

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO FILME STRETCH PRODUZIDO COM  
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE**

Patrícia Mara de Freitas Rocha

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO FILME STRETCH PRODUZIDO COM  
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE**

Patrícia Mara de Freitas Rocha

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 – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2013

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

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

Banca Examinadora:

Dra. Ana Cristina Fontes Moreira - BRASKEM

Dr. Fernando Castiglia Franceschini - BRASKEM

Dra. Alessandra Fiorini Baldissera - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker  
Coordenador do PPGE3M

*“E não sede conformados com este mundo, mas sede transformados pela renovação do vosso entendimento, para que experimenteis qual seja a boa, agradável, e perfeita vontade de Deus.”*

*Romanos 12:2*

## DEDICATÓRIA

À Deus. À minha orientadora professora Ruth  
que sempre acreditou em mim e nesse trabalho.

Ao Ricardo que esteve ao meu lado  
e ajudou muito na conclusão dessa dissertação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela dedicação, persistência, confiança, amizade e orientação deste trabalho.

Meu agradecimento especial à equipe do Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem S. A. pelo apoio contínuo e disponibilidade para ensinar.

Ao Ricardo Paulo pela motivação, companheirismo e pelas cobranças para que esse trabalho fosse concluído.

À Braskem S. A. por proporcionar a realização desse mestrado.

À minha mãe Sônia e ao meu pai Getúlio pela imensa dedicação, confiança, admiração e apoio incondicional.

Aos meus Irmãos por preencherem a minha vida.

À minha amiga Karla Vittori pela ajuda em vários momentos da minha vida.

Ao Fábio Lamon pela oportunidade e confiança para minha vinda para o Rio Grande do Sul e para iniciar o mestrado.

À minha amiga Emiliane Sousa Mendes Silva pela paciência e companheirismo em todos os anos que nos conhecemos.

Ao Leandro de Castro Tomasi pela parceria e toda ajuda, não só em todo o período do mestrado, mas também em todo tempo que estive na área de Produto.

Ao meu grupo de amigas “Thucas” que fazem a minha vida mais feliz, agitada e animada. Vocês sempre estarão no meu coração.

À todos que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- ROCHA, P. M. F., SANTANA, R. M. C. Influência do polietileno metalocênico nas propriedades de filmes aplicados no mercado de stretch. In: **11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, 2011, Campos do Jordão-Brasil, 2011, (trabalho completo).
- ROCHA, P. M. F., FORTE, M. M. C., SANTANA, R. M. C. Influência da composição nas propriedades do filme stretch de polietilenos. In: **19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19 CBCiMat**, Campos do Jordão- Brasil, 2010 (trabalho completo).

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	9
2. OBJETIVOS .....	12
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
3.1 CONCEITO DO FILME <i>STRETCH</i> .....	13
3.1.1 <i>Stretch Hood</i> .....	14
3.1.2 <i>Stretch Wrap</i> .....	16
3.2 POLIETILENO E SUAS CLASSIFICAÇÕES .....	19
3.2.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) .....	23
3.2.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD) .....	24
3.2.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) .....	25
3.3 PROCESSAMENTO DE FILMES DE PELBD .....	26
3.4 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE FILMES DE PELBD .....	29
4. EXPERIMENTAL .....	32
4.1 MATERIAIS .....	32
4.2 METODOLOGIA .....	32
4.2.1 Processamento de filmes planos .....	32
4.2.2 Caracterização .....	35
4.2.2.1 Caracterização das resinas .....	35
4.2.2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier- FTIR .....	36
4.2.2.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup> C - RMN <sup>13</sup> C .....	37



4.2.2.1.3	Cromatografia de Permeação em Gel - GPC .....	38
4.2.2.1.4	Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura - Crystaf .....	39
4.2.2.1.5	Determinação de Solúveis em Xileno, Amorfo e Oligômeros ....	40
4.2.2.1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	42
4.2.2.1.7	Reometria Rotacional - DSR .....	43
4.2.2.2	Caracterização dos filmes.....	44
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	56
5.1	PROPRIEDADES DAS RESINAS USADAS.....	56
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier- FTIR	56
5.1.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup> C - RMN <sup>13</sup> C ...	58
5.1.3	Cromatografia de Permeação em Gel - GPC .....	61
5.1.4	Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura-Crystaf.....	62
5.1.5	Determinação de Solúveis em Xileno, Amorfo e Oligômeros .....	64
5.1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	65
5.1.7	Reometria Rotacional - DSR.....	67
5.2	FILMES.....	68
5.2.1	Propriedades Físicas .....	68
5.2.2	Propriedades Óticas .....	71
5.2.3	Propriedades Mecânicas .....	74
5.2.4	Propriedades na Aplicação - Highlight Tester® .....	76
6.	CONCLUSÃO .....	83
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	86
8.	BIBLIOGRAFIA .....	87

ANEXO I – DADOS E CURVAS PADRÕES PARA DETERMINAR O TEOR DE COMONÔMERO POR FTIR .....	95
ANEXO II – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DO GPC DOS POLÍMEROS.....	96
ANEXO III – CURVAS DE DSC PARA CADA POLÍMERO.....	97
ANEXO IV – DADOS DE TRAÇÃO E PERFURAÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO .....	100
ANEXO V – CURVAS E DADOS OBTIDOS NO HIGHLIGHT TESTER® .....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Divisão do volume de PELBD consumido em 2010 por aplicação [4].....	10
Figura 2: Percentual de cada tipo de filme no mercado mundial de unitização de cargas em 2009 [8].....	11
Figura 3: Paletizadora de sacos para posterior movimentação <i>via</i> empilhadeira [10]. .....	14
Figura 4: Sequência de aplicação do stretch hood para paletização de cargas [16].	15
Figura 5: Sequência de aplicação do <i>stretch hood</i> . (a) a bobina de filme é carregada na envolvedora, (b) o filme é cortado e soldado na parte superior, (c) as garras da envolvedora estiram o filme biaxialmente para abertura, (d) e (e) abertura do filme sobre a carga, (f) palete está pronto para movimentação e empilhamento [17].....	15
Figura 6: Sequência de aplicação do <i>stretch wrap</i> [19]. (a) o palete é posicionado na esteira da envolvedora que já está carregada com a bobina de filme <i>stretch</i> , (b) o filme de cobertura é posicionado automaticamente no topo do palete, (c) e (d) o palete é posicionado ao lado do braço de aplicação do filme e a máquina enrola o filme por toda extensão vertical do palete a partir do movimento giratório do braço mecânico, (e) após envolver toda extensão vertical do palete com um número determinado de voltas, a máquina para de enrolar o filme e posiciona um braço com uma haste contendo um fio que corta o filme. Também junto está uma haste com cerdas macias (semelhante a uma vassoura) que posiciona a ponta cortada, aderindo-a no palete, (f) o palete segue na esteira para movimentação <i>via</i> empilhadeira.....	17
Figura 7: Representação esquemática da formação de um radical etila [27, 28].....	20
Figura 8: Representação esquemática da formação do polietileno [27, 28].....	20
Figura 9: Representação esquemática de uma cadeia de polietileno com ramificações de diferentes tamanhos. Me = metila. Et = etila. Bu = butila. LCB = ramificação de cadeia longa ( <i>long-chain branch</i> ) [29].....	20

Figura 10: Esquema do mecanismo de propagação de uma cadeia de PE a partir de um catalisador metálico. □—M representa o complexo metálico. = representa o eteno. P representa a cadeia polimérica já formada. O metal exerce a atração sobre o monômero acarretando a quebra da dupla ligação e junção do monômero na cadeia [29].....	21
Figura 11: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno. A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) [39]. .....	22
Figura 12: Esquemas das moldagens de filme por extrusão (a) plana e (b) tubular [36, 49]. .....	28
Figura 13: Representação da redução de espessura e “empescoçamento” da massa de polímero da saída da matriz plana e posterior passagem pelo rolo resfriado ( <i>chill roll</i> ) [49, 50]. .....	28
Figura 14: Esquema da linha de co-extrusão de matriz plana constituída por 3 extrusoras para obtenção de filme de 3 camadas.....	33
Figura 15: (a) Foto do Reômetro Rotacional MCR-101. (b) esquema da câmara de análise do reômetro. (c) representação do movimento angular oscilatório de cisalhamento realizado durante a análise. ....	44
Figura 16: Equipamento Highlight Tester <sup>®</sup> . (a) painel de controle e (b) mesa de teste. ....	45
Figura 17: Representação dos rolos do Highlight Tester <sup>®</sup> (a) em vista superior e (b) montagem de fotos.....	46
Figura 18: Bobinas de <i>stretch wrap</i> com as indicações das dimensões consideradas como a largura e o raio de filme em uma bobina. ....	47
Figura 19: Posicionamento do filme entre os rolos para o Teste de Estiramento Final. ....	47
Figura 20: Gráfico de % estiramento em função da força de estiramento obtida no Teste de Estiramento Final.....	48

Figura 21: Fotos de rompimentos (a) linear característico por ultrapassar o limite de resistência do material e (b) irregular característico por ocorrência de algum defeito do filme.....	49
Figura 22: Características do Teste de Punctura (a) posicionamento do filme; (b) ponteira normalmente usada; (c) localização da sonda; (d) imagem da penetração da sonda no filme antes do rompimento e (e) é a curva da força ao longo do tempo obtido no Teste de Punctura. ....	50
Figura 23: (a) ponteira arredondada usada no Teste de Retenção, (b) é um exemplo de curva da força ao longo do tempo obtido nesse teste e (c) imagem da penetração da sonda no filme [78]. ....	51
Figura 24: Características do Teste de Pega: (a) Posicionamento do filme para o Teste de Pega. (b) e (c) descolamento de uma camada de filme do rolo D. (d) a haste onde foi preso o filme. (e) indica o sentido de deslocamento da haste que delaminou uma camada do filme na seção reta do rolo D e monitorou continuamente a contra-força do filme na delaminação [78].....	52
Figura 25: Curva da contra-força de delaminação de uma camada do filme ao longo do deslocamento da haste no Teste de Pega. ....	53
Figura 26: (a) curvas de monitoramento das variáveis do filme ao longo do comprimento no Teste de Qualidade. (b) monitoramento de ocorrência de furos no filme por imagens [78]. ....	54
Figura 27: Sobreposição dos espectros de FTIR dos polímeros e identificação da banda característica do respectivo comonômero de $M_P$ e $O_P$ . ....	57
Figura 28: Sobreposição dos espectros de RMN de Carbono de cada polímero.....	59
Figura 29: Curvas dos polímeros obtidas a partir da análise de Crystaf. ....	63
Figura 30: Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos polímeros.....	66
Figura 31: Sobreposição dos termogramas de cristalização dos polímeros. ....	66
Figura 32: Curvas DSR dos polímeros a 230°C. ....	67
Figura 33: Imagem dos filmes produzidos em laboratório em espessura 40 $\mu\text{m}$ . ....	69

Figura 34: Imagem dos filmes produzidos em laboratório em espessura 30 $\mu\text{m}$ . ....	69
Figura 35: Resultados de propriedades óticas dos filmes de laboratório (a) Opacidade e (b) Brilho 45°. ....	71
Figura 36: Resultados de propriedades óticas dos filmes industriais (a) Opacidade e (b) Brilho 45°. ....	73
Figura 37: Resultados das obtidas para os filmes laboratoriais e industriais (a) Opacidade e (b) Brilho 45°. ....	73
Figura 38: Resultados do ensaio de tração dos filmes na direção de máquina DM: (a) tensão na ruptura e (b) alongamento na ruptura. ....	74
Figura 39: Dados do ensaio de perfuração dos filmes: (a) carga máxima e (b) alongamento na carga máxima. ....	75
Figura 40: Resultados de alongamento máximo na ruptura obtidos nos ensaios de Estiramento Final dos filmes industriais (a) e de Tração dos filmes laboratoriais (b). ....	77
Figura 41: Resultados de carga máxima na ruptura obtidos nos ensaios de Punctura dos filmes industriais (a) e de Perfuração dos filmes laboratoriais (b). ....	79
Figura 42: Comparativo entre os resultados obtidos pelas análises de Pega (a), solúveis em xileno e em ODCB pelo Crystaf <sup>®</sup> (b) e grau de cristalinidade por DSC (c). ....	81
Figura 43: Comparativo dos dados obtidos a partir do Teste de Qualidade: (a) força de desbobinamento e de rebobinamento e (b) força de alongamento e nível de ruído. ....	82
Figura 44: Curva de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de hexeno. ....	95
Figura 45: Curva de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de octeno. ....	95
Figura 46: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero M <sub>P</sub> . ....	96
Figura 47: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero H <sub>P</sub> . ....	96

Figura 48: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero $O_P$ .....	96
Figura 49: Termograma de fusão (2º aquecimento) de $M_P$ . ....	97
Figura 50: Termograma de cristalização de $M_P$ .....	97
Figura 51: Termograma de fusão (2º aquecimento) de $H_P$ .....	98
Figura 52: Termograma de cristalização de $H_P$ .....	98
Figura 53: Termograma de fusão (2º aquecimento) de $O_P$ .....	99
Figura 54: Termograma de cristalização de $O_P$ .....	99
Figura 55: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $M_f$ a partir do Teste de Estiramento Final. ....	101
Figura 56: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $M_f$ a partir do Teste de Punctura.....	101
Figura 57: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $M_f$ a partir do Teste de Retenção.....	102
Figura 58: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $M_f$ a partir do Teste de Pega.....	102
Figura 59: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $M_f$ a partir do Teste de Qualidade.....	103
Figura 60: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $H_f$ a partir do Teste de Estiramento Final. ....	103
Figura 61: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $H_f$ a partir do Teste de Punctura.....	104
Figura 62: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $H_f$ a partir do Teste de Retenção.....	104
Figura 63: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $H_f$ a partir do Teste de Pega.....	105
Figura 64: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $H_f$ a partir do Teste de Qualidade.....	105

Figura 65: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $O_f$ a partir do Teste de Estiramento Final. ....	106
Figura 66: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $O_f$ a partir do Teste de Punctura. ....	106
Figura 67: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $O_f$ a partir do Teste de Retenção. ....	107
Figura 68: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $O_f$ a partir do Teste de Pega. ....	107
Figura 69: Dados e curvas obtidas para amostra de filme $O_f$ a partir do Teste de Qualidade. ....	108



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Produção global de alguns plásticos e suas capacidades utilizadas em 2010. ....	9
Tabela 2: Comparativo mundial da produção e da capacidade produtiva utilizada do PEAD, do PELBD e do PEBD em 2010. ....	10
Tabela 3: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, PEBD e PELBD [27]. ....	23
Tabela 4: Especificação dos polietilenos usados. ....	32
Tabela 5: Formulações de filmes produzidos em laboratório e suas condições de processamento. ....	33
Tabela 6: Informações de cada extrusora para a produção dos filmes em escala industrial. ....	34
Tabela 7: Informações dos filmes produzidos na linha de co-extrusão de matriz plana em escala industrial. ....	34
Tabela 8: Técnicas usadas na caracterização dos polímeros. ....	35
Tabela 9: Análises usadas para caracterização dos filmes. ....	45
Tabela 10: % estiramento utilizado por amostra nos outros ensaios do Highlight Tester <sup>®</sup> . ....	49
Tabela 11: Resultados dos teores dos comonômeros encontrados por FTIR. ....	57
Tabela 12: Descrição das tríades e respectivas concentrações nos polímeros M <sub>P</sub> e H <sub>P</sub> . ....	59
Tabela 13: Descrição das tríades e respectivas concentrações no polímero O <sub>P</sub> . ....	60
Tabela 14: Comparativo entre os teores molares de comonômero obtidos por FTIR e por RMN. ....	61
Tabela 15: Valores obtidos pelas análises de GPC e respectivo IF 190 °C / 2,16 kg. ....	61

Tabela 16: Percentual mássico de cada amostra em função da temperatura.....	62
Tabela 17: Resultados do percentual de cada parcela fracionada por solúveis em xileno para cada polímero. ....	64
Tabela 18: Resultados obtidos nas análises de DSC.....	65
Tabela 19: Comparação do grau de cristalinidade com os resultados de insolúveis em xileno e teor de amorfos de cada resina.....	67
Tabela 20: Resultados de espessura média dos filmes obtidos em laboratório.....	70
Tabela 21: Resumo dos resultados obtidos a partir do Highlight Tester <sup>®</sup> para os filmes produzidos em extrusora industrial com espessura média de 23 µm. ....	76
Tabela 22: Resultados obtidos nos ensaios de Perfuração e Punctura com as respectivas espessuras dos filmes avaliados.....	78
Tabela 23: Dados obtidos no Teste de Retenção. ....	79
Tabela 24: Comparativo dos valores e da porcentagem dos desvios padrão em relação à média dos dados obtidos a partir do Teste de Qualidade.....	82
Tabela 25: Resumo de valores das propriedades importantes para o filme <i>stretch wrap</i> , avaliadas para os filmes industriais de 23 µm produzidos com os polímeros puros. ....	85
Tabela 26: Informações dos padrões mássicos usados para leitura anual no FTIR para construção da curva de calibração para cálculo do teor de hexeno.....	95
Tabela 27: Informações dos padrões mássicos usados para leitura anual no FTIR para construção da curva de calibração para cálculo do teor de octeno.....	95
Tabela 28: Resultados do ensaio de Tração na Direção de Máquina dos filmes produzidos em laboratório.....	100
Tabela 29: Resultados do ensaio de Perfuração dos filmes produzidos em laboratório. ....	100
Tabela 30: Dados dos ensaios realizados no Highlight Tester <sup>®</sup> para os filmes produzidos em extrusora industrial com espessura de 23 µm. ....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Copolímero de Acrilonitrila/Butadieno/Estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
Crystaf	Fracionamento por Cristalização
CTI	Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem S. A.
DR	Razão de Estiramento
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSR	Reometria Rotacional
EP	Copolímero de Eteno/Propeno
EPDM	Copolímero de Eteno/Propeno/Dieno
EVA	Copolímero de Eteno/Acetato de Vinila
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HDT	Temperatura de Distorção Térmica
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IF	Índice de Fluidez
IPS	Separador de Pressão Intermediária
IR	Infra Vermelho
LCB	Ramificação de Cadeia Longa
LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade
LPS	Separador de Pressão Baixa
MAO	Metilaluminoxano
mLLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade Metallocênico
mPELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade Metallocênico

ODCB	Ortodiclorobenzeno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEMD	Polietileno de Média Densidade
PET	Politereftalato de Etileno
PEUBD	Polietileno de Ultra-baixa Densidade
PIB	Poliisobuteno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
RT	Índice de Refração
SAN	Copolímero de Estireno/Acrilonitrila
SB	Copolímero de Butadieno/Estireno
SBR	Borracha Butadieno/Estireno
SCB	Ramificação de Cadeia Curta
TCB	Triclorobenzeno
UHMWPE	Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular
ULDPE	Polietileno de Ultra-baixa Densidade
VA	Monômero Acetato de Vinila
VI	Viscosidade Intrínseca das espécies eluídas no GPC
VLDPE	Polietileno de Muito Baixa Densidade
XLPE	Polietileno Reticulado

**SIMBOLOGIA**

% estiramento	Percentual de estiramento aplicado no filme
$[\eta^*]$	Viscosidade intrínseca na análise de GPC ou viscosidade complexa no DSR
dm/dT	Varição da concentração em massa da solução analisada pelo Crystaf com a variação da temperatura
E	<i>Mero</i> eteno identificado no RMN
EP <sub>f</sub>	Elastômero copolímero eteno/propeno usado como agente de pega nesse estudo
H	<i>Mero</i> do comonômero hexeno identificado no RMN
H <sub>P</sub>	Polímero PELBD comonômero hexeno usado nesse estudo
H <sub>100</sub>	Filme obtido em laboratório de composição 100 % polímero H <sub>P</sub>
H <sub>f</sub>	Filme obtido em escala industrial a partir da mistura 98,5 % do polímero H <sub>P</sub> e 1,5 % do elastômero EP <sub>f</sub>
M <sub>P</sub>	Polímero mPELBD comonômero hexeno usado nesse estudo
M <sub>100</sub>	Filme obtido em laboratório de composição 100 % polímero M <sub>P</sub>
M <sub>50</sub> /O <sub>50</sub>	Filme obtido em laboratório a partir da mistura 50 % do polímero M <sub>P</sub> e 50 % do polímero O <sub>P</sub>
M <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	Filme obtido em laboratório a partir da mistura 60 % do polímero M <sub>P</sub> e 40 % do polímero H <sub>P</sub>
MD	Dispersividade do comonômero estimada pelo RMN
M <sub>f</sub>	Filme obtido em escala industrial a partir da mistura 98,5 % do polímero M <sub>P</sub> e 1,5 % do elastômero EP <sub>f</sub>
M <sub>m</sub>	Massa molar
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica média
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média

Mz	Massa molar z
nH ou nO	Comprimento médio da sequência de ligações de <i>meros</i> advindos do comonômero característico de cada polímero estimado pelo RMN
nE	Comprimento médio da sequência de <i>meros</i> advindos do eteno estimado pelo RMN
O	<i>Mero</i> do comonômero octeno identificado no RMN
O <sub>P</sub>	Polímero PELBD comonômero octeno usado nesse estudo
O <sub>100</sub>	Filme obtido em laboratório com composição 100 % polímero O <sub>P</sub>
O <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	Filme obtido em laboratório a partir da mistura 60 % do polímero O <sub>P</sub> e 40 % do polímero H <sub>P</sub>
O <sub>f</sub>	Filme obtido em escala industrial a partir da mistura 98,5 % do polímero O <sub>P</sub> e 1,5 % do elastômero EP <sub>f</sub>
PI	Polidispersividade do polímero
PT	Perfil de temperatura da extrusora
T	Temperatura da solução na análise de Crystaf
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
V <sub>b</sub>	Velocidade de bobinamento na extrusão de filme
v <sub>L</sub>	Velocidade de giro do rolo resfriado na extrusão de filme
v <sub>o</sub>	Velocidade de saída do polímero fundido da matriz da extrusora
X <sub>c</sub>	Grau de cristalinidade do polímero obtido pela análise de DSC
ΔH <sub>c</sub>	Entalpia de cristalização do polímero obtido pela análise de DSC
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão do polímero obtida pela análise de DSC
ω	Frequência angular

## RESUMO

O *stretch wrap* é um filme usado para unitização de materiais. Este é estirado e aplicado em torno do material a ser embalado e a tensão residual do filme proporciona um envoltório circular ajustado à carga garantindo a união dos materiais embalados. O PELBD é amplamente utilizado para produção desse filme. As principais propriedades do filme *stretch wrap* (tensão, alongamento, adesividade, punctura, brilho e opacidade) foram analisadas e relacionadas com a estrutura molecular do respectivo PELBD usado em sua fabricação. Três PELBDs foram estudados, um produzido a partir de catalisador metalloceno (mPELBD) com comonômero hexeno e dois obtidos por catalisadores Ziegler-Natta, um comonômero octeno e o outro hexeno. Filmes desses polímeros puros foram produzidos em dois sistemas de extrusão plana, uma extrusora de laboratório e a outra de escala industrial. Em laboratório também foram produzidos filmes com algumas misturas desses PELBDs. Os polímeros foram caracterizados por FTIR, RMN  $^{13}\text{C}$ , GPC, Crystaf, DSC, reologia DSR e Solúveis em Xileno. Os filmes laboratoriais foram analisados pelas técnicas de Brilho 45°, Opacidade, Tração e Perfuração. Os filmes industriais foram avaliados por Brilho 45° e Opacidade. Esses filmes também foram analisados pelo Highlight Tester® o qual avaliou propriedades mecânicas e físicas, simulando em laboratório as condições de aplicação do *stretch wrap*. As análises dos filmes com mPELBD demonstraram propriedades superiores de resistência à tração e à perfuração e mostraram propriedades óticas e adesividade (*tack force*) inferiores. Pode-se relacionar esse comportamento com a maior cristalinidade e homogeneidade da sua microestrutura vistas a partir das análises desse polímero. Os resultados obtidos para os PELBD Ziegler-Natta também mostraram que as propriedades do filme são influenciadas pelo grau de cristalinidade e pela microestrutura (homogeneidade da distribuição do comonômero e do tamanho das cadeias e respectivas ramificações). Este estudo mostrou que, dentre os polímeros pesquisados, nenhum polímero por si só mostrou as características para garantir todas as propriedades desejadas no filme. Dessa forma sugere-se o uso de uma mistura de polímeros em uma co-extrusora, alcançando o melhor balanço de propriedades no filme de acordo com a sua aplicação.

## ABSTRACT

Stretch wrap is a film applied in unitizing materials. It is stretched and applied around a part whose should be packed and the film's residual tension gives a tight contour wrap adjusting the load and ensure that packaged materials will be unitized LLDPE is widely used to produce this film. Stretch film main properties (tensile, elongation, tack, puncture, gloss and haze) were analyzed and related with the polyethylene molecular structure used in its manufacturing. Three LLDPE were studied, one of them produced by a metallocene catalyst (mLLDPE) with a hexene comonomer and two obtained by Ziegler-Natta catalyst, using octene and hexene comonomers. Films from this polymers were produced in two cast extruder systems, in laboratory scale and in industrial scale. Also, in laboratory, were produced films blending these LLDPEs. The polymers were characterized by FTIR,  $^{13}\text{C}$  NMR, GPC, Crystaf, DSC, DSR Rheology and Xylene-Soluble. Lab films were analyzed by techniques of Gloss  $45^\circ$ , Haze, Film Tensile and Film Puncture. Industrial films were analyzed by techniques of Gloss  $45^\circ$  and Haze, also was analyzed by Highlight Tester<sup>®</sup>, where are simulated conditions of stretch in laboratory and to evaluate mechanical and physical properties simulating in laboratory, applied conditions of stretch wrap. The mLLDPE film analysis showed superior properties in tensile and puncture resistance and lower properties in optical and tack force. This behavior could be related to major crystallinity and microstructural homogeneity seen by analysis of this polymer. Results obtained in LLDPE made with Ziegler-Natta showed film properties are influenced by crystallinity degree and microstructure (comonomer distribution homogeneity, chain's size and branches). This study concluded among studied polymers anyone alone can provide the characteristics whose ensure all desired properties in stretch films. By this way is suggested using a blend of polymers in a co-extruder and reaching a better balance in film properties according to its application.



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria do plástico cresce rapidamente e tem um papel importante em muitos campos tais como engenharia, medicina, agricultura e doméstico [1]. Hoje é difícil encontrar uma aplicação na qual o plástico não pode ser considerado como um componente essencial. Dentro das aplicações poliméricas o mercado de flexíveis tem grande participação.

O polietileno (PE) é a resina termoplástica mais usada para produção de embalagens plásticas [2-5]. Em 2010 a produção mundial de PE foi de aproximadamente 73,3 milhões de toneladas, sendo o polímero mais consumido e o de maior capacidade produtiva instalada no mundo. A Tabela 1 apresenta um comparativo das produções mundiais de alguns plásticos em 2010. Também estão apresentados os percentuais de utilização da capacidade total de produção instalada em 2010.

Tabela 1: Produção global de alguns plásticos e suas capacidades utilizadas em 2010.

<b>Polímero</b>	<b>Produção (milhões ton/ano)</b>	<b>Capacidade utilizada (%)</b>
Polietileno – PE	73,3	82
Politereftalato de etileno – PET	54,0	76
Polipropileno – PP	48,4	82
Policloreto de vinila – PVC	34,0	72
Poliestireno – OS	15,4	69
Borracha de butadieno/estireno – SBR Copolímero de butadieno/estireno – SB	8,4	74
Copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno – ABS Copolímero de estireno/acrilonitrila – SAN	7,6	76

Fonte: CEH Marketing Research Report 2011/2012 [2-4].

O volume do polietileno pode ser dividido entre as suas três classes: o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Os dados da Tabela 2 mostram a produção e a capacidade produtiva mundial do PEAD, do PELBD e do PEBD em 2010. O volume de PELBD é maior que do PEBD em função do seu processo produtivo ser mais competitivo (maior produção com menor custo), do maior controle e possibilidade de produção de diferentes polietilenos com microestruturas diversas, obtendo diferentes resinas para atender a várias aplicações no mercado.

Tabela 2: Comparativo mundial da produção e da capacidade produtiva utilizada do PEAD, do PELBD e do PEBD em 2010.

Polietileno	Percentual em volume de PE (%)	Produção (milhões ton/ano)	Capacidade utilizada (%)
PEAD	43,5	31,9	78*
PELBD	30,1	23,1	55*
PEBD**	25,0	18,3	82

\*Capacidades considerando plantas "swing", que podem produzir PEAD e PELBD.

\*\* Incluindo copolímeros, como o EVA, produzidos também pelo processo a Alta Pressão.

Fonte: CEH Marketing Research Report 2011/2012 [2-4].

Nos últimos 15 anos, o volume de PELBD teve um crescimento acima do realizado pelo PEBD, principalmente para a produção de embalagens flexíveis. A Figura 1 representa a divisão do volume mundial de PELBD consumido em 2010 por aplicação. Filmes de PELBD exibem maior resistência à tração, melhor *draw down* (maior razão entre a abertura da matriz e a espessura, obtendo filmes mais finos), maior resistência ao rasgo e à perfuração quando comparado ao PEBD. Essas propriedades são muito importantes para aplicações em filmes, como por exemplo, em *stretch wrap* [6, 7].

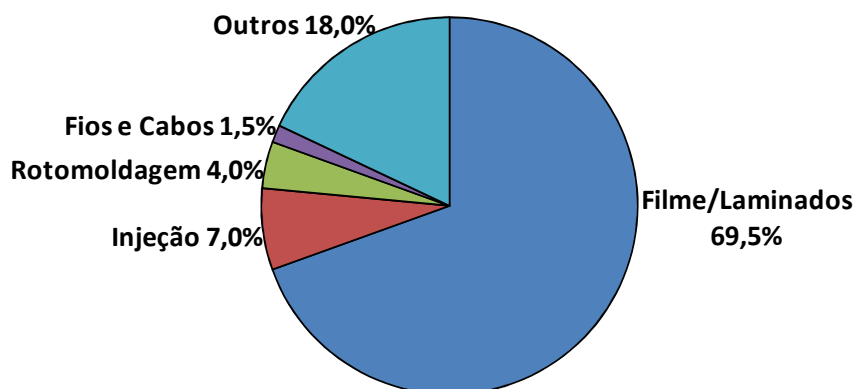


Figura 1: Divisão do volume de PELBD consumido em 2010 por aplicação [4].

O *stretch wrap* é um tipo de filme usado para unitização, isto é, união de materiais para facilitar o transporte e o armazenamento de produtos. O *shrink* e o *stretch hood* são outros tipos de filmes também utilizados para unitização de cargas, entretanto o percentual utilizado de *stretch wrap* é muito superior como apresentado na Figura 2. O percentual de *stretch wrap* foi de 76% dentro do volume total do mercado de unitização de filmes de aproximadamente 4 milhões de toneladas em 2009 [8].

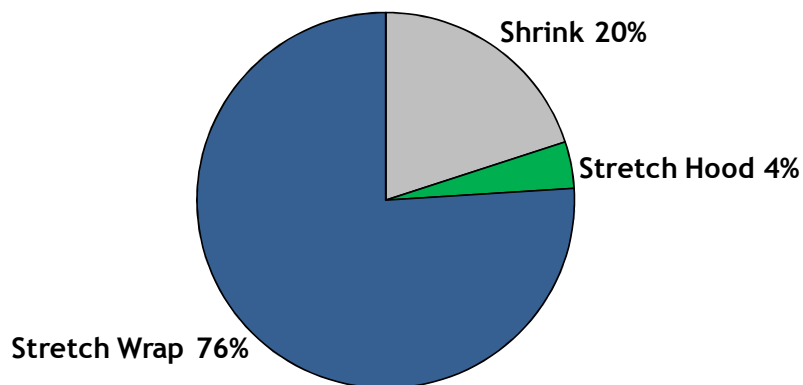


Figura 2: Percentual de cada tipo de filme no mercado mundial de unitização de cargas em 2009 [8].

O mercado de unitização de cargas consome diversos materiais poliméricos como PEBD, copolímero de eteno/acetato de vinila (EVA) e policloreto de vinila (PVC), entretanto o PELBD é largamente utilizado principalmente para produção do *stretch wrap*. Uma parcela significativa do volume de venda do PELBD é aplicada em *stretch wrap*.

Tendo em vista a representatividade do mercado de *stretch wrap* esse se tornou interesse de vários transformadores criando grande competição não só entre regiões de um país, mas mundialmente, já que há facilidade em exportar bobinas de filme. Dentro desse mercado de grande competição entre transformadores, há uma busca contínua por maior competitividade a partir do aumento da produtividade, da diferenciação do filme em qualidade e da redução de custo. A redução de espessura do filme é um item que vêm sendo trabalhado pelos transformadores não só para reduzir o custo, mas também em função do apelo pela maior sustentabilidade (garantia do objetivo da aplicação com o mínimo de recurso).

Em função da busca por aumento da produtividade e por redução da espessura do filme as extrusoras de matriz plana são as mais utilizadas e a quantidade dessas máquinas nesse mercado tende a continuar crescendo expressivamente se comparada à quantidade de extrusoras balão.

Dentro desse contexto de evolução das extrusoras para maior produtividade, busca pela redução da espessura e diferenciação na qualidade do filme, há um aumento da exigência técnica dos PEBDLs utilizados na produção do *stretch wrap*. Então esse trabalho de mestrado aqui apresentado foi definido com o objetivo de avaliar a influência da composição e da estrutura molecular de três PEBDLs no comportamento das propriedades mecânicas, óticas e físicas do filme aplicado em *stretch wrap* produzido em extrusora de matriz plana.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da composição e da estrutura molecular de três PEBDLs no comportamento das propriedades mecânicas, óticas e físicas de filmes aplicados em *stretch wrap* produzidos em extrusora de matriz plana.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diversos objetivos específicos norteiam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

- Disseminar as informações (conceito, propriedades chave, mercado e importância) do filme *stretch*.
- Disseminar a técnica de avaliação prática de filme *stretch* a partir do equipamento chamado Highlight Tester<sup>®</sup>.
- Comparar os resultados obtidos a partir de ensaios óticos e mecânicos de filmes produzidos em laboratório com os obtidos em extrusora industrial.
- Relacionar as propriedades do filme *stretch* com a estrutura molecular do polímero usado em sua fabricação.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo tem por objetivo fazer uma breve apresentação do filme *stretch*. Em seguida será realizada uma breve explanação sobre o polietileno e suas características de acordo com as condições usadas em sua polimerização. Na sequência serão abordados o processamento de filmes de PELBD e a relação das propriedades desse filme de acordo com as condições de extrusão.

#### **3.1 CONCEITO DO FILME *STRETCH***

A consolidação das indústrias após a globalização resultou em processos com capacidades globais para produzir e enviar materiais de qualquer lugar do mundo. A competição entre empresas atualmente não ocorre só dentro de um país ou região, mas globalmente. Essa evolução do mercado aumentou a demanda de embalagens plásticas que facilitam a movimentação e proteção dos produtos reduzindo perdas durante o transporte e armazenamento [8].

Um processo muito usado com esse propósito é a paletização que consiste em unir várias unidades de produtos, principalmente materiais ensacados, sobre uma base chamada palete. Na Figura 3 está ilustrada uma máquina de paletização de produtos embalados em sacos. Nessa união podem ser usados diferentes tipos de filme plástico de diferentes composições como o termoencolhível, mais conhecido como *shrink*. Entretanto, o filme *stretch* é a embalagem mais utilizada [9].

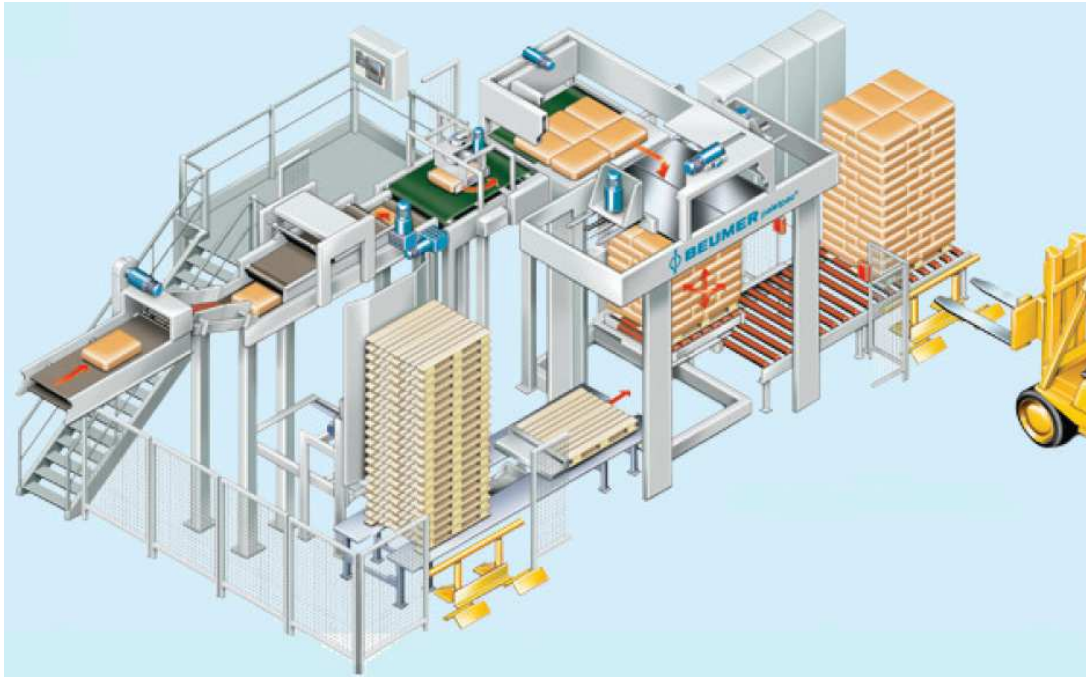


Figura 3: Paletizadora de sacos para posterior movimentação via empilhadeira [10].

O filme *stretch* é uma película plástica de alta capacidade de alongamento e recuperação elástica. Ao ser aplicado é imposta uma condição de estiramento do filme. Quando a força de estiramento é anulada, o filme tem uma forte tendência a retornar a uma dimensão mais próxima da condição não estirada, consequentemente aplicando uma força de restrição sobre a carga, garantindo sua união [11, 12].

Esse filme é aplicado por uma máquina chamada envolvedora. Existem vários fabricantes com diferentes tecnologias, entretanto o princípio de uso é sempre o mesmo: usar a capacidade de recuperação elástica do filme para retenção e união de cargas [9].

A produção de filme *stretch* é uma atividade de transformação que está ativa no Brasil há mais de 10 anos [8]. Entretanto, existem publicações e históricos de sua fabricação e uso industrial em outros países de primeiro mundo já na década de 1980 [9, 13-15].

Existem dois tipos de filme *stretch* diferenciados pela estrutura e forma de aplicação: *stretch hood* e *stretch wrap* [7].

### 3.1.1 *Stretch Hood*

O *stretch hood* é uma forma de filme usada na paletização na qual uma única camada de filme envolve o palete, como mostrado na Figura 4 [16].



Figura 4: Sequência de aplicação do stretch hood para paletização de cargas [16].

O filme que fica armazenado em bobinas com as bordas dobradas é cortado e soldado pela máquina, as bordas não soldadas são estiradas e as garras da envolvedora, usadas para a aplicação, posicionam o filme de forma a cobrir toda a carga. Em seguida as garras se soltam, anulando a força de estiramento. O filme tende a retornar as suas dimensões originais, se ajustando à carga garantindo a unitização. Na Figura 5 estão apresentadas fotos de máquinas de aplicação desse filme.

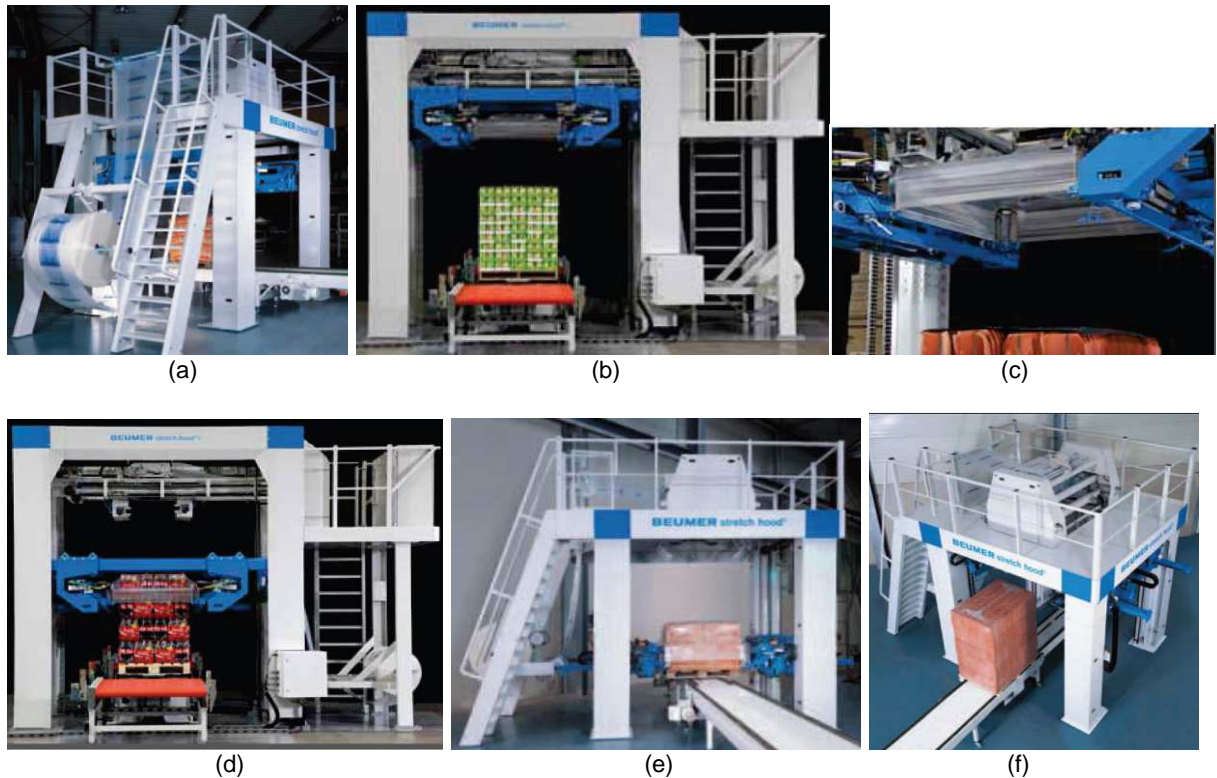


Figura 5: Sequência de aplicação do *stretch hood*. (a) a bobina de filme é carregada na envolvedora, (b) o filme é cortado e soldado na parte superior, (c) as garras da envolvedora estiram o filme biaxialmente para abertura, (d) e (e) abertura do filme sobre a carga, (f) paleta está pronto para movimentação e empilhamento [17].

O *stretch hood* normalmente é produzido a partir de co-extrusão tubular. Podem ser usadas diferentes combinações de resinas plásticas desde que o filme alcance a recuperação elástica necessária para retenção da carga. Formulações contendo PELBD e EVA são exemplos de constituição que atende esse requisito de recuperação elástica do filme [20].

### **3.1.2 *Stretch Wrap***

O *stretch wrap* é um filme que é enrolado em torno do palete ou produtos em várias camadas até que a estabilidade e união estejam garantidas. Apresenta capacidade de pega, isto é, de aderência de uma das camadas sobre as outras. Normalmente a capacidade de pega está na superfície interna do filme [11, 12, 14, 18].

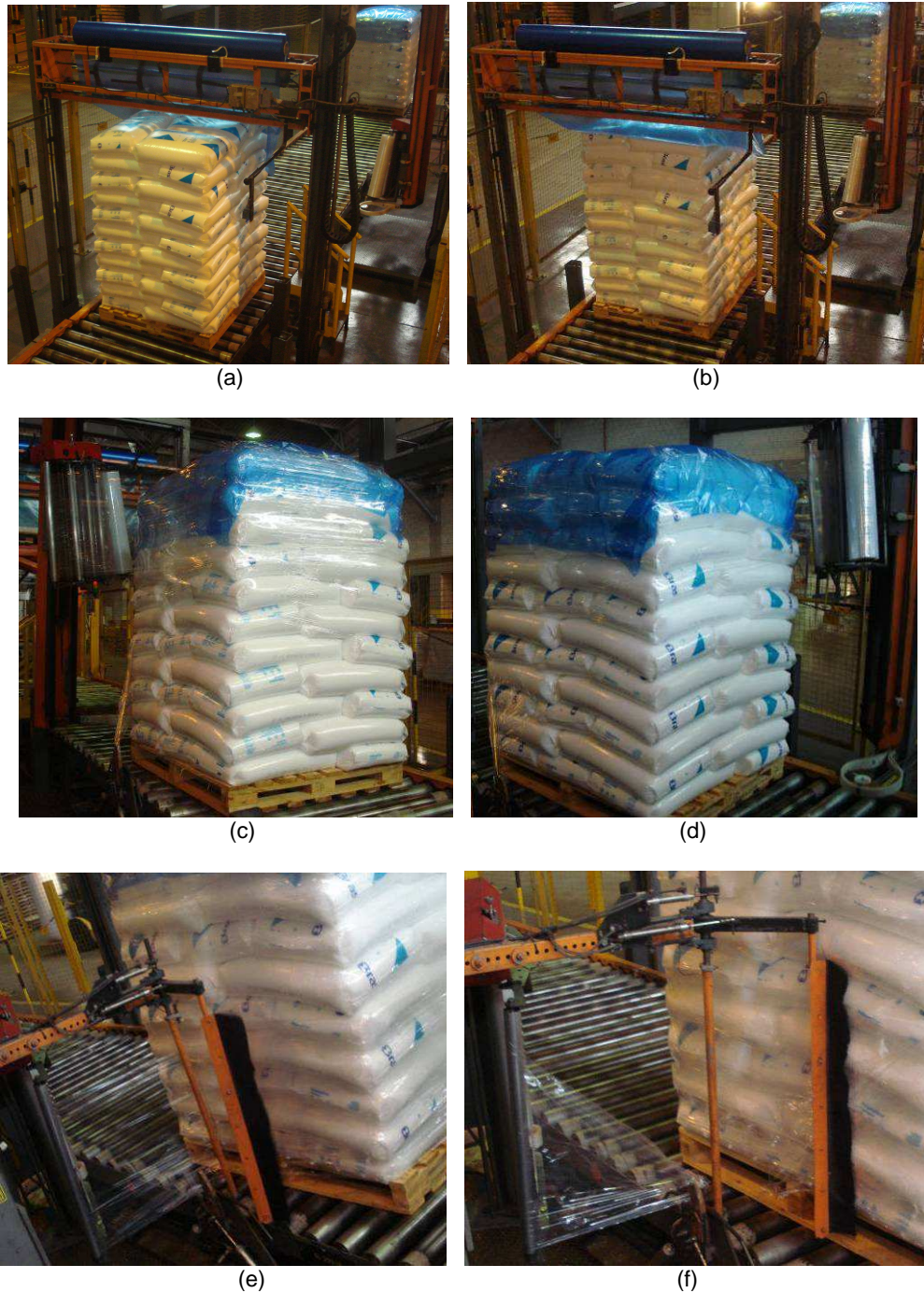
A aplicação do *stretch wrap* pode ser realizada manualmente ou automaticamente [11]. Na forma automática, a envolvente estica o filme no sentido de máquina e ao mesmo tempo enrola-o em torno do palete ou produtos, geralmente de forma espiral. Quando uma quantidade suficiente de camadas tiver sido aplicada, o filme é cortado e a cauda é aderida à carga, em função da capacidade de pega [9]. A capacidade de recuperação elástica do filme em reação ao estiramento durante a aplicação e a capacidade de pega garantem a união dos produtos [12, 14]. Na Figura 6 está ilustrada a sequência de aplicação automática do *stretch wrap* [19].

Na aplicação manual, também ocorre o estiramento do filme na direção de máquina e enrolamento dos produtos que se deseja proteger e/ou unir.

O número de voltas do filme e a força de estiramento durante a aplicação devem ser controlados de tal forma que garantam a união dos produtos, mas não causem deformação ou qualquer dano a esses produtos embalados. Se usada uma força de estiramento excessiva, pode causar a deformação permanente do filme e não haverá retenção suficiente dos produtos, ou pode causar uma contra-força de recuperação elástica excessiva de forma a colapsar cargas mais sensíveis [11].

O *stretch wrap* pode ser produzido por extrusão tubular ou plana, em mono-extrusão ou co-extrusão, variando de uma até 30 camadas. Existem diferentes tipos de formulações compostas de PEBD, PVC, EVA e outros polímeros que apresentem a capacidade de alongamento, resistência à perfuração e recuperação elástica necessária para esse tipo de embalagem [7, 9, 11, 13-15, 18, 20, 23].





O PELBD é o polímero mais usado na constituição do *stretch wrap*, sendo um dos maiores mercados consumidores dessa resina [7, 9, 11, 13, 18]. Nos últimos 15 anos, o consumo de PELBD obtidos por catalisador Ziegler-Natta e metalloceno assumiram grandes volumes, com crescimento acima do percentual realizado pelo PEBD, principalmente para a produção de embalagens flexíveis. Filmes de PELBD exibem maior resistência à tração, melhor *draw down* (maior razão entre a abertura da matriz e a espessura, obtendo filmes mais finos), maior resistência ao rasgo e à perfuração. Essas propriedades são muito importantes para aplicações em *stretch* [6, 7].

Na produção do filme, combinado ao PELBD também é utilizado um material para conferir a auto-adesividade do filme. Nessa dissertação esse material foi chamado de “agente de pega”. O agente de pega pode ser um elastômero, um poliisobuteno (PIB), um polietileno de muito baixa ou ultra-baixa densidade (VLDPE ou PEUBD respectivamente) ou outro material [14, 15]. Novák e col. [21] estudaram vários materiais que supostamente podem ser aplicados como agentes de pega.

Em função da alta competitividade do mercado, buscando continuamente a redução de espessura do filme e alta produtividade em sua fabricação e em sua aplicação, há uma tendência de aumento do uso de extrusoras de matriz plana em detrimento da extrusão por matriz tubular para produção de filme *stretch wrap* [7].

O filme *stretch* é uma película extensível, que quando estirada, permite o envolvimento e total aderência a um produto ou uma embalagem. Possui excelente recuperação elástica e propriedade de pega (*tack*) no lado interno [9, 11-13, 18, 20]. Esse filme pode ser produzido usando PELBDs copolimerizados com buteno, hexeno ou octeno obtidos pelo sistema catalítico tipo Ziegler-Natta ou metalloceno. A aplicação de resinas metallocênicas proporcionou melhoria nas propriedades mecânicas e redução da espessura do filme [12, 22, 23].

O mercado de filme *stretch* é um dos maiores consumidores de PELBD e continuará apresentando tendências de crescimento mundial [7]. A consolidação da indústria após a globalização resultou em processos com capacidades globais para produzir e enviar materiais de qualquer lugar do mundo. A competição entre empresas atualmente não ocorre só dentro de um país ou região, mas também entre regiões mundiais. Essa evolução do mercado aumentou a demanda de *stretch* que facilita a movimentação e protege os produtos reduzindo perdas durante o transporte. O volume comercializado de *stretch* em 2009 foi de aproximadamente 3 milhões de toneladas [8].

O filme *stretch* pode ser aplicado para uso doméstico, por exemplo, para revestir bandejas de alimentos, ou para uso industrial, utilizado na união de pacotes/sacos ou garrafas. Sua aplicação pode ser realizada de forma manual ou automática [11]. Com a utilização de uma máquina para o envolvimento, a aplicação se torna bem mais ágil, garantido alta produção. Em contrapartida, quanto maior é a produção de material envolvido, maior é a necessidade de boas propriedades mecânicas do filme, exigindo resinas mais qualificadas.

Como citado anteriormente, o polietileno é muito usado em extrusão de filmes. O processo de extrusão de filme pode ser dividido em extrusão soprada e extrusão plana. Ambas as técnicas têm suas vantagens e desvantagens em relação às propriedades do filme, a facilidade de processamento, economia, eficiência, etc. Estudos têm sido realizados comparando e otimizando filmes produzidos por ambas as técnicas. Desenvolvimentos recentes na tecnologia de filme soprado melhoraram muito a eficiência de resfriamento, mas o resfriamento rápido alcançado em extrusão plana ainda permite maior controle das propriedades do filme e maior produtividade [7].

### 3.2 POLIETILENO E SUAS CLASSIFICAÇÕES

A demanda global de polietileno foi de aproximadamente 76 milhões de toneladas em 2011. Dentre os países da América do Sul, o Brasil esteve à frente, correspondendo a 6 % da demanda. A projeção do mercado desse termoplástico na região deve evoluir à média anual de 5,8 % entre 2011 e 2016. O consumo de PE no Brasil terá uma expansão média estimada de 6,2 % ao ano, atingindo a faixa de 3,8 milhões de toneladas em 2016 [3].

O polietileno é obtido pela polimerização do eteno, também chamado de etileno. A fórmula química desse hidrocarboneto é  $C_2H_4$ , sendo um gás à temperatura e pressão ambiente.

Se o gás eteno é colocado em contato com um iniciador ou catalisador, em condições apropriadas de temperatura e pressão, se transformará em um polímero sólido mais conhecido como polietileno. Por exemplo, para processos de polimerização desse polímero à Alta Pressão [24-26], um *mero* ativo ( $R^*$ ) é formado pela reação entre uma molécula de eteno e a espécie iniciadora (por exemplo, oxigênio ou peróxido). Em seguida origina um *mero* etileno, como apresentado na Figura 7 [27, 28].

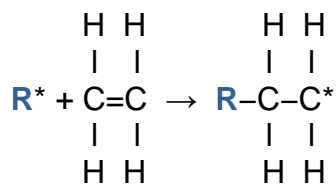


Figura 7: Representação esquemática da formação de um radical etila [27, 28].

A cadeia do polímero se formará pela adição sequencial de unidades monoméricas de etila. O sítio ativo, ou elétron não-emparelhado (denotado por \*), é transferido à cada um dos sucessivos monômeros terminais à medida que esses se ligam à cadeia. Isto pode ser representado como a Figura 8.

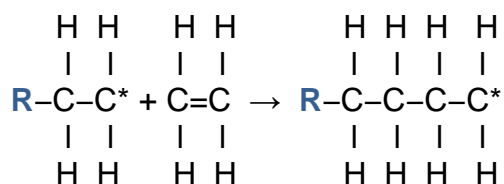


Figura 8: Representação esquemática da formação do polietileno [27, 28].

A Figura 8 é a representação mais simplificada da formação do polietileno. Entretanto, a forma de incorporação dos monômeros não acontece linearmente. Nenhuma poliolefina é perfeitamente linear, independente do processo de polimerização, seja por iniciação radicalar ou a partir de sistemas catalíticos [29]. Na Figura 9 está representada uma cadeia de polietileno com ramificações de diferentes tamanhos.

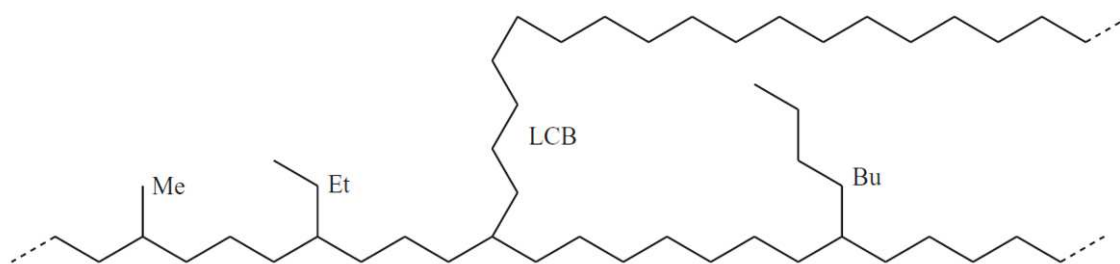


Figura 9: Representação esquemática de uma cadeia de polietileno com ramificações de diferentes tamanhos.

Me = metila. Et = etila. Bu = butila. LCB = ramificação de cadeia longa (*long-chain branch*) [29].

Dependendo do processo de polimerização (catalisador, variáveis de processo, tipos e concentrações de comonômeros, co-catalisadores ou outros agentes presentes no meio reacional), podem ser obtidas cadeias de polietileno com diferentes tipos e tamanhos de ramificações. Essas ramificações podem ser curtas, também chamadas de *short chain*

*branches* (SCB) sendo cadeias de menor tamanho com uma quantidade limitada de carbonos ligados, enquanto ramificações de cadeia longa, chamada de *long chain branches* (LCB) possuem muitos carbonos ligados. Uma ramificação é considerada longa quando for maior que a massa molar crítica para entrelaçamento do polímero, a qual alguns pesquisadores definem como uma ramificação com mais de 140 carbonos, para que seja reologicamente significativa, outros consideram como ramificações que correspondem a cerca de 2100 g/mol (175 carbonos) [29-35].

Além da polimerização por iniciação de radicais, há processos que utilizam catalisadores. Normalmente esses sistemas catalíticos possuem um halogeneto de metal de transição, como o Ti, e um co-catalisador, comumente um composto organo-metálico [36, 37]. De forma simplificada, na Figura 10 está apresentado um esquema de propagação da cadeia polimérica a partir de um catalisador metálico.

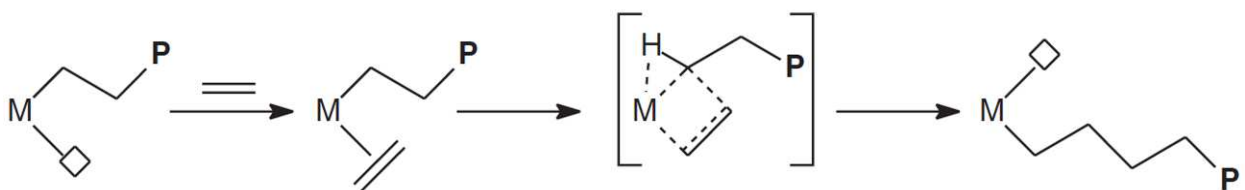


Figura 10: Esquema do mecanismo de propagação de uma cadeia de PE a partir de um catalisador metálico. □—M representa o complexo metálico. = representa o eteno. P representa a cadeia polimérica já formada. O metal exerce a atração sobre o monômero acarretando a quebra da dupla ligação e junção do monômero na cadeia [29].

É importante deixar claro que a representação na Figura 10 é um esquema muito simplificado da formação do polietileno. Como dito anteriormente, a propagação não ocorre de forma perfeitamente linear. Budzelaar [29] realizou uma revisão bibliográfica apresentando alguns mecanismos de propagação de cadeia e formação de ramificações para o polietileno polimerizado a partir de um catalisador organometálico, sendo um desses apresentado na Figura 10.

Como já citado anteriormente, os polietilenos podem ser homopolímeros ou copolímeros de cadeias com tendência mais linear ou com grande presença de ramificações. No caso dos copolímeros, o comonômero pode ser um alceno como 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, ou um composto com um grau funcional polar como o acetato de vinila, formando o EVA em processo de polimerização radicalar [38].

Conforme o processo de polimerização adotado, o polietileno resultante muda de características físicas, e mesmo, químicas, passando de material flexível e macio a rígido e resistente, de aplicações bastante diferentes. Isso é devido à diferença de regularidade estrutural e da massa molar, em cada caso. Em função dos mecanismos das reações envolvidas, resulta uma cadeia linear, porém com ramificações e insaturações de espaço a espaço que dependem da condição (meio) de reação de polimerização, da presença, tipo e quantidade de comonômeros e do sistema catalítico utilizado.

A Figura 11 mostra a estrutura esquemática dos três tipos de polietilenos *commodities*: PEAD, PEBD e PELBD. Além desses existem outras classes de polietilenos como ionômeros, polietileno reticulado (XLPE), polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE). Também podem ser citados os copolímeros tais como eteno/propeno (EP) e terpolímeros tais como copolímero de eteno/propeno/dieno (EPDM).

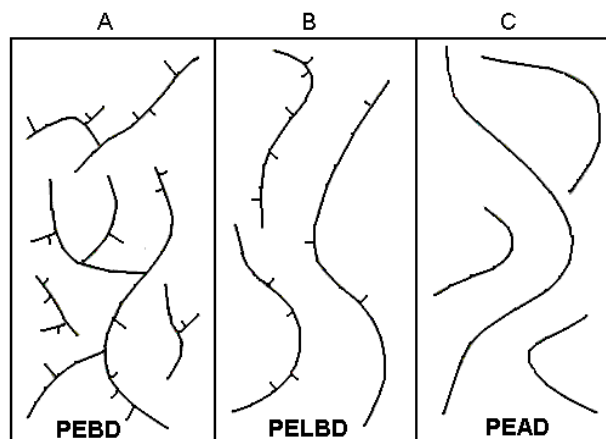


Figura 11: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno. A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) [39].

Na Tabela 3 está apresentada a comparação numérica das diferenças entre as propriedades dos polietilenos da Figura 11.

Tabela 3: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, PEBD e PELBD [27].

Propriedade	PEAD	PEBD	PELBD
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,940-0,970	0,910-0,940	0,900-0,940
Grau de cristalinidade (% estimado pela densidade)	62-82	42-62	34-62
Grau de cristalinidade (% estimado pela calorimetria)	55-77	30-54	22-55
Módulo de Flexão na Tração (psi)	145000-225000	35000-48000	40000-160000
Módulo de Tensão na Tração (psi)	155000-200000	25000-50000	38000-130000
Tensão de escoamento na Tração (psi)	2600-4500	1300-2800	1100-2800
Tensão na ruptura na Tração (psi)	3200-4500	1200-4500	1900-6500
Alongamento na ruptura na Tração (%)	10-1500	100-650	100-950
Dureza Shore D	66-73	44-50	55-70
Resistência ao Impacto Izod (ft-lb/in)	0,4-4,0	Não rompe	0,35-Não rompe
Temperatura de fusão Tm (°C)	125-132	98-115	100-125
Temperatura de distorção térmica HDT (°C a 66 psi)	80-90	40-44	55-80
Calor de fusão (cal/g)	38-53	21-37	15-43
Expansividade Térmica (10 <sup>-6</sup> in/in/°C)	60-110	100-220	70-150

Nos itens seguintes estão explanações breves sobre essas três classificações de polietilenos.

### 3.2.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD foi o precursor da família das poliolefinas, tendo sido obtido acidentalmente durante uma experiência do Dr. A. Michels, da ICI (Imperial Chemical Industrial Ltd.), em 1933, quando pressurizava uma bomba de 3.000 atm e ocorreu um vazamento. Tentando retornar a pressão original, ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de um pó (polietileno). Foi constatado posteriormente que o oxigênio havia catalisado a reação. A ICI foi a pioneira na produção comercial de PEBD, em 1939, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, a altas temperaturas (cerca de 300 °C) e pressões muito elevadas [27, 38].

O PEBD é polimerizado por radicais livres em condições de alta pressão (acima de 1000 kgf/cm<sup>2</sup>) e alta temperatura [24, 26, 30]. Essas condições propiciam uma polimerização aleatória do etileno produzindo um polímero ramificado, que na realidade, é uma mistura de longas moléculas com cadeias principais de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Esse polímero possui variadas características que dependem do grau de ramificação ou da distribuição da massa molar, sendo que essas propriedades estão relacionadas com as condições da reação de

produção. Esse processo de polimerização em alta pressão normalmente pode originar polietilenos na faixa de densidade de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. Apesar de relacionarmos esse processo com o PEBD, pela classificação adotada na ASTM D1248-05 [40] o PEBD equivale a polietilenos com densidade entre 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a faixa de 0,926 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> estão os chamados polietileno de média densidade (PEMD) com cadeias ramificadas (características de processo de polimerização por iniciadores a alta pressão e alta temperatura) [38].

Principalmente em função do PEBD ter propriedades que PELBD e o PEAD não apresentam, a tendência é de continuidade do crescimento da demanda de PEBD [41].

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

Em 1955 o PEAD foi produzido pela primeira vez com catalisadores organometálicos de Ziegler-Natta, empregando processo de polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e a pressões próximas da atmosférica [38].

O PEAD consiste principalmente de cadeias não-ramificadas com poucas falhas para interferir na sua linearidade. A forma geral do PEAD está apresentada na Figura 11C. Esse polietileno tem baixos níveis de defeitos para impedir sua organização, conferindo alto grau de cristalinidade, resultando em resinas de alta densidade em relação a outros polietilenos. De acordo com a ASTM D1248-05 [40] o PEAD tipo III tem densidade na faixa de 0,940 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>, e o tipo IV tem densidades acima de 0,960 g/cm<sup>3</sup>. Em função de sua cristalinidade, peças produzidas com PEAD são mais opacas e rígidas. Filmes extrusados com esse polímero geram um som característico e apresentam um aspecto amassado quando manuseados. Quando esticados, formam um “empescoçamento” ou *neck-in* (redução da largura do filme após estiramento) e rasgam facilmente quando submetidos à perfuração. Também em função da alta cristalinidade, o PEAD apresenta certa capacidade de impermeabilidade e resistência química. Devido a todas essas características, essa resina é muito aplicada na produção de garrafas, potes e tambores para armazenamento de líquidos, tubos, tampas, brinquedos, sacolas e bobinas picotadas para acondicionamento de frutas em mercados [27].



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

O PELBD consiste de moléculas com cadeias lineares de polietileno com grupos alquilas ligados [42-44]. Esses materiais são produzidos pela copolimerização do eteno com 1-alcenos. A forma geral do PELBD está apresentada na Figura 11B. Quimicamente, o PEBD e o PELBD têm o mesmo conceito quanto à característica de densidade, pois em ambos os casos as ramificações impedem a cristalização em alguma extensão, reduzindo o empacotamento das cadeias e conseqüentemente a densidade. Também de acordo com a ASTM D1248-05 [40] pode-se classificar esse tipo de resina como tipo I PELBD de faixa de densidade entre 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> e o tipo II PELBD de faixa entre 0,926 e 0,940 g/cm<sup>3</sup> [27].

Normalmente as ramificações encontradas em polímeros tipo PELBD são grupos etila, butila e hexila, mas podem ser encontradas uma variedade de outras ramificações. Um intervalo típico entre as ramificações ao longo da cadeia principal está em média entre 25 e 100 átomos de carbono da cadeia principal. O PELBD também pode conter, em menor nível, ramificações de cadeia longa, mas não apresenta o mesmo grau de ramificações encontrado no PEBD. O grau de ramificações nesse caso está fortemente relacionado com o tipo de comonômero utilizado, pois o teor incorporado e a distribuição dessas ramificações que influenciam na estrutura da resina. Quanto maior o teor de comonômero incorporado, menor será a densidade.

A polimerização do PELBD se dá a partir de catalisadores, mais comumente Ziegler-Natta e metalloceno [23].

O sistema de coordenação Ziegler-Natta foi o primeiro a ser desenvolvido na década de 50 [36, 42, 44]. Esse tipo de catálise é muito flexível e a variedade de sistemas catalíticos que se enquadram nessa família é imensa. Não somente o eteno, mas muitos outros alquenos podem ser polimerizados para produzir outros homopolímeros quando reagidos isoladamente, ou copolimerizados quando usada uma mistura de alquenos. Essa polimerização ocorre em condições mais brandas de temperatura e pressão se comparada à reação por radicais livres do processo de produção do PEBD [27].

Os catalisadores metallocênicos para polimerização de olefinas foram descobertos logo após o descobrimento dos catalisadores Ziegler-Natta, mas apresentavam atividades catalíticas muito baixas [42]. Em 1976, Walter Kaminsky e Hansjorg Sinn desenvolveram uma nova classe de catalisadores metallocênicos cocatalisados com metilaluminoxano (MAO) que exibiam atividades catalíticas muito altas [37]. Entretanto, somente na década de 1990

foram abertas as primeiras fábricas para comercialização de polímeros polimerizados a partir de catalisadores metalocênicos [23, 44-46].

O uso de catalisadores metalocênicos na produção de polietileno linear de baixa densidade permite a síntese de materiais com estruturas e propriedades bem diferentes daquelas apresentadas por polietilenos lineares tradicionais. Copolímeros etileno/ $\alpha$ -olefinas obtidos com catalisadores metalocênicos apresentam estruturas bem definidas, distribuição homogênea de comonômero na cadeia polimérica e estreita distribuição de massa molar se comparados com copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta tradicionais [14, 23, 42, 44-47]. Isto se deve ao fato dos sistemas metalocênicos apresentarem um único sítio ativo, produzindo, assim, polímeros estereoquimicamente regulares e copolímeros com composição homogênea. Por sua vez, os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais, por possuírem vários sítios ativos com reatividades diferentes, produzem polímeros e copolímeros mais heterogêneos [42-44].

A grande participação do PELBD no mercado de filmes se deve às suas características intermediárias entre as propriedades do PEAD e do PEBD. Por exemplo, a partir do PELBD podem ser obtidos filmes com melhores propriedades óticas, mas sem perder as propriedades mecânicas. Essa vantagem de obtenção de propriedades intermediárias está diretamente relacionada aos desenvolvimentos de diferentes catalisadores que, com diferentes alcenos e determinadas condições de processo, proporcionam o melhor controle da estrutura do PELBD e consequente obtenção da resina com um melhor balanço de propriedades para determinadas aplicações. A tendência do mercado de PELBD é de continuidade do crescimento da demanda acima do previsto para o mercado do PEBD em função do menor custo de produção do PELBD e melhores propriedades para a maioria das aplicações. Outro motivador do crescimento é o aumento da capacidade mundial de produção de PELBD metalocênico e da expectativa de que embalagens flexíveis sigam tomando espaço de embalagens rígidas como “*stand-up pouches*” [41].

### **3.3 PROCESSAMENTO DE FILMES DE PELBD**

Os principais processos de transformação industrial de material termoplástico utilizam a moldagem com aquecimento e com pressão, abrangendo vários processos como compressão e injeção, que permitem a obtenção direta do artefato e calandragem e extrusão, que possibilitam a preparação de peças contínuas, semi-manufaturadas. Também podem ser citadas as transformações por sopro e termoformação, que têm como ponto de

partida os produtos semi-manufaturados como lâminas ou placas, que serão posteriormente moldados por insuflação de gás [36].

A moldagem de peças por extrusão é um processo contínuo que consiste em aquecer a resina em uma extrusora obtendo uma massa fundida que posteriormente passará através de uma matriz com o perfil desejado, seguido por resfriamento em água para solidificação da peça. Esse processo permite a fabricação contínua de tarugos, tubos, lâminas ou filmes, isto é, produtos que apresentam perfil definido. O processo de extrusão é muito versátil. O material extrusado, contínuo, pode ser gerado através de uma fenda plana, simples ou múltipla, nesse último caso é denominado co-extrusão. Conforme a espessura, o produto extrusado é classificado como filme, folha ou placa. Quando a fenda é circular, formam-se tarugos, bastões ou cordões. Se a fenda for anular, simples ou múltipla, com orifícios circulares concêntricos, são gerados tubos de espessura variada, mantidos ocos ao longo do processo de extrusão pela insuflação de ar pelo centro da matriz.

Para a produção de filmes, a matriz tem baixa espessura de forma a alcançar películas finas. Como citado anteriormente, essa matriz pode ser circular ou plana. As representações esquemáticas da moldagem de filme por extrusão mono-camada tubular [48] e plana estão apresentadas na Figura 12. Em ambos os casos podem ter combinações de extrusoras e matrizes de forma a obter filmes multi-camadas (co-extrusão). Em co-extrusão, as propriedades de cada polímero não são sacrificadas pela inclusão da outra, se esses materiais forem dispostos separadamente em uma estrutura do tipo sanduíche. Esta técnica tem sido desenvolvida com sucesso para a produção de filmes com propriedades especiais para aplicações específicas, através da combinação de polímeros com propriedades desejáveis [14].

Na extrusão plana, uma massa de polímero é fundida no extrusor, posteriormente passa através de uma matriz retangular plana e é resfriada em seguida por um rolo refrigerado ou por um banho com água [49]. O polímero fundido é submetido a uma área de fluxo predominantemente alongacional na região entre a matriz e o rolo refrigerado, chamada região de vácuo. O rolo refrigerado gira com velocidade maior do que a velocidade de saída de polímero fundido da matriz, ocasionando essa alongação. Este alongamento induz uma orientação das moléculas do polímero no interior do filme, e o rolo resfriado congela o filme nesta orientação [49]. A Figura 13 apresenta qualitativamente a redução da largura do filme (*neck-in* ou empescoçamento) e da espessura devido à conservação de massa.

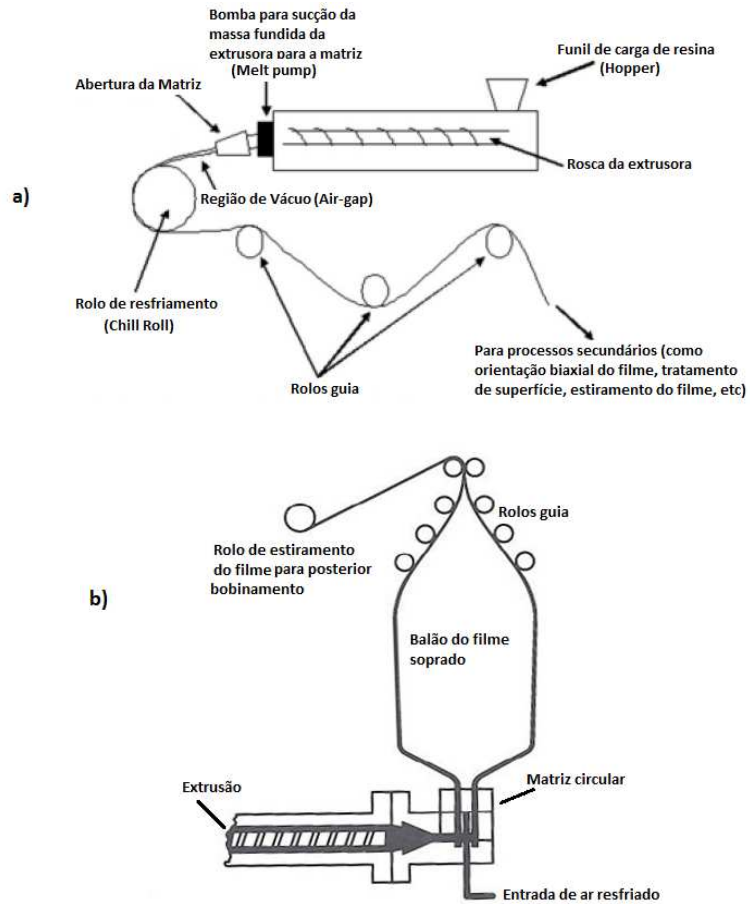


Figura 12: Esquemas das moldagens de filme por extrusão (a) plana e (b) tubular [36, 49].

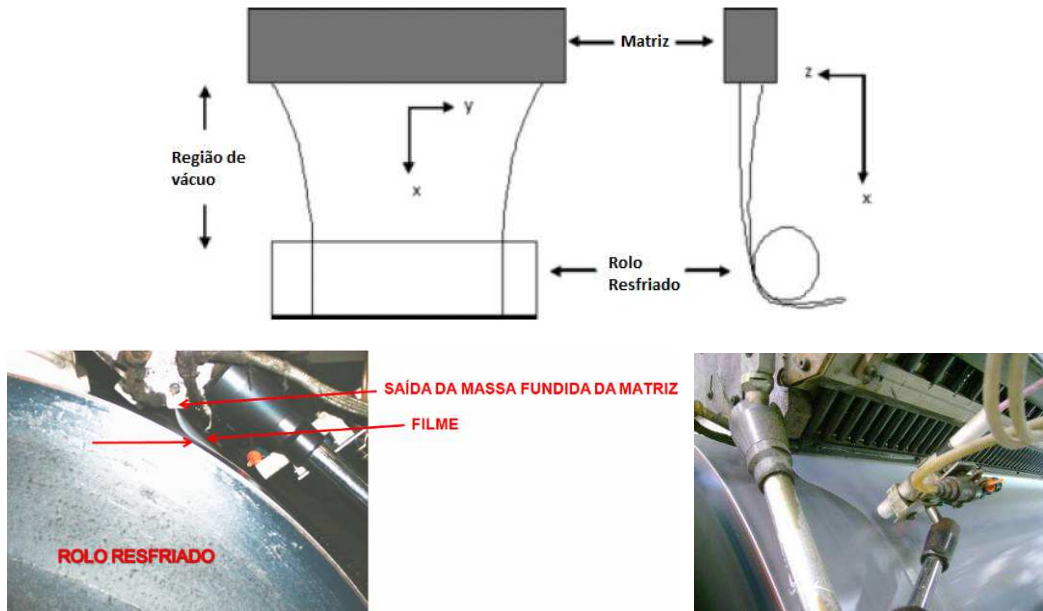


Figura 13: Representação da redução de espessura e “empescoçamento” da massa de polímero da saída da matriz plana e posterior passagem pelo rolo resfriado (*chill roll*) [49, 50].

A resposta do fluxo de um fluido polimérico em um processo de extrusão plana é significativamente dependente das propriedades do polímero e das condições de processo. As propriedades como viscosidade (cisalhamento e/ou elongacional) e a massa molar são muito importantes. Bem como parâmetros de extrusão: razão de estiramento (*draw ratio* DR) e temperatura na matriz [36-39].

A razão de estiramento ou *draw ratio* (DR) é definida como a divisão da velocidade de giro do rolo resfriado ( $v_L$ ) pela velocidade de saída de polímero fundido da matriz ( $v_0$ ) [48]. A DR afeta a quantidade de “empescoçamento” ou *neck-in*, de redução da espessura do filme e na orientação molecular obtida na região de vácuo [49, 50, 52, 53]. Vários estudos já foram realizados com o intuito de descrever a relação das propriedades finais do filme em relação às propriedades do polímero e da condição de processo na extrusão de matriz plana. Aniunoh e col. [36, 39] estudaram o efeito da reologia do polímero (viscosidade), ao variar a razão de estiramento DR, o comprimento da região de vácuo e a temperatura da matriz na produção de filmes planos de polipropileno PP. Eles verificaram que a reologia do polímero e a temperatura da matriz afetam a geometria do filme (“empescoçamento” e espessura) e o perfil de temperatura na região de vácuo. Canning e col. [53] estudaram as condições de tensão, velocidade e perfil de largura para uma massa fundida de PEBD, enquanto Lamberti e col. [54, 55] realizaram estudos sobre a cristalinidade e orientação do filme de polipropileno em função de DR. Eles verificaram que elevando a DR aumenta a orientação do polímero.

### 3.4 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE FILMES DE PELBD

As propriedades de um polímero, avaliadas em composições moldáveis, dependem da formulação e do processamento que o material foi submetido até obtenção da peça final. A morfologia da massa moldada varia, para a mesma composição e equipamento, conforme a história térmica a que foi submetida, que afeta diretamente os resultados de ensaios para determinação das propriedades dessa peça. Para a mesma composição moldável, essas variáveis determinam a transição entre o comportamento dúctil e frágil, observados em muitos polímeros. Portanto, é de fundamental importância considerar sempre as condições de processamento usadas na moldagem das peças [1, 6, 22, 36, 49, 50, 54, 56].

No campo de polímeros, destaca-se a importância das características moleculares do monômero para que seja possível uma fundamentada expectativa quanto às propriedades e desempenho do material polimérico dele resultante. Diferente de um polímero, para um

determinado composto químico simples, independente do método de preparação, uma vez que o composto seja purificado, suas propriedades físicas e químicas são as mesmas. Entretanto, no caso de um monômero como o eteno, conforme o processo de preparação adotado, pode ser obtido um polietileno de características físicas, e mesmo químicas, diferentes, passando de material flexível e macio a rígido e resistente, de aplicações bastante distintas. As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos de cadeia polimérica, à resistência das forças intermoleculares entre as moléculas do polímero e à forma de organização das cadeias ao longo de todo polímero [23, 36, 42, 44, 57].

As propriedades dos polímeros variam progressivamente com a massa molar, que depende das condições de polimerização para cada monômero. Paralelamente, pode ser esperado também aumento na viscosidade das soluções, na capacidade de formação de filmes, na resistência à tração, ao impacto, ao calor, a solvente, etc.

Além da natureza química dos monômeros e da massa molar dos polímeros, outro importante fator que afeta as propriedades do material é a estrutura molar. A resistência mecânica, por exemplo, depende do grau de compactação das cadeias, que por sua vez é função da possibilidade de disposição ordenada das macromoléculas. Os polímeros podem existir no estado amorfo ou em estado cristalino, na grande maioria dos casos, a estrutura do polímero apresenta-se parcialmente amorfa ou cristalina. No primeiro caso, ocorre uma disposição desordenada das moléculas, enquanto no segundo há uma ordenação tridimensional, isto é, cristalinidade. A cristalinidade pode ser conceituada como um arranjo ordenado de matéria no espaço, com repetição regular de grupos atômicos ou moleculares. No caso de polímeros, depende da estrutura química, da massa molar e do tratamento físico, incluindo temperatura, tempo e forças a que foi submetido o material. As regiões ordenadas constituem o cristalito, isto é, regiões ou volumes de matéria em que as unidades estruturais sejam átomos, *meros* ou moléculas, estão arranjadas em um sistema geométrico, regular. Os cristalitos se encontram dispersos em meio à matriz amorfa, que consiste de moléculas rejeitadas durante o processo de cristalização [36].

Na ausência de forças externas, os cristalitos tendem a se formar ao acaso. Não há direção preferencial ao longo da qual os cristalitos se disponham. Porém, se um polímero não-orientado, cristalino, é submetido a um esforço de tração, a sua fração cristalina sofre um rearranjo. Mudanças nos espectros de Raio-x indicam que os cristalitos tornam-se orientados, com as cadeias poliméricas alinhadas segundo uma direção preferencial relativamente à força aplicada, ao mesmo tempo, a resistência mecânica na direção da força

umenta consideravelmente. Esse processo denominado orientação das cadeias, tem aplicação industrial na fabricação de fibras e de filmes poliméricos. Se a cristalização tiver sido bem conduzida durante a produção da peça polimérica, em geral, o grau de cristalinidade não muda durante o estiramento, alterando somente o arranjo dos cristalitos. No entanto, se a porção não estirada era amorfa ou mal cristalizada, após a tração, que é chamada estiramento a frio, provavelmente ocorrerá um aumento da cristalinidade do polímero [36, 54, 55].

Quanto maior o grau de cristalinidade do polímero, maiores são a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero, e menor é a sua transparência. As regiões não-cristalinas contribuem para reduzir a dureza e aumentar a flexibilidade, de modo que um balanço adequado dessas características permite uma larga faixa de aplicações.

O PEAD, devido à sua maior cristalinidade, apresenta maior rigidez, menor transparência, e maior temperatura de fusão que os polietilenos ramificados (PEBD e PELBD). Por outro lado, os PELBDs copolimerizados com 1-hexeno ou 1-octeno têm maior resistência à tração, maior alongamento, maior resistência à perfuração, maior resistência ao impacto e rasgo, melhor resistência a baixas temperaturas e melhor resistência à termosselagem a quente (*hot tack*).

O comonômero determina o comprimento dos grupos laterais característicos como SCB. Nesse tipo de ramificação, os PELBDs de 1-octeno e 1-hexeno superam o copolímero de 1-buteno em resistência ao rasgo e à perfuração, pois apresentam ramificações mais longas que permitem maior entrelaçamento entre as cadeias [38]. Entretanto, além de ramificações curtas, o polímero pode conter ramificações longas chamadas LCB que, independente do tipo de comonômero, influencia nas propriedades finais de um polímero. As ramificações longas costumam ser inseridas nas frações de alta massa do PELBD, um dos motivos no qual esse polietileno apresenta menor viscosidade nas frações de maior massa molar quando comparada com às cadeias lineares de mesma massa [58]. Ramificações longas influenciam no comportamento reológico do polímero, pois alteram fortemente a mobilidade molecular. Isso altera o comportamento no processamento desse polímero, aumentando a processabilidade da resina na extrusão, a resistência do fundido, a taxa de inchamento e a resistência à fratura sobre a ação de um tensoativo [32, 34, 35, 58-61]. A presença de LCB influencia na cinética de cristalização, consequentemente alterando a rugosidade da superfície do filme e suas propriedades óticas como brilho e opacidade [48].

## 4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais bem como os métodos utilizados durante a realização deste estudo.

### 4.1 MATERIAIS

Na Tabela 4 estão descritas os 3 polímeros da Braskem S. A. que foram utilizados nesse estudo.

Tabela 4: Especificação dos polietilenos usados.

Símbolo	Comonômero	Catalisador	Índice de Fluidez (g/10min)*	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )**
M <sub>P</sub>	1-hexeno	Metaloceno	3,5	0,918
H <sub>P</sub>	1-hexeno	Ziegler-Natta	2,3	0,918
O <sub>P</sub>	1-octeno	Ziegler-Natta	2,1	0,918

\* ASTM D1238-04c [62]. Temperatura 190 °C e massa 2,16 kg.

\*\* ASTM D792-08 [63].

### 4.2 METODOLOGIA

Esse item aborda as técnicas de preparação das amostras e de caracterização utilizadas nesse trabalho de mestrado.

Para preparação das amostras foram realizados os processamentos de filmes planos em laboratório e em uma extrusora de escala industrial.

Análises específicas para avaliação de propriedades físicas, estruturais, reológicas, mecânicas e óticas foram aplicadas para a caracterização das resinas e das amostras de filmes produzidos.

#### 4.2.1 Processamento de filmes planos

Os filmes foram processados em laboratório em uma extrusora mono-rosca de matriz plana, Leonard EMF 30F0 de matriz de 230 mm de largura e abertura regulável. As espessuras de filme trabalhadas foram de 30 e 40 µm. Foram preparadas diferentes formulações de



polietilenos. As formulações e as condições de processamento (velocidade de bobinamento,  $V_b$  e perfil de temperatura,  $pT$ ) estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Formulações de filmes produzidos em laboratório e suas condições de processamento.

Composição	Amostra	Vb (mpm)		pT (°C)
		30 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	
100%PE octeno	O <sub>100</sub>	12,0	10,0	Z 1 – 220
100%PE metaloceno	M <sub>100</sub>	14,5	12,5	Z 2 – 230
100% PE hexeno	H <sub>100</sub>	11,5	10,0	Z 3 - 240
60%PE metaloceno/40%PE hexeno	M <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	15,2	12,4	Z 4 – 250
60%PE octeno/40%PE hexeno	O <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	13,0	10,0	Z 5 - 260
50%PE metaloceno/50%PE octeno	M <sub>50</sub> /O <sub>50</sub>	14,8	12,0	Z 6 - 270 (matriz) Z 7 - 270 (matriz)

Também foram obtidos filmes das resinas estudadas processados em extrusoras planas de escala industrial. Foi utilizada uma linha de co-extrusão plana do fabricante Tecno Coating Engineering. Essa linha possui 3 extrusoras acopladas a uma matriz plana de 2000 mm de largura, produzindo filmes de 3 camadas (Figura 25). Na saída da matriz está um rolo de resfriamento alimentado com água a aproximadamente 20 °C. Obtiveram-se bobinas com filme de 23  $\mu\text{m}$  de espessura média e 500 mm de largura.

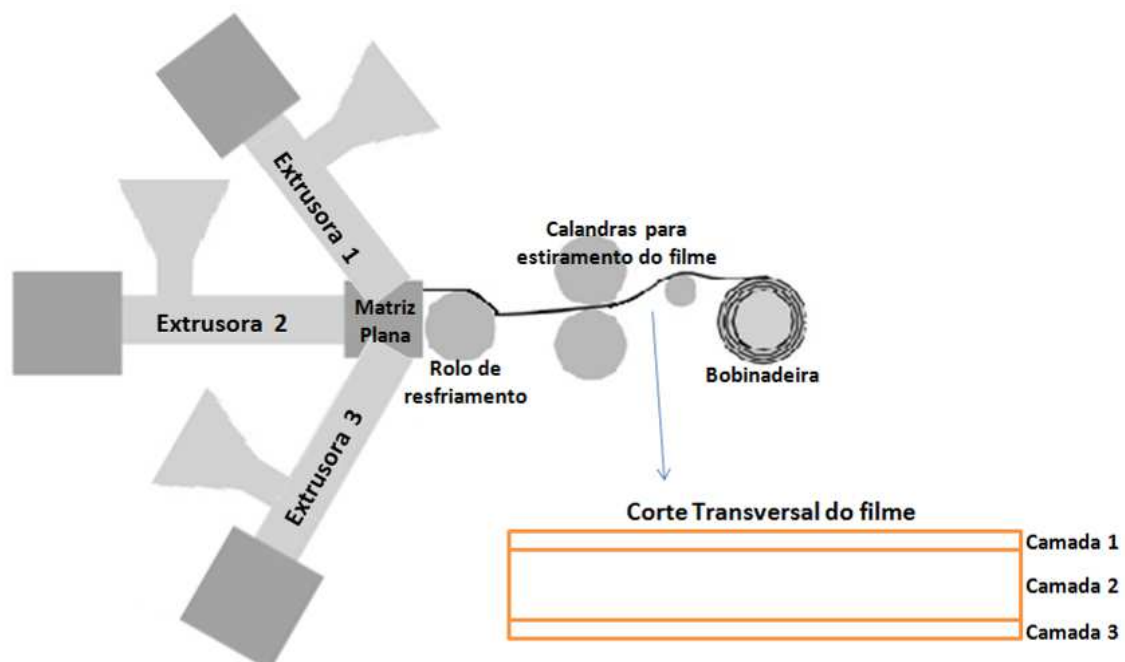


Figura 14: Esquema da linha de co-extrusão de matriz plana constituída por 3 extrusoras para obtenção de filme de 3 camadas.

No processamento de cada resina foi adicionado 7,5% m/m um elastômero copolímero eteno/propeno em uma das camadas do filme (em uma das três extrusoras), totalizando 1,5% m/m em relação à massa total do filme. Nesse trabalho esse elastômero, identificado como EP<sub>f</sub>, foi usado como agente de pega, proporcionando a avaliação das propriedades de pega e facilidade de desbobinamento. As condições de processamento de cada extrusora e a composição e proporção de cada camada estão apresentadas na Tabela 6. Na Tabela 7 estão apresentadas as informações do filme final correspondente a cada resina.

Para cada uma das três formulações processadas na extrusora industrial, foram produzidas duas bobinas para posterior avaliação.

Tabela 6: Informações de cada extrusora para a produção dos filmes em escala industrial.

Extrusora	1	2	3
Diâmetro da extrusora (mm)	75	125	75
Rotação da Rosca (rpm)	53	51	53
Quantidade dessa camada no filme (%)	20	60	20
Composição por camada (% m/m)	PE/ EP <sub>f</sub> (92,5/7,5)	PE (100)	PE (100)
Temperatura da zona 1 (°C)	130	140	140
Temperatura da zona 2 (°C)	230	235	235
Temperatura da zona 3 (°C)	240	235	240
Temperatura da zona 4 (°C)	240	235	240
Temperatura da zona 5 (°C)	245	235	245
Temperatura da zona 6 (°C)	245	240	245
Temperatura da zona 7 (°C)	245	240	250
Temperatura da zona 8 (°C)	245	245	250
Temperatura da zona 9 (°C)	245	245	250
Temperatura da zona 10 (°C)	245	245	250
Temperatura da zona 11 (°C)	245	245	250
Temperatura da zona 12 (°C)	245	245	250

Tabela 7: Informações dos filmes produzidos na linha de co-extrusão de matriz plana em escala industrial.

Composição (m/m)	Amostra	Vb (mpm)	Temperatura massa (°C)	Produtividade (kg/h)
PE metaloceno/elastômero: 98,5/1,5	M <sub>f</sub>	109,3	235	276
PE hexeno/elastômero: 98,5/1,5	H <sub>f</sub>	117,5	235	296
PE octeno/elastômero: 98,5/1,5	O <sub>f</sub>	115,9	238	291

## 4.2.2 Caracterização

As técnicas de caracterização, aplicadas nas resinas e nos filmes com essas produzidos, acarretaram na obtenção de dados que proporcionaram a correlação entre as propriedades dos filmes e a estrutura das resinas.

### 4.2.2.1 Caracterização das resinas

As resinas foram avaliadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para avaliar a estrutura molecular e o teor de comonômero. A distribuição da massa molar foi avaliada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). A distribuição do comonômero incorporado ao longo das cadeias de cada polímero foi avaliada por Fracionamento por Cristalização (Crystaf). As resinas também foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Reologia em Reômetro Rotacional com variação de frequência (DSR). Na Tabela 8 está o resumo das técnicas usadas.

Tabela 8: Técnicas usadas na caracterização dos polímeros.

<b>Técnica</b>	<b>Sigla</b>	<b>Objetivo nesse trabalho</b>
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	FTIR	Determinar o tipo e o teor do comonômero
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	RMN	Avaliar a estrutura molecular, determinando o teor e a distribuição do comonômero ao longo das cadeias
Cromatografia de Permeação em Gel	GPC	Determinar a massa molar média e a distribuição da massa molar
Fracionamento por Cristalização - Crystaf	Crystaf	Avaliar a distribuição do comonômero nas cadeias de polímeros semicristalinos
Determinação de Solúveis em Xileno Total, Amorfo e Oligômeros	-	Determinar a quantidade de solúveis em xileno, de amorfos e oligômeros no polímero
Calorimetria Exploratória Diferencial - Differential Scanning Calorimetry	DSC	Estimar a temperatura de cristalização (T <sub>c</sub> ), a temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ) e o grau de cristalinidade
Reometria Rotacional – Dynamic Stress Rheometer	DSR	Avaliar a reologia do polímero, isto é, o seu comportamento sob cisalhamento e temperatura

Para garantir a homogeneidade e a representatividade da amostra de cada polímero a ser analisado no FTIR, no RMN, no GPC, no Crystaf e no DSC, primeiramente foram produzidos filmes prensados de cada resina. Para cada filme foram usados aproximadamente 1 g de péletes do polímero. Esses péletes foram prensados algumas vezes em prensa hidráulica a

170 ± 5 °C sobre pressão de 3 bar por aproximadamente 15 segundos, até obter um filme fino de aproximadamente 0,2 mm de espessura.

#### 4.2.2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier- FTIR

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi usada para determinar o teor de comonômero incorporado nos polímeros M<sub>P</sub> e O<sub>P</sub>, utilizando-se o princípio da Lei de Lambert-Beer, uma vez que a absorvância da banda referente a cada comonômero é diretamente proporcional à sua concentração [31]. Utiliza-se uma curva de calibração que relaciona a área da banda do comonômero com a chamada área da espessura (4482 – 3950 cm<sup>-1</sup>). A área da espessura é uma região fixa do espectro cuja área é utilizada para compensar a variação de espessura dos filmes para quantificar o teor de comonômero. Esta curva é construída a partir de padrões com teores específicos de cada comonômero e fornece a equação linear utilizada nos cálculos. Cada tipo de comonômero possui uma curva de ajuste. A partir da equação, determina-se o teor em amostras desconhecidas por interpolação.

As curvas de calibração para quantificação dos comonômeros foram obtidas a partir da elaboração do gráfico do teor nominal de hexeno ou octeno (% em massa) *versus* a relação entre a absorvância da banda de absorção relativa ao comonômero e a banda de absorção relativa à espessura do filme polimérico. Nesse gráfico aplicou-se o modo de cálculo linear obtendo a equação que foi usada para estimar o teor do comonômero a partir do espectro da amostra que foi caracterizada. Os pontos usados para construir o gráfico de referência foram obtidos a partir de análises de padrões de composição conhecida. Os dados padrões estão apresentados no Anexo I. Essas curvas de padrão são refeitas anualmente a partir das leituras das amostras padrão.

Nesse trabalho foi utilizado um espectrômetro da marca Nicolet, modelo Nexus 670. O equipamento é mantido à temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C e umidade de aproximadamente 50 %. Uma corrente de nitrogênio à pressão de aproximadamente 40 psi com uma vazão ajustada em um fluxímetro de aproximadamente 50 psi é mantida no aparelho para preservar o seu sistema ótico, minimizando a presença de umidade e CO<sub>2</sub> no interior do mesmo, e também para melhorar a qualidade dos espectros obtidos.

Primeiramente realizou-se a análise sem a amostra, obtendo o espectro chamado de *background*, no qual são verificadas as condições da atmosfera no interior do equipamento. O *background* é subtraído automaticamente dos espectros das amostras que são lidas

posteriormente, melhorando a qualidade dos mesmos e expurgando sinais que sejam externos à amostra. Na sequência, foi realizada a análise de cada amostra de filme prensado de cada polímero obtendo seu espectro.

No espectro obtido de cada amostra, foram determinadas a área da banda de absorção entre 4482 e 3950  $\text{cm}^{-1}$  e a absorbância da banda de absorção, entre 1379 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de grupos metila.

A quantificação do teor de cada comonômero foi realizada utilizando o software TQ Analyst<sup>®</sup>. Esse software calcula o teor a partir da equação linear obtida do gráfico dos dados padrões do comonômero que se quer determinar.

#### **4.2.2.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ - RMN $^{13}\text{C}$**

A técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foi utilizada para caracterizar a estrutura da cadeia polimérica tais como, teor de comonômeros, sequência de três monômeros e identificação de cadeias características de cada polímero.

Os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro Varian Wide Bore 400, operando à frequência de 400 MHz para Hidrogênio e 100 MHz para Carbono 13. Este equipamento tem disponível duas sondas para estudar amostra de polímeros no estado líquido, uma de 10 mm e outra de 5 mm. Do ponto de vista prático, a principal diferença entre essas duas sondas é a quantidade de amostra que pode ser utilizada na obtenção dos espectros.

Para o caso da sonda de 10 mm os espectros de  $^{13}\text{C}$  foram adquiridos com as seguintes condições: ângulo de pulso de 74°; número de pontos 32 k, com tempo de aquisição de 1,3 s e 10 s de período entre pulsos, o número de repetições (scans) foi de 5000. Os espectros foram processados com as seguintes condições: 128 k e lb de 2 Hz. A temperatura utilizada para análise foi 130 °C.

Para a sonda de 5 mm os espectros de  $^{13}\text{C}$  foram adquiridos usando ângulo de pulso de 74°; número de pontos 16 k, com tempo de aquisição de 1,88 s e 10 s período entre pulsos e número de repetições (scans) de 5000. Os espectros foram processados com as seguintes condições: 128 k e lb de 2 Hz. A temperatura utilizada para análise foi 120 °C.

50 mg do filme fino prensado do polímero foi diluído em 0,8 mL de ortodichlorobenzeno (ODCB) grau espectroscópico e posteriormente foram adicionadas algumas gotas de tetrachloroetano- $\text{d}_2$  deuterado para realização dos experimentos de RMN.

A concentração dos monômeros foi determinada a partir de métodos [64, 65] no qual os espectros são obtidos em condições específicas [66]. A partir dos espectros obtêm-se as tríades (sequência de posição de três monômeros) relacionadas aos polímeros. Conhecendo as tríades envolvidas, são selecionadas e adaptadas as equações que descreverão a concentração das sequências a partir das integrais normalizadas do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (In), onde n é o número atribuído do sinal de cada tríade [57, 65, 67-70].

#### 4.2.2.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC

Todas as resinas foram avaliadas por GPC para determinação da massa molar numérica média ( $M_n$ ) a partir da Equação 1; da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) a partir da Equação 2; da massa molar z ( $M_z$ ) a partir da Equação 3 e da polidispersividade (PI) a partir da Equação 4.

$$M_n = \frac{\sum(N_i \times M_i)}{\sum N_i} \quad (1)$$

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

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

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad (4)$$

Para realizar essa análise, alguns pequenos pedaços de filme fino prensado do polímero foram usados para preparar uma solução diluída de aproximadamente 1 mg/mL em 1,2,4 Triclorobenzeno (TCB), grau HPLC ou grau PA destilado.

Uma alíquota de aproximadamente 314,5 mL da solução diluída do polímero foi injetada no set de 4 colunas em série recheadas com géis porosos que constituem o aparelho de GPC modelo GPCV2000 do fabricante Waters. A corrida acontece a 140 °C por 60 min a um fluxo de 1 mL/min de TCB como fase móvel.

A base da separação é a difusão das moléculas do polímero, que permeiam pelos poros das partículas das colunas de acordo com seu tamanho em solução, ou seja, seu volume hidrodinâmico. O volume está diretamente relacionado com o tamanho da cadeia e

consequentemente com a massa molar. Após eluírem das colunas, as moléculas em solução passam pelos detectores de índice de refração (RI) e de viscosidade intrínseca (VI), gerando assim sinais distintos. O detector de RI expressa a concentração das espécies moleculares eluídas *versus* o volume de eluição. O detector de VI mede a viscosidade intrínseca das espécies eluídas *versus* volume de eluição. Através da Calibração Universal é obtida uma curva de calibração, utilizando-se padrões mono-dispersos de poliestireno com massas molares conhecidos, na qual os valores individuais de viscosidade intrínseca  $[\eta^*]$  e massa molar (Mm) são correlacionados com os volumes de eluição tornando possível calcular os parâmetros molares da amostra polimérica.

#### **4.2.2.1.4 Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura - Crystaf**

Todas as resinas foram analisadas por fracionamento através do Crystaf (*Crystallization Analysis Fractionation*) com o objetivo de avaliar a distribuição da composição química de cada PELBD estudado.

Alguns pequenos pedaços do filme fino prensado do polímero foram separados obtendo uma massa de 300 mg, posteriormente injetada no equipamento CRYSTAF Agilent oven model 7890 da Polymer ChAR. No próprio aparelho a amostra é diluída em 1,2-diclorobenzeno (ODCB) grau HPLC. Inicialmente a temperatura do forno interno é 95 °C, suficiente para manter toda a amostra solubilizada, ao longo do tempo a temperatura reduz gradativamente até 25 °C. À medida que a temperatura vai diminuindo, as frações mais cristalinas, compostas das moléculas com zero ou muito poucas ramificações precipita primeiramente, tendo por resultado uma diminuição íngreme na concentração da solução. Isto é seguida pela precipitação das frações das ramificações crescente. A temperatura continua a diminuir e o último ponto de dados, correspondendo à temperatura mais baixa do ciclo da cristalização (25 °C), representa a fração que não tem cristalização (principalmente material altamente ramificado) denominada como fração solúvel. A análise é realizada monitorando a concentração da solução do polímero durante a cristalização pela redução da temperatura. Em intervalos determinados, uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infra-vermelho (IR) que determina o quanto de polímero permanece em solução. Resumindo, na medida em que a solução resfria, a concentração diminui em função da precipitação das frações mais cristalinas e, desta forma, é gerada uma curva acumulativa de concentração *versus* temperatura, que ao ser derivada gera uma curva da variação da concentração (dM/dT).

Ao final é obtida a curva da variação da concentração ( $dm/dT$ ) em porcentagem em função da temperatura da solução ( $T$ ) em °C para cada polímero. Isso permite comparar a estrutura molecular dos polímeros.

#### 4.2.2.1.5 Determinação de Solúveis em Xileno, Amorfo e Oligômeros

Inicialmente são determinadas as massas da cápsula de alumínio e do resíduo presente no xileno que será usado como solvente no ensaio. Para isso aproximadamente 120 mL de xileno foi filtrado com papel filtro, posteriormente seco em uma cápsula de alumínio por 30 min em estufa a 200 °C, em seguida a cápsula foi resfriada em dessecador por 20 min e finalmente pesada em uma balança de precisão de 0,0001 g, obtendo assim a massa da cápsula  $m_1$ . Para determinar o resíduo presente no solvente, 100 mL do xileno filtrado foi transferido para a cápsula de alumínio já pesada, aquecido em banho-maria a  $100 \pm 10$  °C, mantendo uma pequena vazão de  $N_2$  sobre a mesma de forma que não haja projeção de solvente para fora da cápsula. Deixou-se o xileno evaporar, sem a formação de bolhas, até que a cápsula secou. Em seguida a cápsula foi transferida e mantida por 30 min em uma estufa a vácuo a  $100 \pm 10$  °C e uma pressão  $\leq 13,3$  kPa (4,93 pol. Hg). Finalmente a cápsula foi resfriada em um dessecador por 20 min e pesada em balança de precisão de 0,0001 g, obtendo  $m_2$  que corresponde à soma da massa da cápsula de alumínio com a massa do resíduo presente no xileno puro.

Essas determinações foram realizadas em triplicata. A massa do resíduo presente no solvente  $m_R$  foi obtida pela Equação 5.

$$m_R = \frac{(m_{2A} - m_{1A}) + (m_{2B} - m_{1B}) + (m_{2C} - m_{1C})}{3} \quad (5)$$

Onde,

$m_R$  = média da massa do resíduo (g).

$m_{1A}$ ,  $m_{1B}$ ,  $m_{1C}$  = massa da cápsula de alumínio limpa das 3 provas (g).

$m_{2A}$ ,  $m_{2B}$ ,  $m_{2C}$  = massa da cápsula de alumínio + massa do resíduo das 3 provas (g).

Para determinar o teor de solúveis em xileno, péletes de cada polímero foram moídos para



obter os pós que foram usados nas análises. Inicialmente essas amostras em pó passaram por uma secagem para retirar umidade e monômeros livres em estufa a vácuo a  $70 \pm 5$  °C e pressão maior ou igual a 13,3 kPa (4,93 pol. Hg) por no mínimo 20 min.

A amostra seca ( $m_0$ ) de  $3,0 \pm 0,1$  g foi solubilizada pela adição de 300 mL de xileno P.A ( $V_0$ ) sob agitação a uma temperatura controlada de  $135 \pm 3$  °C por 30 min, mantendo um fluxo de nitrogênio de 33,3 mL/min. Em seguida a solução foi colocada em banho termostatizado sem agitação para atingir  $25 \pm 0,5$  °C. Aguardou-se  $31 \pm 1$  min, em seguida agitou-se levemente para quebrar o gel precipitado. A solução foi filtrada em papel em um sistema a vácuo. Tomou-se o cuidado para que a solução filtrada estivesse límpida, garantindo que todo precipitado foi realmente extraído.

Parte da solução filtrada, isto é, 100 mL ( $V_1$ ) foi transferida para uma cápsula de alumínio limpa de massa definida ( $m_1$ ). A cápsula foi colocada em estufa à vácuo a  $100 \pm 10$  °C e uma pressão maior ou igual a 13,3 kPa (4,93 pol. Hg) por 30 min. Em seguida a cápsula foi retirada da estufa, resfriada em um dessecador por 20 min e pesada em uma balança com precisão de 0,0001 g, obtendo  $m_2$ . O cálculo do teor de solúveis total foi realizado a partir da Equação 6.

$$\%S_s = \frac{\left( (m_2 - m_1) - m_R \right) \times V_0 \times 100}{m_0 \times V_1} \quad (6)$$

Onde,

$m_0$  = massa da amostra (g);

$m_1$  = massa da cápsula de alumínio (g);

$m_2$  = massa da cápsula de alumínio + resíduo da fração solúvel (g);

$m_R$  = média da massa do resíduo da prova em branco;

$V_0$  = volume inicial de xileno (mL);

$V_1$  = volume de alíquota do filtrado analisado (mL);

$S_s$ : Fração de total de solúveis da amostra (% massa)

Para determinar o teor de polímero amorfo e de oligômeros, o restante da solução filtrada,

200 mL ( $V_2$ ) foram transferidos para um béquer contendo a barra magnética previamente pesada, 200 mL de acetona PA e 200 mL de metanol PA. Deixou sob agitação até que se obteve uma solução límpida com separação nítida das duas fases. Em seguida a solução foi filtrada usando o filtro de tela metálica. Esse filtro com o polímero amorfo e a barra magnética foi lavado diversas vezes com acetona para remover completamente o xileno. Esse conjunto (filtro + barra magnética + polímero amorfo) foi seco em estufa a vácuo a  $100 \pm 10$  °C e uma pressão menor ou igual a 13,3 kPa (4,93 pol. de Hg) por 30 min e resfriada em dessecador por 20 min. Em seguida o conjunto foi pesado ( $m_A$ ) em balança de precisão. O cálculo da fração de amorfo foi realizada pela Equação 7 e de oligômeros pela Equação 8.

$$\% \text{ Amorfo} = \frac{(m_A - m_3) \times V_0 \times 100}{m_0 \times V_2} \quad (7)$$

$$\% \text{ Oligômeros} = \% Ss - \% \text{ Amorfo} \quad (8)$$

Onde,

$m_0$  = massa da amostra (g);

$m_3$  = massa da tela metálica + barra magnética (g);

$m_A$  = massa do filtro de tela metálica + barra magnética + fração amorfa (g);

$V_0$  = volume inicial de xileno (mL);

$V_2$  = volume de alíquota do filtrado analisado (mL)

#### 4.2.2.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Foram realizadas análises por DSC usando um aparelho 2910 DSC V4.4E da marca TA Instruments, com unidade de controle e processamento de dados TA<sup>®</sup>.

Assim como em outras análises já citadas, é necessário que exista a garantia de homogeneização da amostra a ser analisada e para isso foram confeccionadas finas pastilhas com o auxílio de uma prensa hidráulica aquecida.

Aproximadamente 5 mg de pedaços da pastilha de amostra são previamente pesadas e acondicionadas em um cadinho apropriado que em seguida é colocado na célula do DSC para realização da análise. O protocolo de medida utilizado foi resfriamento até -20 °C,

seguido de uma isoterma a essa temperatura por 5 min, rampa de -20 °C a 200 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min. Após este aquecimento inicial, deixa-se a amostra em uma isoterma de 5 min na temperatura de 200 °C para eliminar a história térmica do material. Depois desse tratamento, resfria-se novamente até -20 °C a uma razão de resfriamento de 10 °C/min para avaliação da cristalização da amostra. Novamente mantendo isoterma por 5 min a -20 °C, em seguida um segundo aquecimento é feito até 200 °C também com rampa de 10 °C/min para avaliar a fusão da amostra. Toda a análise é feita em atmosfera inerte de nitrogênio a 50 mL/min de vazão.

Para cada amostra é obtido o seu termograma, isto é, a curva do fluxo de calor em função da temperatura. A partir dessa curva são determinadas a temperatura e a entalpia de fusão ( $T_m$  e  $\Delta H_m$ ), a temperatura e a entalpia de cristalização ( $T_c$  e  $\Delta H_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) [71].

O percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado usando a Equação 9, considerando a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino ( $\Delta H_0$ ) como 69,4 cal/g (290,6 J/g) [73].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad (9)$$

Onde,

$\Delta H_m$  = calor de fusão medido da amostra;

$\Delta H_c$  = calor de fusão do polímero 100% cristalino.

#### 4.2.2.1.7 Reometria Rotacional - DSR

Avaliações das propriedades reológicas foram realizadas usando um Reômetro Rotacional Physica MCR-101 da marca Anton Paar (Figura 15).

A amostra de 5 g na forma de péletes foram moldadas, obtendo um disco com espessura entre 3 e 4 mm, utilizando uma prensa com placas aquecidas.

O ensaio foi realizado em atmosfera inerte pela alimentação de nitrogênio com vazão entre 0,5 m<sup>3</sup>/h e 1,5 m<sup>3</sup>/h. A temperatura do ensaio foi ajustada para garantir toda a amostra fundida. Foram realizados ensaios a 230 °C e a 200 °C. O disco de amostra foi colocado entre as placas de análise com a ajuda de uma pinça. A distância usada entre as placas foi de 1,050 mm. Aplicou-se uma faixa de variação de frequência de 0,01 Hz a 100 Hz.

Essa técnica, *Dynamic Shear Rheometer* (DSR), avaliou a resposta de cada material fundido à deformação aplicada por uma tensão oscilatória. Após essa análise foi obtida para cada polímero a curva da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) na unidade Pa.s em relação à frequência angular ( $\omega$ ) na unidade rad/s ou frequência em Hz, isto é, o comportamento da viscosidade do polímero em função da variação da taxa de cisalhamento no sentido rotacional. Na Figura 15 está apresentado o aparelho e as respectivas ilustrações da câmara de análise internamente e do movimento da placa móvel que aplica o cisalhamento no corpo de prova.

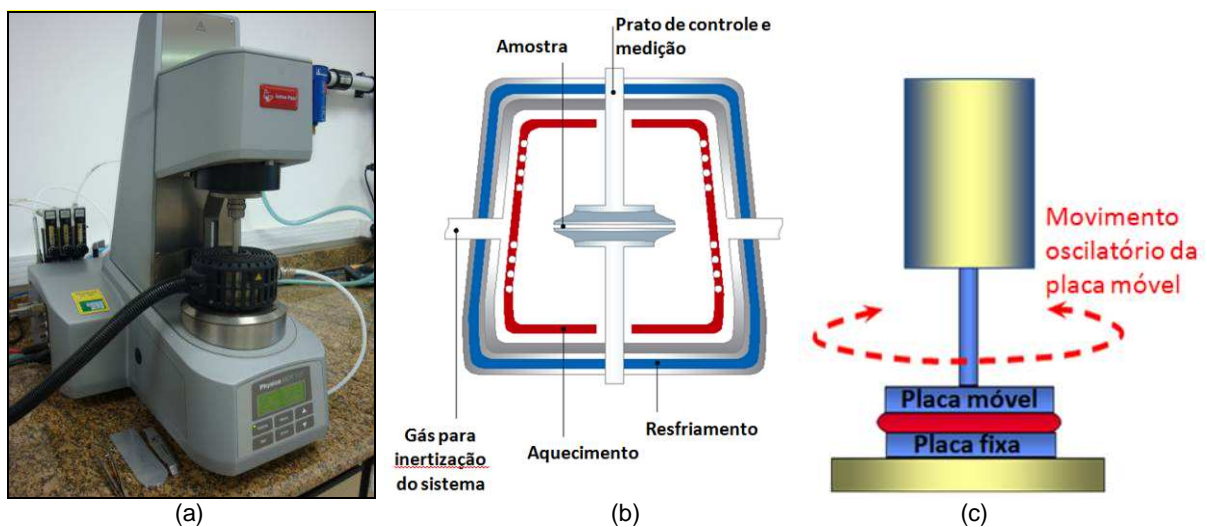


Figura 15: (a) Foto do Reômetro Rotacional MCR-101. (b) esquema da câmara de análise do reômetro. (c) representação do movimento angular oscilatório de cisalhamento realizado durante a análise.

#### 4.2.2.2 Caracterização dos filmes

As técnicas dos ensaios selecionados para avaliar os filmes produzidos em laboratório e em extrusora industrial estão apresentadas na Tabela 9. Nessa tabela foram especificados para cada técnica o seu método ASTM adotado, o equipamento com o respectivo fornecedor e algumas observações importantes.

Tabela 9: Análises usadas para caracterização dos filmes.

	<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Observações</b>	<b>Filmes testados</b>
<b>Espessura média de filme</b>	ASTM D2103-10 [73]	Espessímetro digital com capacidade de 1,5 mm e resolução de 0.1 micras (LOW) e 1 micron (HIGH)	Média de 20 leituras	Laboratorial e Industrial
<b>Opacidade</b>	ASTM D1003-11 [74]	“Opacímetro” modelo Haze-Garde Plus fabricado pela BYK-Gardner	Média de 10 leituras	Laboratorial e Industrial
<b>Brilho 45°</b>	ASTM D2457-08 [75]	“Brilhômetro” modelo Micro Gloss fabricado pela BYK Gardner	Média de 10 leituras	Laboratorial e Industrial
<b>Tração na Direção de Máquina-DM</b>	ASTM D882-10 [76]	Equipamento de ensaios universais modelo 4466 fabricado pela Instron	Célula de carga de 1 kN e taxa de estiramento de 500 mm/min. Média de pelo menos 5 leituras	Laboratorial
<b>Perfuração</b>	ASTM F1306-90 [77]	Equipamento de ensaios universais modelo 4466 fabricado pela Instron	Célula de carga de 1 kN. Média de pelo menos 5 leituras	Laboratorial

Outro método de caracterização usado para os filmes produzidos em extrusora industrial foi o Highlight Tester<sup>®</sup> fabricado pela Highlight Industries, INC. Esse equipamento é específico para avaliação de propriedades do filme *stretch wrap*, avaliando as propriedades desse filme simulando sua aplicação [78]. O equipamento é constituído de duas partes principais que são o painel de controle e a mesa de teste, apresentados na Figura 16.

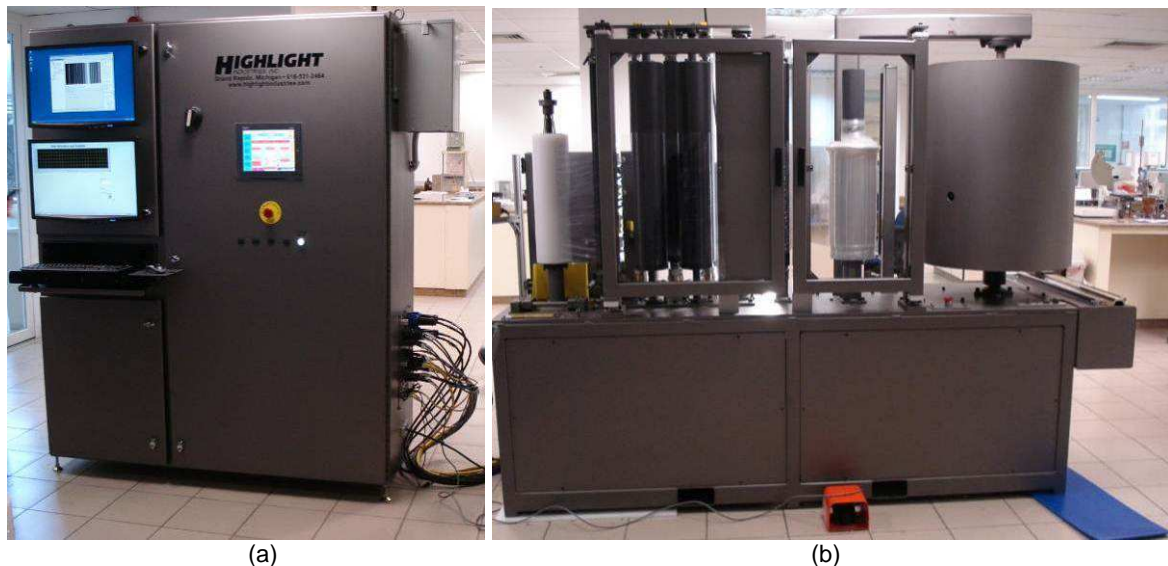
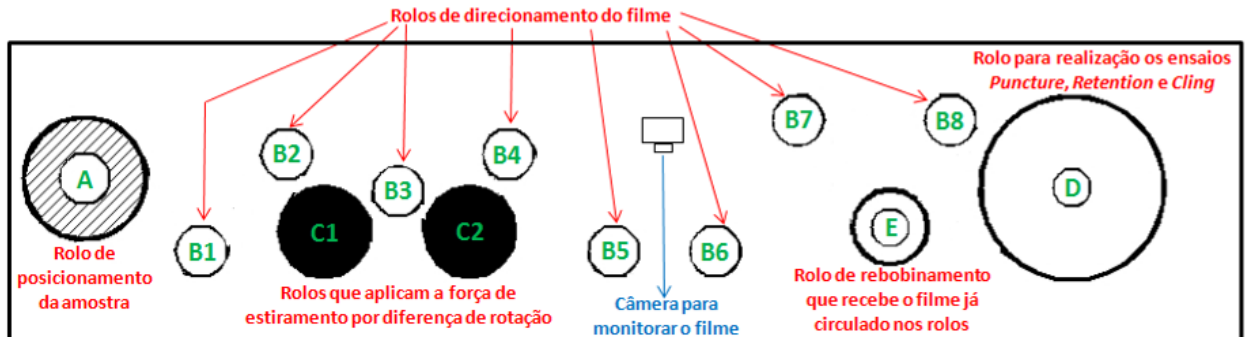


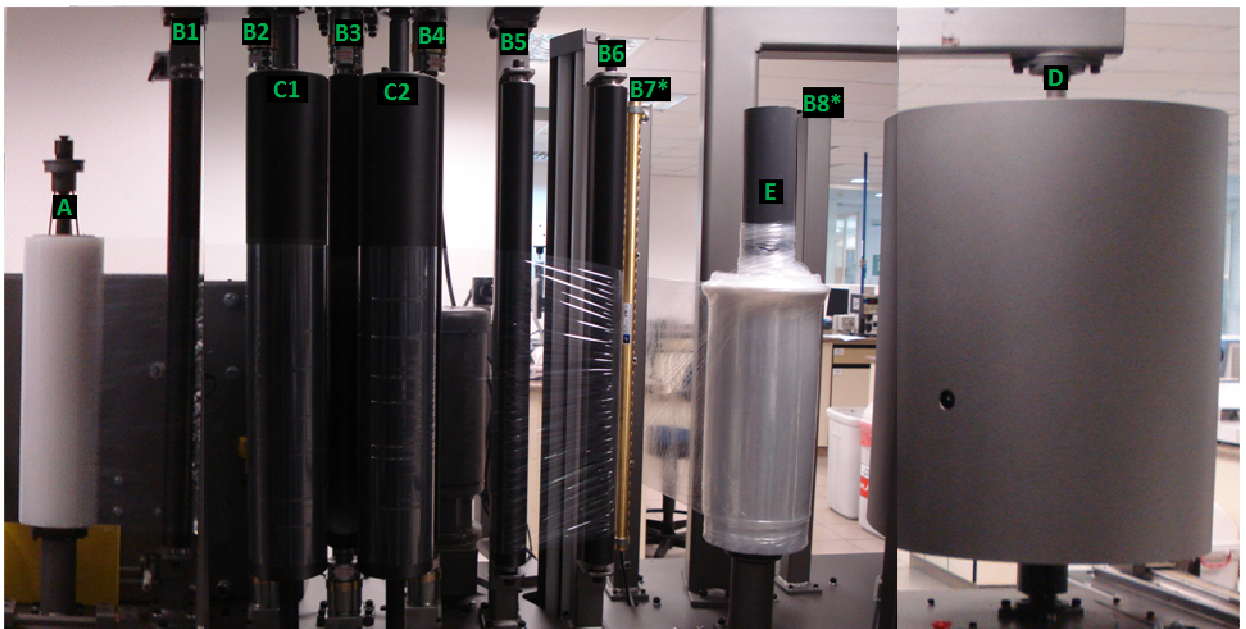
Figura 16: Equipamento Highlight Tester<sup>®</sup>. (a) painel de controle e (b) mesa de teste.

A mesa de teste é composta por rolos, isto é, cilindros que podem girar em diferentes velocidades de rotação aplicando forças para desbobinamento, estiramento e

rebobinamento no filme. Na Figura 17 estão apresentados os rolos do Highlight Tester<sup>®</sup> em vista superior e em uma montagem de fotos.



(a)



(b)

Figura 17: Representação dos rolos do Highlight Tester<sup>®</sup> (a) em vista superior e (b) montagem de fotos.

\* Os rolos B7 e B8 estão atrás dos seus respectivos suportes na foto (b)

A amostra a ser analisada no Highlight Tester<sup>®</sup> deve ser uma bobina de pelo menos 40 cm de largura e a quantidade de filme depende dos tipos de ensaio e o número de repetições que se deseja. Para uma sequência completa de testes, recomenda-se pelo menos 7 cm de raio de filme, contendo mais de 20 kg de massa de filme). Na Figura 18 estão apresentadas algumas amostras de *stretch wrap* com as indicações das dimensões de largura e raio de filme da bobina.

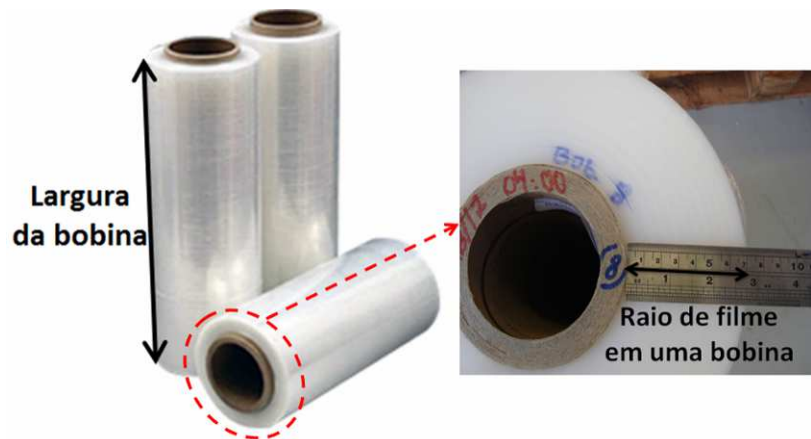


Figura 18: Bobinas de *stretch wrap* com as indicações das dimensões consideradas como a largura e o raio de filme em uma bobina.

Inicialmente as bobinas foram ambientadas por pelo menos 40 horas a temperatura de  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 10$  % de umidade. Essa climatização foi importante para padronização, já que a temperatura altera os resultados de alguns dos ensaios.

Toda a sequência de ensaios foi realizada usando uma força de desbobinamento padrão do equipamento (*standard*) e uma força de rebobinamento tal que o filme ficou ajustado aos rolos do equipamento. Cada ensaio foi realizado em triplicata ou duplicata, garantindo a repetibilidade e confiabilidade dos resultados.

Primeiramente foi realizado o ensaio para determinação do estiramento máximo logo antes do rompimento do filme, nomeado nesse trabalho como Teste de Estiramento Final (identificado pelo fornecedor do equipamento como *Ultimate Test*). Nesse teste é aplicada uma força de estiramento no filme que aumenta com o tempo e, conseqüentemente o alongamento do filme cresce continuamente até seu rompimento. O estiramento é realizado pela diferença de velocidade de rotação entre os rolos C1 e C2 (Figura 17). Para esse ensaio, posiciona-se o filme entre os rolos conforme Figura 19.

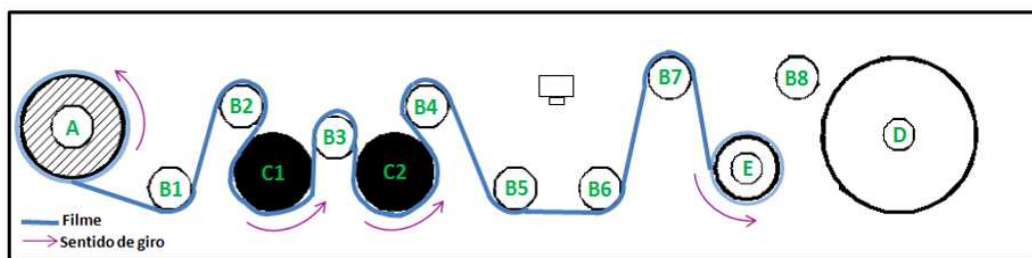


Figura 19: Posicionamento do filme entre os rolos para o Teste de Estiramento Final.

O percentual de estiramento na direção de máquina que o filme alcança antes de romper (% estiramento) é obtido pela Equação 10 [11].

$$\% \text{ estiramento} = \frac{(\text{ComprimentoFinal} - \text{ComprimentoInicial}) \times 100}{\text{ComprimentoInicial}} \quad (10)$$

A % estiramento e a força aplicada para alongar o filme (força de estiramento) são monitoradas continuamente em todo o ensaio, tendo ao final a curva da relação entre as duas, conforme Figura 20 [78].

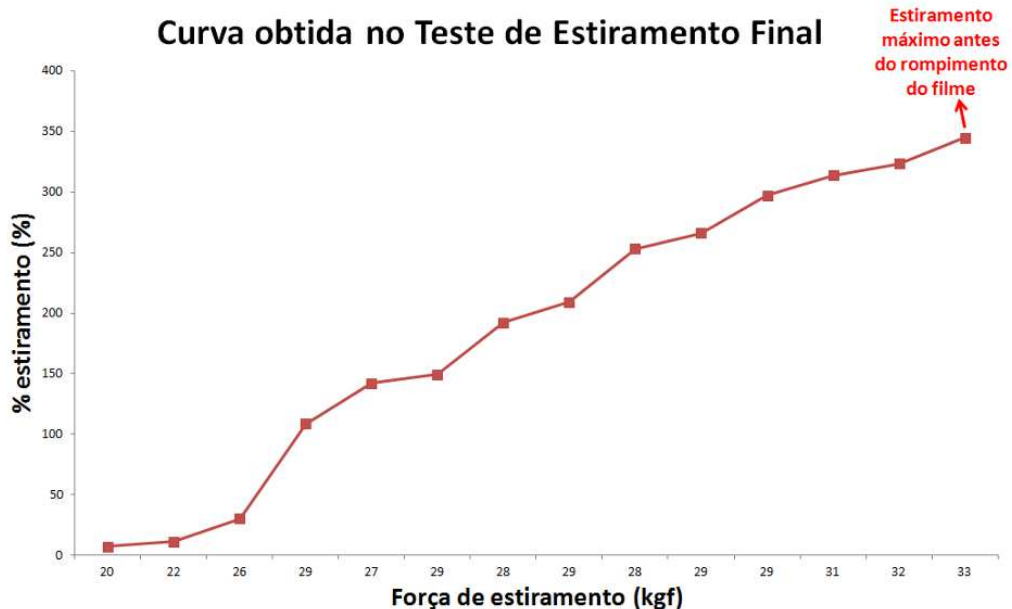


Figura 20: Gráfico de % estiramento em função da força de estiramento obtida no Teste de Estiramento Final.

Após o rompimento do filme foi avaliado o tipo de ruptura, verificando se ocorreu em linha reta (Figura 21a) característica de rompimento por ultrapassar o limite de resistência do material ou se ocorreu um rompimento por defeitos (ranhuras, géis, ou outro), no qual as pontas ficam em formato não linear (Figura 21b). Os dados só foram considerados em ensaios com rompimento linear.



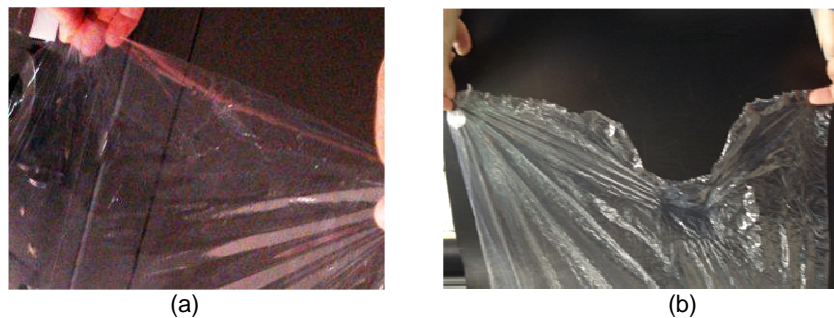


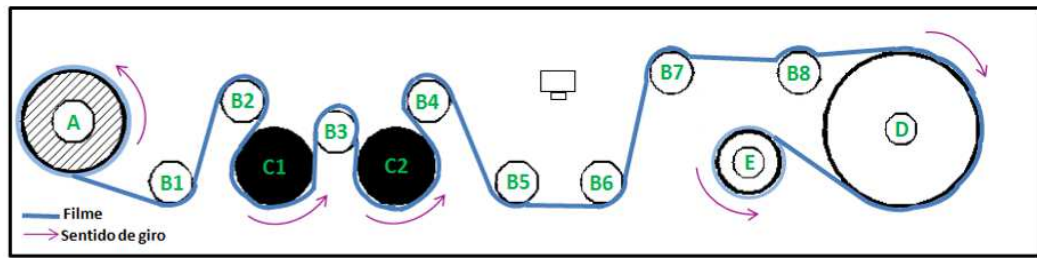
Figura 21: Fotos de rompimentos (a) linear característico por ultrapassar o limite de resistência do material e (b) irregular característico por ocorrência de algum defeito do filme.

Os ensaios seguintes utilizaram o estiramento (% estiramento) fixo, esse valor foi definido para cada amostra como aproximadamente 50 % abaixo do valor da % *estiramento* que o filme rompeu no Teste de Estiramento Final. No início de cada teste o filme segue todo o circuito sofrendo um aumento gradativo de estiramento até obter a condição de estiramento solicitada para realização do ensaio. Na Tabela 10 está apresentado o valor usado para cada amostra.

Tabela 10: % estiramento utilizado por amostra nos outros ensaios do Highlight Tester®.

<b>Amostra</b>	<b>% estiramento</b>
M <sub>f</sub>	320 e 330
H <sub>f</sub>	340 e 350
O <sub>f</sub>	315 e 320

O segundo ensaio realizado foi o Teste de Punctura (identificado pelo fornecedor do equipamento como *Puncture Test*). Avaliou-se a resistência do filme quando aplicada uma força sobre uma pequena área, obtendo a máxima força que o filme resiste sem se romper. Nesse ensaio o filme foi posicionado conforme Figura 22a. Internamente no rolo D estava acoplada uma sonda pontiaguda (Figura 22b) com uma célula de carga. Estando com a % estiramento desejada, os rolos pararam de girar de forma que uma camada de filme ficou envolvendo o rolo D. Em seguida a sonda penetrou a uma distância de avanço de 4" sobre o filme e perfurou-o. A força de aplicação dessa ponteira foi continuamente monitorada durante 10 segundos. Concluído o ensaio, obteve-se a curva da força ao longo do tempo, como por exemplo, o que está apresentada na Figura 22e [78].



(a)



(b)

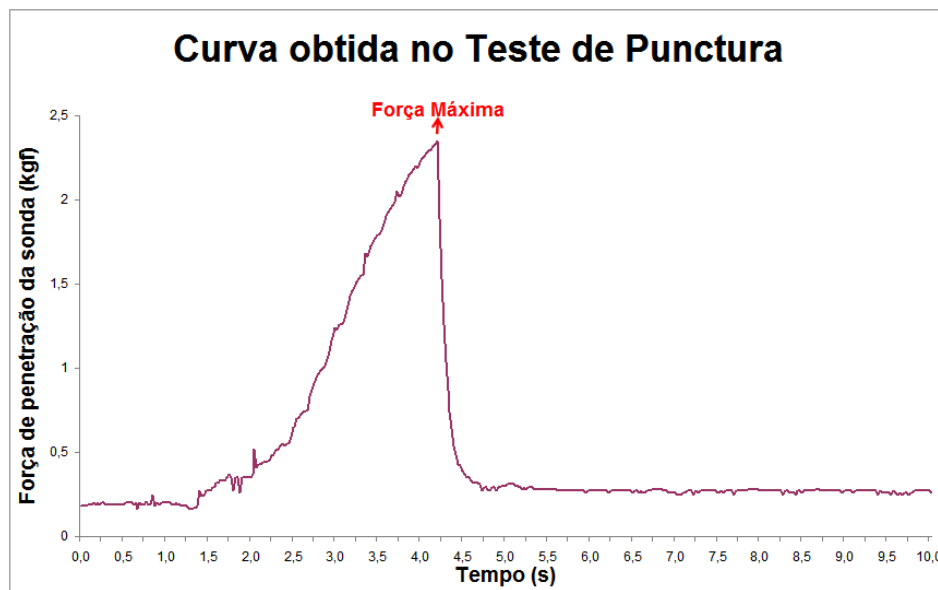


(c)

Ponto de saída da sonda pontiaguda específica do Teste de Punctura. Essa sonda avança, penetrando no filme com uma distância específica



(d)



(e)

Figura 22: Características do Teste de Punctura (a) posicionamento do filme; (b) ponteira normalmente usada; (c) localização da sonda; (d) imagem da penetração da sonda no filme antes do rompimento e (e) é a curva da força ao longo do tempo obtido no Teste de Punctura.

O terceiro ensaio foi o Teste de Retenção no qual o filme com um estiramento previamente definido foi submetido a uma ponteira arredondada (Figura 23a) que penetrou sem intenção de romper o filme. O posicionamento do filme e a sequência do ensaio é igual ao realizado

no Teste de Punctura (Figura 22a), alterando apenas o tipo de ponteira e a extensão de penetração da sonda no filme. No Teste de Retenção a sonda penetrará uma distância de 3". O teste monitora continuamente a força aplicada pela ponteira durante 60 segundos, possibilitando a avaliação do comportamento da força (Figura 23b). A força inicial e a final obtidas no ensaio de Retenção foram relacionadas pela Equação 11, determinando a capacidade do filme de manter a carga unida (quanto menor a variação de força, maior é a garantia de retenção da carga). Para resultados de perda igual a zero, o filme não muda de força, se a perda for maior que 0, o filme relaxa após aplicação da carga e se a Perda é menor que zero, o filme possui boa recuperação elástica e tenderá a realizar mais pressão sobre a carga podendo danificá-la. Na prática isso significa o quanto a paletização da carga manterá estável sem afrouxar ou apertar mais os produtos unitizados.

$$PerdaDeReten\c{c}{\~{a}}o\% = \frac{100 \times (For\c{c}{a}Inicial - For\c{c}{a}Final)}{For\c{c}{a}Inicial} \quad (11)$$

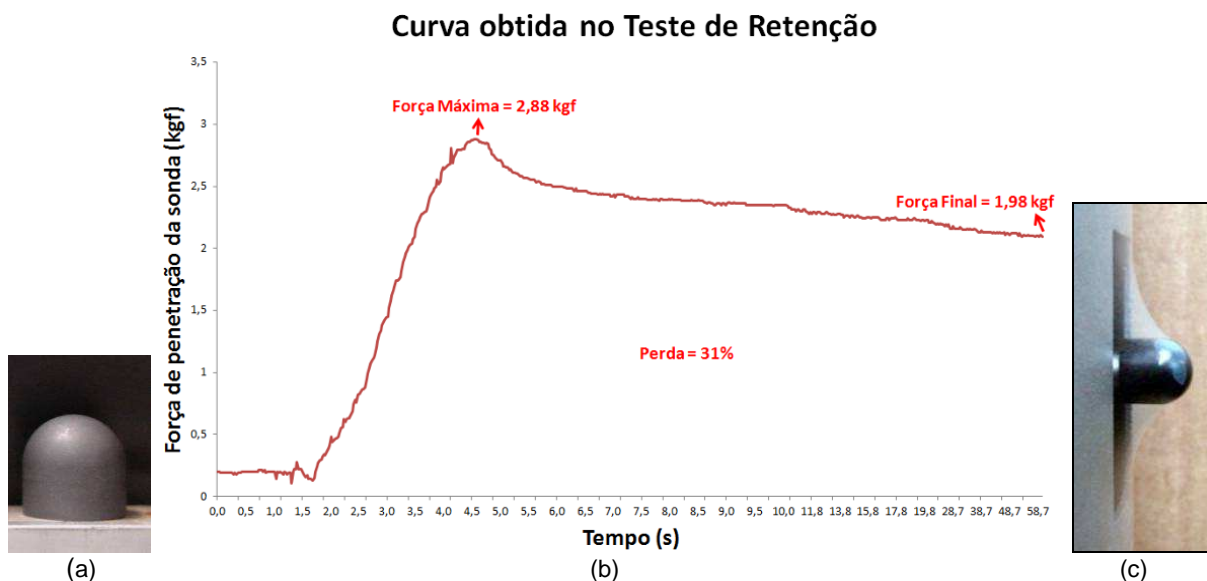
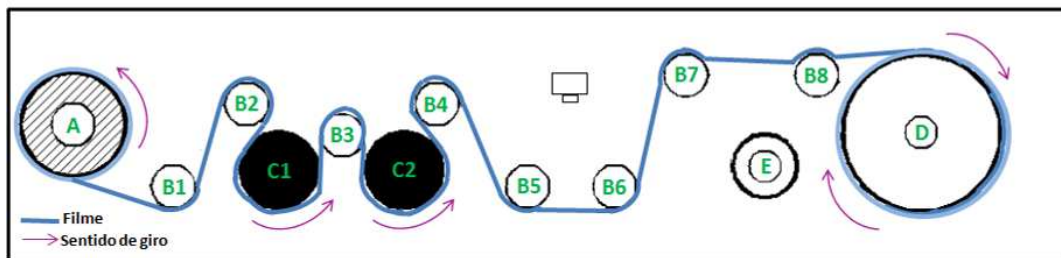


Figura 23: (a) ponteira arredondada usada no Teste de Reten\c{c}{\~{a}}o, (b) é um exemplo de curva da força ao longo do tempo obtido nesse teste e (c) imagem da penetração da sonda no filme [78].

O quarto ensaio foi o Teste de Pega (identificado pelo fornecedor do equipamento como *Cling Test*). Como citado anteriormente, o *stretch wrap* possui a capacidade de pega (adesividade) que mantém o enrolamento do filme sobre a carga. O Teste de Pega mede a força de separação de duas lâminas de filme após aplicação do *stretch*.

Inicialmente o filme seguiu o fluxo apresentado na Figura 24a até obter o estiramento pré-ajustado para a realização do ensaio. O rolo D simulou a aplicação do filme sendo envolvido com várias voltas assim como ocorre na paletização. Após obtidas camadas de filme envolvidas no rolo D com o estiramento desejado, manualmente recortou-se uma camada de filme conforme apresentado na Figura 24b e 24c. A ponta dessa camada foi fixada na haste apresentada na Figura 24d. Com a ponta do filme presa, a haste deslocou-se a uma velocidade constante no sentido de delaminar essa camada de filme da seção reta do rolo D (Figura 24e). Nesse instante a haste monitorou continuamente a contra-força aplicada pelo filme. Ao final obteve-se a curva da contra-força ao longo do deslocamento da haste (curva apresentada na Figura 25).



(a)



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24: Características do Teste de Pega: (a) Posicionamento do filme para o Teste de Pega. (b) e (c) descolamento de uma camada de filme do rolo D. (d) a haste onde foi preso o filme. (e) indica o sentido de deslocamento da haste que delaminou uma camada do filme na seção reta do rolo D e monitorou continuamente a contra-força do filme na delaminação [78].



Figura 25: Curva da contra-força de delaminação de uma camada do filme ao longo do deslocamento da haste no Teste de Pega.

É importante ressaltar que o resultado do Teste de Pega é fortemente influenciado pela temperatura ambiente, reforçando a necessidade de ambientação prévia do filme à temperatura desejada para realização do teste e manutenção nessa mesma temperatura durante a realização do ensaio. Também é bom enfatizar que por se tratar do ensaio do Highlight Tester<sup>®</sup> que exige mais posicionamento e intervenção manual, seu resultado tem maior variabilidade em relação aos demais. Diante disso, conclui-se que esse é um método interessante para comparação de filmes realizados no mesmo período de teste e com o mesmo analista, mas o seu resultado numérico não pode ser considerado como um valor absoluto de comparação. Resumindo, o Teste de Pega é uma boa técnica para comparação qualitativa da capacidade de pega entre diferentes filmes.

O último ensaio foi o Teste de Qualidade, no qual também foi ajustada a % estiramento conforme Tabela 10. Posicionou-se o filme entre os rolos do equipamento conforme Figura 19 e iniciou o teste, onde o equipamento buscou o estiramento desejado do filme. Após o chegar no estiramento desejado, 100 metros de filme foram monitorados continuamente a força de desbobinamento, isto é, força necessária para desenrolar o filme; e a força de estiramento, isto é, força necessária para manter o alongamento especificado. O nível de ruído no desbobinamento e a ocorrência de furos (*holes*) no filme também são continuamente acompanhados por um sensor de ruído e uma câmera (Figura 17a). A Figura 26 apresenta um gráfico com monitoramento das variáveis e a imagem da câmera de acompanhamento de furos.

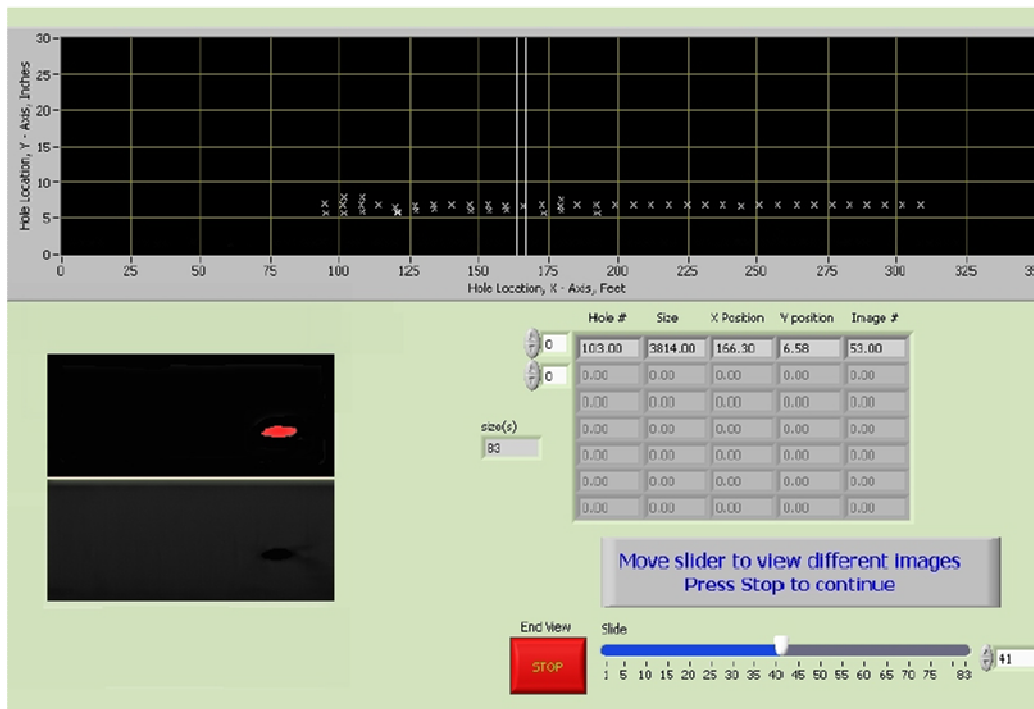
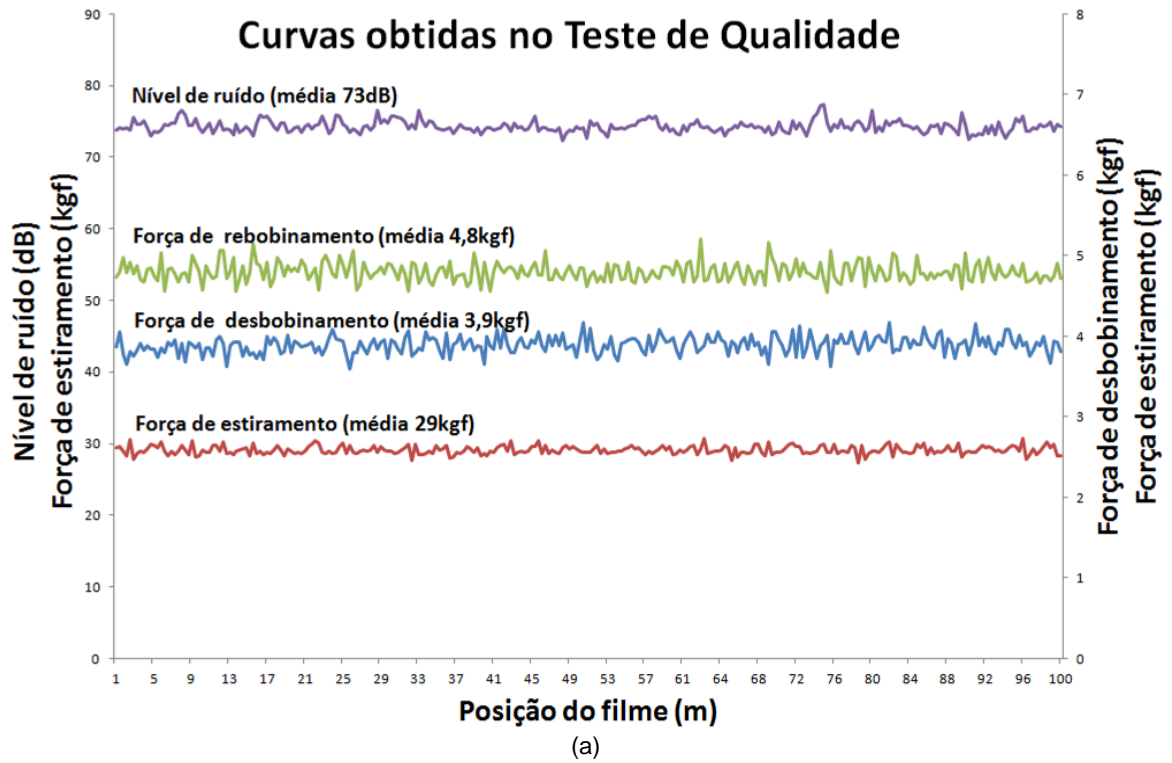


Figura 26: (a) curvas de monitoramento das variáveis do filme ao longo do comprimento no Teste de Qualidade. (b) monitoramento de ocorrência de furos no filme por imagens [78].

Um filme com boa homogeneidade apresenta forças de desbobinamento e alongamento constantes em todo o comprimento avaliado. Um filme de boa qualidade, isto é, isento de géis, ranhuras e outros defeitos, não apresenta nenhum furo. Um filme de pega desejável terá uma força de desbobinamento constante e de valor intermediário, coerente com a força aplicada em uma envolvente (Figura 6) e um nível de ruído mais baixo possível durante o desbobinamento.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo será realizada a discussão dos resultados obtidos durante toda a pesquisa. Os resultados serão mostrados na forma de gráficos, tabelas, fotos entre outros.

### 5.1 PROPRIEDADES DAS RESINAS USADAS

A caracterização dos polímeros buscou avaliar qualitativamente e quantitativamente a estrutura dessas resinas estudadas. Nesse item da discussão dos resultados, estão apresentados os dados e as observações obtidas nos ensaios realizados.

#### 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier-FTIR

Todos os polímeros desse estudo foram avaliados por FTIR, proporcionando a estimativa do teor de comonômero incorporado. Entretanto não foi possível realizar essa estimativa do teor de hexeno para a amostra H<sub>p</sub>.

O polímero H<sub>p</sub> é produzido através da tecnologia Spherilene [57], um processo de polimerização com dois reatores fase-gás em série com leito fluidizado, no qual a partícula de catalisador desse processo, antes de entrar no primeiro reator, passa por um pequeno reator chamado de pré-polimerizador. Por ser extremamente reativo, o catalisador precisa desta pré-polimerização com propeno para que ele não reaja de forma muito rápida. Da pré-polimerização, o catalisador envolvido por uma camada de polipropileno, segue para os reatores fase-gás onde são alimentados o eteno e comonômeros para a obtenção do polietileno. Em função dessa característica de pré-polimerização, essa resina apresenta banda de propeno, que é muito similar à banda característica do comonômero hexeno, impossibilitando a estimativa do teor de comonômero por FTIR.

O polímero M<sub>p</sub> é produzido em tecnologia de polimerização Unipol [79-81] com um único reator fase-gás com um único reator de leito fluidizado, nesse caso, tendo 1-hexeno como comonômero. Já o polímero O<sub>p</sub> é obtido pela tecnologia Sclairtech de polimerização em solução [24, 26] no qual o 1-octeno é usado como comonômero. No caso desses polímeros a técnica de estimativa do teor do respectivo comonômero por FTIR aplicou-se bem, pois cada espectro apresentou a banda característica do comonômero.



Na Figura 27 está apresentado o gráfico com a sobreposição dos espectros obtidos no FTIR para os polímeros. Nessa figura estão identificadas as bandas características do hexeno, presente no espectro da amostra de  $M_P$  e  $H_P$  e do octeno vista no espectro da amostra de  $O_P$ . Observa-se também que as amostras apresentam, em diferentes intensidades, bandas entre  $950$  a  $990\text{ cm}^{-1}$  que correspondem à deformação angular fora do plano dos grupos  $RCH=CH_2$  e  $-CH=CH-$ . Os polímeros Ziegler-Natta apresentaram maior intensidade dessas bandas, sendo o  $HP$  o polímero de maior ocorrência de insaturações dentre os três polímeros estudados.

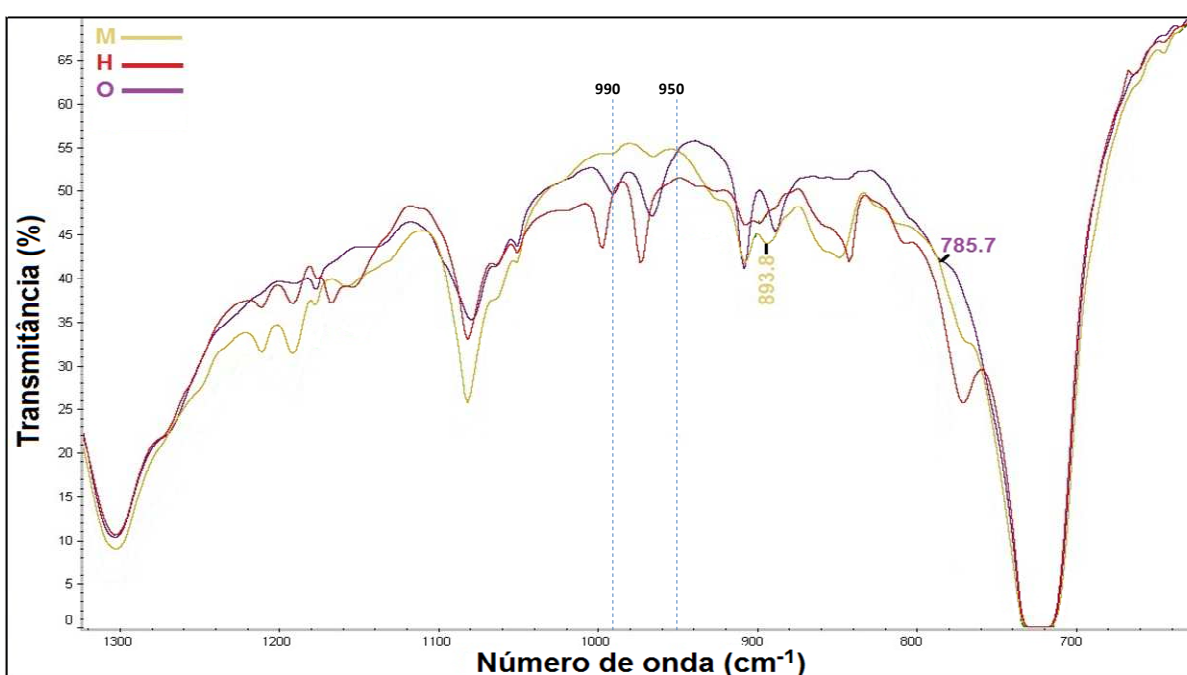


Figura 27: Sobreposição dos espectros de FTIR dos polímeros e identificação da banda característica do respectivo comonômero de  $M_P$  e  $O_P$ .

O FTIR confirmou a presença dos comonômeros característicos dos polímeros, hexeno no caso de  $M_P$  e octeno para  $O_P$ . Com base nas equações das curvas padrão (Anexo I), foi estimado o teor do comonômero de cada polímero. Esses dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos teores dos comonômeros encontrados por FTIR.

Polímero	Comonômero	Catalisador	Teor médio do comonômero (% m/m)	Teor médio do comonômero (% mol)
$M_P$	Hexeno	Metaloceno	7,3	2,6
$O_P$	Octeno	Ziegler-Natta	12,0	3,3

O FTIR indica maior incorporação em massa e em mol de comonômero no polímero  $O_P$  em relação ao  $M_P$ . Entretanto, somente essa informação não é suficiente para associar a estrutura desses polímeros com suas propriedades. A distribuição do comonômero nas cadeias, a condição de processamento na produção do filme e aditivos adicionados também influenciam nas propriedades dos filmes [82, 83]. Também é importante comentar que o método de estimativa do teor de comonômero por FTIR tem um erro, então é possível que a diferença da quantidade de comonômero incorporado entre  $M_P$  e  $O_P$  não seja significativa.

### 5.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ - RMN $^{13}\text{C}$

A microestrutura de todos os polímeros foi avaliada a partir do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Essa técnica identificou o modo como as unidades mono-méricas estão distribuídas ao longo das cadeias dos polímeros, isto é, a técnica levantou as tríades sequenciais dos monômeros presentes em cada polímero. A Figura 28 apresenta os espectros de cada polímero.

A integral de cada sinal das tríades levantadas no espectro do polímero foi usada para estimar o percentual em mol da respectiva tríade no polímero e determinar o teor de comonômero. As Tabelas 12 e 13 mostram estes dados. Cada E representa a ocorrência do *mero* formado a partir do eteno. H ou O é o *mero* característico do respectivo comonômero de cada polímero estudado. A tríade i-PPP representa a fração de polipropileno formada na pré-polimerização do catalisador usado na produção do polímero  $H_P$ . P representa o *mero* advindo do propeno. As tríades BEB e EBE representam as tríades com o *mero* advindo do 1-buteno dosado junto ao reator também durante a produção do polímero  $H_P$ . nE equivale ao comprimento médio da sequência de *meros* advindos do eteno, isto é, o tamanho médio de blocos de etenos ligados isento de comonômero. nH ou nO equivale ao comprimento médio da sequência de ligações de *meros* advindos do comonômero característico do respectivo polímero, isto é, o tamanho médio de blocos de comonômeros ligados isento de eteno. MD equivale à dispersividade do comonômero (*monomer dispersity*), esse dado mostra a tendência da distribuição da incorporação do comonômero. Quanto mais próximo de 100 for o valor de MD, melhor é a dispersão do comonômero nas cadeias [65].

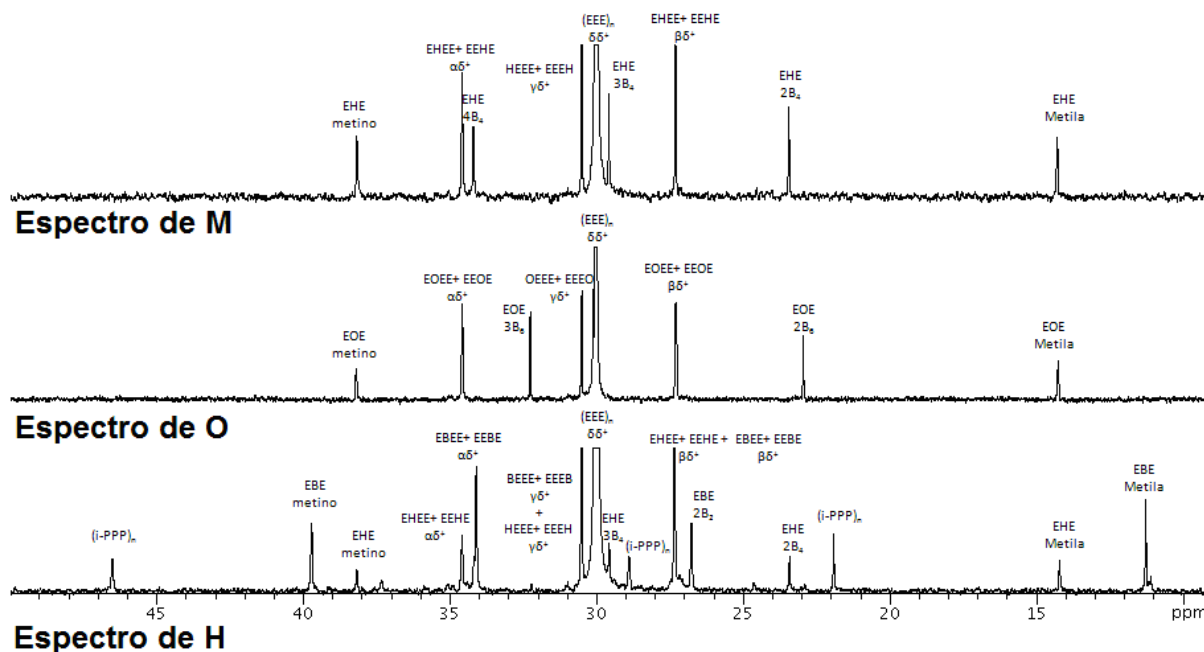


Figura 28: Sobreposição dos espectros de RMN de Carbono de cada polímero.

Tabela 12: Descrição das tríades e respectivas concentrações nos polímeros M<sub>P</sub> e H<sub>P</sub>.

	M <sub>P</sub>	H <sub>P</sub>
EEE (% mol)	91,28	92,77
HEE+EEH (% mol)	5,63	0
HEH (% mol)	0	0
HHH (% mol)	0,27	0
EHH+HHE (% mol)	0	0
EHE (% mol)	2,82	1,52
i-PPP (% mol)	-	1,87
BEB (% mol)	-	0,54
EBE (% mol)	-	3,3
E (% mol)	96,91	93,31
H (% mol)	3,09	1,52
P (% mol)		1,87
E (% massa)	91,27	86,98
H (% massa)	8,73	4,24
P (% massa)	-	2,62
nE	34,41	*
nH	1,1	*
MD	91,12	*

\*Não foi possível determinar o nE, o nH e o MD para o polímero H<sub>P</sub> em função da presença de tantos comonômeros e conseqüentemente de tríades no polímero H<sub>P</sub>.

Tabela 13: Descrição das tríades e respectivas concentrações no polímero O<sub>P</sub>.

	O <sub>P</sub>
EEE (% mol)	96,81
OEE+EEO (% mol)	0,28
OEO (% mol)	0
OOO (% mol)	0
EOO+OOE (% mol)	0
EOE (% mol)	2,91
E (% mol)	97,09
O (% mol)	2,91
E (% massa)	89,3
O (% massa)	10,7
nE	63,71
nO	1,91
MD	52,41

Tendo a estimativa de ocorrência das tríades obteve-se uma boa noção da microestrutura de cada polímero.

Para o polímero H<sub>P</sub> foram verificados sinais característicos de propeno, hexeno e buteno. A presença de todos esses comonômeros em H<sub>P</sub> é uma característica de seu processo produtivo, que como citado anteriormente, há uma pré-polimerização do catalisador com propeno, seguido de polimerização no primeiro reator fase-gás de leito fluidizado rico em hexeno e do segundo reator fase-gás rico em buteno [57]. Em função da presença de vários comonômeros e conseqüentemente de diversas tríades, não foi possível obter o nE, o nH e o MD desse polímero. O polímero H<sub>P</sub> apresenta o menor teor do comonômero característico, no caso hexeno, se comparado aos outros polímeros.

Avaliando os picos de deslocamento químico obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup>C dos polímeros M<sub>P</sub> e H<sub>P</sub>, pode-se dizer que essas resinas apresentam somente ramificações de cadeia curta, isto é, ramificações com menos de seis carbonos em tamanho. Pode-se afirmar isto porque o espectro não identificou picos de deslocamento químico em 32,32 ppm e nem em 22,92 ppm. Para PELBD comonômero hexeno, a presença desses picos identificam ramificações de tamanhos acima do que a simples incorporação do comonômero poderia gerar, pois esses picos são característicos de ramificações que contenham seis ou mais carbonos em sua cadeia. O espectro do polímero H<sub>P</sub> também não apresentou esses picos de deslocamento químico. Já o espectro de O<sub>P</sub> indicou esses sinais. Entretanto não pode se

afirmar que essa resina possui ramificações tipo LCB, porque a própria incorporação do comonômero octeno pode gerar ramificações curtas de seis carbonos [64].

Na Tabela 14 está apresentado o comparativo entre os teores molares de comonômero obtidos por FTIR e por RMN. Pode-se considerar que os resultados obtidos pelas duas técnicas são coerentes e que os teores molares de comonômero incorporado nos polímeros O<sub>P</sub> e no M<sub>P</sub> são semelhantes. Entretanto, os espectros de RMN mostraram que o polímero M<sub>P</sub> é o que apresenta a melhor incorporação e distribuição do comonômero, pois esse apresentou o MD mais próximo de 100 e baixo percentual de tríades de *meros* do comonômero ligado. Essas observações comprovam a capacidade de melhor distribuição na incorporação do comonômero pelo catalisador metalocênico.

Tabela 14: Comparativo entre os teores molares de comonômero obtidos por FTIR e por RMN.

Polímero	Comonômero	Catalisador	FTIR-Teor médio do comonômero (% mol)	RMN-Teor médio do comonômero (% mol)
M <sub>P</sub>	Hexeno	Metaloceno	2,6	3,1
O <sub>P</sub>	Octeno	Ziegler-Natta	3,3	2,9
H <sub>P</sub>	Hexeno	Ziegler-Natta	-	1,5

### 5.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC

Foi obtida a curva do GPC de cada resina e conseqüentemente determinada as massas Mn, Mw e Mz. Apartir dos valores de Mw e Mz calculou-se a polidispersividade. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos pelo GPC e o respectivo índice de fluidez a 190 °C e 2,16 kg de cada amostra. Todas as curvas e médias obtidas estão apresentadas no Anexo II.

Tabela 15: Valores obtidos pelas análises de GPC e respectivo IF 190 °C / 2,16 kg.

Amostra	IF (g/10 min)	Mn (10 <sup>3</sup> g/mol)	Mw (10 <sup>3</sup> g/mol)	Mz (10 <sup>3</sup> g/mol)	PI
M <sub>P</sub>	3,5	30	73	151	2,4
H <sub>P</sub>	2,3	27	91	240	3,3
O <sub>P</sub>	2,1	25	87	267	3,6

O polímero M<sub>P</sub> apresentou maior Mn, menor Mw, menor Mz e menor polidispersividade. Isso ocorre em função do tipo de catalisador usado em sua produção [23]. Esse catalisador metaloceno confere maior regularidade nos tamanhos das cadeias estreitando a distribuição da massa molar [47]. Esse polímero tem maior presença de cadeias de tamanhos

intermediários,  $M_n$  é mais alto (menor presença de pequenas cadeias), seus valores de  $M_w$  e  $M_z$  são os mais baixos, indicando menor ocorrência de grandes cadeias. Mesmo apresentando o maior índice de fluidez,  $M_p$  apresenta menor ocorrência de cadeias menores em função da sua estrutura molecular provida pelo catalisador metaloceno. Por ter menos cadeias de menor massa e distribuição de massa molar estreita, sua processabilidade é inferior à das demais resinas, isto é, tem mais dificuldade para processar, sendo necessária uma condição mais rigorosa com maior cisalhamento e/ou calor para fluidizar e transformar esse polímero em uma determinada peça.

Entre os polímeros produzidos a partir de catalisadores Ziegler-Natta,  $O_p$  apresenta o valor de polidispersividade um pouco maior,  $M_n$  ligeiramente inferior e  $M_z$  superior aos valores obtidos pela amostra  $H_p$ . O valor de  $M_n$  é mais influenciado pelos tamanhos de cadeias menores e  $M_z$  pelas cadeias de maior massa.

#### 5.1.4 Fracionamento por Eluição de Gradiente de Temperatura-Crystaf

As análises do Crystaf foram realizadas para verificar diferenças no perfil de cristalinidade e na distribuição de composição química das amostras.

Na Tabela 16 estão os percentuais mássicos em função da temperatura da solução. O valor final da concentração do polímero na solução a 30 °C corresponde à fração solúvel em 1,2-diclorobenzeno (ODCB).

Tabela 16: Percentual mássico de cada amostra em função da temperatura.

	$M_p$	$H_p$	$O_p$
$\leq 30^\circ\text{C}$ Fração solúvel em ODCB	0,9	19,8	10,5
$> 30$ e $\leq 50^\circ\text{C}$	6,5	16,7	19,7
$> 50$ e $\leq 60^\circ\text{C}$	22,6	9,9	16,1
$> 60$ e $\leq 70^\circ\text{C}$	43,6	10,8	16,3
$> 70$ e $\leq 80^\circ\text{C}$	23,4	15,3	17,8
$> 80^\circ\text{C}$	3,0	27,4	19,5

A Figura 29 apresenta as curvas da variação da concentração ( $dm/dT$ ) também em função da temperatura da solução para cada polímero.

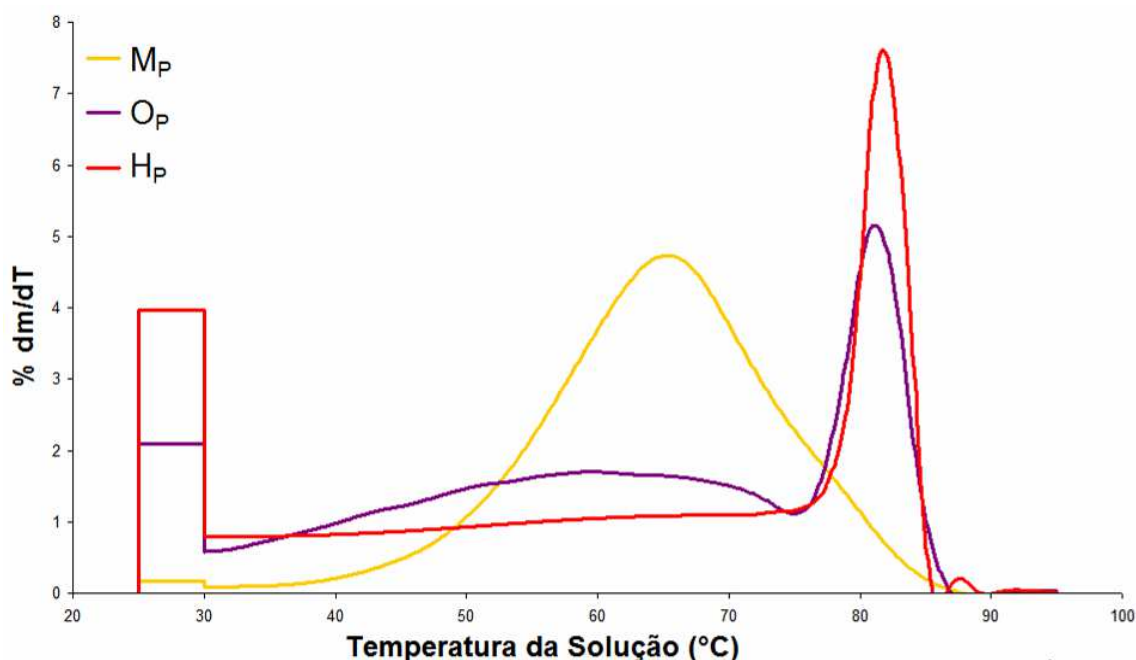


Figura 29: Curvas dos polímeros obtidas a partir da análise de Crystaf.

Essa análise mostrou que a 90% da massa da amostra de  $M_P$  cristaliza na faixa de temperatura entre 50 e 80 °C, enquanto que nessa mesma faixa de temperatura o polímero  $O_P$  precipita 50% e o  $O_P$  36% da massa inicialmente solubilizada. Essas observações indicam que as cadeias de  $M_P$  são mais homogêneas entre si, pois tendem a cristalizar nessa faixa mais estreita de temperatura quando comprado aos outros dois polímeros. Também foi possível verificar o baixo teor de massa solúvel a temperatura abaixo de 30 °C na amostra  $M_P$ . Essa parcela pode ser atribuída ao teor de oligômeros desse polímero.

Os dois polímeros produzidos por catalisador Ziegler-Natta apresentam maior ocorrência de precipitação de material em temperaturas acima de 75 °C e de maior parcela solúvel abaixo de 30 °C. Isso demonstra que há oligômeros em quantidade considerável e em contrapartida existem cadeias de alta massa que tendem a precipitar mesmo a temperaturas acima de 80 °C. Essa heterogeneidade de constituição de moléculas é característica de resinas produzidas com catalisadores Ziegler-Natta quando comparada à resinas polimerizadas por catalisador metalloceno [ 9, 29, 36, 42-44, 47, 83, 84].

Comparando as amostra de  $O_P$  apresentou menor teor de solúveis em ODCB se comparado ao obtido para  $H_P$ . Isso pode estar relacionado com o processo de fabricação que pode propiciar a separação de cadeias de baixa massa molar no próprio processo produtivo. A polimerização de  $O_P$  ocorre em solução de ciclohexano [24]. O eteno e o 1-octeno, antes de serem enviados para os reatores, são absorvidos em ciclohexano, pressurizados e

condicionados termicamente para as condições de reação. Na seção de reação, uma solução de catalisador e co-catalisador é injetada para propiciar a polimerização do eteno e do comonômero. Na saída do reator é introduzido um desativador do catalisador, de forma a assegurar o término da reação de polimerização. A solução polimérica proveniente da seção de reação segue para dois vasos de *flash*, onde monômeros residuais, ciclohexano e oligômeros (ceras) são separados do polímero por redução de pressão. O primeiro vaso é o Separador de Pressão Intermediária (IPS, *Intermediate Pressure Separator*), no qual a maioria do ciclohexano e 1-octeno não reagido vaporizam, saindo na corrente gasosa pelo topo. A solução que sai no fundo segue para o separador de baixa pressão (LPS, *Low Pressure Separator*) onde sofre nova redução de pressão, e solvente e componentes mais leves que vaporizaram saem pelo topo. O polímero em estado pastoso sai pelo fundo e alimenta a extrusora, na qual o polímero é extrusado e granulado (“peletizado”). Se a pressão no IPS for elevada, a quantidade de solvente na fase líquida aumenta, diminuindo o fluxo de topo para a área de reciclo, e aumentando a vazão de alimentação para o separador de baixa pressão LPS. Ocorre, também, aumento da densidade da fase vapor e uma maior quantidade de cera (polímero com baixa massa molar) sai pelo topo. A existência de duas fases líquidas dificulta o controle de nível nesses vasos de *flash*, também possibilitando arraste de polímero de baixa massa molar pelo topo, retirando essas cadeias menores do polímero final [24].

### 5.1.5 Determinação de Solúveis em Xileno, Amorfo e Oligômeros

Os resultados obtidos nas análises de solúveis em xileno estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados do percentual de cada parcela fracionada por solúveis em xileno para cada polímero.

	<b>M<sub>p</sub></b>	<b>H<sub>p</sub></b>	<b>O<sub>p</sub></b>
Solúveis em xileno (%massa)	0,84	16,98	6,93
Insolúveis em xileno (%massa)	99,16	83,02	93,07
Amorfo (%massa)	0,55	16,52	5,86
Oligômeros (%massa)	0,30	0,47	1,07

Como verificado na análise de Crystaf a amostra M<sub>p</sub> apresentou os menores teores de solúveis em xileno, amorfos e oligômeros. Como citado anteriormente a produção de M<sub>p</sub> (processo + catalisador metalocênico) permite uma incorporação mais homogênea do comonômero, no caso 1-hexeno, além de uma distribuição de tamanhos de cadeia mais estreita [41].



Os polímeros H<sub>P</sub> e O<sub>P</sub> apresentaram resultados coerentes com os indicados pelo Crystaf. H apresenta os maiores teores de solúveis e amorfos. Entre os polímeros produzidos com catalisador Ziegler-Natta, o polímero O apresentou menor teor de amorfo. Isso pode ser associado ao maior valor de nE encontrado a partir do resultado de RMN, pois se esse material tem a tendência de formar maior comprimento de sequência de *meros* de eteno, essas regiões lineares tem maior facilidade para formar cristalitos. Essa hipótese está coerente com os resultados de DSC apresentados abaixo.

### 5.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Análises de DSC foram realizadas para verificar as diferenças no perfil de cristalinidade dos polímeros. A Tabela 18 mostra os valores da temperatura e da entalpia de fusão, T<sub>m</sub> e ΔH<sub>m</sub>, respectivamente. Também estão apresentadas a % de cristalinidade, a temperatura e a entalpia de cristalização, T<sub>c</sub> e ΔH<sub>c</sub> respectivamente.

Tabela 18: Resultados obtidos nas análises de DSC.

	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
<b>M<sub>P</sub></b>	62 e 100	125	106 e 116	138	48,3
<b>H<sub>P</sub></b>	63 e 108	125	125	117	41,0
<b>O<sub>P</sub></b>	61 e 109	128	109 e 124	127	44,6

Todas as curvas e dados obtidos a partir do DSC estão apresentados no Anexo III. As Figuras 30 e 31 mostram as sobreposições dos termogramas de fusão (2º aquecimento) e de cristalização dos polímeros M<sub>P</sub>, H<sub>P</sub> e O<sub>P</sub>.

Observam-se nas curvas do segundo aquecimento que as amostras M<sub>P</sub> e O<sub>P</sub> apresentaram, com diferentes intensidades, um pequeno pico endotérmico (ombro pronunciado) próximo ao pico da fusão. Esse pico endotérmico está relacionado à presença de cristalitos de tamanhos menores.

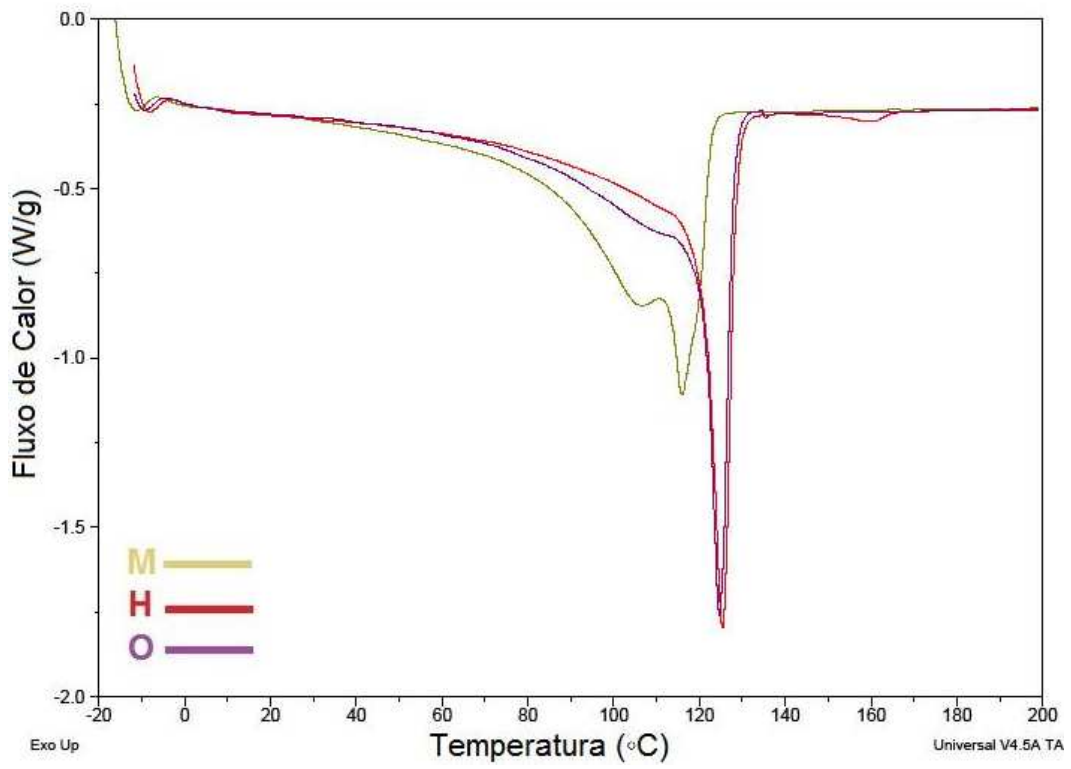


Figura 30: Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos polímeros.

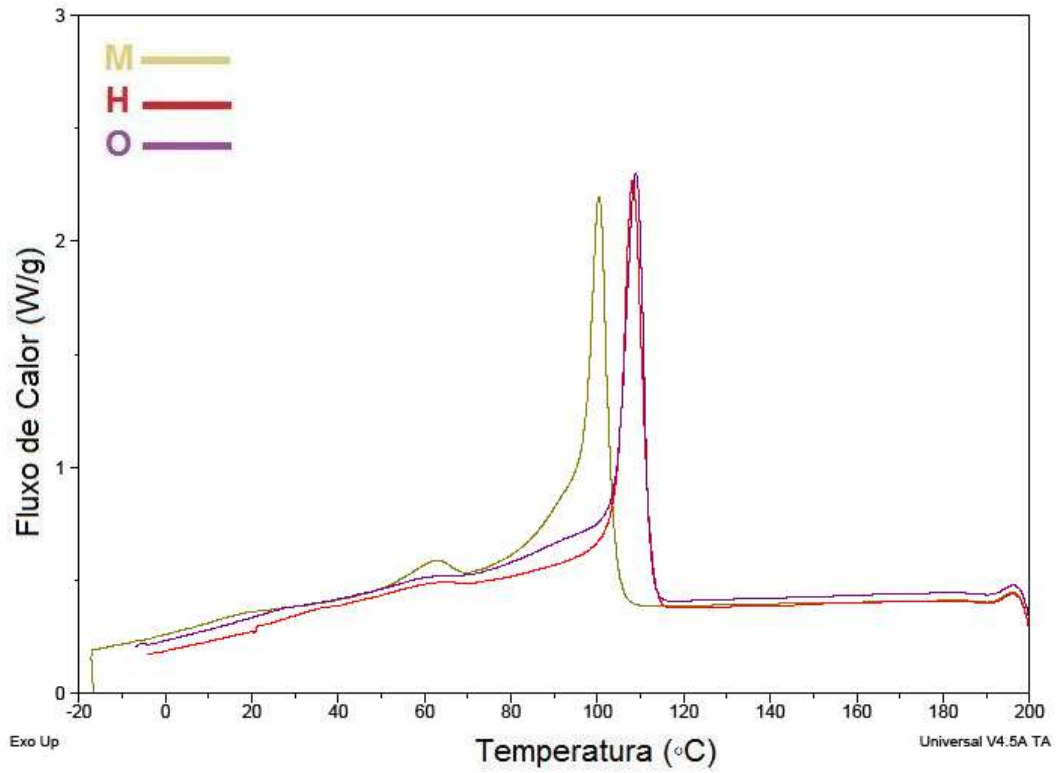


Figura 31: Sobreposição dos termogramas de cristalização dos polímeros.

Os resultados de grau de cristalinidade estão coerentes com os resultados de insolúveis em xileno e teor de amorfos, como pode ser verificado na Tabela 19. Quanto maior o teor de insolúveis, maior é o grau de cristalinidade da resina.

Tabela 19: Comparação do grau de cristalinidade com os resultados de insolúveis em xileno e teor de amorfos de cada resina.

	<b>M<sub>P</sub></b>	<b>H<sub>P</sub></b>	<b>O<sub>P</sub></b>
<b>Xc (%)</b>	48,3	41,0	44,6
<b>Insolúveis em xileno (%massa)</b>	99,16	83,02	93,07
<b>Amorfo (%massa)</b>	0,55	16,52	5,86

### 5.1.7 Reometria Rotacional - DSR

As curvas reológicas obtidas por DSR estão apresentadas na Figura 32. Nessa mesma figura foram inseridos os dados da Tabela 15 para relacionar o comportamento reológico com as massas molares d respectivo polímero.

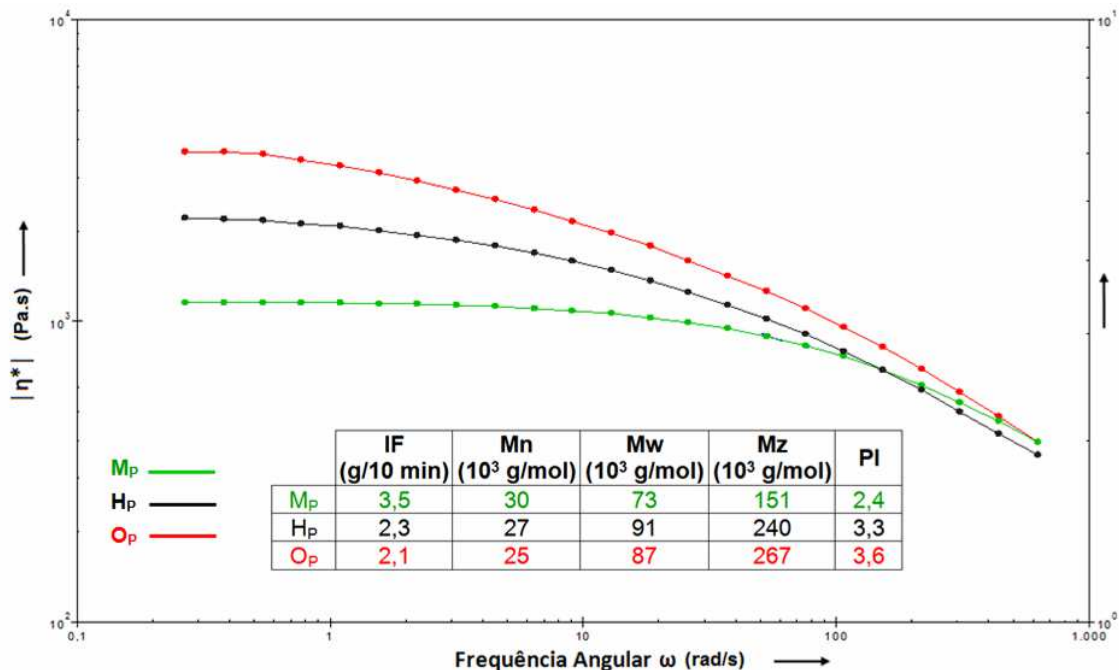


Figura 32: Curvas DSR dos polímeros a 230°C.

Os dados de reologia apresentam coerência com os resultados de GPC. A amostra M<sub>P</sub> apresenta uma viscosidade menor no início do teste, isto é, com menor taxa de cisalhamento e um patamar maior de viscosidade quase sem alteração. Esse mesmo polímero apresenta a

maior viscosidade a alta taxa de cisalhamento. Esse comportamento pode ser relacionado com sua distribuição de massa molar estreita se comparado aos outros polímeros como pode ser verificado pelos valores de PI. Também pode ser relacionado à presença somente de ramificações curtas SCB na estrutura molecular de  $M_P$ , confirmado pela análise de RMN. A curva reológica do DSR para estruturas moleculares contendo LCB tendem a não ter patamar, tendo maiores valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [30, 32, 33, 59, 60].

Comparando o comportamento dos polímeros obtidos com catalisador Ziegler-Natta,  $O_P$  apresentou uma curva reológica mais inclinada, isto é, com viscosidade maior a baixa taxa de cisalhamento e maior variação dessa viscosidade com o aumento gradativo do cisalhamento. Esse comportamento pode ser relacionado com a maior distribuição de massa molar (polidispersividade) de  $O_P$  quando comparado ao  $H_P$ . Também se pode relacionar essa diferença de comportamento reológico com a diferença do tipo de ramificação presente em cada polímero. O polímero  $H_P$  possui ramificações com no máximo 4 carbonos, em função dos comonômeros utilizados e por não possuírem LCB, como verificado em seu espectro de RMN. O polímero  $O_P$  possui ramificações hexila geradas pelo comonômero octeno, essas ramificações também ajudam a reduzir a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [85]. Entretanto, entre os tipos de ramificações, a LCB é a que mais influencia no comportamento reológico, reduzindo fortemente a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. Nesse estudo não é possível afirmar que o polímero  $O_P$  possui LCB em sua estrutura, pois nenhuma análise é conclusiva em relação a isso. A curva reológica poderia ser um indício [30, 32, 33, 59, 60], mas não se pode excluir a influência da maior polidispersividade. Como citado anteriormente, as análises de RMN realizadas também não concluem se há ou não LCB no polímero  $O_P$ .

## **5.2 FILMES**

Os filmes produzidos nesse estudo foram avaliados por diferentes análises para caracterização e posterior correlação com as propriedades de cada polímero puro.

### **5.2.1 Propriedades Físicas**

Para realizar uma boa comparação das propriedades mecânicas e óticas entre os resultados das amostras de filmes, primeiramente algumas condições físicas dos filmes foram avaliadas e garantidas. Pois caso contrário, não se pode fazer uma boa comparação das

propriedades dos filmes em relação às diferenças de microestrutura dos polímeros estudados.

A qualidade e homogeneidade visual do filme e suas características de superfície são pontos importantes a serem observados para a boa comparação de propriedades de filme. A transmissão de luz e a opacidade geralmente são afetadas por irregularidades presentes na superfície do material, como por exemplo, aditivos não completamente dissolvidos, impurezas, pequenas bolhas, rugosidade da superfície, além da presença de cristalitos, que provocam mudança do índice de refração [38, 48, 86]. A presença de defeitos na superfície também pioram as propriedades mecânicas, já que esses acabam fragilizando o filme. Para garantir a boa comparação entre os filmes estudados, foram realizadas análises visuais, comparando o aspecto físico.

Em relação ao aspecto físico dos filmes produzidos em laboratório, todos se mostraram homogêneos, sem grandes defeitos (géis, pontos pretos ou outras impurezas), como podem ser visualizadas nas Figuras 33 e 34.

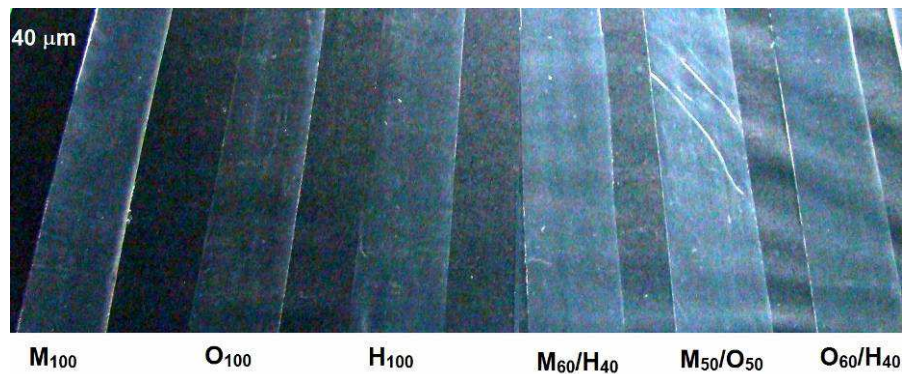


Figura 33: Imagem dos filmes produzidos em laboratório em espessura 40 µm.

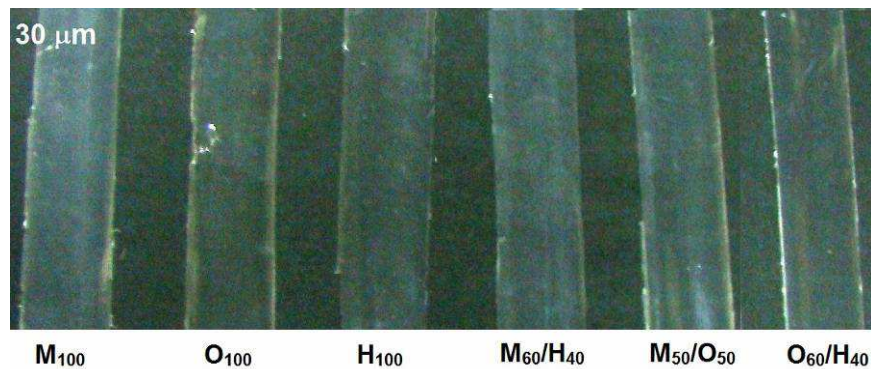


Figura 34: Imagem dos filmes produzidos em laboratório em espessura 30 µm.

Essa mesma avaliação visual foi realizada para as bobinas dos filmes produzidos em extrusora industrial. Todas as amostras foram avaliadas quanto à presença de defeitos como cortes e contaminações, não sendo encontrado nenhum defeito significativo que desqualificasse alguma amostra para continuidade das análises. Também para garantia da qualidade, antes de realizar qualquer ensaio mecânico e ótico, como se tinha mais de 20 kg de filme em cada bobina, as primeiras camadas (pelo menos 10 voltas) da bobina foram descartadas para garantir a retirada de defeitos e contaminações que podem ter sido gerados no transporte.

A espessura real é uma outra característica importante que pode influenciar nas propriedades do filme. Comparando filmes de diferentes espessuras, a maior espessura tenderá a piorar as propriedades óticas, como por exemplo, tenderá a aumentar a opacidade e a reduzir o valor de brilho. Realizando essa mesma comparação para valores de propriedades mecânicas, a maior espessura tende, por exemplo, a aumentar a resistência à perfuração, ao rasgo e aumentar a capacidade de alongamento. Sabendo disso, foram analisadas as espessuras das amostras dos filmes produzidos em laboratório e em extrusora industrial, conforme método ASTM D2103-10 [73].

Em relação à espessura dos filmes de laboratório, observa-se uma pequena variação de acordo com a capacidade de controle dos parâmetros de processamento, porém essa variação pode ser desconsiderada, pois os filmes se encontram na mesma ordem de grandeza. Os resultados de espessura dos filmes de laboratório estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Resultados de espessura média dos filmes obtidos em laboratório.

	Espessura média de filme ( $\mu\text{m}$ )					
	Meta	Média	Desvio	Meta	Média	Desvio
<b>O<sub>100</sub></b>	40	38,3	2,7	30	31,1	1,5
<b>M<sub>100</sub></b>	40	40,1	1,5	30	27,0	1,1
<b>H<sub>100</sub></b>	40	45,2	2,1	30	37,1	3,3
<b>M<sub>60</sub>/H<sub>40</sub></b>	40	42,7	2,5	30	32,0	1,2
<b>O<sub>60</sub>/H<sub>40</sub></b>	40	44,6	1,4	30	33,7	2,9
<b>M<sub>50</sub>/O<sub>50</sub></b>	40	39,8	1,7	30	32,4	1,9

Quanto à espessura dos filmes produzidos em escala industrial, a própria extrusora de fabricação possui um rígido controle de espessura, homogeneidade e qualidade do filme. Esses itens são requisitos de fornecimento do filme comercializado, logo essas máquinas e

os executantes desse trabalho são capacitados a sempre prezarem por esses itens. Para esses filmes a medição de espessura apresentou o valor médio de  $22,8 \pm 1,4 \mu\text{m}$ .

Além das características físicas, é importante lembrar que as condições de processamento [48] e o pacote de aditivos presente nos polímeros usados na fabricação também influenciam nas propriedades finais do filme. Por isso as condições de processamento na extrusora de laboratório para obtenção dos filmes de  $40 \mu\text{m}$  de espessura foram mantidas fixas para todas as composições. A mesma garantia das condições fixas para todas as composições também foi realizada para o processamento dos filmes de laboratório de  $30 \mu\text{m}$  e para o processamento dos filmes de  $23 \mu\text{m}$  na extrusão de escala industrial. É importante deixar claro que as condições não são iguais entre os grupos de diferente espessura ( $40$ ,  $30$  e  $23 \mu\text{m}$ ), mas são iguais entre os processamentos de filmes de mesma espessura, independente da composição. Esse fato também garante boa comparação quantitativa das propriedades dos filmes de mesma espessura.

Quanto ao pacote de aditivação dos polímeros estudados, pode-se afirmar que nenhuma dessas resinas possui aditivos que alteram significativamente nas propriedades abordadas nesse trabalho. Essa afirmação tem como base o fato de que nenhum dos polímeros estudados contém carga, talco, sílica, pigmento, clarificante e branqueador ótico.

### 5.2.2 Propriedades Óticas

As propriedades óticas dos filmes produzidos em laboratório foram avaliadas a partir das técnicas de opacidade e brilho a  $45^\circ$ . Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 35.

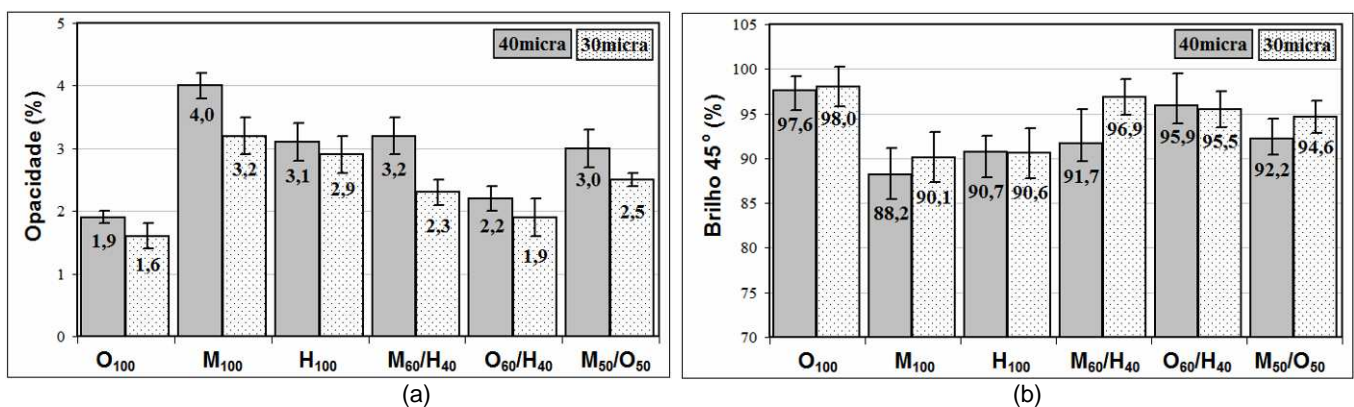


Figura 35: Resultados de propriedades óticas dos filmes de laboratório (a) Opacidade e (b) Brilho  $45^\circ$ .

A amostra  $M_{100}$  apresentou maior opacidade e menor brilho do que os outros. As amostras  $M_{60}/H_{40}$  e  $M_{50}/O_{50}$  também apresentaram resultados de propriedades óticas inferiores às amostras que não contêm o polímero  $M_P$  em sua composição. Uma possível causa para esses resultados é a microestrutura de  $M_P$  que contém apenas ramificações tipo SCB e tem maior grau de cristalinidade em relação aos outros polímeros estudados. Pode ser que os filmes que contenham o polímero  $M_P$  tenham maior cristalinidade em relação aos outros. Como verificado pela análise de DSC e de solúveis em xileno, o polímero  $M_P$  possui maior grau de cristalinidade. Não se pode realizar a associação direta da cristalinidade do polímero com a cristalinidade do filme, porque as condições do processamento do filme podem alterar o seu grau de cristalinidade. Entretanto, como as condições de processamento foram as mesmas para a produção dos filmes de mesma espessura, isso reforça a influência da maior cristalinidade do polímero  $M_P$  nos filmes o tem em sua composição. Se esse polímero apresentasse LCB, a cinética de cristalização seria diferente, interferindo nas propriedades óticas, entretanto, pelo RMN, não foi verificada a presença de LCB em  $M_P$ , reforçando a hipótese da influencia do grau de cristalinidade nas propriedades óticas dos filmes  $M_{100}$ ,  $M_{60}/H_{40}$  e  $M_{50}/O_{50}$ .

A amostra  $O_{100}$  apresentou as melhores propriedades óticas (maior brilho e menor opacidade). O filme  $O_{60}/H_{40}$  apresentou valores de propriedades óticas melhores que os do filme  $H_{100}$ . Esse comportamento pode ser relacionado com os tipos de ramificações presentes no polímero  $O_P$  usado na composição desses filmes. Esse polímero possui ramificações hexila vindas do seu comonômero octeno que conferem menor opacidade e maior brilho se comparado a polímeros semelhantes, mas de comonômero hexeno (ramificação butila) ou de comonômero buteno (ramificação etila). Outra característica que pode influenciar na propriedade ótica é a presença de ramificações tipo LCB. Como citado anteriormente, a presença de LCB altera a cinética de cristalização do polímero, alterando a rugosidade da superfície do filme, a opacidade e o brilho [48]. Nenhuma análise realizada nesse estudo confirmou a ocorrência de LCB no polímero  $O_P$ .

Os filmes produzidos em extrusora industrial também foram avaliados quanto às propriedades óticas. A Figura 36 apresenta os resultados dessas propriedades.



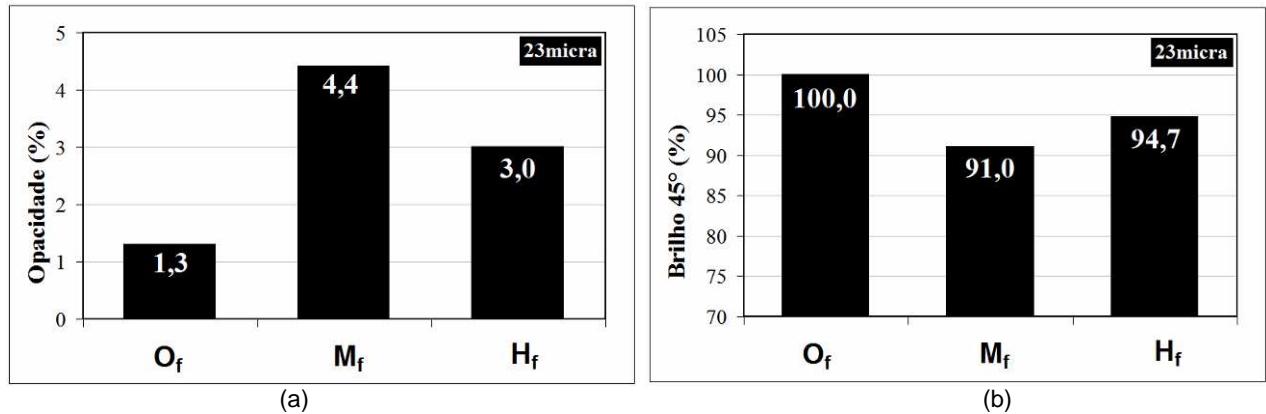


Figura 36: Resultados de propriedades óticas dos filmes industriais (a) Opacidade e (b) Brilho 45°.

As amostras de filmes obtidos na extrusora industrial também mostraram que o filme M<sub>f</sub> possui piores propriedades óticas e entre H<sub>f</sub> e O<sub>f</sub>, o segundo continua apresentando melhores propriedades óticas, coerentes com os resultados dos filmes laboratoriais. Na Figura 37 estão apresentados os dados dos filmes dos polímeros M<sub>P</sub>, O<sub>P</sub> e H<sub>P</sub>, evidenciando a coerência dos resultados das análises em filmes laboratoriais e industriais. Quando os resultados dos filmes de laboratório são comparados entre si, verifica-se que a opacidade aumenta e o brilho diminui quando espessura aumenta de 30 μm para 40 μm. Entre os filmes de laboratório com os filmes industriais, verifica-se que o comportamento é semelhante, isto é, em todos se verifica que o filme composto pelo polímero M<sub>P</sub> tem piores óticas e que os filmes compostos de O<sub>P</sub> têm os melhores resultados. Entretanto não se pode comparar os resultados dos filmes de laboratório com os industriais porque o sistema de escala industrial é uma co-extrusão com condições de processamento específicas, enquanto o de laboratório é mono-extrusão.

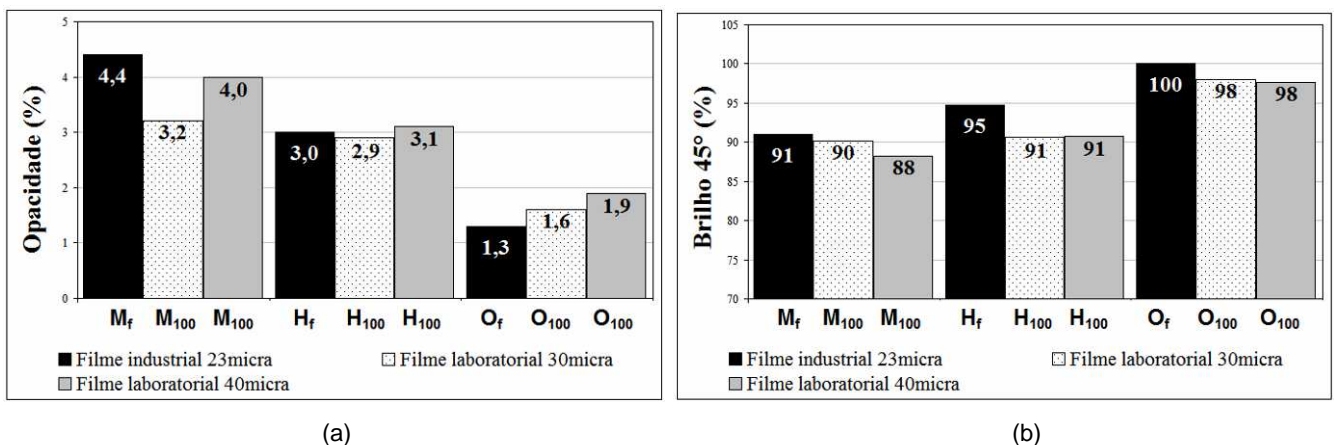


Figura 37: Resultados das obtidas para os filmes laboratoriais e industriais (a) Opacidade e (b) Brilho 45°.

### 5.2.3 Propriedades Mecânicas

Os filmes produzidos em laboratório também foram avaliados a partir dos métodos de tração e perfuração. Todos os resultados obtidos estão apresentados no Anexo IV.

Os resultados de tensão e alongamento na ruptura obtidos pela Tração na DM estão apresentados na Figura 38.

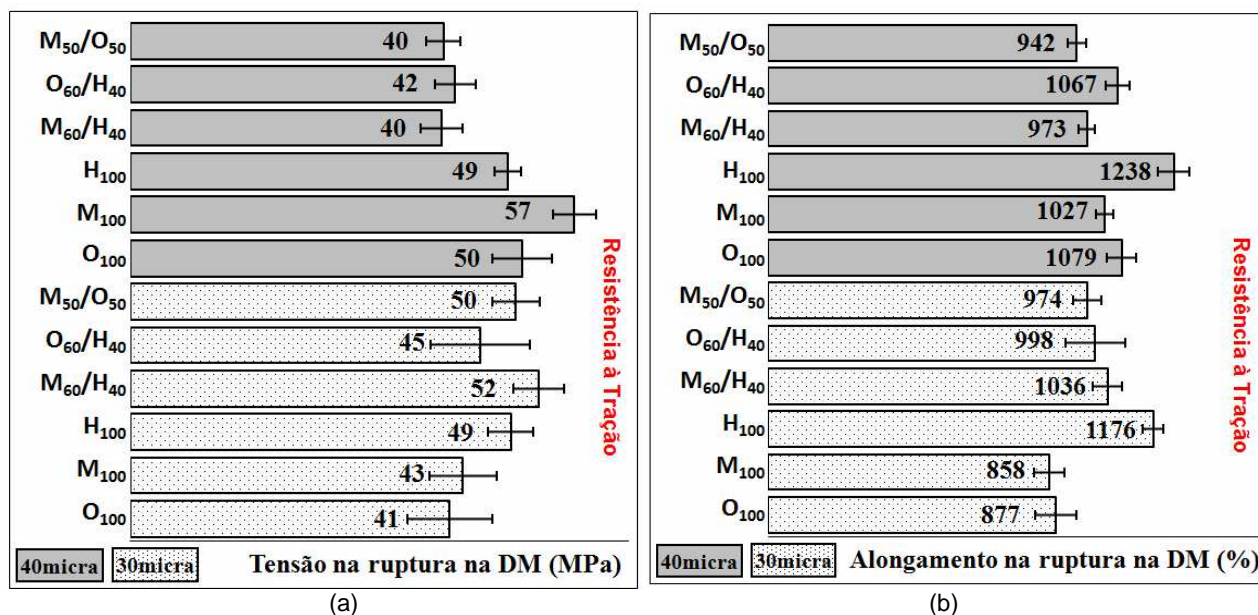


Figura 38: Resultados do ensaio de tração dos filmes na direção de máquina DM: (a) tensão na ruptura e (b) alongamento na ruptura.

Para os filmes de 40  $\mu\text{m}$ , a amostra M<sub>100</sub> apresentou maior resistência à tração, enquanto que para os filmes de 30  $\mu\text{m}$  foi a amostra M<sub>60</sub>/H<sub>40</sub>. O esperado era que o filme M<sub>100</sub> em ambas as espessuras, apresentasse valores superiores de resistência à tração em função da sua microestrutura proporcionada pela polimerização com catalisador metalloceno (melhor incorporação e distribuição do comonômero, maior grau de cristalinidade e maior homogeneidade na distribuição de tamanho das cadeias moleculares) [9, 28, 47, 86]. O valor mais baixo obtido na amostra de M<sub>100</sub> de 30  $\mu\text{m}$  pode estar relacionado à menor espessura real ( $27,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$ ) em relação à amostra H<sub>100</sub> cuja espessura real foi  $37,1 \pm 3,3 \mu\text{m}$ . A maior resistência à tração dos filmes produzidos com M<sub>p</sub> pode ser relacionada ao seu maior grau de cristalinidade se comparado aos demais polímeros. Ainda em questão de resistência à tração, os filmes O<sub>100</sub> também deveriam apresentar resistência à tração

superior aos filmes  $H_{100}$ , pois as ramificações hexila do polímero  $O_P$  conferem maior resistência mecânica se comparado às ramificações presentes no polímero  $H_P$  [85].

Avaliando os resultados e alongamento na ruptura na DM (Figura 38b), os filmes  $H_{100}$  apresentaram maior capacidade de alongamento. Esse comportamento pode estar relacionado com o menor grau de cristalinidade desse polímero.

Na Figura 39 estão apresentados os resultados de carga máxima e alongamento na carga máxima obtidos no ensaio de perfuração dos filmes produzidos em laboratório. Os filmes  $M_{100}$  mostraram maior resistência à perfuração, mesmo seu filme de 30  $\mu\text{m}$  tendo espessura real menor. Em relação aos resultados de alongamento na carga máxima na perfuração, os filmes  $M_{100}$  apresentaram valores superiores aos de  $H_{100}$ . Isso pode ser relacionado com a grande superioridade da resistência à perfuração dos filmes  $M_{100}$ , pois o rompimento de  $H_{100}$  ocorre a uma carga menor, alongando menos o filme. Em ambos os resultados (resistência à perfuração e capacidade de alongamento na perfuração), os filmes compostos por misturas apresentaram valores intermediários se comparado aos resultados dos filmes dos seus polímeros puros.

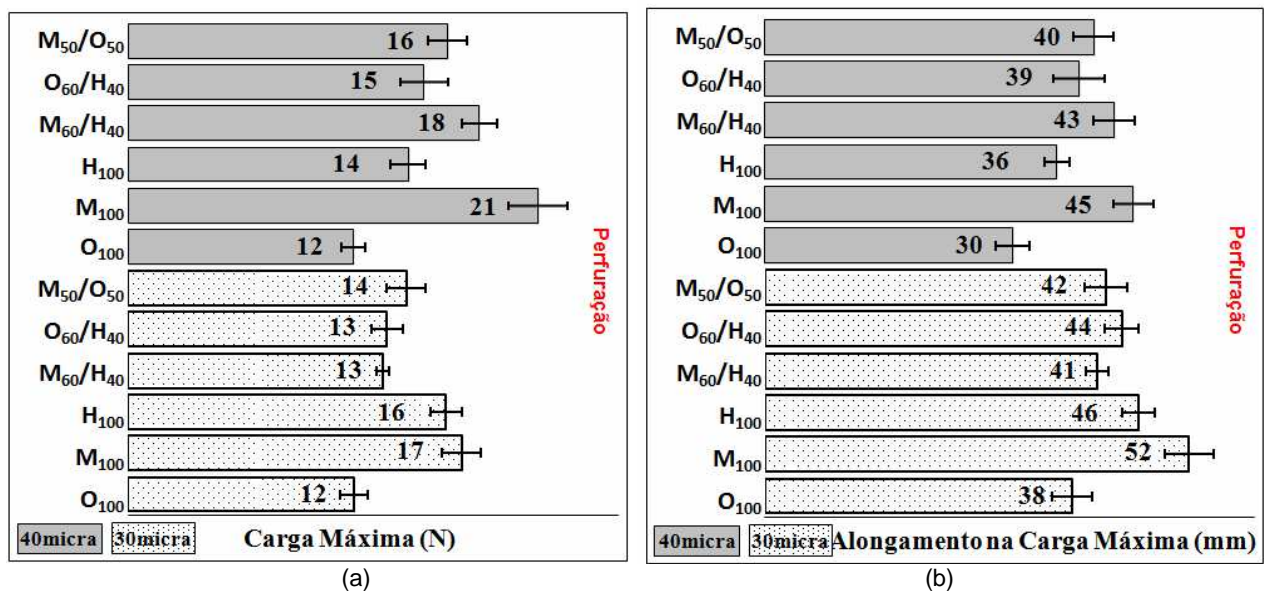


Figura 39: Dados do ensaio de perfuração dos filmes: (a) carga máxima e (b) alongamento na carga máxima.

### 5.2.4 Propriedades na Aplicação - Highlight Tester®

Os filmes produzidos na extrusora industrial foram avaliados a partir do Highlight Tester®. O resumo dos resultados obtidos está apresentado na Tabela 21. No Anexo V estão todas as curvas e os resultados obtidos de cada ensaio de cada amostra de filme.

Tabela 21: Resumo dos resultados obtidos a partir do Highlight Tester® para os filmes produzidos em extrusora industrial com espessura média de 23 µm.

% estiramento usado nos testes (exceto no Teste de Estiramento Final)	<b>M<sub>f</sub></b>		<b>H<sub>f</sub></b>		<b>O<sub>f</sub></b>	
	320% e 330%		340% e 350%		315% e 320%	
	<b>Média</b>	<b>Desvio</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio</b>
<b>Teste de Estiramento Final</b>						
Alongamento máx (%)	378	4	394	6	367	6
<b>Teste de Punctura</b>						
Carga máx (kgf)	2,85	0,19	2,25	0,19	2,66	0,23
<b>Teste de Retenção</b>						
Força máx = inicial (kgf)	3,50	0,10	3,09	0,23	3,09	0,16
<b>Teste de Retenção</b>						
Força mín = final (kgf)	2,52	0,06	2,02	0,07	2,12	0,08
<b>Teste de Retenção</b>						
Perda de retenção (%)	28	-	35	-	31	-
<b>Teste de Pega</b>						
Contra-força de delaminação (gf)	8,76	0,93	28,88	2,19	12,39	1,14
<b>Teste de Qualidade</b>						
Força de desbobinamento (kgf)	1,93	0,16	3,87	0,14	2,30	0,16
<b>Teste de Qualidade</b>						
Força de alongamento (kgf)	34,79	0,59	33,88	0,58	34,75	0,67
<b>Teste de Qualidade</b>						
Força de rebobinamento (kgf)	4,32	0,11	27,42	0,30	4,36	0,09
<b>Teste de Qualidade</b>						
Nível de ruído (dB)	75	0,7	73	0,8	75	0,7
<b>Observações</b>	Ocorreu 1 furo no Ensaio 2 do Teste de Qualidade da Bobina 1		Um valor muito elevado no Teste de Estiramento Final foi desconsiderado, pois parece incoerente com os demais (filme pode ter deslizado nos rolos de estiramento e rolos guia). Em 2 dos quatro ensaios de Qualidade houve rompimento do filme, mas não foi verificado nenhum furo durante a análise		Um valor muito elevado no Teste de Estiramento Final foi desconsiderado, pois parece incoerente com os demais (filme pode ter deslizado nos rolos de estiramento e rolos guia). Não rompeu, nem apareceu furos durante o Teste de Qualidade	

A análise de Estiramento Final confirmou a superioridade da capacidade de alongamento dos filmes produzidos com o polímero H<sub>p</sub>. Quanto aos filmes O<sub>f</sub> e M<sub>f</sub>, esses apresentaram valores mais próximos de alongamento. No ensaio de Estiramento Final, o filme M<sub>f</sub> mostrou maior alongamento, mas em Tração O<sub>f</sub> apresentou valor superior. Essa variação pode ser

em função da própria tolerância do método ou da condição do filme, já que as propriedades mecânicas são muito influenciadas pela qualidade do filme.

Na Figura 40 estão apresentados os resultados de alongamento máximo obtido no Teste de Estiramento Final e os dados de alongamento máximo obtidos na Tração dos filmes laboratoriais, evidenciando a coerência dos resultados das análises em filmes laboratoriais e industriais. Quando os resultados dos filmes de laboratório são comparados entre si, verifica-se que a capacidade de alongamento aumenta quando espessura aumenta de 30  $\mu\text{m}$  para 40  $\mu\text{m}$ . Entre os filmes de laboratório com os filmes industriais, verifica-se que o comportamento é semelhante, isto é, em todos se verifica que o filme composto pelo polímero  $H_P$  tem maior capacidade de alongamento. Entretanto não se pode comparar os resultados dos filmes de laboratório com os industriais porque as metodologias de análise são diferentes e o sistema de escala industrial é uma co-extrusão com condições de processamento específicas, enquanto o de laboratório é mono-extrusão.

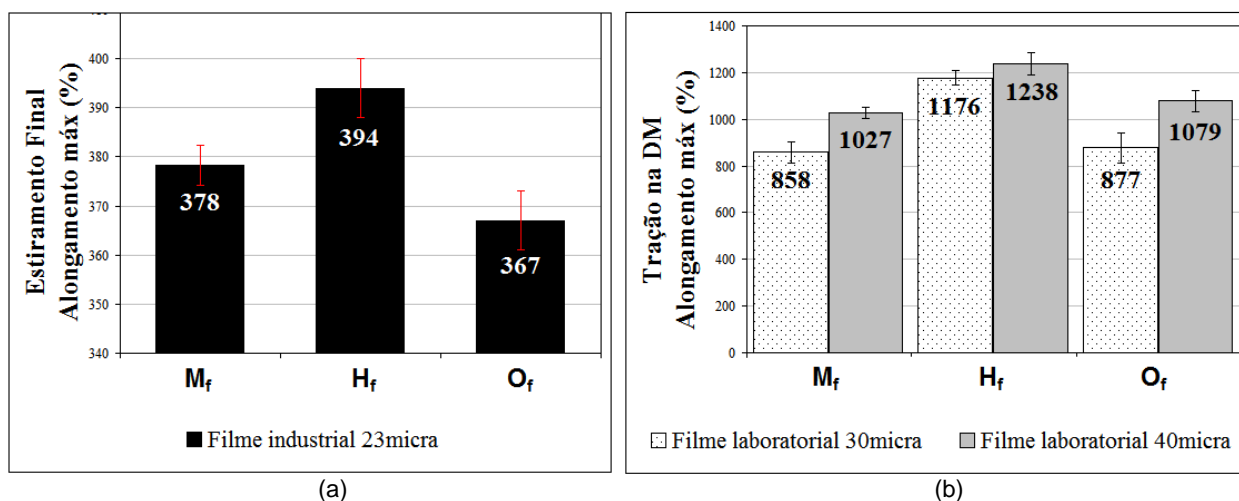


Figura 40: Resultados de alongamento máximo na ruptura obtidos nos ensaios de Estiramento Final dos filmes industriais (a) e de Tração dos filmes laboratoriais (b).

A análise de Punctura confirmou a superioridade da resistência à perfuração do filme produzido com o polímero  $M_P$ . Quanto aos filmes dos polímeros  $O_P$  e  $H_P$ , os resultados de Perfuração nos filmes laboratoriais mostraram valores superiores de carga para o filme  $H_{100}$ , contrário ao resultado obtido no Teste de Punctura. Entretanto, pode-se observar na Tabela 22 que o filme laboratorial  $H_{100}$  apresenta espessura ligeiramente acima de  $O_{100}$ . Essa diferença de espessura pode ter influenciado no resultado de Perfuração, apresentando  $H_{100}$  como superior a  $O_{100}$ . Como observado nas análises de Solúveis em Xileno, RMN, Crystaf e

DSC, o polímero  $O_P$  apresenta maior cristalinidade quando comparado aos outros polímeros produzidos a partir de catalisador Ziegler-Natta. Também é importante citar que comonômero octeno tende a formar ramificações maiores (hexila), em relação aos comonômeros hexeno (butila) e buteno (etila). Essa ramificação hexila tem maior capacidade de entrelaçamento entre as cadeias, aumentando a resistência à perfuração. Small e col. [16] avaliaram polietilenos polimerizados por catalisador metaloceno com comonômeros buteno, hexeno e octeno. Eles verificaram que os o polímeros produzidos pelo mesmo sistema catalítico, mas com comonômero octeno tem maior resistência ao rasgo, sugerindo que este comportamento pode estar relacionado com o maior tamanho da ramificação (hexila). Essas características estruturais levam a acreditar que  $O_{100}$  realmente possui maior resistência à penetração se comparado ao polímero  $H_{100}$ .

Tabela 22: Resultados obtidos nos ensaios de Perfuração e Punctura com as respectivas espessuras dos filmes avaliados.

	Teste de Punctura Carga máx (N)		Perfuração Carga máx (N)		Perfuração Carga máx (N)	
	Valor	Espessura média	Valor	Espessura média	Valor	Espessura média
<b>M<sub>f</sub></b>	27,95	23	20,90	40	20,90	27
<b>H<sub>f</sub></b>	22,06	23	14,30	45	14,30	37
<b>O<sub>f</sub></b>	26,09	23	11,50	38	11,50	31
<b>Observação</b>	Filme de co-extrusora industrial com espessura 23 micra		Filme de mono-extrusora de laboratório com espessura 40 micra		Filme de mono-extrusora de laboratório com espessura 30 micra	

Na Figura 41 estão apresentados os resultados de carga máxima obtidos no Teste de Punctura e os dados de carga máxima obtidos na Perfuração dos filmes laboratoriais, evidenciando a coerência dos resultados das análises em filmes laboratoriais e industriais. Comparando os filmes de laboratório com os filmes industriais, verifica-se que o comportamento é semelhante, isto é, em todos se verifica que o filme composto pelo polímero  $M_P$  tem maior resistência à perfuração. Entretanto não se pode comparar os resultados dos filmes de laboratório com os industriais porque as metodologias de análise são diferentes e o sistema de escala industrial é uma co-extrusão com condições de processamento específicas, enquanto o de laboratório é mono-extrusão.

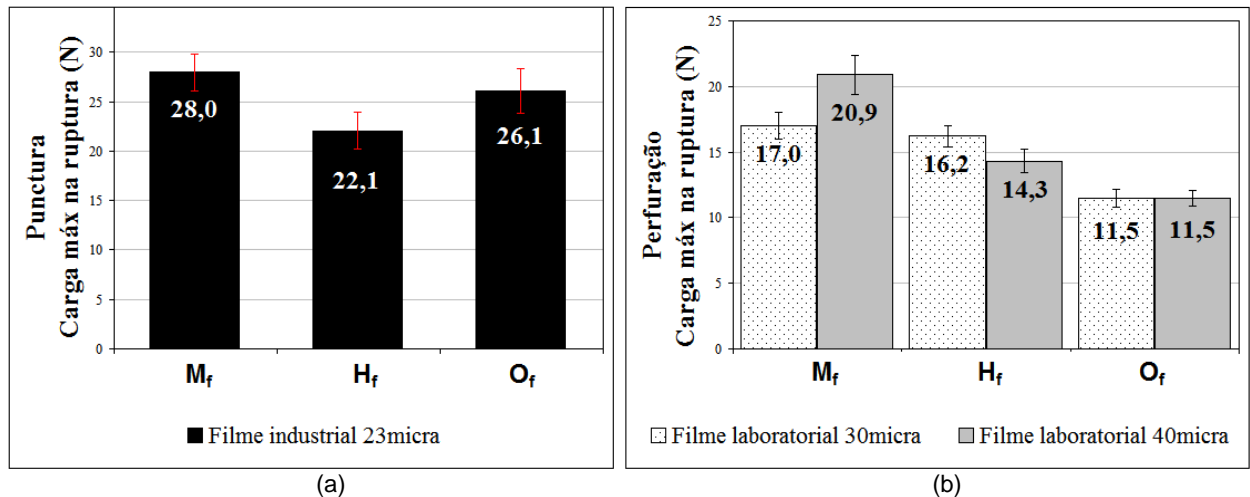


Figura 41: Resultados de carga máxima na ruptura obtidos nos ensaios de Punctura dos filmes industriais (a) e de Perfuração dos filmes laboratoriais (b).

As curvas obtidas nos ensaios de Retenção apresentam comportamento coerente de perda momentânea da força e em seguida a estabilização (Anexo V). Esse é um comportamento sempre visto nesses ensaios já realizados no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem em filmes *stretch* produzidos com polietileno. Na Tabela 23 estão apresentados os dados obtidos no Teste de Retenção.

Tabela 23: Dados obtidos no Teste de Retenção.

	Força máx = inicial (kgf)		Força mín = final (kgf)		Perda de retenção (%)
	Valor	Desvio	Valor	Desvio	
M <sub>f</sub>	3,50	0,10	2,52	0,06	28
H <sub>f</sub>	3,09	0,23	2,02	0,07	35
O <sub>f</sub>	3,09	0,16	2,12	0,08	31

O filme M<sub>f</sub> apresentou a menor perda de força. Esse fato pode ser relacionado com a maior cristalinidade e organização estrutural, conferindo maior força de ligação secundária entre as cadeias desse material.

A análise de Pega é o ensaio que mais depende do manuseio do analista, sendo mais suscetível à variação. Essa propriedade também é fortemente influenciada pela temperatura da bobina, reforçando a necessidade de condicionamento prévio na sala de amostra (constantemente à 23 °C). As curvas (Anexo V) apresentam comportamento coerente com o esperado e variação dentro do aceitável para o Teste de Pega.

Pelas características do *stretch wrap* e comportamento observado em sua aplicação, pode-se dizer que sua adesão é atribuída às interações entre as moléculas das superfícies e a possibilidade de migração/difusão de cadeias menores. Novák e col. [21] estudaram o comportamento da auto-adesividade usando diferentes materiais, dentre esses a mistura de um PEBD com cera em duas proporções. Eles verificaram que a mistura que continha mais cera apresentou maior adesividade.

Estudos realizados para avaliar a auto-adesividade de filmes mostraram que o mecanismo de alguns agentes de pega é a difusão dessa substância da massa do filme para a superfície. Estando o material de pega mais concentrado na superfície ocorrerá as interações e forças de atração entre as moléculas, proporcionando a adesividade entre camadas.

McNally e col. [12, 56, 87] realizaram estudos da característica de difusão do PIB usado na produção de filmes *stretch*. Eles verificaram que o PIB tende a migrar da massa para a superfície do filme de PE e que essa capacidade de migração é influenciada pela estrutura molecular e da cristalinidade do polietileno usado. A orientação do filme também influencia nessa migração, pois acaba afetando a cristalinidade. Maior cristalinidade reduziu a migração do PIB. Esses estudos também identificaram que as condições de armazenamento pós extrusão são os principais fatores que influenciam na migração do PIB para a adesão. A força de delaminação de filmes com diferentes teores de PIB foi avaliada dia-a-dia durante 45 dias, verificando que dependendo do teor de PIB há um aumento da força, pois aumenta a concentração de PIB migrado por difusão para a superfície.

McNally e col. [12, 56, 87] e Marais e col. [88, 89] estudaram o comportamento da força de delaminação em filmes produzidos com EVA e PELBD. Nesses filmes o próprio EVA pode atuar como agente de pega e a variação da força de pega depende do teor de VA do copolímero utilizado. Quanto maior o teor de VA, maior será a força de pega. O maior teor de VA aumenta a região amorfa do EVA, reduzindo a cristalinidade.

A Figura 42 relaciona os resultados da contra-força média de delaminação obtida pelo Teste de Pega com os resultados dos polímeros de solúveis em ODCB obtido pelo Crystaf, de solúveis em xileno e do grau de cristalinidade pelo DSC.



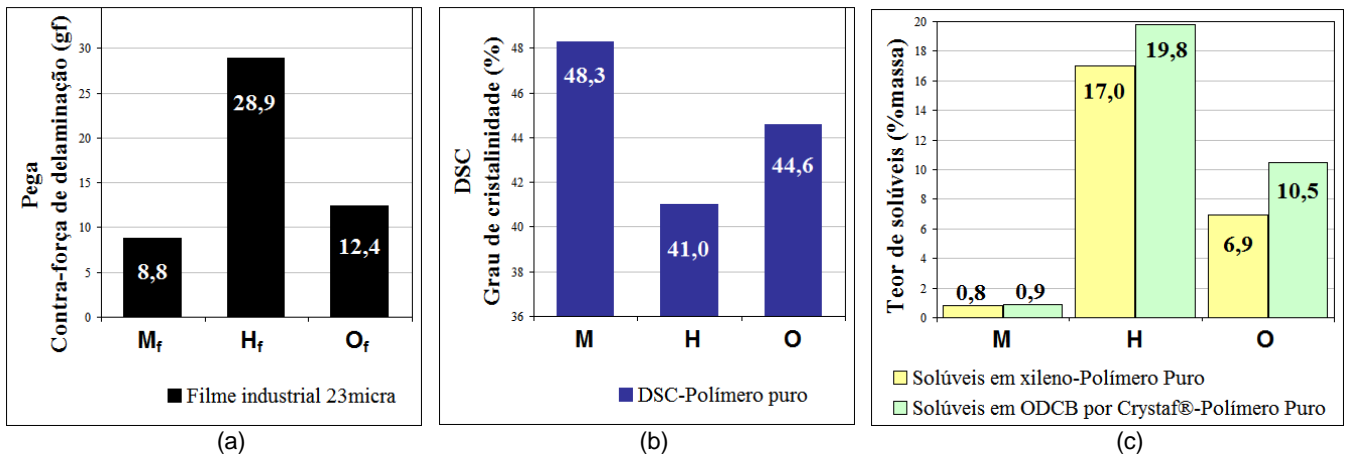


Figura 42: Comparativo entre os resultados obtidos pelas análises de Pega (a), solúveis em xileno e em ODCB pelo Crystaf® (b) e grau de cristalinidade por DSC (c).

O filme M<sub>f</sub> apresentou a menor contra-força de delaminação e o seu polímero base M<sub>p</sub> apresentou o maior grau de cristalinidade de acordo com o resultado de DSC e com o teor de insolúveis em xileno. Esse polímero também apresentou os menores teores de solúveis em ODCB e em xileno. Ao contrário, o filme H<sub>f</sub>, apresentou o maior resultado no Teste de Pega, as análises realizadas no seu polímero base H<sub>p</sub> indicaram os menores resultados para cristalinidade e os maiores resultados de solúveis. Pode se dizer que a maior cristalinidade dificulta a migração do agente de pega para a superfície, reduzindo a força de adesão.

Nos ensaios do Teste de Qualidade, o filme M<sub>f</sub> rompeu uma vez e apresentou um furo em 1 dos 4 ensaios realizados, sugerindo que na bobina 1 haviam alguns defeitos pontuais, mas em baixa quantidade. Quanto às bobinas de H<sub>f</sub> não apresentaram nenhum furo, mas houve rompimento do filme em dois dos quatro ensaios. Já o filme O<sub>f</sub> não apresentou nenhum furo e não houve rompimento.

Na Figura 43 estão mostradas as médias das forças de desbobinamento, de alongamento e de rebobinamento e do nível de ruído também obtidos nos ensaios do Teste de Qualidade. Na Tabela 24 podem ser visualizados esses resultados médios e os respectivos desvios padrão. Os gráficos dessas propriedades (Anexo V) mostraram que as bobinas de M<sub>f</sub> e O<sub>f</sub> são as mais homogêneas, pois as características avaliadas tiveram os menores desvios.

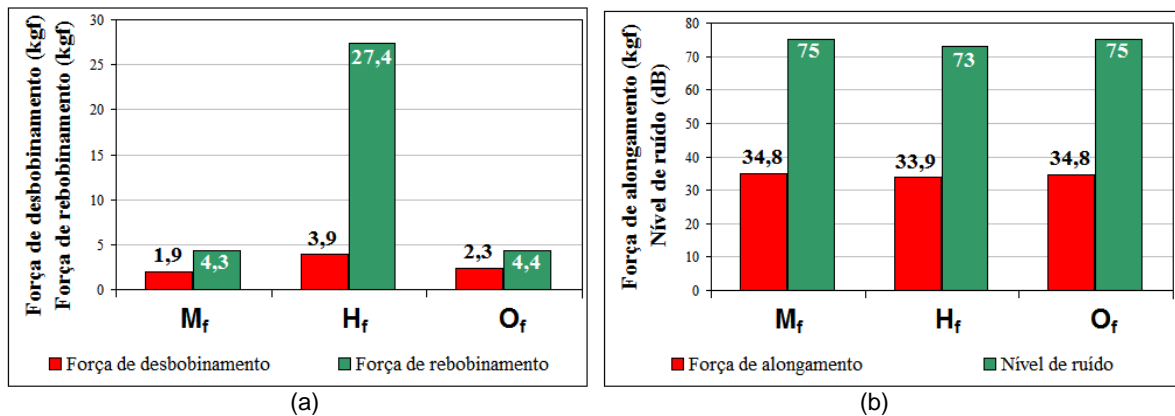


Figura 43: Comparativo dos dados obtidos a partir do Teste de Qualidade: (a) força de desbobinamento e de rebobinamento e (b) força de alongamento e nível de ruído.

Tabela 24: Comparativo dos valores e da porcentagem dos desvios padrão em relação à média dos dados obtidos a partir do Teste de Qualidade.

	Força de desbobinamento (kgf)		Força de alongamento (kgf)		Força de rebobinamento (kgf)		Nível de ruído (dB)	
	Valor	Desvio (%)	Valor	Desvio (%)	Valor	Desvio (%)	Valor	Desvio (%)
$M_f$	1,9	8,3	34,8	1,7	4,3	2,5	75	0,9
$H_f$	3,9	3,6	33,9	1,7	27,4	1,1	73	1,2
$O_f$	2,3	7,2	34,8	1,9	4,4	2,0	75	0,9

O comportamento da força de desbobinamento entre os polímeros ficou muito coerente com o resultado do Teste de Pega, pois quanto maior a força de delaminação, maior a força de desbobinamento.  $H_f$  apresentou a maior força de desbobinamento média tendo também apresentado o maior resultado do Teste de Pega.

Comparando as médias da força de alongamento e nível de ruído, pode-se dizer que não há diferença significativa entre as resinas. Entretanto, para a força de rebobinamento,  $H_f$  mostrou uma média muito superior à dos demais filmes. Isso pode estar associado ao maior estiramento trabalhado no Teste de Qualidade desse filme e à maior capacidade auto-adesiva (pega), pois a contra-força exercida pelo filme em sentido contrário ao estiramento e a possível maior aderência do filme nos rolos guia podem aumentar a força necessária para rebobinamento.

## 6. CONCLUSÃO

O polímero  $M_p$  produzido a partir do catalisador metalloceno apresentou maior homogeneidade nas cadeias poliméricas, pois a partir do GPC e do DSR verificou-se a menor polidispersividade. Também apresentou a melhor incorporação do seu comonômero, fato esse verificado a partir do seu espectro de RMN. Também pelo espectro de RMN constatou-se que esse polímero possui apenas ramificações curtas (SCB). As análises de solúveis em xileno e DSC indicaram o maior grau de cristalinidade desse polímero em relação aos demais estudados. Todas essas observações convergem para o fato de que o polímero  $M$  tem cadeias mais homogêneas, em tamanho, em incorporação regular do comonômero (1-hexeno) e maior grau de organização das cadeias moleculares quando comparado aos polímeros estudados.

Todas essas observações da microestrutura dessa resina refletiram nas propriedades de seu filme conforme pesquisas da literatura técnico-científica sobre a relação da estrutura do polímero com as propriedades finais obtidas no filme produzido com essa resina. Essa relação se refletiu tanto nos filmes produzidos em laboratório como nos extrusados em extrusora industrial. As propriedades óticas dos filmes  $M_{100}$  e  $M_f$  mostraram valores abaixo dos demais polímeros, o que está relacionado muito possivelmente à sua maior tendência de cristalização. As propriedades de resistência à tração e à perfuração ficaram superiores aos demais polímeros mesmo avaliados em métodos ASTM e a partir do Highlight Tester<sup>®</sup>. A superioridade dessas propriedades nos filmes produzidos com o polímero  $M_p$  também está relacionada à melhor incorporação do comonômero, maior homogeneidade e organização das cadeias, propiciando maior cristalinidade. No ensaio de retenção também se verificou a menor perda de força, pois as cadeias de  $M_p$  têm maior tendência a retornar para o seu estado inicial em função da maior cristalinidade. Para a propriedade de adesividade do filme medida a partir do Teste de Pega, o filme  $M_f$  teve a menor força, pois cristalinidade do seu polímero base reduz a migração/difusão do agente de pega para a superfície do filme.

Quanto aos demais polímeros, devem-se destacar a maior presença de regiões amorfas, pior incorporação de comonômero e maior teor de oligômeros no polímero  $H_p$  acarretando maior concentração de regiões amorfas e baixa cristalinidade. Essas observações foram visualizadas a partir das análises de FTIR, RMN, Crystaf, solúveis em xileno e DSC. Pelo RMN também foi constatado que essa resina não apresenta ramificações tipo LCB. As análises dos filmes  $H_{100}$  e  $H_f$  mostraram alta capacidade de alongamento, alta adesividade, baixa

retenção da carga (menor recuperação elástica) e menor resistência à tração e à perfuração.

Para o polímero  $O_p$  é relevante comentar que esse polímero apresentou similaridade no teor de comonômero incorporado com o estimado no polímero  $M_p$ , mas o comonômero está mal disperso nas cadeias de  $O_p$  visto pelo RMN. A curva reológica de  $O_p$  apresenta maiores viscosidades a baixas taxas de cisalhamento se comparada à curva dos demais polímeros. Esse comportamento pode estar associado à sua maior polidispersividade (verificada pelo GPC) e também à presença de ramificações hexila nesse polímero. Outra característica que poderia contribuir para esse comportamento reológico é a possível presença de ramificações tipo LCB, mas nenhuma técnica utilizada nesse estudo foi conclusiva sobre a presença ou não de LCB em  $O_p$ . Apesar do resultado em laboratório não ter demonstrado, filmes produzidos com o polímero  $O_p$  tendem a terem maior resistência na tração e na perfuração em relação ao polímero  $H_p$ . Possivelmente a diferença entre as médias da espessura dos filmes laboratoriais pode ter influenciado nesses resultados.

Os filmes produzidos em laboratório com mistura de polímeros mostraram valores das propriedades estudadas intermediários aos obtidos para os filmes produzidos com seus polímeros puros.

Os objetivos desse estudo foram alcançados já que, como apresentado anteriormente, buscou-se disseminar as informações (conceito, propriedades chave, mercado e importância) do filme *stretch*. Pode-se dizer que foi possível estudar e comprovar a influência da composição, isto é, da mistura de polietilenos, nas propriedades mecânicas e óticas do filme *stretch*. Também foi apresentada a técnica de avaliação prática de filme *stretch*: Highlight Tester<sup>®</sup> e sua coerência com os dados obtidos a partir de outras técnicas laboratoriais.

Com todas as observações realizadas, conclui-se que é possível prever o comportamento comparativo entre diferentes materiais em relação a propriedades a serem obtidas em uma peça de aplicação final como o filme *stretch*.

Como se observa na Tabela 25, cada polímero possui uma propriedade interessante (células em azul) para a aplicação do filme *stretch wrap*.

Tabela 25: Resumo de valores das propriedades importantes para o filme *stretch wrap*, avaliadas para os filmes industriais de 23  $\mu\text{m}$  produzidos com os polímeros puros.

	$M_f$	$H_f$	$O_f$	<b>Condição Desejada</b>
	<b>Média</b>	<b>Média</b>	<b>Média</b>	
Estiramento Final-Alongamento máx (%)	378	394	367	Máxima capacidade de alongamento
Punctura-Carga máx (kgf)	2,85	2,25	2,66	Máxima resistência à punctura
Retenção-Perda de retenção (%)	28	35	31	Mínima perda de retenção
Pega-Contra-força de delaminação (gf)	8,76	28,88	12,39	Capacidade de pega intermediária tal que cole bem na carga e entre as voltas do filme, mas não elevada de forma a impossibilitar o desbobinamento do filme ou delaminação do stretch aplicado
Opacidade	4,4	3	1,3	Mínima opacidade
Brilho 45°	91	95	100	Máximo brilho

Pensando somente nos polímeros estudados, a melhor composição que poderia potencializar as propriedades desejadas para o filme *stretch wrap* seria a mistura de todos esses. Assim se obteria boa propriedade de pega, resistência à perfuração e à perfuração, boas propriedades óticas, boa processabilidade no processamento, boa retenção de carga e bom alongamento. No caso dessa aplicação, a possibilidade de uso de co-extrusão é um recurso interessante que possibilita a utilização de diferentes polímeros agregando assim as características estruturais desejadas de cada componente, obtendo o balanço ideal de propriedades do filme final.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a orientação e conseqüentemente a cristalinidade no filme em diferentes condições de processamento.
- Avaliar as propriedades de filmes de mesma composição, mas com diferentes números de camadas, verificando o comportamento das propriedades em função do número de camadas.
- Estudar a utilização de outros polímeros como PEAD, EVA ou PVC em composições junto com o polietileno em co-extrusão, avaliando o comportamento das propriedades do filme com a inclusão de outro material.
- Realizar estudo semelhante ao dessa dissertação, mas com foco no filme *stretch hood*.
- Estudar a influência do aditivo inserido no polímero nas propriedades finais do filme.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1]. ABDEL-BARY, E. M. **Handbook of Plastic Films**, Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.
- [2]. BORUSO, A. V.; High-Density Polyethylene Resins. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Junho. 2011.
- [3]. DEVANNEY, M.; Low-Density Polyethylene Resins. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Maio. 2012.
- [4]. BORUSO, A. V.; Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Resins. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Junho. 2011.
- [5]. QIAO, J.; GUO, M.; WANG, L.; LIU, D.; ZHANG, X.; YU, L.; SONGAB, W.; LIUAB, Y.; Recent Advances in Polyolefin Technology. **The Royal Society of Chemistry**, p.1-13. Fevereiro. 2011.
- [6]. SMALL, C. M.; MCNALLY, G. M.; MARKS, A.; MURPHY, W. R.; GARRETT, G. The effect of Extrusion Processing Conditions and Polyisobutylene Concentration on The Properties of Polyethylene for Stretch and Cling Film Applications. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, San Francisco, volume 18, p. 245-258, Outubro, 2002.
- [7]. HELMAN, B.M.; HELMAN, H. Mostruário Elástico – A evolução das resinas para filmes de paletização. **Plásticos em revista**, São Paulo, n°542, p.28 – 32, Outubro. 2008.
- [8]. AMI's Stretch & Shrink Film, 2010, Atlanta. **The business conference and exhibition for stretch & shrink film industry**. Atlanta: AMI, 2011.
- [9]. MOBIL OIL CORP.; **Coextruded Thermoplastic Stretch-Wrap**. New York US4418114A. 29 de abril de 1982.
- [10]. BEUMER; Palletizing Technology. Disponível em <[http://www.beumergroup.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/beumer\\_palletizing\\_technology\\_en.pdf](http://www.beumergroup.com/fileadmin/user_upload/downloads/beumer_palletizing_technology_en.pdf)> . Acesso em 28 de julho de 2013.
- [11]. ASTM. **STANDARD GUIDE FOR SELECTION AND USE OF STRETCH WRAP FILMS**. ASTM D4649 – 03 (Reapproved 2009). West Conshohocken: ASTM. 2009.
- [12]. 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.

- [13]. BEMIS COMPANY, INC. COOPER A.B.; Minneapolis, **Process and Polymer Blend Composition for Stretch Wrap Film**. US4504434A. 01 de Dezembro de 1982.
- [14]. MCNALLY, G. M.; SMALL, C. M.; MURPHY, W. R.; GARRETT, G.; The Effect of Vinyl Acetate Content and Polyisobutylene Concentration on the Properties of Metallocene Polyethylene-Ethyl Vinyl Acetate Coextruded Film for Stretch and Cling Film Applications. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, Vol. 21, p.69-83. Janeiro. 2005.
- [15]. SOCIEDADE CHIMICA DES CHAR CARBONNAGES S.A., **Composição para película auto-adesiva estirável a frios e às películas fabricadas a partir dessas composições**. BR8203227. 02 de junho de 1982.
- [16]. BEUMER; Stretch Hood. Disponível em <[http://www.beumergroup.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/beumer\\_stretch\\_hood\\_i\\_en.pdf](http://www.beumergroup.com/fileadmin/user_upload/downloads/beumer_stretch_hood_i_en.pdf)>. Acesso em 28 de julho de 2013.
- [17]. BEUMER; Stretch Hood. Disponível em <[http://www.beumergroup.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/beumer\\_stretch\\_hood\\_m\\_en.pdf](http://www.beumergroup.com/fileadmin/user_upload/downloads/beumer_stretch_hood_m_en.pdf)>. Acesso em 28 de julho de 2013.
- [18]. MOBIL OIL CORP.; **One-Sided Cling Stretch Wrap**, New York, US4518654A. 23 de Dezembro 1983.
- [19]. FOTOS - Aplicação do filme stretch wrap na empresa Braskem S.A. em Triunfo/RS, 2013.
- [20]. MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. YAZAKI, T.; **Laminating Resin Film**. Tokyo. JP59105041A. 12 de janeiro 1994.
- [21]. NOVÁK, I.; FLORIÁN, S; **Self-adhesive Stretching Polyethylene Foil**, Elsevier, Bratislava, p.235-239. 1997.
- [22]. WAINER, M. V.; Stretch Film Properties: Effects of Equipment and Process Variables. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, Massachusetts, p.18-279. 2002.
- [23]. Chum, P. S.; Kruper, W. J.; Guest, M. J.; Materials Properties Derived from INSITE Metallocene Catalysts. **Advanced. Materials**. Vol.12, No. 23, 2000.
- [24]. PEREIRA, Y. G. **Modelagem e simulação do equilíbrio de fases em plantas de polietileno utilizando a equação de estado PC-SAFT**. Campinas, 2007. 293p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, 2007.



- [25]. SILVA, J. L. **Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para a Produção de PEBD**. Porto Alegre, 2012. 92p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [26]. COSTA, G. M. N. **Estabilidade de Fases em Processos Industriais de Polimerização de Eteno a Alta Pressão**. Salvador, 2009. 331p. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Faculdade de Engenharia – Universidade Federal da Bahia, 2009.
- [27]. PEACOCK, A.J. **Handbook of Polyethylene Structures**, Properties and Applications. First Edition. New York: Marcel Decker, 2000.
- [28]. CALLISTER JR, W. D.; **Materials Science and Engineering**, an Introduction. 7<sup>th</sup> edition. New York : John Wiley & Sons. 2007. p. 516-517.
- [29]. BUDZELAAR, P. H. M.; Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethylene polymerization. **John Wiley & Sons**, Vol. 2, p. 221-241. March/April. 2012.
- [30]. NIU, Y.; WANG, Z.; DUAN, X.; SHAO, W.; WANG, D; QIU, J.; Thermal Oxidation-Induced Long Chain Branching and its Effect on Phase Separation Kinetics of a Polyethylene Blend, **Journal of Applied Polymer Science** , Beijing, Vol. 119 p. 530–538. 2010.
- [31]. BLITZ, J.P.; McFADDIN, D.C.; The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 51, p.13-20. 1994.
- [32]. WADUD, S. B.; BAIRD, D. G.; Shear and Extensional Rheology of Sparsely Branched Metallocene-Catalyzed Polyethylenes, **Journal of Rheology** , Blacksburg, Vol. 44(5) p. 1151–1167. 2000.
- [33]. STADLER, F. J.; PIEL, C.; KLIMKE, K.; KASCHTA, J.; PARKINSON, M.; WIHELM, M.; KAMINSKY, W.; MÜNSTEDT, H.; Influence of Type and Content of Various Comonomers on Long-Chain Branching of Ethene/ $\alpha$ -Olefin Copolymers, **Macromolecules** , Erlangen, Vol. 39 p. 1474–1482. 2006.
- [34]. YANG, Q.; JENSEN, M.; MCDANIEL, M. P.; Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalyst, **Macromolecules** , Bartlesville, Vol. 43 p. 8836–8852. 2010.
- [35]. ROJAS, G.; BERDA, E. B.; WAGENER, K. B.; Precision Polyolefin Structure: Modeling Polyethylene Containing Alkyl Branches, **Polymer**, Gainesville, Vol. 49 p. 2985–2995. 2008.

- [36]. MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2ª edição. São Paulo: Editora Blücher, 1999.
- [37]. XU, G.; LIN, S. Titanocene-Methylaluminoxane Catalysts for Copolymerization of Styrene and Ethylene: Synthesis and Characterization of Styrene-Ethylene Copolymers. **American Chemical Society**. Guangzhou, vol 30, p. 685-693. 1997.
- [38]. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; R. ALVES, M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens Plásticas Flexíveis**, Campinas: CETEA/ITAL,2002. P.9.
- [39]. Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds", v. A21, Ed. VCH, (1992).
- [40]. ASTM. **STANDARD SPECIFICATION FOR POLYETHYLENE PLASTICS EXTRUSION MATERIALS FOR WIRE AND CABLE: ASTM D1248 – 05**. West Conshohocken. 2005.
- [41]. HELMAN, B.M.; HELMAN, H. Plásticos em revista; Edição 581 - Janeiro / 2012 - Ano 50. Página 40.
- [42]. KRENTSEL, B. A.; KRISIN, Y. V.; KLEINER, V. I.; STOTSKAYA, L. L.; Polymer and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins - Chemistry, Technology, Applications, **Hanser/Gardner Publications**, N.Y. 1997.
- [43]. KAMINSKY, W.; BARK, A.; STEIGER, R.; Stereospecific Polymerization by Metallocene/Aluminoxane Catalysts, **Journal of Molecular Catalysis**, Vol. 74 p. 109–119. Julho-Agosto 1992.
- [44]. SIMANKE, A. G. **Influência do Tipo e Teor de Comonômero na Estrutura e Propriedades de Copolímeros de Etileno Sintetizados com Catalisador Metalocênico**. Porto Alegre, 2011. 217p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [45]. KAMINSKY, W.; LABAN, A.; Metallocene Catalysis, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 222 p. 47–61. December 2001.
- [46]. CHOWDHURY, J.; MOORE, S. Chem. Eng. News, 34, abril (1993).
- [47] FORTE, M. C.; MIRANDA, M. S. I.; DUPONT, J; Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos. julho-setembro. 1996. p.49-61.

- [48]. GUERRINI, L. M.; PAULIN, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A.; Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 14 p. 38–45. 2004.
- [49]. ANIUNOH, K.; HARRISON, G. M.; The Processing of Polypropylene Cast Films. I. Impact of Material Properties and Processing Conditions on Film Formation, **Polymer Engineering and Science**, South Carolina, p. 1-10, 2010.
- [50]. ANIUNOH, K. K.; HARRISON, G. M.; Experimental Investigation of Film Formation: Film Casting. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, Vol. 22, p. 177-192. July. 2006.
- [51]. SILAGY, D.; DEMAY, Y.; AGASSANT, J. F. Stationary and Stability Analysis of the Film Casting Process. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. Vol79, p.563-583, 1998.
- [52]. SMITH, S.; STOLLE, D., Nonisothermal Two-Dimensional Film Casting of a Viscous Polymer, **Polymer Eng. & Sci.**, Vol.40, p.1870. 2000.
- [53]. CANNING, K.; BIAN, B; Film Casting of a Low Density Polyethylene Melt, **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, 20(5): p.366–376. 2001.
- [54]. LAMBERTI, G.; BRUCATO, V.; TITOMANLIO, G. Orientation and Crystallinity in Film Casting of Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, vol. 84, p.1981-1992. 2002.
- [55]. LAMBERTI, G. AND BRUCATO, V.; Real-time Orientation and Crystallinity Measurements during the Isotactic Polypropylene Film-Casting Process, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 41(9): 998–1008. 2003.
- [56]. SMALL, C. M.; MCNALLY, G. M.; MARKS, A; MURPHY, W. R; The Effect of Extrusion Processing Conditions and Polyisobutylene Concentration on the Properties of Polyethylene for Stretch and Cling film Applications, **Journal of Plastic Film & Sheeting**, vol.18 p. 245. 2002.
- [57]. RUPPENTHAL, T. **Polietileno de baixa densidade linear Quaterpolímero: Estudo da Microestrutura, Morfologia e Avaliação de suas Propriedades para Aplicações no Mercado**. Porto Alegre, 2012. 109p. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [58]. WILLIASON, G. R.; CERVENKAT, A.; Characterization of Low-density Polyethylene by Gel Permeation Chromatography-II. Study on the Drott Method Using Fractions, **European Polymer Journal**, Manchester, Vol. 10(3) p. 295–303. 1974.

- [59]. STADLER, F. J.; PIEL, C.; KAMINSKY, W.; MÜNSTEDT, H.; Rheological Characterization of Long-Chain Branched Polyethylenes and Comparison with Classical Analytical Methods, **Macromolecular Symposia** , Vol. 236(1) p. 209–218. Março 2006.
- [60]. KOKKO, E. **Metallocene-Catalyzed Ethene Polymerization: Long-Chain Branched Polyethylene**. Espoo, 2002. 52p. Tese (Doctor of Science in Technology) – Department of Chemical Technology – Helsinki University of Technology, 2002.
- [61]. YU, Y.; SCHWERDTFEGGER, E.; MCDANIEL, M.; Size-exclusion Chromatography Coupled to Multiangle Light Scattering Detection of Long-Chain Branching in Polyethylene Made With Philips Catalyst, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 15 p. 1166–1173. 2012.
- [62]. ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR MELT FLOW RATES OF THERMOPLASTICS BY EXTRUSION PLASTOMETERS: ASTM D1238 – 04c**. West Conshohocken. 2005.
- [63]. ASTM. **STANDARD TEST METHODS FOR DENSITY AND SPECIFIC GRAVITY (RELATIVE DENSITY) OF PLASTICS BY DISPLACEMENT: ASTM D792 – 08**. West Conshohocken. 2008.
- [64]. RANDALL, J.C.; A Review of high resolution liquid <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers, **Polymer Reviews**, p.201-317. 1989.
- [65]. HSIEH, E. T.; RANDALL, J. C.; Monomer Sequence Distributions in Ethylene-1-Hexene Copolymers; **American Chemical Society**, Vol. 15, No. 5, September-October. 1982.
- [66]. TRAFICANTE, D.D.; STEWARD, L.R. **Concepts in Magnetic Resonance**, New York: John Wiley: 1994. c. 6, p. 131-135.
- [67]. CARMAN, C. J.; HARRINGTON, R. A.; WILKES, C. E.; Monomer Sequence Distributions in Ethylene-Propylene Rubber Measured by <sup>13</sup>C NMR. 3. Use of Reaction Probability Model; **Macromolecules**, Vol. 10, p. 536-544. May. 1977.
- [68]. RANDALL, J. C.; Methylene Sequence Distributions and Number Average Sequence Lengths in Ethylene-Propylene Copolymers; **Macromolecules**; Vol. 11, p. 33-36. January. 1978.
- [69]. HSIEH, E. T.; RANDALL, J. C.; Ethylene-1-butene Copolymers; **Macromolecules**; Vol. 15, p. 353-360. March. 1982.

- [70]. RAY, G. J.; SPANSWICK, J.; KNOX, J. R.; SERRES, C.; Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Ethylene-butene Copolymers; *Macromolecules*; Vol. 14, p. 1323-1327. September. 1981.
- [71]. KONG, Y.; HAY, J. N.; The measurement of the crytallinity of polymers by DSC, **Elsevier**, Birmingham, vol. 43, p.3873-3878. 2002.
- [72]. CANEVAROLO JR. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**; São Paulo: Artliber, 2004.
- [73]. ASTM. **STANDARD SPECIFICATION FOR POLYETHYLENE FILM AND SHEETING: ASTM D2103 – 10**. West Conshohocken. 2010.
- [74]. ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR HAZE AND LUMINOUS TRANSMITTANCE OF TRANSPARENT PLASTICS: ASTM D1003 – 11**. West Conshohocken. 2011.
- [75]. ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR SPECULAR GLOSS OF PLASTIC FILMS AND SOLID PLASTICS: ASTM D2457 – 08**. West Conshohocken. 2008.
- [76]. ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR TENSILE PROPERTIES OF THIN PLASTIC SHEETING: ASTM D882 – 10**. West Conshohocken. 2010.
- [77]. ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR SLOW RATE PENETRATION RESISTANCE OF FLEXIBLE BARRIER FILMS AND LAMINATES: ASTM F1306 – 90 (Reapproved 2008)**. West Conshohocken. 2008.
- [78]. USER MANUAL. Film test stand. Highlight Industries, Grand Rapids. 2011.
- [79]. Univation Technologies. **Unipol PE Overview**. Univation, 2007. Disponível em: <<http://www.univation.com/unipol.overview.php>>. Acesso em: 09 de setembro de 2013.
- [80]. HATZANTONIS, H.; YIANNOULAKIS, H.; YIAGOPOULOS, A.; KIPARISSIDES, C.; Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance, **Chemical Engineering Science** , Thessaloniki, Vol. 55 p. 3237–3259. Agosto. 2000.
- [81]. MCAULEY, K. B. **Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor**. Hamilton, 1991. 328p. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) – School of Graduate Studies in Partial Fulfilment – McMaster University, 1991.

- [82]. AUBEE, N.; HO, K.; HOCKING, P.; TIKUISIS, T. Advanced Solution Process Technology for Cast Film Applications: New Opportunities Using Novel Catalyst Technologies. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, vol. 20, p.167-183. Julho. 2004.
- [83]. SPERATI, C. A.; FRANTA, W. A.; STARKWEATHER JR, H. W., T. The Molecular Structure of Polyethylene. V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 75, p.6127-6133. Dezembro. 1953.
- [84]. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artiber, 2006.
- [85]. KALE, L. T.; PLUMLEY, T. A.; PATEL, R. M.; Structure-property Relationships of Ethylene/1-Octene and Ethylene/1-Butene Copolymers Made Using Insite Technology, **TAPPI Prodeedings: Polymers, Laminations & Coatngs Conference**, p. 423–433. 1995.
- [86]. SANTOS, R. C. **Caracterização vibracional e térmica de blendas de LLDPE e m-LLDPE**. São Paulo, 2006. 76p. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.
- [87]. SMALL, C. M.; MCNALLY, G. M.; MARKS, A.; MURPHY, W. R; The use of FTIR/ATR to Investigate the Migration of Polyisobutylene in Polyethylene for Cling Film Applications, **Journal of Plastic Film & Sheeting** , Chicago, Vol. 21 p. 55–67. Janeiro. 2005.
- [88]. MARAIS, S.; SAITER, J. M.; DEVALLENCOURT, C.; NGUYEN, Q. T.; METAYER, M.; Study of Transport of Small Molecules Through Ethylene Vinyl Acetate Copolymers Films, Part B: CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Gases, **Polymer Testing**, vol.21, p.425–431. 2002.
- [89]. DEVALLENCOURT, C.; MARAIS, S.; SAITER, J. M.; LABBE, M.; METAYER, M.; Study of Transport of Small Molecules through Ethylene Vinyl Acetate Copolymers Films, Part A: Water Molecules, **Polymer Testing**, vol.21, p.253–262. 2002.

## ANEXO I – DADOS E CURVAS PADRÕES PARA DETERMINAR O TEOR DE COMONÔMERO POR FTIR

Tabela 26: Informações dos padrões mássicos usados para leitura anual no FTIR para construção da curva de calibração para cálculo do teor de hexeno.

Nome do padrão	C26/02	C26/04	C26/08	C26/09	C26/13	C26/16
Hexeno (% m/m)	2,2	4,4	7,7	9,2	13,6	16,3

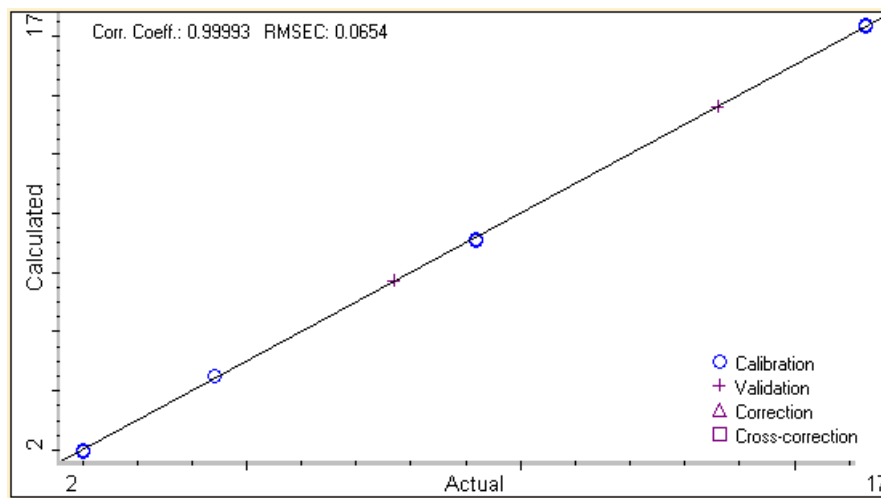


Figura 44: Curva de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de hexeno.

Tabela 27: Informações dos padrões mássicos usados para leitura anual no FTIR para construção da curva de calibração para cálculo do teor de octeno.

Nome do padrão	C28/02	C28/04	C28/07	C28/09	C28/12	C28/1531
Octeno (% m/m)	1,9	4,5	7,2	9,8	11,6	15,3

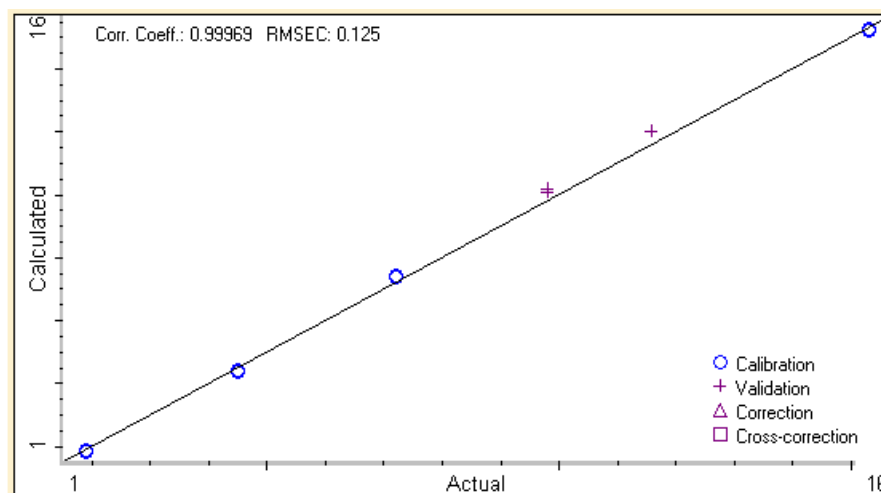


Figura 45: Curva de calibração do FTIR para determinação do teor mássico de octeno.

## ANEXO II – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DO GPC DOS POLÍMEROS

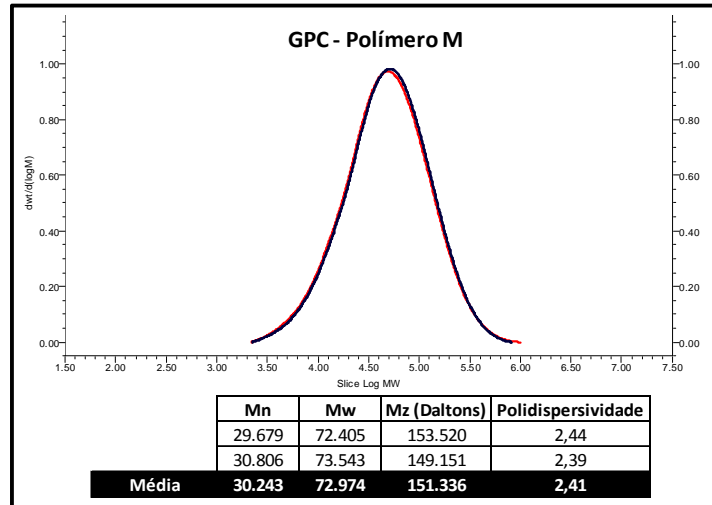


Figura 46: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero M<sub>P</sub>.

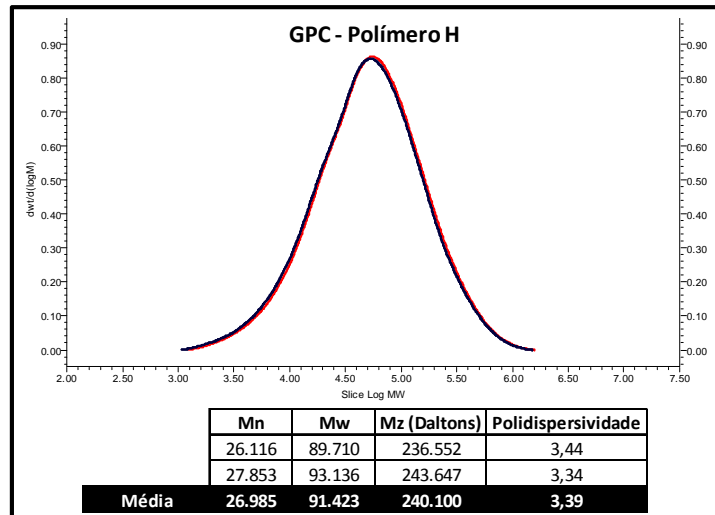


Figura 47: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero H<sub>P</sub>.

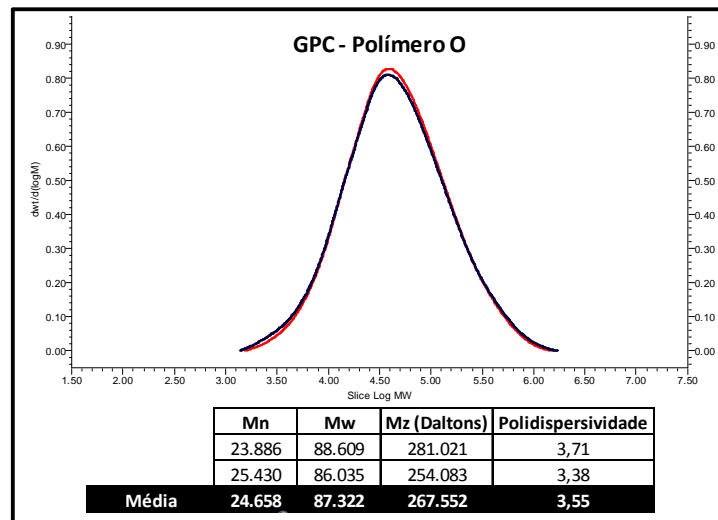


Figura 48: Duas curvas obtidas a partir do GPC para o polímero O<sub>P</sub>.



### ANEXO III – CURVAS DE DSC PARA CADA POLÍMERO

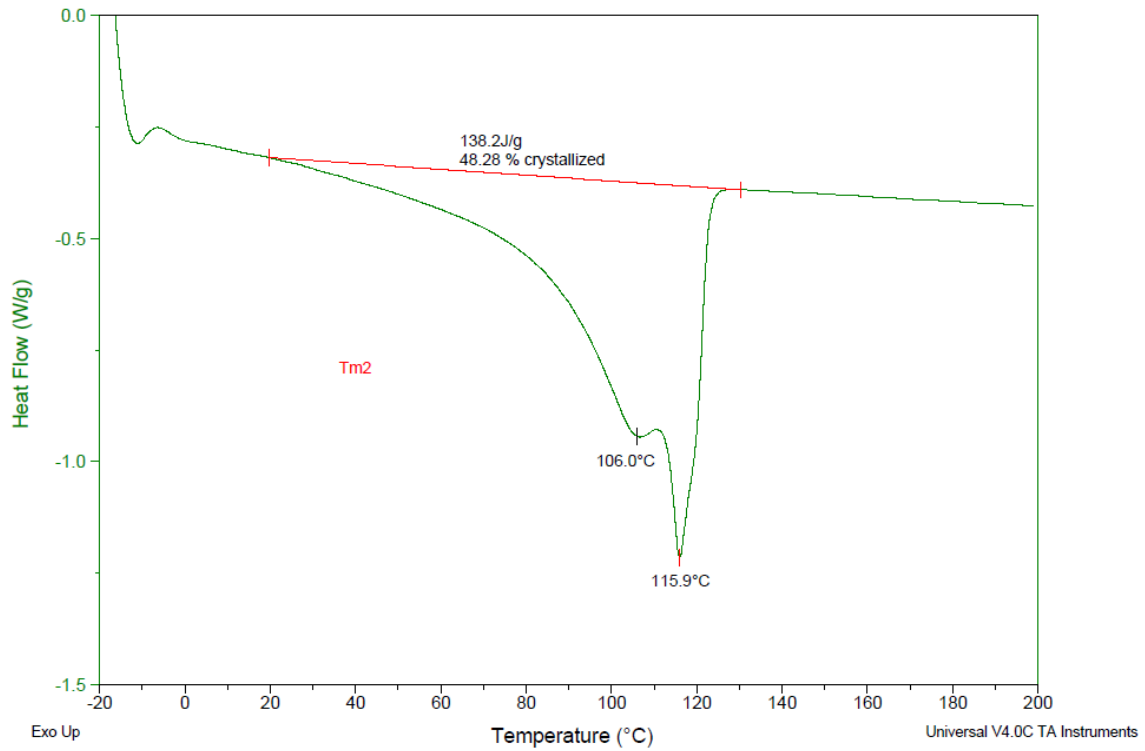


Figura 49: Termograma de fusão (2º aquecimento) de M<sub>p</sub>.

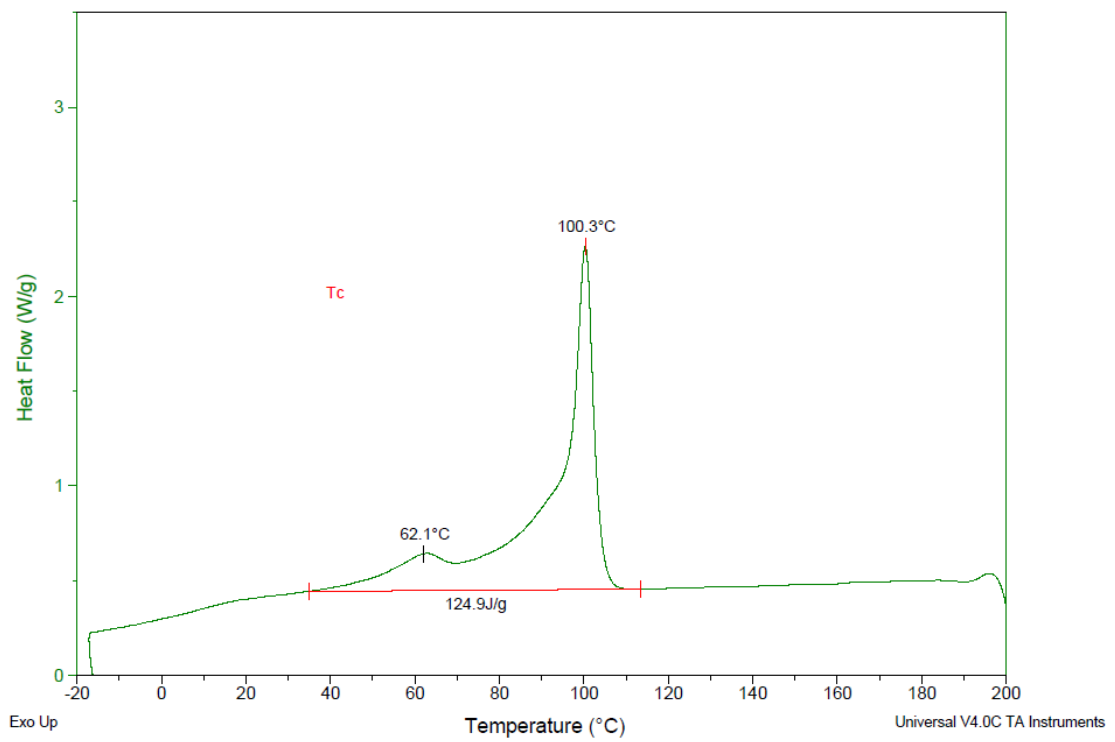


Figura 50: Termograma de cristalização de M<sub>p</sub>.

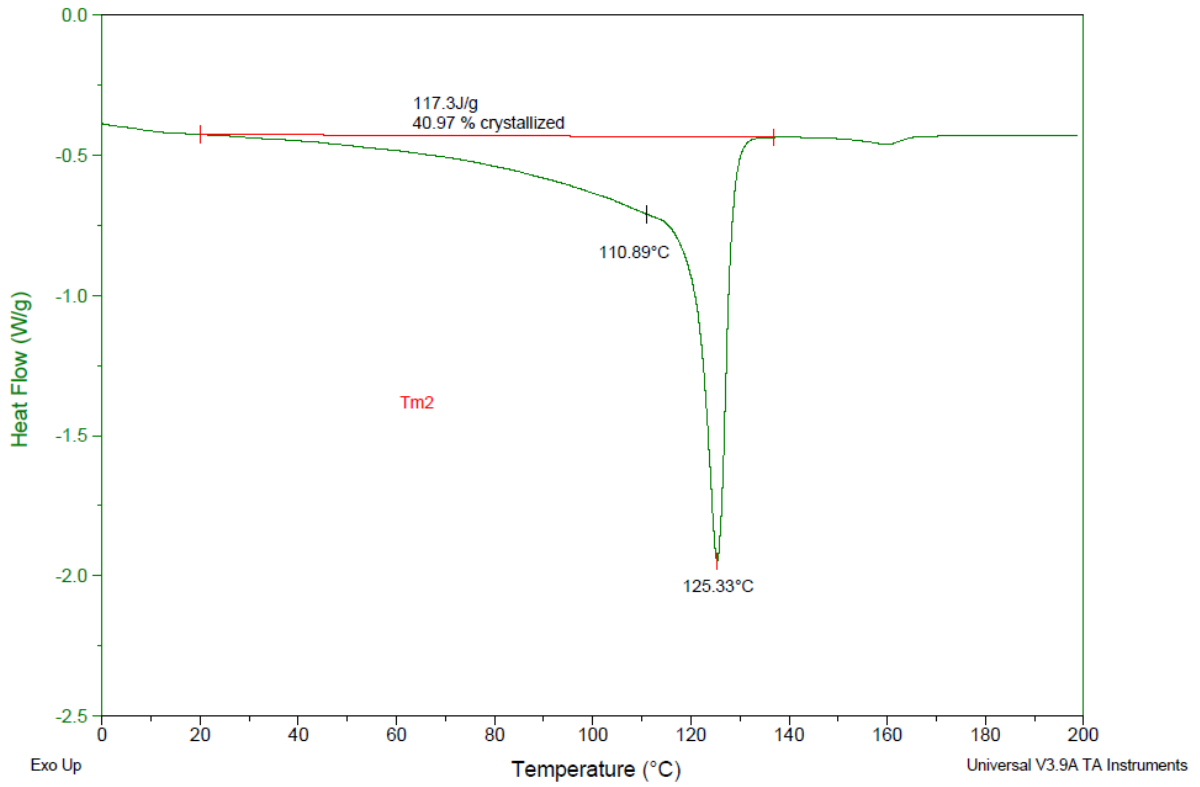


Figura 51: Termograma de fusão (2º aquecimento) de H<sub>p</sub>.

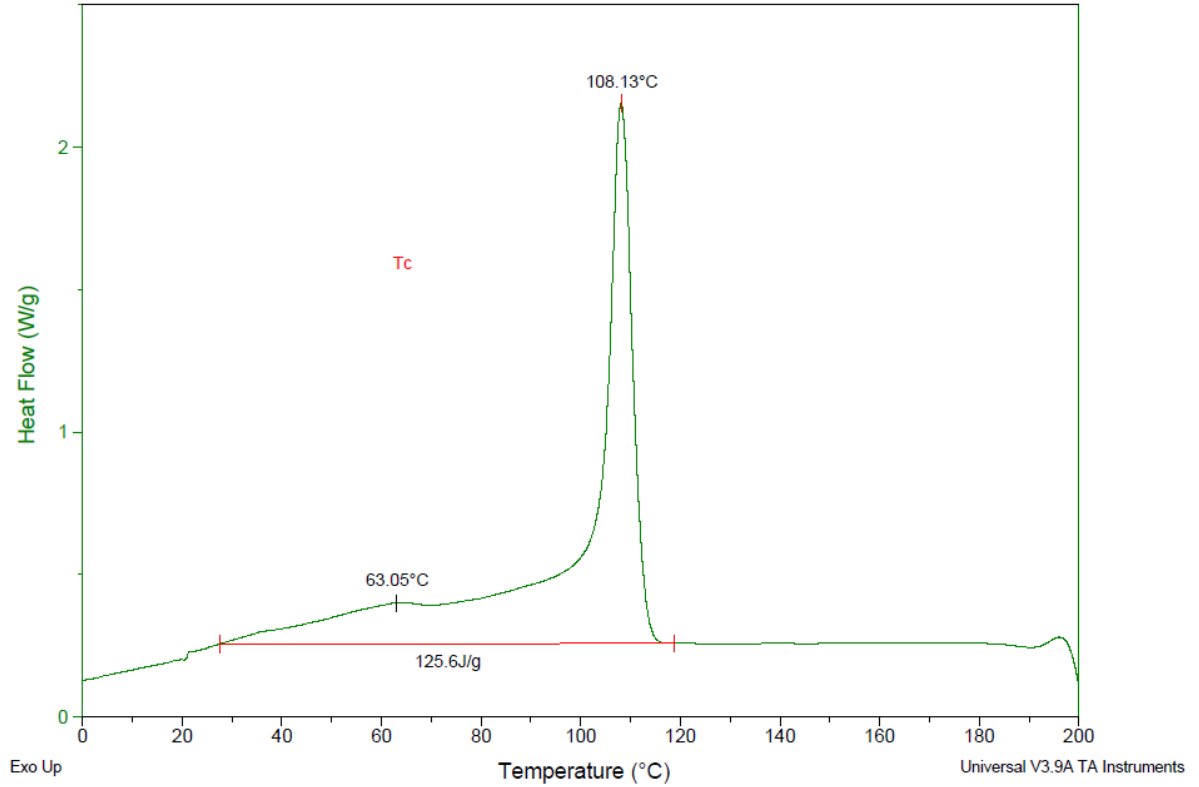


Figura 52: Termograma de cristalização de H<sub>p</sub>.

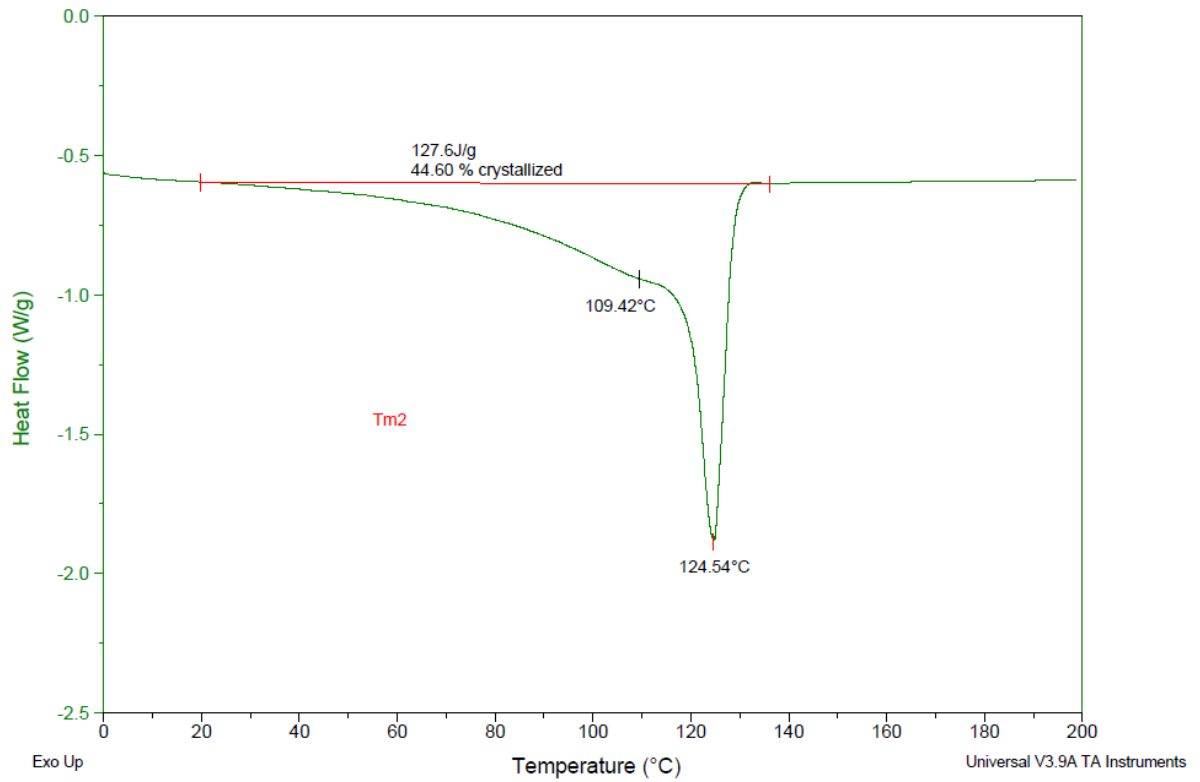


Figura 53: Termograma de fusão (2º aquecimento) de O<sub>p</sub>.

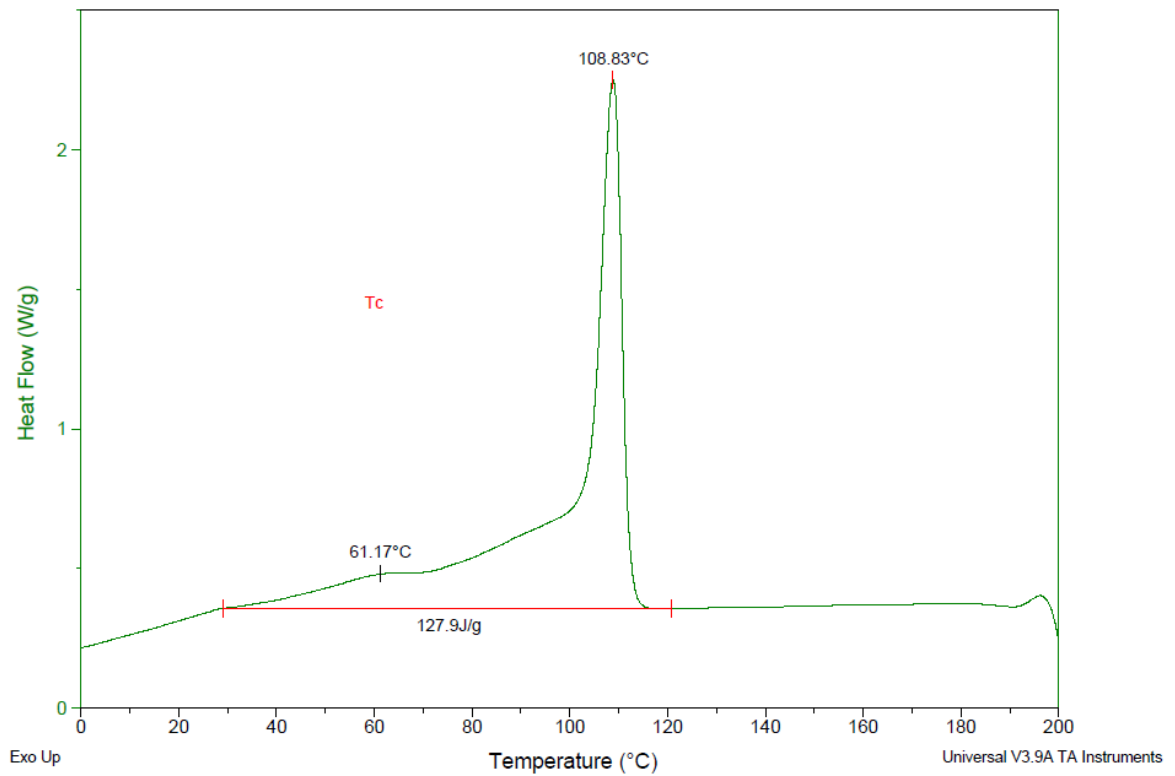


Figura 54: Termograma de cristalização de O<sub>p</sub>.

## ANEXO IV – DADOS DE TRAÇÃO E PERFURAÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO

Tabela 28: Resultados do ensaio de Tração na Direção de Máquina dos filmes produzidos em laboratório.

Amostra	Espessura (µm)	Tensão escoamento DM (Mpa)	Tensão ruptura DM (Mpa)	Alongamento ruptura DM (%)	Alongamento escoamento DM (%)
O <sub>100</sub>	38,3 ± 2,7	7,2 ± 0,6	50 ± 3,8	1079 ± 46,2	87,0 ± 2,7
	31,1 ± 1,5	7,3 ± 0,7	41 ± 5,4	877 ± 63,2	93,0 ± 5,2
M <sub>100</sub>	40,1 ± 1,5	(*)	57 ± 2,8	1027 ± 25,9	(*)
	27,0 ± 1,1	(*)	43 ± 4,3	858 ± 45,9	(*)
H <sub>100</sub>	45,2 ± 2,1	8,3 ± 0,4	49 ± 1,7	1238 ± 46,9	88,0 ± 3,8
	37,1 ± 3,3	8,1 ± 0,8	49 ± 2,9	1176 ± 31,2	85,3 ± 2,8
M <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	42,7 ± 2,5	8,1 ± 0,8	40 ± 2,7	973 ± 24,6	88,0 ± 3,6
	32,0 ± 1,2	8,6 ± 0,8	52 ± 3,3	1036 ± 44,0	99,7 ± 3,6
O <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	44,6 ± 1,4	7,7 ± 0,5	42 ± 2,6	1067 ± 35,6	88,3 ± 3,1
	33,7 ± 2,9	8,0 ± 0,7	45 ± 6,4	998 ± 91,1	91,0 ± 3,6
M <sub>50</sub> /O <sub>50</sub>	39,8 ± 1,7	7,4 ± 0,4	40 ± 2,2	942 ± 26,8	89,3 ± 5,6
	32,4 ± 1,9	8,1 ± 0,7	50 ± 3,1	974 ± 42,2	92,3 ± 1,5

(\*) não apresenta ponto de escoamento definido.

Tabela 29: Resultados do ensaio de Perfuração dos filmes produzidos em laboratório.

Amostra	Espessura (µm)	Carga Ruptura (N)	Alongamento Ruptura (mm)	Energia Total (mJ)	Carga Máxima (N)	Alongamento Carga Max. (mm)
O <sub>100</sub>	38,3 ± 2,7	11,5 ± 0,6	30,4 ± 2,1	207,6 ± 21,3	11,5 ± 0,6	30,4 ± 2,1
	31,1 ± 1,5	11,4 ± 0,6	37,7 ± 2,5	245,4 ± 21,0	11,5 ± 0,7	37,7 ± 2,5
M <sub>100</sub>	40,1 ± 1,5	20,9 ± 1,5	45,2 ± 2,5	499,9 ± 60,1	20,9 ± 1,5	45,2 ± 2,5
	27,0 ± 1,1	17,0 ± 1,0	51,9 ± 3,0	459,9 ± 50,7	17,0 ± 1,0	52,0 ± 3,0
H <sub>100</sub>	45,2 ± 2,1	14,2 ± 0,8	36,0 ± 1,6	297,7 ± 26,5	14,3 ± 0,9	35,8 ± 1,5
	37,1 ± 3,3	16,2 ± 0,8	45,8 ± 1,9	421,0 ± 35,1	16,2 ± 0,8	45,8 ± 2,0
M <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	42,7 ± 2,5	17,9 ± 0,9	42,7 ± 2,5	415,4 ± 40,8	17,9 ± 0,9	42,8 ± 2,5
	32,0 ± 1,2	13,0 ± 0,3	40,7 ± 1,4	292,4 ± 17,0	13,0 ± 0,3	40,7 ± 1,4
O <sub>60</sub> /H <sub>40</sub>	44,6 ± 1,4	15,1 ± 1,2	38,5 ± 3,2	332,3 ± 49,9	15,1 ± 1,2	38,5 ± 3,2
	33,7 ± 2,9	13,2 ± 0,8	43,8 ± 2,1	319,0 ± 32,2	13,2 ± 0,8	43,8 ± 2,1
M <sub>50</sub> /O <sub>50</sub>	39,8 ± 1,7	16,3 ± 1,0	40,2 ± 2,5	360,0 ± 40,1	16,3 ± 1,0	40,3 ± 2,5
	32,4 ± 1,9	14,2 ± 1,0	41,8 ± 2,6	322,3 ± 39,6	14,2 ± 1,0	41,8 ± 2,6

## ANEXO V – CURVAS E DADOS OBTIDOS NO HIGHLIGHT TESTER®

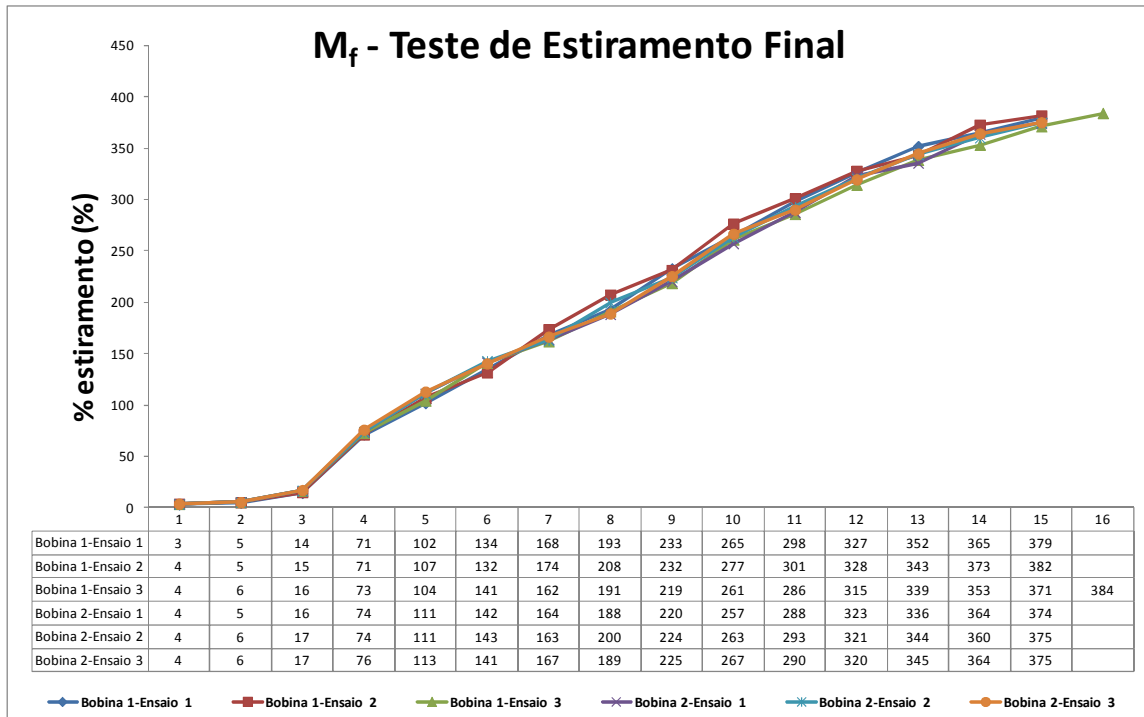


Figura 55: Dados e curvas obtidas para amostra de filme M<sub>f</sub> a partir do Teste de Estiramento Final.

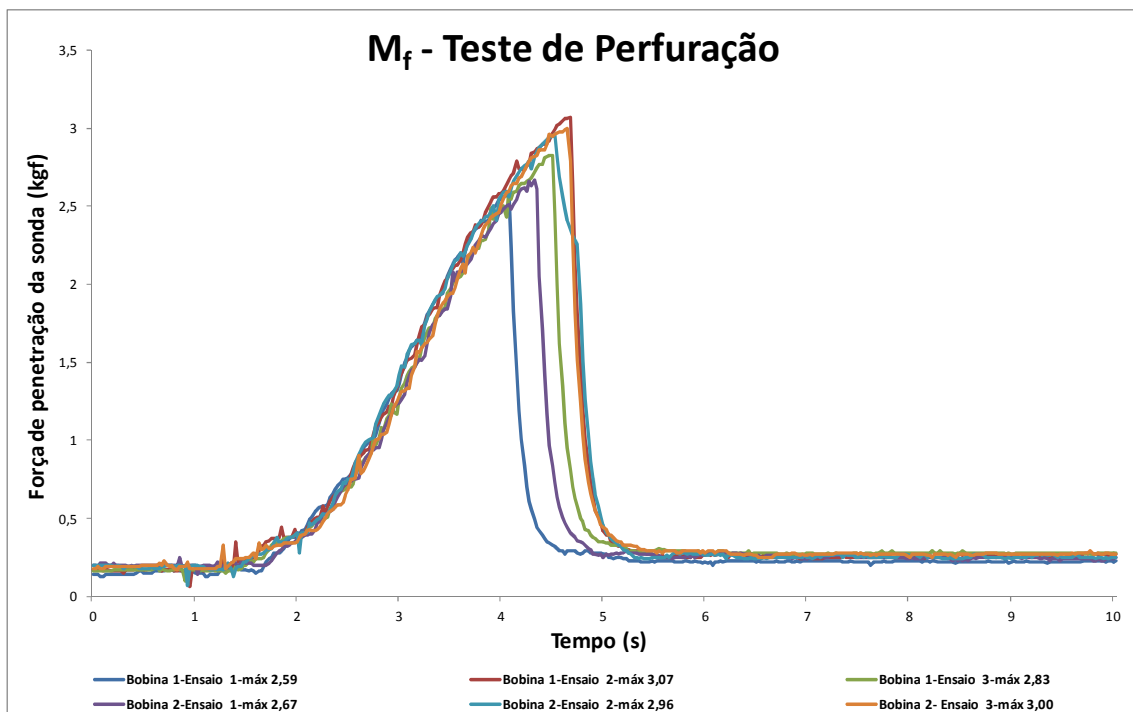


Figura 56: Dados e curvas obtidas para amostra de filme M<sub>f</sub> a partir do Teste de Punctura.

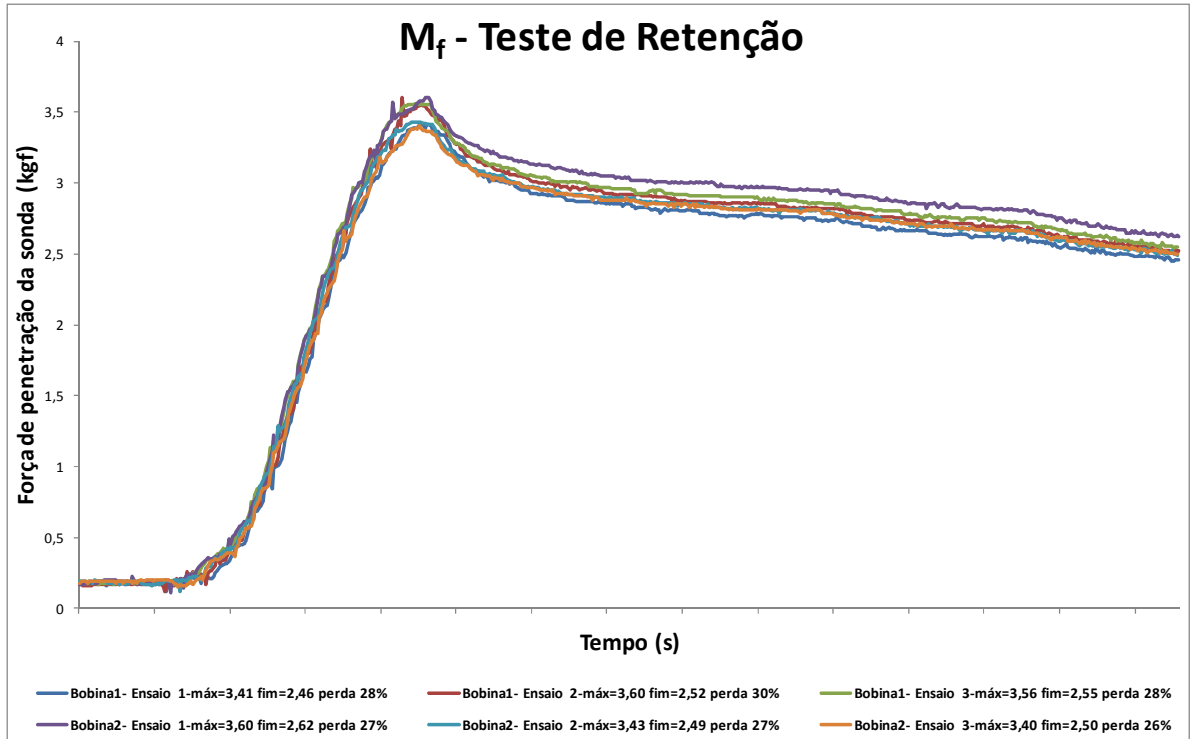


Figura 57: Dados e curvas obtidas para amostra de filme  $M_f$  a partir do Teste de Retenção.

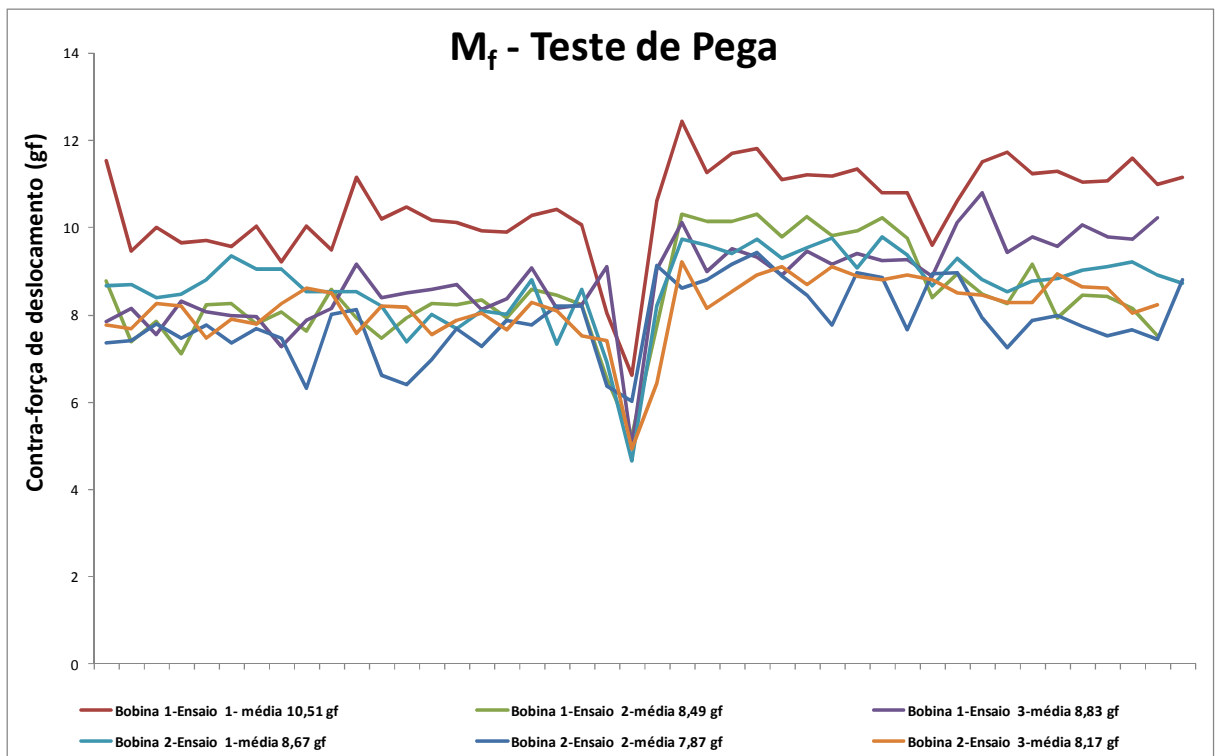


Figura 58: Dados e curvas obtidas para amostra de filme  $M_f$  a partir do Teste de Pega.



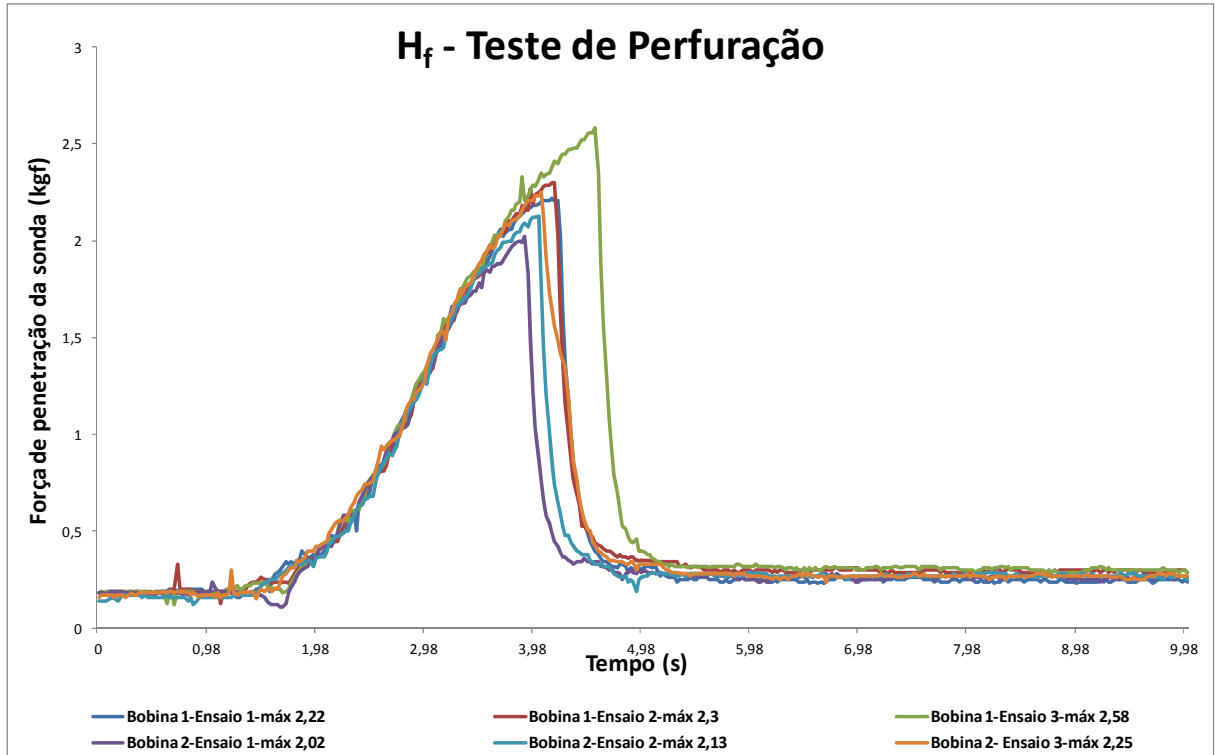


Figura 61: Dados e curvas obtidas para amostra de filme H<sub>f</sub> a partir do Teste de Punctura.

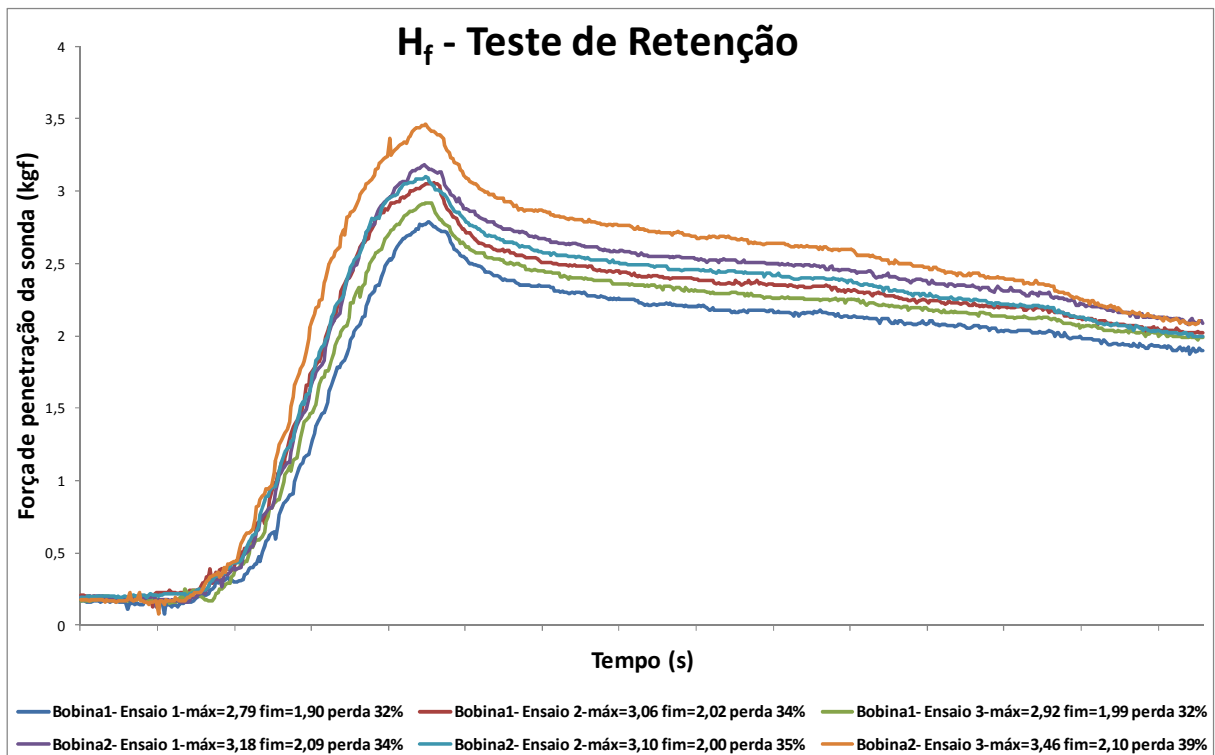


Figura 62: Dados e curvas obtidas para amostra de filme H<sub>f</sub> a partir do Teste de Retenção.



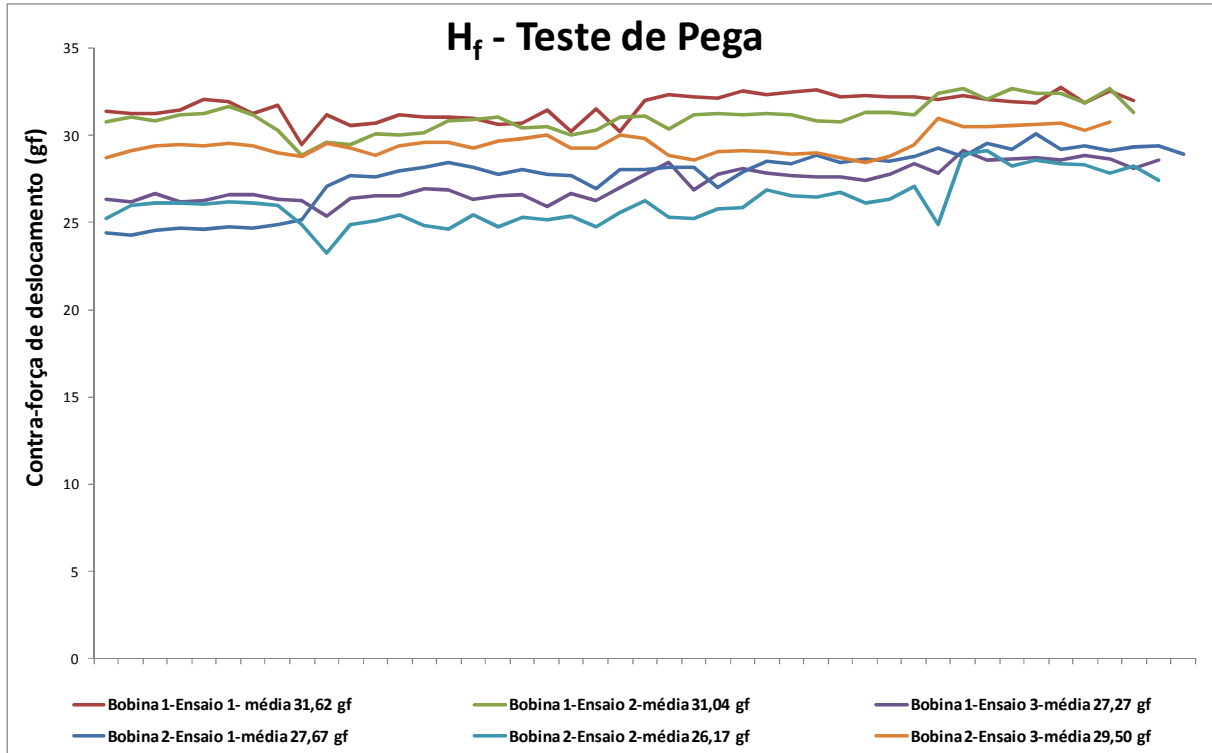


Figura 63: Dados e curvas obtidas para amostra de filme H<sub>f</sub> a partir do Teste de Pega.

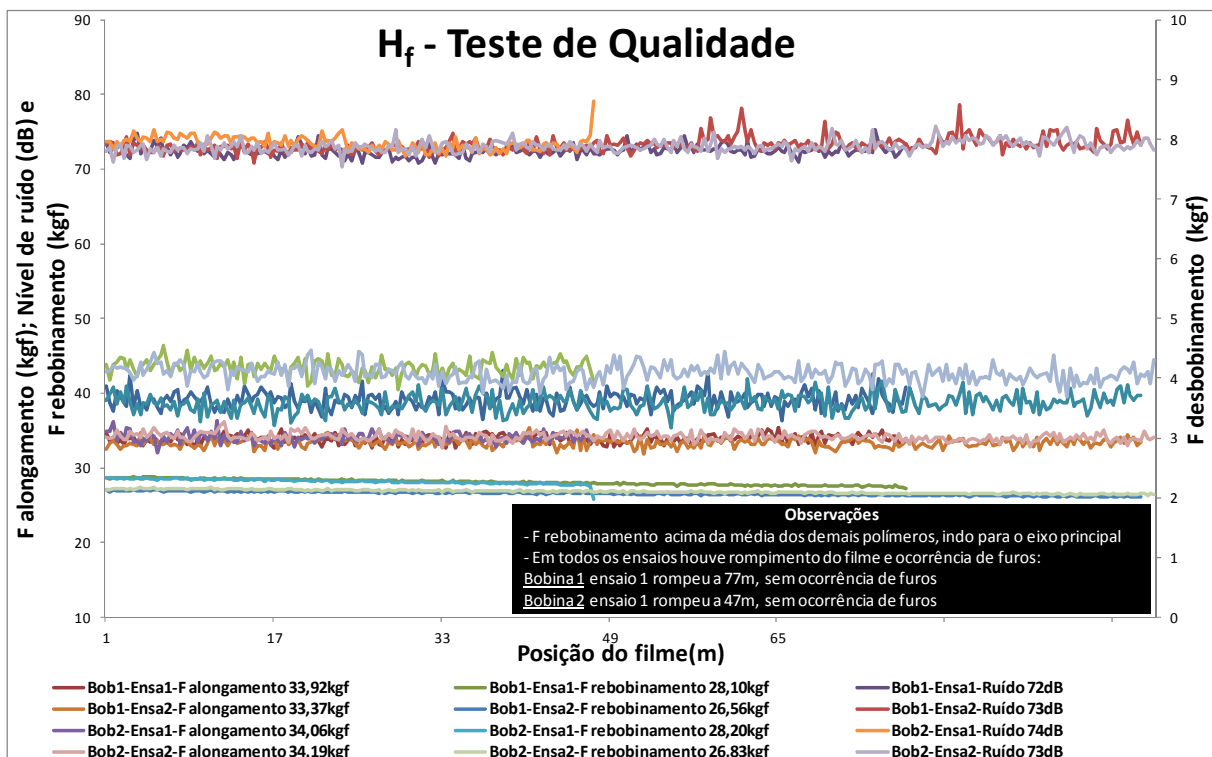


Figura 64: Dados e curvas obtidas para amostra de filme H<sub>f</sub> a partir do Teste de Qualidade.

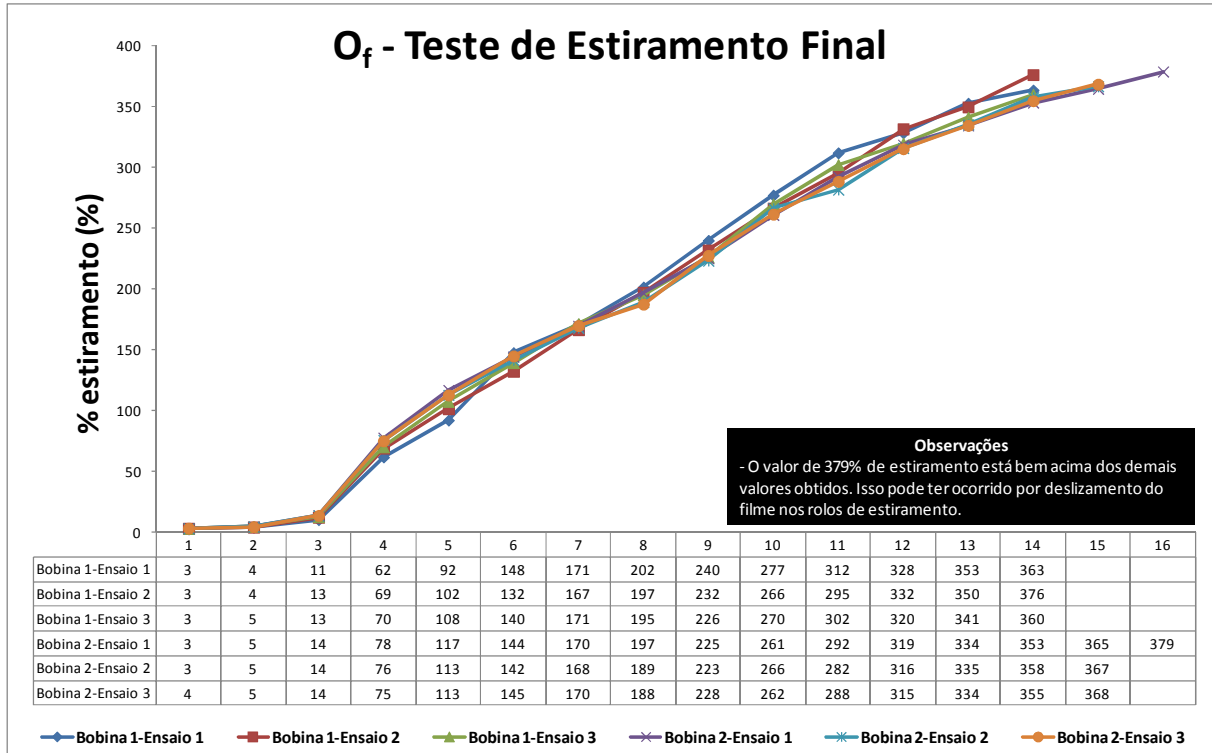


Figura 65: Dados e curvas obtidas para amostra de filme O<sub>f</sub> a partir do Teste de Estiramento Final.

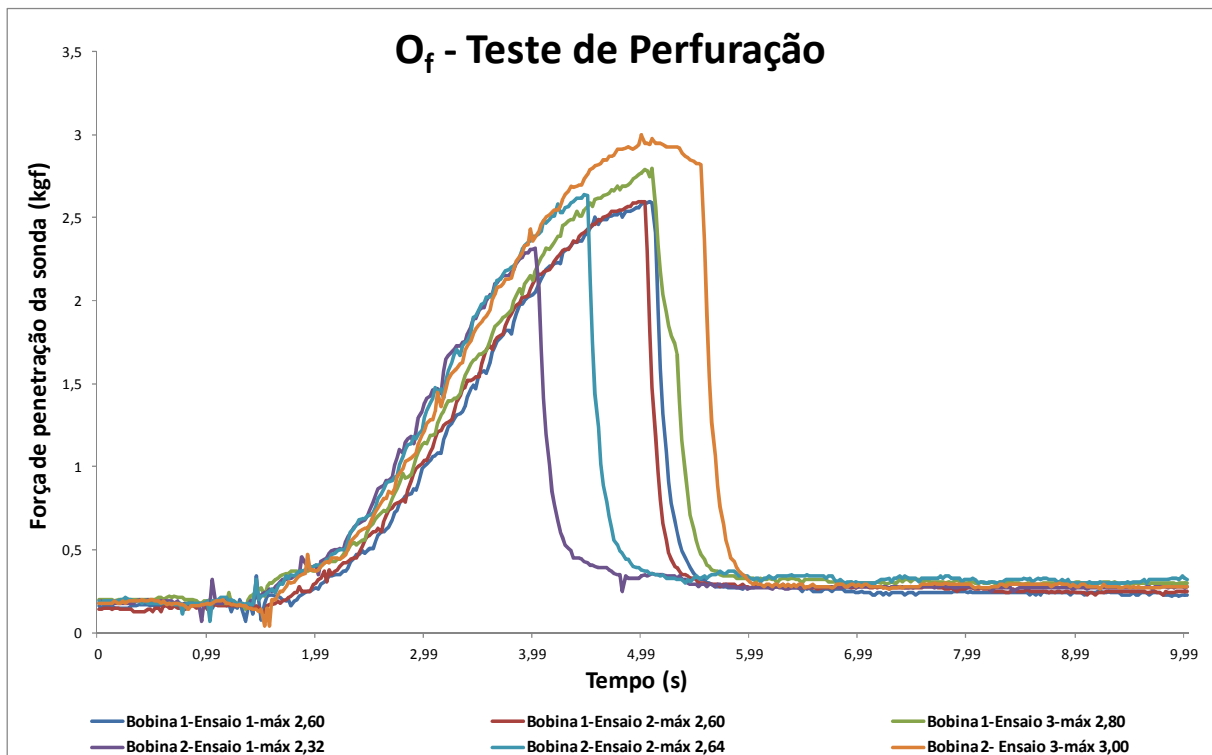


Figura 66: Dados e curvas obtidas para amostra de filme O<sub>f</sub> a partir do Teste de Punctura.

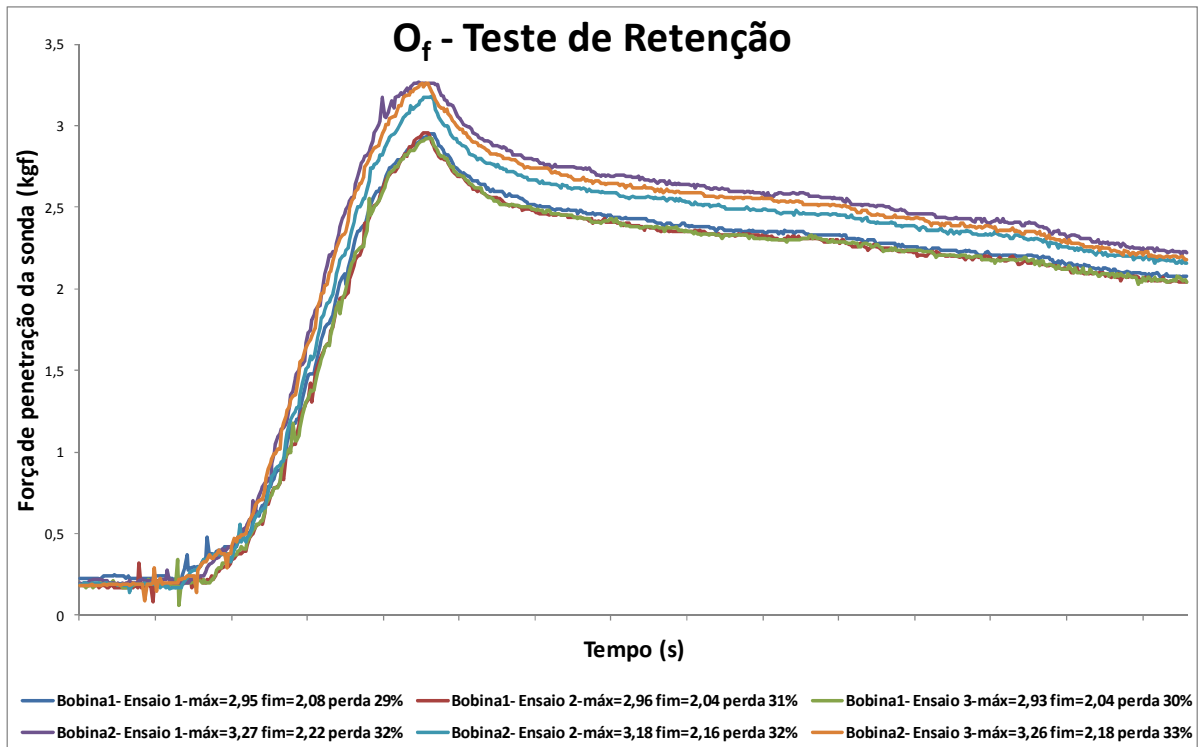


Figura 67: Dados e curvas obtidas para amostra de filme  $O_f$  a partir do Teste de Retenção.

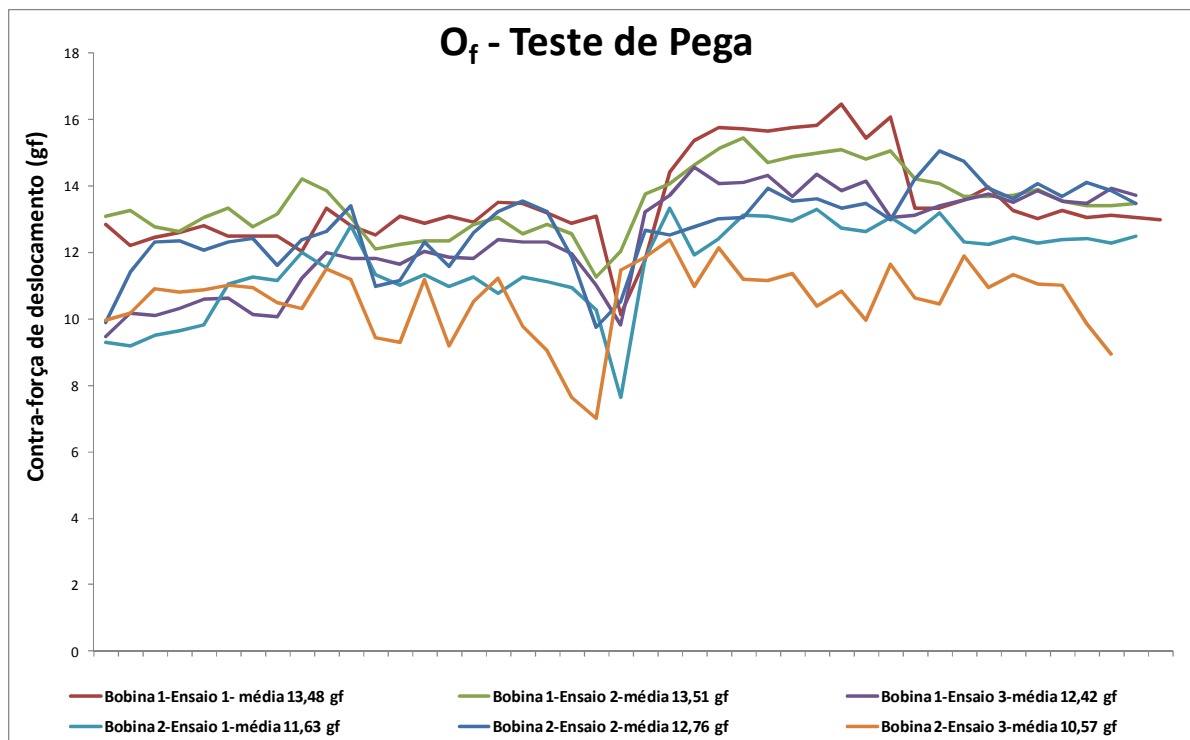


Figura 68: Dados e curvas obtidas para amostra de filme  $O_f$  a partir do Teste de Pega.

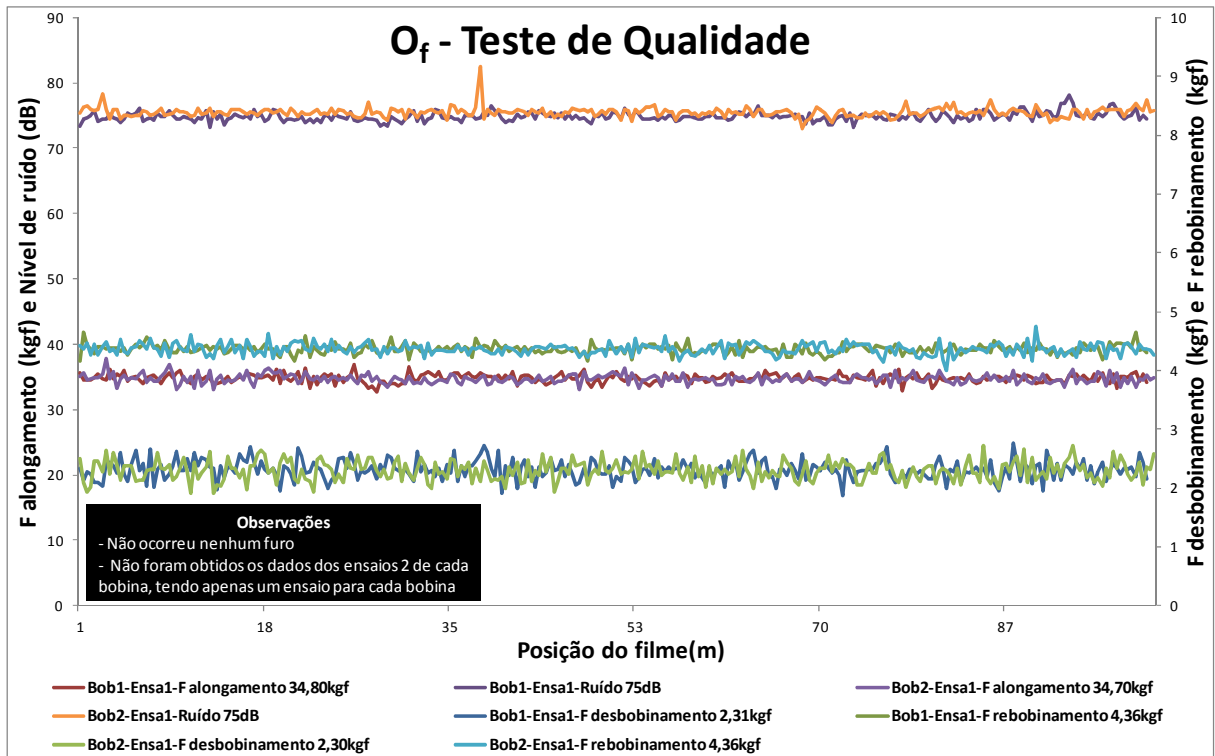


Figura 69: Dados e curvas obtidas para amostra de filme O<sub>f</sub> a partir do Teste de Qualidade.

Tabela 30: Dados dos ensaios realizados no Highlight Tester® para os filmes produzidos em extrusora industrial com espessura de 23 µm.

		M <sub>f</sub>								H <sub>f</sub>								O <sub>f</sub>							
		% estiram.	Valor	Desvio	% estiram.	Valor	Desvio	Média	Desvio	% estiram.	Valor	Desvio	% estiram.	Valor	Desvio	Média	Desvio	% estiram.	Valor	Desvio	% estiram.	Valor	Desvio	Média	Desvio
Teste de Estiramento Final	1-Alongamento máx (%)	-	379	-	-	374	-	378	4	-	390	-	-	391	-	394	6	-	363	-	-	(1)	-	367	6
	2-Alongamento máx (%)	-	382	-	-	375	-			-	402	-	-	(1)	-			-	376	-	-	367	-		
	3-Alongamento máx (%)	-	384	-	-	375	-			-	399	-	-	390	-			-	360	-	-	368	-		
	Média-Alongamento máx (%)	-	<b>382</b>	-	-	<b>375</b>	-			-	<b>397</b>	-	-	<b>391</b>	-			-	<b>367</b>	-	-	<b>367</b>	-		
Teste de Punctura	1-Carga máx na ruptura (Kgf)	330	2,59	-	320	2,67	-	2,85	0,19	340	2,22	-	350	2,02	-	2,25	0,19	315	2,60	-	320	2,32	-	2,7	0,2
	2-Carga máx na ruptura (Kgf)		3,07	-		2,96	-				2,30	-		2,13	-				2,64	-					
	3-Carga máx na ruptura (Kgf)		2,83	-		3,00	-				2,58	-		2,25	-				2,80	-		3,00	-		
	Média-Carga máx na ruptura (Kgf)		<b>2,83</b>	-		<b>2,88</b>	-				<b>2,37</b>	-		<b>2,13</b>	-				<b>2,65</b>	-					
Teste de Retenção	1-Força máx (kgf)	330	3,41	-	320	3,60	-	3,50	0,10	340	2,79	-	350	3,18	-	3,09	0,23	315	2,95	-	320	3,27	-	3,09	0,16
	2-Força máx (kgf)		3,60	-		3,43	-				3,06	-		3,10	-				2,96	-		3,18	-		
	3-Força máx (kgf)		3,56	-		3,40	-				2,92	-		3,46	-				2,93	-		3,26	-		
	Média-Força máx (kgf)		<b>3,52</b>	-		<b>3,48</b>	-				<b>2,92</b>	-		<b>3,25</b>	-				<b>2,95</b>	-		<b>3,24</b>	-		
	1-Força mín = final (kgf)	330	2,46	-	320	2,62	-	2,52	0,06	340	1,90	-	350	2,09	-	2,02	0,07	315	2,08	-	320	2,22	-	2,12	0,08
	2-Força mín = final (kgf)		2,52	-		2,49	-				2,02	-		2,00	-				2,04	-		2,16	-		
	3-Força mín = final (kgf)		2,55	-		2,50	-				1,99	-		2,10	-				2,04	-		2,18	-		
	Média-Força mín = final (kgf)		<b>2,51</b>	-		<b>2,54</b>	-				<b>1,97</b>	-		<b>2,06</b>	-				<b>2,05</b>	-		<b>2,19</b>	-		
	1-Perda de retenção (%)	330	28%	-	320	27%	-	28%	-	340	31,90	-	350	34,28	-	0,35	2,76	315	29,49	-	320	32,11	-	0,31	1,32
	2-Perda de retenção (%)		30%	-		27%	-				33,99	-		35,48	-				31,08	-		32,08	-		
3-Perda retenção (%)	28%		-	26%		-	31,85				-	39,31		-	30,38				-	33,13		-			
Média-Perda de retenção (%)	<b>29%</b>		-	<b>27%</b>		-	<b>32,58</b>				-	<b>36,36</b>		-	<b>30,32</b>				-	<b>32,44</b>		-			
Teste de Pega	1-C ontra-força (gf)	330	10,51	1,05	320	8,67	0,91	8,76	0,93	340	31,62	0,75	350	27,67	1,66	28,88	2,19	315	13,48	1,34	320	11,63	1,29	12,39	1,14
	2-C ontra-força (gf)		8,49	1,09		7,87	0,82				31,04	0,87		26,17	1,33				13,51	0,99		12,76	1,19		
	3-C ontra-força (gf)		8,83	1,01		8,17	0,76				27,27	0,98		29,50	0,66				12,42	1,50		10,57	1,10		
	Média-C ontra-força (gf)		<b>9,27</b>	<b>1,05</b>		<b>8,24</b>	<b>0,83</b>				<b>29,98</b>	<b>0,87</b>		<b>27,78</b>	<b>1,22</b>				<b>13,14</b>	<b>1,28</b>		<b>11,65</b>	<b>1,19</b>		
Teste de Qualidade	1- Quality (nº furos)	-	0,0	-	320	0,0	-	-	-	rompeu 77m	0,00	-	rompeu 47m	0,00	-	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	-	
	2- Quality (nº furos)	rompeu 80m	1,0	-	320	0,0	-	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	-	
	1-Força de desbobinamento (kgf)	330	1,95	0,16	320	1,94	0,14	1,93	0,16	340	3,64	0,14	350	4,18	0,13	3,87	0,14	315	2,31	0,16	320	2,30	0,17	2,30	0,16
	2-Força de desbobinamento (kgf)		1,88	0,16		1,93	0,17				3,60	0,15		4,08	0,14				2,31	0,16		2,30	0,17		
	Média-Força de desbobinamento (kgf)		<b>1,92</b>	<b>0,16</b>		<b>1,93</b>	<b>0,16</b>				<b>3,62</b>	<b>0,14</b>		<b>4,13</b>	<b>0,13</b>				<b>2,31</b>	<b>0,16</b>		<b>2,30</b>	<b>0,17</b>		
	1-Força de alongamento (kgf)	330	35,21	0,55	320	34,72	0,57	34,79	0,59	340	33,92	0,57	350	34,06	0,66	33,88	0,58	315	34,80	0,65	320	34,70	0,69	34,75	0,67
	2-Força de alongamento (kgf)		34,82	0,59		34,40	0,64				33,37	0,57		34,19	0,52				34,80	0,65		34,70	0,69		
	Média-Força de alongamento (kgf)		<b>35,02</b>	<b>0,57</b>		<b>34,56</b>	<b>0,60</b>				<b>33,64</b>	<b>0,57</b>		<b>34,12</b>	<b>0,59</b>				<b>34,80</b>	<b>0,65</b>		<b>34,70</b>	<b>0,69</b>		
	1- Força de rebobinamento (kgf)	330	4,28	0,13	320	4,37	0,09	4,32	0,11	340	28,10	0,38	350	28,20	0,33	27,42	0,30	315	4,36	0,08	320	4,36	0,10	4,36	0,09
	2- Força de rebobinamento (kgf)		4,30	0,10		4,36	0,10				26,56	0,25		26,83	0,25				4,36	0,08		4,36	0,10		
Média-Força de rebobinamento (kgf)	<b>4,29</b>		<b>0,12</b>	<b>4,36</b>		<b>0,10</b>	<b>27,33</b>				<b>0,32</b>	<b>27,52</b>		<b>0,29</b>	<b>4,36</b>				<b>0,08</b>	<b>4,36</b>		<b>0,10</b>			
1- Nível de ruído (dB)	330	75	0,7	320	75	0,6	75	0,7	340	72	0,7	350	74	0,9	73	0,8	315	75	0,7	320	75	0,7	75	0,7	
2- Nível de ruído (dB)		74	0,6		75	0,7				73	0,9		73	0,8				75	0,7		75	0,7			
Média- Nível de ruído (dB)		<b>75</b>	<b>0,7</b>		<b>75</b>	<b>0,6</b>				<b>73</b>	<b>0,8</b>		<b>73</b>	<b>0,8</b>				<b>75</b>	<b>0,7</b>		<b>75</b>	<b>0,7</b>			

(1) Apresentou valores muito elevados, incoerente com o observado nos demais testes. Possivelmente o filme deslizou nos rolos de estiramento e rolos guia