

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DE RAMIFICAÇÕES LONGAS NAS PROPRIEDADES DE FILMES  
DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE**

Engenheira Paula Cristina Dartora

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DE RAMIFICAÇÕES LONGAS NAS PROPRIEDADES DE FILMES  
DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE**

Engenheira Paula Cristina Dartora

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2014

Esta Dissertação foi 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, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Cristina Fontes Moreira

Banca Examinadora:

---

Dra. Franciélli Müller – UFRGS

---

Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos – UFRGS

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosane Angélica Ligabue – PUC-RS

---

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker  
Coordenador do PPGEM

*Lutar: SEMPRE;  
Perder: TALVEZ;  
Desistir: JAMAIS!*

## **DEDICATÓRIA**

**Gostaria de dedicar esse trabalho à minha família, que esteve ao meu lado em todos os momentos, fáceis ou difíceis.**

## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, pelo apoio em meus estudos;
- Ao meu irmão, pelo exemplo de superação;
- À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ruth M. C. Santana e à minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana C. F. Moreira pela orientação, paciência e apoio ao longo do desenvolvimento do presente trabalho;
- Ao meu líder nos tempos de estágio, Fábio Lamon Sofri, pela oportunidade de grande aprendizado no time de Ciência de Polímeros da Braskem;
- Aos analistas do CT&I da Braskem que me auxiliaram com várias análises, em especial Rodrigo M. Zeferino, Santin Iguatemi N. Pazinato, Simone da Silva Staub, Cátia Ellwanger, Amanda A. D. de Souza, Francisco P. dos Santos, Marco A. da Silva, Thais Nyland, Fernando Silveira, Amanda S. Netto, Regina Brock, Carla Kremer e Cléia S. Barbosa;
- Ao Gustavo L. P. Machado, pela ajuda com as traduções;
- Ao Pedro B. Roese, à Jalma Klein, à Ana Kelly Cattelan e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Madalena C. Forte pelo auxílio nos estudos de cinética de cristalização;
- À Elaine Marczynski e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Madalena C. Forte pelo auxílio nos estudos de microscopia ótica;
- Aos colegas do LAPOL, especialmente o pessoal da sala 117 pelas conversas e o chimarrão de todos os dias;
- À Braskem, por autorizar a publicação do presente trabalho;
- À UFRGS e seus professores pelos ensinamentos ao longo de minha vida acadêmica;
- Ao CNPQ pela bolsa de estudo;
- A todos que de alguma maneira colaboraram com o presente trabalho.

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

### **Congressos**

- DARTORA, P. C.; MOREIRA, A. C. F.; SANTANA, R. M. C. Técnicas de detecção de ramificações longas no polietileno linear de baixa densidade (PELBD). In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, 2013.
- DARTORA, P. C.; MOREIRA, A. C. F.; SANTANA, R. M. C. Efeito de ramificações longas no grau de orientação de filmes de polietileno linear de baixa densidade. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, 2013.

### **Periódicos**

- DARTORA, P. C.; SANTANA, R. M. C.; MOREIRA, A. C. F. The influence of long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. Polímeros (São Carlos. Impresso) – ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações de polímeros por tipos de resinas termoplásticas. [2] .....	1
Figura 2: Molécula de etileno. ....	7
Figura 3: Representação esquemática da estrutura do PEBD. [6] .....	7
Figura 4: Representação esquemática da estrutura do PEAD. [6] .....	9
Figura 5: Representação esquemática da estrutura do PELBD. [6] .....	10
Figura 6: Mecanismo convencional (intermolecular) de incorporação de macromônômeros para formação de ramificações longas (A) em polimerização em solução e (B) polimerização slurry ou fase gás. [5] .....	13
Figura 7: Mecanismo intramolecular proposto de incorporação de macromônômeros para formação de ramificações longas no polietileno. Onde Cp é uma Ciclopentila. [5] .....	14
Figura 8: Viscosidade intrínseca x massa molecular de um polietileno com comportamento linear (sem ramificações) e de um polietileno com comportamento não linear (com ramificações). [30] .....	15
Figura 9: Raio de giração <i>versus</i> massa molecular de dois PEBDs e dois mPELBDs. [31] .....	16
Figura 10: Estruturas de polietileno ramificado. [32] .....	17
Figura 11: Representação esquemática de uma extrusora de filmes planos. [40] ....	21
Figura 12: Representação esquemática de uma extrusão de filme tubular. [42] .....	22
Figura 13: Tipos de instabilidade que podem ocorrer na produção de filmes tubulares: (a) ressonância, (b) instabilidade helicoidal, (c) instabilidade da linha de névoa, (d) rasgamento do balão, (e) respiração da bolha, (f) forte instabilidade de balão e (g) vibração do balão. [43] .....	23
Figura 14: Exemplos de aplicações de filmes de PELBD. [53 – 56] .....	26
Figura 15: Perfil de temperatura em função do tempo utilizado durante a caracterização das amostras .....	31
Figura 16: Extrusora CHD 60 produzindo filme de mPELBD B. ....	34
Figura 17: Opacímetro BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus utilizado nas medidas. ....	35
Figura 18: Equipamento para medição de Brilho 45° BYK-Gardner, modelo micro-gloss. ....	36
Figura 19: Perfil de força <i>versus</i> alongamento gerado na análise de tração. [14] .....	37

Figura 20: Sistema amostra/garras na Instron-5565. ....	37
Figura 21: Curva padrão obtida na análise de RIQP. [69].....	38
Figura 22: Amostra fixada na base do equipamento. ....	38
Figura 23: Modelo de corpo de prova para análise de Rasgo Elmendorf.....	39
Figura 24: Cunha para estampar corpos de prova para análise de Rasgo Elmendorf. .....	39
Figura 25: Corpo de prova para a análise de encolhimento. ....	40
Figura 26: Equipamento com chapa de aquecimento utilizado na análise de encolhimento. ....	40
Figura 27: Espectros de ressonância magnética nuclear das resinas de mPELBD. .	41
Figura 28: Curvas geradas na análise de DSC na $T_{m2}$ das amostras mPELBD A (a) e mPELBD B (b) e na cristalização das amostras mPELBD A (c) e mPELBD B (d). ...	43
Figura 29: Perfis de CRYSTAF das amostras. ....	46
Figura 30: Curvas obtidas na análise de GPC das amostras. ....	47
Figura 31: Perfil da viscosidade complexa em função da frequência angular da amostra mPELBD A. ....	48
Figura 32: Perfil da viscosidade complexa em função da frequência angular da amostra mPELBD B. ....	49
Figura 33: Curvas para o cálculo da energia de ativação de fluxo. ....	49
Figura 34: Curvas de Janzen-Colby para determinação de teor de ramificações longas (LCB). ....	51
Figura 35: Imagens de microscopia ótica (50x) das amostras durante o resfriamento, sendo: (a) estado fundido; (b) início da cristalização; e (c) final da análise. ....	53
Figura 36: Curvas de cristalização isotérmica (a) para o mPELBD A e (b) para o mPELBD B. ....	54
Figura 37: Regressão linear para a obtenção dos parâmetros cinéticos: (a) da amostra mPELBD A e (b) da amostra mPELBD B. ....	55
Figura 38: Fração cristalizada em função do tempo para (a) da amostra mPELBD A e (b) da amostra mPELBD B. ....	56
Figura 39: Dependência (a) do tempo de meia-vida e (b) da constante de velocidade das amostras com a temperatura. ....	57
Figura 40: Filme tipo balão processado na condição “taça” (a) e na condição “encaixado” (b). ....	58
Figura 41: Resultados de opacidade dos filmes. ....	60

Figura 42: Extrusão dos filmes balão produzidos com resina sem ramificações longas (a) e resina com ramificações longas (b). .....	61
Figura 43: Resultados de brilho 45° dos filmes. ....	63
Figura 44: Resultados de resistência ao rasgo dos filmes produzidos com: (a) mPELBD A e (b) mPELBD B. ....	64
Figura 45: Corpos de prova do ensaio de Rasgo Elmendorf das amostras mPELBD A_35 (a) e mPELBD B_35 (b). ....	65
Figura 46: Gráficos de Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) das amostras: (a) de 35 µm na DM; (b) de 35 µm na DT; (c) de 60 µm na DM; (d) de 60 µm na DT; (e) de 100 µm na DM; (f) de 100 µm na DT; (g) de mPELBD A em diferentes espessuras na DM; (h) de mPELBD A em diferentes espessuras na DT; (i) de mPELBD B em diferentes espessuras na DM; (j) de mPELBD B em diferentes espessuras na DT. .	66
Figura 47: Corpos de prova após ensaio de encolhimento. ....	72
Figura 48: Imagens microscópio ótico da amostra mPELBD A, estando na coluna esquerda a imagem original e à direita a ampliação da área marcada na imagem original. As temperaturas estão indicadas nas imagens. ....	84
Figura 49: Imagens microscópio ótico da amostra mPELBD B, estando na coluna esquerda a imagem original e à direita a ampliação da área marcada na imagem original. As temperaturas estão indicadas nas imagens. ....	85
Figura 50: Corpos de prova após caracterização por Rasgo Elmendorf: (a) amostras de 60 µm e (b) amostras de 100 µm. ....	87
Figura 51: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A_35. ....	88
Figura 52: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B_35. ....	88
Figura 53: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A_60. ....	88
Figura 54: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B_60. ....	89
Figura 55: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A_100. ....	89
Figura 56: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B_100. ....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, PEBD e PELBD. [4].....	6
Tabela 2: Atribuição do espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de um polietileno produzido com comonômero hexeno que possui ramificações longas. [32].....	17
Tabela 3: Propriedades de filmes comerciais produzidos com copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina. [20].....	25
Tabela 4: Propriedades das resinas utilizadas no estudo*.....	27
Tabela 5: Condição de operação da extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60 utilizada no estudo. ....	33
Tabela 6: Descrição das amostras de filme produzidas. ....	34
Tabela 7: Tríades e parâmetros estruturais.....	42
Tabela 8: $T_m$ , $T_c$ e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das resinas, obtidos por DSC. ....	45
Tabela 9: Peso molecular numérico médio ( $M_n$ ); peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ); peso molecular z ( $M_z$ ); e polidispersão ( $M_w/M_n$ ) das amostras.....	47
Tabela 10: Valores de energia de ativação de fluxo das amostras avaliadas. ....	50
Tabela 11: Parâmetros cinéticos das amostras nas diferentes temperaturas. ....	56
Tabela 12: Resultados de processabilidade das resinas quanto aos índices energético e de produção e quanto ao custo. ....	59
Tabela 13: Ganhos financeiros na produção de filmes com a resina mPELBD B em relação à resina mPELBD A.....	59
Tabela 14: Dados de tração obtidos nas análises realizadas na DM. ....	68
Tabela 15: Dados de tração obtidos nas análises realizadas na DT.....	68
Tabela 16: Resultados das análises de RIQP das amostras. ....	70
Tabela 17: Resultados de percentual de encolhimento das amostras. ....	72

## ANEXOS

ANEXO I – IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO.....	84
ANEXO II: CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO DOS FILMES.....	86
ANEXO III – AMOSTRAS APÓS ANÁLISE POR RESISTÊNCIA AO RASGO ELMENDORF.....	87
ANEXO IV – CURVAS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO POR QUEDA DE PESO (RIQP) DAS AMOSTRAS.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CRYSTAF = fracionamento por cristalização

DM = direção de máquina

DMon = dispersão monomérica

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DT = direção transversal

E = eteno

$E_a$  = energia de ativação

GPC = cromatografia de permeação em gel

H = hexeno

$J_e^0$  = compliância no estado estacionário

k = constante cinética

m = metros

mm = milímetros

$\mu\text{m}$  = micra

MAO = metilaluminoxano

$M_n$  = peso molecular numérico médio

$M_w$  = peso molecular ponderal médio

$M_z$  = peso molecular z

mPELBD = polietileno linear de baixa densidade base catalisador metallocênico

n = expoente de Avrami

nE = comprimento médio das sequências de eteno

nH = comprimento médio das sequências de hexeno

$\eta$  = viscosidade aparente

$\eta^*$  = viscosidade complexa em cisalhamento

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PELBD = polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM = polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD = polietileno de ultra baixa densidade

PI = polidispersão

ppm = partes por milhão

RE = razão de estiramento

RIQP = resistência ao impacto por queda de peso

RMN = ressonância magnética nuclear

RMN  $^{13}\text{C}$  = ressonância magnética nuclear de carbono 13

$\tau_{\text{máx}}$  = tempo máximo de relaxação

$t_{1/2}$  = tempo de meia-vida

$T_c$  = temperatura de cristalização

TCE ( $d_2$ ) = tetraclore etano deuterado

$T_m$  = temperatura de fusão

$T_{m2}$  = temperatura de fusão do segundo aquecimento do DSC

$X_c$  = grau de cristalinidade

XLPE = polietileno reticulado

$X(t)$  = fração cristalizada no tempo  $t$

Z/N = Ziegler-Natta

## RESUMO

Os polímeros termoplásticos têm dominado a indústria de embalagens de vida útil curta. Dentre os principais materiais utilizados, está o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) para a produção de embalagens flexíveis. Filmes poliméricos para embalagens necessitam de certas características, dentre elas: baixa opacidade, boa resistência ao rasgo e ao impacto e fácil processamento. Como as propriedades dos polímeros são intimamente dependentes da sua estrutura, correlações estrutura-propriedade são análises extremamente complexas, em especial quando a variável de estudo é a ramificação longa, uma vez que as técnicas de identificação e quantificação da ramificação longa estão continuamente em desenvolvimento. Nesse sentido, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito de ramificações longas, presentes no PELBD, nas propriedades de filmes flexíveis. Dessa forma, foram escolhidas duas resinas de PELBD, ambas produzidas com catalisador metalocênico (mPELBD) e comonômero hexeno, uma com e outra sem ramificações longas em sua estrutura. As resinas foram caracterizadas quanto a sua cinética de cristalização, teor de comonômero, presença de ramificações longas, comportamento reológico, distribuição de peso molecular, microscopia ótica com *hot stage*, fracionamento por cristalização e produtividade máxima durante a extrusão dos filmes. Também foi avaliado o efeito da ramificação longa em função do estiramento do filme, através da produção de filmes tubulares por extrusão com diferentes espessuras: 35, 60 e 100  $\mu\text{m}$ . Nos filmes produzidos foram realizadas análises de propriedades óticas, mecânicas e o grau de orientação. Observou-se que a presença de ramificações longas proporciona uma cinética de cristalização mais lenta, um comportamento mais elástico. e um aumento de produtividade no processamento. Quanto às propriedades dos filmes flexíveis, as ramificações longas geraram uma melhora nas propriedades óticas, entretanto, prejudicaram as propriedades mecânicas, possivelmente por um tensionamento residual causado pela orientação preferencial dos filmes. Portanto maiores espessuras são indicadas para filmes com maior resistência mecânica.

## ABSTRACT

Thermoplastic polymers have dominated the short shelf-life packaging industry. Among the most used materials is Linear Low Density Polyethylene (LLDPE), employed in flexible packaging production. Polymer films for packaging should possess certain crucial properties, such as: low haze, high tear and impact resistance and easy processing. Since the properties of polymers are strongly dependent on their structure, correlations between properties and chemical structure are highly complex analyses, especially when the studied variable is long chain branching (LCB), since identification and quantification techniques of LCB are continually in development. In this sense, the aim of this work is to evaluate the effect of LCB, present on LLDPE, on properties of flexible film. This way, two LLDPE grades were chosen, both produced with a metallocene catalyst (mLLDPE) and hexane comonomer. Resins were evaluated regarding their crystallization kinetics, comonomer content, long chain branches presence, rheological behavior, molecular weight distribution, optical microscopy with hot stage, crystallization fractionation and maximal output rate during film production of both grades used. The effect of LCB as a function of stretch ratio was also evaluated through the production of blown films with different thicknesses: 35, 60 and 100  $\mu\text{m}$ . Optical, mechanical and orientation properties were measured for each film. It was observed that LCB provides slower crystallization kinetics, a more elastic behavior and increases productivity during processing. Regarding film properties, LCB improved optical properties, but, on the other hand, decreased mechanical properties, probably due to residual tensions caused by the preferential orientation of the films. Thus, thicker films are indicated for films with higher mechanical resistance.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 POLIETILENO (PE).....	5
3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) .....	7
3.1.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	8
3.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) .....	9
3.1.4 Outros Polietilenos.....	11
3.2 FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS .....	12
3.3 DETECÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS .....	15
3.4 EFEITO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS .....	19
3.5 PROCESSAMENTO DE FILMES .....	20
3.6 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE FILMES DE PELBD.....	25
4. EXPERIMENTAL .....	27
4.1 MATERIAIS.....	27
4.2 METODOLOGIA .....	27
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS.....	28
4.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	28
4.2.1.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	28
4.2.1.3 Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF).....	29
4.2.1.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	29
4.2.1.5 Reologia: Varredura de Frequências .....	30
4.2.1.6 Microscopia Ótica com “Hot Stage” .....	30
4.2.1.7 Cinética de Cristalização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 31	
4.2.1.8 Produtividade Máxima e Processabilidade.....	32
4.2.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	33
4.2.2.1 Produção dos Filmes .....	33
4.2.2.2 Propriedades Óticas.....	35
4.2.2.2.1 Opacidade Total dos Filmes.....	35

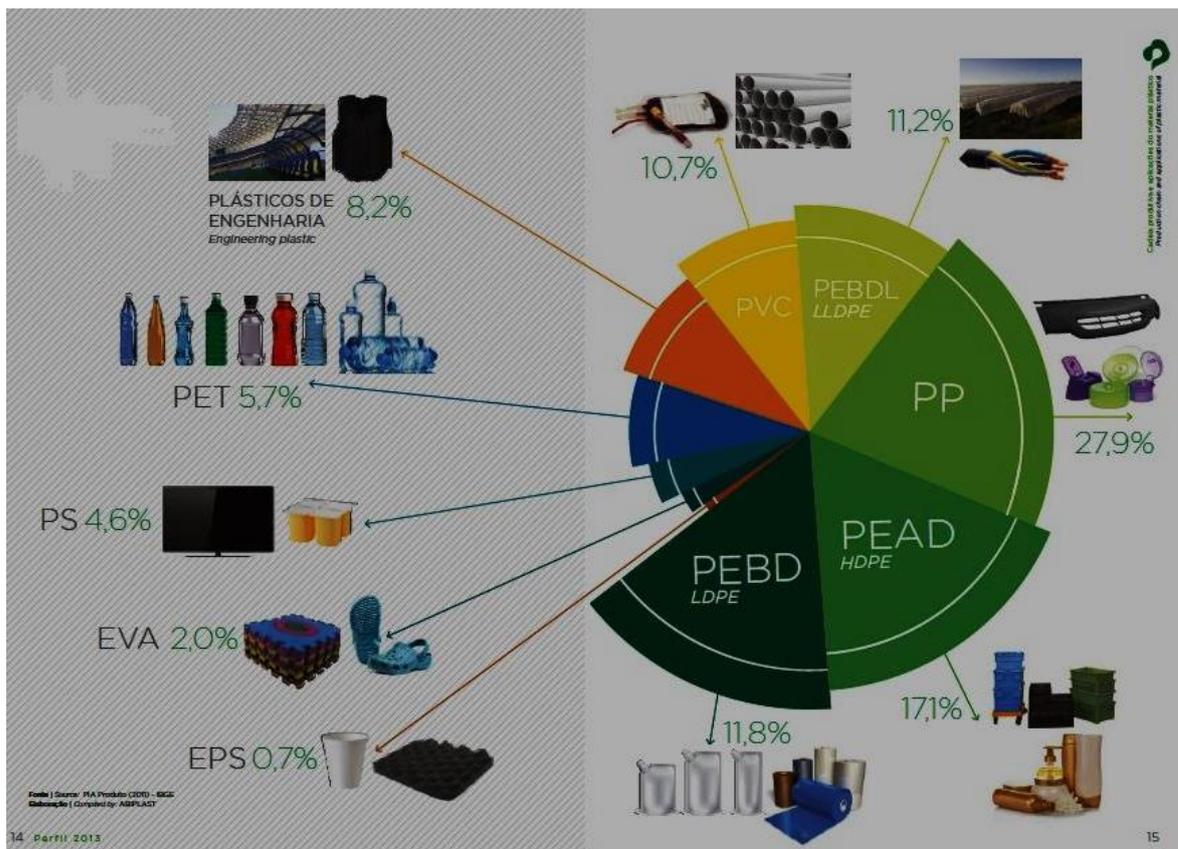
4.2.2.2.2	Brilho 45° .....	35
4.2.2.3	Propriedades Físicas e Mecânicas .....	36
4.2.2.3.1	Tração .....	36
4.2.2.3.2	Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP) .....	38
4.2.2.3.3	Rasgo Elmendorf .....	39
4.2.2.3.4	Encolhimento .....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS .....	41
5.1.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....	41
5.1.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	43
5.1.3	FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF) .....	46
5.1.4	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC) .....	47
5.1.5	REOLOGIA: VARREDURA DE FREQUÊNCIAS .....	48
5.1.6	MICROSCOPIA ÓTICA COM <i>HOT STAGE</i> .....	52
5.1.7	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO .....	54
5.1.8	PRODUTIVIDADE MÁXIMA E PROCESSABILIDADE .....	57
5.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	60
5.2.3.1	PRODUÇÃO DOS FILMES .....	60
5.2.3.2	PROPRIEDADES ÓTICAS .....	60
5.2.2.1	Opacidade .....	60
5.2.2.2	Brilho 45° .....	62
5.2.3.3	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS .....	63
5.2.3.1	Rasgo Elmendorf .....	63
5.2.3.2	Tração .....	65
5.2.3.3	Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP) .....	70
5.2.3.4	Encolhimento .....	71
6.	CONCLUSÕES .....	74
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	76
	BIBLIOGRAFIA .....	77

# 1. INTRODUÇÃO

A utilização de termoplásticos na produção de embalagens de vida útil curta vem crescendo nos últimos anos, e os polietilenos estão entre as principais resinas utilizadas. [1] Os setores responsáveis pela maior parte do consumo de termoplásticos são a construção civil, o de embalagens de alimentos e bebidas e o automotivo. [2]

Os polietilenos (PE) representam aproximadamente 40% das aplicações das resinas termoplásticas aplicadas atualmente, conforme a Figura 1. [2] Sua larga utilização deve-se às suas propriedades únicas, dentre elas: inércia química, elevado peso molecular e estrutura semi-cristalina. Sendo o PE um polímero semi-cristalino, suas propriedades dependem fortemente da proporção entre as fases cristalina e amorfa. [3]

Figura 1: Aplicações de polímeros por tipos de resinas termoplásticas. [2]



No ano de 2006, a capacidade mundial de produção de polietilenos era de 75 milhões de toneladas. Houve um aumento de aproximadamente 25% entre os anos de 2006 e 2011 e prevê-se um aumento de aproximadamente 20% entre os anos de

2011 e 2016. Desse total previsto, cerca de 50% corresponde à produção do polietileno de alta densidade (PEAD), 30% corresponde à produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e 20% corresponde à produção do polietileno de baixa densidade (PEBD). [1]

As principais aplicações dos polietilenos são na produção de filmes, brinquedos, utilidades domésticas, embalagens que necessitem resistência a produtos químicos, tanques de combustível para automóveis, bombonas de defensivos agrícolas, revestimentos de fios e cabos, artigos farmacêuticos e hospitalares, lonas, fraldas, entre outras. [3] Todavia, os polietilenos não costumam ser utilizados em aplicações estruturais ou onde o material é exposto a altas temperaturas, uma vez que sua temperatura de amolecimento é baixa e apresenta instabilidade dimensional quando exposto a cargas. [4]

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades do PE são significativamente afetadas pela sua estrutura. Assim, é importante conhecer as necessidades da aplicação para a qual a resina será destinada, assim como a estrutura das diferentes resinas a disposição. Dessa forma, pode-se escolher a resina que melhor atenda às necessidades de cada aplicação. [3, 4]

Enquanto o PEAD possui uma cadeia linear, com ramificações curtas ou sem ramificações, o PEBD apresenta uma cadeia altamente ramificada, com ramificações curtas e longas. Já o PELBD apresenta ramificações curtas e em pequena quantidade. Cadeias altamente lineares geram polímeros com maior grau de cristalinidade, maior temperatura de fusão e maior resistência à tração. [3] Alguns sistemas catalíticos proporcionam a formação de ramificações longas em PELBD. A presença destas ramificações longas no PELBD influencia na resistência do fundido e à rachaduras na moldagem por sopro; na estabilidade de balão e na orientação de filmes; na resistência do parison em tubos e geomembranas; na pseudoplasticidade e na fratura do fundido em todos os processos de extrusão. [5]

O processamento ao qual a resina é submetida também afeta as propriedades finais do produto. No setor de embalagens de alimentos figuram principalmente as embalagens flexíveis, ou filmes. [6] Filmes em geral necessitam de características como altas resistências ao rasgo, à tração, à perfuração e ao impacto, assim como baixa opacidade. [4] O compromisso entre estrutura e propriedades é sempre essencial para selecionar o material mais adequado, beneficiando os produtores e os consumidores.

A análise conjunta dos parâmetros estrutura-processamento-propriedades para o Polietileno Linear de Baixa Densidade base catalisador metalocênico (mPELBD) é o grande desafio proposto deste presente trabalho. Desta forma, a relação da estrutura de resinas de mPELBD, com e sem ramificações longas, com as propriedades de processamento, óticas e mecânicas de filmes soprados, produzidos com diferentes razões de estiramento, foi o alvo de estudo desta dissertação.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar a correlação estrutura-propriedades do polietileno linear de baixa densidade metalocênico (mPELBD), com foco no efeito da presença ou ausência de ramificações longas na estrutura do polímero.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

A - Caracterizar os polímeros quanto a presença de ramificações longas;

B - Avaliar o efeito de ramificações longas no mPELBD quanto às propriedades:

- De processabilidade;
- Reológicas;
- De cinética de cristalização;
- Mecânicas;
- Óticas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLIETILENO (PE)

Os polietilenos (PE) são polímeros semicristalinos, flexíveis e suas propriedades são significativamente afetadas pela proporção entre as fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é constituída por lamelas planares que se apresentam como cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zigue-zague. São polímeros largamente utilizados, uma vez que são inertes face à maioria dos produtos químicos devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Dentre as resinas termoplásticas comercializadas, o PE é a mais utilizada para a produção de embalagens plásticas. [3, 7, 8]

Os polímeros, em geral, não possuem cadeias perfeitamente lineares, apresentando ramificações ao longo de sua estrutura. Essas ramificações são importantes para conferir propriedades como melhor processabilidade e maior capacidade de absorção de energia de deformação. Essas ramificações podem ser produzidas através de diversos mecanismos, dentre eles: coordenação da olefina e inserção; eliminação de  $\beta$ -hidrogênio e “chainwalking”; transferência de  $\beta$ -hidrogênio; reação de metástase; formação alílica; tri e tetramerização de olefinas; transferência de cadeia *via* co-catalisadores; reações com co-catalisadores. Esses mecanismos estão presentes na polimerização de olefinas, como polietileno e polipropileno. [9]

Existem diversos tipos de PE que são produzidos atualmente. Essa diversidade de polietilenos é proporcionada pelos vários processos de polimerização existentes (catalisadores, variáveis de processo, tipos e concentrações de comonômeros, co-catalisadores ou outros agentes presentes no meio reacional). Assim, os polietilenos obtidos podem ter diferentes quantidades e tamanhos de ramificações. Essas ramificações podem ser curtas, sendo cadeias de menor tamanho com uma quantidade limitada de carbonos ligados, enquanto ramificações de cadeia longa possuem muito carbonos ligados. Uma ramificação é considerada longa quando for maior que a massa molar crítica para entrelaçamento do polímero, a qual alguns pesquisadores definem como uma ramificação com mais de 140 carbonos para que seja reologicamente significativa, outros consideram como ramificações que correspondem a cerca de 2100 g/mol (175 carbonos). [5, 10 – 12]

A classificação mais comum dos tipos de polietilenos é: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE); Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE) e polietileno reticulado (XLPE). [3] O PEBD, o PEAD e o PELBD são os mais utilizados comercialmente. [1]

Os polietilenos são diferenciados tipicamente pelas suas características quanto ao método de polimerização, o grau de cristalinidade, a densidade, a temperatura de fusão e as ramificações típicas presentes no polímero. Cada tipo possui aplicações específicas de acordo com suas propriedades. [3] Todos esses fatores contribuem para diferentes propriedades finais dos polímeros. Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades típicas dos principais tipos de polietileno.

Tabela 1: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, PEBD e PELBD. [4]

Propriedade	PEAD	PEBD	PELBD
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,950-0,970	0,912-0,925	0,920-0,940
Módulo de Flexão na Tração (psi)	145000-225000	35000-48000	40000-160000
Módulo de Tensão na Tração (psi)	155000-200000	25000-50000	38000-130000
Tensão de escoamento na Tração (psi)	2600-4500	1300-2800	1100-2800
Tensão na ruptura na Tração (psi)	3200-4500	1200-4500	1900-6500
Alongamento na ruptura na Tração (%)	10-1500	100-650	100-950
Dureza Shore D	66-73	44-50	55-70
Resistência ao Impacto Izod (ft-lb/in)	0,4-4,0	Não rompe	0,35-Não rompe
Temperatura de fusão T <sub>m</sub> (°C)	125-132	98-115	100-125
Temperatura de distorção térmica HDT (°C a 66 psi)	80-90	40-44	55-80
Calor de fusão (cal/g)	38-53	21-37	15-43
Expansividade Térmica (10 <sup>-6</sup> in/in/°C)	60-110	100-220	70-150

A seguir serão discutidos mais especificamente os diferentes tipos de PE.

### 3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE) foi sintetizado pela primeira vez em 1932 por pesquisadores da Imperial Chemical Company (ICI), enquanto realizavam experimentos com reações de etileno a altas temperaturas e pressões. A molécula de etileno está representada na Figura 2. O polímero obtido era altamente ramificado, constituído por átomos de Carbono e Hidrogênio. Sua estrutura apresentava ramificações longas e curtas, conforme pode ser observado na Figura 3. A primeira planta industrial para a produção de PEBD foi construída em 1939, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, a altas temperaturas (cerca de 300 °C) e pressões muito elevadas. [3, 13, 14]

Figura 2: Molécula de etileno.

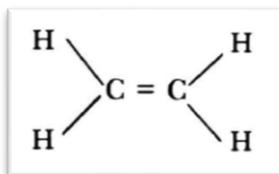
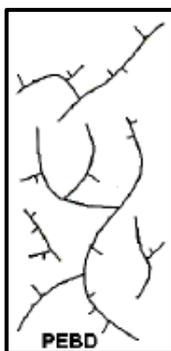


Figura 3: Representação esquemática da estrutura do PEBD. [6]



O PEBD caracteriza-se especialmente pela sua estrutura molecular, onde ramificações longas e curtas estão presentes, sendo que algumas ramificações são tão longas que chegam a ser confundidas com a cadeia principal da macromolécula. [3, 15]

A polimerização do PEBD ocorre *via* radicais livres, em reatores de autoclave ou tubulares. [4, 13] Sua cristalinidade tipicamente encontra-se entre 50% e 60% e sua densidade está na faixa de 0,912-0,925 g/cm<sup>3</sup>, uma vez que a cristalização do polímero é afetada pela presença das ramificações em sua estrutura. [16] O

processo de polimerização do PEBD pode produzir polímeros com densidade entre 0,926 e 0,940 g/cm<sup>3</sup>, os chamados polietileno de média densidade (PEMD) com cadeias ramificadas (características de processo de polimerização por iniciadores a alta pressão e alta temperatura). [14] A temperatura de fusão de PEBD fica entre 110 °C e 115 °C. [3]

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro ou injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. [3] Como o PEBD possui características e propriedades que os demais tipos de polietileno não apresentam, existe uma tendência de aumento em sua demanda. [6]

### **3.1.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**

Em 1953, o desenvolvimento de um novo sistema catalítico, concomitantemente pelos pesquisadores Carl Ziegler e Giulio Natta (conhecido hoje como Ziegler-Natta – Z/N), possibilitou a produção de PE com temperaturas e pressões mais baixas. [4, 13] No ano de 1955 foi produzido pela primeira vez o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) utilizando os catalisadores Z/N e empregando processo de polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e a pressões próximas da atmosférica. [4, 14] A polimerização do PEAD ocorre *via* coordenação. [4, 13] A utilização de sistemas catalíticos suportados foi iniciada em 1973, aumentando significativamente a eficiência do processo.

O PEAD é um polímero praticamente linear onde ramificações curtas aparecem raramente, conforme pode ser observado na Figura 4. Tendo o PEAD baixos níveis de defeitos, sua organização espacial é mais fácil que a do PEBD, o que acarreta em maior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, maior densidade para o PEAD quando comparados a outros PE. Seu grau de cristalinidade costuma ser maior que 90% e sua densidade está na faixa de 0,95-0,97 g/cm<sup>3</sup>. [3] Sendo o polímero mais cristalino, os produtos produzidos com ele são mais opacos e rígidos. [6] A maior cristalinidade também acaba deslocando sua temperatura de fusão para valores mais elevados, tipicamente entre 125 °C a 135 °C. [3]

Figura 4: Representação esquemática da estrutura do PEAD. [6]



O PEAD também pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e injeção. É aplicado em uma grande quantidade de produtos, dentre eles: baldes, bacias, brinquedos infantis, garrafas, potes, bombonas, tanques de combustível, tubulações, sacolas de supermercado e sacolas para embalagem de frutas. [3, 4]

### 3.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

Em 1978 foram produzidos pela primeira vez copolímeros de eteno/ $\alpha$ -olefinas com catalisadores Z/N. Esses copolímeros possuem ramificações curtas ao longo de sua cadeia, geradas pela inserção do comonômero  $\alpha$ -olefínico. Esse polímero ficou conhecido como Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD). As  $\alpha$ -olefinas normalmente utilizadas na produção do PELBD são: propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, gerando ramificações com um, dois, quatro e seis carbonos, respectivamente. [13, 17 – 19]

No início dos anos 1990, surgiram os catalisadores de sítio único, também conhecidos como catalisadores metalocênicos, os quais trouxeram novos tipos de polietilenos com novas propriedades. [3, 13] Tipicamente, o PELBD é produzido com catalisador Z/N, entretanto, as resinas produzidas com estes catalisadores apresentam uma microestrutura consideravelmente heterogênea, assim como um comportamento de fusão não homogêneo. Os polímeros obtidos com catalisadores Z/N são considerados como uma espécie de mistura de frações de copolímeros de PE com uma faixa de diferentes pesos moleculares ( $M_w$ ) e contendo determinado grau ramificações curtas. Já as resinas produzidas com catalisadores metalocênicos

apresentam uma faixa bem mais estreita de  $M_w$  e uma distribuição muito mais uniforme das ramificações curtas inseridas na cadeia do PE. [18]

Logo que foram descobertos, os catalisadores metallocênicos apresentavam uma atividade catalítica muito baixa [20], entretanto na década de 70 Walter Kaminsky e Hansjorg Sinn desenvolveram uma nova classe de catalisadores metallocênicos, cocatalisados com metilaluminoxano (MAO), que exibiam atividades catalíticas muito altas. [21] A comercialização de polímeros produzidos com catalisadores metallocênicos só teve início nos anos 1990. [6, 22]

O PELBD possui uma estrutura intermediária entre o PEBD e o PEAD, conforme pode ser observado na Figura 5. Essa estrutura intermediária faz com que possam ser obtidos filmes com propriedades óticas próximas às do PEBD, mas resistência mecânica próxima a do PEAD, por exemplo. Essa vantagem de obtenção de propriedades intermediárias está diretamente relacionada aos desenvolvimentos de diferentes catalisadores que, com diferentes  $\alpha$ -olefinas e determinadas condições de processo, proporcionam o melhor controle da estrutura do PELBD e consequente obtenção da resina com um melhor balanço de propriedades para determinadas aplicações [6] Apesar de o PELBD geralmente apresentar ramificações curtas em sua cadeia, estudos mostram que certos catalisadores são capazes de inserir ramificações longas em sua estrutura, de modo a conferir-lhe propriedades diferenciadas. Isso geralmente ocorre com catalisadores metallocênicos e essa inserção melhora a processabilidade do polímero. [5, 23]

O PELBD também é obtido por polimerização *via* coordenação e sua cristalinidade costuma estar entre 60% e 90%. Sua densidade está na faixa de 0,92 e 0,94 g/cm<sup>3</sup>, uma vez que a presença de ramificações em sua estrutura caracteriza imperfeições as quais dificultam a cristalização e reduzem o empacotamento do polímero. Sua temperatura de fusão varia entre 120 °C e 130 °C. [3]

Figura 5: Representação esquemática da estrutura do PELBD. [6]



Além de filmes, o PELBD é utilizado em fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos entre outros. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados na confecção de plástico bolha. [3] A demanda de PELBD deve aumentar nos próximos anos ainda mais rapidamente que a demanda de PEBD, devido às suas propriedades diferenciadas. [6]

#### **3.1.4 Outros Polietilenos**

Como pode ser percebido, o desenvolvimento de novos catalisadores assim como de novos processos são constantes no setor dos polietilenos. Isso possibilita que novos tipos de polietilenos sejam desenvolvidos, com propriedades e características diferenciadas. Esse desenvolvimento é motivado pela busca de propriedades diferenciadas nos polímeros, como peso molecular, grau de cristalinidade, processabilidade, entre outras. [3, 9]

Alguns dos polietilenos mais utilizados, depois dos *commodities* são o PEUAPM, o PEUBD e o Polietileno Reticulado (XLPE)

- PEUAPM: polimerizado *via* coordenação, caracteriza-se por apresentarem um peso molecular elevado. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. O polímero é obtido como um pó fino que geralmente é moldado por compressão ou processado por extrusão por pistão. Sua cristalinidade é de aproximadamente 45% e sua densidade está na faixa de 0,93-0,94 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão de 135 °C. Entretanto, diz-se que seu processamento por injeção, extrusão e outros métodos convencionais são dificultados pelo peso molecular elevadíssimo, atingindo valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de  $3 \times 10^6$ . Costuma ser utilizado na produção de diversos produtos, dentre eles próteses, guias para linhas de embalagens, tubos e válvulas na indústria química, entre outros. [3]

- PEUBD: também polimerizado *via* coordenação, sua baixa densidade é sua característica predominante (aproximadamente 0,865 g/cm<sup>3</sup>). Sua cristalinidade é muito baixa e sua temperatura de fusão é de 70 °C. Sua estrutura apresenta muitas ramificações de cadeia longa, responsáveis pela baixa densidade. Costuma ser utilizado como modificador no PEAD, no PEBD e no polipropileno (PP), aumentando a resistência ao impacto, a flexibilidade, a soldabilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros. A aplicação mais comum destes polímeros modificados é a produção de filmes para embalagens de líquidos, pois além de evitar infiltrações e derramamentos, a embalagem apresenta alta resistência ao rasgo e excelente solda, mesmo em meios contaminados. [3]
- XLPE: o polietileno reticulado surge a partir de modificações químicas nas cadeias. Essas modificações resultam em ligações covalentes de cadeias adjacentes, ocasionando a formação de uma rede tridimensional, que torna o polietileno um polímero termofixo. Essas ligações cruzadas podem incluir tanto ligações carbono-carbono diretas ou ligações chamadas de ponte, como siloxanos. As ligações cruzadas dificultam a cristalização do polímero, sendo assim, a densidade do XLPE é menor do que a densidade da resina de origem. O efeito da reticulação ocasiona a formação de uma rede de gel de cadeias interligadas. A rede é insolúvel, mas pode ocorrer o inchamento através de solventes orgânicos. As propriedades do polietileno reticulado dependem muito da resina de base e do grau de reticulação. Uma importante aplicação do polietileno reticulado está em isolamento de cabos elétricos de alta tensão onde as sobrecargas transitórias podem gerar calor suficiente para amolecer e até mesmo fundir coberturas de polietileno convencionais. [24]

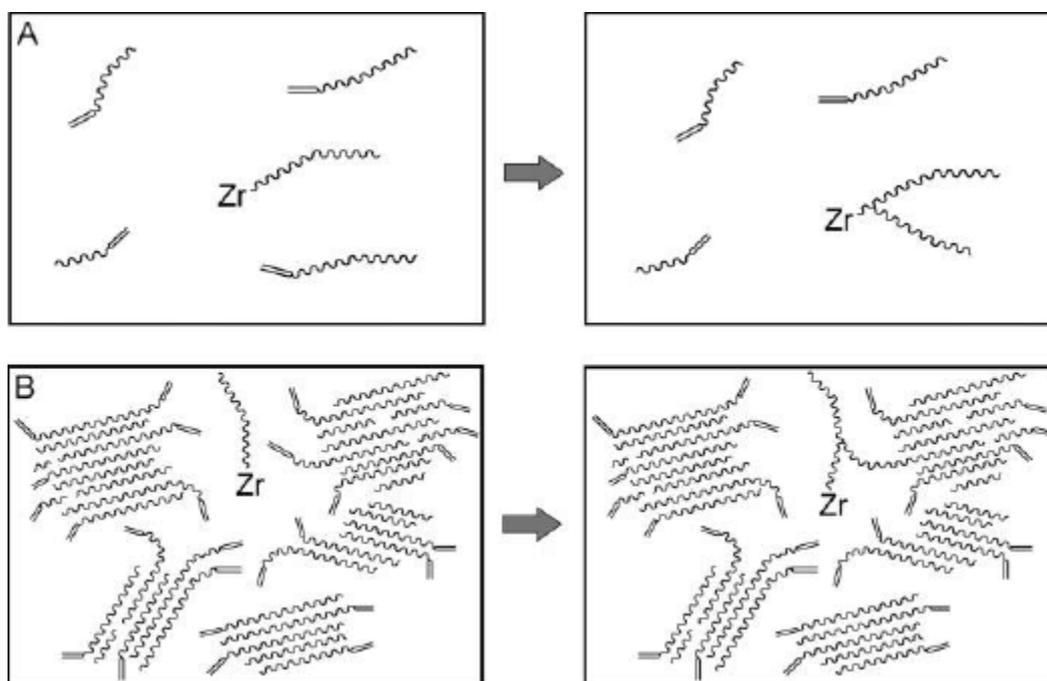
### **3.2 FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS**

Conforme mencionado anteriormente, ramificações podem ser introduzidas através de diversos mecanismos, dentre eles: coordenação da olefina e inserção; eliminação de  $\beta$ -hidrogênio e “*chainwalking*”; transferência de  $\beta$ -hidrogênio; reação de metástase; formação alílica; tri e tetramerização de olefinas. [9, 25]

O mecanismo de formação das ramificações longas ainda é estudado, sendo que o mecanismo mais aceito é o de uma reação randômica *intermolecular*, o qual pode ser visualizado na Figura 6. [5] Ou seja, grupos terminais vinílicos reagem com sítios ativos da mesma maneira que reagiriam com qualquer outro comonômero, como o 1-hexeno o qual é utilizado para produzir ramificações de cadeia curta. Ramificações longas podem ocorrer também quando o polímero é submetido a um processamento severo, onde a presença de ramificações alifáticas tipo ‘Y’ sugere que a quebra de cadeia seguida de recombinação com radicais secundários próximos é um possível mecanismo de formação de ramificações longas. [26]

Acredita-se que as ramificações longas são formadas pela inserção de um macromonômero olefínico livre em cadeias poliméricas em crescimento. A incorporação da ramificação longa é possível pela maior afinidade do catalisador metalocênico com as  $\alpha$ -olefinas no lugar do etileno. [25]

Figura 6: Mecanismo convencional (intermolecular) de incorporação de macromonômeros para formação de ramificações longas (A) em polimerização em solução e (B) polimerização slurry ou fase gás. [5]



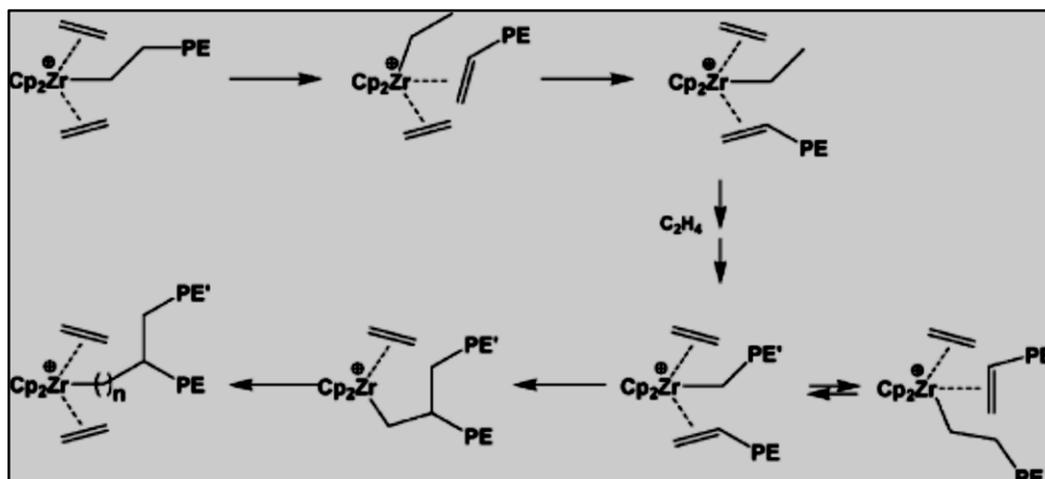
De acordo com o mecanismo intermolecular, a formação de ramificações longas na polimerização deveria ser governada pelos mesmos fatores que a formação de ramificações curtas: a reatividade do sítio ativo em relação ao

comonômero, a reatividade do comonômero e a concentração relativa de comonômero e etileno.

Observou-se [5], porém, que alguns resultados experimentais eram inconsistentes com o mecanismo intermolecular, no caso de polimerizações em fase gás e slurry: a resposta das ramificações longas às variáveis de reator; a surpreendente alta eficiência de incorporação de ramificações longas; a resposta independente das ramificações curtas e longas à estrutura do catalisador; e a ausência de inserção cruzada entre os sítios ativos. Além disso, um reagente macromonômero é concebível em um processo em solução, mas nos processos fase gás e slurry, onde as cadeias ficam imobilizadas conforme são formadas, é de difícil compreensão. [27]

Assim, foi proposto um mecanismo alternativo, um mecanismo intramolecular, o qual está ilustrado na Figura 7. De acordo com o mecanismo proposto, a tendência de um sítio ativo formar ramificações longas é determinada pela sua capacidade de coordenar o macromonômero, derivado da última ramificação terminal, durante o crescimento de uma segunda cadeia. Dessa maneira, é essencial que seja realizado um estudo do catalisador utilizado na reação de polimerização, para que se possa determinar se ele pode ou não formar ramificações longas. [5]

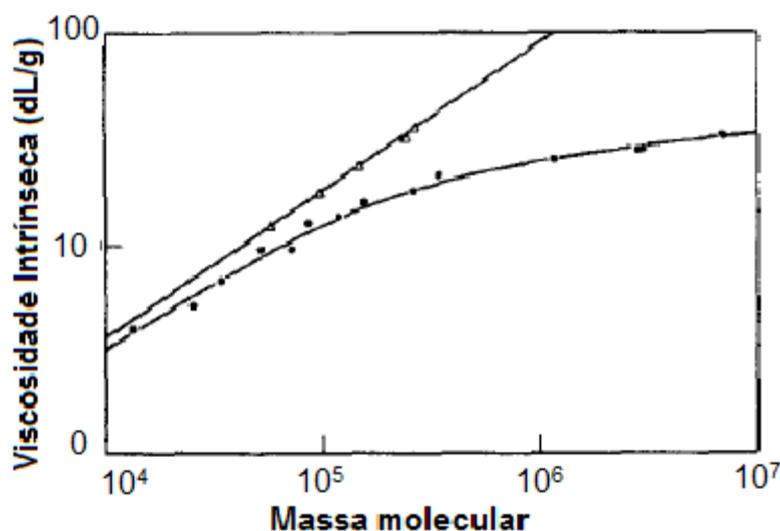
Figura 7: Mecanismo intramolecular proposto de incorporação de macromonômeros para formação de ramificações longas no polietileno. Onde Cp é uma Ciclopentila. [5]



### 3.3 DETECÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS

Assim como o mecanismo de formação das ramificações longas, os meios de detectá-las e quantificá-las também são estudados, pois ainda é preciso encontrar métodos sensíveis para caracterizar a arquitetura das ramificações e correlacioná-las com os catalisadores utilizados e as condições de polimerização. [28] Inicialmente, um dos métodos mais utilizados para estudar ramificações longas era a cromatografia de permeação em gel (GPC) combinada com medidas de viscosidade intrínseca do polímero, o chamado método de Drott. [29, 30] Contudo, para que se possa calcular a correta distribuição de peso molecular (DPM) ou polidispersão (PI), sem efeito de ramificações, é preciso que se realize o fracionamento da amostra antes e em seguida a análise de GPC. Na análise de GPC será obtida a polidispersão de cada fração do polímero, mas, mesmo com o fracionamento, não é possível quantificar as ramificações longas, ou seja, não se pode dizer a quantidade exata de ramificações longas no polímero. Todavia, obtendo a curva da viscosidade intrínseca *versus* o peso molecular, observa-se um desvio da linearidade quando uma resina possui ramificações longas, [30] como exemplificado na Figura 8.

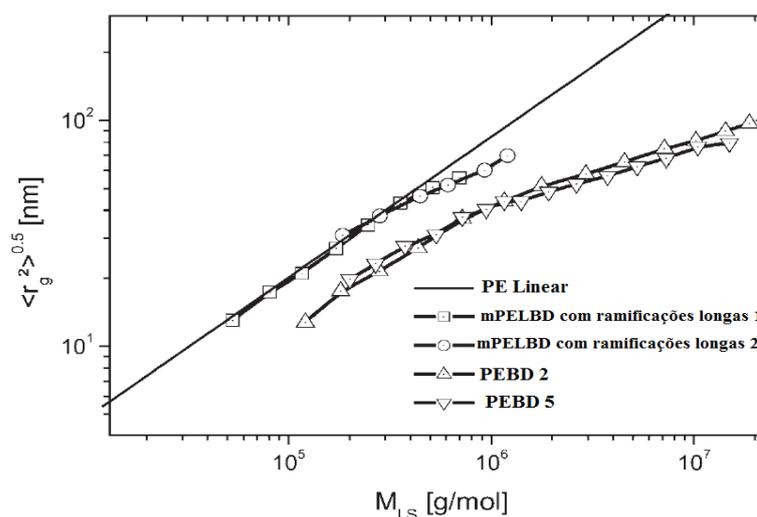
Figura 8: Viscosidade intrínseca x massa molecular de um polietileno com comportamento linear (sem ramificações) e de um polietileno com comportamento não linear (com ramificações). [30]



Ao combinar o equipamento de GPC com um detector laser multi-angular de espalhamento de luz é possível detectar a presença de ramificações longas em frações de alto peso molecular, sem a necessidade de fracionamento. [31] Uma

ramificação longa apresenta uma contração, em comparação com uma molécula linear de mesmo peso molecular. Assim, ao obter-se o gráfico do raio de giração em função da massa molecular tem-se um desvio do comportamento linear, da mesma forma que se observa no caso da viscosidade. Um caso típico é observado na Figura 9, onde temos o comportamento de duas resinas de PELBD base catalisador metalocênico e com pequena quantidade de ramificações longas. Na mesma Figura 9 temos duas resinas de PEBD (os quais tipicamente possuem grande quantidade de ramificações longas) comparadas ao comportamento esperado para uma resina linear. Por esse método também não é possível quantificar as ramificações longas presentes.

Figura 9: Raio de giração *versus* massa molecular de dois PEBDs e dois mPELBDs. [31]



Para uma análise quantitativa de ramificações longas, a técnica atualmente utilizada é a ressonância magnética nuclear de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) [26], embora essa técnica possua certas limitações. Por exemplo, quando o comonômero utilizado é uma alfa olefina com seis carbonos (1-hexeno) uma ramificação curta de quatro carbonos (butila) é formada pela inserção do comonômero na cadeia principal. [17] Neste caso, é possível diferenciar o sinal do pico gerado pela ramificação curta do sinal das ramificações mais longas (com mais de quatro carbonos). Contudo, caso a alfa olefina possua oito (1-octeno) ou mais carbonos, não se consegue diferenciar os picos gerados pelas ramificações curtas (formadas na inserção do comonômero na cadeia principal) dos picos gerados pelas ramificações longas (formadas na inserção de macromonômeros). Na Figura 10, pode-se observar a estrutura formada quando se insere um comonômero octeno na cadeia do polietileno comparada com a

estrutura formada quando uma ramificação longa é inserida na cadeia do polietileno. Na Tabela 2 encontram-se os picos característicos observados em uma resina produzida com comonômero hexeno que apresenta ramificações longas em sua estrutura. Uma resina produzida com comonômero hexeno que não apresente ramificações longas não deve apresentar os picos de deslocamento químico em 32,32 ppm, nem em 22,92 ppm.

Figura 10: Estruturas de polietileno ramificado. [32]

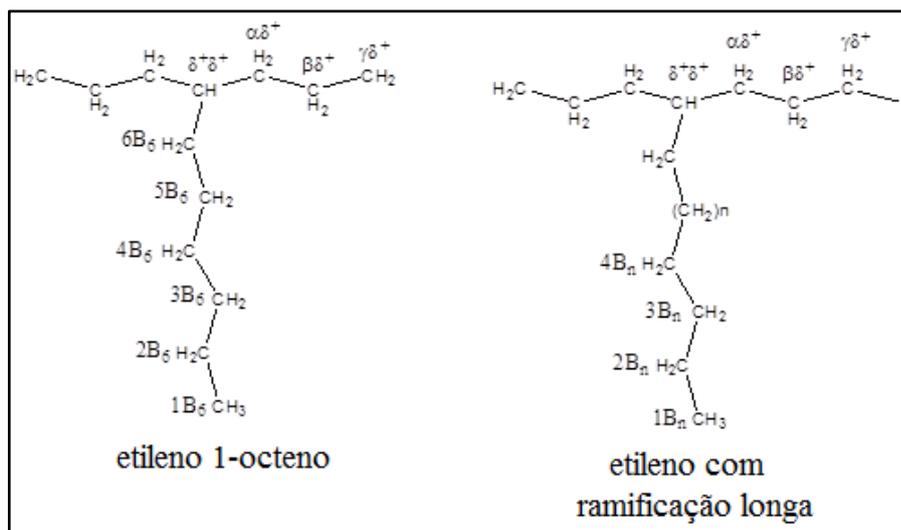


Tabela 2: Atribuição do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de um polietileno produzido com comonômero hexeno que possui ramificações longas. [32]

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição	Determinação da Sequência
TCE( $d_2$ ) <sup>a</sup>		
38,14	metino	EHE
34,55	$\alpha\delta^+$	EHEE+EEHE
34,17	$4B_4$	EHE
<b>32,23</b>	<b><math>3B_n^b</math></b>	<b>Ramificação Longa</b>
30,94	$\gamma\gamma$	HEEH
30,49	$\gamma\delta^+$	HEEE+EEEH
30,00	$\delta^+\delta^+$	(EEE) <sub>n</sub>
29,56	$3B_4$	EHE
29,38	$3B_4$	EHH
27,28	$\beta\delta^+$	EHEE+EEHE
27,08	$\beta\delta$	HHEE+EEHH
23,42	$2B_4$	EHE
<b>22,92</b>	<b><math>2B_n^b</math></b>	<b>Ramificação Longa</b>
14,28	Metil	EHE

a= Tetraclore Etano deuterado (solvente); b= carbono de ramificação longa; H= hexeno; E= eteno.

Logo, a técnica de RMN é uma técnica quantitativa considerada eficiente para polietilenos produzidos com comonômeros de buteno até 1-hexeno. Já existem estudos [33] que mostram ser possível diferenciar ramificações com até 20 carbonos, mas é preciso utilizar alta resolução espectral para que seja possível distinguir esses sinais.

Quanto ao número de ramificações longas presentes no polímero, os resultados obtidos costumam ser expressos em número de ramificações longas por 1.000 ou por 10.000 carbonos.

As análises de propriedades reológicas são as mais sensíveis à presença de ramificações longas [34], pois a estrutura do polímero e o tamanho das cadeias afetam fortemente suas propriedades reológicas. [13]

Para que se possa avaliar o efeito das ramificações longas através da reologia, sem que os resultados sejam afetados pelas diferenças de massa molecular, é preciso que a polidispersão dos polímeros estudados seja próxima. [23] No estudo de fluência também é importante garantir que a tensão de cisalhamento, utilizada no ensaio, esteja na região linear de comportamento viscoelástico, que o polímero seja termicamente estável na condição de estudo e que o estado estacionário seja alcançado. [23]

Em um estudo [23] comparativo realizado entre dois PELBDs produzidos *via* catalisador metallocênico e com polidispersão próxima, é observado que a viscosidade zero ( $\eta_0$ ) do PELBD, com ramificações longas, na temperatura de 150 °C, pode ser até três vezes maior do que a do PELBD sem ramificações longas. Nesse mesmo estudo, voltado para características reológicas das resinas, é observado que a resina com ramificações longas precisa de um tempo maior para atingir o estado estacionário de fluência. O tempo de relaxação, dado por  $\tau_{\max} = \eta_0 J_e^0$ , onde:  $\tau_{\max}$  é o tempo máximo de relaxação;  $\eta_0$  é a viscosidade zero; e  $J_e^0$  é a compliância no estado estacionário também são significativamente afetados pela presença de ramificações longas. No estudo foi observado um tempo de relaxação aproximadamente 20 vezes maior para a resina de PELBD que possuía ramificações longas.

Outra propriedade afetada pela presença de ramificações longas é a energia de ativação de fluxo. A presença de ramificações longas faz com que o valor de energia de ativação de fluxo apresentada pelo PELBD seja maior, aproximando-se da energia de ativação do PEBD, o qual possui grande quantidade de ramificações

em sua estrutura. Tipicamente, um PELBD possui energia de ativação de fluxo inferior a 28 kJ/mol e observou-se uma energia de ativação de fluxo de aproximadamente 45 kJ/mol para o PELBD que possuía ramificações longas, no estudo anteriormente citado, o que é efetivamente próximo daquela apresentada por um PEBD a qual varia entre 54 e 60 kJ/mol. A energia de ativação de fluxo não é afetada pela distribuição de massa molecular nem pelo valor de peso molecular médio ( $M_w$ ). [23]

Também é possível avaliar o efeito de ramificações longas na extrusão capilar [34], uma vez que, quando uma resina de PELBD base catalisador metallocênico (mPELBD) apresenta ramificações longas, ela também apresenta um comportamento reológico anormal no ensaio de extrusão capilar. As curvas de fluxo do mPELBD não apresentam variações nem em função da temperatura, nem em função do peso molecular. Ou seja, o princípio de sobreposição tempo temperatura deixa de ser obedecido.

Observou-se recentemente que ramificações longas afetam o tamanho e o dimensionamento da cadeia do polietileno e essas distorções podem ser observadas através do ensaio de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo. [35] Assim, a técnica de análise de ramificações longas mais recentemente utilizada é a de espalhamento de nêutrons e essa técnica permite a quantificação das ramificações longas e a determinação do tamanho destas.

### **3.4 EFEITO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS**

A presença de ramificações no polietileno possui impacto significativo em suas propriedades físicas. Ramificações curtas, assim como ramificações longas, afetam propriedades como densidade, cristalinidade, resistência e processabilidade, uma vez que modificam a estrutura do polímero. [35] A cristalinidade do PE é dependente da massa molecular e do teor de comonômero incorporado ao polímero. A incorporação de comonômeros é, portanto, uma das grandes responsáveis por modificações na cristalinidade do polímero e, conseqüentemente, nas propriedades óticas e mecânicas do produto final. Quanto maior o teor de comonômero incorporado, menor a cristalinidade do copolímero. [6, 13, 19]

As ramificações longas costumam ser inseridas nas frações de alto peso do PELBD [35], portanto, resinas com ramificações longas apresentam redução de

viscosidade nas frações de maior peso molecular quando comparadas com uma molécula linear de mesmo peso molecular. [30] Isso se explica pela contração apresentada pela molécula, que forma a ramificação, quando comparada a uma molécula, de mesmo tamanho, que compõe a cadeia principal do polímero. O menor volume hidrodinâmico da ramificação faz com que sua viscosidade seja menor. [30, 31]

Ramificações longas governam o inchamento do extrusado, a resistência do fundido, a resistência a rachaduras na moldagem por sopro, a estabilidade de balão e a orientação de filmes, a resistência do *parison* em tubos e geomembranas e a pseudoplasticidade e a fratura do fundido em todos os processos de extrusão. [5, 27] Elas melhoram a processabilidade de PELBDs produzidos com catalisadores metalocênicos [23, 28], que costumam ter problemas com o processamento devido à sua distribuição estreita de massa molecular. [23] Conforme mencionado, a energia de ativação de fluxo é aumentada pela presença de ramificações longas, enquanto a viscosidade do polímero diminui e é isso que faz com que a processabilidade da resina seja melhorada. [23, 35] Além da processabilidade, a elasticidade do polímero fundido é aumentada pela presença desse tipo de ramificação assim como sua pseudoplasticidade. [36]

As ramificações longas também afetam a propriedade de endurecimento no alongamento do polímero no estado fundido (viscosidade elongacional), pois afetam fortemente a mobilidade molecular. [31]

### **3.5 PROCESSAMENTO DE FILMES**

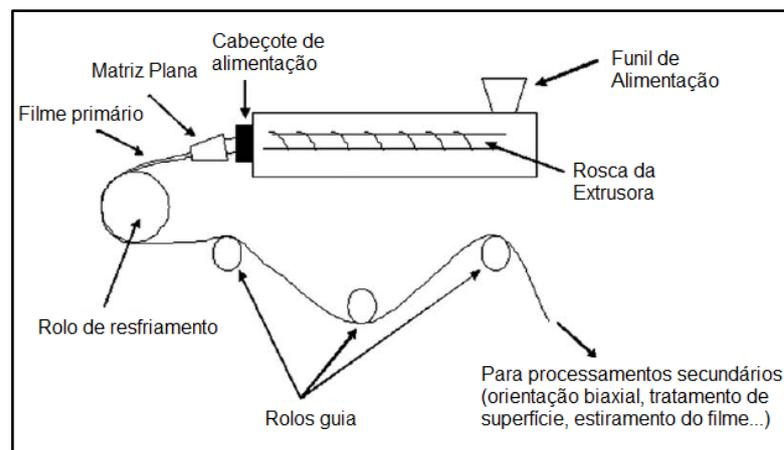
Os polímeros termoplásticos como o PE são processados principalmente por: moldagem por sopro, rotomoldagem, termoformagem, moldagem por injeção, e extrusão. [37, 38] Dentro da técnica de extrusão existem diversas variações, dentre elas a extrusão de filmes, os quais podem ser planos ou tubulares. [20]

O processo de extrusão consiste na alimentação do material termoplástico, através de um funil, para um cilindro com rosca, onde ele é aquecido até adquirir plasticidade suficiente e, então, é empurrado pela rosca através de uma matriz com a configuração de seção transversal desejada. É um processo contínuo, e sua principal limitação reside no fato de estar restrito a geometrias de seções transversais uniformes. Entretanto, o custo do ferramental é baixo, quando

comparado aos demais processos de transformação, a taxa de produção é elevada e podem-se aplicar revestimentos em materiais base, como fios. [37]

No processamento de filmes planos, o material é alimentado, em um funil, e passa pelo canhão da extrusora, como em qualquer extrusão convencional. Nesse processamento podem ser utilizadas extrusoras mono ou dupla rosca. [39] A matriz utilizada é retangular, sendo que, a espessura de abertura é muito fina. Após passar pela matriz, o filme é rapidamente resfriado ao passar por um ou mais rolos de resfriamento. Os rolos são mantidos resfriados pela circulação de água em seu interior. Os rolos são cromados e sua superfície é altamente polida. O filme cristaliza quando entra em contato com os rolos e após passar pelo conjunto de rolos é bobinado ou pode passar por processamentos secundários. Os filmes obtidos por essa técnica apresentam melhor uniformidade e maior transparência, do que os produzidos através de extrusão tubular. [20, 40] Na Figura 11 pode-se visualizar uma representação esquemática de uma extrusora de filmes planos.

Figura 11: Representação esquemática de uma extrusora de filmes planos. [40]

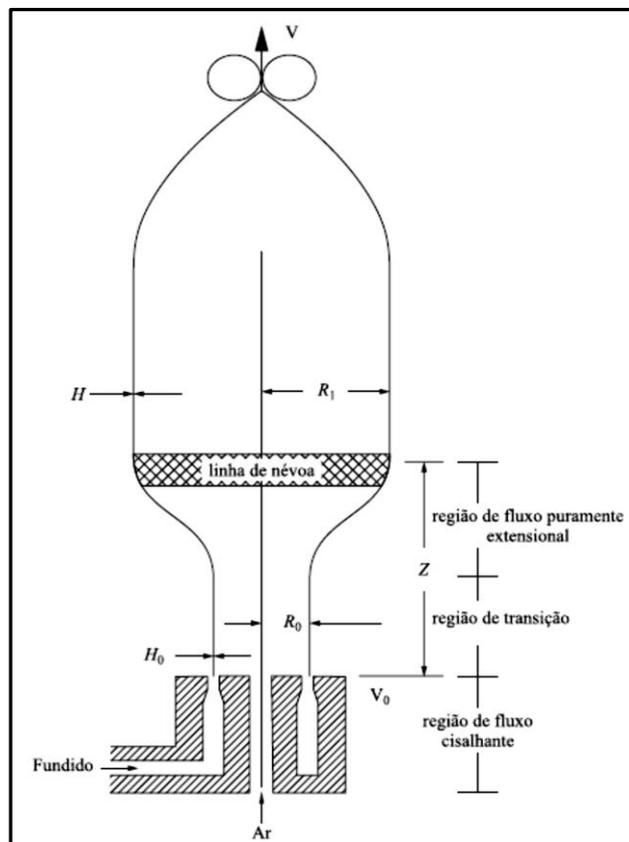


Os filmes tubulares (ou filmes soprados), assim como os filmes planos, possuem um funil de alimentação e uma extrusora. Todavia, na produção de filmes soprados costuma-se utilizar apenas extrusoras monorosca. [39] Para que seja possível a extrusão de filme tubular, o material não pode ter um índice de fluidez (IF) muito elevado (preferencialmente  $IF < 1$ ). A resina é fundida na extrusora e o material fundido é empurrado através de uma matriz circular posicionada na horizontal. A abertura da matriz circular, por onde o polímero é empurrado, é bastante estreita, em geral menor que 1 mm. Forma-se, assim, um tubo, de parede fina, do polímero fundido, o qual é puxado na vertical (pode ser direcionado para cima ou para baixo,

dependendo do material a ser processado) [39] e é forçado, pela pressão de ar interno, a expandir em uma bolha, de diâmetro muito maior e com parede muito mais fina. [20]

Tipicamente, a razão de sopro (razão entre o diâmetro final do balão e o diâmetro da matriz) é de 2:1 até 4:1. [20, 41] Para que seja possível realizar esse processamento, o polímero fundido deve apresentar uma resistência mecânica elevada. O filme é resfriado por um anel de ar ao redor da matriz e pelo ar interno. Os filmes, com espessuras entre 0,007 e 0,125 mm cristalizam rapidamente. A zona de cristalização pode ser distinguida facilmente através de transição de um filme transparente de polímero fundido, para um filme sólido semitransparente. Essa região é chamada de Linha de Névoa. Na Figura 12 pode-se observar uma representação esquemática de uma extrusora de filmes tubulares, onde:  $Z$ =altura da linha de névoa;  $V$ = velocidade do filme após saída dos rolos;  $V_0$ = velocidade do filme na saída da matriz;  $R_f$ = raio final do filme soprado;  $R_0$ = raio do filme na saída da matriz;  $H$ = espessura final do filme;  $H_0$ = espessura do filme na saída da matriz. [42]

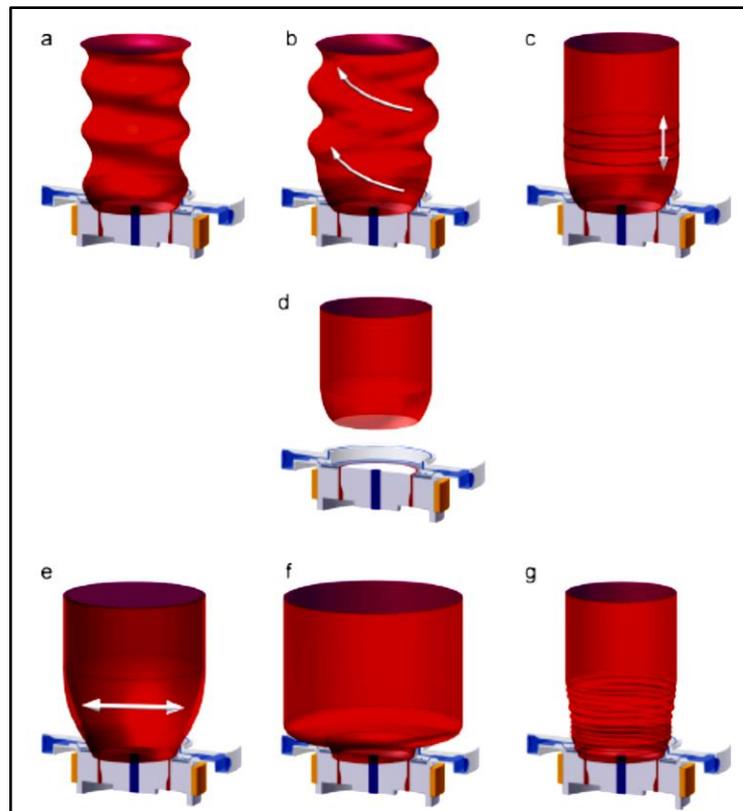
Figura 12: Representação esquemática de uma extrusão de filme tubular. [42]



Outro parâmetro normalmente medido na extrusão de filmes tubulares é a razão de estiramento (RE) na direção de puxamento do filme. A razão de estiramento é definida como a razão entre a velocidade de puxamento dos rolos e a velocidade do filme na saída da matriz. [39]

Um fator crítico no processamento de filmes soprados é a estabilidade do balão. A estabilidade do balão é diretamente responsável pelo controle e uniformidade da espessura final do filme. [39] Alguns dos fenômenos de instabilidade de balão que filmes poliméricos podem apresentar são: ressonância (*draw resonance*), instabilidade helicoidal (*helical instability*), instabilidade da linha de névoa (*instability of the freezeline height*), rasgamento do balão (*bubble tear*), respiração da bolha (*bubble breathing*), forte instabilidade de balão (*heavy-bubble instability*) e vibração do balão (*bubble flutter*). Na Figura 13 estão representados os possíveis fenômenos de instabilidade de balão. [43]

Figura 13: Tipos de instabilidade que podem ocorrer na produção de filmes tubulares: (a) ressonância, (b) instabilidade helicoidal, (c) instabilidade da linha de névoa, (d) rasgamento do balão, (e) respiração da bolha, (f) forte instabilidade de balão e (g) vibração do balão. [43]



Grande parte do PELBD produzido no mundo é utilizado na produção de filmes finos, seja por matriz plana ou filme tubular. Filmes de PELBD exibem maior resistência à tração, melhor *drawdown* (maior razão entre a abertura da matriz e a espessura, obtendo filmes mais finos), maior resistência ao rasgo e à perfuração, quando comparados ao PEBD. Essas propriedades são muito importantes para aplicações em filmes e por isso o PELBD tem tomado parte do mercado de filmes do PEBD. [6, 44, 45]

Resinas de PELBD que possuem ramificações longas em sua estrutura possuem vantagens nesse tipo de processamento, uma vez que sofrem o fenômeno de endurecimento no estiramento (*strain-hardening*). Neste fenômeno o polímero é submetido a uma tensão de estiramento elevada, fazendo com que o entrelaçamento das cadeias do polímero cause um aumento na viscosidade do fundido, aumentando, assim, a resistência do material fundido. [5, 20]

Outro processo de extrusão de filmes é a co-extrusão, onde dois ou mais fluxos de resinas no estado fundido, provenientes de duas ou mais extrusoras, são alimentados num único cabeçote de extrusão. Esse cabeçote é projetado com canais de fluxo independentes, os quais convergem para um único canal onde ocorrerá a sobreposição e a soldagem, na interface de contato, dos distintos fluxos de polímero fundido. Antes de emergir do cabeçote, esse fluxo único é conformado, gerando uma estrutura multicamadas. Cada camada de filme exerce uma ou mais funções no produto final, sendo classificadas de acordo com a função que desempenham: camadas de acabamento (camadas externas), camadas de estrutura (fornecem resistência ao filme), camadas de barreira (evitam a permeação de produtos indesejados) e camadas de adesão (promovem adesão entre polímeros não compatíveis em camadas vizinhas). As principais resinas utilizadas em co-extrusão são: PELBD, PEAD, PP, ionômero, poli(etileno-co-alcool vinílico) (EVOH), poliamida, poliolefinas modificadas (resinas de adesão), ciclo-olefinas, poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Esse tipo de processamento é utilizado quando as aplicações do filme exigem uma série de propriedades que um único polímero não é capaz de atender. [46]

### 3.6 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE FILMES DE PELBD

As propriedades do produto final são função tanto das características intrínsecas da matéria-prima, como viscosidade e massa molar, quanto das condições de processamento utilizadas, como perfil de temperaturas e razão de estiramento. [6, 38, 44]

Resinas produzidas pela copolimerização de etileno com  $\alpha$ -olefinas (PELBD), em geral, apresentam melhores propriedades quanto maior for a  $\alpha$ -olefina utilizada. Essa afirmação é válida quando comparadas resinas de mesma massa molecular, mesmo teor de comonômero e mesma distribuição de peso molecular. Na Tabela 3 tem-se um comparativo entre filmes produzidos com resinas comerciais onde tal comportamento pode ser observado. [14, 20, 47]

Tabela 3: Propriedades de filmes comerciais produzidos com copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina. [20]

$\alpha$ -olefina	1-buteno	1-hexeno	1-octeno
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,918	0,918	0,919
Índice de Fluidez (g/10min)	1,0	1,0	1,0
Resistência à Tração (MPa)			
na direção de máquina	38	38	43
na direção transversal	31	32	34
Elongação na Ruptura (%)			
na direção de máquina	620	570	550
na direção transversal	760	790	660
Resistência ao impacto de dardo (g)	150	250	350

Espessura dos filmes de 37  $\mu$ m, todas as resinas apresentam o mesmo teor de comonômero (3,0 mol %) e pesos moleculares similares.

No processamento de filmes ocorre uma orientação das cadeias poliméricas na direção de estiramento do filme. Sendo o PELBD um polímero semi-cristalino, a morfologia e a orientação dos cristalitos têm um impacto considerável nas propriedades do filme. [6, 8, 20]

As embalagens de produtos alimentícios são uma das principais aplicações de filmes poliméricos, desse modo, a transparência dos filmes é de fundamental importância para que seja possível visualizar o produto a ser consumido. [41] As propriedades mecânicas também são de extrema importância, sendo que normalmente, as propriedades avaliadas na indústria para determinar se uma resina é adequada para determinada aplicação são: a resistência ao impacto, a resistência ao rasgo e a resistência à tração dos filmes. [41, 48] Além das propriedades óticas e

mecânicas, as propriedades de barreira são fundamentais, afim de evitar que os alimentos sejam deteriorados e, assim, fiquem impróprios para o consumo. [49]

Outra característica importante nos filmes para embalar alimentos é a molhabilidade da superfície, a qual deve permitir a impressão da marca do produto, assim como as informações essenciais para o consumidor. Sendo o PE um polímero apolar, sua molhabilidade é pobre e, portanto, costuma-se fazer tratamentos superficiais nos filmes para que seja possível realizar impressões em sua superfície, melhorando a adesão das tintas. [50 – 52]

Conforme mencionado, uma das aplicações mais comuns de filmes de PELBD são sacos para embalagens de alimentos e para descarte de lixo. [20] Sacolas contendo propagandas, como sacolas de lavanderias, sacos para gelo e sacolas de lojas de roupas, costumam utilizar PELBD em sua manufatura. O PELBD é escolhido em função de sua excelente resistência à tração, resistência à perfuração e boa soldabilidade. Outra aplicação importante são os filmes de *stretch-wrap*, utilizados para unitização de materiais, onde o PELBD é a resina mais utilizada. Além de embalagens, filmes de PELBD são utilizados para confecção de revestimentos industriais e lonas multicamada para agricultura. [6, 20, 39, 45] Na Figura 14 pode-se observar alguns exemplos de produtos de filmes de PELBD.

Figura 14: Exemplos de aplicações de filmes de PELBD. [53 – 56]



## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas duas resinas mPELBD do portfólio Braskem. Ambas as resinas possuem pacote de aditivação semelhante e são produzidas com catalisador metalocênico e comonômero hexeno. As resinas foram designadas como: mPELBD A e mPELBD B. A resina mPELBD B possui ramificações longas em sua estrutura, segundo informações do licenciador da tecnologia.

As propriedades das resinas fornecidas pela empresa produtora, através da ficha de qualidade das amostras, estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades das resinas utilizadas no estudo\*.

Propriedades	mPELBD A	mPELBD B
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9176	0,9194
Índice de fluidez 190 °C/2,16 kg (g/10min)	1,02	0,58
Catalisador	Metalocênico tipo A	Metalocênico tipo B
Ramificação longa	Não	Sim

\*Todas as resinas são aditivadas com antibloqueio, deslizante e auxiliar de fluxo.

A classificação dos catalisadores em “metalocênico tipo A” e “metalocênico tipo B” é utilizada unicamente com o fim de chamar a atenção para o fato de que os catalisadores são de gerações diferentes. Tal nomenclatura não costuma ser utilizada na literatura.

### 4.2 METODOLOGIA

As caracterizações foram realizadas em sua maioria nos laboratórios do CT&I da Braskem, exceto pelas técnicas de Microscopia Ótica com *Hot Stage* e de Cinética de Cristalização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

## 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

### 4.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Utilizou-se um DSC da TA Instruments, versão 4.4E. As amostras foram resfriadas até -20 °C e mantidas nessa temperatura por 5 min. Em seguida, iniciou-se o primeiro aquecimento com taxa de 10 °C/min até a temperatura de 200 °C e a amostra foi mantida nessa temperatura por 5 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada com taxa de -10 °C/min até a temperatura de -20 °C mantendo-se a amostra nessa temperatura por um minuto e então iniciou-se o segundo aquecimento ( $T_{m2}$ ), seguindo o mesmo procedimento do primeiro e, por fim, atingindo-se o equilíbrio à 25 °C.

O primeiro aquecimento tem por objetivo a destruição da história térmica do polímero. Nessa análise obtém-se a temperatura de fusão do polímero ( $T_m$ ) no segundo aquecimento, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade (considerando que a entalpia do PE 100% cristalino é 286,6 J/g). [57]

### 4.2.1.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC) determinou-se o peso molecular numérico médio ( $M_n$ ) (Equação 1), o peso molecular ponderal médio (Equação 2), o peso molecular z ( $M_z$ ) (Equação 3) e a polidispersão (PI) (Equação 4). [58]

Foi utilizado um GPC da Viscotek-Malver denominado HT-GPC triplo detector, dotado de um detector índice de refração, um detector viscosimétrico e um detector light scattering. A análise foi realizada com três colunas marca Shodex, modelo HT-806M, temperatura de 150 °C, solvente 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1 g/L de BHT, fluxo de 1 ml/min, volume de injeção de 200 µL e concentração da amostra de 4 mg/mL. Para a montagem da curva de calibração do equipamento foram utilizados padrões monodispersos de poliestireno.

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad \text{Equação 1}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad \text{Equação 2}$$

$$M_z = \frac{\sum N_i \cdot M_i^3}{\sum N_i \cdot M_i^2}$$
 Equação 3

$$PI = \frac{M_w}{M_n}$$
 Equação 4

#### 4.2.1.3 *Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF)*

Os perfis de distribuição de cristalização em função da temperatura foram obtidos pela análise de fracionamento por cristalização (CRYSTAF). As amostras foram dissolvidas em orto-Diclorobenzeno a 160 °C (concentração de 0,1 g/mL) e mantidas nessa temperatura por 60 min para garantir total dissolução. Então se realizou o resfriamento até 100 °C a uma taxa de 5 °C/min e manteve-se a temperatura por 45 min para estabilização. Em seguida, a temperatura foi reduzida de 100 °C até 30 °C a uma taxa de 0,2 °C/min. O equipamento utilizado foi um Crystaf 200+ da Polymer Char.

#### 4.2.1.4 *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

Para a análise de RMN, utilizou-se o equipamento VarianWidebore 400 que opera na frequência em 400 MHz (9,39 Tesla) para Hidrogênio. O probe usado nestas análises foi um Onenmr-Probe de 5 mm com pulsos de gradiente de campo e detecção direta de carbono.

As condições experimentais utilizadas foram:

- Parâmetros de Aquisição: ângulo de pulso de 74° (tempo do pulso 5,18 µs); potência de 63 dB; tempo entre pulsos de 10 s; tempo de aquisição de 1,54 s; número de pontos na aquisição de 32 mil; número repetições foi de 5 mil scans. A janela espectral usada foi de 230 ppm. Temperatura de 120 °C.

- Os parâmetros de processamento foram: Transformada de Fourier com 128 mil pontos (zero filling); Linebroadening LB = 2 Hz.

A amostra foi preparada com 50 mg do polímero dissolvido em 0,7 mL de ortodichlorobenzeno e 0,2 mL de tetrachloroetano deuterado.

Para a quantificação de ramificações longas utilizou-se a Equação 5, onde  $\alpha$  é a intensidade média de um carbono de uma ramificação longa e  $T_{Tot}$  é a intensidade total de carbono. [26] A amostra foi lida em duplicata para a análise.

$$\text{Ramificações por 10.000 carbonos} = [(1/3)\alpha / (T_{\text{Tot}})] \times 10^4 \quad \text{Equação 5}$$

#### **4.2.1.5 Reologia: Varredura de Frequências**

Na análise de varredura de frequências foi utilizado o equipamento MCR 501 da Physica, Anton Paar. As amostras utilizadas para análise foram discos com diâmetro de 2,5 cm e espessura de aproximadamente 2 mm. Para obtenção desses corpos de prova, os pellets foram prensados em um molde com as dimensões especificadas em uma prensa hidráulica na temperatura de 185 °C.

A análise de varredura de frequências foi realizada com tensão de 200 Pa, nas temperaturas de 190, 200 e 210 °C e na faixa de frequências entre 0,001 e 100 Hz.

A partir dos resultados da análise, utilizou-se a Equação de Arrhenius (Equação 6), a qual avalia o efeito da temperatura na viscosidade de líquidos, [59 – 61] para o cálculo da energia de ativação de fluxo das resinas.

$$\eta = B \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$\eta$  = viscosidade aparente (Pa.s);

B = parâmetro de ajuste;

$E_a$  = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases (8,314J/mol K);

T = temperatura absoluta (K).

#### **4.2.1.6 Microscopia Ótica com “Hot Stage”**

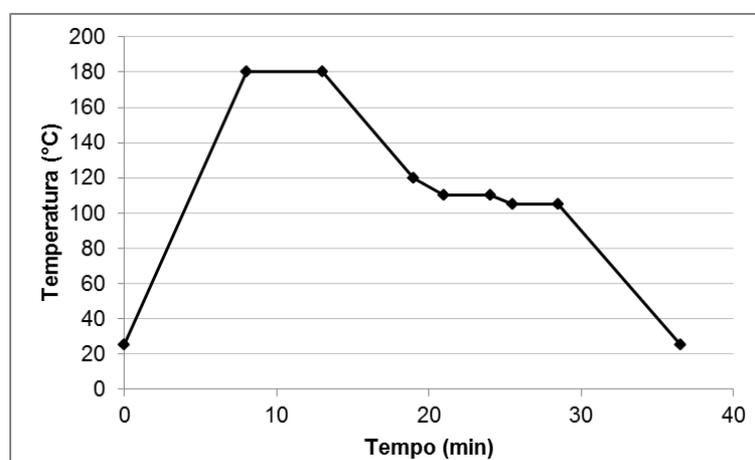
O estudo de microscopia ótica com *Hot Stage* foi conduzido em um microscópio Zeiss, modelo Scope A1, com uma câmera QImaging, modelo Fast 1394 e um *Hot Stage* Linkam.

Foram utilizados filmes finos (aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ ) de cada amostra para a caracterização. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 180 °C, com taxa de 20 °C/min e foram mantidas nessa temperatura por 5 min. Em seguida,

foram resfriadas com taxa de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  e então foi mudada a taxa para  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ser atingida. As amostras foram mantidas a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 min. Após, elas foram resfriadas com taxa de  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  e foram mantidas nessa temperatura por 3 min. Por fim, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Na Figura 15, pode-se visualizar mais simplificada o perfil de temperaturas utilizado.

Foram retiradas fotos da amostra automaticamente a cada 30 s com uma lente de aumento de 50x.

Figura 15: Perfil de temperatura em função do tempo utilizado durante a caracterização das amostras.



#### **4.2.1.7 Cinética de Cristalização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Para determinação da cinética de cristalização por DSC foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q20. As amostras foram aquecidas até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e mantidas nesta temperatura por 5 min para garantir completa destruição da história térmica da amostra e sua fusão total. Em seguida, as amostras foram resfriadas com taxa de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até ser atingida a temperatura de interesse para a cristalização isotérmica da amostra.

Cada amostra foi submetida a três temperaturas de cristalização isotérmica, definidas com base na curva gerada no DSC convencional. Definida a primeira temperatura, procurou-se variar  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  acima e abaixo da temperatura definida para início dos estudos. A partir desses resultados, utilizou-se a equação de Avrami,

conforme a Equação 7, para determinar a cinética de cristalização das amostras. [62]

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

X (t) = fração cristalizada no tempo t;

k = constante cinética;

n = expoente de Avrami.

#### **4.2.1.8 Produtividade Máxima e Processabilidade**

Os estudos de produtividade máxima e processabilidade foram realizados em uma extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60.

Para realizar o estudo de produtividade máxima de cada resina, procurou-se variar apenas a rotação da rosca enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes (temperatura, abertura da matriz, diâmetro da matriz, razão de sopro, linha de névoa, espessura do filme) até que o filme apresentasse instabilidade ou fraturasse. A rotação de rosca imediatamente anterior àquela onde o filme apresentou instabilidade ou fratura foi considerada a produtividade máxima da resina.

No estudo de processabilidade, utilizou-se a condição padrão de operação da extrusora, que está descrita na Tabela 5, a fim de se avaliar as resinas quanto à produtividade, à amperagem e à pressão de massa. Com esses parâmetros, é possível determinar o Índice Energético (Equação 8) e o Índice de Produção (Equação 9) das resinas.

$$A/P \quad \text{Equação 8}$$

$$Pres./P \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

P = produtividade (kg/h)

A = amperagem (A)

Pres. = pressão de massa (bar)

Tabela 5: Condição de operação da extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60 utilizada no estudo.

Parâmetros de Extrusão	Condição padrão de extrusão	
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Zona 1</b>	180
	<b>Zona 2</b>	185
	<b>Zona 3</b>	190
	<b>Zona 4</b>	195
	<b>Zona 5</b>	200
	<b>Zona 6</b>	200
	<b>Zona 7</b>	200
<b>Abertura da matriz (mm)</b>	1,8	
<b>Diâmetro da matriz (mm)</b>	200	
<b>Espessura do filme (µm)</b>	35	
<b>Rotação da rosca (rpm)</b>	800	
<b>Linha de névoa (mm)</b>	600	
<b>Razão de sopro</b>	2,23 : 1	

## 4.2.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 4.2.2.1 *Produção dos Filmes*

Os filmes foram produzidos numa extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60, onde foram previamente realizados os estudos de produtividade máxima e processabilidade. Na Figura 16 pode-se observar a extrusora em operação durante a produção de uma das amostras do presente estudo.

Foram utilizadas as condições de operação padrão da extrusora para a produção dos filmes (descritas na Tabela 5), variando somente a velocidade de puxamento dos rolos, de modo a gerar filmes com espessuras diferentes. Os filmes produzidos estão descritos na Tabela 6.

Figura 16: Extrusora CHD 60 produzindo filme de mPELBD B.



Tabela 6: Descrição das amostras de filme produzidas.

Amostra	Matéria-prima	Espessura Nominal ( $\mu\text{m}$ )	Espessura Real ( $\mu\text{m}$ )	Velocidade de Puxamento (m/min)	Razão de Estiramento
mPELBD A_35	mPELBD A	35	$37 \pm 3$	23	115
mPELBD A_60	mPELBD A	60	$56 \pm 5$	15	67
mPELBD A_100	mPELBD A	100	$101 \pm 4$	8	40
mPELBD B_35	mPELBD B	35	$36 \pm 2$	24	115
mPELBD B_60	mPELBD B	60	$57 \pm 3$	14	67
mPELBD B_100	mPELBD B	100	$102 \pm 4$	8	40

Relembrando que a razão de estiramento é dada pela razão entre a velocidade de puxamento dos rolos e a velocidade do filme na saída da matriz. [39]

Após a coleta das amostras, estas foram condicionadas por 40 horas em uma sala climatizada com temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 10\%$  antes de serem iniciadas as análises de propriedades óticas, físicas e mecânicas.

## 4.2.2.2 Propriedades Óticas

### 4.2.2.2.1 Opacidade Total dos Filmes

A análise de opacidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D1003. [63] As medidas foram realizadas com um opacímetro da marca BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus (Figura 17), em dez pontos escolhidos, de modo que a espessura não apresentasse variação maior que 5% em relação à espessura nominal da amostra para análise. As amostras foram posicionadas de modo que a face externa do filme ficasse voltada para o feixe de luz incidente. Nessa análise mede-se o fluxo de luz incidente que, ao passar por um espécime, é desviado em mais de  $2,5^\circ$ . [64] Os valores obtidos na análise são reportados em percentual (%).

Figura 17: Opacímetro BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus utilizado nas medidas.



### 4.2.2.2.2 Brilho 45°

Na análise de brilho  $45^\circ$ , mede-se a luz refletida em um ângulo de  $45^\circ$  em relação à perpendicular da amostra e os valores obtidos são dados em porcentagem relativa a um espelho perfeito cujo valor é 100%. [65] A análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D2457 [66] e, assim como na análise de opacidade, foram escolhidos dez pontos para a análise de modo que a espessura não apresentasse variação maior que 5% em relação à espessura nominal da amostra. As amostras foram posicionadas de modo que o feixe de luz incidisse na face externa do filme. Para essa análise foi utilizado um brilhômetro padrão da marca BYK-Gardner, modelo micro-gloss (Figura 18). Os valores reportados na análise de brilho não possuem unidade, pois são adimensionais.

Figura 18: Equipamento para medição de Brilho 45° BYK-Gardner, modelo micro-gloss.



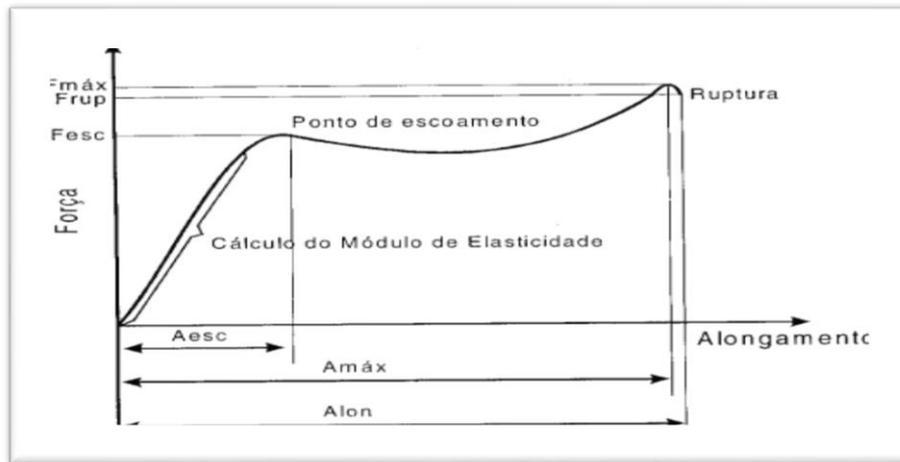
### **4.2.2.3 Propriedades Físicas e Mecânicas**

#### **4.2.2.3.1 Tração**

Os corpos de prova da análise de tração foram preparados em um cortador de modo que apresentem largura de 25,4 mm e comprimento de aproximadamente 10 cm, para que fosse possível prender o corpo de prova nas garras do equipamento. Foram cortadas amostras na direção de máquina (DM) e na direção transversal à direção de máquina (DT), a fim de que ambas as direções sejam analisadas. Deve-se medir a espessura dos corpos de prova em pelo menos três pontos, de modo que a variação apresentada seja inferior a 5% da espessura nominal. A análise de tração foi realizada de acordo com a norma ASTM D882 [67]. Nessa análise mede-se a tensão de escoamento (MPa), a tensão de ruptura (MPa), o alongamento no escoamento (%) e o alongamento na ruptura (%).

Na análise foi gerado um gráfico semelhante ao da Figura 19. O software utilizado foi o Bluehill 2, ele retira do gráfico os valores de interesse e gera uma tabela com os dados.

Figura 19: Perfil de força versus alongamento gerado na análise de tração. [14]



Para a análise foi utilizada uma Instron-5565 com uma célula de carga de 1 kN. A distância inicial entre as garras utilizada foi de 50 mm e a velocidade de tração foi de 500 mm/min. Foram utilizadas garras de fixação por pressão para prender as amostras durante a análise. O sistema amostra/garras está demonstrado na Figura 20. Foram analisados pelo menos cinco corpos de prova de modo que os resultados não apresentem coeficiente de variação superior a 10% em nenhum dos parâmetros medidos.

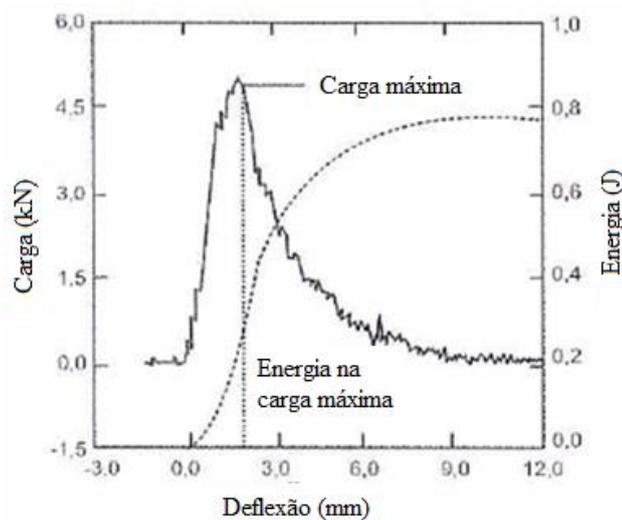
Figura 20: Sistema amostra/garras na Instron-5565.



#### 4.2.2.3.2 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

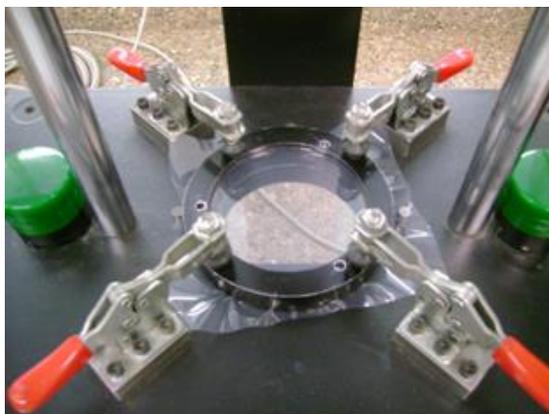
A análise de RIQP foi realizada de acordo com a norma ASTM D3763 [68] em um aparelho para determinação de resistência ao impacto por queda de peso, marca Dynatup-Instron. Na análise é determinada a resistência ao impacto do filme através da obtenção dos dados de força, deflexão e energia. O equipamento gera uma curva semelhante à da Figura 21 e fornece os dados de energia total (J), carga máxima (kN), energia na carga máxima (J), deflexão na carga máxima (mm).

Figura 21: Curva padrão obtida na análise de RIQP. [69]



Para a análise foram necessários pelo menos cinco corpos de prova cujos resultados apresentem coeficiente de variação inferior a 10%. Os corpos de prova foram fixados no equipamento de acordo com a Figura 22.

Figura 22: Amostra fixada na base do equipamento.



#### 4.2.2.3.3 Rasgo Elmendorf

Para a análise de Rasgo Elmendorf retiram-se corpos de prova tanto na direção de máquina (DM) quanto na direção transversal (DT). São necessários 10 corpos de prova que não apresentem variação na espessura superior a 5% da espessura nominal da amostra, em cada direção, para a análise. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D1922 [70] em um aparelho para determinação de resistência ao rasgo, tipo Elmendorf Monitor Tear (TMI) modelo 83-11-00. Este método consiste em determinar a força necessária para propagar um rasgo em uma amostra de filme, com espessura especificada, através da oscilação de um pêndulo.

Os corpos de prova para a análise devem ser estampados de acordo com o modelo da Figura 23. Os corpos de prova foram estampados em uma prensa pneumática com o auxílio do molde da Figura 24.

Figura 23: Modelo de corpo de prova para análise de Rasgo Elmendorf.

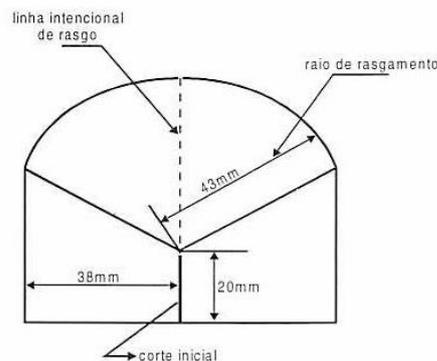


Figura 24: Cunha para estampar corpos de prova para análise de Rasgo Elmendorf.



Para o resultado final ser considerado válido, não deve apresentar coeficiente de variação maior do que 10%. Os resultados são reportados em kg.f/cm.

#### 4.2.2.3.4 Encolhimento

Para a análise de encolhimento utilizou-se cinco corpos de prova de formato circular com diâmetro de 50 mm (Figura 25). Esses corpos de prova foram colocados em uma superfície aquecida a 150 °C por 1min (Figura 26), em seguida foi medido o diâmetro final na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT). O percentual de encolhimento foi determinado pela diferença entre o diâmetro inicial e o diâmetro final multiplicada por 2.

Figura 25: Corpo de prova para a análise de encolhimento.

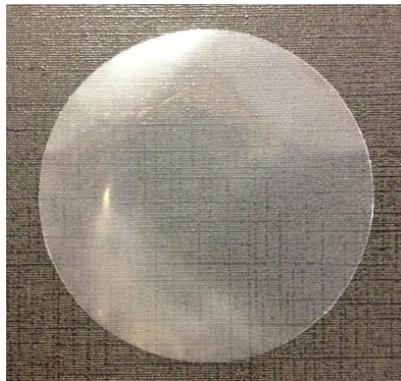


Figura 26: Equipamento com chapa de aquecimento utilizado na análise de encolhimento.



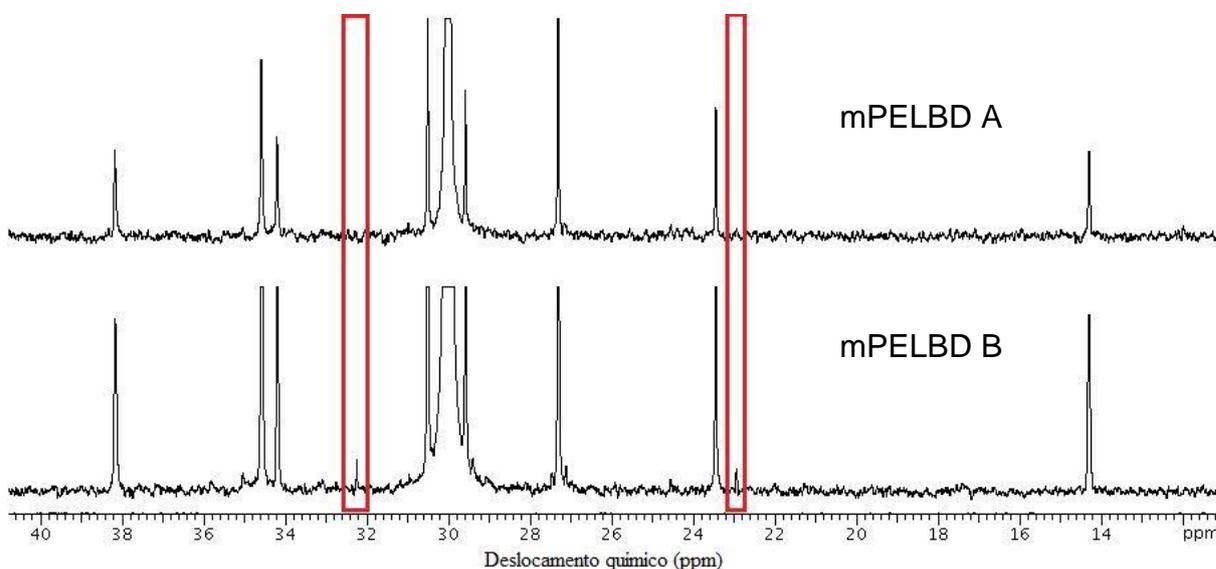
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

#### 5.1.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros gerados na análise de RMN estão apresentados na Figura 27 enquanto as tríades e alguns parâmetros estruturais estão relacionados na Tabela 7.

Figura 27: Espectros de ressonância magnética nuclear das resinas de mPELBD.



Conforme os espectros apresentados na Figura 27, apenas a resina mPELBD B apresenta os picos de deslocamento químico em 32,32 ppm e em 22,92 ppm, destacados no espectro. Esses picos são característicos de ramificações com 6 ou mais carbonos. [26] Sendo ambas as resinas produzidas com comonômero hexeno, as ramificações formadas pela inserção do comonômero na cadeia deveriam apresentar, no máximo, 4 carbonos. [17, 26] Dessa forma, pode-se dizer que a resina mPELBD B possui ramificações longas inseridas em sua cadeia.

Utilizando-se a Equação 5, determinou-se o número de ramificações longas/10000 carbonos na amostra mPELBD B como sendo de 4,7.

Tabela 7: Tríades e parâmetros estruturais.

Tríade	mPELBD A (%mol)	mPELBD B (%mol)
EEE	91,47	90,10
HEE + EEH	5,57	6,87
HEH	0,00	0,00
HHH	0,00	0,00
EHH + HHE	0,00	0,46
EHE	2,96	2,57
E	97,40	96,98
H	2,96	3,02
nE	33,76	35,53
nH	1,03	1,03
Dispersão Monomérica	96,98	97,18

E = eteno, H = hexeno; nE e nH = comprimento médio das sequências de eteno e hexeno.

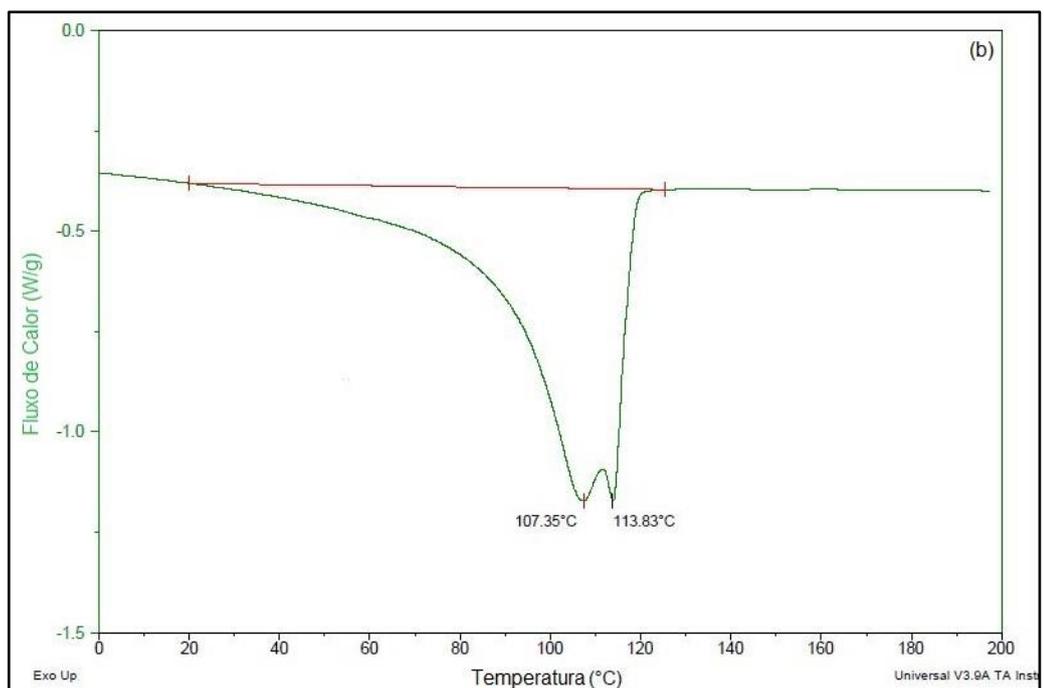
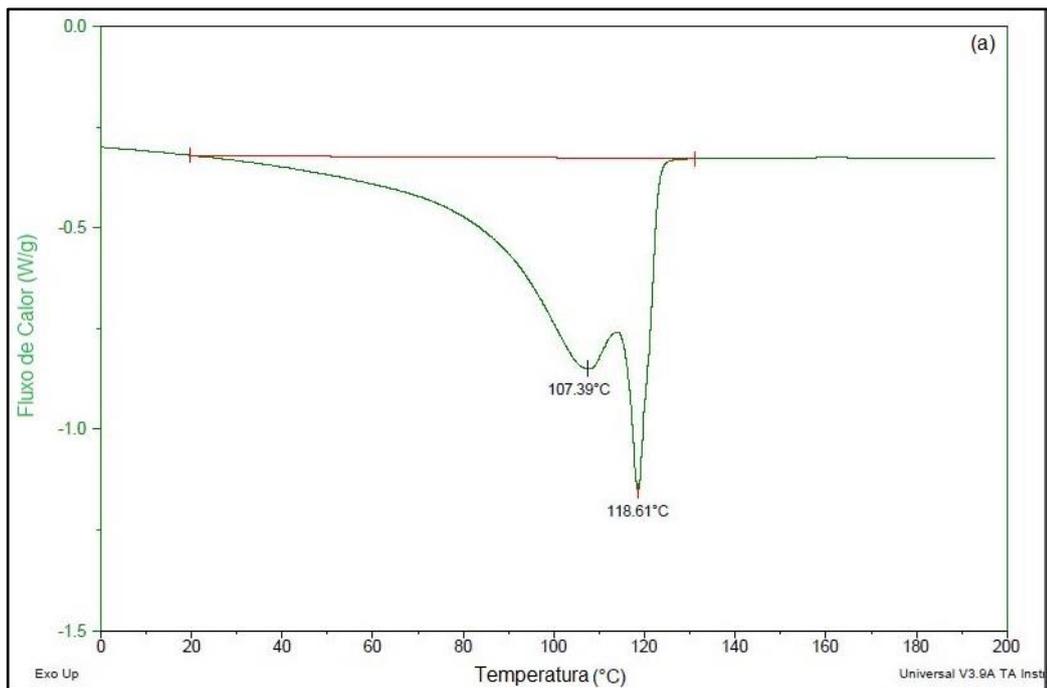
Através dos resultados das tríades obtidos a partir da interpretação dos espectros de RMN de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) também foi possível determinar o teor de comonômero incorporado e o comprimento médio das sequências de comonômero nas moléculas, para as duas amostras estudadas, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Pode se notar na Tabela 7 que ambas as amostras possuem os mesmos tipos de tríades com concentrações molares semelhantes (EEE, HEE e EHE), e que o teor total de hexeno incorporado também é muito próximo. As tríades que indicam uma incorporação hexeno-hexeno são EHH ou HHE e HHH, os quais são zero ou praticamente zero. Este tipo de resultado sugere uma tendência, de que as moléculas de hexeno sejam incorporadas de forma isolada. Outra forma de checar a tendência de o hexeno incorporar isoladamente ou através de blocos é através de um índice conhecido como dispersão monomérica (DMon). [32] Valores de DMon iguais ou próximos a 100 indicam a tendência do comonômero estar completamente isolado. Portanto, podemos observar na Tabela 7 valores de DMon semelhantes e próximos de 100 nas duas amostras. Estes parâmetros indicam que em relação a incorporação do comonômero hexeno (teor e inserção) as duas resinas são muito similares.

### 5.1.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas da temperatura de fusão do segundo aquecimento ( $T_{m2}$ ) e do resfriamento das amostras foram plotadas e estão apresentadas na Figura 28. Os valores numéricos de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras estão relacionados na Tabela 8.

Figura 28: Curvas geradas na análise de DSC na  $T_{m2}$  das amostras mPELBD A (a) e mPELBD B (b) e na cristalização das amostras mPELBD A (c) e mPELBD B (d).



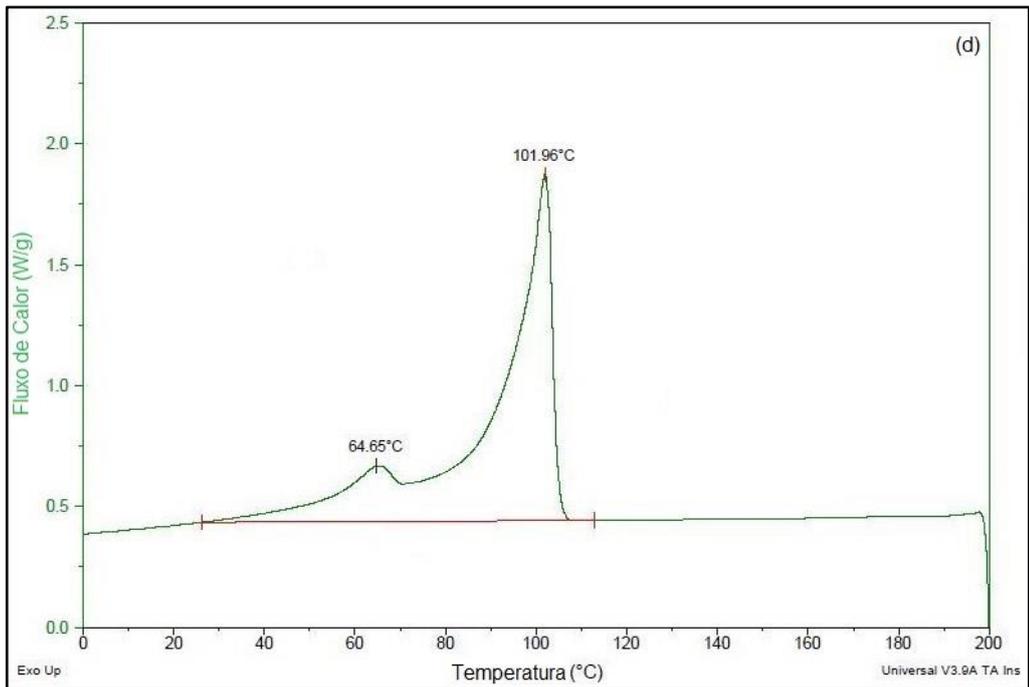
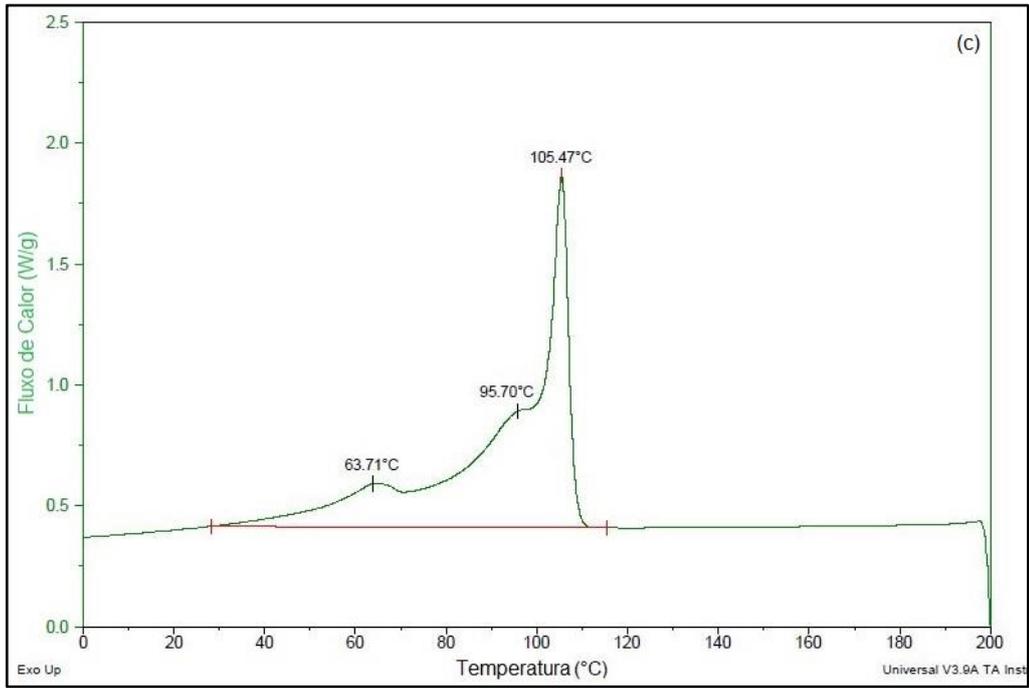


Tabela 8:  $T_m$ ,  $T_c$  e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das resinas, obtidos por DSC.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
mPELBD A	107 e 119	64; 96 e 105	42
mPELBD B	107 e 114	65 e 102	45

Em ambas as amostras observa-se um pico duplo de fusão Figuras 28 (a) e (b). Esse pico duplo pode ser atribuído ao fato de o sistema de polimerização ser suportado, o que faz com que possam existir dois centros ativos de cristalização diferentes. Outra causa possível para a formação de picos duplos é a presença de um gradiente de temperaturas no reator, fazendo com que o polímero possua diferentes picos de fusão.

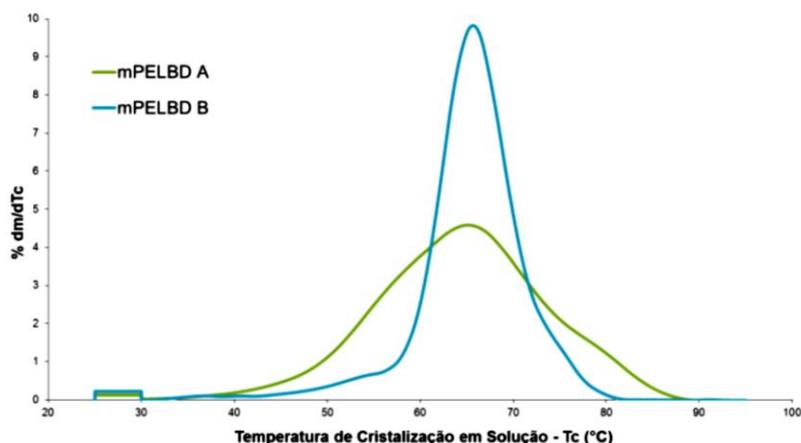
Apesar de o grau de cristalinidade do mPELBD B ser ligeiramente maior, seu pico de fusão ocorre em temperatura inferior ao do mPELBD A. Isso pode ser causado tanto pela presença de cristalitos de menor tamanho, quanto de cristalitos imperfeitos. [59] Segundo Stader *et al.*, é possível que ramificações de cadeia longa (maior que 26 carbonos) formem cristalitos levemente distorcidos. Geralmente o grau de cristalinidade dessas cadeias laterais não ultrapassa 10%, mas ainda assim é uma contribuição para a cristalinidade total do polímero. [19] Sendo estes cristalitos distorcidos, sua perfeição é afetada e, desse modo, eles fundem mais facilmente. Deste modo, pode-se justificar a temperatura de fusão mais baixa do mPELBD B e sua maior cristalinidade.

Ao observar os picos de cristalinidade, tem-se que o mPELBD A possui um perfil de cristalização diferente do mPELBD B e sua cristalização é iniciada em temperaturas mais elevadas. Ou seja, a organização das cadeias em lamelas ocorre em temperaturas mais elevadas para o mPELBD A do que para o mPELBD B, pois o mPELBD B possui ramificações longas, as quais prejudicam a movimentação e organização das cadeias do polímero e o mPELBD A não. [19, 59]

### 5.1.3 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

A representação gráfica dos resultados de CRYSTAF pode ser observada na Figura 29 a seguir.

Figura 29: Perfis de CRYSTAF das amostras.



Conforme mostra a Figura 29, a amostra mPELBD A possui um perfil de cristalização mais largo que a amostra mPELBD B. As diferenças na cristalização em solução podem ser atribuídas à diferenças no tipo de catalisador utilizado, no tipo de comonômero utilizado, no teor de comonômero incorporado, durante a polimerização ou à presença de ramificações longas. [22, 71] As resinas utilizadas no presente estudo são ambas produzidas com catalisadores metallocênicos e utilizam comonômero hexeno. Deste modo, os únicos fatores que podem ter gerado as diferenças nas curvas de cristalização são a diferença no teor de comonômero ou a presença de ramificações longas em uma das resinas. Através da análise de RMN obteve-se o teor de comonômero incorporado pelas resinas e observou-se que o teor incorporado foi semelhante. [32] Portanto, o fator governante na diferença das curvas de CRYSTAF deve ser a presença de ramificações longas no mPELBD B. Este resultado está plenamente concordante ou coerente com os dados obtidos no DSC, pois evidencia o impacto das ramificações longas na formação dos cristais de PE, levando a um estreitamento nas temperaturas de cristalização.

### 5.1.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A análise de GPC foi realizada visando, principalmente, garantir a validade das análises reológicas das amostras. Para que dois ou mais polímeros possam ter seu comportamento reológico comparado e avaliado adequadamente, é preciso que a polidispersão (PI) das amostras seja próxima, uma vez que os resultados de reologia são afetados tanto pela estrutura do polímero, quanto pela sua distribuição molecular. [23, 59] Os resultados obtidos na análise estão apresentados na Figura 30 e na Tabela 9.

Figura 30: Curvas obtidas na análise de GPC das amostras.

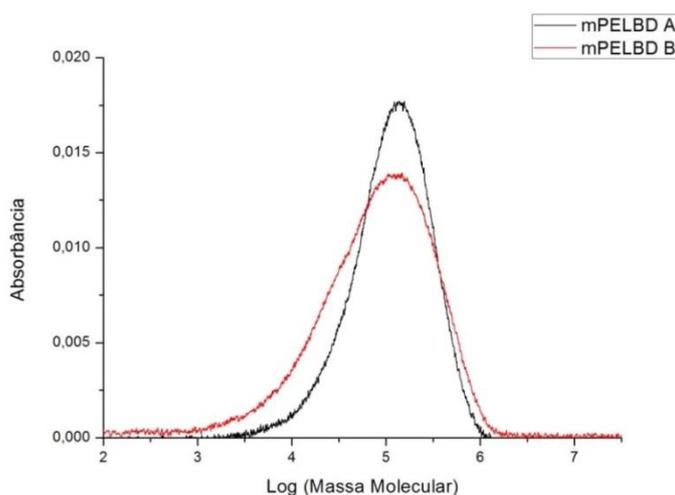


Tabela 9: Peso molecular numérico médio ( $M_n$ ); peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ); peso molecular z ( $M_z$ ); e polidispersão ( $M_w/M_n$ ) das amostras.

Amostra	$M_n$ ( $10^3$ Daltons)	$M_w$ ( $10^3$ Daltons)	$M_z$ ( $10^3$ Daltons)	Polidispersão
mPELBD A	63	126	221	2,0
mPELBD B	35	113	254	3,2

Através da Figura 30 pode-se observar que a distribuição de peso molecular da amostra mPELBD A é mais estreita que a da amostra mPELBD B, conforme relatado na Tabela 9. A resina mPELBD A apresenta polidispersão dentro do padrão esperado para resinas de PELBD produzidas com catalisador metalocênico, entre 2,0 e 2,5, enquanto a resina mPELBD B apresenta polidispersão levemente superior.

[13] Sabe-se que a presença de ramificações longas tem como consequência o alargamento da distribuição molecular do polímero. [29]

A polidispersão mais estreita da amostra mPELBD A pode dificultar o processamento do material. A resina mPELBD B possui uma distribuição mais larga e frações de mais baixo peso molecular, as quais podem agir como plastificantes durante o processamento, facilitando-o. [23, 28] Ainda assim, a diferença de PI das amostras não é tão grande e as frações de alto peso são semelhantes, possibilitando as análises reológicas das amostras.

### 5.1.5 REOLOGIA: VARREDURA DE FREQUÊNCIAS

As curvas geradas da viscosidade complexa em função da frequência angular das amostras estão apresentadas nas Figuras 31 e 32. Para obtenção dos valores de Energia de Ativação, utilizou-se a inclinação das curvas da Figura 33 (ln da viscosidade complexa *versus*  $1/T$ ) e a Equação 6. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Figura 31: Perfil da viscosidade complexa em função da frequência angular da amostra mPELBD A.

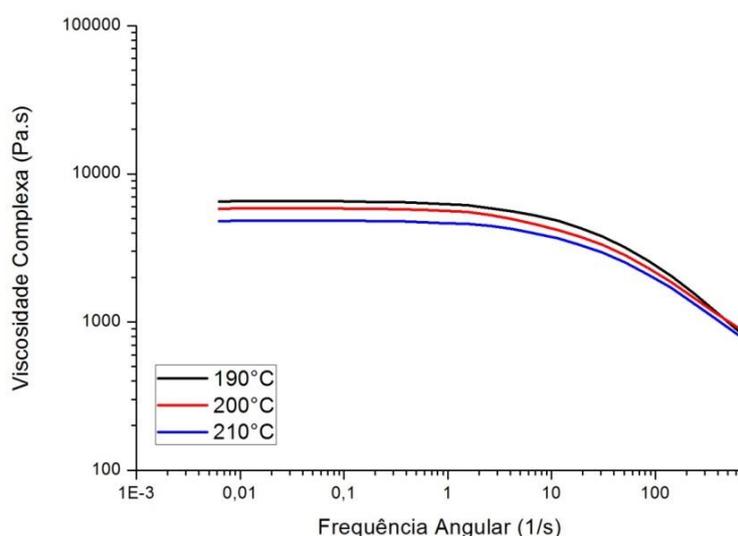


Figura 32: Perfil da viscosidade complexa em função da frequência angular da amostra mPELBD B.

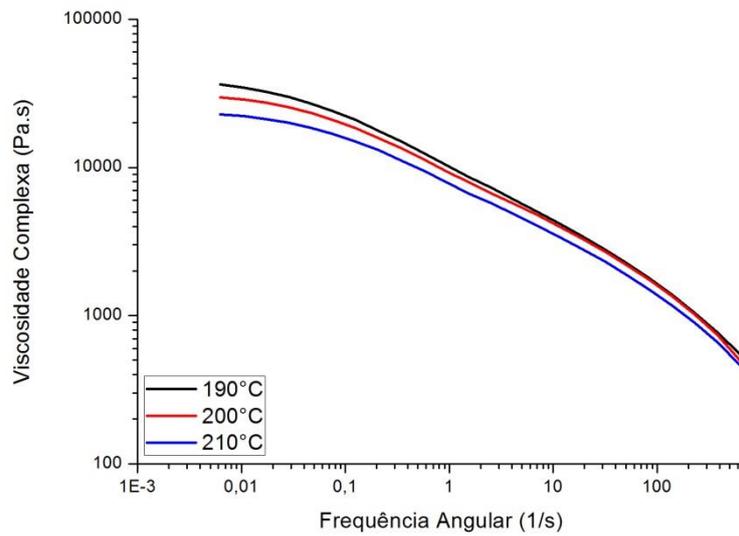


Figura 33: Curvas para o cálculo da energia de ativação de fluxo.

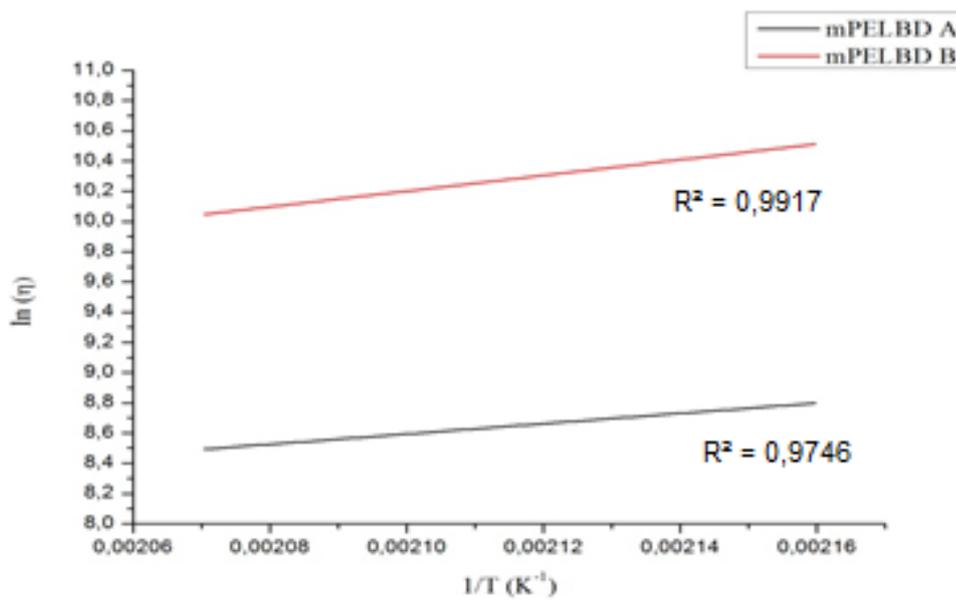


Tabela 10: Valores de energia de ativação de fluxo das amostras avaliadas.

Amostra	Energia de Ativação de Fluxo (kJ/mol)
mPELBD A	28
mPELBD B	43

Conforme esperado, o aumento na temperatura teve como consequência a redução da viscosidade complexa de ambas as amostras (Figuras 31 e 32). [59, 60, 72] Ao comparar as curvas de uma mesma amostra observa-se apenas um deslocamento em relação ao eixo y, quando a temperatura é variada. Entretanto, ao comparar uma resina com a outra, tem-se uma diferença significativa de comportamento entre uma e outra. A resina mPELBD A apresenta o típico patamar newtoniano quando baixas taxas de cisalhamento são aplicadas, comportamento característico de resinas com distribuição de massa molar média estreita, como confirmado pela análise de GPC, mostrado na Figura 30. Já a resina mPELBD B não apresenta tal patamar, comportamento característico a distribuições de massa molar média larga, também visualizado na Figura 30 e quantificado na polidispersão da Tabela 9. Essa ausência do patamar pode ser um indicativo da maior elasticidade da amostra mPELBD B, proporcionado pela fração de maior massa molar. [60, 72]

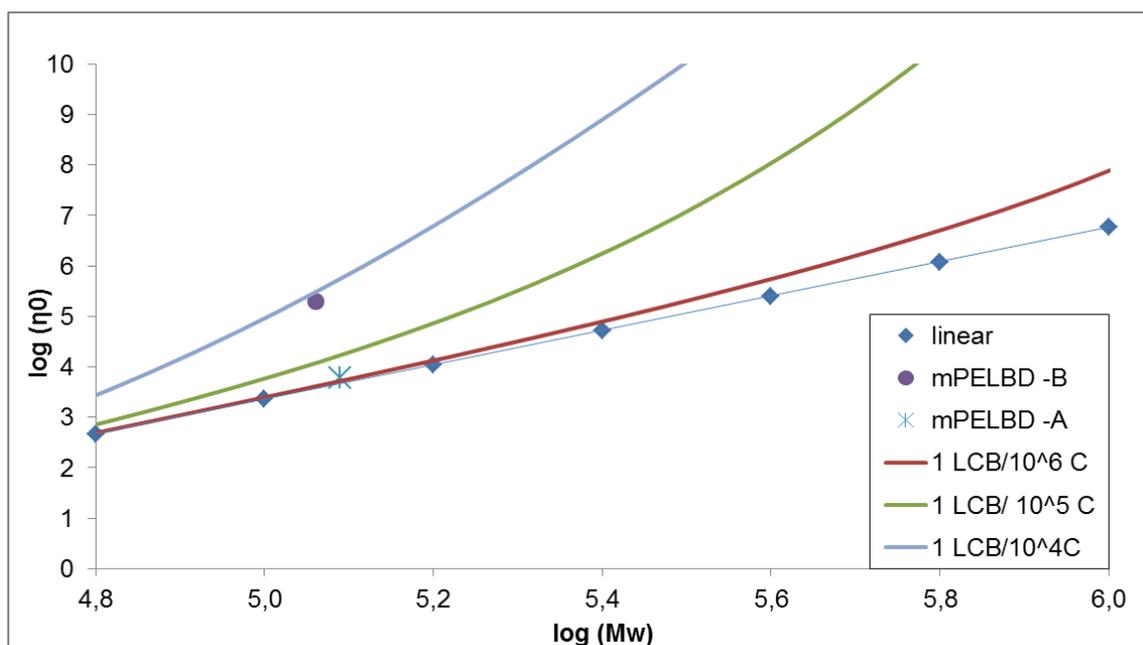
Ainda avaliando o perfil das curvas observa-se que a baixas frequências angulares a resina mPELBD B apresenta maiores viscosidades iniciais para todas as temperaturas avaliadas do que a resina mPELBD A, que confirma os resultados da massa molar média  $M_z$  (provavelmente influenciado pela ramificação longa) mostrado na Tabela 9 e por outro lado, mostra um rápido decréscimo da viscosidade com o aumento do cisalhamento (frequência angular), característico de resinas com maior polidispersão onde a velocidade de desemaranhamento é maior do que o emaranhamento, já que o volume livre (originado pelas ramificações) diminui o atrito entre as moléculas, diminuindo a viscosidade. [59]

Além das curvas de viscosidade complexa *versus* frequência angular, tem-se a energia de ativação de fluxo relatada na Tabela 10. Observa-se que a resina mPELBD A apresenta uma energia de ativação de fluxo de 28 kJ/mol, condizente com os dados da literatura para o PELBD. [23] Já a resina mPELBD B apresenta

energia de ativação de fluxo de 43 kJ/mol, significativamente superior aos valores normalmente apresentados por resinas de PELBD estando inclusive mais próxima das resinas de PEBD, cujo valor costuma estar em torno de 54 – 60 kJ/mol. O valor de energia de ativação apresentado pela amostra mPELBD B está na mesma faixa de valores apresentada por resinas de PELBD com ramificações longas estudadas anteriormente. [23]

A confirmação da existência de ramificações longas foi realizada por reologia rotacional obtendo-se a viscosidade em função do cisalhamento. Esta propriedade é afetada tanto por peso molecular como pela distribuição de peso molecular. Janzen e Colby, através de modelagem molecular, determinaram linhas teóricas de viscosidade zero ( $\eta_0$ ) em função de peso molecular ( $M_w$ ) para polímeros lineares e polímeros com diferentes teores de LCB. Quanto maior o teor de LCB no polímero maior o desvio da linearidade. Esta relação tornou-se importante, pois tornou possível a comparação de materiais com pesos moleculares diferentes. [5] Utilizando os dados aqui obtidos combinados com o gráfico de Janzen-Colby, é possível estimar o número de ramificações longas presentes no mPELBD – B, conforme a Figura 34.

Figura 34: Curvas de Janzen-Colby para determinação de teor de ramificações longas (LCB).



De acordo com a Figura 34, o mPELBD-A está muito próximo à curva de PE linear enquanto o mPELBD-B está próximo à curva de 1 ramificação longa/10.000 C. Este resultado é inferior ao obtido por RMN. É importante ressaltar que para uma ramificação longa ser reologicamente significativa ela precisa possuir uma massa maior que a massa crítica de entrelaçamento do polímero. [5] No espectro de RMN, qualquer ramificação que possua 6 ou mais carbonos será quantificada nos picos utilizados para quantificar as ramificações longas da resina mPELBD B, mas nem todas essas ramificações serão grandes o suficiente para atingir a massa crítica de entrelaçamento do PE e, portanto, não terão efeito reológico perceptível.

As propriedades reológicas dos polímeros são afetadas principalmente pelas frações de alto peso molecular. [31] Ao observar a Figura 30 percebe-se que a principal diferença na distribuição de peso molecular das resinas reside nas frações de baixo peso molecular. Dessa forma, pode-se atribuir as diferenças reológicas das resinas à presença de ramificações longas na resina mPELBD B, já confirmada pela análise de RMN (item 5.1.1).

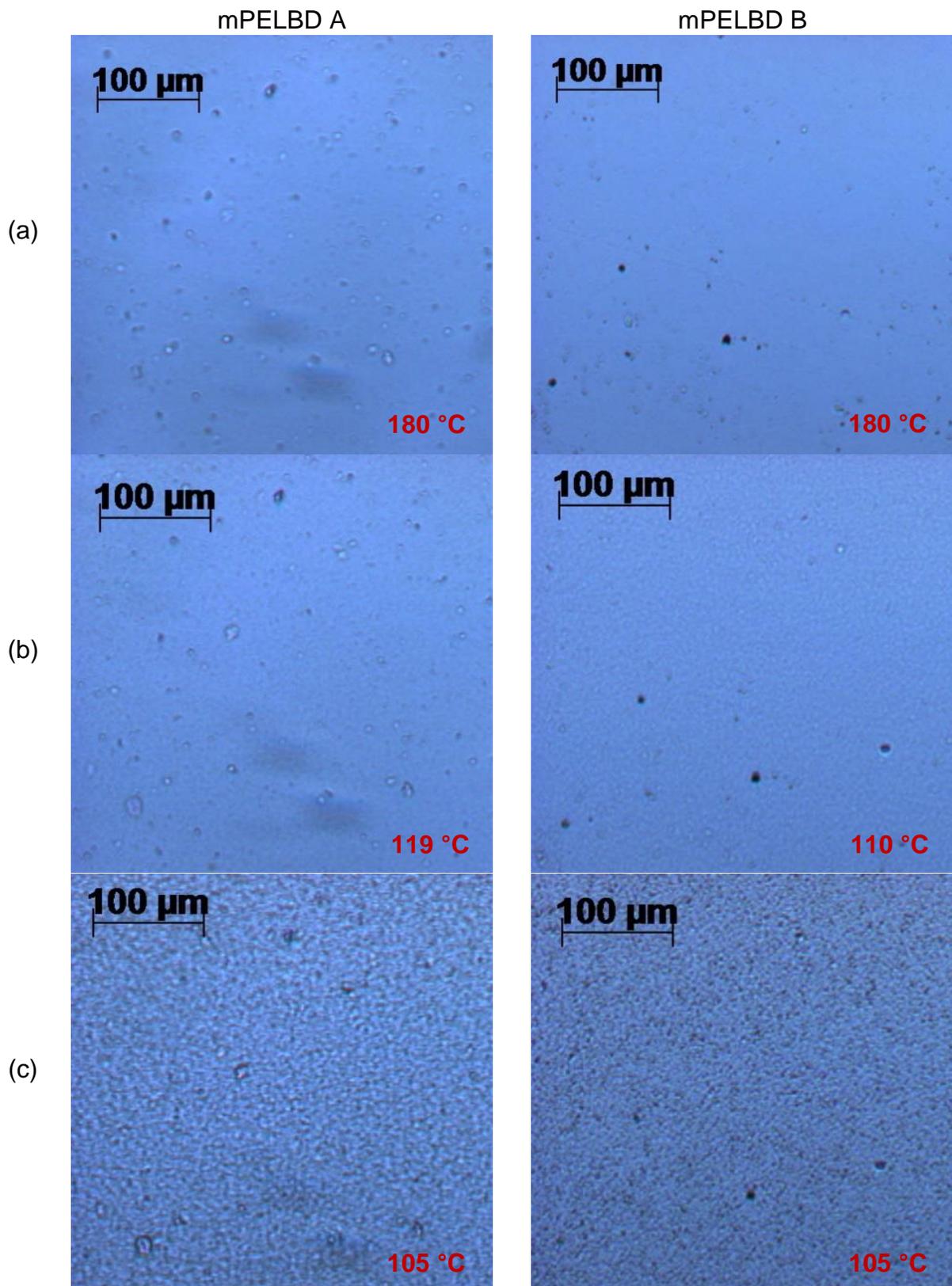
#### **5.1.6 MICROSCOPIA ÓTICA COM *HOT STAGE***

Ao observar as amostras no microscópio ótico com *Hot Stage*, percebe-se que a nucleação dos cristallitos ocorre em temperaturas mais elevadas para o mPELBD A do que para o mPELBD B. Esse comportamento é condizente com o observado na análise de DSC das amostras, onde a  $T_c$  do mPELBD A mostrou-se maior que a do mPELBD B.

Observando a estrutura das amostras cristalizadas, percebe-se que não é formado um esferulito na cristalização das resinas, mas sim uma estrutura organizada de forma lamelar. [73] A evolução da estrutura do mPELBD A é muito mais rápida do que a evolução da estrutura do mPELBD B. No mPELBD B, tem-se uma mudança gradual do aspecto da imagem quando a temperatura é reduzida, já no mPELBD A, essa mudança é quase instantânea.

Na Figura 35 podem ser observados recortes de algumas das imagens capturadas durante a caracterização das amostras. No ANEXO I estão as imagens originais, com as áreas ampliadas indicadas.

Figura 35: Imagens de microscopia ótica (50x) das amostras durante o resfriamento, sendo: (a) estado fundido; (b) início da cristalização; e (c) final da análise.



### 5.1.7 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Os estudos de cinética de cristalização em polímeros costumam ser conduzidos com frações do polímero ou com polímeros de PI estreita, a fim de evitar outros fatores que poderiam interferir no processo de cristalização. Geralmente os estudos exploram o efeito do teor de comonômero na cinética de cristalização, onde é observado que o aumento no teor de comonômero tem como consequência uma cinética de cristalização mais lenta. [73, 74] As resinas aqui estudadas possuem uma PI relativamente estreita e próxima. Portanto, sua caracterização deve ser relativamente simples.

Com base nas curvas obtidas no DSC convencional e através de alguns testes, foram selecionadas para a cristalização isotérmica as temperaturas de 110, 112 e 114 °C para a amostra mPELBD A e 108, 110 e 112 °C para a amostra mPELBD B.

Para a obtenção dos parâmetros de Avrami, a Equação 7 foi linearizada conforme segue:

$$\ln[1 - X(t)] = -kt^n \quad \text{Equação 10}$$

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln kt^n \quad \text{Equação 11}$$

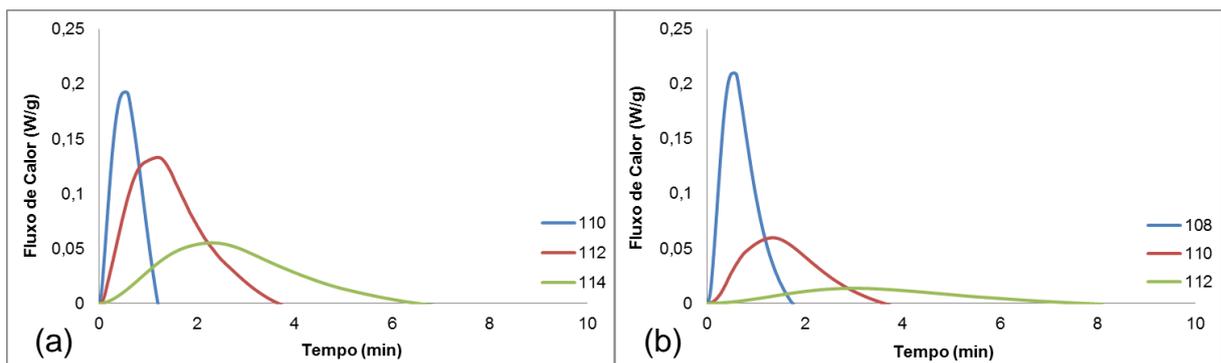
$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \cdot \ln t + \ln k \quad \text{Equação 12}$$

Um ponto importante da curva de Avrami é o ponto onde  $X(t)$  é igual a 50%, chamado de  $t_{1/2}$ . Dessa forma, partindo da Equação 7, temos:

$$0,5 = 1 - e^{-k(t_{1/2})^n} \quad \text{Equação 13}$$

Na Figura 36 podem ser observadas as curvas de cristalização isotérmica das amostras nas diferentes temperaturas.

Figura 36: Curvas de cristalização isotérmica (a) para o mPELBD A e (b) para o mPELBD B.



Para cada isoterma, foram determinados os parâmetros da equação de Avrami a partir da regressão linear das retas geradas no gráfico  $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$  versus  $\ln(t)$ . A fração cristalizada no tempo  $t$  ( $X(t)$ ) é dada pela fração da energia liberada no tempo  $t$  ( $\Delta H(t)/\Delta H(\infty)$ ). Sendo que  $\Delta H(t)$  é a energia liberada até o instante  $t$  e  $\Delta H(\infty)$  é a entalpia total de cristalização. Para obter as retas, foram ignorados os 5% iniciais e finais da cristalização, devido a dificuldades experimentais e teóricas. Os primeiros dados da cristalização não são precisos, pois o calorímetro necessita de certo tempo para estabelecer o equilíbrio dinâmico de troca de calor. Já os últimos dados não são precisos devido ao ruído do aparelho. Também se sabe que a equação de Avrami se desvia dos dados experimentais no final da cristalização. Ajustada a reta, foram obtidos a constante de velocidade ( $k$ ), a partir do coeficiente linear, e o expoente de Avrami ( $n$ ), a partir do coeficiente angular. Na Figura 37 podem-se observar as retas da regressão linear de ambas as amostras. Na Figura 38 tem-se a fração de polímero cristalizada em função do tempo. As curvas da Figura 38 foram obtidas a partir do software Universal Analysis. Partindo destes gráficos, foi possível determinar o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) das amostras em cada temperatura, assim como os coeficientes  $K$  e  $n$  da equação de Avrami. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Figura 37: Regressão linear para a obtenção dos parâmetros cinéticos: (a) da amostra mPELBD A e (b) da amostra mPELBD B.

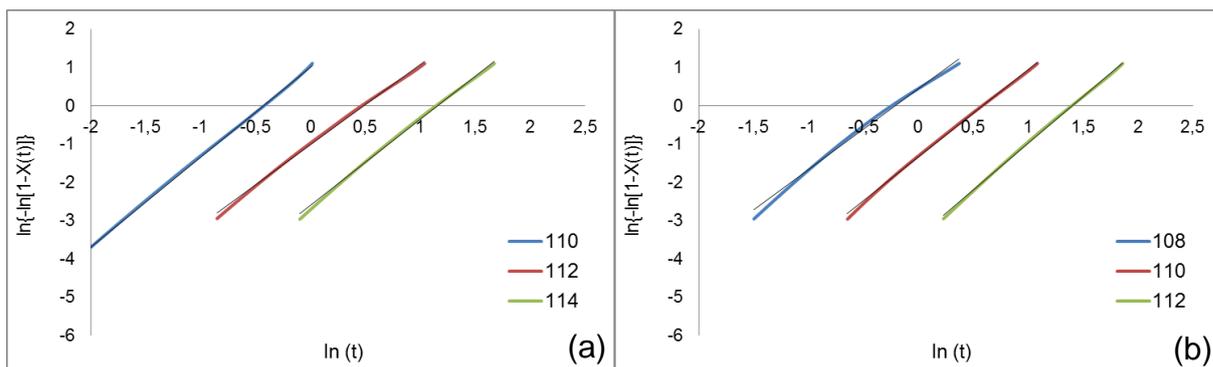


Figura 38: Fração cristalizada em função do tempo para (a) da amostra mPELBD A e (b) da amostra mPELBD B.

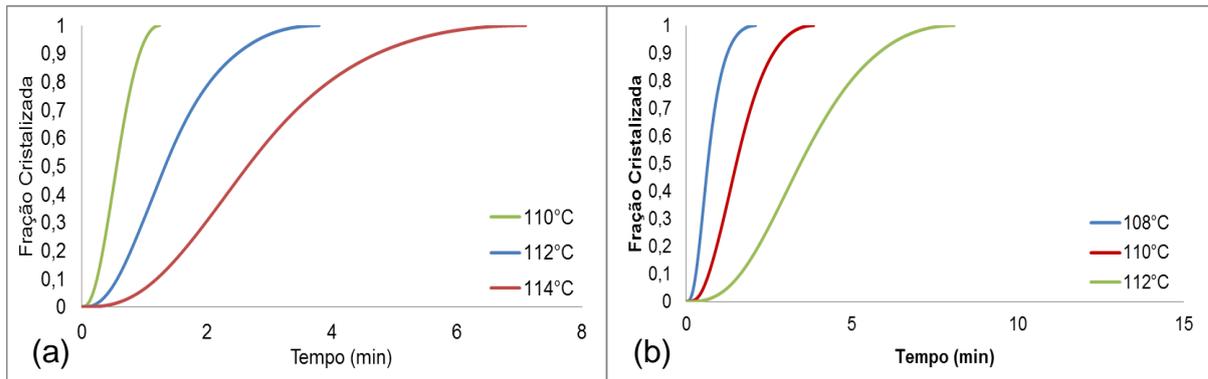


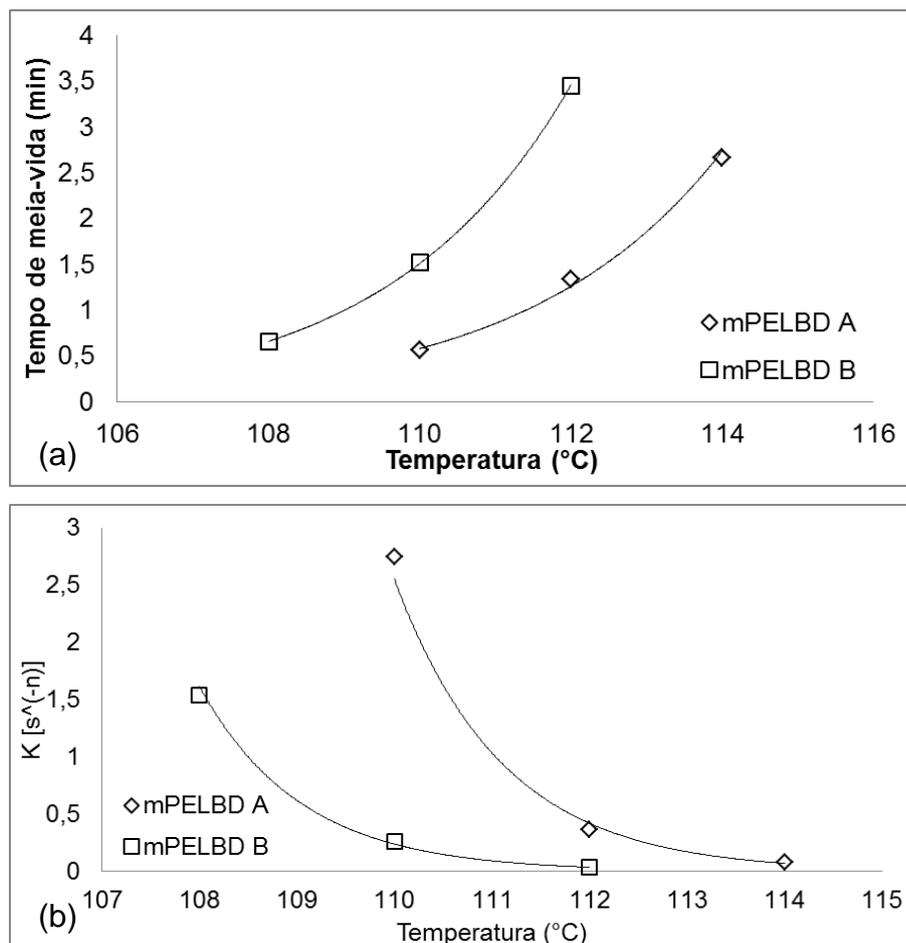
Tabela 11: Parâmetros cinéticos das amostras nas diferentes temperaturas.

Material	T <sub>c</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (min)	n	K
mPELBD A	110	0,56	2,350	2,749
	112	1,33	2,083	0,361
	114	2,65	2,245	0,074
mPELBD B	108	0,65	2,097	1,539
	110	1,51	2,275	0,261
	112	3,45	2,430	0,033

É possível obter os gráficos do  $t_{1/2}$  em função da temperatura e da constante de velocidade K em função da temperatura, conforme Figura 39. Pode-se observar que para ambos os parâmetros, a amostra mPELBD A apresenta uma cinética mais rápida que a amostra mPELBD B se considerarmos a extrapolação das curvas.

Uma vez que o teor de comonômero inserido nas amostras é aproximadamente igual, conforme observado também na microscopia ótica, a presença de ramificações longas na amostra mPELBD B tem como consequência uma cinética de cristalização mais lenta.

Figura 39: Dependência (a) do tempo de meia-vida e (b) da constante de velocidade das amostras com a temperatura.



### 5.1.8 PRODUTIVIDADE MÁXIMA E PROCESSABILIDADE

Ao selecionar a matéria-prima para a fabricação de um determinado produto, vários fatores devem ser levados em consideração. Dentre os fatores a serem considerados temos o desempenho, a disponibilidade do material, o custo e a processabilidade do material. [75]

Ou seja, a processabilidade do material é uma característica importante e deve ser sempre considerada. Sabe-se que as resinas produzidas com catalisador metalocênico apresentam uma processabilidade pior em função da sua estreita distribuição de peso molecular. [23, 28, 72] Todavia, a inserção de ramificações longas na estrutura do polímero tende a melhorar sua processabilidade. [23, 28]

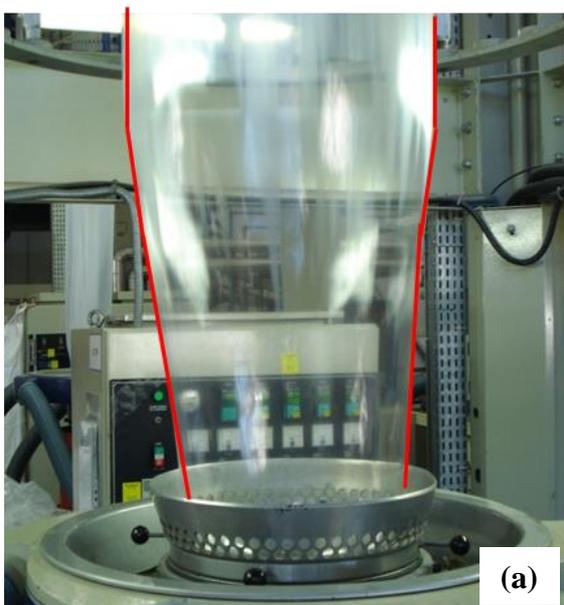
No estudo realizado, ambas as resinas mostraram-se estáveis mesmo na condição de produtividade máxima da extrusora, com rotação de rosca em torno de 1450 rpm. Contudo, no processamento da resina mPELBD A foi preciso “encaixar” o

balão para processar os filmes sem que este apresentasse instabilidade longitudinal ou transversal. [76] Na Figura 40, estão apresentados filmes soprados sendo processados na conformação “tipo taça”, que é a normalmente utilizada, e na conformação “encaixado”, utilizada para estabilizar alguns balões de filmes. [13, 77]

Apesar de a resina mPELBD A ter sido produzida com um balão estável, quando rotações acima de 1200 rpm foram utilizadas, a altura de linha de névoa não pôde ser mantida em 600 mm. Esse comportamento pode ser atribuído às diferenças reológicas das resinas. A presença de ramificações longas na resina mPELBD B faz com que esta apresente o fenômeno de endurecimento na elongação, o que torna seu balão mais estável. [20]

O estudo de produtividade máxima das resinas mostrou uma maior produtividade para a resina mPELBD B, chegando esta a 135 kg/h, enquanto a resina mPELBD A apresentou produtividade máxima de 130 kg/h. A resina mPELBD B apresentou melhor processabilidade, estabilidade de balão e controle da linha de névoa que a resina mPELBD A. Esse melhor processamento da resina mPELBD B pode ser atribuído à sua PI mais larga e também a presença de ramificações longas, características que facilitam o processamento das resinas. [13, 20, 23, 28, 60]

Figura 40: Filme tipo balão processado na condição “taça” (a) e na condição “encaixado” (b).



Quanto ao estudo de processabilidade, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 12. Vale a pena ressaltar que os índices são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o índice energético, melhor é o resultado porque é necessário menor gasto energético por kg de filme produzido. Diz-se o mesmo para o índice de produção: quanto menor, melhor, pois se atinge menor pressão de massa por kg de filme produzido. Vê-se que a resina mPELBD B apresentou os menores valores de índice energético, assim como de índice de produtividade e de custo para produção. Assim, comprova-se a teoria de que a presença de ramificações longas no PELBD melhora a processabilidade da resina. [20, 23, 28] No exemplo da Tabela 12, a presença de ramificações longas no mPELBD B representou um ganho de 13% de energia em relação ao mPELBD A.

Tabela 12: Resultados de processabilidade das resinas quanto aos índices energético e de produção e quanto ao custo.

	mPELBD A	mPELBD B	$\Delta\%$ (B/A)
Índice energético (A.h/kg)	0,99	0,86	-13
Índice de produção (bar.h/kg)	3,71	3,13	-16
Custo (R\$/kg)	0,066	0,057	-14

Considerando as variações observadas podemos construir o seguinte cenário: uma empresa transformadora, com uma produção horária de 250 kg de filme por hora e trabalho ininterrupto totalizando 8760h/ano, onde o custo da energia é de R\$0,303660 por kWh e o equipamento de produção dos filmes utiliza uma tensão de 220 V. Considerando o preço de venda do filme a R\$3,32/kg, podemos alcançar ganhos financeiros de 16%, conforme mostra a Tabela 13.

Tabela 13: Ganhos financeiros na produção de filmes com a resina mPELBD B em relação à resina mPELBD A.

	mPELBD A	mPELBD B
Ganho energético ( $10^3$ R\$/ano)	0	+20
Ganho em produção ( $10^3$ R\$/ano)	0	+1163
Receita bruta ( $10^3$ R\$/ano)	7271mil	7271
Total ( $10^3$ R\$/ano)	7271mil	8454
Varição com relação ao mPELBD A	0	+16%

## 5.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 5.2.3.1 PRODUÇÃO DOS FILMES

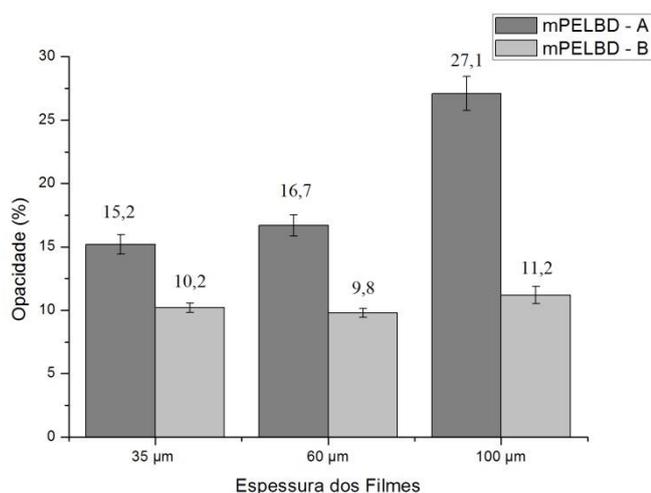
Os filmes foram produzidos utilizando-se a condição padrão da extrusora, conforme descrito no item 4.2.2.1, sem que qualquer instabilidade dimensional fosse observada. A cada coleta de amostra, os parâmetros eram ajustados de forma que o filme apresentasse a espessura o mais próximo possível da espessura nominal de cada amostra. Para que houvesse o menor número possível de variáveis afetando o processamento, os ajustes foram feitos alterando apenas a velocidade de puxamento e a temperatura do ar de resfriamento. No ANEXO II têm-se as condições de extrusão das amostras.

### 5.2.3.2 PROPRIEDADES ÓTICAS

#### 5.2.2.1 Opacidade

Os resultados de opacidade total das amostras estão apresentados na Figura 41. Conforme pode ser observado, em todas as espessuras a resina mPELBD B gerou filmes com menor opacidade que a resina mPELBD A. Dentre as diferentes espessuras de filme, a resina mPELBD A apresentou um aumento da opacidade conforme a espessura dos filmes foi sendo aumentada, enquanto a resina mPELBD B apresentou uma opacidade quase constante com o aumento da espessura dos filmes.

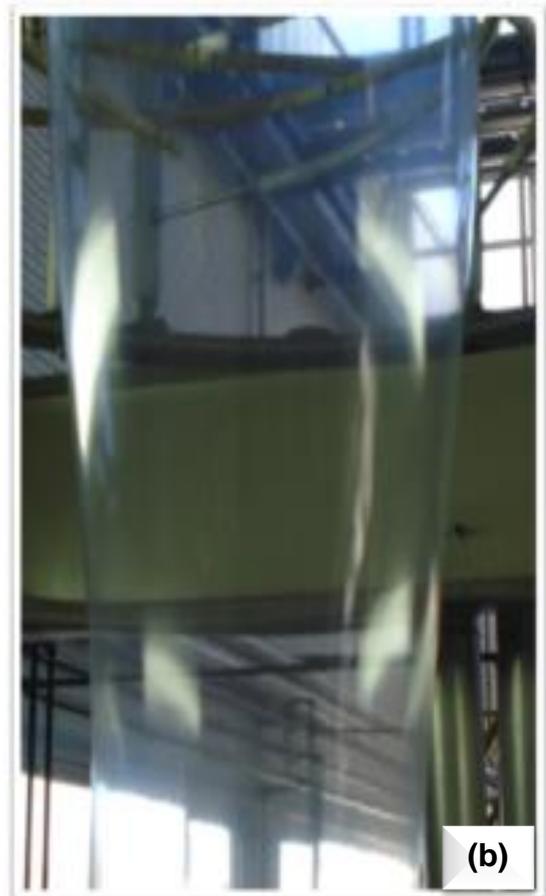
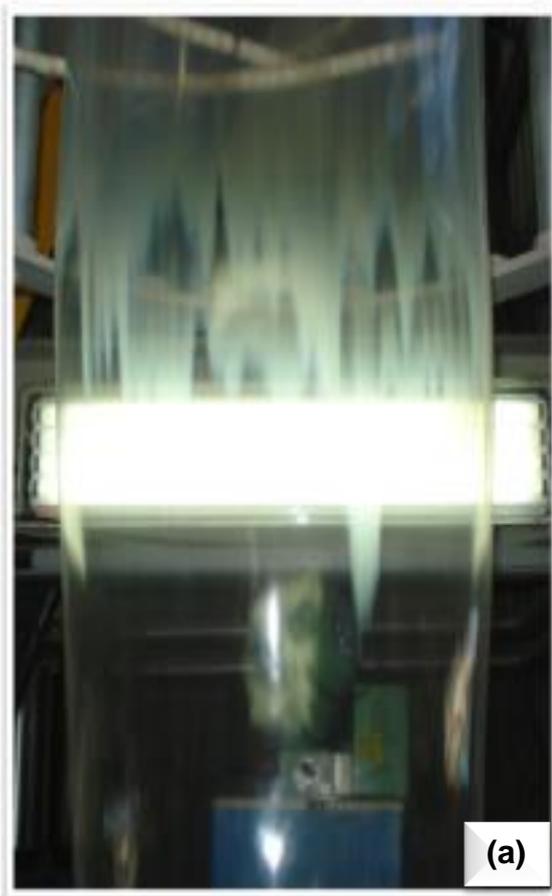
Figura 41: Resultados de opacidade dos filmes.



Além da menor opacidade, os desvios apresentados nos resultados das amostras de filmes produzidos com a resina mPELBD B também são menores. Essa maior precisão dos resultados, dos filmes produzidos com a resina mPELBD B, possivelmente está relacionada com o aspecto mais homogêneo dos filmes.

Durante o processamento, os filmes produzidos com a resina mPELBD A apresentaram uma linha de névoa não-uniforme. Como consequência, os filmes produzidos apresentaram faixas com maior opacidade que outras regiões do filme. Na Figura 42 pode-se observar a diferença no aspecto dos filmes durante o processamento.

Figura 42: Extrusão dos filmes balão produzidos com resina sem ramificações longas (a) e resina com ramificações longas (b).



As faixas formadas no processamento podem ser atribuídas à falta de uniformidade na saída do ar de resfriamento do balão, o que gera regiões com pequenas diferenças de temperatura. Essa pequena diferença de temperatura combinada com a rápida cinética de cristalização do mPELBD A e com suas propriedades reológicas de recuperação elástica, [41] faz com que surjam faixas de maior opacidade, pois os cristalitos iniciam sua formação em alturas e tempos diferentes em cada faixa. Na resina mPELBD B a presença de ramificações longas afeta tanto a cinética de cristalização, quanto a reologia da resina, fazendo assim com que as faixas normalmente observadas na produção de filmes tipo balão de PELBD não apareçam.

A menor opacidade do mPELBD B pode ser atribuída em parte pela maior uniformidade do filme (ausência de faixas). Outros fatores que afetam a opacidade são a cristalinidade e/ou estrutura do cristal, imperfeições na superfície e bolhas ou partículas (aditivos) no filme. [63] A presença de ramificações longas pode afetar tanto a estrutura cristalina quanto a cristalinidade do mPELBD B. [13] Conforme observado no ensaio de DSC, o mPELBD B possui grau de cristalinidade levemente superior, mas sua temperatura de fusão é menor, provavelmente influenciado pela fração de menor massa molar. Dessa forma, é possível que os cristalitos do mPELBD B sejam menores ou imperfeitos e, por isso, sua opacidade é menor. [19]

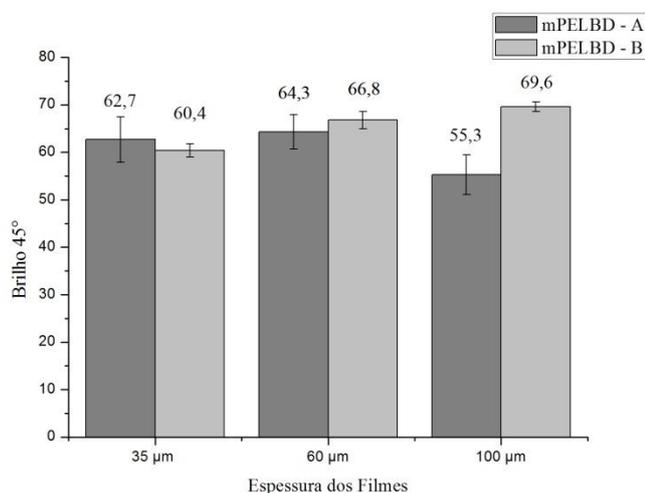
### **5.2.2.2 *Brilho 45°***

Brilho é definido como o percentual de luz incidente que é refletida em um ângulo igual ao ângulo de incidência. [65] Assim, os resultados de brilho 45° são função essencialmente da planicidade e da lisura do filme. [66] Na Figura 43 estão apresentados os resultados obtidos.

Nas amostras com espessura de 35  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$  tem-se uma diferença muito pequena entre os valores de brilho das resinas, podendo ser considerado praticamente igual. Já nos filmes com 100  $\mu\text{m}$ , a diferença entre as amostras é mais significativa. Um fator que possivelmente influencia o brilho do filme, além dos já citados, é a estrutura cristalina formada pelo material. [13, 65] Observa-se nos resultados que, para a resina mPELBD B, ocorre um pequeno aumento no brilho conforme a espessura é aumentada de 35  $\mu\text{m}$  para 100  $\mu\text{m}$ . Já para a resina mPELBD A, ocorre uma pequena queda. Tendo sido as condições de

processamento constantes, a justificativa mais plausível para o decréscimo do brilho é a estrutura cristalina da resina mPELBD A.

Figura 43: Resultados de brilho 45° dos filmes.



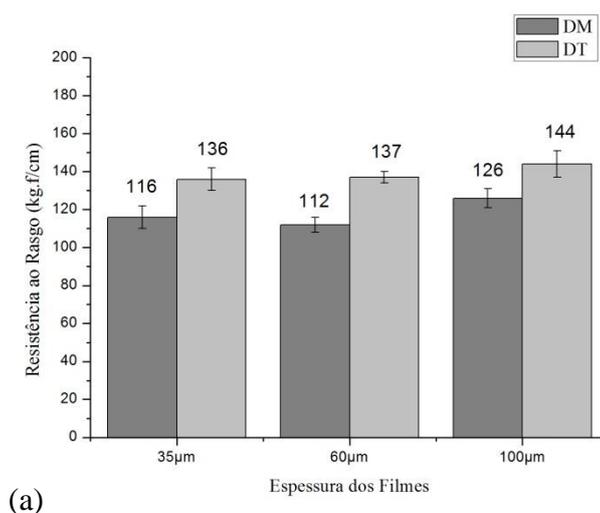
### 5.2.3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

#### 5.2.3.1 *Rasgo Elmendorf*

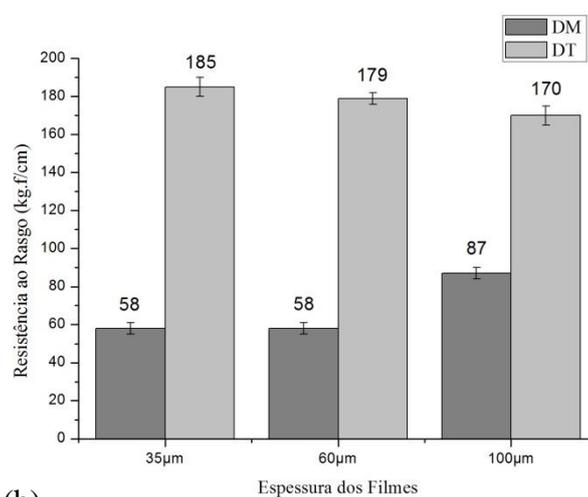
A resistência ao rasgo é uma propriedade extremamente importante nas diferentes aplicações de filmes. [78, 79] A partir dos resultados obtidos na análise de Rasgo Elmendorf, que podem ser visualizados na Figura 44, observa-se que nos filmes produzidos com a resina mPELBD B existe uma diferença significativa de resistência ao rasgo na DM e na DT dos filmes. Esse comportamento não é observado nos filmes produzidos com a resina mPELBD A, onde os valores de resistência ao rasgo na DM e na DT são muito próximos.

Ao comparar uma resina com a outra, tem-se que os filmes produzidos com mPELBD B possuem maior resistência ao rasgo na DT que os filmes produzidos com mPELBD A, entretanto na DM tem-se o comportamento oposto.

Figura 44: Resultados de resistência ao rasgo dos filmes produzidos com: (a) mPELBD A e (b) mPELBD B.



(a)



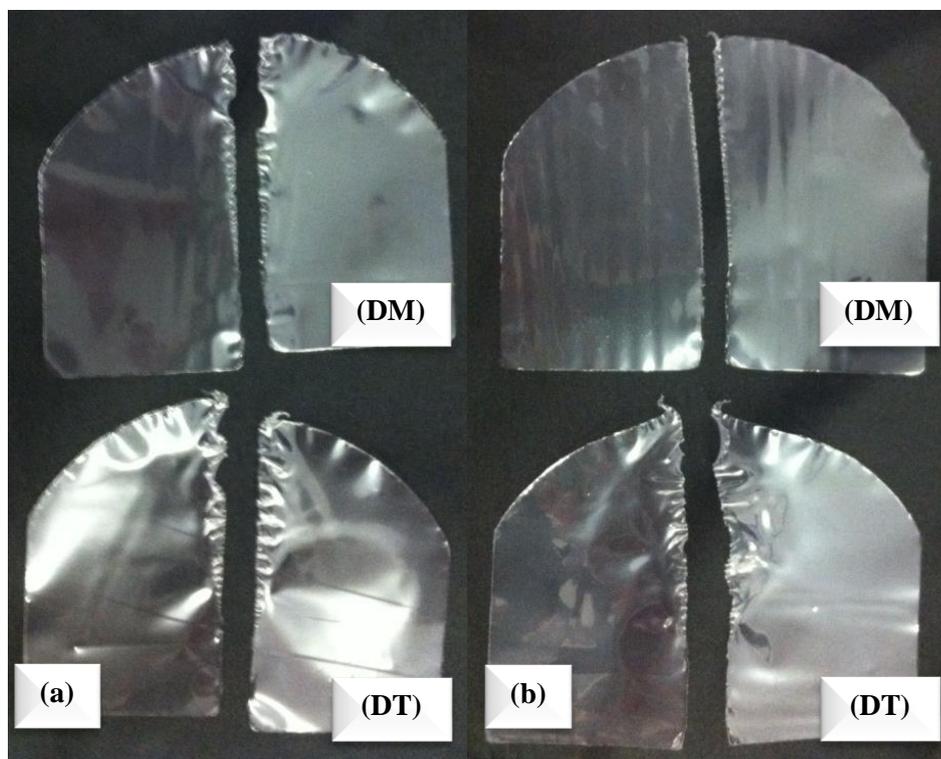
(b)

Com o aumento de espessura dos filmes, houve um comportamento aproximadamente constante na resistência ao rasgo para a resina mPELBD A e, para a resina mPELBD B, houve um pequeno aumento na resistência na DM e um leve decaimento na DT. Esse comportamento da resina mPELBD B já foi observado antes em filmes produzidos com PELBD produzido com catalisador Ziegler-Natta. [78] Normalmente, quando o catalisador utilizado é metalocênico, espera-se que exista um melhor balanço entre resistência na DM e na DT, conforme a amostra mPELBD A apresentou. [78] A orientação molecular é o fator que governa o comportamento dos filmes soprados durante sua aplicação. [79]

Na Figura 45 pode-se observar o aspecto dos corpos de prova dos filmes de 35 µm após o ensaio. No ANEXO III pode-se observar o aspecto dos demais corpos de prova, os quais seguiram o mesmo padrão. É facilmente percebido que a amostra

mPELBD B\_35 quando ensaiada na DM apresentou uma propagação de rasgo sem estiramento, sendo sua aparência semelhante ao de um papel rasgado. As demais amostras apresentaram estiramento durante a propagação do rasgo, ainda que pequeno, como no caso da amostra mPELBD A\_35 quando ensaiada na DM. O estiramento da amostra durante o rasgo é um comportamento esperado em amostras de filmes de PELBD. [79] O aspecto do rasgo na DM dos filmes produzidos com mPELBD B pode ser uma consequência da orientação preferencial dos filmes, de modo que a propagação do rasgo é facilitada. [78]

Figura 45: Corpos de prova do ensaio de Rasgo Elmendorf das amostras mPELBD A\_35 (a) e mPELBD B\_35 (b).



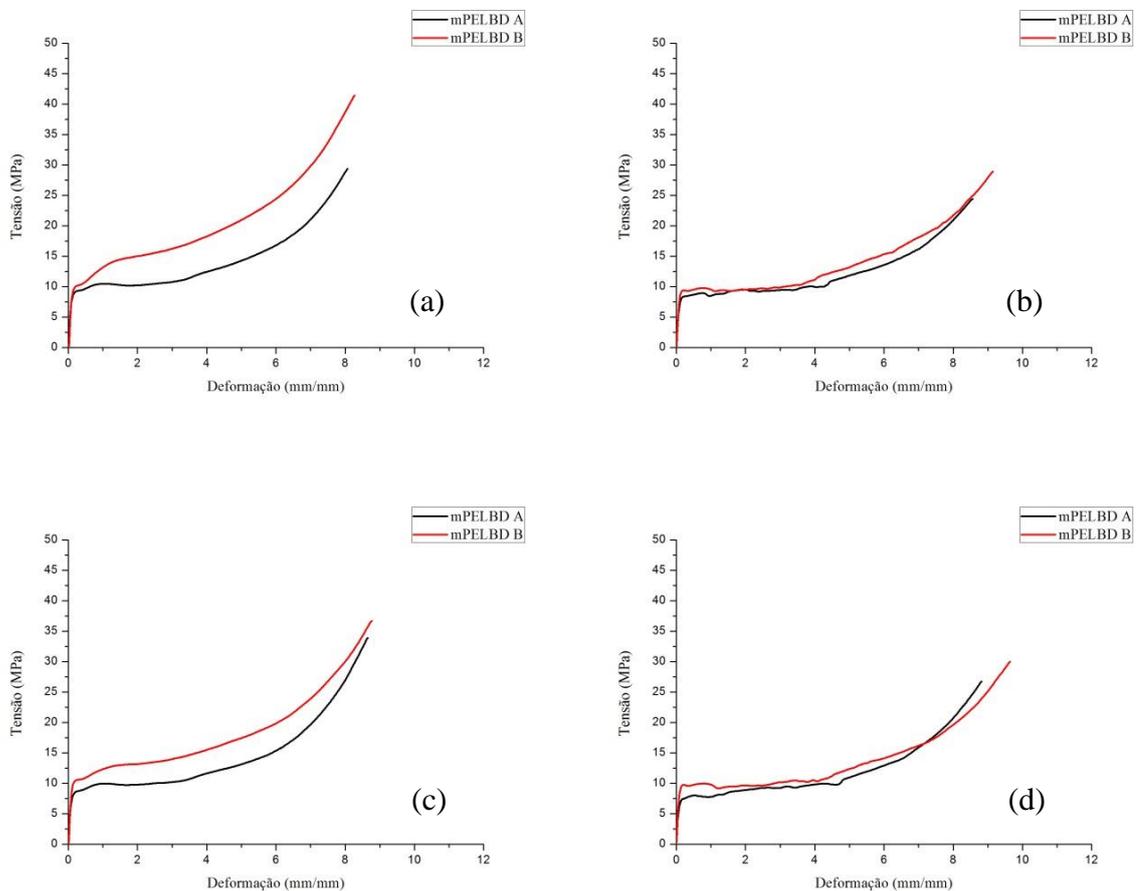
### 5.2.3.2 Tração

Conforme descrito no item 4.2.2.3.1, os ensaios de tração foram realizados na DM e na DT dos filmes, uma vez que as características de tração dos polímeros são dependentes da direção em que este é ensaiado. [80] Para uma melhor interpretação dos resultados, foram obtidos gráficos dos resultados na DM e na DT, em separado. Além disso, para comparações entre as resinas, foram agrupados os

resultados por espessura e para comparações das diferentes espessuras foram agrupados os resultados por resina. Todos os gráficos estão apresentados na Figura 46.

Os resultados também estão expressos numericamente na Tabela 14 para a DM e na Tabela 15 para a DT.

Figura 46: Gráficos de Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) das amostras: (a) de 35  $\mu\text{m}$  na DM; (b) de 35  $\mu\text{m}$  na DT; (c) de 60  $\mu\text{m}$  na DM; (d) de 60  $\mu\text{m}$  na DT; (e) de 100  $\mu\text{m}$  na DM; (f) de 100  $\mu\text{m}$  na DT; (g) de mPELBD A em diferentes espessuras na DM; (h) de mPELBD A em diferentes espessuras na DT; (i) de mPELBD B em diferentes espessuras na DM; (j) de mPELBD B em diferentes espessuras na DT.



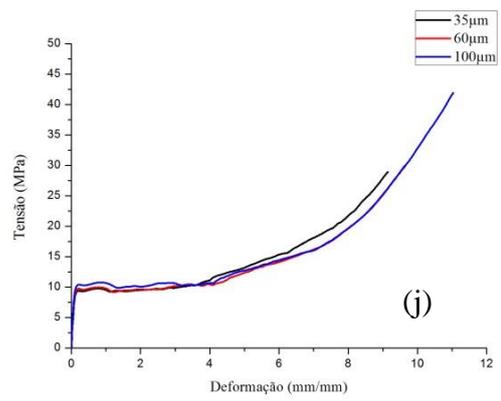
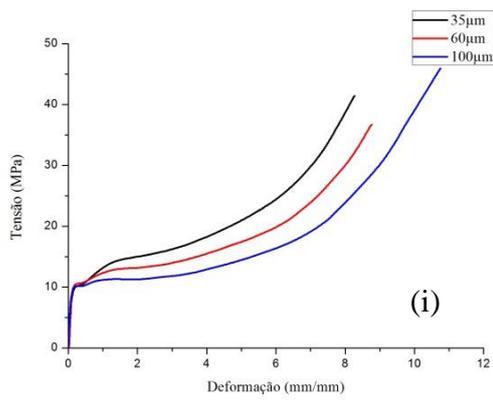
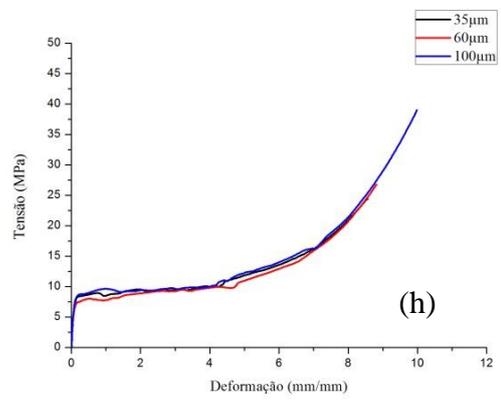
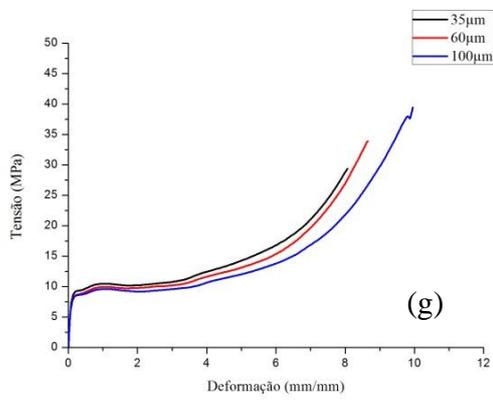
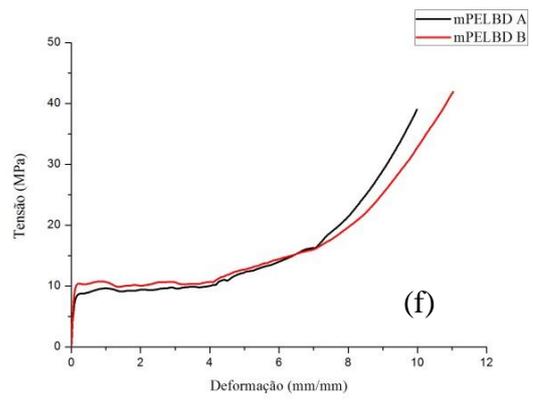
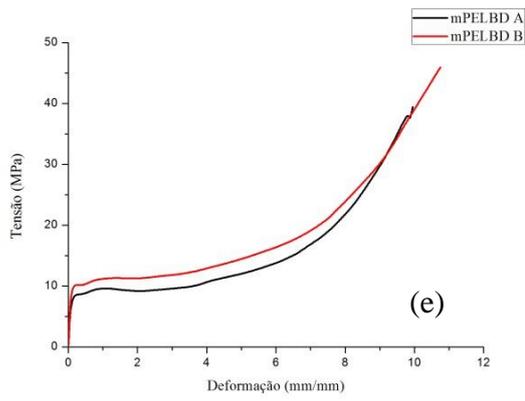


Tabela 14: Dados de tração obtidos nas análises realizadas na DM.

Amostra	Módulo Secante a 2% (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)	Alongamento na Ruptura (%)
mPELBD A_35	132,5	5,98 ± 0,3	27,5 ± 1,5	6,90 ± 0,60	802,5 ± 14,2
mPELBD A_60	111,5	5,45 ± 0,2	33,4 ± 1,4	6,18 ± 0,06	867,0 ± 24,6
mPELBD A_100	115,5	5,64 ± 0,1	38,9 ± 1,8	6,13 ± 0,08	983,0 ± 21,1
mPELBD B_35	142,3	*	40,2 ± 1,9	*	824,5 ± 25,9
mPELBD B_60	136,5	8,62 ± 0,2	38,0 ± 1,6	11,12 ± 0,79	879,0 ± 12,0
mPELBD B_100	138,5	6,75 ± 0,2	45,2 ± 2,5	6,01 ± 0,10	1071 ± 33,5

\*A amostra não apresentou escoamento.

Tabela 15: Dados de tração obtidos nas análises realizadas na DT.

Amostra	Módulo Secante a 2% (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)	Alongamento na Ruptura (%)
mPELBD A_35	132,5	5,64 ± 0,1	24,9 ± 1,1	6,25 ± 0,66	849,7 ± 11,9
mPELBD A_60	119,2	5,00 ± 0,3	26,2 ± 1,1	6,09 ± 0,05	877,0 ± 11,7
mPELBD A_100	123,1	5,93 ± 0,1	40,4 ± 2,2	6,08 ± 0,11	1008 ± 20,6
mPELBD B_35	148,1	6,79 ± 0,7	28,5 ± 1,4	7,20 ± 0,99	914,0 ± 12,6
mPELBD B_60	152,0	6,48 ± 0,2	29,2 ± 2,1	6,16 ± 0,22	969,0 ± 26,3
mPELBD B_100	130,8	6,83 ± 0,2	40,8 ± 1,6	5,98 ± 0,12	1104 ± 19,7

Conforme a Figura 46, para filmes de uma mesma espessura produzidos com resinas diferentes, a tensão necessária para deformar os filmes produzidos com a resina mPELBD B é maior do que a tensão necessária para deformar os filmes produzidos com a resina mPELBD A em todos os pontos, quando consideramos os ensaios feitos na DM (Figura 46 (a), (c) e (e)). Já na DT (Figura 46 (b), (d) e (f)), a tensão necessária para deformar as amostras é muito próxima entre as diferentes resinas. Entretanto, a deformação sofrida na DT pelos filmes produzidos com a resina mPELBD B é maior que aquela suportada pelos filmes produzidos com a resina mPELBD A antes da ruptura. Essa maior tensão necessária na deformação dos filmes pode ser atribuída aos entrelaçamentos gerados pela presença das ramificações longas na resina mPELBD B e/ou ao fenômeno de endurecimento no

alongamento. A maior resistência a ruptura e deformação, mostram uma maior tenacidade provavelmente pela influência da fração de menor massa molar que originou cristaltos de menor tamanho. [4, 20]

A maior alongação dos filmes produzidos com mPELBD B, especialmente na DT, pode ser função de uma orientação preferencial do filme. Estando o filme orientado preferencialmente, como indicado qualitativamente pelos resultados de Rasgo Elmendorf, as cadeias podem estar mais próximas. Essa maior proximidade permite uma deformação maior partindo do estágio inicial do que em filmes que não têm essa orientação preferencial antes que a interação entre as cadeias fique muito fraca gerando a ruptura do filme. Outra possibilidade é que a presença de ramificações longas confira ao polímero uma característica mais elastomérica, permitindo uma maior alongação, antes da ruptura, devido aos pontos de emaranhamento formados por tais ramificações. [59]

Na Tabela 14 tem-se que o ponto de escoamento do filme mPELBD B\_35 não foi detectado pelo equipamento. Durante a análise de tração desse filme não foi observada a característica formação de pescoço nos corpos de prova, na fase inicial da análise. O pescoço forma-se quando o filme é orientado na direção em que o esforço está sendo aplicado à amostra. [4] Uma possível explicação para a ausência de pescoço nessa amostra é uma orientação preferencial muito pronunciada na DM, já indicado pelos resultados de Rasgo Elmendorf. Sendo o pescoço formado ao orientar-se o material na direção do esforço, é possível que sua formação tenha sido muito rápida ou inexistente durante a caracterização da amostra, o que impossibilitou o equipamento de registrar o ponto de escoamento.

Os resultados da Tabela 15 mostram mais uma vez que a resina mPELBD B suporta deformações maiores que a resina mPELBD A, o que resulta em tensões de alongamento e de ruptura maiores, conforme já dito anteriormente através da observação dos gráficos.

Ao observar os gráficos referentes a cada resina em separado para comparar as diferentes espessuras e novamente a Tabela 14 em conjunto com a Tabela 15, ambas as resinas mostraram tensões aproximadamente constantes quando deformadas na DT (Figura 46 (h) e (j)), variando apenas a deformação suportada em cada espessura. Quando maior a espessura, maior a deformação suportada pelo filme. Já ao considerar a DM dos filmes (Figura 46 (g) e (i)), os filmes produzidos com a resina mPELBD A apresentaram um leve aumento na tensão aplicada para

deformar o filme, conforme a espessura dos filmes era reduzida. De forma diferente, os filmes produzidos com mPELBD B apresentam um crescimento maior na tensão necessária para deformar os filmes, conforme a espessura dos filmes diminui. Assim como na DT, as deformações suportadas pelos filmes aumentam quando a espessura dos filmes aumenta. O fato de os filmes de maior espessura necessitarem de menores tensões para serem deformados e suportarem um estiramento maior antes da ruptura é perfeitamente coerente, devido ao menor tensionamento gerado na produção dos filmes e também pela maior quantidade de material disponível para sofrer deformação durante a caracterização. Sendo a distância inicial das garras do equipamento constante, assim como a largura do corpo de prova, o aumento na espessura faz com que exista maior quantidade de material na direção normal ao ensaio.

Observando o módulo secante a 2% nas Tabelas 14 e 15, tem-se que os filmes produzidos com a resina mPELBD B possuem maior módulo que os filmes produzidos com a resina mPELBD A. Esse módulo maior indica maior rigidez dos filmes, de acordo com os resultados de  $X_c$  obtidos por DSC (Tabela 8), onde o grau de cristalinidade da resina mPELBD B é levemente superior ao da resina mPELBD A. [14, 20, 58]

### 5.2.3.3 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

As curvas de RIQP estão apresentadas no ANEXO IV do presente trabalho. Os valores numéricos de carga máxima, energia na carga máxima, deflexão na carga máxima e energia total obtidos podem ser visualizados na Tabela 16 a seguir.

Tabela 16: Resultados das análises de RIQP das amostras.

Amostra	Carga Máxima (kN)	Energia na Carga Máxima (J)	Deflexão na Carga Máxima (mm)	Energia Total (J)
mPELBD A_35	0,049 ± 0,003*	1,67 ± 0,14*	51,91 ± 0,78*	1,70 ± 0,12*
mPELBD A_60	0,068 ± 0,002*	2,35 ± 0,06*	51,88 ± 0,17*	2,36 ± 0,07*
mPELBD A_100	0,112 ± 0,002*	3,87 ± 0,06*	51,72 ± 0,07*	3,89 ± 0,05*
mPELBD B_35	0,050 ± 0,002	1,65 ± 0,13	49,10 ± 2,0	1,68 ± 0,13
mPELBD B_60	0,068 ± 0,001	2,29 ± 0,09	49,25 ± 1,2	2,33 ± 0,11
mPELBD B_100	0,106 ± 0,003	3,10 ± 0,28	43,2 ± 2,5	3,19 ± 0,29

\*As amostras produzidas com mPELBD A não apresentaram ruptura na análise de RIQP.

O PELBD tipicamente apresenta boa resistência ao impacto e, em geral, quanto maior o tamanho do comonômero utilizado na copolimerização com eteno, maior a resistência ao impacto do produto final. Desse modo, o esperado seria que o fato de o mPELBD B possuir ramificações longas em sua estrutura proporcionasse uma maior resistência ao impacto nos filmes produzidos com esta resina. [6, 18] Todavia, as amostras de filmes de mPELBD A não apresentaram ruptura na análise de RIQP, ao contrário das amostras de filmes de mPELBD B.

Conforme já mencionado, existem indícios de que os filmes produzidos com o mPELBD B possuem uma orientação preferencial na DM. Essa orientação preferencial pode ter como consequência um comportamento mais frágil do filme devido à tensão residual presente.

Para ambas as amostras, uma maior espessura do filme acarretou maior carga e maior energia até a ruptura, conforme esperado. [18] A deflexão apresentou pouca variação em função da espessura, exceto pelo filme mPELBD B\_100, cuja deflexão foi menor que nas demais espessuras.

Assim, é possível que a orientação preferencial dos filmes de mPELBD B tenha prejudicado sua resistência à ruptura, quando comparados aos filmes de mPELBD A. Ainda assim, a ruptura de todos os filmes de mPELBD B ocorreram quase no máximo de deflexão possível no equipamento utilizado, indicando uma boa resistência ao impacto, ainda que menor que a apresentada pelos filmes de mPELBD A.

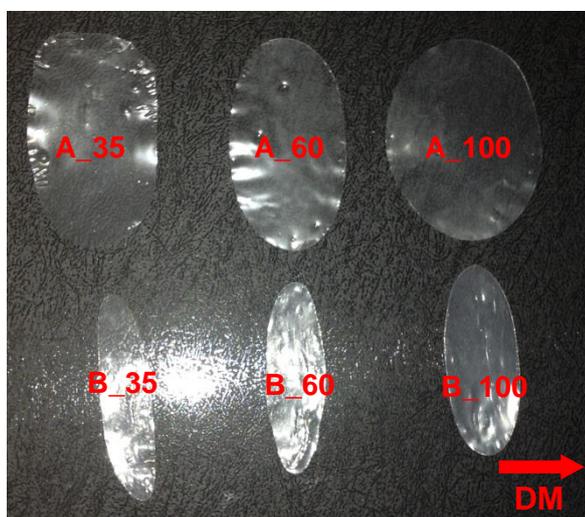
#### **5.2.3.4 Encolhimento**

O ensaio de encolhimento é realizado a partir de um corpo de prova de formato circular com dimensões bem definidas, conforme explicado no item 4.2.2.3.4. Na Tabela 17 estão relacionados os valores de percentual de encolhimento das amostras na DM e na DT e na Figura 47 pode-se observar como ficaram os corpos de prova após o ensaio.

Tabela 17: Resultados de percentual de encolhimento das amostras.

Amostra	% de Encolhimento	
	DM	DT
mPELBD A_35	40	0
mPELBD A_60	42	0
mPELBD A_100	22	0
mPELBD B_35	75	5
mPELBD B_60	72	12
mPELBD B_100	63	7

Figura 47: Corpos de prova após ensaio de encolhimento.



Ao aquecer uma amostra polimérica, ocorre o encolhimento dela. O processo de encolhimento envolve um estágio inicial rápido de contração elastomérica das moléculas, associada com uma desorientação da fase amorfa, posteriormente pode ocorrer um estágio de cristalização, onde também pode ocorrer dobra de cadeias. [81]

Pode-se observar pelos resultados obtidos que, as amostras de maior espessura de ambos os filmes foram as que apresentaram menor encolhimento na DM. Nas amostras produzidas com a resina mPELBD A, não ocorreu encolhimento da DT em nenhum dos filmes. Na DM, ocorreu um encolhimento muito próximo nos filmes de 35 e 60  $\mu\text{m}$  e um encolhimento menor da amostra de 100  $\mu\text{m}$ .

Nas amostras produzidas com mPELBD B, o encolhimento na DM foi decaindo conforme a espessura aumentava e na DT ocorreu um aumento seguido de um decréscimo no percentual de encolhimento. O processo de encolhimento

nesse filme ocorre devido à relaxação dos cristalitos, à desorganização da fase amorfa orientada e principalmente pela presença de ramificações longas. [82] Menor encolhimento indica menor orientação. Os dados obtidos são condizentes com os indícios da caracterização por Rasgo Elmendorf, onde observou-se que a amostra mPELBD B\_35 apresentava maior grau de orientação seguida pelas amostras mPELBD B\_60 e mPELBD B\_100. As amostras de filme produzidas com mPELBD A apresentam baixo percentual de encolhimento, condizente com os indícios de baixo grau de orientação dos filmes.

Os resultados estão de acordo com outros estudos de encolhimento de filmes e fibras de poli(tereftalato de etileno). [83] No estudo referido, procurou-se observar o comportamento de fibras e filmes em função do estiramento sofrido durante o processamento, utilizando não só o percentual de encolhimento das amostras, mas também a tensão de encolhimento. Para medição da tensão de encolhimento, as amostras foram presas em garras e utilizou-se uma célula de carga Instron para medir a tensão produzida pelas amostras quando estas eram aquecidas. A tendência ao encolhimento é causada por considerações entrópicas, onde as cadeias estendidas da região amorfa tendem a assumir uma conformação coloidal. Os autores do artigo observaram que as amostras mais estiradas apresentam maior tensão de encolhimento, enquanto amostras que sofreram menor tensionamento durante a sua produção apresentaram menor tensão de encolhimento. [83]

## 6. CONCLUSÕES

A caracterização das resinas por RMN de  $^{13}\text{C}$  comprovou a presença de ramificações longas em apenas uma das amostras, sendo o teor de incorporação destas ramificações de aproximadamente 4,7/10000 C. Também foi possível determinar que o teor de comonômero incorporado era próximo e que a tendência do hexeno era de incorporar-se isoladamente em ambas as resinas.

Observou-se também um ligeiro aumento de cristalinidade no mPELBD B quando comparado com o mPELBD A, sendo que o mPELBD A possui uma maior temperatura de fusão, indicando cristais mais perfeitos. Pelo ensaio de microscopia ótica com *Hot Stage* e com os estudos de cinética foi observado que, quando expostos às mesmas condições de aquecimento e resfriamento, o mPELBD A forma seus cristalitos mais rapidamente que o mPELBD B, apesar de no CRYSTAF a curva de cristalização do mPELBD A ser mais larga.

Sendo a PI de ambas as amostras relativamente próximas, pode-se atribuir suas diferenças reológicas, dentre elas o comportamento mais elástico do mPELBD B, à presença das ramificações longas.

Em um cenário industrial, mostrou-se uma economia significativa no processamento ao utilizar uma resina com ramificações longas e uma maior estabilidade de balão.

A presença de faixas de diferentes opacidades afetou os desvios observados nas análises de propriedades óticas, mas ainda assim, não se pode negar a superioridade ótica da resina mPELBD B.

Nos ensaios físicos e mecânicos, tem-se uma leve piora em ensaios de alta taxa de deformação, como impacto e rasgo, onde a fratura tem um aspecto mais frágil. Contudo, no ensaio de tração, a elongação e a tensão foram maiores para os filmes feitos com mPELBD B.

O maior encolhimento dos filmes produzidos com mPELBD B indica que essas amostras estavam mais tensionadas na DM. Corroborando para os indícios de uma orientação preferencial nos filmes produzidos com a resina mPELBD B.

Em resumo, a presença de ramificações longas no mPELBD teve como consequência: a redução da sua  $T_c$  acompanhada de um maior  $X_c$ ; o alargamento da PI; um comportamento reológico mais elástico e com maior energia de ativação de fluxo; crescimento de cristalitos mais lento no *Hot Stage*; cinética de cristalização mais lenta; maior produtividade e uma melhor processabilidade, com possíveis

ganhos financeiros; melhores propriedades óticas dos filmes; piora na resistência ao Rasgo Elemndorf; piora na resistência ao impacto; maior tensão e deformação na tração; e maior grau de encolhimento dos filmes.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliação do efeito de diferentes teores de ramificações longas no mPELBD;
- Avaliação do efeito da presença de ramificações longas na degradação mecânica do mPELBD;
- Avaliação o efeito de blendas de mPELBD/PEBD quando ramificações longas estão presentes;
- Determinação do grau de orientação dos filmes por difração de Raio-X;
- Avaliação do efeito de ramificações longas em outros polímeros, como polipropileno e poliestireno.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. VAFIADIS, N. Ethylene / Polyethylene. São Paulo, 2012.
2. ABIPLAST. Perfil 2013 - Indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast, 2013.
3. COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, 1– 13, 2003.
4. PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: structures, properties and applications. New York: Marcel Dekker, 2000.
5. YANG, Q., JENSEN, M. D.; MCDANIEL, M. P. Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalysts. *Macromolecules*, vol. 43, 8836 – 8852, 2010.
6. ROCHA, P. M. F. Estudo das Propriedades do Filme Stretch Produzido com Polietileno Linear de Baixa Densidade. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: PPGEM-UFRGS, 2013.
7. QIAO, J.; GUO, M.; WANG, L.; LIU, D.; ZHANG, X.; YU, L.; SONGAB, W.; LIUAB, Y. Recent Advances in Polyolefin Technology. *The Royal Society of Chemistry*, 1 – 13, 2011.
8. SOARES, J. B. P. Mathematical modeling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chemical Engineering Science*, vol. 56, 4131 – 4153, 2001.
9. BUDZELAAR, P. H. M. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 221 – 241, 2011.
10. NIU, Y.; WANG, Z.; DUAN, X.; SHAO, W.; WANG, D; QIU, J. Thermal Oxidation-Induced Long Chain Branching and its Effect on Phase Separation Kinetics of a Polyethylene Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, 530–538, 2010.
11. BLITZ, J.P.; MCFADDIN, D.C. The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, 13 – 20, 1994.
12. BECKER, M. R. Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: PPGEM-UFRGS, 2002.
13. BUTLER, T. I. PE Processes. [A. do livro] Jr. John R. Wagner. *Multilayer Flexible Packaging*, 2009.

14. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E.E.C. Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
15. KULIN, L. I., MEIJERINK, N. L.; STARCK, P. Long and Short Chain Branching Frequency in Low Density Polyethylene (LDPE). *Pure & Applied Chemistry*, vol. 60, 1403 – 1415, 1988.
16. YANG, B.; YANG, M.; WANG, W. J.; ZHU, S. Effect of long chain branching on nonisothermal crystallization behavior of polyethylenes synthesized with constrained geometry catalyst. *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, 21 – 34, 2012.
17. QUENTAL, A. C., HANOMOTO, 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*. vol. 15, 274 – 280, 2005.
18. GUPTA, P.; WILKES, G. L.; SUKHADIA, A. M.; KRISHNASWAMY, R. K.; LAMBORN, M. J.; WHARRY, S. M.; TSO, C. C.; DESLAURIERS, P. J.; MANSFIELD, T.; BEYER, F. L. 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 metall. *Polymer*, vol. 46, 8819 – 8837, 2005.
19. STADLER, F. J., TAKAHASHI, T.; YONETAKE, K. Crystal structure of ethene- $\alpha$ -olefin copolymers with various long comonomers (C8–C26). *European Polymer Journal*, vol. 47, 1048 – 1053, 2011.
20. KRENTSEL, B. A.; KRISSIN, Y. V.; KLEINER, V. I.; STOTSKAYA, L. L. *Polymer and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins - Chemistry, Technology, Applications*. New York: Hanser/Gardner Publications, 1997.
21. XU, G. & LIN, S. Titanocene-Methylaluminoxane Catalysts for Copolymerization of Styrene and Ethylene: Synthesis and Characterization of Styrene-Ethylene Copolymers. *American Chemical Society*, vol. 30, 685 – 693, 1997.
22. SIMANKE, A. G. Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalocênico. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2001.
23. GABRIEL, C. & MÜNSTEDT, H. Creep recovery behavior of metallocene linear low-density polyethylenes. *Rheological Acta*, vol. 38, 393 – 403, 1999.

24. WU, H., LIANG, M.; LU, C. Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling. *Thermochimica Acta*, vol. 545, 148 – 156, 2012.
25. SCHWERDTFEGER, E. D., IRWIN, L.J.; MILLER, S. A. Highly Branched Polyethylene from Ethylene Alone *via* a Single Zirconium-Based Catalyst. *Macromolecules*, vol. 41, 1080 – 1085, 2008.
26. RANDALL, J.C. A Review of High Resolution Liquid <sup>13</sup>C Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers. *Polymer Reviews*, vol. 29, 201 – 317, 1989.
27. MCDANIEL, M., ROHLFING, D. C.; BENHAM, E. A. Long Chain Branching in Polyethylene from the Phillips Chromium Catalyst. *Polymer Reaction Engineering*, vol. 11, 101 – 132, 2003.
28. MÜNSTEDT, H. Rheological Experiments as a Versatile Tool to analyze Long-Chain Branches in Polymers. *Polymers Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, vol. 49, 81 – 82, 2008.
29. SMALL, P. A. Long Chain Branching in Polymers . *Advances in Polymer Science*, vol. 18, 1 – 64, 1975.
30. WILLIAMSON, G. R. & CERVENKA, A. Characterization of Low-Density Polyethylene by Gel Permeation Chromatography – II: Study on the Drott Method Using Fractions. *Europena Polymer Journal*, vol. 10, 295 – 303, 1974.
31. STADLER, F. J.; PIEL, C.; KAMINSKY, W.; MÜNSTEDT, H. Rheological Characterization of Long-chain Branched Polyethylenes and Comparison with Classical Analytical Methods. *Macromolecules Symposium*, vol. 236, 209 – 218, 2006.
32. RANDALL, J. C. <sup>13</sup>C NMR Tetrad Assignments in Ethylene-Propylene Copolymers. e Hsieh, E. T., *Macromolecules*, vol. 15, 1584 – 1586, 1982.
33. HOU, L.; FAN, G.; GUO, M.; HSIEH, E.; QIAO, J. An improved method for distinguishing branches longer than six carbons (B6+) in polyethylene by solution <sup>13</sup>C NMR. *Polymer*, vol. 53, 4329 – 4332, 2012.
34. LEE, H. Y., KIM, D. H. E SON, Y. Anomalous Rheological Behavior of Polyethylene Melts in the Gross Melt Fracture Regime in the Capillary Extrusion: Effect of Long-Chain Branching. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, 2350 – 2355, 2007.

35. RAMACHANDRAN, R.; BEAUCAGE, G.; MCFADDIN, D.; MERRICK-MACK, J. Branch Length distribution in TREF fractionated polyethylene. *Polymer*, vol. 52, 2661 – 2666, 2011.
36. BUBECK, R. A. Structure-property relationships in metallocene polyethylenes. *Materials Science and Engineering*, vol. R 39, 1 – 28, 2002.
37. HARPER, C. A. *Handbook of Plastics and Elastomers*. 1975.
38. MANO, E. B. & MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. 2ª edição. São Paulo: Blücher, 1999.
39. FERREIRA, R. L. R. *Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes de Polietilenos Produzidos pelo Processo de Extrusão Tubular*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: PPGEM-UFRGS, 2012.
40. ANIUNOH, K. & HARRISON, G. M. The Processing of Polypropylene Cast Films. I. Impact of Material Properties and Processing Conditions on Film Formation. *Polymer Engineering and Science*, vol. 50, 1151 – 1160, 2010.
41. GUERRINI, L. M., PAULIN Fº, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, 38 – 45, 2004.
42. BASSO, G. M., PAULIN-FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação entre Propriedades Reológicas e Óticas de Filmes Tubulares de Polietileno Linear de Baixa Densidade com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, 149 – 157, 2006.
43. KOLARIK, R., ZATLOUKAL, M.; TZOGANAKIS, C. Stability analysis of non-isothermal film blowing process for non-Newtonian fluids using variational principles. *Chemical Engineering Science*, vol. 73, 439 – 453, 2012.
44. SMALL, C. M.; MCNALLY, G. M.; MARKS, A.; MURPHY, W. R.; GARRETT, G. The effect of Extrusion Processing Conditions and Polyisobutylene Concentration on The Properties of Polyethylene for Stretch and Cling Film Applications. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 18, 245 – 258, 2002.
45. HELMAN, B.M. & HELMAN, H. *Mostruário Elástico – A evolução das resinas para filmes de paletização*. *Plásticos em revista*, vol. 542, 28 – 32, 2008.
46. *Extrusão de Filme: PE: Polietileno | PP: Polipropileno*. s.l. : Braskem.
47. QUENTAL, A. C., HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. *Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade II. Fracionamento por Cristalização*

Isotérmica a Partir do Estado Fundido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, 281 – 288, 2005.

48. KISSIN, Y. V. *Polyethylene: End-Use Properties and their Physical Meaning*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2012.

49. CHUNG, S. K.; SEO, J. Y.; LIM, J. H.; PARK, H. H.; KIM, Y. T.; SONG, K. H.; PARK, S. J.; HAN, S. S.; PARK, Y. S.; PARK, H. J. Barrier property and penetration traces in packaging films against *Plodia interpunctella* (Hübner) larvae and *Tribolium castaneum* (Herbst) adults. *Journal of Stored Products Research*, vol. 47, 101 – 105, 2011.

50. LÓPEZ-GARCÍA, J.; BÍLEK, F.; LEHOCKÝ, M.; JUNKAR, I.; MOZETIC, M.; SOWE, M. Enhanced printability of polyethylene through air plasma treatment. *Vacuum*, vol. 95, 43 – 49, 2013.

51. SANCHIS, M. R.; BLANES, V.; BLANES, M.; GARCIA, D.; BALART, R. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment. *European Polymer Journal*, vol. 42, 1558 – 1568, 2006.

52. SVORCIK, V.; K. KOLÁROVÁ, K.; SLEPICKA, P.; MACKOVA, A. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 1219 – 1225, 2006.

53. [Online] [Citado em: 12 de julho de 2014.] <http://icezen.com/stretch-wraps-great-way-to-wrap-up-all-the-things/>.

54. Global Plastic Sheeting. [Online] [Citado em: 12 de julho de 2014.] <http://www.globalplasticsheeting.com/our-blog-resource-library/bid/83085/HDPE-LDPE-LLDPE-What-s-the-difference-anyway>.

55. Fabriplas. [Online] [Citado em: 12 de julho de 2014.] <http://www.fabriplas.com.br/Html/sacosPlasticoEspecialParaGelo.htm>.

56. Canta Claro Embalagens. [Online] [Citado em: 12 de julho de 2014.] <http://www.cantaclaro.com.br/portfolio.php>.

57. BECKER, M. R., FORTE, M. M. C.; BAUMHARDT NETO, R. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, 85 – 95, 2002.

58. CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.

59. BUCHE, F. *The Physical Properties of Polymers*. John Wiley&Sons, 1962.

60. BRETAS, R. E. S. & D'ÁVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. São Carlos: UFSCar, 2000.
61. RIGO, M., BEZERRA, J. R. M. V.; CÓRDOVA, K. R. V. Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de butiá (*Butia eriospatha*). *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, vol. 6, 25 – 36, 2010.
62. ROESE, P. B., DA SILVA, F. O. M.; FORTE, M. M. C. Efeito da adição de copolímeros em bloco tipo SBS e SEBS na cinética de cristalização do polipropileno isotático. IX Simposio Latino Americano de Polimeros, 2004.
63. ASTM D-1003: Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics.
64. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, vol. 7, 1987.
65. BRISTON, J. H. *Plastics films*. 3ª Edição. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1989.
66. ASTM D-2457: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics.
67. ASTM D-882: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic Sheeting.
68. ASTM D-3763: Standard Test Method for High Speed Puncture Properties of Plastics Using Load and Displacement Sensors.
69. MCMICHAEL, S. & FISCHER, S. *Understanding Materials With Instrumented Impact*. Dynatup Products Div., 1989.
70. ASTM D-1922: Standard Test Method for Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method.
71. ZHANG, M., LYNCH, D.T. E WANKE, S. E. Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers. *Polymer*, vol. 42, 3067 – 3075, 2001.
72. SHENOY, A. V. *Rheology of Filled Polymer Systems*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
73. KRUMME, A., LEHTINEN, A.; VIIKNA, A. Crystallisation behaviour of high density polyethylene blends with bimodal molar mass distribution 1. Basic characteristics and isothermal crystallisation. *European Polymer Journal*, vol. 40, 359 – 369, 2004.

74. WAGNER, J.; ABU-IQYAS, S.; MONAR, K.; PHILLIPS, P. J. Crystallization of ethylene–octene copolymers at high cooling rates. *Polymer*, vol. 40, 4717 – 4721, 1999.
75. ASHBY, M. & JOHNSON, K. *Materials and Design*. 3ª Edição. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
76. BENEDIKT, G. M. & GOODALL, B. L. *Metallocene Catalyzed Polymers*. New York: *Plastics Design Library*, 1998.
77. CANTOR, K. *Blown Film Extrusion*. 2ª Edição. Cincinnati: Hanser, 2011.
78. BORSE, N., AUBEE, N.; TAS, P. Enhancement in tear properties of single-site catalyzed LLDPE blown films at higher draw-down. Banff - Canada: PPS 26 - Polymer Processing Society Annual Meeting, 2010.
79. KRISHNASWAMY, R. K. & SUKHADIA, A. M. Orientation characteristics of LLDPE blown films and their implications on Elmendorf tear performance. *Polymer*, vol. 41, 9205 – 9217, 2000.
80. KRISHNASWAMY, R. K. & LAMBORN, M. J. Tensile Properties of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Blown Films. *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, 2385 – 2396, 2000.
81. GUPTA, V. B., RADHAKRISHNAN, J.; SETT, S. K. Interaction between thermal shrinkage and crystallization in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibres and films. *Polymer*, vol. 34, 3814 – 3822, 1993.
82. GENIN, Y. V., GERASIMOV, V. I.; TSVANKIN, D. Y. thermal shrinkage of polyethylene with flat crystal orientation. *Polymer Science U.S.S.R*, vol. 15, 2025 – 2038, 1973.
83. GUPTA, V. B., RADHAKRISHNAN, J.; SETTT, S. K. Effect of processing history on shrinkage stress in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibers and films. *Polymer*, vol. 35, 2560 – 2567, 1994.

## ANEXO I – IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO.

Figura 48: Imagens microscópio ótico da amostra mPELBD A, estando na coluna esquerda a imagem original e à direita a ampliação da área marcada na imagem original. As temperaturas estão indicadas nas imagens.

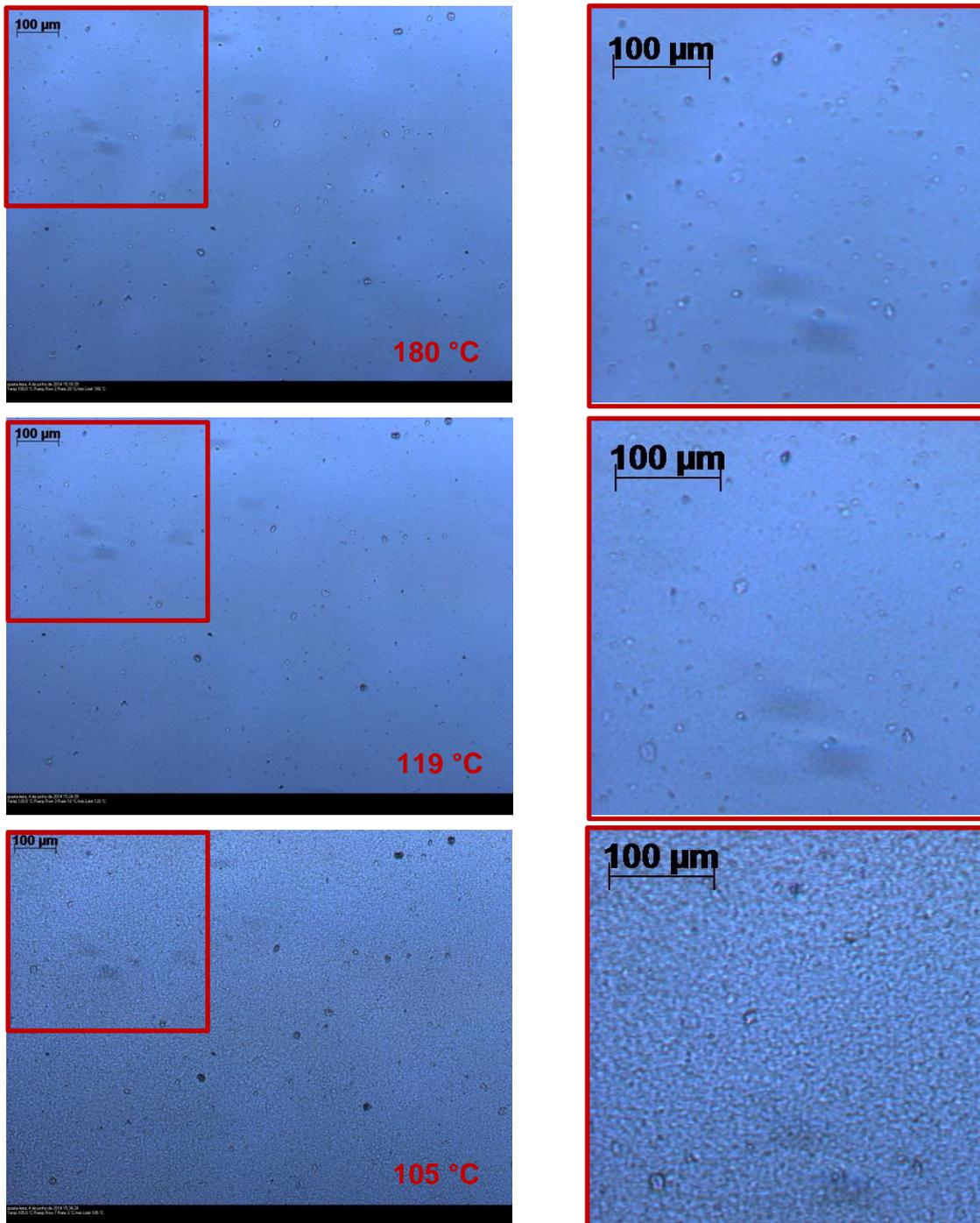
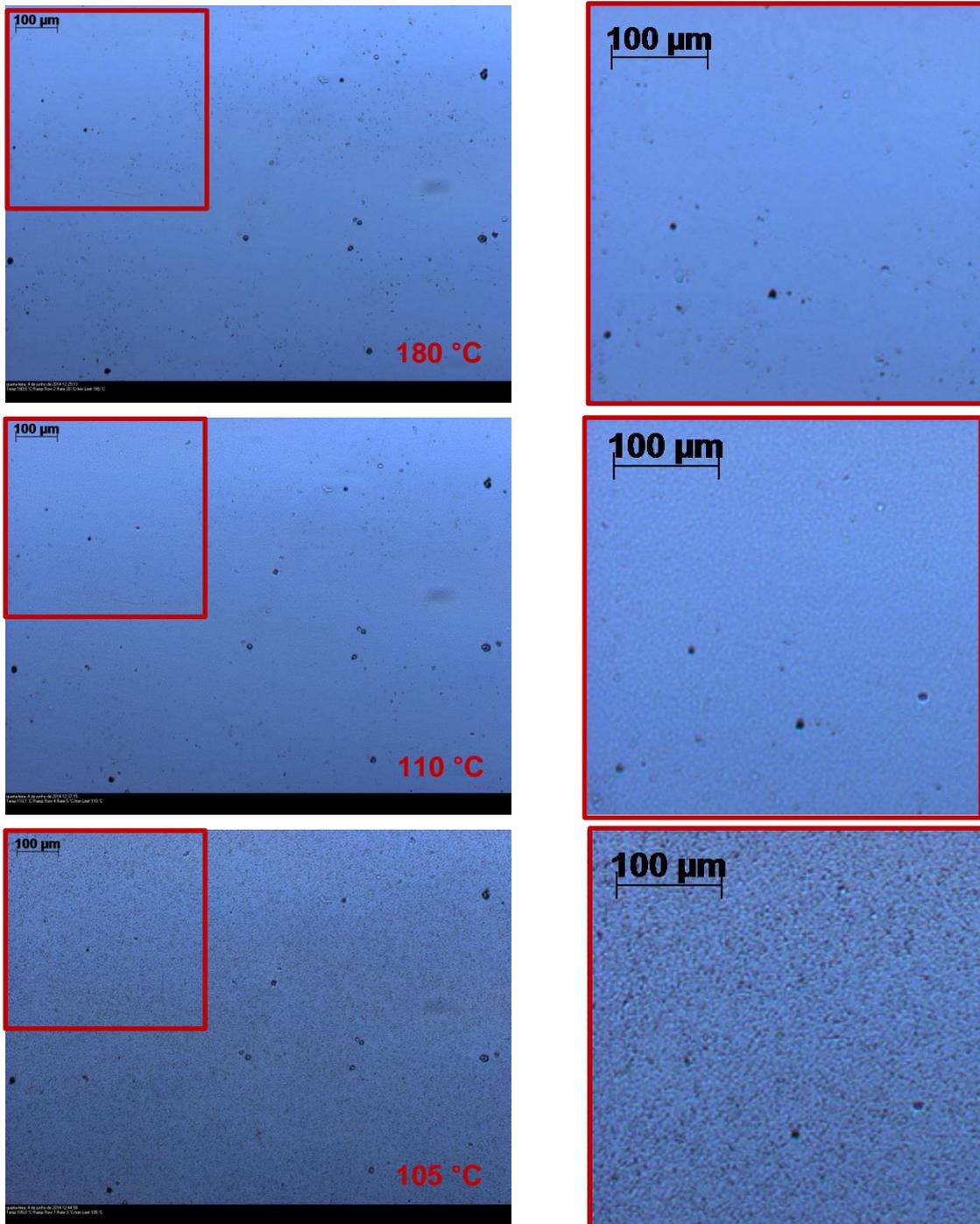


Figura 49: Imagens microscópio ótico da amostra mPELBD B, estando na coluna esquerda a imagem original e à direita a ampliação da área marcada na imagem original. As temperaturas estão indicadas nas imagens.

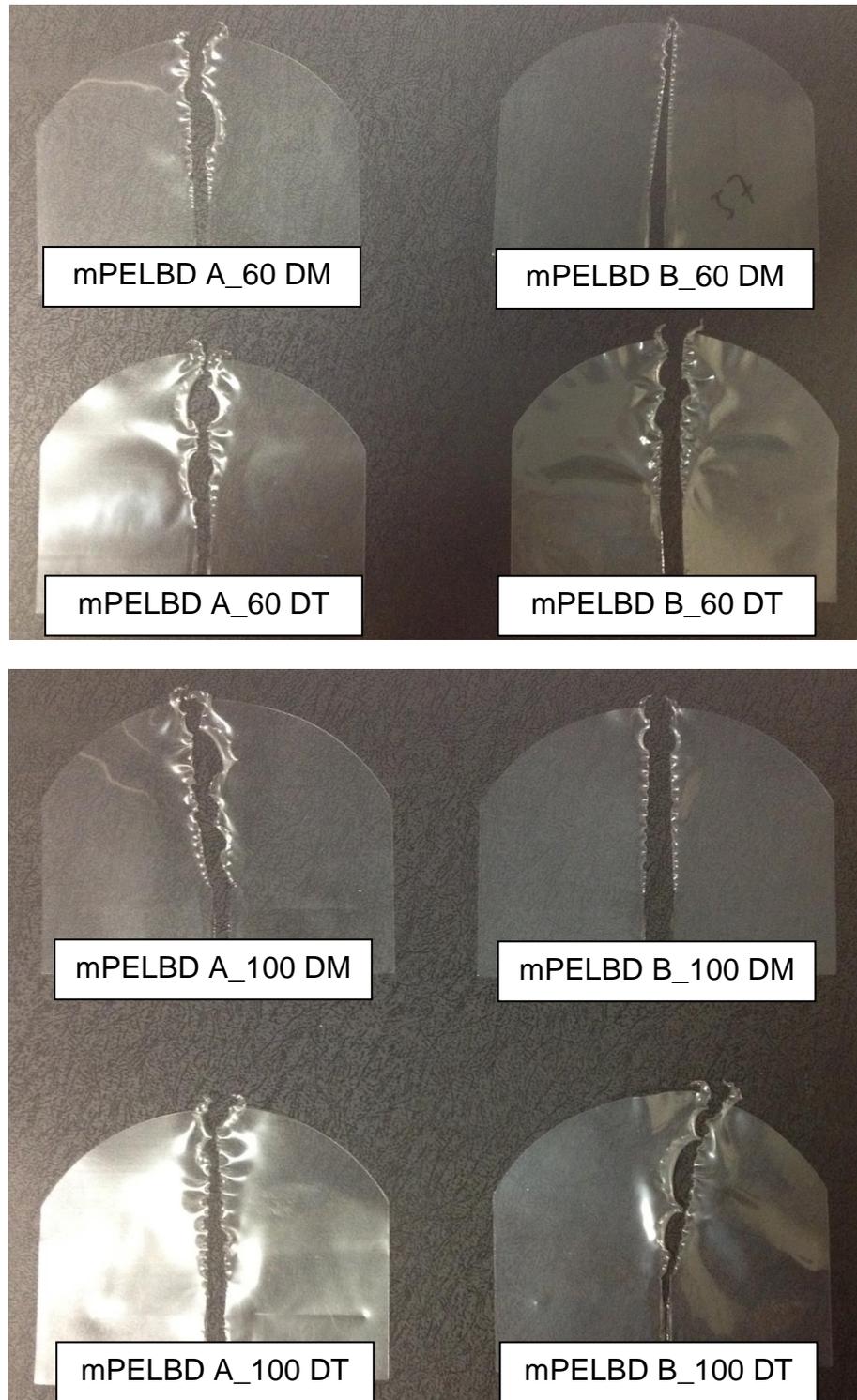


## ANEXO II: CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO DOS FILMES.

Parâmetros de Extrusão Carnevalli CHD-60																
Material			mPELBD A		mPELBD A		mPELBD A		mPELBD B		mPELBD B					
T e m p e r a t u r a	D e s c r i t o	Zona	1	°C	180	0	170	0	170	0	180	0	170	0	170	0
			2	°C	185	0	180	0	180	0	185	0	180	0	180	0
			3	°C	190	0	185	0	185	0	190	0	185	0	185	0
			4	°C	195	0	195	0	195	0	195	0	195	0	195	0
			5	°C	200	0	200	0	200	0	200	0	200	0	200	0
			6	°C	200	0	210	0	210	0	200	0	210	0	210	0
			7	°C	200	0	210	0	210	0	200	0	210	0	210	0
		Massa	°C	217		215		215		201		215		215		
		Ar do anel	°C	20		21		21		20		21		21		
		Abertura da matriz	mm	1.8		1,8		1,8		1.8		1,8		1,8		
Diâmetro da matriz	mm	200		200		200		200		200		200				
Largura do filme	mm	700		700		700		700		700		700				
Espessura do filme	µm	35		60		100		35		60		100				
Rosca	rpm	60		60		60		60		60		60				
L/D	mm	30		30		30		30		30		30				
Filete	simples/duplo	duplo		duplo		duplo		duplo		duplo		duplo				
Rotação da Rosca	rpm	815		815		815		817		815		815				
Amperagem Motor	A	73,1		71		60		64,5		60		61				
Velocidade Puxamento	m/min	23		15		8		23,7		14		8				
Pressão Rolo Puxado	bar	4		4		4		4		4		4				
Linha de névoa	mm	600		600		600		600		600		600				
Vel. Ar Refrigeração	rpm	26		30		30		29,5		30		30				
Pressão de massa	bar	273		244		244		235		220		218				
Jogo de Telas	mesh	40/60/40		40/60/40		40/60/40		40/60/40		40/60/40		40/60/40				
Produtividade	kg/h	73,6		74		71		75		70		70				
Matriz	Fixa/Gratória	fixa		fixa		fixa		fixa		fixa		fixa				

### ANEXO III – AMOSTRAS APÓS ANÁLISE POR RESISTÊNCIA AO RASGO ELMENDORF.

Figura 50: Corpos de prova após caracterização por Rasgo Elmendorf: (a) amostras de 60  $\mu\text{m}$  e (b) amostras de 100  $\mu\text{m}$ .



## ANEXO IV – CURVAS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO POR QUEDA DE PESO (RIQP) DAS AMOSTRAS

Figura 51: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A\_35.

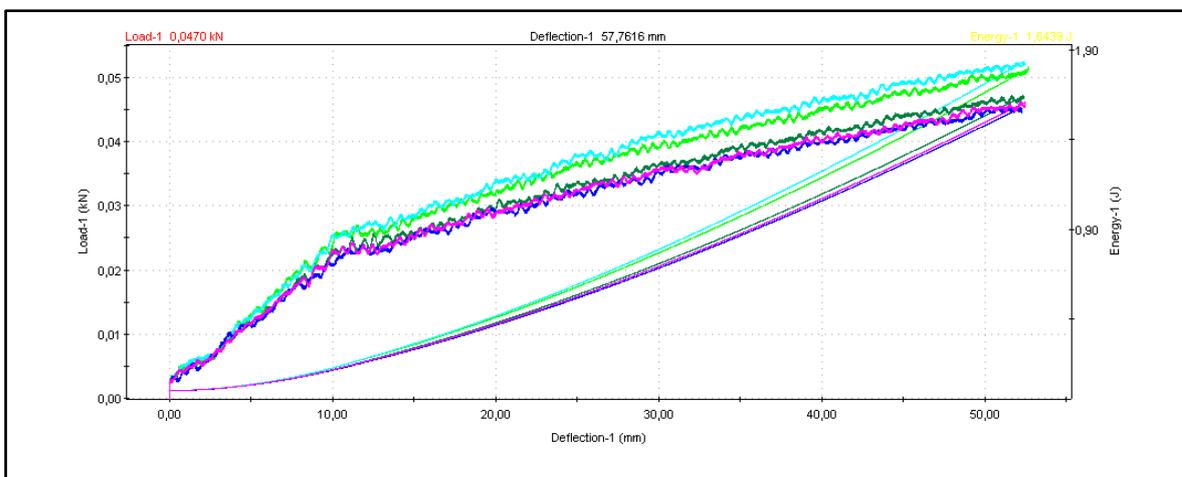


Figura 52: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B\_35.

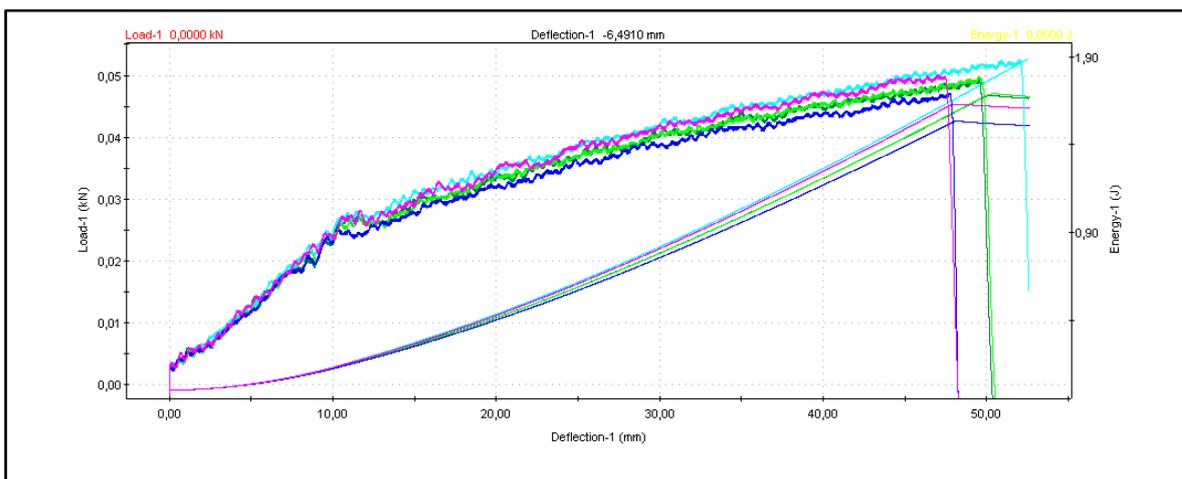


Figura 53: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A\_60.

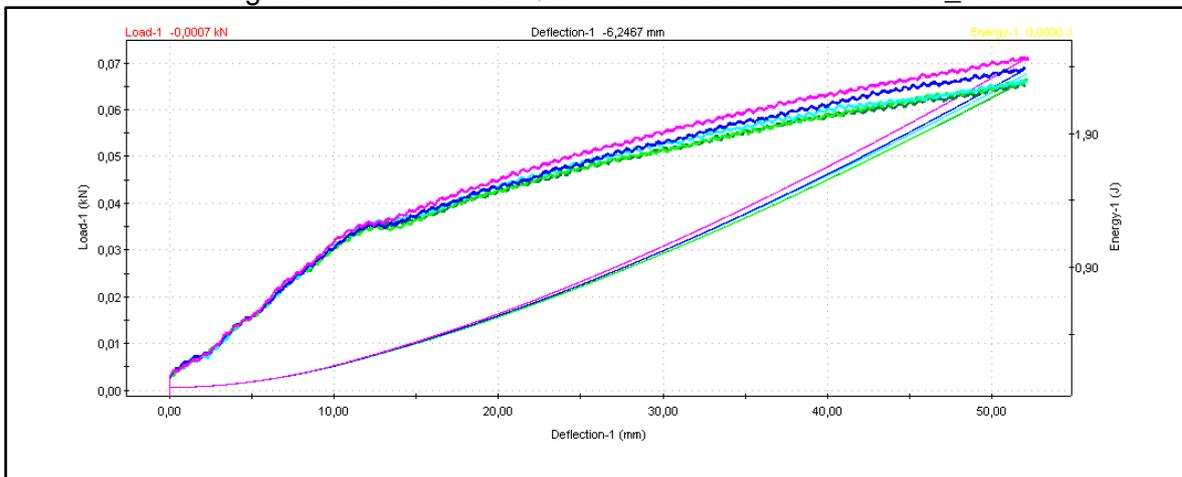


Figura 54: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B\_60.

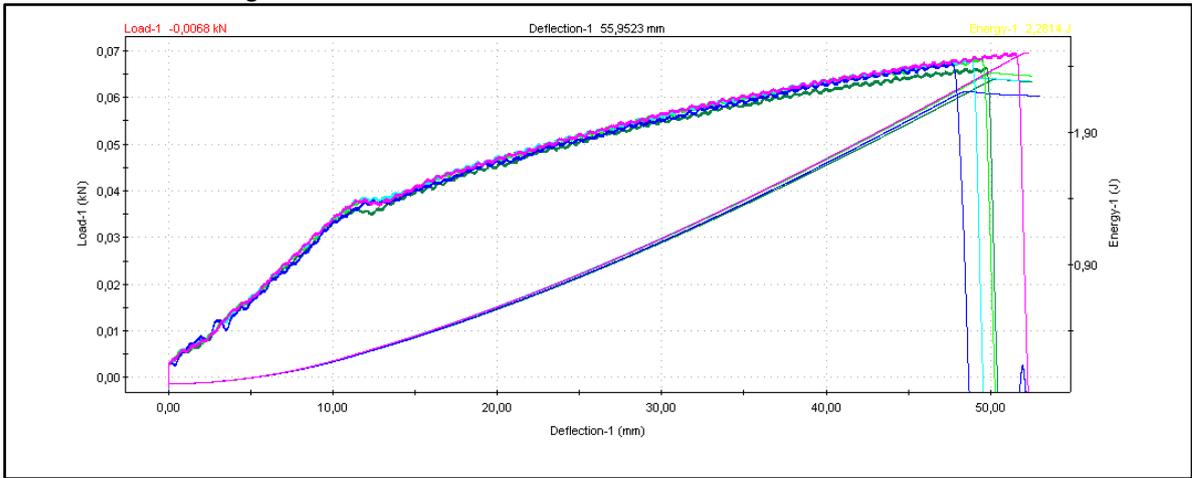


Figura 55: Curva de RIQP das amostras de mPELBD A\_100.

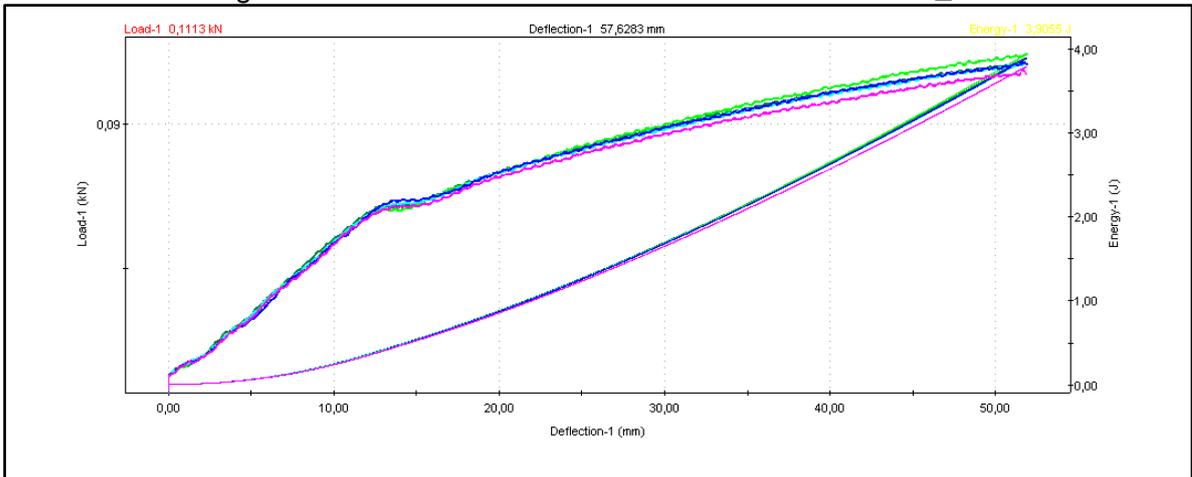


Figura 56: Curva de RIQP das amostras de mPELBD B\_100.

