

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Blenda de reator de terpolímero de etileno e terpolímero de propeno: Estudo da microestrutura, morfologia e avaliação de suas propriedades para aplicações de mercado.

Timóteo Ruppenthal

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da
UFRGS para a obtenção do título de Mestre em Química**

Porto Alegre, 27 de julho de 2012

O presente trabalho foi realizado entre maio de 2010 e julho de 2012, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Adriane Gomes Simanke

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química da UFRGS

Prof^a. Dr^a. Raquel dos Santos Mauler
Instituto de Química da UFRGS

Dr. Fernando Castiglia Franceschini
Braskem S/A

Porto alegre 27 de julho de 2012

AGRADECIMENTOS

À colega de trabalho e professora Dr^a. Adriane Gomes Simanke pela orientação, paciência, amizade e o apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao colega Dr. Fernando Franceschini pela ajuda durante revisão do trabalho.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite de participação.

Aos colegas do CT&I, Marco A. da Silva, Wilman Terçariol, Cátia Ellwanger, Francisco P. dos Santos, Mariele Stocker, Ana Paula Azeredo, Regina Nonemacher, Fernando Silveira, Priscila dos Santos, Rodrigo Brietzke, Cléia Barbosa, Tamara Dinardi, Carla Kremer, Luiz Menezes e Marcos R. P. Bueno pela disposição em realizar os ensaios e análises de laboratório, bem como discutir os resultados.

À Braskem S/A pela disponibilização de recursos para realização do trabalho.

À minha querida esposa Letícia, pela paciência, incentivo e compreensão durante mais esta etapa das nossas vidas.

Às minhas queridas filinhas Júlia, Rafaela e Gabriela, que mesmo sendo pequenas compreenderam a ausência do papai nas brincadeiras e na pracinha.

Aos meus pais pelo exemplo, formação e incentivo.

Aos demais familiares, também pelo incentivo.

E por último, mas não menos importante, a Deus, que tem me abençoado e me ajudado em tudo e em todo tempo, “reconhece-o em todos os teus caminhos e Ele endireitará as tuas veredas”.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Distribuição do consumo mundial de PEBDL	1
Figura 2	Distribuição do consumo de PEBDL no Brasil	2
Figura 3	Avanço das tecnologias de processo do polietileno	5
Figura 4	Famílias de polietilenos	6
Figura 5	Plantas com tecnologia Spherilene no mundo	9
Figura 6	Fluxograma do processo de produção do PEBDL quaterpolímero	10
Figura 7	Representação esquemática da estrutura da esferulita	12
Figura 8	Imagem de estrutura esferulítica do PE (525x)	12
Figura 9	Crescimento da estrutura radial da esferulita	13
Figura 10	Etapas do processo de selagem entre duas superfícies	20
Figura 11	Representação esquemática das mudanças de volume (V), entalpia (H) e entropia (S) com a Tg	21
Figura 12	Gráfico ilustrativo de força x distância nos modos de operação “contato” e “não contato”	25
Figura 13	Mudança de fase observada em função das diferenças de composição numa superfície	26
Figura 14	Curva acumulativa de um PEBDL obtida por Crystaf	28
Figura 15	Curva de DCQ de um PEBDL obtida por Crystaf	28
Figura 16	Representação esquemática do processo de “gofragem”	34
Figura 17	Superfície de filme gofrado por microscopia eletrônica (100 X)	34
Figura 18	Ilustração do “Back sheet” de fraldas e absorventes	35
Figura 19	Estágios de deformação e o alinhamento das cadeias moleculares em polímeros semicristalinos durante a tração	37
Figura 20	Representação do ensaio de módulo secante a 1%	39
Figura 21	Ilustração do ensaio de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf	40
Figura 22	Efeitos sofridos por um feixe de luz ao incidir em uma superfície plana	44
Figura 23	Termograma de fusão (2 ^o aquecimento) das amostras blenda e quaterpolímero	49
Figura 24	Termograma de cristalização das amostras blenda e quaterpolímero	50

Figura 25	Curvas de DCQ das amostras blenda e quaterpolímero obtidas por Crystaf	51
Figura 26	Sobreposição das curvas de DCQ das amostras blenda e quaterpolímero com terpolímero de propeno C3/C2/C4	52
Figura 27	Espectro de RMN ¹³ C do PEBDL quaterpolímero	54
Figura 28	Espectro de RMN ¹³ C da blenda física	54
Figura 29	Imagens AFM com scan size de 20 μm das amostras blenda e quaterpolímero	62
Figura 30	Imagens AFM com scan size de 10 μm das amostras blenda e quaterpolímero	63
Figura 31	Imagens AFM com scan size de 5 μm das amostras blenda e quaterpolímero	64
Figura 32	Sobreposição das curvas de módulo de perda do terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6	66
Figura 33	Sobreposição das curvas de módulo de perda das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6	68
Figura 34	Ampliação da sobreposição das curvas de módulo de perda das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6	69
Figura 35	Sobreposição das curvas de módulo de armazenamento das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6	70
Figura 36	Sobreposição das curvas de Tan δ das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6	71
Figura 37	Esquema representativo da extrusão tubular	74
Figura 38	Orientação em função da variação da velocidade de puxamento (produtividade constante) sentido decrescente de velocidade B → H e C → I	75
Figura 39	Representação esquemática da relação “ <i>estrutura x morfologia x resistência ao rasgo</i> ” do PEAD, PEBD e PEBDL	76

Figura 40	Morfologia da superfície de filmes de PEBDL, PEAD e PEBD em função da orientação	76
Figura 41	Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos higiênicos	77
Figura 42	Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos higiênicos	78
Figura 43	Comparativo entre alongamento das formulações x terpolímero de propeno C3/C2/C4	79
Figura 44	Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos higiênicos	80
Figura 45	Curvas de desempenho de solda fria das formulações para embalagens de produtos higiênicos	82
Figura 46	Resultados normalizados da avaliação das propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos higiênicos	83
Figura 47	Resultados médios normalizados da avaliação para embalagens de produtos higiênicos	84
Figura 48	Representação esquemática do processo de empacotamento automático das formulações para embalagens de produtos alimentícios	86
Figura 49	Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos alimentícios	88
Figura 50	Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos alimentícios	90
Figura 51	Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos alimentícios	91
Figura 52	Resultados normalizados de avaliação da solda fria das formulações para embalagens de produtos alimentícios	92
Figura 53	Resultados normalizados de avaliação das propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos alimentícios	93
Figura 54	Esquema representativo da formação do “neck-in” no processo de extrusão em matriz plana	95
Figura 55	Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para filmes gofrados	97

Figura 56	Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para filmes gofrados	99
Figura 57	Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para filmes gofrados	100
Figura 58	Parâmetros de operação na extrusão das formulações para filmes gofrados	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Perfil de temperatura utilizado para granulação das amostras	30
Tabela 2	Características dos materiais utilizados na avaliação de morfologia e microestrutura	30
Tabela 3	Características dos materiais utilizados na avaliação de embalagens para produtos higiênicos	31
Tabela 4	Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes para embalagens de produtos higiênicos	32
Tabela 5	Características dos materiais utilizados na avaliação de embalagens alimentícias	33
Tabela 6	Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes para embalagens alimentícias	33
Tabela 7	Características dos materiais utilizados na avaliação de filmes gofrados	35
Tabela 8	Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes gofrados	35
Tabela 9	Parâmetros de operação obtidos na confecção dos filmes gofrados	36
Tabela 10	Resultados de caracterização obtidos por DSC das amostras blenda e quaterpolímero	49
Tabela 11	DCQ (percentual mássico) em função da temperatura das amostras blenda e quaterpolímero	51
Tabela 12	Tríades centradas em etileno e propeno	55
Tabela 13	Tríades centradas em buteno e hexeno	55
Tabela 14	Assinalamentos e deslocamentos químicos observados para o terpolímero de propeno C3/C2/C4	56
Tabela 15	Assinalamentos e deslocamentos químicos observados para o terpolímero de propeno C3/C2/C6	57
Tabela 16	Percentual molar e mássico de comonômeros das amostras blenda e quaterpolímero	58
Tabela 17	Resultados de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos higiênicos	77

Tabela 18	Resultados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos higiênicos	78
Tabela 19	Comparativo entre alongamento das formulações <i>versus</i> terpolímero de propeno C3/C2/C4	79
Tabela 20	Resultados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos higiênicos	80
Tabela 21	Resultados de propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos higiênicos	83
Tabela 22	Resultados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos alimentícios	88
Tabela 23	Resultados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos alimentícios	89
Tabela 24	Resultados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos alimentícios	90
Tabela 25	Resultados de avaliação da solda fria das formulações para embalagens de produtos alimentícios	92
Tabela 26	Resultados da avaliação de propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos alimentícios	93
Tabela 27	Resultados de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf das formulações para filmes gofrados	97
Tabela 28	Resultados de resistência à tração das formulações para filmes gofrados	98
Tabela 29	Resultados de resistência à perfuração das formulações para filmes gofrados	99
Tabela 30	Parâmetros de operação obtidos na confecção dos filmes gofrados	100

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	POLIETILENO	4
2.1.1	Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)	7
2.1.2	Polietileno de baixa densidade linear quaterpolímero	9
2.2	PROPRIEDADES DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR (PEBDL)	10
2.2.1	Propriedades térmicas	11
2.2.2	Propriedades mecânicas	14
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	16
2.4	TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO PEBDL	18
2.4.1	Avaliação de solda	19
2.4.2	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	21
2.4.3	Microscopia de Força Atômica (AFM)	23
2.4.4	Fracionamento por eluição de gradiente de temperatura (CRYSTAF)	27
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	29
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DE DISPERSÃO DE FASES	29
3.2.1	Prensagem dos corpos de prova	30
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE MERCADO	30
3.3.1	Formulação para embalagens de produtos higiênicos	31
3.3.2	Formulação para embalagens de produtos alimentícios	32
3.3.3	Formulação para filmes gofrados para fraldas e absorventes	33
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS	36
3.4.1	Resistência à tração	36
3.4.2	Módulo de Flexão secante a 1%	38
3.4.3	Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf	39
3.4.4	Resistência à perfuração	40

3.5	ANÁLISES DE SOLDA	41
3.5.1	Resistência de solda fria	41
3.5.2	Temperatura inicial de selagem	41
3.6	ANÁLISES DE PROPRIEDADES ÓTICAS	41
3.6.1	Brilho 60°	42
3.6.2	Opacidade e Claridade	43
3.7	ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)	44
3.8	DENSIDADE EM COLUNA GRADIENTE	44
3.9	ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	45
3.10	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	45
3.11	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
3.12	FRACIONAMENTO POR ELUIÇÃO DE GRADIENTE DE TEMPERATURA (CRYSTAF)	46
3.13	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN ¹³ C)	47
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	47
4.1	AVALIAÇÃO ESTRUTURAL	47
4.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
4.1.2	Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura (Crystaf)	51
4.1.3	Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C)	53
4.2	AVALIAÇÃO DE DISPERSÃO DE FASES	60
4.2.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	61
4.2.2	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA)	65
4.3	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NAS EMBALAGENS PARA FILMES HIGIÊNICOS	72
4.3.1	Ensaio Mecânicos	73
4.3.1.1	Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf	73
4.3.1.2	Resistência à tração	78
4.3.1.3	Resistência à perfuração	80
4.3.2	Análises de solda	81
4.3.3	Análises de propriedades óticas	82
4.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NAS EMBALAGENS PARA FILMES ALIMENTÍCIOS	85
4.4.1	Ensaio Mecânicos	87

4.4.1.1	Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf	87
4.4.1.2	Resistência à tração	89
4.4.1.3	Resistência à perfuração	90
4.4.2	Análises de solda	91
4.4.3	Análises de propriedades óticas	92
4.5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NOS FILMES GOFRADOS PARA FRALDAS E ABSORVENTES	94
4.5.1	Ensaio Mecânicos	96
4.5.1.1	Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf	96
4.5.1.2	Resistência à tração	98
4.5.1.3	Resistência à perfuração	99
4.5.2	Processabilidade	100
5.	CONCLUSÕES	102
6.	BIBLIOGRAFIA	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE - Polietileno

PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEMD – Polietileno de média densidade

PEMDL – Polietileno de média densidade linear

PEAD – Polietileno de alta densidade

VLDPE – Polietileno de baixíssima densidade linear

PP – Polipropileno

C2 – Etileno

C3 – Propeno

C4 – 1-Buteno

C6 – 1-Hexeno

C8 – 1-Octeno

MAO – metil-aluminoxano

SIT – Temperatura inicial de selagem

DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_c – Temperatura de cristalização

T_{m2} – Temperatura de fusão (2ª fusão)

%XC – Percentual de cristalinidade

ΔH – Entalpia ou calor de fusão

AFM – Microscopia de força atômica

Crystaf – Fracionamento por eluição de gradiente de temperatura

DCQ – Distribuição de composição química

IR – Infravermelho

FTIR – Infravermelho com transformadas de Fourier

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

IF – Índice de fluidez

ODCB – orto-dicloro benzeno

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear ¹³C

DM – Direção de máquina

DT – Direção transversal

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

Tan δ – Tangente de perda

RESUMO

Quaterpolímero é o nome comercial de uma blenda composta por dois terpolímeros, a qual é obtida em reatores de polimerização em série, onde no primeiro reator é produzido um terpolímero de propeno C3/C2/C4 e no segundo reator um terpolímero de etileno C2/C4/C6.

O quaterpolímero também apresenta um diferenciado balanço “*rigidez x resistência mecânica*”, onde o terpolímero de propeno C3/C2/C4 é responsável pela rigidez e o terpolímero de etileno C2/C4/C6 pela resistência mecânica. Este balanço de propriedades antagônicas pode ser explorado através de diferentes especificações de produto final, possibilitando a obtenção de produtos que tenham a mesma rigidez de um PEBDL convencional, mas com resistência mecânica superior, bem como um produto com rigidez superior a um PEBDL convencional, mas com resistência mecânica semelhante.

Neste trabalho foram estudadas tanto a microestrutura e morfologia do quaterpolímero como suas potenciais aplicações de mercado. Na avaliação da microestrutura e morfologia foi possível verificar que o quaterpolímero apresenta melhor miscibilidade entre o PP e o PE quando comparado com uma blenda física produzida com as mesmas proporções e componentes. A avaliação de aplicações de mercado teve seu foco na “*sustentabilidade*”, onde foi explorado o balanço “*rigidez x resistência mecânica*” para redução da espessura de embalagens e filmes flexíveis, apresentando o quaterpolímero como uma nova perspectiva na produção de embalagens.

Abstract

Quaterpolymer is the commercial name of a blend composed of two terpolymers produced in cascade reactors. In the first reactor is produced a propylene terpolymer C3/C2/C4 and in the second reactor is produced an ethylene terpolymer C2/C4/C6.

The quaterpolymer has a unique “*stiffness and toughness*” balance, where the propylene terpolymer is responsible for stiffness and the ethylene terpolymer for toughness. This balance of antagonistic properties can be explored by different end-product specification, allowing the obtaining of products that have the same stiffness as a conventional LLDPE, but with greater toughness, as well as a product with higher stiffness than a conventional LLDPE, but with the same toughness.

In this work it was studied the microstructure and morphology of quaterpolymer and its potential market applications. In the microstructure and morphological evaluation it was possible to verify that the quaterpolymer has a better miscibility between PP and PE than a blend produced with the same components using the same proportion. The evaluation of market applications had the focus on “sustainability”, where the “*stiffness and toughness*” balance was explored to film & sheet downgauging, showing the quaterpolymer as a new perspective in the packaging production.

1 – INTRODUÇÃO

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é um polímero com aplicações amplamente difundidas em todo mundo, sendo transformado principalmente pelos processos de extrusão tubular ou plana, injeção e rotomoldagem. Suas aplicações contemplam desde filmes para embalagens de alimentos até peças de médio e grande porte. A Figura 1 mostra o consumo mundial de PEBDL em 2010, onde é possível observar que a aplicação em embalagens flexíveis predomina sobre as demais ^[1].

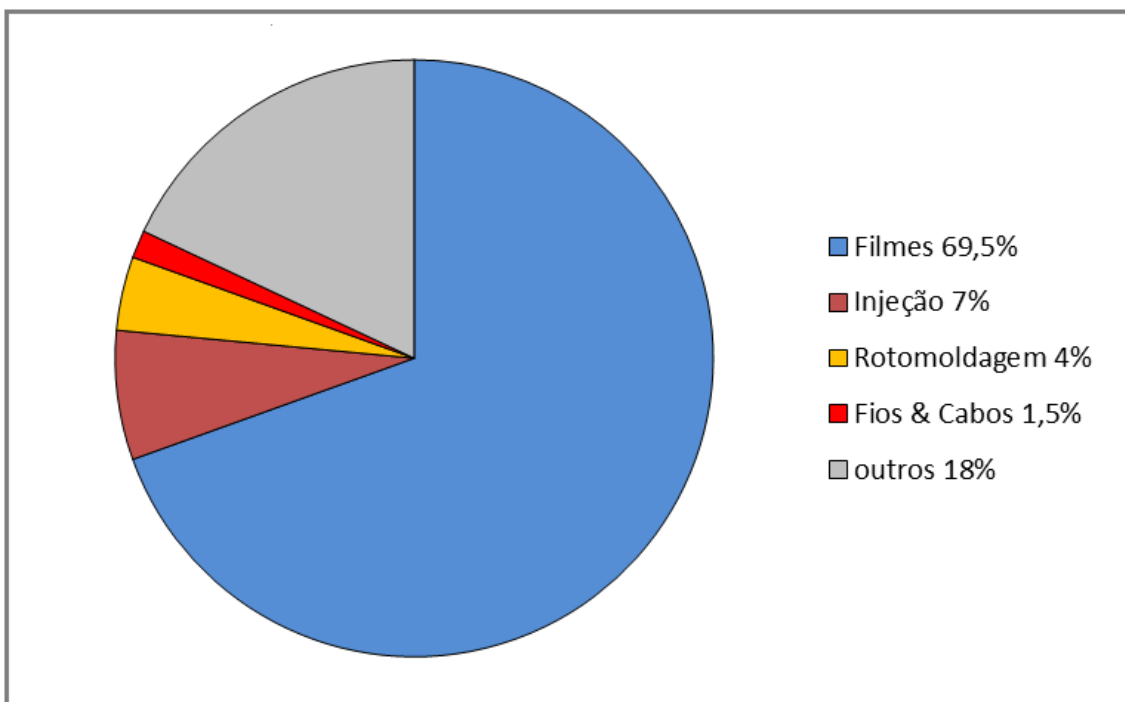


Figura 1: Distribuição do consumo mundial de PEBDL ^[1]

No Brasil, o segmento de filmes também é responsável pelo maior volume de consumo, a única diferença é a inversão entre os volumes de injeção e rotomoldagem, onde o segmento de rotomoldagem chega a ter um consumo cinco vezes maior que o segmento de injeção. A Figura 2 ilustra a distribuição aproximada do consumo de PEBDL no Brasil.

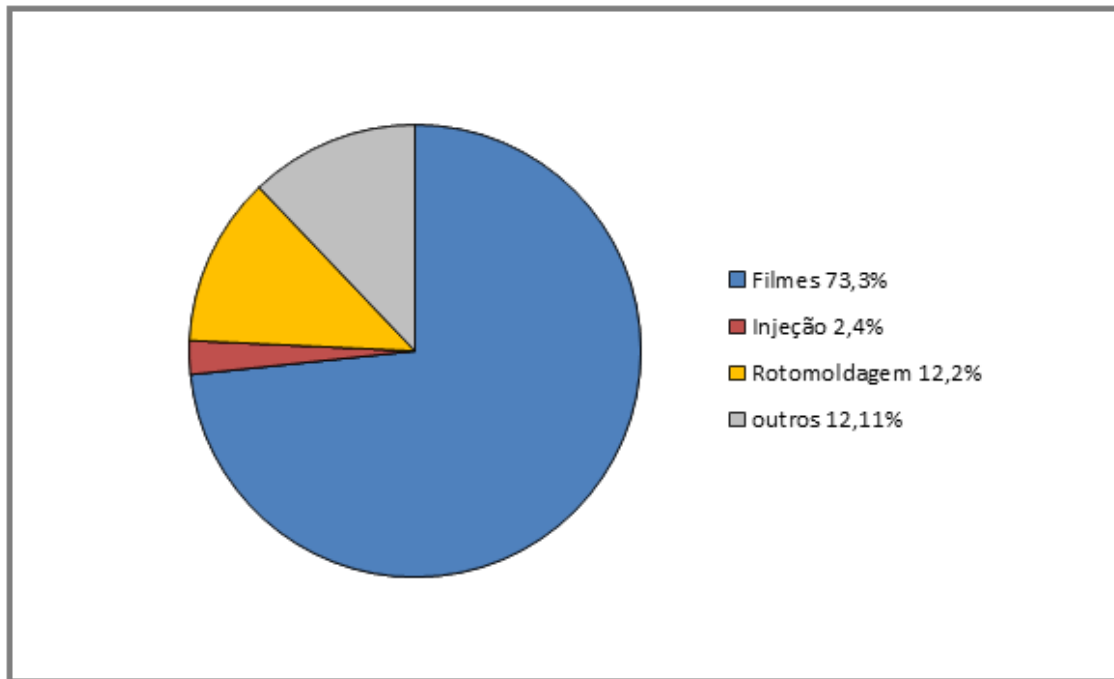


Figura 2: Distribuição do consumo de PEBDL no Brasil ^[1,2]

A facilidade no processamento, as boas propriedades de solda, óticas e mecânicas e baixo custo, fazem com que o PEBDL atinja os pré-requisitos de aplicação nos segmentos de embalagens flexíveis para produtos alimentícios e higiênicos, bem como embalagens industriais, segmentos que sempre acompanham o crescimento da nossa economia. Estas propriedades características do PEBDL são resultantes da sua massa molar e da sua cristalinidade, a qual pode ser modificada pela inserção de diferentes comonômeros. Os tipos de comonômeros, suas concentrações e distribuição ao longo da cadeia polimérica são responsáveis pelo grau de modificação da cristalinidade no polímero ^[3].

Como pode ser observado nas Figuras 1 e 2, o maior volume de aplicação do PEBDL está relacionado ao segmento de filmes e embalagens flexíveis. A preocupação com os aspectos ligados à sustentabilidade tem feito com que estes segmentos demandem de forma crescente, soluções que permitam a redução de espessura para que seja diminuída a geração de resíduos.

Neste contexto, foram exploradas as características de um PEBDL comercialmente conhecido como quaterpolímero. O PEBDL quaterpolímero é, na verdade, uma mistura de dois terpolímeros obtida via reação de polimerização (blenda de reator) e não um copolímero com quatro monômeros na mesma cadeia polimérica.

Foram avaliados três tipos de PEBDL quaterpolímero em três diferentes aplicações de mercado em embalagens e filmes flexíveis, onde foi possível obter ganhos em função do seu diferenciado balanço entre “*rigidez x resistência mecânica*”.

Além de avaliar os ganhos de propriedades ao utilizar o PEBDL quaterpolímero, também foi objeto de estudo neste trabalho, a avaliação da sua microestrutura e morfologia (dispersão de fases PE e PP). Este estudo foi feito de forma comparativa com outro terpolímero de etileno C2/C4/C6 produzido pela mesma tecnologia, o qual foi misturado fisicamente com um terpolímero de propeno C3/C2/C4 de forma a ser obtida uma blenda com a mesma composição final do PEBDL quaterpolímero.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – POLIETILENO

O polietileno é o polímero termoplástico mais utilizado no mundo e estima-se que seu consumo mundial cresça em torno de 5% ao ano ^[4]. Junto com este crescimento, também tem sido demandada uma maior sofisticação técnica nos produtos, bem como sua utilização de forma mais específica em cada aplicação.

O uso das últimas descobertas na área de ciência de polímeros, tem resultado em inovação tanto em catálise como em processos produtivos, os quais proporcionam melhorias de propriedades de produtos, ganhos econômicos e de produtividade. Como exemplos, podem ser citadas as tecnologias de catalisadores “*single site*” ^[5,6], tecnologia de modo condensado em processos “*fase gás*”, a qual permite a adaptação do reator para obter ganhos de produtividade de até 60% ^[7], uso de propano supercrítico em reatores tipo “*loop*” e muitos processos com mais de um reator (por exemplo, Unipol II, Advanced Sclairtech, Borstar e Spherilene) ^[7,8].

As grandes descobertas que melhoraram a tecnologia de produção do polietileno ocorreram nos últimos 25 anos, conforme é mostrado na Figura 3. Em cada etapa de desenvolvimento, catalisadores e processos vêm possibilitando um maior controle de processo e aumentando a capacidade de serem produzidos produtos com melhores propriedades.

Atualmente, o polietileno pode ser obtido por vários processos de polimerização, obtendo-se estruturas de cadeia que resultarão em produtos com diferentes propriedades físicas e mecânicas. Basicamente, os parâmetros que irão determinar as propriedades finais de um polietileno são: tipo e quantidade de comonômero, presença de ramificações, massa molar e sua distribuição.

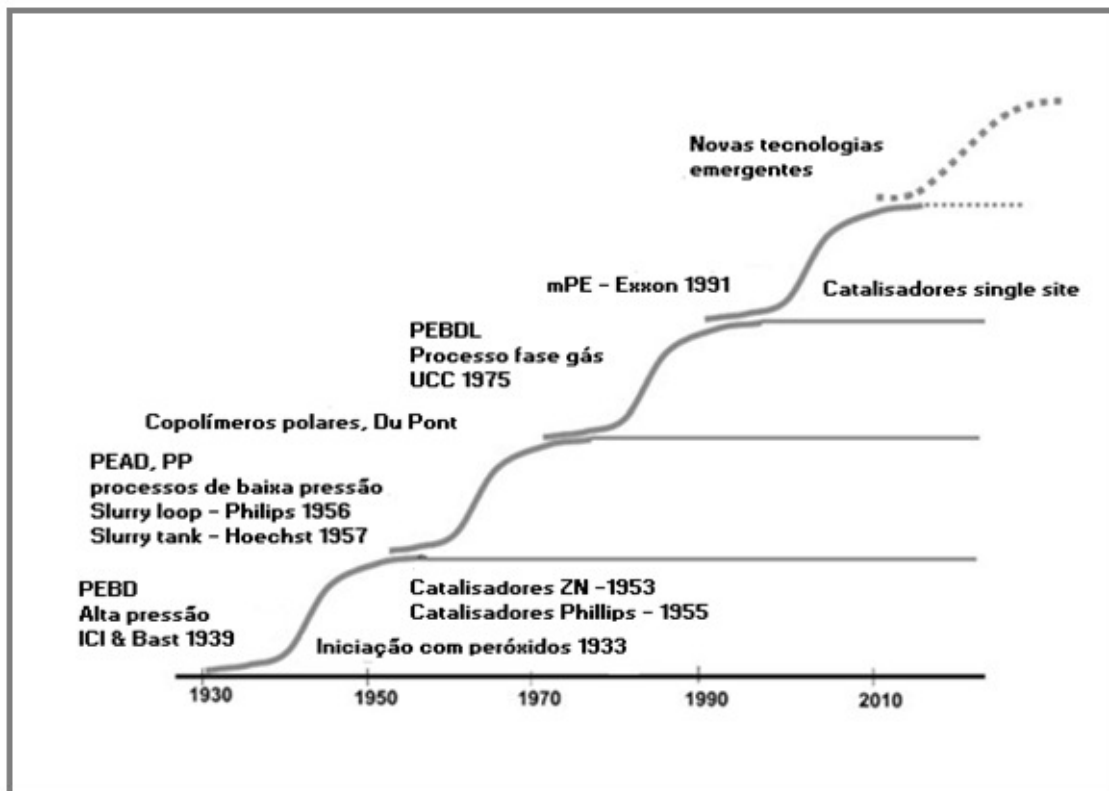


Figura 3: Avanço das tecnologias de processo do polietileno ^[9]

Os polietilenos são geralmente classificados em função de sua densidade e apesar de teoricamente poderem ser obtidos produtos com densidade de 0,855 até 1 g/cm³, os produtos com fim comercial estão situados entre 0,865 até 0,970 g/cm³. Cada grupo ou família de polietilenos apresenta propriedades físicas, mecânicas e reológicas características e é em função destas que suas aplicações de mercado são definidas.

A copolimerização do etileno com α -olefinas tem sido um recurso utilizado para diminuir a cristalinidade e, conseqüentemente, a densidade de um polietileno linear de forma a atender um determinado pré-requisito de aplicação de mercado. Se a cadeia de um polietileno for linear e praticamente não apresentar ramificações (curtas), ele será denominado um polietileno de alta densidade (PEAD). Estes polietilenos são os que apresentam maior cristalinidade e sua densidade varia entre 0,940 e 0,975 g/cm³. Na medida em que a incorporação de α -olefinas vai aumentando na cadeia polimérica do polietileno, sua cristalinidade vai diminuindo e, conseqüentemente, sua densidade também. Desta forma, podemos obter então o polietileno de média

densidade linear (PEMDL), o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e o polietileno de baixíssima densidade (VLDPE – very low density polyethylene). Na Figura 4 são ilustrados os tipos de polietileno em função da sua densidade e teor de comonômero.

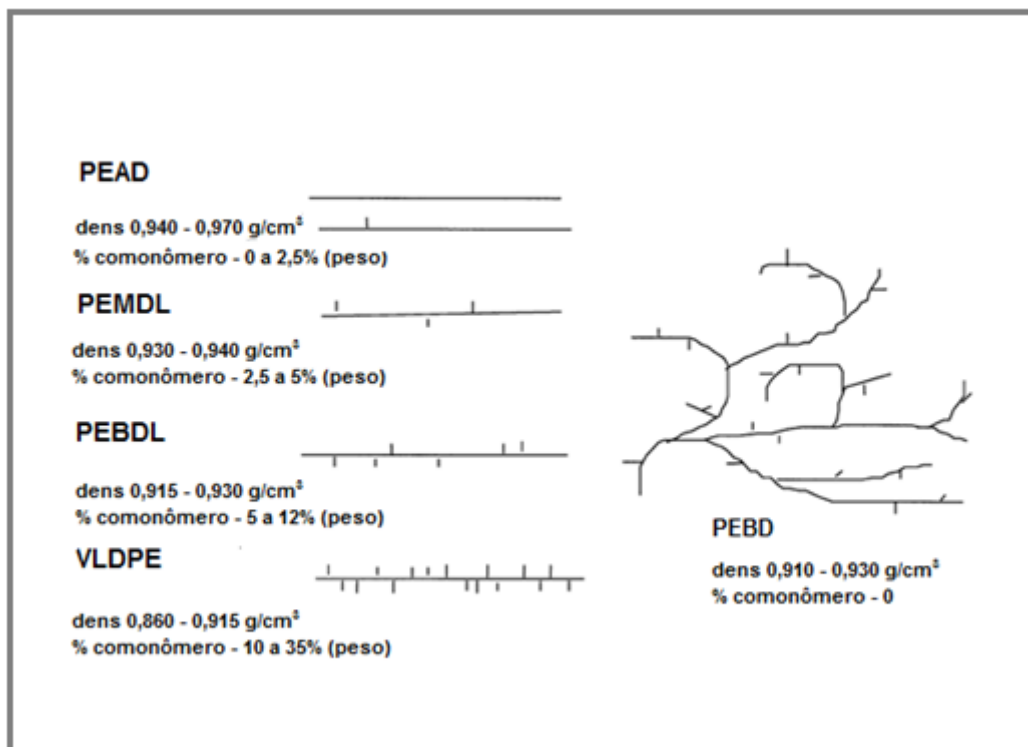


Figura 4: Famílias de polietilenos ^[9]

Diferente dos demais polietilenos, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é um produto obtido por um processo de polimerização onde não são utilizados comonômeros para serem obtidas ramificações. O PEBD apresenta ramificações longas as quais são resultantes do processo de transferência de cadeia na polimerização via radical livre em reatores que operam em alta pressão ^[10,11]. Apesar de não ser usual, também podem ser obtidos produtos com densidade acima de 0,930 g/cm³ por esta tecnologia, nestes casos o produto é classificado como PEMD.

2.1.1 – Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)

O polietileno de baixa densidade linear é um copolímero obtido através da polimerização do etileno em presença de α -olefinas, as quais atuam como comonômeros na reação. Quando consideramos a produção em escala comercial, os comonômeros utilizados podem ser o 1-buteno (C4), 1-hexeno (C6) e 1-octeno (C8).

A inserção controlada destes comonômeros na cadeia principal tem como função modificar a cristalinidade do PEBDL. O tipo de comonômero utilizado na reação bem como sua concentração, o sistema catalítico e o tipo de processo (tecnologia) de polimerização também terão papel importante na estrutura química obtida e, conseqüentemente, nas propriedades finais. Atualmente, o PEBDL é produzido por diferentes processos, os quais são baseados em diferentes sistemas catalíticos ^[12].

Comercialmente, existem três tipos de processos para obtenção do PEBDL ^[9]:

- Processo em Solução: onde o meio reacional é um solvente, no qual o etileno é polimerizado e o polímero fica solubilizado (em altas temperaturas).
- Processo em Suspensão (Slurry): onde o meio reacional é um hidrocarboneto inerte que atua como diluente, no qual o polímero sólido se forma e fica em suspensão.
- Processo em Fase Gás: onde o etileno é polimerizado em leito fluidizado de partículas do próprio polímero.

Os três tipos de processo citados podem produzir o PEBDL, no entanto, o processo fase gás é o mais amplamente utilizado no mundo por apresentar menor custo de produção e impacto ambiental em função da não utilização de diluentes ou solventes orgânicos.

Outra variação que pode ser explorada dentro destes processos é a possibilidade de produzir produtos bimodais. A bimodalidade pode ser obtida quando são utilizados dois ou mais reatores em série, os quais trabalham com atmosferas ou meios reacionais e condições de síntese diferentes para que se

possam obter produtos com massa molar e/ou composição química diferentes. Também é possível obter bimodalidade em processos que possuem apenas um reator, mas nestes casos é necessário que o catalisador seja capaz de produzir um polímero com duas modas diferentes.

Comercialmente existem dois sistemas catalíticos para produção do PEBDL, os catalisadores do tipo metalloceno (single-site) e os do tipo Ziegler-Natta. Os catalisadores tipo metalloceno foram descobertos na mesma época do Ziegler-Natta, mas sua utilização comercial só foi possível após a descoberta do aluminoxano como ativador em 1970. Os primeiros catalisadores metallocenos eram complexos de metais de transição (principalmente Zircônio) com a bis-ciclopentadienila ativados pelo metil-aluminoxano (MAO). Atualmente existem várias famílias de catalisadores do tipo "single-site" sendo desenvolvidos para produção de polietileno e outras poliolefinas^[9].

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta, são complexos formados pela reação de um composto de metal de transição (grupo IV – X) com um haleto de alquila metálico (grupo I – III)^[13], onde os mais comumente utilizados são os sais de titânio com alquilas de alumínio. Os catalisadores tipo Ziegler-Natta têm tido grandes avanços desde que K. Ziegler e G. Natta o descobriram há mais de 50 anos^[14].

Os sistemas catalíticos podem ser considerados homogêneos ou heterogêneos em função da natureza dos seus sítios ativos. Sítios ativos heterogêneos irão produzir PEBDLs com distribuição de massa molar mais ampla e, principalmente, distribuição de comonomero heterogêneos, enquanto que os sítios homogêneos (single-site) produzirão PEBDLs com distribuição de massa molar mais estreita e composição química mais homogênea. Sendo assim, os catalisadores tipo Ziegler-Natta são considerados heterogêneos, pois possuem diferentes tipos de sítios ativos, enquanto que os catalisadores metallocênicos são considerados homogêneos, pois apresentam apenas um tipo de sítio ativo^[15, 16].

2.1.2 – Polietileno de Baixa Densidade Linear Quaterpolímero

O PEBDL quaterpolímero, que é o objeto de estudo neste trabalho, é produzido através da tecnologia Spherilene, um processo fase gás com dois reatores em série com leito fluidizado, licenciada pela LyondellBasell. Conforme é mostrado na Figura 5, existem 14 plantas em operação no mundo, sendo que apenas três delas estão produzindo o PEBDL quaterpolímero. Em função deste pequeno volume de produção, não foram encontrados estudos nem referências sobre este produto na literatura.

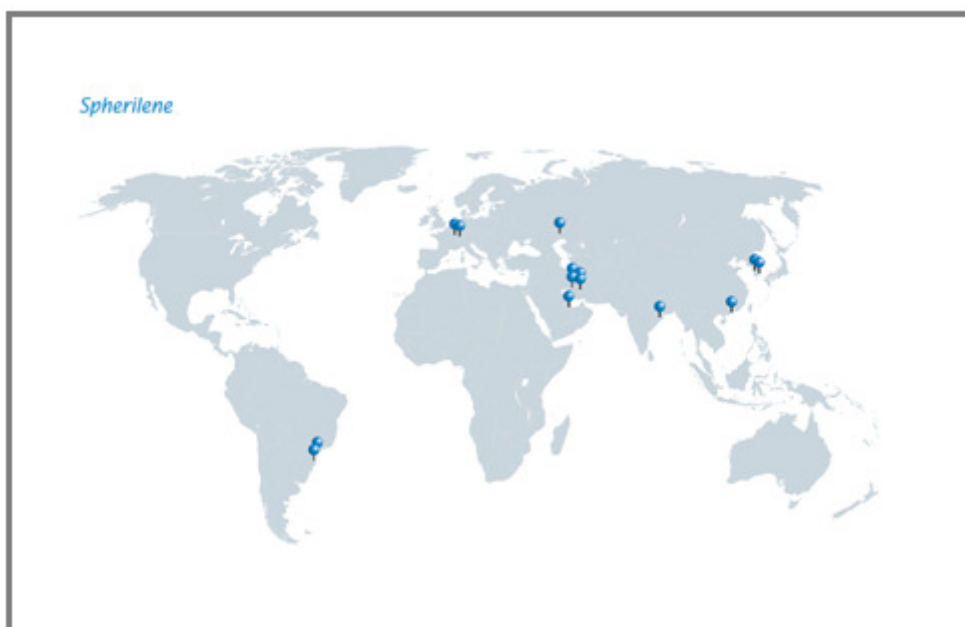


Figura 5: Plantas com tecnologia Spherilene no mundo ^[17]

O PEBDL quaterpolímero é um produto bimodal em composição química, onde em um primeiro reator com atmosfera de propeno (C3), 1-buteno (C4) e eteno (C2), é polimerizado um terpolímero de propeno C3/C2/C4 e no segundo reator, com atmosfera de eteno (C2), 1-buteno (C4) e 1-hexeno (C6), é polimerizado um terpolímero de etileno C2/C4/C6. Antes de entrar no primeiro reator, a partícula de catalisador passa por um pequeno reator chamado de pré-polimerizador. Por ser extremamente reativo, o catalisador precisa desta pré-polimerização para que ele não reaja de forma muito rápida e

acabe “explodindo” e, conseqüentemente, perdendo sua morfologia esférica. A Figura 6 mostra um fluxograma resumido do processo Spherilene para produção de PEBDL quaterpolímero.

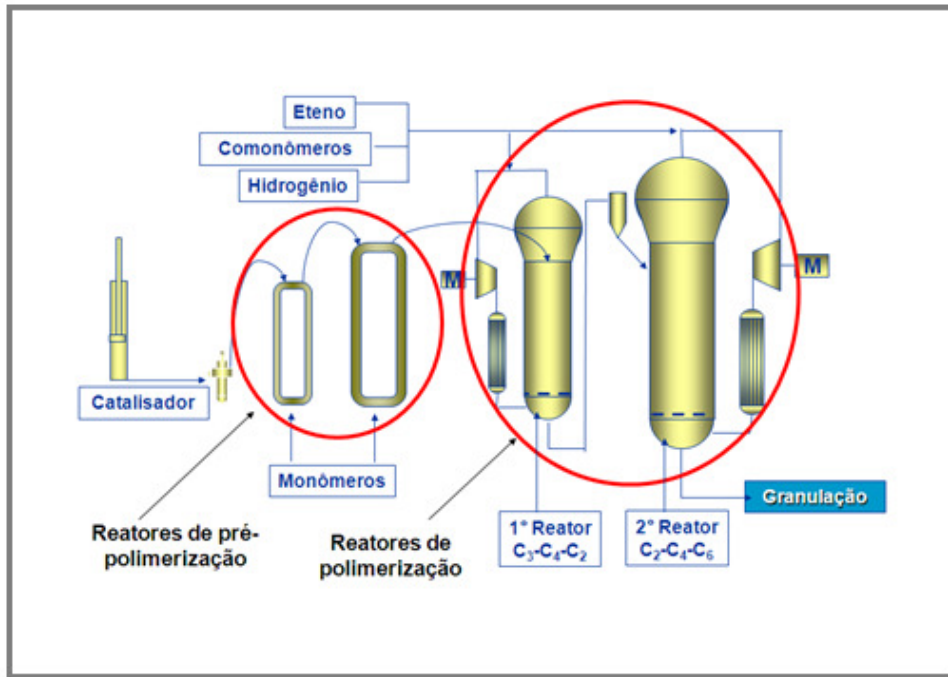


Figura 6: Fluxograma do processo de produção do PEBDL quaterpolímero ^[18]

2.2 – PROPRIEDADES DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR (PEBDL)

Conforme abordado anteriormente, existem vários tipos de sistemas catalíticos e processos produtivos pelos quais o PEBDL pode ser sintetizado. Esta diversidade de processos e catalisadores é o resultado de uma constante busca da melhoria nas características finais do produto.

As melhorias nestas características finais do produto estão intimamente relacionadas com sua estrutura química, onde a massa molar e sua distribuição, bem como o teor de comonômeros e sua distribuição ao longo da cadeia polimérica, irão ser determinantes na definição de suas propriedades. Esta

relação é comumente chamada de “*correlação estrutura x propriedades*” dos polímeros.

2.2.1 – Propriedades térmicas

Para melhor entender a “*correlação estrutura x propriedades*” do PEBDL é necessário conhecer seu comportamento térmico, o qual será influenciado pelo seu grau de modificação (ramificações) na cadeia, massa molar, conformação e configuração molecular, os quais alteram sua cristalinidade e por fim suas temperaturas de fusão e cristalização ^[19].

O grau de modificação de uma cadeia polimérica, bem como seu tamanho, irá determinar seu arranjo estrutural e espacial, levando a formação de duas regiões bem definidas chamadas de região cristalina e região amorfa. Considera-se como região cristalina a fase onde as cadeias estão ordenadas e dobradas formando estruturas lamelares, já na região amorfa, não existe o ordenamento das cadeias e não são formadas estruturas lamelares. No entanto, a região amorfa é responsável pela interligação entre as lamelas, formando pontes interlamelares. A Figura 7 ilustra as regiões cristalinas, amorfas e as pontes interlamelares.

O tamanho ou espessura das lamelas depende de alguns fatores que podem ser externos ou internos. Os fatores externos são a temperatura e taxa de cristalização, que irão permitir um maior ou menor grau de organização das cadeias e, da mesma forma, um tratamento térmico posterior à cristalização também permitirá uma reorganização cristalina. Os fatores internos ou intrínsecos são os que estão relacionados com a natureza do polímero em questão, como massa molar, número e tamanho das ramificações.

A orientação das cadeias poliméricas no sentido de um plano lamelar dá origem às lamelas, que por sua vez, se agrupam de forma organizada para formar estruturas denominadas de esferulitas ^[20,21]. A Figura 8 mostra a imagem ampliada de uma estrutura esferulítica.

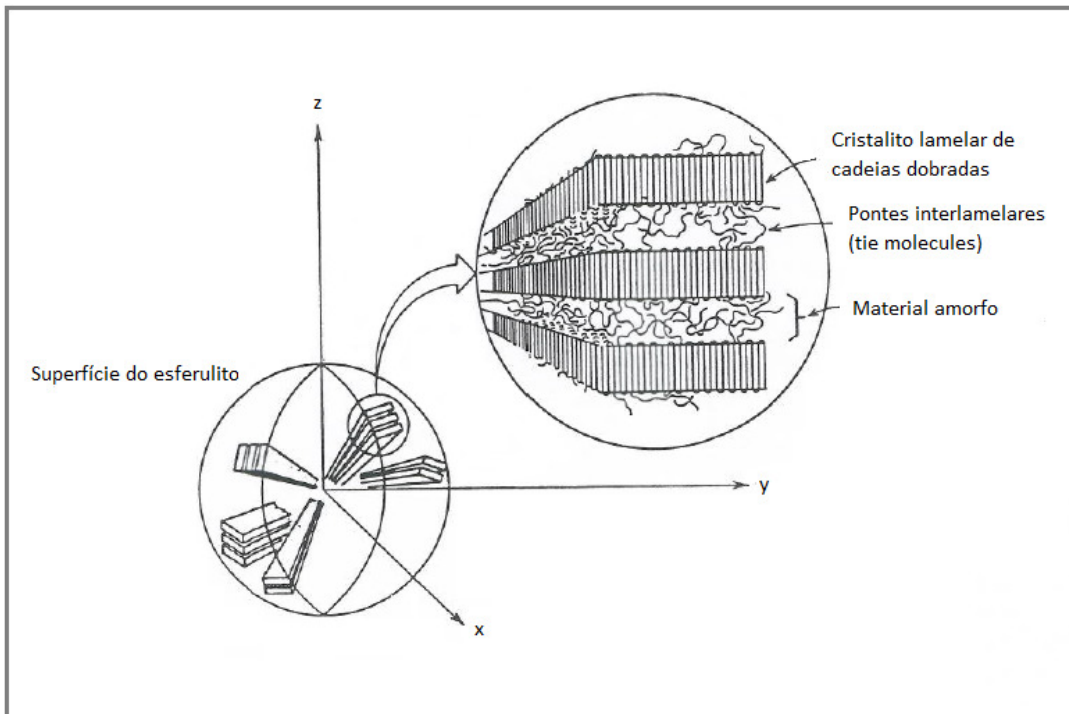


Figura 7: Representação esquemática da estrutura da esferulita ^[22]

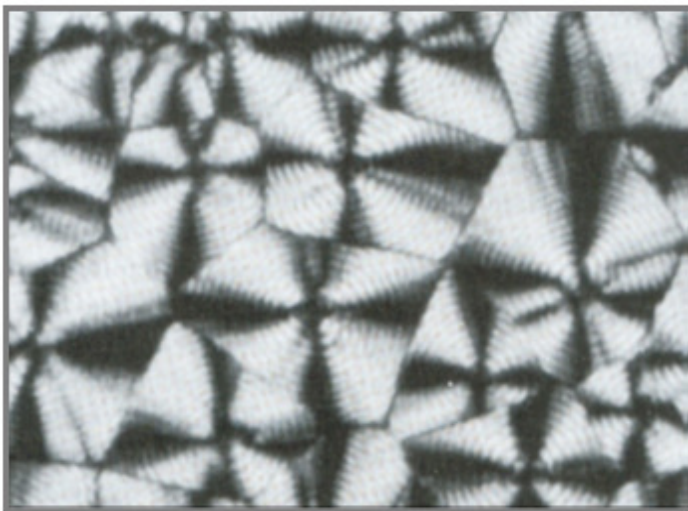


Figura 8: Imagem de estrutura esferulítica do PE (525x) ^[21]

De uma forma resumida pode-se dizer que a formação das esferulitas tem o início em núcleos de cristalização que darão origem a formação das lamelas, que por sua vez são unidas pela fração amorfa através da formação de

uma região interlamelar. A “sequência” das lamelas forma uma estrutura na forma de fibrilas que crescem em todas as direções com mesma velocidade e de forma radial. A Figura 9 ilustra o crescimento radial da estrutura esferulítica.

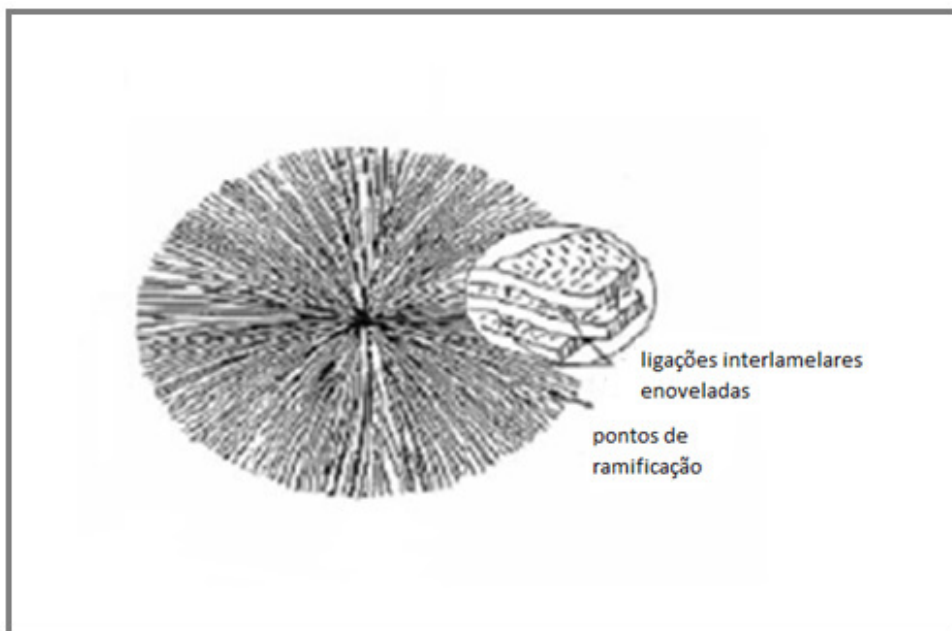


Figura 9: Crescimento da estrutura radial da esferulita ^[23]

As esferulitas podem ter diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo que seu tamanho depende da razão entre as taxas de crescimento e de nucleação, as quais são características do polímero e das condições de cristalização ^[20,21].

O PEBDL é um copolímero de etileno onde ocorre a inserção de diferentes tipos de α -olefinas. Quando consideramos sua produção em escala comercial, podemos ter a inserção de três tipos, o 1-buteno (C4), 1-hexeno (C6) e o 1-octeno (C8). Estes comonômeros serão responsáveis pela formação de cadeias laterais, as quais irão aumentar conforme o seu tamanho, interferindo na natureza dos cristais formados e, desta forma, as ramificações podem modificar a temperatura de fusão, pois são capazes de alterar a estrutura lamelar. As ramificações mais volumosas causarão maiores defeitos na rede cristalina, pois tendem a ser expulsas do retículo cristalino, aumentando a região amorfa. Já foi demonstrado que as ramificações metila são

completamente incorporadas à estrutura lamelar, enquanto que as ramificações etila, butila e hexila serão sempre expulsas do retículo cristalino ^[24-26]. Desta forma pode-se dizer que quanto maior for o comonômero adicionado ao PEBDL, maior será o impacto na sua estrutura cristalina e, conseqüentemente, nas suas propriedades térmicas ^[27].

De forma geral, também se pode dizer que quanto menor o grau de ramificações da cadeia polimérica, maior sua cristalinidade, o que implica em maior densidade e rigidez ^[28].

2.2.2 – Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico dos polímeros, quando submetidos a algum tipo de exigência (tração, compressão, flexão, etc.) irá depender de uma série de fatores. Entre eles estão a massa molar e sua distribuição, composição química e sua distribuição, cristalinidade, morfologia, velocidade do ensaio, temperatura, etc., os quais serão os responsáveis pela maneira e velocidade com que ele irá se reorganizar estruturalmente. Desta forma, quanto maior o conhecimento da microestrutura de um material polimérico, melhor será a correlação feita entre estrutura e propriedades ^[29].

Os polímeros apresentam uma característica denominada como “viscoelasticidade” que é um comportamento intermediário entre um sólido elástico e um líquido viscoso, o qual irá variar de acordo com a temperatura e com a frequência de força que será aplicada sobre ele. Em se tratando de materiais viscosos, o trabalho realizado sobre estes é dissipado na forma de calor; enquanto que em um material elástico, o trabalho não é dissipado, mas armazenado como energia potencial. Estes conceitos possibilitam a compreensão do comportamento e dos resultados obtidos em ensaios mecânicos nos polímeros ^[30, 31].

O comportamento dos polietilenos tem uma grande dependência do tamanho e da quantidade de ramificações que ele apresenta e, conseqüentemente, da concentração e tipo de comonômero incorporado na cadeia, pois quanto maior o comonômero (α -olefina) presente, maior será a

ramificação. A quantidade de ramificações não depende apenas da concentração do comonômero na reação, mas também de condições de reação como temperatura, pressão e tempo de residência no reator, do catalisador utilizado e do próprio comonômero, já que sua cinética de incorporação está diretamente relacionada com seu tamanho. Em geral, a homogeneidade da incorporação do comonômero gera um polímero com melhores propriedades mecânicas [32].

Os copolímeros têm suas propriedades mecânicas fortemente impactadas pelo teor de comonômero incorporado [33-38]. Quanto mais comonômero incorporado, menor a cristalinidade e por consequência menor o módulo de flexão. O módulo de flexão nos copolímeros está relacionado com vários fatores, sendo os principais: cristalinidade, estrutura lamelar, espessura da região interlamelar e estrutura supermolecular [39]. Estes fatores, por sua vez, são uma função do número e tamanho de ramificações, massa molar e condição de cristalização.

De forma geral, as curvas de tensão/deformação dependem do grau de cristalinidade, massa molar e da estrutura cristalina [34,40]. A cristalinidade interfere tanto nas propriedades mecânicas como nas propriedades térmicas dos materiais poliméricos. O número de ramificações, bem como seu tamanho tem grande influência nas propriedades dos polímeros, pois dificultam o processo de formação de cristais, ou seja, quanto maior o número de ramificações na cadeia, menor a cristalinidade e, por sua vez, menor densidade e rigidez [28].

Desta forma, a incorporação de comonômero ajuda a definir as propriedades mecânicas e térmicas de um polímero [33,36,41], chegando ao ponto de conferir um comportamento elastomérico. Esta variação de comportamento mecânico e térmico em função da cristalinidade pode ser facilmente observada quando comparamos um PEBDL com um PEAD. No PEAD onde se tem um alto grau de cristalinidade em função da ausência de comonômeros, as forças de ligação intermoleculares são mais intensas, aumentando a rigidez e diminuindo sua capacidade de alongamento enquanto que no PEBDL, a presença de ramificações diminui a rigidez e aumenta a capacidade de alongamento [42].

As propriedades mecânicas são pré-requisitos importantes tanto na avaliação como na seleção de um material polimérico para uma determinada aplicação. Salvo algumas exceções, as propriedades mecânicas de um material polimérico são as características mais importantes para esta escolha. Em função disso, todos os materiais poliméricos apresentam especificações obtidas por ensaios mecânicos padronizados, os quais são regidos por normas específicas ^[30].

2.3 – BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas podem ser utilizadas como um artifício para combinar propriedades que não são encontradas em um único polímero e, desta forma, se constitui em uma alternativa de maior viabilidade econômica que a síntese de novas macromoléculas ^[43]. Estas blendas podem ser obtidas através de misturas físicas (blendas físicas) ou através de reação de polimerização (blendas de reator).

De um modo geral, os polímeros são imiscíveis e sua miscibilidade, quando possível, estará sujeita a algumas condições específicas. O processo de obtenção das blendas deve garantir que estas tenham propriedades constantes. O comportamento das blendas está diretamente relacionado com a natureza dos componentes, suas concentrações e morfologia. A natureza dos componentes e suas concentrações devem ser previamente conhecidas e determinadas para garantir que a morfologia seja controlada ou possa ser alterada de forma previsível.

Existem métodos apropriados para que se obtenham blendas com boa dispersão e compatibilização. Estes processos visam reduzir a tensão interfacial, garantir a estabilidade morfológica durante o processamento e a boa adesão entre as interfaces (fases) no estado sólido. A utilização de uma macromolécula com ação surfactante para reduzir a tensão interfacial pode ser um artifício utilizado, mas a estabilidade morfológica e a adesão entre as fases no estado sólido podem ser prejudicadas e comprometer o resultado final ^[43,44].

Existem outros métodos que podem proporcionar uma miscibilidade adequada, entre eles, a adição de agente compatibilizante, o qual apresenta miscibilidade com as duas fases (total ou parcial), misturas reativas, onde ocorre modificação química, e as misturas químico-mecânicas [43-45].

Por serem pouco exploradas comercialmente, poucos trabalhos são encontrados sobre blendas de PE e PP com matriz PE, e o que se encontrou em literatura está relacionado à morfologia e às propriedades térmicas de blendas físicas [46]. Estudos sobre blendas de reator, correlações de estrutura x propriedades e aplicações de mercado não foram encontradas.

Por outro lado, na literatura são encontrados inúmeros estudos referentes à avaliação de blendas de PP visando a compreensão da sua morfologia e propriedades térmicas, bem como a otimização das suas propriedades mecânicas [47-53]. Entre as mais comumente encontradas, destacam-se as blendas de PP com borrachas do tipo etileno-propileno (EPR) ou etileno-propileno-dieno (EPDM) ou ainda com PE (PEAD e PEBDL) [54,55]. Nestes casos, os dois componentes formam um sistema de duas fases, composto pela matriz contínua de polipropileno (em maior quantidade) e as partículas de borracha ou de PE dispersas na mesma. Estas blendas podem ser produzidas através de misturas físicas ou diretamente em reator de polimerização. Em ambos os casos o segundo componente é adicionado para aumentar a resistência mecânica do PP [48,50,54], visto que este apresenta boa rigidez, mas baixa resistência mecânica.

As blendas de reator apresentam melhor dispersão das fases e, conseqüentemente, melhores propriedades finais de produto do que as blendas físicas. Além disso, também apresentam maior versatilidade de especificações por conta das possibilidades de variação dos teores e massas molares tanto do PP como da borracha [54]. Do ponto de vista econômico, apresentam menor custo de produção por estarem sendo produzidas em um único processo.

No processo de obtenção das blendas de PP + EPR *in situ*, primeiramente é produzida a fração PP (homopolímero) e, posteriormente, a fração EPR [56]. Este processo permite a obtenção de um composto heterofásico com alto teor de borracha disperso na matriz de PP [57]. Em função da maior cinética de reação do etileno em relação ao propeno, na etapa

de polimerização do EPR também são formadas estruturas de PE semicristalino modificados com propeno [50,56].

Neste trabalho foram estudadas blendas de PE e PP, onde o PE é a matriz. Estas blendas foram obtidas através de mistura física e por reação de polimerização (blenda de reator), cujo produto é conhecido como quaterpolímero.

O PEBDL quaterpolímero é uma blenda de terpolímero de etileno C2/C4/C6 com um terpolímero de propeno C3/C2/C4 obtido através de uma reação de polimerização em processo fase gás. O objetivo desta blenda é combinar a rigidez do PP com a resistência mecânica do PE, as quais são propriedades antagônicas. Considerando que as blendas poliméricas apresentam fases distintas, foi objeto de estudo neste trabalho, a avaliação das diferenças de dispersão da fase PP na matriz de PE no PEBDL quaterpolímero e na blenda física de terpolímero de etileno C2/C4/C6 com o terpolímero de propeno C3/C2/C4. Tanto o quaterpolímero como o terpolímero de etileno C2/C4/C6 utilizado na blenda foram produzidos através da mesma tecnologia, com massa molar (índice de fluidez) e composição química (densidade e tipo de comonômero) semelhantes. O terpolímero de propeno C3/C2/C4 utilizado na preparação da blenda física foi o mesmo presente no quaterpolímero, o qual foi obtido através de drenagem do reator durante o processo de polimerização.

Considerando que o PP e o PE apresentam estruturas apolares, o que reduz a propensão da repulsão e, conseqüentemente aumenta sua miscibilidade [58], neste estudo é explorada apenas a mistura químico-mecânica, pois tanto na reação de polimerização como na mistura física para a obtenção das amostras não é utilizado um terceiro componente.

2.4 – TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO PEBDL

Neste estudo foram utilizadas técnicas tanto para caracterização da estrutura e morfologia do quaterpolímero como para avaliação comparativa das propriedades finais obtidas com sua utilização em aplicações de mercado.

2.4.1 – Avaliação de solda

A solda ou “selabilidade” é uma propriedade muito importante para aplicações dos polietilenos em embalagens, pois é responsável pela integridade do produto que está sendo embalado ^[59]. A solda em embalagens flexíveis é feita através do contato e aquecimento, sob pressão, de dois filmes durante um pequeno e determinado intervalo de tempo. As barras de solda aquecidas transferem calor para os filmes, que por sua vez começam a fundir, e a pressão sobre eles faz com que suas superfícies em contato sofram difusão e ocorra a interpenetração das cadeias ^[60].

Resumidamente, o processo de “selagem” consiste na fusão, difusão e interpenetração das cadeias poliméricas nas superfícies dos dois filmes, a qual deve ter força suficiente para suportar a tração a que será submetida, quando quente ou fria, dependendo da aplicação final.

Quando são avaliadas as propriedades de selagem de um material, existem três características que são consideradas: a temperatura inicial de selagem (SIT), a força da solda quando ainda esta aquecida (solda quente ou Hot Tack) e a força da solda quando resfriada (solda fria ou Ultimate Strength). Estas características estão relacionadas com a cristalinidade do material ^[61] e com a viscosidade do material no estado fundido. A temperatura de fusão depende apenas do grau de cristalinidade do material em questão, ou seja, quanto menor a cristalinidade de um material, menor será sua temperatura de fusão. No entanto, a solda não depende apenas da fusão do material, mas também da difusão das superfícies e velocidade da interpenetração das cadeias e, desta forma, a viscosidade do material quando fundido terá um papel importante no seu comportamento. Desta forma é possível entender porque o PEBDL, que possui maior temperatura de fusão, apresenta maior capacidade de selagem à quente que o PEBD, pois apesar de apresentar uma menor temperatura de fusão, o PEBD apresenta uma elevada resistência de fundido por conta do emaranhamento das suas ramificações longas ^[62,63]. Por outro lado, suas ramificações longas são importantes para que ocorra um maior entrelaçamento entre as cadeias e se obtenha uma melhor solda fria. Sendo assim, obtém-se um efeito sinérgico na solda quando se trabalha com a

mistura do PEBDL com o PEBD. O PEBDL quaterpolímero apresenta temperatura inicial de selagem cerca de 5°C acima de um PEBDL convencional de mesma densidade, isto ocorre em função da fração de terpolímero de propeno C3/C2/C4 presente na sua composição, o qual possui temperatura de fusão superior ao PEBDL [64]. A Figura 10 mostra um esquema do processo de selagem e abaixo estão descritas suas etapas.

- 1) Interface entre as duas superfícies dos filmes;
- 2) Superfícies fundidas;
- 3) Em função da pressão, as superfícies iniciam o processo de difusão;
- 4) O processo de difusão faz com que ocorra a interpenetração das cadeias poliméricas;
- 5) Após a difusão e interpenetração das cadeias, ocorre a recristalização com o resfriamento “consolidando” a solda.

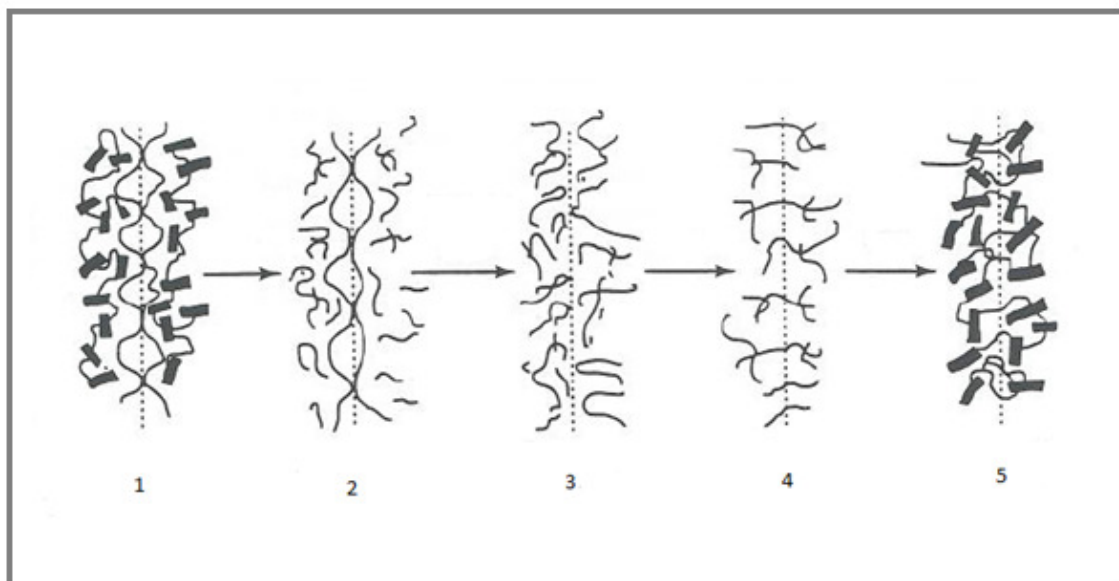


Figura 10: Etapas do processo de selagem entre duas superfícies [60]

2.4.2 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Polímeros semicristalinos apresentam tanto regiões cristalinas como amorfas e dependendo da temperatura, as fases amorfas podem se encontrar no estado vítreo ou elástico. A transição vítrea é a temperatura onde um material passa do estado vítreo para um estado “flexível”, não ocorrendo nenhuma alteração na sua estrutura, sendo específica para cada material. A fração amorfa presente em um polímero é quem possibilita a caracterização da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) [65]. Quando um material se encontra abaixo da T_g , significa que ele não possui energia interna capaz de permitir o movimento de uma cadeia em relação à outra por mudanças de conformação.

Na temperatura de transição vítrea, apenas as regiões amorfas apresentam mobilidade, a região cristalina permanece inalterada. Durante um aquecimento, ao atingir a T_g , as frações amorfas adquirem movimento e começam a se “contorcer”, conferindo flexibilidade ao material polimérico [65]. De forma análoga, durante um resfriamento, ao atingir a T_g , a fração amorfa do material polimérico perde a mobilidade e passa de um estado flexível (líquido) para um estado sólido (vítreo). A Figura 11 ilustra esta transição.

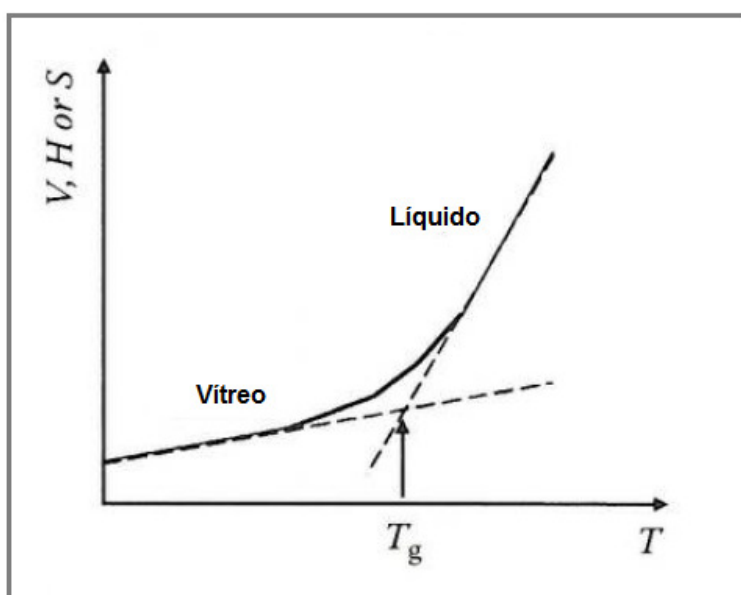


Figura 11: Representação esquemática das mudanças de volume (V), entalpia (H) e entropia (S) com a T_g [66]

O valor da Tg está relacionado com as características moleculares que interferem na rigidez da cadeia polimérica, sendo que a maioria destes fatores e influências são os mesmos que interferem na temperatura de fusão. Desta forma, a presença de grupos laterais volumosos, de átomos e grupos de átomos polares, ligações duplas e grupos aromáticos, os quais tendem a enrijecer a cadeia polimérica e, conseqüentemente, reduzem a flexibilidade, acabam aumentando o valor da Tg ^[67].

O comportamento termo-dinâmico-mecânico de um material polimérico é consideravelmente influenciado pela sua composição e estrutura molecular. Quando se inicia algum movimento molecular, o mesmo é refletido na curva de relaxação mecânica na forma de uma depressão no módulo dinâmico de armazenamento ou na forma de pico no módulo de perda. Os movimentos moleculares são ativados pela energia térmica quando se aumenta a temperatura do sistema. Estes movimentos podem variar de rotações de apenas uma ligação até movimentos envolvendo toda cadeia polimérica.

No polietileno existem três transições secundárias que podem ser observadas abaixo da temperatura de fusão. Estas transições são chamadas α , β e γ (em ordem decrescente de temperatura). A transição α normalmente é observada entre 30° e 120°C em todos os tipos de PE, ou seja, os polietilenos lineares (PEAD), polietilenos ramificados (PEBD) e copolímeros de polietileno (PEBDL). Esta transição está associada aos movimentos dos segmentos de cadeia na região cristalina e a variação da sua intensidade está relacionada com o grau de cristalinidade do polímero, onde quanto maior for a temperatura e a intensidade da transição, maior será sua cristalinidade ^[15,68,69].

A transição β normalmente ocorre entre -50 e 20°C, sendo observada apenas nos polietilenos ramificados, copolímeros de etileno e polietilenos lineares de alta massa molar. Ao contrário da transição α , a transição β parece aumentar à medida que a cristalinidade diminui, seja pelo aumento do teor de comonômero ou pelo teor de ramificações. Apesar de não ser um consenso, os maiores indícios mostram que a transição β está associada aos movimentos dos segmentos de cadeia que se encontram na região interfacial lamelar dos polímeros semicristalinos ^[15,68,70].

A transição γ é geralmente observada entre -120° a -90°C e tem sido atribuída a um processo de relaxação único, que tem sido atribuído pela maior parte dos autores como sendo a transição vítrea (T_g), de natureza predominantemente amorfa, podendo haver a sobreposição com outras relaxações ^[15,71].

2.4.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) não opera com o conceito de captura de imagens, a geração destas se dá pela varredura que uma sonda faz de uma determinada superfície. Desta forma, esta técnica não fornece apenas características topográficas e morfológicas, mas também outras propriedades físicas como condutibilidade elétrica. No estudo em questão, foram avaliadas apenas características morfológicas.

Existem vários modos possíveis de operação de um AFM, mas o princípio de operação fundamental está baseado na medida das deflexões de um suporte, o qual está equipado com uma sonda na extremidade. Estas deflexões ocorrem em função das interações entre a sonda e a superfície do material analisado. Os demais modos de operação possibilitam a obtenção de imagens nos mais variados tipos de materiais e são capazes de gerar um grande número de informações. Os diferentes modos de varredura referem-se basicamente à distância utilizada entre a sonda e o material analisado durante a varredura, bem como o modo de movimento feito com a ponteira sobre sua superfície ^[72].

Durante a varredura, o AFM mede as interações entre a amostra e a ponteira. Estas interações, por sua vez, dependem de vários fatores, entre eles: natureza do material de que é feita a ponteira, da sua geometria, da distância entre ponteira e amostra, da natureza da amostra, bem como da presença de algum contaminante presente na superfície da amostra.

Durante o ensaio, a ponteira é atraída pela superfície da amostra em função das forças atrativas que existem no material, por exemplo, Forças de Van de Waals. Esta atração vai aumentando até o ponto em que a distância da

ponteira e da amostra é tão pequena que os átomos atingem uma proximidade em que seus orbitais eletrônicos começam a sofrer uma repulsão eletrostática devido à forte interação repulsiva (princípio de exclusão de Pauli), bem como pela blindagem dos elétrons mais próximos do núcleo. Esta força repulsiva vai aumentando com a proximidade e, conseqüentemente, as forças atrativas diminuem. Quando a distância entre os átomos da ponteira e da amostra atinge poucos Angstroms, a força fica nula. No momento que as forças tornam-se positivas, considera-se que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças de repulsão acabam predominando.

Na Figura 12 podem ser observadas duas regiões (1 e 2) delimitadas pela distância entre a superfície e a ponteira (eixo x). Na região 1, a ponteira está distante da superfície da amostra, onde esta distância pode estar na ordem de dezenas até centenas de nanômetros. Nestas distâncias têm-se, predominantemente, as forças atrativas de Van der Waals e a haste onde fica a ponteira fica curvada para baixo e o AFM trabalha no modo denominado “não contato”. Já na região 2, a ponteira está a poucos nanômetros da superfície da amostra e, em função das forças repulsivas, a haste fica curvada para cima e o AFM trabalha no modo denominado “contato”. No intervalo que se inicia na região 1 (linha cinza) e termina na região 2 (também em cinza), encontra-se um modo intermitente de trabalho, o qual também é conhecido como “tapping mode” ou modo dinâmico. Neste modo de trabalho, a haste da ponteira oscila entre os modos “contato” e “não-contato” com uma determinada frequência.

No modo de trabalho “tapping mode” a haste fica oscilando de forma ressonante e o contato da ponteira com a superfície da amostra fica intermitente. Desta forma, as forças laterais são menores do que no modo “contato” e amostras com menor dureza, como os polímeros, podem ser analisadas sem que sua superfície seja danificada.

Para conseguir uma imagem tridimensional, a sonda varre a amostra nas direções X e Y e movimenta-se verticalmente na direção Z, desta forma ela consegue percorrer diferentes topografias. Um sensor de laser registra os movimentos de deflexão da ponteira e o transdutor XYZ faz o ajuste da amostra ou da ponteira no sentido vertical para que ela tenha sua posição original. A imagem é gerada por um programa de computador que registra cada

uma destas posições verticais. A ampliação pode ultrapassar 1000 vezes, permitindo então perceber facilmente as diferenças entre superfícies lisas [73].

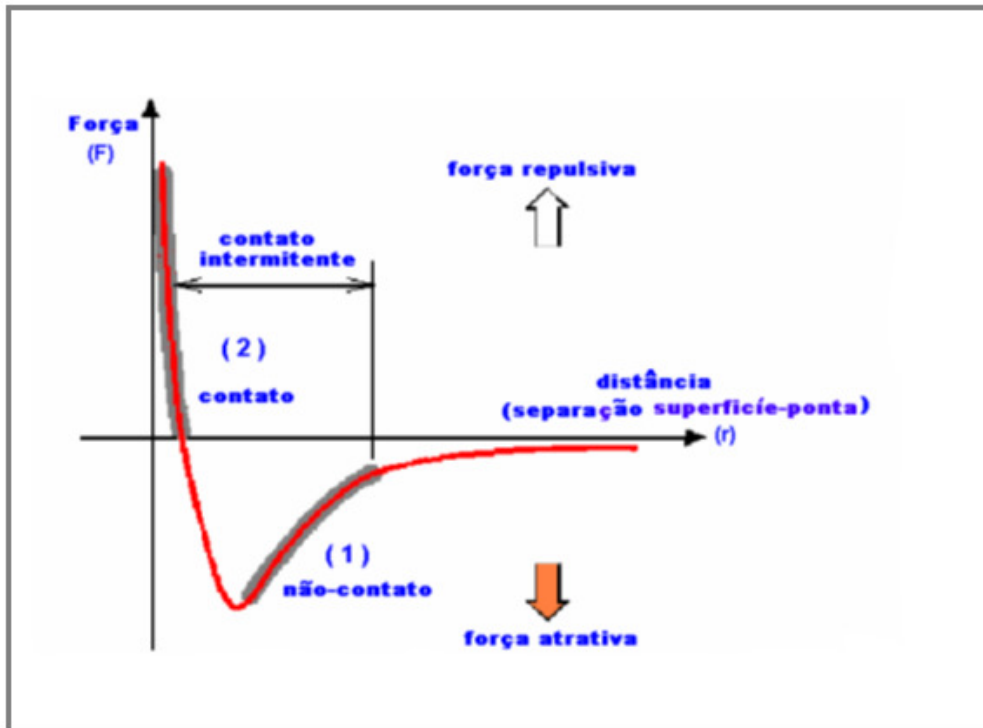


Figura 12: Gráfico ilustrativo de força x distância nos modos de operação “contato” e “não contato” [74]

A obtenção de imagens topográficas pode ser obtida com o uso simultâneo de outros modos de captura, por exemplo, o modo de fase. Este modo permite analisar, além da análise topográfica, diferenças na dureza da superfície durante a varredura em função das diferentes interações da sonda com a amostra. A diferença de fase entre a oscilação aplicada no material e a oscilação percebida pela ponteira permite identificar regiões com maior dureza ou maior aderência (macias), possibilitando a identificação de variação de composição química em uma amostra, diferenciar regiões cristalinas de amorfas ou regiões não fundidas [75]. O contraste das imagens geradas (regiões mais claras e mais escuras) permite a identificação das diferentes composições. É necessário que haja um tratamento das imagens para que as informações obtidas sejam corretamente relacionadas com as propriedades

viscoelásticas do material analisado. A possibilidade de tratar estas informações faz deste método uma ótima ferramenta para se estudar a cristalização em polímeros ^[73]. Como é mostrado na Figura 13, quando se analisa o conjunto da imagem de fase com a imagem topográfica, pode-se fazer uma relação entre composição química e relevo em diferentes regiões de uma amostra.

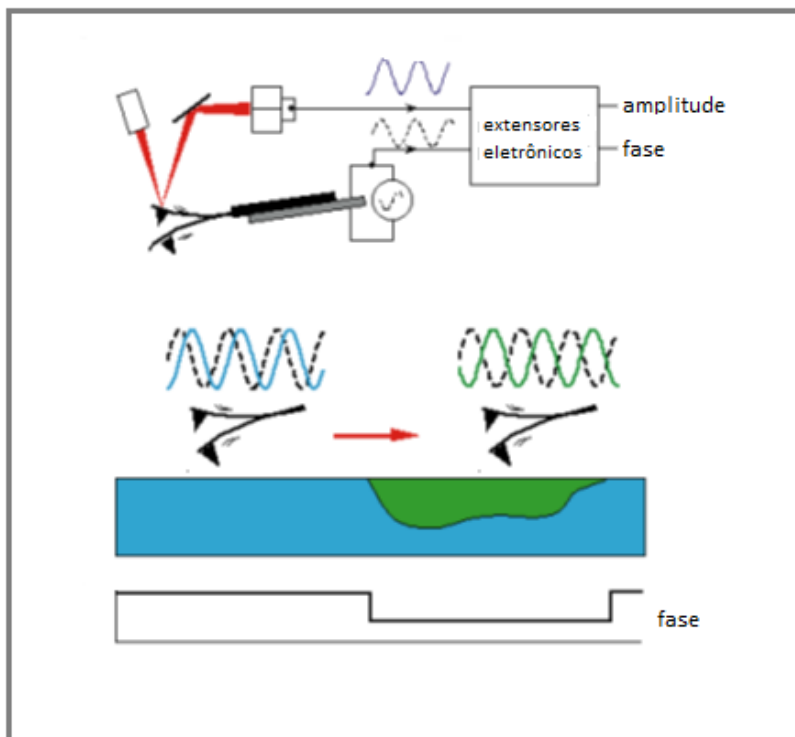


Figura 13: Mudança de fase observada em função das diferenças de composição numa superfície ^[74]

Vários materiais apresentam imagens com diferenças de contraste neste modo de operação (fase), no entanto, estas diferenças também refletem diferenças de topografia. Isto se deve ao fato de que este modo de operação é uma medida de dissipação de energia durante o contato entre a ponteira e a amostra. Esta dissipação pode sofrer a interferência de vários fatores como adesão, viscoelasticidade e área de contato. A área de contato, por sua vez, depende da inclinação da amostra, a imagem gerada neste modo de operação também irá sofrer a influência da topografia ^[76].

2.4.4 – Fracionamento por eluição de gradiente de temperatura (CRYSTAF)

O Crystaf é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a distribuição da composição química no PEBDL, podendo-se avaliar a distribuição dos comonômeros incorporados na cadeia polimérica [77-79].

A análise por Crystaf consiste basicamente em avaliar a concentração de polímero em uma solução ao longo de um gradiente de temperatura. Esta variação de concentração é medida por um detector infravermelho (IR) em função da intensidade de absorção no comprimento de onda específico das ligações C-H.

Em um primeiro momento, a amostra e o solvente são aquecidos até a completa solubilização da amostra. Após a solubilização, a solução começa a ser resfriada para que as frações mais cristalinas, ou menos ramificadas no caso do PEBDL, comecem a cristalizar. Esta cristalização faz com que a concentração de polímero na solução diminua e, conseqüentemente, reduza a absorção IR. A primeira leitura no IR é feita quando o polímero está completamente dissolvido e a última quando temos apenas as frações solúveis à 30 °C (ou outra temperatura pré-estabelecida). Com isto é gerada uma curva acumulativa de “concentração x temperatura”, a qual irá gerar uma curva de “distribuição de composição química” (DCQ) em função da temperatura.

A Figura 14 mostra uma curva de distribuição de composição química de um PEBDL, onde a zona 1 representa as frações onde não houve redução da concentração da solução em função da redução da temperatura. A zona 2 representa o decréscimo da concentração com a redução de temperatura ocasionado pela cristalização das frações mais cristalinas, ou seja, com menor grau de modificação. A zona 3 da curva corresponde ao decréscimo da concentração da solução em função da cristalização das frações menos cristalinas, ou seja, com maior grau de modificação. O ponto de inflexão da curva entre as zonas 2 e 3 indica que a redução da concentração em função da temperatura não é linear, o que pode ser observado na Figura 15, a qual é obtida pela derivada da curva acumulativa de “concentração x temperatura”, e mostra a DCQ em função da temperatura.

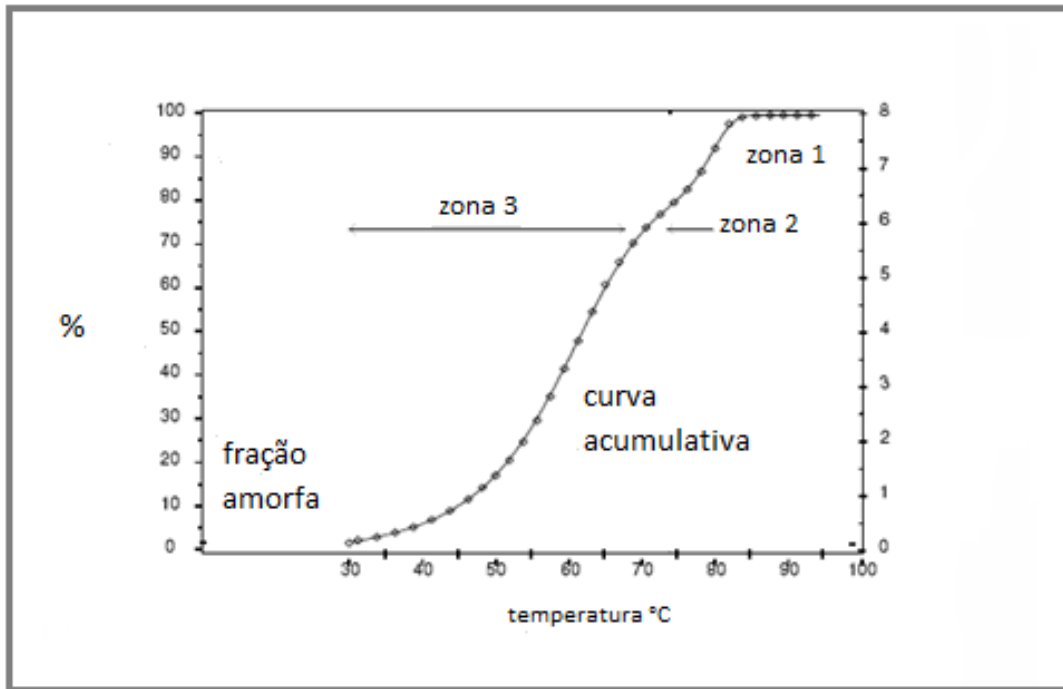


Figura 14: Curva acumulativa de um PEBDL obtida por Crystaf ^[18]

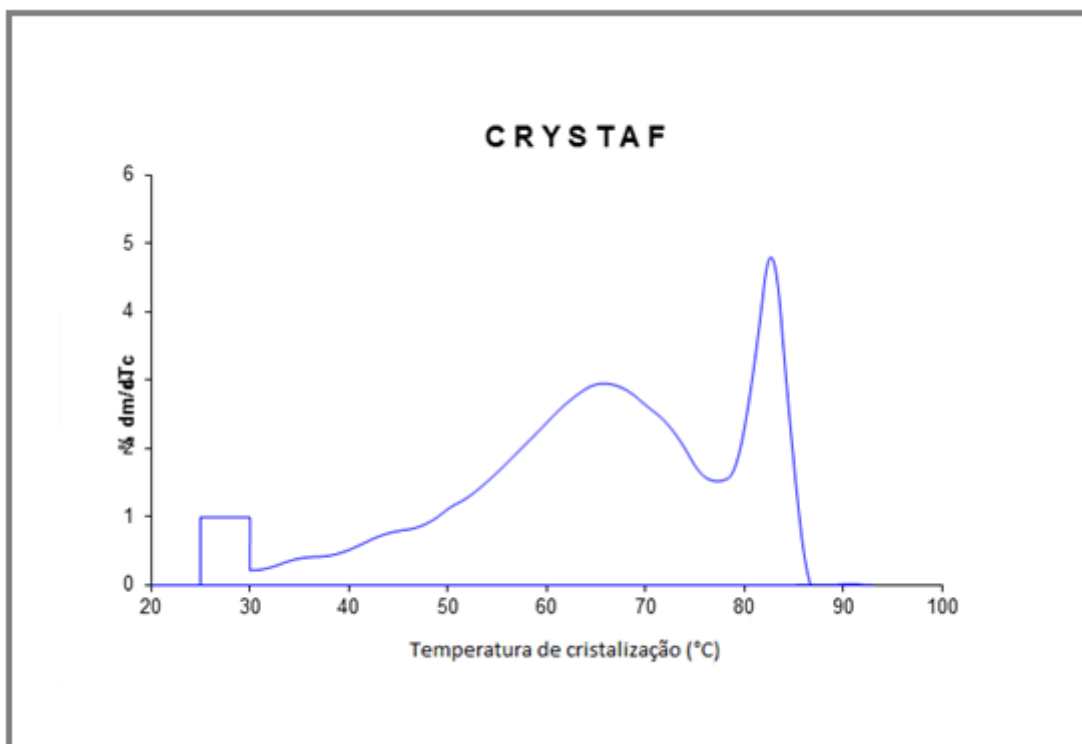


Figura 15: Curva de DCQ de um PEBDL obtida por Crystaf ^[18]

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

No estudo realizado para avaliar a dispersão de fases, foi utilizada uma amostra de PEBDL quaterpolímero obtido em reator de polimerização, a qual foi comparada com uma blenda de terpolímero de etileno C2/C4/C6 com o terpolímero de propeno C3/C2/C4. Todos os produtos foram obtidos pelo mesmo processo de polimerização.

No estudo realizado para avaliar os ganhos de propriedades em três diferentes aplicações de mercado, foram utilizadas três amostras de PEBDL quaterpolímero obtidas em reator de polimerização industrial. Estas amostras apresentam especificações diferentes e foram “desenhadas” conforme os pré-requisitos das aplicações em questão. Nestas avaliações o PEBDL quaterpolímero é utilizado em formulações, as quais serão comparadas com formulações padrão que já atendem plenamente o mercado.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DE DISPERSÃO DE FASES

A blenda avaliada neste estudo foi produzida numa granuladora Oryzon de rosca simples modelo EX L25. Esta mistura foi feita a partir de um terpolímero de etileno C2/C4/C6, também produzido pela tecnologia Spherilene, com o terpolímero de propeno C3/C2/C4 produzido no 1º reator fase-gás durante a produção do quaterpolímero. Desta forma, o terpolímero de propeno C3/C2/C4 utilizado na blenda é o mesmo e está na mesma proporção do presente no quaterpolímero. A Tabela 1 mostra os parâmetros de operação da granuladora e a Tabela 2 mostra as principais características dos materiais utilizados nesta avaliação.

Tabela 1: Perfil de temperatura utilizado para granulação das amostras

	1ª zona	2ª zona	3ª zona	4ª zona	5ª zona	6ª zona	Matriz
Temperaturas	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C	220 °C

Tabela 2: Características dos materiais utilizados na avaliação de morfologia e microestrutura

Amostras	Índice de fluidez (190 °C / 2,16kg)	Densidade (g/cm ³)
quaterpolímero	0,90	0,919
blenda	1,0	0,917

3.2.1 – Prensagem dos corpos de prova

A partir das amostras obtidas na granulação, foram confeccionados corpos de prova por prensagem a quente (150 °C por 10 minutos) e com taxa de resfriamento controlada (13 a 17 °C/min durante 10 minutos), de acordo com a norma ASTM 4703, anexo A1, procedimento C. A prensa hidráulica utilizada foi do modelo Monarch com pressão de 0 a 50 ton, fabricada pela Carver.

3.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE MERCADO

Para a avaliação comparativa entre formulações padrões de mercado *versus* formulações com quaterpolímero, foram produzidos três diferentes tipos de quaterpolímero, onde cada um deles foi “desenhado” para que fossem atingidos os pré-requisitos das três diferentes aplicações de mercado em questão. Estas aplicações foram escolhidas em função do potencial de redução de espessura com manutenção de propriedades mecânicas utilizando o quaterpolímero.

3.3.1 – Formulação para embalagens de produtos higiênicos

São chamados de “filmes higiênicos”, basicamente, os filmes utilizados para produzir as embalagens de papel higiênico, rolos de papel toalha e guardanapos. As principais características ou pré-requisitos desta aplicação são a rigidez e propriedades óticas. A rigidez é responsável pela estabilidade da embalagem durante o processo de envase e as propriedades óticas são importantes para a boa visualização do produto embalado. A formulação considerada padrão para esta aplicação tem $\pm 80\%$ de PEMDL e $\pm 20\%$ de PEBD ou 100% de um PEMD, ambos desenvolvidos especificamente para esta aplicação. A Tabela 3 mostra as principais características dos materiais utilizados nesta avaliação.

Tabela 3: Características dos materiais utilizados na avaliação de embalagens para produtos higiênicos

Amostras	Índice de fluidez (190 °C / 2,16kg)	Densidade (g/cm ³)	Processo de polimerização
PEBDL quaterpolímero	1,9	0,922	Fase gás – Spherilene
PEMDL mercado	1,8	0,933	Solução – Sclairtech
PEMD mercado	2,2	0,931	Alta pressão – Tubular
PEBD*	2,7	0,923	Alta pressão – Tubular

(*) utilizado (20%) nas formulações PEMDL mercado e quaterpolímero

As amostras PEMDL e PEMD mercado apresentam uma densidade maior para garantir a rigidez desejada na embalagem. O PEBD adicionado nas formulações com PEMDL mercado e PEBDL quaterpolímero é responsável pela melhoria nas propriedades óticas e a estabilidade do balão durante o processo de extrusão. As densidades mais altas do PEMDL e do PEMD implicam numa piora na resistência mecânica, daí ser comum o termo “filme podre” para se referir a este tipo de embalagem.

A formulação com quaterpolímero manteve a mesma proporção de PEBDL e PEBD da formulação PEMDL mercado. Para atingir a rigidez que a

aplicação demanda, o PEBDL quaterpolímero não precisa ter uma densidade tão alta como as demais amostras, pois o PP presente na sua composição confere a rigidez desejada. Ao mesmo tempo, a menor densidade do quaterpolímero confere melhor resistência mecânica, conferindo-lhe um diferenciado balanço entre “*rigidez x resistência mecânica*”.

As amostras para esta avaliação foram obtidas em uma extrusora Carnevalli modelo CLD 75 e as condições de processamento seguem na Tabela 4.

Tabela 4: Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes para embalagens de produtos higiênicos

	1ª zona	2ª zona	3ª zona	4ª zona	tela	Matriz
Temperaturas	160°C	160°C	165°C	170°C	180°C	190°C

3.3.2 – Formulação para embalagens de produtos alimentícios

Dentro deste segmento, foi avaliada a utilização do quaterpolímero na aplicação em embalagens para pão de forma e frango congelado. Nestas aplicações, os principais pré-requisitos são resistência mecânica, resistência da solda após resfriamento (Ultimate Strength) e propriedades óticas (exceto para embalagem de frango congelado).

As formulações padrão de mercado apresentam $\pm 80\%$ de PEBDL e $\pm 20\%$ de PEBD. A formulação com quaterpolímero manteve tanto as proporções como a especificação de IF e densidade. Apesar da rigidez não ser um dos principais pré-requisitos destas aplicações, ela confere estabilidade à embalagem e a utilização do quaterpolímero neste caso pode promover a redução da espessura, pois apresenta rigidez aproximadamente 30% superior com manutenção de resistência mecânica e melhoria da solda fria. A Tabela 5 mostra as principais características dos materiais utilizados nesta avaliação.

Tabela 5: Características dos materiais utilizados na avaliação de embalagens alimentícias

Amostras	Índice de fluidez (190 °C / 2,16kg)	Densidade (g/cm ³)	Processo de polimerização
PEBDL quaterpolímero	0,80	0,919	Fase gás – Spherilene
PEBDL C4	0,70	0,921	Fase gás – Unipol
PEBDL C6	0,75	0,922	Fase gás – Unipol
PEBDL C8	0,75	0,920	Solução – Sclairtech
PEBD*	2,7	0,923	Alta pressão – Tubular

(*) utilizado (20%) em todas as formulações

As amostras para esta avaliação foram obtidas em uma extrusora Rulli Standard EF70 e as condições de processamento seguem na Tabela 6.

Tabela 6: Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes para embalagens alimentícias

	1 ^a a 4 ^a zona	5 ^a a 8 ^a zona	helicoidal	Matriz
Temperaturas	200 °C	205 °C	210 °C	220 °C

3.3.3 – Formulação para filmes gofrados para fraldas e absorventes

A formulação para filmes gofrados tem como principais pré-requisitos a rigidez e boa processabilidade. Os filmes gofrados são utilizados para fazer o “back sheet”, que é o filme que reveste externamente as fraldas e os absorventes. A Figura 16 ilustra o processo de “gofragem”, a Figura 17 mostra a superfície de um filme gofrado e a Figura 18 mostra a utilização do filme gofrado no “back sheet”.

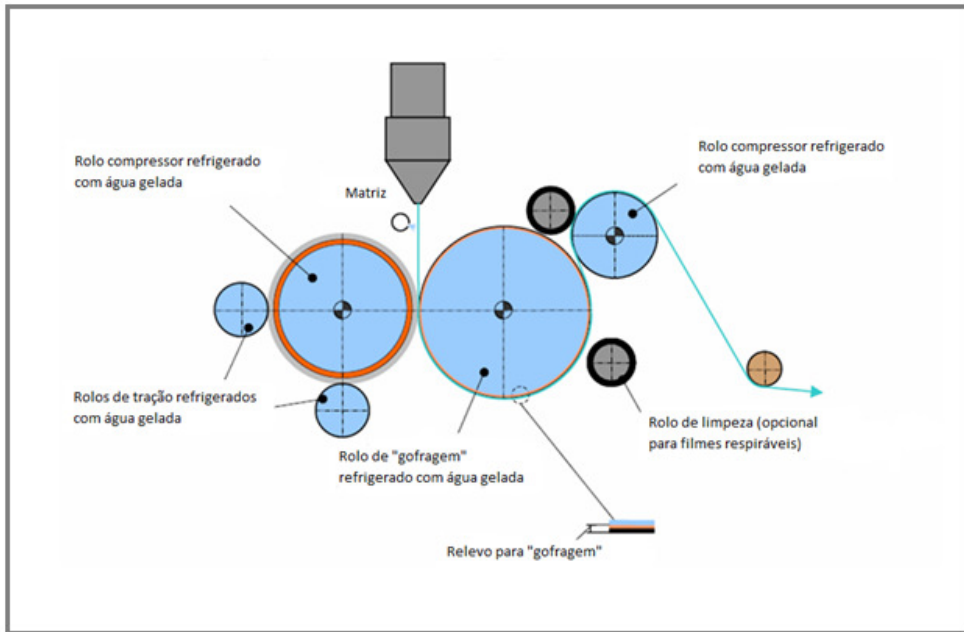


Figura 16: Representação esquemática do processo de "gofragem" [18]

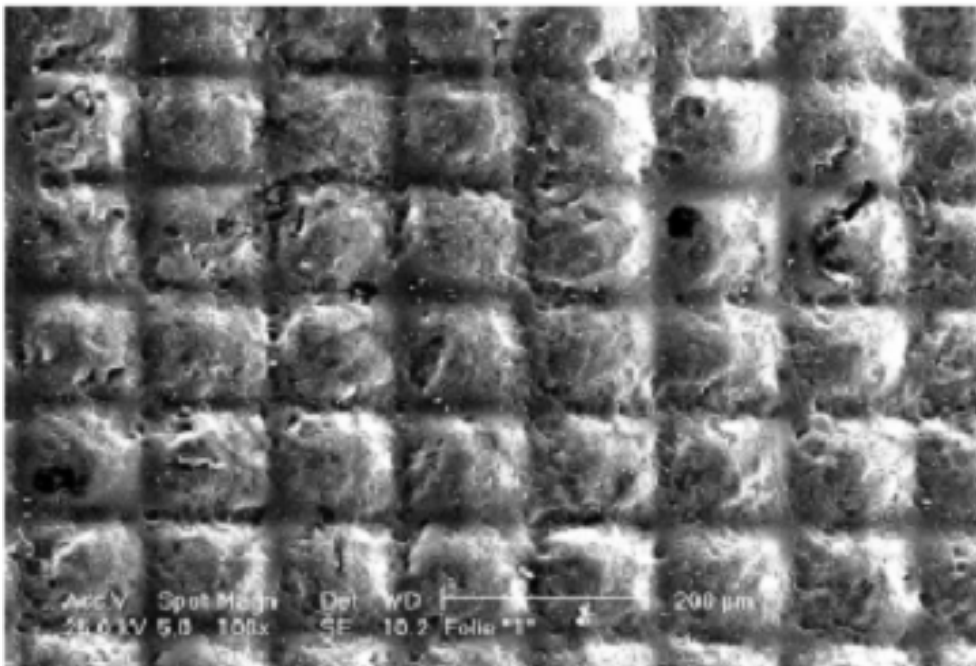


Figura 17: Superfície de filme gofrado por microscopia eletrônica (100 X) [18]

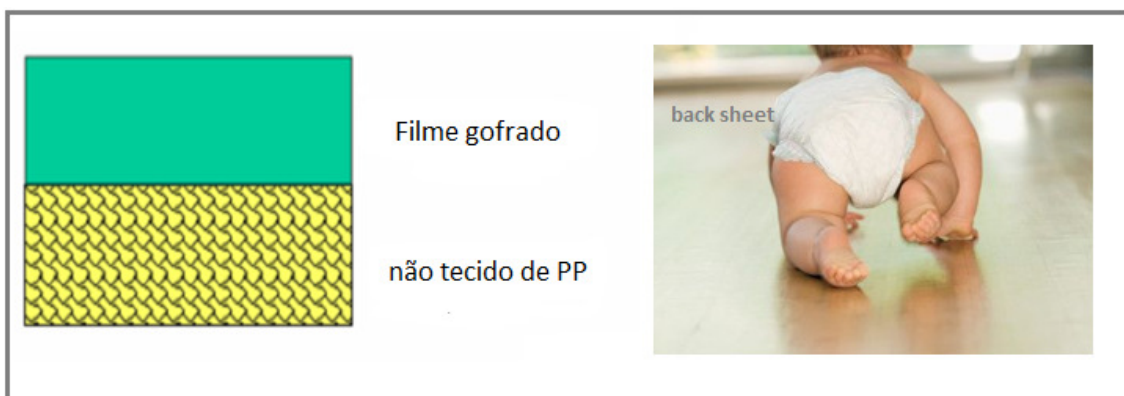


Figura 18: Ilustração do “back sheet” de fraldas e absorventes ^[18]

A formulação padrão utilizada nesta avaliação apresenta 55% de PEMDL, 30% de PEBD, 10% de PEAD e 5% de máster com pigmento branco. A formulação com quaterpolímero apresenta 70% de PEMDL, 25% de PEBD e 5% de máster com pigmento branco. A Tabela 7 mostra as principais características dos materiais utilizados nesta avaliação.

Tabela 7: Características dos materiais utilizados na avaliação de filmes gofrados

Amostras	Índice de fluidez (190 °C / 2,16kg)	Densidade (g/cm ³)	Processo de polimerização
PEBDL quaterpolímero	5,0	0,935	Fase gás - Spherilene
PEMDL mercado	4,7	0,937	Fase gás - Spherilene
PEAD	7,0	0,960	Solução - Sclairtech
PEBD	2,1	0,921	Alta pressão - Autoclave

As amostras para esta avaliação foram obtidas numa extrusora de matriz plana Windmoeller conforme parâmetros descritos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Perfil de temperatura utilizado para confecção dos filmes gofrados

	1ª zona	2ª zona	3ª e 4ª zonas	5ª zona	6ª e 7ª zonas	matriz	massa	chill roll
Temperaturas	200 °C	215 °C	230 °C	240 °C	250 °C	270 °C	250 °C	50 a 58 °C

Tabela 9: Parâmetros de operação obtidos na confecção dos filmes gofrados

Formulações	pressão (bar)	RPM	amperagem	vel. bobinamento
PEBDL quaterpolímero	135	1000	134	160 m/min
PEMDL mercado	150	980	143	160 m/min

3.4 – ENSAIOS MECÂNICOS

Entender e modificar as propriedades mecânicas do PEBDL para que ele atenda uma finalidade ou aplicação específica é um dos principais objetivos quando se altera sua arquitetura molecular, seja a partir do tipo de processo produtivo, tipo de catalisador, da inserção de α -olefinas ou controlando sua massa molar e distribuição. Sendo assim, diferentes propriedades foram avaliadas ao longo deste estudo de forma a contemplar os pré-requisitos de cada aplicação. Além disso, é fundamental que estas avaliações sejam parametrizadas por normas específicas para que tenham validade quando comparadas com outros resultados.

As propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho foram: resistência à tração, módulo de flexão secante a 1%, resistência à perfuração e resistência à propagação ao rasgo Elmendorf.

3.4.1 – Resistência à tração

As propriedades mecânicas mais relevantes estão relacionadas aos processos onde ocorrem grandes relaxações moleculares, como o escoamento sob peso constante e a relaxação sob tensão. Os processos de relaxação tem forte dependência da temperatura e da capacidade de sofrer deformações reversíveis.

O ensaio de tração pode medir quantitativamente tanto a resistência à tração (tensão) como o alongamento, tanto no escoamento como na ruptura.

Estas propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura do material. Materiais com maior número de ligações cruzadas são mais rígidos e resistem mais à tração, porém apresentam pequeno alongamento e são mais frágeis (quebradiços), já materiais elastoméricos tem baixa resistência à tração, mas possuem grande alongamento na ruptura. A Figura 19 mostra uma representação esquemática de uma curva tensão/deformação para polímeros semicristalinos^[80]. O início da curva (linha reta) representa a elasticidade do material, onde ocorre o “desenovelamento” e posterior alinhamento das cadeias poliméricas flexíveis. No ápice desta linha são medidas a tensão e o alongamento no escoamento, que correspondem à deformação elástica do material. A partir deste ponto se inicia o deslizamento das cadeias e o rompimento das ligações secundárias adjacentes, que correspondem à deformação plástica do material. No ápice desta curva são medidas a tensão e o alongamento na ruptura.

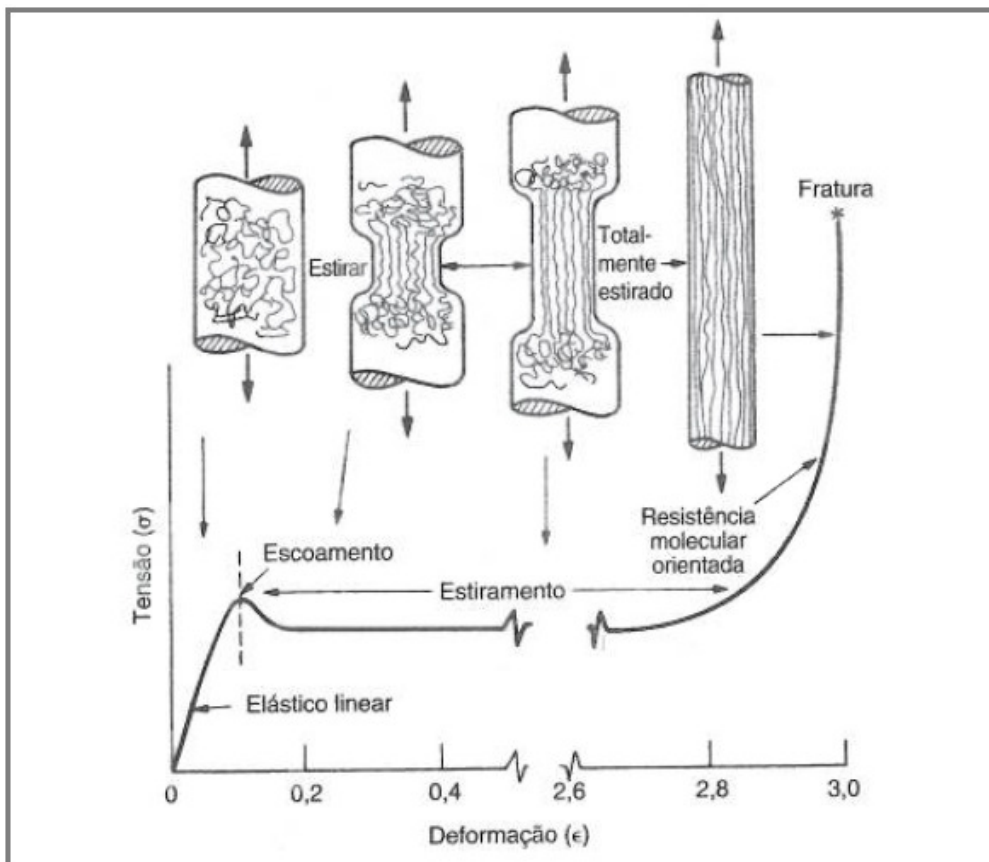


Figura 19: Estágios de deformação e o alinhamento das cadeias moleculares em polímeros semicristalinos durante a tração^[80]

Desta forma, quando os polímeros sofrem a ação de alguma força externa, eles vão deformando gradualmente com o tempo e a parte da energia que é armazenada possibilita que o material retorne para um estado intermediário depois que a ação da força externa é interrompida.

Os ensaios de tração foram realizados em filmes, utilizando como referência a norma ASTM D-882. Foi utilizado o equipamento de ensaios universais modelo 4466 fabricado pela Instron, utilizando célula de carga de 1 kN e taxa de estiramento de 500 mm/min. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.4.2 – Módulo de Flexão secante a 1%

O ensaio para determinação do módulo secante a 1% relaciona a deformação elástica com a carga nominal aplicada em determinado ponto do gráfico da tensão pela deformação. Considerando que os termoplásticos sob uma determinada tensão excedem o limite de elasticidade, é necessário que o módulo de elasticidade secante seja o parâmetro para a determinação do módulo elástico. Este nível de deformação ocorre a 1% da alongação, por isto é determinado como módulo de elasticidade secante a 1%. A Figura 20 mostra como é realizado o ensaio para determinação do módulo secante a 1%.

Os ensaios de módulo de flexão secante a 1% foram realizados em filmes, utilizando como referência a norma ASTM D-882 num equipamento de ensaios universais modelo 4466 fabricado pela Instron, utilizando célula de carga de 1 kN. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

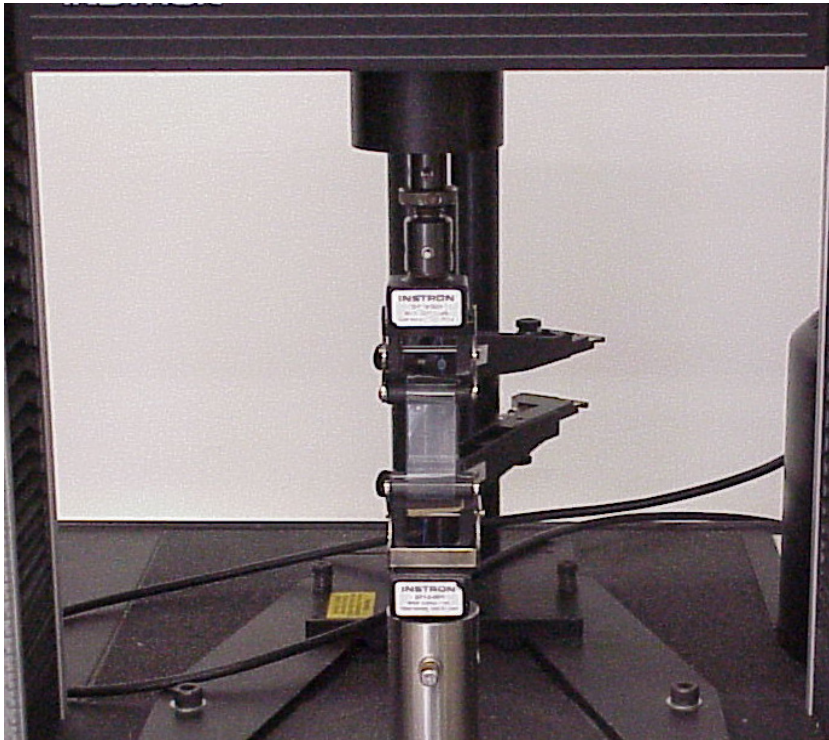


Figura 20: Representação do ensaio de módulo secante a 1% [81]

3.4.3 – Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

A resistência à propagação ao rasgo Elmendorf é um ensaio bastante específico para avaliação de filmes. O método consiste em determinar a força requerida para que um rasgo se propague através de um corpo de prova que possui um corte inicial. Esta medição é feita utilizando-se um pêndulo com peso padrão e que atua por gravidade, ao longo de um arco, propagando este rasgo. A Figura 21 mostra o formato do corpo de prova e seus parâmetros para avaliação.

Assim como nas demais propriedades mecânicas do PEBDL, a resistência ao rasgo também está fortemente relacionada com sua estrutura molecular (massa molar e sua distribuição e teor e tipo de comonômero e sua distribuição) [13,24,25]. Além das características intrínsecas do polímero, a orientação que o filme sofre durante o estiramento no processo de extrusão também terá uma forte influência na resposta da resistência ao rasgo [82,83]. Por

fim, ainda existe um grande efeito da morfologia quando se compara a resistência de PEBDL com PEBD nesta propriedade [82,83].

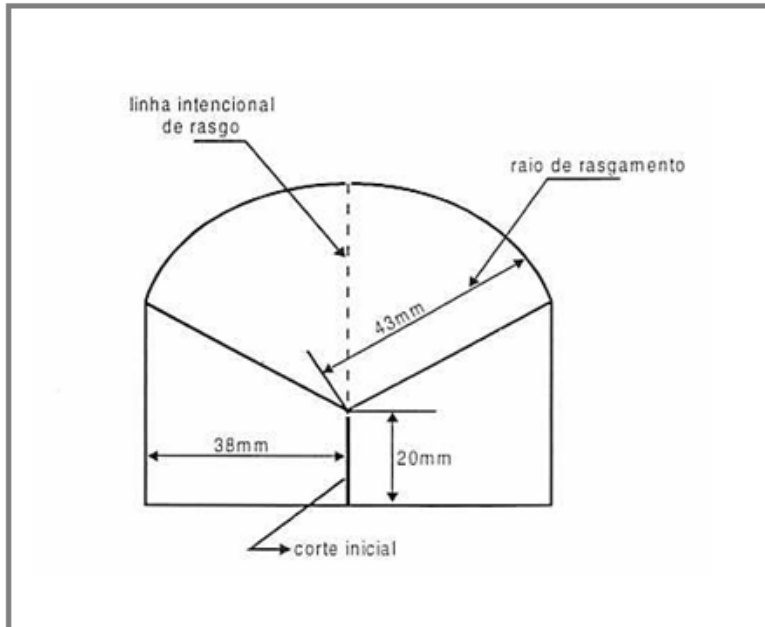


Figura 21: Ilustração do ensaio de resistência a propagação ao rasgo Elmendorf [84]

Os ensaios de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf foram realizados em filmes, utilizando como referência a norma ASTM D-1922 em um equipamento modelo 83-11-01-0001 fabricado pela TMI (Testing Machines Incorporation). Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.4.4 – Resistência à perfuração

Os ensaios de resistência à perfuração foram realizados apenas em filmes, usando como referência a norma ASTM D-5748 no equipamento de ensaios universais modelo 4466 fabricado pela Instron, utilizando célula de carga de 1 kN. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.5 – ANÁLISES DE SOLDA

Os ensaios de solda realizados neste trabalho foram: resistência de solda fria (Ultimate Strength) e temperatura inicial de selagem (SIT).

3.5.1 – Resistência da solda fria

Os ensaios de resistência de solda fria foram realizados apenas nos filmes, usando como referência a norma ASTM F-2029 em um equipamento Hot Tack Tester, modelo 4000 fabricado pela J&B. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.5.2 – Temperatura inicial de selagem

Os ensaios de temperatura inicial de selagem foram realizados apenas nos filmes, usando como referência a norma ASTM F-2029 em um equipamento Hot Tack Tester, modelo 4000 fabricado pela J&B. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.6 – ANÁLISES DE PROPRIEDADES ÓTICAS

A avaliação de propriedades óticas em polietileno tem maior relevância nas aplicações que envolvem os segmentos de embalagens flexíveis, os quais são os maiores demandantes mundiais de PEBDL. Neste trabalho, as propriedades óticas avaliadas foram Brilho 60°, Opacidade e Claridade.

3.6.1 – Brilho 60°

Uma definição usual para brilho é a capacidade de uma determinada superfície refletir a luz incidente, comparativamente ao vidro, no qual o ângulo da luz refletida é igual ao da luz incidente. Isto pode ser definido como a quantidade de luz espalhada dentro de um pequeno ângulo em torno da direção de reflexão do espelho. Na maioria dos equipamentos que medem o brilho, a propriedade medida é o brilho especular, a qual é determinada como a razão entre a luz refletida pela amostra em questão e a luz refletida por um padrão com alto brilho utilizado como referência.

O brilho está baseado na interação da luz com as características físicas de uma superfície. Em um filme de PEBDL está diretamente relacionado com a rugosidade da sua superfície, que por sua vez pode ser impactada tanto pelas condições de extrusão como pela morfologia do polímero. Vários fatores interferem no brilho, entre eles estão o índice de refração do material, o ângulo da luz incidente e a rugosidade da superfície. Desta forma, o brilho sempre será impactado pela morfologia do polímero, tanto pela cristalinidade como pelo tamanho dos cristais. O brilho também pode ser definido como uma visão da aparência do material, onde materiais com superfícies lisas parecem mais brilhantes, enquanto os que apresentam superfícies rugosas, e por sua vez não refletem a luz especular, têm aspecto fosco. Daí a importância de se ter boas condições de extrusão para não gerar filmes com “pele de cação”, que são irregularidades na superfície do filme no sentido perpendicular ao fluxo ^[85].

Em uma análise de brilho, o valor é definido como uma porcentagem da luz incidente que é refletida em um determinado ângulo, que é o mesmo de incidência (neste trabalho 60°). Este valor é calculado tendo como parâmetro um padrão polido de vidro preto com índice de refração conhecido e considerado como tendo brilho especular de 100%. O brilho especular é medido dentro de um intervalo de ângulo especificado.

Os ensaios de brilho 60° foram realizados nos filmes, usando como referência a norma ASTM D-2457 em um “Brilhômetro” modelo Micro Gloss

fabricado pela BYK Gardner. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

3.6.2 – Opacidade e Claridade

A opacidade e a claridade de um material não estão diretamente relacionadas com a massa molar e com a composição química, mas são impactadas principalmente pela sua morfologia. Desta forma, qualquer mudança no percentual de cristalinidade ou no tamanho dos cristais formados vai implicar na alteração destas propriedades. Desta forma, diferentes condições de processo e alterações na cinética de cristalização devem ser sempre observadas.

Na Figura 22 tem-se uma representação de como são definidas opacidade e claridade, mostrando os ângulos utilizados para a leitura de cada uma.

Opacidade: É o percentual de luz transmitida que, ao passar pela amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo $> 2,5^\circ$.

Claridade: É o percentual de luz transmitida que, ao passar pela amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo $< 2,5^\circ$.

Os ensaios de opacidade e claridade foram realizados em filmes, usando como referência a norma ASTM D-1003 em um “Opacímetro” modelo Haze-Garde Plus fabricado pela BYK-Gardner. Todas as amostras foram condicionadas, por no mínimo 40 horas, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

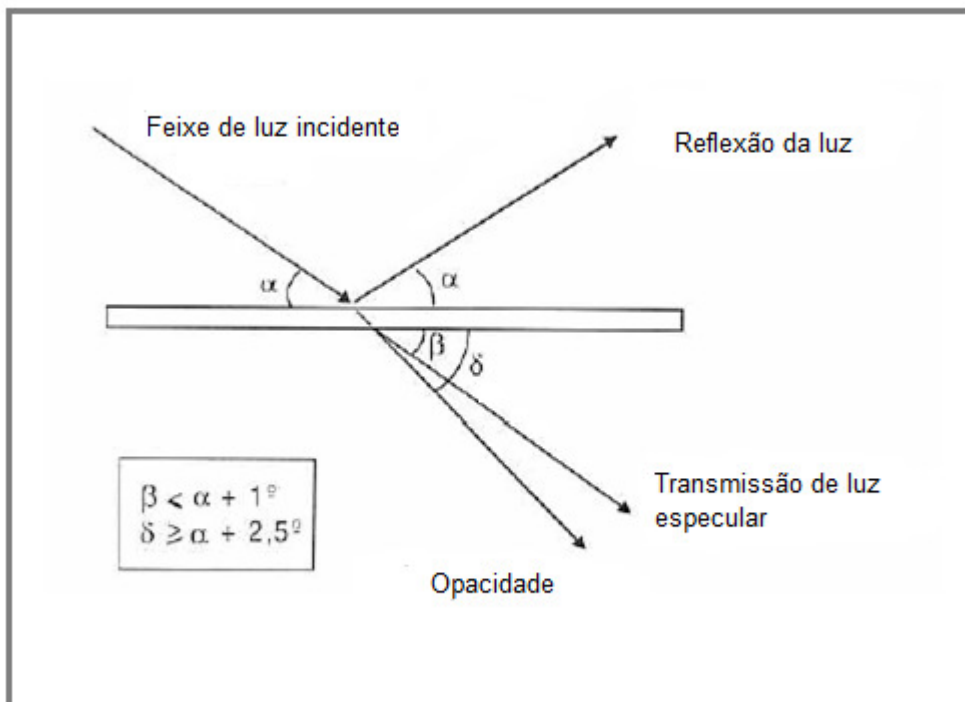


Figura 22: Efeitos sofridos por um feixe de luz ao incidir em uma superfície plana ^[86]

3.7 – ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

As determinações de Índice de Fluidez (IF) foram realizadas a 190°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) com peso de 2,16 Kg. A norma utilizada como referência é a ASTM D-1238. O equipamento utilizado foi um plastômetro modelo MP 987 fabricado pela Tinius Olsen.

3.8 – DENSIDADE EM COLUNA GRADIENTE

As determinações de densidade em coluna gradiente foram realizadas a 23°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) a partir dos corpos de prova oriundos da análise de IF. A norma utilizada como referência foi a ASTM D-2839.

3.9 – ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As avaliações da dispersão de fases pelas propriedades dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento “Analisador termo dinâmico-mecânico” (DMA), modelo Q800 da marca “TA Instrument”. Ele foi operado em módulo de tensão com frequência de 1 Hz e com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, as amostras foram analisadas de -150°C até 100°C. Este método permite determinar as transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica.

3.10 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As avaliações de superfície foram realizadas por microscopia de força atômica em um AFM Veeco, modelo NanoScope V, operado em modo intermitente (*tapping*). A sonda utilizada nos ensaios era do modelo TESPW constituída de antimônio e dopada com silício e tinha haste única. Suas especificações são: constante de mola (k) de 20-80 N/m e frequência de oscilação de 250 a 299 kHz. Utilizado *scanner* modelo AS-130 (J) com capacidade de varredura de 125 μm x 125 μm e variação vertical de 5 μm . As caracterizações foram conduzidas em áreas de varredura de 1,5; 3; 5; 10 μm , com resolução lateral de 0,003; 0,006; 0,01; 0,02 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, para as amostras de filme e 3; 5; 10 μm para as amostras de placa (resolução lateral de 0,006; 0,01; 0,02). Foram analisadas pelo menos duas regiões diferentes de cada amostra e monitorados os parâmetros topografia e fase. Os filmes foram fixados na porta amostras (*probe holder*) e analisados sem nenhum tratamento prévio. As amostras de placa foram preparadas por ultramicrotomia criogênica (-80°C), em um ultramicrotomo Leica UC6/ FC6, utilizando navalha de vidro de espessura 6,4 mm seguido de polimento final com navalha de fio de diamante 3 mm em 45°. As imagens foram capturadas após completa estabilização do sinal de traço e retraço e utilizando *scan rate* de, aproximadamente, 1 Hz.

3.11 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Foram realizadas análises de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH), temperatura de cristalização (T_c) e percentual de cristalinidade (X_c) em um equipamento de DSC modelo Q1000 fabricado pela T&A Instruments. Para determinar a T_m , ΔH , T_c , e X_c , foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra, as quais foram aquecidas até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min em dois ciclos de aquecimento/resfriamento em atmosfera de nitrogênio. Os dois ciclos são necessários para eliminar a história térmica do material, desta forma a ΔH e a T_m são obtidas no segundo ciclo. O valor da ΔH é obtido pela área do pico de fusão e o X_c é a razão entre o valor do ΔH da amostra e do ΔH de um padrão teórico de PE 100% cristalino, onde o ΔH utilizado foi 69,4 cal/g ^[29].

3.12 – FRACIONAMENTO POR ELUIÇÃO DE GRADIENTE DE TEMPERATURA (CRYSTAF)

Uma das técnicas utilizadas para avaliação da composição química das amostras estudadas neste trabalho foi o fracionamento por eluição de gradiente de temperatura. O conceito desta técnica está baseado na diferença de solubilidade das frações de um polímero em função de sua composição química.

O equipamento utilizado é chamado de Crystaf (Crystallization Analysis Fractionation), o qual é fabricado pela PolymerChar. Nesta avaliação são solubilizadas aproximadamente 300 mg em 30 ml de orto-dicloro benzeno (ODCB).

Sua operação consiste na solubilização completa de uma amostra a 160 °C, temperatura na qual ficará em estabilização por uma hora, sendo então resfriado até 100 °C, ficando em estabilização por mais uma hora. Após esta estabilização a solução começa a resfriar a uma taxa de 0,2 °C/min até chegar a 30 °C. Durante este gradiente de temperatura são realizadas 36 leituras em um detector de infravermelho no comprimento de onda específico das ligações

C-H. Na medida em que a solução resfria, a concentração diminui em função da precipitação das frações mais cristalinas e, desta forma, é gerada uma curva acumulativa de *concentração x temperatura* que ao ser derivada gera uma curva de distribuição da composição química.

3.13 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^{13}C mostrados neste trabalho foram adquiridos no espectrômetro Varian modelo Wide Bore 400 MHz com sonda de 5 mm de detecção direta. Os experimentos foram realizados na temperatura de 120 °C, tempo de aquisição de 1,2 s, período entre pulsos de 10 s e ângulo de pulso de 74°. A amostra foi preparada com 45 mg da resina dissolvida em 0,2 mL de tetracloroetano- d_2 e 0,5 mL de ortodichlorobenzeno.

4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As avaliações e discussões dos resultados apresentadas a seguir estão divididas de acordo com os objetivos distintos do trabalho, onde primeiramente é abordada a avaliação estrutural e morfologia do PEBDL quaterpolímero, e posteriormente, suas aplicações de mercado. As aplicações de mercado estão subdivididas em função dos diferentes pré-requisitos que cada uma delas exige o que, por sua vez, demandou diferentes especificações de quaterpolímero. Estas aplicações foram escolhidas em função do que poderia ser explorado pelo balanço “*rigidez x resistência mecânica*” que o quaterpolímero poderia oferecer.

4.1 – AVALIAÇÃO ESTRUTURAL

Levando em conta que o PEBDL quaterpolímero é uma blenda de dois terpolímeros (C3/C2/C4 e C2/C4/C6) produzida via reação de polimerização,

seguem abaixo algumas considerações que motivaram esta avaliação estrutural:

- a reação de polimerização do quaterpolímero é feita em dois reatores em série;
- o 1º reator trabalha com uma atmosfera rica em propeno e mais os comonômeros etileno e 1-buteno para produzir o terpolímero de propeno C3/C2/C4;
- por apresentar uma cinética de reação menor do que o etileno, o 1-buteno é dosado numa concentração bem mais alta no 1º reator;
- o 2º reator trabalha com uma atmosfera rica em etileno e mais os comonômeros 1-buteno e 1-hexeno para produzir o terpolímero de etileno C2/C4/C6;
- a partícula de PP que sai do 1º reator possui alta porosidade e carrega monômeros adsorvidos para o 2º reator, principalmente o propeno em função da concentração e o 1-buteno em função da concentração e menor volatilidade;
- o propeno não é dosado no 2º reator;
- tanto o propeno como o 1-buteno residuais podem continuar reagindo no 2º reator e formar um polímero com estrutura intermediária entre os polímeros formados nos dois reatores.

Para este estudo foram realizadas avaliações por DSC, Crystaf e RMN para tentar identificar a existência destas estruturas. Com o DSC e o Crystaf o objetivo foi verificar possíveis diferenças de composição química através da avaliação do perfil de cristalinidade e o RMN foi utilizado para tentar avaliar qualitativamente e quantitativamente estas estruturas.

4.1.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As avaliações de DSC foram realizadas para verificar se existem diferenças significativas no perfil de cristalinidade das amostras. A Tabela 10 mostra os valores de T_m , T_c , entalpia e % de cristalinidade e as Figuras 23 e

24 mostram, respectivamente, os termogramas de fusão (2º aquecimento) e de cristalização das amostras avaliadas.

Tabela 10: Resultados de caracterização obtida por DSC das amostras blenda e quaterpolímero

Amostra	T _{m2} (°C)	Entalpia (J/g)	%XC	T _c (°C)	Entalpia (J/g)	Densidade (g/cm ³)
quaterpolímero	125 / 154	114	47	77 / 112	117	0,919
blenda	125 / 155	99	42	74 / 112	101	0,917

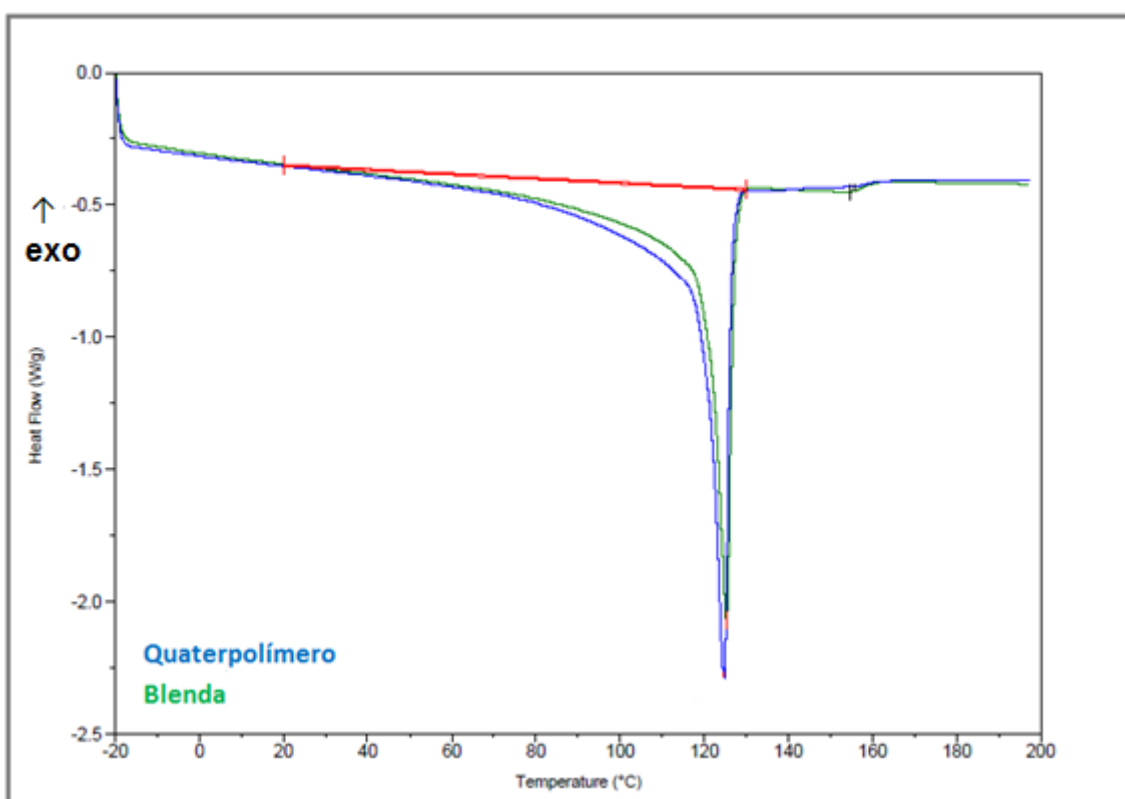


Figura 23: Termograma de fusão (2º aquecimento) das amostras blenda e quaterpolímero

Os resultados obtidos no segundo aquecimento estão de acordo com as densidades das amostras, onde a amostra de maior densidade (quaterpolímero) apresentou maior entalpia e percentual de cristalinidade. No

entanto, quando se observa a região de temperatura abaixo da endoterma de fusão principal, percebe-se que o quaterpolímero apresenta um “ombro” mais pronunciado, o que mostra indícios de que ele possui um maior teor de frações modificadas. Os pequenos picos observados a 154 e 155°C são referentes ao PP homopolímero formado no reator de pré-polymerização para proteção da partícula de catalisador e sua concentração varia entre 1 e 2%.

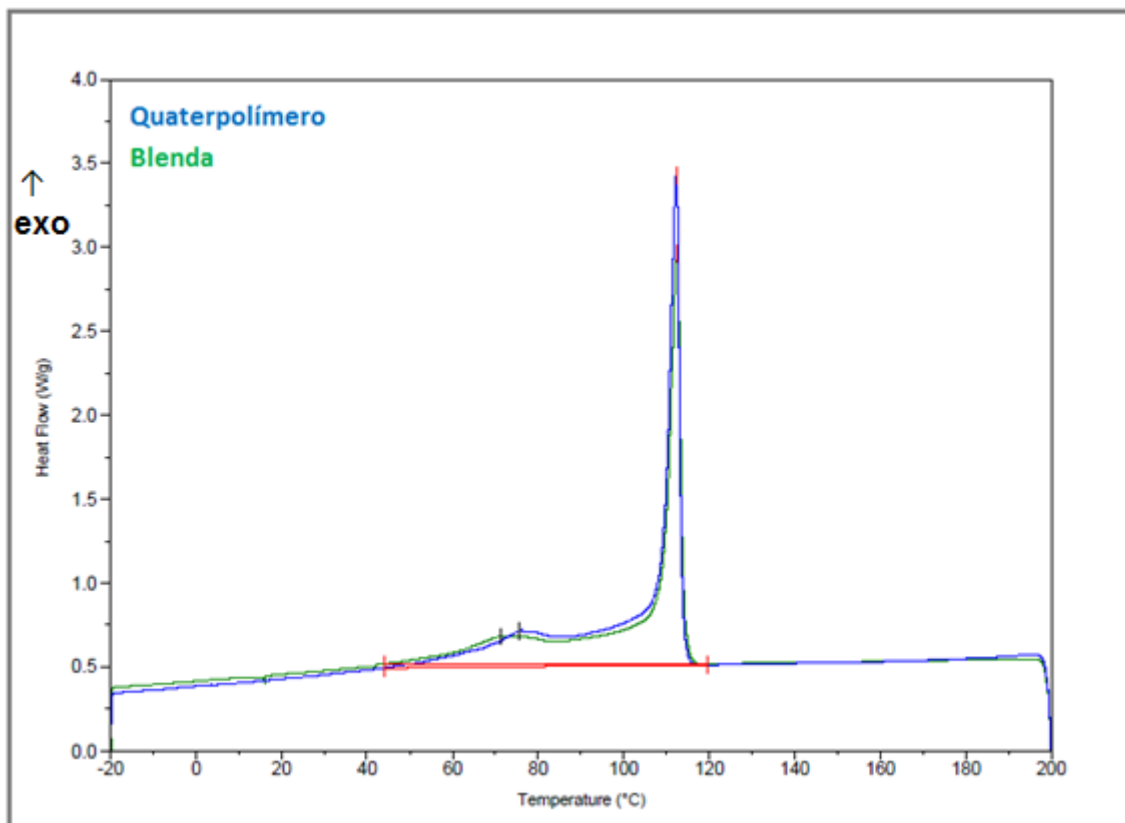


Figura 24: Termograma de cristalização das amostras blenda e quaterpolímero

Os valores obtidos na cristalização também estão de acordo com a densidade das amostras e novamente pode ser observado que o “ombro” referente às frações mais modificadas é um pouco mais pronunciado no quaterpolímero. No entanto, este “ombro” está levemente deslocado para uma temperatura mais alta. Por se tratarem de diferenças pequenas (T_{m2} e T_c), estas informações serão avaliadas conjuntamente com a distribuição de composição química (DCQ) obtida através do Crystaf.

4.1.2 – Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura (Crystaf)

As análises feitas no Crystaf foram realizadas para verificar se existem diferenças significativas no perfil de cristalinidade das amostras e que pudessem evidenciar diferenças na distribuição de composição química. Na Tabela 11 estão os percentuais mássicos em função da composição química e na Figura 25 as curvas de DCQ das duas amostras.

Tabela 11: DCQ (percentual mássico) em função da temperatura das amostras blenda e quaterpolímero

Amostra	< 30°C	30 a 50°C	50 a 60°C	60 a 75°C	>75°C	30 a 75°C
quaterpolímero	9,5	14,2	13,8	16,9	45,6	44,9
blenda	20,2	14,7	11,5	16,6	37	42,8

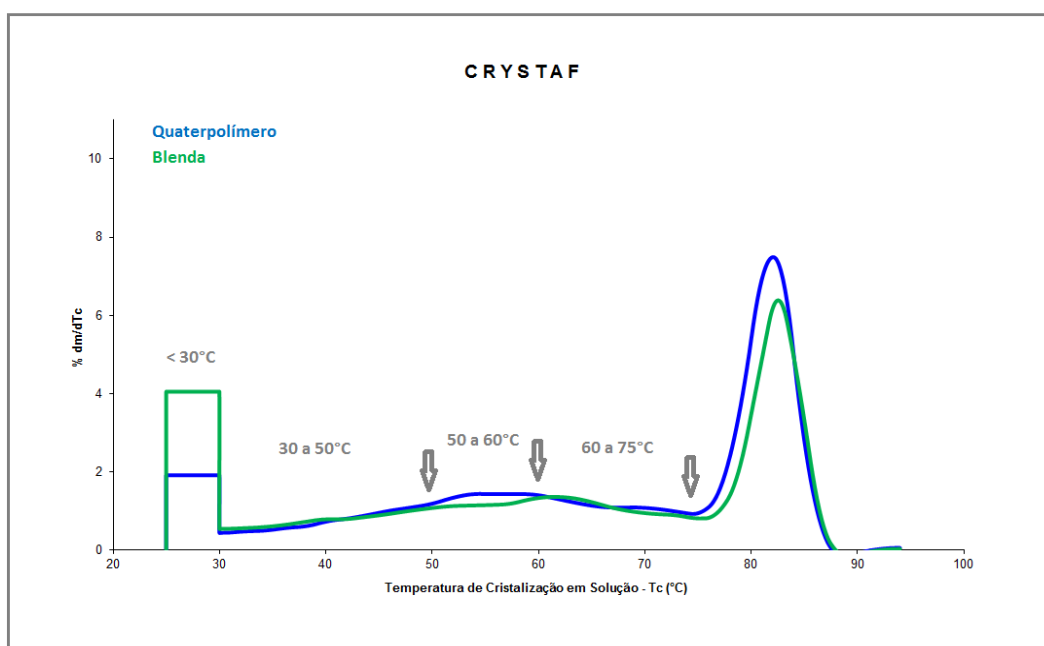


Figura 25: Curvas de DCQ das amostras blenda e quaterpolímero obtidas por Crystaf

Ao observar os resultados obtidos por Crystaf, percebe-se que o quaterpolímero apresenta maior concentração de polímero semicristalino entre as temperaturas de 50 e 90°C, enquanto que a blenda apresenta um percentual bastante superior de material amorfo (< 30°C), o que pode explicar a diferença significativa de entalpia entre as duas amostras para a pequena diferença de densidade observada (0,002 g/cm³).

Acima de 75°C, onde as cadeias mais cristalinas precipitam, o quaterpolímero apresentou teor mais alto, informação que está de acordo com o observado no DSC. Entre 50 e 75°C também pode ser observada uma maior concentração de frações modificadas no quaterpolímero, o que também parece estar de acordo com o DSC.

Para entender a contribuição do terpolímero de propeno C3/C2/C4 no perfil de DCQ das duas amostras, na Figura 26 é mostrada uma sobreposição deste com as amostras avaliadas.

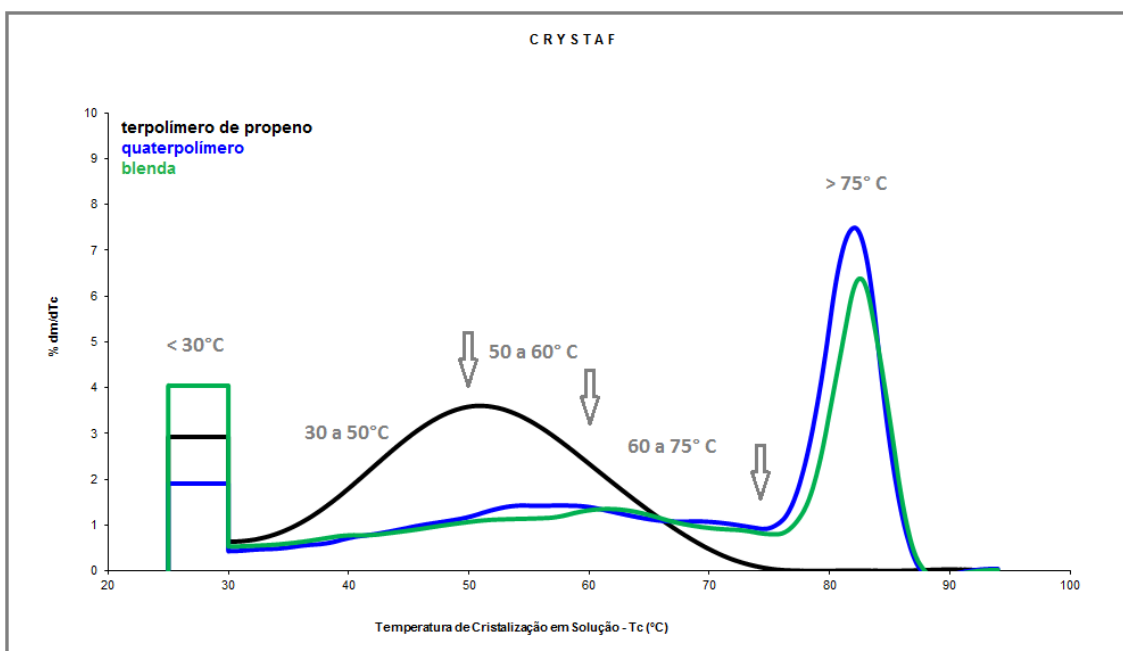


Figura 26: Sobreposição das curvas de DCQ das amostras blenda e quaterpolímero com terpolímero de propeno C3/C2/C4

Considerando que o teor e a composição química de terpolímero de propeno C3/C2/C4 é semelhante nas amostras blenda e quaterpolímero, as

diferenças de cristalinidade observadas entre elas devem estar relacionadas à matriz de terpolímero de etileno C2/C4/C6. O terpolímero de etileno C2/C4/C6 presente no quaterpolímero tem concentração de comonômero um pouco inferior ao terpolímero de etileno C2/C4/C6 presente na blenda, desta forma pode-se dizer que ele apresentou uma distribuição de comonômero mais homogênea que a blenda. Esta suposição é reforçada quando se analisa o percentual de solúveis em o-DCB (Tabela 11), onde se verifica que a blenda apresenta o dobro do teor apresentado pelo quaterpolímero (20,2 % e 9,5% respectivamente).

Outra hipótese para o maior teor de frações modificadas (30 a 75 °C) poderia ser a formação de “estruturas poliméricas intermediárias” no momento em que a esfera de terpolímero de propeno C3/C2/C4 (encharcada com propeno e 1-buteno) entra no 2º reator, onde a atmosfera é rica em eteno. A presença de propeno e 1-buteno residuais poderia estar proporcionado a formação de uma pequena quantidade de estruturas C3C2, C3C4 ou C2C4 enquanto houvesse propeno e 1-buteno presentes na esfera (meio reacional). Para avaliar esta hipótese as amostras foram analisadas por RMN¹³C.

4.1.3 – Ressonância Magnética Nuclear ¹³C (RMN ¹³C)

As análises por RMN ¹³C foram realizadas para verificar os teores de comonômeros presentes nas amostras, o teor de PP na composição final, bem como verificar se realmente ocorre a formação das “estruturas poliméricas intermediárias” já citadas anteriormente. As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de RMN ¹³C das amostras quaterpolímero e blenda e as Tabelas 12 e 13 apresentam as tríades correspondentes a cada assinalamento químico.

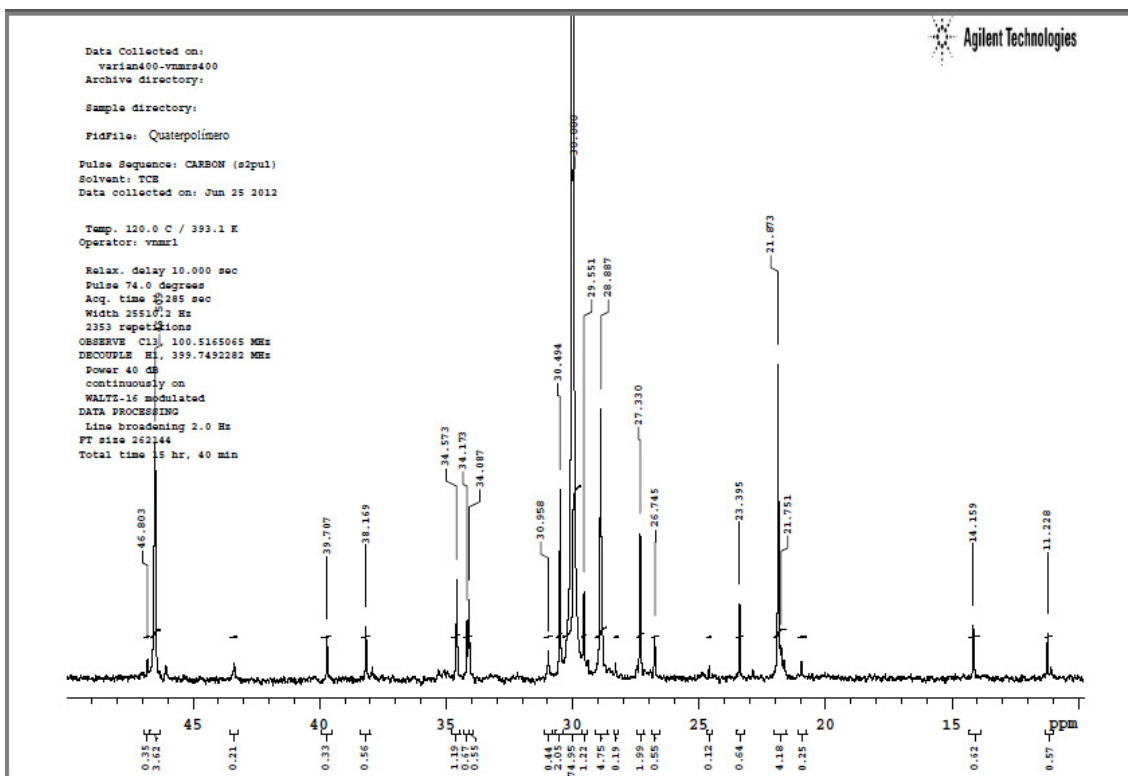


Figura 27: Espectro de RMN ¹³C do PEBDL quaterpolímero

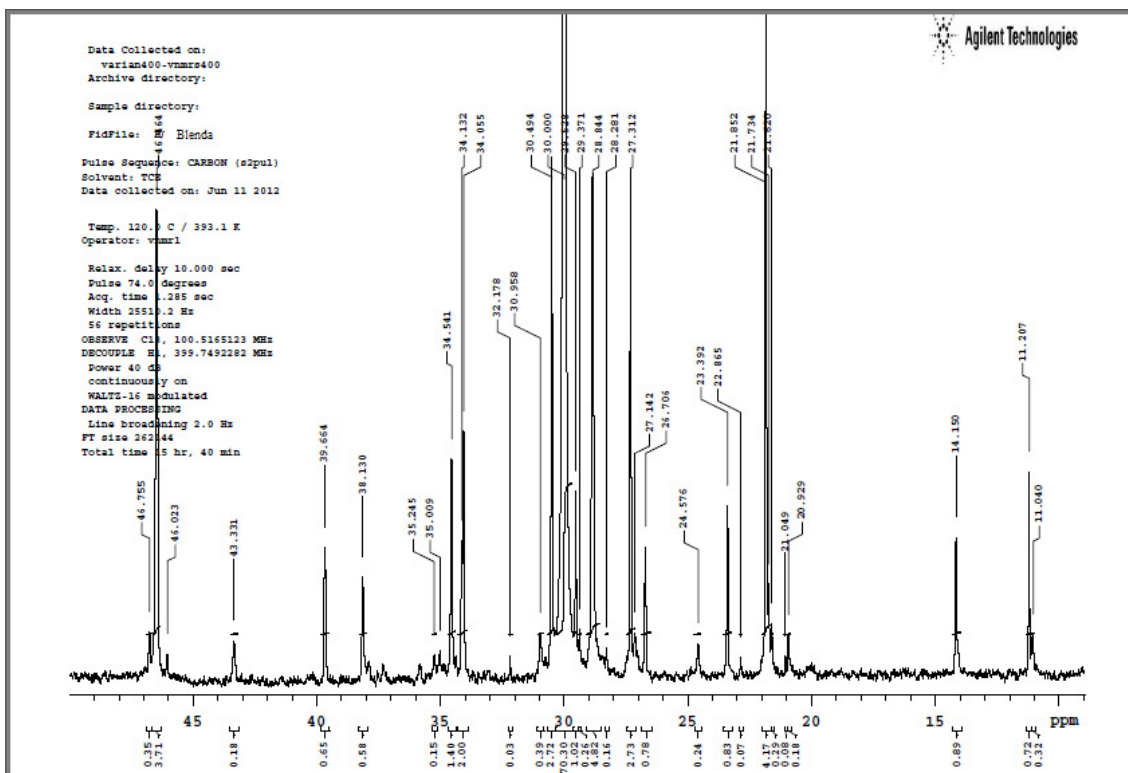


Figura 28: Espectro de RMN ¹³C da blenda física

A concentração dos monômeros foi determinada a partir da adaptação de dois métodos já publicados na literatura para terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de propeno C3/C2/C6 [87-89]. Foram identificados nos espectros os sinais correspondentes a cada uma das possíveis tríades. Para uma análise quantitativa das sequências e do teor de comonômeros os espectros foram obtidos em condições específicas conforme procedimento descrito por Traficante [90]. As equações adaptadas para determinar as sequências e a concentração dos comonômeros também são mostradas nas Tabelas 12 e 13. Essas equações descrevem a concentração das sequências a partir das integrais normalizadas do espectro de RMN ¹³C (I_n) onde n é o número atribuído ao sinal, conforme mostrados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 12: Tríades centradas em etileno e propeno [87-89]

Tríades centradas em etileno	n	Tríades centradas em propeno	n
EEE	$I_{14}/2$	EPE	I_{17}
EEP+PEE	I_{11}	EPP+PPE	$2(I_{24}-I_7)$
PEP	I_7	[PPP]+[BPP+PPB]	$I(I_{29}+I_{30})-2(I_{24}-I_7)$
EEB	$2(I_{18}-I_{26})$	BPB	$I_{12}+I_{13}-I_{22}-(I_{29}+I_{30})-2(I_{24}-I_7)$
BEB	I_8		
EEH	I_{11}		
HEH	I_9		

Tabela 13: Tríades centradas em buteno e hexeno [87-89]

Tríades centradas em buteno	n	Tríades centradas em hexeno	n
PBP	$I_{22}-I_{27}$	HHH	n/o
[BBB]+[BBP+PBB]	I_{27}	EHH+HHE	I_{26}
EBE	I_{26}	EHE	I_{30}
EBB+BBE	I_{19}		

Tabela 14: Assinalamentos e deslocamentos químicos observados para o terpolímero de propeno C3/C2/C4 [87-89]

nº pico	Deslocamento químico exp (ppm)	Triáde	Carbono	nº de carbonos
1	11.07	BBB	1B ₂	1
		BBP+PBB	1B ₂	2
		PBP	1B ₂	1
		EBB+BBE	1B ₂	2
3	19.97	PPP(rr)	1B ₁	1
4	~20.00	EPE	1B ₁	1
5	20.85	EPP+PPE	1B ₁	2
		PPP(mr)	1B ₁	1
6	21.76	PPP(mm)	1B ₁	1
		BPP+PPB	1B ₁	2
		BPB	1B ₁	1
7	24.49	PEP	ββB ₁	1
11'	27.36	PEE+EPP	βδB ₁	2
12	28.00	BBB	2B ₂	1
		BBP+PBB	2B ₂	2
		PBP	2B ₂	1
13	28.56	PPP	brB ₁	1
		BPP+PPB	brB ₁	2
		BPB	brB ₁	1
14	30.02	EEE	δδB ₁	2
15'	30.72	PEE(P)+PEE(P)	γγB ₁	1
		PPE+EPP	brB ₁	2
17	33.19	EPE	brB ₁	1
19	34.15	EBB+BBE	αδB ₁	2
22	34.99	BBB	brB ₂	1
		BBP+PBB	brB ₂	2
		PBP	brB ₂	1
22'	37.10	EPE	αδB ₁	1
		PEE+EPP	αδB ₁	1
24	37.66	PEP	αγB ₁	1
		(P)EPP+PPE(P)	αγB ₁	1
27	40.003	BBB	ααB ₂	2
		BBP+PBB	ααB ₂	1
28	43.07	BBP+PBB	ααB ₁ B ₂	2
		PBP	ααB ₁ B ₂	2
		BPP+PPB	ααB ₁ B ₂	2
		BPB	ααB ₁ B ₂	1
29	45.80	(P)EPP+PPE(P)	ααB ₁	2
		(E)PPP(E)	ααB ₁	2
30	46.20 46.51	BPP+PPB	ααB ₁	2
		(P)PPP(P)	ααB ₁	2

Tabela 15: Assinalamento e deslocamentos químicos observados para o terpolímero de propeno C3/C2/C6 [87-89]

nº pico	Deslocamento químico exp (ppm)	Triade	Atribuições
1	14.16	EHE EHH+HHE HHH PHP PHH+HHP	1B ₄
2	19.50-20.30 19.58	PPP (rr) PPP (mmm)	1B ₁
3	19.90	EPE	1B ₁
4	20.57	EPP+PPE	1B ₁
5	20.30-21.00 20.88	PPP (mr+rm) PPP (mmrr)	1B ₁
6	21.00-21.50 21.39	PPP (mmmr+rmmm+rmmr) PPP (mmmr+rmmm)	1B ₁
7	21.70	PPP (mmmm) HPH PPH+HPP	1B ₁
8	23.30-23.39	EHE EHH+HHE PHP HHP+PHH HHH	2B ₄
9	24.38	HEH	βB ₄
10	24.40-24.85	PEP	
10a	24.44	PPEPP	
10b	24.60	EPEPE (m)	βB ₁
10c	24.66	PPEPE+EPEPP	
10d	24.82	EPEPE (r)	
11	27.20	EEH+HEE	βB ₄
12	27.18-27.43	EPP+PEE	
12a	27.18	PPEE+EEPP (r)	
12b	27.24	PPEE+EEPP (m)	βB ₁
12c	27.41	EPEE+EEPE	
13	28.10-28.60	PPP HPH PPH+HPP	brB ₁
14	29.39-29.41	EHE EHH+HHE PHP PHH+HHP HHH	3B ₄
15	30.00	EEE	δδ
16	30.36	EPP+PEE	γB ₁
17	30.48	EEH+HEE	γB ₄
18	30.63-30.67	EPP+PPE	brB ₁
19	30.70-30.96	PEPP+HEEH	γγB ₁
20	33.13	EPE	brB ₁
21	33.30-33.57	HHH PHP HHP +HHP	brB ₄
22	33.96	EHE	4B ₄
23	34.33	EHEE EEHE EHH+HHE	αB ₄ 4B ₄
24	34.60-34.90	HEHE EHEH EEHH HHEE	αγB ₄ αB ₄
25	35.53	HHH PHP PHH+HHP	4b ₄
26	34.50-35.55	HEHH HHEH EHH+HHE	αγB ₄ brB ₄
27	37.14-37.27	PPEP PEPP	αγB ₁
28	37.46	EPE EPEE	αB ₁
29	37.55-37.90	EPEP EEPP PPEE	αγB ₁ αB ₁
30	37.94	EHE	brB ₄
31	38.60	HHE	ααB ₄
32	40.97-41.40	PHH+HHP HHH	ααB ₄
33	43.53	PHP HPH HPP	ααB ₄ ααB ₁
34	45.60-46.50	PPE EPPE PPPE +EPPP PPPP PPH	ααB ₁ ααB ₁ ααB ₁

As duas amostras analisadas foram produzidas em reatores de escala industrial e já se tinha uma ideia prévia dos teores de comonômeros no quaterpolímero, no terpolímero de propeno C3/C2/C4 bem como do terpolímero de etileno C2/C4/C6 que foi utilizado para fazer a blenda. Desta forma foi possível comparar os resultados obtidos por RMN com os dados de controle de processo. A Tabela 16 mostra os teores de comonômeros encontrados nas duas amostras.

Tabela 16: Percentual molar e mássico de comonômeros das amostras blenda e quaterpolímero

Sequências de tríades	blenda	quaterpolímero
EEE	76,5	80,1
EEP+PEE	5,9	4,3
PEP	0,5	0,2
BEB	0,0	0,3
EEH	1,7	0,0
Eteno (%mol)	84,7	84,8
Eteno (%massa)	74,9	75,4
[PPP]+[BPP+PPB]	8,8	7,7
BPB	1,7	2,8
Propeno (%mol)	10,5	10,5
Propeno (%massa)	14,0	14,0
PBP	0,3	0,0
EBE	1,4	0,7
EBB+BBE	0,0	1,4
Buteno (%mol)	1,8	2,1
Buteno (%massa)	3,1	3,8
EHH+HHE	3,1	2,5
Hexeno (%mol)	3,1	2,5
Hexeno (%massa)	8,1	6,8

teor de tríades em %mol

Os parâmetros de aquisição e processamento para a obtenção dos espectros de RMN ^{13}C utilizados neste trabalho seguiram as recomendações da literatura, onde os autores determinaram, por exemplo, quais são os melhores ângulos de pulso, tempo de aquisição e período entre pulsos. O período entre pulsos é influenciado pelo tempo de relaxação dos núcleos de carbono nas moléculas de poliolefinas e os ajustes foram desenvolvidos para tentar obter uma condição ideal sob o ponto de vista quantitativo e de tempo de análise. Para isso, foram testadas condições onde se estabeleceu um compromisso com o tempo de análise, baixos desvios padrão e boa relação sinal x ruído ^[91,92].

De acordo com a literatura ^[91,92] a utilização de um tempo de aquisição de 2,5 segundos, um ângulo de pulso de 74° e um período entre pulsos de 10 segundos permite a aquisição de espectros com desvios padrão calculados entre 0,1 e 0,5. Considerando estas premissas e o conhecimento prévio das duas amostras, as análises por RMN não foram realizadas em duplicata, o que implicou na não determinação do desvio padrão nos espectros do quaterpolímero e da blenda.

O teor do comonômero C6 nas duas amostras, bem como o teor de PP no quaterpolímero está de acordo com as dosagens indicadas no processo industrial. Já o teor de C4 no quaterpolímero, o qual deveria ser menor do que a blenda ficou acima do esperado. O teor de PP na blenda também ficou de acordo com o que foi proposto na mistura para que ela apresentasse uma composição final semelhante a do quaterpolímero, validando a comparação morfológica entre as duas amostras.

Conforme já foi detalhado no procedimento experimental, o terpolímero de propeno C3/C2/C4 utilizado na blenda é o mesmo presente no quaterpolímero, tanto em concentração como em composição. Sendo assim, caso existam estruturas intermediárias, elas não poderão ser observadas na blenda, pois as esferas de terpolímero de propeno C3/C2/C4 utilizadas na sua mistura foram drenadas antes que tivessem contato com o 2^o reator.

Considerando que o C3 é o monômero predominante no 1^o reator e o C2 é o comonômero predominante no 2^o reator e que o C4 também fica adsorvido na esfera por conta da sua menor volatilidade, a tentativa de identificação de

estruturas intermediárias foi feita pela observação de assinalamentos relativos a tríades EPE, EPP+PPE, EPP+PEE, PPE+EPP, (P)EPP+PPE(P), (E)PPP(E), PEP, PEE(P)+PEE(P), BBP+PBB, BPB, EBB+BBE, BEB as quais poderiam ajudar a caracterizar a presença de um composto intermediário. Como podem ser observados na Tabela 16, os assinalamentos observados são relativos às tríades centradas em etileno EEP+PEE, PEP e BEB, a tríade centrada em propeno BPB e as tríades centradas em 1-buteno PBP, EBE e EBB+BBE.

Entre todos estes assinalamentos, os que mais chamaram a atenção são os relacionados às tríades BPB que aparece em maior concentração no quaterpolímero e o EBB+BBE, que aparece apenas no quaterpolímero e faz com que sua concentração total de 1-buteno seja maior mesmo que ele tenha um menor teor deste comonômero dosado no 2º reator durante a sua produção. Estes dois assinalamentos podem estar relacionados com a formação de compostos intermediários

4.2 – AVALIAÇÃO DE DISPERSÃO DE FASES

Apesar do PE e do PP apresentarem estruturas apolares, o que teoricamente reduz a propensão de repulsão e poderia aumentar a miscibilidade ^[63], é sabido que existem e podem ser observadas fases distintas de domínios de PP na matriz de PE quando estes são misturados. Sendo assim, a avaliação de possíveis diferenças de dispersão de fases entre o quaterpolímero e a blenda de terpolímero de etileno C2/C4/C6 com terpolímero de propeno C3/C2/C4 foi realizada utilizando duas técnicas: Microscopia de Força Atômica (AFM) e Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA). No AFM, o objetivo foi avaliar a morfologia, teor e o tamanho dos domínios de PP inseridos na matriz de PE. No DMA, o objetivo foi verificar se existe aumento de miscibilidade das fases através da análise das transições características do PEBDL e do PP.

4.2.1 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A avaliação por AFM foi realizada para verificar se existem diferenças nos domínios PE/PP entre o quaterpolímero e a blenda. As Figuras 29, 30 e 31 apresentam imagens de AFM (topografia e fase) do quaterpolímero e da blenda. Conforme pode ser observado, as duas amostras apresentam domínios com dimensões semelhantes e heterogêneos (em tamanho). No entanto, são observadas “bordas escuras” que indicam a existência de uma interface mais acentuada na blenda. Aparentemente, no quaterpolímero existe uma melhor compatibilidade entre os domínios de PP e a matriz PE, tanto pela menor incidência de “bordas” como pelo fato de observarmos uma quantidade menor de domínios para um mesmo teor de PP disperso.

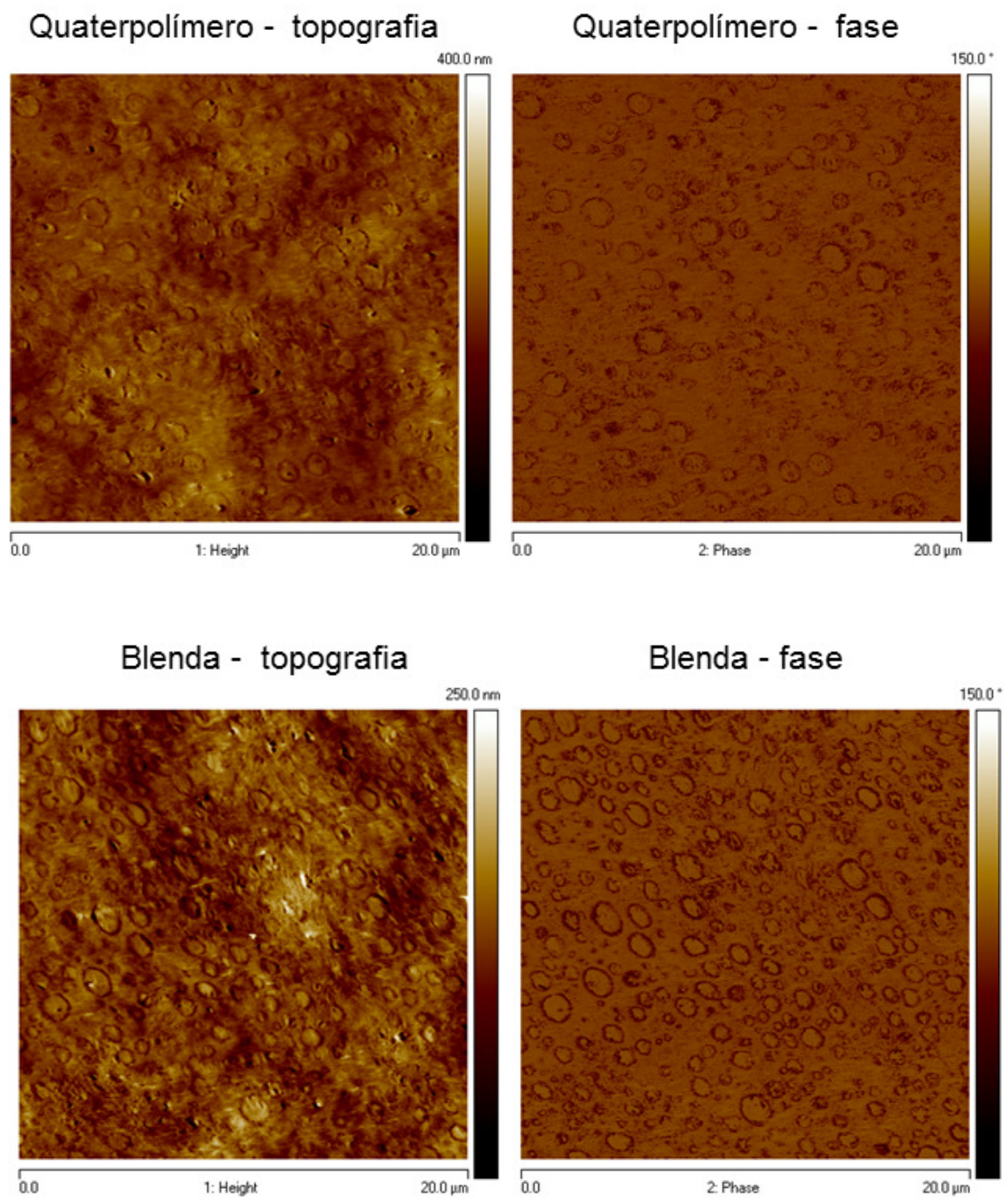


Figura 29: Imagens AFM com scan size de 20 μm das amostras blenda e quaterpolímero

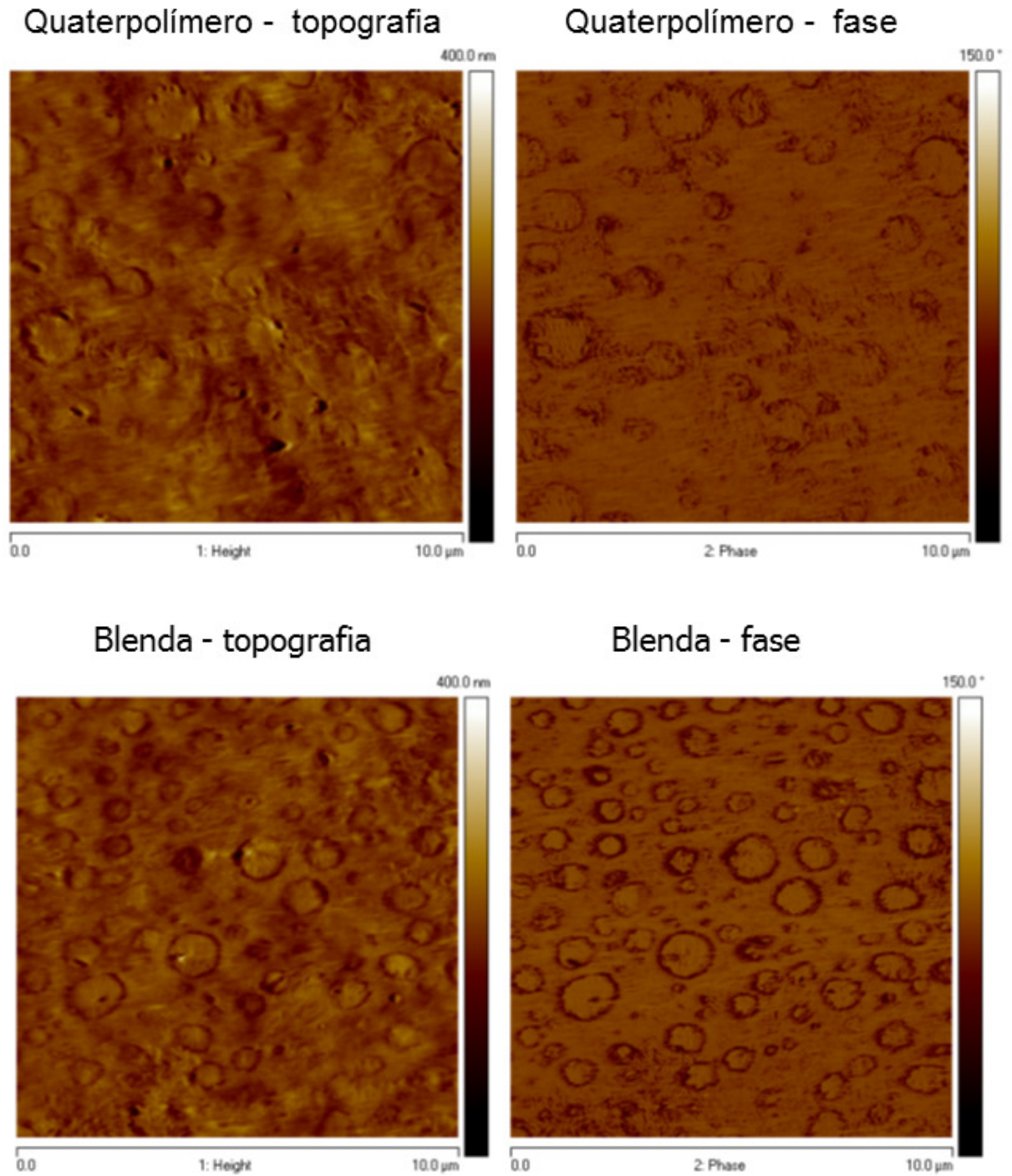


Figura 30: Imagens AFM com scan size de 10 μm das amostras blenda e quaterpolímero

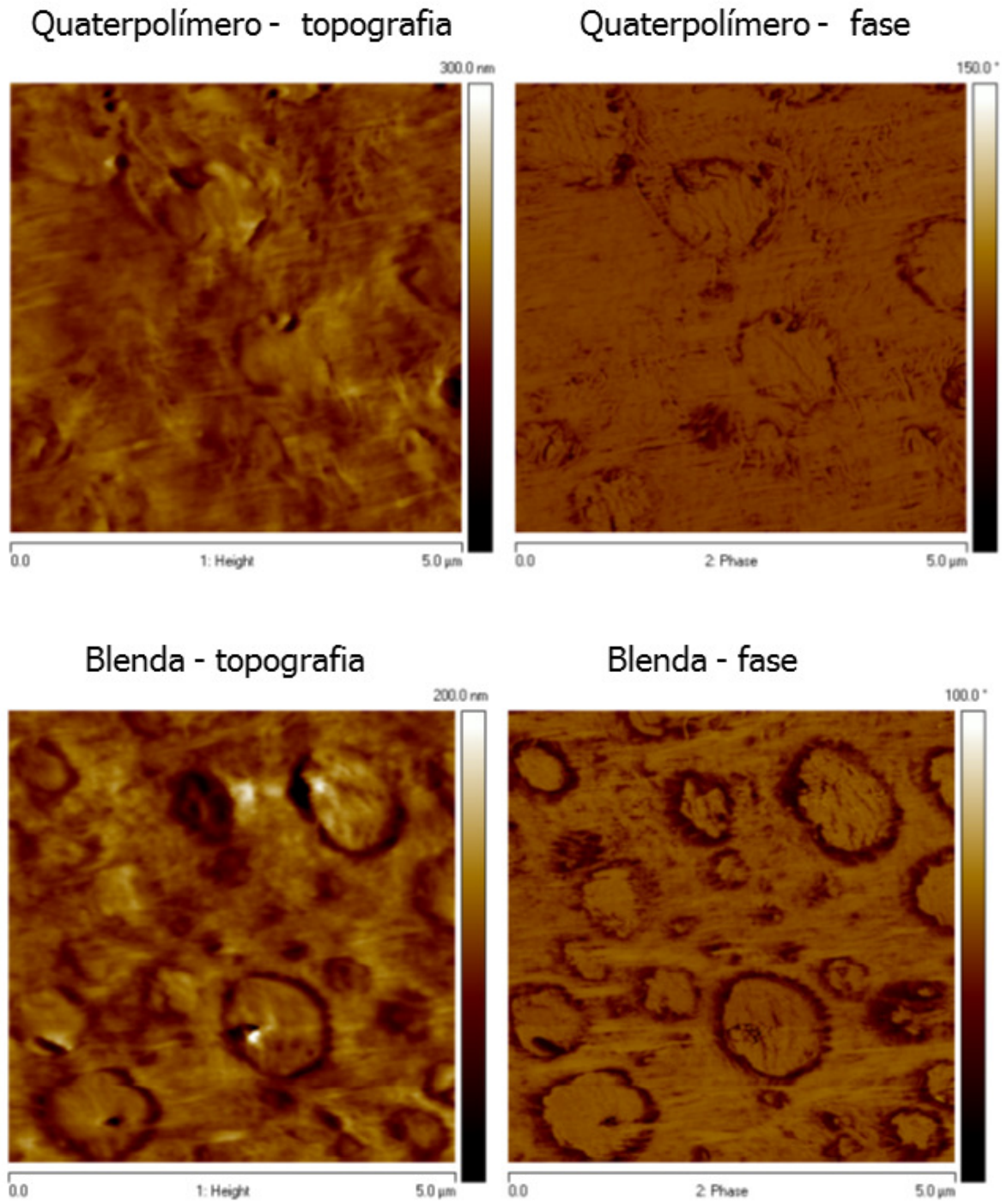


Figura 31: Imagens AFM com scan size de 5 μm das amostras blenda e quaterpolímero

4.2.2 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA)

De um modo geral, a miscibilidade de uma blenda é caracterizada pela observação de apenas uma transição vítrea, o que configura uma fase homogênea, enquanto que uma blenda imiscível é aquela que apresenta duas transições vítreas e forma duas fases distintas durante o resfriamento ^[93,94]. É sabido que o PEBDL e o PP são imiscíveis apesar de apresentarem estruturas semelhantes, pois ambos são polímeros semicristalinos e formam estruturas lamelares e esferulíticas.

Estudos encontrados na literatura referente a blends de PE com PP mostraram que a cristalização do PP não é influenciada pela presença do PE, o que evidencia a imiscibilidade dos dois não apenas no estado sólido, mas também no estado fundido ^[95-97]. Por outro lado, a adição do PE causa a redução do número de núcleos de cristalização do PP, indicando que o PE é capaz de retardar a nucleação e a cristalização do PP, como consequência da cristalização de uma massa fundida miscível ^[98,99].

No polietileno existem três transições secundárias que podem ser observadas abaixo da temperatura de fusão. Estas transições são chamadas α , β e γ . A transição α normalmente é observada entre 30 e 120°C em todos os tipos de PE e está associada aos movimentos dos segmentos de cadeia na região cristalina. A transição β normalmente ocorre entre -50 e 20°C, sendo observada apenas nos polietilenos ramificados, copolímeros de etileno e polietilenos lineares de alta massa molar. Mesmo não sendo consenso, os maiores indícios mostram que a transição β está associada aos movimentos dos segmentos de cadeia que se encontram na região interfacial lamelar dos polímeros semicristalinos ^[15]. A transição γ geralmente é observada entre -120 a -90°C e está associada à Tg.

No polipropileno ocorrem apenas duas transições abaixo da temperatura de fusão, as transições α e β . A transição α é normalmente observada entre 5 e 90°C ^[100] e está relacionada à relaxação dos movimentos de segmentos de cadeia na região cristalina, enquanto que a transição β ocorre entre -5 e 5°C e está associada a Tg do PP, a qual tem natureza predominantemente amorfa.

Na Figura 32 pode ser visualizada a sobreposição das curvas de módulo de perda do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e do terpolímero de propeno C3/C2/C4, que são os materiais que compõem as amostras blenda e quaterpolímero e servirão de referência na avaliação comparativa das transições observadas entre as amostras quaterpolímero e blenda.

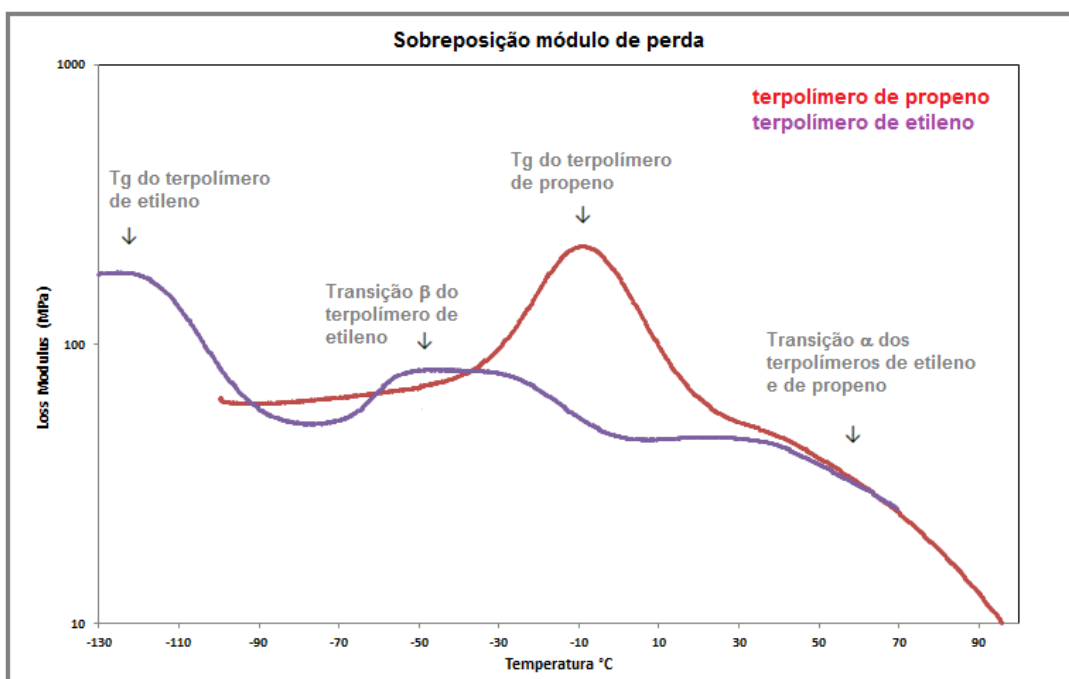


Figura 32: Sobreposição das curvas de módulo de perda do terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6

Conforme pode ser observado na Figura 32, na faixa de temperatura entre 30 e 100°C ocorrem as transições α do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e terpolímero de propeno C3/C2/C4. Na faixa de temperatura entre -70 e 30°C são observadas a Tg do terpolímero de propeno C3/C2/C4 (-30 a 30°C) e a transição β do terpolímero de etileno C2/C4/C6 (-70 a 10°C). Abaixo de -80°C ocorre apenas a Tg do terpolímero de etileno C2/C4/C6. As amostras quaterpolímero e blenda, avaliadas no DMA, são compostas por terpolímero de etileno C2/C4/C6 e terpolímero de propeno C3/C2/C4, a primeira obtida diretamente em reator de polimerização e a segunda através de mistura física, mas antes de entrar na discussão dos resultados obtidos neste estudo, cabe

ressaltar alguns pontos importantes que devem ser considerados antes da avaliação:

- As amostras em questão (blenda e quaterpolímero) estão numa proporção de praticamente 6:1 entre terpolímero de etileno C2/C4/C6 e terpolímero de propeno C3/C2/C4, o que irá fazer com que a Tg do terpolímero de propeno C3/C2/C4 tenha sua visualização dificultada na mistura.
- Considerando que a transição β do terpolímero de propeno C3/C2/C4 é sua Tg, a qual ocorre numa faixa de temperatura próxima à transição β do terpolímero de etileno C2/C4/C6, que está associada aos movimentos de cadeia na região interfacial entre as lamelas, as diferenças de miscibilidade entre a blenda e o quaterpolímero serão avaliadas em função das mudanças de perfil das curvas de E', E'' e Tan δ na faixa de temperatura onde ocorrem estas transições.

Na Figura 33 estão sobrepostas as curvas de módulo de perda em função da temperatura das amostras blenda e quaterpolímero juntamente com as curvas do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e do terpolímero de propeno C3/C2/C4.

O módulo de perda (E'') está relacionado à componente viscosa (ou plástica) do comportamento viscoelástico do polímero [15]. Como pode ser observado na Figura 33, na faixa de temperatura entre -130 e -90°C o terpolímero de propeno C3/C2/C4 não apresenta nenhuma transição, sendo observadas apenas a Tg do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e das amostras quaterpolímero e blenda. Nesta transição as curvas das amostras quaterpolímero e blenda não apresentam diferenças entre si, apenas em relação a curva do terpolímero de etileno C2/C4/C6, onde se observa um pequeno deslocamento de suas Tgs para temperaturas mais altas. Na faixa de temperatura entre -70 e -40°C, onde começa a ser observada a transição β do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e o início da Tg do terpolímero de propeno C3/C2/C4 já podem ser percebidas diferenças de comportamento no perfil das curvas do quaterpolímero e da blenda, onde o ápice do pico do quaterpolímero fica entre o ápice dos picos dos dois terpolímeros enquanto que o ápice do pico da blenda fica próximo do terpolímero de etileno C2/C4/C6. Na faixa de

temperatura entre -30 e 30 °C, o perfil da curva do quaterpolímero apresenta um comportamento intermediário entre os dois terpolímeros, enquanto que a blenda tem um perfil semelhante ao do terpolímero de etileno C2/C4/C6. Esta diferença de comportamento entre as duas amostras continua sendo observada na faixa de temperatura entre 30 e 100 °C, onde ocorrem as transições α tanto do terpolímero de etileno C2/C4/C6 como do terpolímero de propeno C3/C2/C4.

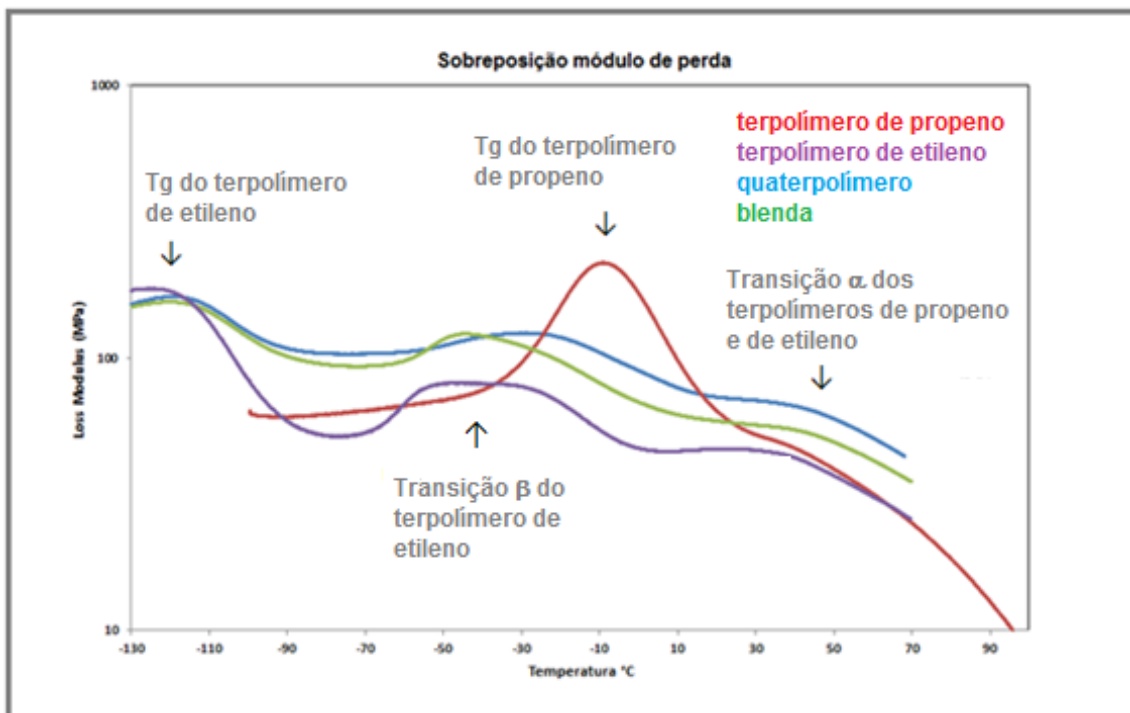


Figura 33: Sobreposição das curvas de módulo de perda das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6

Na Figura 34 é feita a ampliação das curvas entre -70 e 30 °C, que é a faixa de temperatura onde ocorrem as transições mais “intensas” e fica mais perceptível que a curva do quaterpolímero tem um comportamento intermediário entre o terpolímero de etileno C2/C4/C6 e o terpolímero de propeno C3/C2/C4, enquanto que a blenda tem um comportamento semelhante ao do terpolímero de etileno C2/C4/C6. As diferenças de comportamento observadas dão fortes indícios de que o quaterpolímero apresenta melhor

miscibilidade entre as fases PE e PP do que a blenda, conforme foi observado na análise por AFM.

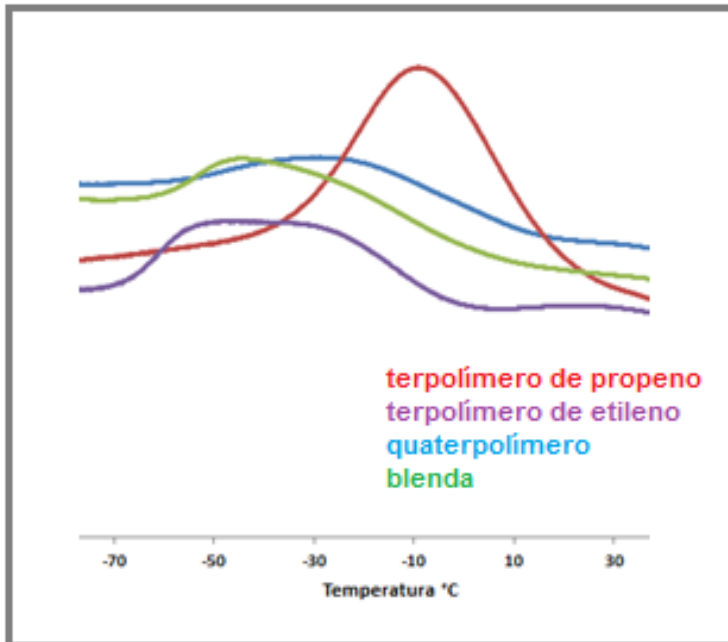


Figura 34: Ampliação da sobreposição das curvas de módulo de perda das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6

O módulo de armazenamento (E') está relacionado à componente elástica do comportamento viscoelástico do polímero ^[15]. Na Figura 35 pode ser observada a sobreposição das curvas de módulo de armazenamento das amostras quaterpolímero e blenda juntamente com o terpolímero de propeno C3/C2/C4 e com o terpolímero de etileno C2/C4/C6. Como já era esperado, o terpolímero de propeno C3/C2/C4 apresenta um módulo de armazenamento mais alto do que o terpolímero de etileno C2/C4/C6, e quando se observa o perfil das curvas das amostras quaterpolímero e blenda na faixa de temperatura onde ocorre a T_g do terpolímero de propeno C3/C2/C4 (-20 a 20 °C) e a transição β do terpolímero de etileno C2/C4/C6 (-60 a 20 °C), o quaterpolímero novamente apresenta um comportamento intermediário entre os dois terpolímeros, enquanto a blenda apresenta um comportamento semelhante ao do terpolímero de etileno C2/C4/C6. Estas diferenças de perfil

dão indícios de uma melhor dispersão de fases no quaterpolímero. As diferenças de perfil continuam sendo observadas na transição α de ambas (30 a 100°C). Na faixa de temperatura onde ocorre apenas a Tg do terpolímero de etileno C2/C4/C6 e o terpolímero de propeno C3/C2/C4 não apresenta transições, o quaterpolímero e a blenda não apresentam diferenças entre si.

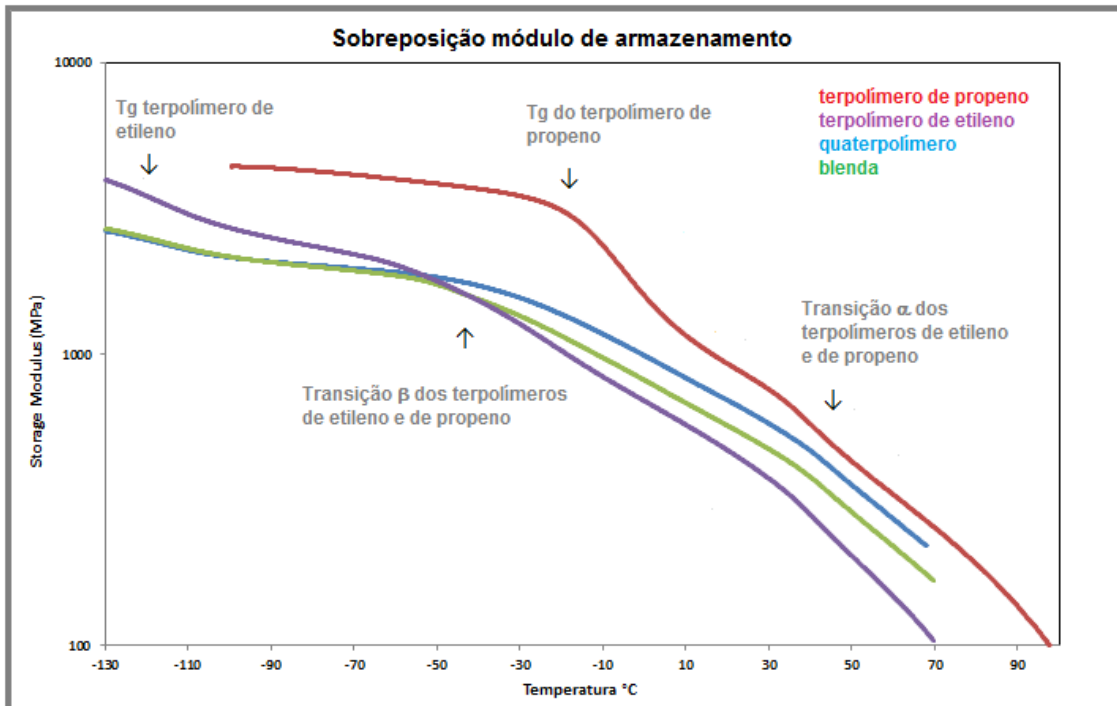


Figura 35: Sobreposição das curvas de módulo de armazenamento das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6

A tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) é a razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'). Este coeficiente indica a capacidade que um material tem de perder energia em função de rearranjos moleculares e fricção interna [15]. Na Figura 36 pode ser observada a sobreposição das curvas de tangente de perda das duas amostras juntamente com os terpolímeros C3/C2/C4 e C2/C4/C6. Por ser a razão de E'' por E' , o perfil das curvas de $\text{Tan } \delta$ obtidas para o quaterpolímero e para blenda, também apresentam as tendências já observadas nas Figuras 34 e 35. Na faixa de temperatura abaixo de -90°C, as duas amostras apresentam comportamento semelhante, o que era

esperado considerando que a transição observada nesta faixa de temperatura (T_g) é característica da matriz de terpolímero de etileno C2/C4/C6, que é igual para as duas amostras. Na faixa de temperatura onde ocorre a T_g do terpolímero de propeno C3/C2/C4 (-30 a 30 °C) e a transição β do terpolímero de etileno C2/C4/C6 (-70 a 0°C) pode ser observada a inversão do perfil da curva do quaterpolímero em relação à blenda em três momentos. Enquanto a curva da blenda apresenta um vale (-20 e 10°C) e um pico (-60 e -30°C), semelhante ao terpolímero de etileno C2/C4/C6, o quaterpolímero apresenta apenas um pico que abrange estas duas faixas de temperatura (-60 a 10°C). Na faixa de temperatura onde ocorre a transição α (> 30 °C) o quaterpolímero e a blenda apresentam comportamento semelhante, o que pode ser explicado pelo fato de o terpolímero de etileno C2/C4/C6 ser o componente que apresenta maior proporção na mistura e, conseqüentemente, ter mais influência nesta transição.

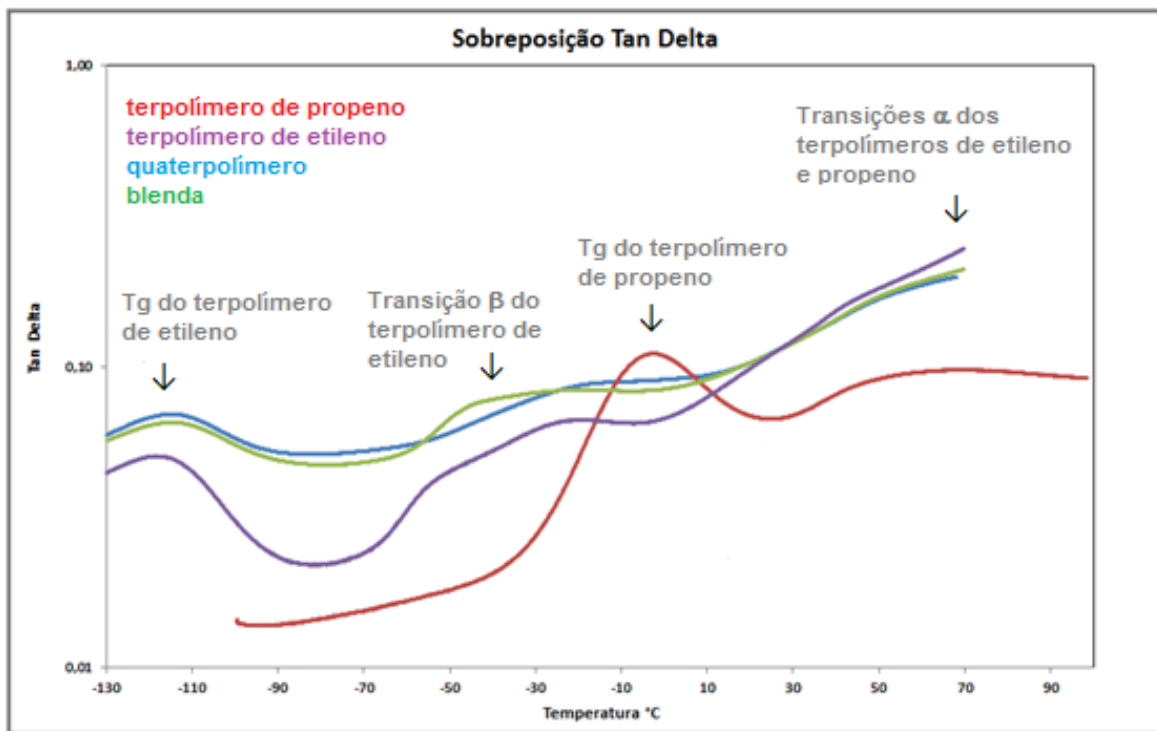


Figura 36: Sobreposição das curvas de Tan δ das amostras blenda, quaterpolímero, terpolímero de propeno C3/C2/C4 e terpolímero de etileno C2/C4/C6

Considerando os resultados obtidos por DMA, onde o comportamento quaterpolímero é sempre intermediário entre o terpolímero de etileno C2/C4/C6 e o terpolímero de propeno C3/C2/C4, enquanto que a blenda sempre apresenta um comportamento semelhante ao do terpolímero de etileno C2/C4/C6, pode-se concluir que a miscibilidade ou dispersão do terpolímero de propeno C3/C2/C4 na matriz de terpolímero de etileno C2/C4/C6 é melhor no quaterpolímero do que na blenda.

4.3 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NAS EMBALAGENS PARA PRODUTOS HIGIÊNICOS

Nas embalagens para produtos higiênicos os pré-requisitos mais importantes são rigidez e propriedades óticas. A rigidez é responsável pela estabilidade dimensional do filme e as propriedades óticas pela boa transparência e brilho da embalagem. Os produtos atualmente utilizados para esta aplicação possuem média densidade (PEMD e PEMDL), a qual confere a rigidez requerida, mas em contrapartida reduz sua resistência mecânica. Quanto às propriedades óticas, o PEMD, obtido por processo de alta pressão, apresenta ramificações longas o que lhe confere menor cristalinidade e, conseqüentemente, boas propriedades óticas, podendo então ser utilizado puro. Já o PEMDL apresenta poucas ramificações (provenientes do comonômero) e maior cristalinidade, sendo necessária a adição de um PEBD na formulação ($\pm 20\%$) para melhorar as propriedades óticas. Além disso, o PEBD também tem o papel de aumentar a estabilidade do balão durante a extrusão, pois apresenta maior viscosidade de fundido em função das suas ramificações longas. Pelas mesmas razões do PEMDL, a formulação com quaterpolímero também terá o PEBD na composição.

Apesar da resistência mecânica não ser relevante nas formulações atualmente utilizadas, ela começa a ter um papel mais importante na medida em que se deseja reduzir a espessura de uma embalagem. Considerando que a rigidez continua sendo um pré-requisito importante, o quaterpolímero “desenhado” para esta aplicação teve como objetivo manter a rigidez, mas ao

mesmo tempo melhorar a resistência mecânica. A fração PP presente na composição confere a rigidez necessária e a fração PE, por sua vez, confere a resistência mecânica. A combinação destas propriedades antagônicas gerou um produto com um balanço diferenciado de “*rigidez x resistência mecânica*”.

Todas as avaliações foram feitas comparando-se as duas formulações, já consagradas no mercado, *versus* a formulação utilizando quaterpolímero em condições de processo e escala industrial.

4.3.1 – Ensaio Mecânicos

Foram avaliadas diferentes propriedades mecânicas para que se pudesse visualizar o potencial do PEBDL quaterpolímero nesta aplicação. Junto aos resultados avaliados sempre estarão sendo mostrados os valores de módulo secante 1%, já que a ênfase desta avaliação é mostrar a manutenção de módulo, mesmo com densidade mais baixa, e a melhoria da resistência, resultado do balanço diferenciado entre “*rigidez x resistência mecânica*” obtido pelo quaterpolímero.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos nas diferentes avaliações, além das tabelas, também foram gerados gráficos tipo radar, onde os resultados estão normalizados para que possam ser visualizados numa mesma escala.

4.3.1.1 – Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

Para melhor entender as diferenças no comportamento em resistência ao rasgo entre as formulações com PEMD, PEMDL e quaterpolímero mostradas nesta avaliação, será feita uma breve revisão sobre os diferentes processos de produção, orientação e morfologia entre estes produtos.

O primeiro ponto a ser destacado é que o PEMD é obtido pelo processo de alta pressão, o qual gera ramificações longas, enquanto que o PEMDL é

obtido pelo processo em solução e o quaterpolímero pelo processo fase gás, os quais não geram ramificações longas, apenas as ramificações curtas provenientes do comonômero.

No processo de extrusão de filmes tubulares, são utilizadas razões de sopro (diâmetro do filme soprado / diâmetro da matriz) relativamente baixas (em torno de 2). Desta forma, o estiramento se dá principalmente na DM (direção de máquina), ocasionando uma maior orientação nesta direção. Quanto maior for o estiramento do filme (velocidade de puxamento para ajuste de espessura), maior será esta orientação ^[83]. As Figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, um esquema do processo de extrusão de filmes tubulares e a relação entre o estiramento e a orientação do filme.

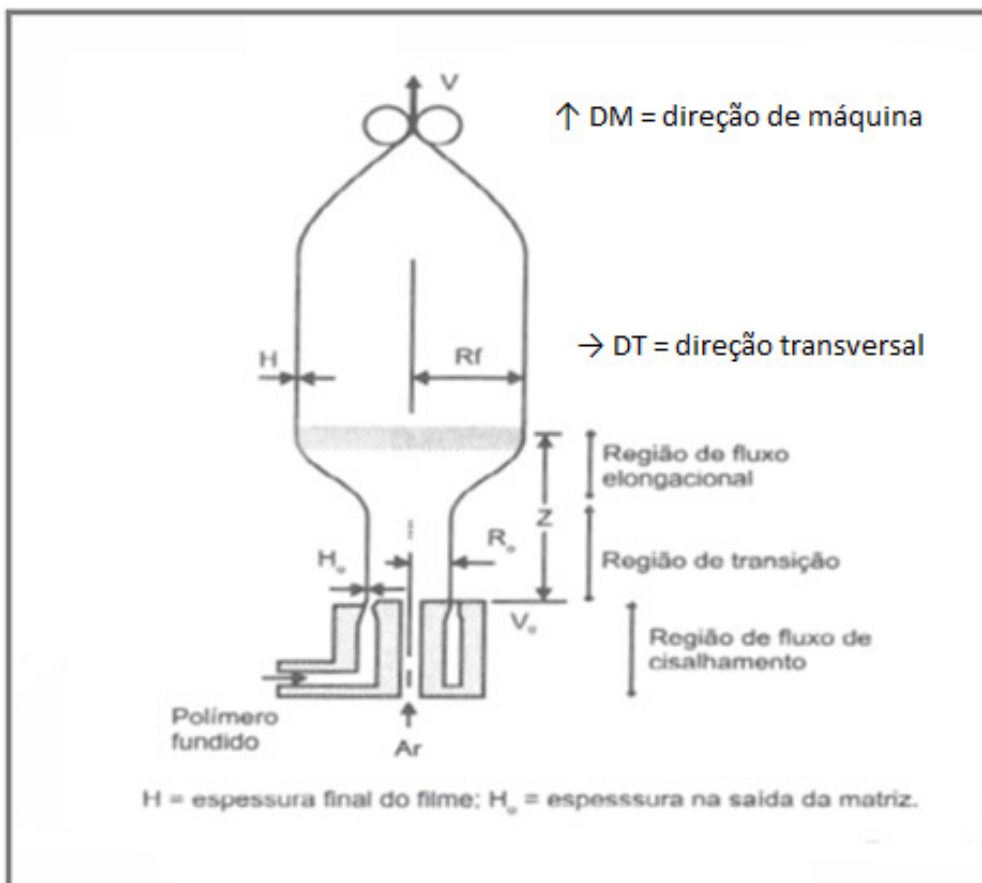


Figura 37: Esquema representativo da extrusão tubular ^[101]

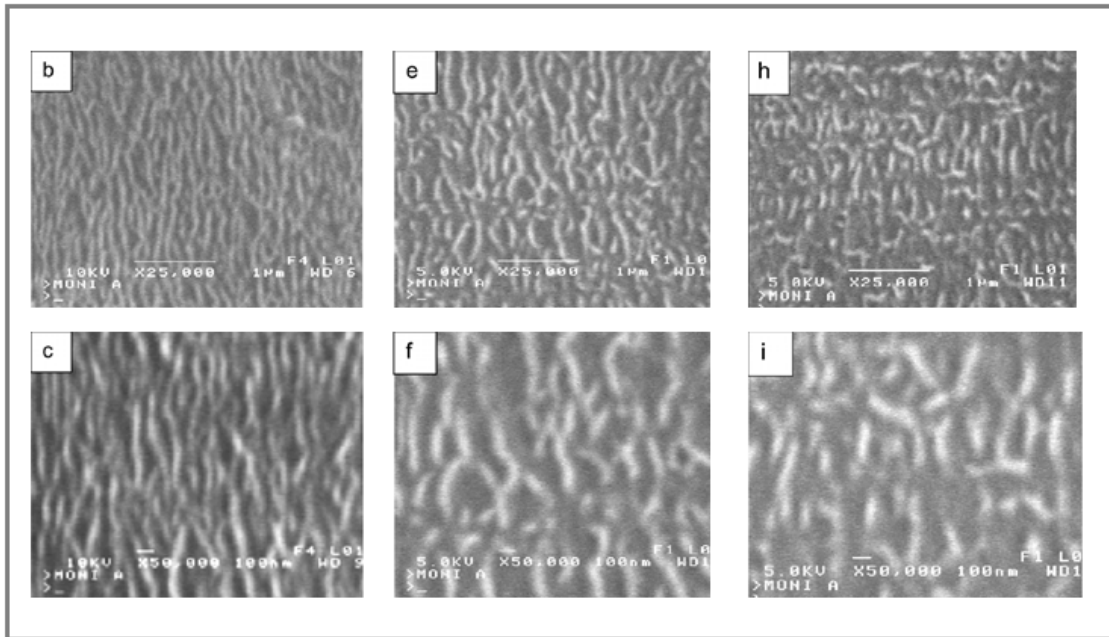


Figura 38: Orientação em função da variação da velocidade de puxamento (produtividade constante) sentido decrescente de velocidade B → H e C → I [83]

Como pode ser observado na Figura 38, quanto maior for a velocidade de puxamento do filme, maior será seu estiramento e, conseqüentemente, maior a sua orientação.

No PEMD, que é produzido em processo de alta pressão e forma ramificações longas, as lamelas adjacentes aos núcleos fibrilares (nucleação em linha no sentido da DM) ficam entrelaçadas e formam uma estrutura lamelar intertravada, fazendo com que este apresente resultados de resistência ao rasgo na DM bastante superiores aos demais PEs. O PEMDL e o PEBDL formam estruturas fibrilares menores que o PEMD, no entanto apresentam macroestruturas esferulíticas [20], onde as lamelas tendem a estar distribuídas aleatoriamente, mas preferencialmente na DT (direção transversal ao puxamento), o que explica a maior resistência ao rasgo nesta direção [82,83]. A Figura 39 mostra as estruturas e morfologias do PEBDL, PEBD e PEAD, bem como sua relação com a resistência ao rasgo e a Figura 40 mostra a morfologia em função da formação das macroestruturas esferulíticas no PEBDL e dos núcleos em linha no PEAD e PEBD respectivamente.

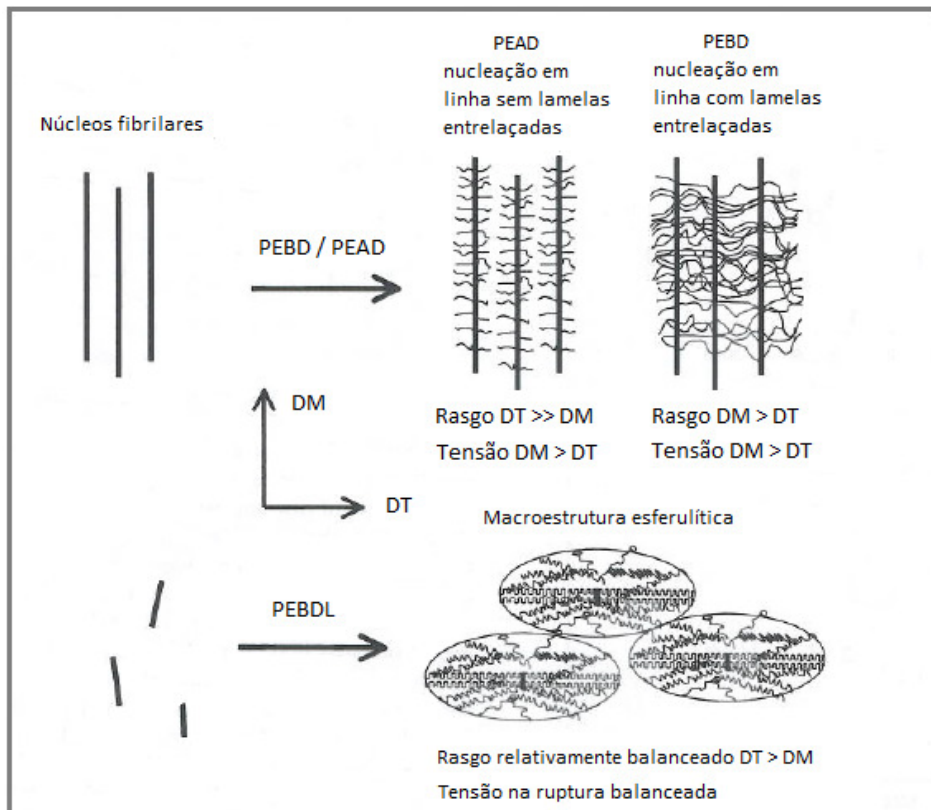


Figura 39: Representação esquemática da relação “*estrutura x morfologia x resistência ao rasgo*” do PEAD, PEBD e PEBDL [83]

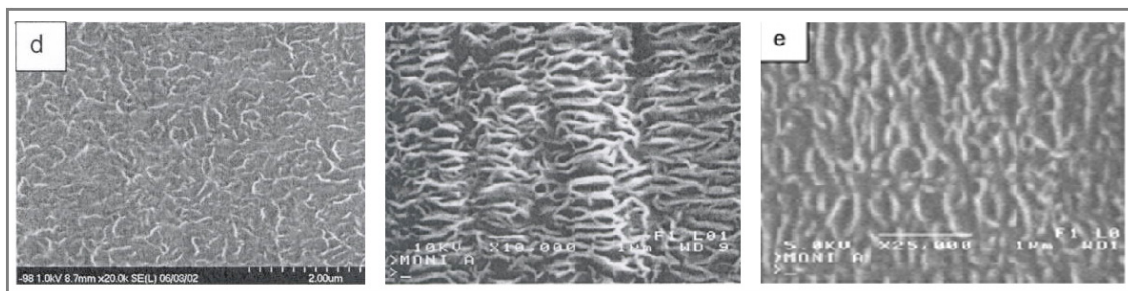


Figura 40: Morfologia da superfície de filmes de PEBDL, PEAD e PEBD em função da orientação [83]

Sendo assim a maior resistência na DM do PEMD já era esperada, mas a diferença de resistência entre a formulação quaterpolímero e a formulação PEMDL mercado era uma incógnita. A maior densidade do PEMDL ($0,933\text{ g/cm}^3$) faz com que seu comportamento na DM se aproxime mais do PEAD enquanto que o PEBDL quaterpolímero, por apresentar densidade mais baixa

(0,922 g/cm³) irá apresentar maior formação de região amorfa e pontes interlamelares, as quais irão favorecer a formação das estruturas esferulíticas. Ao mesmo tempo, o PP presente na sua composição, apresenta baixa resistência ao rasgo em função da sua maior rigidez. A Tabela 17 e a Figura 41 mostram os resultados obtidos na avaliação de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

Tabela 17: Resultados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos higiênicos

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado	PEMD mercado
IF 190°C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	2,1	1,8	2,2
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,922	0,933	0,931
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	288 ±16	294 ±10	227 ±8
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	338 ±23	317 ±29	270 ±6
R. Elmendorf DM	kgF/cm	D-1922	11 ±1	5 ±0	85 ±5
R. Elmendorf DT	kgF/cm	D-1922	247 ±15	159 ±8	75 ±3

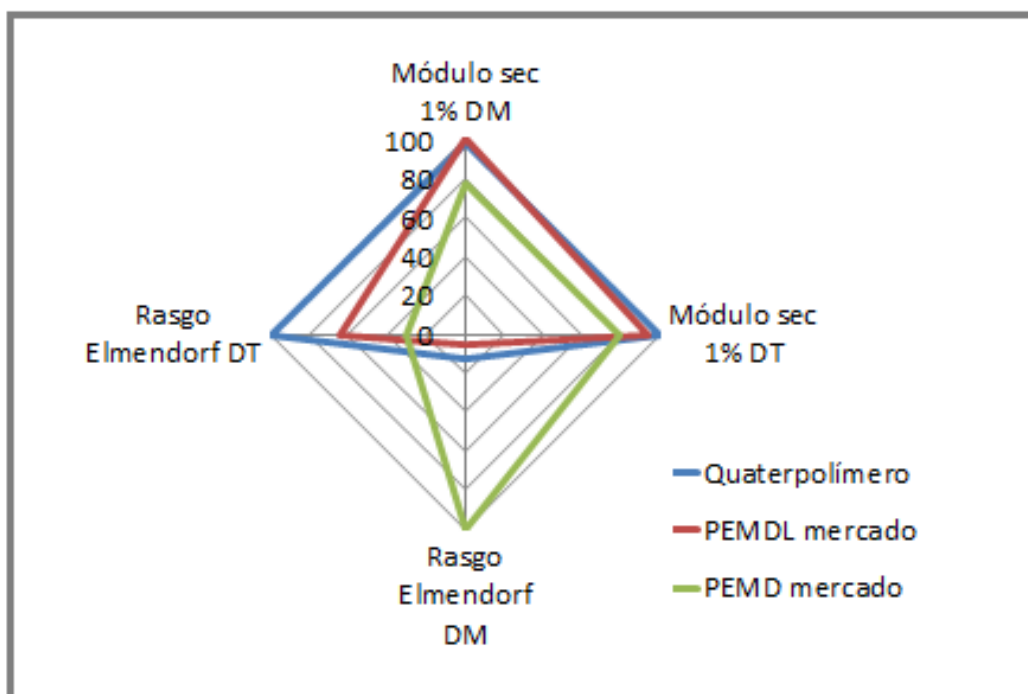


Figura 41: Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos higiênicos

4.3.1.2 – Resistência à tração

Na Tabela 18 e Figura 42 podem ser vistos os resultados comparativos entre as formulações de mercado *versus* a formulação com quaterpolímero.

Tabela 18: Resultados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos higiênicos

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado	PEMD mercado
IF 190°C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	2,1	1,8	2,2
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,922	0,933	0,931
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	288 ±16	294 ±10	227 ±8
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	338 ±23	317 ±29	270 ±6
Tensão ruptura DM	MPa	D-882	37 ±2	35 ±4	34 ±2
Tensão ruptura DT	MPa	D-882	29 ±1	27 ±1	23 ±1
Along. ruptura DM	%	D-882	990 ±30	1050 ±140	400 ±10
Along. ruptura DT	%	D-882	1240 ±50	1300 ±90	900 ±30

DM = direção de máquina / DT = direção transversal

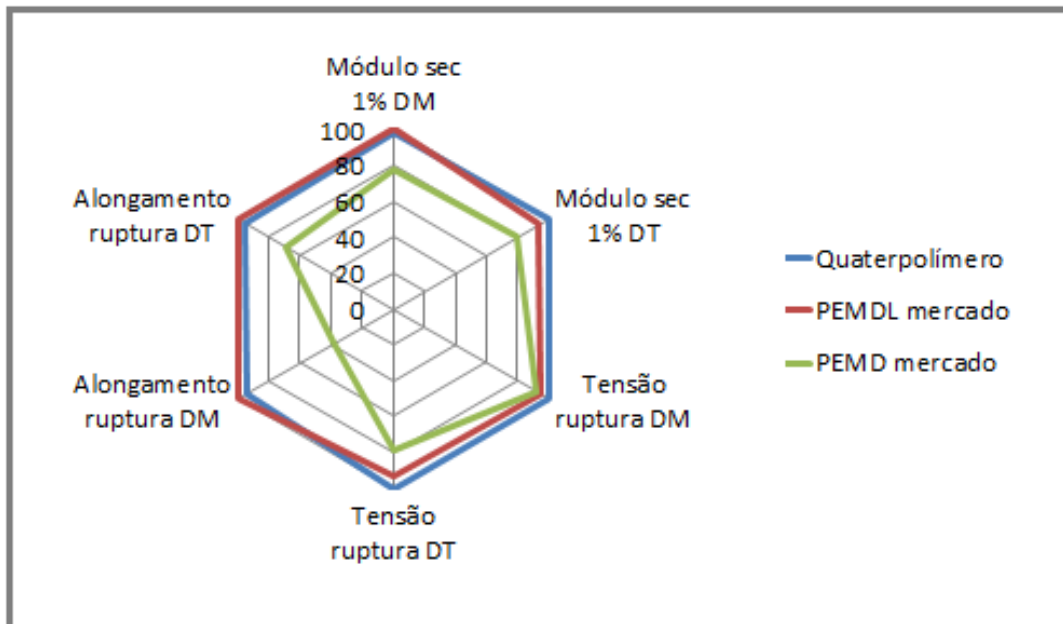


Figura 42: Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos higiênicos

Com exceção do alongamento da formulação PEMD mercado, os demais resultados obtidos foram semelhantes. O menor alongamento do PEMD é resultado do maior entrelaçamento de suas ramificações.

Comparando as densidades do PEMDL e do PEBDL quaterpolímero poderia ser esperado que este apresentasse um maior alongamento, o que não é observado em razão da fração PP presente no quaterpolímero, a qual apresenta um baixo alongamento em função da sua maior rigidez. No entanto este resultado não é negativo, pois nesta aplicação é importante que o filme tenha baixo alongamento durante a tração. A Tabela 19 e Figura 43 mostram as diferenças de alongamento do terpolímero de propeno C3/C2/C4.

Tabela 19: Comparativo entre alongamento das formulações x terpolímero de propeno C3/C2/C4

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado	terpolímero C3/C2/C4
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	288 ±16	294 ±10	360 ±29
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	338 ±23	317 ±29	410 ±15
Along ruptura DM	%	D-882	990 ±30	1050 ±140	560 ±26
Along ruptura DT	%	D-882	1240 ±50	1300 ±90	660 ±79

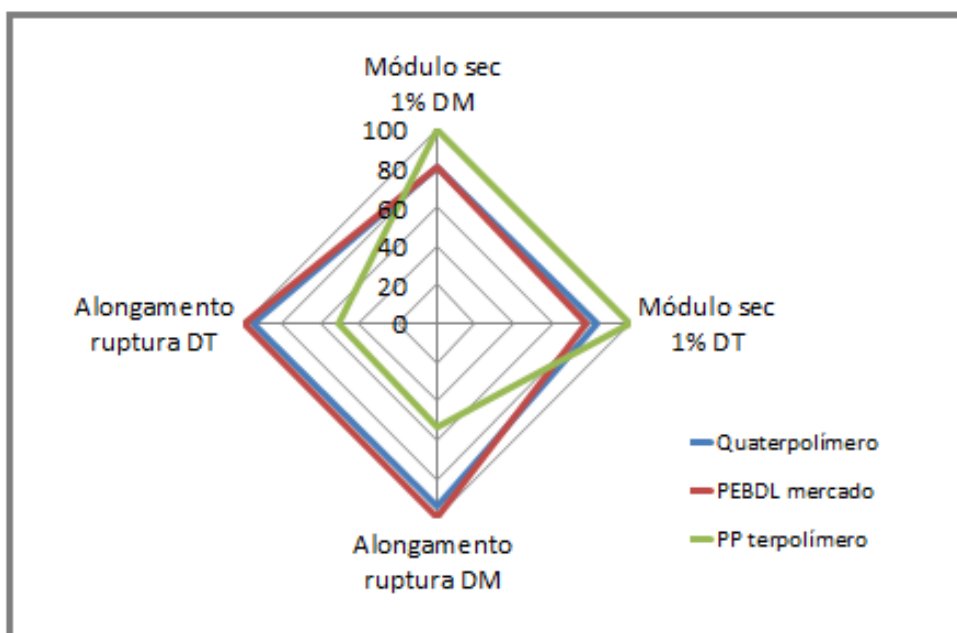


Figura 43: Comparativo entre alongamento das formulações *versus* terpolímero de propeno C3/C2/C4

4.3.1.3 – Resistência à perfuração

Na Tabela 20 e Figura 44 podem ser vistos os resultados comparativos entre as formulações de mercado *versus* a formulação com quaterpolímero.

Tabela 20: Resultados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos higiênicos

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado	PEMD mercado
IF 190°C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	2,1	1,8	2,2
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,922	0,933	0,931
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	288 ±16	294 ±10	227 ±8
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	338 ±23	317 ±29	270 ±6
Perf. along. ruptura	mm	D-5748	70 ±4	28 ±1	46 ±2
Perf. força ruptura	kgF	D-5748	3,4 ±0,3	2,4 ±0,1	2,6 ±0,1

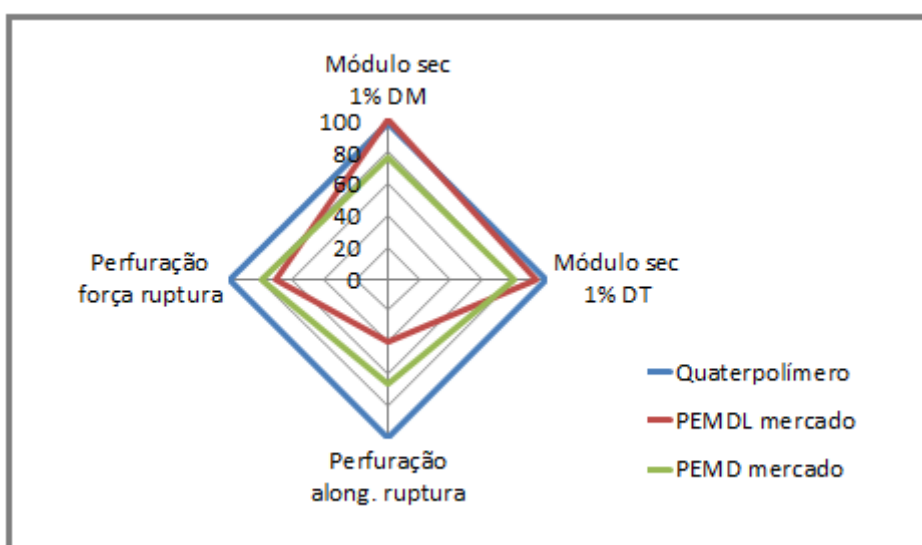


Figura 44: Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos higiênicos

De acordo com os resultados mostrados no gráfico acima, quando comparada com as formulações de mercado, a formulação com quaterpolímero proporciona um aumento significativo na resistência à perfuração sem perda de rigidez. Este aumento na resistência à perfuração está relacionado com a

menor cristalinidade da fração PE, a qual lhe confere melhor resistência mecânica ^[34,36].

4.3.2 – Análises de Solda

De modo geral, a solda em uma embalagem tem como principal objetivo manter a integridade do produto embalado ^[59]. Sendo assim não deve apresentar pontos de falha que possam permitir a entrada de ar, umidade ou microrganismos e insetos que venham a causar ou acelerar o processo de deterioração do produto embalado. Uma maior resistência de solda e uma baixa temperatura de selagem são fundamentais para que se obtenha uma solda íntegra e para que se possa trabalhar com um ciclo mais rápido de empacotamento.

No entanto, quando se fala em embalagens para produtos higiênicos, a solda não é um pré-requisito crítico, pois o processo de envase não exerce nenhum esforço sobre a mesma e, após o produto estar embalado, não é necessário que se tenha uma selagem hermética em função da natureza do produto. Além disso, também não é um processo que trabalha com altas velocidades de empacotamento. Por outro lado, não seria interessante que o quaterpolímero apresentasse propriedades de solda inferiores aos produtos utilizados atualmente no mercado, desta forma foi necessário avaliar se sua menor densidade seria suficiente para compensar o efeito da maior temperatura de fusão do PP ^[64] presente na sua composição.

A Figura 45 apresenta as curvas de selagem das três formulações. Estas curvas dão uma ideia do comportamento da solda de acordo com a temperatura. A temperatura inicial de selagem (SIT) é a temperatura em que a solda atinge uma força de selagem $\geq 0,5$ N após resfriamento. Esta avaliação é feita medindo a força da solda a cada 1°C de incremento na temperatura. Na determinação da resistência da solda fria, a avaliação é feita a cada 5°C e a força da solda também é medida após o seu resfriamento. Na avaliação da resistência da solda fria não existe um valor mínimo a ser atingido, ela serve apenas para medir a força da solda dentro de um intervalo de temperatura.

Como o comportamento da solda dos produtos atualmente utilizados já era conhecido e atende as exigências do mercado, foi feita uma comparação entre as três formulações apenas para verificar qual seria o desempenho da formulação com quaterpolímero.

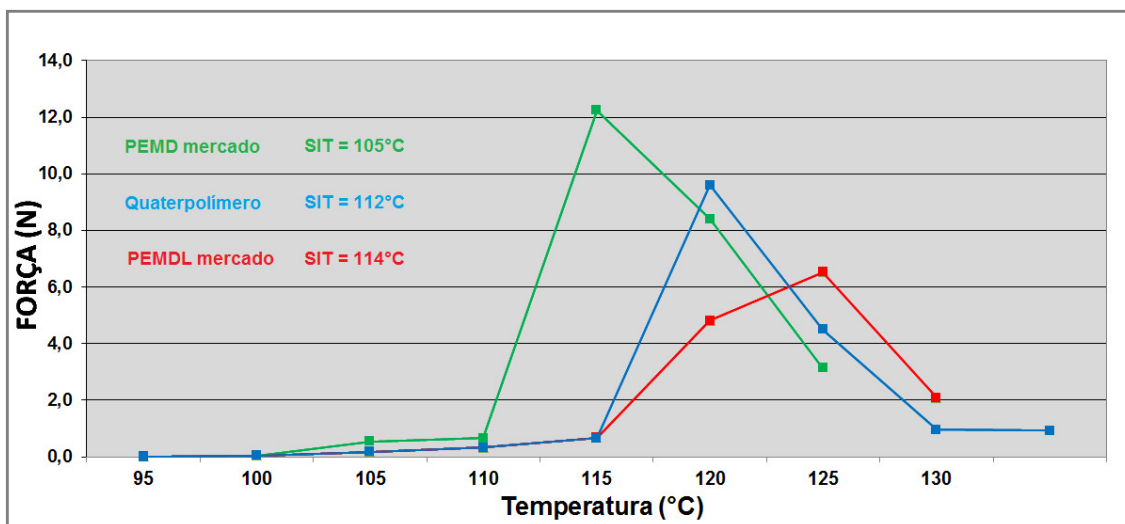


Figura 45: Curvas de desempenho de solda fria das formulações para embalagens de produtos higiênicos

Como pode ser evidenciado na Figura 45, a presença do PP no quaterpolímero não trouxe prejuízos para sua temperatura inicial de selagem (SIT) nem na sua resistência da solda fria. Pode-se observar que o quaterpolímero apresentou um intervalo de temperatura de selagem ou “janela de selagem” intermediária aos dois produtos atualmente utilizados no mercado.

4.3.3 – Análises de Propriedades Óticas

As propriedades óticas são pré-requisitos importantes nesta aplicação, pois é importante que o produto envasado possa ser facilmente visualizado pelo consumidor e que a embalagem tenha um bom acabamento superficial.

Considerando que as formulações de mercado atendem este pré-requisito, foi feita a comparação destas formulações com a formulação

utilizando quaterpolímero. A Tabela 21 e a Figura 46 mostram os resultados obtidos.

Tabela 21: Resultados de propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos higiênicos

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado	PEMD mercado
IF 190°C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	2,1	1,8	2,2
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,922	0,933	0,931
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	288 ±16	294 ±10	227 ±8
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	338 ±23	317 ±29	270 ±6
Brilho 60°	%	D-2457	124 ±1	128 ±2	130 ±1
Opacidade	%	D-1003	7,2 ±0,3	7,4 ±0,4	5 ±0,3
Claridade	%	D-1003	99 ±1	97 ±1	99 ±1

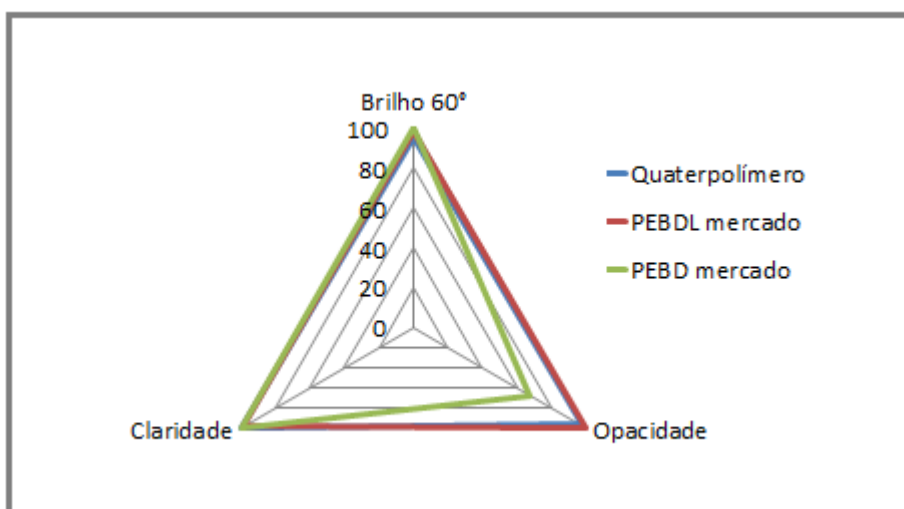


Figura 46: Resultados normalizados da avaliação das propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos higiênicos

Como podem ser observadas, as propriedades óticas da formulação com quaterpolímero ficaram semelhantes as da formulação PEMDL mercado e levemente inferiores em opacidade, quando comparadas à formulação com PEED mercado. É sabido que o efeito da dispersão de fase do PP na matriz de PE interfere nas propriedades óticas, pois PE e PP apresentam índices de refração diferentes [64]. No entanto, a menor densidade da matriz PE do quaterpolímero atenuou este efeito fazendo com as propriedades óticas da sua

formulação não tivessem prejuízos frente às demais formulações. Isto pode ser explicado pelo fato das propriedades óticas no PEBDL estarem diretamente relacionadas com sua cristalinidade [28]. As melhores propriedades óticas da formulação com PEMD mercado já eram conhecidas e esperadas, pois como já foi mencionado, este produto é produzido em processos de alta pressão, os quais geram ramificações longas que reduzem sua cristalinidade.

Quando é feita uma comparação das propriedades que são pré-requisitos para embalagens de produtos higiênicos (rigidez e propriedades óticas) juntamente com a avaliação das demais propriedades, percebe-se que a formulação quaterpolímero atingiu o objetivo proposto, pois alcançou a rigidez necessária para atender a aplicação e melhorou as propriedades que aumentam a resistência mecânica, mantendo as propriedades óticas e de solda num mesmo patamar. Pode-se concluir que o quaterpolímero consegue obter um efeito sinérgico entre a rigidez do PP e a resistência mecânica do PE, podendo ser uma alternativa para redução de espessura nestas embalagens e contribuir de modo prático e direto nas questões relacionadas a sustentabilidade. A Figura 47 mostra a média dos resultados obtidos nesta avaliação.

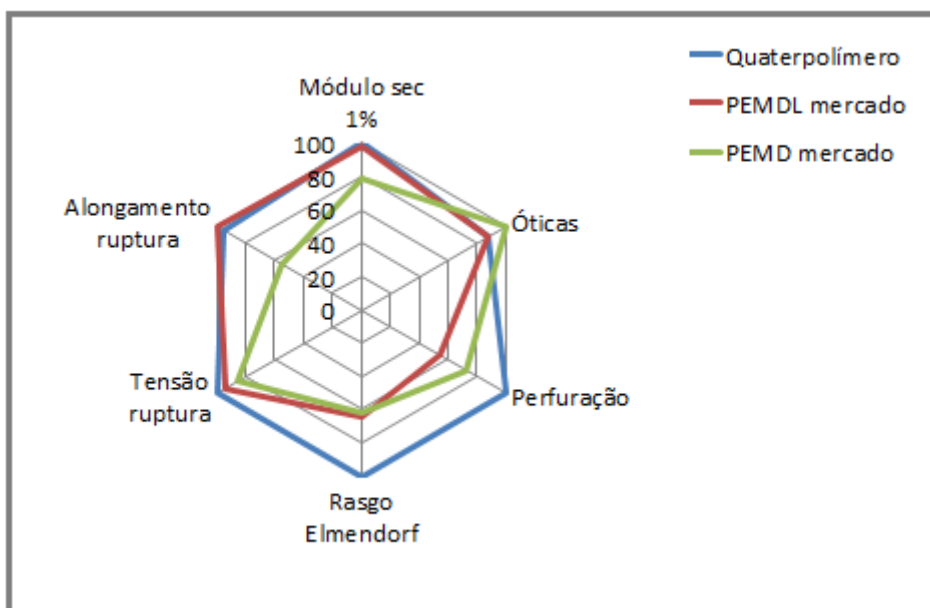


Figura 47: Resultados médios normalizados da avaliação para embalagens de produtos higiênicos

Soma-se a isto o fato do quaterpolímero ser um produto economicamente viável, pois como é obtido diretamente nos reatores de polimerização, não depende de uma etapa adicional de blendagem ou compostagem para misturar os dois componentes, a qual tem um custo adicional elevado. Outro ponto a ser considerado é a melhor miscibilidade do quaterpolímero em relação à blenda obtida fisicamente, o que pode ser observado tanto na avaliação por microscopia de força atômica (AFM) como na análise térmica dinâmico-mecânica (DMA). Uma melhor dispersão geralmente se reflete na obtenção de melhores propriedades finais de um material.

4.4 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NAS EMBALAGENS PARA PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

A avaliação da utilização do quaterpolímero nas embalagens alimentícias foi realizada levando em consideração os principais pré-requisitos nesta aplicação, onde as características demandadas pelo mercado são as propriedades óticas, mecânicas e de selagem. Apesar da rigidez não ser um dos principais pré-requisitos, ela torna-se importante na medida em que a redução de espessura nas embalagens começa a demandar produtos e/ou formulações que consigam manter o “*formato*” da embalagem. Manter o formato significa dizer que a embalagem terá uma rigidez suficiente para ser trabalhada durante os processos de confecção, envase e manuseio nos pontos de venda. Um artifício às vezes utilizado para aumento de rigidez é a adição de PEAD na formulação, no entanto isto acaba trazendo prejuízo na resistência mecânica, nas propriedades óticas e na solda.

As avaliações realizadas neste trabalho estão focadas no segmento frigorífico (embalagem de frango congelado) e em embalagens para pão de forma. Esta restrição foi feita pelo fato do quaterpolímero apresentar uma temperatura inicial de selagem mais alta do que os demais PEBDLs de densidade semelhante. A temperatura inicial de selagem (SIT) bem como a força da solda quando ainda quente (não consolidada) são extremamente importantes para o processo de empacotamento automático em alta

velocidade. A Figura 48 mostra um esquema de envase, corte e solda, onde pode ser percebida a importância de se ter uma temperatura de solda mais baixa e com força suficiente para suportar o impacto do produto que está sendo envasado quando a solda ainda está quente. É comum este processo apresentar uma velocidade de 80 “*batidas*” ou pacotes por minuto.

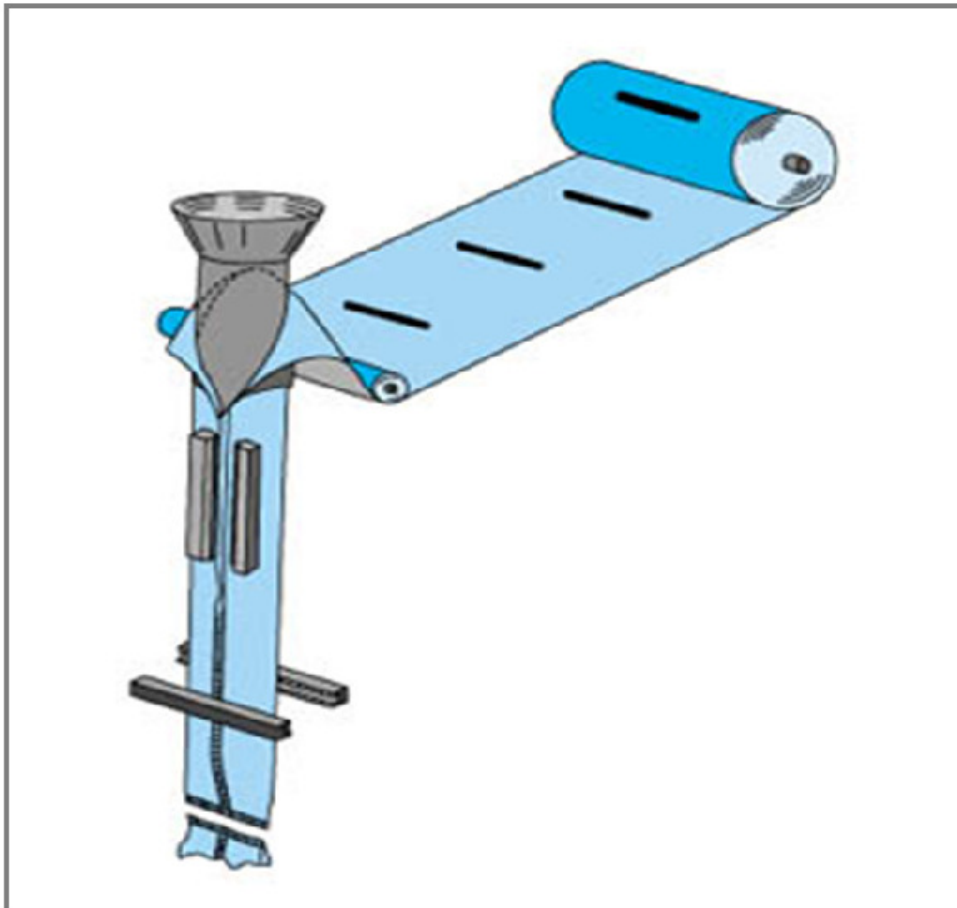


Figura 48: Representação esquemática do processo de empacotamento automático ^[18]

As avaliações foram realizadas comparativamente com formulações utilizadas no mercado, onde a diferença entre elas foi apenas a alteração do PEBDL na formulação. O teor de PEBD e todos os parâmetros de extrusão foram mantidos constantes.

4.4.1 – Ensaios Mecânicos

Foram avaliadas diferentes propriedades mecânicas para que se pudesse visualizar o potencial do PEBDL quaterpolímero nesta aplicação. Junto a estes resultados sempre estarão sendo mostrados os valores de módulo secante 1%, já que o objetivo é observar o ganho de rigidez sem perda significativa de resistência, resultado do balanço diferenciado entre “*rigidez x resistência mecânica*” obtido pelo quaterpolímero.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos, além das tabelas também foram gerados gráficos tipo radar, onde os resultados estão normalizados para que possam ser visualizados numa mesma escala.

4.4.1.1 – Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

Apesar dos cristais lamelares terem a tendência de se distribuírem aleatoriamente e crescerem de forma radial, sua morfologia acaba sendo alterada em função do estiramento e eles tendem a se orientar preferencialmente da DT. Daí o fato de serem observados maiores resultados de resistência ao rasgo na DT do que na DM ^[82,83]

Considerando que o aumento do tamanho do comonômero que está sendo incorporado na cadeia principal melhora a resistência mecânica ^[33-38], os resultados mais altos em resistência ao rasgo das formulações PEBDL C8 e C6 frente à formulação quaterpolímero já eram esperados. O quaterpolímero, além de ter um percentual de terpolímero de propeno C3/C2/C4 na sua composição, apresenta C4 e C6 incorporados na fração PE, sendo assim a expectativa nesta avaliação estava relacionada ao comportamento do quaterpolímero frente ao PEBDL C4 e qual seria o decréscimo observado na resistência ao rasgo em função da fração PP presente na sua composição.

Tanto na DM como na DT, o quaterpolímero apresentou resultados superiores ao PEBDL C4, sendo que na DT seu resultado ficou mais próximo do PEBDL C6. A Tabela 22 e a Figura 49 mostram os resultados obtidos.

Tabela 22: Resultados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos alimentícios

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEBDL C4	PEBDL C6	PEBDL C8
IF 190 °C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	0,80	0,70	0,75	0,75
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,919	0,921	0,922	0,920
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	225 ±8	157 ±12	189 ±8	159 ±7
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	270 ±13	192 ±12	223 ±14	185 ±10
R. Elmendorf DM	kgf/cm	D-1922	44 ±3	34 ±3	73 ±7	102 ±4
R. Elmendorf DT	kgf/cm	D-1922	229 ±11	161 ±5	263 ±12	274 ±9

Obs: DM = direção de máquina / DT = direção transversal

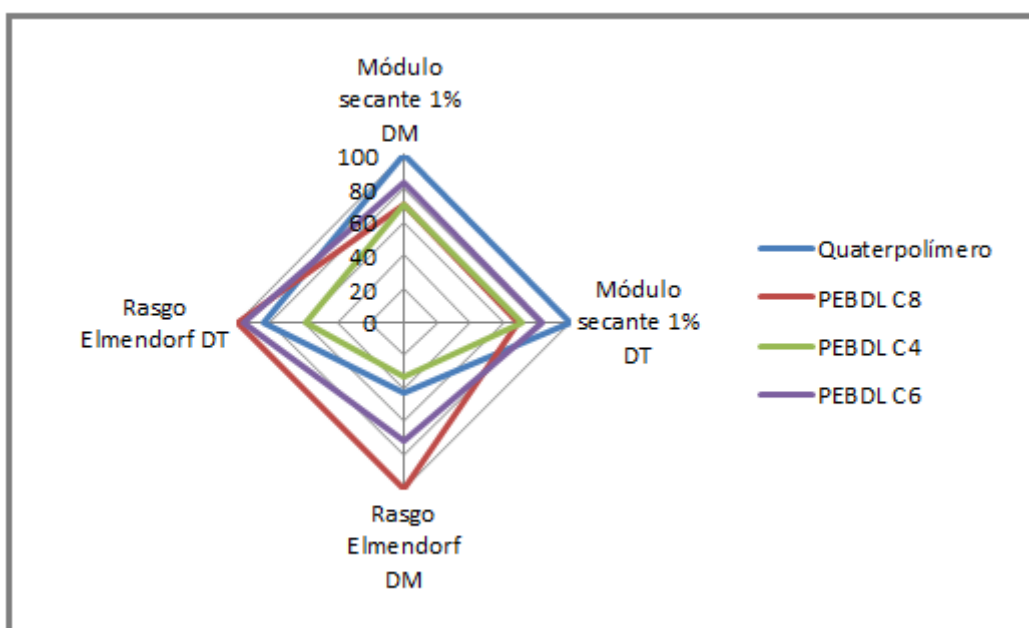


Figura 49: Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para embalagens de produtos alimentícios

Fica evidenciado nesta avaliação que a resposta desta propriedade está fortemente relacionada ao tipo (tamanho) de comonômero utilizado no PEBDL, mas o fato relevante é o ganho significativo de rigidez obtido com o quaterpolímero frente aos demais PEBDLs avaliados.

Um ponto importante a ser considerado nesta avaliação é o fato da densidade do quaterpolímero estar sendo impactada pela presença do PP, que por apresentar densidade mais baixa (0,902 g/cm³) acaba reduzindo a densidade média. A densidade real da fração PEBDL presente no quaterpolímero seria de aproximadamente 0,921 g/cm³. Em resumo, a

densidade mais baixa do quaterpolímero não se dá pela presença de um comonômero que melhoraria sua resistência ao rasgo, mas sim pela presença do PP, o qual traz um decréscimo nesta propriedade.

Considerando que a maior rigidez do quaterpolímero se dá principalmente pela presença do PP, pode-se presumir que ainda existe espaço para melhorar sua resistência ao rasgo via redução de densidade por adição de comonômero, sem perda significativa no módulo.

4.4.1.2 – Resistência à tração

Como pode ser observado na Tabela 23 e na Figura 50, não foram observadas diferenças significativas nos valores obtidos no ensaio de tração. A mesma observação relacionada à melhoria de resistência mecânica via redução de densidade com manutenção de rigidez também é válida para esta avaliação.

Tabela 23: Resultados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos alimentícios

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEBDL C4	PEBDL C6	PEBDL C8
IF 190 °C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	0,80	0,70	0,75	0,75
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,919	0,921	0,922	0,920
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	225 ±8	157 ±12	189 ±8	159 ±7
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	270 ±13	192 ±12	223 ±14	185 ±10
Tensão ruptura DM	MPa	D-882	37 ±2	38 ±3	41 ±2	40 ±2
Tensão ruptura DT	MPa	D-882	34 ±2	32 ±3	30 ±1	38 ±4
Along. ruptura DM	%	D-882	1020 ±34	1100 ±64	1090 ±35	1080 ±34
Along. ruptura DT	%	D-882	1200 ±43	1230 ±91	1130 ±37	1300 ±52

Obs: DM = direção de máquina / DT = direção transversal

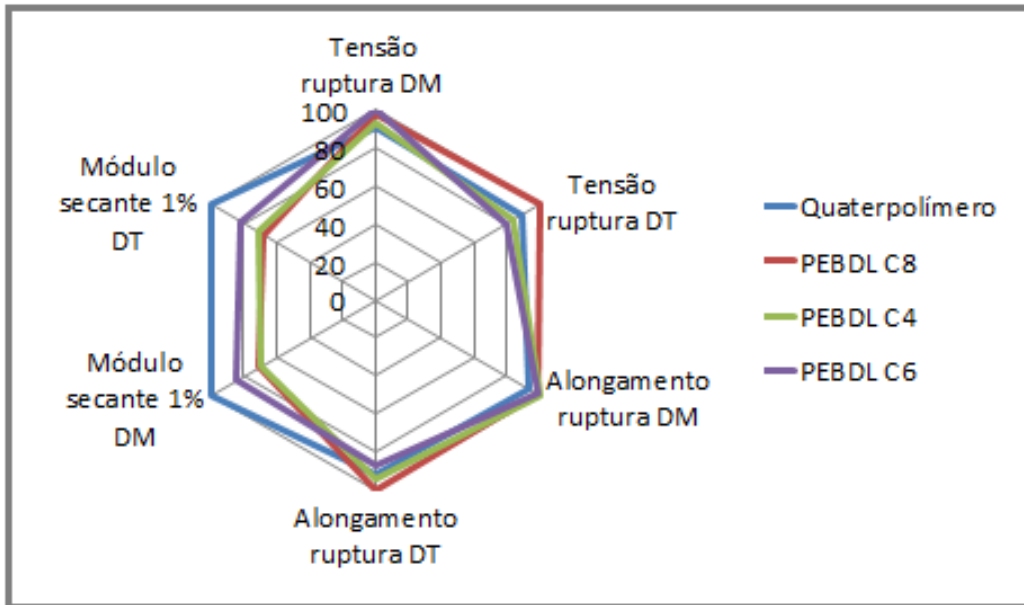


Figura 50: Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para embalagens de produtos alimentícios

4.4.1.3 – Resistência à perfuração

Exceto o resultado de perfuração no alongamento obtido no PEBDL C8, não foram observadas diferenças significativas nos demais resultados. A Tabela 24 e a Figura 51 mostram os resultados obtidos.

Tabela 24: Resultados de resistência a perfuração das formulações para embalagens de produtos alimentícios

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEBDL C4	PEBDL C6	PEBDL C8
IF 190°C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	0,80	0,70	0,75	0,75
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,919	0,921	0,922	0,920
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	225 ±8	157 ±12	189 ±8	159 ±7
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	270 ±13	192 ±12	223 ±14	185 ±10
Perf. along. ruptura	mm	D-5748	49 ±2	51 ±3	52 ±3	59 ±2
Perf. força ruptura	kgf	D-5748	2,6 ±0,1	2,6 ±0,3	2,7 ±0,2	2,7 ±0,3

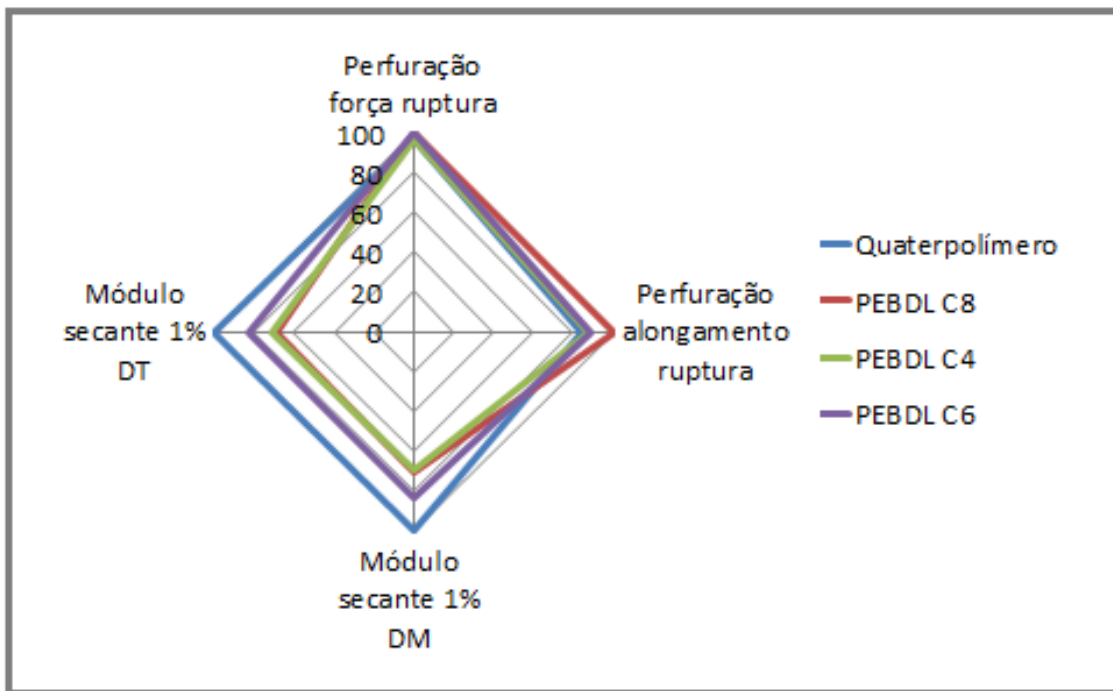


Figura 51: Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para embalagens de produtos alimentícios

4.4.2 – Análises de Solda

No processo de envase do pão de forma e de frango congelado, há uma grande exigência sobre a solda quando esta já se encontra consolidada (fria). Sendo assim, o alvo desta avaliação foi apenas a resistência da solda fria (ultimate strength). O quaterpolímero apresentou maior resistência da solda fria e uma possível causa para este comportamento pode estar relacionada com a sua maior temperatura de solda, que pode ser observado na Tabela 25. O processo de solda se dá pelo contato entre duas superfícies de filme que são aquecidas e pressionadas para que ocorra o processo de difusão e interpenetração das cadeias poliméricas [60]. A temperatura de solda mais alta do quaterpolímero (120 °C) pode fazer com que haja uma redução da viscosidade do fundido e, conseqüentemente, uma maior difusão e interpenetração das cadeias que, após resfriamento, acabam conferindo uma maior resistência da solda fria. A Tabela 25 e a Figura 52 mostram os resultados obtidos nesta avaliação.

Tabela 25: Resultados de avaliação da solda fria das formulações para embalagens de produtos alimentícios

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEBDL C4	PEBDL C6	PEBDL C8
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,919	0,921	0,922	0,920
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	225 ±8	157 ±12	189 ±8	159 ±7
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	270 ±13	192 ±12	223 ±14	185 ±10
Ultimate força max.	N	F-2029	12,9 ±0,4	11,8 ±0,3	11,5 ±0,4	9,5 ±0,5
Ultimate temp. solda	°C	F-2029	120	115	115	115

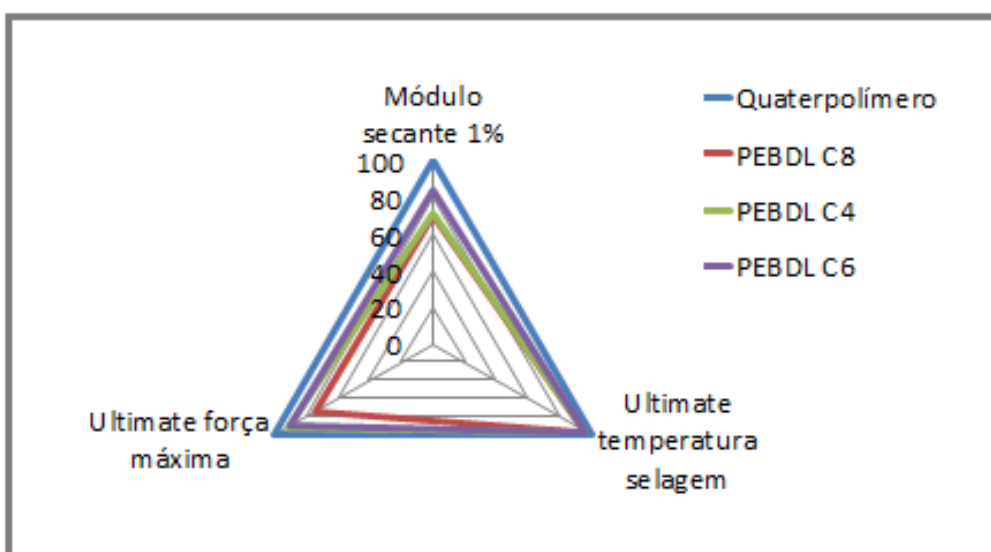


Figura 52: Resultados normalizados de avaliação da solda fria das formulações para embalagens de produtos alimentícios

4.4.3 – Análises de Propriedades Óticas

Como pode ser observado na Tabela 26 e na Figura 53, não são observadas diferenças significativas nas formulações avaliadas. Esta equalização dos resultados pode ser uma consequência da presença de 20% de PEBD em todas as formulações. Pelo fato do PEBDL puro não apresentar boas propriedades óticas, o PEBD, que tem excelentes propriedades óticas em função da sua baixa cristalinidade, sempre é dosado em formulações para confecção de filmes para embalagens alimentícias que requerem esta propriedade.

O fato da formulação com quaterpolímero apresentar rigidez, em média, 30% superior às demais formulações e manter as propriedades óticas no mesmo patamar é um ganho significativo, pois em alguns casos, para aumentar a rigidez de uma formulação, utiliza-se o artifício de adicionar $\pm 10\%$ de PEAD, o qual sempre irá impactar negativamente nas propriedades óticas.

Tabela 26: Resultados da avaliação de propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos alimentícios

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEBDL C4	PEBDL C6	PEBDL C8
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,919	0,921	0,922	0,920
Módulo sec 1% DM	MPa	D-882	225 \pm 8	157 \pm 12	189 \pm 8	159 \pm 7
Módulo sec 1% DT	MPa	D-882	270 \pm 13	192 \pm 12	223 \pm 14	185 \pm 10
Brilho 60°	%	D-2457	116 \pm 3	120 \pm 3	115 \pm 3	122 \pm 2
Opacidade	%	D-1003	9,2 \pm 0,5	8,5 \pm 0,8	9,5 \pm 0,3	8,8 \pm 0,5
Claridade	%	D-1003	97 \pm 1	96 \pm 1	96 \pm 1	97 \pm 1

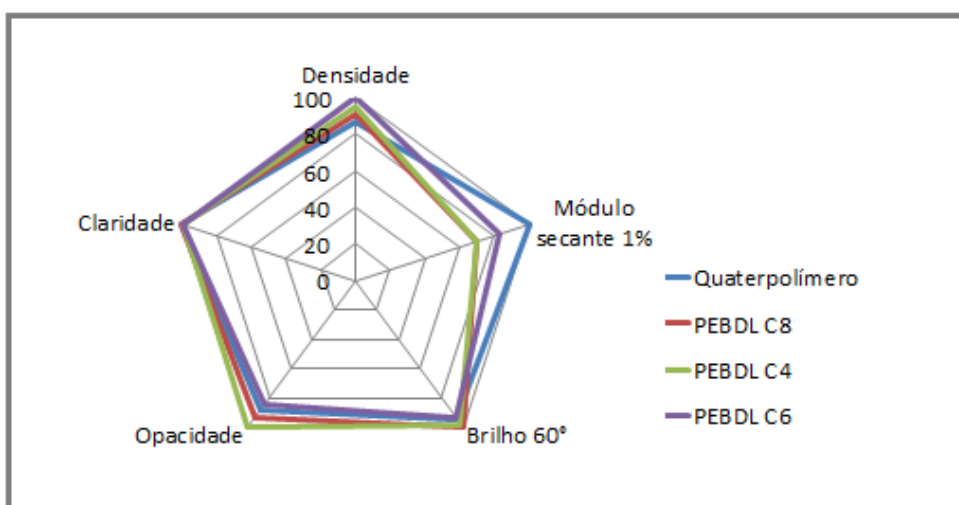


Figura 53: Resultados normalizados de avaliação das propriedades óticas das formulações para embalagens de produtos alimentícios

4.5 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NOS FILMES GOFRADOS PARA FRALDAS E ABSORVENTES

Os filmes para esta aplicação geralmente são obtidos através de uma mistura ternária com proporções que podem variar de acordo com a especificação do usuário final. Neste estudo foi feita a comparação de uma formulação com quaterpolímero e uma formulação contendo 60% de PEMDL, 30% de PEBD e 10% de PEAD, que pode ser considerada uma formulação padrão de mercado.

A avaliação da utilização do quaterpolímero em filmes gofrados foi realizada levando em consideração os principais pré-requisitos nesta aplicação, onde as principais características demandadas pelo mercado são:

- Processabilidade: Pode ser definida como a estabilidade durante o processo de extrusão, a qual está relacionada a uma boa homogeneização dos componentes da formulação. Uma má homogeneização poderá acarretar oscilações de fluxo, gerando instabilidade e variações na espessura do filme, as quais ocasionam o rompimento nas linhas de produção. A redução da espessura, que no caso dos filmes gofrados é controlada pela gramatura (g/m^2), está fortemente relacionada com a estabilidade de processo conferida pela formulação utilizada.
- Baixa formação de “neck-in”: O “neck-in” pode ser definido como a redução da largura do filme depois que ele sai da matriz e sofre estiramento. A baixa formação de “neck-in” é uma função do PEBD, sendo prejudicada pelos demais componentes da formulação. A Figura 54 ilustra o processo de formação do “neck-in”.
- Toque “soft touch”: É a maior semelhança possível com a textura do algodão. A “gofragem”, o PEBD e carga mineral, em conjunto, são os responsáveis por esta modificação de textura. Esta propriedade é prejudicada pelos demais componentes da formulação.
- Rigidez: É responsável pela “estrutura” da fralda ou absorvente. É a função do PEMDL e do PEAD, enquanto que o PEBD faz o efeito contrário.

- Resistência à perfuração: É importante para evitar “micro furos” no contato das fibras do gel absorvente com o filme, o que acarretaria em vazamentos na fralda ou absorvente. É uma função do PEMDL e do PEBD e prejudicado pela presença do PEAD, que possui alta rigidez e baixa resistência à perfuração.
- Resistência à tração: É importante que o filme tenha uma boa resistência à tração e baixo alongamento durante o processo de confecção da fralda
- Opacidade: Esta característica é observada para que o filme apresente uma aparência próxima a do algodão. O PEBD, por apresentar alto brilho, pode trazer prejuízos nesta característica.

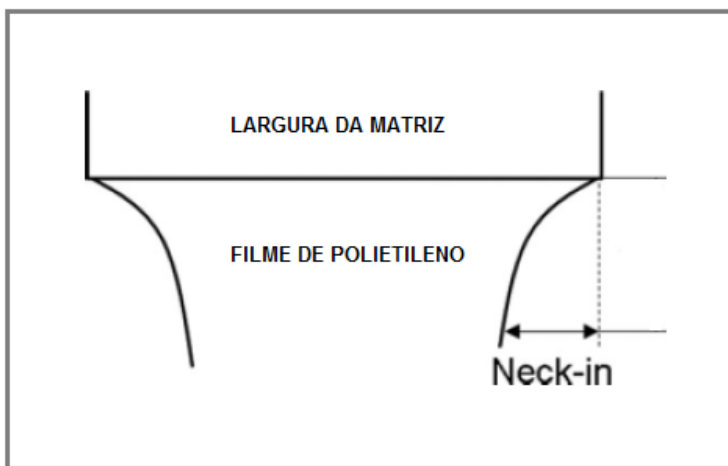


Figura 54: Esquema representativo da formação do “neck-in” no processo de extrusão em matriz plana ^[102]

Fica evidenciado que os pré-requisitos desta aplicação demandam características antagônicas, onde cada componente da formulação tem papel definido e, ao mesmo tempo, sua proporção não pode chegar ao ponto de interferir em outras propriedades. Por apresentar o melhor balanço entre todas estas propriedades, o PEMDL sempre é o maior componente da formulação de filmes gofrados.

O processo pelo qual são produzidos os filmes gofrados é o de matriz plana (Cast), o qual trabalha com alta produtividade e taxa de estiramento (velocidade de puxamento) para que o filme possa atingir a gramatura final desejada. Em função dessa alta taxa de estiramento o PEBD é utilizado para

que, ao sair da matriz, o filme ainda fundido, não reduza drasticamente sua largura, o que é comumente chamado de formação de “neck-in”. Por ser altamente ramificado e, em consequência disto, possuir alta viscosidade de fundido, o PEBD consegue dar esta estabilidade dimensional para o filme. Como o PEBD apresenta baixa rigidez, o que é um pré-requisito para esta aplicação, é comum adicionar o PEAD para compensar esta perda de rigidez.

Considerando todos os pré-requisitos desta aplicação, bem como as funções de cada um dos tipos de PE na formulação, foi avaliada uma formulação alternativa utilizando um PEMDL quaterpolímero. O quaterpolímero em questão apresenta densidade similar a do PEMDL da formulação padrão de mercado, mas por apresentar PP na sua composição, acaba atingindo uma rigidez mais alta. Sendo assim, a utilização do PEMDL quaterpolímero na formulação eliminou o PEAD e reduziu o teor de PEBD. Estas alterações tinham como objetivo melhorar as propriedades de resistência à propagação ao rasgo Elmendorf e perfuração, mantendo a rigidez (função do PP presente no quaterpolímero) e o alongamento. Todas estas propriedades devem ser acompanhadas da manutenção da processabilidade e baixa formação de “neck-in”.

4.5.1 – Ensaio Mecânicos

Foram avaliadas diferentes propriedades mecânicas para que se pudesse visualizar o potencial do PEMDL quaterpolímero nesta aplicação. Junto a estes resultados sempre estarão sendo mostrados os valores de módulo secante 1%, já que o objetivo desta avaliação é mostrar o balanço da resistência mecânica com a manutenção da rigidez.

4.5.1.1 – Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

A formulação com quaterpolímero apresentou rigidez superior à formulação padrão e os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao rasgo

mostraram um equilíbrio nesta propriedade. A Tabela 27 e a Figura 55 mostram os resultados obtidos nesta avaliação.

Tabela 27: Resultados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para filmes gofrados

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado
IF 190 °C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	5,0	4,8
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,935	0,937
Módulo secante 1% DM	MPa	D-882	146 ±8	128 ±7
Módulo secante 1% DT	MPa	D-882	173 ±12	149 ±8
Rasgo Elmendorf DM	kgF/cm	D-1922	3 ±1	4 ±1
Rasgo Elmendorf DT	kgF/cm	D-1922	98 ±3	83 ±4

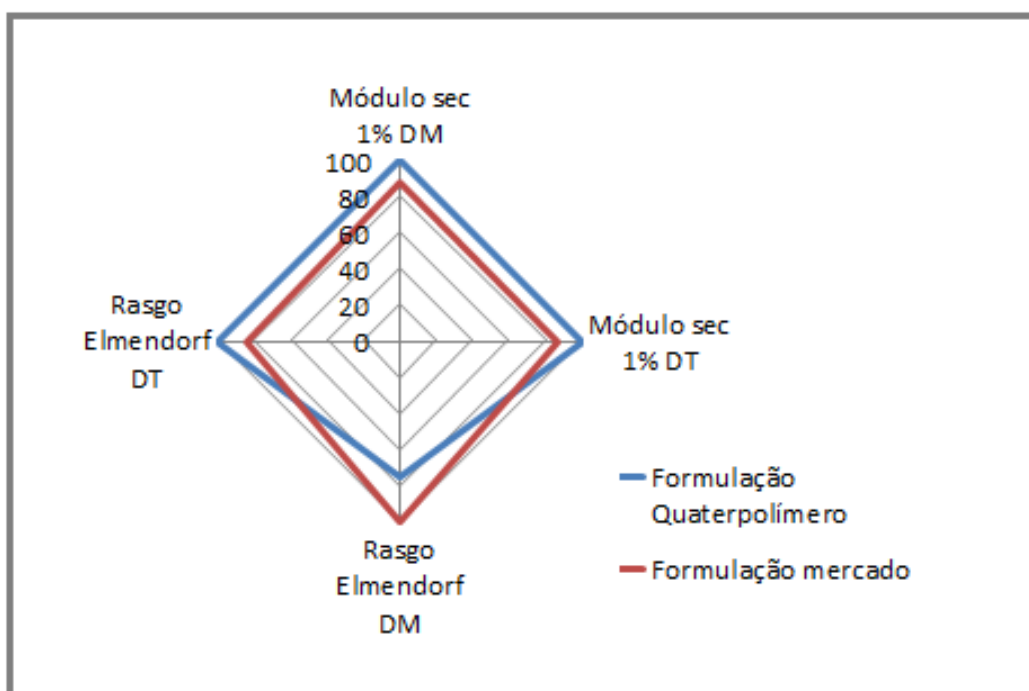


Figura 55: Resultados normalizados de resistência ao rasgo Elmendorf das formulações para filmes gofrados

A diferença de comportamento entre DM e DT nesta propriedade, também é evidenciada nesta avaliação, conforme já foi revisado na avaliação dos filmes para embalagens de produtos higiênicos. Além disso, na extrusão em matriz plana, a orientação ocorre apenas na DM e com alta taxa de

estiramento, fazendo com que o filme fique muito orientado nesta direção e sua resistência ao rasgo seja praticamente nula.

4.5.1.2 – Resistência à tração

Os resultados obtidos com a formulação quaterpolímero não mostraram diferenças significativas no ensaio de tração. Apesar de o filme ter apresentado maior alongamento na DM, a tensão também foi maior, indicando uma maior resistência nesta direção. A Tabela 28 e a Figura 56 mostram os resultados obtidos nesta avaliação.

Tabela 28: Resultados de resistência à tração das formulações para filmes gofrados

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado
IF 190 °C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	5,0	4,8
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,935	0,937
Módulo secante 1% DM	MPa	D-882	146 ±8	128 ±7
Módulo secante 1% DT	MPa	D-882	173 ±12	149 ±8
Tensão ruptura DM	MPa	D-882	21 ±2	17 ±2
Tensão ruptura DT	MPa	D-882	14 ±1	15 ±1
Alongamento ruptura DM	%	D-882	700 ±70	590 ±80
Alongamento ruptura DT	%	D-882	1030 ±80	1170 ±120

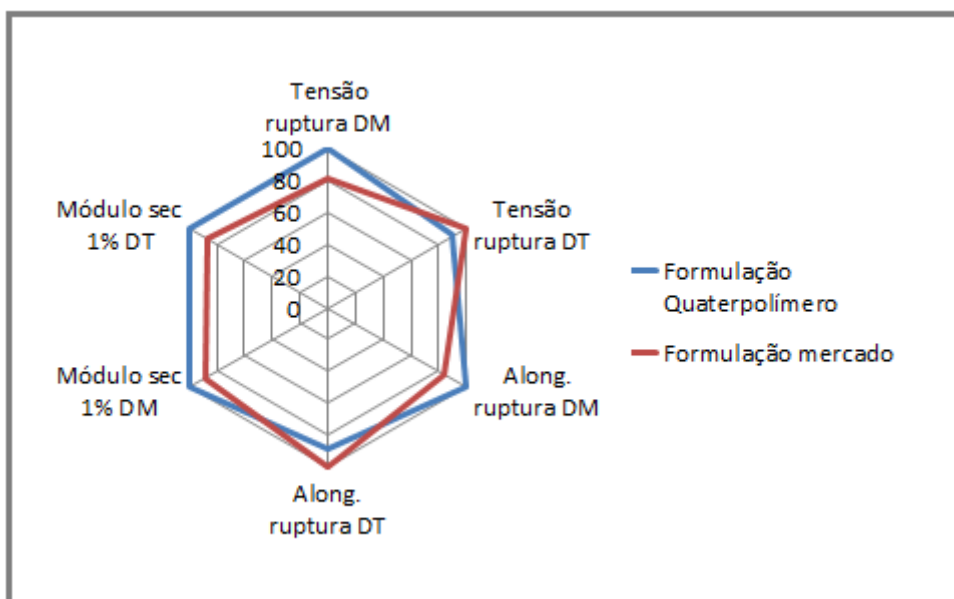


Figura 56: Resultados normalizados de resistência à tração das formulações para filmes gofrados

4.5.1.3 – Resistência à perfuração

A formulação com quaterpolímero apresentou resultado semelhante à formulação de mercado nesta avaliação. A pequena diferença pode estar relacionada à maior rigidez do quaterpolímero. A Tabela 29 e a Figura 57 mostram os resultados obtidos nesta avaliação.

Tabela 29: Resultados de resistência à perfuração das formulações para filmes gofrados

	Unidade	ASTM	quaterpolímero	PEMDL mercado
IF 190 °C (2,16 kg)	g/10'	D-1238	5,0	4,8
Densidade	g/cm ³	D-1505	0,935	0,937
Módulo secante 1% DM	MPa	D-882	146 ±8	128 ±7
Módulo secante 1% DT	MPa	D-882	173 ±12	149 ±8
Perfuração along. ruptura	mm	D-5748	28 ±1	31 ±1
Perfuração força ruptura	kgF	D-5748	1,5 ±0,1	1,4 ±0,1

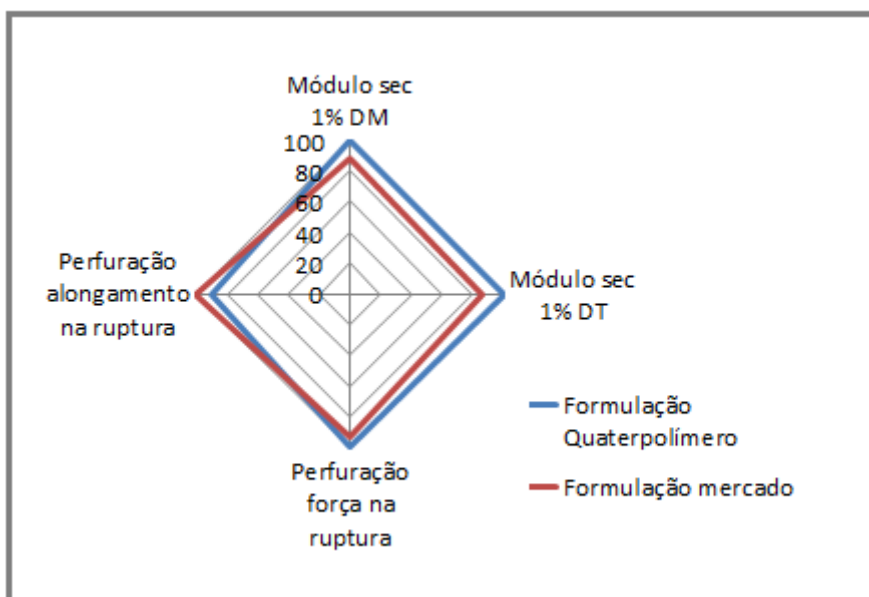


Figura 57: Resultados normalizados de resistência à perfuração das formulações para filmes gofrados

4.5.2 – Processabilidade

A formulação com quaterpolímero apresentou uma estabilidade de processo muito boa, sendo obtida uma redução de consumo de energia na ordem de 10% e uma menor pressão no cabeçote da matriz para a mesma rotação de rosca e velocidade de bobinamento. Não é objetivo do trabalho explorar as alterações nestes dois parâmetros de operação, mas elas podem estar vinculadas a eliminação do PEAD e redução do % de PEBD na formulação. O PEAD por apresentar maior temperatura de fusão e o PEBD por apresentar alta viscosidade de fundido. A tabela 30 e a Figura 58 mostram os parâmetros de operação avaliados.

Tabela 30: Parâmetros de operação obtidos na confecção dos filmes gofrados

Formulações	pressão (bar)	RPM	amperagem	vel. bobinamento
PEBDL quaterpolímero	135	1000	134	160 m/min
PEMDL mercado	150	980	143	160 m/min

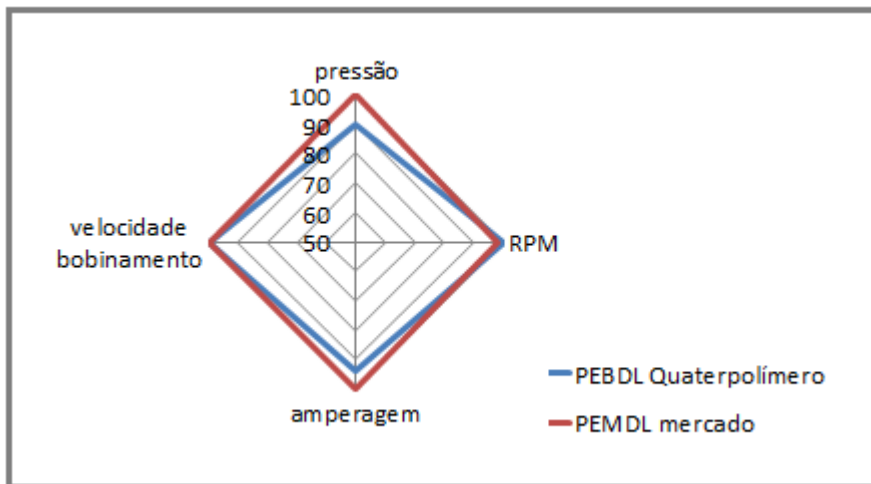


Figura 58: Avaliação dos parâmetros de operação na extrusão das formulações para filmes gofrados

Além destas alterações observadas, a estabilidade de processo obtida com a formulação quaterpolímero permitiu a obtenção de filmes com gramatura aproximadamente 30% mais baixa. As propriedades deste filme não foram avaliadas pelo fato de não ter sido obtida uma referência para comparação.

5 – CONCLUSÕES

As análises feitas por RMN ^{13}C mostraram tríades que podem estar associadas à formação de “estruturas poliméricas intermediárias” a partir dos monômeros adsorvidos nas esferas de terpolímero de propeno C3/C2/C4 produzidas no 1º reator. Estes compostos intermediários podem ser formados tanto pela continuidade de reação dos monômeros adsorvidos na esfera, os quais estão em uma concentração diferente do meio reacional de origem, como pela reação ao entrar em contato com a atmosfera, com predomínio de etileno, do 2º reator;

As duas técnicas utilizadas para avaliar a dispersão de fases (AFM e DMA) indicaram que o quaterpolímero apresenta maior miscibilidade das fases PP e PE;

As imagens obtidas por AFM mostraram que, para o mesmo teor de terpolímero de propeno C3/C2/C4, a blenda apresentou maior número de domínios de PP na matriz PE, os quais ainda apresentaram uma região interfacial (borda) mais intensa;

O perfil das curvas de E'' , E' e $\text{Tan } \delta$, nas faixas de temperatura onde ocorrem transições tanto do PE como do PP, mostraram que o quaterpolímero sempre apresentou um comportamento intermediário entre o terpolímero de etileno C2/C4/C6 e o terpolímero de propeno C3/C2/C4, enquanto a blenda sempre apresentou um comportamento semelhante ao do terpolímero de etileno C2/C4/C6;

O quaterpolímero “desenhado” para a aplicação em filmes para embalagens higiênicas atingiu a mesma rigidez das demais formulações e apresentou ganho de resistência mecânica sem prejuízo nas demais propriedades. Esta combinação de propriedades antagônicas que resultam num diferenciado balanço de “*rigidez x resistência mecânica*” faz do quaterpolímero uma alternativa para redução de espessura nas embalagens para esta aplicação;

Quanto à avaliação ao quaterpolímero “desenhado” para aplicação em filmes para embalagens alimentícias pode-se concluir que:

- sua formulação apresentou rigidez aproximadamente 30% superior aos demais PEBDLs, sem perdas significativas nas demais propriedades avaliadas;
- a relação entre o tipo de comonômero e a resistência mecânica ficou mais evidenciada na resistência ao rasgo Elmendorf;
- considerando que a adição de PEAD (~10%) nesta aplicação tem sido um artifício utilizado para o aumento da rigidez, o que traz prejuízos em todas as propriedades, a utilização do quaterpolímero pode trazer a rigidez demandada sem prejuízos para as demais propriedades, podendo ser uma alternativa para redução de espessura;

Quanto à avaliação ao quaterpolímero “desenhado” para filmes gofrados pode-se concluir que:

- a formulação com quaterpolímero apresentou rigidez aproximadamente 15% superior à formulação padrão de mercado, mantendo equilíbrio nos resultados de resistência mecânica;
- considerando que este aumento na rigidez está vinculado a fração PP presente na composição do quaterpolímero, percebe-se que existe espaço para redução de densidade via aumento de inserção de comonômero na matriz PE, o que traria melhoria na resistência mecânica;
- os ganhos observados nos parâmetros de operação, especialmente na redução da amperagem, podem ser traduzidos como uma economia direta no consumo de energia elétrica;
- a formulação com quaterpolímero apresentou estabilidade de processo que permitiu a obtenção de um filme com gramatura 30% mais baixa do que a formulação padrão de mercado.

Fica evidenciado que o PEBDL quaterpolímero consegue combinar propriedades antagônicas e oferecer um balanço diferenciado de “*rigidez x resistência mecânica*” em todas as aplicações de mercado avaliadas e, desta forma, oferece oportunidades para que a redução de espessura em embalagens seja explorada, se constituindo numa alternativa sustentável na redução de geração de resíduos.

6 – BIBLIOGRAFIA

1. Borruso, A.V.; *Chemical Economics Handbook, Plastics and Resins*, SRI Consulting, 2011.
2. Braskem S/A, Inteligência de Mercado.
3. Schouterden, P.; Groeninckx, G.; Heijden, V.; Jansen, F.; *Polymer*, **2009**, 28, 2099.
4. Kaiser, U. H.; Muller, W. F.; *Process PE 2001 World Congress*, Maack Business Services, Zurich, February 13-15, 2001.
5. Montagna, A. A.; Burkhart, R. M.; *Chemtech*, **1997**, 27, 26.
6. Bubeck, R.A.; *Mat. Sci. Eng.*, **2002**, 39, 1-28.
7. Shut, J. H.; *Plas. World*, **1995**, 53, 12.
8. Knuuttila, H.; Lehtinen, A.; Salminen, H.; In: Scheirs J.; Kaminsky W.; (eds) *Metallocene-based polyolefins*. Wiley: Chichester, 2000, p 364-378.
9. Knuuttila, H.; Lehtinen, A.; Pakatinen, A.N.; *Adv. Pol. Sci.* **2004**, 169, 13-27.
10. Chum, P.S.; Swogger, K.W.; *Prog. Pol. Sci.* **2008**, 33, 797-819.
11. Perrin, M.W.; *Polymerization of ethylene*. Research, 1953, 6, 111.
12. Hydrocarbon Processing Magazine, **2001**, 80, 119.
13. Huang, J.; Rempel G.L.; *Prog. Pol. Sci.*, **1995**, 20, 459.
14. Ziegler, K.; Ger. Patent 878 560, 1953.
15. Simanke, A.G.; Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalocênico. Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.
16. Barbi, V.V.; Estudo comparativo da morfologia cristalina de polietilenos obtidos por meio de diversos catalisadores. Tese de Doutorado, IMA, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.
17. LyondellBasell. Technology: Licensed Technologies: Spherilene. <http://www.lyondellbasell.com/Technology/LicensedTechnologies/Spherilene>
18. Braskem S/A, Manuais de Treinamento.

19. Griskey, G.R.; *Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall: New York, 1995.
20. Cornelia, V.; Seymour R.B.; *Handbook of Polyolefins: synthesis and properties*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1993, c 8.
21. Cowie, J.M.G.; *Polymers: Chemistry & Physics of modern materials*, Blackie Academic & Professional: London, 1991.
22. Callister, Jr.W.D.; *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*; LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002, p 323.
23. Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*; Academic Press: New York, 1976.
24. Vile, J.; Hendra, P.J.; Willis, H.A.; *Polymers*, **1984**, 25, 1173.
25. Pizzol, M.V.D.; Estudo da estrutura de polietilenos lineares de baixa densidade obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e Metallocenos. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFRGS, Porto Alegre, RS, 1997.
26. Alamo, R.G.; Mandelkern L.; *Termochim. Acta*, **1994**, 238, 155-201.
27. Stadler, F.J.; Takahashi T.; Yonetake K.; *Euro. Pol. J.* **2011**, 47, 1048-1053.
28. Callister, Jr. W.D.; “*Fundamentals of Materials Science and Engineering*”, John Wiley & Sons Inc.: New York, 2001, p 524.
29. Canevarolo, Jr. S.V.; *Técnicas de caracterização de polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.
30. Ferry, J.D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons: New York, 1980.
31. Canevarolo, Jr. S.V.; *Ciência dos polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.
32. Kissin, Y.V.; Catalyst for preparing alpha-olefin polymers and copolymers. Mobil Oil Corporation Patent Wo95/13872, 1995.
33. Kim, Y.M.; Park, J.K.; *J. Appl. Pol. Sci.* **1996**, 61, 2315.
34. Peacock, A.J.; Mandelkern, L.; Alamo, R.G.; Fatou, J.G.; *J. Mat. Sci.* **1998**, 33, 2255.
35. Sperati, C.A.; Franta, W.A.; Starkweather, Jr. H.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6127.
36. Liu, T.M.; Baker, W.E.; *Pol. Eng. Sci.* **1992**, 32 (14), 944-955.

37. Bensason, S.; Stepanov, E.V.; Chum, S.; Hilter, A.; Baer, E.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2436.
38. Simanke, A.G.; Galland, G.B.; Neto, R.B.; Quijada, R.; Mauler, R.S.; *J. App. Pol. Sci.*, **1999**, 74, 1194-1200.
39. Kennedy, M.A.; Peacock, A.J.; Failla, M.D.; Lucas, J.C.; Mandelkern, L.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 1407.
40. Brooks, N.W.; Duckett, R.A.; Ward, I.M.; *Polymer*, **1992**, 33, 1872-1992.
41. Benavente, R.; Perez, E.; Quijada, R.; *J. Pol. Sci.*, **2001**, B, Polymer Phys., 39, 277-285.
42. Garcia, A.; Spin, J.; Santos, C. A.; *Ensaio dos Materiais*, LTC: Rio de Janeiro, 2000.
43. Utracki, L.A.; *Polymer Blends Handbook v.1*; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2002.
44. Utracki, L.A.; *Polymer Blends Handbook v.2*; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2002.
45. Starý, Z.; Pemsel, T.; Baldrian, J.; Münstedt, H.; *Polymer*, **2012**, 53, 1881-1889.
46. Chen, J.H.; Zhong, J.C.; Cai, Y.H.; Su, W.B.; Yang, Y.B.; *Polymer*, **2007**, 48, 2946-2957.
47. Tanema, B.S.; Kamfjordb, T.; Augestadb, M.; Lovgrenb, T.B.; Lundquistb, M.; *Polymer*, **2003**, 44, 4283-4291.
48. Wang, J.; Niu, H.; Dong, J.; Du, J.; Han, C.C.; *Polymer*, **2012**, 53, 1507-1516.
49. Tian, Y.; Song, S.; Feng, J.; Yi, J.; *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 133, 893-900.
50. Ferreira, M.P.F; Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha etileno propileno e polietileno (PP/EPR/PE). Tese de Mestrado, Programa de pós-graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
51. Tan, H.; Li, L.; Chen, Z.; Song, Y.; Zheng, Q.; *Polymer*, **2005**, 46, 3522-3527.
52. Svoboda, P.; Svobodova, D.; Slobodian, P.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; *Polymer Testing*, **2009**, 28, 215-222.
53. Nouri, M.R.; *Polymer Testing*, **2007**, 26, 108-115.

54. Moore, Jr. E.P.; *Polypropylene Handbook*, Hanser Publisher: Munich, 2005, p 211-220.
55. Wang, J.; Dou, W.; *J. Appl. Sci.* **2009**, 111, 194-202.
56. Nomura, T.; Nishio, T.; Iwanami, K.; Yokomizo, K.; Kitano, K.; Toki, S.; *J. Appl. Sci.* **1995**, 55, 1307.
57. Yokoyama, Y.; Ricco, T.; *J. Appl. Sci.* **1997**, 66, 1007.
58. Deanin, R.D.; Manion, A.M.; *Polymer Blends and Alloys*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1999, c 1.
59. Aithani, D.; Lockhart, H.; Auras, R.; Tanprasert, K.; *Pack. Tech. Sci.* **2006**, 19, 245-257
60. Halle, R.W.; Davis, D.S.; *Tappi Journal*, **1995**, 78, 2, 200-206.
61. Gownder, M.; *J. Plas. Film & Sheeting*, **2001**, 17, 53-61.
62. Kolodka, E.B.; Synthesis, Characterization, Thermomechanical and Rheological Properties of Long Chain Branched Metallocene Polyolefins. Ph.D. Thesis, MacMaster University, Hamilton, Ontario, 2002.
63. Santamaria, A.; *Mater. Chem. Phys.* **1985**, 12, 1.
64. Moore, Jr. E.P.; *Polypropylene Handbook*, Hanser Publisher: Munich, 2005.
65. Madeer, D.; Heinemann, J.; Walter, P.; Mulhaupt, R.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 1254.
66. Cowie, J.M.G.; Arrighi, V.; *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press: Boca Raton, 2008, p 325.
67. Fakirov, S.; Krasteva, B.; *J. Macromol. Sci. Phys.* **2000**, B39 (2), 297.
68. Meier, D.; *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1998.
69. Rault, J.; *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 37(2), 335-387.
70. Boyd, R.H.; *Macromolecules*, **1985**, 26, 323.
71. Marinho, J.R.D.; *Macromoléculas e Polímeros*, Manole: São Paulo, 2005.
72. Mirabella, Jr.F.M.; *Solving Practical Problems in the Plastics Industry with Atomic Force Microscopy*, ACS Book, 2005.
73. Hobbs, J.K.; Ferrance, O.E.; Kailas, L.; *Polymer*, **2009**, 50, 4281-4292.

74. Babcock, K.L.; Prater, C.B.; Phase Imaging: Beyond Topography. *Digital Instruments* [online]. <http://www.di.com/AppNotes/Phase/PhaseMain>
75. Pereira, D.E.D.; Chernoff, D.; Silva, Jr.C.; Demuner, B.J.; *ATIP magazine*, **2001**, 56, 2.
76. Eaton, P.; West, P.; Atomic Force Microscopy - *What is phase imaging?* Oxford University Press: Oxford, 2010.
77. Monrabal, B.; *J. Appl. Pol. Sci.* **1994**, 52, 491-499.
78. Monrabal, B.; *Macromol. Symp.* **1996**, 110, 81-86.
79. Britto, L.J.D.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; Monrabal, B.; *J. Pol. Sci. Part B: Polymer Physics*, **1999**, 37, 539-552.
80. Ashby, M.F.; Jones D.R.H.; *Engenharia de Materiais*, Elsevier: Rio de Janeiro, 2007, v 2, p 271.
81. Braskem, Instrução de trabalho IT-0202-00204 – Propriedades de tração e módulo secante em filmes.
82. Legros, N.; Ghaneh-Fard, A.; Cole, K.C.; Ajji, A.; Dumoulin, M.M.; *ANTEC Soc. Plastics Eng.* **1998**, 1, 169-173.
83. Zhang, X.M.; Elkoun, S.; Ajji, A.; Hunealt, M.A.; *Polymer*, **2004**, 45, 217-229.
84. Braskem, Instrução de trabalho IT-0202-00203 – Resistência à propagação ao rasgo em filmes.
85. Bretas, R.E.S.; D'ávila M.A.; *Reologia de Polímeros Fundidos*, UFSCar: São Carlos, 2000.
86. Sarantópoulos, C.I.G.L. et al.; *Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades*, CETEA/IAL: Campinas, 2002.
87. Filho, A.A.S.; Galland, G.B.; *J. Appl. Pol. Sci.* **2001**, 80, 1880-1890.
88. Escher, F.F.N.; Galland, G.B.; *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42, 2474-2482.
89. Randall, J.C.; A Review of high resolution liquid ¹³C nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers, *Polymer Reviews*, **1989**, 29:2, 201-317.
90. Traficante, D.D.; Steward, L.R.; *Concepts in Magnetic Resonance*, John Wiley: New York, 1994, c 6, p 131-135.

91. Hansen, E.N.; Redford, K.; Oysaed, H.; *Polymer*, **1996**, 37, 19-24.
92. Traficante, D.D.; Steward, L.R.; *Concepts in Magnetic Resonance*, John Wiley: New York, 1994, c 3, p 13-26.
93. Nesterov, A.E.; Lipatov, Y.S.; *Polymer*, **1999**, 40, 1347.
94. Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: New York, 1975.
95. Galeski, A.; Bartczack, Z.; Precella, M.; *Polymer*, **1984**, 25, 1323.
96. Bartczack, Z.; Galeski, A.; Precella, M.; *Polymer*, **1986**, 27, 537.
97. Martuscelli, E.; Pracella, M.; Volpe, G.D.; Greco, P.; *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1041.
98. Long, Y.; Stachurski, Z.H.; Shanks, R.A.; *Prog. Pol. Sci.* **1995**; 20, 651-701.
99. Blom, H.P.; Teh, J.W.; Bremmer, T.; Rudin, A.; *Polymer*, **1998**, 39, 4011.
100. Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, e-papers: Rio de Janeiro, 2001, p 317.
101. Guerrini, L. M. et al.; *Polímeros*, **2004**, v 14, n 1, p 38-45.
102. Ono, K.; Ogita, H.; Okamoto, K.; Yamaguchi M.; *J. Appl. Sci.* **2009**, 113, 3368-3375.