



INFLUÊNCIA DO POLIETILENO METALOCÊNICO NAS PROPRIEDADES DE FILMES APLICADOS NO MERCADO DE STRETCH

Patrícia M. F. Rocha¹, Ruth M. C. Santana^{2*}

^{1,2*} Universidade Federal de Rio Grande do Sul - UFRGS, Departamento de Materiais, Porto Alegre - RS
Caixa Postal 15010, 91501-970, Porto Alegre - RS - ruth.santana@ufrgs.br

Resumo: O filme stretch é um dos maiores consumidores de polietileno de baixa densidade linear copolimerizados com buteno, hexeno ou octeno obtidos por catalisador Ziegler-Natta ou metaloceno. Filmes planos com diferentes polietilenos puros ou em misturas foram extrusados e comparados quanto às suas propriedades mecânicas, ópticas e morfológicas. Os resultados das análises ópticas indicaram valores menos interessantes para o polietileno metalocênico, possivelmente devido à sua maior capacidade de formação de regiões cristalinas e maior tendência de orientação, como visto nas imagens de microscopia de força atômica. Melhores resultados ópticos são obtidos em misturas dessa resina com outras Ziegler-Natta. Resultados dos ensaios de tração e perfuração mostraram a superioridade do polietileno metalocênico também devido à maior organização e homogeneidade de suas cadeias. Finalmente, verificou-se que a mistura do polietileno metalocênico com o Ziegler-Natta copolimerizado com buteno, nas proporções estudadas, foi a amostra que apresentou melhor balanço das propriedades mecânicas e ópticas.

Palavras-chave: PEBDL, filme stretch, extrusão plana, metaloceno.

Influence of metallocene polyethylene in stretch film properties

Abstract: Stretch film is one of the largest consumers of linear low density polyethylene resins manufactured by copolymerizing ethylene with 1-butene, 1-hexene and 1-octene, catalyzed by Ziegler-Natta or metallocene system. Cast films were extruded using different pure or blended polyethylenes. Then, mechanical, optical and morphological characteristics of the films were compared. Metallocene polyethylene optical analysis results showed less interesting values than the others, probably due to its greater ability to form crystalline regions and a greater orientation tendency, as seen in the atomic force microscopy images. Better optical results are obtained with this metallocene resin and other Ziegler-Natta polyethylene blends. Tensile and puncture analysis confirmed the metallocene resin superior performance on the Ziegler-Natta, due to its greater organization and homogeneity of its chains. Finally, this article noted that the sample of metallocene polyethylene and Ziegler-Natta 1-butene copolymer blend, in the studied proportions, has the best balance of mechanical and optical properties.

Keywords: LLDPE, stretch film, cast extrusion, metallocene.

Introdução

O polietileno é a resina termoplástica mais usada para produção de embalagens plásticas. Dentre os tipos de embalagens, o mercado de filme *stretch* é um dos maiores consumidores de polietileno de baixa densidade linear, PEBDL. Entende-se que o filme *stretch* é uma película plástica extensível, que quando estirada, permite o envolvimento e total aderência a um produto ou uma embalagem. Possui excelente memória elástica e propriedade de pega (tack) no lado interno [1]. Esse filme pode ser produzido usando PEBDLs copolimerizados com buteno, hexeno ou octeno obtidos pelo sistema catalítico tipo Ziegler-Natta, e a pouco mais de 20 anos, também passou a ser usado o sistema tipo metaloceno. A aplicação de resinas metalocênicas proporcionou a redução da espessura do filme



para um décimo do que eram antes. Embalagens confeccionadas com esse material apresentam excelente alongamento, elevada resistência ao estiramento e muitas vezes dispensam o uso de aditivo de pega [2-9].

O mercado de *stretch* busca condições mais competitivas de custo e produtividade, juntamente com maior exigência técnica e espessura reduzida. Para isso a tendência é o uso extrusão de matriz plana, e de misturas de várias resinas com diferentes custos de produção e desempenhos mecânicos. Dentro desse contexto, filmes planos com formulações usando polietilenos metalocênico e Ziegler-Natta com comonômero buteno, hexeno e octeno e suas misturas foram estudados a fim de comparar o seu desempenho mecânico e suas propriedades ópticas, relacionando com a estrutura e tendência de orientação do filme.

Experimental

Materiais

Foram usados quatro diferentes polietilenos de baixa densidade linear, PEBDL, cujas especificações e simbologias usadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações dos materiais usados.

Símbolo	Comonômero	Catalisador	Índice de Fluidez (g/10min)*	Densidade (g/cm ³)**
M	Hexeno	Metaloceno	3,5	0,918
B	Buteno	Ziegler-Natta	2,7	0,919
H	Hexeno	Ziegler-Natta	2,3	0,918
O	Octeno	Ziegler-Natta	2,1	0,917

* ASTM-D1238. Temperatura 190°C e massa 2,16kg.

** ASTM-D-1505.

Processamento

Os filmes foram processados em uma extrusora monorosca de matriz plana, Leonard EMF 30F0 de matriz de 230 mm de largura e abertura regulável. Na Tabela 2 estão apresentadas as formulações preparadas e o perfil de temperatura usado. A velocidade de bobinamento foi entre 10 e 15mpm, sendo 30 µm a espessura média dos filmes.



Tabela 2 – Formulações dos filmes produzidos e perfil de temperatura usado na extrusora.

Amostra	O	M	H	M/B	M/H	M/O
Composição	100% octeno	100% metaloceno	100% hexeno	metaloceno/ buteno (80/20)	metaloceno/ hexeno (60/40)	metaloceno/ octeno (50/50)
Perfil de temperatura (°C)	Z 1 – 220; Z 2 – 230; Z 3 – 240; Z 4 – 250; Z 5 – 260; Z 6 - 270 (matriz); Z 7 - 270 (matriz).					

Caracterização

Na Tabela 3 estão apresentadas os testes realizados e seus respectivos métodos e/ou normas.

Tabela 3 – Análises usadas para caracterização dos filmes.

Análise	Método
Opacidade	ASTM D-1003
Brilho a 45° e 60°	ASTM D-2457
Tração DM	ASTM D-882
Perfuração	ASTM D-5748/F-1306
Microscopia de Força Atômica	Modo intermitente (tapping), sonda de antimônio dopada com Si, sendo monitorados os parâmetros fase e topografia (height). Foram empregadas scan size de 1.5, 3, 5 e 10µm

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para opacidade e brilho a 45° e 60° dos filmes avaliados estão apresentados na Fig. 1. A amostra M apresentou maior opacidade e menor brilho, características que podem estar relacionadas à maior presença de regiões cristalinas na sua estrutura, as quais poderiam estar causando o espalhamento da luz [8]. Por outro lado, um copolímero Ziegler-Natta tem menor organização de cadeias, apresentando menos ocorrência de regiões cristalinas [7, 10]. Para as misturas com M, a amostra M/H apresentou maior brilho e menor opacidade, seguido de M/B.

Vale ressaltar que as propriedades ópticas não são diretamente relacionadas com a estrutura química ou massa molecular, e sim principalmente relacionadas pela morfologia do polímero. A transmissão de luz e a opacidade geralmente são afetadas por irregularidades presentes na superfície do material, tais como aditivos não completamente dissolvidos, impurezas, pequenas bolhas, rugosidade da superfície, presença de cristalitos, que provocam mudança do índice de refração [7, 8].

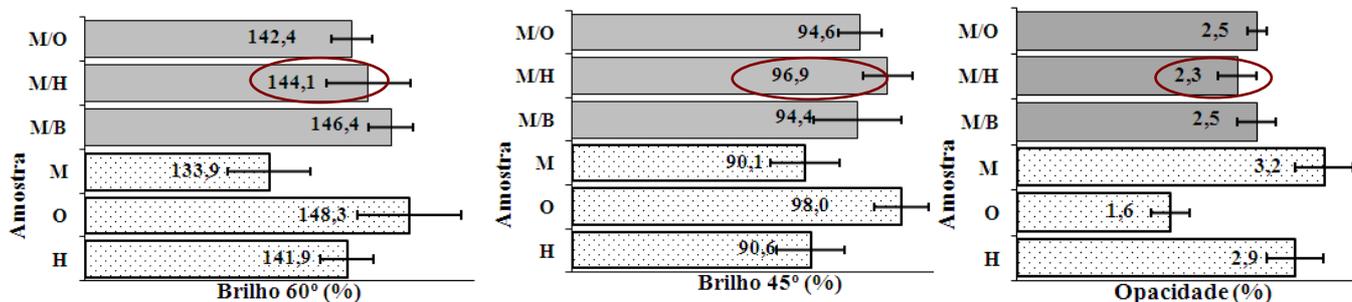


Figura 1 – Resultados de brilho a 60° e 45° e opacidade dos filmes.

As imagens das superfícies dos filmes obtidas por Microscopia de Força Atômica, AFM, estão apresentadas na Fig. 2. Verifica-se que a amostra M apresenta estrutura lamelar mais bem definida (espessura em torno de 10 a 20 nm) do que H e O. Já nas misturas com metaloceno, o componente Ziegler-Natta, parece comprometer a definição de borda das lamelas observada em M puro devido à boa compatibilidade entre as resinas. A amostra M/H apresenta menor tendência de organização, confirmando a relação de orientação do filme com os resultados das propriedades ópticas.

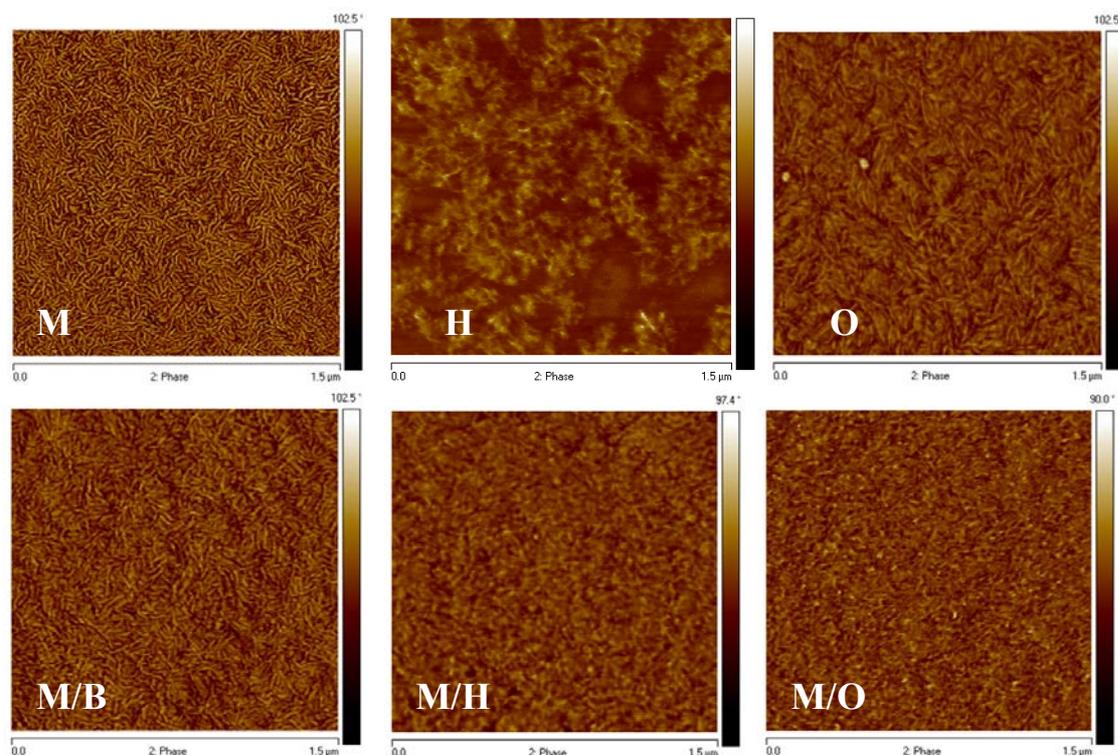


Figura 2 – Imagens da superfície das amostras obtidas por AFM.



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

Em relação às propriedades mecânicas avaliadas, observa-se na Fig. 3, que a amostra M apresentou melhor desempenho mecânico nos ensaios de tração e perfuração. Quando essa é misturada com PEBDLs hexeno e octeno nas proporções estudadas, há uma perda de mais de 10% na resistência a tensão de ruptura. A superioridade de M pode ser relacionada à sua constituição de cadeias com maior homogeneidade no tamanho, na distribuição das ramificações e na incorporação do comonômero [7, 8, 11]. Finalmente, a amostra M/B apresentou melhor desempenho mecânico quando comparada com as demais misturas.

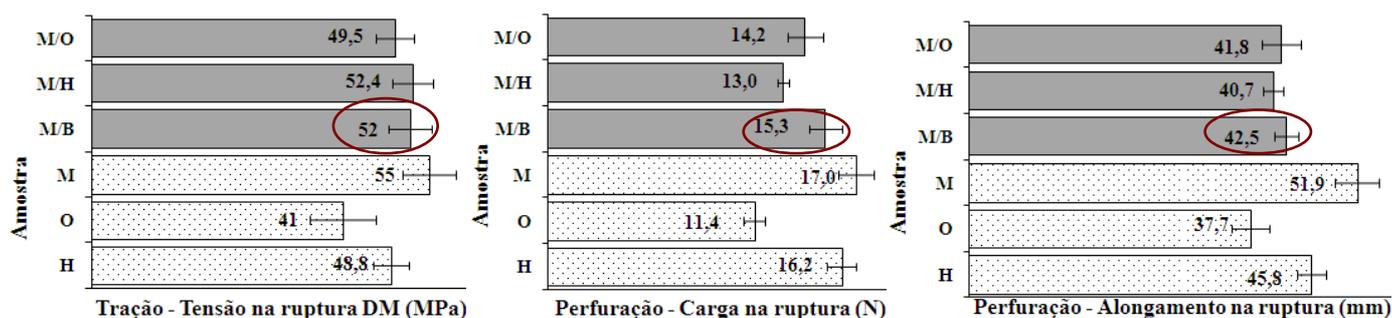


Figura 3 – Alguns resultados de tração e de perfuração.

Conclusões

Os resultados das análises ópticas indicaram valores menos interessantes para o polietileno produzido com catalisador metallocênico. Isso ocorre devido à maior capacidade de formação de regiões cristalinas no polímero puro e sua maior tendência de orientação, como visto nas imagens de AFM. Melhores resultados ópticos podem ser obtidos a partir da adição de outros polietilenos copolímeros Ziegler-Natta. Resultados dos ensaios de tração e perfuração dos filmes mostraram a superioridade do polietileno metallocênico também devido à maior organização e homogeneidade de suas cadeias. Finalmente, resultados deste estudo mostraram que a mistura M/B foi a que apresentou melhor balanço das propriedades mecânicas e ópticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S. A., em especial ao Centro de Tecnologia & Inovação.



Referências Bibliográficas

1. G; Martins in *Tecnologia Moderna de Obtenção de Filme Termoencolhível e Filme Estirável*, G. B. Comércio de Materiais Didáticos LTDA, São Bernardo do Campo, 2008.
2. B. P. S. Chum; W. J. Kruper; M.J. Guest *Advanced Materials*, 2000, 12, 1759.
3. F. M. B. Coutinho; I. L. Mello; L. C. Santa Maria in *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, 2003.
4. R. K. Krishnaswamy; D. C. Rohlfling; B. E. Hauger *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2001, 17, 35.
5. E. B. Mano; L. C. Mendes in *Introdução a Polímeros*, Blücher, São Paulo, 1999.
6. G. M. McNally; C. M. Small; W. R. Murphy; G. Garrett *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2005, 21, 39.
7. R. C. Santos, Dissertação de Mestrado, Caracterização vibracional e térmica de blendas de LLDPE e m-LLDPE, Instituto de Química/Universidade de São Paulo, 2006.
8. C. I. G. L. Sarantópoulos; L. M. Oliveira; M. Padula; L. Coltro; R. M. V. Alves; E. E. C. Garcia in *Embalagens Plásticas Flexíveis*, Centro de Tecnologia de Embalagem, Campinas, 2002.
9. M. V. Wainer *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2002, 18, 279.
10. G. Lamberti; V. Brucato; G. Titomanlio *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84, 1981.
11. W. D Callister Jr in *Materials Science and Engineering an Introduction*, John Wiley & Sons, New York, 2007.