

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA NA
MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FINAIS DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Cláudia Soares Isaac

São Carlos
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA NA
MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FINAIS DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Cláudia Soares Isaac

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

173iv

Isaac, Cláudia Soares.

Influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno de alta densidade / Cláudia Soares Isaac. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
105 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Nanocompósitos. 2. Polímeros. 3. Morfologia. 4. Filmes tubulares. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

VITAE DO CANDIDATO

Graduada em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

CLÁUDIA SOARES ISAAC

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 15, DEZEMBRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.ª. Dr.ª. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS
ORIENTADORA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEMa/ PPG-CEM

Dr.ª. SUSANA ALCIRA LIBERMAN
BRASKEM S.A.

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEMa/ PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à meus pais, Antônio e Evania, pela educação, incentivo, dedicação e amor. Às minhas irmãs, Mariana e Luiza, pela amizade e carinho. Ao meu namorado, Raphael, pela paciência, carinho e palavras de conforto e encorajamento.

Agradeço aos meus amigos e colegas pela companhia e momentos de muita alegria que ficarão para sempre em minha memória.

Aos amigos do laboratório pelas conversas, discussões e conselhos. Aos colegas do departamento pelo apoio e sabedoria.

Ao Tatu, amigo para todas as horas, pelos momentos de alegria e dificuldades e pelos vários almoços juntos.

A Cybele e ao Juliano pela compreensão e ajuda, sem a qual este trabalho não teria sido completo.

Agradeço principalmente à minha Professora, Rosario, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, paciência e dedicação, compreensão em muitos momentos e pela sabedoria compartilhada durante esse anos.

E, finalmente agradeço a Deus pela saúde e por ter colocado todas essas pessoas em meu caminho!

RESUMO

O processo de fabricação de filmes tubulares é uma das mais importantes técnicas de processamento de polímeros para a aplicação em embalagens flexíveis. A obtenção das propriedades finais desejadas para o produto está intimamente ligada à morfologia desenvolvida pelo polímero durante seu processamento. A relação entre variáveis de processamento, morfologia e propriedades finais é extremamente complexa, estando fortemente relacionada ao comportamento reológico do polímero, principalmente no caso de extrusão de filmes tubulares. Dentro da nova classe de materiais, os nanocompósitos apresentam melhores propriedades de barreira, mecânicas e térmicas, além de melhor desempenho em filmes para estufas agrícolas, sem que haja comprometimento das propriedades óticas e das condições de processamento do filme, características de grande potencial na aplicação de embalagens. Portanto, o objetivo principal deste projeto foi investigar a influencia do processo de mistura na produção de filmes tubulares de nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade com argila Montmorilonita e correlacionar o processo de produção destes filmes com a morfologia desenvolvida e as propriedades mecânicas e de barreira obtidas. Para isso foram utilizados dois perfis de roscas diferentes. O nanocompósito produzido através do perfil de rosca mais eficiente, observado através de resultados de raio-X, foi utilizado na produção de filmes tubulares. A velocidade da rosca durante o sopro dos filmes foi modificada para verificar a influencia das variáveis de sopro nas propriedades dos filmes de nanocompósitos. As propriedades medidas apresentaram significativos aumentos com relação ao filme de polímero puro. Com relação à permeabilidade, os filmes contendo nanoargila obtiveram uma redução de aproximadamente 40% na permeabilidade ao vapor d'água comparados ao filme puro e de aproximadamente 50% na permeabilidade ao oxigênio. Já nas propriedades mecânicas, os filmes de nanocompósitos sofreram um aumento de aproximadamente 90% no módulo elástico e uma diminuição de aproximadamente 40% na deformação de escoamento indicando

que o material se tornou mais rígido devido a boa interação entre as partículas de argila com a matriz polimérica.

**INFLUENCY OF MIXING PROCESS VARIABLES ON THE MORPHOLOGY
AND FINAL PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE
NANOCOMPOSITES BLOWN FILMS**

ABSTRACT

Blown of films is one of the most important processes of polymers for packaging application. The final properties are strongly linked with the morphology developed during the processing. The relationship between process variables, morphology and final properties is extremely complex being strongly related to the rheological behavior of the polymer, principally for blown films. Nanocomposites constitute a new class of materials which present better barrier, mechanical and thermal properties and better performance for greenhouses films, without decreasing the optical properties and the conditions of blown film process, having great potential for packaging applications. Therefore, the aim of this work was to investigate the mixing variables on the blown film process that are most important on the morphology of High Density Polyethylene nanocomposites films and its relationship with mechanical and barriers properties. Two different screws profiles were used. The nanocomposite produced by the configuration was used to produce the blown films. The properties of the films showed a strong improvement compared to the neat polymer films.

PUBLICAÇÕES

Bretas, R.E.S.; Isaac, C.S.; Branciforti, M.; Lotti, C.; Liberman, S. Rheological, Mechanical and Barrier Properties of High Density Polyethylene Nanocomposites Blown Films. Submetido In: POLYMER PROCESSING 23RD SOCIETY ANNUAL MEETING (PPS23). Salvador - Bahia - Brasil. Maio, 2007.

Isaac, S.C.; Branciforti, M.; Lotti, C.; Liberman, S.; Bretas, R.E.S. Mechanical Properties of Blown Films of High Density Polyethylene Nanocomposites. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Anais. Foz do Iguaçu – RS - Brasil. Novembro, 2006.

Isaac, S.C.; Branciforti, M.; Lotti, C.; Liberman, S.; Bretas, R.E.S. Influence of Mixing Variables on the Rheology of High Density Polyethylene Nanocomposites. In: MACROMOLECULES. Anais. Rio de Janeiro – RJ. Julho, 2006.

Isaac, S.C.; Branciforti, M.; Liberman, S.; Bretas, R.E.S. Influence of Mixing Variables on the morphology of High Density Polyethylene Nanocomposites. In: POLYMER PROCESSING 22RD SOCIETY ANNUAL MEETING (PPS22). Anais. Japão. Junho, 2006.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	3
2.2 NANOCOMPÓSITOS	4
2.2.1 NANOARGILAS	5
2.2.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS CAMADAS DE SILICATO	6
2.2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	9
2.2.4 COMPATIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS APOLARES EM NANOCOMPÓSITOS	11
2.2.5 PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS	13
2.3 PROCESSAMENTO	15
2.3.1 EXTRUSÃO	15
2.3.2 EXTRUSORA DE ROSCA DUPLA	17
2.3.3 ELEMENTOS DE ROSCA	20
2.3.4 MECANISMO DE MISTURA	24
2.4 PROCESSO DE SOPRO DE FILMES TUBULARES	28
2.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	30
2.5.1 REGIME PERMANENTE DE CISLHAMENTO	30
2.5.2 REGIME OSCILATÓRIO	33
2.5.3 REGIME TRANSIENTE	35
2.5.4 REOLOGIA DE FILMES TUBULARES	36
2.6 RAIOS – X DE ALTO ÂNGULO (WAXS) EM NANOCOMPÓSITOS	37
2.7 PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS	39
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
3.1 USO DE COMPATIBILIZANTE NA MATRIZ POLIMÉRICA DE NANOCOMPÓSITOS	41
3.2 REOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS	42
3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 MATERIAIS	51
4.1.1 POLÍMERO	51
4.1.2 ARGILA	51
4.1.3 COMPATIBILIZANTE	53
4.2 MÉTODOS	53
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	54
4.2.2 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS	54
4.2.2.1 ESTUDO DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO	55

4.2.2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA.....	57
4.2.3 SOPRO DE FILMES TUBULARES	59
4.2.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	60
4.2.5 RAIOS –X DE ALTO ÂNGULO (WAXS).....	61
4.2.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	62
4.2.7 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	62
4.2.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	63
4.2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	63
4.2.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	64
4.2.11 PROPRIEDADE DE BARREIRA	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	65
5.2 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS	68
5.2.1 ESTUDO DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO	68
5.2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA.....	69
5.3 SOPRO DE FILMES TUBULARES DE NANOCOMPÓSITOS.....	71
5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	77
5.4.1 REGIME PERMANENTE EM CISALHAMENTO	77
5.4.2 REGIME OSCILATÓRIO	81
5.4.3 REGIME TRANSIENTE.....	86
5.5 MEDIDAS DE RUGOSIDADE	90
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	92
5.7 PROPRIEDADE DE BARREIRA	98
6 CONCLUSÕES	99
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	101
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Características e capacidade de transporte dos elementos de rosca [26].	21
Tabela 2.2: Direção de transporte dos discos de mistura [26].	23
Tabela 2.3: Largura dos discos de mistura [26].	23
Tabela 4. 1: Perfil de temperatura usado para processar o nanocompósito.	56
Tabela 4. 2: Parâmetros da extrusora de rosca simples usada para o sopro de filmes tubulares.	60
Tabela 5. 1: Valores de η^* e G' na menor frequência analisada (0,01rad/s), a frequência de cruzamento entre G' e G'' , ω_c , e a inclinação de η^* e G' em baixas frequências.	83
Tabela 5. 2: Valores de rugosidade para os filmes tubulares soprados.	92
Tabela 5. 3: Resultados de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio e espessura para as amostras de filmes tubulares soprados.	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1: Estrutura química da macromolécula linear, predominante na estrutura do PEAD [11].	3
Figura 2. 2: Representação esquemática do PEAD [11].	4
Figura 2. 3: Esquema do arranjo atômico nas camadas de Montmorilonita Sódica [16].	5
Figura 2. 4: Esquema ilustrativo da morfologia dos nanocompósitos: (a) microcompósitos (fases separadas); (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado [18].	7
Figura 2. 5: Representação esquemática do tratamento superficial da argila [17].	8
Figura 2. 6: Esquema do método de intercalação do monômero [16].	9
Figura 2. 7: Esquema representativo da função do compatibilizante para a obtenção de nanocompósitos.	12
Figura 2. 8: Configuração da rosca e as partes do barril [27].	18
Figura 2. 9: (a) rosca co-rotacional; (b) rosca contra-rotacional [27].	19
Figura 2. 10: Esquema da mudança de direção da tensão para rosca co-rotacional interpenetrante [26].	20
Figura 2. 11: Elementos de malaxagem com os discos defasados [26].	22
Figura 2. 12: Distância entre duas partículas vizinhas em função do tempo em um fluxo cisalhante simples [29].	25
Figura 2. 13: Distância entre duas partículas vizinhas em função do tempo em um fluxo extensional puro [29].	26
Figura 2. 14: Mecanismo de esfoliação no nanocompósito: a) quebra da partícula de argila por cisalhamento formando tactóides; b) cisalhamento dos tactóides formando tactóides menores; e c) esfoliação das camadas [30].	27
Figura 2. 15: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes tubulares.	28
Figura 2. 16: Esquema ilustrativo do processo de sopro de filmes tubulares. (H: espessura final do filme; H_0 : espessura inicial do filme; ΔP : queda de pressão interna da bolha; Z: altura da linha de congelamento; R_f : raio interno final da bolha; R_0 : raio interno da bolha após a saída da matriz; V: velocidade de estiramento; V_0 : velocidade com a qual o fundido sai da extrusora [32].	29
Figura 2. 17: Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura [31].	31
Figura 2. 18: Gráfico de G' em função de ω mostrando o aumento do comportamento elástico com o aumento da quantidade de argila em nanocompósitos de EVA [35].	34
Figura 2. 19: Correlação entre opacidades totais, deformações recuperáveis e superfícies dos filmes das blendas de PELBD/PEBD [33].	37
Figura 2. 20: Mudança na posição do pico e na dispersão com a intercalação e esfoliação da argila [18].	38
Figura 2. 21: Representação do caminho que a molécula de gás faz ao atrevesar um caminho tortuoso imposto pelas lamelas de argila.	39
Figura 3. 1: (a) Viscosidade (η_0) e tensão de escoamento (τ_0) para o híbrido compatibilizado em função de diferentes quantidades de argila, a 190° C; (b)	

Viscosidade (η_0) e tensão de escoamento (τ_0) para o híbrido compatibilizado preparado com polímeros com diferentes pesos moleculares em função de η_0 da matriz, a 190°C.....	43
Figura 3. 2: Curvas de G' e G'' para as amostras sem ultrassom: (a) PS puro; (b) PSN-1; (c) PSN-3.....	46
Figura 3. 3: Curvas de G' e G'' para as amostras com ultrassom: (a) PSN-5; (b) PSN-7.....	47
Figura 3. 4: Esquema representativo da resposta reológica ao aumento no número de partículas por volume.	48
Figura 4. 1: Estrutura química do sal de ânion quartenário com o qual é tratada a Cloisite 20A [40].	52
Figura 4. 2: Gráfico da hidrofobicidade da argila e do polímero [40].	52
Figura 4. 3: Fluxograma da metodologia utilizada.	53
Figura 4. 4: Perfil de rosca 1, usado para determinar a metodologia de obtenção do nanocompósito.....	55
Figura 4. 5: Foto da turbina utilizada no perfil de rosca 2.	57
Figura 4. 6: Perfil de rosca 2, usado para obtenção do nanocompósito.....	58
Figura 5. 1: Difractogramas para as amostras puras.	65
Figura 5. 2: Comparação entre as três corridas de PEMA no reometro Capilar.66	
Figura 5. 3: Comparação entre as três corridas de PEAD no reometro Capilar.67	
Figura 5. 4: Comparação entre a amostra de polímero virgem e as amostras obtidas durante as três corridas no reômetro Capilar.....	68
Figura 5. 5: Difractograma das amostras obtidas no processamento de nanocompósitos com o perfil de rosca 1.	69
Figura 5. 6: Difractogramas das amostras obtidas nos perfis 1 e 2.....	70
Figura 5. 7: Difractogramas das amostras de filmes tubulares.....	71
Figura 5. 8: (a) MEV da amostra de FPEAD e, (b) EDS da amostra FPEAD. ..	73
Figura 5. 9: (a) MEV da amostra FN1 e, (b) EDS da amostra FN1.	74
Figura 5. 10: MEV da amostra de FN1 onde começou o rasgo.....	75
Figura 5. 11: Curvas de Termogravimetria para as amostras FPEAD e FN1. 76	
Figura 5. 12: (a) Viscosidade e (b) tensão em função de baixas taxas de cisalhamento medidas no reômetro Ares.	78
Figura 5. 13: Viscosidade em função de baixas taxas de cisalhamento medidas no reômetro Ares para os filmes de nanocompósitos.....	79
Figura 5. 14: Viscosidade em função de altas taxas de cisalhamento, obtidas no reômetro capilar.....	80
Figura 5. 15: Curva de viscosidade, em baixas e altas taxas de cisalhamento, para os polímeros puros e os nanocompósitos.	81
Figura 5. 16: (a) Módulos de Armazenamento (G') e de perda (G'') e (b) viscosidade complexa (η^*) em função da frequência para as amostras extrudadas.....	82
Figura 5. 17: (a) Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') e (b) viscosidade complexa (η^*) em função da frequência para os filmes de PEAD puro e os filmes produzidos com o NANO2 em diferentes condições de processamento do filme tubular.....	84
Figura 5. 18: Viscosidade complexa em função do tempo para as matrizes e os nanocompósitos extrudados.....	85

Figura 5. 19: Viscosidade complexa em função do tempo para as amostras processadas com o perfil de rosca 2 e os filmes com diferentes velocidade de rosca.	86
Figura 5. 20: Relaxação de tensão na taxa de $0,01s^{-1}$	87
Figura 5. 21: Relaxação de tensão na taxa de $0,01s^{-1}$, para os filmes.....	88
Figura 5. 22: Curvas de crescimento de tensão para os nanocompósitos e suas respectivas matriz, nas taxas de 0,01 e $1 s^{-1}$	89
Figura 5. 23: Imagem feita no AFM para as amostras de FPEAD.	90
Figura 5. 24: Imagem feita no AFM para as amostras de FN1.....	91
Figura 5. 25: Imagem feita no AFM para as amostras de FN2.....	91
Figura 5. 26: Valores de Módulo de Young para amostras de filme tubulares.	93
Figura 5. 27: Valores de tensão de escoamento para as amostras de filmes tubulares.	94
Figura 5. 28: Valores de deformação de escoamento para as amostras de filmes tubulares.	94
Figura 5. 29: Valores de tensão de ruptura para as amostras de filmes tubulares.	95
Figura 5. 30: Valores de deformação na ruptura para as amostras de filmes tubulares.	95
Figura 5. 31: Gráficos de tensão versus deformação para as amostras de filmes tubulares.	96
Figura 5. 32: Curva de DSC para as amostras de filmes tubulares.	97

1 INTRODUÇÃO

O processo de fabricação de filmes tubulares é uma das mais importantes técnicas de processamento de polímeros para aplicação em embalagens flexíveis. No Brasil, o processamento de filmes corresponde a 31% do consumo total de termoplásticos, sendo que o mercado de embalagens corresponde a 40% do consumo de termoplásticos convencionais [1]. Os polímeros mais utilizados no Brasil para o processo de filmes são o polietileno linear de baixa densidade, PELBD e o polietileno de baixa densidade, PEBD, seguidos do polietileno de alta densidade, PEAD, polipropileno, PP, e poli (cloreto) de vinila, PVC [1].

No setor de embalagens flexíveis, as indústrias demonstram interesse em direcionar recursos expressivos para filmes de múltiplas camadas, embora sua produção seja complexa e cara, devido à constante exigência de embalagens de melhor desempenho, com melhor aparência, brilho e transparência elevados, maior barreira à passagem de gases e de vapor d'água, baixas espessuras, resistência mecânica elevada e alta velocidade nas linhas de empacotamento [2].

Desta forma, o desenvolvimento do mercado de embalagens tem grande impacto na economia do país, já que permite agregar valor ao produto embalado, tornando mais eficiente a comercialização de alimentos e outros produtos, tanto nos mercados interno quanto externo.

Com o advento da tecnologia de nanocompósitos, existe um grande interesse no desenvolvimento de filmes de nanocompósitos de PEAD devido a grande utilização deste tipo de polímero em embalagens. Esses sistemas apresentam melhores propriedades de barreira, mecânicas e térmicas, sem que haja comprometimento das propriedades óticas e condições de processamento do filme [3-9].

No entanto, a obtenção das propriedades finais desejadas para o produto está intimamente ligada à morfologia desenvolvida pelo polímero durante seu processamento, seja ele um nanocompósito ou um polímero puro. A relação entre variáveis de processamento, morfologia e propriedades finais é

extremamente complexa, estando fortemente relacionada ao comportamento reológico do polímero, principalmente no caso de extrusão de filmes tubulares e, freqüentemente essa relação não pode ser generalizada a polímeros com diferentes estruturas moleculares. Portanto, qualquer tentativa de entender e estabelecer um tipo de relação entre estas variáveis depende de um amplo conhecimento do processo de transformação do polímero e de suas características reológicas e estruturais.

Na literatura, há poucos artigos relacionados à extrusão de filmes tubulares de nanocompósitos e, principalmente correlacionando o efeito das condições de processamento na morfologia gerada e nas propriedades em geral de filmes tubulares de nanocompósitos. Com o intuito de preencher esta lacuna, o objetivo deste trabalho foi investigar a influencia do processo de mistura na produção de filmes tubulares de nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade e correlacionar o processo de produção destes filmes com a morfologia desenvolvida e as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes obtidos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é, quimicamente, o polietileno que tem a estrutura mais próxima do polietileno linear e é sintetizado, por exemplo, pelo processo de polimerização UNIPOL[®] [10], como mostrado na Figura 2.1.

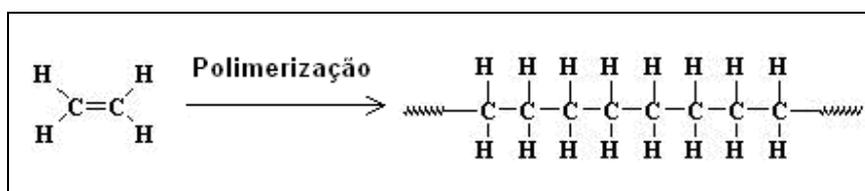


Figura 2.1: Estrutura química da macromolécula linear, predominante na estrutura do PEAD [11].

Este polímero consiste em moléculas sem ramificações ou com pequena quantidade de ramificações curtas que diminuem sua regularidade. A forma geral do PEAD está mostrada na Figura 2.2. Com um nível extremamente baixo de ramificações que possam impedir a organização, um alto grau de cristalinidade pode ser alcançado, resultando em uma resina de alta densidade, com relação aos outros tipos de polietilenos.

As resinas de PEAD apresentam normalmente densidades na faixa de 0,94 a 0,97g/cm³, aproximadamente, enquanto que o PEBD apresenta densidades na faixa de 0,90 a 0,94g/cm³. O grau de cristalinidade do PEAD é de 62 a 82% e do PEBD é de 42 a 62%. A temperatura de fusão (T_m) do PEAD está na faixa de 125 a 132°C.

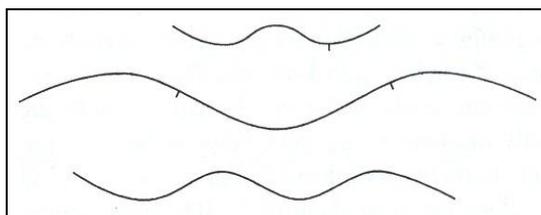


Figura 2.2: Representação esquemática do PEAD [11].

Com relação às propriedades intrínsecas, peças moldadas feitas de PEAD são opacas e lisas. Além disso, este tipo de polietileno (PE) é o mais rígido de todos os polietilenos. Filmes finos, quando estirados, deformam substancialmente formando empescoçamento e se tornando esbranquiçados durante o processo [11].

O PEAD tem um vasto campo de aplicações como, por exemplo: frascos para remédios, produtos de limpeza, cosméticos; brinquedos; embalagens para alimentos, óleos lubrificantes; entre outras aplicações [10].

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são uma classe de compósitos reforçados com partículas que possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Uma das famílias de materiais inorgânicos que atende a esta definição é a família das argilo-silicatos, que tem sido amplamente investigada devido a sua facilidade de obtenção e sua estrutura química lamelar que permite intercalação do polímero dentro das galerias do silicato [12, 13, 14].

A maior grandeza dos nanocompósitos é a área superficial que este pode atingir, até $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Conseqüentemente, as propriedades de interface podem se tornar os parâmetros de controle das respostas macroscópicas dos nanocompósitos poliméricos. Além disso, um aspecto que deve ser considerado é que com a diminuição do tamanho médio da partícula, a distância média entre as nanopartículas também diminui para uma mesma

fração volumétrica de quantidade de carga. Isto ativa a interação entre as partículas e resulta fisicamente em uma estrutura de rede [15].

Interações entre materiais inorgânicos em camadas e substâncias orgânicas têm atraído o interesse crescente tanto científica como industrialmente devido às suas propriedades mecânicas e térmicas, entre outras, ativadas por uma quantidade baixa de nanopartículas (até 5% em peso).

2.2.1 NANOARGILAS

Dentro do grande número de materiais inorgânicos em camadas que apresentam a capacidade de intercalação, os silicatos em camadas são um dos mais usados devido à sua versatilidade de reação. Alguns exemplos destes materiais são: poli-silicatos, caolinita e montmorilonita [16]. Um esquema do arranjo atômico da montmorilonita sódica é mostrado na Figura 2.3.

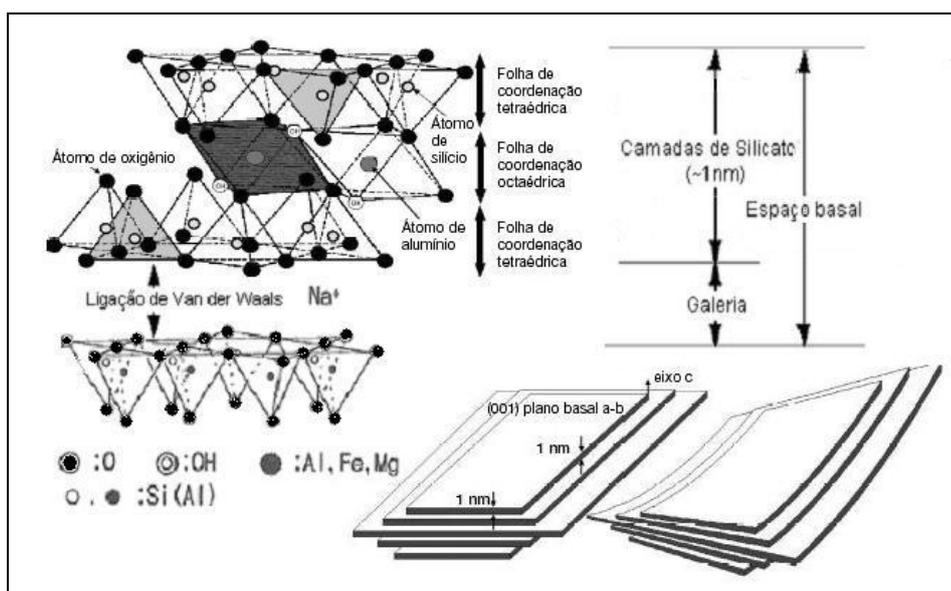


Figura 2.3: Esquema do arranjo atômico nas camadas de Montmorilonita Sódica [16].

Na montmorilonita os átomos de oxigênio de cada camada de alumina octahedral também pertencem à sílica tetrahedral adjacente, três destes arranjos consistem em uma fina lâmina de 1nm. Estas lâminas são interligadas através de forças de Van der Waals e organizadas em camadas com espaços regulares entre elas chamados de galerias.

Dentro destas camadas substituições isomórficas de átomos, como Al^{3+} com Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem ocorrer gerando um excesso de cargas negativas; o total destas cargas caracteriza cada tipo de argila e é definido através da capacidade de troca de carga. O valor desta capacidade para a montmorilonita depende da sua origem mineral, e está normalmente entre 0,9 e 1,2 meq/g em argilas naturais. Íons como Na^+ , Li^+ ou Ca^+ em suas formas hidratadas balanceiam o excesso de cargas negativas, isto quer dizer que somente polímeros hidrofílicos são compatíveis quimicamente com a montmorilonita como, por exemplo, o poli (óxido de etileno) e o poli (álcool vinílico).

Com o objetivo de tornar possível a compatibilidade entre a montmorilonita e outros tipos de polímeros, é essencial substituir os íons por cátions orgânicos [17].

2.2.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS CAMADAS DE SILICATO

Para que o objetivo de melhorar as propriedades seja alcançado é necessário que as camadas de silicato sejam intercaladas e esfoliadas pelas cadeias poliméricas. A Figura 2.4 ilustra a obtenção deste tipo de morfologia.

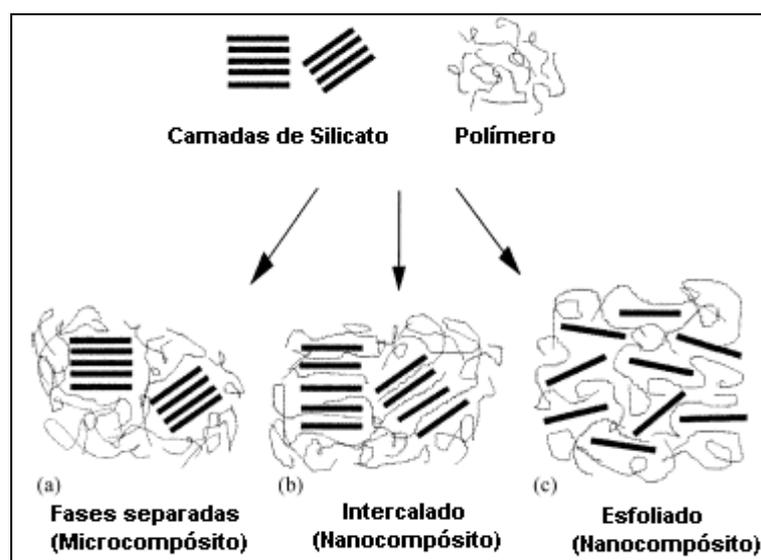


Figura 2.4: Esquema ilustrativo da morfologia dos nanocompósitos: (a) microcompósitos (fases separadas); (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado [18].

Devido ao caráter hidrofílico da argila, sua esfoliação na matriz polimérica é muito difícil. Então, um tratamento da superfície das camadas de silicato é necessário para tornar sua superfície mais hidrofóbica, o que facilita a esfoliação. A modificação da polaridade da argila para se obter o caráter organofílico desta é um requisito essencial para a formação de nanocompósitos de argila/ polímeros. Argilas organofílicas podem ser obtidas a partir de argilas hidrofílicas através da troca de íons por cátions orgânicos como o íon alquilamônio. Esta modificação também leva ao aumento do espaço entre as camadas de silicatos devido à presença das cadeias de alquila entre as galerias da argila [19].

Além do produto químico usado como agente de tratamento, a forma como esta substituição é feita também tem efeito na formação do produto final de nanocompósito. O método utilizado normalmente nos laboratórios para introduzir os íons alquilamônio entre as camadas é a reação de troca de íons, que consiste na formação, em solução, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados a contraíons, como o cloreto e o brometo (esquema ilustrado na

Figura 2.5), em água quente (aproximadamente 80°C). Estas soluções devem ser despejadas dentro da montmorilonita previamente dispersa em água quente. As montmorilonitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas montmorilonitas que se dispersam espontaneamente em água. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletas, lavadas e então, secas [19]. Secando o sistema as partículas se empilham novamente [20].

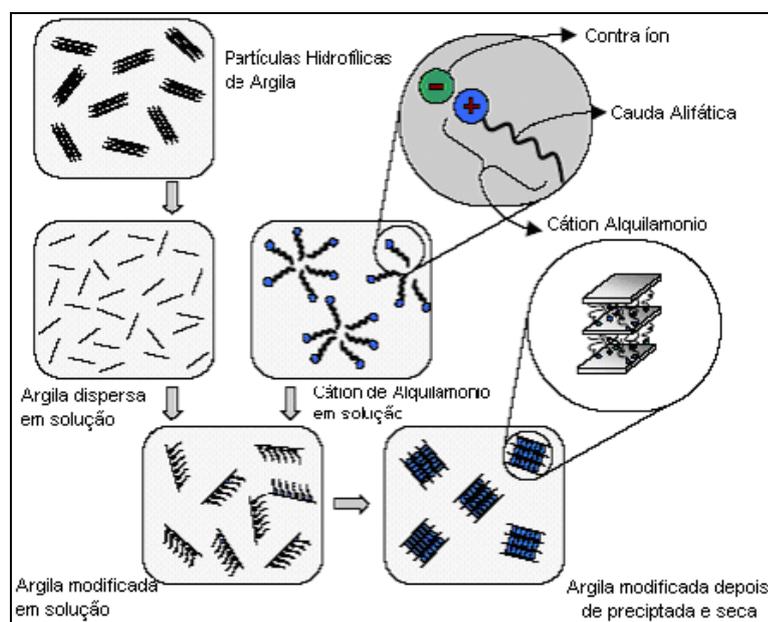


Figura 2.5: Representação esquemática do tratamento superficial da argila [17].

É importante notar que a questão do tratamento superficial não é só para tornar a argila em organoargila e melhorar a interação com polímeros apolares, mas isto também serve para aumentar a distância entre as camadas. De fato, o tratamento superficial é usado mesmo nos casos em que os polímeros são polares e que a modificação da polaridade da argila não é fundamental para a produção de nanocompósitos.

Certamente, como o total de átomos de carbono no corpo do íon amônio aumenta, o espaço entre as camadas também aumenta. Por esta razão os íons hexadecil-trimetil-amônio e dioctadecil-dimetil-amônio podem ser usados [17].

2.2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Nestes compósitos de reforçamento o polímero e os aditivos são homogeneamente dispersos em nível nanométrico. Se a dispersão nanométrica puder ser ativada, as propriedades mecânicas podem sofrer melhoras e/ ou novas características podem aparecer.

Existem três métodos principais que podem ser utilizados para obtenção de nanocompósitos de polímero/ argila [16]:

- Método de Intercalação do Monômero (ou Polimerização *in situ*):

A Figura 2.6 ilustra um conceito aproximado deste método. A polimerização do monômero ocorre entre as camadas da argila, resultando em uma distância entre camadas expandidas e camadas de silicatos homogeneamente dispersas em nível nanométrico no fim da polimerização.

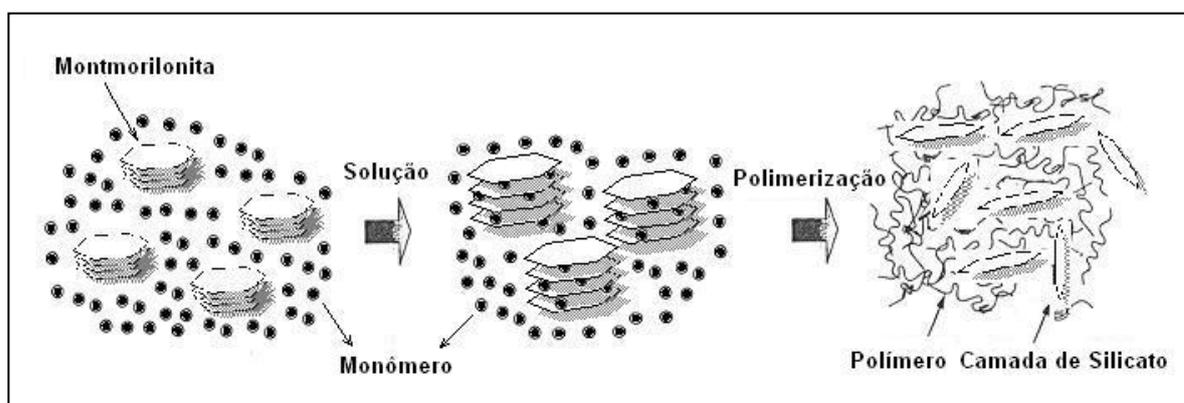


Figura 2.6: Esquema do método de intercalação do monômero [16].

Um dos primeiros nanocompósitos polímero / argila, sintetizado em uma matriz de Poliamida 6 (PA 6) usando este método, foi feito pelo grupo da Toyota CRDL [16].

Para a intercalação da ϵ - caprolactama, o grupo escolheu o cátion amônio do ω - aminoácido, pois na catálise deste ácido o anel de ϵ - caprolactama é aberto. A polimerização da ϵ - caprolactama ocorre na

presença da montmorilonita depois que a mesma foi intercalada dentro das galerias. Gradualmente, as camadas de silicatos vão sendo uniformemente dispersas na matriz da PA 6.

Materiais de nanocompósitos híbridos apresentaram um significativo aumento nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira de gás, carregados com somente 2-5%, em peso, de montmorilonita. A resistência à água também aumentou, pois as camadas de silicatos quando dispersas em nível nanométrico servem como barreiras para a transmissão das moléculas de água.

Filmes de nanocompósitos carregados com 2%, em peso, de montmorilonita têm metade da permeabilidade ao oxigênio com relação ao PA 6 puro [16].

- Método de intercalação do polímero ou pré-polímero em solução:

Este método é baseado em um sistema com solvente no qual o polímero ou pré-polímero e as camadas de silicato são solúveis na presença do solvente. As camadas de silicatos são primeiramente inchadas no solvente, que pode ser, por exemplo: água quente, clorofórmio ou tolueno. Quando as soluções de polímero e das camadas de silicato são misturadas, as cadeias poliméricas são intercaladas e substituem o solvente dentro das galerias do silicato. Depois da remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando em um nanocompósito intercalado [18].

Alguns polímeros como a poliimida não solubilizam em solventes orgânicos. Sendo assim, a única possibilidade de produzir nanocompósitos destes polímeros é utilizando os precursores poliméricos (pré-polímero) solúveis e que podem ser intercalados nas camadas de silicatos.

O grupo da Toyota foi o primeiro a usar este método para produzir nanocompósitos de poliimida. Este nanocompósito foi sintetizado através da mistura da montmorilonita modificada em dimetilacetamida com o precursor da poliimida que é o ácido poliâmico, obtido a partir da polimerização do 4,4' diaminodifenil eter com di-anidrido pirometilico. Depois da eliminação do

solvente, foi obtido um filme de ácido poliamico carregado com nanoargila, o qual foi aquecido até 300°C para acelerar a reação de imidização e produzir o nanocompósito de poliimida. Os ensaios de raio – X deste filme não apresentaram picos de difração levando a conclusão de uma estrutura esfoliada com propriedade de barreira a gás excelente [12].

- Método de intercalação do polímero fundido:

Este método apresenta grandes vantagens com relação aos outros métodos. Primeiro porque não é necessário o uso de solventes orgânicos e, segundo porque é compatível com os processos industriais, como extrusão e moldagem por injeção [18].

Neste método a argila é diretamente dispersa no polímero fundido, mas para ser efetivo, a argila deve ser tratada previamente para se tornar organofílica, como discutido em 2.2.2. Além disso, quando a matriz polimérica é apolar é necessária a adição de um compatibilizante [17].

2.2.4 COMPATIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS APOLARES EM NANOCOMPÓSITOS

Para polímeros apolares a intercalação direta com as camadas de silicatos, que são polares, é difícil. Para que a intercalação ocorra é necessário o uso de compatibilizantes. No caso, do PE além do Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA), são usados com maior frequência os polímeros enxertados com anidrido maleico (MA) [21].

Devido a maior quantidade de publicações e a facilidade de obtenção do PEAD enxertado com anidrido maleico (PEMA), neste trabalho foi utilizado este polímero como compatibilizante, baseado nos resultados obtidos em outros trabalhos.

Os grupos de anidrido maleico são enxertados por extrusão reativa com iniciador peróxido que leva a formação de radicais livres por cisão de cadeia.

Tal radical é o ponto reativo no qual o grupo anidrido maleico reage. O polímero enxertado com anidrido maleico atua como surfactante, onde a cabeça polar reage com uma cauda alifática. A partir daí, em uma estrutura binária simples de polímero com organoargila, a função do polímero enxertado é de estabilizar a ligação entre dois tipos diferentes de materiais: a parte de hidrocarboneto da molécula tende a ser mantida na matriz polimérica, enquanto os átomos de oxigênio no anel do anidrido maleico podem ser ligados aos grupos hidroxila da argila por atração eletrostática gerando uma forte ligação por pontes de hidrogênio entre eles, o que se espera que ajude no processo de esfoliação.

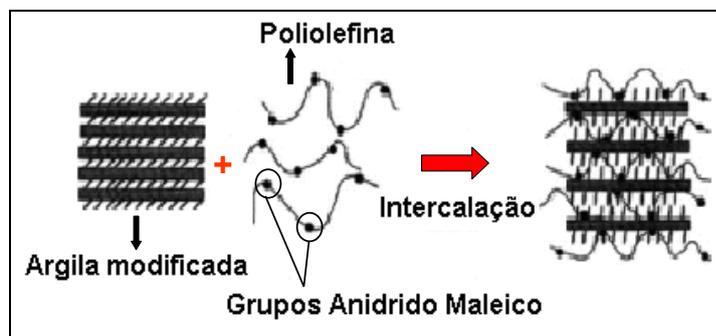


Figura 2. 7: Esquema representativo da função do compatibilizante para a obtenção de nanocompósitos.

Quando o método de intercalação do polímero fundido é utilizado, pode-se produzir uma mistura composta pelo compatibilizante e a argila tratada. Esta mistura, chamada de concentrado (masterbatch), pode ser previamente processada em uma extrusora ou em um misturador. A preparação deste concentrado permite que a distância entre as camadas de silicato aumente.

É importante ressaltar que o tratamento superficial e a adição do compatibilizante são duas etapas distintas, independentes e complementares, que são adotadas para solucionar o problema da pobre ligação entre poliolefinas e argila. O primeiro tipo de obstáculo para a formação do nanocompósito é o fato de que o empilhamento das camadas na montmorilonita pura é muito estável e difícil de alcançar o estado esfoliado

necessário para formação dos nanocompósitos. O segundo impedimento para obter a estrutura esfoliada desejada é o fato das poliolefinas serem apolares enquanto a argila é polar [17].

2.2.5 PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS

A intercalação do polímero nas camadas de silicatos promove uma melhoria acentuada nas propriedades térmicas, mecânicas, óticas e físico-químicas, quando comparadas aos polímeros puros ou aos compósitos convencionais. Além disso, a característica de elevada razão de aspecto das nanocamadas de silicato, quando esfoliadas na matriz polimérica, pode promover uma drástica redução na permeabilidade a gases em filmes preparados com esses nanocompósitos, propriedade de extrema importância na aplicação de embalagens para alimentos. As nanocamadas forçam as moléculas de gás e água a seguirem um caminho mais tortuoso dentro da matriz polimérica em torno das camadas de silicatos, promovendo uma distância de difusão maior e, conseqüentemente, uma menor permeabilidade [12, 13, 14].

Outra propriedade importante apresentada pelos nanocompósitos de polímero intercalado em lamelas de silicato é sua capacidade única de promover retardância à chama com baixos níveis de carga, além do aumento na estabilidade térmica.

Alguns estudos apresentam resultados que mostram a influencia da adição de nanoargila em matrizes poliméricas nas propriedades do produto final:

- A adição da nanoargila ao polímero não altera os valores de Temperatura de Transição Vítrea (Tg) e Temperatura de Fusão (Tm) [22, 12];
- A adição de argila acelera a cristalização, provavelmente porque a argila age como agente nucleante;

- A adição da nanoargila proporciona um aumento significativo no módulo de elasticidade. Quanto maior a quantidade de carga adicionada, maior o valor do módulo elástico, até um certo limite;
- A resistência à tração também sofre um aumento significativo com a adição de pequenas quantidades de carga [23]. Pesquisas mostram que a adição de 5% de argila na matriz de PEAD contendo PE enxertado com Anidrido Maleico, provoca um aumento de 33% no módulo elástico e um aumento de 12% na resistência à tração [21];
- Há um aumento da resistência ao cisalhamento que se torna ainda mais significativo com o aumento da quantidade de carga adicionada;
- Além disso, há um aumento na resistência ao calor [19];
- Devido a caminhos mais tortuosos provocado pela presença das nanopartículas na matriz polimérica há uma diminuição na permeabilidade a gases [24].
- Foi recentemente demonstrado que nanocompósitos de PEBD modificado e montmorilonita apresentam melhor desempenho para aplicação em filmes para estufas agrícolas: alta permeabilidade à radiação UV e baixa permeabilidade à radiação IV, devido ao comportamento ótico dos silicatos que absorvem a luz nessa faixa de comprimentos de onda [22].
- Com relação ao comportamento reológico, os nanocompósitos de EVA apresentam um comportamento de endurecimento sob deformação extensional uniaxial e um comportamento de amolecimento sob cisalhamento mais rápido, quando comparado ao EVA puro. Portanto, a processabilidade em fluxo extensional não é prejudicada.

Desta forma, a gama de propriedades melhoradas com uma baixíssima quantidade de carga (5% em peso ou menos), aliada à facilidade de produção através de um processo simples como intercalação no estado fundido, faz com que os nanocompósitos de polímero com argilosilicatos sejam uma promissora nova classe de materiais, já disponível comercialmente e com aplicação na indústria automobilística e de embalagem de alimentos. Esta combinação de baixo custo de produção e propriedades únicas abre caminho para uma ampla

faixa de novas aplicações, em uma escala competitiva com outros materiais convencionais [24].

2.3 PROCESSAMENTO

2.3.1 EXTRUSÃO

A palavra extrusão é derivada do Latin; a palavra *ex* significa “para fora” e a palavra *trudere* significa “empurar”. Estas palavras descrevem literalmente o processo de extrusão, onde o polímero fundido é empurrado continuamente através de uma matriz metálica dando a forma desejada ao fundido. Isto inclui fios, cabos, tubos e uma variedade de perfis como filamentos, filmes e lâminas.

O coração da extrusora é a rosca Arquimediana que gira dentro de um barril aquecido. O polímero puro, sólido particulado, é alimentado através de um funil de alimentação. O sólido é conduzido para frente, plastificado, homogeneizado e pressurizado ao longo da rosca. A rosca é rotacionada por um motor elétrico através de uma engrenagem redutora. O barril pode ser aquecido eletricamente ou através de um sistema de troca de calor. No entanto, as seções do barril são resfriadas para remover o calor excessivo e evitar a dissipação viscosa.

As principais variáveis operacionais são, freqüentemente, a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura do barril, e as principais variáveis de projeto são o comprimento e o diâmetro da rosca, também conhecido por razão L/D. Este último determina o tempo de residência do polímero na rosca e a superfície do barril disponível para a transferência de calor. Detalhes do projeto da rosca, como o número de filetes paralelos, ângulo da hélice, profundidade do canal e várias outras modificações geométricas contribuem para a qualidade da plastificação e da mistura. O perfil da rosca é o fator mais importante para determinar o sucesso em uma operação de extrusão. Muitas roscas são feitas com o passo igual ao diâmetro, o que resulta em uma hélice com o ângulo de 17,6°.

Além da extrusora de rosca única (ou simples), existem as extrusoras de rosca dupla e de múltiplas roscas. Entre estas, a extrusora de rosca dupla interpenetrante é a mais utilizada. Existem diferenças notáveis no bombeamento, fusão e mecanismos de mistura entre as extrusoras de rosca única e de rosca dupla, assim como entre os vários tipos de extrusoras de rosca dupla.

Uma das aplicações de grande importância na indústria é a extrusão de filmes tubulares soprados. A maioria dos filmes poliméricos é manufaturada através deste processo. Além disso, usando mais de uma extrusora e uma matriz apropriada é possível coextrudar multicomponentes, produtos em camadas. Filmes multicamadas para aplicações especiais, como embalagens para alimentos, são muito comuns.

Muitos dos polímeros não são puros, mas uma mistura do polímero com uma variedade de aditivos como pigmentos, lubrificantes, estabilizantes, antioxidantes, retardantes de chama, agentes de ligação cruzada, cargas, agentes de reforço, plastificantes, absorvedores ultravioleta e agente espumante. Alguns destes aditivos são compatíveis enquanto outros não. A distribuição destes aditivos no polímero envolve vários mecanismos de mistura [25].

Em processamento de polímeros, a mistura afeta significativamente as propriedades do material, a processabilidade e custo. Vários materiais de reforço são misturados com polímeros para aumentar o módulo ou a resistência ao impacto. Processos reativos freqüentemente requerem uma larga distribuição de pesos moleculares ou estabilizantes para controlar a reação. Aditivos são misturados aos polímeros para aumentar a retardância à chama e a resistência à corrosão. A homogeneização térmica é importante tanto para o controle do fluxo em matérias com forte dependência da viscosidade com a temperatura como para a prevenção de pontos de calor onde pode ocorrer a degradação térmica.

O fluxo turbulento é um mecanismo muito eficiente para a mistura. O critério para manter um fluxo turbulento em um tubo depende do número de Reynolds (Re).

$$\text{Re} = \frac{DV\rho}{\eta} \quad (2.1)$$

onde, D é o diâmetro do canal; V é a velocidade média do fluxo no canal; ρ é a densidade do fluido e η é viscosidade do fluido.

Como regra geral, o número de Reynolds deve ser maior que 2000 para o fluxo ser turbulento. Mas devido à alta viscosidade dos polímeros fundidos o fluxo turbulento torna-se extremamente difícil. Então, o único mecanismo de mistura para polímeros é o fluxo laminar, através de um movimento caótico [26].

2.3.2 EXTRUSORA DE ROSCA DUPLA

A extrusora com dupla rosca apresenta algumas vantagens que se tornam mais evidentes quando comparadas a uma extrusora de rosca única. Em relação ao mecanismo de transporte, a extrusora de rosca única apresenta o transporte de material do tipo arraste induzido, ou seja, arraste friccional na zona de transporte de sólidos. Isto significa que a capacidade de transporte ou de arraste é fortemente influenciada pelas propriedades friccionais do material, no contato com as superfícies metálicas do barril e da rosca. Por outro lado, em uma extrusora de dupla rosca o transporte acontece por deslocamento positivo do material que por sua vez depende de como o filete de uma rosca se opõe ao canal da outra rosca, assim o transporte acontece através do fluxo cisalhante e extensional. Outra diferença característica é o perfil de velocidades, em uma extrusora de rosca única o perfil é mais bem definido e de descrição analítica mais fácil. Na extrusora de dupla rosca, como há a possibilidade de modificar a rosca com vários elementos de mistura diferentes e transporte negativo, além da zona intermediária entre as roscas, o perfil de velocidade assume um comportamento complexo. Apesar desta complexidade a extrusora de rosca dupla apresenta várias vantagens:

- *Melhor mistura;*
- Melhor transferência de calor;
- Boa capacidade de fusão e devolatização;
- Bom controle de temperatura.

O avanço tecnológico no desenvolvimento das extrusoras de dupla rosca levou à modulação da rosca e do barril. A configuração da rosca pode ser alterada inúmeras vezes de acordo com a aplicação, pela mudança na seqüência, tipo e quantidade dos elementos montados ao longo do eixo da rosca, como mostrado na Figura 2.8. Já as partes seccionadas do barril podem ser trocadas conforme a posição de alimentação dos materiais ou pontos de degasagem [27].

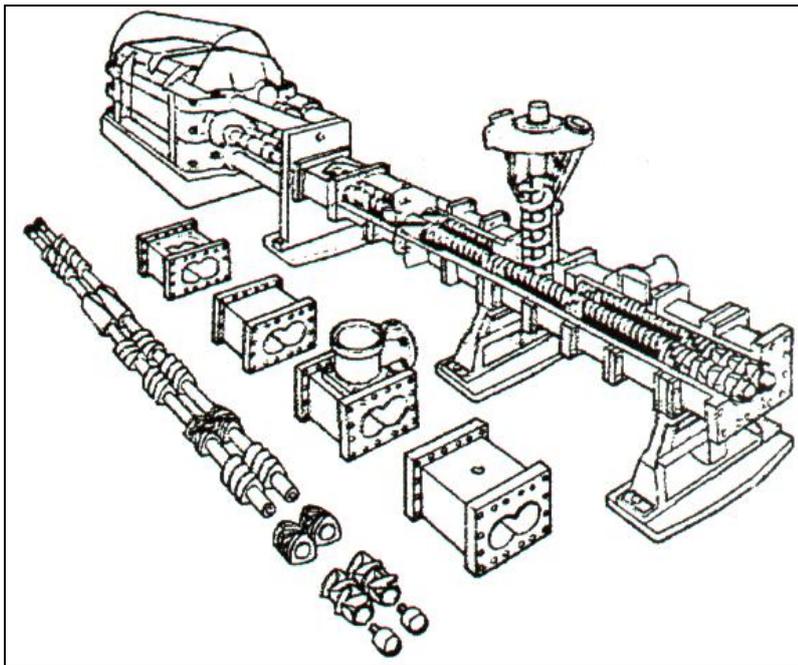


Figura 2.8: Configuração da rosca e as partes do barril [27].

Existem dois tipos de extrusora de dupla rosca: co-rotacional e contra-rotacional. Na primeira as roscas giram no mesmo sentido e na segunda, em sentido contrário, como mostrado na Figura 2.9.

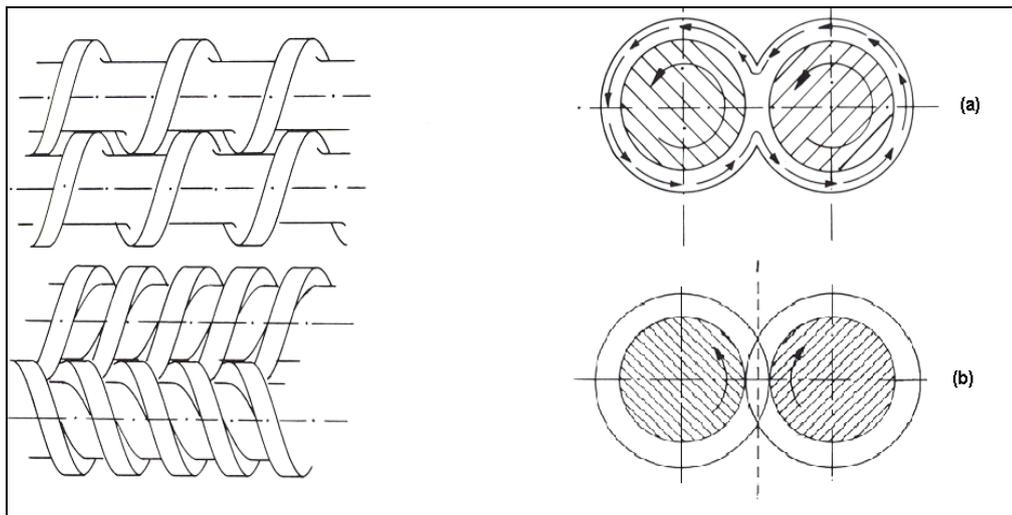


Figura 2.9: (a) rosca co-rotacional; (b) rosca contra-rotacional [27].

As principais funções de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional são:

- Incorporação e homogeneização dos aditivos sem exceder a temperatura de degradação;
- Geração de alta tensão de cisalhamento para a dispersão de fibras de reforço ou pigmentos;
- Homogeneização de dois ou mais materiais com diferentes viscosidades do fundido sem criação de estratificação ou camadas na mistura final;
- Promover tensão de cisalhamento e história de aquecimento uniforme;
- Permitir um controle preciso sobre o processo de mistura.

Roscas co-rotacionais são efetivas na alternância da direção da tensão aplicada através do uso de elementos de mistura, que proporcionam uma geometria de mistura favorável, mostrado na Figura 2.10.

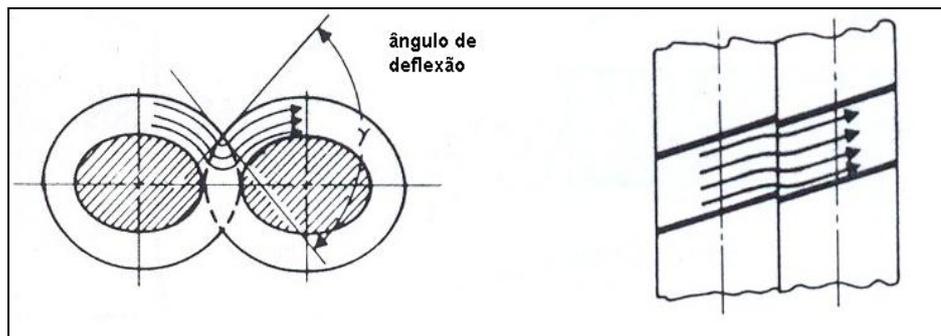


Figura 2.10: Esquema da mudança de direção da tensão para rosca co-rotacional interpenetrante [26].

O transporte do material na extrusora de rosca dupla co-rotacional depende do fluxo de arraste. A rosca carrega o material conforme sua rotação, e onde as duas roscas se encontram ocorre uma transferência completa do material de uma rosca para a outra. Nesta transferência a direção de escoamento do material muda e, uma nova superfície é criada a cada volta da rosca, aumentando, assim, a eficiência de mistura pela mudança da direção do fluxo de cisalhamento [26].

O movimento relativo translacional de uma rosca com relação à outra produz um efeito auto-limpante no qual cada uma limpa a superfície da rosca adjacente. A velocidade relativa é alta quando comparada à velocidade circunferencial, criando uma alta velocidade de cisalhamento suficiente para “esfregar” o material que se encontra entre as roscas. Assim esse material não fica aderido, evitando sua degradação [26].

2.3.3 ELEMENTOS DE ROSCA

Elementos de rosca são utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice. O passo de um parafuso é definido como a distância entre duas hélices ou dentes, já o ângulo da hélice é definido como o ângulo que a hélice faz com o eixo perpendicular ao diâmetro.

Extrusoras co-rotacionais são parcialmente preenchidas; o grau de enchimento é definido como a razão entre o volume ocupado pelo material e o volume livre do canal. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com vazão e velocidade constante. Um passo grande é usado para gerar baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou degasagem, porém o tempo de residência é reduzido. Um passo pequeno é usado para gerar alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, melhorando o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento [26]. Na Tabela 2.1 estão mostrados estes elementos de condução.

Tabela 2.1: Características e capacidade de transporte dos elementos de rosca [26].

Elementos	Característica	Capacidade de Transporte
	Passo direito e largo	Alta e rápida
	Passo direito e curto	Alta e lenta
	Passo esquerdo	Componente de contra-pressão

O elemento de rosca de passo reverso (ou esquerdo) gera fluxo contrário à direção da matriz. O passo de fluxo para frente deve se sobrepor à resistência imposta pelo passo reverso, resultando em um aumento de pressão localizado. O grau de enchimento chega a 100% na região imediatamente anterior ao elemento de rosca, criando uma vedação de fundido. O elemento de rosca de passo reverso pode ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura. Este último elemento aumenta o tempo de residência e o cisalhamento.

Os elementos de malaxagem ou mistura (kneading blocks) são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam

altas tensões de cisalhamento e melhor mistura [26], como mostrado na Figura 2.11.

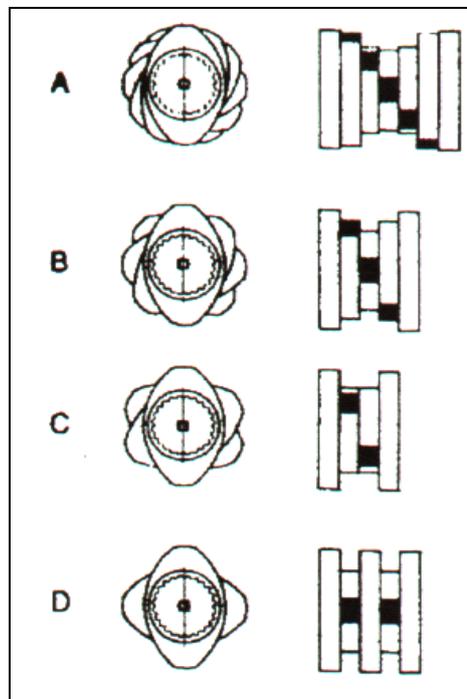


Figura 2.11: Elementos de malaxagem com os discos defasados [26].

Sucessivos discos permitem a mudança do material para canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial é dependente do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se o ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial. Os discos podem ser agrupados, com relação à direção de transporte (Tabela 2.2), em:

- Sentido direito (positivo): permite a mistura do material através das aberturas formadas pelos ângulos equivalentes entre os discos;
- Neutro: não tem capacidade de transporte e depende dos elementos positivos, que forçam o fluxo a sobrepor tal elemento;
- Sentido esquerdo (negativo): produz uma contra-pressão que é acompanhada de um aumento no grau de enchimento, no sentido contrário ao fluxo. Entretanto, a queda de pressão é menor do que com elemento de rosca de passo reverso, devido às aberturas formadas pelos ângulos entre sucessivos discos.

Discos largos (Tabela 2.3) permitem fluxo na direção axial, tanto a favor como contra o fluxo e aumentam o cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase. Discos estreitos promovem boa mistura distributiva radial e alta capacidade de transporte [26].

Tabela 2.2: Direção de transporte dos discos de mistura [26].

Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de Transporte
	Neutro (90°)	Alta	Baixa
	Passo Direito (30°)	Média	Alta
	Passo esquerdo (30°)	Média (poço fundo)	Componente de contra pressão

Tabela 2.3: Largura dos discos de mistura [26].

Elementos	Característica	Mistura	Deformação de Cisalhamento
	Discos largos	Baixa	Alto
	Discos médios	Média	Médio
	Discos estreitos	Alta	Baixo

A configuração da rosca em cada região é diferente, conforme sua função:

- Configuração da rosca na região de alimentação: O elemento de passo largo de condução para frente é usado para maximizar a entrada de material.
- Configuração da rosca na região de fusão: Combinações de elementos de mistura, pás misturadoras, elementos de mistura dentados ou elementos de passo reverso são usados para fundir o polímero.

- Configuração da rosca na região de degasagem: nesta fase é utilizado o método de vedação de fundido e baixo grau de enchimento. A vedação de fundido é formada antes do orifício, usando o elemento de passo reverso ou discos de mistura na direção contrária ao fluxo. A vedação com fundido gera um aumento de pressão que ajuda condução da mistura [26].

2.3.4 MECANISMO DE MISTURA

A mistura entre o polímero e a nanoargila para a produção do nanocompósito é feita dentro da extrusora de rosca dupla co-rotacional; essas duas fases são imiscíveis entre si resultando em uma microestrutura específica. A morfologia formada determina as propriedades finais do nanocompósito obtido e depende da técnica e das condições de processamento, da fração volumétrica e da viscosidade do polímero.

Em uma mistura de fases imiscíveis, o componente de menor quantidade é chamado de fase dispersa e a fase contínua de matriz (componente de maior quantidade). O processo de mistura é subdividido em:

- Mistura distributiva: as partículas são espalhadas pela matriz polimérica, aumentando a distribuição espacial dos componentes sem interferir na resistência coesiva entre as partículas. Esta mistura também é chamada de mistura extensiva;
- Mistura dispersiva: o mecanismo de dispersão é determinado pelo formato das partículas e pela interação entre elas. Ocorre quebra dos agregados em partículas menores. Neste tipo de mistura a resistência coesiva deve ser superada para ativar a dispersão das partículas. Esta mistura também é chamada de mistura intensiva [28].

A mistura distributiva é ativada na geometria co-rotacional com elementos de malaxagem, com pequenos ângulos entre os discos, hélices com interrupções e misturadores dentados. O aumento da contra-pressão acompanhado do elemento de passo reverso e da válvula de orifício ajustável aumenta a circulação de material através dos espaços.

A mistura dispersiva utiliza os discos largos de elemento de mistura com ângulos grandes, elementos de rosca de passo reverso e múltiplos misturadores dentados. O aumento do fluxo cisalhante através da região de alto cisalhamento é produzido com combinações dos discos largos e elementos que produzem contra-pressão (como os elementos de passo reverso).

No entanto, os dois tipos de mistura não acontecem separadamente durante a extrusão [26].

Na mistura distributiva verifica-se a presença de dois tipos de fluxos: cisalhante simples e extensional puro. Na Figura 2.12 e na Figura 2.13 observa-se a eficiência de mistura (λ - distância entre as partículas) em função do tempo de mistura para os fluxos cisalhante e extensional respectivamente.

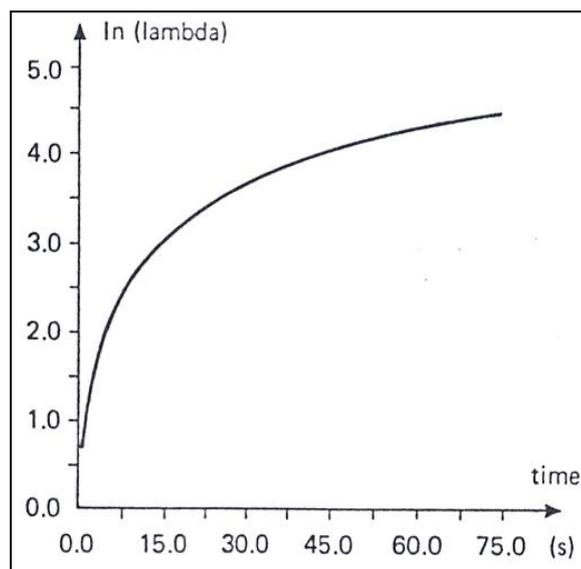


Figura 2.12: Distância entre duas partículas vizinhas em função do tempo em um fluxo cisalhante simples [29].

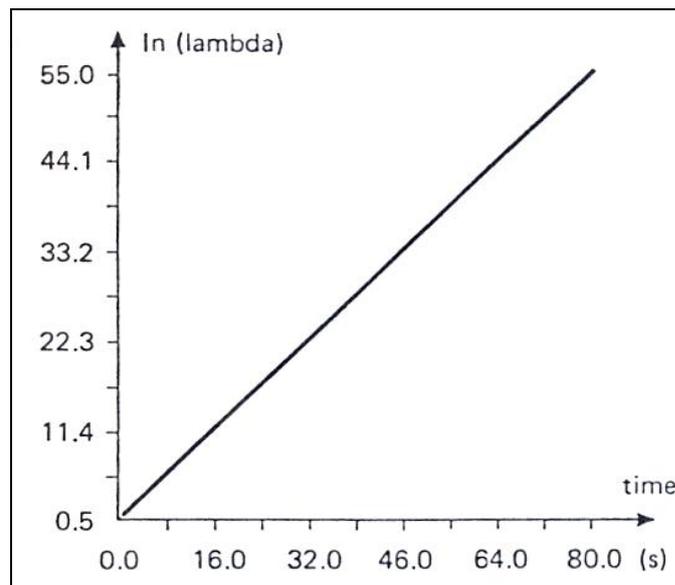


Figura 2.13: Distância entre duas partículas vizinhas em função do tempo em um fluxo extensional puro [29].

Para um valor de taxa de cisalhamento equivalente à taxa de alongação, o fluxo extensional é dez vezes mais eficiente que o fluxo cisalhante. Então, a distância entre as partículas aumenta linearmente com a deformação durante o fluxo extensional, enquanto que no fluxo cisalhante a distância aumenta assintoticamente. Porém, se o fluxo de cisalhamento é continuamente reorientado, como no caso da extrusora de rosca dupla, a eficiência de mistura aumenta significativamente [29].

Um passo fundamental no mecanismo de mistura dos nanocompósitos é a intercalação do polímero na argila e a esfoliação da argila devido ao fluxo. Acredita-se que um alto nível de tensão de cisalhamento quebra as partículas e aumenta a esfoliação das camadas da argila, como mostrado na Figura 2.14 [30].

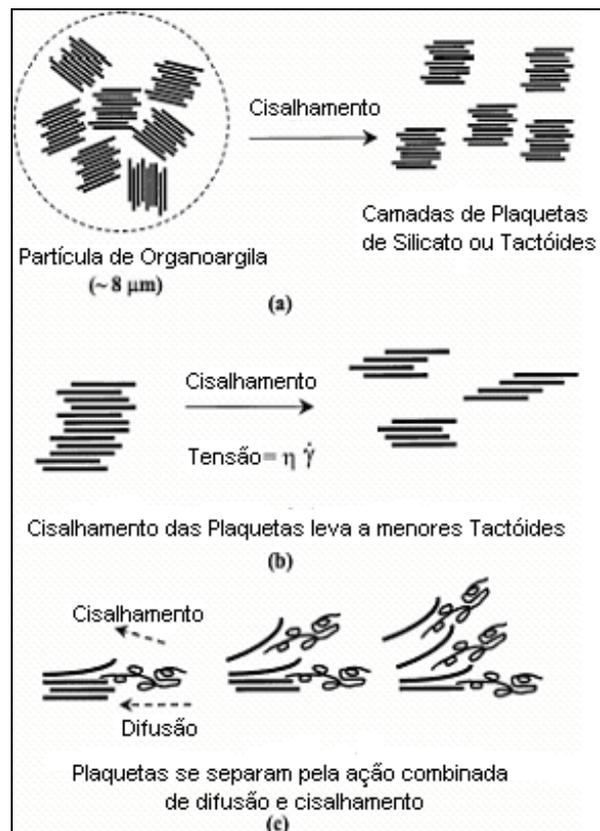


Figura 2.14: Mecanismo de esfoliação no nanocompósito: a) quebra da partícula de argila por cisalhamento formando tactóides; b) cisalhamento dos tactóides formando tactóides menores; e c) esfoliação das camadas [30].

Inicialmente, a tensão de cisalhamento ajuda a quebrar as partículas grandes de organoargila formando pilhas de lamelas de silicato ou tactóides (Figura 2.14a); depois, durante o processamento, a tensão é transferida do polímero fundido para as lamelas de silicato cisalhando-as e formando empilhamentos ou tactóides menores (Figura 2.14b). Finalmente, as camadas individuais dos tactóides são desempilhadas através da combinação de cisalhamento com a difusão das cadeias poliméricas pelas galerias da argila (Figura 2.14c). O passo final envolve o desempilhamento de camada por camada, o que requer tempo e afinidade entre a matriz e a argila [30].

2.4 PROCESSO DE SOPRO DE FILMES TUBULARES

O processo de sopro de filmes tubulares se inicia quando o polímero é extrudado, geralmente numa extrusora de rosca simples, à qual é acoplada uma matriz de sopro anelar. No sopro, o ar é fornecido por um mandril interno na saída da matriz transformando o polímero fundido em um tubo inflado até diâmetros bem maiores que o diâmetro da matriz (direção transversal à máquina). O fundido, então, solidifica-se. A velocidade de resfriamento é muito importante, já que determina a formação da estrutura cristalina. Ao mesmo tempo em que ocorre o sopro, o tubo também é estirado para cima por meio de rolos de puxamento (direção da máquina). Neste duplo estiramento, chamado biaxial, ocorre orientação das moléculas em ambas direções determinando as propriedades óticas e mecânicas dos filmes, preferencialmente a resistência à tração. A Figura 2.15 mostra um esquema do processo de sopro de filmes tubulares.

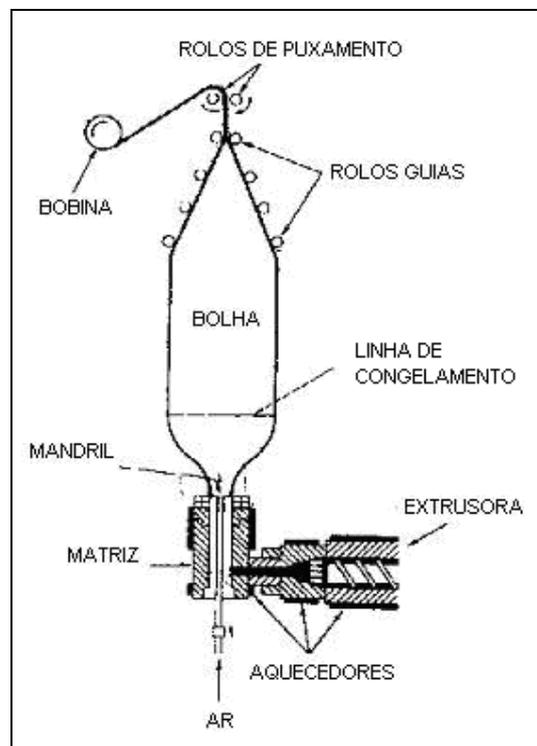


Figura 2.15: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes tubulares.

Os campos de fluxos durante este processo são diferentes e as regiões que os distinguem são:

- ✓ Região de fluxo por cisalhamento: é localizada na região interna da matriz de extrusão. O polímero fundido flui unidirecionalmente se for assumida a não interferência dos efeitos de entrada e saída.
- ✓ Região de transição: é próxima à saída da matriz. Ocorre fluxo sob cisalhamento devido à saída do fundido da matriz e fluxo extensional em desenvolvimento (devido à injeção de ar para iniciar a formação da bolha e estiramento dos rolos).
- ✓ Região de fluxo extensional: situada entre a zona de transição e a linha de congelamento (ou neve), onde ocorre um fluxo biaxial [31].

As localizações das três regiões descritas estão na Figura 2.16 [32].

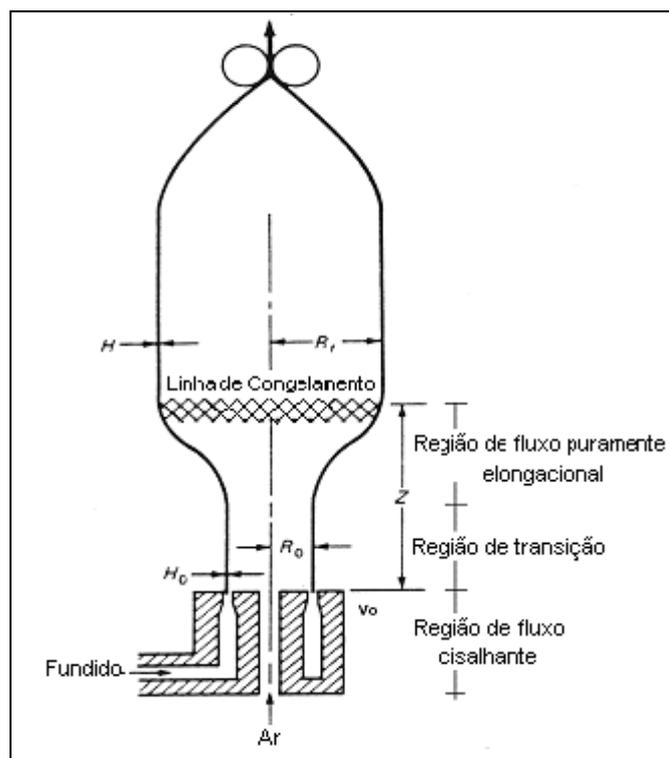


Figura 2.16: Esquema ilustrativo do processo de sopro de filmes tubulares. (H: espessura final do filme; H_0 : espessura inicial do filme; ΔP : queda de pressão interna da bolha; Z: altura da linha de congelamento; R_f : raio interno final da bolha; R_0 : raio interno da bolha após a saída da

matriz; V : velocidade de estiramento; V_0 : velocidade com a qual o fundido sai da extrusora [32].

A razão entre o diâmetro final do filme tubular e o diâmetro da matriz é denominada razão de sopro ou BUR (“Blow-up ratio”), enquanto a razão entre V e V_0 é denominada razão de estiramento ou de puxamento ou TUR. Ou seja, pode-se perceber que o filme é orientado na direção dos rolos ou direção da máquina (DM) e na direção transversal ao estiramento (DT).

2.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

As propriedades reológicas podem ser classificadas conforme três tipos de regime: regime permanente, onde as propriedades não variam com o tempo; regime oscilatório, as propriedades também não variam com o tempo, mas a velocidade passa a ser angular, dentro do regime de viscoelasticidade linear; e regime transiente, onde as propriedades variam com o tempo. Essas propriedades podem ser obtidas, por exemplo, por um fluxo entre placas paralelas ou cone e placa, no qual a placa superior se movimenta em relação à placa inferior [31]. Além disso, para medir a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para altas taxas, pode-se utilizar o reômetro capilar.

2.5.1 REGIME PERMANENTE DE CISALHAMENTO

Quando um polímero é submetido a uma taxa de cisalhamento simples, esse irá apresentar uma resistência ao fluxo. A grandeza que indica tal resistência é conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento ou viscosidade $[\eta(\dot{\gamma})]$. A viscosidade de um polímero é função da

taxa de cisalhamento ao contrário de um fluido Newtoniano, cuja viscosidade é constante.

A relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para um escoamento cisalhante simples de um fluido não-Newtoniano pode ser expressa por:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \times \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

onde a viscosidade depende da taxa de cisalhamento.

Na maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento apresenta duas regiões: uma a baixas taxas de cisalhamento, chamada de Platô Newtoniano, em que os vários valores da viscosidade independem da taxa de cisalhamento; e outras a altas taxas de cisalhamento, chamada de região da Lei das Potências, em que a viscosidade decresce rapidamente com as taxas de cisalhamento, como pode ser observado na Figura 2. 17.

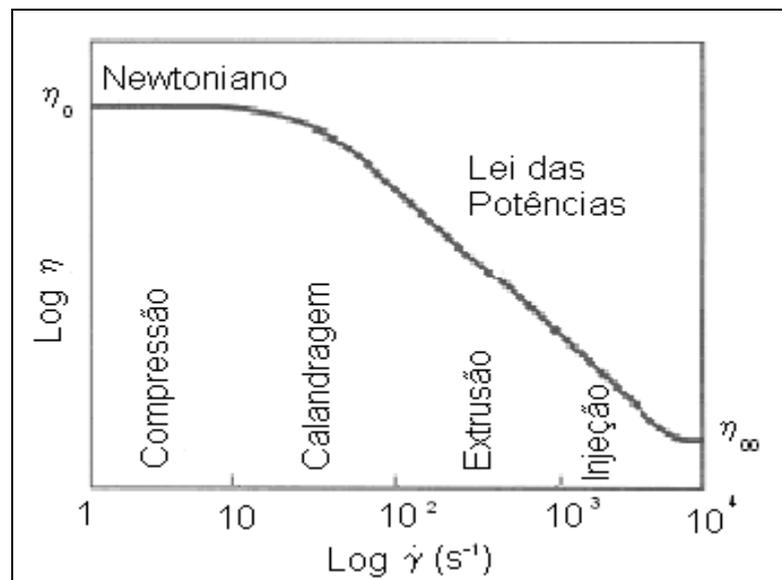


Figura 2. 17: Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura [31].

Na região entre η_0 e η_∞ , a viscosidade pode ser representada pela Lei das Potências, expressa pela seguinte relação:

$$\eta = m \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.3)$$

onde m e n são conhecidos, respectivamente, como consistência e índice da Lei das Potências.

O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do polímero. Quanto menor n , maior a pseudoplasticidade do polímero.

Quando as taxas de cisalhamento são baixas, o gradiente de velocidades não é forte o suficiente para desemaranhar as macromoléculas e a viscosidade é elevada, quando as taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir.

Mas quando as taxas de cisalhamento são elevadas, as macromoléculas já desfizeram quase todos os nós entre elas e se orientarão na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade. Como a viscosidade é influenciada pela estrutura molecular do polímero, é possível obter correlações entre essa propriedade e a estrutura do polímero.

Além disso, quando um polímero está sujeito a um escoamento cisalhante simples, esse apresenta diferenças de tensões normais (Equações 2.4 e 2.5), ao contrário de um fluido Newtoniano.

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (2.4) \text{ e } (2.5)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$$

onde N_1 e N_2 são chamados de primeira e segunda diferenças de tensões normais, respectivamente. É importante definir as tensões normais como:

- Direção 1: direção da componente principal da velocidade;
- Direção 2: direção ao longo da qual a velocidade varia;
- Direção 3: direção neutra.

Essa diferença é responsável pelo efeito Weissenberg e pelo inchamento do extrudado. A medida dessas diferenças de tensões normais proporciona uma medida da elasticidade do fundido e deve ser feita a baixas taxas de cisalhamento [31].

2.5.2 REGIME OSCILATÓRIO

Através do regime oscilatório e das equações reológicas utilizadas para esse regime é possível medir as propriedades viscoelásticas lineares de um polímero. Assumindo que o polímero é submetido a uma deformação oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude, as tensões resultantes oscilarão na mesma frequência (ω), mas não estarão em fase com a deformação, pois os polímeros fundidos são viscoelásticos, ou seja, a resposta à deformação é composta em uma parte elástica e outra viscosa.

O módulo complexo (G^*) é definido como a razão entre a tensão de cisalhamento (τ_{xy}) e a deformação de cisalhamento (γ_{xy}):

$$G^* = \frac{\tau_{xy}(t)}{\gamma_{xy}(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (2.6)$$

onde δ é a defasagem. E os termos entre colchetes da equação (2.6) podem ser definidos como:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2.7) \text{ e } (2.8)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta)$$

G' é chamado de módulo de armazenamento em cisalhamento e está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo.

G'' é chamado módulo de perda em cisalhamento e está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo [31].

Sabe-se que, para homopolímeros G' é proporcional a ω^2 a baixas taxas. Quando G' for proporcional a ω^0 , G' será constante e, então, para qualquer ω o material terá o comportamento de um sólido Hookeano. Assim, para nanocompósitos, quanto maior a esfoliação, mais rígidas ficarão as moléculas, mais elástico será o comportamento do nanocompósito e, portanto, menor será a inclinação da curva de G' em função da ω , tendendo para zero, como pode ser verificado na Figura 2.18 [35].

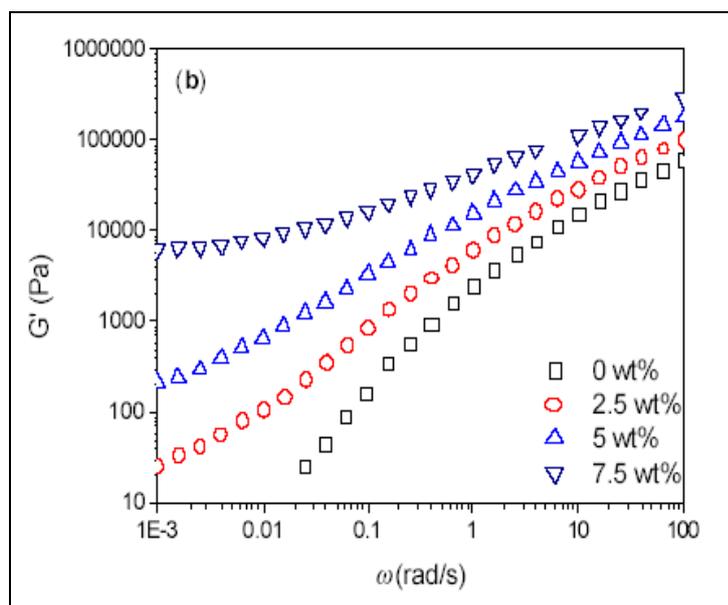


Figura 2.18: Gráfico de G' em função de ω mostrando o aumento do comportamento elástico com o aumento da quantidade de argila em nanocompósitos de EVA [35].

Também é possível relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, obtendo-se a seguinte relação:

$$\eta^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta) \right] - i \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{cos}(\delta) \right] \quad (2.9)$$

em que η^* é chamada de viscosidade complexa [31].

2.5.3 REGIME TRANSIENTE

As propriedades medidas neste regime são importantes no processamento de polímeros porque permitem determinar as respostas do material antes que ele atinja o estado estacionário.

Medidas de relaxação de tensões podem ser feitas após um súbito cisalhamento aplicando-se uma taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}_0$, elevada e constante por um curto intervalo de tempo. Esse cisalhamento é interrompido e as tensões são medidas imediatamente. Com isso o módulo de relaxação, $G(t, \gamma_0)$, pode ser determinado através da seguinte relação:

$$G(t, \gamma_0) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.10)$$

E quando um material é sujeito a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma}_0$, pode-se medir as tensões em função do tempo até que o fluxo atinja o regime permanente (experimento de crescimento de tensões). Na maioria dos polímeros pode-se observar que essas tensões atingem um máximo (stress overshoot) para depois decrescer e atingir um valor constante. Esse máximo está relacionado ao fato de que as macromoléculas, embora estejam sendo deformadas continuamente, não conseguem relaxar e responder a deformação imposta, porque os seus tempos de relaxação são bem maiores do que os tempos de duração do experimento, assim ocorre um acúmulo passageiro de tensões, pois as mudanças conformacionais das macromoléculas requerem

tempo e ocorrem em um tempo maior do que o associado à resposta viscoelástica.

Nesse tipo de fluxo, pode-se determinar uma propriedade reológica que indica em quanto tempo as tensões atingirão seu valor estacionário. Essa propriedade chamada função crescimento de tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento (η^+) é definida como:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.11)$$

Os experimentos de crescimento de tensões também permitem analisar o grau de interações interfaciais em polímeros carregados [31].

2.5.4 REOLOGIA DE FILMES TUBULARES

Durante o processamento o polímero fundido é submetido (dentro da matriz) a uma determinada pressão, ou seja, tensão de cisalhamento. Ao sair da matriz, essa pressão é retirada, e o fundido é resfriado, inflado, ao mesmo tempo em que relaxa (sob influência das orientações biaxiais do processo). Esse processo de relaxação livre de tensão do fundido é, portanto um dos fatores mais importantes para a formação final da estrutura e morfologia do filme tubular soprado [31].

A estabilidade da bolha pode ser verificada através dos parâmetros módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), já que quanto maior G' maior a estabilidade da bolha. Já a opacidade dos filmes pode ser relacionada com a deformação recuperável do polímero, γ_r . Quanto maior a deformação recuperável de um material, menor será a sua opacidade. Isto foi verificado para blendas de LLDPE/LDPE na proporção em peso de 100/0, 90/10 e 80/20, como mostrado na Figura 2.19 [33].

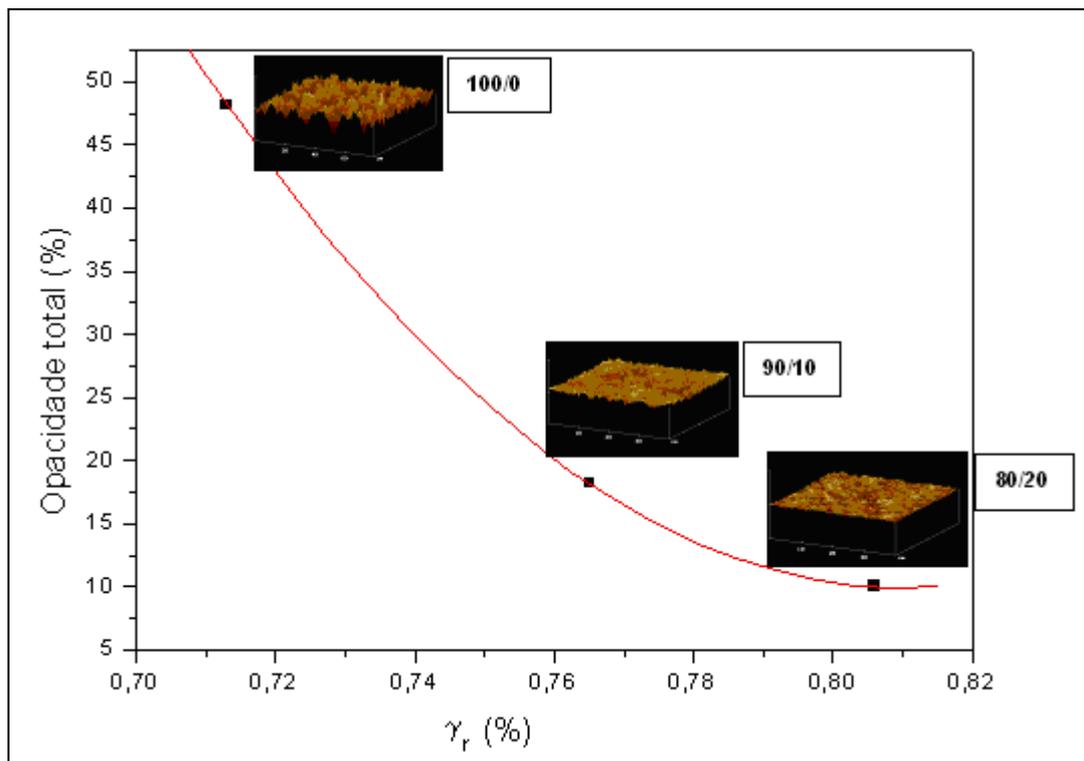


Figura 2.19: Correlação entre opacidades totais, deformações recuperáveis e superfícies dos filmes das blends de PELBD/PEBD [33].

Portanto, as propriedades reológicas do polímero em fluxo de cisalhamento e em fluxos extensionais são de extrema importância neste processo. Essas propriedades serão dependentes de parâmetros como: temperatura, pressão interna da bolha, taxas de resfriamento, geometria da matriz, além do peso molecular e distribuição de pesos moleculares do polímero.

2.6 RAIOS – X DE ALTO ÂNGULO (WAXS) EM NANOCOMPÓSITOS

Quando ocorre a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de silicato da argila ocorre, como consequência, um aumento nas distâncias entre estas camadas. Esta distância pode ser medida através da Lei de Bragg, segundo a equação (2.12).

Lei de Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

(2.12)

onde, λ é o comprimento de onda; d a distância entre planos e θ é o ângulo de incidência do feixe de raio-X sobre os planos cristalinos.

Assim, quanto maior a distância entre as lamelas (d), menor será o valor de 2θ e, portanto, a posição do pico irá mudar com relação a posição inicial (argila pura). Essa mudança na posição do pico pode ser observada na Figura 2.20.

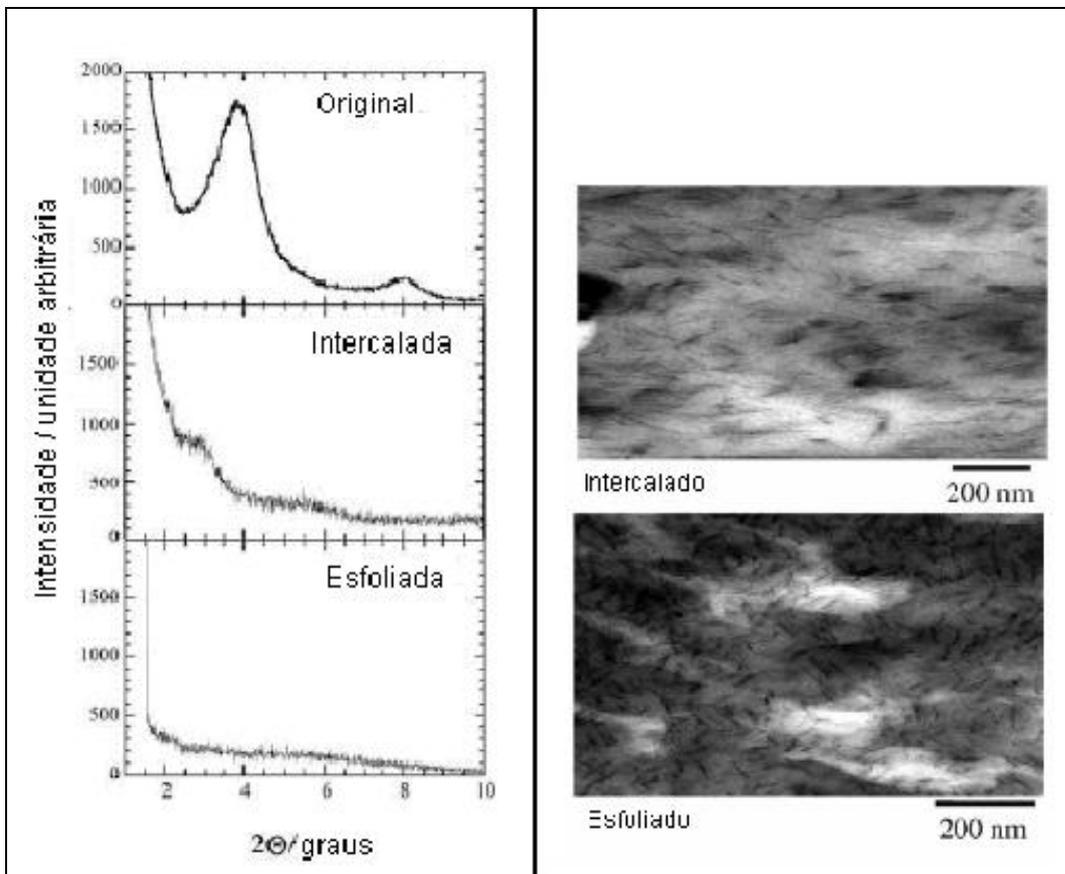


Figura 2.20: Mudança na posição do pico e na dispersão com a intercalação e esfoliação da argila [18].

2.7 PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS

Inúmeros fatores influenciam a permeabilidade de filmes para embalagens. A difusão dos gases através do filme é determinada pela sua estrutura, permeabilidade à um gás específico, espessura, área, gradiente de concentração através do filme, temperatura e gradiente de pressão. O mecanismo principal para gases e vapor d'água atravessarem um filme é ativado pela difusão, ou seja, o gás dissolvido na matriz do filme na superfície em que a concentração é alta, se difunde através do filme, forçado pelo gradiente de pressão e, evapora na superfície oposta. Porém, a difusão depende do tamanho, forma e polaridade da molécula penetrante; depende também da cristalinidade, grau de ligações cruzadas e movimento dos segmentos das cadeias poliméricas da matriz do filme, além da orientação molecular [36].

Com relação aos nanocompósitos, quando as lamelas de argila estão esfoliadas e dispersas na matriz polimérica o caminho que a molécula de gás tem que fazer para atravessar a espessura do filme é tortuoso, retardando seu o caminho, como representado na Figura 2. 21. Comparando nanocompósitos feitos a partir de lamelas de silicatos com diferentes razões de aspecto, a permeabilidade diminui com o aumento da razão de aspecto. Além disso, para uma argila que contenha uma morfologia como a de uma “folha” a maximização do comprimento do caminho é particularmente eficiente quando comparado com outras morfologias como a esférica ou a cúbica.

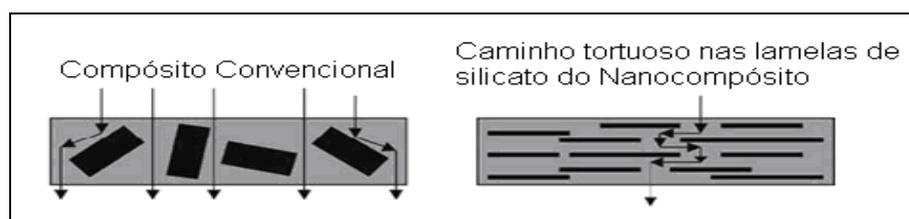


Figura 2. 21: Representação do caminho que a molécula de gás faz ao atravessar um caminho tortuoso imposto pelas lamelas de argila.

A correlação entre comprimento da lamela, concentração, orientação e grau de dispersão/ esfoliação pode levar ao aumento da propriedade de barreira [18].

Kenig e colaboradores [37] estudaram a permeabilidade de filmes tubulares de nanocompósito de uma blenda de PEBD com PEBDL e compatibilizado com PEBDL enxertado com anidrido maleico e soprados com diferentes BUR. A permeabilidade ao oxigênio medida para a blenda foi de $10000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}/\text{atm}$. Esta permeabilidade diminuiu para $7000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ com a adição da argila nos filmes soprados com BUR=2,5. Com o aumento de BUR para 4,3 a permeabilidade caiu para $2500 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}/\text{atm}$. Neste estudo pôde-se observar que com a adição da argila a permeabilidade diminuiu 30%. Com o aumento de BUR a permeabilidade diminuiu 75% com relação ao matriz pura e aproximadamente 64% com relação ao nanocompósito soprado com menor BUR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 USO DE COMPATIBILIZANTE NA MATRIZ POLIMÉRICA DE NANOCOMPÓSITOS

Farris e colaboradores [22] estudaram a influência da presença do copolímero polar, como compatibilizante, nas propriedades mecânicas do nanocompósito de PEBD com montmorilonita. Neste estudo os resultados de difração de raio $-X$ e de tração confirmaram que o compatibilizante é capaz de aumentar a adesão entre as duas fases (polímero/argila), o que permite uma transmissão mais eficiente da força para a carga.

Zanetti e colaboradores [38] investigaram a diferença na difração de raio- X para as amostras de PEBD contendo 5%, em peso, de montmorilonita. A amostra sem compatibilizante não apresentou alteração na posição do pico em relação a amostra de argila pura. Já a amostra contendo 10%, em peso, de EVA apresentou um deslocamento significativo da posição deste pico, indicando um aumento de 100% da distância entre as lamelas (de 1,8 para 3,7nm), o que comprova a eficiência da adição de compatibilizante na matriz polimérica para a intercalação do polímero entre as lamelas da argila.

Lele e colaboradores [34] estudaram o efeito da presença de compatibilizante na matriz polimérica de nanocompósitos de PP com montmorilonita nos resultados de raio- X e de reometria. O difratograma da argila apresentou um espaçamento basal de 30Å, no híbrido não compatibilizado esse espaçamento foi de 32Å. Já para o híbrido compaibilizado com PPMA o espaçamento aumentou para 34Å, o que indica uma melhor intercalação devido a presença do compatibilizante.

A influência da concentração de polímero enxertado com anidrido maleico (PPMA) matriz polimérica para a obtenção de nanocompósito de PP foi investigado por Vergnes e colaboradores [19]. Segundo os resultados de difração de raio- X, para o sistema não compatibilizado não houve aumento significativo no espaçamento basal com relação a montmorilonita pura. Isto indica, que mesmo a argila sendo modificada o PP não intercalou dentro das lamelas do silicato. Porém, o espaço entre as camadas aumentou progressivamente com a adição de 5 a 15%, em peso, de PPMA. Na faixa de 15 a 25% o aumento não foi significativo e acima de 25% não foi possível determinar a posição do pico.

Os estudos reológicos mostraram que em altas frequências (maiores que 10 rad/s), o módulo de armazenamento (G') diminuiu suavemente com o aumento de PPMA. Isto se deve a menor viscosidade do PPMA em relação ao PP. No entanto, para baixas frequências (menores que 1 rad/s) pôde-se observar um aumento de G' com o aumento de PPMA na matriz. De 0 a 5% a curva de G' não apresentou nenhuma mudança significativa devido a imposição do PP. Porém, para concentrações entre 10 e 25% o G' aumentou drasticamente, o que é explicado pela presença de uma microestrutura formada por uma rede percolada.

Portanto, os pesquisadores concluíram que o estado de esfoliação aumenta com o aumento da concentração de compatibilizante neste intervalo. E, finalmente, acima de 25%, G' não apresentou mudança, o que indica que o estado de esfoliação permaneceu o mesmo.

3.2 REOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS

Lele e colaboradores [34] investigaram a orientação através do fluxo induzido das lamelas de silicato do nanocompósito de Polipropileno (PP) sindiotático. A quantidade de argila variou de 3 a 25%. Foi usado como compatibilizante o PP isotático enxertado com anidrido maleico. A reologia do material foi descrita através de três funções: viscosidade na taxa de

cisalhamento zero (η_0); tensão de escoamento (τ_0) e o tempo de relaxação da microestrutura ($\lambda = \eta_0/\tau_0$).

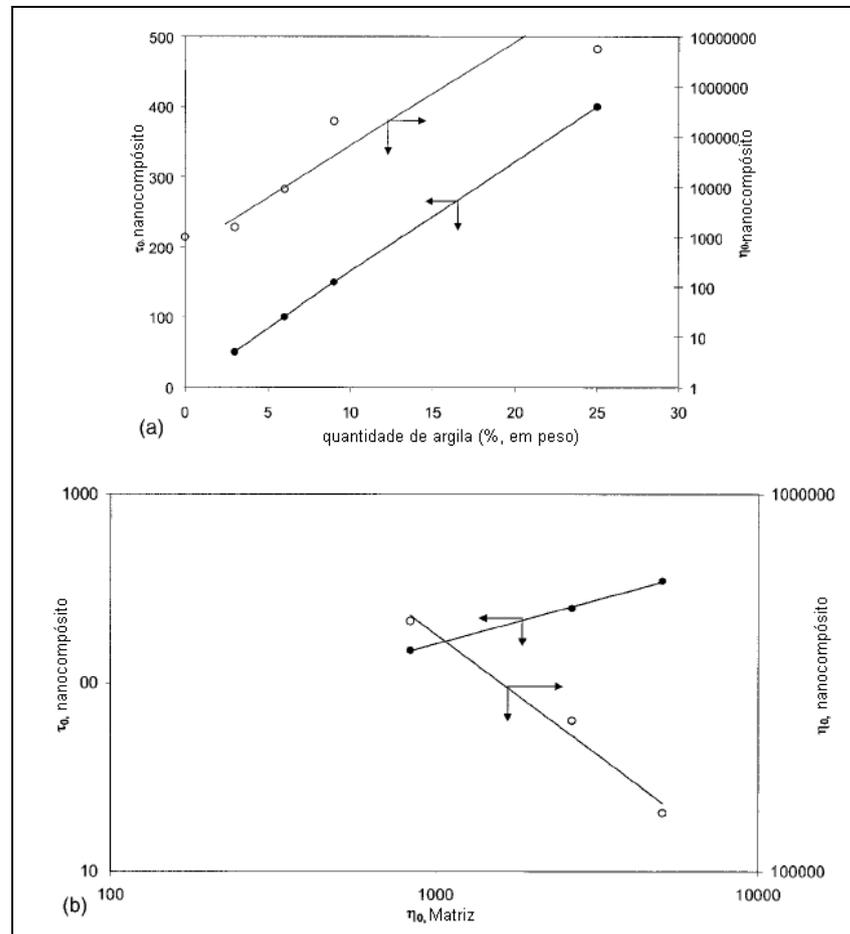


Figura 3. 1: (a) Viscosidade (η_0) e tensão de escoamento (τ_0) para o híbrido compatibilizado em função de diferentes quantidades de argila, a 190° C; (b) Viscosidade (η_0) e tensão de escoamento (τ_0) para o híbrido compatibilizado preparado com polímeros com diferentes pesos moleculares em função de η_0 da matriz, a 190°C.

Os resultados η_0 em função da quantidade de argila apresentados na Figura 3. 1 (a) mostraram que η_0 dos nanocompósitos aumentaram exponencialmente com o aumento da quantidade de silicato. Este resultado confirma a idéia de que a microestrutura do nanocompósito é formada por uma rede percolada de tactoides de argila bem dispersos na matriz, a baixas taxas

de cisalhamento. Por outro lado, a tensão de escoamento aumenta linearmente com o aumento da quantidade de argila, isto se deve a quebra desta rede.

A Figura 3. 1 (b) apresenta os resultados de η_0 do nanocompósito em função η_0 da matriz para amostras com a mesma quantidade de argila mas com diferentes pesos moleculares. Pode-se observar que a viscosidade η_0 da matriz diminui enquanto a viscosidade η_0 do nanocompósito aumenta. Este resultado mostra que a η_0 do nanocompósito é determinada principalmente pela microestrutura deste material e não pela η_0 da resina. Cadeias pequenas da matriz, tendo menor peso molecular, podem intercalar as lamelas de silicato em grande extensão levando a uma melhor dispersão e um valor de η_0 maior.

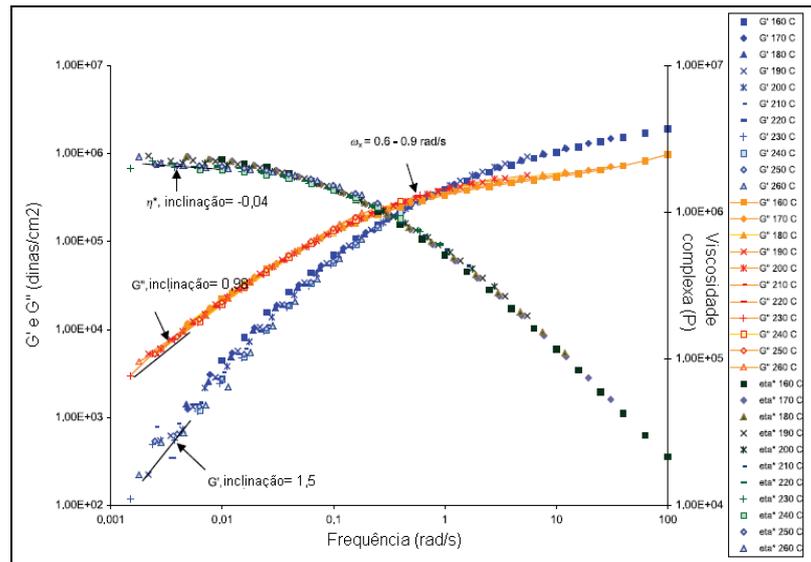
Este estudo reológico concluiu que o comportamento viscoelástico está ligado às mudanças na microestrutura devido a deformação induzida no material.

Zhao e colaboradores [39] desenvolveram uma técnica para analisar a morfologia dos nanocompósitos. A resposta reológica do nanocompósito de Poliestireno (PS) com diferentes quantidades de MMT foi mapeada enquanto o parâmetro chave que domina a resposta das características reológicas foi quantificado. A quantidade de nanoargila adicionada ao PS foi de 1% (PSN-1) e 2,5% (PSN-3), em peso. As curvas mestres foram obtidas usando o princípio de superposição tempo-temperatura e ajustadas para uma temperatura de referência comum de 160°C. As amostras foram preparadas através do método de intercalação do polímero em solução.

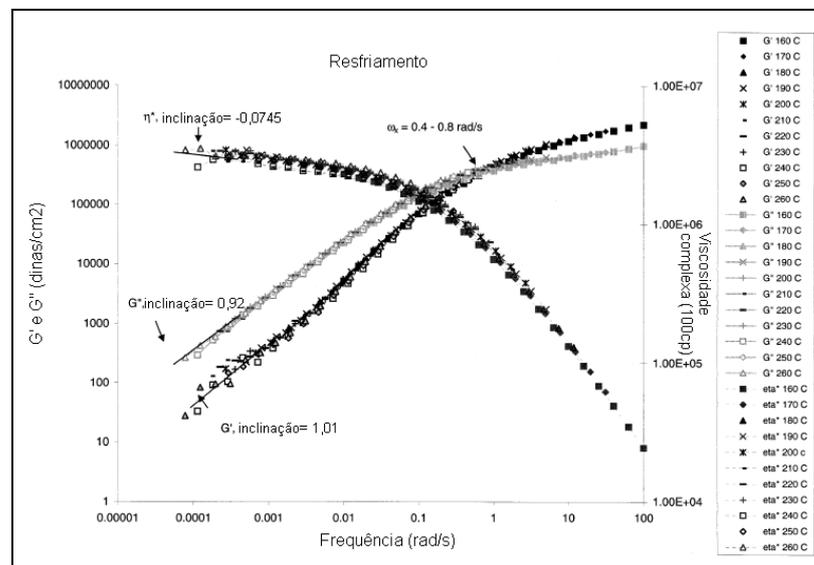
Na análise reológica, em regime dinâmico, o polímero puro apresentou um comportamento terminal típico de relaxação, onde $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$, como mostrado na Figura 3. 2 (a).

O comportamento de relaxação da amostra PSN-1 foi modificado quando comparado com a amostra de PS: G' e $G'' \sim \omega$ (Figura 3. 2 (b)). Com o aumento da concentração da argila de 1% para 2,5% (PSN-3), o comportamento mudou novamente (Figura 3. 2 (c)). Esta amostra apresentou dois cruzamentos entre G' e G'' (crossover), correspondentes a três regiões diferentes. À altas frequências (região I) a resposta das cadeias poliméricas domina,

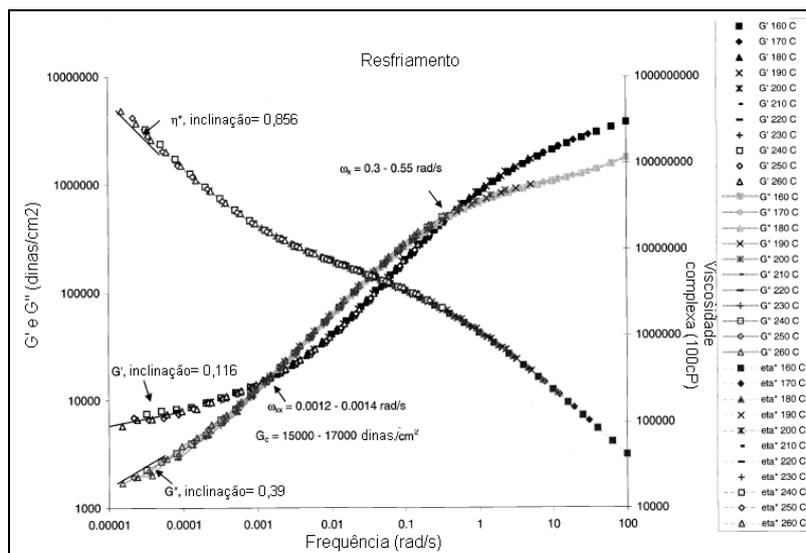
apresentando um plateau borrachoso. À frequências intermediárias (região II), a intercalação da argila com as cadeias poliméricas resultam em uma dissipação de tensão. À baixas frequências (região III) G' passa a ser maior que G'' , tornando-se independente da frequência, o que é característico de um comportamento de sólido.



(a)



(b)

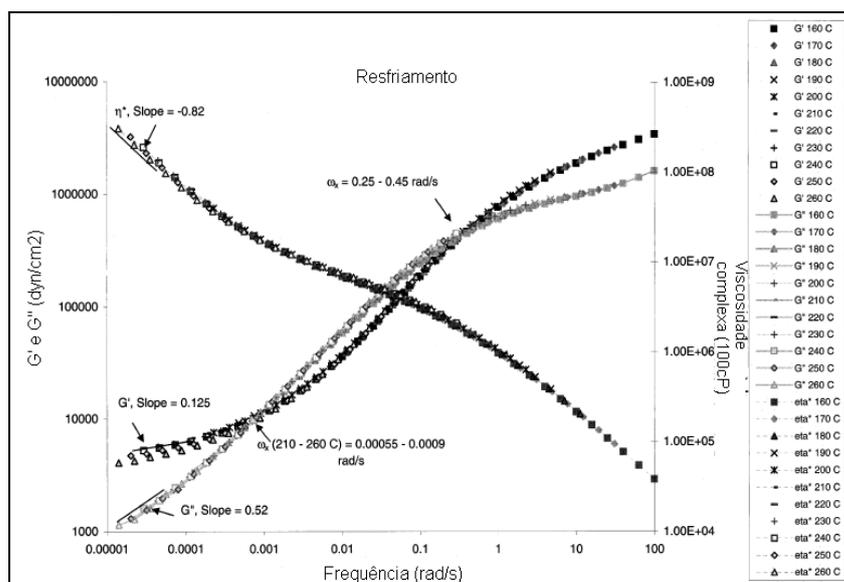


(c)

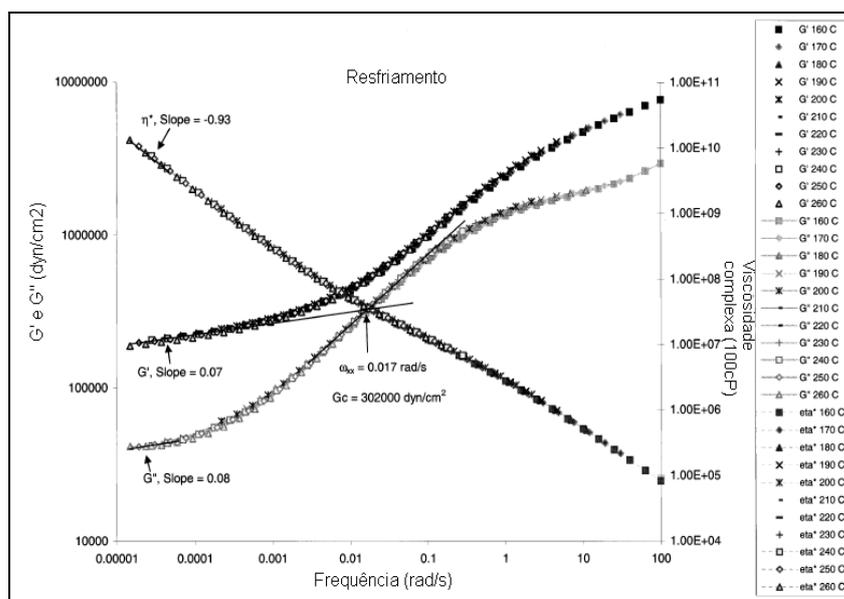
Figura 3. 2: Curvas de G' e G'' para as amostras sem ultrassom: (a) PS puro; (b) PSN-1; (c) PSN-3.

Apesar dos espaçamentos entre as galerias (d-spacing) e, portanto, a quantidade de argila intercalada, serem similares para as amostras PSN-1 e PSN-3, a diferença nas curvas reológicas se deve à diferença de partículas de argila por volume, presentes na amostra.

Quando as amostras são preparadas com uso de ultrassom, o comportamento dinâmico para todas as amostras muda. Para a amostra PSN-5 (PSN-1 com ultrassom), G' e G'' apresentam dois cruzamentos (Figura 3. 3 (a)). O resultado de MET para essa amostra evidência que o ultrassom ajudou na obtenção de uma melhor esfoliação e dispersão da argila. Isto explica porque a curva dinâmica desta amostra é mais parecida com a da amostra PSN-3 do que com a amostra PSN-1, confirmando a hipótese de que o fator chave que determina a resposta reológica do nanocompósito é o número de partículas por volume, dentro da matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 3. 3: Curvas de G' e G'' para as amostras com ultrassom: (a) PSN-5; (b) PSN-7.

Para a amostra PSN-7 (PSN-3 com ultrassom) G' é maior que G'' para todas as frequências, não apresentando crossover (Figura 3. 3 (b)). Esta resposta de comportamento sólido indica uma organização percolada das lamelas em uma rede superestruturada. Como o espaçamento entre as galerias e, portanto, a intercalção, é similar entre as amostras PSN-5 e PSN-7,

a diferença no comportamento dinâmico se deve, novamente, a diferença na densidade de partículas presente na amostra.

Através dos resultados obtidos pode-se perceber que para as amostras preparadas sem o uso do ultrassom, apesar de apresentarem uma significativa intercalação da argila, foram pouco dispersas na matriz. Somente com o uso do ultrassom houve esfoliação da argila no PS. Resumindo, o PS puro e o nanocompósito PSN-1 apresentaram um comportamento terminal de relaxação típico para polímeros puros, onde $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$. Incorporar mais partículas de argila dentro da matriz pode resultar em uma mudança no regime terminal de relaxação (G' e $G'' \sim \omega$). Com o aumento da dispersão da argila G' e G'' apresentaram um comportamento de sólido, especialmente a baixas frequências ($G' > G''$ e $G'' \sim \omega^0$). Um aumento superior da dispersão, resulta em $G' > G''$ para todas as frequências, indicando um rede percolada. Um esquema ilustrando estes resultados está mostrado na Figura 3. 4.

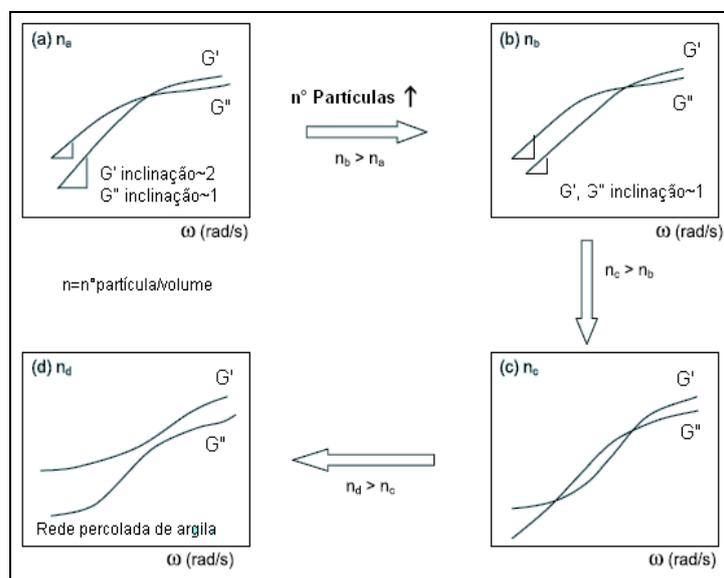


Figura 3. 4: Esquema representativo da resposta reológica ao aumento no número de partículas por volume.

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS

O aumento das propriedades térmicas, mecânicas e de barreira é fortemente dependente da dispersão e orientação dos tactóides da argila (altamente anisotrópicos) na matriz polimérica [34].

Farris e colaboradores [22] observaram que a presença de carga na matriz polimérica leva ao aumento do módulo elástico e a diminuição da elongação na ruptura. Porém, neste estudo o polímero foi carregado com nanoargila e pôde-se observar um aumento na rigidez enquanto que a resistência a tração e a elongação na ruptura quase não sofreram alteração. Este efeito está relacionado a ampla área de contato entre o polímero e as partículas de argila, o que leva a uma melhor transmissão da força, evidenciando a existência de uma boa adesão entre as duas fases. Além disso, a alta rigidez permite que a espessura do filme seja reduzida.

Zhong e De Kee [21] investigaram a influência nas propriedades mecânicas de filmes de nanocompósitos com diferentes tipos de polietilenos, Foram feitos filmes de EVA/argila, PEBD/PEBDMA/argila e PEAD/PEADMA/argila. Tanto para o PEBD como para o PEAD um compatibilizante de PE enxertado com anidrido maleico foi utilizado na quantidade de 5%, em peso.

Para os filmes de EVA/argila a resistência a tração diminuiu aproximadamente 37% com a adição de 2%, em peso, de argila e, 23% com a adição de 5%. Isto se deve a interação relativamente fraca entre a matriz polimérica e a argila, apesar da fácil intercalação. O módulo secante aumentou 26 e 115% com a adição de 2 e 5% de argila, respectivamente.

Para os filmes de de PEBD/PEBDMA/argila a resistência a tração aumentou 10% e o módulo 45% com relação a matriz (PEBD/PEBDMA).

Os filmes de PEAD/PEADMA/argila apresentaram um comportamento típico de endurecimento por estiramento. Durante o ensaio houve escoamento, empescoamento, endurecimento seguido pelo rompimento do filme. O processo de endurecimento durante o estiramento acontece quando as cadeias poliméricas esticam e se alinham na direção da tensão. Esta reorganização produz um filme mais longo, fino e forte. Estes filmes tiveram aproximadamente 10% de aumento na resistência ao escoamento com relação a matriz. No entanto, a resistência na ruptura sofreu uma redução de aproximadamente 14% devido ao fato dos tactoides da argila dificultarem a orientação da lamelas de PE durante o endurecimento por estiramento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 POLÍMERO

O polímero utilizado foi o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de especificação HF 0150, doado pela BRASKEM – Triunfo (RS). O índice de fluidez deste polímero é 10g/10min (190°C/21,6 kg), medido segundo a ASTM D1238, e sua densidade é 0,948 g/cm³. A massa molar deste polímero (Mw) é 420907 e sua polidispersividade é 20,89.

O PEAD foi escolhido devido a sua ampla utilização no mercado de embalagens e a sua disponibilidade para fins de pesquisa. Além disso, se trata de um polímero apolar que como foi explicado no decorrer do texto, apresenta uma certa dificuldade de ser misturado à argila e, portanto pouca bibliografia é encontrada sobre este polímero com aplicação em nanocompósitos.

4.1.2 ARGILA

A argila utilizada foi a Cloisite 20A comprada da Southern Clay Products Inc – Gonzales (TX). Trata-se de uma Montmorilonita (MMT) natural quimicamente modificada com um sal de amônio quartenário e de densidade 1,77 g/cm³. A estrutura química do sal de amônio está mostrada na Figura 4.1, onde N⁺ é o cloreto de amônio quartenário e HT é uma cauda hidrogenada.

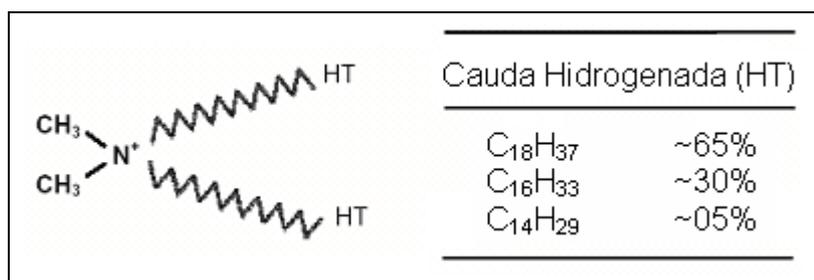


Figura 4.1: Estrutura química do sal de aônio quartenário com o qual é tratada a Cloisite 20A [40].

A Cloisite escolhida foi a 20A porque esta apresenta valores significantes de hidrofobicidade com relação aos outros tipos, como pode ser verificado na Figura 4.2. Isso é importante, pois o polímero utilizado (PEAD) é altamente apolar e, portanto apresenta alta hidrofobicidade.

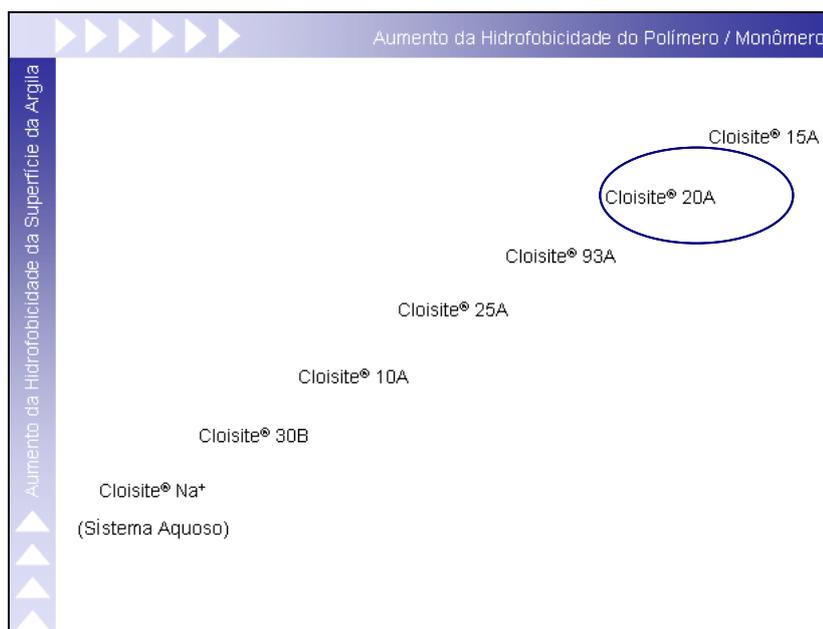


Figura 4.2: Gráfico da hidrofobicidade da argila e do polímero [40].

4.1.3 COMPATIBILIZANTE

O compatibilizante utilizado foi o Polietileno da Alta Densidade Enxertado com Anidrido Maleico (PEMA), contendo 1%, em peso, de anidrido maleico, Polybond 3009. Este produto foi doado pela Crompton LTDA – SP.

O índice de fluidez deste compatibilizante é 5g/10min (190°C/ 21,6 kg), segundo a ASTM D1238 e sua densidade é 0,95 g/cm³. A temperatura de fusão é 127°C.

4.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo está mostrada fluxograma da Figura 4. 3.

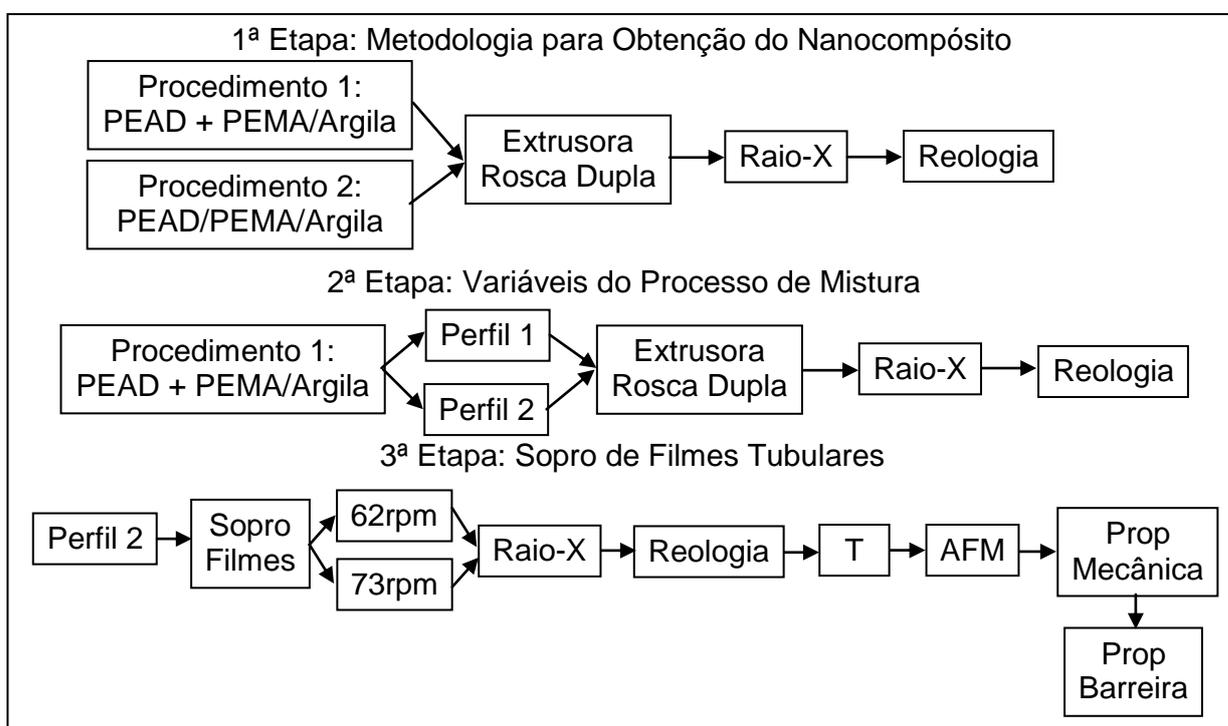


Figura 4. 3: Fluxograma da metodologia utilizada.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para verificar a posição dos picos das amostras de polímero puro, PEAD e PEMA e da argila, Cloisite 20A, foram feitos ensaios de raio-X em altos ângulos. O equipamento de raio- X utilizado é da marca Siemens, modelo D5005, do Laboratório de Raios-X do DEMa / UFSCar, com 2θ na faixa de 3 a 50° . A radiação usada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5458 \text{ \AA}$) sob filtro de níquel, na taxa de $1^\circ/\text{min}$, com 50kV e 30mA. Na preparação das amostras de pellets utilizou-se uma prensa a 220°C para fazer filmes com 2 mm de espessura. Esses filmes foram depois cortados para que coubessem no porta-amostras.

Como o PEAD-g-MA foi processado três vezes (masterbatch; mistura; sopro) e o PEAD duas (mistura e sopro), fez-se um estudo para verificar se estes polímeros não sofreriam degradação quando submetidos à estes processamentos. Para isso, o material virgem foi testado no reômetro Capilar, à altas taxas. Em seguida, o material coletado foi passado pelo reômetro mais duas vezes nas mesmas condições.

O reometro Capilar utilizado é da marca Instron, modelo 4467, com $L/D = 33$ e $L = 1,03\text{in}$, a 210°C .

Com as amostras de PEAD obtidas no reômetro Capilar foram feitas análises no reômetro ARES, de viscosidade em função da taxas de cisalhamento (baixas taxas) para que se pudesse perceber se ocorreram alterações nos valores de η_0 que pudessem interferir no sopro tubular, uma vez que este material representa 80% da composição do nanocompósito. O reômetro ARES utilizado está descrito no item 4.2.4.

4.2.2 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS

Primeiramente foi feito um estudo sobre a metodologia que seria utilizada para produção do nanocompósito. Ensaios reológicos e de WAXS foram feitos para determinar o melhor método para preparação do

nanocompósito. A partir destes resultados foram testados 2 perfis de roscas diferentes para obtenção de nanocompósitos. Foram feitas análises reológicas e de WAXS para verificar a intercalação e a esfoliação da argila para as diferentes amostras obtidas.

4.2.2.1 ESTUDO DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

Este estudo foi feito em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, Werner & Pfleiderer, modelo ZSK30, com $L/D = 35$ e $L = 1065\text{mm}$. O perfil de rosca 1 usado nesta etapa está mostrado na Figura 4. 4.

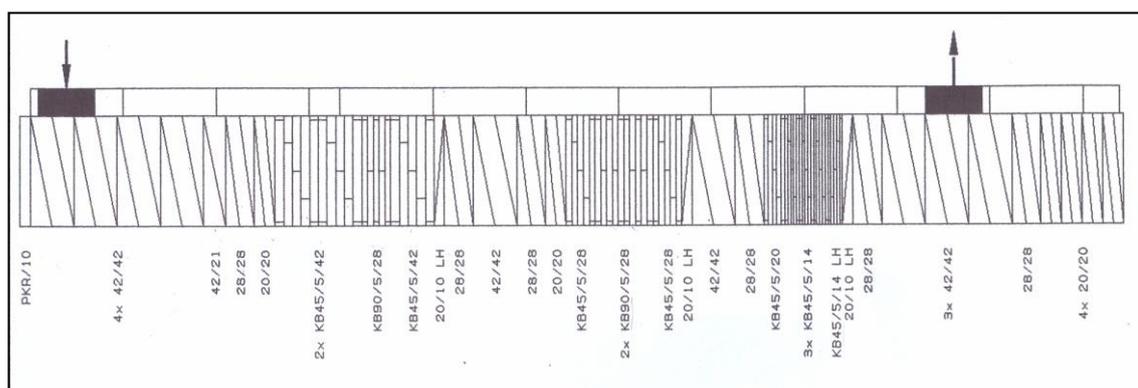


Figura 4. 4: Perfil de rosca 1, usado para determinar a metodologia de obtenção do nanocompósito.

Elementos de rosca com maior poder de deformação extensional foram combinados com elementos de rosca com alto poder de cisalhamento para promover uma mistura altamente dispersiva e um tempo de residência elevado. Foram utilizados dois procedimentos: no primeiro foi feito um concentrado (M1) de PEMA (75%) com a MMT (25%); depois foi feita a mistura (NANO1) de PEAD (80%) com concentrado (20%); no segundo foi feita uma mistura (MI) dos três materiais simultaneamente: PEAD (80%); PEMA (15%); MMT (5%). Os

parâmetros de extrusora de rosca dupla utilizados estão descritos para os dois procedimentos:

Procedimento 1:

» Concentrado (M1): PEMA/MMT (75/25)

Alimentador 1: 1,875kg/h de PEMA

Alimentador 2: 0,625kg/h de MMT

Torque: 78%

Rotação: 120RPM

» Nanocompósito (NANO1): M1/PEAD (20/80)

Alimentador 1: 2,5kg/h

Torque: 93%

Rotação: 120RPM

Procedimento 2:

» Mistura (MI): PEAD/PEMA/MMT (80/15/5)

Alimentador 1 - PEAD pellets(75%) + PEMA(25%): 1,5kg/h

Alimentador 2 – PEAD pó (87,5%) + MMT (12,5%): 1,0kg/h

Torque: 93%

Rotação: 120RPM

O perfil de temperatura utilizado nesta etapa está descrito na Tabela 4.

1.

Tabela 4. 1: Perfil de temperatura usado para processar o nanocompósito.

	zona 1	zona 2	zona 3	zona 4	zona 5	zona 6
T (°C)	215	225	220	220	215	215

Para que os resultados das análises pudessem ser comparados foi feito também o processamento só da matriz de PEAD com PEMA. Os parâmetros usados estão descritos a baixo.

» Matriz (MA1): PEAD/PEMA (85/15)

Alimentador 1: 2,5kg/h

Torque: 95%

Rotação: 120RPM

As amostras obtidas nesta etapa do trabalho foram analisadas para verificar qual a metodologia que apresentou melhores resultados. Para isso foram feitos ensaios de WAXS.

4.2.2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA

A partir dos resultados obtidos no item 4.2.1.1, optou-se por seguir o procedimento 1 (produção de concentrado com posterior adição ao PEAD) para a obtenção do nanocompósito. Então, através destes resultados decidiu-se modificar o perfil de rosca com a adição de dois elementos de rosca chamados turbinas.



Figura 4. 5: Foto da turbina utilizada no perfil de rosca 2.

Estes elementos promovem melhor mistura e por isso foram adicionados no fim da rosca, antes da zona de degasagem. O perfil de rosca 2 está mostrado na Figura 4. 6 e a extrusora utilizada foi a mesma do estudo anterior.

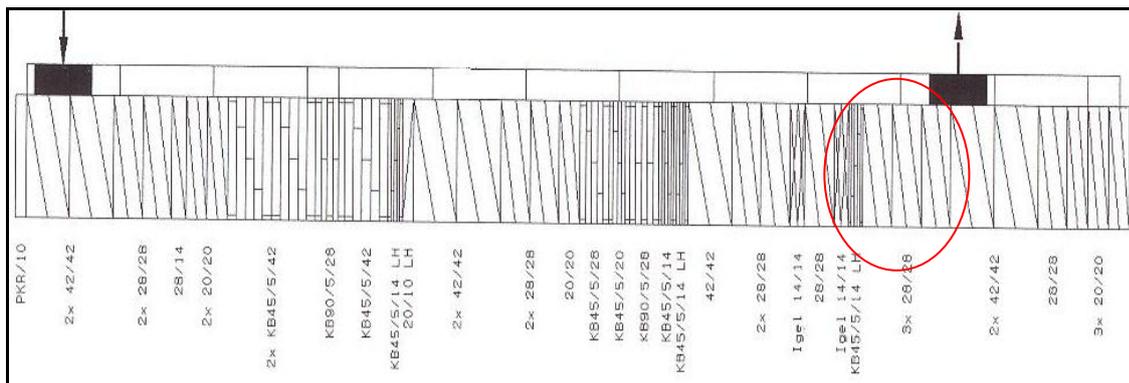


Figura 4. 6: Perfil de rosca 2, usado para obtenção do nanocompósito.

A proporção obtida entre os materiais foi a mesma do procedimento 1: 80% de PEAD; 15% de PEMA; 5% de MMT. O perfil de temperatura usado se manteve o mesmo apresentado na Tabela 4. 1. Os parâmetros da extrusora de rosca dupla utilizados foram:

» Concentrado (M2): PEMA/MMT (75/25)

Alimentador 1: 1,875kg/h de PEMA

Alimentador 2: 0,625kg/h de MMT

Torque: 77%

Rotação: 120RPM

» Nanocompósito (NANO2): M2/PEAD (20/80)

Alimentador 1: 2,5kg/h

Torque: 88%

Rotação: 120RPM

» Matriz (MA2): PEAD/PEMA (85/15)

Alimentador 1: 2,5kg/h

Vazão total: 2,5kg/h

Torque: 90%

Rotação: 120RPM

Foram feitas análises de WAXS e ensaios reológicos para verificar intercalação e esfoliação da argila nas diferentes amostras obtidas e verificar qual perfil apresentou melhores resultados. A partir do perfil de rosca escolhido foi feita uma quantidade suficiente de nanocompósito para a produção dos filmes tubulares soprados.

4.2.3 SOPRO DE FILMES TUBULARES

O nanocompósito utilizado para fazer os filmes tubulares soprados foi aquele que apresentou melhores valores de intercalação e esfoliação da argila na matriz polimérica, o NANO2. Esta etapa foi feita na BRASKEM na unidade de Triunfo (RS), em uma extrusora de rosca única acoplada à uma matriz de sopro anelar, Collin, modelo ECS30, com $L/D = 25$ e $L = 50\text{mm}$. Foram soprados filmes tubulares de PEAD puro (FPEAD), produzido pela BRASKEM para ser usado como embalagem de alimentos; de nanocompósito (FN1) nas mesmas condições que o FPEAD e; de nanocompósito (FN2) com velocidade de rosca diferente da condição anterior. Os parâmetros utilizados para a obtenção de cada amostra estão descritos na Tabela 4. 2.

Tabela 4. 2: Parâmetros da extrusora de rosca simples usada para o sopro de filmes tubulares.

	FPEAD	FN1	FN2
T1(°C)	190	190	190
T2(°C)	210	210	210
T3(°C)	209-210	208	208
T4(°C)	220	220	221
T5(°C)	220	220	220
T6(°C)	220	220	220
T7(°C)	230	230	230
T8(°C)	235	235	235
n1(RPM)	62	62	73
n2(m/min)	2,1	2,1	2,1
P1(bar)	379	362	379-378
E1(°C)	210	208	209
Va	1,3	1,3	1,3

Onde de T1 até T6 é a temperatura no canhão, T7 é a temperatura na matriz e T8 é a temperatura no cabeçote. n1 é a velocidade da rosca (proporcional à vazão); n2 é a velocidade de puxamento dos rolos; P1 é a pressão interna no cabeçote; E1 é a temperatura da massa e Va é a vazão de ar dentro da bolha.

Para os filmes soprados foram feitas análises de WAXS e ensaios reológicos para verificar se houve aumento na esfoliação das camadas de silicato devido ao fluxo extensional antes da linha de neve.

4.2.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Um estudo reológico detalhado foi feito para investigar o grau de esfoliação e dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica, em cada etapa do trabalho. Para isso foram feitos ensaios em regime permanente ($\eta \times \dot{\gamma}$), oscilatório (η^* , G' , $G'' \times \omega$) e transiente (G , $\eta^+ \times t$), à baixas taxas de cisalhamento no reômetro de deformação controlada (ARES) no Laboratório de Reologia do DEMa/ UFSCar. As amostras ensaiadas foram: PEAD puro, MA1,

MA2, NANO1, NANO2, FPEAD, FN1 e FN2. Os ensaios foram feitos em placas paralelas, com uma distância de 1mm entre elas, sob atmosfera de nitrogênio e todos foram feitos em duplicata para verificar a reprodutibilidade da técnica. A temperatura do ensaio foi de 225°C, pois esta foi a temperatura mais alta utilizada na extrusora de rosca dupla.

Para saber a partir de qual taxa de cisalhamento as amostras entrariam em regime viscoelástico linear, foram feitos ensaios de crescimento de tensão (Stress overshoot) para todas as amostras antes de serem ensaiadas em regime oscilatório. Estes ensaios de crescimento de tensão foram feitos nas taxas de 0,1 a 10s⁻¹ e frequência de 1 rad/s. E para todas as amostras a taxa determinada foi de 1s⁻¹.

Nos ensaios de relaxação de tensão uma taxa de cisalhamento de 0,01s⁻¹ foi aplicada durante 450s, depois de interrompido o cisalhamento as tensões foram medidas durante 450s.

4.2.5 RAIOS –X DE ALTO ÂNGULO (WAXS)

Os difratogramas das amostras foram feitos com o objetivo de avaliar o aumento dos espaços entre as galerias da argila, no plano (001), indicando se houve intercalação e/ou esfoliação.

O equipamento de raio- X utilizado é da marca Siemens, modelo D5000, do Centro de Caracterização de Materiais (CCDM), no DEMa / UFSCar, com 2 θ na faixa de 0,6 a 10°. Foi usada radiação de CuK α ($\lambda = 1,5458 \text{ \AA}$) sob filtro de níquel, na taxa de 1°/min, com 50kV e 30mA.

Na preparação das amostras de pellets utilizou-se uma prensa a 220°C para fazer filmes com 2 mm de espessura. Esses filmes foram depois cortados para que coubessem no porta-amostras.

4.2.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A imagem por meio da microscopia de força atômica é realizada por intermédio da geração de forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e a agulha ou sonda fina que varre a amostra. Esta agulha mapeia a amostra e é fixada junto a um braço (Cantilever), que mede a força de interação entre a amostra e a agulha por deflexão, ambos elementos sensores. Esta varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico com deslocamento nas direções x, y, e z com precisão de décimos de Angstrom, que ocorre com a variação de tensão aplicada sobre o mesmo [33].

As amostras dos filmes foram analisadas no AFM para que fossem feitas medidas de rugosidade. O equipamento utilizado foi o NanoScope IIIa da VEECO Instruments, cabeçote 100 μ , no modo contato, do Laboratório de Microscopia do DEMa/ UFSCar

4.2.7 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Análises Termogravimétricas foram obtidas no CCDM / UFSCar, para as amostras NANO2, FPEAD e FN1 em um módulo termogravimétrico Hi- Res TGA 2950 (TA Instruments) acoplado a um analisador térmico TA2000 (TA Instruments), utilizando razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de gás da ordem de 50 ml/min. A temperatura máxima de ensaio foi de 600°C, sendo utilizado um suporte de amostra de alumina.

Estas análises foram feitas para verificar a estabilidade térmica das amostras processadas e medir a quantidade de argila nas amostras de nanocompósitos.

4.2.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Ensaio de DSC foram feitos para verificar a influência da argila na temperatura de fusão e cristalização. Para isso foram analisadas amostras de FPEAD e FN1 no DSC 2920 Modulated da TA Instruments.

As amostras foram encapsuladas em placas de alumínio, com massas da ordem de 7,7 mg. O padrão de índio foi utilizado para a calibração do equipamento. Todas as amostras foram analisadas sob atmosfera de nitrogênio e aquecidas de 30 a 230°C, na taxa de 10°C/min e resfriadas na mesma taxa até 30°C.

4.2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida ocorrem alguns processos de interação entre eles. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados no MEV. O feixe incidente modula em x e em y de modo a cobrir uma área retangular de maneira que o aumento do aparelho é simplesmente a relação entre a área varrida na superfície da amostra, assim, quanto menor a área varrida maior o aumento. Raios – X também são gerados nessa interação entre elétron e matéria, sendo que os mesmos são utilizados para identificar qualitativamente os elementos químicos presentes nas amostras. Foi utilizado um MEV modelo LEO Stereoscan 440, da Leica do CCDM/ UFSCar, as superfícies das amostras foram analisadas com detector tipo SE1 (elétrons secundários) e tipo QBSD (elétrons retro-espalhados).

As amostras foram analisadas neste tipo de equipamento pois durante o sopro notou-se a presença de pontos que rasgavam o filme. Então para verificar se esses aglomerados eram géis ou aglomerados de argila foram

feitas estas análises das amostras FPEAD e FN1 em regiões onde apareciam estes pontos.

4.2.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios de Tração foram feitos no DEMa/ UFSCar, na Instron, modelo 5569, na temperatura ambiente com célula de carga de 50kN, segundo a norma ASTM D – 882. Primeiramente foi utilizada uma distância entre garras (L_0) de 250 mm, espessura de 25 mm e velocidade estiramento de 25 mm/min para medidas de módulo de Young. Depois foram feitos novos ensaios com distância entre garras (L_0) de 50 mm, espessura de 20 mm e velocidade de estiramento de 500 mm/min para medidas de tensão e deformação de escoamento e tensão e deformação de ruptura. Todos os filmes foram ensaiados na direção do sopro.

4.2.11 PROPRIEDADE DE BARREIRA

Os ensaios de permeabilidade foram feitos no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital), Campinas. As taxas de permeação ao vapor d'água (TPVA) foram determinadas em um equipamento com sensor infravermelho PERMATRAN, Modelo W 3/31, da MOCON segundo procedimento descrito na norma ASTM F1249-01, a 38°C, 90% de umidade relativa (UR). As taxas de permeação ao oxigênio (TPO₂) foram determinadas por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM D3985, em equipamento OXTRAN, modelo ST da MOCON, operando com oxigênio puro como gás permeante à temperatura de 23°C e a seco e 1atm de pressão. A espessura dos filmes foi medida com micrometro de ponta plana STARRETT, modelo n.732, com resolução de 0,001 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Primeiramente foram feitos ensaios de WAXS na faixa de 3 a 50° para verificar a localização dos picos das amostras de PEAD puro, PEMA puro e Argila Cloisite 20A. Os difratogramas obtidos estão mostrados na Figura 5. 1.

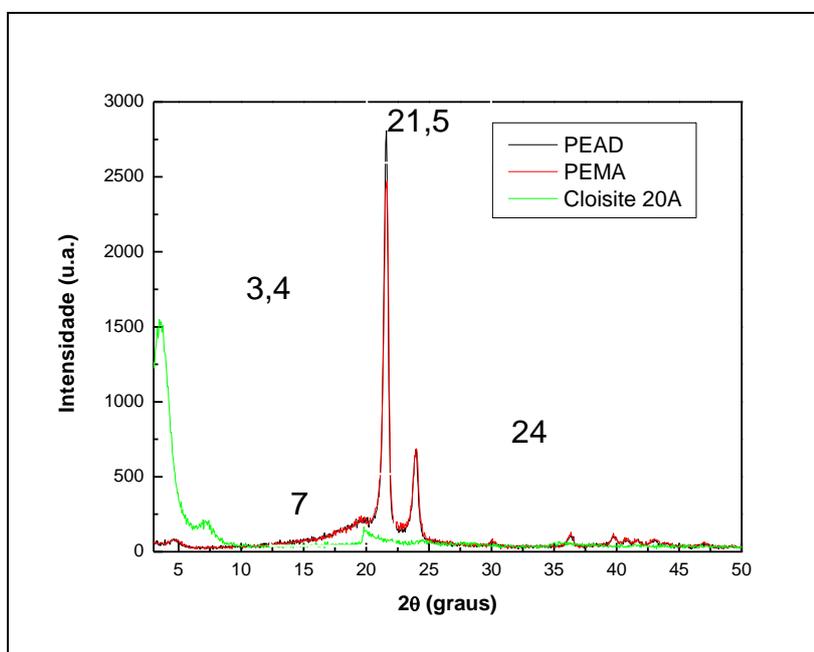


Figura 5. 1: Difratogramas para as amostras puras.

Como pode ser observado na Figura 5. 1 Os picos da amostra de argila aparecem em 3,4 e 7°. O pico em 3,4° é o mais intenso sendo, então, o principal, correspondendo a distância entre galerias de 26Å. Já as amostras de PEAD e PEMA apresentaram picos na mesma posição (21,5 e 24°), pois ambos têm a mesma célula unitária.

Com relação ao estudo de degradação de PEAD e PEMA, as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas no reometro Capilar estão mostradas nas Figura 5. 2 e Figura 5. 3.

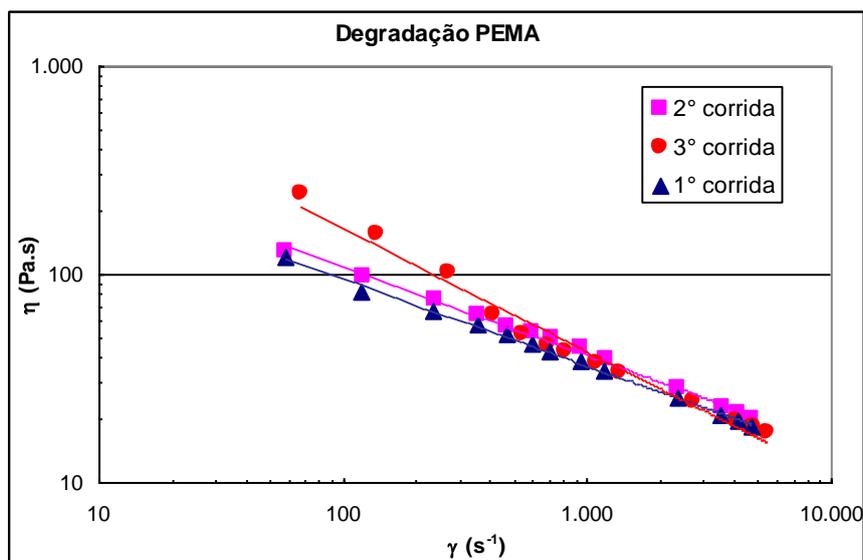


Figura 5. 2: Comparação entre as três corridas de PEMA no reometro Capilar.

Pode-se observar na Figura 5. 2 que da primeira para a segunda corrida houve um ligeiro aumento na viscosidade, porém as curvas se apresentaram paralelas, indicando que o índice de lei das potências permaneceu o mesmo, $n=0,58$. Já na terceira corrida, a viscosidade nas taxas menores apresentou um aumento significativo com relação as corridas anteriores, o que mostra que houve uma alteração do índice de lei das potências, $n=0,41$, devido a uma provável degradação. Este aumento na viscosidade acontece porque durante a degradação do PEAD ocorre reticulação das cadeias poliméricas.

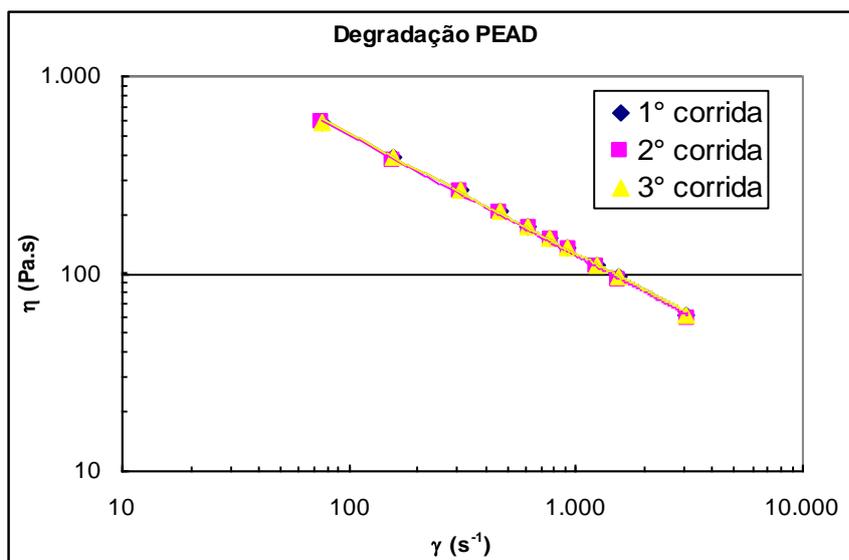


Figura 5. 3: Comparação entre as três corridas de PEAD no reometro Capilar.

Através da Figura 5. 3 pode-se observar que as curvas para as três corridas não sofreram alterações significativas, podendo-se concluir que este material não degradou, apresentando o índice de Lei das Potências $n=0,31$.

Com as amostras obtidas no reômetro Capilar para o PEAD foram feitas análises no reômetro ARES, de viscosidade em função da taxas de cisalhamento (baixas taxas) para que se pudesse perceber se ocorreram alterações nos valores de η_0 que pudessem interferir no sopro dos filmes tubulares.

A Figura 5. 4 apresenta a curva obtida para as amostras de PEAD.

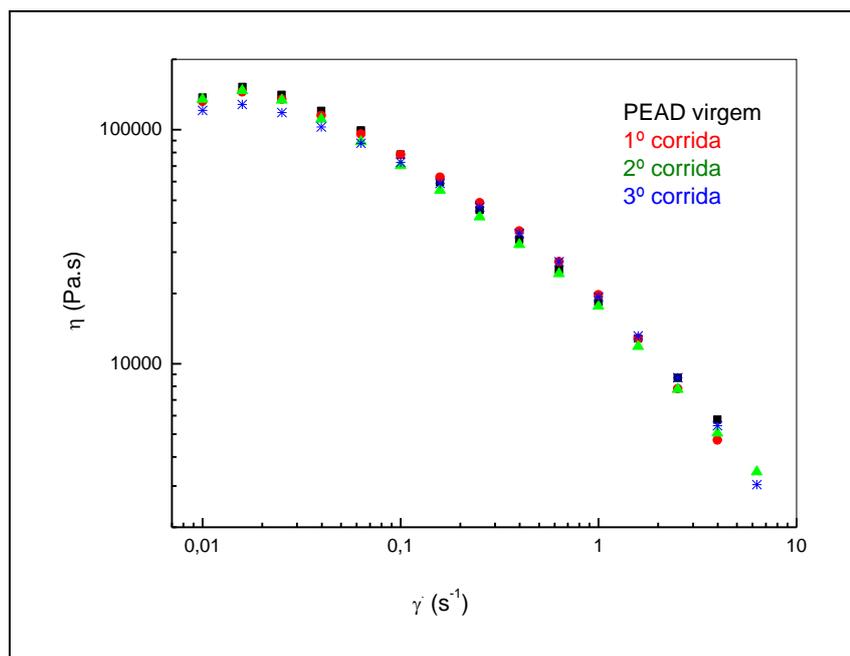


Figura 5. 4: Comparação entre a amostra de polímero virgem e as amostras obtidas durante as três corridas no reômetro Capilar.

Comparando-se a amostra de polímero virgem com as obtidas durante as corridas no reômetro Capilar pôde-se observar que não houve alteração na viscosidade, indicando que o processamento deste material provavelmente não teve influência durante o sopro do nanocompósito.

5.2 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS

5.2.1 ESTUDO DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

Para verificar qual o procedimento mais adequado para a produção dos nanocompósitos, a partir do perfil de rosca 1, foram feitos ensaios de WAXS para as amostras MI, M1, NANO1 e Cloisite 20A. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5. 5.

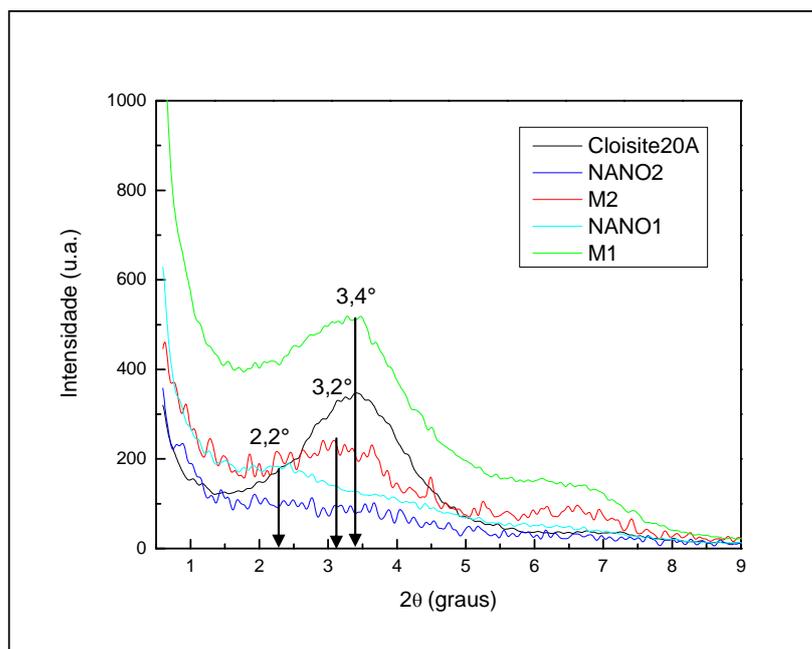


Figura 5. 5: Difratoograma das amostras obtidas no processamento de nanocompósitos com o perfil de rosca 1.

Como pode ser observado na Figura 5. 5 tanto a amostra de concentrado (M1) como a amostra em que os materiais foram misturados simultaneamente (M1) não tiveram a posição do pico modificada com relação a posição do pico da argila ($2\theta = 3,4^\circ$).

Já para a amostra de nanocompósito (NANO1) além da diminuição da intensidade do pico houve uma mudança na posição do pico para $2\theta = 2,25^\circ$, indicando que houve intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila ($39,4\text{\AA}$). A partir destes resultados foi decidido que o método usado para a obtenção de nanocompósitos seria aquele em que primeiro é feito o concentrado e depois a diluição deste no PEAD.

5.2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MISTURA

Através dos resultados obtidos para o perfil 1, decidiu-se modificar o perfil de rosca adicionando dois elementos de rosca chamados turbinas. Estes

elementos promovem melhor mistura, tanto distributiva como dispersiva, e por isso foram adicionados no fim da rosca, antes da zona de degasagem. A proporção usada entre os materiais foi a mesma da rosca anterior: 80% de PEAD; 15% de PEMA; 5% de Cloisite 20A.

Como pode ser observado, comparando os parâmetros medidos para o perfil 1 com os obtidos para o perfil 2, houve uma diminuição significativa do torque: 95 e 90% para as matrizes, 78 e 77% para os concentrados e 93 e 88% para os nanocompósitos respectivamente, indicando que o elemento de mistura utilizado aumenta a taxa de cisalhamento diminuindo a viscosidade do material.

Os ensaios de WAXS foram feitos para verificar qual a morfologia obtida e comparar os materiais obtidos a partir dos diferentes perfis de rosca. Os difratogramas estão mostrados na Figura 5. 6.

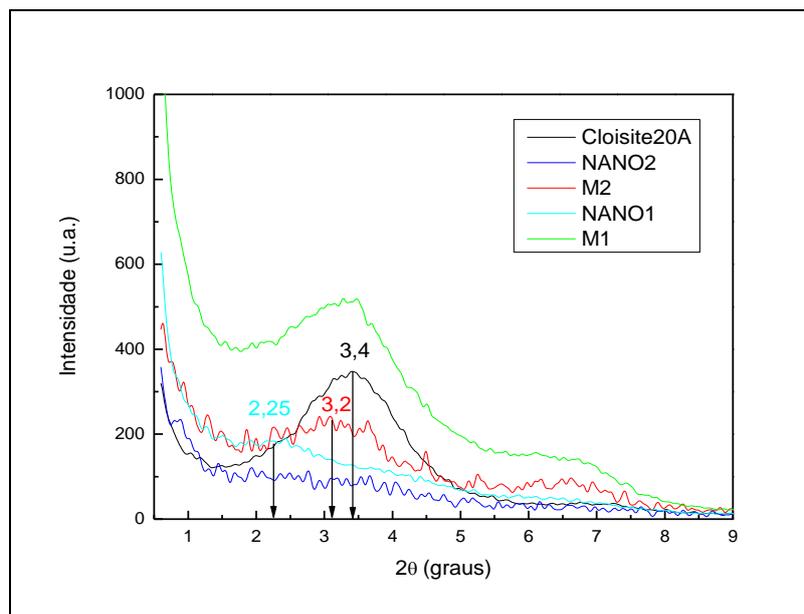


Figura 5. 6: Difratogramas das amostras obtidas nos perfis 1 e 2.

Pode-se perceber que a amostra M2 teve uma redução da intensidade do pico principal e um pequeno deslocamento para $2\theta = 3,2^\circ$ com relação a Cloisite 20A pura ($2\theta = 3,4^\circ$). Já a amostra NANO2 não apresentou nenhum pico de difração característico da Cloisite 20A. Isso é um indicativo de esfoliação,

portanto, baseado nestes resultados, o perfil de rosca 2 foi o escolhido para processar o nanocompósito em quantidade suficiente para fazer o filme.

5.3 SOPRO DE FILMES TUBULARES DE NANOCOMPÓSITOS

Foram feitos filmes tubulares de 3 tipos de amostras: FPEAD; FN1 e FN2. Para investigar a influência de velocidade da rosca na morfologia e propriedade dos filmes de nanocompósitos aumentou-se a velocidade da rosca e, portanto o filme se tornou menos espesso (FN2) facilitando o sopro. Porém, para este filme houve a formação de géis o que favorecia o rasgamento da bolha. Os valores de velocidade da rosca foram apresentados na Tabela 4. 2.

Ensaio de WAXS foram feitos para avaliar se houve um aumento na esfoliação das lamelas da argila com o estiramento biaxial durante o sopro.

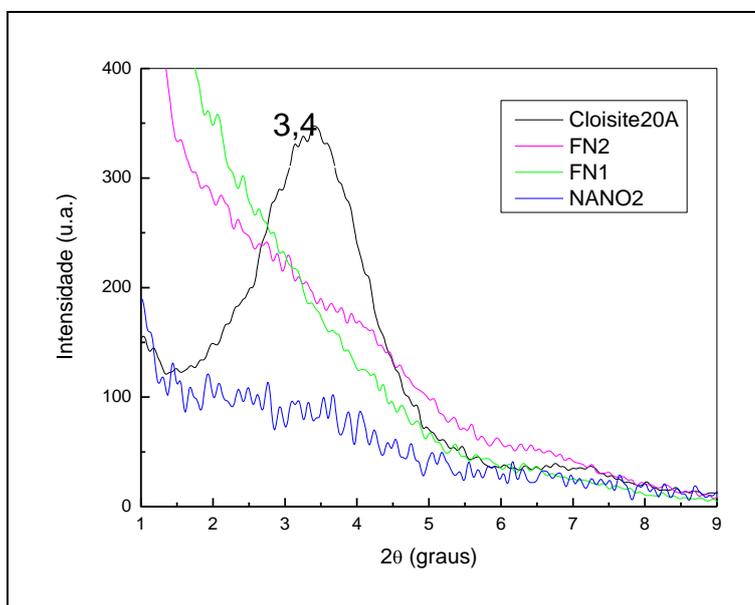
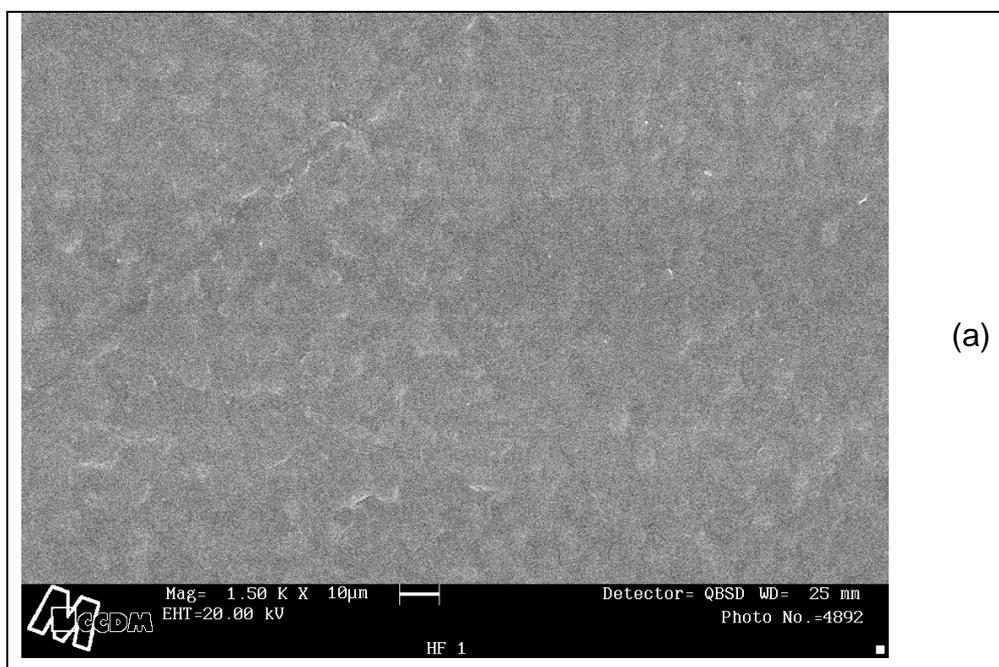


Figura 5. 7: Difratogramas das amostras de filmes tubulares.

Observar-se na Figura 5. 7, que a amostra FN2 não apresentou modificações significativas com relação a amostra FN1, não sendo possível

identificar a posição do pico para ambas amostras, confirmando a esfoliação durante o processamento da amostra NANO2.

Como os filmes tubulares soprados estavam rasgando com muita frequência foi feito um estudo paralelo para investigar se isto estava acontecendo devido à formação de géis ou de aglomerados de argila. Para isso foram feitas análises no MEV-EDS, que permite, enquanto as amostras são analisadas, verificar a presença de elementos químicos inorgânicos. A Figura 5. 8 mostra uma micrografia e um EDS do filme FPEAD.



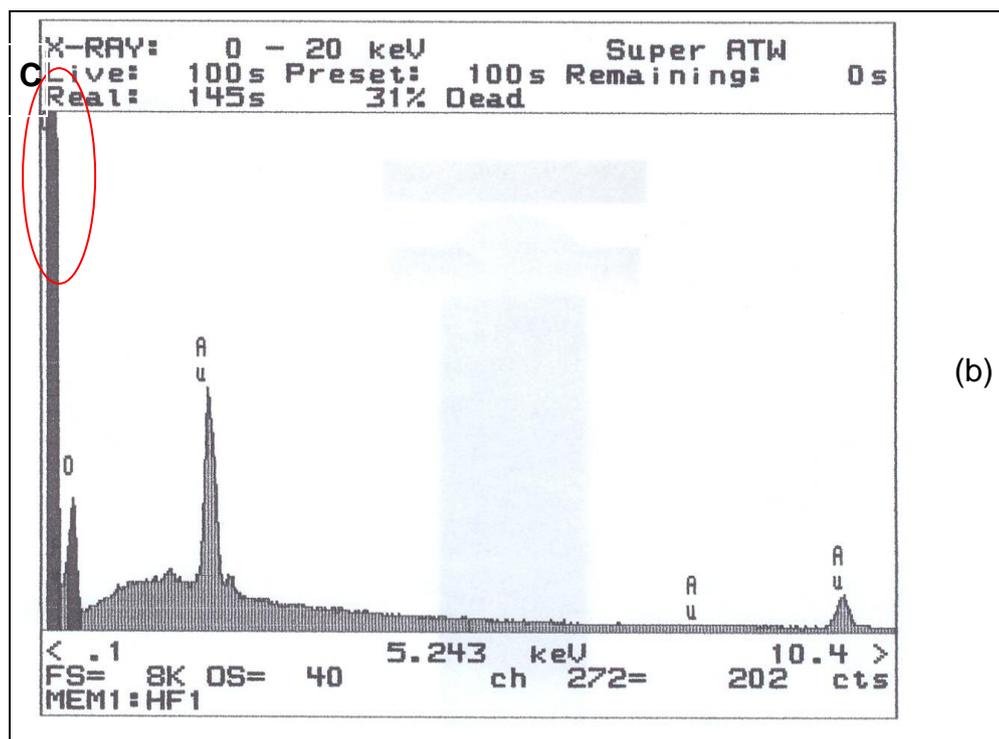
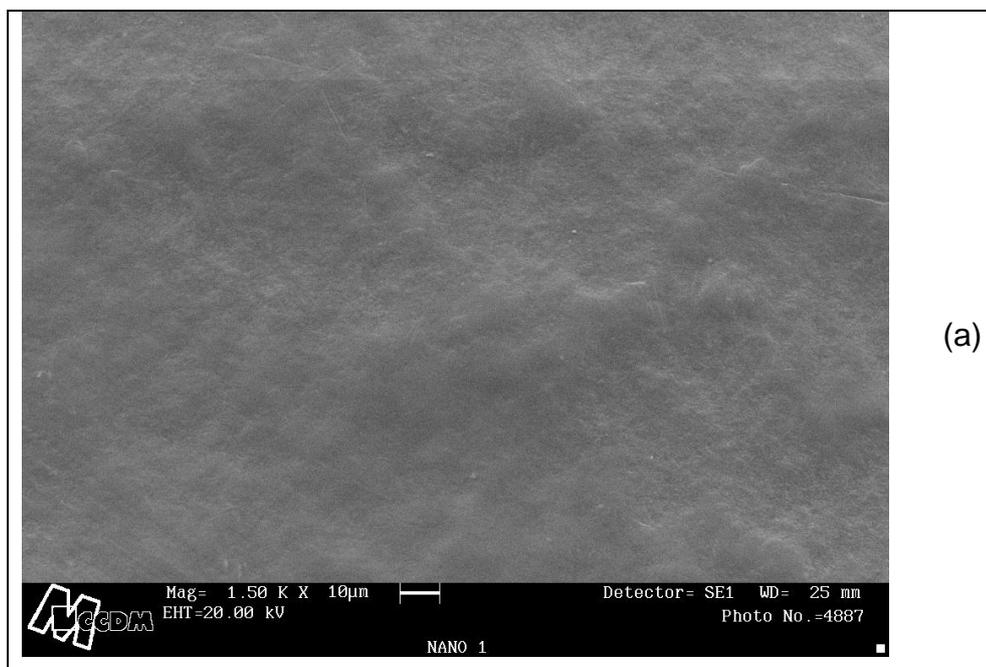


Figura 5. 8: (a) MEV da amostra de FPEAD e, (b) EDS da amostra FPEAD.

Observa-se na Figura 5. 8, que a amostra de FPEAD não tem a presença de outros elementos além do carbono.



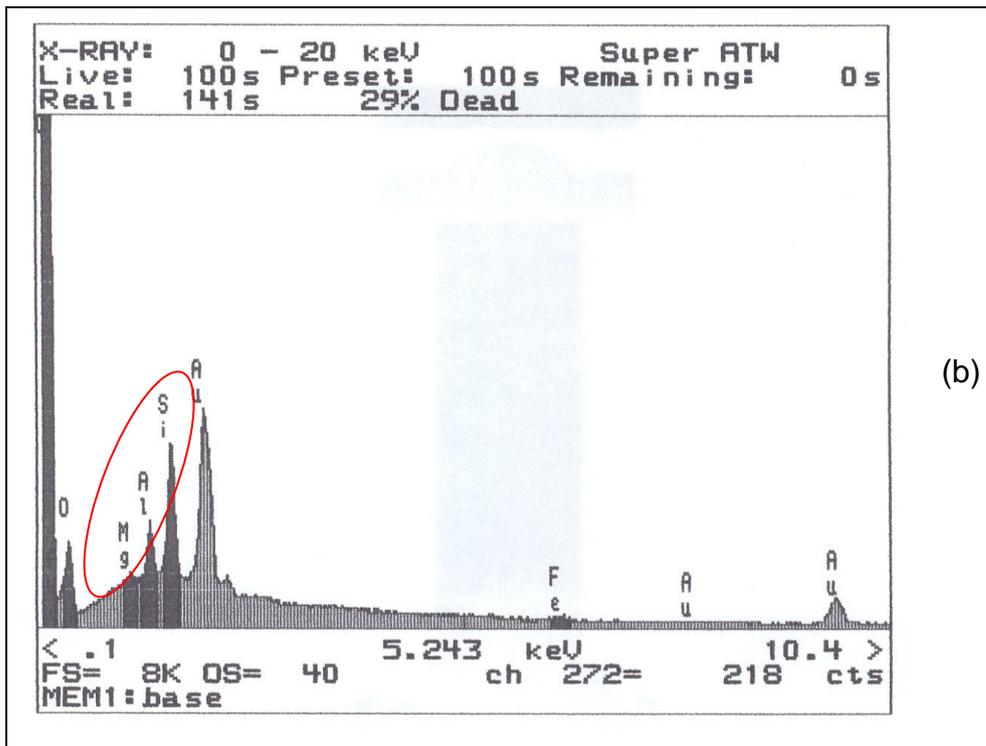


Figura 5. 9: (a) MEV da amostra FN1 e, (b) EDS da amostra FN1.

A Figura 5. 9 apresenta os resultados de MEV-EDS para uma amostra de FN1 sem defeitos. Na Figura 5. 9 (a) não foi possível notar a presença de nenhuma partícula estranha porém, a Figura 5. 9 (b) comprova a presença de argila na matriz polimérica devido a presença de grande quantidade de sílica (Si).

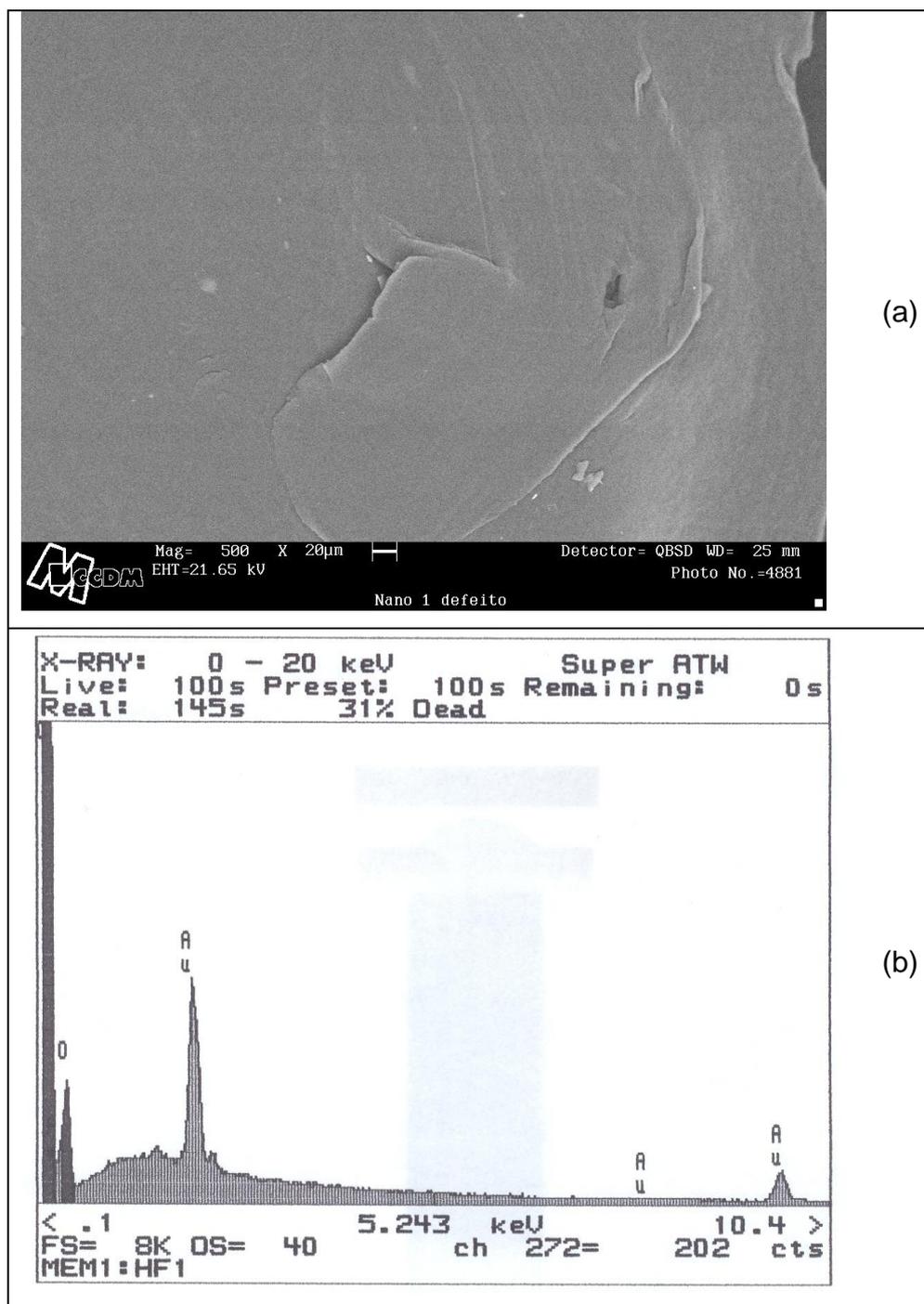


Figura 5. 10: MEV da amostra de FN1 onde começou o rasgo.

Para analisar a composição do ponto formado antes de ocorrer o rasgo foi feita uma micrografia e uma análise no EDS desta região, como mostrado na Figura 5. 10. Nota-se que os elementos encontrados são os mesmos obtidos para a amostra de FPEAD. Assim, através deste estudo pode-se concluir que o

material que forma este ponto e provoca o rasgo é um gel e não um aglomerado de argila. Isto pode ter ocorrido durante o processamento do filme soprado onde, provavelmente, algumas cadeias poliméricas não se fundiram.

Foi feita também uma análise no TGA para verificar a quantidade de argila na matriz do filme de nanocompósito e investigar mais uma vez se houve degradação da matriz após esta ter sido processada três vezes.

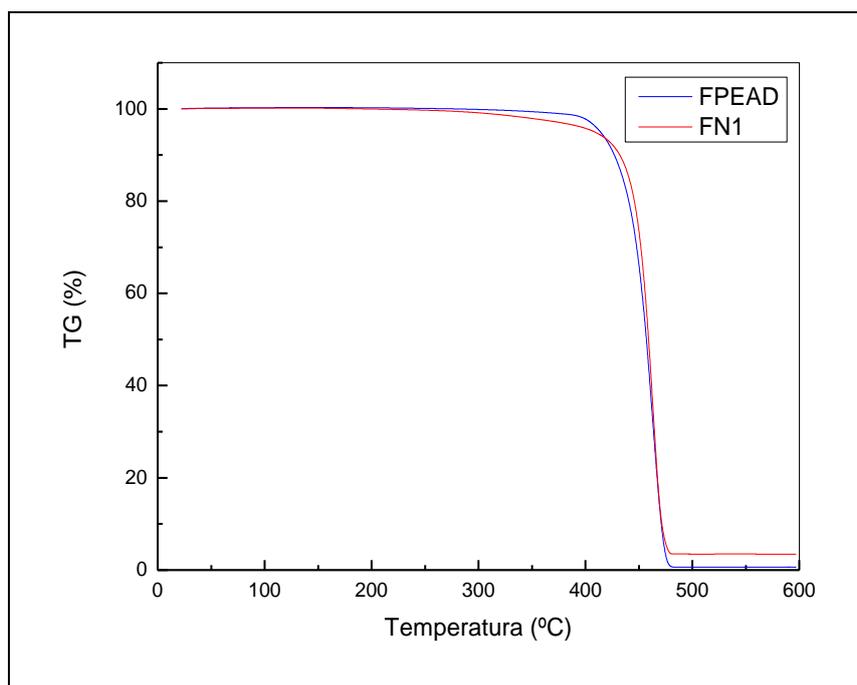


Figura 5. 11: Curvas de Termogravimetria para as amostras FPEAD e FN1.

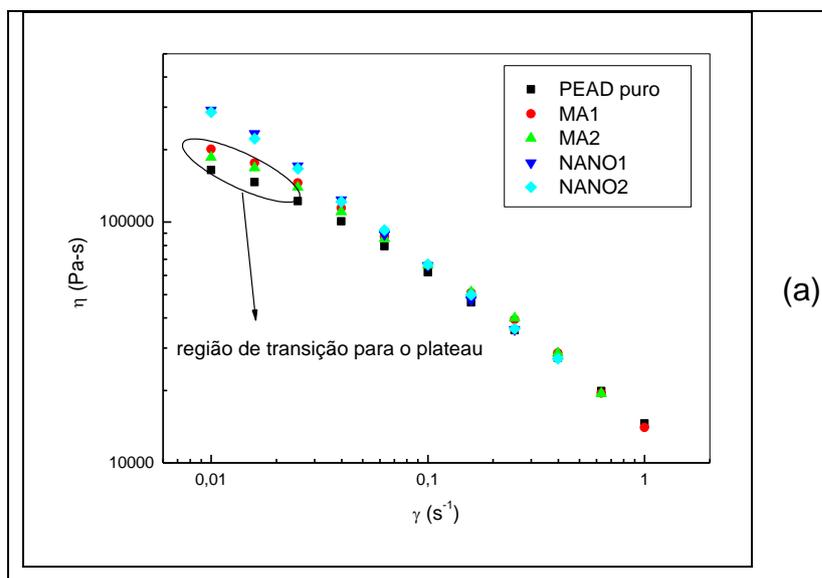
A Figura 5. 11 mostra que para a amostra FPEAD não houve perda de massa significativa até 340°C. A partir desta temperatura a amostra exibe uma diminuição acentuada da massa, até por volta de 485°C. neste intervalo de temperatura, a amostra perde 99,33% de sua massa inicial, devido a decomposição/ degradação do polímero. O teor de resíduos a 600°C é de 0,67%. Já a amostra FN1 começa a perder massa a partir de 270°C até 485°C. O teor de resíduos inorgânicos, estáveis a 600°C, é de 3,44%. Isto indica que o teor de carga está dentro do esperado pois o sal de amônio quartenário (material orgânico=1,60%) que estava dentro da argila já se decompôs a essa temperatura tornando a massa da argila menor que 5%. Além disso, pode-se

perceber que apesar da degradação começar em uma temperatura inferior para a amostra FN1, esta apresenta uma queda menos acentuada de massa até o ponto em que as curvas se encontram novamente, a 450°C, o que indica que não houve uma degradação significativa durante o processamento do nanocompósito.

5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

5.4.1 REGIME PERMANENTE EM CISALHAMENTO

A viscosidade e a tensão em baixas taxas de cisalhamento, medidas no reômetro Ares, está apresentada na Figura 5. 12.



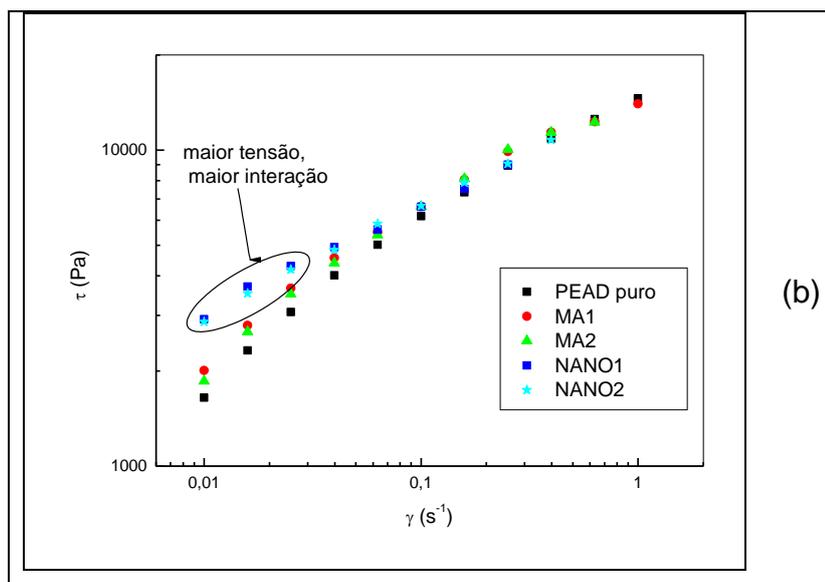


Figura 5. 12: (a) Viscosidade e (b) tensão em função de baixas taxas de cisalhamento medidas no reômetro Ares.

Observa-se que tanto o PEAD quanto as matrizes MA1 e MA2 apresentaram uma tendência para um platô newtoniano próximo à taxa de cisalhamento de $0,01s^{-1}$, enquanto que os nanocompósitos NANO1 e NANO2 apresentaram um comportamento pseudoplástico nessa mesma taxa de cisalhamento. Lele e colaboradores [34] acreditam que este fato indica um escoamento do material acima de uma tensão crítica de cisalhamento (tensão de escoamento). Este comportamento pode ser representado segundo o modelo de Bingham [31]. O aumento da tensão verificada nessa região é um indicativo de uma maior interação entre as duas fases, corroborando com a hipótese de um sistema intercalado e/ou esfoliado.

Com relação aos filmes de nanocompósitos, estes apresentaram o mesmo comportamento reológico que o nanocompósito apenas extrudado, como mostra a Figura 5. 13, não sendo possível afirmar, através deste estudo, que o processamento de filme tubular favoreceu qualquer melhoria na intercalação e/ou esfoliação desse sistema.

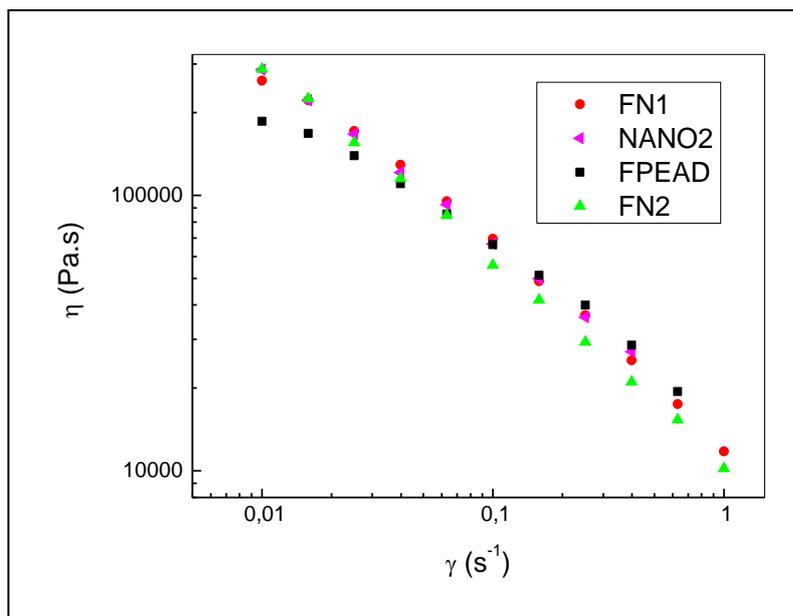


Figura 5. 13: Viscosidade em função de baixas taxas de cisalhamento medidas no reômetro Ares para os filmes de nanocompósitos.

Comparando-se o filme de PEAD puro (FPEAD) com os filmes de nanocompósitos, pôde-se observar que houve um aumento significativo na viscosidade dos nanocompósitos em baixa taxas de cisalhamento.

O comportamento dos nanocompósitos em altas taxas de cisalhamento, obtidas no reômetro Capilar, pode ser observado na Figura 5. 14.

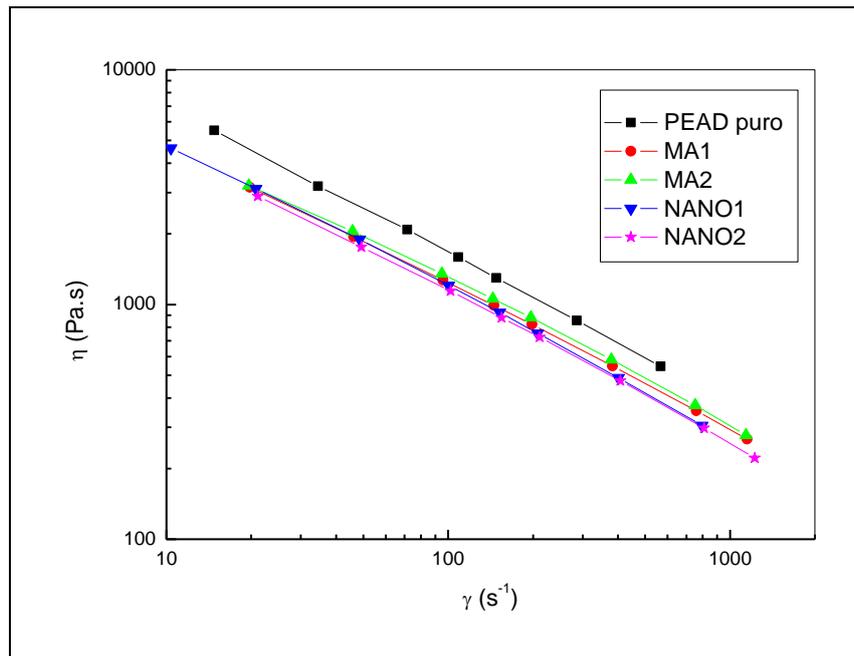


Figura 5. 14: Viscosidade em função de altas taxas de cisalhamento, obtidas no reômetro capilar.

Como pode ser observado na Figura 5. 14, não houve diferença significativa de pseudoplasticidade em relação aos polímeros puros e aos nanocompósitos, como era esperado já que à altas taxas de cisalhamento a mesoestrutura é destruída. A viscosidade mais elevada do PEAD puro se deve ao fato deste material não ter sido processado, sendo utilizado como recebido.

A Figura 5. 15 apresenta a curva de viscosidade completa dos polímeros puros e dos nanocompósitos.

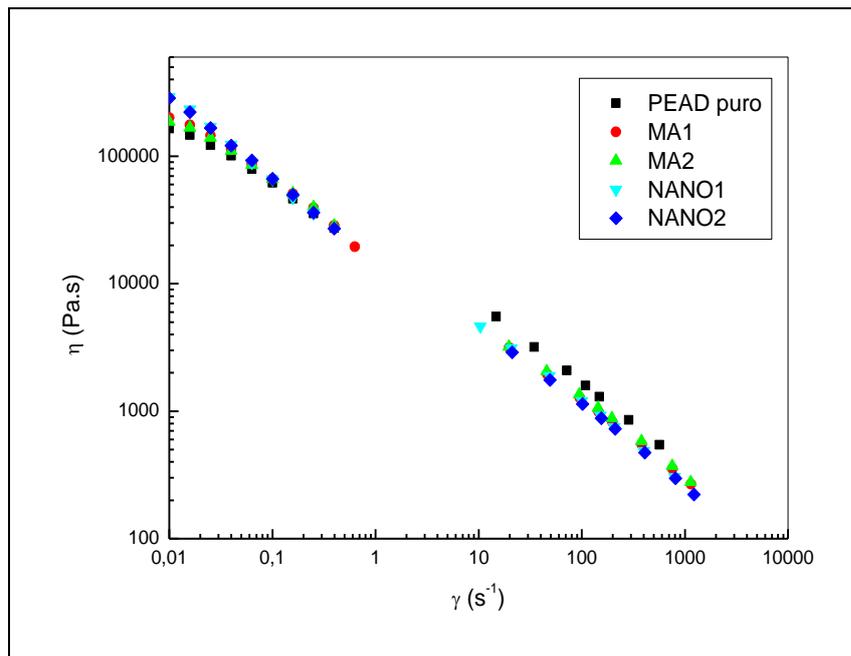


Figura 5. 15: Curva de viscosidade, em baixas e altas taxas de cisalhamento, para os polímeros puros e os nanocompósitos.

A viscosidade na taxa de $0,01s^{-1}$ das amostras NANO1 e NANO2 ficaram bastante próximas e ambas maiores que a dos polímeros puros, devido a presença da argila.

5.4.2 REGIME OSCILATÓRIO

A Figura 5. 16 apresenta os resultados de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) em baixas frequências em regime oscilatório para as amostras extrudadas.

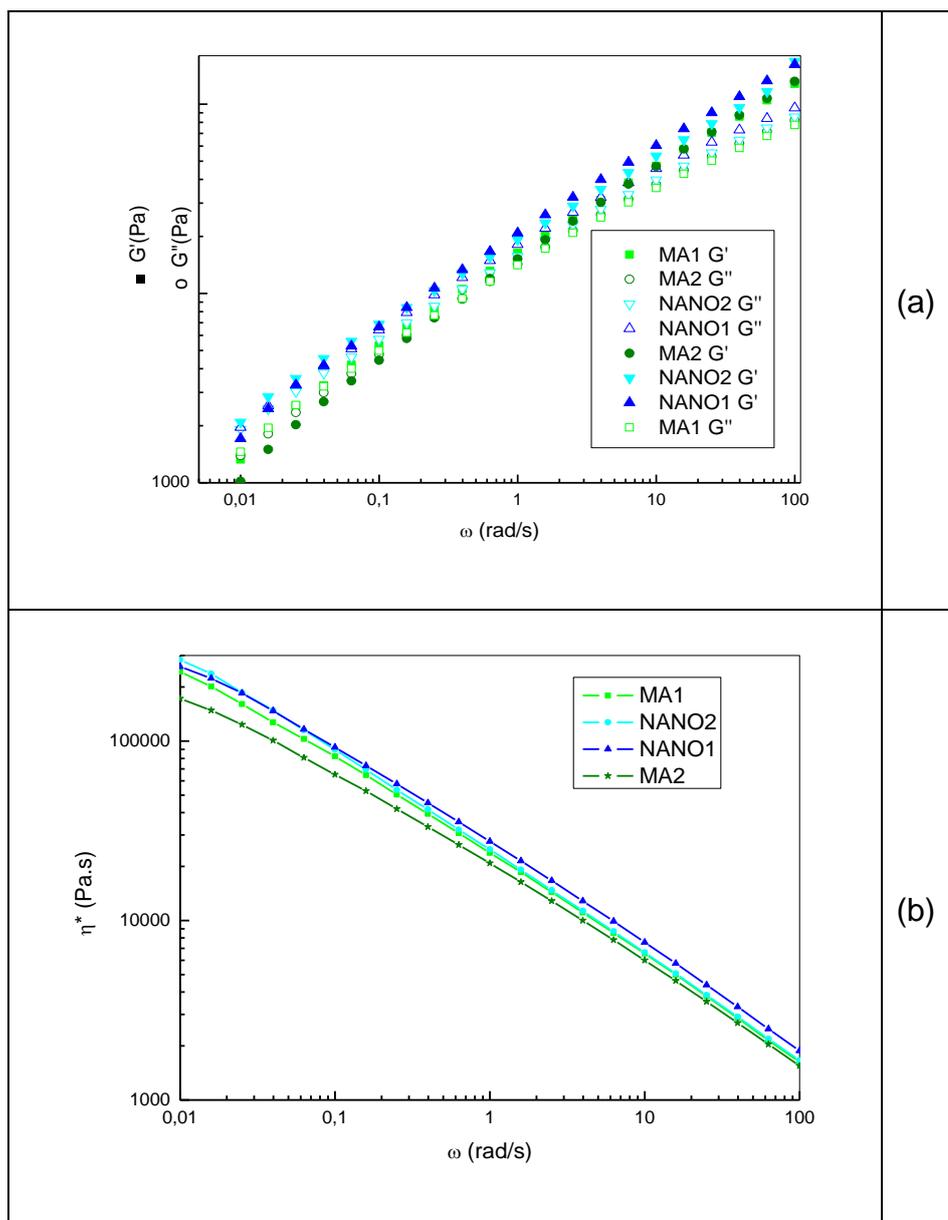


Figura 5. 16: (a) Módulos de Armazenamento (G') e de perda (G'') e (b) viscosidade complexa (η^*) em função da freqüência para as amostras extrudadas.

Comparando-se as curvas de G' e G'' das amostras MA1, MA2 e NANO1, observa-se que inicialmente G'' é maior que G' . Estas duas curvas se cruzam a freqüências significativamente baixas onde G' se torna maior que G'' , comportamento viscoelástico característico. Porém, para a amostra NANO2 a curva G' é inicialmente maior que G'' , não apresentando cruzamento entre as duas curvas durante toda a faixa de freqüências, comportamento característico

de pseudo-sólido. Este resultado comprova que a amostra NANO2 apresentou uma dispersão do tactóides de argila superior a amostra NANO1 [34, 39]. Um resumo das propriedades reológicas em regime oscilatório está mostrado na Tabela 5. 1.

Tabela 5. 1: Valores de η^* e G' na menor frequência analisada (0,01rad/s), a frequência de cruzamento entre G' e G'' , ω_c , e a inclinação de η^* e G' em baixas frequências.

	$\eta^*(0,01\text{rad/s})$ (Pa.s)	$G'(0,01\text{rad/s})$ (Pa)	$\omega_c(\text{rad/s})$	Inclinação η^*	Inclinação G'
MA1	243.490	1.576,0	0,0251	-0,339	0,710
NANO1	259.510	1.389,0	0,0398	-0,371	0,706
MA2	172.130	1.018,0	0,3980	-0,361	0,745
NANO2	283.710	2.091,0	NA	-0,456	0,579
FPEAD	153.110	830,7	1,5800	-0,339	0,742
FN1	241.350	1.647,0	0,0251	-0,410	0,644
FN2	241.700	1.666,0	0,0251	-0,413	0,625

Pode-se observar que houve um aumento de aproximadamente 65% de η^* e de 100% de G' para a amostra NANO2, na frequência de 0,01rad/s, com relação a sua respectiva matriz. Já para a amostra processada com o perfil 1 a mudança dos valores destes parâmetros não foi significativa. Além disso, comparando-se os valores de inclinação de G' da amostra MA2 com os da amostra NANO2, observou-se uma redução de 0,745 para 0,579, e um aumento na inclinação de η^* (mais próxima de -1) de 0,361 para 0,456. Estas alterações foram significativas em comparação com a amostra NANO1. Segundo Wagener e Reisinger [41], quanto mais próximo de zero for a inclinação da curva de G' em baixas frequências (comportamento pseudo-sólido), melhor a dispersão das plaquetas de argila na matriz polimérica. Da mesma forma, quanto maior a inclinação negativa da viscosidade complexa (mais próxima de -1), maior o efeito de tensão de escoamento presente no nanocompósito, que é característico de um sistema esfoliado e bem disperso. Sendo assim, pode-se dizer que o nanocompósito processado com o perfil de rosca 2 apresentou uma esfoliação parcial e boa dispersão das lamelas de argila na matriz.

A Figura 5. 17 mostra os resultados de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) em baixas frequências em regime oscilatório para as amostras de filmes soprados.

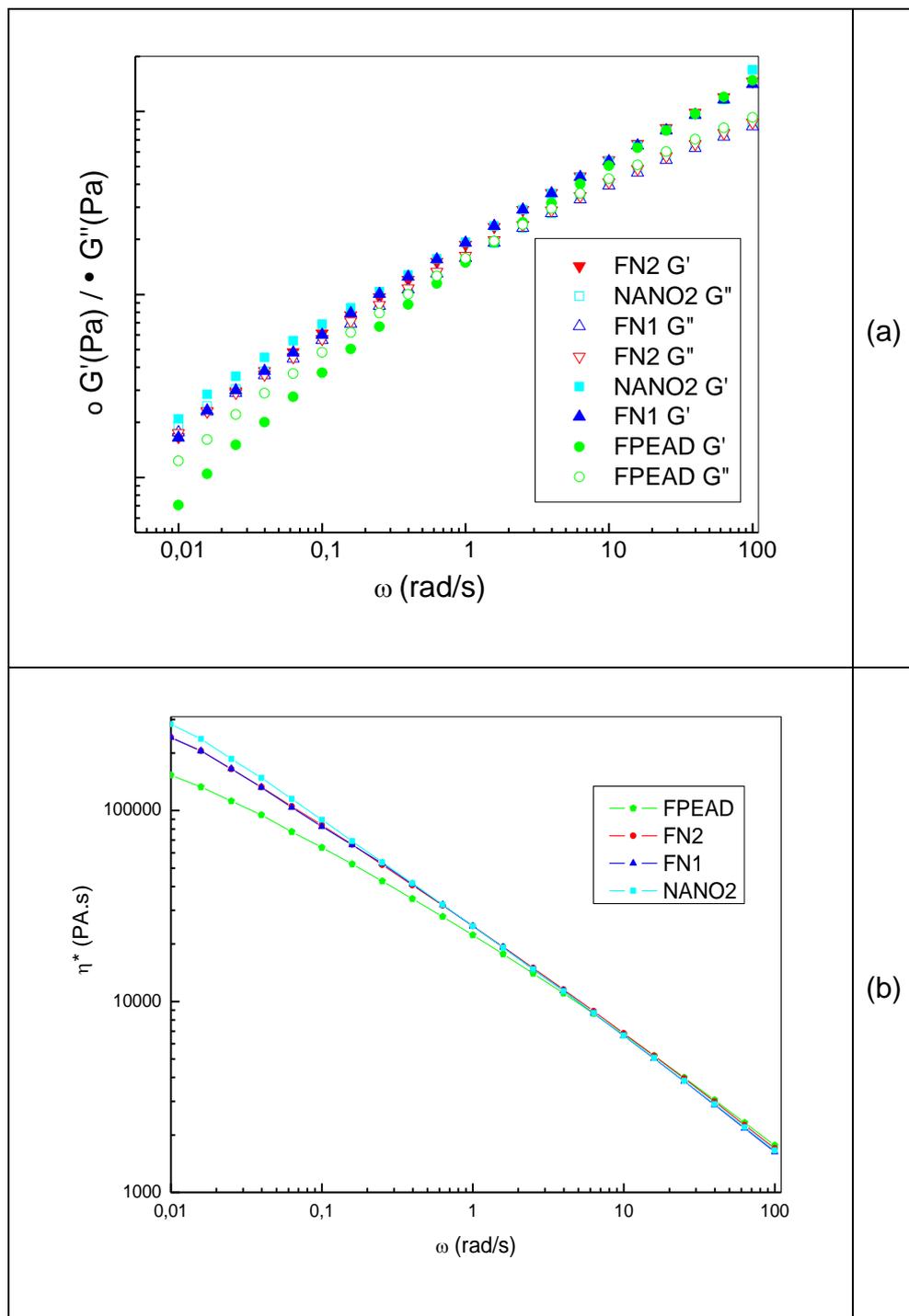


Figura 5. 17: (a) Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') e (b) viscosidade complexa (η^*) em função da frequência para os filmes

de PEAD puro e os filmes produzidos com o NANO2 em diferentes condições de processamento do filme tubular.

Entre os filmes processados e em comparação com o NANO2, não se pode afirmar, através deste tipo de ensaio, que houve melhoria na esfoliação ou dispersão das plaquetas de argila pela ação do processamento, já que o comportamento reológico neste ensaio apresentou-se muito semelhante.

A influência do tempo no comportamento reológico dinâmico dos nanocompósitos foi avaliada através da variação da viscosidade complexa em função do tempo para as amostras extrudadas e para os filmes.

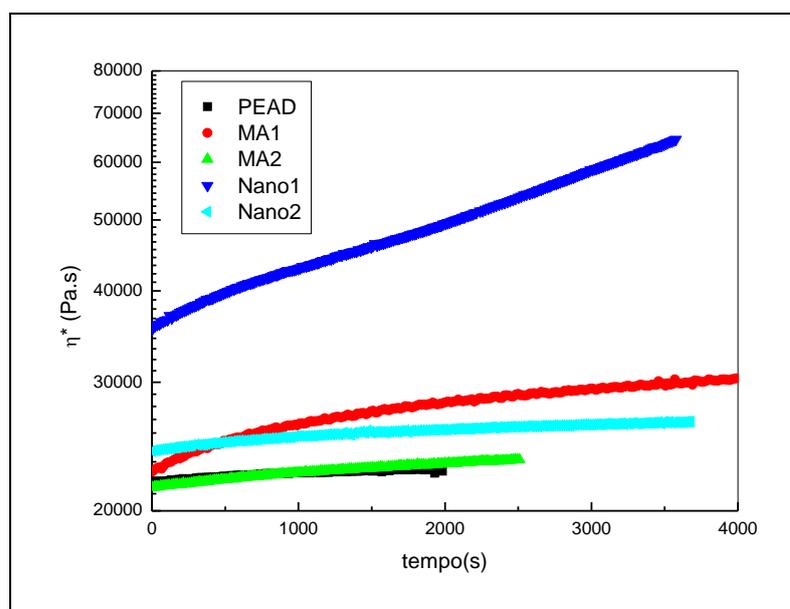


Figura 5. 18: Viscosidade complexa em função do tempo para as matrizes e os nanocompósitos extrudados.

Pode-se observar que houve um aumento acentuado de η^* para a amostra NANO1 em função do tempo, o que não é verificado para o NANO2 e para os filmes produzidos com NANO2. Este ensaio foi repetido várias vezes e o comportamento observado para o NANO1 se manteve. Presume-se que a morfologia obtida com o perfil 1 não estava estabilizada e passível de modificações durante um longo tempo no estado fundido. Acredita-se que

durante o ensaio no reometro ainda possa acontecer intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila devido ao tempo de residência e temperatura na qual o polímero foi submetido. Por outro lado, o perfil 2 resultou em uma morfologia bastante estável, não havendo alterações no comportamento reológico ao longo do tempo.

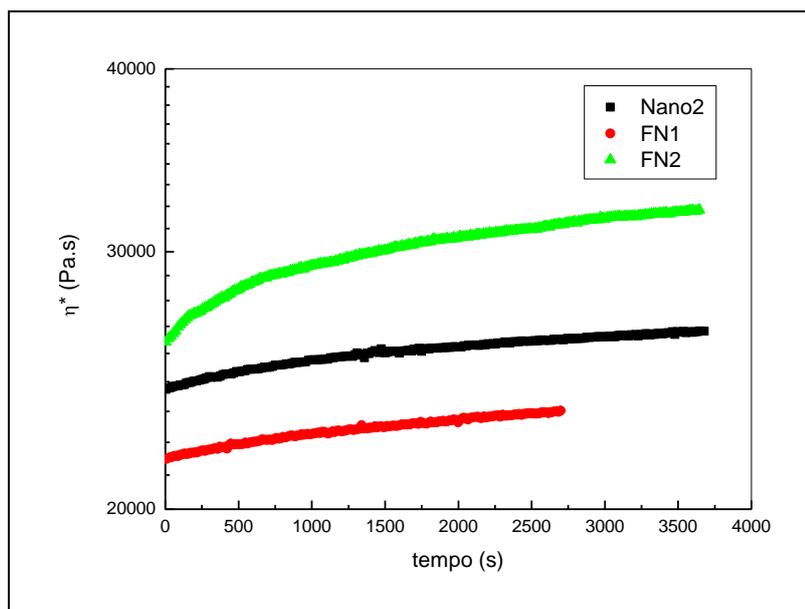


Figura 5. 19: Viscosidade complexa em função do tempo para as amostras processadas com o perfil de rosca 2 e os filmes com diferentes velocidade de rosca.

Comparando-se as amostras obtidas para os filmes com diferentes velocidades de rosca nota-se que houve um aumento de η^* para a amostra FN2. Este aumento indica uma maior interação das partículas da argila com a matriz para o filme processado com maior velocidade da rosca.

5.4.3 REGIME TRANSIENTE

Os resultados de relaxação de tensão, na taxa de $0,01s^{-1}$, estão apresentados na Figura 5. 20.

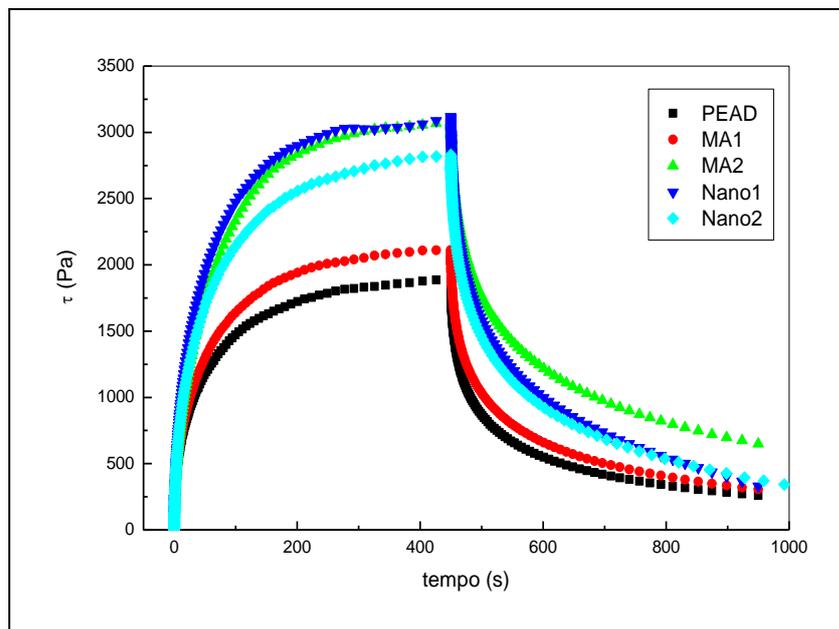


Figura 5. 20: Relaxação de tensão na taxa de $0,01s^{-1}$.

Como pode ser observado, para as amostras contendo argila o pico de tensão se deu a um valor significativamente mais elevado e a relaxação foi mais lenta que para as amostras MA1 e PEAD. Isso se deve a interação entre o polímero e as lamelas de argila [42]. Já para a amostra MA2 o pico de tensão apresentou maior intensidade possivelmente devido a reações posteriores entre resíduos de Anidrido Maleico e o PEAD.

Comparando as amostras NANO1 e NANO2, nota-se que a primeira apresenta um pico maior que o da segunda. Isso pode ser explicado pela instabilidade da morfologia, conforme explicado nos resultados de η^* em função do tempo, em regime oscilatório.

As curvas obtidas para os filmes estão mostradas na Figura 5. 21.

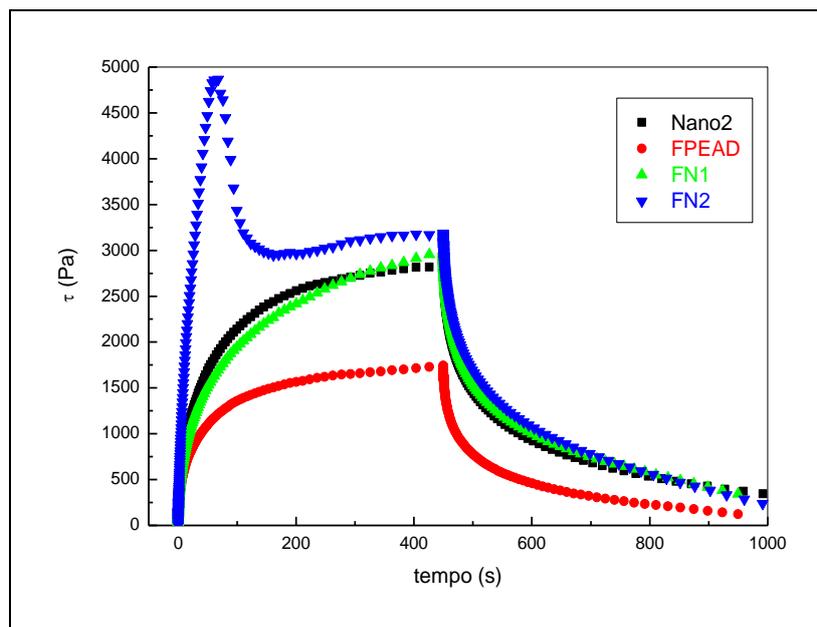


Figura 5. 21: Relaxação de tensão na taxa de $0,01s^{-1}$, para os filmes.

Na Figura 5. 21 o comportamento apresentado pelas amostras FN1 e NANO2 foram semelhantes, indicando que o sopro feito na velocidade de 62 rpm não influenciou na morfologia do nanocompósito. Porém, para a amostra FN2 pode ser observado um outro pico de acúmulo de tensão em um tempo inferior ao das outras amostras. Isto indica que possivelmente a interação das lamelas de argila com a matriz polimérica aumentou devido a maior dispersão da argila provocada pelo aumento na velocidade da rosca durante o sopro (73 rpm). Estes resultados comprovam a influência do processo de sopro e suas variáveis na morfologia de filmes de nanocompósitos.

As curvas obtidas no ensaio de crescimento de tensão das amostras de nanocompósitos estão mostrados na Figura 5. 22.

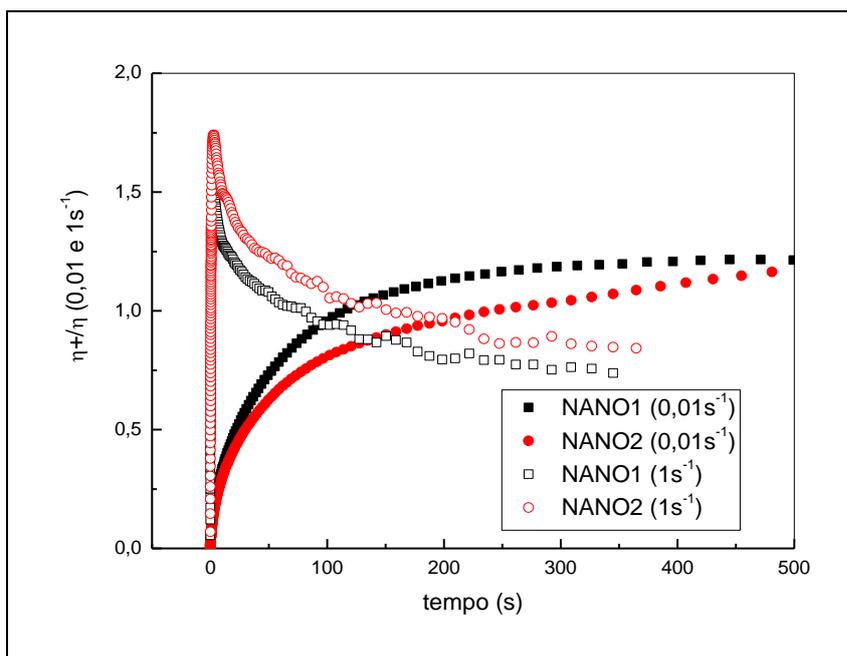


Figura 5. 22: Curvas de crescimento de tensão para os nanocompósitos e suas respectivas matrizes, nas taxas de 0,01 e 1 s⁻¹.

Para os ensaios feitos na taxa de cisalhamento de 1s⁻¹, a amostra NANO2 apresentou um acúmulo de tensão maior que a amostra NANO1, este fato se deve a maior interação entre as partículas de argila e as cadeias poliméricas para a amostra processada com perfil de rosca 2 [31]. Porém, a baixas taxas (0,01s⁻¹) a amostra NANO1 apresentou maior acúmulo de tensão até um patamar do que a amostra NANO2. Esta inversão de comportamento se deve a instabilidade da morfologia apresentada pela amostra NANO1. Também pode-se observar que na taxa de 0,01s⁻¹, não houve acúmulo de tensão (stress overshooting) em ambas as amostras, comportamento padrão em amostras poliméricas a baixas taxas de cisalhamento, porém, a amostra NANO1 atingiu o regime permanente mais rapidamente do que a amostra NANO2.

5.5 MEDIDAS DE RUGOSIDADE

As medidas de rugosidade das amostras de filmes tubulares foram feitas no AFM. As Figura 5. 23, Figura 5. 24 e Figura 5. 25 mostram o aspecto visual da superfície dos filmes soprados.

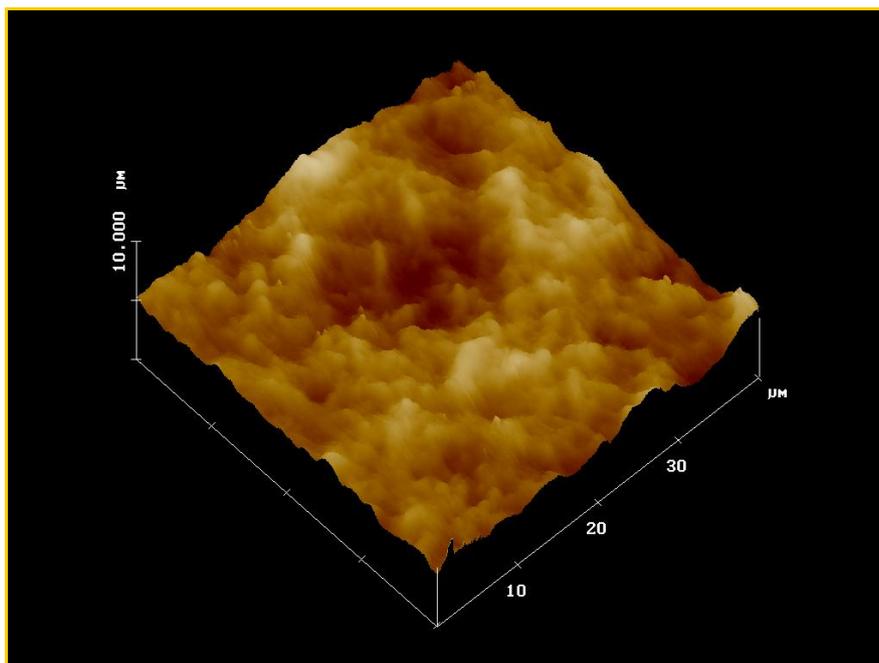


Figura 5. 23: Imagem feita no AFM para as amostras de FPEAD.

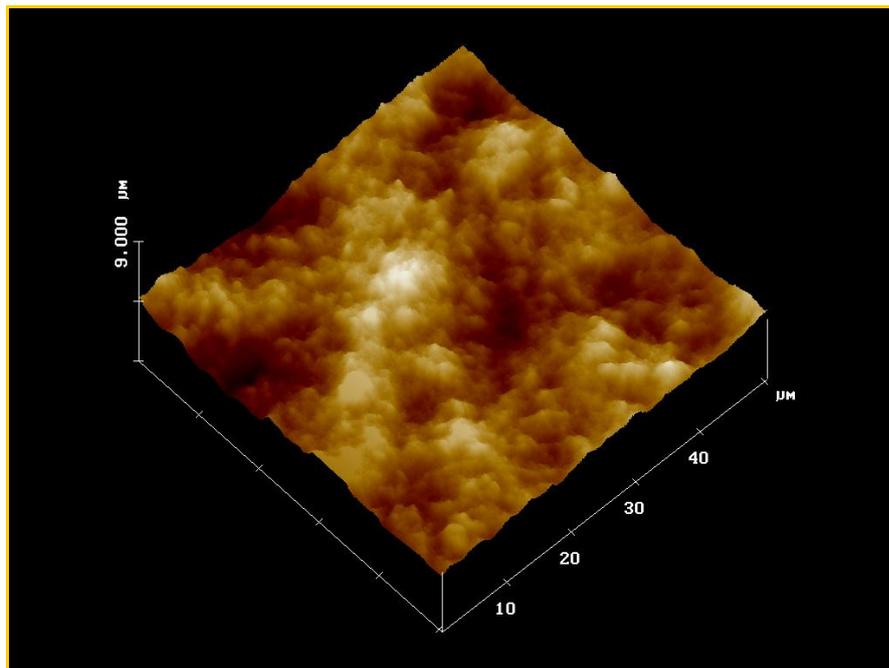


Figura 5. 24: Imagem feita no AFM para as amostras de FN1.

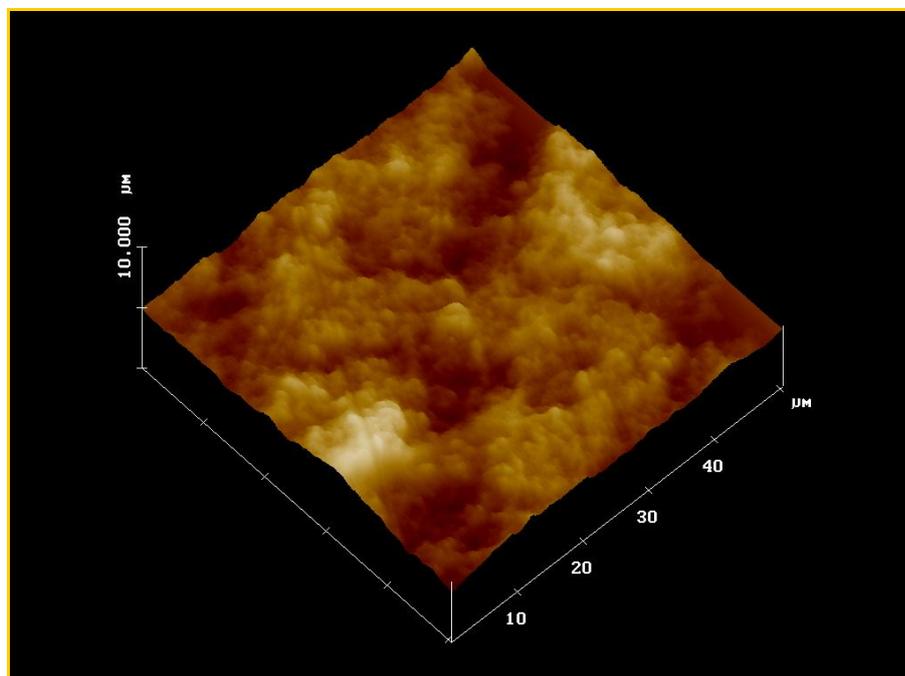


Figura 5. 25: Imagem feita no AFM para as amostras de FN2.

Como pode observado, a presença da argila na matriz polimérica modifica a forma da estrutura cristalina do polímero. Para a amostra de FPEAD

as estruturas são redondas e grandes, já para as amostras contendo argila (FN1 e FN2) as estruturas são mais alongados e menores. As medidas de rugosidade foram feitas a partir de uma imagem 2D de cada amostra. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5. 2.

Tabela 5. 2: Valores de rugosidade para os filmes tubulares soprados.

Rugosidade (nm)	FPEAD	FN1	FN2
	390,4	270,75	268,29

Nota-se que os valores de rugosidade das amostras contendo argila tiveram uma redução significativa com relação a amostra PEAD puro. Este resultado pode ser produto de dois processos competitivos: a recuperação da deformação e a cinética de cristalização do nanocomposito após a saída da matriz tubular. Sabe-se que a argila pode atuar como agente de nucleação do PEAD; se isto ocorreu, a cinética de cristalização foi acelerada; logo o FN1 ou FN2 começaram a cristalizar antes do que o FPEAD. Porém, não se sabe qual das três composições recupera a deformação mais rapidamente. Se o FPEAD recuperasse a deformação mais rapidamente, ele cristalizaria quase quiescentemente (sem influencia das tensões biaxiais durante o sopro) e formaria provavelmente cristalitos grandes, rugosos e sem orientação; já os nanocompositos formariam cristalitos pequenos, orientados e com menos rugosidade, o que pôde ser observado na Figura 5. 23. Acredita-se então, que a deformação recuperável do FPEAD é menor do que as dos FN1 e FN2 [33]. Porém, esta conclusão precisa de comprovação experimental.

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Este ensaio foi dividido em duas etapas, na primeira etapa a velocidade do ensaio foi de 25 mm/min, com $L_0 = 250$ mm e largura do filme de 25mm, para que fossem feitas as medidas de módulo elástico. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5. 26.

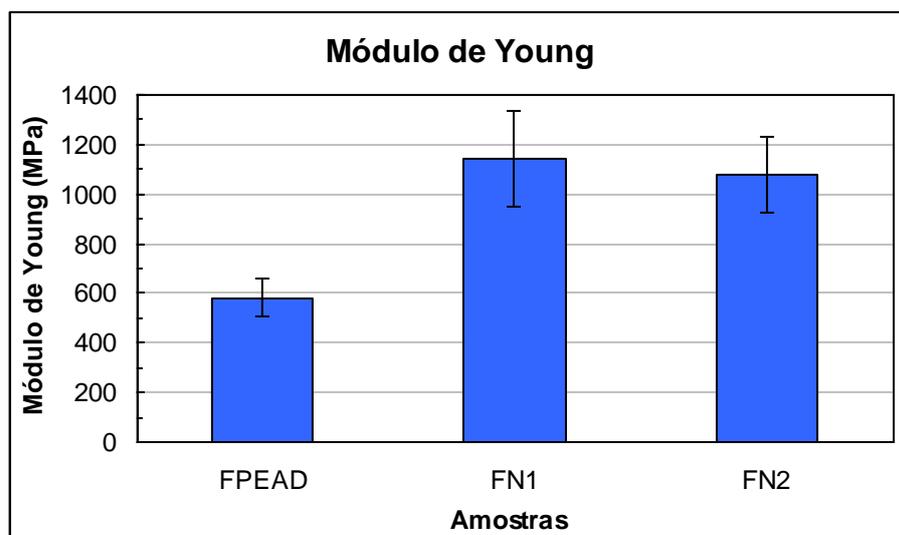


Figura 5. 26: Valores de Módulo de Young para amostras de filme tubulares.

Como pode ser observado o módulo elástico teve um aumento de 96% para amostra FN1 e de 85% para a amostra FN2, o que mostra um resultado acima do esperado [21].

Na segunda etapa, com velocidade de ensaio de 500 mm/min, $L_0 = 50$ mm e largura do filme de 20 mm, foram medidas a tensão e deformação de escoamento e tensão e deformação de ruptura. Durante o ensaio pode-se observar o empescoçamento e o esbranquiçamento das amostras [21].

Os valores obtidos nesta etapa estão apresentados nas Figura 5. 27, Figura 5. 28, Figura 5. 29 e Figura 5. 30.

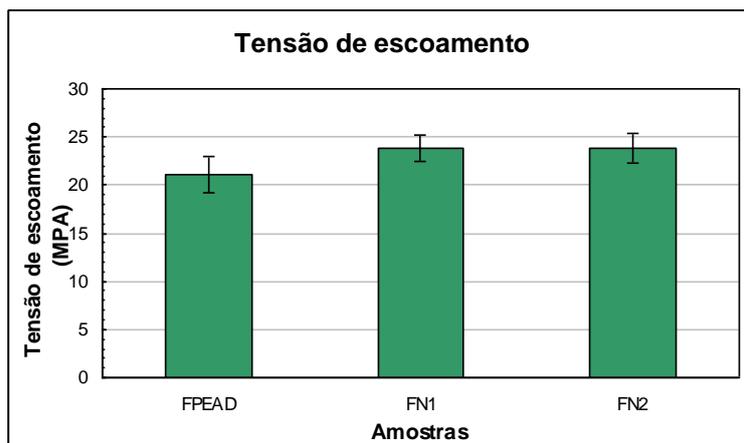


Figura 5. 27: Valores de tensão de escoamento para as amostras de filmes tubulares.

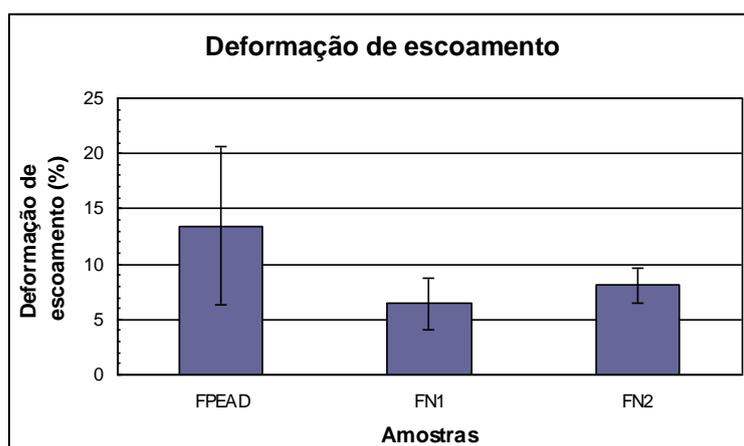


Figura 5. 28: Valores de deformação de escoamento para as amostras de filmes tubulares.

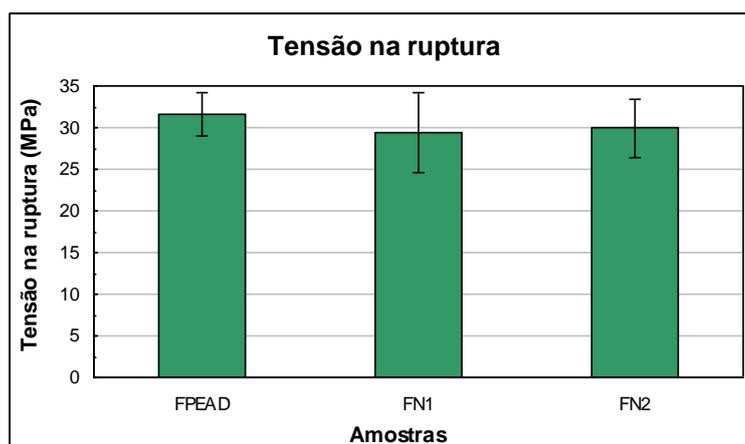


Figura 5. 29: Valores de tensão de ruptura para as amostras de filmes tubulares.

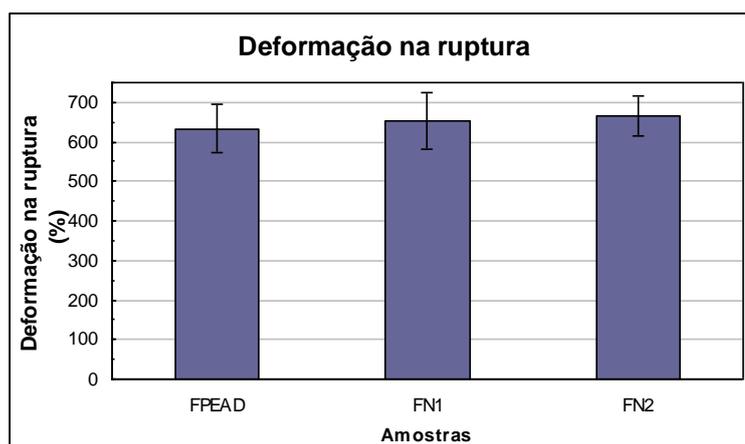


Figura 5. 30: Valores de deformação na ruptura para as amostras de filmes tubulares.

Para os filmes de nanocompósitos os valores de tensão de escoamento aumentaram com relação ao filme puro e os valores de deformação diminuíram conforme o esperado. Isto aconteceu porque o material se tornou mais elástico devido à presença das camadas de argila distribuídas na matriz polimérica. Os valores de tensão e deformação na ruptura não sofreram modificações. Isto pode ser explicado pelo fato dos tactoides de argila dificultarem a orientação das lamelas do polímero durante o endurecimento [21].

A Figura 5. 31 apresenta as curvas obtidas para cada tipo de amostra.

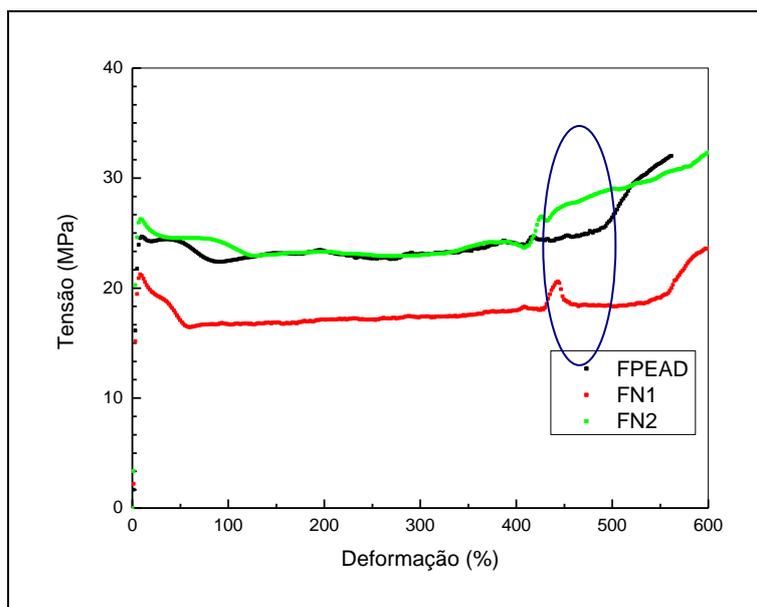


Figura 5. 31: Gráficos de tensão versus deformação para as amostras de filmes tubulares.

Como esperado as amostras de FPEAD apresentam um pico de escoamento acentuados no início do ensaio devido à orientação das cadeias poliméricas formando o pescoço. Porém, um segundo pico de escoamento é apresentado para as amostras de filmes de nanocompósitos. Para verificar se este pico se deve a separação de fases entre o PEAD e o PEMA, foi feito um ensaio de DSC. O resultado obtido está apresentado na Figura 5. 32.

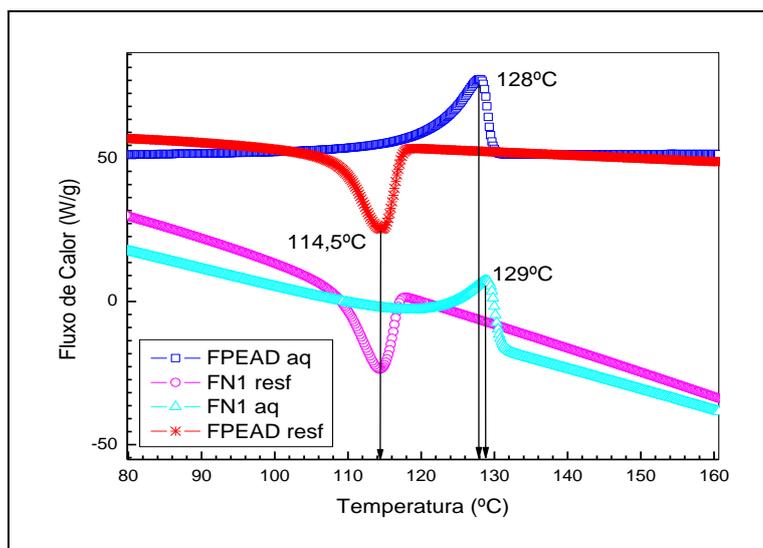


Figura 5. 32: Curva de DSC para as amostras de filmes tubulares.

Através de Figura 5. 32, nota-se que não houve separação de fases e que a presença de um segundo pico de escoamento não se deve a presença do PEMA. Então, para explicar este fato foi feita uma suposição baseada em estudos anteriores de filmes de PEAD.

Provavelmente este pico se deve ao mecanismo de cristalização e formação dos esferulitos durante o resfriamento dos filmes tubulares soprados. Acredita-se que durante a cristalização ocorre primeiramente a formação dos esferulitos de PEAD puros, pois o PEMA é “empurrado” para fora devido a presença do anel do enxertado. Sendo assim, este cristaliza por último formando esferulitos menores ao redor dos esferulitos de PEAD. Quando este material é tracionado as cadeias de PEAD se orientam e são esticadas primeiramente (1^o pico de escoamento), só então as cadeias de PEMA são orientadas (2^o pico de escoamento) e esticadas até o rompimento de todas as cadeias [43].

5.7 PROPRIEDADE DE BARREIRA

Os valores médios das taxas de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio e das espessuras dos filmes estão mostradas na Tabela 5. 3.

Tabela 5. 3: Resultados de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio e espessura para as amostras de filmes tubulares soprados.

Amostra	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (g água/m ² .dia)	Coefficiente de variação (%)	Taxa de permeabilidade ao oxigênio mL(CNTP)/m ² .dia)	Coefficiente de variação (%)	Espessura (μm)	Coefficiente de variação (%)
FPEAD	4,95	4,4	2,623	15,8	39	10,2
FN1	2,79	1,4	1,268	0,5	53	7,2
FN2	3,16	8,2	1,036	4,0	44	8,7

Pode-se observar que houve uma redução de 45% na permeabilidade ao vapor d'água do filme FN1 em relação ao filme de PEAD puro (FPEAD) e 36% para o filme FN2. Para a permeabilidade ao oxigênio, observou-se uma redução de 52% para o filme FN1 e de 60% para o filme FN2.

Para ambos os gases houve uma redução acentuada na permeabilidade dos filmes de nanocompósitos quando comparados com o polímero puro. Esta redução indica que de fato ocorreu esfoliação de grande parte das lamelas de argila, o que faz com que os gases percorram caminhos mais tortuosos para atravessar a espessura do filme [37].

Porém, através destes resultados não foi possível verificar a influência da velocidade da rosca sobre as propriedades de barreira.

6 CONCLUSÕES

Através deste trabalho pode-se concluir que a devido ao tempo de residência e a taxa de cisalhamento a melhor forma para produzir o nanocompósito foi fazer a mistura em duas etapas: na primeira foi feito o concentrado e na segunda foi feita a diluição deste concentrado em PEAD. Esta forma de mistura por etapas permite então que na primeira etapa o compatibilizante se “ancore” na argila eficientemente e na segunda etapa a cauda do compatibilizante se “ancore” no PEAD.

Conclui-se também que a obtenção de um nanocompósito parcialmente esfoliado e disperso foi possível modificando-se o perfil de rosca para que a combinação dos elementos tornasse o perfil altamente cisalhante com elementos de turbina e o mais eficiente possível.

Os ensaios reológicos foram imprescindíveis para que o estudo da obtenção de nanocompósitos fosse completo, indicando a dispersão e esfoliação das lamelas da argila.

Através dos ensaios de WAXS, medidas reológica e propriedades mecânicas foi possível constatar que as camadas de argila foram esfoliadas e dispersas, sendo possível obter um nanocompósito com propriedades mecânicas superiores ao material puro.

Além disso, foi possível fazer filmes tubulares soprados destes materiais, tornando-o um material atrativo para o mercado, e, observar a influência da velocidade da rosca durante o sopro na dispersão das lamelas de silicato.

A propriedade de barreira sofreu um aumento significativo sendo possível afirmar que o uso de nanoargila na matriz polimérica é uma poderosa ferramenta para agregar valor ao produto uma vez que melhora as características dos plásticos usados como embalagens de alimentos.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Ensaio de MET para as amostras de nanocompósitos misturadas com diferentes perfis e para os filmes tubulares soprados com diferentes velocidades de rosca, para analisar qualitativamente a dispersão e esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica;

Estudo de outras variáveis de sopro como, por exemplo, BUR;

Estudo de um sistema compatibilizado com um produto mais barato para tornar o nanocompósito economicamente viável e, portanto, mais atrativo para o mercado;

Ensaio de propriedades óticas para verificar a influência da argila, já que o material usado neste trabalho é usado como embalagens para alimentos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Plástico 3 – Anuário Brasileiro Revista de Plásticos 2004.
- [2] Plástico 3, 2000 – edição no. 310, junho de 2000.
- [3] Duquesne,S.; Jama,C.; Le Bras,M.; Delobel, R.; Recourt, P. and Gloaguen, J.M. - Composites Science and Technology, 63 (2003), p.1141-1148.
- [4] Hull, R.T; Price, D.; Liu, Y.; Wills, C.L. and Brady, J. – Polymer Degradation and Stability, *in press*.
- [5] La Mantia, F.P. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS18, (2002), paper 491.
- [6] Prasad, R.; Gupta, R.K. and Battacharya, S.N. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS19, (2003), paper 1063.
- [7] Pasanovic-Zujo, F.; Gupta, R.K.; Cser, F. and Battacharya, S.N. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS18, (2002), paper 420.
- [8] Riva, A.; Zanetti, M.; Braglia, M.; Camino, G. and Falqui, L. – Polymer Degradation and Stability, 77 (2002), p.299-304.
- [9] Zanetti, M.; Camini, G.; Thomann, R. and Müllhaupt, R. – Polymer, 42 (2001), p.450-4507.
- [10] www.braskem.com.br; acessado dia 23/05/2006.
- [11] Peacock, A.J. - Handbook of Polyethylene – Structures, properties, and Applications – Marcel Dekker Inc., (2000).
- [12] Lucciarini, J.M. and Ratto, J.A. – Proceedings of Annual Technical Conference, ANTEC, (2002), paper 504.
- [13] Alexandre, M. and Dubois, P. – Materials Science and Engineering, 28 (2000), p.1-63.
- [14] Brosy, A.L and Marsh, K.S. – “*Encyclopedia of Packaging Technology*” - second edition, John Wiley & Sons LTD, (1997).
- [15] G.H.Michler, F.J.Baltá – Calleja – Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology – Ed. Taylor & Francis, (2005).

- [16] Pinnavaia, T.J.; Beall, G.W. - Polymer-Clay Nanocomposites - John Wiley & Sons LTD, (2000).
- [17] Dell'Anno, G. – Development of a New Class of Hybrid Reinforced Thermoplastic Composites Based on Nanoclays and Woven Glass Fibres – Tese de Doutorado, (2004), Chapter 2.
- [18] Ray, S.S.; Okamoto, M. - Polymer/ Layered silicate Nanocompósitos: A Review from Preparation to Processing – Progress in Polymer Science, 28 (2003), p.1539 – 1641.
- [19] Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. – Polymer, 46 (2005), p.3462-3471.
- [20] Santos, P. S. – Ciência e Tecnologia de Argilas, v.2 – 2ºed, Editora Edgard Blucher LTDA, (1992).
- [21] Zhong, Y.; De Kee, D. – Polymer Engineering and Science, (2005), p. 469-477.
- [22] Farris, R.; Faccinetti, R.; La Mantia, F.P. and Incani, G. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS18, (2002), paper 489.
- [23] Merinska, D.; Kovarova, L.; Kalendova, A.; Chmielova, M.; Weiss, Z.; Hromadkova, J.; Simonik, J. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS20, (2004), paper 245.
- [24] Xanthos, M.; Faridi, N. and Li, Y. – International Polymer Processing XIII, (1998), p.58-66.
- [25] Tadmor, Z. and Gogos, C.G. - Principles of Polymers Processing - John Wiley & Sons LTD, (1979).
- [26] Rauwendaal, C. – “ Mixing in Polymer Processing” - Marcel Dekker Inc., (1991).
- [27] Rauwendaal, C. – “Polymer Extrusion” - second edition, Hanser Publishers, (1990).
- [28] Rauwendaal, C. – “Improve mixing by generating elongational flow”- Marcel Dekker Inc., (1991).
- [29] Manas - Zloczower, I. and Tadmor, Z. - Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice – Hanser Publishers, (1994).
- [30] Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R. – Polymer, 42 (2001), p. 9929-9940.

- [31] Bretas, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. - Reologia de polímeros fundidos – Editora da UFSCar, (2000).
- [32] MIDDLEMAN, S. - Fundamentals of polymer processing - McGraw Hill Inc, (1977).
- [33] Guerrini, L.M.; Paulin F., P.I. and Bretas, R.E.S. – Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 14 (2004), p. 38-45.
- [34] Lele, A.; Mackley, M.; Galgali, G.; Ramesh, C. – Journal of Rheology, 46 (5), (2002), p.1091-1110.
- [35] Prasad, R.; Gupta, R. K.; Cser, F. and Bhattacharya, S.N. – Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS20, (2004), paper 256.
- [36] Gholizadeh, M.; Razavi, J.; Mousavi, S.A. – International Symposium on Macromolecules Proceedings, 41st, (2006).
- [37] Kenig, S.; Ophir, A.; Belinsky, I. - Proceedings of Polymer Processing Society Conference, PPS22, (2006).
- [38] Zanetti, M.; Bracco, P.; Costa, L. – Polymer Degradation and Stability, 85 (2004), p.657-665.
- [39] Zhao, J.; Morgan, A. B. Harris, J. D. – Polymer, 46 (2005), p.8641-8660.
- [40] Site da Nanoclay: www.nanoclay.com/c/c.html
- [41] Wagener, R.; Reisinger, T. J. G. - – Polymer, 44 (2003), p.7513-7518.
- [42] Lee, K. M.; Han, C. D. – Macromolecules, 36 (2003), p.7165-7178.
- [43] Basso, G. M; Paulin-Filho, P. I.; Bretas, R. E. S.; Bernard. A. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 16 (2006), p. 149-157.