicos (mPELBD) atingirá em 2018 cerca de 6 milhões de toneladas, representando aproximadamente 15% do total de PELBD produzido no mundo. No mercado

de mPELBD, há um aumento na demanda por produtos de menor densidade, conhecidos por mPEUBD (Polietileno de Ultra Baixa Densidade metalocênico) devido à sua melhor soldabilidade em filmes para embalagens. Apesar do consumo ainda ser pequeno (cerca de 400 mil toneladas/ano), a tendência de crescimento segundo a BCC Research é uma das maiores entre os demais tipos de PELBD.

Dentro do contexto dos filmes flexíveis de polietileno para embalagens destaca-se a importância do estudo científico de mPEs, especialmente de ultra baixa densidade. A proposta deste trabalho é correlacionar as características dos mPEs com seu potencial de selagem em filmes coextrudados de polietileno, proporcionando conhecimento para embasar a definição de soluções técnicas com aumento de produtividade e melhoria das propriedades mecânicas e de selagem do produto final. Como o mPEUBD apresenta menor temperatura de fusão [8,9], o uso deste deve proporcionar melhorias tanto no processamento como no desempenho das propriedades de solda do filme (temperatura de selagem e resistência mecânica da solda), permitindo otimização do processo de produção de embalagens e de envase do produto final.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

A proposta deste estudo é avaliar a influência da microestrutura no comportamento durante a selagem e nas propriedades mecânicas dos filmes de polietileno que utilizam PEUBD metalocênico em sua composição.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o comportamento termomecânico durante a selagem de filmes produzidos com diferentes tipos de polietilenos.
- Avaliar a influência do tipo e homogeneidade de distribuição de comonômeros do mPEUBD nas propriedades mecânicas e de selagem dos filmes.
- Correlacionar as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes com o teor de mPEUBD em sua composição.
- Estabelecer relação entre o comportamento sob fluxo cisalhante dos diferentes tipos de polietilenos no estado fundido com o desempenho observado durante a extrusão dos filmes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os principais conceitos discutidos no presente trabalho, como a definição dos tipos de polietileno, aspectos relacionados à caracterização de estrutura molecular (ramificações de cadeias longas e distribuição de composição química), princípios sobre o processamento de polímeros por coextrusão e mecanismo de selagem em filmes semicristalinos.

3.1 Polietileno

O polietileno foi descoberto em 1933 por Reginald Gibson e Eric Fawcett pela antiga empresa inglesa Imperial Chemical Industries (ICI), adquirida em 2008 pela companhia Akzo Nobel [10]. Apesar de sua antiguidade, o polietileno ainda é o polímero mais consumido no mundo e muitos pesquisadores continuam estudando suas características e propriedades com o objetivo de aprimorá-los e, com isso, melhorar sua competitividade no mercado [11]. Trata-se de um polímero termoplástico, flexível em temperatura ambiente, atóxico e inerte à maioria dos produtos químicos comuns devido à sua natureza parafínica, alta massa molar e à sua estrutura semicristalina [12]. Sua estrutura molecular consiste em uma longa cadeia de carbonos ligados covalentemente entre si e com um par de hidrogênios ligados a cada carbono, sendo que as terminações das cadeias apresentam grupos metil [8]. É obtido através da polimerização por adição do eteno através do uso de iniciadores ou catalisadores em diversos tipos de processos de produção. A estrutura do monômero e do polímero são apresentadas na Figura 2.

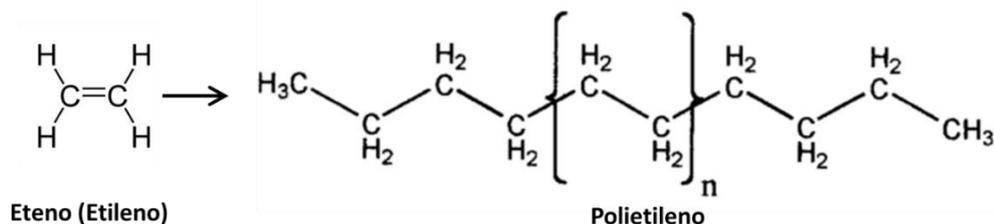


Figura 2 – Estrutura química do eteno (ou etileno) e do polietileno

Por se tratar de um polímero semicristalino, as propriedades físicas dos polietilenos dependem de algumas variáveis como estrutura molecular no estado sólido, massa molar e sua distribuição, grau de cristalinidade e morfologia, sendo necessário o conhecimento das

mesmas para que as propriedades possam ser avaliadas [4, 13]. A estrutura do estado sólido consiste no modo como as macromoléculas estão empacotadas, podendo apresentar regiões desordenadas, formando a fase amorfa; ou ordenadas, regulares e repetitivas, definindo a região cristalina.

Várias teorias já foram propostas para explicar a morfologia dos cristais poliméricos, mas o modelo que melhor se relaciona atualmente com o desempenho dos produtos finais é o modelo das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único. Esses cristais podem ser vistos por microscopia eletrônica como placas finas, chamadas "lamelas", de espessura entre 100 e 200 angstroms, e vários micra de dimensões laterais. Como o comprimento das cadeias moleculares (10^3 a 10^5 Å) é muito maior que a espessura das lamelas, conclui-se que as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal [13]. As lamelas, por sua vez, distribuem-se de forma radial em entidades maiores denominadas de esferulitos. Eles são compostos de lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central e que são interligadas por material amorfo. A Figura 3 mostra uma representação das lamelas e esferulitos de um polímero semicristalino.

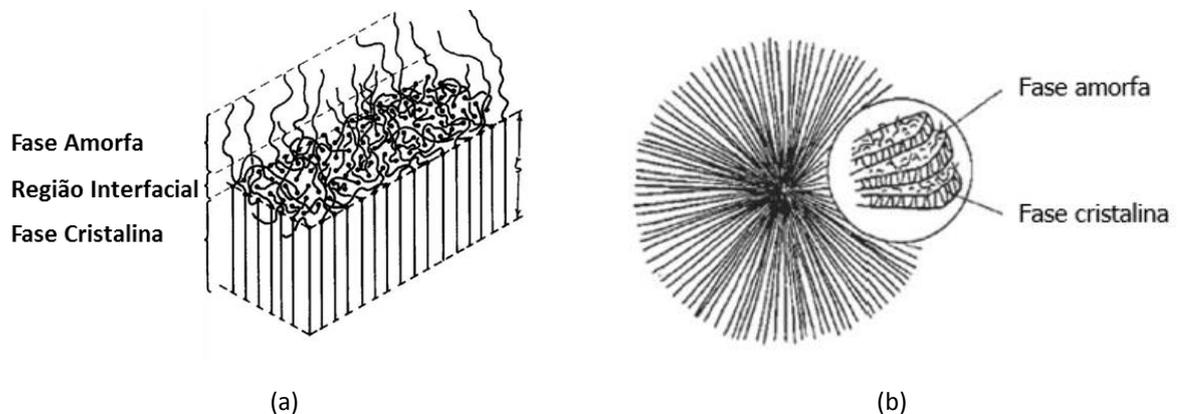


Figura 3 – Representação esquemática do (a) cristalito e (b) esferulito

Fonte: Simanke [4], Evangelista [16]

Canevarolo [13] descreveu as principais características moleculares que influenciam na cristalinidade dos polímeros, entre elas a linearidade das cadeias, taticidade, presença de um grupo lateral, configuração das duplas ligações, polaridade, flexibilidade da cadeia principal e a presença de comônômeros. No caso dos polietilenos, esse último fator é o que possui maior

influência na formação de estruturas cristalinas no estado sólido, sendo um dos fatores que melhor diferencia os tipos de polietilenos disponíveis no mercado atualmente.

3.1.1 Tipos de Polietileno

O polietileno pode ser produzido através de diversos processos, como em altas pressões utilizando iniciadores (por exemplo peróxidos orgânicos), ou em baixas pressões utilizando catalisadores (Phillips, Ziegler-Natta ou metallocenos) [8, 11, 12]. Dependendo das condições de reação e do sistema catalítico, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos e são classificados de acordo com sua densidade. Suas propriedades gerais são apresentadas na Tabela 1.

- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD)
- Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)

Tabela 1– Propriedades típicas dos diferentes tipos de Polietilenos

Propriedade	Unidade	PEUBD	PEBD	PELBD	PEAD	PEUAMM
Densidade	g/cm ³	0,900 – 0,915	0,910 - 0,925	0,910 - 0,940	0,940 - 0,970	0,928 - 0,945
Teor de comonômero	%	<20%	-	<10%	<1%	<1%
Grau de Cristalinidade	%	20 - 40	40 - 50	35 - 65	70 - 95	45 - 60
Temperatura de fusão	°C	85 - 120	102 - 112	120 - 130	125 - 135	135 - 140
Dureza Shore D	-	25 - 55	45 - 50	55 - 65	65 - 73	65 - 73

Fonte: Peacock [8], Vasile [11], Coutinho [12]

A densidade varia de acordo com o teor de comonômero incorporado na molécula, ou no caso de homopolímeros (PEAD e PEUAMM) densidade também é influenciada pela massa molar do polímero [8,13].

3.1.1.1 Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)

Apesar de ainda não existir uma classificação universalmente aceita para esse tipo de polietileno, trata-se do membro mais recente na família, sendo um tipo especial de PELBD com maior concentração de comonômeros incorporados ao longo da cadeia polimérica (Figura 4). Em sua maioria produzidos com catalisadores metallocênicos, que permite a inserção de altos teores de α -olefinas, o que reduz a cristalinidade e sua densidade fica na faixa de 0,900 – 0,910 g/cm³.

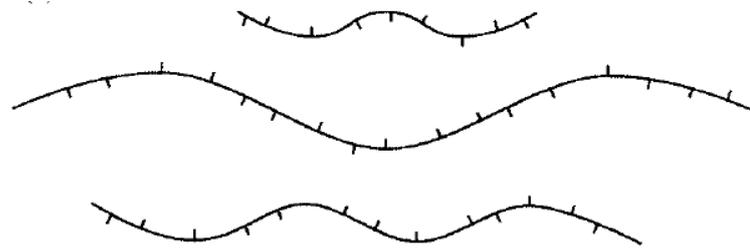


Figura 4 – Estrutura esquemática da cadeia do PEUBD
Fonte: Peacock [8]

Conhecidos internacionalmente como ULDPE (*Ultra Low Density PE*) ou VLDPE (*Very Low Density PE*), devido ao seu elevado grau de elasticidade os PEUBDs também são denominados como POPs (*Polyolefin Plastomers*), uma combinação dos termos em inglês “*plastic*” e “*elastomer*” (plástico e elastômero respectivamente) [7]. As principais características dos PEUBDs são:

- Baixa cristalinidade/densidade, o que reduz a temperatura de fusão e aumenta a transparência do filme. Por outro lado, seu armazenamento deve ser feito em condições adequadas para não se formarem blocos de grânulos devido à alta aderência entre si.
- Excelentes propriedades de solda, com baixa temperatura inicial de selagem e ampla janela de solda.
- Alta resistência ao impacto e à perfuração devido à sua alta elasticidade.
- Custo em torno de 50% mais elevado do que mPELBD.

Uma das principais aplicações dos mPEUBD é na composição da camada de selagem de embalagens flexíveis multicamadas. Especialmente para o uso em processos de empacotamento automático do tipo vertical, cujo desenho é mostrado na Figura 5, a resistência à ruptura da região de solda antes de sua completa solidificação (ainda quente) é

uma das propriedades que os diferenciam dos demais tipos de polietilenos. Essa propriedade pode ser correlacionada com a resistência do fundido dessas resinas [9], proporcionada pelo equilíbrio entre a quantidade de cadeias poliméricas lineares, que garante a resistência em baixa extensibilidade do fundido, e a quantidade de ramificações longas, que mantêm a resistência do fundido quando submetido a altas taxas de alongamento. Além das características reológicas gerais, o bom desempenho dos mPEUBD em camadas de selagem também está relacionado às suas propriedades térmicas, já que os altos teores de comonômero incorporados à cadeia principal reduzem a cristalinidade do material, reduzindo sua temperatura de fusão [5, 14, 15].

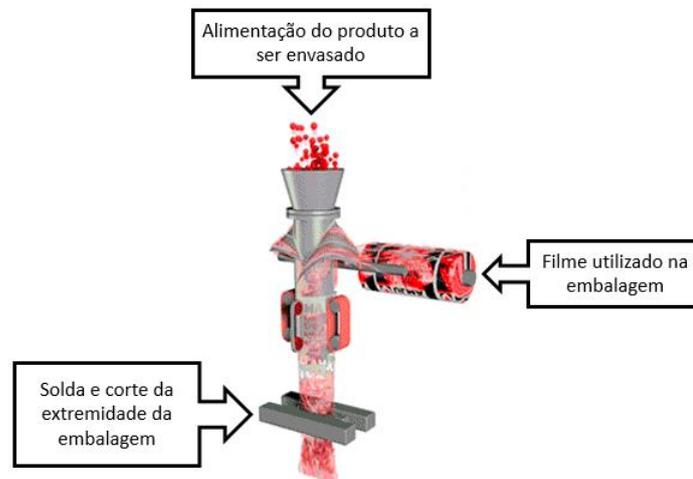


Figura 5 – Desenho de um equipamento usado para empacotamento automático do tipo vertical

3.1.1.2 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Trata-se do primeiro tipo de polietileno a ser produzido. É um polímero semicristalino produzido em processo de polimerização que utiliza altas pressões (entre 1000 e 3000 atm), altas temperaturas (entre 100 e 300°C) e um iniciador, geralmente um tipo de peróxido, para promover a quebra da dupla ligação entre os carbonos das moléculas do monômero. Devido à natureza altamente exotérmica da reação e das dificuldades de remoção de calor do meio reacional, aliados às altas pressões do reator, proporciona a intensa formação de ramificações da cadeia, tanto em número quanto em tamanho, o que confere a esse tipo de PE propriedades únicas e que garantem sua continuidade no mercado. A presença dessas ramificações de cadeia longa, ou LCBs (*Long Chain Branches*) dificulta o processo de cristalização, reduzindo a densidade do polímero na faixa de 0,910 - 0,925 g/cm³. A Figura 6 mostra a representação estruturas moleculares de um PEBD, em que pode ser observada a

presença de LCBs. Essas ramificações também são responsáveis pelas excelentes propriedades reológicas desse material, que facilita muito o fluxo da resina dentro da extrusora, permitindo um aumento da produtividade. Porém, devido à sua baixa cristalinidade e rigidez, as propriedades mecânicas de filmes que utilizam 100% de PEBD em sua composição não são adequadas ao mercado de embalagens. Dessa forma, é muito comum a produção de blendas de PELBD e PEBD para se obter um melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e processamento.

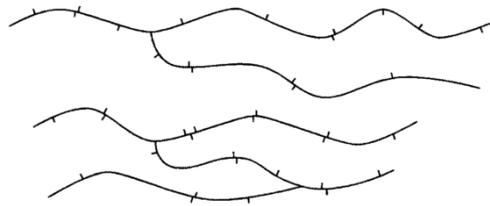


Figura 6 – Estrutura esquemática da cadeia do PEBD
Fonte: Peacock [8]

As principais aplicações do PEBD são na fabricação de filmes termoencolhíveis (*shrink*), embalagens industriais, agrícolas e alimentícias, revestimentos de fios e cabos, e na produção de frascos para produtos farmacêuticos e hospitalares.

3.1.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

É um copolímero de etileno/ α -olefinas como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno distribuídas ao longo da cadeia, como apresentado na Figura 7. A copolimerização ocorre através do uso de um sistema catalítico em um processo de baixas pressões e temperaturas. O número e o comprimento das ramificações curtas formadas na copolimerização dependem da concentração e do tipo de comonômero utilizado, enquanto que a distribuição das ramificações na cadeia polimérica depende das condições de polimerização e do tipo de catalisador. Dessa forma, o sistema catalítico utilizado influencia não apenas a estrutura do polímero, mas também outras características tais como massa molar, distribuição de massa molar (DMM), densidade e distribuição de composição química das cadeias poliméricas [4, 8, 11, 12, 16].

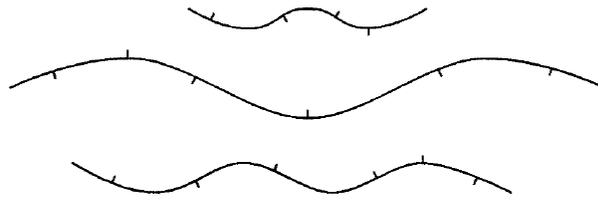


Figura 7 – Estrutura esquemática da cadeia do PELBD
Fonte: Peacock [8]

O processamento do PELBD é mais difícil do que o PEBD devido ao fato do PELBD apresentar maior resistência ao cisalhamento e a maior tendência à fratura do fundido. No entanto, as melhores propriedades mecânicas de filmes e boas características ópticas justificam seu uso na produção de embalagens, mesmo que seja necessário adicionar uma fração de PEBD para facilitar o processamento [4, 12, 17]. A Figura 8 mostra um esquema do balanço de propriedades com o uso de PEBD, PELBD convencional (produzido com catalisador Ziegler-Natta) e PELBD metalocênico. Enquanto o PEBD confere ótimas propriedades óticas e de processamento, os dois tipos de PELBD contribuem com maior resistência mecânica dos filmes. O mPELBD preserva uma boa transparência e brilho, mas devido à sua estreita DMM, seu processamento é muito prejudicado.

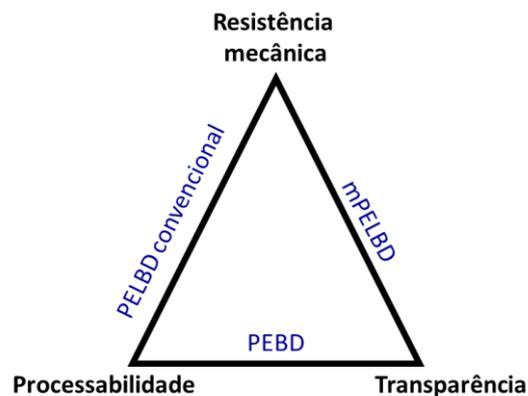


Figura 8 – Balanço de propriedades entre PEBD e PELBD
Adaptado de Nexant [80]

Devido às boas propriedades de selagem, especialmente dos mPELBDs, são muito utilizados em embalagens flexíveis de alimentos, substituindo o PEBD em várias aplicações. Também são utilizados em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos [12].

3.1.1.4 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD apresenta uma estrutura muito próxima do que pode ser considerado um PE puro [8] com baixíssimos teores de ramificações ou defeitos na cadeia, conforme apresentado na Figura 9. É mais rígido do que os polietilenos de menor densidade, apresentando maior resistência à tração e à compressão. Devido a essas características, a produção de embalagens rígidas sopradas (garrafas, bombonas, etc), embalagens flexíveis de alta resistência (sacaria industrial) ou quando se deseja reduzir a espessura dessas embalagens (sacolas de supermercado e de hortifrúti), o uso de PEAD em sua composição é bastante satisfatório.

A eventual presença de um pequeno teor de comonômeros permite uma excelente organização de sua estrutura molecular, mantendo a alta cristalinidade ao PEAD em relação aos demais polietilenos e permitindo-se obter densidades entre 0,940 - 0,970 g/cm³. O uso de comonômeros, apesar de reduzir a rigidez do PEAD, melhora uma das mais importantes propriedades desse material, a resistência ao tensofissuramento ambiental (ESCR), já que o PEAD é um dos principais materiais utilizados na produção de embalagens para produtos tensoativos, como detergentes e agroquímicos [8, 11, 12].

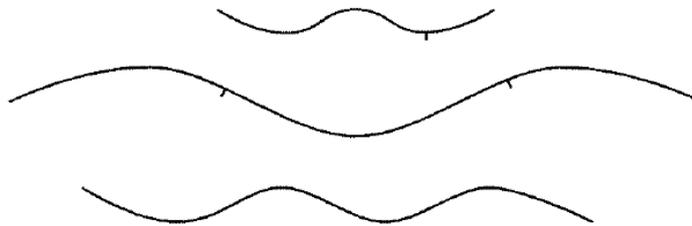


Figura 9 – Estrutura esquemática da cadeia do PEAD
Fonte: Peacock [8]

3.1.1.5 Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)

A obtenção do PEUAMM é similar à do PEAD, porém algumas modificações no sistema catalítico são necessárias para se permitir a formação de cadeias poliméricas muito longas, caracterizando uma altíssima massa molar. Para se ter ideia de seu tamanho, um PEAD utilizado na produção de bombonas de 200L possui uma massa molar média em torno de 300.000 g/mol, enquanto em um PEUAMM essa massa é maior que 5.000.000 g/mol, ou seja, quase 20 vezes maior, conforme mostra a Figura 10. Essa característica impede o fluxo do PEUAMM em equipamentos de transformação convencionais, como extrusoras, injetoras, e a

única forma de se obter uma peça final com esse material é submetê-lo à moldagem por compressão ou extrusão por pistão [12] e posterior usinagem no formato final desejado.

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAMM propriedades como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga, alta resistência ao impacto, alta dureza e baixo coeficiente de atrito, sendo indicado para aplicações que não excedam 80°C.

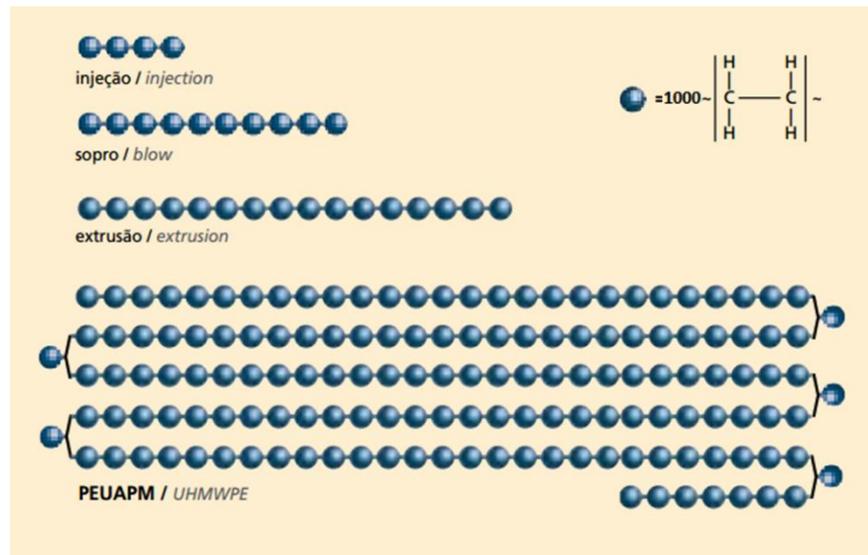


Figura 10 – Desenho do comprimento da cadeia do PEUAMM em relação ao PEAD.
Fonte: Braskem [18]

3.1.2 Catalisadores para polietileno

Os catalisadores são utilizados para reduzir a energia de ativação para o processo de polimerização e também acelerar a reação, permitindo que ela ocorra em condições mais controladas [19]. Em 1963, Karl Ziegler e Giulio Natta receberam o Prêmio Nobel de Química por suas contribuições no campo dos polímeros [20], e isso só foi possível devido ao desenvolvimento de um sistema catalítico que até hoje é o mais utilizado no mundo para a produção de poliolefinas.

O sistema catalítico Ziegler-Natta é formado pela combinação de um sal de metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica, sendo o mais comum o uso de sais de titânio, vanádio ou cobalto, e um composto organometálico de metais dos grupos I a III, como o trietilalumínio ($\text{Al}(\text{Et})_3$ ou TEAL). Ao longo da evolução desse sistema catalítico, seu processo de obtenção foi otimizado, permitindo a produção em grande escala com custo competitivo e aumento na velocidade de polimerização. Os catalisadores Ziegler-Natta mais utilizados

atualmente em processos de produção de poliolefinas são do tipo heterogêneo, o que significa que são suportados em uma matriz inorgânica, sendo a sílica (SiO_2) e o cloreto de magnésio (MgCl_2) as mais comuns [21]. É característica do sistema catalítico Ziegler-Natta a presença de vários tipos de sítios ativos, com diferentes reatividades e estereoespecificidades, o que contribui para a formação de um polímero com larga distribuição de massa molar. O grau de incorporação e distribuição de comonômeros não é homogêneo em todas as cadeias, o que acaba concentrando os comonômeros em determinadas frações de massa molar, gerando uma distribuição de composição química heterogênea.

Nas últimas décadas foram introduzidas no mercado novas gerações de catalisadores com maior atividade e estereoespecificidades para a produção de uma grande variedade de poliolefinas. Novos tipos de catalisadores ZN suportados fornecem melhor controle de morfologia e aumento da isotaticidade do polipropileno através do uso de novos tipos de doadores de elétrons. Os catalisadores Phillips, que utilizam cromo em sua composição, trouxeram a possibilidade de produzir PEAD de alta rigidez em processos de produção fase-gás, mais competitivos e limpos do que os processos slurry. Porém um dos maiores desenvolvimentos nesse campo foi a descoberta dos catalisadores metalocênicos, que podem atingir uma atividade até 10 vezes mais alta do que os catalisadores ZN, são solúveis em hidrocarbonetos e apresentam apenas um tipo de sítio ativo, o que permite um controle muito mais preciso da estrutura do polímero em formação, como sua distribuição de massa molar, teor de comonômero e taticidade, além de facilitar o entendimento do mecanismo de polimerização [21-23].

A descoberta dos catalisadores metalocênicos se deu no final da década de 70 pelos pesquisadores Walter Kaminsky e Hansjorg Sinn através da investigação da forte ativação de sistemas metaloceno/organo-alumínio com traços de umidade. Concluíram que a hidrólise do $\text{Al}(\text{Et})_3$ dava origem ao metilaluminoxano (MAO), sendo um cocatalisador muito mais ativo para esse sistema do que o $\text{Al}(\text{Et})_3$ simples utilizado anteriormente [4, 17, 21-23]. Dessa forma, a evolução desse estudo ao longo das três últimas décadas deu origem aos compostos metalocênicos utilizados atualmente, que são complexos formados por um metal de transição (zircônio, titânio ou háfnio) ligado a pelo menos um anel aromático, ativados com o uso de MAO e, em geral, suportados em sílica.

Os catalisadores metalocênicos apresentam alta capacidade de incorporação de comonômeros α -olefínicos na cadeia polimérica, quando empregados em copolimerização [3,

4, 19, 23]. Os copolímeros de etileno e α -olefinas (1-octeno e 1-hexeno por exemplo), com teores em torno de 20% em massa de comonômero incorporado à cadeia principal, apresentam propriedades que os distinguem dos materiais elastoméricos convencionais. Tais características tornam a densidade do material bastante baixa (em torno de $0,900 \text{ g/cm}^3$) e, em consequência, melhoram as propriedades reológicas, reduzem a rigidez, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência e facilitam o processamento [9]. Além do teor de comonômeros, a possibilidade de inclusão de ramificações de cadeia longa (LCBs) permite um melhor equilíbrio entre as propriedades finais do produto e a pseudoplasticidade da resina, propriedade relacionada à processabilidade em máquinas de transformação. A capacidade que os catalisadores metalocênicos possuem de produzir polietilenos com LCB é atualmente aceita na comunidade científica. A formação de LCB ocorre através da copolimerização de moléculas de alta massa molar que estão sendo formadas ao mesmo tempo que a macromolécula principal. De acordo com esse mecanismo proposto, o catalisador precisa produzir primeiramente uma cadeia de polietileno com uma terminação do tipo vinil, e em seguida copolimerizá-la em outra cadeia em formação [22-26]. A Figura 11 mostra o esquema do mecanismo de formação de LCB proposto por Kaminsky [23], que melhor exemplifica o que foi mencionado anteriormente. Primeiramente o catalisador produz uma cadeia com terminação vinil e em seguida a copolimeriza em outra macromolécula em formação.

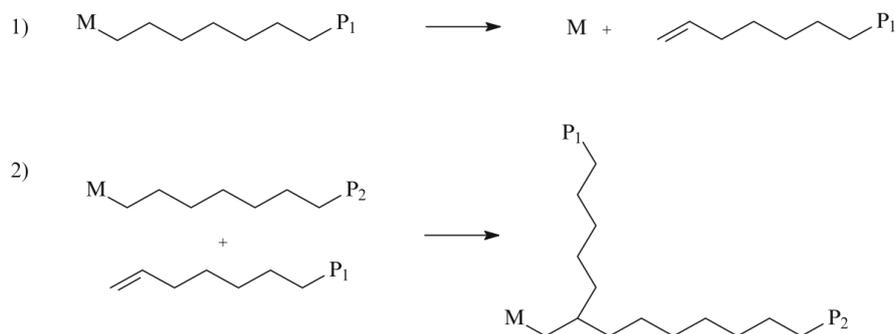


Figura 11 – Esquema do mecanismo de formação de LCB durante a polimerização do PE
Fonte: Kaminsky [23].

Mesmo que haja grande quantidade de cadeias com terminação do tipo vinil, a incorporação de LCB compete com a inserção de monômeros e comonômeros, e por isso é esperado um baixo teor de ramificações de cadeia longa em PE metalocênicos [23, 25]. A

influência da presença dessas ramificações longas nas propriedades do produto final é apresentada no capítulo 3.2.

3.2 Ramificações de cadeia longa (LCB)

Diversas características das macromoléculas influenciam as propriedades finais dos polímeros, como massa molar (MM), distribuição de massa molar (DMM), presença de ramificações de cadeia curta (SCB), de cadeia longa (LCB), além do comprimento dessas ramificações de cadeia longa e a frequência e distribuição das mesmas ao longo da cadeia polimérica. Tais características atuam de maneira coordenada e não é simples distinguir a influência de cada uma delas nas propriedades finais dos polímeros [27, 28].

Conforme detalhado anteriormente, polietilenos podem apresentar estruturas moleculares diferentes entre si a depender do sistema catalítico e do processo utilizado em sua produção. Se por um lado os mPEs proporcionam melhores propriedades mecânicas do que seus contratipos de mesma massa molar média produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, em vários casos eles apresentam uma estreita janela de processabilidade, o que não é desejável para as indústrias de transformação [27]. Esse problema pode ser amenizado pela inserção de LCBs na estrutura do mPE. Conforme discutido no capítulo 3.1.2, os catalisadores metalocênicos têm a capacidade de inserir entre as sequências de etileno não somente as α -olefinas utilizadas como comonômeros, mas também outras macromoléculas de PE em formação, formando ramificações de cadeia longa [29-31]. Esse tipo de incorporação ocorre numa frequência muito baixa, mas suficiente para influenciar diversas propriedades do produto final.

Ramificação de cadeia longa é um fenômeno estrutural muito estudado nos polietilenos, tanto em relação à sua formação [29, 30, 32], quanto sua influência nas propriedades do polietileno [24, 27, 33]. Esse tipo de ramificação possui uma massa molar alta o suficiente para gerar entrelaçamentos no estado fundido, mas também assume um volume hidrodinâmico menor do que cadeias lineares de mesma massa molar [29]. Esses dois fatores se opõem entre si na influência que exercem nas propriedades reológicas do polietileno. Em baixas taxas de cisalhamento, PE com LCB apresenta viscosidade mais alta devido ao maior entrelaçamento de moléculas, e ao passo que a taxa de cisalhamento aumenta, esse tipo de polímero é mais propício a se desentrelaçar e facilitar o fluxo, justamente devido ao menor volume hidrodinâmico que sua estrutura ramificada ocupa [27]. A Figura 12 mostra um gráfico

comparativo do comportamento de dois polietilenos em um ensaio reológico de variação de viscosidade com a taxa de cisalhamento, sendo um deles com ramificações de cadeia longa em sua estrutura e o outro linear, em que pode ser observado o efeito discutido anteriormente.

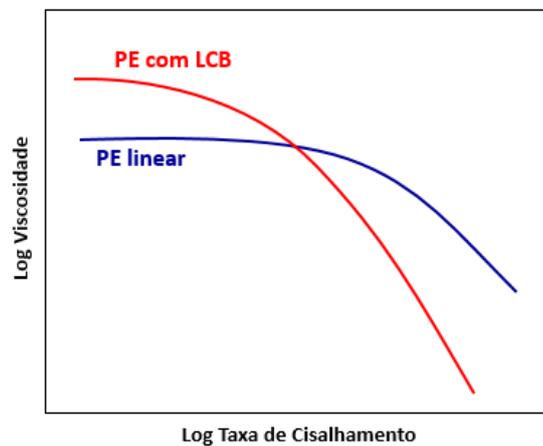


Figura 12 – Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para PE com e sem LCB
Adaptado de Peacock [8]

Além da processabilidade, a presença de LCB também influencia outras propriedades do polietileno, como resistência ao tensofissuramento (ESCR) em embalagens rígidas, estabilidade do balão e selabilidade em filmes e resistência à deformação (“*sagging*”) em tubos e geomembranas [5, 9, 28]. Da mesma forma, também há diversos estudos na literatura correlacionando o efeito da presença de LCB na cinética de cristalização. Em seu estudo, Dartora [26] concluiu que a presença de ramificações longas no mPELBD ocasionou uma cinética de cristalização mais lenta, o que pode ser associado com as propriedades de selagem de filmes estudadas por Sadeghi e Ajji [9] e Najarzedeh [15].

Devido à grande influência das ramificações de cadeia longa nas propriedades do polietileno, torna-se essencial que as técnicas de detecção e de quantificação sejam o mais precisas possível. Porém, devido à sua presença em pequenas quantidades (0,01 - 0,2 LCB/1000C) e também à interferência de outras estruturas moleculares, é bastante desafiador estabelecer uma técnica única de análise de LCB. A literatura descreve diversos métodos de identificação e quantificação baseados em três técnicas principais: reometria, GPC e RMN ¹³C [23].

Os principais métodos utilizados em reometria são baseados no fluxo de moléculas inicialmente entrelaçadas e posteriormente desemaranhadas. Dessa forma, é possível

comparar diferentes polietilenos simplesmente sobrepondo suas curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento e observando o comportamento de ambas na região de baixas taxas de cisalhamento (ou obtendo-se os valores de viscosidade zero), em que a presença de LCB faz aumentar essa viscosidade, e na região de altas taxas de cisalhamento, onde há uma forte queda da viscosidade em polietilenos com ramificações de cadeia longa. Essa deve ser a primeira análise a ser feita em um estudo de LCB, já que é bastante sensível, além de ser rápida e de menor custo. Outros métodos reológicos também apresentam respostas precisas na identificação e comparação de amostras com diferentes teores de LCB, como o cálculo de energia de ativação do fluxo, viscosidade dinâmica, gráfico de Van Gorp-Palmen e módulo de relaxação [24, 27, 33-35].

Quando o efeito da massa molar e sua distribuição passa a dificultar a interpretação da curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, a análise por Cromatografia por Permeação de Gel com três detectores de massa molar (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz, conhecido como GPC-3D) acoplado a um detector de composição química por infravermelho traz informações cruciais para o esclarecimento de dúvidas. Uma das vantagens em utilizar esta técnica é a possibilidade de avaliar a distribuição de LCB ao longo da distribuição de massa molar usando o detector viscosimétrico ou o de espalhamento de luz, já que a técnica associa esses dados à informação obtida no detector de composição química. As ramificações longas reduzem a viscosidade e os raios de giração da cadeia polimérica em comparação com uma linear com a mesma massa molar (a cadeia ramificada assume uma conformação mais compacta em solução) e estas diferenças entre cadeias ramificadas e lineares são o princípio da quantificação LCB por GPC-3D [29, 36, 37].

Yau e Gillespie [38] mostraram as respostas obtidas nos diferentes detectores de um GPC-3D quando se avalia uma amostra com LCB, como um PEBD, apresentada na Figura 13. Segundo esse estudo, o sinal do detector por índice de refração, que leva em conta somente a concentração de cada fração de massa molar, mostra um “ombro” no início da curva, mas sozinho não é suficiente para mostrar se essa fração de alta massa molar é referente a LCB. Porém, a resposta do detector de espalhamento de luz mostra um aumento expressivo nessa mesma região, indicando altíssima massa molar, e o viscosímetro mostra apenas um moderado aumento na viscosidade. Essa diferença relativa entre as respostas dos detectores claramente indica a presença de LCB no polímero.

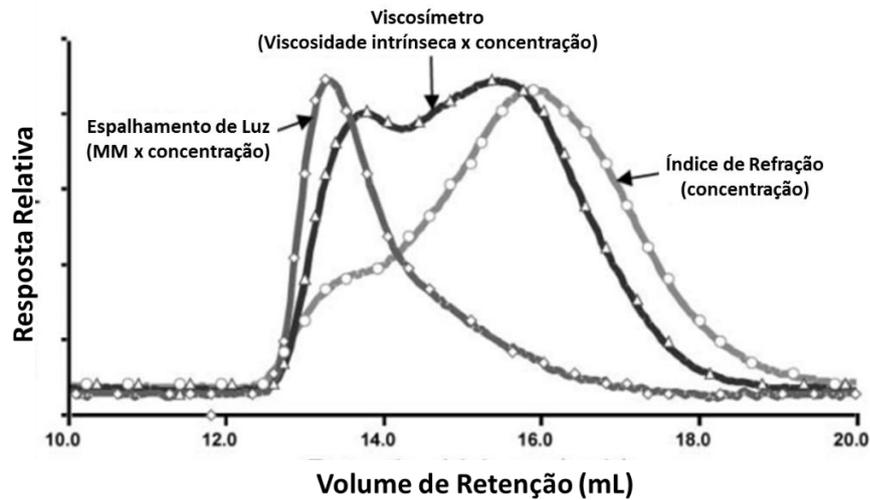


Figura 13 – Curvas de DMM obtidas nos diferentes detectores do GPC-3D para uma amostra de PEBD
Adaptado de Yau e Gillespie [38]

Nesse mesmo estudo foi apresentado um método para calcular a relação entre o teor de LCB presente nas diferentes frações de massa molar. Utilizando a sobreposição das curvas de Mark-Houwink (Figura 14), verifica-se a redução da viscosidade em amostras com LCB em relação a uma amostra linear, e dessa forma é possível estabelecer uma relação entre a viscosidade de cada fração de massa molar dessas amostras através da equação 1, baseado na hipótese que se duas moléculas com a mesma massa molar apresentam viscosidades diferentes, a de menor viscosidade deve possuir mais LCB do que a outra. Essa relação é conhecida como g' ou Índice de LCB.

$$\text{Índice de LCB} = g' = \left[\frac{VI_R}{VI_L} \right] \quad (1)$$

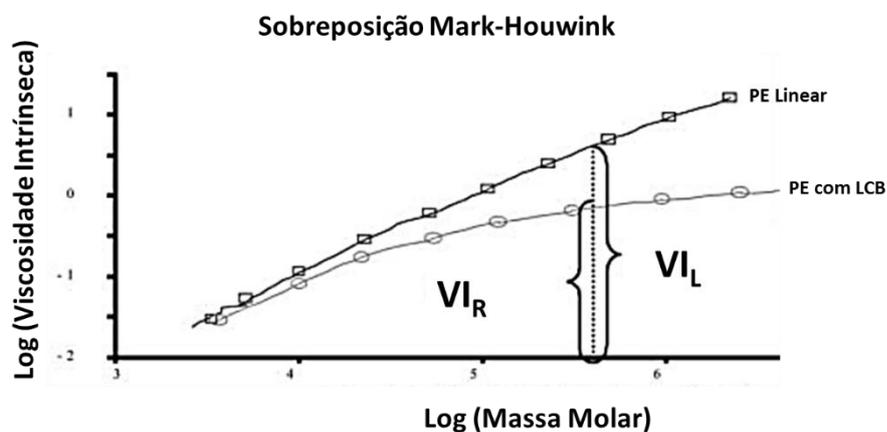


Figura 14 – Curvas de viscosidade intrínseca versus massa molar de um PE linear e um com LCB
Adaptado de Yau e Gillespie [38]

Janzen e Colby [30,39] propuseram outro método para quantificar LCB utilizando os valores de viscosidade zero obtidas por reometria rotacional e massa molar ponderal média (M_w). Nesse método, quanto maior o teor de LCB no polímero maior o desvio da referência linear, como mostrado na Figura 15. Esta relação tornou-se importante porque possibilitou a comparação de resinas com massas molares diferentes.

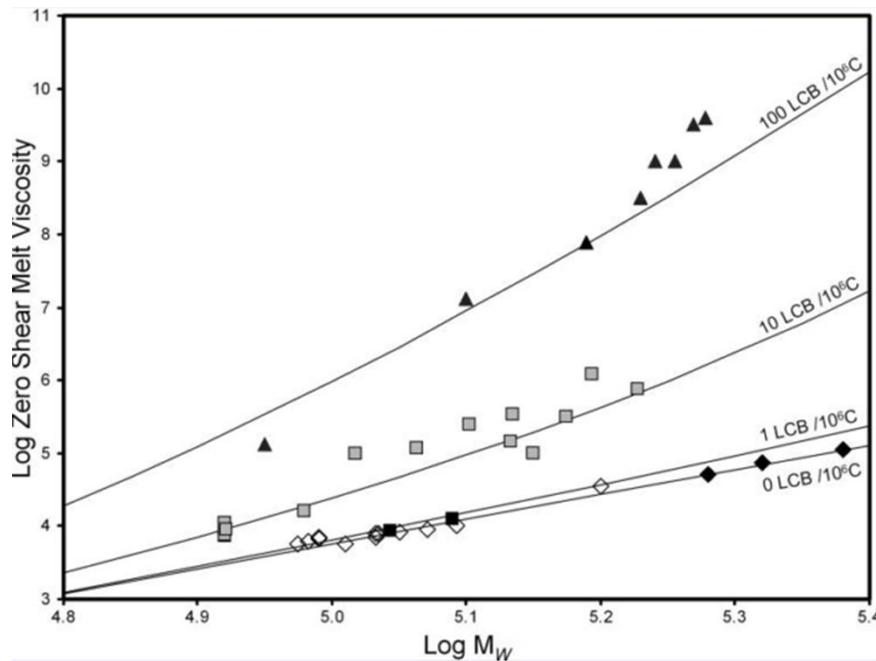


Figura 15 – Gráfico de viscosidade zero *versus* massa molar de polímeros com diferentes teores de LCB
Fonte: Yang et al [29]

Outra técnica comumente associada a medições de LCB é a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C . A sensibilidade dos instrumentos mais modernos é suficiente para detectar baixos teores na ordem de 0,02 ramificações/1000 carbonos, inclusive para quantificar o número de LCBs por cadeia polimérica. Porém, esta técnica possui limitações como a detecção de todas as ramificações com mais de 6 carbonos no mesmo deslocamento químico, não diferenciando, portanto, uma ramificação relativamente curta de outra que realmente é uma LCB (com massa molar acima da crítica para a formação de entrelaçamentos) [39]. A quantificação de LCB por RMN pode ser usada quando se conhece profundamente a estrutura da molécula e há muitas evidências de que todas as ramificações maiores que 6 carbonos são LCBs. Caso contrário, a quantificação por RMN deve ser evitada ou somente ser usada em conjunto com avaliações reológicas e GPC.

No presente estudo, devido às características diferentes entre as amostras avaliadas, as ramificações de cadeias longas serão avaliadas apenas pelo efeito que causam no ensaio reológico.

3.3 Distribuição de Composição Química por a-TREF

Uma importante informação acerca da estrutura do polietileno é a sua Distribuição de Composição Química (DCQ), que se refere à concentração de ramificações nas moléculas [8]. Conforme discutido neste trabalho, o teor total de SCB no PE influencia diversas propriedades do polímero no estado sólido, porém o conhecimento da distribuição dessas ramificações pode explicar diferenças de comportamento das resinas quando o teor total de SCB é similar. A determinação dessa informação pode ser realizada por diferentes técnicas, como TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation*), fracionamento térmico por DSC, CRYSTAF (*Crystallization Analysis Fractionation*), CEF (*Crystallization Elution Fractionation*), TGIC (*Thermal Gradient Interaction Chromatography*), AF4 (*Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation*), entre outras. Neste capítulo será detalhada uma das técnicas mais utilizadas para o estudo de DCQ em polietilenos, o TREF.

As diferenças estruturais entre as moléculas de um polímero semicristalino, e a consequente alteração no grau de cristalinidade, modificam seus parâmetros de solubilidade [40]. Essa afirmação é baseada no fato de que as moléculas com menor teor de ramificações são preferencialmente incorporadas em cristalitos maiores e a solubilidade desses cristalitos está relacionada à sua espessura [8]. Os parâmetros que mais influenciam no comportamento de cristalização de poliolefinas em solução são: tipo de monômero, taticidade, composição do copolímero e tamanho da molécula [41-43]. Dessa forma, é possível utilizar técnicas de fracionamento para o polietileno baseadas nas diferenças de cristalização de cada fração de moléculas em solução e, assim, obter informações acerca de sua distribuição de composição química.

A técnica de TREF foi descrita nos anos 50 por Desreux e Spiegels [44] e popularizada mais recentemente para análise de DCQ em PELBD e taticidade em PP. A análise é realizada em um cromatógrafo cujo diagrama esquemático está descrito na Figura 16. O detalhamento das etapas da técnica de TREF é necessário para que o mecanismo de fracionamento seja esclarecido [8, 38, 41, 45]:

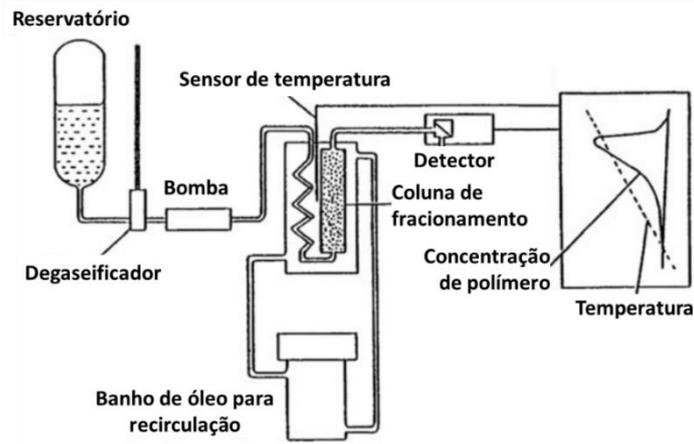


Figura 16 – Diagrama esquemático de um equipamento para análise de TREF
Adaptado de PASCH et al [41]

1. **Preparo da solução:** a amostra do polímero é dissolvida em alta temperatura em um solvente adequado. No caso de poliolefinas, o mais usado é o 1,2,4 – triclorobenzeno (TCB) a 150°C, com a inconveniência de seu ponto de fusão de 17°C, ou seja, se a análise for realizada em temperaturas menores que essa recomenda-se a substituição por 1,2 - ortodichlorobenzeno (ODCB).
2. **Injeção da amostra:** a solução é bombeada para o interior de uma coluna cujo recheio é composto por substratos inertes esféricos, como por exemplo sílica;
3. **Cristalização:** a temperatura da coluna é reduzida até 35°C a uma taxa de resfriamento bastante lenta (0,5°C/min) e constante, permitindo que as moléculas com menor teor de ramificações (e maior temperatura de cristalização) precipitem sobre as partículas inertes da coluna, formando uma primeira camada de moléculas de PE cristalizado. Com o decréscimo constante da temperatura da coluna, e as moléculas com maior teor de SCB vão se cristalizando sucessivamente, formando novas camadas de PE, conforme descrito na Figura 17. No final da etapa de cristalização, as partículas inertes da coluna estão cobertas por finas camadas de PE precipitado, em que há um gradiente de concentração de SCB decrescente de fora para dentro. A parte do polímero que permanece em solução a 35°C é a fração amorfa do material.
4. **Dissolução e Eluição:** um fluxo de solvente puro é bombeado para dentro da coluna e se inicia o aquecimento da mesma a uma taxa constante de 1°C/min. A fração amorfa é a primeira a sair da coluna, e é analisada em um detector por infravermelho que determina sua concentração. Conforme a temperatura da coluna vai aumentando, as

demais camadas de PE cristalizado vão se dissolvendo e eluindo da coluna até o detector, permitindo a construção de uma curva similar à apresentada na Figura 17.

A taxa de resfriamento da coluna é um dos fatores críticos para a eficiência da separação, já que a etapa de cristalização é a que determina a qualidade do fracionamento. Como ela deve ser bastante lenta, isso torna a análise de a-TREF bastante demorada, podendo durar mais de um dia para cada amostra. Dessa forma, a estabilização da solução através do uso de aditivos antioxidantes deve ser avaliada para garantir que a combinação de temperatura e cisalhamento durante um longo tempo não ocasionem degradação da amostra, prejudicando a análise do material.

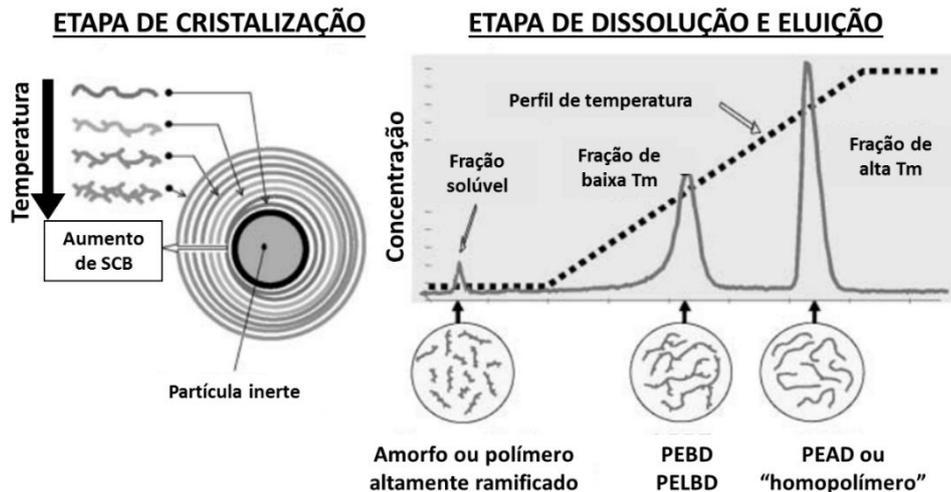


Figura 17 – Desenho das etapas de fracionamento por TREF
Adaptado de Yau e Gillespie [38]

A análise de TREF pode ser realizada no modo preparativo (p-TREF) para que se possa coletar as diferentes frações de polímero no final da análise, ou no modo analítico (a-TREF), em que são acoplados detectores para se determinar a DCQ. Em relação ao método, as principais diferenças entre os dois modos são a quantidade de amostra utilizada e a etapa de eluição.

Outra técnica mencionada anteriormente e bastante utilizada para análise de fracionamento por cristalização é o CRYSTAF, que também possibilita a obtenção da distribuição de composição química de poliolefinas. A empresa PolymerChar [46] fornece um equipamento que pode operar no modo CRYSTAF ou a-TREF, e por isso é importante conhecer

as diferenças entre os dois tipos de análise. Ambas as técnicas utilizam a etapa de resfriamento lento da solução de polímero, porém no modo a-TREF a solução a ser resfriada encontra-se dentro de uma coluna recheada com partículas inertes que servem de suporte para a cristalização gradual do polímero, e a análise demanda dois ciclos completos de variação de temperatura: cristalização (resfriamento) e dissolução/eluição (aquecimento). No modo CRYSTAF apenas a etapa de cristalização é realizada dentro de um vaso com agitação, o que torna essa análise mais rápida do que a-TREF. A curva de a-TREF é gerada durante a dissolução/eluição do polímero, que ocorre em temperaturas próximas de sua fusão. No CRYSTAF, a temperatura relacionada aos picos de concentração de cada fração de composição química é a temperatura de cristalização, e há uma diferença entre essas temperaturas de um mesmo material, como pode ser visto na Figura 18.

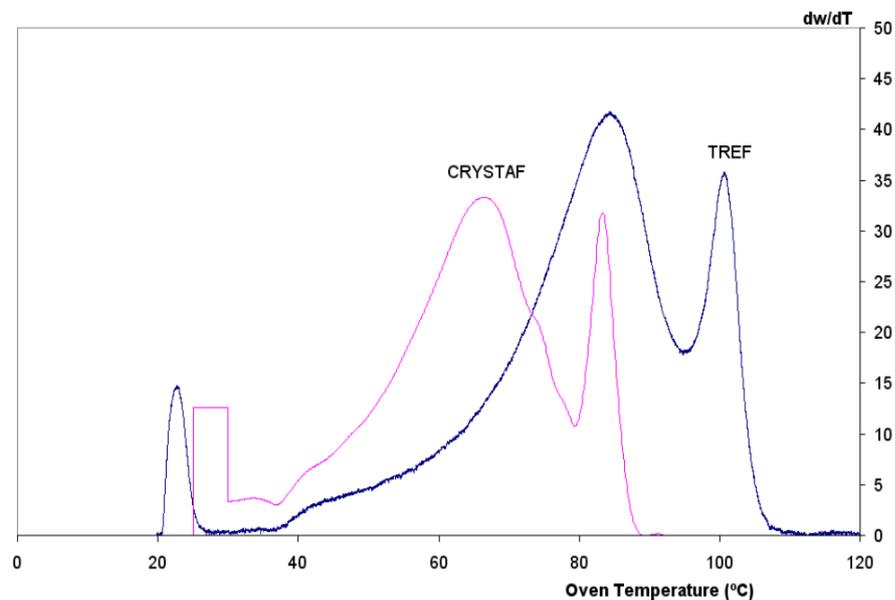


Figura 18 – Curvas de a-TREF e CRYSTAF de um mesmo PELBD
Fonte: TREF Users Manual [45]

Essa diferença entre as temperaturas de cristalização e de fusão deve ser levada em consideração na escolha da melhor técnica para se determinar a distribuição de composição química de poliolefinas. Monrabal e Hierro [47] demonstraram alguns exemplos em que o uso de uma das técnicas pode ser mais elucidativa em relação à outra, como no caso de blendas de PP e PE. Eles concluíram que a análise no modo a-TREF proporciona melhor resolução e diferenciação de picos quando se trata de blendas de PP e PE, ambos homopolímeros e obtidos com catalisador Ziegler-Natta (Figura 19) porque as temperaturas de fusão de ambos os polímeros são bem diferentes.

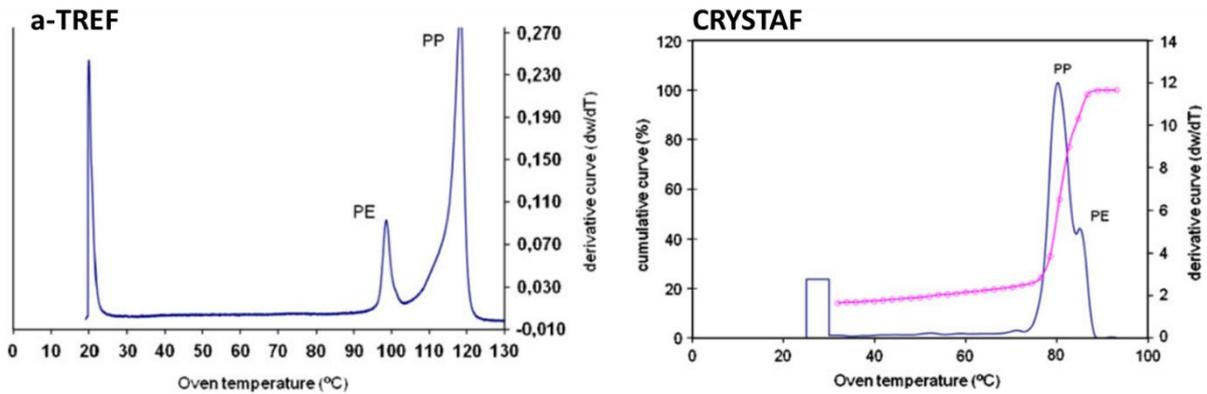


Figura 19 – Curvas de a-TREF (esquerda) e Crystaf (direita) de uma blend de ZN-PP e ZN-PE homopolímeros
Fonte: Monrabal e Hierro [47]

Já a avaliação de blendas de PP e PE, ambos homopolímeros mas em que o PP foi polimerizado com o uso de catalisador metalocênico, a elucidação da composição da blendagem foi muito melhor com o uso do Crystaf, já que o PP metalocênico apresenta temperatura de cristalização bem menor do que o PE (Figura 20).

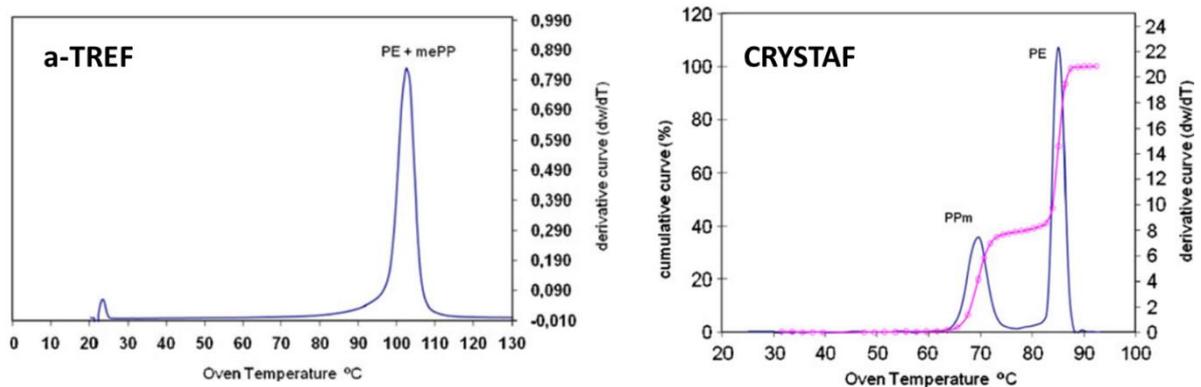


Figura 20 – Curvas de a-TREF (esquerda) e Crystaf (direita) de uma blend de PP metalocênico e PE
Fonte: Monrabal e Hierro [47]

Como ambas as técnicas (a-TREF e CRYSTAF) são relativamente demoradas e de alto custo, sugere-se que antes de realizar essas análises em amostras poliolefinicas, deve-se analisá-las primeiramente por DSC para se obter suas temperaturas de fusão e cristalização, e assim, escolher a melhor técnica de fracionamento para determinação da distribuição de composição química.

3.4 Extrusão de filmes tubulares

As embalagens plásticas podem ser produzidas através de diversos tipos de processamento de acordo com as propriedades finais requeridas para melhor

acondicionamento do produto a ser embalado. No que se refere a embalagens plásticas flexíveis, utilizadas em diversas aplicações no mercado como sacolas de supermercado, sacarias e filmes para empacotamento automático, o principal processo de produção utilizado é a extrusão. Segundo estudo publicado pela ABIPLAST em 2016 [2], cerca de 20% de todo o plástico processado no Brasil é submetido ao processo de extrusão de filmes, que pode ser utilizado na obtenção de filmes planos ou tubulares de acordo com a geometria do cabeçote da extrusora.

O processo de extrusão de filmes tubulares, que é o foco deste trabalho, é um processo integrado e contínuo em que o polímero no estado sólido é introduzido em uma extrusora que tem a função de fundir, homogeneizar e transportar a resina até uma matriz anelar, onde haverá a formação de um balão devido ao insuflamento de ar, que resfria e solidifica o polímero em sua forma final [48]. A Figura 21 mostra os principais componentes de uma extrusora de filmes tubulares monocamada. À medida que o filme é puxado, ele é orientado longitudinalmente em relação ao fluxo saindo da matriz. Ao mesmo tempo, devido à pressão que o ar insuflado exerce internamente no balão, ele sofre um estiramento transversal. Esse processo confere ao filme uma orientação biaxial e a combinação destas duas variáveis influencia diretamente as propriedades mecânicas do filme, como a resistência ao rasgo e à tração. Os principais parâmetros a serem acompanhados durante a extrusão de filmes tubulares são [48-50]:

- Razão de sopro (ou *Blow Up Ratio*, BUR): é a relação entre o diâmetro final do balão (D_f) e o diâmetro da matriz anelar (D_0). Este parâmetro é controlado pelo volume de ar insuflado e indica o grau de estiramento do filme na direção transversal (DT). Deve ser específico para cada tipo de polietileno [50] e pode ser calculado através da equação 2.

$$BUR = \frac{D_f}{D_0} = \frac{2 \times \text{Largura do filme}}{\pi D_0} \quad (2)$$

- Razão de estiramento (Draw Down Ratio, ou DDR): é a relação entre a espessura do filme na saída da matriz (T_0), ou abertura da matriz, e a espessura final do filme (T_f). Indica o grau de estiramento na direção de máquina (DM) e pode ser calculado pela equação 3.

$$DDR = \frac{T_0}{T_f \times BUR} \quad (3)$$

- Altura da linha de névoa: é o ponto em que o filme transita do estado fundido para o estado sólido. Em geral é um aspecto controlado visualmente, porque nessa região o filme torna-se mais opaco. Quanto mais alta a linha de névoa, maior o tempo de relaxação das moléculas e menor o grau de orientação dos filmes.
- Produtividade (Q): pode ser calculada pela equação 4.

$$Q = \pi \times D_f \times V_f \times T_f \times \rho \quad (4)$$

em que D_f é o diâmetro do filme, V_f é a velocidade do filme acima da linha de névoa, T_f é a espessura do filme e ρ é a densidade média do filme.

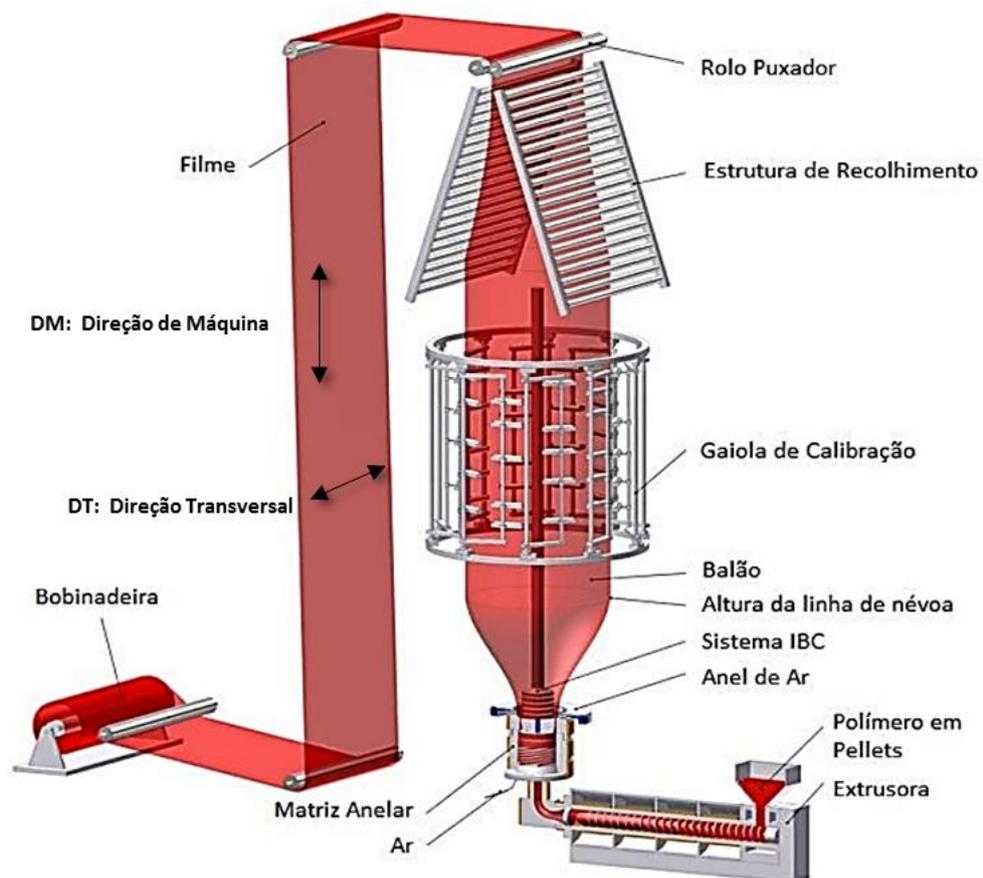


Figura 21 – Desenho de uma extrusora de filmes tubulares monocamada
Adaptado de KOLARIK [49]

Atualmente existem no mercado máquinas para extrusão e filmes tubulares com instrumentos de controle de alta tecnologia, além da possibilidade de uso de matrizes rotativas para uniformizar a espessura do filme, e refrigeração do ar do balão (*Internal Bubble Cooling* – IBC), responsável pela homogeneização da superfície interna do filme, além de possibilitar aumento da produtividade. Outra evolução crescente na produção de filmes tubulares é a coextrusão, utilizada na produção de filmes multicamadas em que dois ou mais

fluxos de resinas no estado fundido, provenientes de extrusoras diferentes, são alimentados em um único cabeçote de extrusão. Dessa forma é possível combinar resinas com diferentes propriedades em um único filme, proporcionando uma excelente proteção ao produto que será embalado e otimizando os custos. As principais aplicações de filmes coextrudados são para embalagem de alimentos, em especial os que necessitam de barreira a oxigênio e umidade para manter suas características por mais tempo, como carnes, cereais, biscoitos, etc. A Figura 22 mostra alguns exemplos de coextrusoras para a produção de filmes multicamadas.

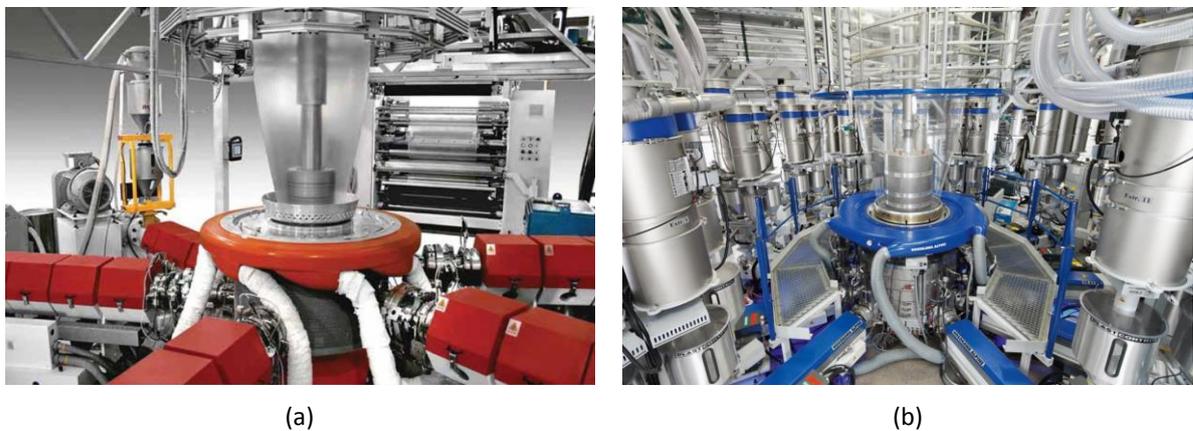


Figura 22 – Fotografias de coextrusoras de (a) 5 e de (b) 11 camadas.
Fonte: Hosokawa Alpine [51]

Os princípios básicos da coextrusão de filmes são os mesmos da extrusão monocamada [52]. A principal diferença está no design da matriz, que é muito mais complexo para poder acomodar uniformemente o fluxo de diferentes materiais. Algumas matrizes de coextrusão são construídas como cilindros concêntricos, permitindo a formação de cada camada individualmente antes de sua saída da matriz, que é quando todas as camadas serão unidas em um só filme, conforme mostra a Figura 23. Nesse processo, as propriedades reológicas de cada componente influenciam na maneira com que fluem até a interface comum. Deve-se evitar qualquer instabilidade de fluxo no momento da junção dos materiais para que não ocorram bolhas ou variações de espessura, o que impactaria fortemente as propriedades do filme.

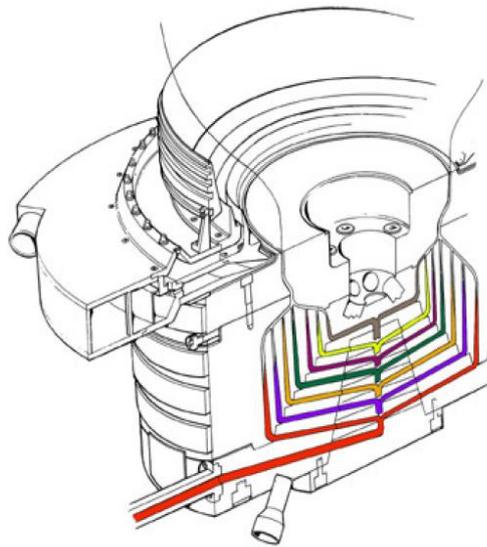


Figura 23 – Desenho de uma matriz compartimentada para produção de filmes tubulares de 7 camadas.

A configuração das matrizes de devem respeitar as diferenças na reologia do PEBD, PELBD e mPELBD para permitir a maximização da produtividade. Por exemplo, um aumento na abertura da matriz do filme de PELBD pode ajudar no aumento da vazão sem o risco de ocorrer fratura do fundido no filme [52].

Utilizando a coextrusão é possível estabelecer a composição adequada para a obtenção das propriedades finais requeridas. Um dos casos mais comuns no mercado de embalagens flexíveis é a coextrusão de diferentes polietilenos, em que a camada interna do filme utiliza algum componente que melhora as propriedades de selagem. Essa tecnologia será explorada no presente estudo.

3.5 Selagem de filmes semicristalinos

A selagem de filmes mono ou multicamadas é amplamente utilizada na indústria de embalagens para garantir sua integridade e a qualidade do produto embalado. Os tipos mais comuns de produção de embalagens em escala industrial são os empacotamentos automáticos verticais (*Vertical Form Fill Seal - VFFS*) e horizontais (*Horizontal Form Fill Seal – HFFS*, ou *Flow Pack*), ilustrados pela sequência de desenhos que mostram as etapas desses processos na Figura 24 e Figura 25, respectivamente.



Figura 24 – Ilustração das etapas do processo de empacotamento automático vertical de produtos (VFFS)

O processo VFFS é mais utilizado no empacotamento de grãos, pós e líquidos e o processo Flow Pack é mais comum em produtos individualizados, como biscoitos, picolés, sabonetes, etc.

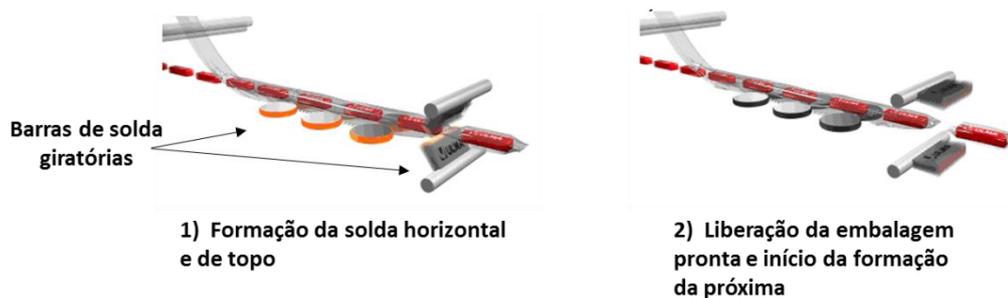


Figura 25 – Ilustração das etapas do processo de empacotamento automático horizontal (*Flow Pack*)

O mecanismo de selagem a quente de filmes de polímeros semicristalinos proposto e citado na literatura [5, 9, 14, 14, 53, 54] envolve basicamente três etapas:

1. Contato dos filmes entre si e aquecimento destes com uso de uma barra de solda;
2. Fusão dos cristalitos com temperatura de fusão menor do que a da barra de solda, ocorrendo difusão das moléculas ou segmentos moleculares no estado fundido na interface dos filmes com interpenetração de cadeias poliméricas na região interfacial.
3. Resfriamento e recristalização da fração fundida e formação de cristalitos que atuam como pontos de amarração das cadeias, gerando assim a região de solda.

O mecanismo de selagem a quente de filmes de polímeros semicristalinos em nível molecular foi ilustrado por Stehling e Meka [54], conforme sequência de desenhos apresentada na Figura 26.

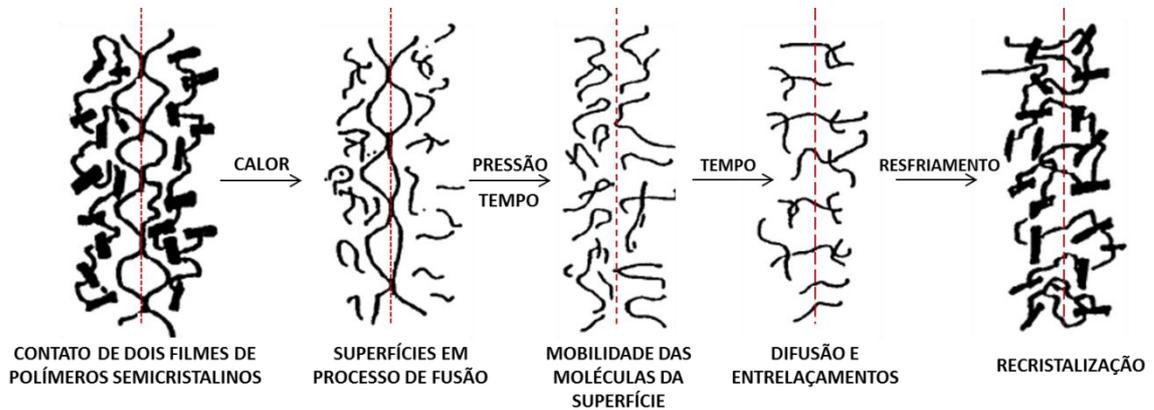


Figura 26 – Ilustração figurativa do processo de selagem a quente de filmes de polímeros semicristalinos
Fonte: Stehling e Meka [54]

O desempenho da selagem de filmes pode ser simulado utilizando o ensaio de selagem a quente ou a frio em que se obtém uma curva da força da região da solda sob tração *versus* a temperatura de selagem, similar à apresentada na Figura 27.

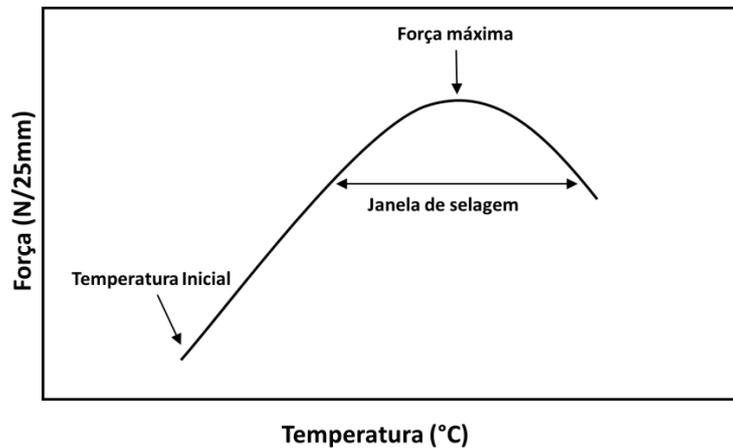


Figura 27 – Curva típica de um ensaio de selagem a quente e seus principais parâmetros
Adaptado de Moreira, Dartora & Santos [5]

Os parâmetros mais importantes sobre a soldabilidade do filme obtidos a partir do ensaio de selagem são a temperatura inicial de selagem, a força máxima e a janela de solda. A temperatura inicial de selagem afeta diretamente a velocidade e a qualidade da solda em um processo de empacotamento automático e foram relacionados por Stehling e Meka [54] à

fração amorfa do polímero. A força máxima obtida durante a tração da região de solda é comumente relacionada com a tensão de escoamento do material. A janela de solda é a faixa de temperatura em que uma força mínima é atingida para manter a solda entre os filmes.

As três etapas do mecanismo de selagem citadas anteriormente estão fortemente interligadas entre si e a alteração de alguma delas pode ter um impacto positivo ou negativo nas demais [5]. Por exemplo, em um processo industrial de empacotamento automático, se a velocidade da linha de solda é aumentada (e conseqüentemente o tempo para difusão das moléculas é reduzido), será necessário aumentar a temperatura ou a pressão das barras de solda para garantir que a integridade da mesma possa ser mantida. Por outro lado, é desejável que a pressão aplicada durante a selagem seja mantida em um nível relativamente baixo, porque o uso de pressões altas aplicadas em regiões sob temperaturas elevadas provoca o fluxo e a deformação do material em torno da região da solda, prejudicando a aparência e a qualidade da mesma [53]. Da mesma forma, há um limite máximo de ajuste da temperatura das barras de solda, que deve ser próxima da temperatura de fusão do material para permitir a mobilidade das cadeias na interface sem provocar a degradação do polímero, o que prejudica a formação da embalagem. Sendo assim, entende-se que um material apresenta um bom desempenho em selagem se permite que o processo ocorra em baixa temperatura de soldagem, ampla faixa de temperatura (janela de solda) e com alta produtividade no empacotamento.

Copolímeros de etileno/ α -olefinas produzidos com catalisadores metalocênicos têm sido amplamente utilizados na camada de selagem de filmes multicamadas, conforme descrito em literatura de patentes [55-57]. Diversos trabalhos da literatura [5, 9, 14, 15, 17, 58] têm demonstrado que os PELBD metalocênicos apresentam melhor selagem a quente do que os produzidos com catalisadores do tipo Ziegler-Natta. A melhor performance do mPELBD se deve à maior homogeneidade de distribuição de composição química, incluindo distribuição de massa molar e de SCB. Considerando que a fração cristalizável dos copolímeros se refere principalmente às sequências de etileno, essas características dos mPEs contribuem para a formação de cristalitos menores, que fundem em temperaturas inferiores. Portanto, a temperatura de selagem de filmes com mPE é inferior à de filmes de PELBD convencionais, da mesma forma em que a janela de solda também é mais favorável ao processo de empacotamento automático quando são usados filmes com PE metalocênicos devido à fusão progressiva de cristalitos maiores [59].

A influência do comprimento das ramificações no desempenho de selagem de filmes de copolímeros de etileno/ α -olefinas foi estudada por Werlang [60]. Neste trabalho, verificou-se que mPELBD com 1-hexeno apresentou menor temperatura de solda, maior força máxima e janela de selagem mais ampla do que mPELBD com 1-buteno. Gupta e colab. [61] e Gao e colab. [62] sugeriram que a magnitude da resistência mecânica proporcionada por ramificações mais curtas é menor do que quando há ramificações mais longas. Tal observação se baseia no fato de que quanto maior o comprimento da ramificação, maior a quantidade de moléculas de amarração, ou *"tie molecules"*, na região interlamelar, o que melhora a ancoragem dos cristalitos durante o processo de deformação e, em consequência, as propriedades mecânicas são superiores.

Sadeghi e Aji [9] avaliaram a correlação entre propriedades de selagem e cristalinidade em PELBDs metalocênicos e convencionais, sendo que alguns mPEs apresentavam ramificações longas em sua composição. Foi observado que, apesar de apresentarem estruturas cristalinas similares por difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), a capacidade de selagem dos mPEs eram diferentes devido à duas razões principais: diferença de massa molar e presença de LCB. Tais características afetam a mobilidade das cadeias no estado fundido e podem dificultar a difusão das moléculas durante o processo, reduzindo a força de selagem dos filmes. O efeito do comprimento das ramificações também foi observado por Najarzedeh [15], que evidenciou um desempenho inferior do PEBD em relação ao PELBD e PEAD devido ao seu alto teor de ramificações longas, que reduz a interdifusão das moléculas, prejudicando a resistência da solda na região interfacial.

Neste contexto, polietilenos modificados com α -olefinas superiores como os PEUBDs metalocênicos apresentam melhores propriedades de selagem dos filmes porque reduzem significativamente a temperatura inicial de fusão e ampliam a janela de solda, permitindo otimizar o processo de empacotamento automático utilizando filmes plásticos.

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os materiais, métodos analíticos e ensaios utilizados no desenvolvimento deste estudo.

4.1 Materiais

A Tabela 2 apresenta os tipos de polietileno avaliados e os respectivos valores de densidades e índice de fluidez.

Tabela 2 - Características das amostras avaliadas

Amostra	Tipo de PE	Processo de produção	Densidade g/cm ³	Índice de Fluidez (190°C/2,16 kg) g/10min
mPE-1	mPEUBD	Fase Gás	0,901	1,1
mPE-2	mPEUBD	Solução	0,902	1,0
mPE-3	mPEUBD	Fase Gás	0,906	1,2
mPE-4	mPEUBD	Fase Gás	0,905	1,0
mPE-5	mPELBD	Fase Gás	0,912	1,2
mPE-6	mPELBD	Fase Gás	0,917	1,0
PEBD	PEBD	Alta pressão	0,923	2,7

4.2 Métodos

Esse item aborda as metodologias utilizadas na execução das análises de caracterização da microestrutura dos polietilenos, na produção dos filmes por coextrusão e na posterior avaliação das propriedades do filme. A Figura 28 mostra um organograma com as análises realizadas em cada uma das etapas mencionadas.

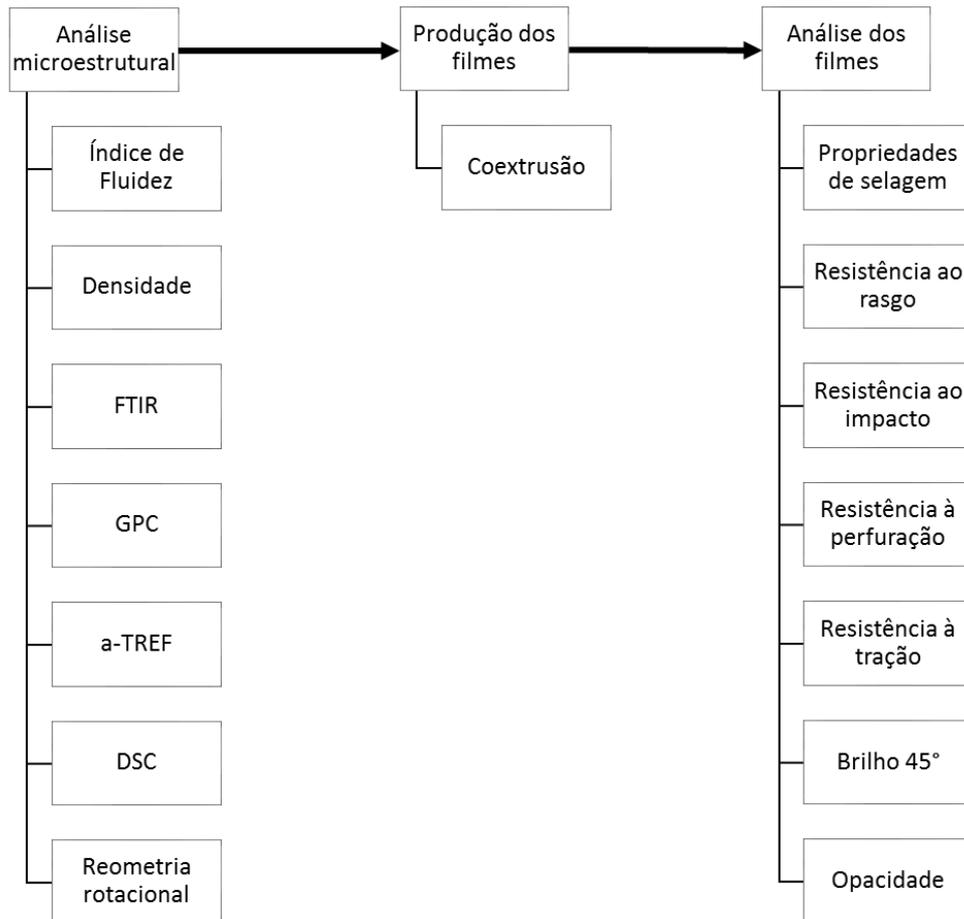


Figura 28 – Fluxograma dos métodos de análise utilizados em cada etapa do estudo

4.2.1 Análise de microestrutura

As análises de microestrutura são as que determinam as propriedades intrínsecas do material, ou seja, de cada uma das amostras apresentadas na Tabela 2. Todas as análises a seguir foram realizadas utilizando as amostras puras no formato de grânulos (péletes).

4.2.1.1 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF) é a medida da taxa de fluxo de um polímero através de um orifício de dimensões especificadas (capilar) sob condições pré-estipuladas de carga, temperatura e posição de um pistão no plastômetro, conforme descrito na Figura 29. A massa de polímero extrudado nessas condições durante dez minutos de experimento é o índice de fluidez do produto, e seu valor é dependente das características moleculares do polímero, principalmente distribuição de massa molar e grau de ramificação [8, 13]. O procedimento para a determinação do índice de fluidez é descrito pela norma ASTM D-1238 e no presente trabalho foi utilizado o equipamento Instron CEAST MF 30 para medição do IF das amostras.

A temperatura do forno e a carga utilizada para forçar o pistão contra o orifício pode variar de acordo com o tipo de material analisado, e as condições adequadas para cada material estão descritas na ASTM D-1238.

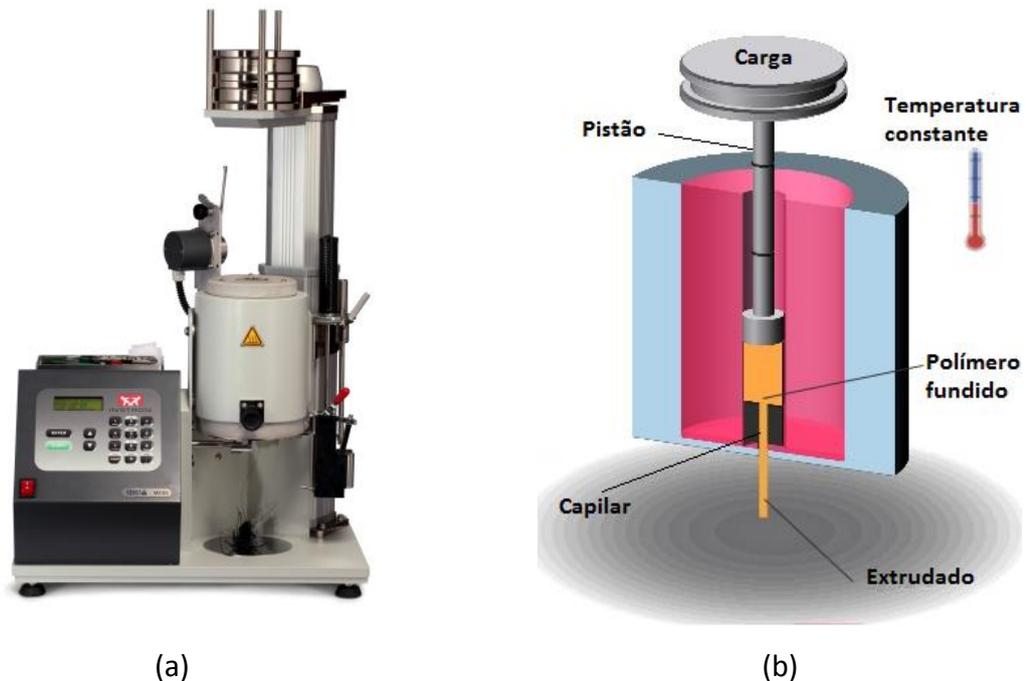


Figura 29 – (a) Fotografia de plastômetro utilizado no presente trabalho e (b) desenho esquemático representando as partes internas do barril.

As amostras de polietileno avaliadas foram devidamente compactadas no cilindro do barril do plastômetro à temperatura de $190 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica (cerca de 7 minutos), a carga de 2,16kg é liberada e, ao passo que o material sofre ação de uma determinada pressão imposta pelo pistão e carga, vai estabilizando seu fluxo na matriz. O material que escoar através do capilar é pesado e o índice de fluidez é expresso em g/10 min.

4.2.1.2 Densidade

A determinação da densidade em polietilenos é um método relativamente simples e que permite a compreensão de sua cristalinidade porque refletem o grau de modificação química pela inserção de ramificações na estrutura cristalina do copolímero. Essas mudanças alteram significativamente as propriedades mecânicas, químicas e reológicas do material, fazendo com que o valor de densidade seja um importante parâmetro de controle durante e após a

síntese destas resinas, inclusive sendo o principal parâmetro de diferenciação entre polietilenos [8].

O método utilizado na medição de densidade no presente trabalho utiliza o princípio de Arquimedes, que diz que um corpo total ou parcialmente mergulhado num fluido recebe um empuxo dirigido verticalmente de baixo para cima cujo módulo é igual à massa do fluido deslocado pelo corpo. O empuxo é obtido pela diferença entre a massa do corpo de prova (m_C) e sua massa aparente (m_{AP}), quando mergulhado no fluido. Sabendo-se a densidade do fluido (d_F), determina-se o volume de líquido deslocado, que é igual ao volume do corpo de prova submerso. De posse do volume e da massa, calcula-se a densidade do corpo de prova conforme a equação 5, e o resultado é expresso em g/cm^3 .

$$\text{Densidade do corpo de prova} = d_F \times \frac{m_C}{m_{AP}} \quad (5)$$

A metodologia da análise de densidade utilizada no presente trabalho é baseada na ASTM D792 e foi executada em um no equipamento Toyo Seiki Densimeter-H, apresentado na Figura 30.



(a)



(b)

Figura 30 – Fotografias do (a) acessório que prende o corpo de prova ao equipamento e (b) do densímetro utilizado

Para cada amostra foram analisados três corpos de prova, cada um com espessura de 1 mm e massa entre 0,5 e 5 g. Os corpos de prova foram moldados por compressão a $150^\circ C$ e resfriados até temperatura ambiente a uma taxa de $15 \pm 2^\circ C/min$, conforme ASTM D4703 -

Anexo 1 (condições específicas para polietileno). Em seguida, foram acondicionados em sala climatizada na temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa por um período de no mínimo 40 horas. É importante atentar para que os corpos de prova estejam livres de bolhas, óleos, graxas, ou contaminações de outras resinas, além de estar com o mínimo possível de arestas ou defeitos de prensagem, já que qualquer um desses fatores pode influenciar o resultado da análise.

4.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, que atua através de três processos diferentes: absorção, emissão e espalhamento de radiação. A técnica de FTIR é um tipo de espectroscopia que utiliza o efeito de absorção de energia do feixe de radiação infravermelha que incide no material [63].

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier é comumente utilizada para determinar diversas características moleculares dos polietilenos, como por exemplo a identificação e quantificação de aditivos e dos grupos funcionais ligados à cadeia principal. Quando a radiação infravermelha incide sobre o material, ela provoca uma mudança no estado vibracional das ligações covalentes das moléculas. Essa variação de energia é detectada, sendo possível registrar a quantidade de energia absorvida, espalhada ou transmitida (diferença entre a energia incidida e a absorvida), sendo esta a mais comum na técnica de FTIR, registrada como % de transmitância. Variando-se a energia através da incidência de radiação com diferentes comprimentos de onda, é possível se obter um espectro característico de cada material, e a análise de cada banda desse espectro permite concluir sobre a presença de determinados grupos funcionais na amostra [8, 63-65].

No presente estudo, além da identificação do tipo de comonômero presente em cada amostra de polietileno, a técnica de FTIR também permitiu a determinação do teor de comonômero incorporado, utilizando-se o princípio da Lei de Lambert-Beer, uma vez que a absorbância da banda referente a cada comonômero é diretamente proporcional à sua concentração. Utilizando uma curva de calibração construída a partir de padrões com teores conhecidos e certificados de cada comonômero, conforme apresentados na Tabela 3, foram obtidas as equações lineares utilizadas nos cálculos.

Tabela 3 - Informações sobre padrões usados na construção da curva de calibração para cálculo do teor de comonômeros por FTIR

Tipo de comonômero	Nome do padrão	Teor de comonômero (%m/m)
1-hexeno	C26/02	2,2
	C26/04	4,4
	C26/08	7,7
	C26/09	9,2
	C26/13	13,6
	C26/16	16,3
1-octeno	C28/02	1,9
	C28/04	4,5
	C28/07	7,2
	C26/09	9,8
	C28/09	11,6
	C28/1531	15,3

Cada tipo de comonômero possui uma curva de ajuste, conforme mostrado na Figura 31. A partir da equação linear obtida, determina-se o teor em amostras desconhecidas por interpolação.

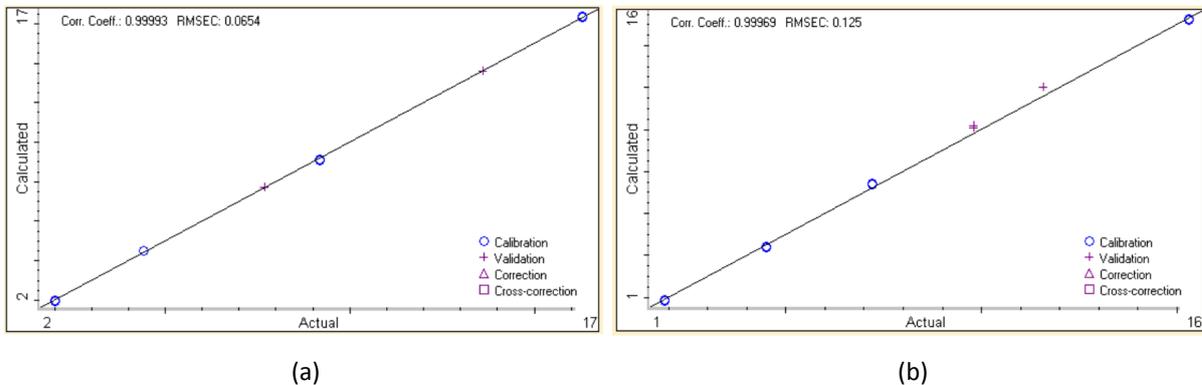


Figura 31 – Curvas de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de (a) 1-hexeno e (b) 1-octeno

As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 670 (Figura 32). As amostras foram prensadas para a obtenção de um filme com espessura de 0,3mm. As bandas dos espectros utilizadas para identificação e quantificação dos comonômeros foram as que apresentaram transmitância nos números de onda 894 cm^{-1} para o comonômero 1-hexeno (ramificação butila) e em 888 cm^{-1} para o comonômero 1-octeno (ramificação hexila) [66].



Figura 32 – Fotografia do equipamento utilizado para análise de FTIR

4.2.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel com detector IR acoplado

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) é uma técnica que separa moléculas presentes em uma solução com base no seu tamanho, bombeando-as através de colunas que contém no seu interior um material poroso, conforme mostrado na Figura 33.

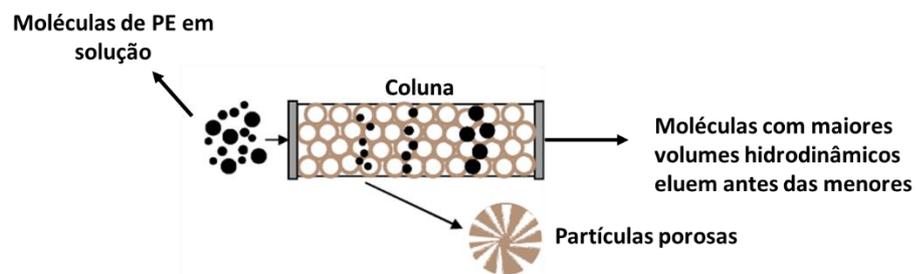


Figura 33 – Desenho do mecanismo de separação das moléculas na coluna do GPC
Adaptado de POLYMERCHAR [46]

À medida que as moléculas são separadas e eluídas da coluna, elas podem ser caracterizadas através do acoplamento de diferentes detectores, como infravermelho, viscosimétrico e/ou espalhamento de luz, obtendo-se informações muito relevantes acerca de sua composição química. Uma das mais importantes informações obtidas é a massa molar, cujo valor deve ser calculado estatisticamente porque se trata de uma distribuição de valores. Os principais valores de massa molar são: massa molar numérica média (M_n) obtida a partir da Equação 6; massa molar ponderal média (M_w) a partir da Equação 7; da massa molar Z

média (M_z) a partir da Equação 8. Também é importante conhecer a polidispersividade (PI) da distribuição das massas molares, calculada através da Equação 9 [63].

$$M_n = \frac{\sum(N_i \times M_i)}{\sum N_i} \quad (6)$$

$$M_w = \frac{\sum(N_i \times M_i^2)}{\sum(N_i \times M_i)} \quad (7)$$

$$M_z = \frac{\sum(N_i \times M_i^3)}{\sum(N_i \times M_i^2)} \quad (8)$$

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad (9)$$

em que: M_i = massa molar das cadeia na fração i ; N_i = número de cadeias na fração i .

Dessa forma pode se obter uma curva de distribuição ponderal das massas molares existentes em uma amostra de polímero conforme exemplo apresentado na Figura 34, mencionada neste trabalho como Distribuição de Massas Molares (DMM).

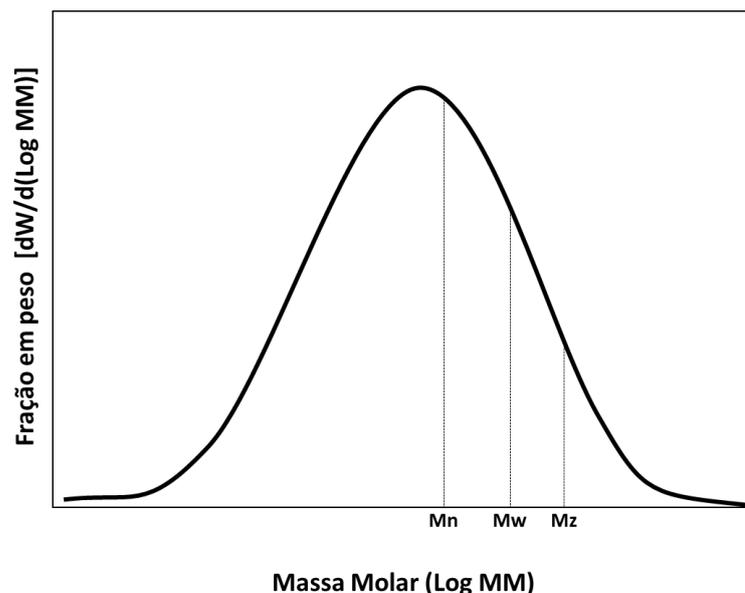


Figura 34 – Curva de Distribuição de Massas Molares de um polímero
Adaptado de CANEVAROLO Jr [63]

Uma cadeia polimérica em solução no seu estado mais estável apresenta conformação enrodilhada (ou em novelo). No caso de termoplásticos semicristalinos, para se atingir essa condição deve ser utilizado um bom solvente, ou seja, que possua parâmetro de solubilidade próximo ao do polímero [13], associado a temperaturas próximas à sua fusão. Uma solubilização completa, em que todas as moléculas de polímero estejam bem dispersas no solvente, com inexistência frações que não sofreram interação com o solvente (também

chamadas de “géis”), garantindo a ausência de degradação das cadeias poliméricas durante o processo de dissolução são cuidados essenciais para se iniciar a determinação da distribuição de massa molar do polímero [63].

O detector de infravermelho (IR) acoplado a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel consiste em uma poderosa ferramenta para detecção de ramificações ao longo da distribuição de massa molar dos polietilenos. Este trabalha com cinco diferentes filtros para detecção de absorbância em diferentes comprimentos de onda na região de infravermelho, fornecendo a concentração de CH, CH₂ e CH₃, onde a razão entre CH₃/CH₂ nos dá o grau de ramificação (CH₃/1000 C) [46].

Os polietilenos avaliados no presente trabalho são semicristalinos com temperaturas de fusão acima de 90°C. Eles são resistentes à maioria dos solventes em temperatura ambiente, sendo possível dissolvê-los apenas em temperaturas acima de sua fusão. Dessa forma, são necessários solventes com ponto de ebulição elevados (entre 130°C e 160°C). O mais utilizado em técnicas de GPC é o TCB (1,2,4-triclorobenzeno) [41].

A determinação das massas molares e distribuições de massas molares mencionadas anteriormente foram realizadas no equipamento GPC-IR da PolymerChar, e o procedimento da análise é mostrado na Figura 35. Este equipamento realiza automaticamente o preparo da solução, injeção da mesma na coluna e análise das SCB pelo detector de IR. Foi usado um conjunto de quatro colunas Tosoh TSKgel GMHhr - H(S) HT com matriz de poliestireno-divinilbenzeno, média de tamanho de partículas de 13µm. As medidas foram realizadas a 140°C usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a um fluxo de 1mL/min.



Figura 35 – Ilustração das etapas de preparação e execução da análise de GPC-IR5
Adaptado de POLYMERCHAR [46]

4.2.1.5 Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura - analítico (a-TREF)

A técnica de a-TREF foi apresentada com detalhes no capítulo 3.3. Como o objetivo deste trabalho não incluiu a análise posterior de cada fração com diferentes composições químicas,

o estudo de fracionamento das amostras de mPE apresentadas na Tabela 2 foi realizado no modo a-TREF, seguindo as condições de análise apresentadas na Figura 36.

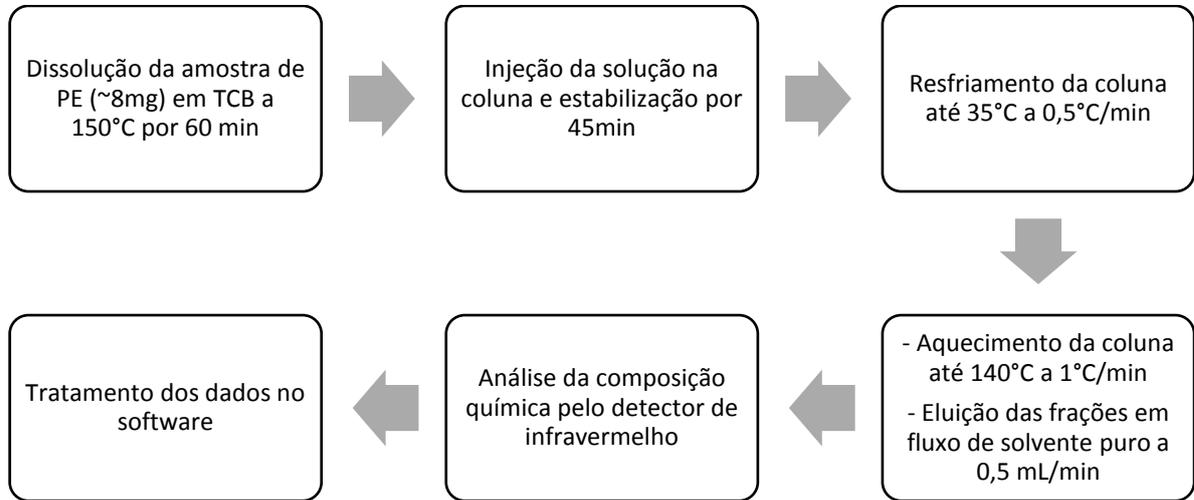


Figura 36 – Fluxograma das etapas da análise de a-TREF

O equipamento utilizado foi um CRYSTAF-TREF da PolymerChar (Figura 37), configurado no modo a-TREF, que realiza de forma automática todas as etapas desde a solubilização da amostra até a análise pelo detector de IR, com a aquisição e tratamento de dados através de um software. O resultado é reportado na forma de uma curva da derivada da fração mássica eluída em função da temperatura na etapa de dissolução/eluição.



Figura 37 – Imagem de um equipamento para análise de a-TREF
Fonte: POLYMERCHAR [46]

4.2.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A determinação das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) foi feita em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q1000, segundo ASTM D3418. Para a realização dos experimentos as amostras com massa de aproximadamente 5mg foram obtidas

através de prensagem a quente dos grânulos, em seguida seladas em painéis de alumínio e submetidas ao procedimento descrito na Figura 38.

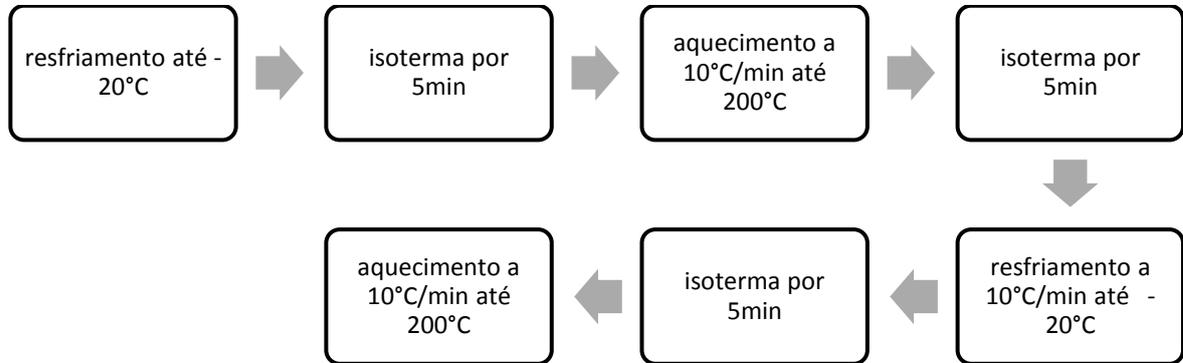


Figura 38 – Fluxograma do método de análise de DSC

O primeiro aquecimento é realizado somente para apagar a história térmica da amostra, portanto a temperatura de fusão considerada neste estudo foi a determinada no segundo aquecimento. A entalpia de fusão, correspondente à área do pico endotérmico no segundo aquecimento, foi utilizada no cálculo do percentual de cristalinidade, segundo a equação 10.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (10)$$

em que ΔH_f é a variação de entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para um polietileno ideal 100% cristalino, cujo valor é 286,18 J/g [67].

4.2.1.7 Reometria rotacional com varredura de frequência

As propriedades reológicas traduzem a resposta de um material a uma dada deformação ou a uma dada tensão, podendo ser determinadas através da análise desses materiais em reômetros oscilatórios com geometrias de placas paralelas ou cone-placa. Nesse tipo de ensaio é possível separar a contribuição elástica da contribuição viscosa no comportamento geral do polímero em relação ao tempo ou à frequência [63].

No presente trabalho, a análise reológica de varredura de frequência foi realizada em uma amostra prensada em forma de disco, obtida com aproximadamente 5 g de amostra em grânulos, em um reômetro rotacional de placas paralelas, modelo Ares G2, da TA Instruments (Figura 39). A amostra é posicionada entre as placas do equipamento, sendo que a placa

superior é fixa e inferior é giratória. O ensaio foi executado a 190°C, com frequência angular (ω) variando entre 0,06 e 628 rad/s, obtendo-se a curva de viscosidade complexa (η) *versus* a taxa de cisalhamento, e os dados de módulo elástico ou de armazenamento (G') e módulo viscoso ou de perda (G'') para cada amostra.



Figura 39 – Imagens de um reômetro rotacional ARES G2

4.2.2 Processamento por coextrusão tubular

As amostras de polietileno foram utilizadas na produção de filmes coextrudados para posterior avaliação de propriedades mecânicas, ópticas e de selagem. Os filmes foram produzidos em uma coextrusora de 3 camadas do fabricante Carnevalli modelo COEX 3PO P1800 com diâmetro da matriz de 350 mm (Figura 40). Os parâmetros de extrusão foram: 15 zonas de aquecimento com temperaturas de 170°C a 215°C; altura da linha de névoa de 1100 cm, temperatura do ar de refrigeração de 27°C e largura da bobina de filme de 1200 cm.



Figura 40 – Fotografia de uma coextrusora Carnevalli Coex 3PO 1800

Os filmes foram produzidos com três camadas: A, B e C, sendo que a camada A é a de selagem, a B é a intermediária e a C é a camada externa do filme, conforme mostrado na Figura 41.

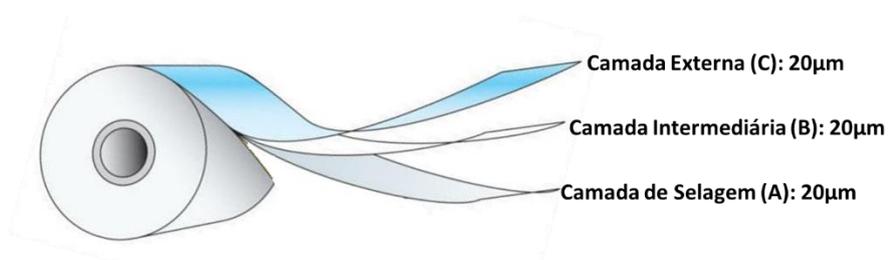


Figura 41 – Desenho da estrutura do filme coextrudado

A partir da disponibilidade das amostras apresentadas na Tabela 2, foram determinadas formulações para a produção de filmes coextrudados. A Tabela 4 apresenta a composição de cada camada dos filmes produzidos.

Tabela 4 – Composição das camadas dos filmes

Formulação	Camada de selagem	Camada Intermediária	Camada Externa
	(A)	(B)	(C)
Espessura	20µm	20µm	20µm
Filme A	30% mPE-1 + 70% mPE-6		
Filme B	100% mPE-1		
Filme C	30% mPE-2 + 70% mPE-6		
Filme D	30% mPE-3 + 70% mPE-6		
Filme E	100% mPE-3	20% PEBD +	20% PEBD +
Filme F	30% mPE-4 + 70% mPE-6	80% mPE-6	80% mPE-6
Filme G	30% mPE-5 + 70% mPE-6		
Filme H	100% mPE-6		
Filme I	30%PEBD + 70% mPE-6		

4.2.3 Caracterização dos filmes

Após a coextrusão, as bobinas de filme obtidos foram acondicionadas em sala climatizada na temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa por um período de no mínimo 40 horas antes do início da avaliação das propriedades descritas a seguir.

4.2.3.1 Selagem a quente (Hot Tack)

A determinação das propriedades de selagem a quente dos filmes foi realizada em um equipamento Hot Tack Tester, modelo 4000 da J&B [68], conforme apresentado na Figura 42.



Figura 42 – Fotografia do equipamento usado para determinação das propriedades de selagem

As amostras de filme foram cortadas na direção de máquina em tiras com 2,54 cm de largura e comprimento suficiente para que possa ser fixado nas garras do equipamento. Os corpos de prova foram analisados de acordo com a norma ASTM F1921, com tempo de selagem (tempo em que a amostra fica em contato com as barras de solda aquecidas) de 1 segundo sob uma pressão de 3 atm. Tiras de poliéster são utilizadas entre a barra do equipamento e o filme a ser analisado para evitar adesão da amostra nas barras de selagem.

Após a selagem do corpo de prova, os filmes são estirados e a resistência para abertura da solda é medida. A temperatura da análise varia entre 75 e 120°C, aumentando de 5 em 5°C caso não ocorra solda da amostra testada nas temperaturas anteriores, e o resultado é expresso em uma curva Temperatura *versus* Força de selagem. Na temperatura em que é verificado que ocorreu a solda no corpo de prova, esta é repetida pelo menos mais duas vezes, para assim obter um valor de média de três corpos de prova. Na sequência, são realizadas mais três leituras nas temperaturas a 5°C e 10°C acima da primeira temperatura de selagem. Após estiramento do filme, avalia-se o tipo de falha conforme Figura 43, e considera-se que o corpo de prova soldou se apresentou falhas do tipo E ou R porque não houve abertura da região do filme em que foi formada a solda.



Figura 43 – Fotografia dos tipos de falha na análise de Hot Tack

4.2.3.2 Selagem a frio (Ultimate Strength)

A análise de selagem a frio, ou Ultimate Strength, é utilizada para avaliar a resistência máxima da região da solda. Nesta técnica, realizada conforme ASTM F2029, o filme é estirado após resfriamento da região soldada. Como o equipamento descrito anteriormente não possui

acessório para resfriamento da solda antes de realizar o estiramento dos filmes, foi necessário utilizar o equipamento da Theller modelo EB Laboratory Heat Sealer, apresentado na Figura 44.

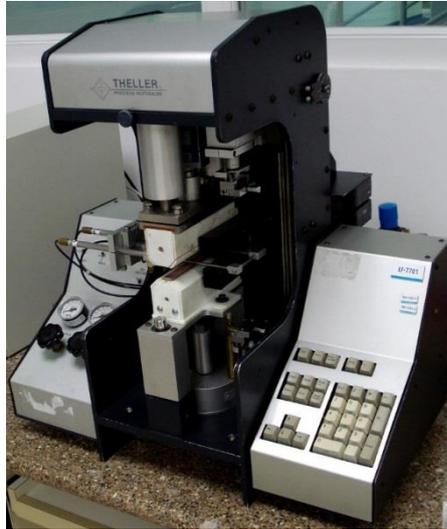


Figura 44 – Fotografia do equipamento utilizado para análise de selagem a frio

Após a etapa de selagem e antes do estiramento, os filmes são resfriados através de um jato de ar durante 22 segundos. Os demais parâmetros do equipamento e do método são iguais à técnica de selagem a quente descrita no item 4.2.3.1.

Em ambas as técnicas de determinação de propriedade de selagem (a quente ou a frio), os pontos em que houve solda do filme são identificados no gráfico de Força *versus* Temperatura por um símbolo no formato de triângulo (Δ).

4.2.3.3 Resistência à Tração

O ensaio de tração em filmes consiste em aplicar uma força vertical para estirar um corpo de prova até sua ruptura, permitindo a construção de uma curva de Tensão *versus* Deformação, conforme exemplo mostrado na Figura 45, em que se pode identificar parâmetros importantes da mecânica de fratura do material, como:

- Ponto de escoamento: É o primeiro ponto do gráfico onde se inicia a deformação plástica do material
- Tensão de escoamento: É resistência oferecida pelo material correspondente a deformação no ponto de escoamento. É expressa em MPa.

- Tensão de ruptura: É resistência oferecida pelo material correspondente à deformação no ponto de ruptura. O resultado é expresso em MPa.
- Alongamento no escoamento: é a deformação, em porcentagem, até o ponto de escoamento, onde ocorre a deformação permanente do material.
- Alongamento na ruptura: é a deformação, em porcentagem, até o ponto de escoamento, onde ocorre a deformação total e ruptura do material.

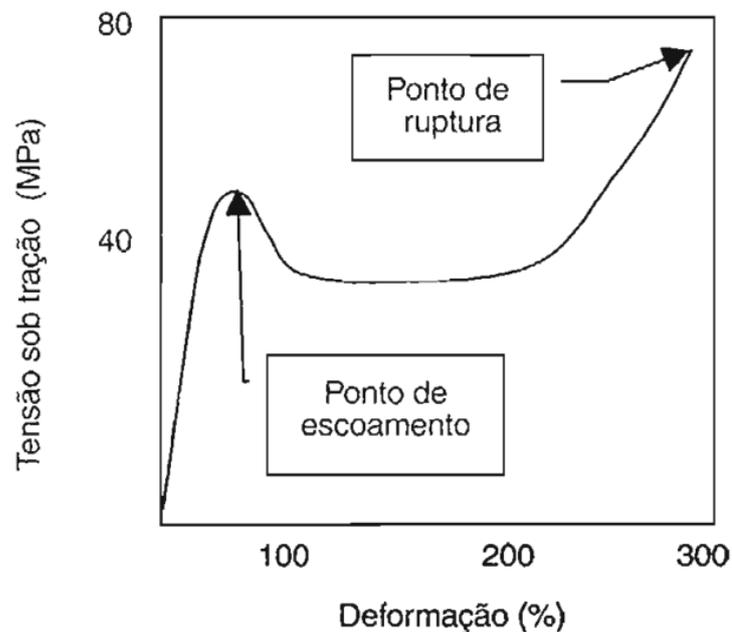


Figura 45 – Curva típica de Tensão *versus* Deformação para polímeros
Fonte: CANEVAROLO Jr [13]

Neste estudo foi utilizado um dinamômetro da marca Instron modelo 4466 e o ensaio foi realizado conforme ASTM D882. O corpo de prova com largura de 2,54 cm é fixado nas garras de teste do equipamento, conforme apresentado na Figura 46, e então tracionado a uma velocidade constante de 500 mm/min. Cinco corpos de prova obtidos em cada direção do filme (DM e DT) são utilizados para se obter as médias das tensões de escoamento e ruptura e dos alongamentos no escoamento e ruptura de cada amostra.

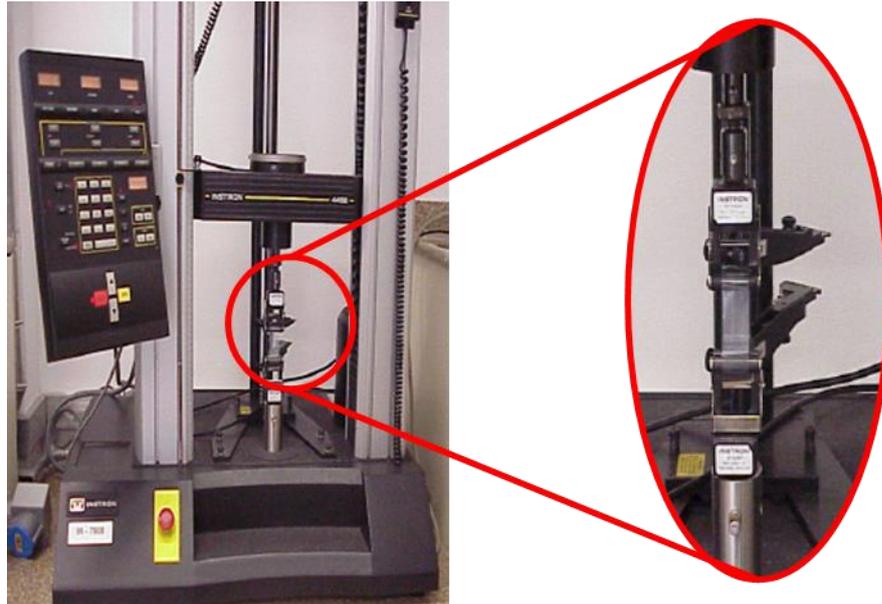


Figura 46 – Fotografia do dinamômetro utilizado no ensaio de tração, com destaque para o dispositivo de fixação do corpo de prova.

4.2.3.4 Módulo de elasticidade

O ensaio para determinação do módulo de elasticidade é realizado de maneira muito similar ao ensaio de tração descrito anteriormente, porém a velocidade de tração do corpo de prova é reduzida para 25mm/min. O cálculo do módulo de elasticidade é determinado pela razão entre a tensão nominal e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão *versus* deformação (Figura 45). Considerando que os termoplásticos sob uma determinada tensão excedem o limite de elasticidade [63], é necessário utilizar um ponto da curva em que se garante que não houve deformação plástica no material. Nos filmes analisados neste trabalho, o módulo de elasticidade foi calculado pela tensão a 1% de deformação, e dessa forma se denomina Módulo Secante 1%. O resultado é expresso em MPa e seu valor é frequentemente associado à rigidez do material avaliado.

4.2.3.5 Resistência ao Rasgo Elmendorf

O ensaio de resistência à propagação de rasgo, conhecido como teste Elmendorf, foi realizado conforme ASTM D1922 utilizando o equipamento apresentado na Figura 47, o Tearing Tester 83-11-00 do Monitor Tear (TMI). Este teste consiste em determinar a força necessária para propagar o rasgo em uma amostra de filme com espessura conhecida ao longo de uma distância padronizada e a partir de um entalhe previamente realizado no corpo de prova, através da oscilação de um pêndulo com peso conhecido, agindo sob ação da

gravidade. A análise é realizada em 10 corpos de prova em cada sentido (Direção de Máquina e Direção Transversal) e o resultado é expresso em gf (gramas-força).



Figura 47 – Fotografia do equipamento utilizado na determinação de resistência ao rasgo Elmendorf

4.2.3.6 Resistência ao impacto pela queda de dardo

O ensaio de resistência ao impacto pela queda livre de peso, ou queda de dardo, foi realizado conforme ASTM D1709 em um equipamento descrito na Figura 48. O procedimento padrão, denominado escada, consiste em avaliar corpos de prova através da queda de dardos de pesos variados a partir de uma altura de 0,66 m, aumentando o peso do dardo com incrementos uniformes, caso o último corpo de prova não apresente ruptura. A determinação da energia de impacto (U_0) depende da massa do dardo (m_d) e da altura de onde o dado é deixado cair (h_0) sob ação da gravidade ($g=9,81\text{m/s}^2$) [63], conforme descrito na equação 11:

$$U_0 = m_d \times g \times h_0 \quad (11)$$

A falha do filme é avaliada visualmente e o resultado é expresso em gf-50F (gramas-força para que 50% dos corpos de prova apresentem falhas).

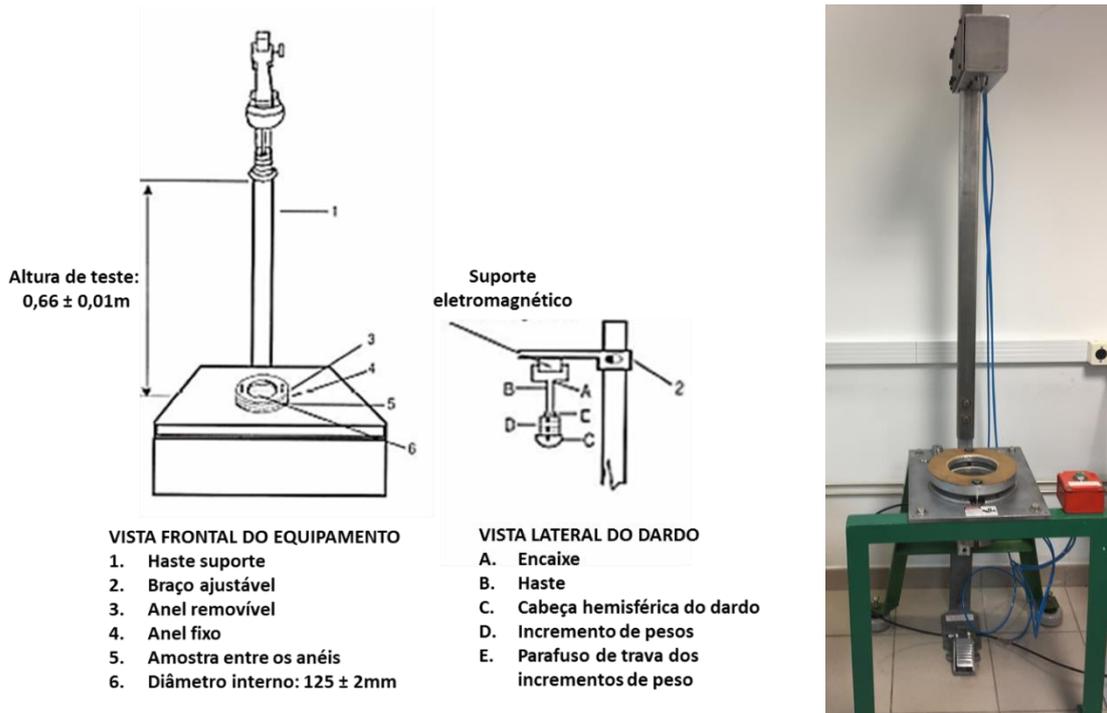


Figura 48 – Desenho representativo do aparato para ensaio de resistência ao impacto pela queda de dardo (esquerda) e fotografia do equipamento utilizado (direita)

4.2.3.7 Resistência à perfuração

Este ensaio foi realizado conforme ASTM F1306 em um dinamômetro da Instron, modelo 4466, com célula de carga de 1 kN. O corpo de prova deve apresentar largura uniforme de no mínimo 10 cm para perfeita fixação no acessório mostrado na Figura 49, juntamente com a ponteira metálica utilizada no ensaio. A análise consiste em aplicar uma carga no sentido vertical de cima para baixo na velocidade constante de 25 mm/min até romper o corpo de prova. O resultado é expresso em três componentes: carga de ruptura (resistência à deformação), alongamento na ruptura (deformação da amostra na evidência de penetração) e energia total (energia necessária para perfurar o material), expressas em N, mm e mJ, respectivamente.



Figura 49 – Fotografias da (a) ponteira e (b) dispositivo de fixação do filme para o ensaio de perfuração

4.2.3.8 Brilho 45°

A intensidade do brilho de um filme é dependente do da morfologia do material, do acabamento superficial e do ângulo de incidência da luz. Trata-se de uma propriedade reflexiva e corresponde à porção de luz incidente que é refletida a um ângulo igual ao ângulo de incidência [8, 69], conforme mostrado na Figura 50.

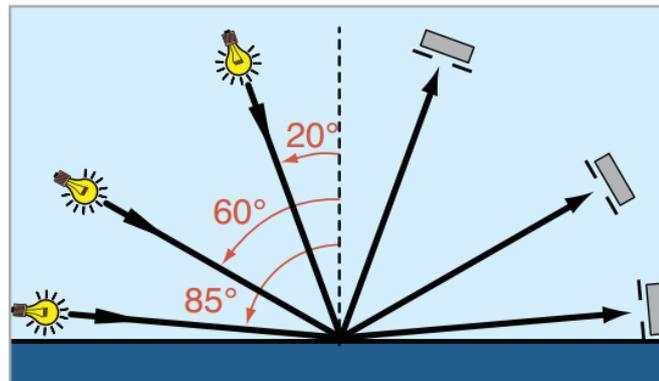


Figura 50 – Desenho esquemático do princípio da análise de brilho

No presente trabalho as medidas de brilho dos filmes foram obtidas em um equipamento Micro Gloss 45° da marca Byk Gardner (Figura 51) seguindo a norma ASTM D2457. O resultado é a média de 10 medições de brilho detectado após incidência de luz a um ângulo de 45°, realizadas em diferentes pontos de uma amostra de filme com dimensão de 50 x 30 cm. O resultado obtido é apresentado em percentual relativo a um espelho perfeito, cujo valor é 100%.



Figura 51 – Fotografia do equipamento Micro Gloss 45° da Byk Gardner

4.2.3.9 Opacidade

A transparência de um filme é influenciada pela absorção e pelo espalhamento de luz que ocorre no corpo e prova, portanto a morfologia do material e seu acabamento superficial também possuem correlação com essa propriedade. É uma propriedade de refração e corresponde à porcentagem de luz transmitida, que ao passar através da amostra sofre um desvio do raio incidente, por espalhamento, em um ângulo maior que 2,5°.

O ensaio foi realizado diretamente no filme coextrudado conforme ASTM D1003 em um equipamento Haze-Garde Plus da BYK-Gardner (Figura 52). O resultado de opacidade, expresso em percentual, é a média aritmética dos 10 valores obtidos pela leitura do equipamento em diferentes pontos de um filme com dimensões de 50 x 30 cm.



Figura 52 – Fotografia do equipamento Haze-Garde Plus da BYK-Gardner

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos em três partes relativas à análise estrutural das amostras de mPE, ao processamento dos filmes por extrusão de 3 camadas, e na terceira e última os resultados da caracterização dos filmes. Apesar do objetivo principal desse trabalho ser focado na correlação das características microestruturais do mPEUBD com as propriedades do filme, foram incluídas duas amostras de mPELBD e um PEBD a título de comparação do comportamento nas mesmas propriedades.

5.1 Características microestruturais

5.1.1 Tipo e teor de comonômero

A Figura 53 mostra os espectros de FTIR obtidos para as amostras de mPE, com destaque para a banda em 894 cm^{-1} , confirmando a presença de 1-hexeno em todas as amostras com exceção da mPE-2, que possui 1-octeno (banda em 888 cm^{-1}).

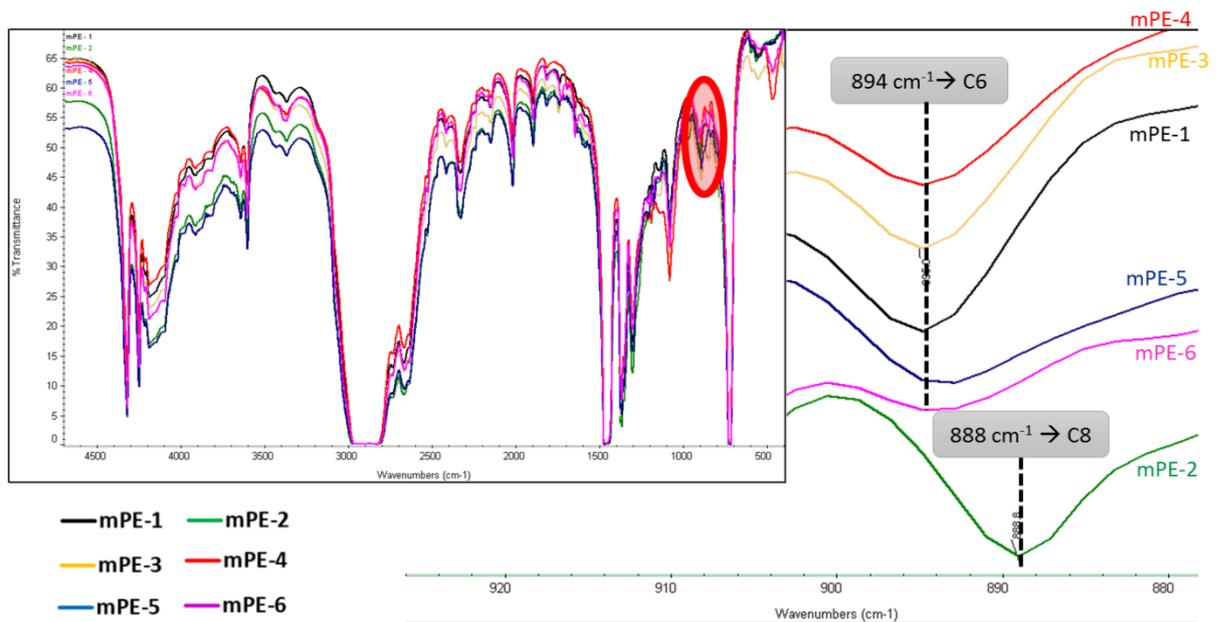


Figura 53 – Espectros de FTIR das amostras de mPE avaliadas (esquerda) e ampliação da região demarcada dos espectros (direita)

Utilizando a metodologia de quantificação mencionada no capítulo 4.2.1.3, foram determinados os teores dos comonômeros identificados em cada amostra e os valores estão na Tabela 5. Para possibilitar a comparação entre as amostras com diferentes comonômeros,

também foram obtidos seus teores em percentual molar. Devido à amostra de PEBD ser um homopolímero [12], esta amostra não foi avaliada quanto ao teor e tipo de comonômero.

Tabela 5 - Teor de comonômeros dos mPE determinado por FTIR

Amostra	Teor de 1-hexeno	Teor de 1-octeno	Teor de comonômero	Densidade (g/cm ³)
	% em massa	% em massa	% em mol	
mPE-1	20,9	-	8,1	0,901
mPE-2	-	17,8	5,1	0,902
mPE-3	17,7	-	6,7	0,906
mPE-4	15,2	-	5,6	0,905
mPE-5	11,1	-	4,0	0,912
mPE-6	8,6	-	3,0	0,917

Em linhas gerais, quanto maior o teor de comonômero no polietileno, menor a sua densidade devido ao menor teor de cristalinidade pela maior dificuldade de cristalização das cadeias poliméricas [4,16]. Dessa forma, foi feita uma correlação entre esses dois parâmetros, como mostra a Figura 54.

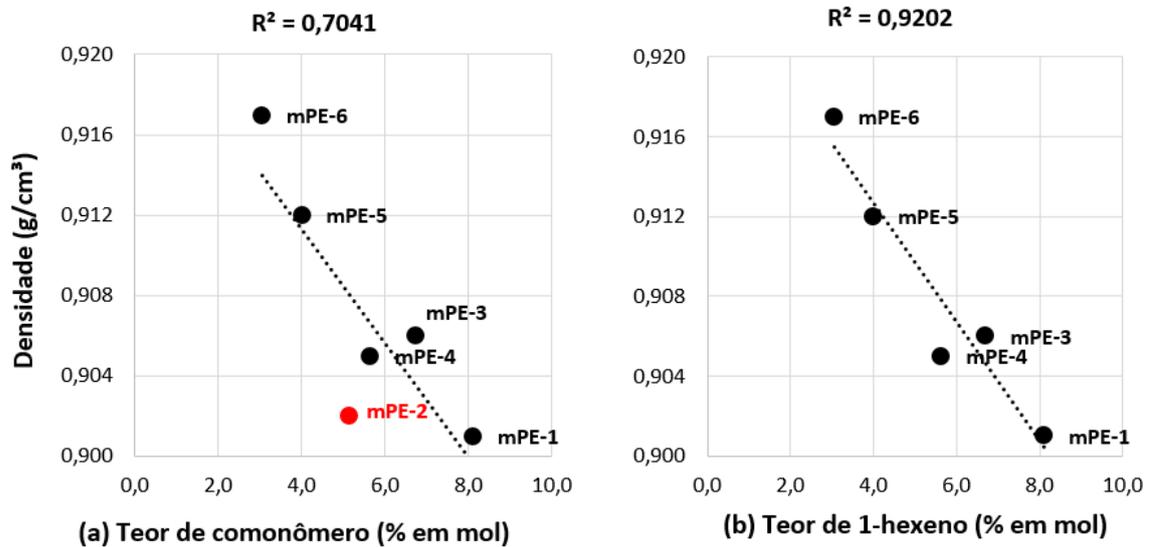


Figura 54 – Gráficos de regressão linear da densidade dos mPEs e o teor (a) comonômeros (1-hexeno ou 1-octeno) e (b) somente amostras com 1-hexeno

Na Figura 54(a), a inclusão de uma amostra com comonômero 1-octeno (mPE-2) entre as demais que possuem comonômero 1-hexeno reduz significativamente o coeficiente de correlação (R^2) em relação à densidade das amostras, possivelmente devido à diferença no

comprimento das ramificações incorporadas na cadeia principal. A Figura 54(b) exclui a amostra mPE-2, mantendo somente as amostras com comonômero 1-hexeno, obtendo-se uma correlação satisfatória entre densidade e teor de comonômero. A presença de outras variáveis, como diferentes sistemas catalíticos e processos de produção também podem exercer influência nessa relação [5], reduzindo R^2 , porém devido à ausência de detalhes sobre essas informações não se pode afirmar se é essa a causa principal.

5.1.2 Distribuição de ramificações de cadeia curta

A distribuição de massa molar, bem como a determinação da distribuição das ramificações de cadeia curta (SCB) em função da massa molar da cadeia principal foram determinadas por GPC acoplado ao detector de infravermelho (GPC-IR), e os resultados são apresentados na Figura 55 (gráfico) e Tabela 6 (valores de massa molar e teor de ramificações).

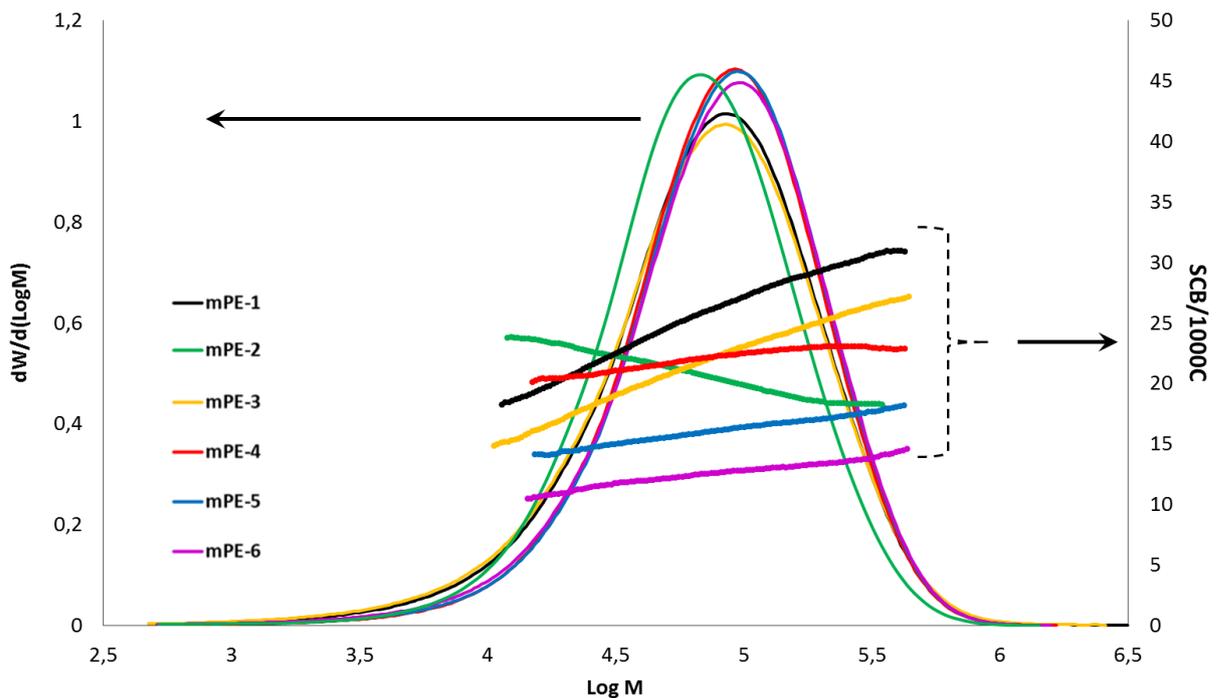


Figura 55 – Sobreposição de curvas de distribuição de massa molar e de ramificações das amostras de mPE

A análise da curva de DMM e os dados de polidispersividade (M_w/M_n) mostram que todos os mPEs possuem distribuição relativamente estreita, característica de polietilenos metalocênicos conforme já discutido na literatura [21-23,58], além de massas molares muito parecidas entre si. Isso confirma que a escolha dessas resinas para determinação das

propriedades do filme foi coerente, já que se pode eliminar a variável da massa molar média nos comparativos.

Tabela 6 – Valores de massa molar e teor de ramificações das amostras de mPE

	mPE-1	mPE-2	mPE-3	mPE-4	mPE-5	mPE-6
Mn (g/mol)	36.200	38.500	33.300	47.300	47.600	43.100
Mw (g/mol)	109.300	91.800	108.700	113.800	115.900	115.600
Mz (g/mol)	232.000	170.700	231.800	203.600	205.600	207.000
Mw / Mn	3,0	2,4	3,3	2,4	2,4	2,7
SCB / 1000C	25,8	21,1	21,9	22,1	16,2	12,5

Entre as amostras analisadas, mPE-4, mPE-5 e mPE-6 apresentaram as menores frações de moléculas de baixa massa molar. Essa característica pode contribuir para a boa performance em propriedades mecânicas dos filmes produzidos com essas resinas, mas por outro lado a ausência dessas moléculas que atuam como lubrificantes durante a extrusão podem dificultar bastante o processamento do material.

Nas curvas de SCB/1000C, que representam o número de ramificações curtas presentes a cada 1000 carbonos das moléculas de cada fração de massa molar, identifica-se diferenças entre os teores e distribuição de SCB nas diferentes amostras analisadas. Essas diferenças estão associadas aos diferentes teores de comonômero de cada mPE, permitindo-se fazer uma correlação entre os valores obtidos pelo detector IR do GPC e o medido anteriormente por FTIR, obtendo-se um coeficiente de correlação R^2 aceitável (Figura 56). Como o detector IR5 não distingue o tamanho da ramificação, é possível relacionar amostras que utilizam 1-hexeno e 1-octeno como comonômero em sua composição sem prejudicar a correlação como ocorreu na Figura 54 (a).

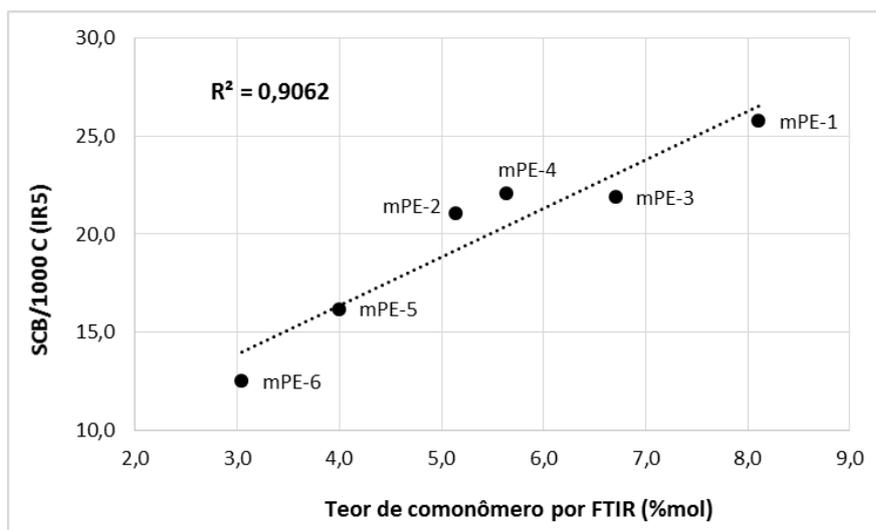


Figura 56 – Gráfico de regressão linear dos valores de SCB/1000 C determinado pelo GPC-IR5 e teor de comonômero por FTIR.

Conforme mencionado anteriormente, os catalisadores metallocênicos proporcionam uma incorporação uniforme de SCB ao longo da cadeia do polietileno, apresentando uma curva de SCB/1000C com reduzida inclinação [9, 21-23, 58]. Observando essa característica na Figura 55, nota-se que as amostras mPE-4, mPE-5 e mPE-6 apresentam teores similares de SCB/1000C em toda as frações de massas molares do polímero. Já as amostras mPE-1 e mPE-3 apresentam maior teor de SCB nas frações de alta massa molar, o que pode influenciar positivamente as propriedades mecânicas dos filmes produzidos com essas resinas porque permite a combinação de boas propriedades mecânicas, oferecida pelas moléculas de maior massa molar, e de menor temperatura de selagem, refletida pela menor cristalinidade dos copolímeros com alto teor de α -olefinas. Dessa forma, pelo perfil das curvas de distribuição de SCB/1000C em função da massa molar, pode-se dizer que os conjuntos de amostras a seguir podem ter sido produzidas com sistemas catalíticos de natureza similar em termos de estereoespecificidade, já que as curvas apresentam inclinações equivalentes entre si, apenas diferenciando-se no teor de ramificações, o que é coerente com a densidade e teor de comonômeros previamente obtidos para essas amostras.

- mPE-1 e mPE-3;
- mPE-4, mPE-5 e mPE-6

A amostra mPE-2 apresenta um perfil de distribuição de SCB diferente das demais, possuindo maior número de ramificações nas moléculas de menor massa molar. Essa característica pode ser devido a uma particularidade do sistema catalítico ou do processo de

produção, porém devido à indisponibilidade dessas informações pela fonte da amostra não foi possível fazer a correlação.

5.1.3 Distribuição de composição química

Para complementar as informações sobre a estrutura molecular obtidas por GPC-IR5, as amostras de PE metalocênicos foram fracionadas de acordo com a composição química das moléculas. A técnica utilizada nessa análise foi a-TREF, cujos resultados de percentual mássico eluído por faixa de temperatura são apresentados na Figura 57. Conforme descrito anteriormente, as moléculas que eluem em temperaturas maiores são as que possuem maior temperatura de fusão, portanto são mais lineares do que as que eluem em temperaturas menores, que por sua vez possuem maior teor de ramificações na molécula [41-43].

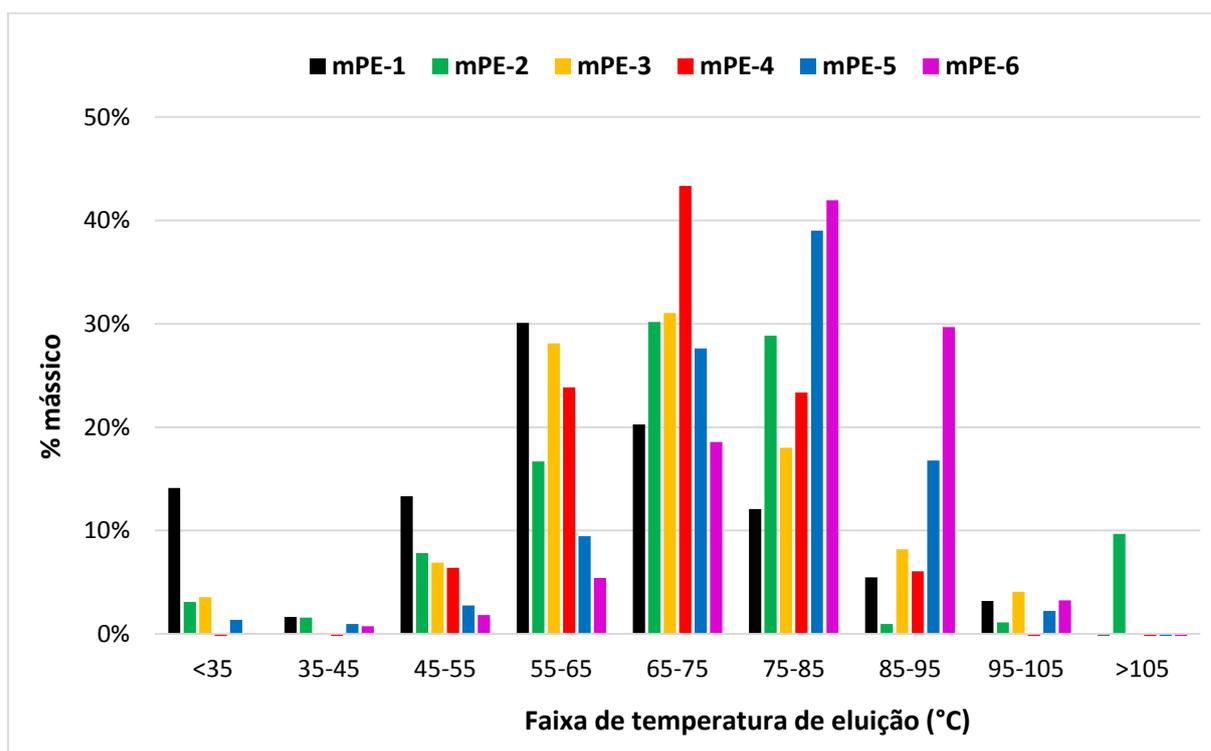


Figura 57 – Percentual mássico de frações das amostras de mPE em função da faixa de temperatura de eluição da análise de a-TREF

Conforme apresentado no capítulo 3.3, as moléculas que permanecem em solução em temperaturas menores do que 35°C compõem a fração amorfa do material. No caso das amostras analisadas, provavelmente trata-se de moléculas de baixa massa molar e altamente ramificadas, já que o fator que mais influencia a cristalização em copolímeros de etileno/ α -olefinas é a presença de SCB porque os comonômeros atuam como defeitos na estrutura

cristalina, interrompendo a regularidade das cadeias e dificultando a cristalização das mesmas [70]. Segundo Cheruthazhekatt e colab. [83], o uso de técnicas bidimensionais de fracionamento, como a combinação de Cromatografia Líquida de alta temperatura (HT-HPLC) com GPC acoplados a um FTIR poderia evidenciar a composição da fração amorfa de polímeros porque a separação das moléculas por HT-HPLC é baseada na interação das moléculas com a coluna (fase estacionária), e não tem relação com a cristalização das frações. Devido à indisponibilidade desta técnica nos laboratórios em que este trabalho foi desenvolvido, não foi possível incluí-la na caracterização da distribuição de composição química dos mPE.

A amostra fracionada por a-TREF que apresentou maior teor fração mássica de polímero em solução abaixo de 35°C foi a mPE-1, que apresenta a menor densidade, maior teor de comonômeros e maior quantidade de ramificações de cadeia curta por 1000C. Porém, como também se observa na amostra mPE-3, também há frações de maior cristalinidade na composição dessa amostra (as que eluem em temperaturas mais altas). Essa característica pode influenciar o comportamento do filme durante a selagem, porque ao mesmo tempo em que algumas moléculas são responsáveis por reduzir a temperatura de fusão, outras podem melhorar a resistência mecânica da região da solda [14]. A amostra mPE-6 apresentou um perfil oposto ao das amostras mPE-1 e mPE-3, com pequena fração mássica eluída em baixas temperaturas, e alta concentração nas faixas de temperatura relacionadas a moléculas menos modificadas, coerente com a maior densidade e menor teor de comonômeros neste material. Juntamente com as amostras mPE-4 e mPE-5, foram as que apresentaram distribuição de composição química mais estreita, típico de mPEs.

O perfil de a-TREF da amostra mPE-2 mostra uma fração mássica significativa que elui em temperaturas acima de 105°C, evidenciando a presença de moléculas de elevada cristalinidade devido à ausência (ou baixos teores) de comonômeros incorporados. Associando-se essa característica com o perfil de distribuição de ramificações curtas por GPC-IR (Figura 55), pode-se inferir que as frações de alta massa molar são as menos modificadas e serão responsáveis por aumentar a rigidez do produto final, mas também pode influenciar a temperatura de fusão. Tais propriedades foram determinadas e serão apresentadas a seguir.

Outro fator discutido na literatura é a influência do tamanho da cadeia do comonômero α -olefínico utilizado na copolimerização. Em amostras de polietileno com o mesmo teor de comonômeros diferentes, quanto maior o comprimento da cadeia do comonômero maior o deslocamento da curva de a-TREF para regiões de menor temperatura, basicamente devido à

maior eficácia em reduzir a simetria ou regularidade da macromolécula, aliado à menor probabilidade das SCB serem incorporadas aos cristalitos [61, 62, 70, 71, 81]. Esta afirmação poderia ser validada ao se comparar as amostras mPE-2 e mPE-4, que possuem teores similares de comonômeros diferentes, porém essas amostras foram obtidas com diferentes sistemas catalíticos e processos, podendo haver outros fatores que exercem influência na microestrutura do material. Portanto no presente trabalho a influência do tamanho da cadeia do comonômero no perfil de cristalização do material não pode ser avaliada.

5.1.4 Avaliação das propriedades térmicas

As amostras foram analisadas por DSC (Figura 58) e as informações obtidas nos termogramas são apresentadas na Tabela 7: Temperatura de Cristalização (Tc), Temperatura de Fusão (Tm) e Grau de Cristalinidade das amostras.

Tabela 7 - Tc, Tm e grau de Cristalinidade em função do teor de comonômeros dos mPE

Amostra	Teor de comonômero	Tc	Tm	Cristalinidade
	% em mol	°C	°C	%
mPE-1	8,1	49,7	85,1	29
		72,3	113,5	
		98,1	119,3	
mPE-2	5,1	51,3	87,5	31
		82,2	99,9	
mPE-3	6,7	52,0	90,8	33
		76,6	114,4	
		99,0	119,8	
mPE-4	5,6	53,6	92,4	32
		79,8	107,8	
		93,2		
mPE-5	4,0	59,9	101,3	39
		89,3	114,0	
		100,4		
mPE-6	3,0	64,0	106,7	46
		94,1	117,6	
		104,5		
PEBD	-	59,5 96,8	110,8	43

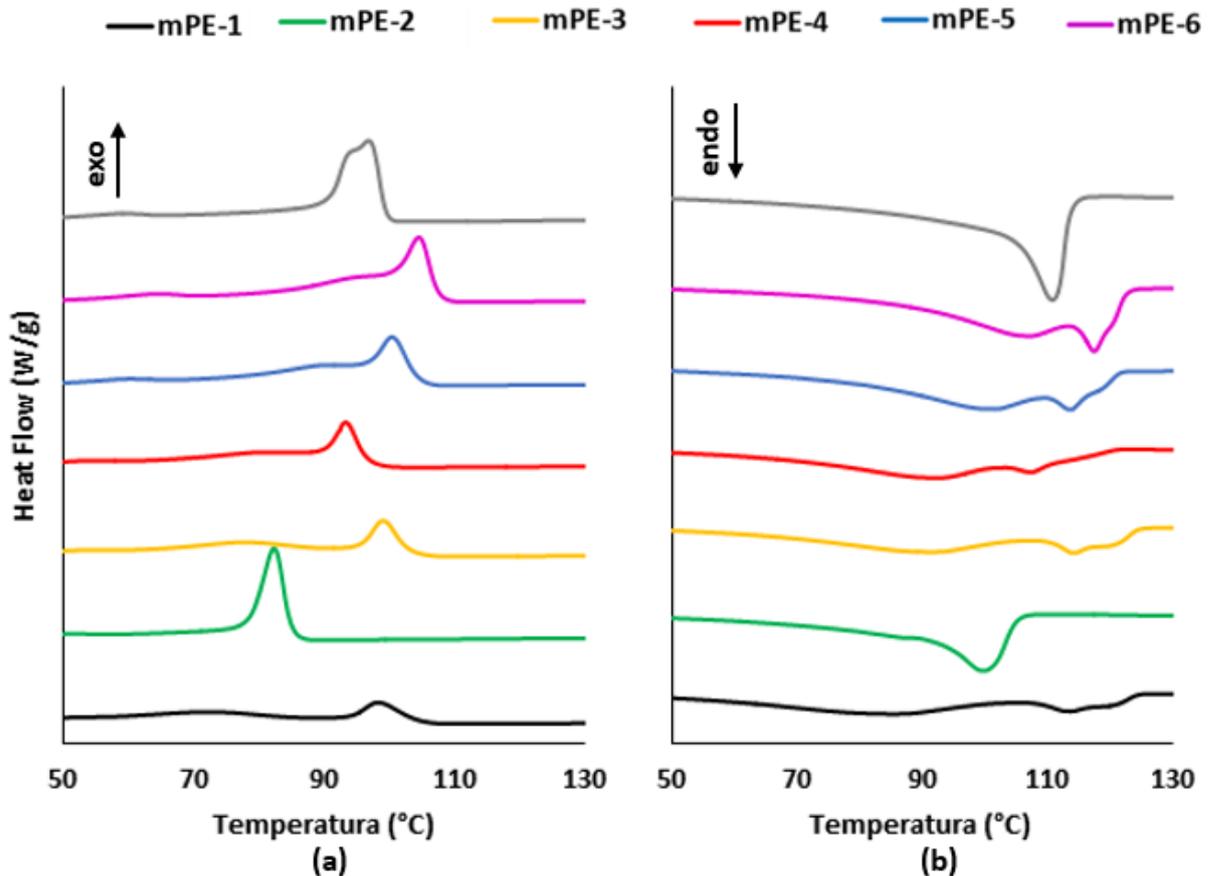


Figura 58 – Termogramas obtidos durante a (a) Cristalização (resfriamento) e (b) Fusão (segundo aquecimento) das amostras

Conforme discutido anteriormente, a presença do comonômero tem grande influência no processo de cristalização das cadeias poliméricas, ou seja, as ramificações provocam um atraso na solidificação das macromoléculas a partir do estado fundido e a temperatura de cristalização é deslocada para valores menores [4, 9, 16]. A fusão de copolímeros de etileno/ α -olefinas geralmente ocorre dentro de uma faixa larga de temperatura. Isto se deve à presença de sequências cristalinas de tamanhos diferentes, que fundem em temperaturas diferentes: quanto maior a sequência cristalina, maior a temperatura de fusão. Diversas publicações sobre propriedades térmicas de polietilenos metalocênicos mostram termogramas de DSC com múltiplas temperaturas de fusão, que são reflexo das múltiplas médias de espessuras lamelares obtidas através desse sistema catalítico [4, 5, 16, 58, 72, 73]. Em geral, o pico de fusão mais elevado corresponde à fração de lamela mais espessa que é formada pela sequência linear mais longa ininterrupta. Progressivamente, sequências mais curtas cristalarão em lamelas menos espessas que fundem em temperaturas mais baixas. É possível correlacionar o comportamento avaliado por DSC com o observado por a-TREF, em que todas

as amostras de mPEs apresentam frações que são eluídas ao longo de uma larga faixa de temperatura. Apesar das técnicas de a-TREF e DSC relacionarem o mesmo comportamento que ocorre nos polímeros semicristalinos sob temperatura, que é a fusão dos cristalitos, não se deve comparar os valores das temperaturas de fusão por DSC com a de eluição por a-TREF porque os métodos em que essas temperaturas são determinadas são muito diferentes entre si.

Para as amostras mPE-4, mPE-5 e mPE-6 quanto maior o teor de comonômero, menores as temperaturas de fusão (T_m), menor a cristalinidade e mais deslocada para regiões de menor temperatura está a faixa de cristalização. Essas três amostras também apresentaram perfil parecido de DMM e DCQ, podendo se tratar de produtos obtidos com sistemas catalíticos e processos semelhantes. As amostras mPE-1 e mPE-3 apresentaram picos de fusão em uma larga faixa de temperatura, e o início da cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas do que as demais amostras com teores similares de comonômeros. Esse fato está coerente com o que foi observado no a-TREF e pode trazer benefícios durante a selagem dos filmes, porque as frações que se fundem em temperaturas baixas podem reduzir a temperatura de selagem e as frações que se cristalizam em alta temperatura podem proporcionar elevada resistência mecânica da região da solda do filme enquanto ela ainda está quente, permitindo acelerar o processo de empacotamento automático de produtos. Embora a mPE-2 apresente duas temperaturas de fusão e duas de cristalização mais pronunciadas, as faixas de temperatura onde essas transições ocorrem são mais estreitas do que as demais amostras analisadas, indicando maior homogeneidade de tamanhos de cristais. Essa característica também ficou evidente na distribuição de composição química dessa amostra, e isso pode ser relacionado com a estereoespecificidade do catalisador, que permite uma incorporação de comonômeros menos homogênea do que dos outros mPEs.

5.1.5 Avaliação das propriedades reológicas

As características estruturais do polietileno como comprimento das ramificações, distribuição de composição química e a massa molar e sua distribuição têm influência significativa nas propriedades de fluxo do polímero [9,71]. Para avaliar as propriedades reológicas das resinas e posteriormente correlacionar com o comportamento das mesmas durante a extrusão, foram realizadas análises de reometria rotacional as curvas do perfil da

viscosidade complexa em função da frequência angular das amostras avaliadas são apresentadas na Figura 59.

As curvas reológicas mostram diferentes comportamentos entre as resinas estudadas. A amostra PEBD apresenta um perfil típico de resinas com larga distribuição de massa molar e com alto teor de LCB, com resposta bastante sensível ao aumento da taxa de cisalhamento [8, 9, 74]. A viscosidade inicial dessa amostra é mais baixa do que as amostras de mPE porque a massa molar é menor, o que pode ser conferido através dos valores de índice de fluidez apresentados na Tabela 2.

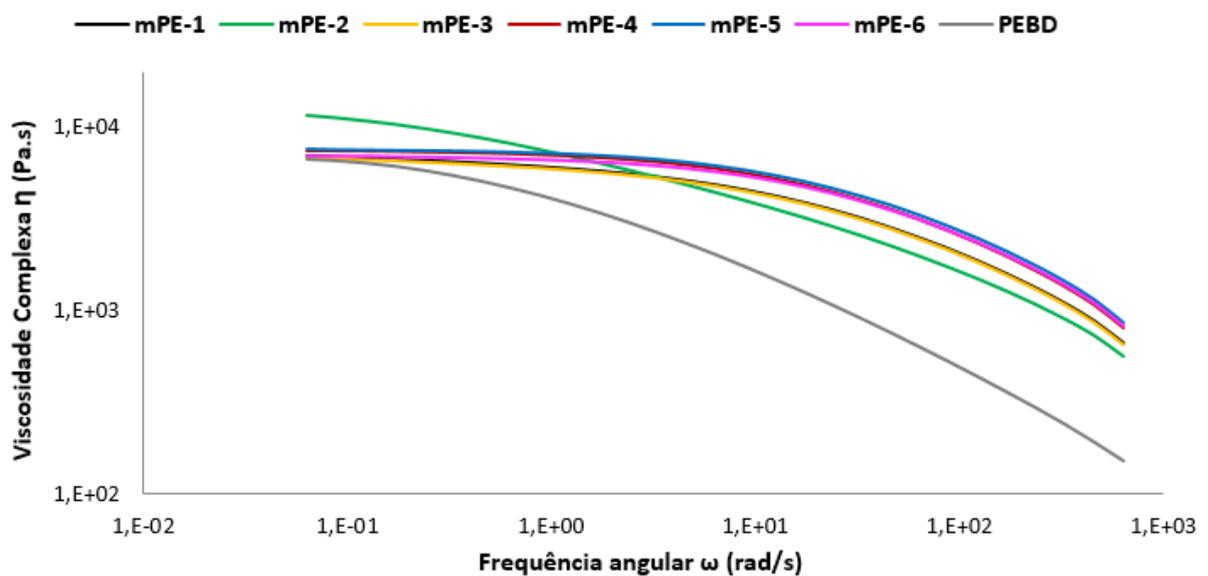


Figura 59 – Curvas de viscosidade complexa das amostras avaliadas *versus* frequência angular obtidas por reometria rotacional.

Dentre as amostras de PE metalocênicas, a mPE-2 apresenta o perfil que mais se destaca, com alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e grande inclinação da curva. De maneira similar ao PEBD, esse perfil pode ser associado à presença de LCB, o que certamente favorece a processabilidade desse material durante a extrusão [82]. Comportamentos opostos durante o processamento devem apresentar as amostras mPE-4, mPE-5 e mPE-6, devido à baixa sensibilidade desses materiais com o aumento da taxa de cisalhamento devido à combinação de DMM estreita com alta linearidade das cadeias (ausência de ramificações longas). Nesses casos é comum produzir blendas com polietilenos de baixa densidade para melhorar a processabilidade e ainda assim manter as excelentes propriedades mecânicas e de selagem do filme obtido com resinas metalocênicas. As amostras mPE-1 e mPE-3 apresentam comportamento intermediário, e dessa forma pode-se concluir

que, comparativamente, elas devem apresentar mais LCB do que mPE-4, mPE-5 e mPE-6, proporcionando uma melhor processabilidade durante a extrusão. Também é possível confirmar que as análises reológicas utilizadas são praticamente insensíveis aos diferentes teores de comonômeros presente nas amostras mPE-1 e mPE-3, conforme já publicado por Stadler e colab. [24], consolidando a análise de reometria rotacional uma ferramenta relevante para estudos de ramificações longas. A formação de LCB em resinas metalocênicas pode ser obtida com sistemas catalíticos e processos de polimerização que permitam a reinserção de moléculas com terminações vinil na cadeia principal [8, 11, 75], conforme detalhado no capítulo 3.2.

Uma medida da elasticidade dos polímeros no estado fundido (λ) foi obtida através da equação 12, que é a razão entre o módulo de armazenamento (G') e o produto entre o módulo de perda (G'') e a frequência angular (ω), que é nomeado nos estudos de Sadeghi e Ajji [9] como tempo elástico característico, que possui relação com o tempo de relaxação das moléculas. Esses valores foram obtidos através do mesmo ensaio de reometria rotacional mencionado anteriormente e os resultados são apresentados na Figura 60.

$$\lambda = \frac{G'}{G'' \times \omega} \quad (12)$$

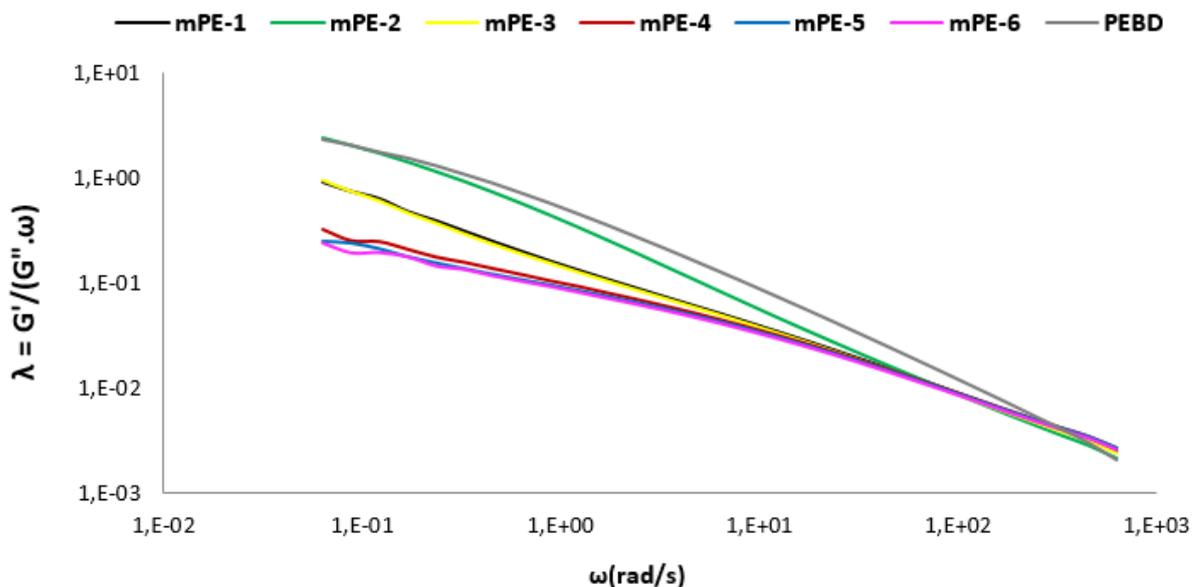


Figura 60 – Curvas de tempo elástico característico das amostras avaliadas *versus* frequência angular

Em linhas gerais, na região do gráfico obtida em baixas frequências a resposta elástica do material fundido é mais evidente devido à maior densidade de entrelaçamentos presente nessa faixa de cisalhamento do ensaio, por isso a curva é mostrada somente até a frequência angular de 10 rad/s. É possível observar que a amostra PEBD apresenta a maior elasticidade em relação às demais porque possui uma estrutura complexa de ramificações de cadeias longas que influencia fortemente seu comportamento reológico [3, 8, 11, 27]. Nesse tipo de polietileno, os entrelaçamentos atuam como “*cross-links*” temporários, dificultando o deslizamento de cadeias e favorecendo o retorno à configuração do tipo “*random coil*”, que é mais estável termodinamicamente [8]. Por outro lado, na Figura 60 é possível observar que as amostras mPE-4, mPE-5 e mPE-6 possuem menor elasticidade devido à DMM mais estreita e estrutura molecular mais linear.

5.2 Análise do processo de coextrusão dos filmes

Os filmes foram obtidos por coextrusão para refletir com mais fidelidade o uso de mPEUBD no mercado. Como se trata de um material mais caro do que PELBD, uma maneira de otimizar o custo da embalagem é utilizar o mPEUBD somente na camada de selagem do filme. Considerando que a única diferença entre os filmes coextrudados produzidos neste trabalho é o tipo e teor de um dos componentes da camada A, conforme apresentado na Tabela 4, para facilitar a discussão das propriedades determinadas nos filmes foi feito um cálculo aproximado da densidade da blenda da camada A a partir da equação 12. É importante deixar claro que esses valores são teóricos, ou seja, não foram realizadas medições de densidade nas blendas utilizadas na camada A dos filmes.

$$d_{BA} = (x_1 \times d_1) \times (x_2 \times d_2) \quad (12)$$

em que d_{BA} é a densidade teórica da blenda utilizada na camada A do filme, x_n é a fração de cada componente da blenda e d_n é a densidade desse componente.

Dessa forma, as densidades foram calculadas para as blendas da camada A de cada filme apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Densidade das blendas da camada A dos filmes

	x_1	d_1 (g/cm ³)	x_2	d_2 (g/cm ³)	d_{BA} (g/cm ³)
Filme A (30% mPE-1)	0,7	0,917	0,3	0,901	0,912
Filme B (100% mPE-1)	-	-	1,0	0,901	0,901
Filme C (30% mPE-2)	0,7	0,917	0,3	0,902	0,913
Filme D (30% mPE-3)	0,7	0,917	0,3	0,906	0,914
Filme E (100% mPE-3)	-	-	1,0	0,906	0,906
Filme F (30% mPE-4)	0,7	0,917	0,3	0,905	0,913
Filme G (30% mPE-5)	0,7	0,917	0,3	0,912	0,916
Filme H (100% mPE-6)	1,0	0,917	-	-	0,917
Filme I (30% PEBD)	0,7	0,917	0,3	0,923	0,919

Devido à maior disponibilidade da amostra mPE-6, foi planejado realizar a partida da coextrusora com a formulação do Filme H, que utiliza 100% dessa resina na camada de selagem até ser atingida a estabilidade do processo, e em seguida iniciar a transição para as demais formulações. Porém, após diversas tentativas de partida, em todas as vezes o motor da extrusora A atingia a corrente máxima que ocasionava o desarme do mesmo, interrompendo a partida da coextrusora. Nesse momento foi feita a correlação do comportamento da extrusora com a característica do material avaliado previamente (Figura 55 e Figura 59) e concluiu-se que a DMM estreita, que possui baixo teor moléculas de baixa massa molar para atuar como lubrificante, associada à alta linearidade das cadeias que reduz a sensibilidade do polímero fundido ao aumento da taxa de cisalhamento [8, 9, 11, 58] requeriam uma energia muito alta da extrusora para transportar o material até a matriz, atingindo a corrente máxima permitida e, conseqüentemente, desarmando o motor. Para solucionar esse problema, foi alterada a ordem de produção dos filmes, iniciando com a formulação do Filme I, com 30% de PEBD, e deixando a produção do Filme H por último, realizando as transições de formulação sem parada das extrusora. Com a adição de 30% de PEBD à amostra de mPE-6, a corrente do motor da extrusora A foi reduzida a um patamar normal de operação e o processamento dessa formulação ocorreu sem dificuldades.

Durante a coextrusão dos filmes foi possível comparar alguns parâmetros de performance da extrusora A, onde foram processados as resinas estudadas no presente trabalho, e os valores médios são apresentados Figura 61.

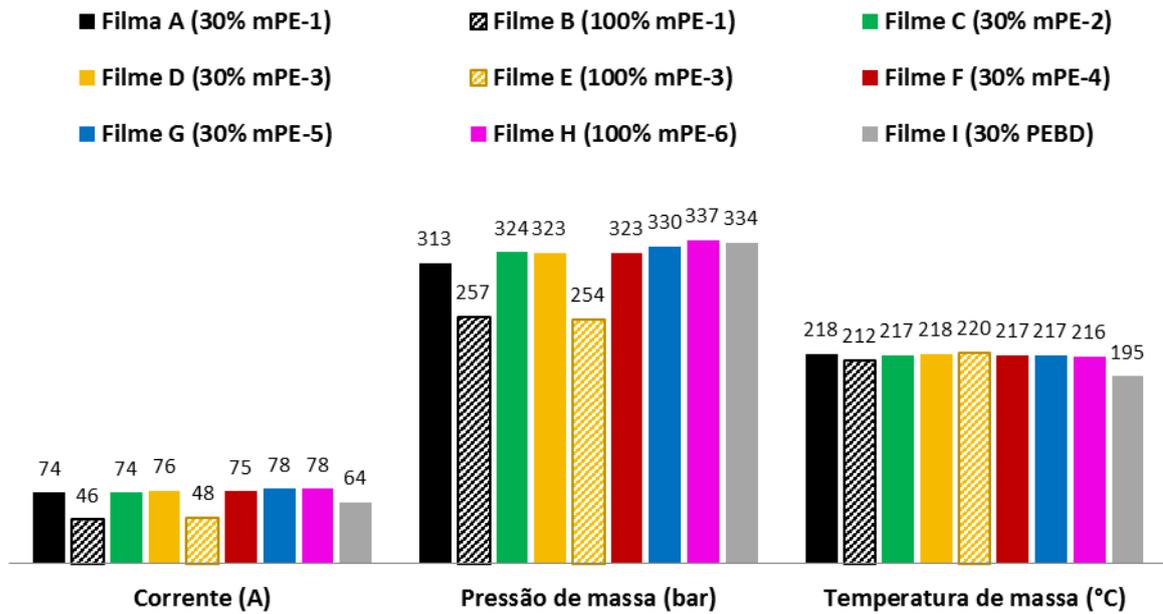


Figura 61 – Valores médios de corrente elétrica, pressão e temperatura de massa na extrusora A de acordo com a composição da camada de selagem

A análise da Figura 61 mostra que a inclusão de 30% de PEBD na composição da camada de selagem do filme permite um menor consumo energia na extrusora, o que está diretamente relacionado ao comportamento observado durante o ensaio de reometria rotacional (Figura 59), em que a viscosidade do PEBD no estado fundido é consistentemente menor do que todas as demais amostras de mPE analisadas, tanto pela menor massa molar do PEBD quanto pela presença de LCB nesse material.

Em linhas gerais, o processamento de amostras com 30% de PEUBD metalocênicos em sua composição apresentaram comportamento semelhante entre si. A Figura 62 mostra as fotos dos balões durante a produção de cada filme. Não são observadas diferenças significativas no formato ou estabilidade do balão, nem mesmo em brilho ou transparência pela análise visual de cada um dos filmes durante a sua produção.

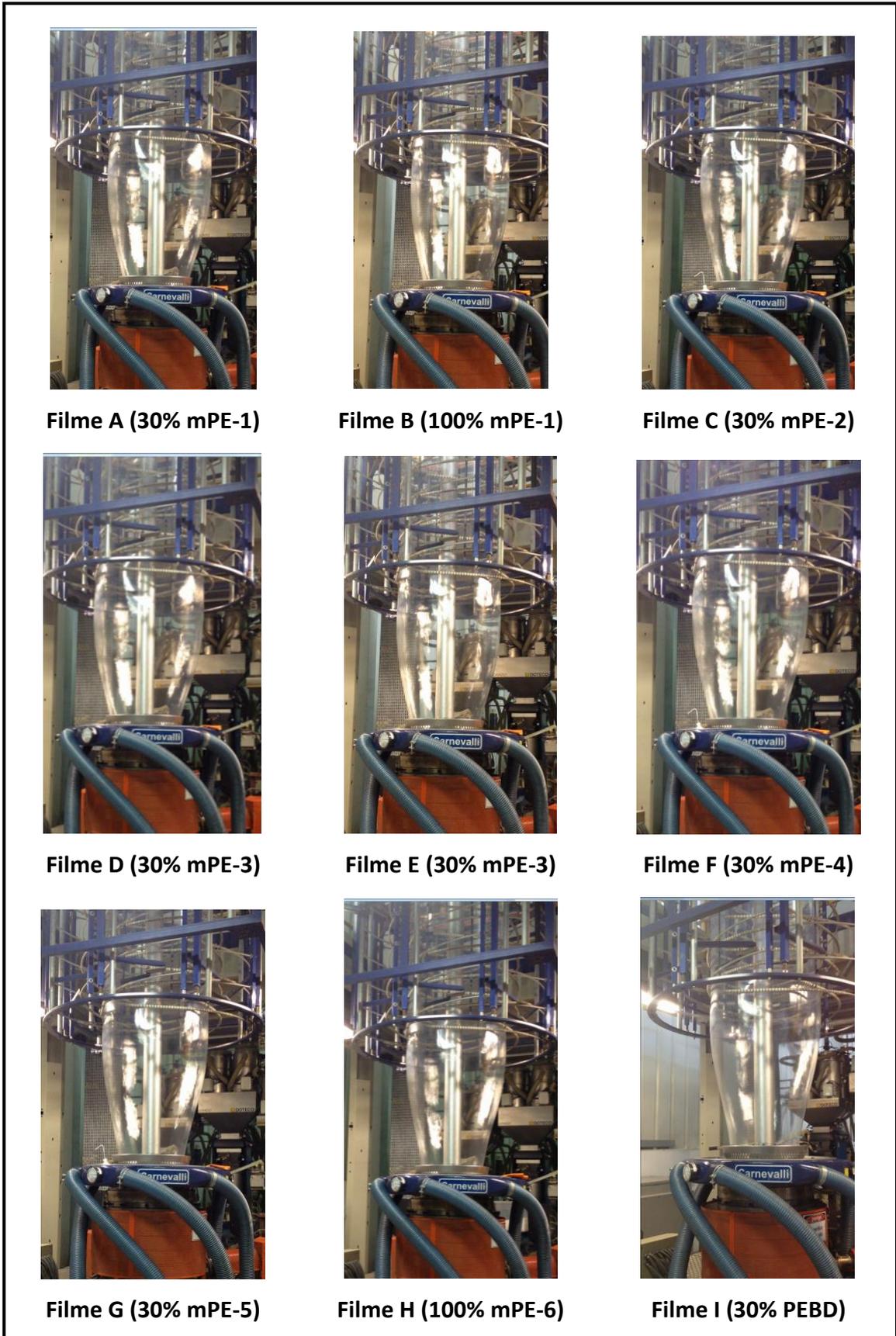


Figura 62 – Fotografias dos filmes durante o processamento por coextrusão

A performance da extrusora A ao processar 100% das resinas mPE-1 e mPE-3 (Filmes B e E) se destaca relação ao processamento de composições com menores teores desses materiais pela expressiva redução do consumo de energia e menor pressão de massa. As amostras mPE-1 e mPE-3 apresentaram evidências de presença de LCB em sua composição quando se determinou o tempo elástico característico através do ensaio de reometria rotacional (Figura 60), o que se pode relacionar a uma boa performance durante a extrusão principalmente quando usado o material puro, sem a influência do segundo componente da blenda. Por outro lado, a ausência de LCB nas amostras mPE-5 e mPE-6 influenciou o desempenho da extrusora A durante a produção dos Filmes G e H, fazendo com que o consumo de energia fosse maior.

5.3 Propriedades dos filmes

A seguir serão apresentadas e discutidas as propriedades de selagem, propriedades mecânicas e ópticas dos filmes coextrudados.

5.3.1 Avaliação do comportamento dos filmes durante a selagem

As propriedades de selagem podem ser avaliadas por dois métodos distintos: Selagem a quente (“*Hot Tack*”) e Selagem a frio. Os resultados dessas análises realizadas nos filmes A a I são apresentadas na Figura 63, que mostram as curvas de temperatura *versus* força de selagem, em que o símbolo “ Δ ” indica a temperatura em que ocorreu a solda dos filmes. Quando esse símbolo aparece com um contorno de outra cor é para indicar a primeira temperatura em que houve a solda do filme, e os dados de temperatura e força de selagem nesse ponto são mostrados na Tabela 9.

O comportamento da amostra no ensaio a quente, em que a região da solda é tracionada imediatamente após a sua formação, pode ser associado à resistência que o filme apresentará em aplicações de empacotamento automático, em que a o preenchimento da embalagem é praticamente simultâneo à formação da região da solda e, portanto, deve ser resistente o suficiente para não romper, mesmo em temperaturas elevadas. A análise de selagem a frio, em que a região da solda é resfriada antes de ser tracionada, pode ser correlacionada ao comportamento da embalagem em temperatura ambiente, como por exemplo durante o manuseio, transporte e armazenamento. Como a propriedade de selagem

a frio é obtida após o resfriamento e recristalização do material, a força de selagem é maior do que no ensaio cujo corpo-de-prova é tracionado a quente [14,15,54].

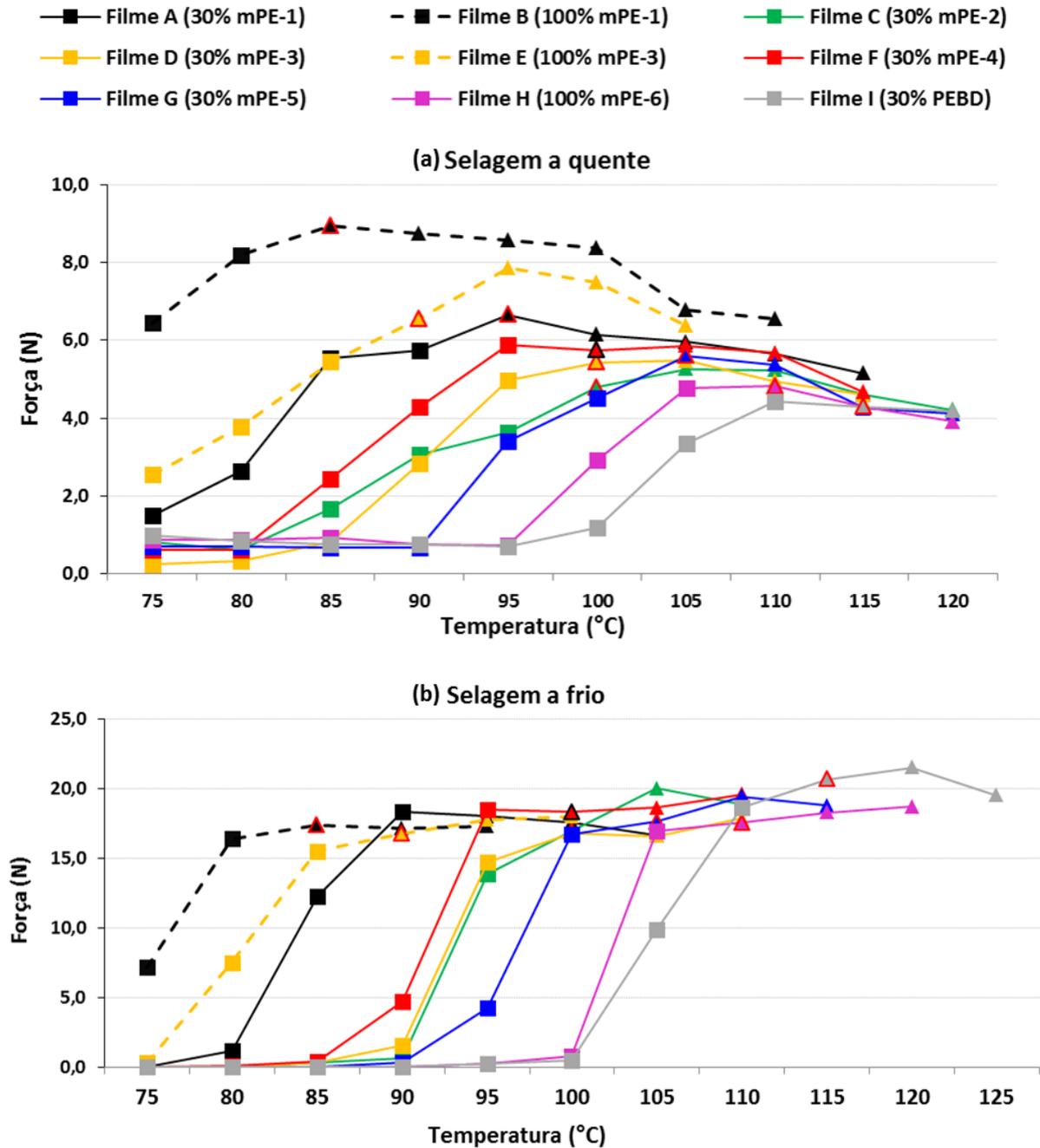


Figura 63 – Curvas de Força versus Temperatura de selagem a (a) quente e a (b) frio dos filmes produzidos (o símbolo Δ indica a temperatura em que ocorreu a solda)

Tabela 9 – Resumo das propriedades de selagem dos filmes

Amostras	Selagem a quente		Selagem a frio	
	Força (N)	Temperatura de Selagem (°C)	Força Máxima (N)	Temperatura de Selagem (°C)
Filme A (30% mPE-1)	6,0	105	18,3	95
Filme B (100% mPE-1)	8,7	90	17,6	85
Filme C (30% mPE-2)	5,2	110	17,2	100
Filme D (30% mPE-3)	5,5	105	17,0	100
Filme E (100% mPE-3)	7,9	95	17,0	90
Filme F (30% mPE-4)	5,9	105	18,9	100
Filme G (30% mPE-5)	5,4	110	17,9	105
Filme H (100% mPE-6)	4,8	110	18,4	110
Filme I (30% PEBD)	4,5	110	21,0	115

A avaliação das informações obtidas pelos ensaios de selagem a quente e a frio evidenciam a influência positiva do teor de SCB nas propriedades de selagem dos filmes. As amostras produzidas com 100% de mPEUBD na camada A (Filmes B e E) apresentaram menor temperatura de selagem associadas a uma maior resistência à tração na região da solda. Esse comportamento pode ser correlacionado às menores temperaturas de fusão e de cristalização das resinas mPE-1 e mPE-3, bem como à larga distribuição de composição química dessas amostras, que geram cristalitos de menor tamanho que conseqüentemente se fundem em temperaturas menores, conforme discutido nos resultados de análise térmica (Figura 58) e de a-TREF (Figura 57). Porém, apesar de apresentar uma performance desejável na indústria de embalagens, o uso de 100% de mPEUBD na camada de selagem é muito raro devido ao alto custo desse tipo de resina, segmentada como uma especialidade do mercado de poliolefinas. Portanto, para fins didáticos foi possível estudar seu efeito, mas as formulações com 30% dessas resinas são mais representativas do mercado atual.

Dessa forma, considerando apenas os filmes com a formulação citada, ainda assim é possível associar a boa performance em selagem com o teor de ramificações curtas distribuídas homogeneamente entre moléculas de diferentes massas molares. O filme como melhor desempenho nessa categoria é o Filme A, que apresentou menor temperatura de selagem nos ensaios a quente e a frio, associada a uma ampla janela de solda, com alta resistência à tração na região da solda ao longo de uma larga faixa de temperatura. A Figura 64 mostra uma foto dos corpos de prova de cada filme após o ensaio de *Hot Tack* na primeira

temperatura em que houve selagem. Pode-se verificar que em todos os casos ocorreu o tipo de falha “E” (alongação), conforme descrito anteriormente na Figura 43.

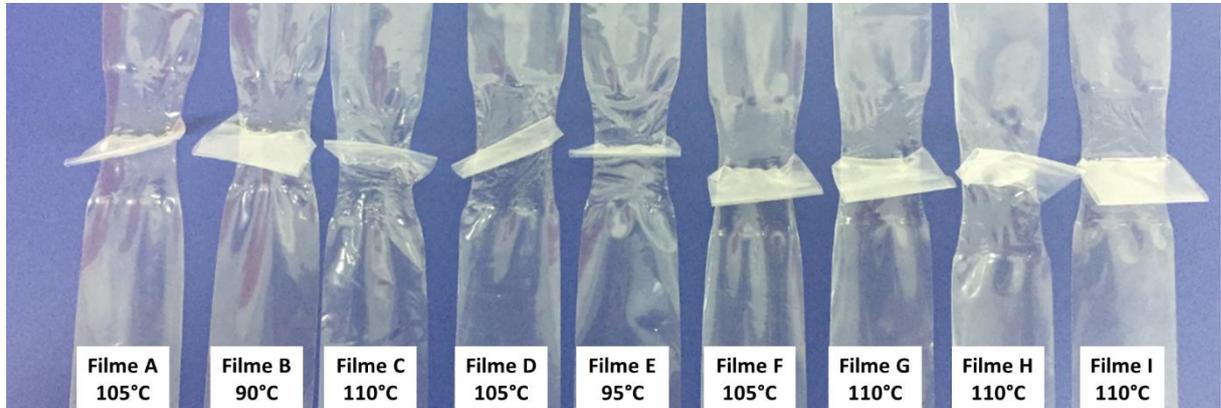


Figura 64 – Fotografia dos corpos de prova avaliados no ensaio de selagem

A influência do tipo do comonômero nas propriedades de selagem não pôde ser claramente avaliada, já que o único copolímero produzido com uma α -olefina diferente (mPE-2 com 1-octeno), demonstrou possuir teor relativamente alto de LCB em sua composição de acordo com os ensaios de reologia anteriormente discutidos. Conforme citado no capítulo 3.2, há evidências de que a presença de LCB reduz a mobilidade das cadeias na etapa de difusão e diminui a capacidade das macromoléculas se cristalizarem, o que torna o processo de selagem menos eficiente [9,15,26]. No caso da amostra mPE-2, a presença de LCB atua como um vetor oposto ao alto teor de comonômero 1-octeno no desempenho de selagem. Além disso, o fato de mPE-2 apresentar frações de sua composição que eluem em temperaturas acima de 115°C, conforme mostrado nos resultados de a-TREF, também pode ser associado à mais alta temperatura de selagem do filme em relação aos filmes que contêm resinas com composição química mais homogênea, como mPE-1 e mPE-3, apesar de também apresentarem evidências de um pequeno teor de LCB.

A presença de alto teor de LCB afeta de maneira muito mais intensa as propriedades de selagem do Filme I, que contém 30% de PEBD na camada A. Essa formulação necessita de temperaturas elevadas para que as moléculas atinjam mobilidade suficiente para se difundirem através da superfície dos filmes e formarem novos entrelaçamentos na região da solda. As amostras com maior teor de LCB são também as que apresentam maior diferença de comportamento nos ensaios de selagem a quente e a frio, justamente porque essas

ramificações precisam de mais tempo para se movimentarem e se reorganizarem em estruturas cristalinas. Por outro lado, quando esse tempo é proporcionado como no ensaio de selagem a frio, a resistência da solda atinge patamares bastante elevados devido à formação de entrelaçamentos de cadeias na região da solda e também da recristalização das mesmas após o resfriamento, conforme mostrado na Figura 26.

5.3.2 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são muito importantes para o desenvolvimento científico e tecnológico porque traduzem um dos principais requisitos que as resinas devem atender para serem adequadas a uma aplicação específica [63]. Os filmes avaliados possuem três camadas e há variação na composição de apenas uma delas, e como as propriedades mecânicas mensuradas refletem as características do filme como um todo, é possível que a diferença na composição da camada de selagem não seja suficiente para provocar alterações significativas no comportamento do filme.

As amostras dos filmes apresentados na Tabela 4 foram submetidas a um ensaio de tração em corpos de prova recortados nas direções de máquina (DM) e transversal (DT), em que foram obtidos os valores de tensão e alongamento no ponto de escoamento e de ruptura partir das curvas de tensão *versus* deformação apresentadas na Figura 65. O módulo de elasticidade (secante a 1% de deformação) também foi obtido e seus valores estão reportados juntamente com os demais na Figura 66.

De todas as propriedades mensuradas, a que apresenta melhor correlação com a densidade da camada de selagem é o módulo de elasticidade secante a 1% de deformação. Essa propriedade é associada à rigidez do material, portanto pode-se dizer que uso de mPEUBD na camada de selagem influencia a rigidez do filme como um todo, e quanto menor a densidade da blenda utilizada, menor o módulo secante 1% e, conseqüentemente, menor a rigidez do filme. Há também uma pequena correlação entre o alongamento no escoamento e a composição da camada de selagem, em que quanto menor a densidade do componente da blenda da camada A, maior o alongamento que o filme atinge até seu ponto de escoamento. Segundo Krishnaswamy et al [76], as propriedades em baixas deformações de um polietileno sob tração dependem somente da cristalinidade do material, sendo que a massa molar ou o tamanho dos esferulitos não exercem influência nesse comportamento. Conforme mencionado anteriormente, as diferenças em números absolutos são pequenas porque a

influência do componente variado na camada de selagem é diluída no comportamento do filme como um todo. As propriedades determinadas na ruptura do filme não seguiram nenhuma tendência clara, necessitando de análises mais aprofundadas sobre as alterações na estrutura cristalina durante o estiramento dos filmes para que se possa relacionar com o comportamento observado. Esses estudos não foram compreendidos no escopo do presente trabalho.

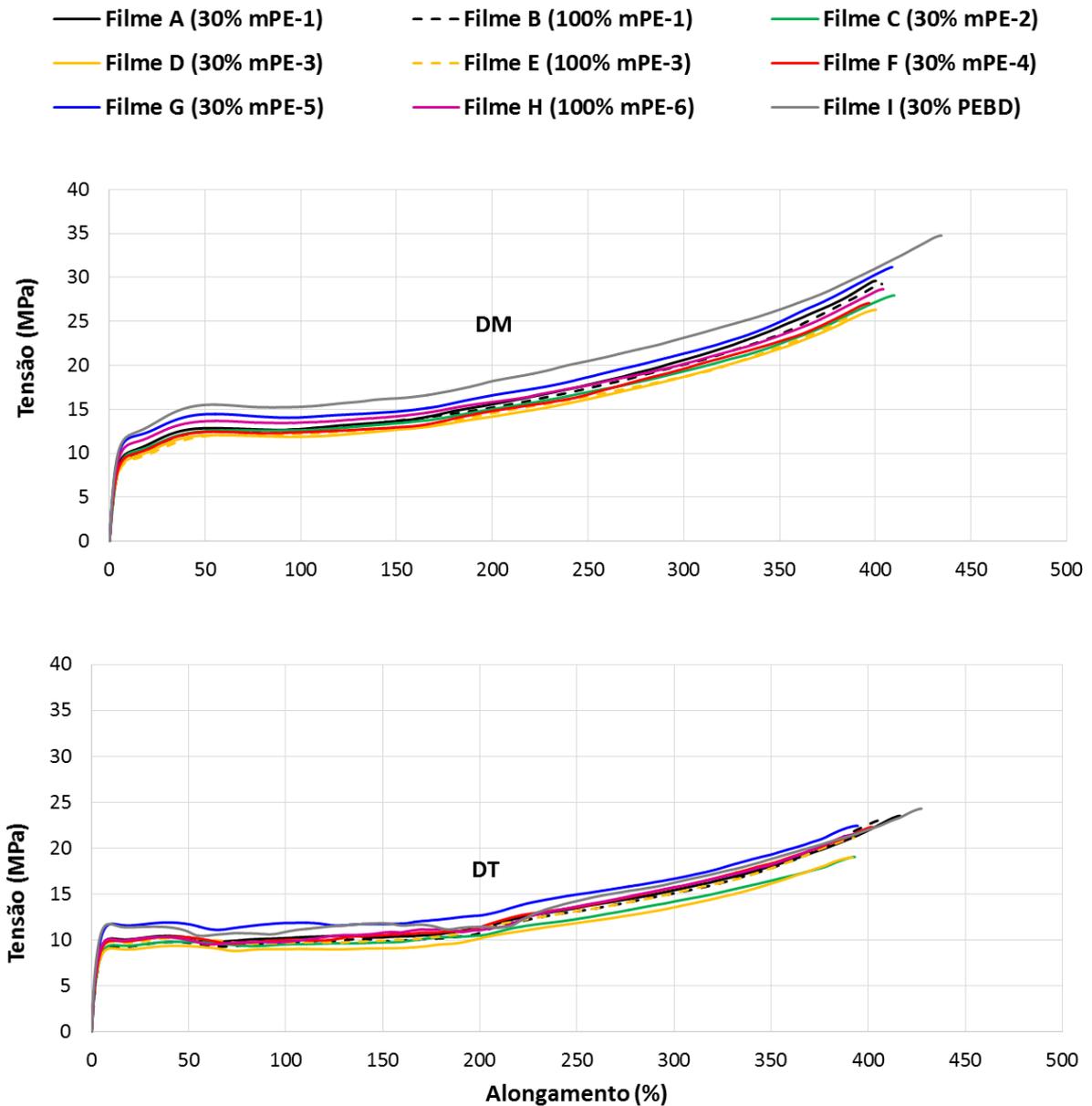


Figura 65 – Curvas de Tensão *versus* Alongamento das amostras de filme sob tração

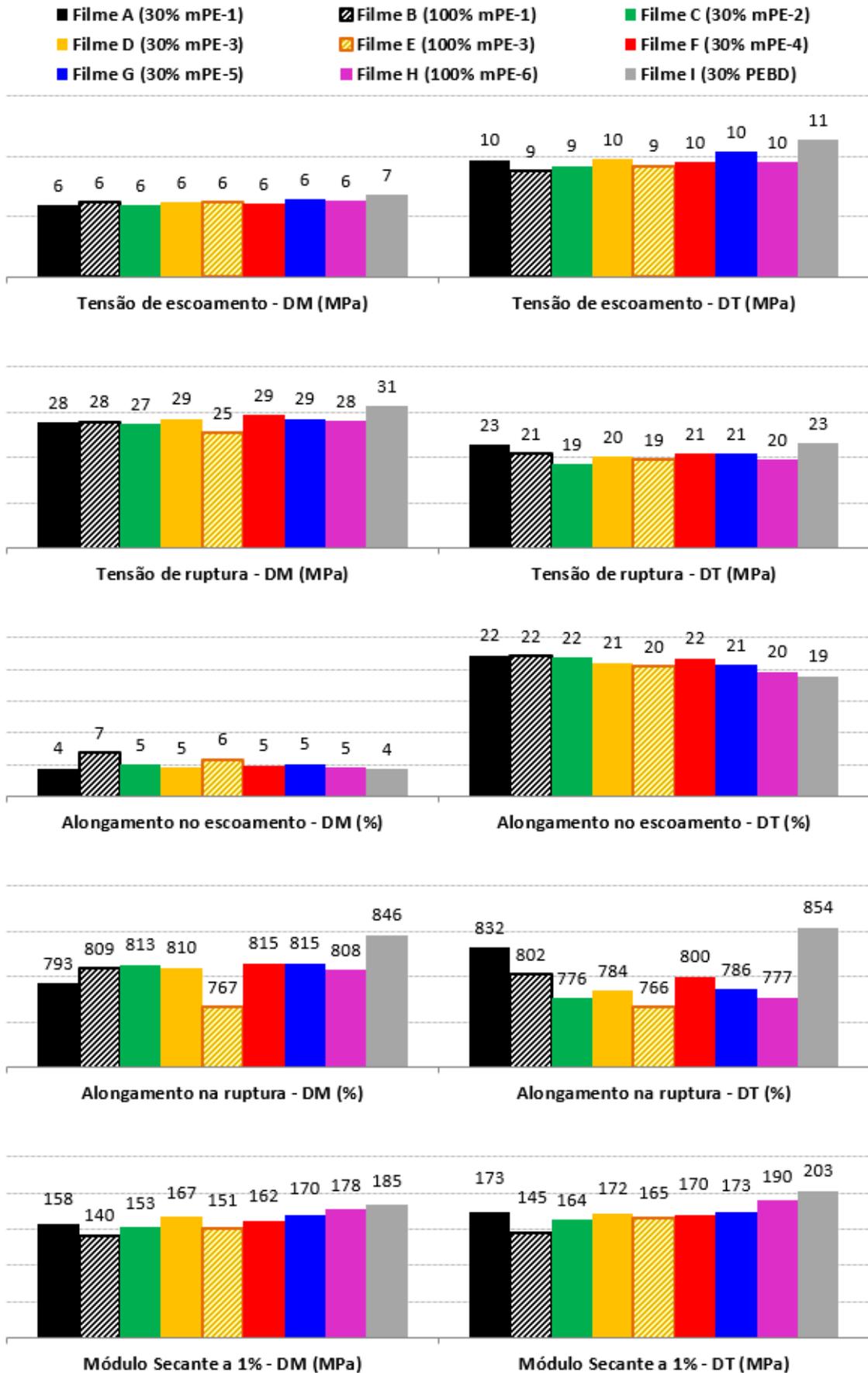


Figura 66 – Valores das propriedades medidas através do ensaio de resistência à tração

A deformação no estado sólido do polietileno e as mudanças em sua morfologia associadas a essa deformação tem sido amplamente estudada nas últimas décadas [61, 77], e normalmente estão associadas à destruição dos cristais de sua morfologia original, seguido de uma reordenação das cadeias para a formação de novos cristalitos [9]. No trabalho publicado em 1994, Lin e Argon [78] classificaram as deformações microestruturais que ocorrem no polietileno durante um ensaio de deformação controlada em dois tipos:

- Deformação na fase amorfa (interlamelar): cisalhamento, separação, rotação (Figura 67);
- Deformação na fase cristalina: deslizamento de planos cristalinos, maclagem, recristalização.

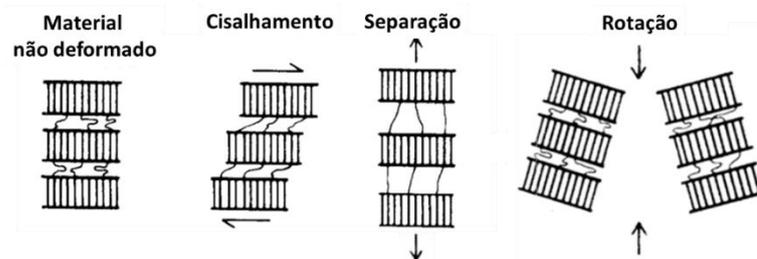


Figura 67 – Desenhos dos tipos de deformação na região amorfa do polietileno
Adaptado de Lin & Argon [78]

No caso de um ensaio de tração, quando aplicada uma tensão em temperatura ambiente (acima da T_g do polietileno), a fase não-cristalina tende a se deformar rapidamente, mesmo com pequenos alongamentos. Porém, devido à sua característica elástica, essa deformação pode ser recuperada se não houver alteração da fase cristalina do material. Portanto, o mecanismo de deformação por separação está relacionado ao número e à densidade de moléculas de amarração (“*tie-molecules*”) que se encontram entre lamelas adjacentes [76, 78]. Voltando ao comportamento observado nos filmes no presente estudo, a correlação observada entre o aumento do alongamento no escoamento com a redução da densidade da blenda da camada de selagem se deve, portanto, à maior densidade de moléculas de amarração geradas pelo maior teor de SCB presente nas amostras de menor densidade, que proporcionam um maior alongamento da região não-cristalina até que ocorra finalmente a deformação plástica do filme.

Uma outra propriedade mecânica avaliada aos filmes foi a resistência ao rasgo Elmendorf, que avalia a propagação do rasgo em amostras de filme previamente entalhadas, envolvendo primeiramente um alongamento do filme e em seguida a propagação do rasgo

propriamente dito. Avaliando a Figura 68 é possível verificar imediatamente a influência da orientação das moléculas nessa propriedade, em que a resistência ao rasgo na DT se mostra muito superior do que na DM. Essa relação foi profundamente estudada por Krishnaswamy e Sukhadia [77], que afirmam que a resistência ao rasgo Elmendorf na DT é diretamente proporcional à taxa de estiramento na DM a que o filme é submetido durante a extrusão, em detrimento à resistência ao rasgo na DM. Dessa forma, principal fator relacionado à anisotropia DT/DM é o arranjo dos cristais formados sob influência de tensões biaxiais durante o processo de extrusão do filme, provenientes da pressão do ar interno (DT) e do estiramento dos rolos de bobinamento (DM).

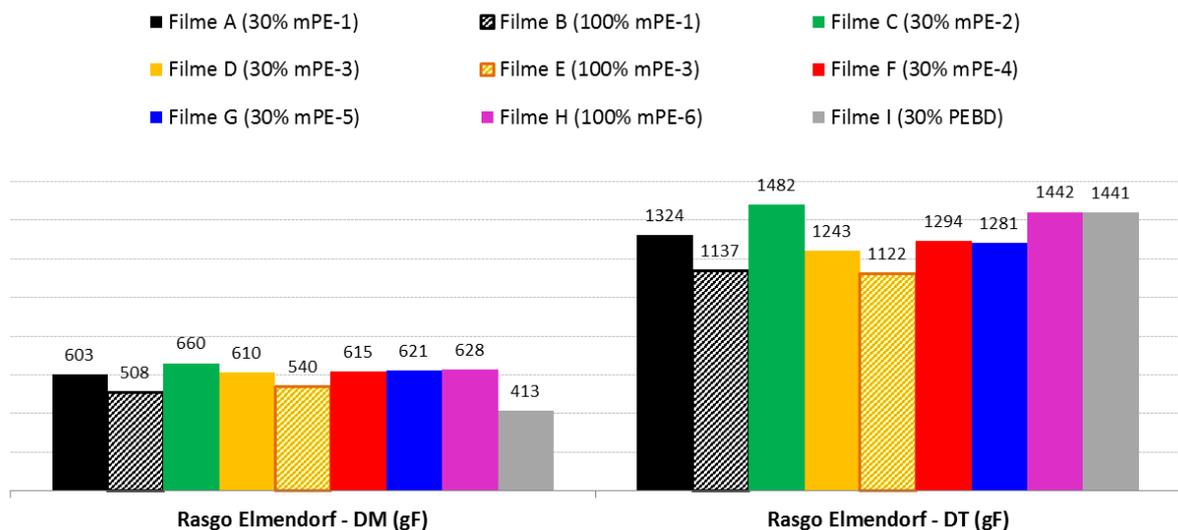


Figura 68 – Valores da resistência ao rasgo Elmendorf dos filmes

A influência da cristalinidade na resistência ao rasgo também é observada na Figura 68. Comparando-se o comportamento dos filmes A a H, que contêm somente polietilenos metalocênicos na camada de selagem, verifica-se que houve redução da resistência ao rasgo na DM e DT com o aumento do teor de comonômeros, que reduzem a cristalinidade e consequentemente a densidade da blenda utilizada na camada de selagem.

O estudo publicado em 2005 por Gupta e colab. [61] mostra outros aspectos que refletem na resistência ao rasgo dos filmes, como a homogeneidade da distribuição de composição química (DCQ) combinada ao efeito do comprimento da cadeia do comonômero. No presente trabalho foi possível verificar que o Filme C, que possui uma blenda de mPE-2 (comonômero 1-octeno) com mPE-6 (DCQ homogênea) apresentou a melhor resistência ao

rasgo entre os demais. Tal comportamento pode ser atribuído à maior densidade de moléculas de amarração presentes na região interlamelar, que exerce influência tanto no alongamento que precede o rasgo, quanto na sua propagação em si. Por outro lado, a heterogeneidade da estrutura molecular do PEBD devido à larga DMM provocada pelo seu processo de produção pode ser a causa da menor resistência ao rasgo na DM do Filme I, que possui maior teor desse material em sua composição.

A habilidade de um material absorver energia sem sofrer ruptura é definida como tenacidade, e quando é a força aplicada repentinamente pode-se obter sua resistência ao impacto [63]. A Figura 69 mostra o resultado do ensaio de resistência ao impacto pela queda de dardo das amostras de filme avaliadas no presente trabalho.

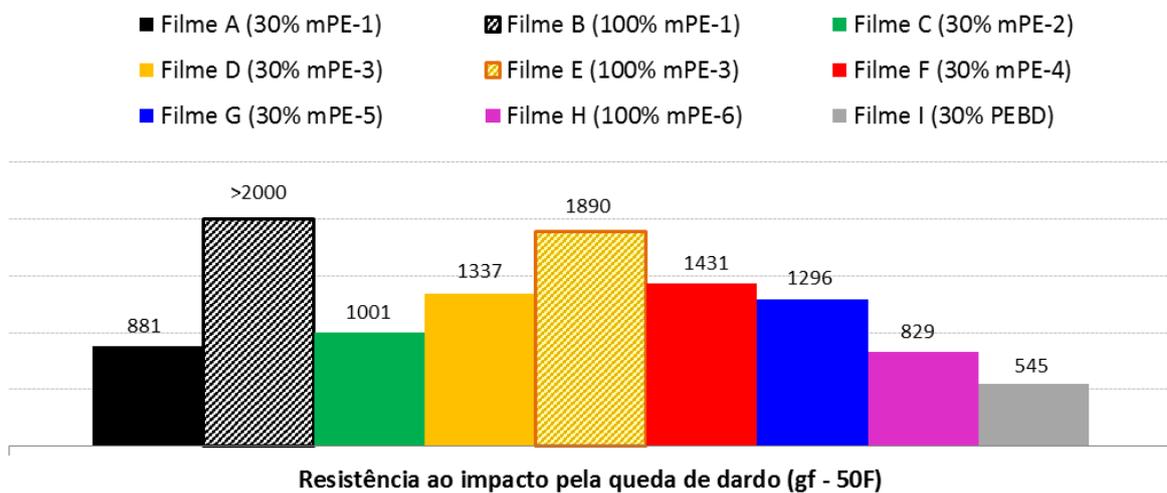


Figura 69 – Valores de resistência ao impacto pela queda de dardo dos filmes

É possível verificar correlação entre a resistência ao impacto e o teor de SCB presente no mPE avaliado na camada de selagem, ou seja, quanto maior o teor de SCB (menor densidade), maior a resistência ao impacto. Conforme discutido anteriormente, esse tipo de ramificação não participa da formação do cristalito, atuando como moléculas de amarração entre lamelas adjacentes [61,62]. Esse conceito não se aplica para o Filme I, já que o maior teor de PEBD em sua composição reduz a densidade de moléculas de amarração, tornando o filme mais susceptível à falha por impacto.

A resistência à perfuração é uma propriedade crítica para filmes destinados a embalagens flexíveis, principalmente de líquidos como leite, sucos, iogurte, etc. O uso de mPE nesse tipo de embalagem tem crescido nos últimos anos [1-3] devido ao equilíbrio entre propriedades mecânicas e de selagem, garantindo a integridade da embalagem. A Figura 70

apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência à perfuração nos filmes, conforme método descrito no capítulo 4. Da mesma forma em que se correlacionou o teor de SCB presente no mPE utilizado na camada de selagem com a resistência ao impacto e ao rasgo, é possível observar a influência dessa característica também na resistência à perfuração. Essa correlação fica ainda mais evidente nos Filmes B e E, cuja composição da camada de selagem contém 100% de um tipo de mPE com alto teor de SCB e DCQ homogênea (mPE-1 e mPE-3). Essas ramificações aumentam densidade de moléculas de amarração na região não-cristalina do material, proporcionando uma maior elasticidade ao filme e, conseqüentemente, uma maior força é necessária para a ruptura do mesmo.

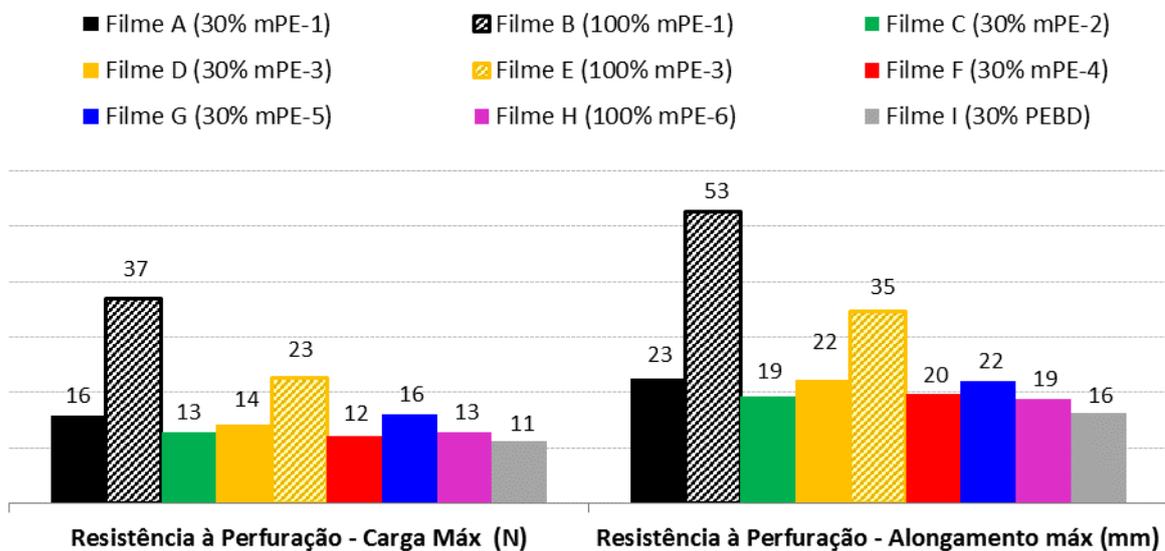


Figura 70 – Valores de carga máxima e alongamento obtidos no ensaio de perfuração dos filmes

5.3.3 Avaliação das propriedades ópticas

A aparência visual de um filme de polietileno é associada à sua interação com a luz, ou seja, a maneira com que a luz é refletida, espalhada, absorvida e transmitida [8]. Dentre essas interações, as medidas mais utilizadas para avaliar as propriedades ópticas do filme são: opacidade, relacionada com o espalhamento da luz, e o brilho, que mede a grandeza da luz refletida na superfície do filme. Os resultados dessas propriedades avaliadas nos filmes são apresentados na Figura 71.

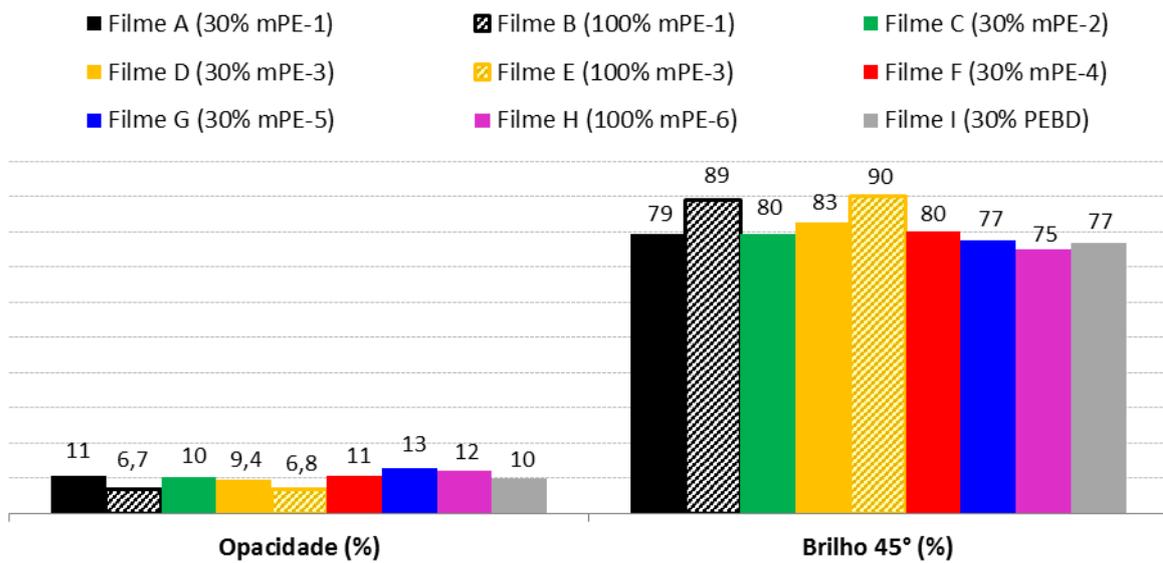


Figura 71 – Valores de opacidade e brilho dos filmes

Segundo Basso et al [79], as propriedades ópticas dos filmes tubulares são resultado da combinação entre a estrutura molecular do polietileno e a morfologia que superfície do filme adquire após a saída da matriz. No caso das amostras acima, é possível verificar que quanto menor a densidade da blenda da camada de selagem menor a opacidade e maior o brilho, como se pode ver claramente nos resultados dos Filmes B e E. Esse fato está atrelado ao desvio que a luz sofre ao incidir sobre os cristalitos, então quanto maior a densidade, maior o número de cristalitos e mais desvio a luz sofrerá, ocasionando maior opacidade no filme [52]. Esses cristalitos também são responsáveis por gerar rugosidade superficial, o que reduz o brilho do filme.

6. CONCLUSÕES

- Os mPEUBDs que apresentaram distribuição de composição química mais homogênea proporcionam a redução da temperatura de selagem e quanto maior o teor de ramificações curtas, que atuam como moléculas de amarração entre cristais adjacentes, maior a resistência mecânica na região da solda.
- A presença de ramificações de cadeia longa no material utilizado na camada de selagem torna mais lenta a difusão das cadeias na interface dos filmes durante a formação da solda e dificulta a cristalização das macromoléculas. Dessa forma, mPEUBD com estrutura molecular mais linear apresenta melhores propriedades de selagem do que mPEUBD com altos teores de LCB, apesar de ambos proporcionarem propriedades mais favoráveis do que o PEBD porque este possui ramificações diferentes do que os mPEs. Por outro lado, a presença de LCB melhora significativamente o processamento do material durante a extrusão, reduzindo a pressão de massa e o consumo de energia da extrusora, além de possibilitar o aumento de produtividade do processamento.
- A maior densidade de moléculas de amarração presentes nos mPEUBDs utilizados na camada de selagem dos filmes exercem influência sobre suas propriedades mecânicas e ópticas. Quanto maior o teor de mPEUBD ou quanto maior o teor de comonômero presente no mPE utilizado nessa camada, há aumento das seguintes propriedades do filme: resistência ao impacto pela queda de dardo, resistência à perfuração e alongamento no escoamento. Devido à estreita dependência entre a resistência ao rasgo Elmendorf e à cristalinidade e à morfologia dos cristais, foi observada uma redução dessa propriedade com o aumento no teor de SCB no PE utilizado na camada de selagem dos filmes, assim como ocorreu na rigidez do filme.
- A melhoria das propriedades ópticas, ou seja, a redução da opacidade e o aumento do brilho dos filmes foi obtida através da redução da densidade da blenda utilizada na camada de selagem do filme. Quanto maior o teor de comonômeros no mPE utilizado, menor a quantidade de cristalitos ao longo da espessura do filme e também em sua superfície, reduzindo o espalhamento da luz incidente e permitindo um melhor acabamento superficial.
- A escolha da resina adequada para melhoria das propriedades de selagem do filme não deve levar em conta somente suas propriedades mais conhecidas, como IF, densidade e

temperatura de fusão, mas o conhecimento do sistema catalítico empregado em sua produção, a determinação do tipo do comonômero, sua distribuição de composição química e a avaliação da presença de LCB são fundamentais para se prever a performance desses materiais em um processo de empacotamento automático, em que a selagem da embalagem é o principal gargalo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o coeficiente de atrito e bloqueio dos filmes com mPEUBD na camada de selagem, para avaliar se as características de adesão da superfície, que favorecem as propriedades de selagem, podem impactar negativamente o fluxo dos produtos a ser embalado dentro da embalagem em formação durante o empacotamento automático.
- Utilizar técnicas bidimensionais de fracionamento, como a-TREF *versus* GPC ou SGIC *versus* GPC para obtenção de informações mais completas e detalhadas, principalmente da composição química da fração amorfa das amostras.
- Explorar técnicas mais avançadas de caracterização microestrutural e reológica das amostras para detalhar o tipo de LCB e correlacionar com o comportamento durante o processamento e a selagem.
- Avaliar teores diferentes de mPEUBD na camada de selagem para se determinar a quantidade ideal desse produto na blenda para se obter um melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e de selagem.

8. REFERÊNCIAS

- [1] ITAL. Brasil Pack Trends 2020. Acesso em 18 de fevereiro de 2015, disponível em [http://www.brasilpacktrends.com.br/br\(2012\)](http://www.brasilpacktrends.com.br/br(2012)).
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil 2015. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2015>, acesso em 02/04/2017 (2016).
- [3] Estudo Macroeconômico da Embalagem Abre/FGV. Acesso em 26 de março de 2017, disponível em <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado-2016/>
- [4] SIMANKE, A. G. Influência do Tipo e Teor de Comonômero na Estrutura e Propriedades de Copolímeros de Etileno Sintetizados com Catalisador Metalocênico. Tese de Doutorado, PGCIMAT, UFRGS, Porto Alegre (2001).
- [5] MOREIRA, A.C.F.; DARTORA, P.C.; SANTOS, F.P. Polyethylenes in Blown Films: Effect of Molecular Structure on Sealability and Crystallization Kinetics. *Polymer Engineering & Science*, v. 57, p. 52–59 (2016).
- [6] GAROFALO, E. *et al.* Production and characterization of coextruded cast films based on conventional and metallocene poly(ethylene/ α -olefin) copolymers. *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*, Canada (2010).
- [7] SCHLECHTER, M. *Metallocene technologies and global markets*. BCC Research, PLS030B, USA (2013).
- [8] PEACOCK, A.J. *Handbook of Polyethylene*, New York: Marcel Dekker (2000).
- [9] SADEGHI, F.; AJJI, A. Rheological, physical, and thermal characterization of single-site catalyst based polyethylenes for seal layer applications. *Polymer Engineering & Science*, v.52, p. 1089–1098 (2012).
- [10] AKZO NOBEL website: <https://www.akzonobel.com/for-media/media-releases-and-features/akzo-nobel-completes-ici-acquisition>. Acesso em 26/03/2017.
- [11] VASILE, C.; PASCU, M. *Practical Guide to Polyethylene*; Smithers Rapra Publishing, UK (2005).
- [12] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 1 (2003).
- [13] CANEVAROLO JR, S.V. *Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ed. São Paulo: Artliber (2006).
- [14] SIMANKE, A. G.; LEMOS, C.; PIRES, M. Linear low density polyethylene: Microstructure and sealing properties correlation. *Polymer Testing*, v.32, p.279–290 (2013).
- [15] NAJARZADEH, Z. *Control and Optmization of Sealing Layer in Films*. Tese de Doutorado em Engenharia Química na Universidade de Montreal (2014).

- [16] EVANGELISTA, M.C. Caracterização da microestrutura de copolímeros de etileno com 1-hexeno. Dissertação de Mestrado, Pós graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre (2008).
- [17] FORTE, M.C., MIRANDA, M.S.L., DUPONT, J. Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set (1996).
- [18] BRASKEM. Catálogo do produto Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (UHMWPE). Disponível em <https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos>. Acesso em 02/04/17
- [19] SHAMIRI, A.; CHAKRABARTI, M.H. et al. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials*, v.7, p. 5069-5108 (2014).
- [20] "The Nobel Prize in Chemistry 1963". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963. Acesso em 02/04/2017.
- [21] FORTE, M.M.C. MMD-00107 - Síntese, propriedades e aplicação de poliolefinas. Notas de Aula. Introdução/Evolução dos catalisadores e processos/matérias-primas (2015).
- [22] KAMINSKY, W. (ed). *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II: Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*. *Advances in Polymer Science*, v.258: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
- [23] KAMINSKY, W. (ed). *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene*. *Advances in Polymer Science*, v.257: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013)
- [24] STADLER, F. J et al. Deriving comprehensive structural information on long-chain branched polyethylenes from analysis of thermo-rheological complexity. *Polymer*, v.104, p.179-192 (2016).
- [25] BUDZELAAR, P. H. M. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. *Wires Comput Mol Sci*, v.2, p.221-241 (2012).
- [26] DARTORA, P. Influência de ramificações longas nas propriedades de filmes de polietileno linear de baixa densidade. Dissertação de Mestrado, Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFRGS, Porto Alegre (2014).
- [27] YAN, D., WANG, W.J., ZHU, S. Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. *Polymer*, v. 40, p.1737-1744 (1999).
- [28] SUÁREZ, I.; COTO, B. Determination of long chain branching in PE samples by GPC-MALS and GPC-VIS: Comparison and uncertainties. *European Polymer Journal*, v.49, p. 492-498 (2013).
- [29] WANG, W.J; KHARCHENKO, S.; MIGLER, K.; ZHU, S. Triple-detector GPC characterization and processing behavior of long-chain-branched polyethylene prepared by solution polymerization with constrained geometry catalyst. *Polymer*, v. 45, p. 6495-6505 (2004).
- [30] YANG, Q.; JENSEN, M.D.; MCDANIEL, M.P. Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalysts. *Macromolecules*, v. 43, p. 8836–8852 (2010).

- [31] RESCH, J.A.; KEßNER, U.; STADLER, F.J. Thermorheological behavior of polyethylene: a sensitive probe to molecular structure. *Rheologica Acta*, v.50, p.559–575 (2011).
- [32] NELE, M.; SOARES, J.B.P. Long-Chain Branching with Metallocene Catalysts: Is a Purely Kinetic Mechanism for Terminal Branching Sufficient? *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, p. 939–943 (2002).
- [33] WOOD-ADAMS, P.; COSTEUX, S. Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching. *Macromolecules*, v. 34, p. 6281-6290 (2001).
- [34] MEI, Y.F.; GUO, B.H.; XU, J. Detection of long-chain branches in polyethylene via rheological measurements. *Chinese Chemical Letters*, v. 27, p. 588-592 (2016).
- [35] STADLER, F.J., KASCHTA, J., MÜNSTEDT, H. Thermorheological Behavior of Various Long-Chain Branched Polyethylenes. *Macromolecules*, v. 41, p.1328–1333 (2008).
- [36] PIEL, C.; STADLER, F. J.; KASCHTA, J.; RULHOFF, S.; MÜNSTEDT, H.; KAMINSKY, W. Structure-Property Relationships of Linear and Long-Chain Branched Metallocene High-Density Polyethylenes Characterized by Shear Rheology and SEC-MALLS. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.207, p.26–38 (2006).
- [37] PATHAWEEISARIYAKUL, T.; NARKCHAMNAN, K.; THITISUK, B.; YAU, W. Methods of long chain branching detection in PE by triple-detector gel permeation chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, v.132, p.42222 (2015).
- [38] YAU, W.W.; GILLESPIE, D. New approaches using MW-sensitive detectors in GPC–TREF for polyolefin characterization. *Polymer*, v.42, p. 8947-8958 (2001).
- [39] JANZEN, J., COLBY, R.H. Diagnosing long-chain branching in polyethylenes. *Journal of Molecular Structure*, v. 485-486, p. 569-54 (1999).
- [40] ARLI, A. Caracterização e comportamento das espécies ativas presentes em um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo na polimerização de α -olefinas. Tese de doutorado. Instituto de Química, UFRGS (2006).
- [41] PASCH, H.; MALIK, M.I.; MACKO, T. Recent Advances in High-Temperature Fractionation of Polyolefins. *Advances in Polymer Science*, v.251, p. 77–140 (2013).
- [42] KAROGLANIAN, S.A.; HARRISON, I.R. A comparative study of ULDPE utilizing DSC and TREF. *Thermochimica Acta*, v.212, p.143-149 (1992).
- [43] KAROGLANIAN, S.A.; HARRISON, I.R. A Temperature Rising Elution Fractionation Study of Short Chain Branching Behavior in Ultra Low Density Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, v.36, p. 731-736 (1996).
- [44] DESREUX, V.; SPIEGELS, M.C. Fractionnement par extraction du polythène. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v.59, p. 476-489 (1950).
- [45] POLYMERCHAR. TREF Users Manual (2008).

- [46] POLYMERCHAR website. Disponível em <http://www.polymerchar.com>. Acesso em 09/04/2017.
- [47] MONRABAL, B.; HIERRO, P. Characterization of polypropylene–polyethylene blends by temperature rising elution and crystallization analysis fractionation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, V.399, P. 1557-1567 (2011).
- [48] GILES JR, H.F.; WAGNER JR, J.R.; MOUNT, E.M. *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 1ed. William Andrew, Norwich (2005).
- [49] KOLARIK, R. Modeling of Film Blowing Process for Non-Newtonian Fluids by using Variational Principles. Tese de Doutorado. Faculty of Technology Tomas Bata University em Zlín, República Tcheca (2012).
- [50] FERREIRA, R. L. R.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência da razão de sopro nas propriedades de filmes tubulares de PEBD e PEAD. *Polímeros*, v. 25, p. 83-93 (2015).
- [51] HOSOKAWA ALPINE website. <https://www.hosokawa-alpine.com/hosokawa-alpine/news/news/detail/News/the-new-11-layers-concept/> . Acesso em 02/04/2017.
- [52] QENOS TECHNICAL GUIDES: Film Extrusion and conversion. Disponível em [http://www.genos.com/internet/home.nsf/\(LUIImages\)/TG2Extrusion/\\$File/TG2Extrusion.pdf](http://www.genos.com/internet/home.nsf/(LUIImages)/TG2Extrusion/$File/TG2Extrusion.pdf) . Acesso em 02/04/2017.
- [53] MEKA, P., STEHLING, F.C. Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. 1. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, p. 89-103 (1994).
- [54] STEHLING, F.C., MEKA, P. Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, p. 105-119 (1994).
- [55] FARLEY, J.M., MEKA, P., STEHLING, F.C., TRUDELL, B.C., KURTZMAN, M.B. United States Patent: 5530065 - Heat sealable films and articles made therefrom (1996).
- [56] VAN LOON, A.J., TIERENS, M.D., PERMENTIER, D.J. United States Patent: 7588706 - Multi-layer films with improved properties (2009).
- [57] REMUS, M., SASOGLU, F.M. European Patent 2554374A1 - A multilayer film, packages comprising the multilayer film, and processes for making (2013).
- [58] BUBECK, R.A. Structure–property relationships in metallocene polyethylenes. *Materials Science and Engineering*, v. 39, p.1-28 (2002).
- [59] SADEGHI, F.; AJJI, A. Application of Single Site Catalyst Metallocene Polyethylenes in Extruded Films: Effect of Molecular Structure on Sealability, Flexural Cracking and Mechanical Properties. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.92, p.1181-1188 (2014).

- [60] WERLANG, M.M. Misturas de Resinas Poliolefínicas: Efeito da Composição Sobre a Resistência da Solda a Quente (Hot Tack) de Filmes Poliolefínicos. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (2007).
- [61] GUPTA, P. et al. Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst. *Polymer*, v. 46, p. 8819-8837 (2005).
- [62] GAO, R. et al. Effects of Branch Content and Branch Length on Polyethylene Crystallization: Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.25, p. 303-311 (2016).
- [63] CANEVAROLO JR, S.V (ed). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber (2004).
- [64] ROCHA, P.M.F. Estudo das propriedades do filme stretch produzido com Polietileno Linear de Baixa Densidade. Dissertação de mestrado. PPGE3M, UFRGS (2013).
- [65] QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L.S.; FELISBERTI, M.I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I - Determinação do Teor de Ramificação por Métodos Espectroscópicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, p. 274-280 (2005).
- [66] BLITZ, J.P.; MCFADDIN, D.C. The characterization of Short Chain Branching in Polyethylene using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, v.51, p. 13-20 (1994).
- [67] MANDELKERN, L. ALLOU JR, A.L. The fusion of polyethylene single crystals. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, v.4, p. 447-452 (1966).
- [68] J&B HotTack Model 4000 Brochure. Disponível em <https://www.vived-management.be/sites/default/files/download/J%26B%20HotTack%20Tester%20Model%204000%20rev%20E.pdf>. Acesso em 09/04/2017.
- [69] BYK-GARDNER USA. Catálogo dos equipamentos de medição de brilho. Disponível em <http://www.mastgrupo.com.br/arquivos/brilho.pdf>. Acesso em 10/04/17.
- [70] ANANTAWARASKUL, S.; SOARES, J.B.P.; WOOD-ADAMS, P.M. Fractionation of Semicrystalline Polymers by Crystallization Analysis Fractionation and Temperature Rising Elution Fractionation. *Advances in Polymer Science*, v.182, p. 1-54 (2005).
- [71] BECKER, M.R.; FORTE, M. M. C.; BAUMHARDT NETO, R. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros*, v. 12, p. 85-95 (2002).
- [72] SIMANKE, A.G.; GALLAND, G.B.; FREITAS, L.; ALZIRO, J.; JORNADA, H.; QUIJADA, R.; MAULER, R.S. Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers. *Polymer*, v.40, p.5489-5489 (1999).
- [73] MIRABELLA. F.M.; CRIST, B. Melting Behavior of Polyethylene/ α -Olefin Copolymers: Narrow Composition Distribution Copolymers and Fractions from Ziegler- Natta and Single-

Site Catalyst Products. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.42, p.3416–3427 (2004).

[74] GAHLEITNER, M. Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 895-944 (2001).

[75] AHMADI, M., REZAEI, F., MORTAZAVI, S.M.M., ENTEZAM, M., STADLER, F.J. Complex interplay of short- and long-chain branching on thermal and rheological properties of ethylene/ α -olefin copolymers made by metallocene catalysts with oscillating ligand structure. *Polymer*, v. 112, p. 43-52 (2017).

[76] KRISHNASWAMY, R.K.; YANG, Q. Effect of the Distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene. *Macromolecules*, v.41, p.1693-1704 (2008).

[77] KRISHNASWAMY, R.K.; SUKHADIA, A.M. Orientation characteristics of LLDPE blown films and their implications on Elmendorf tear performance. *Polymer*, v.41, p. 9205–9217 (2000).

[78] LIN, L.; ARGON, A.S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, v.29, p.294-323 (1994).

[79] BASSO, G.M.; PAULIN-FILHO, P.I.; BRETAS, R; BERNARDI, A. Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuições de ramificações curtas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 149-157 (2006)

[80] NEXANT PolyOlefins Planning Service (POPS) Technology Review. Nova York (2014).

[81] SILVA FILHO, A.A.; SOARES, J.B.P.; GALLAND, G.B. Measurement and mathematical modeling of molecular weight and chemical composition distributions of ethylene/ α -olefin copolymers synthesized with a heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.201, p.1226- 1234 (2000).

[82] STADLER, F.J., KASCHTA, J., MÜNSTEDT, H. et al. Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylenes. *Rheologica Acta* v.48, p. 479-490 (2009).

[83] CHERUTHAZHEKATT, S.; HARDING, G.W.; PASCH, H. Comprehensive high temperature two-dimensional liquid chromatography combined with high temperature gradient chromatography-infrared spectroscopy for the analysis of impact polypropylene copolymers. *Journal of Chromatography A*, v.1286, p.69– 82 (2013).