

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

**Influência do polipropileno copolímero aleatório nas propriedades  
mecânicas de filmes *Stretch* multicamadas**

Matheus Borlino Lotumolo

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Porto Alegre

2023

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

**Influência do polipropileno copolímero aleatório nas propriedades mecânicas de filmes *Stretch* multicamadas**

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2023

*“Esforça-te e tem bom ânimo; não pases, nem te espantes, porque o Senhor, teu Deus, é contigo, por onde quer que andares.”*

**Josué 1:9**

## Dedicatória

À Deus, por abençoar e prosperar a minha vida até aqui. A Ele seja dada toda honra e glória para sempre, amém.

Aos meus pais, por serem meus pilares, exemplos de responsabilidade, e pelo constante esforço em me proporcionar o melhor. Que a colheita desses frutos seja cada vez mais abençoada!

À minha noiva e, em breve, futura mulher, por ser meu porto seguro e pela constante motivação durante o desenvolvimento deste trabalho. Que venham mais inúmeras conquistas que compartilharemos juntos ao longo da vida!

Aos meus familiares, de sangue e coração, por serem bençãos no meu caminho e por todos os momentos de felicidade, já vivenciados e que, em breve, vivenciaremos.

A todos que contribuíram, de alguma maneira, na execução deste trabalho e que diariamente colaboram para o desenvolvimento da ciência neste país.

## **Agradecimentos**

À professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, por toda orientação e incentivo dedicados a mim desde o começo dessa trajetória.

À Braskem, pelo enorme desenvolvimento profissional que me proporcionou até aqui e pela estrutura oferecida durante a realização experimental deste trabalho.

Aos Doutores Fernando Castiglia Frasceschini, Moisés Magalhães Werlang e Jorge Manuel Jardim da Silva, pelos inúmeros aprendizados ao longo da minha trajetória profissional e por aceitarem o convite para fazer parte desta banca.

Ao Engenheiro Carlos André Silva, da Braskem, pelos ensinamentos, conversas descontraídas e pela enorme parceria dedicada para a realização deste trabalho.

Aos primeiros e ótimos líderes em Desenvolvimento de Produto na Braskem, Fábio Agnelli e Celso Luiz Lotti, por depositarem confiança no meu trabalho. Ao meu atual líder, Manoel Alexandre da Silva Te, pela liderança, competência e parceria diferenciadas.

A todos amigos especiais de faculdade e profissão que participaram, de alguma maneira, da minha trajetória pessoal e profissional até aqui.

## Trabalhos publicados

- LOTUMOLO, M, B. Influência do Polipropileno Copolímero Aleatório nas propriedades mecânicas de filmes *Stretch Wrap*. In: 16º Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol, 2021, Ouro Preto.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principais mercados para embalagens plásticas flexíveis no Brasil em 2020 (em mil toneladas).....	1
Figura 2: Participação de mercado por aplicação das embalagens plásticas flexíveis no Brasil em 2020.....	2
Figura 3: Distribuição de volume das principais poliolefinas utilizadas para embalagens flexíveis em 2020.....	3
Figura 4: Máquina automática envolvedora de cargas com filme <i>Stretch Wrap</i> . [12].....	6
Figura 5: Representação de falha no armazenamento de cargas por falha na unitização. [10,13].....	7
Figura 6: Fórmula estrutural do monômero e cadeia polimérica de PE. [16].....	8
Figura 7: Representação da estrutura semicristalina do esferulito de PE. [19].....	9
Figura 8: Espectro de infravermelho do PP, PE e copolímero de etileno-propileno. [20].....	9
Figura 9: Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes regiões de amostra, sendo que em (a) observa-se total transcristalização; em (b) e (c), diferentes posições da amostra e em menor aumento; em (d) demonstração da estrutura em escala nano. [43].....	16
Figura 10: Modelo para interface de PP com ZNPE, mPE e suas blendas. [55].....	20
Figura 11: Mecanismo postulado por Chaffin et al. para blendas de PP com ZN-PE e m-PE. [56].....	20
Figura 12: Representação esquemática no mecanismo de falha conforme aumento da MM. [59,60].....	21
Figura 13: Influência de catalisador e oligômero na cristalização e ancoramento interfacial entre PE/PP. [62].....	23
Figura 14: Representação das estrutura das camadas utilizadas nas amostras de filme <i>Stretch</i> deste trabalho.....	25
Figura 15: Amostras de filme <i>Stretch</i> geradas neste trabalho. A) Amostra referência, sem PP; B) Amostra com 10% PP; C) Amostra com 20% PP; D) Amostra com 20% PP.....	25
Figura 16: Fluxograma das análises realizadas nas amostras de filme <i>Stretch</i> avaliadas neste trabalho. ....	26
Figura 17: Curva típica tensão vs. deformação.....	28
Figura 18: Ensaio de resistência ou tempo de propagação ao rasgo.....	30

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades físicas entre as famílias de PE: PEBD, PEBDL e PEAD. [22] .....	11
Tabela 2: Principais propriedades físicas entre as famílias de PP. [29] .....	13
Tabela 3: Propriedades típicas das resinas termoplásticas utilizadas neste trabalho.....	24
Tabela 4: Composição das amostras de filme <i>Stretch</i> utilizadas neste trabalho, em %wt.....	24

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

aPP – Polipropileno Amorfo

C4 – Buteno

C6 – Hexeno

C8 – Octeno

DM – Direção de Máquina

DT – Direção Transversal

DMM – Distribuição de Massa Molar

ESCR (*Environmental Stress Cracking Resistance*) – Resistência ao Tensofissuramento Ambiental

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

IF – Índice de Fluidez

iPP – Polipropileno Isotático

LCB (*Long Chain Branches*) – Ramificações de Cadeia Longa

MM – Massa Molar

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA – Microscopia de Força Atômica

mPE – Polietileno Metalocênico

mPEBDL – Polietileno Metalocênico de Baixa Densidade Linear

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear

PP – Polipropileno

sPP – Polipropileno Sindiotático

Stretch - Estirável

Tf – Temperatura de fusão

Tc (*Crystallization Temperature*) – Temperatura de cristalização

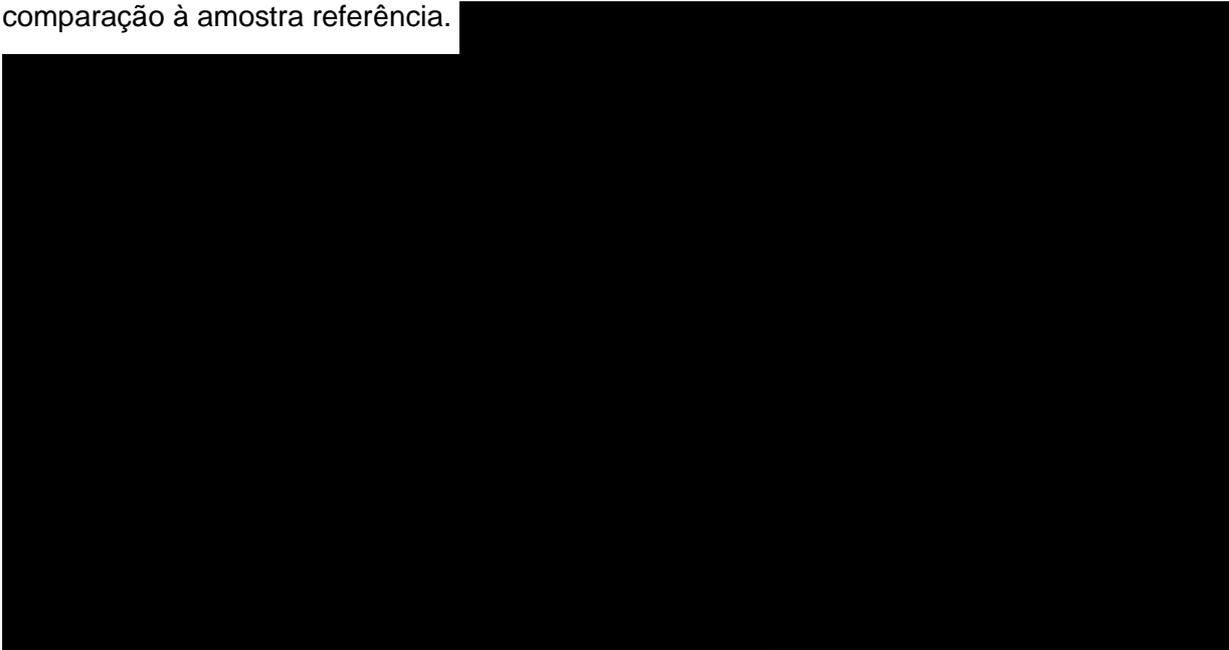
## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Filme <i>Stretch</i> .....	6
3.2 Formulações de filme <i>Stretch</i> .....	7
3.3 Falhas durante o ciclo de vida.....	7
3.4 Polietileno.....	8
3.4.1 PEBD.....	10
3.4.2 PEBDL.....	10
3.4.3 PEAD.....	10
3.5 Polipropileno.....	11
3.5.1 Polipropileno copolímero aleatório.....	12
3.6 Blendas poliméricas.....	13
3.6.1 Compatibilidade e Miscibilidade.....	13
3.6.2 Cristalização.....	14
3.6.2 Transcristalização.....	15
3.7 Filmes multicamadas.....	17
3.7.1 Morfologia.....	18
3.7.2 Espessura das camadas.....	18
3.7.3 Constituintes poliméricos.....	18
4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	24
4.1 MATERIAIS.....	24
4.2 MÉTODOS.....	25

4.2.1	Processamento de filme plano .....	25
4.3	Caracterização .....	27
4.3.1	Índice de Fluidez.....	27
4.3.2	Densidade.....	27
4.3.3	Módulo de elasticidade Secante 1% em filmes .....	28
4.3.4	Tração.....	28
4.3.5	Resistência ao rasgo Elmendorf .....	29
4.3.6	Resistência ao rasgo Inicial .....	29
4.3.7	Resistência à perfuração.....	29
4.3.8	Resistência à propagação do rasgo.....	29
4.3.9	Opacidade, Claridade e Transmitância.....	30
4.3.10	Brilho 45° .....	30
4.3.11	Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	30
4.3.12	Microscopia de força atômica – MFA .....	31
4.3.13	Reometria rotacional com varredura de frequência – DSR .....	31
4.3.14	Calorimetria diferencial de varredura – DSC .....	31
4.3.15	Espessura .....	31
7.	BIBLIOGRAFIA .....	32

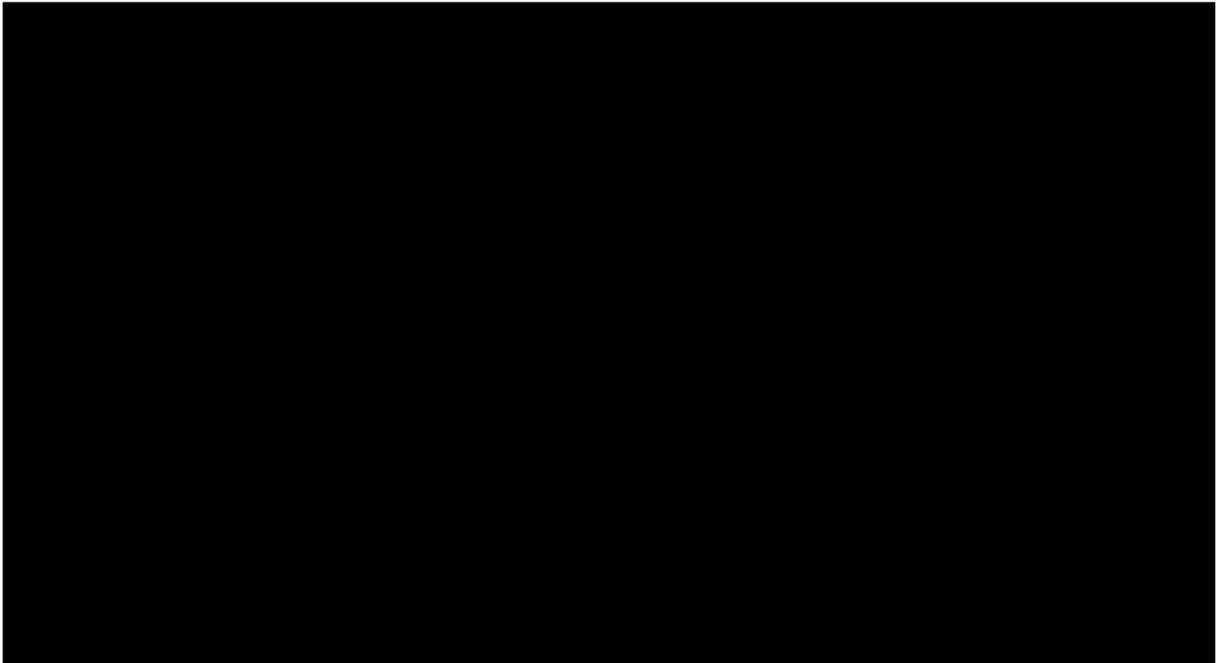
## RESUMO

Filmes *Stretch* são estruturas poliméricas capazes de se estirar diversas vezes seu tamanho inicial, possibilitando envolvimento e a unitização de cargas durante armazenamento e transporte, sendo o PEBDL o polímero mais utilizado na sua produção. Dentro desse mercado, busca-se continuamente maior diferenciação do filme em melhor performance e/ou redução de custo da solução para atender a demanda logística mundial, influenciada pela crescente globalização. Entretanto, durante a logística de transporte, as cargas estão sujeitas à diversos fatores ambientais que podem afetar a qualidade do filme, como vibração ou choques mecânicos, os quais podem potencializar falhas mecânicas ao longo do processo e comprometer a segurança da carga. Nesse contexto, torna-se interessante desenvolver soluções de filme *Stretch* cada vez mais eficientes, a fim de fornecerem alta performance às tendências de mercado. Uma das estratégias interessantes para se maximizar propriedades é a combinação entre diferentes materiais, incluindo blendas poliméricas e coextrusão de filmes multicamadas. Dessa maneira, o estudo avaliou a influência de PP copolímero aleatório nas propriedades mecânicas de filmes *Stretch* multicamadas, variando-se teor, de 10% a 20% de PP, e posição da camada de PP na estrutura do filme. Os resultados demonstraram que as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência à tração aumentaram conforme adição de PP, com aumento até 75-80% no módulo elástico das amostras com 20% de PP. O aumento nas propriedades de resistência ao rasgo se limitou à amostra com 10% de PP, sendo que nas amostras com 20% de PP houve pouca influência. Por outro lado, a resistência à perfuração dos filmes se manteve similar com 10% de PP e aumentou apenas nas amostras com teores de 20% de PP, com aumento de aproximadamente 70% em comparação à amostra referência.



## ABSTRACT

Stretch films are polymeric structures capable of stretching out several times its original size, allowing packaging and unitization of unit loads during storage and transportation worldwide, in which the LLDPE is the most used polymer to manufacture it. Within this market, it is continuously seek more differentiation of the material into better performance and/or cost reduction of the solution to meet the global growing logistic demand. However, according to transports logistics, the unit loads are susceptible to several environmental factors that might affect the Stretch film, such as vibration or mechanical shocks, which can enhance mechanical failures throughout the process. In such context, it becomes interesting to increasingly develop Stretch film solutions more efficient to provide higher performance to market trends. An interesting strategy employed by the market to maximize properties is the combination between different materials, including blends and coextrusion of multilayer films. Therefore, this study evaluated the influence of PP random copolymer on the mechanical properties of Stretch multilayer films, varying content, from 10% to 20% of PP, as much as the position of the PP layer in the film structure. The results demonstrated that the mechanical properties such as flexural modulus and tensile strength increased according to PP content, presenting, for example, rise of up to 75-80% in elastic modulus in the samples with 20% of PP. The increase in tear resistance properties such as Initial and Elmendorf tear was limited to the sample with 10% of PP, but the sample with 20% of PP presented very little influence. In contrast, the puncture resistance was kept similar with 10% of PP but increase in the sample with 20% content of PP, with rise of up to 70% the value compared to the reference sample.



## 1. INTRODUÇÃO

A demanda global por embalagens está crescendo em ritmo acelerado devido à diversos fatores, entre eles crescimento populacional, urbanização crescente, investimentos no setor da construção civil, expansão no setor de saúde e desenvolvimento da infraestrutura de varejo das nações emergentes e em desenvolvimento.

Estima-se que o mercado global de embalagens flexíveis cresça de US\$ 160,8 bilhões em 2020 para US\$ 200,5 bilhões em 2025, contemplando uma taxa de crescimento anual composta de 4,5%. Projeta-se que a Ásia seja a região que apresente o maior crescimento em termos de volume, devido principalmente ao maior consumo de embalagens flexíveis em países como China, Índia e Japão. Esse mercado observou crescimento intenso nos últimos anos devido à maior demanda nos setores de alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos, em especial durante à pandemia do COVID-19. [1]

Segundo estudo realizado pela Maxiquim à Associação Brasileira de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF), o segmento de embalagens flexíveis no Brasil teve um aumento de 5,4% entre 2019 e 2020, chegando ao volume de 2,088 milhões de toneladas e somando um faturamento de R\$ 27,7 bilhões ao final do período analisado, mesmo diante de um ano historicamente desafiador. O gráfico da Figura 1 mostra os principais mercados para embalagens plásticas flexíveis em 2020, em mil toneladas. [2,3]

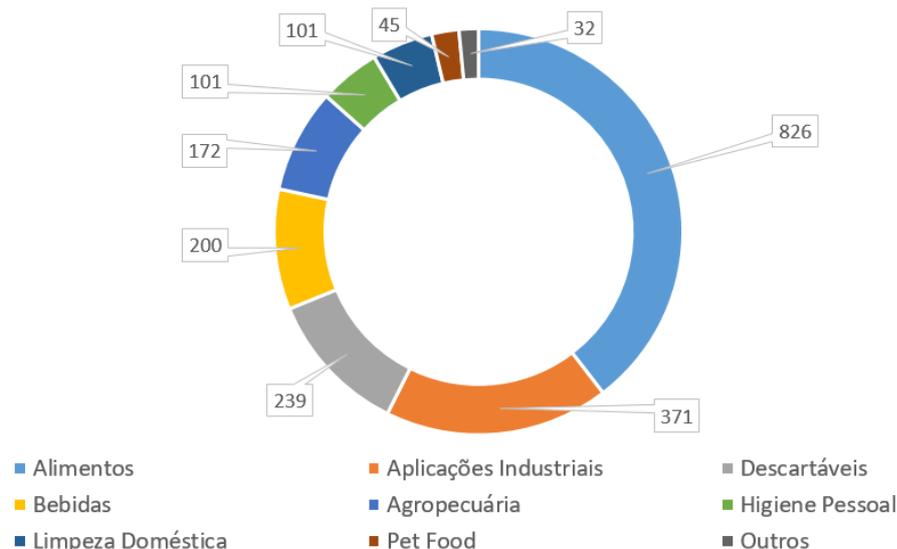


Figura 1: Principais mercados para embalagens plásticas flexíveis no Brasil em 2020 (em mil toneladas).

Conforme mostrado no gráfico da Figura 2, as embalagens multicamadas foram as mais consumidas de 2019 a 2020, representando 693 mil toneladas, enquanto as constituídas de monocamada somaram 602 mil toneladas. Em termos de embalagens secundárias, 279 mil toneladas de embalagens termoencolhíveis, também denominadas *Shrink*, foram absorvidas por diversas áreas de 2019 a 2020, ao passo que 238 mil toneladas de sacolas e sacos, 216 mil toneladas de filmes *Stretch*, assim como outras 60 mil toneladas de produtos plásticos similares foram utilizados no mesmo período. [2,3]

A pandemia de Covid-19 afetou diversos aspectos da sociedade, entre eles a economia mundial. Nesse cenário, a dependência do ser-humano com o ecossistema on-line tornou-se extremamente maior, reforçando a importância do sistema de logística e transporte mundial de produtos para manter o mercado abastecido. Essa logística é extremamente suportada pela proteção oferecida pelos filmes *Stretch* na unitização, transporte e armazenamento de cargas.

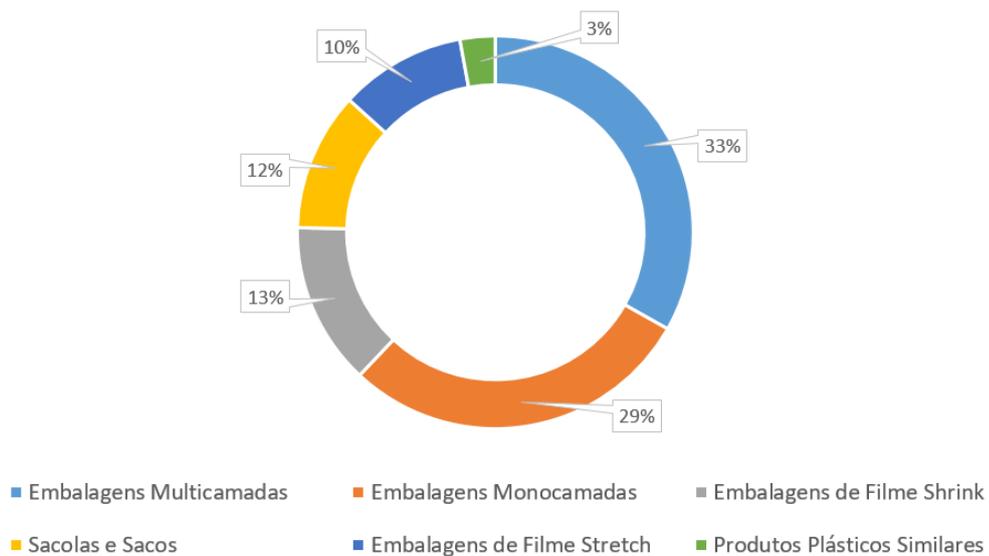


Figura 2: Participação de mercado por aplicação das embalagens plásticas flexíveis no Brasil em 2020.

O volume de resinas termoplásticas utilizadas na fabricação de embalagens flexíveis em 2020 dividiu-se da seguinte maneira: o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) foram os mais utilizados, somando 1,535 mil toneladas. O polipropileno (PP) constituiu 324 mil toneladas consumidas, ao passo que o polietileno de alta densidade (PEAD) equivaleu a 229 mil toneladas, conforme demonstrado no gráfico da Figura 3.

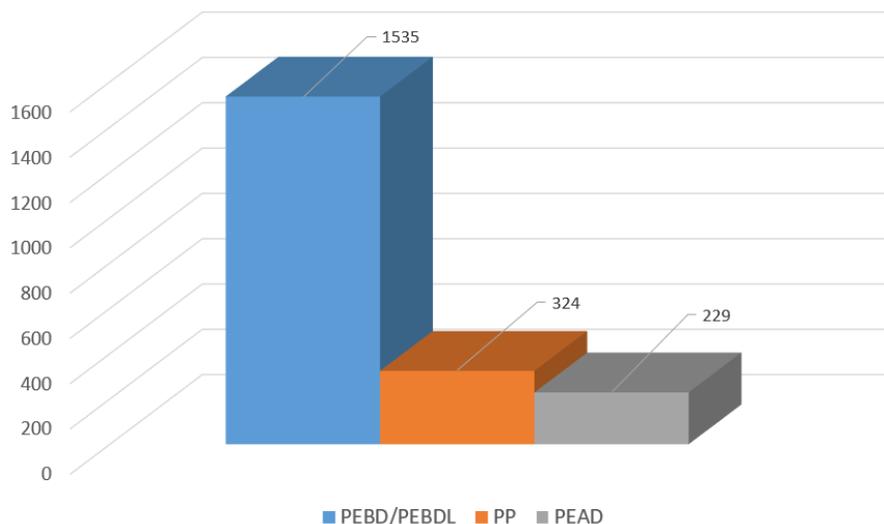


Figura 3: Distribuição de volume das principais poliolefinas utilizadas para embalagens flexíveis em 2020.

O filme *Stretch* é um filme polimérico que possui capacidade de se estirar por diversas vezes seu tamanho inicial, recuperando-se elasticamente após retirada a força de estiramento e possibilitando, portanto, total envolvimento e unitização a um produto ou embalagem. Além disso, possui propriedade de se aderir (“pega”) na camada interna do filme, constituindo fatores essenciais à unitização de cargas. O PEBDL é o polímero mais utilizado na produção do filme *Stretch*, sendo um dos maiores mercados consumidores dessa resina. Dentre as vantagens de filmes PEBDL, destacam-se: maior resistência à tração; melhor *Draw-Down*; que é a maior razão entre a abertura da matriz e a espessura, obtendo filmes mais finos; além de maior resistência ao rasgo e à perfuração, propriedades muito importantes para as aplicações do filme. Esse filme pode ser produzido usando PEBDL’s copolimerizados com C4, C6 ou C8, obtidos pelo sistema catalítico tipo Ziegler-Natta ou Metaloceno, sendo que a aplicação de resinas Metalocênicas proporcionou melhoria significativa nas propriedades mecânicas e redução da espessura do filme [4,5].

Em geral, as propriedades de um polímero dependem de suas características estruturais, como MM, DMM e cristalinidade, além do processamento ao qual o material foi submetido. Nesse contexto, uma das estratégias interessantes adotadas pelo mercado para se maximizar propriedades é a combinação entre diferentes materiais, criando sinergia entre eles. Como exemplo, as misturas entre polietileno e polipropileno, poliolefinas mais utilizadas no mundo, constituem opção interessante para uma variedade de aplicações, incluindo blendas poliméricas e coextrusão de filmes multicamadas [6] Esses desenvolvimentos tornam-se interessantes especialmente utilizando-se tecnologias de catalisadores mais recentes, os quais tem otimizado cada vez mais a relação microestrutura vs. propriedades.

Entretanto, atingir-se sinergia em propriedades quando diferentes materiais são submetidos em contato, seja em blendas, ligas ou filmes multicamadas, dependerá da adesão entre os constituintes, ou seja, das propriedades interfaciais entre os materiais. Em um dos primeiros estudos a respeito, a co-extrusão entre PE Ziegler-Natta (ZNPE) e polipropileno isotático (iPP) demonstrou baixa adesão do ZNPE no PP em um primeiro momento, devido à presença de camada amorfa interfacial, constituída por frações altamente ramificadas de ZNPE heterogêneo de baixa MM, as quais não proporcionavam adesão entre as camadas. Por outro lado, adicionando-se um copolímero de PE Metaloceno (mPE) com aproximadamente o mesmo teor de ramificações, porém de cadeias curtas devido às características intrínsecas do catalisador, não apresentaram frações de cadeia polimérica com configurações muito heterogêneas que pudessem migrar para a superfície e prejudicar a adesão entre as camadas. Dessa maneira, o acesso de cadeias com tamanho mais homogêneo à interface resultou em cristalização epitaxial do mPE na camada de PP, aumentando-se conseqüentemente a força necessária para delaminação entre as camadas. [6] Esse constitui apenas um dos exemplos em que, apesar do potencial existente na mistura entre os materiais, foi necessário desenvolver a solução que maximizasse as propriedades interfaciais.

Dentro do mercado de filmes *Stretch*, busca-se continuamente maior diferenciação do material, seja em melhor performance e/ou redução de custo da solução. Novas tendências de mercado como redução de espessura do filme, por exemplo, buscam não apenas redução de custo, porém maior apelo sustentável à aplicação, visto que é possível utilizar menos material para a mesma finalidade. Entretanto, conforme as unidades de carga são transportadas, estão sujeitas à diversos fatores ambientais que podem influenciar na performance do filme, como exemplo vibração, compressão ou choques mecânicos, os quais podem potencializar falhas mecânicas ao longo do processo de unitização, transporte e armazenamento [8,9]. Nesse contexto, torna-se relevante desenvolver soluções de filme *Stretch* cada vez mais eficientes, as quais atendam tanto aos requisitos técnicos, quanto às diferenciações e tendências de produto observadas no mercado.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de Polipropileno copolímero aleatório nas propriedades mecânicas de filmes *Stretch* multicamadas de Polietileno, variando-se teor e posição da camada de PP na estrutura do filme multicamada.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a influência do teor e da posição da camada de PP copolímero aleatório nas propriedades mecânicas de filmes *Stretch* multicamadas.
- Correlacionar as propriedades mecânicas dos filmes *Stretch* multicamadas com sua estrutura molecular, compreendendo a influência do PP no mecanismo de falha dos filmes.
- Definir formulação com maior potencial de otimização na performance de propriedades mecânicas e de aplicação de filmes *Stretch* multicamadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo objetiva fornecer embasamento técnico e científico a essa dissertação de mestrado, revisando os principais conceitos sobre o Polietileno e o Polipropileno, sobre filmes *Stretch*, como também sobre a influência das propriedades interfaciais de filmes multicamadas nas propriedades mecânicas e no seu mecanismo de falha.

#### 3.1 Filme *Stretch*

Filmes *Stretch* são películas plásticas caracterizadas por alta capacidade de alongamento e recuperação elástica, muito utilizadas como estabilizadoras de cargas [10,11]. Esses filmes podem ser aplicados manualmente ou através de uma máquina denominada envolvedora [12,13], conforme mostrado na Figura 4, sendo que seu mecanismo de atuação se dá através das seguintes etapas: (i) estiramento do filme na sua região elástica; (ii) envolvimento da carga a ser unitizada (iii) liberação da força de estiramento, proporcionando recuperação elástica das cadeias poliméricas para sua conformação menos estirada e conseqüente força de retenção na carga, unitizando-a. Existem dois tipos de filme *Stretch*: *Stretch hood* e *Stretch Wrap*, porém este trabalho se desenvolveu apenas com a aplicação de *Stretch Wrap*. [13]



Figura 4: Máquina automática envolvedora de cargas com filme *Stretch Wrap*. [12]

### 3.2 Formulações de filme *Stretch*

Os filmes *Stretch Wrap* são constituídos principalmente de PEBDL. Os filmes de PEBDL apresentam ótima resistência à tração, melhor *draw-dow*, além maior resistência ao rasgo e à perfuração, propriedades muito importantes para aplicações em filme *Stretch* [14]. O PEBDL pode ser copolimerizado com C4, C6 ou C8, obtidos através de catalisadores Ziegler-Natta ou Metaloceno. Dentre esses, a utilização de resinas obtidas com catalisadores metalocênicos proporcionou ao longo dos últimos desenvolvimentos melhorias nas propriedades mecânicas, além de redução da espessura do filme [15], tendência de mercado muito valorizada atualmente por seu apelo sustentável.

### 3.3 Falhas durante o ciclo de vida

Conforme as unidades de carga são transportadas, estão sujeitas à diversos fatores ambientais que podem influenciar na performance do filme *Stretch*, como exemplo vibração, compressão ou choques mecânicos, os quais podem potencializar falhas mecânicas ao longo do processo de unitização, transporte e armazenamento da carga [10,13], e gerar prejuízos como demonstrado na Figura 5, por exemplo. Dessa maneira, torna-se essencial desenvolver continuamente soluções de filme *Stretch* que ofereçam melhor segurança performance ao mercado, reforçando o escopo deste trabalho.



Figura 5: Representação de falha no armazenamento de cargas por falha na unitização. [10,13]

### 3.4 Polietileno

O PE é um polímero termoplástico formado pela polimerização do eteno, ou etileno, através do uso de iniciadores ou catalisadores por diversos tipos de processos de produção. Sua estrutura molecular consiste em uma longa cadeia de carbonos ligados covalentemente entre si, com dois hidrogênios cada, e com terminações de grupo metil nas extremidades da cadeia. [16] A estrutura do monômero e do polímero são apresentadas na Figura 6. Embora seja constituído apenas de carbono e hidrogênio, a configuração e conformação de suas moléculas possibilita inúmeras estruturas moleculares diferentes, resultando em propriedades extremamente diversas. [17]

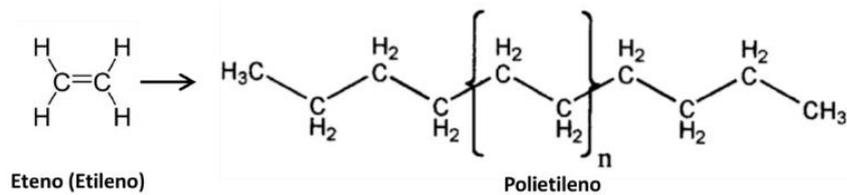


Figura 6: Fórmula estrutural do monômero e cadeia polimérica de PE. [16]

As propriedades físicas do PE dependem de características como estrutura molecular no estado sólido, MM e DMM, grau de cristalinidade do polímero e morfologia, sendo extremamente necessário conhecê-las e controlá-las para que as propriedades desejadas sejam atingidas. [18]

A estrutura do estado sólido consiste na maneira como as macromoléculas estão dispostas no arranjo microestrutural, sendo que este arranjo pode conter macromoléculas desordenadas, que constitui a região amorfa, ou ordenadas e regulares, que constitui a região cristalina. A teoria que melhor descreve o arranjo microestrutural de polímeros é o modelo das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único. Esses cristais foram observados por microscopia eletrônica como placas finas, denominadas lamelas, de espessura entre 100 e 200Å. Como o comprimento das cadeias, de  $10^3$  a  $10^5$ Å é muito maior que a espessura das lamelas, essa teoria conclui que as cadeias se dobram sobre si mesmas dentro do cristal. Essas lamelas distribuem-se e crescem de forma radial a partir de núcleos denominados esferulitos, os quais são interligados por regiões de material amorfo. [18] A figura 7 [19] mostra uma representação das lamelas e esferulitos de um polímero semicristalino.

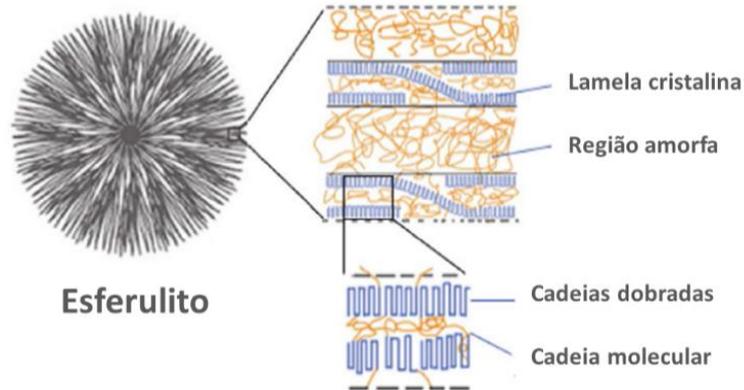


Figura 7: Representação da estrutura semicristalina do esferulito de PE. [19]

Dentre as principais características moleculares que influenciam na cristalinidade dos polímeros estão linearidade das cadeias, taticidade, presença de um grupo lateral, configuração das duplas ligações, polaridade, flexibilidade da cadeia principal, ou seja, a maneira como a cadeia pode se conformar sobre si mesma, e a presença de comonômeros. Esse último fator, inclusive, é um dos principais responsáveis na respectiva cristalinidade do polímero, visto que sua presença induz a formação de defeitos lineares na cadeia polimérica, afetando seu empacotamento e, conseqüentemente, a cristalinidade do polímero. [18] A composição característica do PE, PP e copolímero de etileno-propileno por espectroscopia de Infravermelho (FTIR) é demonstrada na Figura 8. [20]

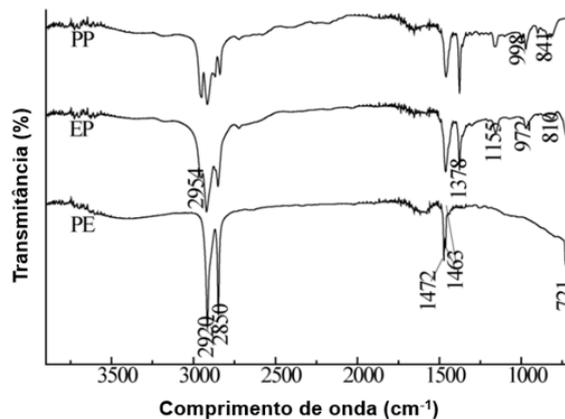


Figura 8: Espectro de infravermelho do PP, PE e copolímero de etileno-propileno. [20]

Embora exista inúmeros tipos de homopolímeros e copolímeros de eteno, podemos classificar as resinas termoplásticas de PE em três grandes categorias, ou famílias: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD).

### 3.4.1 PEBD

O PEBD foi a primeira categoria de polietileno produzido. O processo de polimerização envolve o uso de um iniciador de reação, normalmente um tipo de peróxido, o qual promove a quebra da ligação dupla na molécula do monômero e a torna susceptível à polimerização. Essa susceptibilidade, aliada às altas pressões (1000-3000 atm) e temperaturas (100°-300°C) usadas no processo, favorecem o crescimento intenso de ramificações de cadeias longas.

Devido à presença dessas ramificações de cadeia longa, também chamadas de *Long Chain Branches* (LCBs), o processo de cristalização torna-se dificultado, reduzindo-se a faixa de densidade do produto entre 0,910-0,925 g/cm<sup>3</sup>, bem como conferindo-lhe propriedades únicas para seu uso no mercado. Ressalta-se que essas ramificações longas, de fácil desemaranhamento, favorecem o fluxo do polímero fundido dentro da extrusora, tendo excelentes propriedades reológicas. Dentre as principais aplicações do PEBD estão fabricação de *Shrink*, embalagens industriais, agrícolas e alimentícias, revestimento de fios e cabos, além da produção de frascos para produtos farmacêuticos e hospitalares. [17]

### 3.4.2 PEBDL

O PEBDL é um copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefinas como C4, C6 ou C8, distribuídas ao longo da cadeia polimérica. Neste caso a polimerização ocorrerá através de um sistema catalítico, o qual coordenará o crescimento regular das macromoléculas. O número e o comprimento das ramificações curtas formadas dependem da concentração e do tipo de comonômero utilizado, ao passo que a distribuição das ramificações na cadeia polimérica será função das condições de síntese e do tipo de catalisador envolvido. Ou seja, o sistema catalítico é de extrema importância para formação da estrutura e, conseqüentemente, propriedade do polímero, pois influenciará em características cruciais como MM, DMM, densidade e distribuição de composição química, ou seja, comonômeros, das cadeias poliméricas. [18,19]

### 3.4.3 PEAD

A estrutura do PEAD aproxima-se de um PE puro, sendo que sua natureza linear, resultado de macromoléculas com poucas ramificações ou “defeitos”, permite atingir altos graus de cristalinidade, resultando em resinas de maior densidade. Devido à sua maior densidade, que se situa entre 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>, o PEAD possui maior rigidez e melhor propriedade de barreira em comparação aos demais polietilenos, tornando-o ideal para aplicações em embalagens rígidas sopradas para aplicações domésticas ou industriais, e

também para embalagens flexíveis na qual seja necessário maior rigidez e/ou menor espessura do filme, como exemplo sacarias industriais, sacolas de supermercado ou filmes Shrink. A incorporação de pequenos teores de comonômero, apesar de reduzir a rigidez do PEAD, melhora uma das propriedades mais importantes deste material: sua resistência ao tensofissuramento ambiental (ESCR), promovendo-o como ótima solução para embalagens de produtos tensoativos, como detergentes e agroquímicos. [16,21] As principais propriedades entre PEBD, PEBDL e PEAD são demonstradas na Tabela 1 [22].

Tabela 1: Principais propriedades físicas entre as famílias de PE: PEBD, PEBDL e PEAD. [22]

Propriedade	Unidade	PEBD	PEBDL	PEAD
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,910-0,940	0,900-0,940	0,940-0,970
Grau de cristalinidade*	%	42-62	34-62	62-82
Grau de cristalinidade**	%	30-54	22-55	55-77
Módulo de flexão na tração	MPa	240-330	275-1105	1000-1550
Módulo de tensão na tração	MPa	172-345	262-895	1070-1380
Tensão de escoamento na tração	MPa	9-20	7,5-19	18-30
Tensão na ruptura na tração	MPa	8-31	13-45	22-31
Alongamento na ruptura na tração	%	100-650	100-950	10-1500
Dureza Shore D	-	44-50	55-70	66-73
Resistência ao impacto Izod a 23°C	J/m	Não rompe	18,5-Não rompe	21,5-213
Temperatura de fusão Tm	°C	98-115	100-125	125-132
Temperatura de deflexão térmica 0,46 MPa	°C	40-44	55-80	80-90
Calor de fusão	cal/g	21-37	15-43	38-53

\*Estimado pela densidade

\*\*Estimado por calorimetria

### 3.5 Polipropileno

A polimerização estereoespecífica do propileno, realizada por Giulio Natta em 1954 através de um catalisador Ziegler, é uma das descobertas comerciais mais significativas na histórica da química dos polímeros. Suas propriedades atrativas e relativo baixo custo de produção o tornaram facilmente aceito pelo mercado, rendendo o prêmio Nobel de química a Karl Ziegler e Giulio Natta em 1963.

O polipropileno (PP) é produzido pela polimerização do monômero propeno, ou propileno, feita normalmente através do uso de catalisadores Ziegler-Natta ou Metalocenos. Devido ao grupo funcional metila na molécula do monômero, o PP pode apresentar diferentes tipos de configuração de cadeia: atática, sindiotática e isotática, dando origem às três formas de PP isotático (iPP), sindiotático (sPP) e atático (aPP) a depender da posição deste grupo metila na cadeia. [21]

Devido às suas cadeias poliméricas formadas com distribuição mais regular de grupos metila, e conseqüentemente maior empacotamento, o iPP apresentará maior cristalinidade que os demais tipos de PP, resultando em melhores propriedades mecânicas, como rigidez e resistência à tração, sendo o tipo de PP mais utilizado comercialmente.

O sPP possui menor rigidez que o iPP, porém maior resistência ao impacto e transparência. O aPP, por sua vez, possui baixa cristalinidade devido a sua estrutura irregular, resultando em uma microestrutura amorfa, com característica pegajosa, usada principalmente para fabricação de adesivos. [23]

Em virtude de sua natureza semicristalina, as propriedades físicas e, conseqüentemente mecânicas, podem ser controladas através de inúmeras variáveis, como estrutura molecular, teor de distribuição de comonômero, grau de cristalinidade, MM e DMM, além de sua morfologia. Dessa maneira, o PP possui um leque grande de aplicações, como peças para o setor automobilístico, bens duráveis e não-duráveis, rígidos ou flexíveis, entre outras. [24]

Em comparação ao PE, o PP possui propriedades mecânicas como módulo de elasticidade superior ao PE. Essa característica, intrinsicamente relacionada à estrutura molecular entre os dois, é atribuída ao grupo metila (-CH<sub>3</sub>) presente em cada carbono secundário da cadeia polimérica principal do PP, o qual dificulta sua rotação sobre si mesma, gerando uma estrutura mais rígida e menos flexível que a do PE. [25, 26]

### **3.5.1 Polipropileno copolímero aleatório**

O PP copolímero aleatório ou randômico é um polímero semicristalino com características particularmente desejáveis. Devido ao seu ótimo balanço de propriedades óticas (claridade e transparência), flexibilidade, resistência ao impacto e redução de temperatura de fusão comparado ao PP homopolímero ele é muito importante para aplicação de filmes, embalagens rígidas e também tubos. [27,28] A Tabela 2 [29] demonstra as principais propriedades físicas entre PP homopolímero, copolímero aleatório, que apresenta teor de copolímero cerca de 5%, e copolímero de impacto, cujo teor é maior que 5%.

A inserção aleatória de pequenas quantidades de comonômero, normalmente etileno, nas cadeias de PP promove a formação de blocos esteoregulares curtos que atuam como defeitos na regularidade estrutural das cadeias, reduzindo, portanto, sua densificação e, conseqüentemente, cristalinidade.

Dessa maneira, o balanço de propriedades será função do teor de etileno adicionado ao PP. Resinas de PP aleatório comerciais são, normalmente, polimerizadas por catalisadores convencionais do tipo Ziegler-Natta, possuindo alta MM e DMM ampla. [28,30]

Tabela 2: Principais propriedades físicas entre as famílias de PP. [29]

Propriedade	Unidade	PP Homopolímero (Extrusão placas, perfis)	PP copolímero aleatório (Extrusão filme matriz plana)	PP copolímero de impacto (Extrusão placas, perfis)
Índice de fluidez 230°C/2,16kg	g/10min	0,5	6,5	0,45
Resistência à tração no escoamento	MPa	33	28	27
Alongamento no escoamento	%	13	13	11
Módulo de flexão 1% Sec	MPa	1200	920	1100
Temperatura de deflexão térmica 0,46 MPa	°C	96	76	88
Resistência ao impacto Izod a 23°C		81	56	Não rompe
Dureza Rockwell R		86	-	-

### 3.6 Blendas poliméricas

Blendas de poliolefinas são misturas poliméricas que, historicamente, desenvolveram-se para suprir alguma aplicação cujo requisito de propriedade não era atendido pelos constituintes poliméricos individuais.

#### 3.6.1 Compatibilidade e Miscibilidade

Duas características são importantes e devem ser levadas em consideração ao se falar sobre misturas poliméricas: se os constituintes são mecanicamente compatíveis ou termodinamicamente miscíveis.

Compatibilidade, na prática, tem sido associada a misturas que não são termodinamicamente miscíveis, porém em que se observa sinergia de propriedades, melhorando-se uma propriedade específica em comparação aos componentes individuais. Miscibilidade, por sua vez, remete a mistura praticamente em nível molecular entre os segmentos de molécula; sendo mais comum encontrar blendas compatíveis do que miscíveis. [31]

Em geral, considera-se PE e PP imiscíveis no estado fundido, visto que pequenas diferenças entre as moléculas tendem a criar forças intermoleculares desfavoráveis. Além disso, a cristalização ocorre através de domínios cristalinos diferentes, criando imiscibilidade adicional [32]. Segundo Rana et al. [33], blendas de PE e PP são sistemas imiscíveis termodinamicamente, mas compatíveis mecanicamente, desde que haja boa adesão entre as fases.

Porém, sob condições e temperaturas específicas, já se observou miscibilidade entre PP e PEBDL. [34]. Entretanto, para que haja correta transferência de tensões entre as fases

de uma blenda ou mistura polimérica, como é o caso em filmes multicamadas, é muito importante que a interface seja compatível com ambas as fases.

Mohamad Razavi-Nouri avaliou a cinética de cristalização e taxa de crescimento de esferulito em blendas de mPEBDL e PP copolímero aleatório em proporções de 10/90, 30/70 e 50/50 mPEBDL/PP. Essas blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla, com objetivo de investigar a miscibilidade dos dois polímeros no estado fundido. Considerou que o mPEBDL agiu como um diluente para o copolímero aleatório de PP, visto que a temperatura de fusão nas blendas foi menor que no PP puro, indicando miscibilidade, ainda que limitada, entre os componentes. [35]

### 3.6.2 Cristalização

A morfologia de fases resultante da blenda polimérica, que será majoritariamente responsável por suas propriedades, é formada durante a etapa de cristalização. Essa etapa pode ser dividida em cristalização primária e secundária. A cristalização primária é a transição do polímero amorfo fundido em uma fase cristalina, seguindo as etapas de nucleação e crescimento de grãos. Essa estrutura pode ainda passar por etapas de pós-cristalização e recristalização, denominadas cristalização secundária. [34]

Segundo Sadegui et al. [36], existem três estruturas cristalinas principais para polímeros semicristalinos sob fluxo:

- (i) Estrutura esferulítica: cristalização sob baixas tensões;
- (ii) Estrutura lamelar nucleada em fileiras (*row nucleation*): cristalização sob condições de tensões moderadas a altas;
- (iii) Estrutura fibrilar: formada pelo material altamente estirado, no qual as lamelas quebram-se e se alinham na direção da tensão;

Outro fenômeno que pode ocorrer em blendas poliméricas denomina-se co-cristalização, que ocorre quando os constituintes da blenda apresentam características moleculares e parâmetros de células unitárias semelhantes, como polietilenos e seus copolímeros de etileno, polipropileno e seus copolímeros de propeno e PPs/PEs com EPR, conforme a concentração de eteno e propeno. Entretanto, na maioria dos casos, os parâmetros de rede não coincidem o suficiente para que os constituintes co-cristalizem, e criasse, portanto, duas configurações com arranjos lamelares diferentes. [37]

### 3.6.2 Transcristalização

Dois tipos de estrutura cristalina lamelar podem ocorrer na interface PE-PP: uma estrutura epitaxial, na qual o PE cristaliza-se sob o PP; e uma estrutura transcristalina, na qual o PP, por possuir maior temperatura de cristalização ( $T_c$ ), induz uma estrutura cristalina orientada no polímero com menor  $T_c$ , no caso PE. A blenda de homopolímero PP/PEBDL exibe estrutura epitaxial, ao ponto que a blenda de copolímero aleatório PP/PEBDL demonstrará comportamento de transcristalização. A diferença em morfologia cristalina pode influenciar adesão na interface. [38,39]

O comportamento de transcristalização observado no PP é de interesse particular. Transcristalização é a nucleação preferencial do polímero fundido em superfícies cristalinas [40]. O termo normalmente refere-se à nucleação de esferulitos ao longo de fibras. Conforme o PP em estado fundido entra em contato com as fibras (polares), as quais agem como centros de nucleação, a proximidade desses centros na superfície inibe o crescimento lateral dos esferulitos em questão; como resultado, a transcristalização desenvolve-se apenas na direção normal à superfície da fibra. Ou seja, o perfil de crescimento de cristais muda de maneira radial para normal à superfície da fibra conforme a nucleação ocorre. De maneira geral, a orientação de “camadas” transcristalinas gerou forte adesão interfacial entre fibras e polímeros, gerando melhoria significativa na resistência longitudinal e rigidez associadas. [41]

A interface polímero-polímero é importante para diversas aplicações, visto que o contato íntimo entre duas superfícies promove, em geral, maior resistência com a adesão. Em polímeros semicristalinos, o desenvolvimento da resistência interfacial é denominado soldagem. As fases são molhamento entre os constituintes, seguido de interdifusão de segmentos de cadeia entre eles. Um exemplo específico de soldagem ocorre durante o processamento de polímeros em moldagem por injeção ou extrusão, sempre que diferentes frentes de fluxo no estado fundido encontram-se, formando uma área conhecida por linha de soldagem. A adesão entre dois polímeros (que não “reagem”) é controlada pelo nível de emaranhamento superficial. [42]

Mecanismo de fratura é um tema relativamente bem desenvolvido para materiais puros e amorfos; porém pode ser aplicado também a interfaces polímero-polímero semicristalinos, sob a condição crítica de que a trinca deva propagar ao longo da interface. O papel da cristalinidade na adesão torna-se bem pronunciado nos casos de polímeros semicristalinos contendo componentes como outros polímeros ou aditivos, visto que esses podem agir como agentes nucleantes ou plastificantes. No estudo de Hojko [42], misturou-se e soldou-se amostras de PE com três componentes: PE ramificado de baixa MM, grafite como agente de carga, e PP (óleo).

Foi evidenciado que o aumento da concentração de três aditivos gerou um aumento na resistência da solda do PE devido a uma combinação de mecanismos de interpenetração de cadeias e cocrystalização próxima à interface, além de cristalização.

No estudo de Liu et al. [43], adicionou-se ácido polilático (PLA/pellets de 20g) com agentes nucleantes em matriz de iPP. Os pellets de PLA e os agentes nucleantes (0,2g em pó) foram dissolvidos em em 200 mL de clorofórmio em agitação por 5h a 50°C; após, a solução foi volatilizada a temperatura ambiente por 7 dias, a fim de se obter a blenda sólida de PLA com nucleante (1% em massa), que em seguida foi “fiada” em um reômetro capilar de alta pressão (Rosand RH7D, Malvern Instruments, UK) para se obter fibras de PLA-nucleante. O iPP em estado fundido foi misturado com as fibras de PLA-nucleante em um equipamento Hot Stage (HB-2002, Skyray Instrument, China) a 180°C por 10 min, com auxílio de duas placas de vidro, e o processo de resfriamento pós mistura foi monitorado por um microscópio de luz polarizada (PLM, Jiang Xi Phoenix Optical Co., China) com uma câmera digital Nikon 500D, Nikon Corporation, Japan). As amostras também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-x (WAXD). As lamelas resultantes da transcristalização (conformação beta) foram formadas verticalmente à superfície da fibra, conforme demonstrado pela Figura 9.

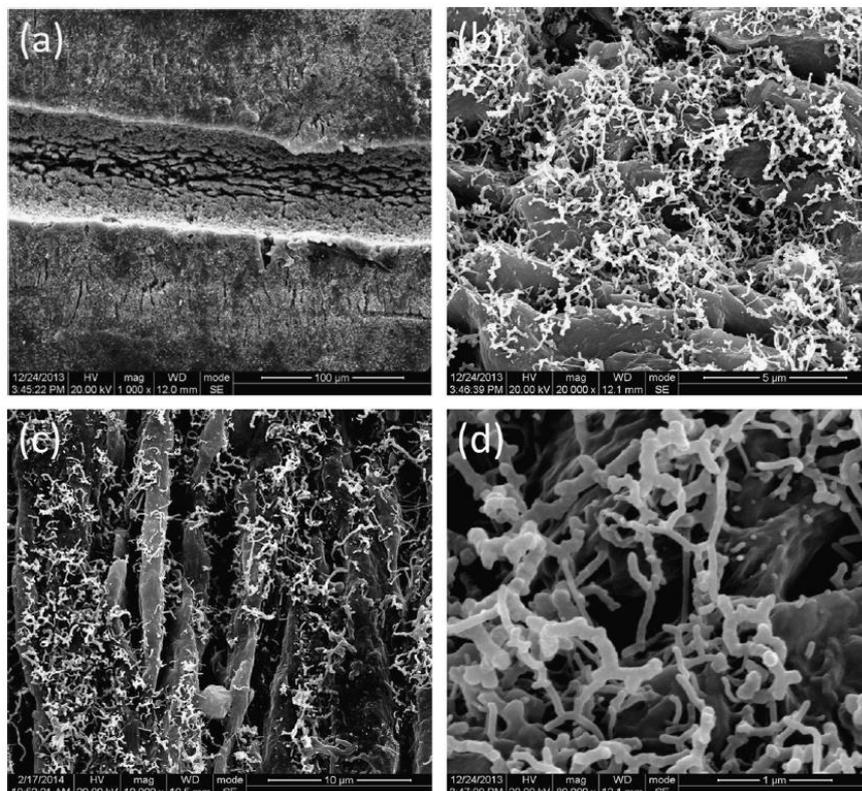


Figura 9: Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes regiões de amostra, sendo que em (a) observa-se total transcristalização; em (b) e (c), diferentes posições da amostra e em menor aumento; em (d) demonstração da estrutura em escala nano. [43]

Adicionalmente, também foi verificado a presença de estruturas nanométricas, formando uma estrutura de ligação em rede. Essa estrutura em rede, distribuída no interior da transcristalização, pode melhorar a adesão interfacial, além de reforçar a estrutura contra a propagação de trincas, as quais serão dominantes na interface PLA/iPP dado a concentração de stress alocada devido às diferentes taxas de cristalização.

### 3.7 Filmes multicamadas

A produção de compostos poliméricos multicamadas tem seu primeiro registro em 1966, quando Iler [44] propôs, pela primeira vez, a técnica camada por camada (“layer-by-layer”), através da deposição de partículas coloidais de cargas elétricas opostas em camadas alternadas.

Em 1973, Wiley desenvolveu o método de co-extrusão forçada, na qual utiliza-se um sistema de multiplicação de camadas para produzir filmes com diversas camadas na escala de micrômetros e, mais recentemente, até nanômetros. De lá para cá foram vários desenvolvimentos na tecnologia de produção de filmes multicamadas. [44]

Os filmes multicamadas podem ser produzidos através de soluções poliméricas ou polímeros fundidos. No primeiro caso, as propriedades são governadas por fatores como pH, temperatura, força iônica, tipo de solvente, características moleculares dos polímeros e até mesmo o intervalo de tempo destinado à produção. No caso de filmes oriundos de polímeros fundidos, as propriedades finais são determinadas principalmente pelas propriedades reológicas entre os constituintes. Apenas esses últimos são viáveis de serem produzidos em larga escala e, pela relevância ao trabalho e ao mercado de embalagem multicamadas, serão tratados com mais afinco abaixo. [44]

Os principais desafios no desenvolvimento de filmes multicamadas são deslizamento entre camadas, potencializando falhas no filme, endurecimento por deformação, instabilidades viscoelásticas ou tempo de relaxação diferentes entre os constituintes. Dessa maneira, reforça-se a importância das propriedades interfaciais. [45, 46] No segmento de filmes *Stretch* utilizam-se, normalmente, estruturas monomaterial (PE) em diversas camadas, logo o uso de PP ainda é pouco explorado como constituinte entre camadas.

A seleção de materiais, método de produção e desenho das camadas são fatores determinantes na morfologia e propriedades dos filmes multicamadas, os quais podem variar desde completamente compatíveis a incompatíveis, potencializando propriedades dependentes das características interfaciais, como mecânicas, térmicas ou de barreira, por exemplo. [44]

### 3.7.1 Morfologia

A morfologia dos polímeros influencia significativamente nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas, elétricas e de barreira dos filmes poliméricos multicamadas. Entre os principais fatores que determinam a morfologia dos filmes multicamadas estão: constituintes poliméricos, espessura das camadas e condições de processamento. [47,48]

### 3.7.2 Espessura das camadas

Em filmes multicamadas, a espessura crítica pode variar de micrômetros à nanômetros dependendo dos materiais e processamento utilizados. Isso ocorre porque a estabilidade das camadas varia conforme os parâmetros de interação e razão de viscosidade entre os materiais utilizados, os quais governarão o balanço entre as forças de separação, devido à tensão interfacial por exemplo, e as forças capilares de estabilização. [44,49] Outro fator crítico na determinação da espessura crítica é a relação de viscosidades entre os constituintes poliméricos. Quando a viscosidade é muito destoante, pode haver ruptura entre as camadas devido às instabilidades reológicas na coextrusão, aumentando conseqüentemente a espessura crítica dos filmes multicamadas. [44] Bironeau [50] propôs a equação 3 para determinação da espessura crítica ( $h_c$ ) entre camadas:

$$h_c = \left( \frac{A_H K T}{3\pi\gamma^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

Na qual  $A_H$  é a constante de Hamaker (para polímeros,  $A_H=10^{-18} - 10^{-21}$  J) [33],  $K$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>), e  $\gamma$  é a tensão interfacial entre camadas, a qual pode ser estimada por:

$$\gamma = \frac{KT}{b^2} \left( \frac{X}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Na qual  $b$  é o comprimento de Kuhn (1 – 2 nm para polímeros) [42] e  $X$  é o parâmetro de interação Flory-Huggins. Então, substituindo-se a equação 2 em 1, tem-se:

$$h_c = \left( \frac{2A_H b^4}{\pi K} \frac{1}{X T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

### 3.7.3 Constituintes poliméricos

Além da espessura, o tipo de polímero utilizado na camada confinada, miscibilidade das camadas e a presença de aditivos no substrato da camada confinada são fatores

primários que podem influenciar no nível de confinamento e, dessa maneira, na cristalização de filmes poliméricos multicamadas. PEO, PCL, PP, PE, PLA, PA6, PET e PVDF são exemplos interessantes de polímeros semicristalinos que, quando confinados, podem produzir filmes multicamadas com propriedades otimizadas. Por serem semicristalinos, tempo e temperatura utilizados no processamento serão determinantes na cristalização confinada desses materiais. [44]

Carr et al. [52] demonstrou que os parâmetros de interação são cruciais no confinamento de PCL com diferentes camadas confinadas de PC, PS e PMMA. Em um par altamente compatível ( $\chi=0$ ), não houve sinal de orientação cristalina do PCL; Em outro par incompatível do estudo PMMA/PCL ( $\chi=0,017$ ), observaram alto grau de orientação cristalina.

Nassar et al. [53] avaliaram o efeito do recozimento na orientação do cristal. Eles demonstraram que no compósito multicamada PC/PLA com espessura de 20 nm, foram formados após 180 minutos de recozimento a 80°C. Enquanto o par PS/PLA, cristais foram formados homogêaneamente; Reportaram que a maior compatibilidade do PC com PLA facilitou a nucleação heterogênea, tornando mais notável a formação dos cristais.

#### **3.7.4 Propriedades interfaciais**

Para que polímeros se tornem compatíveis é necessário que haja uma modificação interfacial, reativa ou não reativa, que deve ser produzida na fusão durante a mistura. A modificação interfacial não reativa é proveniente da adição de um terceiro componente, como exemplo: copolímero em bloco ou enxertado, terpolímeros e ionômeros, os quais promoverão relações específicas como ancoramento mecânico, ligações cruzadas, pontes de hidrogênio ou complexação com metal de transição, por exemplo. Esses componentes agem como emulsificadores na interface, diminuindo a tensão interfacial e aumentando a adesão. Entre polímeros incompatíveis, utiliza-se normalmente copolímeros em dibloco, visto que cada bloco será miscível com um ou outro constituinte original, formando-se ligações interfaciais como as mencionadas acima que acoplarão as duas fases juntas. [54]

Estudos avaliaram [55] coextrusão entre PE Ziegler-Natta (ZNPE) e polipropileno isotático (iPP), demonstrando que a baixa adesão do ZNPE no PP era devido à presença de uma camada amorfa interfacial, constituída por frações altamente ramificadas de ZNPE heterogêneo de baixa MM. Por outro lado, um copolímero de PE metaloceno (mPE) com aproximadamente o mesmo teor de ramificações de cadeia curta (ou short-chain branching – SCB), devido às características intrínsecas proporcionadas pelo catalisador, não apresentaram frações de cadeia polimérica com configurações muito heterogêneas que

pudessem migrar para a superfície. Dessa maneira, o acesso de cadeias com tamanho mais homogêneo à interface resultou em cristalização epitaxial do mPE e, para mPE com densidades  $\sim 0,90 \text{ g/cm}^3$ , emaranhamento entre cadeias também com a camada de PP, conforme Figura 10.

Conseqüentemente, a força necessária à delaminação das microcamadas foi maior, indicando que a cristalização epitaxial e o emaranhamento juntos otimizaram a adesão superficial [55].

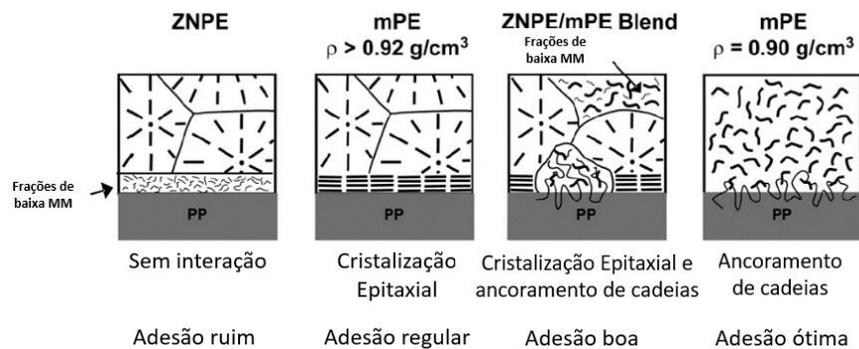


Figura 10: Modelo para interface de PP com ZNPE, mPE e suas blendas. [55]

Em outro trabalho, Chaffin et al. [56,57], analisaram blendas moldadas por injeção de PP com PE obtidos usando catalisadores Ziegler-Natta ou metalloceno. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstraram que o modo de falha predominante na blenda com ZnPE foi interfacial, ao passo que nas blendas com mPE a falha ocorreu na matriz de PP após os ensaios de tração. Na blenda com mPE houve aumento de 40% na rigidez e 10% no alongamento a  $-10^\circ\text{C}$ , o que foi atribuído ao ancoramento cristalino das cadeias emaranhadas na interface e melhor transferência de tensão entre as fases. No caso da blenda com ZnPE, ocorreu uma segregação do material amorfo de baixa MM na interface, reduzindo significativamente o ancoramento cristalino em comparação à blenda com mPE, conforme Figura 11 [56]

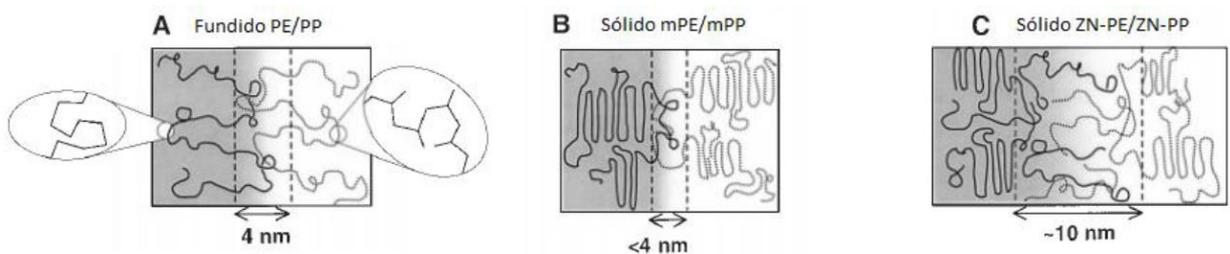


Figura 11: Mecanismo postulado por Chaffin et al. para blendas de PP com ZN-PE e m-PE. [56]

Os filmes multicamadas compartilham regiões de extrema influência em suas propriedades, a interface entre as camadas. Os principais parâmetros responsáveis pelo controle das propriedades interfaciais e, conseqüentemente, propriedades dos filmes multicamadas são emaranhamento, difusão e adesão interfacial. [44]

O emaranhamento interfacial é um dos principais fatores responsáveis pela otimização das propriedades, visto que, em essência, o emaranhamento entre cadeias poliméricas provenientes de diferentes camadas intensificará a união entre elas e reduzirá o deslizamento entre camadas. [58]

A densidade de emaranhamento interfacial, bem como seu comprimento, traduz-se na resistência interfacial do filme multicamada e governa seu mecanismo de falha, o qual é constituído pelos mecanismos de arrancamento de cadeias microfibrilamento. No primeiro mecanismo, observado predominantemente em cadeias pequenas, as cadeias emaranhadas são arrancadas pelo lado mais curto na interface; enquanto que no mecanismo de microfibrilamento, a fratura na interface ocorre pela cisão entre cadeias. [59]

A densidade de emaranhamento é influenciada pela MM dos polímeros e pela compatibilidade entre os pares interfaciais, as quais são responsáveis conjuntamente pelo coeficiente de difusão mútuo. O efeito da MM no mecanismo de falha de filmes multicamadas é demonstrado na Figura 12. Para sistemas miscíveis, há uma transição do mecanismo de arrancamento de cadeias para o microfibrilamento conforme aumenta-se consideravelmente a MM. Para sistemas imiscíveis, a transição entre esses mecanismos ocorre conforme aumenta-se a espessura interfacial. [59,60]

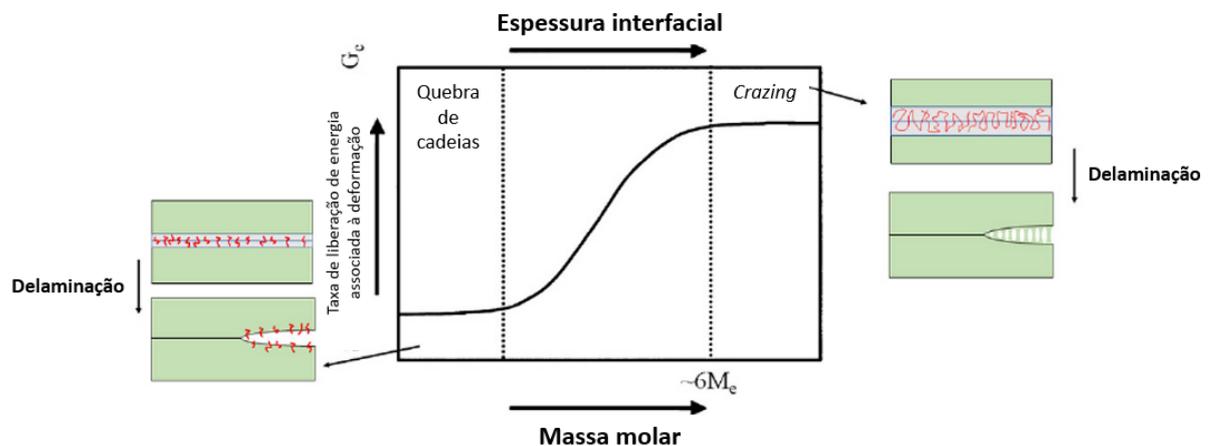


Figura 12: Representação esquemática no mecanismo de falha conforme aumento da MM. [59,60]

Para avaliar a relação entre emaranhamento e resistência interfacial, Cole et al. [61] demonstraram que a taxa de energia necessária associada à deformação ( $G_c$ ), e consequente ruptura, possui uma relação de potência com a quantidade de emaranhamento conforme a equação (4)

$$G_c \approx N_{ent}^2 \quad (4)$$

Essa equação foi baseada na relação entre a adesão das camadas e a difusão das cadeias poliméricas na interface. Como exemplo, Brown [60] demonstrou que  $G_c$  no par PS/PMMA aumentou de 5 J/m<sup>2</sup> para 220 J/m<sup>2</sup> devido ao aumento na espessura interfacial de 3 nm a 15 nm, o que foi associado ao aumento na densidade de emaranhamento. Dessa maneira, tem-se que a densidade de emaranhamento é governada pelo processo de difusão de cadeias poliméricas de um lado a outro da interface, o qual dependerá da mobilidade da cadeias poliméricas e também do tempo envolvido na difusão.

A espessura interfacial entre duas camadas é definida com base no número de emaranhamentos formados na interface, os quais controlam as propriedades interfaciais como seu mecanismo de falha e a taxa de liberação de energia associada à deformação. Demonstrou-se que a espessura interfacial e a densidade de emaranhamento são função da difusão mútua entre pares ao longo do tempo. A difusão mútua é governada pela termodinâmica e parâmetros cinéticos como parâmetro de interação Flory-Huggins e temperatura.

A compatibilidade entre os constituintes de um filme multicamada é determinada pelo parâmetro de interação entre eles. Parâmetro de interação menores levam à melhor adesão entre camadas. Por exemplo, o sistema PS/PCL é classificado como par incompatível, visto que  $\chi_{pcl/ps} = 0,168$ ; PMMA/PCL é classificado como parcialmente compatível, pois  $\chi_{pmma/pcl} = 0,017$ ; e o par PC/PCL é considerado compatível, pois  $\chi_{PCL/PC} = 0$ ; Quanto mais compatíveis, maior a densidade de emaranhamento na interface também. [52]

As características moleculares dos polímeros, como MM e DMM, também influenciam na adesão interfacial de estruturas multicamadas. Jordan e al. Investigaram o efeito da MM na adesão interfacial de filmes de PP/PE. Os filmes com maiores teores de oligômeros demonstraram menor adesão interfacial comparados com filmes produzidos com menores teores de oligômeros e distribuição de massa molar mais estreita, visto que a acumulação de cadeias pequenas na interface dificulta a formação de co-cristais interfaciais. [62] A maioria dos polímeros industriais tem baixa compatibilidade um com outro porque a adesão nas estruturas multicamadas é um desafio.

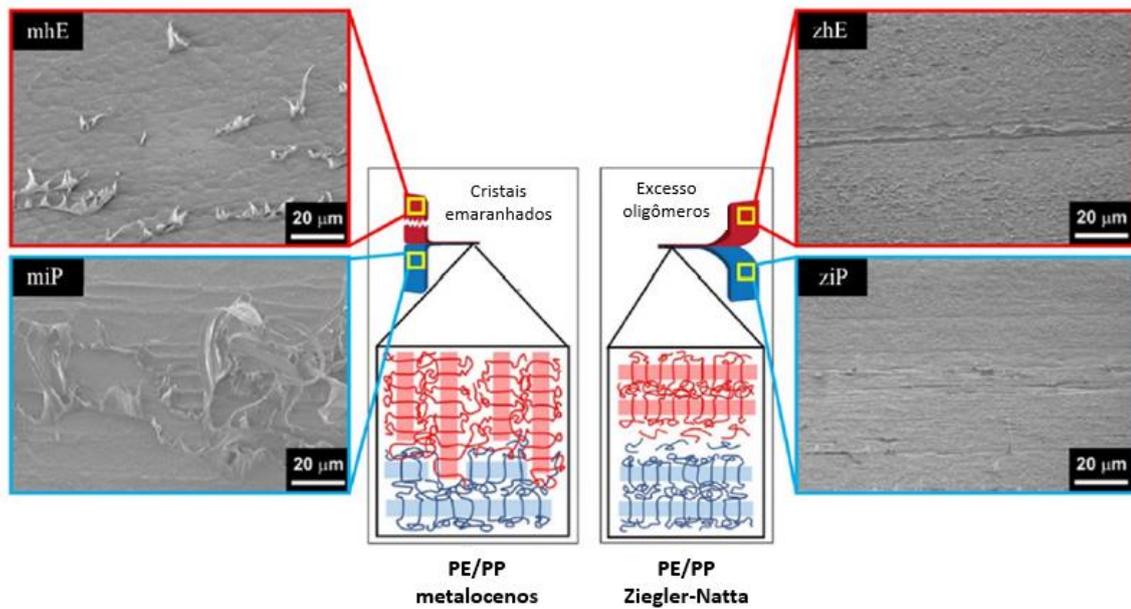


Figura 13: Influência de catalisador e oligômero na cristalização e ancoramento interfacial entre PE/PP. [62]

Vários métodos têm sido propostos para promover a adesão em filmes multicamadas, dentre eles: adição de compatibilizantes, incluindo terpolímero de eteno, propeno e dieno (EPDM), etileno-acetato de vinila (EVA) e borracha de estireno butadieno (SBS), reação de compatibilização in-situ, recozimento, uso de adesivos selantes e uso de aditivos. [63] Essas técnicas são conhecidas por melhorar a adesão interfacial e formação de cristais, sendo que blendas compatibilizadas demonstram aumento substancial na elongação na ruptura e resistência ao impacto. [64]

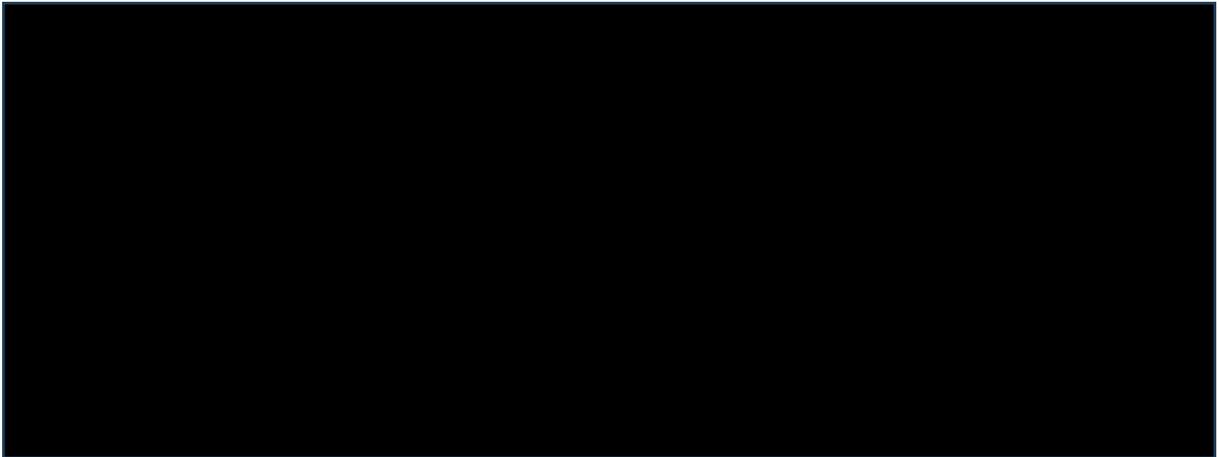
## 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Este capítulo descreve os materiais e métodos analíticos utilizados durante a realização desse estudo.

### 4.1 MATERIAIS

Na Tabela 3 são apresentadas as resinas termoplásticas utilizadas neste trabalho, bem como suas principais características e propriedades típicas.

Tabela 3: Propriedades típicas das resinas termoplásticas utilizadas neste trabalho.

A large black rectangular box redacting the content of Table 3.

\*Condição de análise para Índice de fluidez PP: 230°C/2,16kg;

\*\*Não divulgado por confidencialidade;

Na tabela 4, são apresentadas as formulações, em porcentagem de peso das quatro amostras de filmes *Stretch* multicamadas, com  camadas, utilizadas neste trabalho, as quais geraram bobinas de filme *Stretch* de 23 kg cada 

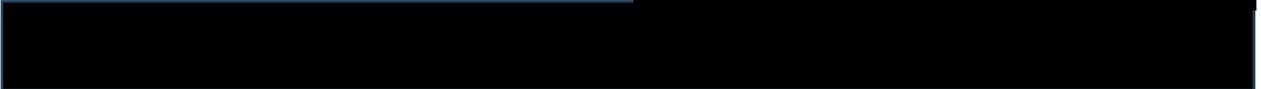
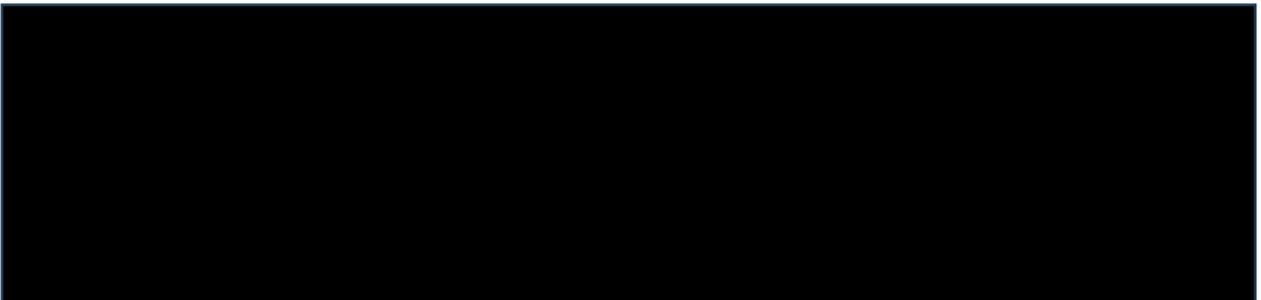
A black rectangular box redacting the content of the table below the text.

Tabela 4: Composição das amostras de filme *Stretch* utilizadas neste trabalho, em % massa.

A large black rectangular box redacting the content of Table 4.

A Figura 14 representa a estrutura entre as camadas de maneira mais clara.

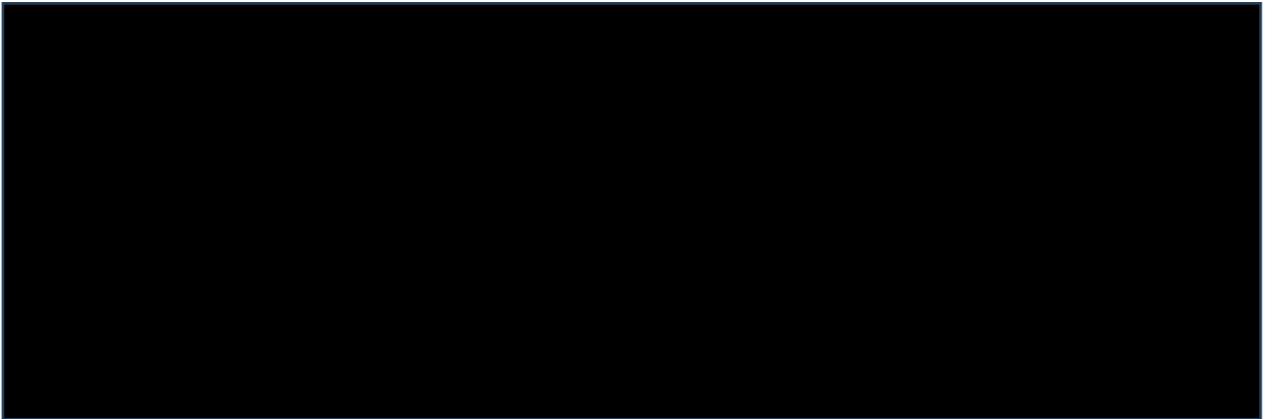


Figura 14: Representação da estrutura das camadas utilizadas nas amostras de filme *Stretch* deste trabalho.

## 4.2 MÉTODOS

Este tópico descreve as metodologias utilizadas na preparação das amostras de filme *Stretch* e nas análises posteriores de caracterização desses filmes.

### 4.2.1 Processamento de filme plano

As bobinas de filme *Stretch* foram processadas em uma coextrusora de matriz plana, dupla rosca com velocidade média de rotação de 180 rpm, [REDACTED]. A velocidade de linha utilizada na produção dos filmes foi de 400 m/min, sendo que os filmes apresentaram espessura final de [REDACTED] e largura das bobinas de 500 mm. As temperaturas das zonas de extrusão registradas foram  $T_{z1}=60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z2}=200^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z3}=280^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z4}=280^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z5}=280^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z6}=280^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{z7}=280^{\circ}\text{C}$ .

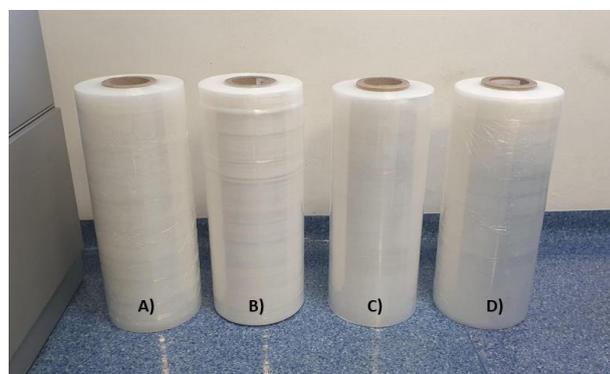


Figura 15: Amostras de filme *Stretch* geradas neste trabalho. A) Amostra referência, sem PP; B) Amostra com 10% PP; C) Amostra com 20% PP [REDACTED]; D) Amostra com 20% PP [REDACTED]

A Figura 16 mostra um fluxograma com as análises realizadas principalmente para caracterização dos filmes *Stretch* presentes no trabalho.

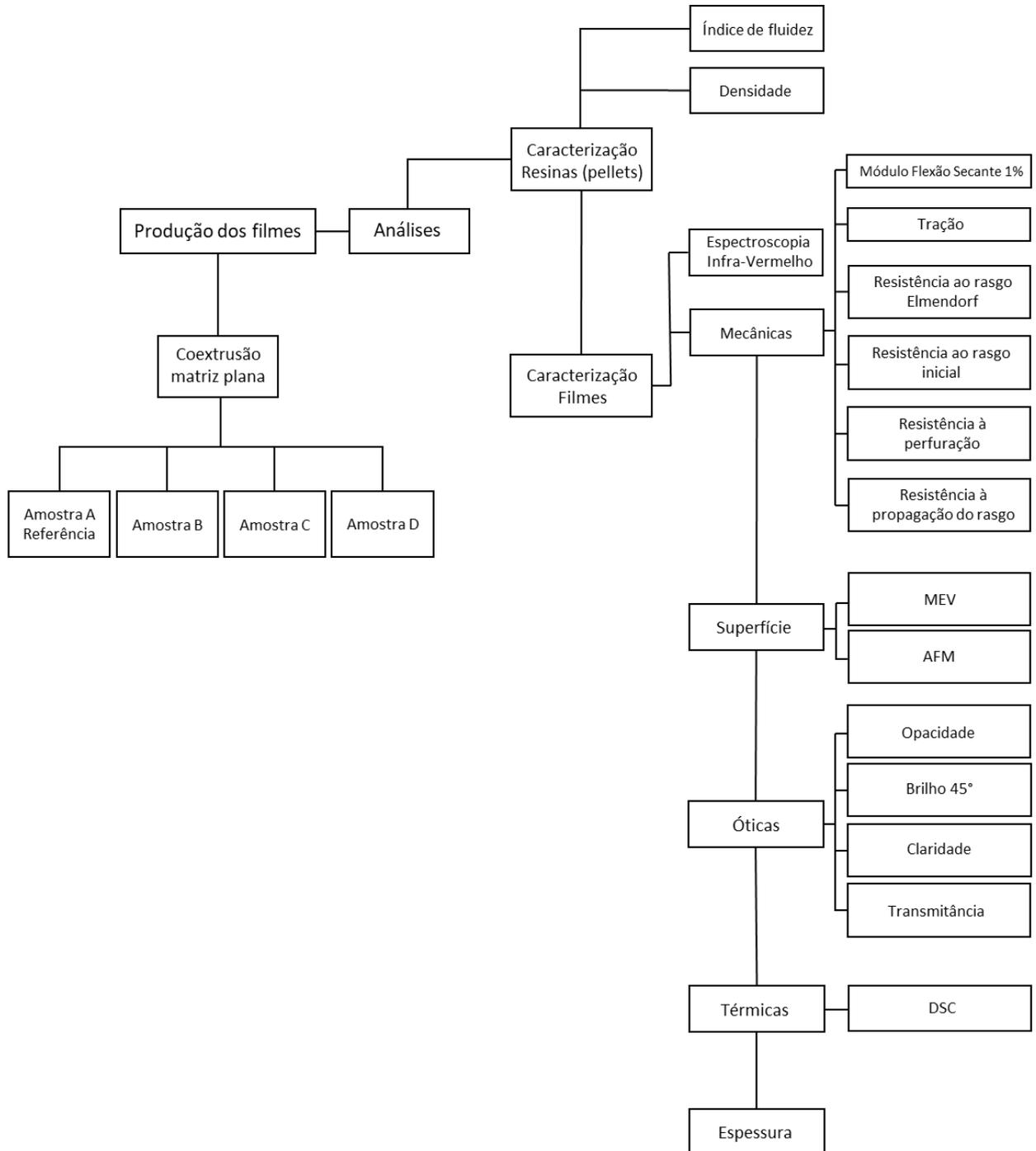


Figura 16: Fluxograma das análises realizadas nas amostras de filme *Stretch* avaliadas neste trabalho.

### 4.3 Caracterização

As análises de caracterização reportadas a seguir foram definidas para determinar as propriedades das resinas termoplásticas utilizadas neste estudo, bem como os filmes *Stretch* produzidos através do processamento desses materiais.

#### 4.3.1 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF) é uma medida da taxa de fluxo de um polímero através de um capilar (orifício), sob condições estabelecidas de carga e temperatura, principalmente. Ou seja, avalia-se o quão fácil ou não um material consegue fluir no estado fundido. Neste estudo, os índices de fluidez foram obtidos no equipamento INSTRON CEAST MF 30, conforme norma ASTM D1238, com carga de 2,16kg e temperaturas de 190°C para PE, e 230°C para PP. O resultado é expresso em g/10min. [67,68]

#### 4.3.2 Densidade

A determinação da densidade é um método relativamente simples, o qual permite compreender o quão compacta é a microestrutura de um determinado polímero, logo, inferir sobre sua cristalinidade também. Junto com análise de IF, é uma das propriedades controláveis mais importante dos materiais poliméricos, sendo um dos principais parâmetros de diferenciação entre os polietilenos.

As amostras de pellets (grânulos) foram prensadas em placas de 3 mm até 190°C (prensa hidráulica) e posteriormente resfriadas a taxa de 15±2°C/min. As placas foram acondicionadas em sala climatizada na temperatura de 23±2°C e 50±10% de umidade relativa por um período de no mínimo 40 horas. A análise de densidade foi conduzida em uma balança de deslocamento de líquido modelo TOYO SEIKI DENSIMETRY H, conforme norma ASTM D792. [67,68]

### 4.3.3 Módulo de elasticidade Secante 1% em filmes

O cálculo do módulo de elasticidade é determinado pela razão entre a tensão nominal e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão *versus* deformação, conforme descrito na Figura 17. Uma vez que os termoplásticos sob uma determinada tensão excedem o limite de elasticidade, é necessário utilizar um ponto da curva em que se garante que não houve deformação plástica no material. Nos filmes *Stretch* analisados neste trabalho, o módulo de elasticidade foi calculado pela tensão a 1% de deformação, por isso a denominação módulo Secante 1%. Os ensaios foram realizados na máquina de teste INSTRON 4466, conforme norma ASTM D882. O resultado é expresso em MPa (Mega Pascal) e seu valor é frequentemente associado à rigidez do material avaliado. [67]

### 4.3.4 Tração

O ensaio de tração em filmes consiste em aplicar uma força vertical para estirar um corpo de prova até sua ruptura, permitindo-se dessa maneira uma construção de uma curva tensão *versus* deformação, conforme Figura 17. Através dessa curva, pode-se determinar os dados de tensão de escoamento, na qual se inicia a deformação plástica do material, e tensão de ruptura, que é a resistência oferecida pelo material correspondente à deformação na ruptura, ambos expressos em MPa; além de alongamento no escoamento, que é a deformação no momento em que ocorre a transição da deformação elástica para permanente do material, e alongamento na ruptura, que é a deformação total no ponto que ocorre ruptura do material, ambos expressos em porcentagem (%). O ensaio foi realizado no dinamômetro da marca INSTRON, modelo 4466, conforme norma ASTM D882. [67]

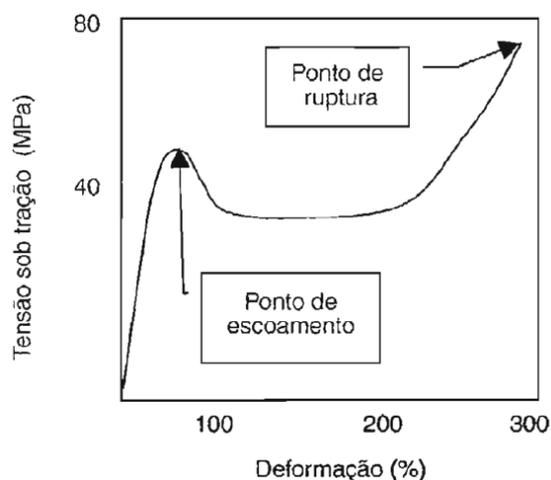


Figura 17: Curva típica tensão vs. deformação.

#### **4.3.5 Resistência ao rasgo Elmendorf**

O ensaio de resistência ao rasgo Elmendorf foi realizado no equipamento Tearing Tester 83-11-00 do Monitor Tear (TMI), conforme ASTM D1922. Este teste consiste em determinar a força necessária para propagar o rasgo em uma amostra de filme com espessura conhecida ao longo de uma distância padronizada e a partir de um entalhe previamente realizado no corpo de prova, através da oscilação de um pêndulo com peso conhecido que age sob ação da gravidade. A análise é realizada nas direções de máquina (DM) e transversal (DT), sendo o resultado expresso em gf (grama-força).

#### **4.3.6 Resistência ao rasgo Inicial**

O ensaio de resistência ao rasgo Inicial foi realizado no equipamento INSTRON, modelo 4466, conforme ASTM D1004. Esse teste consiste em determinar a força necessária para iniciar o rasgo em uma amostra de filme com espessura conhecida, sem entalhe previamente realizado no corpo de prova. A análise é realizada na DM e DT, sendo o resultado expresso em kgf/cm (Quilograma-força por centímetro).

#### **4.3.7 Resistência à perfuração**

O ensaio de resistência à perfuração também foi realizado na INSTRON, dinamômetro modelo 4466, com célula de carga de 1kN conforme ASTM F1306. Essa análise consiste em aplicar uma carga no sentido vertical de cima para baixo na velocidade constante de 25 mm/min, até que se rompa o corpo de prova. O resultado é expresso em carga de ruptura (N), que avalia a resistência à deformação, alongamento na ruptura, que evidencia a deformação da amostra em distância ou penetração (mm), e por fim, energia total (mJ), que é a energia necessária para perfurar o material.

#### **4.3.8 Resistência à propagação do rasgo**

O ensaio de resistência à propagação do rasgo ou tempo de propagação ao rasgo foi realizado no equipamento de avaliação de performance de filme *Stretch* FPT750, da ESTL, a 300% de estiramento do filme. Este teste consiste em determinar o tempo necessário para propagar, radialmente, o rasgo em uma amostra de filme com espessura conhecida e a partir de uma ruptura realizada de maneira controlada no corpo de prova, conforme Figura 18. O resultado é expresso em segundos.

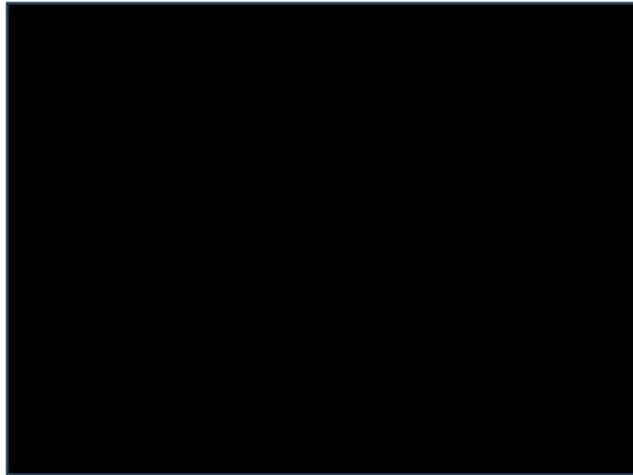


Figura 18: Ensaio de resistência ou tempo de propagação ao rasgo.

#### **4.3.9 Opacidade, Claridade e Transmitância**

A análise de opacidade, claridade e transmitância foi realizada no equipamento conhecido como opacímetro, modelo haze-gard Plus da BYK-Gardner, conforme ASTM D1003. O resultado é a média aritmética de 10 valores obtidos pela leitura do equipamento em diferentes pontos de um filme com dimensões pré-definidas, sendo expresso em porcentagem. As propriedades óticas de um determinado filme serão influenciadas pela absorção e pelo espalhamento de luz que ocorre em um corpo de prova; ou seja, é resultado da morfologia e do acabamento superficial do filme.

#### **4.3.10 Brilho 45°**

A análise de brilho foi realizada no equipamento Micro Gloss 45°, também da BYK-Gardner, conforme ASTM D2457. O resultado é a média de 10 medições de brilho detectado após incidência de luz a um ângulo de 45°, as quais são realizadas em diferentes pontos de uma amostra de filme, sendo o resultado expresso em percentual relativo a um espelho perfeito, cujo valor é 100%.

#### **4.3.11 Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

A análise de MEV foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura Phenom ProX /ThermosFisher, com as seguintes condições de análise: Intensity-Image, Detector- BSD Full, Mode-analysis: 15KV e porta amostra de alto vácuo.

O objetivo desta análise foi avaliar a morfologia da superfície das amostras de filme *Stretch*. Foram avaliadas duas regiões distintas de cada filme e capturadas imagens com ampliações de 5000x, 10000x, 20000x e 30000x.

#### **4.3.12 Microscopia de força atômica – MFA**

A análise de MFA foi realizada em um equipamento MFA Multimodo VIII, da Bruker, em *Tapping Mode*. Além da morfologia, também foram realizadas avaliações de rugosidade superficial, as quais feitas conforme ISO 4287:1997. As imagens foram obtidas em escala de 40, 20 e 5  $\mu\text{m}$ , percorrendo áreas de 160, 40 e 25  $\mu\text{m}^2$ , respectivamente.

#### **4.3.13 Reometria rotacional com varredura de frequência – DSR**

A avaliação reológica dos filmes *Stretch* foi realizada em um reômetro rotacional (DSR – Dynamic Shear Rheometer), com geometria de placas paralelas, modelo DHR3, da TA Instruments, conforme ASTM D4440. As amostras de filme *Stretch* foram dobradas sobre si e prensadas em forma de disco para confecção dos corpos de prova, resultando em aproximadamente 5 g de amostra. O ensaio foi executado a temperatura de 190°C, com frequência angular ( $\omega$ ) variando entre 0,06 e 628 rad/s, a fim de se plotar curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) versus taxa de cisalhamento, além de informações sobre o módulo elástico ou de armazenamento ( $G'$ ) e módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ) de cada amostra.

#### **4.3.14 Calorimetria diferencial de varredura – DSC**

A análise de DSC foi realizada no equipamento DSC2500 da TA Instruments, conforme ASTM D3418, E793, E794 e E968, a fim de se caracterizar termicamente o comportamento de cada amostra, determinando sua temperatura de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ). As amostras (aproximadamente 5mg) foram acondicionadas em panelas apropriadas; Após, iniciou-se o fluxo de gás de purga (50mL/min), e se variou a temperatura de -20 a 200°C (a 10°C/min), a fim de se comparar a diferença de energia com uma panela referência (vazia). [67]

#### **4.3.15 Espessura**

A análise de espessura foi realizada conforme ASTM D6988, a fim de se determinar precisamente a espessura das bobinas de filme *Stretch* produzidas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] [https://www.reportlinker.com/p04919723/Flexible-Plastic-Packaging-Market-by-Type-Material-Printing-Technology-Application-and-Region-Global-Forecast-to.html?utm\\_source=GNW](https://www.reportlinker.com/p04919723/Flexible-Plastic-Packaging-Market-by-Type-Material-Printing-Technology-Application-and-Region-Global-Forecast-to.html?utm_source=GNW)
- [2] <https://www.abre.org.br/inovacao/industria-brasileira-de-embalagens-plasticas-flexiveis-fecha-2020-com-alta-no-faturamento-na-producao-e-no-consumo-per-capita/>
- [3] <http://abief.org.br/Assessoria-ABIEF>, 17 de março de 2021
- [4] MOBIL OIL CORP.; Coextruded Thermoplastic *Stretch-Wrap*. New York US4418114A. 29 de abril de 1982.
- [5] Chum, P. S.; Kruper, W. J.; Guest, M. J.; Materials Properties Derived from INSITE Metallocene Catalysts. *Advanced. Materials*. Vol.12, No. 23, 2000.
- [6] Poon, B. C.; Chum, S. P.; Hiltner, A.; Baer, E.; Adhesion of polyethylene blends to polypropylene. *Polymer* 45 (893-903), 2004.
- [7] Gholami, F.; Pakzad, L.; Behzadfar, E.; Morphological, interfacial and rheological properties in multilayer polymers: A review.
- [8] Dunno, K.; Symanski, M.; Evaluation of *Stretch* film behavior during long-term storage under different atmospheric conditions. *Applied Packaging Research*;
- [9] Small, C. M.; McNally, G. M.; Garret, G.; Murphy, W. R.; The Characteristics of Polyethylene Film for *Stretch* and Cling Film Applications. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*. 12(1/2), pp.5-20,2004.
- [10] Dunno, K., & Symanski, M. (2021). Evaluation of *Stretch* film behavior during long-term storage under different atmospheric conditions. *Journal of Applied Packaging Research*, 13(1), 3.
- [11] Park, J., Horvath, L., White, M., Araman, P., & Bush, R. J. (2018). The influence of *Stretch* wrap containment force on load bridging in unit loads. *Packaging Technology and Science*, 31(11), 701-708.
- [12] MOBIL OIL CORP.; Coextruded Thermoplastic *Stretch-Wrap*. New York US4418114A. 29 de abril de 1982.
- [13] SMALL, C.M.; MCNALLY, G.M.; GARRETT, G.; MURPHY, W.R.; The Characteristics of Polyethylene Film for *Stretch* and Cling Film Applications. *Dev. Chern. Eng. Mineral Process*. p.5-20. 2004.
- [14] HELMAN, B.M.; HELMAN, H. Mostruário Elástico – A evolução das resinas para filmes de paletização. *Plásticos em revista*, São Paulo, nº542, p.28 – 32, Outubro. 2008.

- [15] WAINER, M. V.; *Stretch Film Properties: Effects of Equipment and Process Variables*. Journal of Plastic Film and Sheeting, Massachusetts, p.18-279. 2002.
- [16] PEACOCK, Andrew. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications. CRC Press, 2000.
- [17] VASILE, C.; PASCU, M. Practical Guide to Polyethylene; Smithers Rapra Publishing, UK (2005).
- [18] CANEVAROLO JR, S.V. Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros. 2ed. São Paulo: Artliber (2006).
- [19] Wang, A., Chen, C., Liao, L., Qian, J., Yuan, F. G., & Zhang, N. (2020). Enhanced  $\beta$ -phase in direct ink writing PVDF thin films by intercalation of Graphene. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30(5), 1497-1502.
- [20] Wang, C., Wang, Y., Dang, Y., Jiao, Q., Li, H., Wu, Q., & Zhao, Y. (2015). Synthesis of a novel titanium complex catalyst and its catalytic performance for olefin polymerization. Russian Journal of Applied Chemistry, 88, 1723-1727.
- [21] FERREIRA, M.F.P. Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha de etileno-propileno (PP/EPR/PE). Porto Alegre. 2004. 102p. Tese (Mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [22] PEACOCK, Andrew. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications. CRC Press, 2000
- [23] MAIER, C.; CALAFUT, T. Polypropylene: The definitive User's Guide and Databook (Plastics Design Library). 1a edição. eBook: Elsevier. 1998.452p.
- [24] AZEREDO, A. P. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno. Porto Alegre. 2010. 116p Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [25] Smith, W. F., Hashemi, J., & Presuel-Moreno, F. (2006). Foundations of materials science and engineering (Vol. 509). New York: McGraw-hill.
- [26] Salih, S. E., A. F. Hamood, and A. H. A. Alsalam, Comparison of the characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP polymer blends. Modern Applied Science, 2013. 7 (3): p. 33.
- [27] Cao, J., & Lü, Q. F. (2011). Crystalline structure, morphology and mechanical properties of  $\beta$ -nucleated controlled-rheology polypropylene random copolymers. Polymer testing, 30(8), 899-906.

- [28] Cali, J., Hu, W., Kysor, E., & Kohlmann, O. (2021). Aging of polypropylene random copolymers studied by NMR relaxometry. *Polymer*, 230, 124102.
- [29] Mark, H. F. (2013). *Encyclopedia of polymer science and technology, concise*. John Wiley & Sons.
- [30] D. Mileve, R. Androsch, H.J. Radusch, Effect of cooling rate on meltcrystallization of random propylene-ethylene and propylene-1-butene copolymers, *Polym. Bull.* 61 (5) (2008) 643–654.
- [31] Elias, M. B. (2012). Desempenho de filmes soprados multicamada de blendas de polipropileno e copolímeros de etileno.
- [32] Shanks, R. A., et al., Time-temperature-miscibility and morphology of polyolefin blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 18(3): p. 263-270, 2000.
- [33] Rana, D., Lee, C. H., Cho, K., Lee, B. H., & Choe, S. (1998). Thermal and mechanical properties for binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins. *Journal of applied polymer science*, 69(12), 2441-2450.
- [34] Karger-Kocsis, J. (Ed.). (1994). *Polypropylene structure, blends and composites: Volume 2 Copolymers and blends (Vol. 2)*. Springer Science & Business Media.
- [35] Razavi-Nouri, M. (2007). Properties of polypropylene and metallocene-prepared polyethylene blends: Crystallization behavior and interaction parameter. *Polymer testing*, 26(1), 108-115.
- [36] Sadeghi, F., Aji, A., & Carreau, P. J. (2005). Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: Initial morphology requirements for making porous membrane by *Stretching*. *Journal of plastic film & sheeting*, 21(3), 199-216
- [37] Hu, Y. S., Kamdar, A. R., Ansems, P., Chum, S. P., Hiltner, A., & Baer, E. (2006). Crystallization of a miscible propylene/ethylene copolymer blend. *Polymer*, 47(18), 6387-6397.
- [38] Zhang X, Aji A. Polypropylene-polyethylene multilayer films. In: SPE ANTEC conference; 2005. p. 2947e51.
- [39] Zhang X, Aji A. Oriented structure of PP/LLDPE multilayer and blends films. *Polymer* 2005; 46:33, 85 e 93.
- [40] Jenkel, E., Teege, E., & Hinricks, W. (1952). Transkristallisation in hochmolekularenstoffen. *Kolloid-Z*, 129, 19–24.
- [41] Assouline, E., Pohl, S., Fulchiron, R., Gerard, J. F., Lustiger, A., Wagner, H. D., et al.(2000). The kinetics of  $\alpha$  and  $\beta$  transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene. *Polymer*, 41, 7843–7854.

- [42] Hojko, P., Cifra, P., Bleha, T., & Chodak, I. (1999). Fracture toughness of interface of polyethylene modified in bulk. *Journal of applied polymer science*, 74(4), 1009-1016.
- [43] Kejun Liu, Ming Jin, Renxi La, Jie Zhang, Tao Wang, Xiongwei Zhang. Transcrystallization of isotactic polypropylene containing a self-assembled nucleating agent nanonetwork, *Materials Letters*, Volume 125, 2014, Pages 209-212.
- [44] Gholami, F., Pakzad, L., & Behzadfar, E. (2020). Morphological, interfacial and rheological properties in multilayer polymers: A review. *Polymer*, 208, 122950.
- [45] Zhang, J., Lodge, T. P., & Macosko, C. W. (2006). Interfacial slip reduces polymer-polymer adhesion during coextrusion. *Journal of Rheology*, 50(1), 41-57.
- [46] Silvestri, L., Brown, H. R., Carra, S., & Carra, S. (2003). Chain entanglements and fracture energy in interfaces between immiscible polymers. *The Journal of chemical physics*, 119(15), 8140-8149.
- [47] Gholami, F., Pircheraghi, G., Rashedi, R., & Sepahi, A. (2019). Correlation between isothermal crystallization properties and slow crack growth resistance of polyethylene pipe materials. *Polymer Testing*, 80, 106128.
- [48] Eslamian, M., Bagheri, R., & Pircheraghi, G. (2016). Co-crystallization in ternary polyethylene blends: tie crystal formation and mechanical properties improvement. *Polymer International*, 65(12), 1405-1416.
- [49] Feng, J., Zhang, Z., Bironeau, A., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., Sollogoub, C., & Baer, E. (2018). Breakup behavior of nanolayers in polymeric multilayer systems—Creation of nanosheets and nanodroplets. *Polymer*, 143, 19-27.
- [50] Bironeau, A., Salez, T., Miquelard-Garnier, G., & Sollogoub, C. (2017). Existence of a critical layer thickness in PS/PMMA nanolayered films. *Macromolecules*, 50(10), 4064-4073.
- [51] Takagishi, H., Masuda, T., Shimoda, T., Maezono, R., & Hongo, K. (2019). Method for the calculation of the Hamaker constants of organic materials by the Lifshitz macroscopic approach with density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(40), 8726-8733.
- [52] Carr, J. M., Langhe, D. S., Ponting, M. T., Hiltner, A., & Baer, E. (2012). Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review. *Journal of Materials Research*, 27(10), 1326-1350.
- [53] Fernandes Nassar, S., Delpouve, N., Sollogoub, C., Guinault, A., Stoclet, G., Régnier, G., & Domenek, S. (2020). Impact of nanoconfinement on polylactide crystallization and gas barrier properties. *ACS applied materials & interfaces*, 12(8), 9953-9965.
- [54] Nitta, K. H., Okamoto, K., & Yamaguchi, M. (1998). Mechanical properties of binary blends of polypropylene with ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer. *Polymer*, 39(1), 53-58.

- [55] Poon, B. C., Chum, S. P., Hiltner, A., & Baer, E. (2004). Adhesion of polyethylene blends to polypropylene. *Polymer*, 45(3), 893-903.
- [56] Chaffin, K. A., Knutsen, J. S., Brant, P., & Bates, F. S. (2000). High-strength welds in metallocene polypropylene/polyethylene laminates. *Science*, 288(5474), 2187-2190.
- [57] Chaffin, K. A., Bates, F. S., Brant, P., & Brown, G. M. (2000). Semicrystalline blends of polyethylene and isotactic polypropylene: Improving mechanical performance by enhancing the interfacial structure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(1), 108-121.
- [58] Lee, P. C., Park, H. E., Morse, D. C., & Macosko, C. W. (2009). Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films. *Journal of Rheology*, 53(4), 893-915.
- [59] Washiyama, J., Kramer, E. J., & Hui, C. Y. (1993). Fracture mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers: transition from chain pullout to crazing. *Macromolecules*, 26(11), 2928-2934.
- [60] Brown, H. R. (2001). Relation between the width of an interface between two polymers and its toughness. *Macromolecules*, 34(11), 3720-3724.
- [61] Cole, P. J., Cook, R. F., & Macosko, C. W. (2003). Adhesion between immiscible polymers correlated with interfacial entanglements. *Macromolecules*, 36(8), 2808-2815.
- [62] Jordan, A. M., Kim, K., Soetrisno, D., Hannah, J., Bates, F. S., Jaffer, S. A., ... & Macosko, C. W. (2018). Role of crystallization on polyolefin interfaces: an improved outlook for polyolefin blends. *Macromolecules*, 51(7), 2506-2516
- [63] Zhang, H., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2013). Rheological modeling of the mutual diffusion and the interphase development for an asymmetrical bilayer based on PMMA and PVDF model compatible polymers. *Macromolecules*, 46(1), 276-299.
- [64] A.R. Kamdar; R.K. Ayer; B.C Poon; G.R. Marchand; A. Hiltner; E. Baer. *J. Polymer*, 2009, 50, 3319-3328.