

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

**DESEMPENHO DE FILMES SOPRADOS MULTICAMADA DE BLENDA DE
POLIPROPILENO E COPOLÍMEROS DE ETILENO**

Marcelo Brasil Elias

**São Carlos – SP
2011**

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

**DESEMPENHO DE FILMES SOPRADOS MULTICAMADA DE BLENDA DE
POLIPROPILENO E COPOLÍMEROS DE ETILENO**

Marcelo Brasil Elias

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Jr.

Financiadora: Itap Bemis Ltda (Dixie Toga – Bemis)

São Carlos – SP

2011

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

E42df

Elias, Marcelo Brasil.

Desempenho de filmes soprados multicamada de blendas de polipropileno e copolímeros de etileno / Marcelo Brasil Elias. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
212 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Polipropileno. 2. Adesão. 3. Cristalização. 4. Polietileno.
I. Título.

CDD: 668.4234 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha filha Maria Alice pelo carinho e paciência nos diversos períodos em que me ausentei.

À minha esposa Adriana, pelo incentivo, amor e dedicação em todos os momentos.

À minha mãe, pelo apoio irrestrito em toda e qualquer situação.

Ao meu pai Socrates (*in memoriam*), ao meu avó Lauro (*in memoriam*) e ao meu amigo Fábio Melfi (*in memoriam*).

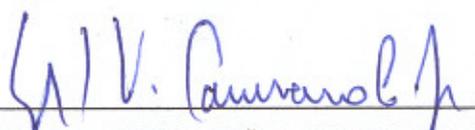
VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2000), Engenheiro Químico pela UFPR (1996).

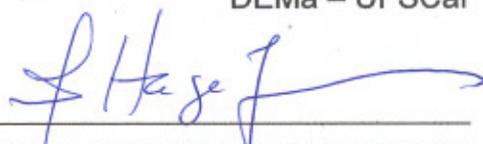
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARCELO BRÁSIL ELIAS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA



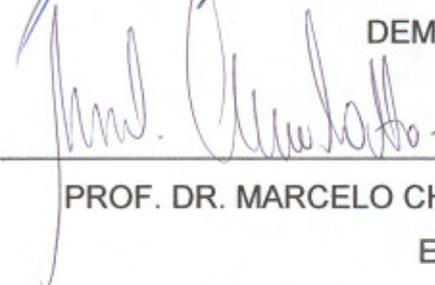
PROF. DR. SEBASTIÃO CANEVAROLO JUNIOR
ORIENTADOR
DEMa – UFSCar



PROF. DR. ELIAS HAGE JUNIOR
DEMa – UFSCar



PROF. DR. RINALDO GREGÓRIO FILHO
DEMa – UFSCar



PROF. DR. MARCELO CHINELATTO
EESC – USP



PROF. DR. BENJAMIM DE MELO CARVALHO
CEM –UEPG

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião Canevarolo Jr, pelos inúmeros exemplos de caráter e de vida, por compartilhar os seus vastos conhecimentos em polímeros, pelos diversos fins de semana de trabalho junto comigo no laboratório do DEMa, pela amizade, conselhos, paciência e pela confiança depositada na minha pessoa.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais pela oportunidade do doutorado, pelas facilidades e infra-estrutura disponibilizada para realização deste projeto.

Ao Engenheiro de Materiais José Pedro Cruz, meu amigo, conselheiro e colega de embalagens flexíveis, que me deu a oportunidade de fazer este doutorado na época em que trabalhava na Itap Bemis Ltda.

A Itap Bemis Ltda, que me ofereceu meu primeiro emprego e me abriu diversas oportunidades. Por questões da vida tomei um caminho profissional diferente, mas a admiração pela empresa e amigos que lá fiz, levarei para toda a vida.

Ao Mestre Adillys Marcelo Santos, futuro doutor de polímeros da UFSCar-DEMa, pessoa de extrema inteligência e caráter que sem dúvida alguma fará muita diferença em prol do mundo polimérico.

Ao Prof. Dr. Kinglston Soares, pelos diversos apoios laboratoriais e de estudo. Uma pessoa admirável e inteligentíssima, sempre disposta a ajudar.

RESUMO

O polipropileno (PP) e o polietileno (PE) são amplamente utilizados no mercado de embalagens flexíveis na forma individualizada de filmes monocamada ou co-extrudados multicamadas. Misturas de PP e PE em filmes co-extrudados tem apresentado resultados de pouca aplicação comercial devido a problemas de adesão. Neste estudo foram produzidos filmes com três camadas co-extrudados tubulares soprados com fluxo ascendente e resfriamento por ar. Estes apresentam espessura total de 50 μ m, sendo que as camadas externas são compostas de copolímeros de etileno-octeno metalocêno (m-PE) para garantir a soldabilidade do filme. A camada co-extrudada central, dita estrutural, foi produzida com misturas ricas de polipropileno homopolímero com copolímeros de etileno-octeno via metalocêno (m-PE e POP) e Ziegler-Natta (U-PE). Estes filmes foram caracterizados com relação as suas propriedades mecânicas, térmica, ótica e morfológica. Com base nestes resultados foi proposto um modelo morfológico para a camada central, onde a fase matriz de PP forma estruturas cristalinas do tipo shish kebab e a fase dispersa e as camadas externas formam cristalitos lamelares fragmentados e pequenos esferulitos. A cristalização epitaxial dos copolímeros de polietileno sobre os shishes do polipropileno provê a boa adesão entre as camadas externa-interna da estrutura multi-camada. A estrutura central formada com fase dispersa de m-PE e U-PE apresentaram comportamentos mecânicos similares sendo estes maximizados na concentração de 30%. Por outro lado quando a fase dispersa da camada central é formada por POP a Tg e Tm do polipropileno matriz são reduzidas, função da compatibilidade entre fase matriz e fase dispersa, gerando pequenas estruturas do tipo shish kebab, com baixa cristalinidade. O conjunto de tais características morfológicas garantem um equilíbrio de propriedades termo-mecânicas, necessárias em uma embalagem flexível de alto desempenho.

PERFORMANCE OF MULTILAYER BLOWN FILMS OF POLYPROPYLENE AND ETHYLENE COPOLYMERS BLENDS

ABSTRACT

Polypropylene (PP) and polyethylene (PE) are widely used in the flexible packaging market individually as mono or multilayer films. Blending PP and PE in coextruded films has shown limited commercial applications due to the poor adhesion. On this work we made three layer coextruded blown films with ascendant flow and air cooling. The thicknesses were kept constant at 50 μ m, having the external layers made of metallocene ethylene-octene copolymers (m-PE) to provide sealability. The internal layer (structural) was produced with rich blends of polypropylene homopolymer and ethylene-octene copolymers made by metallocene (m-PE and POP) and by Ziegler-Natta (U-PE) catalytic systems. These films were characterized by their mechanical, thermal, optical and morphological properties. Based on the results it is proposed a morphological model of the core layer, in which the matrix phase of PP has a shish kebab crystalline structure, and the disperse phase and the external layers composed by fragmented lamellar crystallites blended with small spherulites. The epitaxial crystallization of the polyethylene copolymer on the shishes of the polypropylene allows good adhesion between the external and internal layers of the multilayered structure. The internal structure formed with the dispersed phase of m-PE and U-PE has shown similar mechanical behavior with better properties at the concentration of 30%. On the other hand, when the dispersed phase of the internal layer is POP elastomer, the T_g and T_m of the matrix PP decrease due the compatibility between the matrix and the dispersed phase, generating shish kebab structures with lower crystallinity. These morphological characteristics guarantee a balanced film regarding the thermomechanical properties, in order to achieve a high performance flexible packaging.

INDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
INDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Polietilenos.....	3
2.2 Polipropileno	6
2.3 Blendas de PP/PE na camada central	7
2.3.1 Compatibilidade / Miscibilidade	7
2.3.2 Tenacificação	20
2.3.3 Cristalização.....	23
2.4 Adesão entre camadas co-extrudadas.....	25
2.4.1 Cristalização epitaxial	27
2.4.2 Transcristalização	30
2.5 Morfologia do tipo “Shish-Kebab” em PPs e PEs.....	31
2.6 Fitas co-extrudadas de PP/PE	35
2.7 Filmes tubulares.....	37
2.8 Técnicas de caracterização.....	41

2.8.1 Selagem a quente.....	41
2.8.2 Propriedades mecânicas	42
2.8.3 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas	44
2.8.4 Propriedades óticas.....	44
2.8.5 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)	46
2.8.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
2.8.7 Microscopia ótica de luz polarizada.....	52
2.8.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1 Materiais.....	58
3.1.1 Co-extrusão de filmes tubulares soprados	61
3.2 Métodos.....	63
3.2.1 Resistência de selagem.....	63
3.2.2 Propriedades mecânicas	64
3.2.3 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas	66
3.2.4 Opacidade e transmitância	68
3.2.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	68
3.2.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	69
3.2.7 Microscopia ótica com luz polarizada com estágio a quente.....	73
3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Resistência a selagem.....	77
4.1.1 Filmes simples	77
4.1.2 Filmes base PP e m-PE.....	78
4.1.3 Filmes base PP e U-PE	81
4.1.4 Filmes base PP e POP	82
4.2 Curvas para os ensaios tensão x deformação sob tração	86
4.2.1 Filmes simples	86
4.2.2 Filmes base PP e m-PE.....	87
4.2.3 Filmes base PP e U-PE	91
4.2.4 Filmes base PP e POP	93

4.3 Resistência a perfuração.....	95
4.4 Resistência ao Rasgo	99
4.5 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas.....	106
4.6 Propriedades óticas	109
4.7 Análises termodinâmico-mecânicas.....	111
4.7.1 Filmes não selados	111
4.7.2 Influência da temperatura de selagem em função da utilização de duas temperaturas diferentes	121
4.8 Análises de calorimetria exploratória de varredura	130
4.8.1 Grânulos das resinas	130
4.8.2 Filmes Simples.....	138
4.8.3 Filmes Base PP e m-PE.....	144
4.8.4 Filmes Base PP e U-PE	150
4.8.5 Filmes Base PP e POP	156
4.8.6 Cristalinidade	162
4.8.7 T_m e T_c das blendas com 30% de copol. de PE após SSA.....	164
4.9 Birrefringência.....	168
4.9.1 Filmes Simples.....	168
4.9.2 Filmes Base PP/(m-PE, U-PE e POP)	170
4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura	179
4.11 Comentários finais	184
4.12 Modelo	185
5 CONCLUSÕES.....	191
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	193
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	195

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Matérias primas avaliadas para a camada estrutural.....	59
Tabela 3.2 - Porcentagens em peso e molar e massas molares das resinas m-PE, U-PE e POP.	59
Tabela 3.3 - Descrição geral dos filmes e composições da camada B.	60
Tabela 3.4 - Porcent. mássicas dos filmes base com m-PE, U-PE e POP.	61
Tabela 4.1 - Resultados das Curvas de Selagem.....	85
Tabela 4.2 - Resultados médios dos ensaios de tensão x deformação dos filmes simples e dos filmes base.....	94
Tabela 4.3 - Valores de carga máxima e alongamento médios na ruptura dos filmes durante o ensaio de resistência a perfuração.	99
Tabela 4.4 - Valores de carga máxima e alongamento na carga máxima obtidos dos ensaios de resistência ao rasgo.	105
Tabela 4.5 - Valores dos módulos de armazenamento e de perda nos filmes simples e base com 30% de fase dispersa a temperatura ambiente.	121
Tabela 4.6 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos grânulos dos copolímeros de etileno.	134
Tabela 4.7 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC do filme m-PE100.....	140
Tabela 4.8 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes PP/m-PE. ..	147
Tabela 4.9 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes PP/U-PE....	153
Tabela 4.10 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes PP/POP.	159
Tabela 4.11 - Valores de cristalinidade obtidos no primeiro e no último aquecimento.....	163

Tabela 4.12 - Resultados de birrefringência dos filmes base após 2 e 10min. de estabilização térmica antes da leitura.....	172
Tabela 4.13 - Valores comparativos qualitativos dos filmes com 30% de fase dispersa na camada central.....	185

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - m-PELBD, apresentam estruturas moleculares semelhantes, mas com alta diversidade de tipos de cadeias e misturas de ramificações curtas com longas na presença de alta densidade de ligações inter-cristalinas.....	5
Figura 2.2 - PEUBD, no estado sólido existe uma grande quantidade de ligações entre as lamelas, formando uma trama molecular resistente composta de uma grande quantidade de cadeias curtas.	5
Figura 2.3 - Plastômeros, apresentam cristais menores, quando comparados com o m-PELBD e o PEUBD, assim como a presença de ramos longos e curtos, com grande quantidades de ligações interlamelares entre as zonas cristalinas.	6
Figura 2.4 - Mecanismo postulado por Chaffin et al. para blendas de PP com ZN-PE e m-PE.	19
Figura 2.5 - Representação esquemática do processo de deformação micro-mecânica de sistemas modificados de PP com EPR.	21
Figura 2.6 - Diagrama esquemático dos estágios da formação de interface de um par polimérico (a)/(b) durante a cristalização.	26
Figura 2.7- Representação esquemática de uma ramificação de um esferulitos de PP, com o crescimento epitaxial na direção tangencial	28
Figura 2.8 - Diagrama esquemático da formação de cristalização cilíndrica induzida por fluxo até a formação da estrutura do tipo shish-kebab via crescimento epitaxial em blendas de PP/PELBD preparadas por solução.	33
Figura 2.9 - Representação esquemática da formação da cristalização cilíndrica do PP em blendas de PP/PEAD preparadas por solução.	34
Figura 2.10 - Representação esquemática da morfologia cristalina de peças moldadas por injeção. (a) PP puro e (b) blendas de PP/PELBD.....	35
Figura 2.11 - Modelo para a interface de fitas co-extrudadas de PP com ZN-PE, mPE e suas blendas.	36

Figura 2.12 - Representação morfológica e da resistência ao rasgo de filmes tubulares de PEBD, PELBD e PEAD.....	38
Figura 2.13 - Representação esquemática de lamelas de PE cristalizadas epitaxialmente sobre lamelas orientadas de PP gerando estruturas do tipo shish kebab em filmes tubulares.	39
Figura 2.14 - Ilustração esquemática dos processos de deformação em blendas de PP/EPR com PELBD durante rasgo na DM e na DT.....	40
Figura 2.15 - Desenho esquemático do ensaio para medição da opacidade ...	45
Figura 2.16 - Diagrama mostrando as direções de vibração dos raios refratados por um meio birrefringente: o raio 'o' vibra perpendicularmente ao plano definido pela direção de propagação 'e' e pelo eixo ótico e o raio 'e' vibra paralelamente a esse plano (plano do papel).....	53
Figura 3.1 - Seção transversal dos filmes simples e base de 50 μ m.....	58
Figura 3.2 - Esquema de uma extrusão de filmes tubulares onde: Z=altura da linha de névoa; V=velocidade do filme após saída dos rolos; V ₀ =velocidade do filme na saída da matriz; R ₁ =raio final do filme soprado; H=espessura final do filme e H ₀ =espessura do filme na saída da matriz.....	62
Figura 3.3 - Visão esquemática da seção transversal de uma matriz para filmes co-extrudados três camadas tubulares soprados.	62
Figura 3.4 - Representação do processo de soldagem ilustrando na sequência o modo de solicitação durante a medição da resistência de solda.....	64
Figura 3.5 - Ensaio de Rasgo. (a) Representação do corte. (b) Representação de como a amostra é solicitada durante o ensaio.	66
Figura 3.6 - Representação esquemática de um filme estirado durante os diferentes estágios de um experimento de estiramento uniaxial para obtenção de amostras para ensaios de delaminação. A amostra é delaminada a partir da última posição, destacada em vermelho.....	67
Figura 3.7 - Esquema do modo de solicitação em tração de um ensaio de DMTA.	68
Figura 3.8 - Ilustração de como foram selados os filmes para os ensaios de DMTA.	69

Figura 3.9 - Programas de isotermas, aquecimentos e resfriamentos utilizados nos materiais utilizando o método SSA.....	71
Figura 3.10 - Exemplo de parte da variação da temperatura ao longo do tempo utilizando DSC Modulado com o software Topem	73
Figura 4.1 - Resistência de selagem dos filmes simples.....	78
Figura 4.2 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de IF = 0,85g/10min.....	79
Figura 4.3 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de IF = 1,0 g/10min.....	80
Figura 4.4 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de IF = 3,5 g/10min.....	81
Figura 4.5 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com U-PE de IF = 1,0 g/10min.	82
Figura 4.6 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base etileno de IF = 1,0 g/10min.....	83
Figura 4.7 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base etileno de IF = 7,5 g/10min.....	84
Figura 4.8 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base propileno de IF = 1,0 g/10min.....	84
Figura 4.9 - Curvas tensão x deformação dos filmes simples.....	86
Figura 4.10 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE na DM e na DT.....	88
Figura 4.11 - Seções transversais do filme PP70/m-PE30 após estiramentos de 50 e 200mm observados através de microscopia ótica com aumento de 50x nas seções transversais das direções DM (a) e DT (b).	89
Figura 4.12 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE na DM e na DT.	92
Figura 4.13 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP na DM e na DT.	93
Figura 4.14 - Valores de tensões no escoamento, na ruptura e alongamento na ruptura dos filmes com 30% de m-PE, U-PE e POP na camada central.	95
Figura 4.15 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes simples.	96

Figura 4.16 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE.	97
Figura 4.17 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE.....	98
Figura 4.18 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP.....	98
Figura 4.19 - Resistência ao rasgo dos filmes simples.....	100
Figura 4.20 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE na DM e na DT.	101
Figura 4.21 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE na DM e na DT.....	102
Figura 4.22 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP na DM e na DT.....	103
Figura 4.23 - Valores máximo encontrados nos ensaios de resistência ao rasgo dos filmes base com 30% de fase dispersa na camada central comparados com os filmes simples.....	105
Figura 4.24 - Seção transversal do filme PP70/m-PE30 delaminado.	106
Figura 4.25 - Comportamento de resistência de delaminação dos filmes base na DM e na DT.	107
Figura 4.26 - Opacidade dos filmes simples e dos filmes base nas espessuras de 50 μ m.....	110
Figura 4.27 - Transmitância dos filmes simples e dos filmes base.....	111
Figura 4.28 - Módulo de armazenamento dos filmes simples.....	112
Figura 4.29 - Módulo de perda dos filmes simples.	113
Figura 4.30 - Tan δ dos filmes simples.	113
Figura 4.31 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/m-PE.....	116
Figura 4.32 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE.....	116
Figura 4.33 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE.	117
Figura 4.34 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/U-PE.	118
Figura 4.35 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE.....	118
Figura 4.36 - Fator de perda dos filmes base PP/U-PE.....	118
Figura 4.37 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/POP.	120

Figura 4.38 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP.	120
Figura 4.39 - Fator de perda dos filmes base PP/POP.	120
Figura 4.40 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/m-PE selados a 115°C.	123
Figura 4.41 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE selados a 115°C. ...	123
Figura 4.42 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE selados a 115°C.	123
Figura 4.43 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/m-PE selados a 135°C.	124
Figura 4.44 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE selados a 135°C. ...	124
Figura 4.45 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE selados a 135°C.	124
Figura 4.46 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/U-PE selados a 115°C.	125
Figura 4.47 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 115°C. ..	125
Figura 4.48 - Fator de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 115°C.	126
Figura 4.49 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/U-PE selados a 135°C.	126
Figura 4.50 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 135°C. ..	126
Figura 4.51 - Fator de perda dos filmes base PP/U-PE selados a 135°C.	127
Figura 4.52 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/POP selados a 115°C.	127
Figura 4.53 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP selados a 115°C. ...	128
Figura 4.54 - Fator de perda dos filmes base PP/POP selados a 115°C.	128
Figura 4.55 - Módulo de Armaz. dos filmes PP/POP selados a 135°C.	128
Figura 4.56 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP selados a 135°C. ...	129
Figura 4.57 - Fator de perda dos filmes base PP/POP selados a 135°C.	129
Figura 4.58 - Primeira corrida de fusão dos grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.	131
Figura 4.59 - Resultado do fracionamento térmico dos grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.	132
Figura 4.60 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada dos grânulos de m-PE, U-PE e POP determinadas a partir da última corrida do DSC (SSA). ..	135
Figura 4.61 - Fluxo de calor total do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.	136
Figura 4.62 - Fluxo de calor reversível do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.	137
Figura 4.63 - Fluxo de calor não reversível do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.	137

Figura 4.64 - Primeira corrida de fusão dos filmes simples.	138
Figura 4.65 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes simples.....	139
Figura 4.66 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada do grânulo de m-PE e do filme m-PE100 determinadas a partir da última corrida (SSA).....	140
Figura 4.67 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes simples.	141
Figura 4.68 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes simples.....	142
Figura 4.69 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes simples.....	142
Figura 4.70 - Primeira corrida de fusão dos filmes base PP/m-PE.	144
Figura 4.71 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes PP/m-PE.	146
Figura 4.72 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada dos filmes base PP/m-PE determinadas a partir da última corrida do DSC (SSA).....	147
Figura 4.73 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes PP/m-PE.....	149
Figura 4.74 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes PP/m-PE.	149
Figura 4.75 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes PP/m-PE. ..	150
Figura 4.76 - Primeira corrida de fusão dos filmes PP/U-PE.	151
Figura 4.77 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes PP/U-PE.....	152
Figura 4.78 - Porcentagem de entalpia por fração dos filmes PP/U-PE determinadas a partir da curva da Figura 4.77.	153
Figura 4.79 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes PP/U-PE.	154
Figura 4.80 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes PP/U-PE.....	155
Figura 4.81 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes PP/U-PE....	155
Figura 4.82 - Primeira corrida de fusão dos filmes PP/POP.	156
Figura 4.83 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes PP/POP.....	158
Figura 4.84 - Porcentagem de entalpia por fração dos filmes PP/POP determinadas a partir da curva da Figura 4.83.	159
Figura 4.85 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes PP/POP.	160
Figura 4.86 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes PP/POP.....	161
Figura 4.87 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes PP/POP.....	161
Figura 4.88 - Porcentagem de entalpia por fração dos filmes com 30% de m-PE, U-PE e POP.....	162

Figura 4.89 – Curvas de DSC geradas durante o fracionamento térmico do filme PP70/m-PE30 na $T_s = 180^\circ\text{C}$, que exemplifica os picos de fusão e de cristalização referentes a PE1, PE2 e PP.	164
Figura 4.90 - Valores de T_m e T_c dos filmes base com 30% de fase dispersa na camada central obtidos durante o fracionamento térmico.	167
Figura 4.91 - Birrefringência dos filmes simples em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.	168
Figura 4.92 - Birrefringência dos filmes base m-PE em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.	170
Figura 4.93 - Birrefringência dos filmes base U-PE em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.	171
Figura 4.94 - Birrefringência dos filmes base POP em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.	171
Figura 4.95 - Birrefringência dos filmes base com 30% de m-PE, U-PE e POP em função da temperatura com medições após 10 minutos de estabilização antes da leitura.	173
Figura 4.96 - Birrefringência de todos os filmes simples e base na temperatura ambiente.	173
Figura 4.97 - Birrefringência dos filmes base m-PE calculados em função da temperatura com medições após 2 minutos de estabilização antes da leitura considerando os valores de Δn encontrados nos filmes simples m-PE100 e PP100.	174
Figura 4.98 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/m-PE30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.	175
Figura 4.99 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/U-PE30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.	176
Figura 4.100 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/POP30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.	176

Figura 4.101 - Curvas de DSC durante o primeiro aquecimento das amostras de PP70/m-PE30 que sofreram tratamento térmico de 10 minutos antes das medições de birrefringência.....	178
Figura 4.102 - Curvas de DSC durante o segundo aquecimento das amostras de PP70/m-PE30 que sofreram tratamento térmico de 10 minutos antes das medições de birrefringência.....	179
Figura 4.103 - Micrografias de MEV do filme PP70/m-PE30.....	180
Figura 4.104 - Micrografias de MEV do filme PP70/U-PE30.....	181
Figura 4.105 - Micrografias de MEV do filme PP70/POP30.....	182
Figura 4.106 - Micrografia de MEV mostrando uma falha devido a delaminação do filme PP70/m-PE30 quando observado na direção transversal (DT).....	184
Figura 4.107 - Modelo morfológico do filme PP100/m-PE00, evidenciando a cristalização epitaxial interfacial.....	189
Figura 4.108 - Modelo morfológico dos filmes base PP/(m-PE, U-PE, POP) evidenciando a cristalização epitaxial na fase dispersa.....	190

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

COC – copolímero ciclo-olefínico

DM – Direção de máquina ou extrusão

DSC – Calorimetria exploratória de varredura

DMTA - Análise térmico dinâmico-mecânica (“*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*”)

DPO – Diferença de percurso ótico

DT – Direção transversal

E' – Módulo elástico ou de armazenamento

E'' – Módulo de perda

EPDM – Copolímero de etileno, propileno e dieno

EPR – borracha de copolímero aleatório de etileno-propileno

EVA – Copolímero de etileno e acetato de vinila

F – Força de delaminação

G – Resistência de delaminação

HDPE – “High density polyethylene”, polietileno de alta densidade

l – Espessura de lamelas

LCB – “*Long Chain Branching*”, ramificação de cadeia longa

LDPE – “Low density polyethylene”, polietileno de baixa densidade

LLDPE – “Linear Low Density Polyethylene”, polietileno de baixa densidade linear

\overline{M}_n – Massa molecular numérica média, é a massa molecular de todas as cadeias dividida pelo número total de cadeias,

\overline{M}_w – Massa molecular ponderal média

MDSC – Calorimetria diferencial de varredura modulada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MFA – Microscopia de força atômica

MOLP – Microscopia ótica de luz polarizada

m-PE – Polietileno linear de baixa densidade metalocênico

OBC – “*Olefin block copolymer*”, copolímero em bloco olefínico

- OPD – “*Optical path difference*”, diferença de percurso ótico = DPO
- PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
- PEUBD – Polietilenos de ultra baixa densidade
- PE – Polietileno
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- PEBD – Polietileno de baixa densidade
- POP – “*Polyolefin plastomer*”, plastômero poliolefínico
- PP – Polipropileno
- SALS – “*Small angle light scattering*”, espalhamento de luz de baixo ângulo
- SAXD – “*Small angle X-Ray diffraction*”, difração de Raios-X de baixo ângulo
- SCB – “*Short Chain Branching*”, ramificação de cadeia curta
- SEBS – Copolímero em bloco de estireno, etileno, butadieno e estireno
- SSA – “*Sucessive self-nucleation and annealing*”, relaxação e auto-nucleação sucessiva
- $\tan \delta$ – fator de perda ou amortecimento
- t – Espessura das amostras
- T_c – Temperatura de cristalização
- T_g – Temperatura de transição vítrea
- T_m – Temperatura de fusão
- T_s – Temperatura de sementeação
- ULDPE – “*Ultra low density polyethylene*”, polietileno de ultra baixa densidade
- w – Largura do corpo de prova durante ensaio de delaminação
- WAXD – “*Wide angle X-Ray diffraction*”, difração de Raios-X de alto ângulo
- ZN-PE – Polietileno linear de baixa densidade Ziegler-Natta
- ZN-PELBD – Polietileno linear de baixa densidade Ziegler-Natta
- α_c – Cristalinidade
- ΔH_c – Entalpia de cristalização
- ΔH_m – Entalpia de fusão
- Δn – Birrefringência
- ε – Deformação mensurada em ensaios de mecânicos
- ρ – Densidade de resinas ou filmes poliméricos
- σ – Tensão em mensurada em ensaios de mecânicos

1 INTRODUÇÃO

As poliolefinas tais como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) são polímeros considerados “commodities”. Estes materiais apresentam uma boa relação custo/benefício e são amplamente utilizados no mercado de filmes para embalagens flexíveis devido a fácil processabilidade, disponibilidade e versatilidade que ambos os materiais apresentam, desde que processados individualmente. As grandes indústrias, de um modo geral, estão em busca de redução de custo e sustentabilidade. Uma das alternativas mais utilizadas para redução de custo é através da redução da espessura (gramatura, massa/área) do filme.

Estes filmes são constituídos em sua grande maioria por blendas de vários polietilenos tipo Ziegler-Natta, de baixa, média e alta densidade assim como polietilenos lineares de baixa densidade com copolímeros alfa olefínicos de buteno, hexeno e octeno. Quando se necessita um melhor desempenho de selagem, são utilizados polietilenos lineares metalocênicos. O processo comumente utilizado para a confecção destes filmes de PE é a co-extrusão, com geralmente três camadas, via processo tubular com balão soprado, onde o fluxo do polímero é ascendente com resfriamento a ar. Os filmes base polietileno são excelentes no quesito selagem, mas não apresentam propriedades mecânicas elevadas.

Os filmes de polipropileno são comumente obtidos por processo de co-extrusão via matriz plana e posterior resfriamento com água gelada (processo “Cast”) ou por matriz circular com balão descendente, também resfriado por água. Infelizmente estes filmes de PP apesar de apresentarem ótimas propriedades mecânicas, selam apenas em temperaturas relativamente elevadas quando comparados aos filmes de polietilenos, limitando sua aplicação comercial. Ainda como limitante, o PP tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) ao redor do 0°C , comportando-se de maneira frágil na temperatura ambiente, diferentemente do PE que tem uma T_g bem abaixo do PP, aproximadamente -100°C [1], que permite a sua utilização em temperaturas subambiente sem dificuldades.

Os filmes base PE para embalagens já chegaram muito perto do limite de espessura mínimo para o mercado de “commodities”. Qualquer melhoria exigirá algo inovador, que agregue sinergia às propriedades intrínsecas de materiais distintos, mas sem agregar custo adicional. Uma alternativa seria conseguir misturas de polipropilenos com boas propriedades mecânicas, a polietilenos com boas propriedades de selagem que pudessem ser processadas em máquinas tipo balão com fluxo ascendente e resfriamento por ar, que constitui a grande maioria do parque fabril de filmes para embalagens.

A combinação dos dois materiais, o PE dúctil em temperaturas baixas e o PP de alta rigidez é uma boa opção para a busca de blendas de alto desempenho e baixo custo. Porém blendas de PP-PE têm experimentado pouco sucesso comercial devido a pobre compatibilidade entre os mesmos. Apesar das dificuldades técnicas, empresas multinacionais de grande porte, tais como, a Dow e a ExxonMobil, têm buscado alternativas de blendas nesta direção e quando encontram se protegem via patentes [2, 3].

Para conseguir filmes constituídos de blendas de polipropileno e polietileno aplicáveis ao mercado de embalagens flexíveis que possam ser processados em co-extrusoras convencionais de polietilenos com boa produtividade e estabilidade do balão, as seguintes características finais dos filmes devem ser objetivadas: isotropia mecânica, bons valores de resistência de selagem e boa adesão entre as camadas de PP e de PE.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver filmes co-extrudados soprados compostos de blendas de PP/PE. Os filmes foram caracterizados com relação as suas propriedades mecânicas através de ensaios mecânicos de tensão x deformação, resistência à perfuração, resistência a delaminação, resistência ao rasgo, análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análises termo-dinâmico-mecânicas (DMTA), comportamento ótico incluindo-se opacidade, transmitância e birrefringência via microscopia ótica de luz polarizada com estágio a quente e morfológico através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polietilenos

Polietilenos podem ser homopolímeros de etileno, tais como, o polietileno de baixa densidade PEBD (“LDPE”) e o polietileno de alta densidade PEAD (“HDPE”) ou copolímeros de etileno com α olefinas, utilizando comonômeros de buteno, hexeno e octeno. Estes copolímeros de etileno são conhecidos no mercado como polietilenos lineares de baixa densidade PELBD (“LLDPE”) e são produzidos via catalisadores metalocênicos (m-PELBD) ou Ziegler-Natta onde as microestruturas geradas dependerão de sua massa molar, distribuição de peso molecular, tipos de ramificações e distribuição das mesmas [4]. Em geral catalisadores metalocênicos produzem polímeros com polidispersividade (M_w/M_n) de aproximadamente 2 enquanto que o produzidos via Ziegler-Natta apresentam valores maior do que 5.

Catalisadores Ziegler Natta geram PELBDs com larga distribuição de massa molar e considerável não uniformidade na distribuição de comonômeros, onde as cadeias menores são predominantemente comonômeros, formando uma alta concentração de ramificações de cadeias curtas de baixa massa molar. Catalisadores metalocênicos provem PELBDs com distribuição estreita de peso molecular, homogênea distribuição de comonômeros e homogênea distribuição das ramificações.

O comonômero produz as ramificações com cadeias curtas (SCB, “Short Chain Branching”). Estas SCB atrapalham o processo de cristalização, reduzem a densidade e o ponto de fusão [5]. Em geral, PELBDs possuem poucas ramificações de cadeias longas (LCB, “Long Chain Branching”). Os copolímeros de etileno apresentam propriedades mecânicas entre o LDPE (que apresenta cadeias curtas e ramificações longas) com o HDPE (que apresenta cadeias longas com poucas e curtas ramificações). Polietilenos lineares de densidades equivalentes podem apresentar quantidades e distribuições de ramificações curtas diferentes. Essas diferenças de ordem molecular provocam

diferenças em propriedades como resistência ao impacto, resistência à fratura, à solda quente e cinética de cristalização [6].

De acordo com Bensason e colaboradores [7], copolímeros de etileno e α olefinas apresentam separações em microfases no estado fundido, com domínios discretos de material borrachoso produzidos pela segregação de fase de moléculas não cristalizáveis altamente ramificadas, que contribuem para a alta tenacidade de vários PELBDs. Morfologicamente classificaram os copolímeros de etileno-octeno em quatro tipos de acordo com as suas densidades (ρ , em g/cm^3):

- Tipo 1 ($\rho < 0,89$) \rightarrow sem lamelas ou esferulitos, apenas miscelas franjadas;
- Tipo 2 ($0,89 < \rho < 0,91$) \rightarrow mistura de miscelas franjadas e esferulitos bem pequenos;
- Tipo 3 ($0,91 < \rho < 0,93$) \rightarrow lamelas mais finas e esferulitos pequenos mas maiores que o Tipo 2;
- Tipo 4 ($\rho > 0,93$) \rightarrow morfologia lamelar esferulítica.

Uma classe de copolímero de etileno bastante utilizada no mercado de embalagens flexíveis devido as suas excelentes propriedades de resistência ao impacto e selagem são os polietilenos de ultra baixa densidade (PEUBD, ou “*ULDPE*”). Estes são produzidos via catalisador Ziegler-Natta com valores de densidade comumente encontrados entre $0,904\text{-}0,912\text{g/cm}^3$. Quando polietilenos de ultra baixa densidade são produzidos via catalisador metalocênico estes são chamados de plastômeros (POP, “*polyolefin plastomer*”) que apresentam uniforme distribuição de comonômero. A inserção uniforme de comonômero α -olefínico resulta em material de baixa densidade exibindo comportamento plástico e elastomérico. A quantidade de comonômero varia de 10-30% em massa com densidades de $0,86\text{-}0,91\text{ g/cm}^3$ [8].

As Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 mostram representações esquemáticas das arquiteturas moleculares do PELBD produzido via catalisador metalocênico, do PEUBD (Ziegler-Natta) e do plastômero.

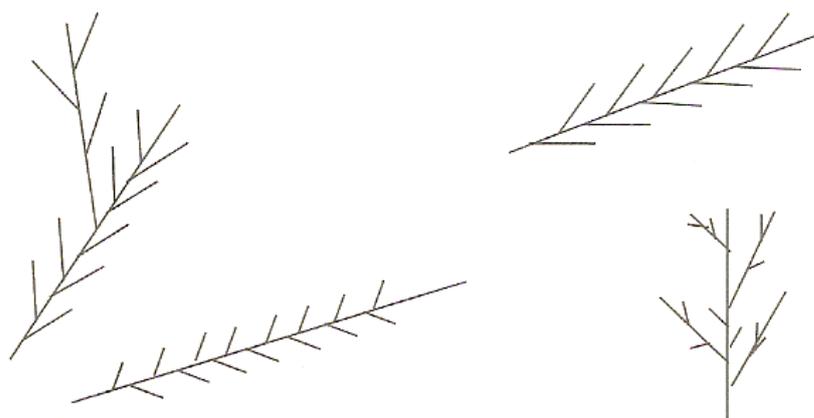


Figura 2.1 - m-PELBD, apresentam estruturas moleculares semelhantes, mas com alta diversidade de tipos de cadeias e misturas de ramificações curtas com longas na presença de alta densidade de ligações inter-cristalinas [9].

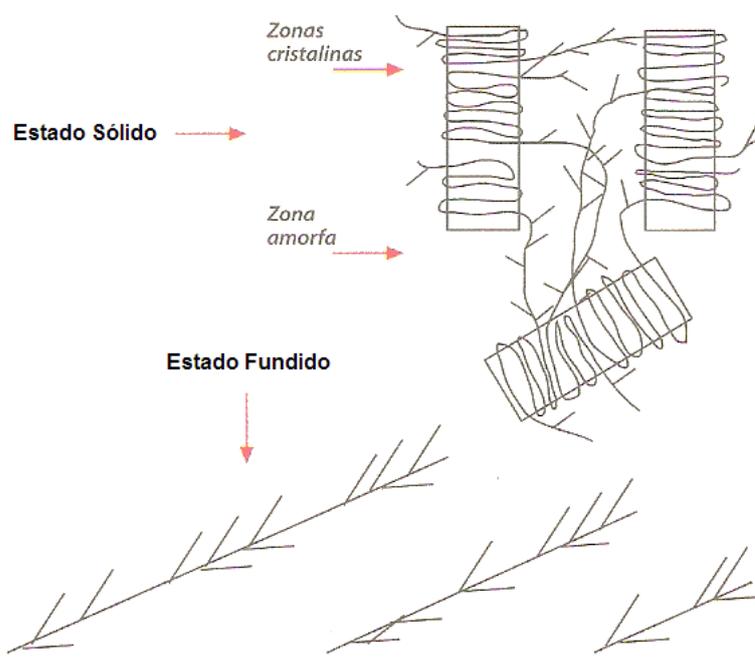


Figura 2.2 - PEUBD, no estado sólido existe uma grande quantidade de ligações entre as lamelas, formando uma trama molecular resistente composta de uma grande quantidade de cadeias curtas [9].

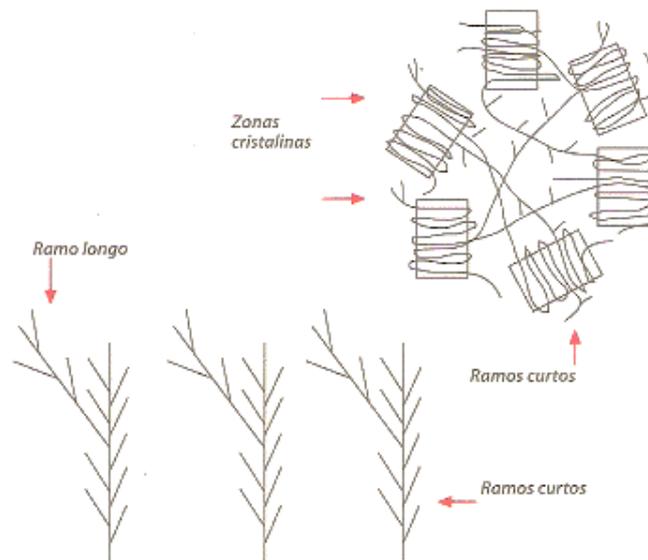


Figura 2.3 - Plastômeros, apresentam cristais menores, quando comparados com o m-PELBD e o PEUBD, assim como a presença de ramos longos e curtos, com grande quantidade de ligações interlamelares entre as zonas cristalinas [9].

2.2 Polipropileno

O polipropileno isotático (PP_i) é um versátil termoplástico olefínico com grande importância comercial na área de embalagens flexíveis, onde são geralmente utilizados na forma de filmes bi-orientados ou filmes de selagem produzidos via processo de extrusão em matriz plana. Para a obtenção do PP são empregados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, que são baseados em compostos organo-metálicos e metais de transição e mais recentemente a nova geração de catalisadores metallocênicos, que são baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição [10].

Na estrutura isotática os grupos metila dispõem-se do mesmo lado da cadeia principal estendida. A conformação das cadeias poliméricas do PP, é do tipo helicoidal, que é a forma que aparece na maioria dos polímeros estereorregulares [11].

O polipropileno isotático é polimórfico, ou seja, pode cristalizar em três diferentes formas cristalinas: α , β , γ e uma forma paracristalina chamada de esmética. As ocorrências destas formas dependem de vários fatores, entre eles os mais importantes são o tratamento térmico das amostras, a massa molar e o grau de isotaticidade. A forma monoclinica α é a mais comum e é obtida através da cristalização do material fundido. A forma β é produzida, sempre na presença da forma α , através de resfriamento rápido entre 100-120°C. A forma esmética encontra-se apenas na presença de elevadas pressões e baixo grau de super-resfriamento ($\Delta T < 40^\circ\text{C}$) [12].

O polipropileno apresenta fragilidade acentuada a baixas temperaturas (sub-zero), sendo necessária sua modificação através de formulações de blendas poliméricas, adição de plastificantes ou via copolimerização, de modo a aumentar a tenacidade a baixas temperaturas. Blendas mecânicas de polipropileno são geralmente produzidas com a mistura dos componentes no estado fundido gerando sistemas polifásicos. Nestes casos é importante levar em consideração a compatibilidade entre os componentes, sua miscibilidade, estabilidade térmica, estrutura molecular, tamanho e distribuição das partículas da fase dispersas, etc., de forma a aperfeiçoar as propriedades desejadas com viável relação custo/benefício [13].

2.3 Blendas de PP/PE na camada central

2.3.1 Compatibilidade / Miscibilidade

Em blendas poliméricas imiscíveis uma melhor adesão interfacial entre as fases permite uma melhor transferência de tensões entre os componentes, refletindo em melhores propriedades ao produto final. Quando polímeros são selecionados para mistura, o polímero em maior proporção forma a matriz contínua e contribui para a maioria das propriedades enquanto que o polímero

em menor quantidade forma os domínios discretos, que contribui para algumas propriedades específicas devido à microrreologia no estado fundido, que dependerão das condições de processamento, da composição, razão de viscosidade, razão de elasticidade e compatibilidade dos componentes individuais, tensões de cisalhamento e tensão interfacial entre os dois fundidos [14-16]. Nesta seleção duas características importantes dos componentes devem ser consideradas: se eles são mecanicamente compatíveis ou termodinamicamente miscíveis [17].

Compatibilidade é um termo associado com morfologia estável, boa interação entre os componentes, melhoria em uma propriedade específica e mistura fácil associada com interações locais nas zonas amorfas promovidas por coalescência [13]. Miscibilidade, diferente de compatibilidade, é uma mistura quasi molecular entre segmentos de moléculas. É mais comum encontrar blendas compatíveis do que miscíveis. Na prática, a compatibilidade é utilizada para descrever polímeros que não são termodinamicamente miscíveis, mas apresentam afinidades que resultam em materiais com propriedades finais úteis.

Durante a mistura de um sistema polimérico imiscível no estado fundido, a deformação aplicada induz a um aumento na área interfacial, que é contrabalançada pela tensão interfacial. Com o decorrer da deformação da fase dispersa, um ponto é alcançado no qual as forças interfaciais se tornam comparáveis às taxas de deformação aplicáveis. Neste estágio, o processo de redução da área interfacial diminui e formam-se domínios dispersos que atingem um equilíbrio no qual se tornam pequenos o suficiente para resistir as forças de quebra dos mesmos. Colisão entre domínios de fase dispersa causa coalescência e a morfologia resultante é controlada pelo balanço de quebra e coalescência [13]. Quando dois polímeros imiscíveis são misturados, durante a fusão, uma fase está mecanicamente dispersa dentro da outra. Em tais casos o tamanho final de partícula aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa devido ao aumento da coalescência [16, 18, 19].

A mudança das características morfológicas de uma estrutura de partículas maiores para uma mais fina está relacionada com a redução da

tensão interfacial entre as fases que formam a blenda e a redução da coalescência das partículas da fase dispersa. Existe uma grande dificuldade experimental encontrada na determinação da tensão interfacial entre dois polímeros fundidos devido às suas altas viscosidades.

Para que os polímeros se tornem compatíveis é necessária uma modificação interfacial, que pode ser reativa ou não reativa, produzida durante a fusão no processo de mistura. A mistura não reativa é oriunda da adição de um terceiro componente, tais como: copolímeros em bloco ou enxertados, terpolímeros e ionômeros, que proveem interações específicas como: ancoramento mecânico; ligações cruzadas; pontes de hidrogênio e complexação com metal de transição. Estes ficam concentrados na interface entre os componentes da blenda e agem como emulsificadores, diminuindo a tensão interfacial e aumentando a adesão [20]. Para aumentar a adesão entre polímeros incompatíveis utilizam-se comumente copolímeros em dibloco porque cada bloco é miscível com um ou o outro dos polímeros a serem compatibilizados. As moléculas de copolímero formam ligações interfaciais que acoplam as duas fases juntas. Copolímeros em bloco fornecem ligações interfaciais mais efetivas do que copolímeros estatísticos [21].

Blendas preparadas a partir de polímeros imiscíveis sem o uso de compatibilizadores têm domínios entre as interfaces não compatíveis. A continuidade é importante para a transferência de tensões entre os domínios e é completamente dependente do íntimo contato entre as fases. Este contato íntimo às vezes é chamado de enxerto mecânico. A técnica mais comum para avaliar a condição de transição morfológica (co-continuidade) é através da extração via solventes, mas este solvente não é facilmente encontrado, particularmente quando existem similaridades físico-químicas entre os polímeros, que é o caso do polipropileno e do polietileno [18].

Visando melhorar as propriedades mecânicas controlando a morfologia das blendas, muito empenho tem sido dedicado na compatibilização interfacial das blendas PP-PE com copolímeros de etileno-propileno. À primeira vista, a opção mais lógica para compatibilizar e tenacificar blendas de PP com PE, que são a princípio imiscíveis entre si no estado fundido, seria através da adição de

borracha de etileno-propileno (EPR) como fase dispersa. Segundo observado por Moore [10], de fato, o EPR em PP aumenta a energia absorvida durante a falha, mas este aumento na tenacidade provoca uma diminuição acentuada na rigidez, onde o módulo e a resistência a tração são pobres. Neste caso o modo de falha ocorre por cavitação da fase borrachosa, um mecanismo que oferece energia de absorção moderada.

Segundo Poelt e colaboradores [22], o sistema PP-EPR normalmente consiste das seguintes fases:

- a) Matriz semi-cristalina de PP, que pode ser também um copolímero randômico com baixa quantidade de etileno;
- b) Copolímero de etileno-propileno predominantemente amorfo formando a capa das partículas dispersas de elastômero;
- c) Fase cristalina de PE com incorporação de baixa quantidade de propileno formando o núcleo das partículas do elastômero.

Em um estudo de blendas de PP-EPR moldadas por compressão, Kucera e colaboradores [23] analisaram as propriedades mecânicas destas blendas e concluíram que as razões de viscosidades entre a matriz e o elastômero são fundamentais para determinar a morfologia de fases resultante. Concluíram que as partículas borrachosas agem como agentes nucleantes que diminuem o tamanho dos cristalitos e alteram a morfologia cristalina, aumentando a resistência mecânica do material.

Terano e colaboradores [24] também analisaram blendas moldadas por compressão de PP/EPR. Afirmaram que o EPR com mais que 84% de propileno são miscíveis com PP, onde as sequências cristalizáveis do PP nestes copolímeros foram incorporadas na rede cristalina do PP e as outras porções das cadeias de etileno-propileno foram excluídas para as fases amorfas, agindo como ligações interlamelares com as moléculas adjacentes. EPR com menos do que 77% de propileno foram incompatíveis com PP. Chegaram à conclusão que a compatibilidade no estado sólido nas blendas foi dominada pela miscibilidade antes da cristalização.

Quanto a estudos de cristalização de PP/EPR, Coppola e colaboradores [25] avaliaram as influências das condições de cristalização sobre as

propriedades mecânicas das blendas de PP-EPR. Zhang et al. [26] averiguaram a compatibilidade entre blendas preparadas em solução de PP com EPR e atribuíram uma boa compatibilidade entre os componentes devido a co-cristalização entre as cadeias de polipropileno matriz com os segmentos de propileno do copolímero em bloco de etileno-propileno.

Blendas de PP/PE compatibilizadas com EPR geralmente têm como objetivo o aumento da resistência ao impacto em baixas temperaturas de peças moldadas por compressão [14, 24, 27] ou por injeção [28-30]. Para filmes tubulares soprados poucos trabalhos foram encontrados, basicamente os de Chang e colaboradores [31-33] sendo que nestes estudos o polipropileno foi sempre a fase dispersa misturada com EPR e o polietileno a fase matriz, talvez devido a dificuldades de processamento durante a sopragem.

Depois do EPR, o compatibilizante mais evidente para compatibilização de blendas de PP e PE seria o EPDM (copolímero de etileno, propileno e dieno). Souza e Demarquette [34] avaliaram este sistema utilizando uma extrusora de dupla rosca buscando a compatibilização de blendas de polipropileno e polietileno de alta densidade (PEAD) com EPDM, comparando-o com EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) e SEBS (copolímero em bloco de estireno, etileno, butadieno e estireno) e observaram que dentre os três compatibilizantes o EPDM foi mais eficiente como emulsificador (diminuidor da tensão interfacial). Esta melhor eficiência do EPDM com relação aos outros foi atribuída a uma melhor interação entre as regiões de PE e PP presentes na cadeia principal, ao passo que o EVA e o SBS teriam boa compatibilidade apenas com os segmentos de PE.

Badhane e colaboradores [35] estudaram a tensão interfacial de blendas moldadas por compressão de PP-EPDM variando as razões de viscosidade de 0,2 – 5 e as tensões de cisalhamento de 12 – 230KPa. Concluíram via análises das temperaturas de transições vítreas, que estes materiais são completamente imiscíveis no estado fundido, apesar das blendas demonstrarem características morfológicas de um sistema parcialmente miscível (segundo as análises de microscopia eletrônica de varredura - MEV),

mas que após o resfriamento ocorreu uma completa separação de fases devido à natureza cristalina do PP.

Outro estudo, desta vez focado em reciclagem, sobre compatibilização de PP com PE utilizando o EPDM como compatibilizante foi o trabalho de Bertin e Robin [36], onde foram encontradas melhorias significativas na resistência ao impacto e alongamento na ruptura com o EPDM. Assim como o EPR, o EPDM tem sido comumente utilizado na indústria com a finalidade de tenacificar o PP, ao invés de compatibilizá-lo com o PE. Infelizmente não foi encontrado, durante a pesquisa bibliográfica deste projeto de doutoramento, nenhum trabalho publicado aplicado para filmes tubulares utilizando o EPDM.

Outra opção de compatibilização de PP com PE é através da adição de EVA. Martinez et al. [37] analisaram blendas de copolímeros heterofásicos (PP-EPR) com EVA moldados por injeção. Nas blendas PP-EPR, foram observados picos múltiplos de fusão durante ensaios de DSC, proporcionais ao conteúdo de etileno-propileno, cuja explicação foi baseada em processos de cristalização secundária. Depois de misturar o PP-EPR com EVA, apareceu apenas uma T_g indicando miscibilidade na fase amorfa entre os dois polímeros. Esta compatibilidade foi explicada em termos de evoluções morfológicas e interações de fase locais. O trabalho de McEvoy e Krause [38], também demonstrou que o EVA seria um bom candidato com relação à melhoria da adesão entre o PP e o PE.

No entanto, apesar do EVA ter demonstrado ser um polímero capaz de prover uma boa adesão entre o PP e o PE, devido a alta opacidade desta resina, em muitas aplicações para embalagens é proibitivo o uso da mesma em aplicações que exijam transparência.

Além do EPR, EPDM e do EVA, outra opção para compatibilizar o PP e o PE seria através da adição de copolímeros ciclo-olefínico (COC). COCs são copolímeros amorfos de etileno-norborneno obtidos via catalisador metalocênico. Devido à alta fração de unidades de etileno, COC é compatível com polietileno e demais poliolefinas sem a necessidade de adição de compatibilizantes. As sequências de norborneno são as responsáveis pelo aumento expressivo da rigidez do polímero. Porcentagens em peso de 10-30%

de COC, tanto em PE como em PP, tem mostrado melhorias expressivas nas propriedades mecânicas [39-41]. No entanto, o COC é uma resina de alto custo, aproximadamente 5x superior ao de uma resina de PE de acordo com análise comercial realizada no primeiro semestre de 2011, o que inviabiliza este tipo de aplicação no mercado de embalagens flexíveis direcionado ao mercado de “*commodities*”.

A confecção de blendas de PP e PE com os compatibilizantes citados acima são opções tecnicamente possíveis, mas elas pecam no quesito transparência (exceto o COC), que é uma propriedade muito importante no mercado de embalagens flexíveis, e na questão comercial, visto que o mercado de embalagens está em constante busca de redução de custos. O mercado está disposto a pagar a utilização de materiais convencionais de custo aceitável que resultem em ganho de propriedades e, por conseguinte à redução de gramatura.

2.3.1.1 Compatibilização do sistema PP/PE com copolímeros de etileno

Blendas de polipropileno com copolímeros de etileno têm uma importância comercial e técnica interessante devido a sua melhor processabilidade quando comparado com blendas de PP/(EPDM, EPR, EVA).

Existe muita discussão e, portanto falta de consenso, com relação à compatibilidade/miscibilidade de blendas de PP-PE. Se existem diferentes opiniões, provavelmente este par polimérico, dependendo de suas estruturas moleculares, poderão apresentar ao menos uma compatibilidade/miscibilidade parcial. Investigar a miscibilidade de blendas de PP/PE no estado fundido não é uma tarefa fácil, uma vez que existem boas semelhanças estruturais e os índices de refração são muito próximos entre eles. Quando são observados no estado fundido (“homogêneo”) não é possível distingui-los a ponto de detectar grau de miscibilidade.

É de se esperar que blendas de PP e PE tendam a se separar em duas fases líquidas durante a fusão, visto que as poliolefinas são consideradas imiscíveis no estado fundido, uma vez que pequenas diferenças na forma das moléculas já deveria ser o suficiente para criar forças intermoleculares desfavoráveis. Ainda pode ocorrer uma imiscibilidade adicional, visto que as poliolefinas cristalizam em domínios cristalinos diferentes [10].

Com relação a blendas de PP com PEBD, vários pesquisadores [38, 42-45] estudaram o comportamento destas misturas em peças moldadas por injeção, compressão e extrusão onde, independentemente do processo de fabricação utilizado, em todos os casos estas misturas apresentaram falta de compatibilidade devido a baixa adesão interfacial. As ramificações longas e as cadeias curtas do PEBD não permitem interações efetivas com as cadeias de polipropileno justificando esta baixa adesão. A exceção a regra foi considerada por Avalos e colaboradores [43] que examinaram blendas de PP/PEBD moldadas por compressão com até 20% de PEBD em PP. Chegaram a conclusão que acima de 10%, o PEBD passa do limite esferulítico para dentro dos domínios intra-esferulíticos do PP. Interpretaram que a presença do PEBD fundido influenciou a cristalização do PP.

Conforme Rana e colaboradores [46] blendas de PP e PE são sistemas imiscíveis termodinamicamente, mas compatíveis mecanicamente, desde que haja adequada adesão entre as fases. Esta boa adesão entre fases parece ter sido melhorada com o advento da tecnologia dos metalocenos. Razavi-Nouri [47] produziu blendas de PP/m-PELBD em extrusora dupla rosca. Via análises de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente, concluiu existir uma pequena compatibilidade no estado fundido entre os componentes através de cálculos de parâmetros de interação. Não evidenciou fenômenos de co-cristalização, mas notou que a taxa de cristalização dos esferulitos do PP foi independente da quantidade de m-PELBD.

Shanks e colaboradores [48] confeccionaram via extrusão, fitas compostas de blendas de (PEAD, PEBD, ZN-PELBD, m-PELBD, e POP)/PP, na razão em massa de (4:1), ou seja, o polipropileno como fase dispersa.

Afirmaram que apenas o m-PELBD foi miscível no estado fundido com o polipropileno. Neste caso afirmou ocorrer o fenômeno da co-cristalização.

Svoboda e colaboradores [49, 50] extrudaram blendas 50/50 de PP e m-PELBD contendo ramificações do tipo octeno, variando a porcentagem de octeno de 28 a 52% em massa. Estas foram analisadas via microscopia eletrônica de transmissão (MET) e DSC. Notaram que as blendas com maior quantidade de octeno apresentaram os menores tamanhos de partículas, ou seja, aumentando a quantidade de octeno no m-PELBD diminuiu a tensão interfacial na blenda. Como houve deslocamentos dos valores nas temperaturas de transição vítrea, deduziram ter ocorrido miscibilidade parcial entre os materiais, que posteriormente foi confirmada via análises de MET através da observação de lamelas de PP claras dentro fase m-PELBD escura.

Kontopoulou e colaboradores [51], examinaram blendas co-extrudadas de PP e m-PELBD com comonômero de octeno e estas foram consideradas totalmente imiscíveis tanto no fundido como no sólido em todas as concentrações. Mas a baixa tensão interfacial entre as fases, segundo os autores, sugeriu uma excelente compatibilidade mecânica com inversão de fase em 50%. Premphet e Paecharoenchai [52] fizeram misturas de PP/m-PELBD moldadas por injeção e as avaliaram via MET. Nestas observaram uma distribuição bimodal de partículas de m-PELBD com tamanhos entre 0,1 e 0,3 μm .

Nitta e colaboradores [20] alegaram que quando PP é misturado com copolímeros α olefínicos, estes copolímeros são imiscíveis com o polipropileno no estado fundido se a α olefina estiver com menos de 50% em massa, mas fica miscível com a fase amorfa do PP em porcentagens maiores que 50%. A explicação foi justificada afirmando-se que copolímeros α olefínicos são incorporados nas regiões amorfas do PP enquanto que copolímeros etilênicos formam domínios separados macroscopicamente na matriz de PP.

Pang e colaboradores [53, 54] investigaram blendas de PP com m-PELBD produzidos em extrusão dupla rosca, sendo o PP a fase matriz, e concluíram que a taxa de resfriamento domina a estrutura cristalina e conseqüentemente as propriedades mecânicas, tanto para o PP puro como para a blenda. Neste

trabalho propuseram um modelo onde o componente m-PELBD estaria localizado em regiões interesferulíticas ou entre regiões lamelares espessas do PP, que aumentaram as conexões cristalinas, facilitando a extensão durante o alongamento.

Hu e colaboradores [55] estabeleceram que copolímeros de propileno/etileno metalocênicos serão miscíveis no fundido se a diferença na quantidade de etileno for menor que 18% molar. Yu e colaboradores [56] examinaram blendas de PP e m-PELBD com comonômero de octeno misturadas em extrusão com dupla rosca e posteriormente moldadas por compressão. Verificaram que com até 30% em massa de m-PELBD, a cristalização do PP não foi influenciada segundo interpretação das curvas de DSC. Ainda neste estudo foi atribuído ao m-PELBD a nucleação do PP. A presença do m-PELBD altamente viscoso promoveu a nucleação das cadeias do PP na interface do sistema bi-fásico devido ao seu comportamento de relaxação longo, agindo como promotor de nucleação nas blendas.

Em outra pesquisa, Chen e colaboradores [57] averiguaram misturas de PP/PEAD (70/30% em massa) moldadas por compressão compatibilizadas com plastômero em bloco de octeno (copolímero em bloco olefínico, OBC) via microscopia de força atômica (MFA) e de varredura. Concluíram que as moléculas do copolímero, compostas de monômeros ou segmentos que são compatíveis ou miscíveis com ambas as fases, acoplaram as mesmas, compatibilizando a blenda. Onde os blocos mais duros foram compatíveis com o PEAD e os mais macios compatíveis com o PP.

Este tipo de copolímero em bloco olefínico (OBC) citado anteriormente foi desenvolvido pela DOW consistindo de blocos cristalizáveis de etileno-octeno, com quantidade de comonômero α -olefínico muito baixa e alta temperatura de fusão, alternado com blocos amorfos de etileno-octeno com alta quantidade de comonômero e baixa T_g . Neste caso ocorreria à formação de uma capa de OBC ao redor das partículas dispersas de PEAD que reduziriam o tamanho de partícula e conseqüentemente melhoraria a adesão interfacial [58, 59].

Li e colaboradores [60] analisaram a cristalização do PP (fase dispersa com 20% em massa) em POP fundido produzidos via extrusão. Via ensaios de

MOLP mostraram que o PP cristalizou na forma de esferulitos difusos de braços abertos, similar aqueles observados em blendas miscíveis. Observaram que as temperaturas de cristalização do PP e do PE nas blendas variaram indicando miscibilidade entre eles. Foi exposto que a cristalização do PP foi afetada pela alta quantidade de ramificações do POP e a sua taxa foi regulada pela viscosidade do plastômero, onde a velocidade de difusão dos segmentos de cadeia do PP foi reduzida pelo fundido de m-PEUBD mais viscoso. Também assumiram que uma capa amorfa de PP ao redor de partículas de plastômero reduziu significativamente a cristalinidade do POP, onde o plastômero agiu como um solvente no estado fundido. Por fim, observaram que viscosidades de PP e POP similares resultaram em melhores propriedades e separação de fase menos óbvia.

Em outra investigação de Li e colaboradores [61, 62] foram feitas blendas extrudadas de PP com ZN-PELBD, PEBD e PEAD e através de análises de DSC e de MOLP concluíram que PP é miscível em ZN-PELBD e imiscível em PEAD e PEBD. Expuseram esta miscibilidade do PP no ZN-PELBD visto que a microscopia ótica de luz polarizada mostrou que os esferulitos cristalizaram na forma de braços abertos, comportamento característico de blendas miscíveis. Também concluíram que quanto menor o índice de fluidez do ZN-PELBD, menor a taxa de crescimento do esferulito do PP.

Khare e colaboradores [63] produziram blendas de PP/PEAD compatibilizadas com m-PEUBD. Estas apresentaram excelentes resultados de impacto em filmes extrudados de 200 μ m. Neste trabalho foi proposto que a composição molecular do m-PEUBD favoreceu o acoplamento entre a matriz rígida e os domínios elastoméricos. Concluíram que a presença de um PE mais cristalizável (PEAD), dentro de domínios de POP fortificou a interface entre as partículas e a matriz de PP. A tenacificação ocorreu através do desenvolvimento de microfibrilas cristalinas de PEAD conectando o m-PEUBD com o PP. A extensão do acoplamento aumentou com o aumento da cristalinidade do PE.

Via ensaios de DSC em filmes moldados por compressão de blendas de PP/ZN-PELBD (60/40), segundo a pesquisa de Wenig e Meyer [64], não foi

verificado o aparecimento de uma região de transição adicional característica de uma mistura miscível. Via análises de MOLP observaram que o crescimento dos esferulitos de PP não foi influenciado pelos domínios de PE, apesar de uma pequena fração de PE ter sido permitida penetrar na fase PP. Em outra pesquisa, Kwak e colaboradores [65] asseguraram, via medidas reológicas, que copolímeros de α olefinas são miscíveis com a fase amorfa dos domínios de PP enquanto que os copolímeros ricos em etileno são imiscíveis em PP.

Na dissertação de mestrado de Singh [66], via análises de MEV de blendas de PP/ ZN-PELBD, notou-se que o menor tamanho de partícula da fase dispersa foi encontrado quando a razão de viscosidade ficou perto de um, indicando a menor tensão interfacial. Afirmou que todas as blendas eram imiscíveis. Comentou que o tamanho de partícula seguiu a ordem octeno > hexeno > buteno. Assegurou que a tensão interfacial entre o PP e o ZN-PELBD aumenta com o aumento do comprimento da ramificação, ou seja, partindo deste pressuposto o comonômero de buteno deveria ser o melhor compatibilizante.

Shanks e colaboradores [17] misturaram em extrusora de rosca simples PP homopolímero com vários tipos de polietilenos produzidos utilizando catalisador heterogêneo de Ziegler-Natta de PEAD, PEBD, PELBD e PEUBD, na porcentagem em massa de 80/20 (PE/PP), ou seja, matriz de PE, e concluíram haver solubilidade do PP apenas no PELBD, via análises de microscopia ótica com luz polarizada e DSC. Quando os polímeros são imiscíveis, ocorre separação de fase durante o resfriamento e as duas fases cristalizam independentemente. Ocorreu que a taxa de cristalização global do PP diminuiu fortemente indicando miscibilidade no estado fundido. Depois que o PP cristalizou, a blenda foi resfriada até a temperatura ambiente e o PE cristalizou nos vazios deixados pelo PP devido ao seu encolhimento. Este estudo mostrou que apenas o PELBD apresentou fase contínua.

Chaffin e colaboradores [67, 68] examinaram blendas moldadas por injeção de PP com polietilenos obtidos utilizando catalisador Ziegler-Natta e metalocênico. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o modo de falha predominante na blenda com Ziegler-Natta foi interfacial,

enquanto que nas blendas com metalloceno a falha ocorreu na matriz de PP, após ensaios de tração. No caso da blenda com metalloceno houve um aumento de 40% na rigidez e no alongamento a -10°C . Neste trabalho este grande aumento nas propriedades mecânicas foi atribuído a um eficiente ancoramento cristalino das cadeias emaranhadas na interface, onde ocorreu a transferência de tensão da matriz para a fase dispersa, promovendo o fluxo do PP mesmo abaixo da T_g . No caso das blendas PP/ZN-PE ocorreu uma segregação de material amorfo de baixa massa molar na interface que reduziu o número e a qualidade das âncoras cristalinas quando comparada à blenda com metalloceno. A Figura 2.4 ilustra os modelos apresentados por Chaffin e colaboradores.

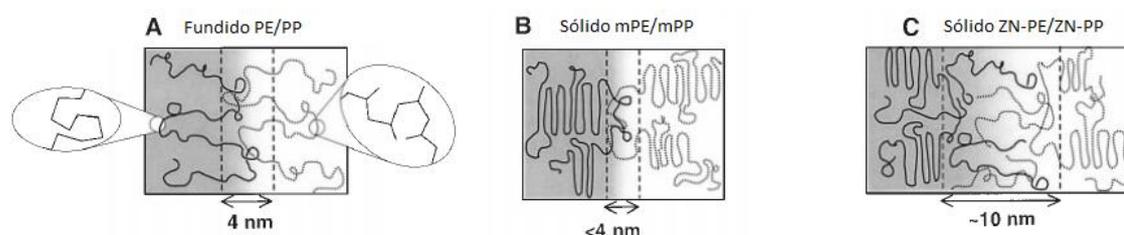


Figura 2.4 - Mecanismo postulado por Chaffin et al. para blendas de PP com ZN-PE e m-PE [67].

Mas nem sempre os pesquisadores objetivam a criação de blendas de PP/PE compatíveis. Lee e colaboradores [69], por exemplo, fizeram um estudo interessante de blendas de PP/PE para fazer filmes porosos durante estiramento introduzindo um polímero imiscível na matriz poliolefínica, ao invés de adicionar compostos inorgânicos como o CaCO_3 . Como resultados conseguiram criar nanoporos estáveis de 10-300nm.

Este tipo de material pode ser aplicado em embalagens ativas respiráveis para frutas e verduras de modo a aumentar a vida de prateleira (“*shelf-life*”). Um estudo recente de Tabatabaei e colaboradores [70] em filmes “*cast*” de polipropileno, também teve como objetivo formar nanoporos controlados via controle das condições de processo correlacionando-os com os fatores de orientação calculados a partir de figuras de polo de ensaios de difração de Raios-X de alto ângulo. Sadeghi et al. [71] fizeram PP tubular soprado onde

tentaram desenvolver uma estrutura porosa nucleada em fileiras (“*row nucleation*”) através do controle das variáveis de processo de extrusão.

2.3.2 Tenacificação

Diversos polímeros semi-cristalinos apresentam baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de deformação quando solicitado mecanicamente. A adição de um terceiro componente compatível aos dois componentes da mistura provê uma melhor adesão interfacial e conseqüentemente um material tenacificado. Um dos maiores estudiosos deste assunto é o pesquisador Bucknall [72].

É geralmente aceito que existem duas categorias de mecanismos de tenacificação em sistemas dispersos [73-76]:

(1) A energia é absorvida principalmente pela formação de microfibrilas (“*crazes*”) na matriz em função da presença das partículas da fase dispersa mais borrachosa. São os casos do poli(metacrilato) de metila - PMMA, do poliestireno de alto impacto (HIPS), e do copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS). É uma característica de materiais frágeis, onde existe uma baixa energia para iniciação da trinca e uma baixa energia de propagação da trinca durante o impacto. A fase borracha age como um concentrador de tensões que inibe a propagação do *craze* pela geração de um número maior de *crazes* (múltiplo “*crazing*”). Durante a deformação a energia consumida é convertida em calor na matriz;

(2) A energia é absorvida através de micro escoamento por cisalhamento “*shear yielding*” entre as partículas modificadoras (múltiplo “*shear yielding*”). São os casos das poliamidas, poliésteres, policarbonatos e poliolefinas. É uma característica de materiais dúcteis, onde existe uma alta energia para iniciação da trinca e uma baixa energia de propagação da trinca durante o impacto. *Shear Yielding* ocorre quando o PP é deformado acima da T_g . Abaixo da

transição dúctil-frágil, as cadeias poliméricas se tornam menos móveis e o microfibrilamento (“*crazing*”) domina.

Kim e colaboradores [74] descreveram o processo de deformação de blendas de PP com EPR via MET e MEV em três estágios (ver Figura 2.5):

- 1- Concentração de tensões
- 2- Formação de cavitação e bandas cisalhadas (“*shear band*”)
- 3- Micro escoamento por cisalhamento (“*shear yielding*”)

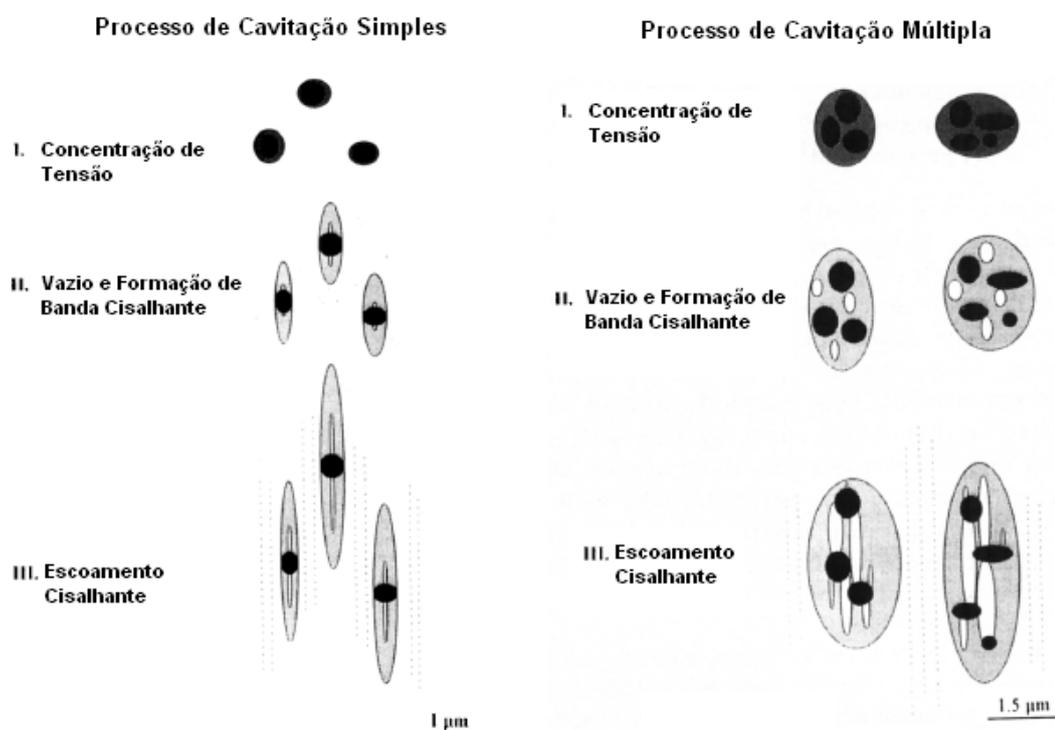


Figura 2.5 - Representação esquemática do processo de deformação micro-mecânica de sistemas modificados de PP com EPR [74].

Concluíram que em blendas de PP-EPR o processo de tenacificação está conectado a cavitação e formação de vazios dentro das partículas modificadoras. Também ressaltaram que além do tamanho de partícula e distância centro a centro entre as partículas, a razão entre a distância centro a centro e diâmetro do tamanho de partícula demonstrou ser um fator importante.

Grellmann e colaboradores [77] comentaram que, em blendas PP/EPR, o comportamento de resistência a propagação da trinca é fortemente afetado não somente pela distância interpartícula crítica mas também pela temperatura. Em

outro trabalho, Yokoyama e Ricco [73] observaram uma melhor eficiência na tenacificação com o aumento da massa molar da fase elastomérica, que reduziu a cavitação e o microfibrilamento múltiplo (“*crazing*”) e induziu a uma maior quantidade de micro escoamento por cisalhamento (“*shear yielding*”).

Segundo Petrovic e colaboradores [78], em sistemas PP/EPR, acima da T_g , o modificador de impacto finamente disperso com tamanho de partícula menor que $0,6\mu\text{m}$, faz com que *crazing* e *shear yielding* ocorram simultaneamente sem um mecanismo influenciar o outro. Observaram uma adesão interfacial pobre onde as inclusões de elastômeros promovem o aparecimento de vazios que reduzem a seção transversal efetiva da matriz, causando concentrações de tensões locais. Consideraram que além do tamanho, a forma e a distribuição espacial das inclusões do elastômero são fatores importantes nas propriedades mecânicas, que por sua vez são dependentes das viscosidades da matriz e do elastômero no fundido.

Wu [75], baseado em um estudo feito com blendas de nylon com borracha, afirmou que existe uma transição dúctil-frágil abrupta em um tamanho de partícula crítico, quando a fração volumétrica da fase borrachosa e a adesão matriz-borracha são mantidas constantes. O tamanho de partícula crítico aumenta com o aumento da fração volumétrica da borracha. A distância interpartícula crítica é uma propriedade intrínseca da matriz, independente da fração volumétrica da fase borrachosa e do tamanho de partícula. Assim, a condição geral para a tenacificação é que a distância interpartícula deve ser menor que um valor crítico, onde atrações de van der Waals provém atração suficiente para a tenacificação e as ligações químicas interfaciais não são necessárias. Mesmo que exista ligação química interfacial, a blenda polímero-borracha ainda será frágil, se a distância interpartícula for maior que um valor crítico.

Cieslinski e colaboradores [76] examinaram blendas de EPDM em PP. Neste estudo foi observado que o aumento da fração volumétrica do elastômero causou um decréscimo na tensão de escoamento e conseqüentemente um aumento no tamanho da zona plástica, conduzindo a um aumento na taxa de liberação de energia deformacional do sistema. Um

aumento na taxa de deformação ou um decréscimo na temperatura conduz a um aumento na resistência ao escoamento, uma redução no tamanho da zona plástica da ponta da trinca e uma redução da energia deformacional em altas velocidades de propagação da trinca.

2.3.3 Cristalização

Durante a cristalização, estará sendo definida a morfologia de fases resultante da blenda polimérica que ditará as suas propriedades térmicas e mecânicas. A cristalização pode ser dividida em primária e secundária. A cristalização primária é a transição do polímero amorfo fundido em uma fase cristalina, consistindo de nucleação e crescimento. Esta estrutura pode ser melhorada devido a processos de pós-cristalização e recristalização, designados como cristalização secundária. A taxa de cristalização da cristalização primária é significativamente maior que a secundária, fazendo com que estes dois processos sejam consecutivos e distintos. Durante o crescimento do cristal, novas camadas são depositadas sobre os núcleos primários, estendendo as dimensões da fase cristalina. Os segmentos de cadeia defeituosos são incluídos uniformemente ou rejeitados pela rede cristalina [12].

Sadegui e colaboradores [71] descreveram que existem três estruturas cristalinas principais para polímeros semi-cristalinos sob fluxo:

- 1) Estrutura esferulítica: em baixas tensões
- 2) Estrutura lamelar nucleada em fileiras ("*row nucleation*"): quando o polímero é cristalizado sob condições de tensões moderadas a altas;
- 3) Estrutura fibrilar: material altamente estirado onde as lamelas quebram e se alinham na direção da tensão.

No caso 2, durante a cristalização as cadeias poliméricas estendem e agem como núcleos iniciais e a cristalização segue em blocos lamelares perpendiculares as cadeias extendidas. Esta ocorrência é mais fácil em resinas

de alta massa molar, do que de baixa, porque nas de alta massa molar as cadeias longas aumentam o emaranhamento entre as cadeias, que por sua vez aumenta o tempo de relaxação e, portanto, a chance das cadeias estendidas relaxarem antes da cristalização diminui.

Se o polipropileno cristalizar livre de fluxo, a estrutura do tipo esferulítica aparecerá, caso contrário estruturas cilíndricas aparecerão devido a orientação das cadeias poliméricas na direção do tensionamento, que podem agir como núcleos de cristalização, ocorrendo a nucleação em fileiras. Estruturas nucleadas em fileiras induzem a maiores temperaturas de cristalização do que estruturas esferulíticas. Estas estruturas cilíndricas uma vez formadas são bastante estáveis até 197°C, segundo Varga [79].

Outro fenômeno que pode ocorrer em blendas poliméricas é a co-cristalização. Esta ocorre quando os constituintes apresentam configurações moleculares e parâmetros de células semelhantes tais como em polietilenos e seus copolímeros de etileno, polipropileno e seus copolímeros de propeno e PPs/PEs com EPR, dependendo das concentrações de eteno e propeno. Se os dois polímeros são cristalizáveis, a complexidade na morfologia aumenta. Em blendas de PP/PE na maioria dos casos os parâmetros de rede não coincidem o suficiente para que os constituintes co-cristalizem e a cristalização cria duas populações cristalinas distintas com arranjo lamelares diferentes [55].

Com esta afirmação concordam Furukawa e colaboradores [80], visto que em blendas extrudadas de PP com PEAD, m-PELBD e ZN-PELBD observaram que o crescimento de esferulitos de PP não foi influenciado pela presença de domínios de PE. Neste estudo a taxa de crescimento de esferulitos não variou com a composição, ou seja, as moléculas do polietileno não conseguiram se difundir na fase PP. Nesta pesquisa as temperaturas de cristalização não variaram com a variação das porcentagens das blendas segundo as análises de DSC e MEV.

Zhou e colaboradores [81, 82] analisaram blendas de PP com m-PELBD misturadas em reômetro de torque que posteriormente foram moldadas por injeção. Através de estudos de cristalização concluíram que a adição de comonômeros de octeno diminuiu a mobilidade dos segmentos de PP devido a

forte interação molecular e emaranhamento de cadeia, resultando no atraso da cristalização do PP em função de certo grau de miscibilidade.

Fasce e colaboradores [83] atestam resultados diferentes em blendas de PP com m-PELBD. Nestas fizeram vários tratamentos térmicos (“*annealing*”) em peças moldadas por injeção e foi observado um significativo aumento da cristalinidade com o “*annealing*”. Neste caso na blenda PP/PE 90/10 a cristalinidade aumentou de 47,7 para 60%. Blom et al. [84] investigaram blendas de PP e PEAD moldadas por injeção e notaram uma dependência da temperatura de início de cristalização e o tempo de “*annealing*”. Segundo os autores, ao adicionar o PEAD, suas moléculas penetraram na fase PP e atrasou a nucleação e a subsequente cristalização do PP. Com a adição do PEAD ocorreu à depressão do ponto de fusão e plastificação da fase PP em baixas quantidades de PEAD.

2.4 Adesão entre camadas co-extrudadas

A adesão entre camadas em filmes co-extrudados soldáveis é fundamental para evitar problemas de delaminação. Adesão é a interação interatômica e intermolecular na interface de duas superfícies. É um tópico multidisciplinar que envolve características da superfície, física, reologia, físico-química de polímeros, análise de tensões e análise de fratura [85].

Segundo Spath e colaboradores [86], os fatores que influenciam a adesão entre duas superfícies poliméricas são:

- 1) Ancoramento mecânico: que está relacionado com a rugosidade da superfície. Observaram, por exemplo, que a resistência da adesão dobrou com o aumento da rugosidade em filme de PEAD e PP compatibilizados com copolímeros em bloco de etileno-propeno;

- 2) Espessura dos filmes: a resistência de adesão aumenta quase que proporcionalmente com o aumento da espessura até chegar em um limite,

Acima de uma espessura crítica, não ocorre mais escoamento plástico, e a força de adesão representa uma medida direta da energia de fratura adesiva.

As poliolefinas têm energia livre superficial baixa e ausência de grupos polares funcionais na sua estrutura resultando em propriedades de adesão pobres [87]. Porém, embora o PP e o PE sejam geralmente considerados imiscíveis no estado sólido, alguma quantidade de interdifusão de cadeias e emaranhamento na interface fundida é esperada.

Em blendas de PP/PE a contração de volume devido à cristalização do PP na vizinhança entre a interface pode originar a quebra da interface original entre os fundidos e subsequente influxo do fundido de PE pela interface. A cristalização destes influxos pode produzir uma interface interligada. Baseado nos estudos de Wool e colaboradores [88, 89], sobre o comportamento de cristalização de polímeros semi-cristalinos, foi postulado que na interface de blendas de PP/PE moldadas por compressão ocorreriam cinco passos: (1) Rearranjo superficial; (2) Molhabilidade; (3) Interdifusão; (4) Cristalização e (5) Solidificação, conforme representado na Figura 2.6.

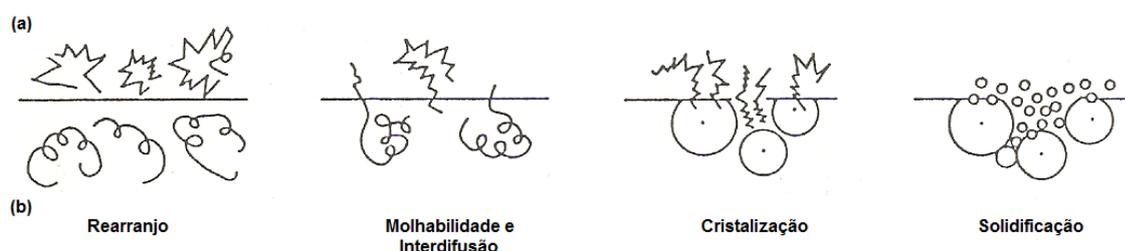


Figura 2.6 - Diagrama esquemático dos estágios da formação de interface de um par polimérico (a)/(b) durante a cristalização [12].

Durante o rearranjo superficial ocorrem efeitos configuracionais de não equilíbrio das cadeias fundidas onde ocorre limitada interdifusão. A molhabilidade envolve o estabelecimento de contato do PP/PE devido a atrações do tipo van der Waals. Na interdifusão, uma fina camada fundida de PP/PE se forma antes da cristalização. Quando a cristalização de fato ocorrer, ocorrerá a separação de fase induzida pela cristalização ou ancoramento via emaranhamento de componentes amorfos da estrutura semi-cristalina devido a

contração do PP, que cristaliza primeiro, e faz com que ocorram influxos de PE fundido que contribuem com a adesão, aprisionando-o dentro do PP.

2.4.1 Cristalização epitaxial

À cristalização epitaxial tem sido atribuída uma melhoria na adesão entre camadas de filmes poliolefínicos. Para polímeros dissimilares, interações específicas na interface podem induzir características de cristalização particulares, onde a heteroepitaxialidade é uma delas, e ocorre quando são utilizados dois substratos diferentes. Quando o crescimento ocorre com o mesmo material do substrato a cristalização é chamada de homoepitaxial,

A regra básica para ocorrência de cristalização epitaxial envolve o crescimento orientado de um cristal sobre outro desde que exista paralelismo de dois planos de redes cristalinas que tem arranjos atômicos muito próximos [90]. A cristalização epitaxial tem sido encontrada em pares poliméricos cristalinos imiscíveis, onde uma fase cristaliza epitaxialmente sobre a outra fase cristalina. Quando um polímero ou um segmento está disperso em outra espécie com um domínio mais fino, crescimentos lamelares específicos são geralmente encontrados, especialmente para domínios anisotrópicos. O crescimento lamelar ocorre na fronteira de fase anisotrópica de uma estrutura cilíndrica ou lamelar. Uma vez em contato com a fronteira entre as fases, aparecerá o crescimento ao longo da mesma, especialmente em altas temperaturas devido à ausência de núcleos. O efeito de fronteira pode agir como obstáculo para o crescimento das lamelas ou induzir a cristalização na interface [91].

Wunderlich e Melillo [92] em 1966 foram uns dos primeiros a tentar demonstrar o crescimento homoepitaxial de cadeias dobradas de PE sobre cadeias estendidas de PE, originando uma estrutura do tipo shish-kebab. O mesmo fenômeno homoepitaxial foi observado por Binsbergen e Lange [93] em 1968 durante a cristalização do PP a partir do fundido. Norton e Keller [94]

também concluíram existir a cristalização homoeptaxial em polipropileno, neste caso com ângulo entre lamelas mensurados em $\sim 80^\circ$, segundo interpretações das medições de MET. Propuseram o modelo apresentado na Figura 2.7.

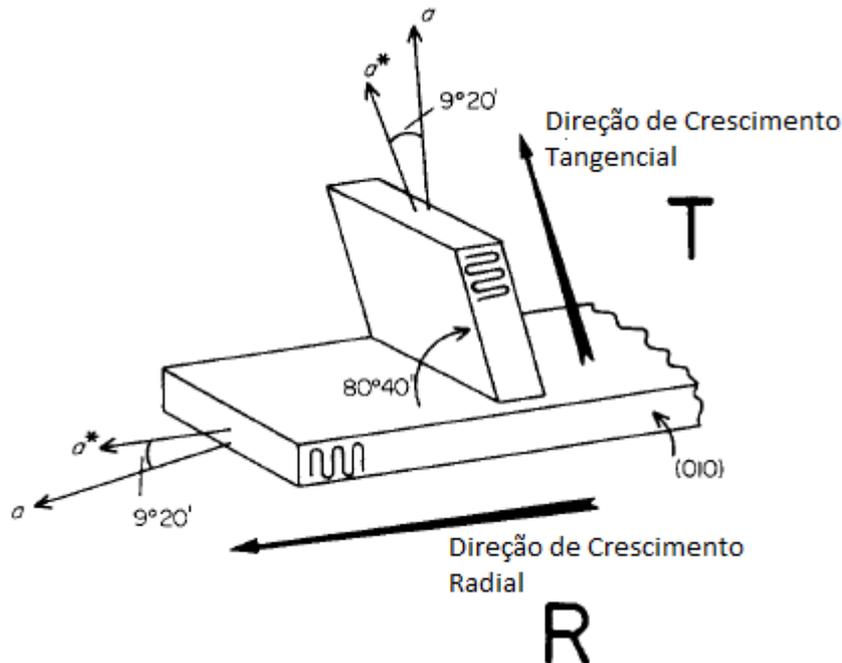


Figura 2.7- Representação esquemática de uma ramificação de um esferulitos de PP, com o crescimento epitaxial na direção tangencial [94].

Em 1968, Yan e Petermann [95], depositaram uma camada fina de PEAD sobre um filme orientado uniaxialmente de PP e concluíram via análises de microscopia eletrônica de transmissão que as cadeias do PEAD apresentaram um arranjo epitaxial em ângulos de $\sim 50^\circ$ distantes da direção da cadeia do polipropileno que agiu como substrato. Neste trabalho chegou-se a conclusão que as cadeias zig zag planar do PE cristalizaram epitaxialmente sobre as cadeias helicoidais do PP. Este fenômeno foi atribuído ao alinhamento paralelo das cadeias do PE sobre os grupos metil oblíquos do plano de contato no plano (010) do PP, com as cadeias de PE orientadas em ângulos de $\sim 50^\circ$ das cadeias do PP.

Lotz e colaboradores [96-98] aprofundaram este estudo e definiram para a forma monoclinica α do PP isotático como substrato e o PE como camadas cristalizadas epitaxialmente as seguintes direções e planos cristalográficos:

$$[001]_{PE} // [101]_{PP} \text{ e } (100)_{PE} // (010)_{PP}$$

A característica geométrica desta rede cristalina é a semelhança dimensional da densa fileira de grupos metila do PP na direção [101] saindo fora do plano que possuem distância entre duas fileiras adjacentes de 0,505nm. Esta é semelhante a distância entre as moléculas adjacentes nos planos de contato das camadas de PE, que é de 0,494nm.

Kestenbach e colaboradores [99] afirmaram ocorrer cristalização epitaxial em blendas de PP/EPR via análises de microscopia eletrônica de transmissão. Neste caso a fase com maior fusão induziu a cristalização orientada da fase com fusão mais baixa permitindo uma orientação particular que aumentou o número e/ou força de ligações atômicas através da interface. A cristalização epitaxial é esperada em blendas de PP/EPR, onde ela é favorecida devido à similaridade entre sequências moleculares específicas que se encontram ao longo da fronteira de fase.

Yan e colaboradores [100, 101] estudaram o comportamento de cristalização de PEAD sobre filmes de polipropileno orientado via MET e difração de elétrons. Observaram em filmes de PP/PEAD que a taxa de cristalização tem um efeito importante sobre a cristalização epitaxial de polímeros. Altas taxas resultam em camadas epitaxiais mais espessas. Temperaturas baixas também favorecem a cristalização epitaxial, onde existe um temperatura epitaxial crítica em determinadas condições experimentais, ~125°C neste estudo em específico, onde acima desta a cristalização epitaxial não ocorre. A influência das dimensões cristalinas de ambos os substratos e os polímeros depositados sobre o crescimento epitaxial confirma que a nucleação secundária é um fator de controle importante para ocorrência da cristalização epitaxial. O requerimento que satisfaz o critério da nucleação secundária é que as dimensões cristalinas do substrato na direção de crescimento da cristalização epitaxial devem ser maiores que aquelas na espessura do cristal do polímero depositado.

A cristalização epitaxial também foi citada recentemente por Dias e colaboradores [102] em 2007 onde foram examinadas as recuperações de filmes moldados por compressão compostos de EPR após estiramento. Concluíram que em copolímeros de EPR com 17% de etileno ocorreu

recristalização durante o estado estirado que conduziu a formação de uma rede cristalina que preveniu a contração da estrutura orientada cristalina durante a recuperação da deformação. Esta recristalização foi atribuída ser na forma de cristalização epitaxial.

2.4.2 Transcristalização

A transcristalinidade costuma ser observada em alguns termoplásticos reforçados com fibras como resultado de uma densa nucleação de cristais poliméricos na superfície das fibras de reforço, cujo crescimento ocorre essencialmente perpendicular ao eixo da fibra [103-105]. Porém a transcristalização também pode ocorrer na interface de dois polímeros semicristalinos e favorecer a adesão interfacial.

Ela consiste no crescimento lamelar de um polímero nucleado a partir da interface com as lamelas perpendiculares à interface. Ela pode ocorrer por várias razões, tais como: (1) diferença entre as temperaturas de cristalização entre os dois polímeros; (2) presença de tensões na interface que agem como sítios de nucleação e (3) similaridades entre as células unitárias cristalinas ou estruturas químicas entre os dois polímeros [5].

De acordo com McEvoy e Krause [38], zonas transcristalinas tem sido encontradas na largura de 10-100 μ m em PE, PP, poliamidas e poliuretanas quando cristalizadas em condições que induzem alta densidade de núcleos sobre a superfície fundida. Estas zonas transcristalinas têm propriedades mecânicas maiores que aquelas da massa longe da superfície. Portanto a presença de uma zona transcristalina em uma interface pode contribuir para melhoria de adesão entre polímeros. Estas zonas foram observadas em amostras aquecidas acima do ponto de fusão e permitidas esfriar lentamente até a temperatura ambiente usando MOLP com estágio a quente. Concluíram via ensaios de MOLP através da observação de interfaces de EVA com PP a

formação de influxos do copolímero dentro do PP, resultando em ancoramento e conseqüentemente melhoria na adesão interfacial.

2.5 Morfologia do tipo “Shish-Kebab” em PPs e PEs

A morfologia cristalina induzida por fluxo e orientação de polímeros semicristalinos é de grande importância durante o processamento de filmes tubulares soprados, moldagem por injeção, etc. Nestes processos os polímeros fundidos são sujeitos a campos de fluxos elongacionais, mais evidentes em filmes soprados, e cisalhantes, mais evidente em peças injetadas, devido à imposição de fluxo que afeta as morfologias cristalinas e, portanto, as propriedades finais dos produtos.

A morfologia induzida por fluxo de polímeros semicristalinos desenvolvida no produto final é muito diferente da estrutura esferulítica que seria desenvolvida em condições de cristalização sem fluxo. O fluxo elongacional promove uma estrutura tipo fibrilar orientada na direção da tensão que serve como nucleação para o crescimento radial das lamelas com cadeias dobradas perpendicularmente a direção da tensão. Nestas condições, uma estrutura do tipo “Shish-Kebab” seria esperada pelo fluxo cisalhante, onde a extensão completa das cadeias não é permitida e sim apenas extensões de parte das cadeias [90].

Na e colaboradores [106] estudaram blendas de PEAD-EVA feitas em moldagem por injeção. Durante as análises apareceram dois picos de fusão distintos nas curvas de DSC. A interpretação destes pesquisadores foi baseada na existência de duas formas de estruturas cristalinas contemplando a morfologia do tipo “Shish-Kebab”, onde o pico em temperatura mais baixa seria devido a fusão das lamelas laterais, os kebabs, e a temperatura mais alta relativa à fusão das cadeias estiradas, os shishs, que foi refletida positivamente nas propriedades mecânicas das blendas.

Somani e colaboradores [107] fizeram estudos de espalhamento de Raios-X de baixo ângulo (SAXS) e difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) em blendas de PP e PE onde foram sugeridas a ocorrência da estrutura tipo shish-kebab. Esta morfologia se desenvolveu no fundido emaranhado cisalhado, sendo muito similar a aquela observada em soluções diluídas ou concentradas em fluxo elongacional. Via estudos de microscopia ótica com estágio a quente observaram que a morfologia fibrilar microscópica orientada induzida por fluxo é preservada, estável e possui um ponto de fusão mais alto do que os esferulitos. Interpretaram que o processo resulta na formação da estrutura shish-kebab com múltiplos shishs contendo vários emaranhamentos assim como múltiplas conectividades das seções emaranhadas, que eventualmente formam kebabs. As cadeias longas são as responsáveis primárias para a formação da estrutura precursora da cristalização, especialmente o shish, sobre fluxo. A estrutura precursora também pode ser manipulada pela adição de cadeias ramificadas longas.

A morfologia lamelar do tipo shish-kebab também foi indicada em estudos de reometria capilar em PE utilizando microscopia eletrônica de transmissão por Odell e colaboradores [108] e em PP via MET e WAXD por Kumaraswamy e colaboradores [109]. Liu e colaboradores [110] concluíram, com auxílio da microscopia de força atômica, haver a presença da estrutura cristalina do tipo shish kebab em blendas de PP com polietileno de ultra alto peso molecular. An e colaboradores [111] notaram estruturas shish kebab via MET e espalhamento de Raios-X, em misturas de polietilenos lineares e de baixa densidade preparados em solução, e propuseram a existência de uma taxa de cisalhamento crítica onde a partir desta ocorre a formação deste tipo de morfologia.

Zhang e colaboradores [112] examinaram amostras de PP homopolímero em ensaios de MOLP com estágio a quente no modo de cisalhamento fraco e observaram o crescimento epitaxial dos shish kebabs . Meng e colaboradores. em outro trabalho [113], desta vez com blendas de PP e PELBD, observaram a formação de shish kebabs conforme representado no modelo da Figura 2.8 que propõe o crescimento epitaxial do shish-kebab.

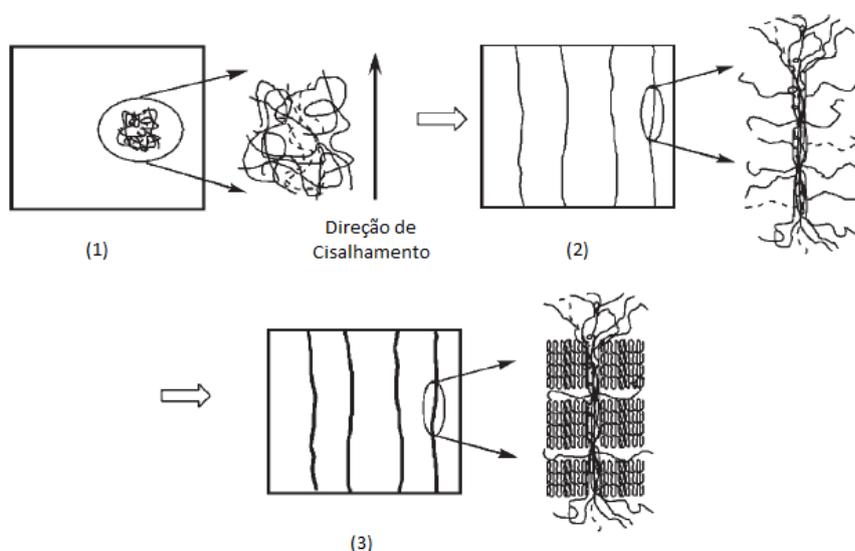


Figura 2.8 - Diagrama esquemático da formação de cristalização cilíndrica induzida por fluxo até a formação da estrutura do tipo shish-kebab via crescimento epitaxial em blendas de PP/PELBD preparadas por solução [113].

Wang e colaboradores [114] avaliaram a cristalização induzida por cisalhamento baixo em blendas de PP/PEAD (50/50) preparadas por solução e observaram morfologias do tipo shish kebab. Neste caso observou dois tipos de shish-kebabs, um com largura de shish de $1\mu\text{m}$ para o PP e outro com largura de 100nm para o PEAD. Esta diferença de largura foi atribuída ao baixo PM, maior polidispersividade e menor força de interação intercadeias do PEAD relativo ao PP. A Figura 2.9 mostra o modelo proposto neste estudo. Em outro trabalho, Wang et al. [115] pesquisaram peças moldadas por injeção de blendas de PEBD, PEAD e ZN-PELBD. Via análises de MEV e ensaios de propriedades mecânicas concluíram que as estruturas formadas eram do tipo shish kebab nas estruturas de PELBD e PEAD, com shish kebabs maiores e interligados entre kebabs nas blendas com menor massa molar.

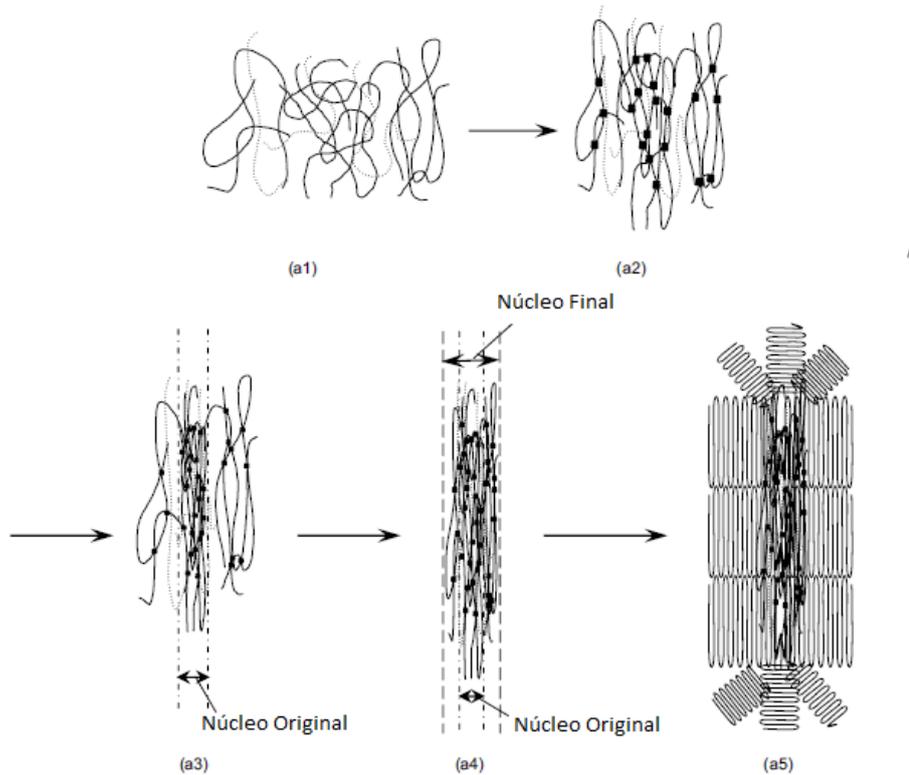


Figura 2.9 - Representação esquemática da formação da cristalização cilíndrica do PP em blendas de PP/PEAD preparadas por solução [114].

Yong e colaboradores [116] estudaram blendas de PP e PELBD com comonômero de octeno moldadas por injeção. Nestas foi atribuída à existência da estrutura shish kebab induzida por fluxo através de análises de WAXD, SAXD e MFA. Foi proposto o modelo de morfologia exposto na Figura 2.10.

Na e colaboradores [117] pesquisaram blendas de PP com PEAD moldadas por injeção. Observaram que o aumento da concentração de PEAD ocasionou a diminuição da viscosidade como um todo e conseqüentemente da taxa de cisalhamento. Isto promoveu uma maior orientação das moléculas e crescimento contínuo dos shish kebabs. Via análises de DSC adotaram que processos de re-cristalização ocorreram via auto-nucleação originadas a partir dos shishs.

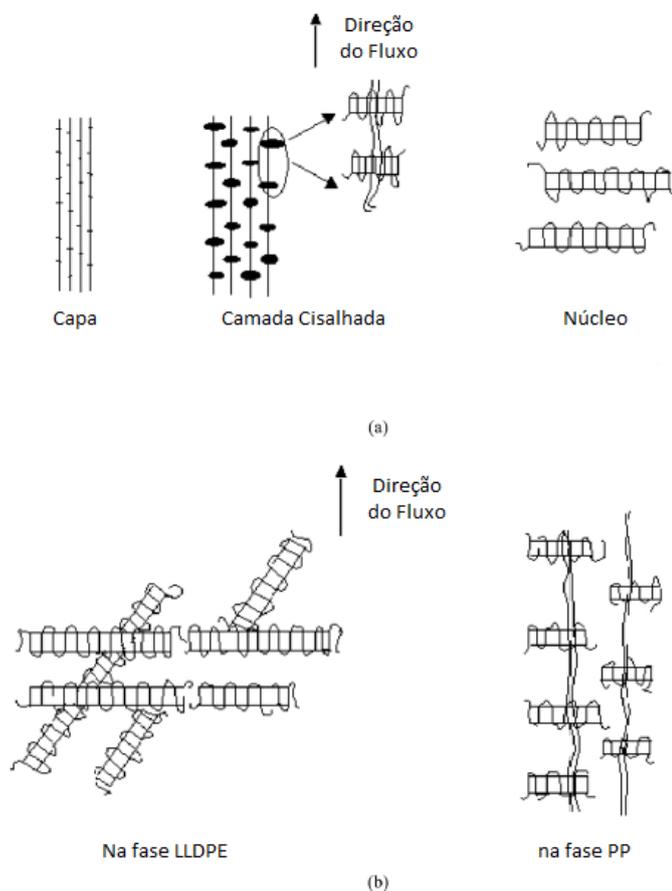


Figura 2.10 - Representação esquemática da morfologia cristalina de peças moldadas por injeção. (a) representa o PP puro e (b) blendas de PP/PELBD [116].

Enfim, a morfologia do tipo shish kebab parece estar cada vez mais presente durante o processamento de poliolefinas, e não somente no caso de soluções poliméricas diluídas e cristalizadas sob agitação, conforme geralmente é descrito na literatura tradicional.

2.6 Fitas co-extrudadas de PP/PE

Materiais co-extrudados de polipropileno e polietileno tem sido objeto de estudo científico e comercial, onde o grande desafio científico é encontrar

materiais compatíveis o suficiente para garantir que os produtos não apresentam falhas devido à delaminação entre camadas.

Poon e colaboradores [118] averiguaram fitas co-extrudadas de PP/PE, onde foram mensuradas as adesões entre camadas via resistência de delaminação (G), usando a configuração “*T-Peel*”. Neste estudo uma boa adesão foi encontrada utilizando copolímeros de etileno catalisado via metaloceno homogêneo (m-PE) com densidades de $0,9\text{g/cm}^3$ ou menor. A boa adesão neste caso foi atribuída a um emaranhamento de pontes cristalinas. Em contraste, copolímeros de etileno catalisados via Ziegler-Natta heterogêneo de densidade de $0,925\text{g/cm}^3$ exibiram adesão pobre ao PP, cuja explicação foi atribuída à presença de uma camada superficial amorfa de baixa massa molar, detectada por microscopia de força atômica, com frações altamente ramificadas que impediram a interação efetiva das cadeias localizadas no interior da camada do ZN-PE com o PP. As hipóteses estão ilustradas na Figura 2.11.

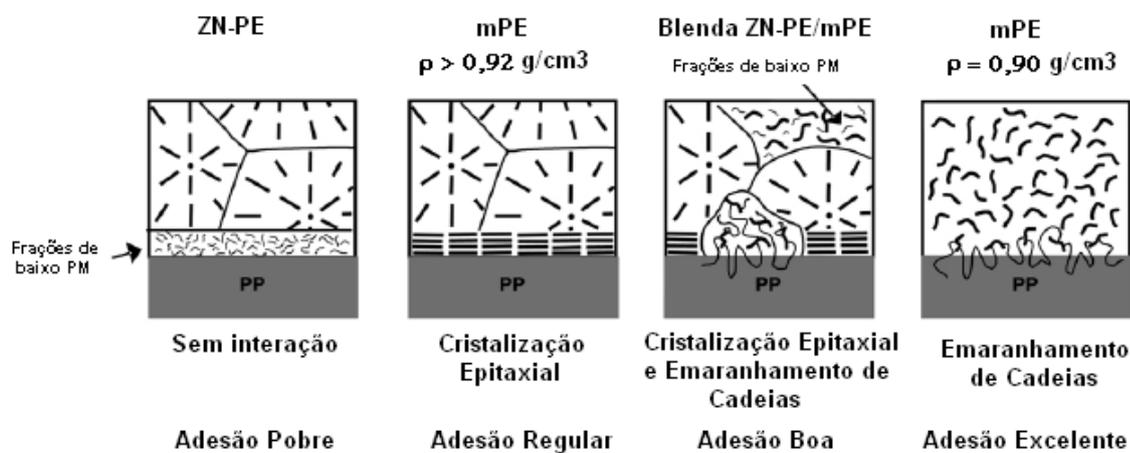


Figura 2.11 - Modelo para a interface de fitas co-extrudadas de PP com ZN-PE, mPE e suas blendas [118].

Em outro estudo Kamdar e colaboradores [21, 119] utilizaram copolímeros de etileno-octeno (em bloco e estatísticos) para compatibilização com PP em fitas coextrudadas de 2mm de espessuras compostas de PP / copolímero etileno-octeno / PEAD. Observaram que copolímeros em bloco apresentaram melhores valores de força de delaminação do que estatísticos. Para os copolímeros em bloco foi atribuído este efeito devido a influxos de inter-

acoplamento mecânico e aprisionamento intra-esferulítico das cadeias do copolímero interdifusas. Observaram que para estas fitas co-extrudadas existe uma espessura crítica mínima de $2\mu\text{m}$ necessária para prover uma adesão adequada entre os componentes.

2.7 Filmes tubulares

Para filmes tubulares soprados compostos exclusivamente de polietilenos, Zhang e colaboradores [120, 121] e Elkoun e colaboradores [5] descreveram que existem dois modelos morfológicos possíveis: (1) estrutura com textura-*a* (2) estrutura com textura-*c* (mais comum em PEAD). Baseado no modelo estrutural nucleado em colunas, dois tipos de cristalizações principais podem acontecer dependendo da magnitude da tensão no processo de sopro. Em baixas tensões geralmente resultam em crescimento de lamelas lateralmente na forma de tiras retorcidas com crescimento paralelo a direção do eixo *b* e com orientação preferencial do eixo *a* na direção de máquina ou extrusão (DM), denominada morfologia com textura-*a*. Em altas tensões são produzidas filmes com a morfologia denominada textura-*c*, na qual as lamelas extendidas crescem radialmente sem torção, com eixo *c* das lamelas orientado preferencialmente na direção DM. Estudos de raios-X indicaram a morfologia textura-*a*. Fizeram um estudo interessante avaliando o efeito de diferentes razões de estiramento sobre a birrefringência além de cálculos dos fatores de orientação.

Em outro estudo de filmes tubulares soprados de PEs, desta vez baseado em análises de MEV e ensaios de resistência ao rasgo, Zhang e colaboradores [120] afirmaram existir uma estrutura esferulítica em filmes tubulares de PELBD sem a presença de estrutura fibrilares, enquanto que nos filmes tubulares de PEBD e PEAD exibiram estruturas do tipo nucleadas em colunas. Durante este estudo foi proposto o modelo mostrado na Figura 2.12.

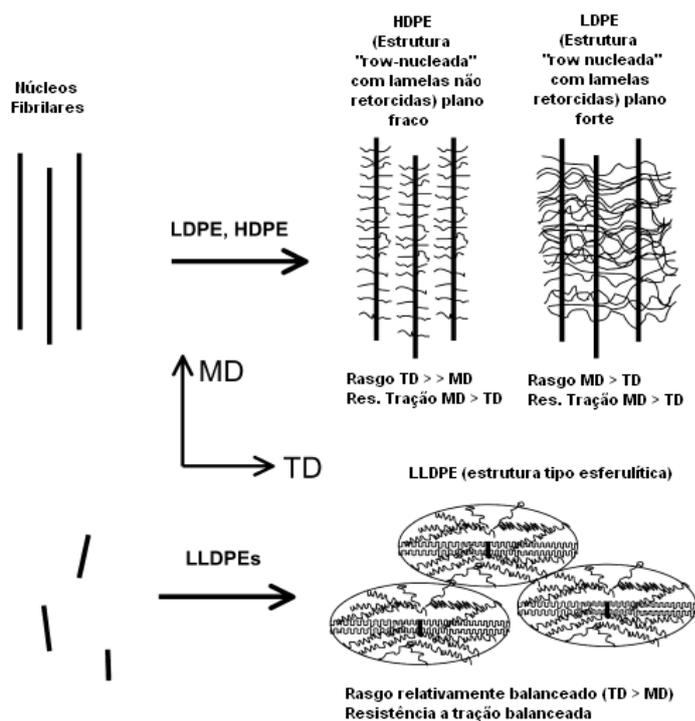


Figura 2.12 - Representação morfológica e da resistência ao rasgo de filmes tubulares de PEBD, PELBD e PEAD [120].

Chang e colaboradores [32] examinaram a morfologia de blendas PP/EPR com até 30% em massa com ZN-PE e m-PE em filmes tubulares via microscopia de força atômica e espalhamento de raios-X de alto ângulo. Alegaram que a cristalização epitaxial do PE sobre substratos de PP orientados prove uma forte adesão e sinergia que aumenta as propriedades mecânicas. Propuseram o modelo representado na Figura 2.13, onde aparecem as lamelas cristalizadas epitaxialmente do PE sobre lamelas orientadas do PP-EPR com morfologia tipo shish kebab. O PP/EPR ficou em forma bem dispersa alongada na matriz de PE. O PP cristalizou com o eixo longo da lamela perpendicular a direção de extrusão e serviu de base para a cristalização epitaxial das lamelas de PE em ângulos de 42° , gerando um material com uma boa adesão interfacial.

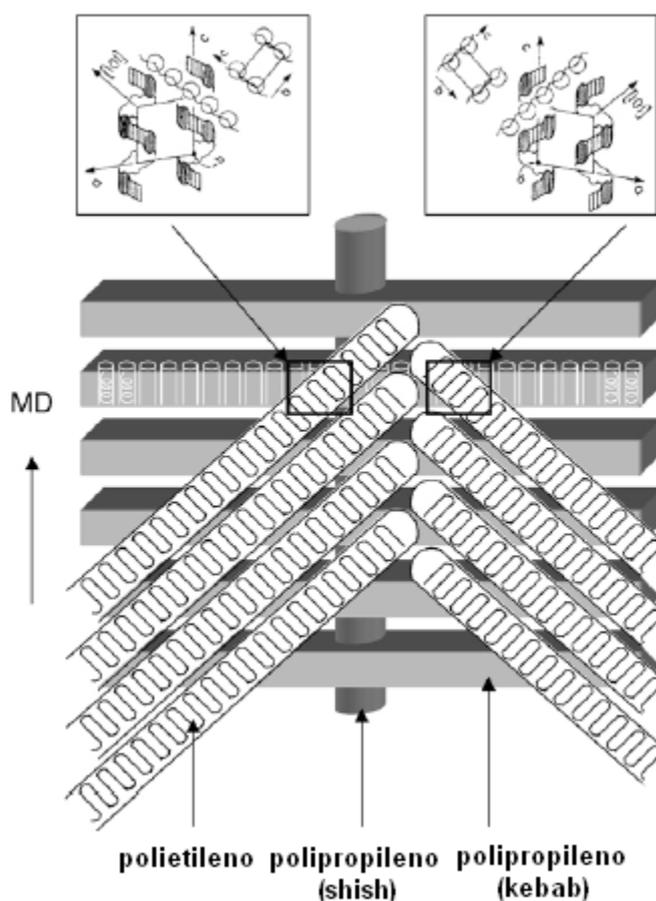


Figura 2.13 - Representação esquemática de lamelas de PE cristalizadas epitaxialmente sobre lamelas orientadas de PP gerando estruturas do tipo shish kebab em filmes tubulares [32].

Complementado a pesquisa citada anteriormente, utilizando os mesmos materiais, Chang e colaboradores [31, 33] também estudaram o comportamento estas blendas de PP/EPR com PELBD durante o rasgo, com auxílio da microscopia de força atômica, e sugeriram uma morfologia altamente orientada do tipo shish kebab. Boa adesão entre PE com o PP/EPR na blanda preveniu falha interfacial e gerou transferência de tensões para a fase dispersa em altas deformações. A Figura 2.14 propõe o modelo morfológico.

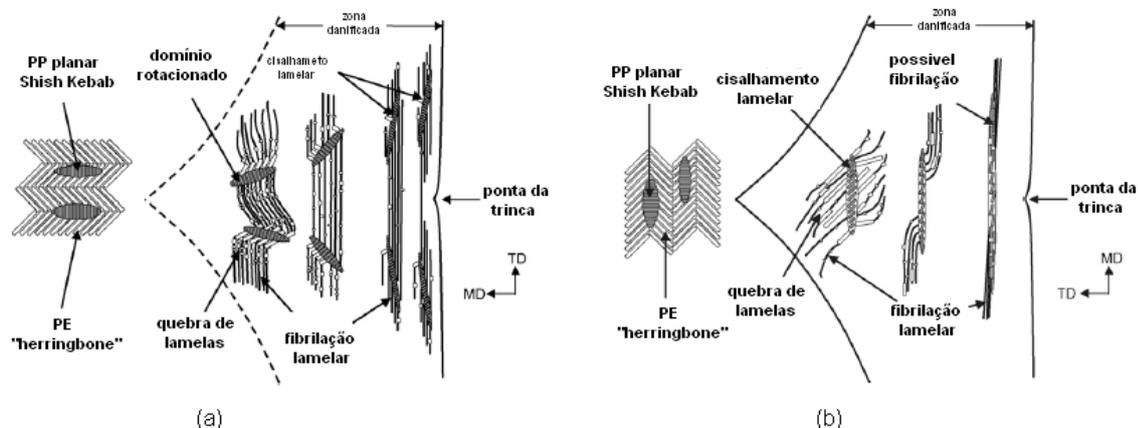


Figura 2.14 - Ilustração esquemática dos processos de deformação em blendas de PP/EPR com PELBD durante rasgo na DM e na DT [31].

Em outro trabalho de Chang et al [122] foram analisadas blendas de filmes tubulares de PP/EPR com ZN-PE e concluíram via análises de microscopia de força atômica haver uma camada superficial amorfa consistindo de frações altamente ramificadas de baixo peso molecular, com composição diferente da massa central dos filmes. Este tipo de camada amorfa superficial já havia sido sugerida, também via microscopia de força atômica, por Qureshi et al. [123, 124] quando avaliaram filmes tubulares de copolímeros de etileno utilizando catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta e homogêneos metallocênicos de PE. A espessura mensurada desta camada amorfa foi de 100nm nos filmes de ZN-PE. No caso com mPE esta camada não foi encontrada, uma vez que o material base metalloceno exibiu a mesma morfologia lamelar ao longo de todo o filme.

Zhang e Aji [90] estudaram blendas multicamadas de filme tubulares de PP/PELBD. As construções foram baseadas em PP homo- e copolímero puros, PE puro, e blendas de PP/PE, apenas em polímeros catalisados via Ziegler-Natta. Chegaram à conclusão que ocorreram dois tipos de estruturas lamelares orientadas na interface PELBD/PP:

- 1) Estrutura cristalina epitaxial, onde o PE mostra um arranjo epitaxial sobre o substrato orientado do PP, com as cadeias orientadas em um ângulo de $\sim 50^\circ$ da direção da cadeia do PP;

- 2) Estrutura transcristalina, onde o polímero com a maior temperatura de cristalização induz uma cristalização orientada da fase com temperatura de cristalização menor.

Através de ensaios de difração de Raios-X de alto ângulo foram geradas figuras de polo e destas figuras foram calculados os fatores de orientação. Afirmaram que na blenda PP homo/PE ocorreu a cristalização epitaxial do PE sobre o plano DM-DT do PP, sem transcristalização ou cristalização epitaxial na ND, enquanto que no PP copolímero apareceu transcristalização do PELBD na interface, mas sem epitaxia.

2.8 Técnicas de caracterização

2.8.1 Selagem a quente

Os princípios fundamentais da selagem a quente são prover temperatura pelas interfaces, pressioná-las para proporcionar íntimo contato e obter uma solda íntegra dentro de um período aceitável de tempo. As propriedades de selagem podem ser afetadas por diversos fatores, tais como: formulação das camadas selantes, espessura da camada selante, espessura total do filme (caso a estrutura toda não tenha capacidade de selagem) e a força de adesão da camada selante com a camada adjacente (se for fraca aparecerá delaminação), considerando, é claro, ausência de contaminantes que poderiam prejudicar a força de selagem.

Depois de feita a selagem, a mesma é avaliada em um dinamômetro de modo a medir a resistência de selagem, geralmente em unidade de força pela largura da amostra. É sempre conveniente avaliar a resistência da solda ao longo de um intervalo de temperatura, de modo a determinar o intervalo útil de trabalho, a janela de operação, para uma dada condição de pressão e tempo de residência, obtendo desta forma as curvas de selagem.

Em uma dada espessura as características de selagem de um filme serão determinadas pela composição (que controlará a resistência), pela massa molar média (controle de temperatura e resistência), pela distribuição de massa molar (intervalo de controle de temperatura e emaranhamento molecular) e condutividade térmica (controle do tempo de residência da solda). Uma boa selagem é obtida quando ocorre emaranhamento molecular o suficiente das cadeias poliméricas de modo que a interface é destruída e em seu lugar é formada uma camada homogênea que continua homogênea após o resfriamento [125].

2.8.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, através de ensaios que indicam as diversas dependências tensão-deformação, verificando a capacidade dos materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. O comportamento antes da fratura dos materiais ensaiados em temperaturas entre a T_g e a T_m são afetados pela morfologia da amostra [126].

As propriedades mecânicas de polímeros semi-cristalinos, devido ao seu comportamento viscoelástico, são muito complexas, e ainda não existe um modelo perfeito de previsão do comportamento mecânico. Isto faz com que as propriedades mecânicas sejam quantificadas em ensaios mecânicos tais como resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, resistência à perfuração, ao impacto e ao rasgo. Apesar de tais ensaios não serem suficientes para descrever completamente os materiais poliméricos a nível estrutural, eles fornecem grande suporte na investigação das características moleculares dos polímeros.

Nestes ensaios o material é solicitado a uma velocidade constante de deformação sob uma carga de tal modo que a resposta do material a tensão sofrida é registrada junto com a sua deformação gerando as curvas tensão (σ)x

deformação (ϵ). Estes ensaios $\sigma \times \epsilon$ são bastante práticos para identificar se os materiais em estudo apresentam comportamento frágil ou dúctil à temperatura ambiente. Polímeros frágeis não apresentam ponto de escoamento e não conseguem deformar plasticamente durante a solitação, ao passo que polímeros dúcteis têm este ponto de escoamento e de ruptura bem definidos. Em materiais dúcteis a área abaixo da curva $\sigma \times \epsilon$ prove a tenacidade do material em questão, ou seja, a energia absorvida pelo material polimérico antes do rompimento.

Outra maneira prática de avaliar as propriedades mecânicas de filmes poliméricos é através de ensaios de resistência ao rasgo, sempre respeitando as direções DM e DT. Neste caso mede-se a força necessária pela largura do corpo de prova necessária para propagar um rasgo a partir de um entalhe feito previamente, a uma velocidade constante de deformação. Através da análise do comportamento das curvas dos ensaios de tensão x deformação assim como os ensaios de resistência ao rasgo, é possível verificar o quão isotrópico é o material sendo avaliado.

Ensaio de resistência à perfuração também são bastante importantes em embalagens flexíveis. A perfuração pode ser causada devido a fatores externos ou mesmo ser provocada pelo produto a ser envasado. Quanto maior a resistência à perfuração, maior a garantia da integridade da embalagem. Ensaio deste tipo exercem tensões biaxiais na amostra através da utilização de uma ponteira com geometria definida que perfura o material em estudo utilizando um dinamômetro.

As propriedades mecânicas fornecem resultados extremamente válidos durante a caracterização de blendas poliméricas. Além de serem ensaios rápidos, eles provem informações que determinarão se uma determinada mistura polimérica terá efetividade ou não para uma dada aplicação. A mistura de polímeros cristalizáveis, tais como o PP e o PE, altera profundamente as propriedades mecânicas do material blendado. A melhoria nas propriedades mecânicas está intimamente ligada a uma boa adesão entre as fases matriz e dispersa.

2.8.3 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas

Em filmes multicamadas co-extrudados, é de fundamental importância conseguir um material com boa adesão entre as camadas, caso contrário o filme delaminará e a integridade da embalagem estará comprometida. As propriedades interfaciais não são facilmente examinadas na morfologia de domínios dispersos de blendas fundidas. A co-extrusão em microcamadas cria um modelo unidimensional da blenda fundida de difícil observação. Uma maneira de avaliar a adesão entre camadas é através dos ensaios denominados “*T-Peel*” que segue a ASTM D 1876 [127]. Este teste é um método que compara relativamente à resistência de ligação entre interfaces.

Com relação à adesão de filmes coextrusados de PP/PE, Poon et al. [118] publicaram um artigo onde foram medidas as adesões entre camadas calculando a resistência de delaminação (G), usando o usando a configuração “*T-Peel*” A resistência de delaminação pode ser calculada usando a relação:

$$G = \frac{2F}{w} \quad (2.1)$$

Sendo F a força média de delaminação e w a largura do corpo de prova. Uma limitação deste método é a contribuição da deformação plástica no valor total de G , onde o uso de uma taxa de alongamento menor diminui este efeito.

2.8.4 Propriedades óticas

As propriedades óticas de filmes utilizados em embalagens flexíveis são de grande importância para este mercado. Duas medidas fundamentais são a opacidade e a transmitância. Estas não estão diretamente relacionadas com as estruturas químicas ou massa molecular dos polímeros, mas principalmente determinadas pela morfologia [10].

A opacidade (“haze”) é o espalhamento de luz em uma amostra, responsável pela redução no contraste de objetos vistos através dessa amostra, e corresponde ao percentual de luz transmitida que é espalhado em uma direção que desvia mais do que um ângulo especificado comparado à luz incidente [128]. O ângulo especificado por norma é $2,5^\circ$ [129]. A Figura 2.15 exemplifica o ensaio [130]. A opacidade pode ser dividida em opacidade interna e externa. A interna é consequência do espalhamento de luz na interface de regiões com diferentes índices de refração devido a diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade. Já a opacidade externa ocorre devido a irregularidades da superfície. Essa rugosidade é afetada pelas propriedades reológicas do polímero, tipo de cristalização e superfície com a qual o fundido irá se solidificar. Sabe-se ainda que a opacidade externa é a que mais contribui para a opacidade total [7].

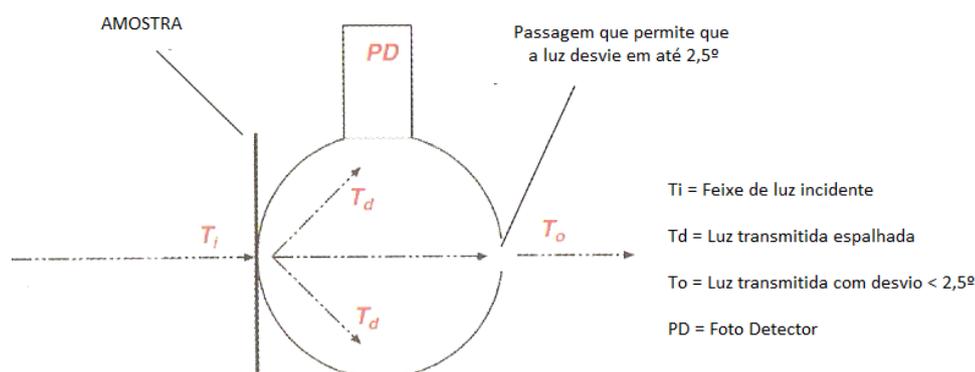


Figura 2.15 - Desenho esquemático do ensaio para medição da opacidade [130].

Sukhadia et al. [131, 132] analisaram filmes soprados tubulares de ZN-PELBD e m-PELBD e concluíram que a opacidade é oriunda principalmente da formação de super estruturas do tipo esferulíticas anisotrópicas, via análises de MFA, SALS e WAXS, onde o espalhamento de luz ocorre devido a irregularidades de superfície. Estas são devido a dois mecanismos: (1) Rugosidade de extrusão: devido ao fluxo elástico do fundido gerado na saída da matriz; (2) Rugosidade de cristalização: formação de agregados cristalinos sobre ou próximos à superfície. Estas superestruturas foram observadas apenas no m-PELBD e apresentaram relaxação rápida, baixa elasticidade do

fundido e viscosidade de cisalhamento próximo à zero, quando comparado ao ZN-PE.

Transmitância é definida como a fração de intensidade incidente que não desvia da direção de incidência quando a luz emerge do outro lado do filme. Quando a transmitância direta é maior do que 90% o filme é considerado transparente. O filme é translúcido quando menor que 90%. Um material opaco tem uma transmitância zero. Note que o material opaco ainda transmite luz, porém a imagem de quaisquer objetos é perdida através da amostra.

A deterioração das imagens quando vista através de um filme é devido à diminuição na intensidade da luz quando passa através do filme. Esta redução na intensidade é principalmente o resultado do espalhamento da luz na superfície ou no bulk do filme. Espalhamento de luz é causado principalmente devido a variações espaciais do índice de refração no filme. A variação no índice de refração pode ser resultado da variação de densidade local, uma vez que a densidade da fase cristalina é maior que na fase amorfa [128].

2.8.5 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA, "*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*"), também conhecida por análise dinâmico-mecânica DMA ("*Dynamic Mechanical Analysis*"), envolve a determinação das propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros (módulo dinâmico, módulo de perda e amortecimento mecânico) em função da temperatura, tempo ou frequência, com objetivo de correlacionar essas propriedades com parâmetros estruturais. É uma técnica muito sensível, capaz de detectar processos de relaxação tanto macroscópicos quanto molecular.

Durante um ensaio de DMTA, a amostra sofre uma solicitação de tensão cíclica senoidal que produz uma correspondente deformação cíclica. Como os polímeros são materiais visco-elásticos, a deformação medida apresenta um atraso com relação à tensão aplicada. Esta diferença de fase, ou ângulo de

fase é denominada δ . Este ângulo de fase seria zero para materiais puramente elásticos e 90° para materiais puramente viscosos, ou seja, os polímeros apresentam valores de δ entre zero e 90 , sendo que quanto mais perto de 90 , maior o amortecimento. Este atraso é devido ao tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia ou segmentos dela, ou de grupos laterais ou parte deles [133].

A razão tensão/deformação em fase provê o módulo elástico ou de armazenamento (E') ao passo que a razão tensão/deformação fora de fase fornece o módulo de perda (E''). O módulo de armazenamento é proporcional a energia mecânica armazenada durante a solitação ao passo que o módulo de perda é a energia dissipada (em calor) durante o ensaio cíclico. A razão entre os módulo de armazenamento e o módulo de perda (E''/E') é definido como o fator de perda ou amortecimento, conhecido com $\tan \delta$. $\tan \delta$ é um indicativo de quão longe está o material do comportamento elástico ideal [134].

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \tan \delta = \frac{\text{energia dissipada por ciclo}}{\text{energia armazenada por ciclo}} \quad (2.2)$$

Em baixas temperaturas e altas frequências o movimento interno é muito baixo para acompanhar a tensão senoidal aplicada. Sobre estas condições o módulo de elasticidade é grande e a perda é pequena. Em altas temperaturas e baixas frequências, os movimentos internos seguem facilmente a tensão, então, o módulo de elasticidade é pequeno, mas a perda é grande. Quando a frequência experimental é comparável a frequência do movimento interno da amostra na temperatura de medida, o módulo diminui com o aumento da temperatura ou diminuição da frequência, e a perda exhibe um máximo. Este fenômeno é conhecido como relaxação viscoelástica. Um material pode exibir várias relaxações ou picos de perda em um dado intervalo de temperatura.

A partir da análise deste comportamento podemos obter informações sobre as transições térmicas dinâmico-mecânicas que ocorrem em polímeros, que aparecem na forma de picos na curva de $\tan \delta$ e E'' ou em quedas no E' . Lembrando que, na interpretação de curvas de DMTA, existem diferentes maneiras de analisar os dados, uns preferem observar curvas de $\tan \delta$ ao passo que outros preferem analisar o módulo de perda E'' .

O fenômeno da relaxação mecânica tem sido estudado extensivamente sobre o PP para elucidar a natureza do movimento molecular. Sabe-se que o polipropileno isotático exhibe relaxações do tipo α , β e γ , quando processadas no intervalo de temperatura de -150 a 150°C , na ordem descendente de temperatura [135, 136]. O processo α é geralmente atribuído à fase cristalina, entre 130 - 150°C , envolvendo movimentos de cadeia intracristalinos em polipropileno orientado, ocorrendo reorientação lamelar, nem sempre de fácil detecção. O processo β corresponde à transição do estado vítreo para o borrachoso (T_g), aparecendo geralmente entre -10 e 20°C . Com o aumento da orientação o pico de relaxação β diminui em intensidade e a posição do pico se desloca para valores mais altos devido à redução de mobilidade da fase amorfa com a orientação [137, 138]. O processo γ é usualmente atribuído a movimentos locais da fração amorfa, apresentando um pico fraco de difícil de detecção na vizinhança dos -100°C .

Quanto aos polietilenos lineares, durante ensaios de DTMA aparecem transições e temperaturas de relaxação associadas com as regiões amorfas designadas como α , β e γ , nas temperaturas de ~ 60 , -20 e -120°C , respectivamente. T_{α} depende somente das espessuras dos cristalitos, T_{β} seria função do tipo de comonômero utilizado e quantidade e T_{γ} estaria associada a temperatura de transição vítrea [139, 140].

2.8.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura mede o fluxo de calor que ocorre em uma amostra quando ela é aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente a uma temperatura constante [141]. Normalmente os equipamentos comparam a temperatura da amostra com a temperatura de uma substância de referência, que não deve sofrer transições térmicas na faixa de temperatura de interesse.

Há dois tipos de instrumentos DSC normalmente utilizados, com princípios básicos distintos, são eles: DSC por fluxo de calor e DSC por compensação de potência. No DSC por fluxo de calor a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte, e mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. No DSC por compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas individualmente, usando dois aquecedores separados que obedecem a uma mesma programação preestabelecida de aquecimento/resfriamento. A partir destes dados e comparando-se com padrões, a diferença de temperatura é convertida em quantidade de calor. Dessa forma, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, durante as transições é considerada como diretamente proporcional ao fluxo de calor diferencial ($\Delta H/\Delta t$) [142, 143].

Os termogramas de DSC fornecem informações quantitativas e qualitativas acerca das mudanças químicas e físicas ou, ainda, mudança no calor específico do material. A aplicação de DSC para a análise térmica de polímeros pode ser realizada sob vários aspectos tais como: informações sobre as temperaturas de transição (T_g , T_c e T_m), a morfologia do material, efeitos da orientação sobre o comportamento térmico, entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c), determinação do calor específico, porcentagem de cristalinidade, cinética de cristalização, etc. [144].

2.8.6.1 Fracionamento térmico

O fracionamento térmico por calorimetria diferencial de varredura é uma técnica baseada no princípio de separação por diferença de cristalinidade. O fracionamento térmico via DSC aplica um programa de temperatura que separa as cadeias poliméricas de acordo com sua configuração, i.e., presença, quantidade, tipo de comonômeros e ramificações. As curvas fracionadas são usadas para determinar a distribuição das ramificações de cadeias curtas, cristalização e miscibilidade de blendas. O método conhecido por SSA

(“*Sucessive self-nucleation and annealing*”) foi desenvolvido por Mueller et al. [145-148] na Universidade Simón Bolívar em Caracas/Venezuela. Esta consiste em etapas de cristalização das cadeias do polímero por meio de sucessivos tratamentos térmicos de relaxação (“*annealing*”), em temperaturas decrescentes a partir da temperatura de fusão do polímero, e posterior reaquecimento novamente até a fusão.

Durante a cristalização, moléculas ou segmentos de moléculas contendo densidades de ramificações similares são separadas e cristalizam juntas. Aumentando a quantidade de comonômeros, resultam sequências mais curtas que levam a cristalização das moléculas do copolímero em temperaturas cada vez mais baixas em menores e mais imperfeitas estruturas. As curvas de DSC do copolímero são resolvidas em uma série picos que apresentam a distribuição composicional das amostras, onde o perfil produzido é o resultado da distribuição multimodal de lamelas cristalinas de diferentes espessuras em função dos graus de modificação das cadeias, ou seja, ocorre uma separação de acordo com as densidades de ramificações [149].

Quando os polímeros têm segmentos não ramificados similares, eles podem co-cristalizar se eles forem miscíveis no fundido. O fracionamento térmico é utilizado para avaliar o fenômeno de miscibilidade e segregação em blendas de PE. Os resultados indicaram que somente aquelas frações de PE que são similares na estrutura química, considerando a quantidade e a distribuição das ramificações curtas de cadeias (SCB, “*short chain branching*”), são provavelmente miscíveis no fundido e podem se opor a segregação molecular durante o fracionamento térmico e portanto produzir co-cristais [145].

Uma vez que cada área de fusão gerada na última corrida do fracionamento térmico é consequência de certa população de cadeias com uma SCB média, e espessura de lamelas média, Hosoda [150] correlacionou as temperaturas de fusão de cada pico com pontos de fusão obtidos de frações de TREF [151, 152], de onde foram derivadas as seguintes equações para copolímeros de octeno:

$$T_m = -2,18SCB + 134 \quad (2.3)$$

$$\alpha_c = -2,51SCB + 86 \quad (2.4)$$

Sendo α_c a cristalinidade de cada fração. A espessura lamelar média via análises de SSA pode ser estimada de acordo com a equação [153, 154]:

$$l = \frac{2\theta T_m^0}{\Delta H_v(T_m^0 - T_m)} \quad (2.5)$$

Sendo para o polietileno:

$T_m^0 = 144,8^\circ\text{C}$ (temperatura de fusão para uma lamela infinitamente espessa);

$\theta = 70 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ (energia livre da superfície lamelar);

$\Delta H_v = 288 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ (entalpia de fusão para uma lamela infinitamente espessa);

T_m = Temperatura de fusão de cada pico.

2.8.6.2 MDSC (DSC Modulado)

O objetivo do fracionamento térmico é fracionar a amostra ao passo que na calorimetria diferencial de varredura modulada (MDSC) a ideia é utilizar um programa de oscilação térmica capaz de separar o fluxo de calor reversível do não reversível. O programa de temperatura clássico usado no DSC é aquecer ou resfriar uma amostra a uma taxa constante. Em um DSC modulado a amostra pode ser aquecida em uma série de passos de apenas poucos graus separados por isotermas, ou pode sofrer um aumento linear de temperatura através de uma modulação senoidal ou a temperatura pode variar na forma de pulsos super-impostos a uma dada taxa de aquecimento. A vantagem destas técnicas reside no fato que o fluxo de calor pode ser separado em dois componentes, o reversível e o irreversível. A resposta da amostra ao programa de temperatura pode ser separada em uma resposta linear (fluxo de calor reversível) e uma resposta não linear (fluxo de calor não reversível) onde o fluxo de calor total seria o equivalente ao fluxo de calor de um ensaio de DSC convencional [141].

O benefício do MDSC comparado com o DSC é a facilidade da separação de fenômenos que se sobrepõem, tais como a fusão e recristalização de materiais semi-cristalinos. Em ensaios de MDSC, a entalpia de fusão é considerada um processo reversível. Processos de relaxação entálpica, perfeição cristalina, cristalizações primárias e secundárias são geralmente considerados não reversíveis [155-157]. A presença de fluxos de calor não reversíveis são um forte indicativo de presença de processo de recristalização e/ou *annealing*, devido à presença de cristalitos metaestáveis formados em função do processamento do material.

2.8.7 Microscopia ótica de luz polarizada

Um microscópio com luz polarizada é um microscópio de luz transmitida que possui um polarizador no sistema de iluminação e um analisador entre a objetiva e a ocular. O polarizador e o analisador são dispositivos polares, que seletivamente transmitem luz polarizada em um plano específico. O polarizador e o analisador são posicionados perpendicularmente entre si, ou cruzados, de modo que o analisador não transmita a luz que passou pelo polarizador. Sem amostra, ou colocando uma amostra isotrópica, o campo de visão fica escuro nos polarizadores cruzados. Amostras anisotrópicas modificam a direção de polarização da luz, e quando estas são posicionadas entres os polarizadores e rotacionadas, aparecerão quatro posições de extinção de intensidade mínima e quatro posições de intensidade máxima. Nas posições de extinção, as direções de orientação preferencial das cadeias poliméricas estão orientadas paralelamente a uma direção de polarização, em zero ou 90°. A intensidade máxima está nas posições a 45° [158, 159].

Materiais anisotrópicos são birrefringentes, e apresentam índices de refração que dependem da orientação molecular com relação aos eixos da amostra. Eles dividem a luz que passa através deles em duas ondas de planos polarizados que vibram em planos com ângulos retos entre eles. Estas ondas

são denominadas onda ordinária 'o' que vibra perpendicularmente ao plano definido pelo eixo óptico (direção na qual o raio de luz transmitida não sofre birrefringência e pela direção de propagação da luz) e 'e' chamada de extraordinária, que refrata em um ângulo diferente da ordinária e vibra paralelamente ao plano citado acima. A Figura 2.16 [133] ilustra o processo de separação da luz incidente ao passar pelo material birrefringente. Estas ondas transmitidas têm diferentes velocidades devido à diferença de índices de refração. A birrefringência é a diferença entre os dois índices de refração, $\Delta n = (n_o - n_e)$.

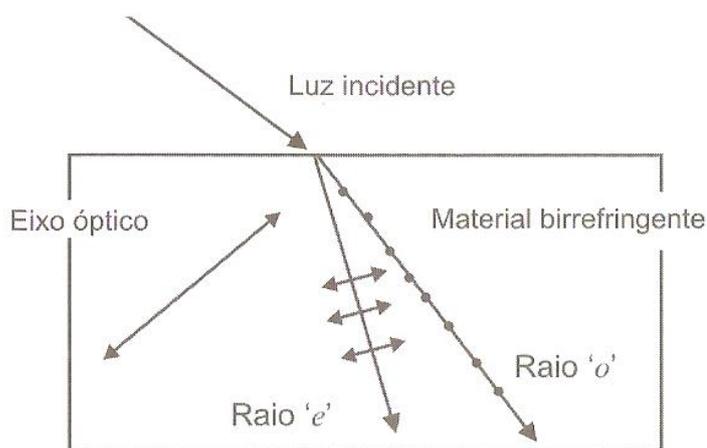


Figura 2.16 - Diagrama mostrando as direções de vibração dos raios refratados por um meio birrefringente: o raio 'o' vibra perpendicularmente ao plano definido pela direção de propagação 'e' e pelo eixo óptico e o raio 'e' vibra paralelamente a esse plano (plano do papel) [133].

A luz polarizada ao passar pelo material birrefringente gerará o par de ondas refratadas em um percurso que estará defasado e vibrando em planos perpendiculares entre si. Esta defasagem está relacionada com a diferença de percurso óptico (DPO, ou OPD = "*optical path difference*") entre as ondas ordinária e extraordinária, onde o DPO e o Δn são correlacionados pela equação abaixo, onde t é a espessura da amostra:

$$\text{DPO} = t (n_o - n_e) = t \Delta n \quad (2.6)$$

Medidas de birrefringência são usadas para obter dados quantitativos do grau de orientação molecular da amostra. A birrefringência fornece o valor

médio do ângulo que as cadeias poliméricas fazem com uma direção de referência. O DPO pode ser medido com auxílio de um compensador, que é um cristal com OPD definido, que introduz uma diferença de fase. Este é inserido no tubo óptico do microscópio entre a lente e o analisador. A amostra a ser avaliada é posicionada a 45° da posição de extinção entre os polarizadores cruzados, posição esta onde os vetores n_o e n_e transmitidos pelo analisador são iguais. O compensador é então ajustado até que o DPO da amostra seja anulado pelo DPO do compensador, onde neste ponto a amostra fique escura, ou seja, o retardo é cancelado pelo compensador, e o índice de refração lento do compensador é alinhado com o índice rápido da amostra.

Outra maneira mais aproximada e prática de se medir a birrefringência, é através da carta de Michel-Lévy, onde se determina o DPO através da cor de polarização da carta. Esta carta pode ser usada para estimar a DPO de uma amostra dentro do intervalo de 200-1600nm.

2.8.8 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) usa um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra, diferentemente de um microscópio ótico que utiliza a luz. Em um MEV, uma fonte de elétrons é focada (sob vácuo) na superfície da amostra em estudo. Estes penetram a superfície ocorrendo interações que geram a emissão de elétrons ou fótons a partir da superfície. Uma fração razoável dos elétrons emitidos é coletada em detector apropriado de modo a produzir as imagens.

O MEV produz imagens de alta resolução tridimensionais devido à alta profundidade de foco. Uma vantagem desta técnica está na relativa facilidade para a preparação das amostras. A máxima resolução é obtida quando se usa uma alta aceleração de voltagem e uma alta corrente, no entanto estas condições danificam os polímeros que não são materiais condutores. Polímeros requerem o revestimento com materiais condutivos (ouro, por

exemplo) e baixas voltagens de aceleração. A profundidade de foco diminui com o aumento da magnificação sendo de aproximadamente $1\mu\text{m}$ na magnificação de 10.000x [160].

Para melhorar o contraste de materiais poliméricos em análises de microscopia eletrônica de varredura é comum utilizar o método de tingimento químico [133], no entanto estes ataques químicos nem sempre são convenientes no estudo de blendas poliméricas visto que podem remover e/ou incluir informações morfológicas do material em estudo. Para evitar o uso de tingimento químico tem-se utilizado microscópios eletrônicos de varredura denominados FEG (*Field Emission Gun*) que continuam provendo uma alta resolução espacial sendo operados em baixas voltagens de aceleração. Desta maneira as amostras poliméricas não são danificadas significativamente durante a observação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Blendas de polipropileno e polietileno viáveis técnica e comercialmente, tem sido uma constante busca da indústria de filmes para embalagens flexíveis de modo a obter materiais com propriedades sinérgicas. Em filmes co-extrudados três camadas, por exemplo, idealmente falando, as camadas externas deveriam ser constituídas de materiais com alta capacidade de selagem em baixas temperaturas (tais como os polietilenos) e boas propriedades óticas. Em filmes simétricos, com relação a seção transversal, as camadas externas necessitariam de polímeros com densidades similares, caso contrário problemas de planicidade podem ocorrer e prejudicar os processos de conversão dos filmes via impressão e/ou sua laminação com outros substratos.

Com relação à camada central de um filme três camadas, esta deveria ser constituída de materiais mais rígidos (tais como o PP ou PEAD, sendo que este prejudica fortemente as propriedades óticas dos filmes). No entanto, apenas rigidez não é o suficiente para garantir a integridade de uma embalagem, visto que materiais rígidos são frágeis e conseqüentemente apresentam baixa resistência ao impacto e ao rasgo. Um filme equilibrado com relação as suas propriedades deve ser conseguido em ambas as direções do plano do filme, na DM (direção de máquina ou extrusão) e na DT (direção transversal), caso contrário será gerado um material anisotrópico e frágil em uma das direções, inviabilizando o uso deste material. Para endereçar este problema de fragilidade e orientação preferencial, a camada central (estrutural) precisa ser tenacificada com um componente borrachoso (polietilenos, por exemplo).

Porém, para se obter um filme multicamada co-extrusado eficaz, apenas a utilização de camadas externas com boas propriedades de selagem e camada central tenaz ainda não garante a sua aplicabilidade para o mercado de embalagens. É necessário ainda que exista adesão boa o suficiente entre as camadas externas e central para que não ocorra delaminação entre as camadas durante o manuseio e selagem das embalagens após o envase com os produtos finais.

Enfim, filmes base PP/PE aplicáveis ao mercado de embalagens flexíveis devem apresentar as seguintes características como premissas:

- Boa resistência de selagem (Camadas Externas);
- Boas propriedades mecânicas (Camada Central);
- Boa adesão entre as camadas externas e central;
- Boas propriedades ótica;
- Isotropia mecânica.

3.1 Materiais

A Figura 3.1 ilustra a seção transversal da configuração geral dos filmes simples e base.

	Filme Simples de m-PE	Filme Simples de PP	Filmes Base
12μm	m-PE	PP	m-PE
26μm	m-PE	PP	PP + (m-PE, U-PE ou POP)
12μm	m-PE	PP	m-PE
	(a)	(b)	(c)

Figura 3.1 - Seção transversal dos filmes simples e base de espessura total de 50μm.

As camadas externas são compostas unicamente de polietileno linear metalocênico com finalidade de prover selagem. A camada central, estrutural, é composta de uma matriz de polipropileno isotático homopolímero misturado com diferentes tipos de copolímeros à base de etileno.

Para definição da camada central dos filmes, foram feitas diversas misturas a partir dos materiais que se encontram na Tabela 3.1, cujos dados foram fornecidos pelos produtores. As opções são de resinas comerciais de metalocenos de polietileno de baixa densidade linear (m-PE), de plastômeros metalocênicos de etileno e propileno (POP) e de polietileno linear de ultra baixa densidade base Ziegler-Natta (U-PE). De modo a tentar encontrar blendas que

satisfizessem as necessidades requeridas com relação às propriedades mecânicas e boa adesão entre camadas (refletida nos valores de resistência de selagem), foram variados apenas os valores de densidades e de índice de fluidez (todos obtidos a 190°C com 2,16kg) das resinas em estudo.

Tabela 3.1 - Matérias primas avaliadas para comporem a camada estrutural.

Material	Cod.	Dens. (g/cm ³)	IF (g/10min)	Catalisador	Comonômero
PP _i Homop.	PP	0,905	0,80	Ziegler-Natta	
m-PEBDL	m-PE(0.85)	0,926	0,85	Metaloceno	octeno
m-PEBDL	m-PE	0,916	1,00	Metaloceno	octeno
m-PEBDL	m-PE(3.5)	0,915	3,50	Metaloceno	octeno
PEUBD	U-PE	0,905	0,80	Ziegler-Natta	octeno
POP-PE	POP	0,904	1,00	Metaloceno	octeno
POP-PE	POP-PE(7.5)	0,902	7,50	Metaloceno	octeno
POP-PP	POP-PP	0,888	0,85	Metaloceno	propeno

Com relação às resinas m-PE, U-PE e POP, a Tabela 3.2 [161], apresenta as quantidades de comonômeros e massas molares médias.

Tabela 3.2 - Porcentagens em peso e molar e massas molares das resinas m-PE, U-PE e POP.

Material	% Peso Comonômero	% Molar Comonômero	M _w	M _n	M _w /M _n
m-PE	15	4,2	110000	30000	3,7
U-PE	18	5,2	130000	30000	4,3
POP	20	5,9	95000	35000	2,7

Com os materiais citados na Tabela 3.1, foram feitos 24 filmes cujas formulações se encontram na Tabela 3.3. Nesta observa-se que as camadas A são compostas de 100% de m-PE, com exceção do filme PP100, onde todas as suas camadas são compostas de polipropileno homopolímero.

Tabela 3.3 – Descrição geral dos filmes e composições da camada B.

Opção	Grupo	Descrição do Filme	Composição da Camada B
1	Filmes	PP100	100% PP
2	Simples	m-PE100	100% m-PE
3	Blendas PP/mPE(0,85)	PP90/m-PE(0.85)10	90% PP + 10% m-PE(0.85)
4		PP80/m-PE(0.85)20	80% PP + 20% m-PE(0.85)
5		PP70/m-PE(0.85)30	70% PP + 30% m-PE(0.85)
6		PP100/m-PE00	100% PP
7	Blendas	PP90/m-PE10	90% PP + 10% m-PE
8	PP/mPE	PP80/m-PE20	80% PP + 20% m-PE
9		PP70/m-PE30	70% PP + 30% m-PE
10	Blendas PP/mPE(3,5)	PP90/m-PE(3.5)10	90% PP + 10% m-PE(3.5)
11		PP80/m-PE(3.5)20	80% PP + 20% m-PE(3.5)
12		PP70/m-PE(3.5)30	70% PP + 30% m-PE(3.5)
13	Blendas	PP90/U-PE10	90% PP + 10% U-PE
14	PP/U-PE	PP80/U-PE20	80% PP + 20% U-PE
15		PP70/U-PE30	70% PP + 30% U-PE
16	Blendas PP/POP	PP90/POP10	90% PP + 10% POP
17		PP80/POP20	80% PP + 20% POP
18		PP70/POP30	70% PP + 30% POP
19	Blendas	PP90/ POP-PE(7.5)10	90% PP + 10% POP-PE(7.5)
20	PP/POP- PE(7,5)	PP80/ POP-PE(7.5)20	80% PP + 20% POP-PE(7.5)
21		PP70/ POP-PE(7.5)30	70% PP + 30% POP-PE(7.5)
22	Blendas PP/POP-PP	PP90/ POP-PP10	90% PP + 10% POP-PP
23		PP80/ POP-PP20	80% PP + 20% POP-PP
24		PP70/ POP-PP30	70% PP + 30% POP-PP

A Tabela 3.4 mostra os valores das porcentagens mássicas das resinas m-PE, U-PE e POP. Percebe-se nesta que o polipropileno apesar de ser sempre a fase matriz na camada B dos filmes, apenas no filme PP100/m-PE00 o polipropileno apresenta mais de 50% da porcentagem mássica, sendo que

nos filmes com 30% de fase dispersa na camada central, a porcentagem do PP fica em apenas aproximadamente 36% do total.

Tabela 3.4 - Porcentagens mássicas dos filmes base com m-PE, U-PE e POP.

	Dens. (g/cm ³)	% Massa PP	% Massa m-PE	% Massa U-PE	% Massa POP
PP100/PE00	0,910	51,70	48,30		
PP90/mPE10	0,911	46,50	53,50		
PP80/mPE20	0,911	41,31	58,69		
PP70/mPE30	0,912	36,12	63,88		
PP90/UPE10	0,910	46,53	48,30	5,17	
PP80/UPE20	0,910	41,36	48,30	10,34	
PP70/UPE30	0,910	36,19	48,30	15,51	
PP90/POP10	0,910	46,53	48,31		5,16
PP80/POP20	0,910	41,37	48,31		10,32
PP70/POP30	0,910	36,20	48,31		15,49

3.1.1 Co-extrusão de filmes tubulares soprados

O processo de extrusão de filmes tubulares soprados (“*blown*”) consiste dos estágios: extrusão, sopragem, colapsagem e embobinamento. Os grânulos (“*pellets*”) são alimentados na extrusora e posteriormente fundidos devido a processos de aquecimento e de cisalhamento até passarem pela matriz circular. Dentro da matriz o fundido fluirá devido ao gradiente de pressão gerado, pressão esta que cai para zero tão logo a massa fundida deixa a matriz. Na fase de sopragem o fundido é inflado e cristalizado sob ação de tensões biaxiais, devido ao ar de insuflamento na direção transversal (DT) e ao estiramento dos rolos na direção de extrusão (DM), conforme exemplifica a Figura 3.2 [162]. Na sequência o filme é colapsado e embobinado.

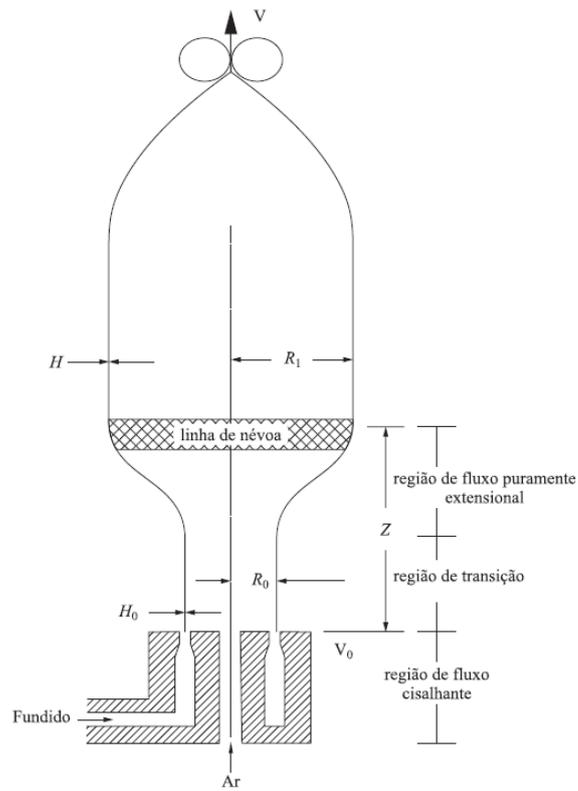


Figura 3.2 - Esquema de uma extrusão de filmes tubulares onde: Z =altura da linha de névoa; V =velocidade do filme após saída dos rolos; V_0 =velocidade do filme na saída da matriz; R_1 =raio final do filme soprado; H =espessura final do filme e H_0 =espessura do filme na saída da matriz [162].

A Figura 3.3 ilustra o princípio básico de uma matriz anelar três camadas exemplificando o processo de união dos polímeros ao passarem pela matriz.

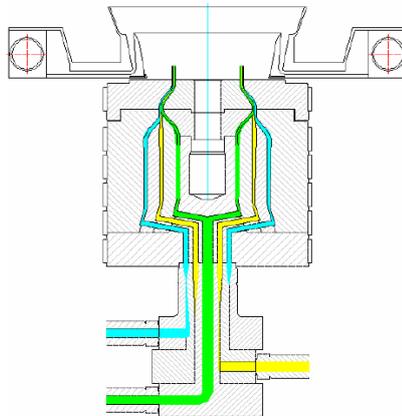


Figura 3.3 - Visão esquemática da seção transversal de uma matriz para filmes co-extrudados três camadas tubulares soprados.

Todos os filmes foram co-extrudados objetivando a espessura total de 50 μ m em uma máquina três camadas da marca Windmoeller & Hoelscher modelo Varex na empresa Itap Bemis Ltda, sediada em Londrina-PR. Estes foram processados mantendo-se a razão de insuflamento (diâmetro do balão / diâmetro da matriz) fixa no valor de 1,75; uma vez que o diâmetro da matriz é de 400mm e a largura dos filmes foi de 1100mm.

Os filmes foram produzidos na vazão média de 260kg/h nas temperaturas de processamento entre 190-195°C nas camadas externas e entre 210-220°C na camada central. A temperatura na matriz foi mantida no intervalo de 210-215°C.

3.2 Métodos

3.2.1 Resistência de selagem

Os ensaios de resistência de selagem a quente foram feitos seguindo a ASTM F-88 [163]. Os filmes foram selados a quente em uma seladora da marca Brugger modelo HSG-C da empresa Itap Bemis Ltda. As condições de selagem foram: pressão de 38,7 psi, tempo de solda de 1 segundo utilizando mandíbulas lisas aquecidas, tanto a inferior como a superior, com dimensional de 150 x 10mm (largura x comprimento da solda). Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada. Durante a selagem foi utilizado um filme de proteção de poliéster bi-orientado de espessura de 12 μ m para evitar danos aos filmes principalmente nas temperaturas mais elevadas. O intervalo de temperatura no qual foram feitas as curvas de resistência de selagem foi de 90 a 150°C.

Depois de feitas as selagens os filmes foram cortados na largura de 25,4mm o que resultou em um material com área de selagem de 10mm x

25,4mm. Na sequência estes foram tracionados na temperatura ambiente em dinamômetro da marca Instron modelo 3365 (pertencente à Itap Bemis Ltda.) na velocidade de 250mm/min. Os corpos de prova foram tracionados até o momento da ruptura da termo soldagem via delaminação ou quebra da solda. Os valores máximos de resistência de força de selagem com relação à temperatura foram coletados, permitindo-se desta forma as construções das curvas de resistência de selagem a quente dos filmes. A Figura 3.4 ilustra o processo de selagem seguido pelo modo de sollicitação no qual a solda é avaliada.

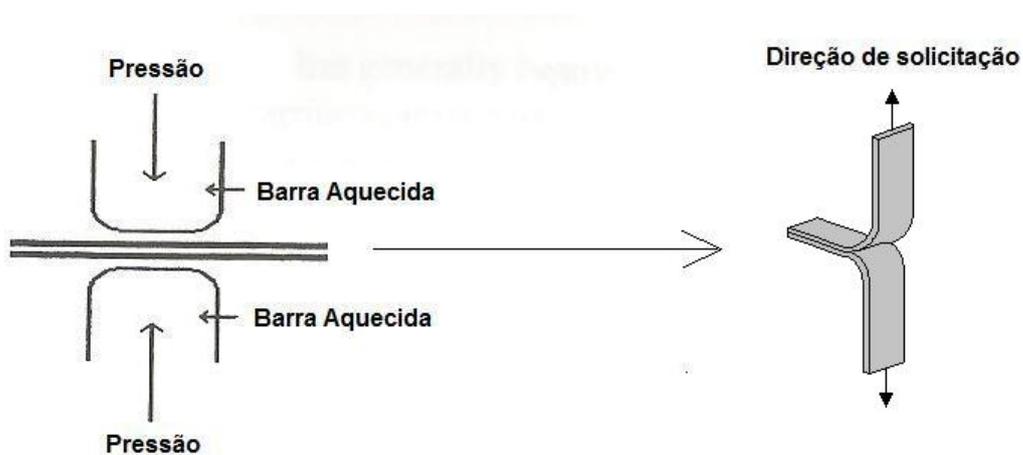


Figura 3.4 - Representação esquemática do processo de soldagem ilustrando na sequência o modo de sollicitação durante a medição da resistência de solda.

3.2.2 Propriedades mecânicas

3.2.2.1 Ensaios de tração x deformação

Ensaios de tensão x deformação foram conduzidos na temperatura ambiente em um dinamômetro da marca Instron modelo 3365 seguindo a ASTM D882-02 [164] na velocidade de ensaio de 500mm/min com distância de

separação entre garras de 50mm. Durante o experimento, uma garra é estacionária enquanto que a outra se afasta na taxa estipulada. A máquina mede continuamente a distância de separação entre as garras e a força exercida sobre elas enquanto o filme é estirado. O teste é finalizado quando as amostras rompem. Os corpos de prova foram cortados nas direções DM e DT com dimensão de 25,4mm (largura) x 254mm (comprimento). Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada.

3.2.2.2 Resistência à perfuração

Os ensaios de resistência à perfuração foram conduzidos seguindo a ASTM F-1342 [165] em um dinamômetro da marca Instron modelo 3365 a temperatura ambiente. Este método utiliza uma taxa de penetração lenta onde o material em análise sofre tensões biaxiais medindo-se a carga e o alongamento até a falha. O ensaio consiste em prender uma amostra circular com diâmetro de 34,9mm entre dois suportes. Em seguida uma ponteira com diâmetro hemisférico de 3,2mm penetra a amostra perpendicularmente e no centro da superfície do filme em estudo a uma velocidade de ensaio de 50mm/min. Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada. Os filmes foram deformado até o momento da ruptura/perfuração.

3.2.2.3 Ensaios de resistência ao rasgo

Os ensaios de resistência ao rasgo foram conduzidos seguindo a ASTM D 1938-06 [166] a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram preparados com respeito às direções DM e DT com dimensional de 75mm de comprimento

por 25mm de largura. Na sequência foi feito um corte inicial de 50mm paralelo ao comprimento do corpo de prova e no meio do mesmo, conforme mostra a Figura 3.5. Uma vez preparados os corpos de prova estes foram tracionados em um dinamômetro da marca Instron modelo 3365 na velocidade de ensaio de 250min/min com distância de separação entre garras de 50mm. Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada. Devido a esta configuração, este ensaio também é chamado de ensaio do rasgo da calça (“*Trouser Test*”). Desta maneira foram montadas curvas de resistência ao rasgo mostrando o comportamento força (N) x deslocamento (mm).

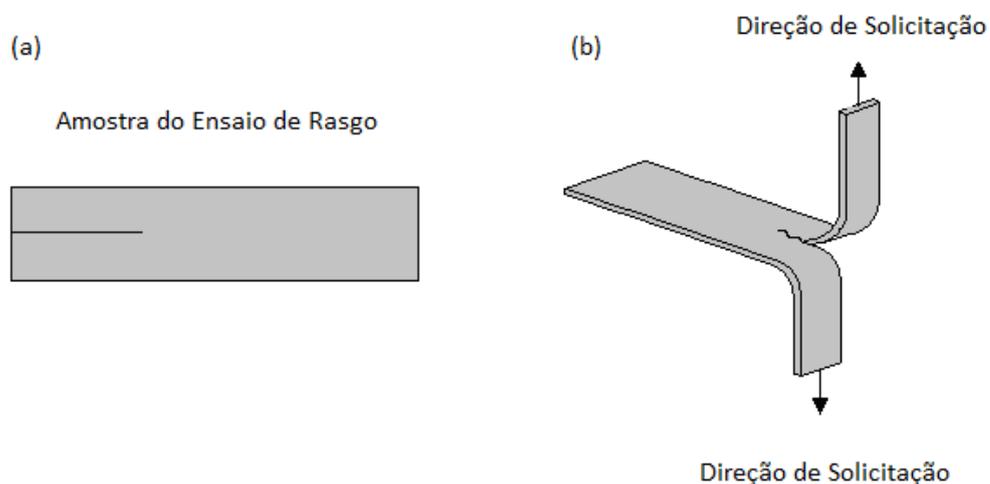


Figura 3.5 - Ensaio de Rasgo. (a) Representação do corte. (b) Representação de como a amostra é solicitada durante o ensaio.

3.2.3 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas

Esforços para avaliar a adesão intercamadas em filmes coextrudados são frequentemente prejudicados devido à dificuldade para iniciar a delaminação. Zhou [85] publicou um método para medir a eficiência de adesivos de co-extrusão (“*tie layers*”), onde a delaminação é favorecida pelo estiramento uniaxial na DM ou DT, como se fosse um ensaio de tensão x deformação, mas

o mesmo é finalizado antes da ruptura (ver Figura 3.6). Feito isto, a amostra estirada do filme poderá ser delaminada com mais facilidade através do auxílio de uma lâmina, visto que ocorre uma diminuição abrupta de sítios de contato promotores de aderência. Iniciada a delaminação, se delamina o corpo de prova até a região onde o filme está preso às garras do dinamômetro, região esta que não está deformada. Depois o corpo de prova é reposicionado nas garras do dinamômetro e inicia-se o ensaio propriamente dito conforme a ASTM D 1876 (*T-Peel Test*) [127] seguindo um ensaio de tração na velocidade de 100mm/min na temperatura ambiente. Desta forma calcula-se a força de delaminação e, por conseguinte a resistência de delaminação (G). Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada.

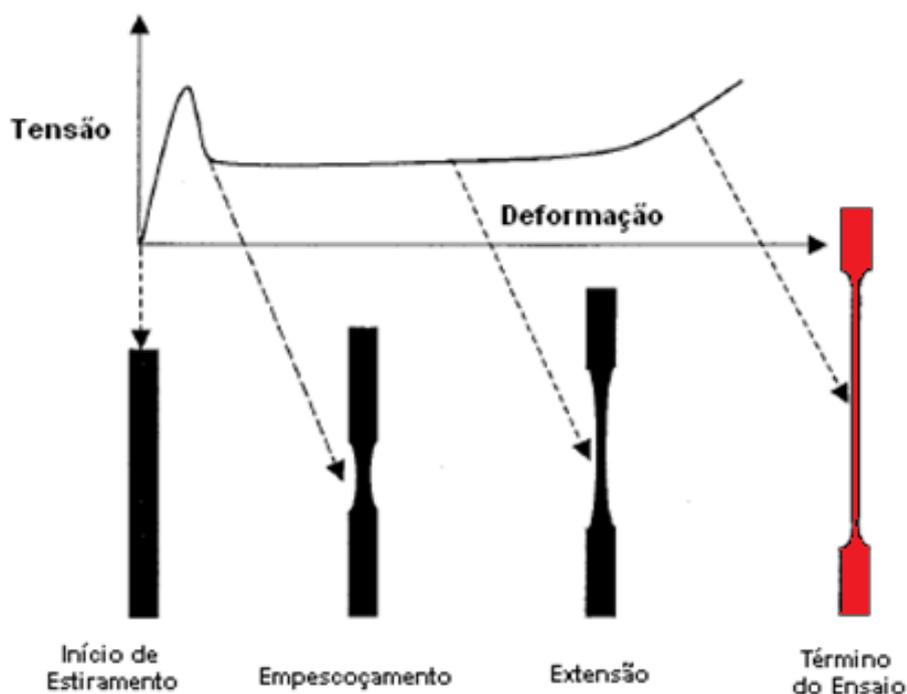


Figura 3.6 - Representação esquemática de um filme estirado durante os diferentes estágios de um experimento de estiramento uniaxial para obtenção de amostras para ensaios de delaminação. A amostra é delaminada a partir da última posição, destacada em vermelho.

3.2.4 Opacidade e transmitância

As propriedades óticas de opacidade e a transmitância dos filmes foram medidas na temperatura ambiente de acordo com a ASTM D1003 [129] no equipamento Haze-Gard Plus da BYK Gardner pertencente ao departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. As medições foram feitas nas amostras conforme recebidas. Foram utilizados cinco corpos de prova por amostra e escolhida àquela que melhor representava a média encontrada.

3.2.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Para as análises térmico dinâmico-mecânicas foi utilizado o equipamento da TA Instruments modelo Q800 (pertencente ao DEMa-UFSCar) no modo de solitação em tração dinâmica em dois pontos (ver Figura 3.7), a deformação constante, na frequência de 1 Hz, na taxa de aquecimento de 3°C/min, no intervalo de -30 a 150°C.

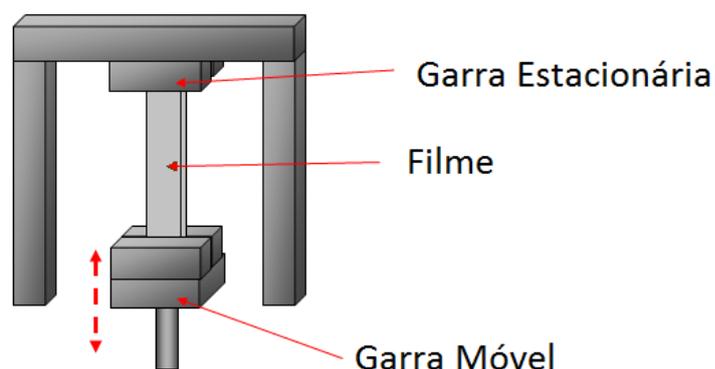


Figura 3.7 - Esquema do modo de solitação em tração de um ensaio de DMTA.

A amplitude utilizada foi de 25 μ m e força estática de 0,01N. Foram cortados corpos de prova retangulares, com respeito às direções DM e DT,

com o dimensional de 20 ± 1 mm de comprimento por $7 \pm 0,5$ mm de largura. O torque aplicado para prender as amostras nas garras foi de 20cN.

Os filmes foram ensaiados de duas maneiras:

- 1) Conforme recebido;
- 2) Selados entre mandíbulas de 10mm de largura nas temperaturas de 115 e 135°C, conforme ilustrado da Figura 3.8.

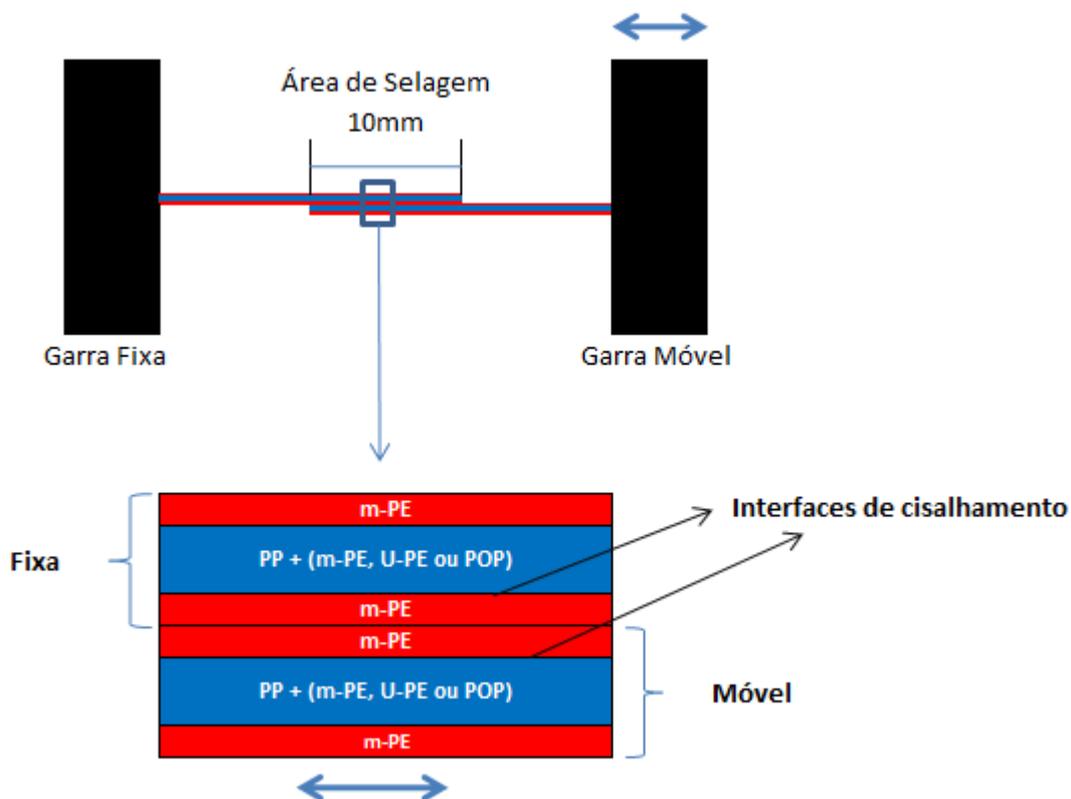


Figura 3.8 - Ilustração de como foram selados os filmes para os ensaios de DMTA.

3.2.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em um equipamento da Mettler Toledo modelo DSC 1 700 da empresa Prysmian Cabos e Sistemas S.A. A calibração do equipamento foi feita com uma amostra

padrão de índio com calor de fusão conhecido. Foi mantida a taxa de aquecimento e resfriamento em $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com purga de nitrogênio ($50\text{ml}/\text{min}$). Para os filmes, as amostras foram cortadas em pequenos círculos de aproximadamente 4mm de diâmetro e empilhadas dentro das placas de alumínio de modo a perfazer o peso de $10\pm 2\text{mg}$, antes da compactação e fechamento das mesmas.

3.2.6.1 Fracionamento térmico

Via DSC, foi feito o fracionamento térmico utilizando a técnica SSA (*“Successive self-nucleation and annealing”*) que é baseada no princípio de separação por diferença de cristalinidade. O protocolo do SSA segue o procedimento abaixo:

- a) A amostra é aquecida na taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até chegar a uma temperatura pelo menos 30°C acima de sua temperatura de fusão por 5 minutos para apagar a história térmica;
- b) A amostra é resfriada a taxa constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente para permitir a cristalização do material;
- c) Em seguida a amostra é aquecida a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura selecionada de sementeação (T_s);
- d) A amostra é mantida nesta temperatura por 5 minutos. Neste tratamento isotérmico, dependendo da T_s , poderão ocorrer dois casos: 1) relaxação dos cristais não fundidos ou 2) cristalização isotérmica de espécies fundidas (depois de serem auto-nucleadas pelos cristais não fundidos);
- e) Resfriamento da T_s a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente. Neste caso a fração do polímero que foi fundida na T_s cristalizará durante o resfriamento, dependendo da T_s aplicada no passo (c), podendo estar em três domínios:
 - Domínio I: fusão completa \rightarrow cristalizará em uma T_c padrão

- Domínio II: somente auto-nucleação → cristalizará em uma temperatura maior
 - Domínio III: auto-nucleação e relaxação → cristalizará imediatamente após o resfriamento (logo abaixo da T_s);
- f) Passos (c), (d) e (e) foram repetidos progressivamente em menores T_s em intervalos de 5°C. Este tratamento proporciona a uma dada T_s :
- Cristais não fundidos relaxam e espessam as lamelas
 - Espécies fundidas cristalizam isotermicamente
 - Restante fica fundido cristalizável somente abaixo da T_s ;
- g) Corrida de aquecimento final, onde a amostra é aquecida da temperatura ambiente a 10°C/min até a fusão de todas as frações geradas durante o tratamento térmico.

De modo a demonstrar o programa de ciclagem, a Figura 3.9 abaixo demonstra os ciclos de aquecimento e resfriamento (conduzidos na taxa de 10°C/min) e isothermas a qual os materiais foram submetidos. Como pode ser observado, as ciclagens variaram de ~4 horas (para o grânulo do POP) até ~11 horas para os filmes base PP/PE, em função das temperaturas de fusão.

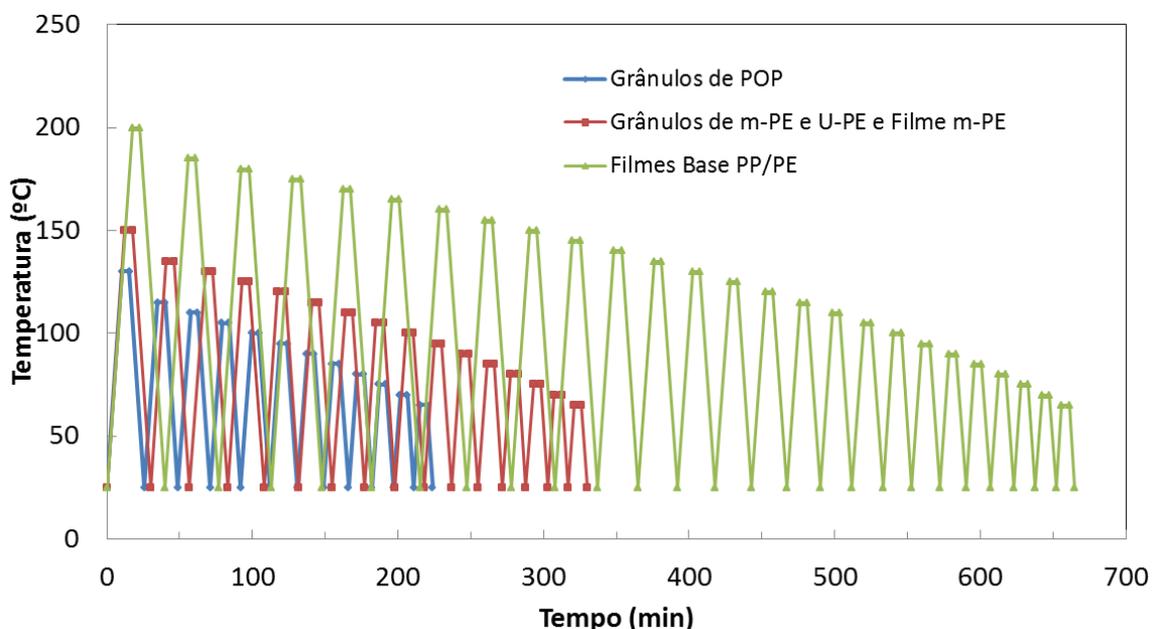


Figura 3.9 - Programas de isothermas, aquecimentos e resfriamentos utilizados nos materiais utilizando o método SSA.

A corrida final de aquecimento por DSC revela a distribuição das temperaturas de fusão induzidas pelo tratamento SSA como resultado da natureza heterogênea da estrutura da cadeia do polímero em análise. Neste último passo do fracionamento térmico, foram feitas as deconvoluções das curvas via o software PeakFit v4.11 para cálculos da cristalinidade, SCB e espessura de lamela média de cada fração, conforme equacionamento mostrado no item 2.8.6.1.

3.2.6.2 Grau de cristalinidade

A determinação do grau de cristalinidade (α_c), que é a quantidade de fase cristalina de um material semicristalino que funde em um determinado intervalo de temperatura, foi calculado através da equação abaixo, tanto para as curvas provenientes do primeiro aquecimento, quanto das curvas fracionadas:

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.1)$$

O calor teórico de fusão do PP varia muito, desde 150 até 209 J/g, conforme reportado por Moore [10]. Neste projeto foi utilizado o valor de 207,1 J/g, que é o valor utilizado por Wunderlich e colaboradores [167] e também referenciado pelo fabricante do equipamento utilizado neste estudo. Para os polietilenos foi utilizado o valor de $\Delta H_m^0 = 293,6$ J/g para cristais de PE [141].

3.2.6.3 DSC Modulado

O modo modulado do DSC utilizou o software da Mettler Toledo denominado Topem [168], para fazer a modulação, ou seja, a variação da temperatura na forma de pulsos. As amostras foram preparadas da mesma maneira que aquelas dos ensaios de fracionamento térmico. Neste modo foi

conduzida apenas uma corrida de aquecimento por amostra na taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no intervalo da temperatura ambiente até 200°C com altura de pulso de $0,05^{\circ}\text{C}$ e largura de pulso de 15 a 30 segundos. A Figura 3.9 [169] ilustra a variação da temperatura ao longo do tempo. Desta maneira foi gerada a curva de fluxo total de calor, a de fluxo de calor reversível e a não reversível.

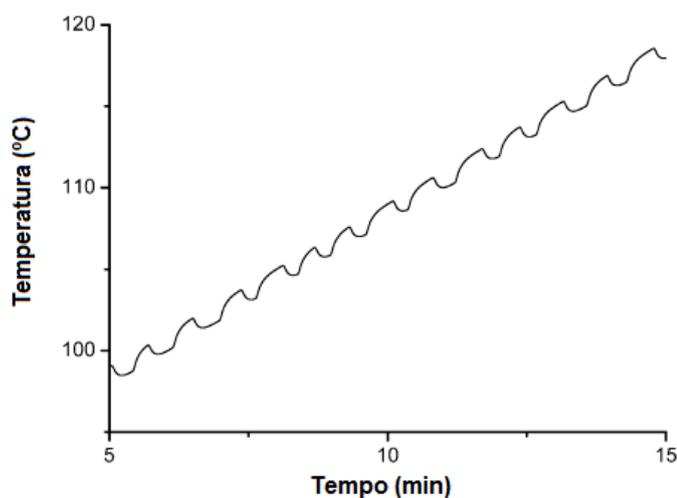


Figura 3.10 - Exemplo de parte da variação da temperatura ao longo do tempo utilizando DSC Modulado com o software Topem [169].

3.2.7 Microscopia ótica com luz polarizada com estágio a quente

Foi utilizado o microscópio ótico de luz polarizada (MOLP) transmitida da Marca Leica Modelo DMRXP do DEMa-UFSCar (Laboratório de Polímeros). Durante as medições foi utilizada ocular com aumento de 10x e objetiva com aumento de 5x. Este foi utilizado exclusivamente para medições da birrefringência dos filmes. Para esta finalidade foi utilizado o compensador do tipo Berek da marca Leitz modelo B para medidas de diferenças de fase de até 5λ para medição do OPD. A birrefringência foi depois calculada através da divisão do OPD pela espessura da amostra.

Este microscópio estava adaptado a um dispositivo de estágio a quente com modo de cisalhamento da marca Linkam modelo CSS450. Este dispositivo

de aquecimento é composto de placas aquecidas paralelas onde no centro da placa inferior a amostra pode ser posicionada e rotacionada conforme desejado. Durante os ensaios com as placas aquecidas o “*gap*” (distância entre as placas) foi mantido em $1000\mu\text{m}$ para que a amostra não ficasse pressionada durante o ensaio.

Cada amostra foi cortada em formato circular com diâmetro de aproximadamente 20mm. Na sequência esta foi colocada entre duas lamínulas de vidro circulares de 24mm de diâmetro e $145 \pm 15\mu\text{m}$ de espessura de modo a manter a amostra plana durante as medições, mas sem pressioná-la. O conjunto lamínula ($145\mu\text{m}$) / filme ($50\mu\text{m}$) / lamínula ($145\mu\text{m}$) foi colocado no centro do porta amostra da placa inferior do dispositivo com estágio a quente.

Entre polarizadores cruzados, a amostra foi rotacionada até o ponto de mínimo brilho, ou seja, de extinção. Uma vez encontrado este ponto a mesma foi rotacionada 45° ativando-se o dispositivo de giro da placa de aquecimento inferior. Foi utilizada a velocidade angular de $0,026 \text{ rad/seg}$ durante 30 segundos, de modo a perfazer os 45° e chegar no ponto de brilho máximo.

Uma vez encontrado este ponto de brilho máximo, o compensador foi inserido no tubo óptico do microscópio entre a lente e o analisador. O compensador é então zerado, em seguida seu tambor é girado em um sentido (horário ou anti-horário) de modo a encontrar a diferença de fase gerada devida a birrefringência da amostra.

Esta diferença de fase aparece na ocular do microscópio na forma de uma “mancha” preta, que significa que o ponto de extinção foi atingido. Nesta posição a diferença de fase foi completamente compensada pela diferença de fase igual a do compensador. Em seguida o tambor do compensador foi girado no sentido contrário ao escolhido inicialmente até a nova compensação. Fez-se então as somas dos ângulos de modo a obter a diferença de fase. Uma vez de posse da soma dos ângulos, os valores de OPD são tabelados de acordo com o comprimento de onda da luz utilizada. Neste trabalho foi utilizada a luz branca, cujo comprimento de onda é de $546,1\text{nm}$.

Durante os ensaios no estágio a quente, a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min . Atingida a temperatura de medição, as amostras passaram por

isotermas de 2 minutos (realizadas em uma amostra por corrida) ou 10 minutos (realizadas em amostras diferentes ponto a ponto) para então se proceder à leitura do OPD. O aumento da temperatura se deu por degrau de $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ ou $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$. O intervalo de temperatura maior foi usado em regiões sem transformações. Próximos aos eventos térmicos o intervalo foi reduzido para 5°C .

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes base compostos de PP70/PE30 foram avaliados em sua seção transversal com respeito as direção de máquina e transversal. Foram feitas fraturas criogênicas durante a imersão dos filmes em nitrogênio líquido. Os ensaios foram conduzidos em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips Modelo XL30 FEG operado em baixa voltagem de aceleração de 2kV sem tingimento de modo a não danificar a superfície do filme durante as observações, presente no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Foi feito um depósito de ouro e um caminho com tinta prata para a aplicação da voltagem. As magnificações utilizadas foram de 1250 a 10000x.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resistência a selagem

É mandatório que em um filme de embalagem o mesmo não sofra delaminação após soldagem quando solicitado por esforço mecânico de tração ou queda. Com base nisto, foi feita uma seleção onde foram considerados os seguintes critérios para as forças de selagens no intervalo de temperatura de 115 a 150°C:

- 1) Força máxima de selagem superior a 2500g_f/pol;
- 2) Força de selagem média superior a 2000g_f/pol;
- 3) Força de selagem com desvio padrão inferior a 500g_f/pol.

Uma vez preenchidas estas condições haverá garantias, pelo menos no que se refere à integridade da selagem, que os produtos a serem envasados estarão devidamente protegidos com uma boa margem de segurança.

Na sequência seguem os resultados de força de selagem de todos os filmes listados na Tabela 3.3. Esta etapa do trabalho serviu para definir as composições com melhor desempenho e que foram estudadas com mais profundidade.

4.1.1 Filmes simples

A Figura 4.1 mostra uma curva típica de resistência de selagem. Nela têm-se dois comportamentos extremos em função das estruturas dos filmes. De um lado um filme com 100% de polipropileno homopolímero isotático, onde o material começa a selar a partir de 150°C, atingindo valor de 3300g_f/pol na temperatura de 155°C e do outro lado um filme composto de 100% de m-PE,

onde na temperatura de 105°C o material já atinge a sua fusão completa exemplificada pelo platô em aproximadamente 1500gf/pol.

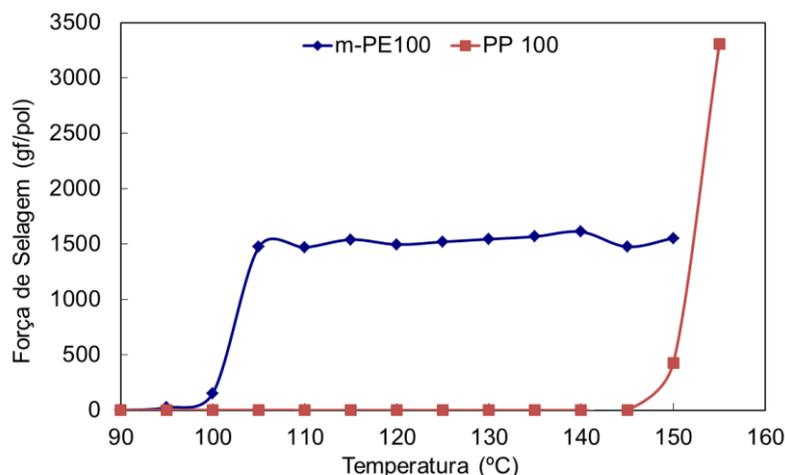


Figura 4.1 - Resistência de selagem dos filmes simples.

Com relação ao filme m-PE100, o valor de 1500gf/pol não deve ser considerado como valor máximo de selagem deste material porque após 105°C o material fundiu de forma que o ensaio de resistência de selagem comportou-se como um ensaio de tensão x deformação, visto que a camada B (estrutural), neste caso também composta de m-PE, não agrega corpo o suficiente para uma avaliação da resistência de selagem em si. O valor real máximo da resistência de selagem deste filme somente seria obtido caso este fosse laminado com um filme com maior rigidez, tais como poliéster ou polipropileno bi-orientado, antes do teste de selagem.

4.1.2 Filmes base PP e m-PE

A resina de m-PE com índice de fluidez de 0,85g/10min foi escolhida com o objetivo de avaliar se a fase dispersa com índice de fluidez próximo ao da matriz teria um bom efeito coesivo de interface que promovesse uma boa adesão entre camadas de modo a evitar a delaminação e conseqüentemente

manter uma boa resistência de selagem no intervalo de temperatura em estudo.

A Figura 4.2 mostra um aumento expressivo do valor da força de selagem com o aumento da porcentagem de m-PE(0,85) com valores máximos entre 110-115°C, sendo que na blenda PP70/m-PE(0,85)30 chegou-se a um valor superior a 3000gf/pol. No entanto, com o aumento da temperatura, entre 120 a 150°C houve uma queda brusca nos valores para aproximadamente metade do valor encontrado a 115°C. Esta queda foi consequência da falha por delaminação observada nos corpos de prova após os ensaios. Devido a esta forte variação dos valores de resistência de selagem, esta resina, não preencheu os critérios de selagem estabelecidos.

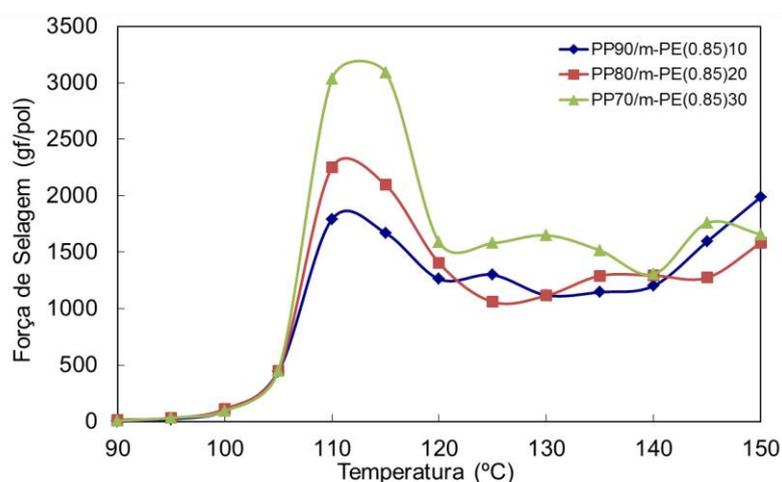


Figura 4.2 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de índice de fluidez = 0,85g/10min.

A Figura 4.3 mostra as curvas de selagem utilizando a mesma resina que compõe as camadas externas na camada interna misturada ao PP matriz. Devido à similaridade química e estrutural era esperado que a partir de uma determinada proporção a adesão entre camadas fosse boa o suficiente de modo a evitar a delaminação e manter bons valores de força de selagem entre 115 a 150°C, que é um intervalo de temperaturas usual em processos de soldagem a quente em embalagens.

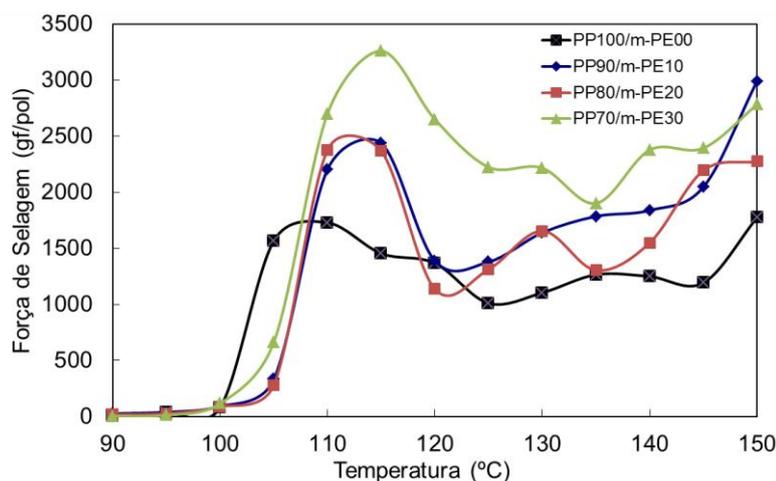


Figura 4.3 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de índice de fluidez = 1,0 g/10min.

Conforme se pode observar na Figura 4.3, este objetivo foi alcançado na blenda PP70/m-PE30 onde foram conseguidos valores médios superiores a 2400gf/pol. As blendas com 10 e 20% de m-PE apresentaram resultados semelhantes, mas insatisfatórios acima de 120°C. O filme PP100/m-PE00 se mostrou inapto com forte delaminação desde o início da curva de selagem. Com base no resultado do filme com 30% de m-PE, estes filmes foram estudados com maior profundidade neste trabalho.

A Figura 4.4 mostra as blendas que utilizaram um m-PE com índice de fluidez de 3,5g/10min de modo a verificar se a fase dispersa menos viscosa proporcionaria filmes com boa resistência de selagem e ausência de delaminação. Os filmes apresentaram valores razoáveis de selagem em 110°C, chegando a até ~2600gf/pol. Passado este ponto ocorreu um queda acentuada e os valores de selagem ficaram em um platô de aproximadamente 1500gf/pol para somente subirem novamente na proximidade de 150°C. Estes materiais mostraram ter uma janela de operação muito estreita e, com base nestes resultados, os filmes compostos com a resina m-PE(3,5) também foram rejeitados e não serão mais analisados neste trabalho.

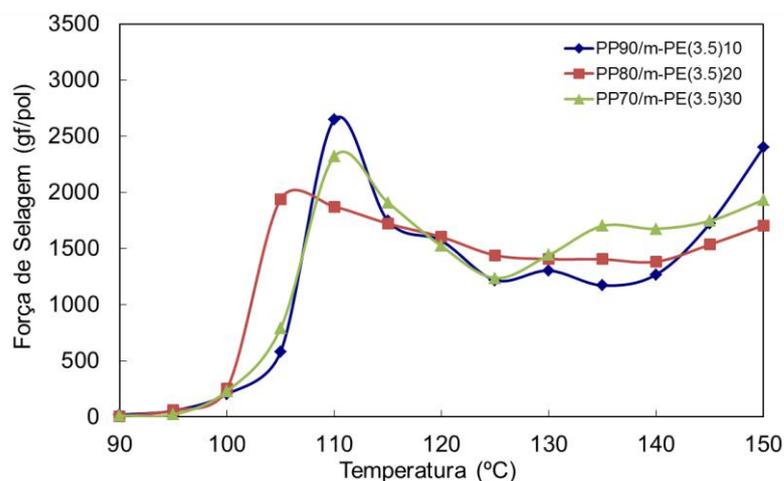


Figura 4.4 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com m-PE de índice de fluidez = 3,5 g/10min.

4.1.3 Filmes base PP e U-PE

Os resultados das curvas de selagem das blendas de PP com polietileno de ultra baixa densidade constam na Figura 4.5. Os valores de força de selagem encontrados na blenda PP70/U-PE30 foram satisfatórios e preencheram os requisitos de selagem exigidos, visto que os resultados de força de selagem médios no intervalo de 115 a 150°C foram superiores a 2300gf/pol, indicando ser um bom material para aprofundamento deste estudo. Blendas com 10 e 20% em massa de U-PE na camada central apresentaram bons valores de força de selagem entre 110-115°C, especialmente a blenda com 20% de U-PE, mas ocorreu queda abrupta nos valores em temperaturas acima de 120°C.

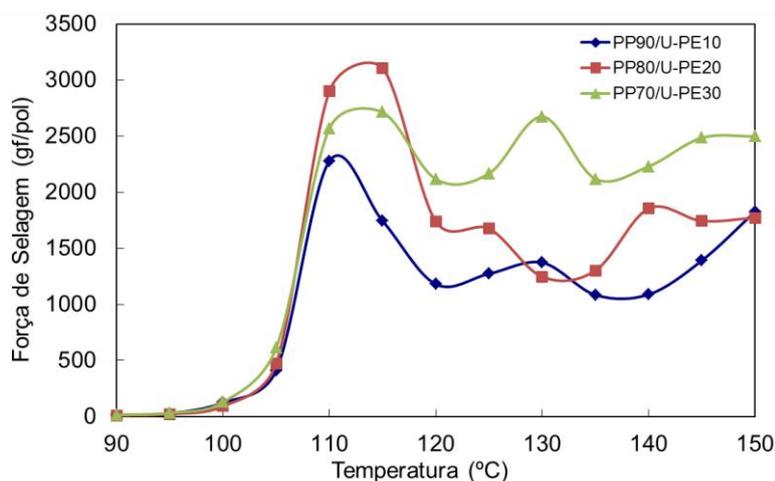


Figura 4.5 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com U-PE de índice de fluidez = 1,0 g/10min.

4.1.4 Filmes base PP e POP

A Figura 4.6 mostra as curvas de selagem das blendas de PP com plastômero metalocênico de etileno com índice de fluidez de 1,0g/10min, similar ao da camada externa de m-PE e da matriz de PP. Os resultados nestes casos foram muito bons, não somente com a blenda com 30% em massa de POP, mas também com aquela com 20%, indicando uma boa compatibilidade entre os componentes do filme que resultaram em boas força de resistência de selagem e baixa delaminação. Desta maneira filmes com POP foram escolhidos para serem estudados com mais detalhes durante este trabalho.

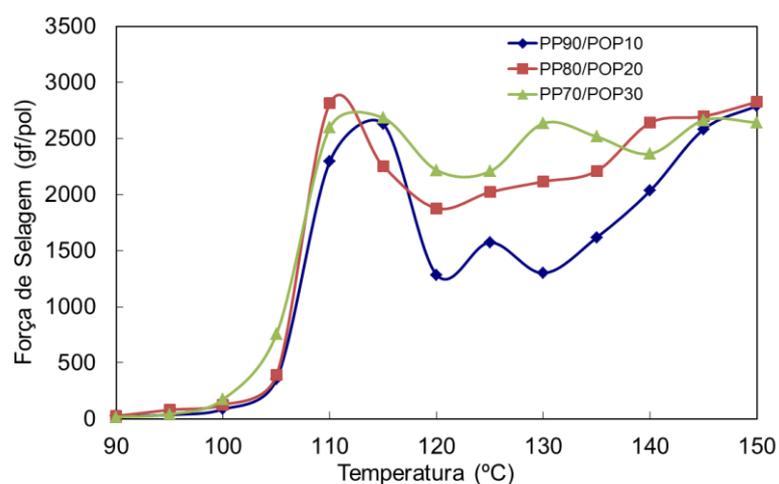


Figura 4.6 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base etileno de índice de fluidez = 1,0 g/10min.

Misturas de polipropileno (fase matriz) com POP de baixa viscosidade (fase dispersa) de índice de fluidez de 7,5g/10min na camada central apresentaram os valores de selagem da Figura 4.7. Esperava-se que uma fase dispersa com índice de fluidez próximo aqueles utilizados em injeção, gerasse uma morfologia com distribuição de tamanho de partícula fina e consequentemente bons valores de adesão. Infelizmente, dentre todos os materiais testados, estas combinações foram as que apresentaram os piores resultados de força de selagem e de delaminação. Na média apresentaram valores ruins semelhantes aqueles do filme PP100/m-PE00. Desta forma estes filmes ficaram fora do escopo de um estudo mais minucioso devido a sua não aplicabilidade às necessidades de um filme para embalagens.

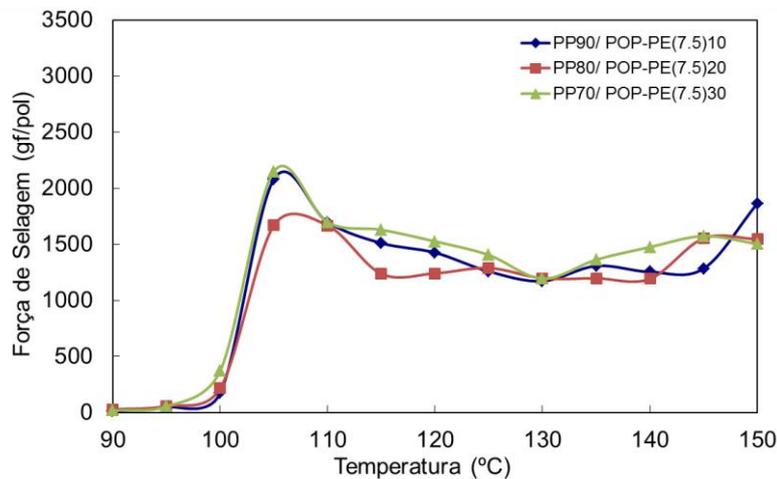


Figura 4.7 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base etileno de índice de fluidez = 7,5 g/10min.

A Figura 4.8 apresenta as curvas de selagem dos filmes feitos com polipropileno e plastômeros metalocênicos de propileno. Estas misturas apresentaram altos valores de força de selagem entre 110-120°C em todas as proporções (10, 20 e 30% em massa de POP-PP), porém, entre 125-140°C os valores de força de selagem caíram para a metade inviabilizando o uso destes materiais devido à estreita faixa de operação. Assim estas blendas foram abandonadas não dando continuidade neste trabalho.

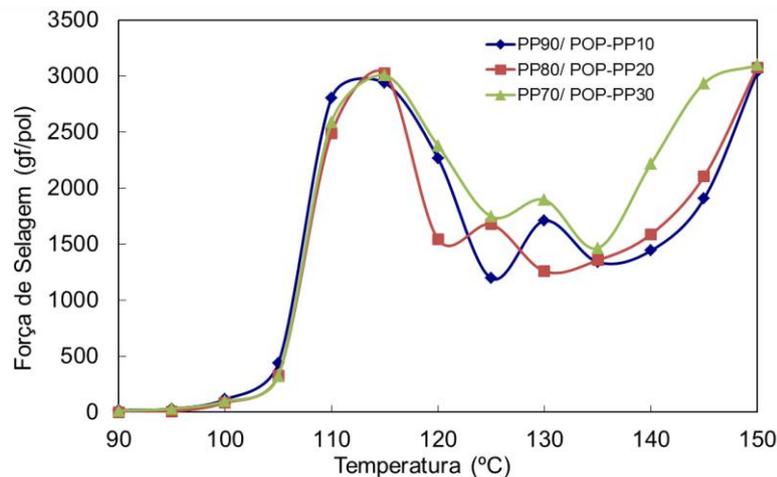


Figura 4.8 - Resistência de selagem dos filmes base com camada central composta de blendas de PP com POP base propileno de índice de fluidez = 1,0 g/10min.

Com base em todas as curvas apresentadas, a Tabela 4.1 resume os valores encontrados de força de selagem máxima e sua respectiva temperatura, a média de valores obtidos entre 115-150°C e os desvios padrões.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 4.1 e com os critérios estabelecidos, foram escolhidas as blendas de PP com m-PE, POP e U-PE para serem avaliadas com as demais técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

Tabela 4.1 - Resultados das Curvas de Selagem.

Material	T. Max (°C)	F. Máx (g/pol)	F. Média (115-150°C) (g/pol)	Desvio Padrão (g/pol)
m-PE100	115	1541	1539,4	42,
PP 100	155	3305	54,8	150
PP90/m-PE(0.85)10	110	1791	1408	309
PP80/m-PE(0.85)20	110	2248	1388	327
PP70/m-PE(0.85)30	115	3092	1767	551
PP100/m-PE00	110	1727	1301	236
PP90/m-PE10	115	2436	1937	548
PP80/m-PE20	110	2377	1724	487
PP70/m-PE30	115	3258	2475	416
PP90/m-PE(3.5)10	110	2646	1549	411
PP80/m-PE(3.5)20	105	1939	1525	138
PP70/m-PE(3.5)30	110	2318	1645	236
PP90/U-PE10	110	2277	1369	281
PP80/U-PE20	115	3106	1805	571
PP70/U-PE30	115	2712	2375	246
PP90/POP10	115	2627	1976	619
PP80/POP20	110	2811	2329	346
PP70/POP30	115	2682	2490	200
PP90/ POP-PE(7.5)10	105	2081	1384	221
PP80/ POP-PE(7.5)20	105	1669	1306	153
PP70/ POP-PE(7.5)30	105	2149	1458	136
PP90/ POP-PP10	115	2938	1979	708
PP80/ POP-PP20	115	3023	1953	721
PP70/ POP-PP30	115	3007	2342	621

4.2 Curvas para os ensaios tensão x deformação sob tração

4.2.1 Filmes simples

A Figura 4.9 mostra as curvas tensão x deformação dos filmes simples base PP e m-PE. É muito interessante observar as diferenças claras de comportamento entre estes dois materiais. O filme m-PE100 apresentou valores de tensões de escoamento próximas a 9MPa tanto na DM como na DT, sendo que na ruptura a tensão na DM encontra-se em ~27MPa e na DT em ~18MPa. Apesar destas diferenças, o filme m-PE100 poderia ser considerado de certa forma isotrópico, sem orientação preferencial. Uma morfologia do tipo esferulítica, justificaria este tipo de comportamento.

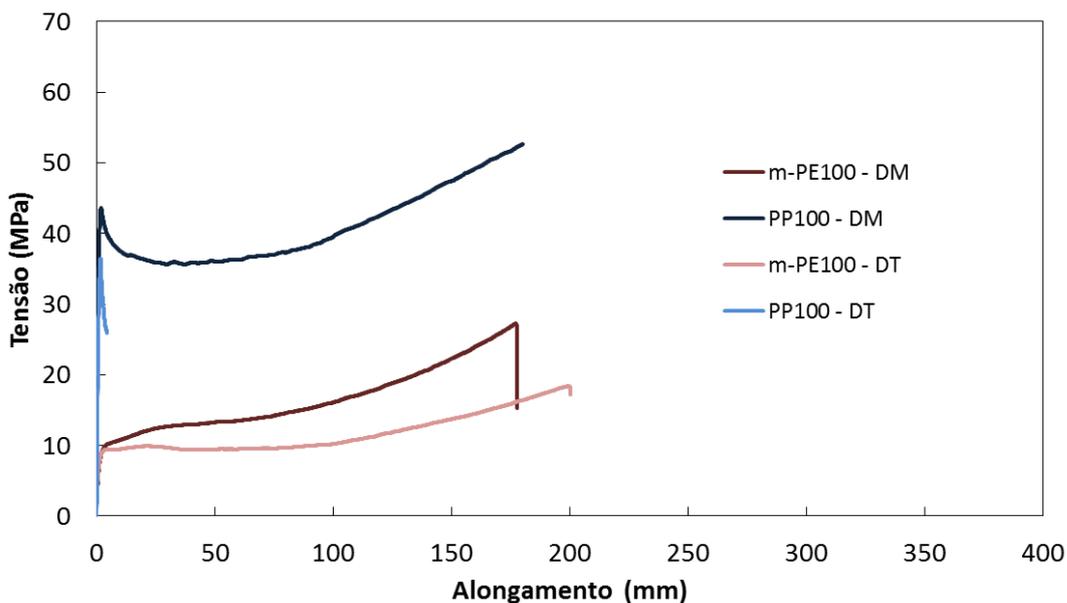


Figura 4.9 - Curvas tensão x deformação dos filmes simples.

O filme PP100 apresentou elevadas tensões de escoamento de ~43 MPa e 36 MPa, para as direções DM e DT, respectivamente. No entanto, o filme de PP100 rompe fragilmente logo após o ponto de escoamento quando solicitado na DT, ao passo que na DM o filme comporta-se de maneira dúctil com um alongamento similar ao do m-PE100, porém com praticamente o dobro do valor na casa dos 53MPa. As curvas tensão x deformação do PP mostram

claramente um alto grau de anisotropia indicando uma acentuada orientação molecular na direção de extrusão, típica de uma estrutura preferencialmente cilíndrica.

As curvas tensão x deformação dos filmes simples base PP e m-PE mostram os extremos, onde fica evidente que de nada adianta o polipropileno ter altos valores de tensões no escoamento, mas baixa capacidade de deformação na DT, visto que esta característica refletirá em baixos valores de resistência ao rasgo na DM e baixa resistência ao impacto. O filme PE-100 apesar de mostrar ser um filme equilibrado, falha pelos seus baixos valores de tensões de escoamento. Consequência direta deste fato reside que filmes constituídos de 100% de m-PE teriam que ser relativamente espessos para suprir esta deficiência mecânica, o que geraria impactos econômicos e ambientais negativos.

4.2.2 Filmes base PP e m-PE

Diferentemente do resultado encontrado com o filme PP100, os filmes base PP/m-PE apresentaram uma relativa isotropia aliado a boas propriedades mecânicas, cujos valores de tensões no escoamento médias ficaram com aproximadamente o dobro do valor do filme m-PE100, conforme mostra a Figura 4.10. Estes resultados por si só já seriam uma boa justificativa para a busca de filmes mais finos em substituição a filmes compostos de 100% de polietilenos de baixa densidade, visto que com o filme base PP70/m-PE30 foram fornecidas boas propriedades mecânicas e boas propriedades de selagem, conforme mostra a Figura 4.3. Para corroborar com este fato, o polipropileno é em média 12% menos denso do que os polietilenos lineares, gerando ainda mais ganhos com relação à gramatura final obtida dos filmes quando comparado com filmes de polietilenos de baixa densidade.

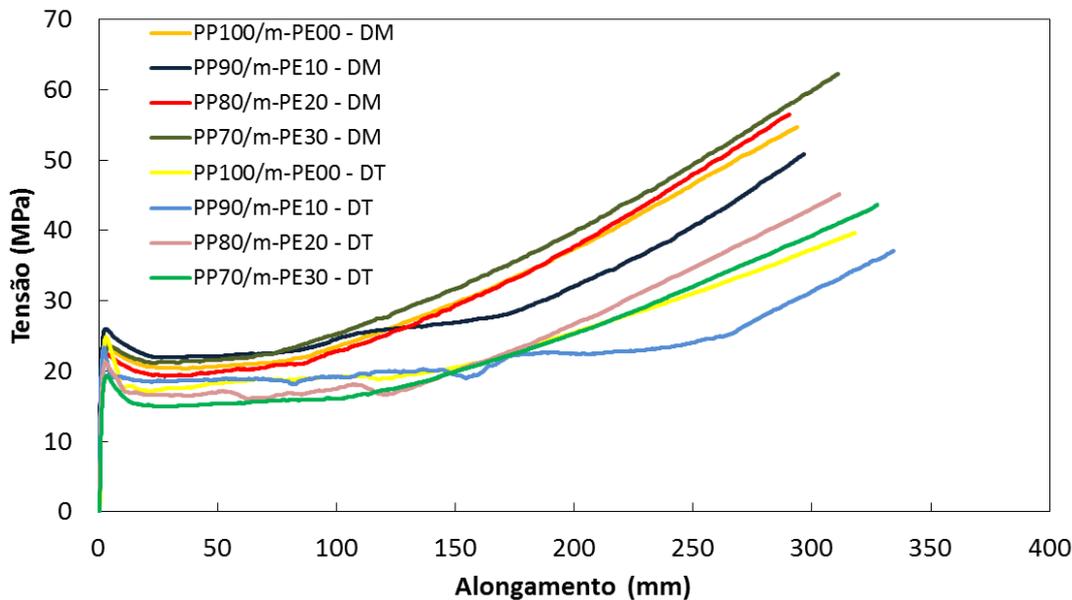


Figura 4.10 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE na DM e na DT.

As curvas tensão x deformação do filme PP70/m-PE30 além de apresentarem excelentes resultados, também mostram comportamentos estáveis em ambas as direções, ao contrário das blendas com 10 e 20% de m-PE na camada central, que revelam curvas, especialmente na DT, de certa forma irregulares.

As curvas tensão x deformação dos filmes base PP/m-PE foram caracterizadas por uma alta inclinação inicial até atingir um máximo no ponto de escoamento. Passado este ponto as amostras sofreram deformação plástica acompanhada pela formação do empescoamento dos corpos de prova, evidenciado pela queda na tensão devido à redução da área da seção transversal. O empescoamento permanece estabilizado durante certa quantidade de deformação em um platô onde a tensão fica aproximadamente constante, no qual ocorreu o fenômeno do enrijecimento pela deformação devido ao alinhamento das cadeias na direção do estiramento, aumentando a rigidez local, ocorrendo quebra contínua de lamelas. Após o platô ocorreu um aumento gradual da tensão até a fratura evidenciando o estiramento a frio devido à fibrilação contínua das cadeias, tanto da fase cristalina como da fase amorfa até o momento da ruptura.

Também foi verificado ao longo das amostras o efeito do esbranquecimento sob tensão (“*stress whitening*”) devido a formação de micro vazios, conforme mostra a Figura 4.11, que expõe as seções transversais do filme PP70/m-PE30 após estiramentos de 50 e 200mm com respeito as direções DM e DT. A presença desses micros vazios é caracterizada nas micrografias pelo escurecimento da camada central que espalham a luz. Em altas deformações os micros vazios na DT coalescem formando falhas macroscópicas. Este fato não é observado na direção de máquina, indicando que na DM existe uma maior adesão entre a fase matriz e a fase dispersa.

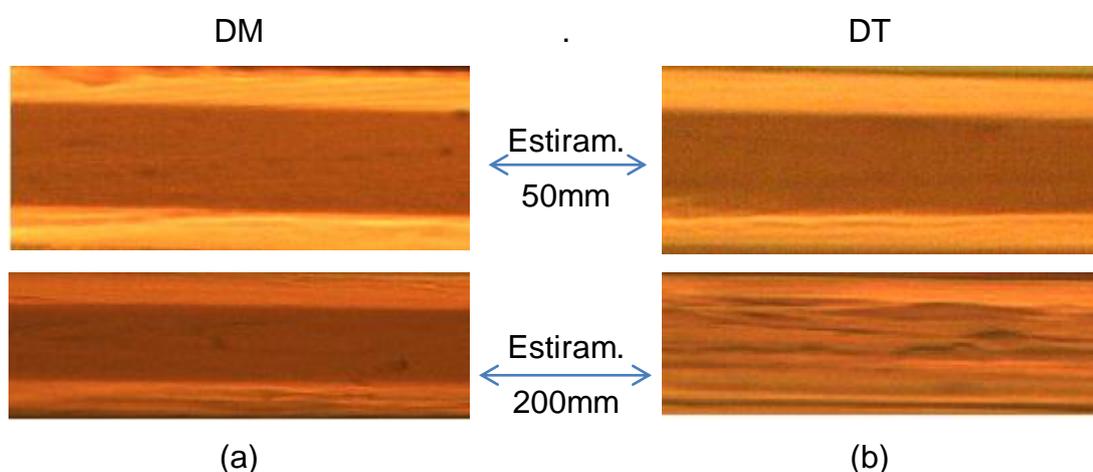


Figura 4.11 - Seções transversais do filme PP70/m-PE30 após estiramentos de 50 e 200mm observados via microscopia ótica com aumento de 50x nas seções transversais das direções DM (a) e DT (b).

Na direção de máquina observa-se que os valores de tensão no escoamento não apresentam diferenças significativas com a variação da porcentagem de m-PE na camada central, variando entre 22-26 MPa sem obedecer uma lógica onde o aumento da porcentagem de m-PE deveria, a princípio, diminuir a tensão no escoamento. A maior diferença observada nestas curvas foi com relação ao filme PP70/m-PE30 onde houve um aumento significativo na resistência na ruptura e no alongamento na ruptura na ordem de ~18%, quando comparado com a blenda PP90/m-PE10. Com relação à DT os valores de tensão no escoamento seguem a ordem onde quanto maior a porcentagem de m-PE na camada central, menor a tensão de escoamento, com valores encontrados entre ~19-25MPa.

Observam-se nas curvas maiores valores nas tensões de escoamento e na ruptura dos filmes nas direções de máquina do que na direção transversal. Apesar destas diferenças nas direções, os filmes apresentaram resultados um tanto quanto isotrópicos. Caso fosse aplicada a lei da aditividade considerando as porcentagens mássicas do PP e do m-PE utilizando os valores encontrados dos filmes PP100 e m-PE100, observa-se que os resultados da tensão de escoamento exibem uma boa correlação neste aspecto. No entanto esta lei da aditividade não pode ser aplicada aos valores de tensão e alongamento na ruptura, visto que os resultados encontrados superaram os que seriam previsto por esta lei. Por exemplo, os valores de alongamento na ruptura em ambas as direções foram bastante expressivos, superando em mais de 70% na média os valores encontrados do filme m-PE100, demonstrando uma eficiente ductilidade da camada central composta de matriz de PP com m-PE.

Supondo uma morfologia muito pouco orientada nas camadas externas composta de m-PE e uma camada central misturada com um PP com cadeias orientadas preferencialmente na DM misturados com m-PE praticamente não orientado, poderia ser suposto que durante o ensaio na DM:

(1) as camadas externas deformaram via processo normal de rearranjo e orientação dos cristalitos, seguido de quebra e deslizamento de lamelas junto com orientação de cadeias amorfas, fibrilamento e por fim ruptura

(2) na camada central, as cilindrites de PP seriam as principais absorvedoras do tensionamento, e com o decorrer da deformação estas sofreram o processo de escoamento das porções cristalinas e desintegração das fibrilas via quebra de ligações covalentes. No entanto, a presença da fase dispersa, além de ajudar no processo deformacional seguindo o descritivo acima, também proveu uma boa concentração de tensão junto a matriz de PP, tenacificando os filmes via processo de cavitação (evidenciando pelo “*stress whitening*”) e aparecimento de bandas de cisalhamento. A adesão do m-PE ao PP preveniu falha interfacial e proveu transferência de tensões para a fase dispersa em altas deformações.

O ensaio na DT seguiu o mesmo sequenciamento deformacional do ensaio na DM, com exceção que no início da deformação, houve rotação e

reorientação das fibrilas para a direção de estiramento DT, sendo que durante esta reorientação, parte da energia foi consumida para o giro das fibrilas e a outra parte foi dissipada em fibrilas que começaram a deslizar umas sobre as outras durante o próprio giro, uma vez que basicamente forças do tipo van der Waals as uniam. Uma vez giradas as fibrilas elas não teriam a mesma efetividade tensional quando comparadas com as mesmas no início do ensaio justificando os menores valores de tensão assim como os maiores valores de alongamento na ruptura.

4.2.3 Filmes base PP e U-PE

A discussão para o filme base PP/m-PE também pode ser aplicado para as curvas do filme base PP/U-PE com base nos resultados apresentados na Figura 4.12. Percebe-se que os valores das tensões no escoamento encontrados, quando comparados estes dois filmes base, estão na mesma ordem de grandeza entre 22-24 MPa, indicando que as fibrilas de PP são as maiores responsáveis na absorção do tensionamento até este ponto. Este fato é um indicativo de que a composição cilíndrica do PP nas blendas m-PE e U-PE são equivalentes, evidência esta que poderá depois ser verificada através da medição da cristalinidade via análises de DSC.

Passado o ponto de escoamento, os fenômenos de empescoamento, cavitação (“*stress whitening*”), enrijecimento sob tensão e estiramento a frio até o momento da ruptura também foram observados, porém, nos filmes PP/U-PE apareceram menores valores de tensão e de alongamento na ruptura do que nos filmes com PP/m-PE. Isto poderia ser atribuída a uma menor adesão do U-PE ao PP, quando comparado ao m-PE, atrelado a uma melhor adesão interfacial entre o m-PE/m-PE do que m-PE/U-PE devido a uma maior similaridade química do primeiro.

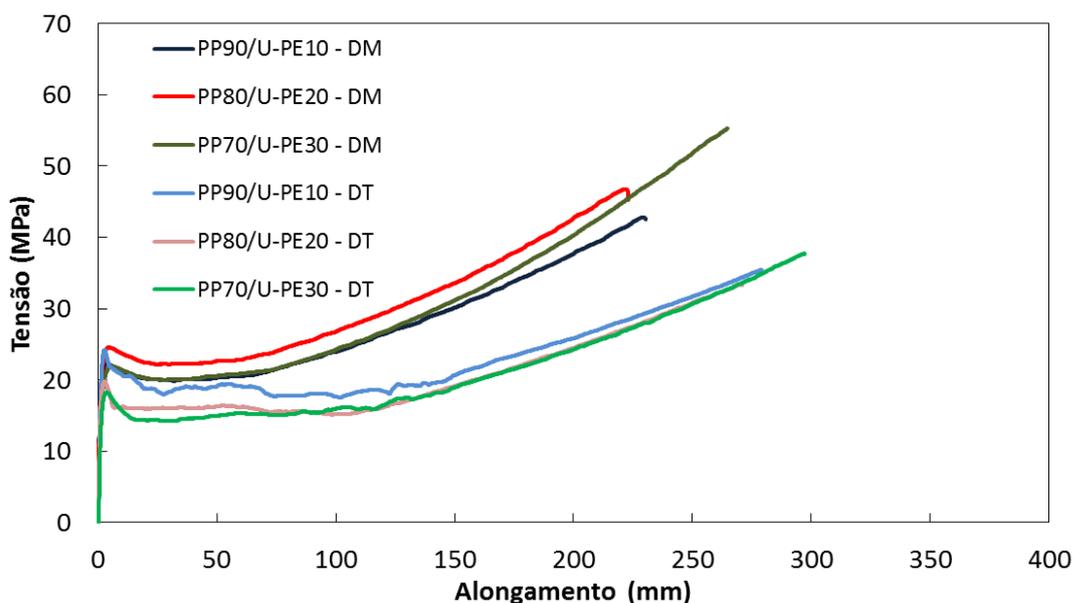


Figura 4.12 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE na DM e na DT.

Nas curvas de tensão x deformação dos filmes de PP/U-PE com respeito a DM, similarmente ao observado no caso das blendas com m-PE, não foi observado um sequenciamento lógico nos valores da tensão no escoamento com relação às porcentagens de U-PE. Os valores de resistência à ruptura na DM mostraram uma melhoria significativa com o aumento da porcentagem de U-PE. Por exemplo, a filme PP70/U-PE30 apresentou um valor de ~56 MPa enquanto que o filme PP90/U-PE10 o valor de 43 MPa, o que resultou em um aumento de ~30% para a blenda mais rica em U-PE. As curvas com respeito à DT também não apresentaram um sequenciamento lógico com relação à porcentagem mássica do U-PE na camada central. Os valores de tensão no escoamento e tensão na ruptura orbitaram entre 22-25MPa e 27-30MPa, respectivamente. Com relação à isotropia, os filmes base PP/U-PE apresentaram valores maiores na DM do que na DT, diferenças estas que foram mais evidentes nos filmes com U-PE do que nos filmes com fase dispersa de m-PE.

4.2.4 Filmes base PP e POP

O aspecto geral das curvas PP/POP mostrado na Figura 4.13 foi similar ao dos filmes PP/m-PE e PP/U-PE, porém com valores médios de tensões no escoamento e na ruptura e alongamento na ruptura menores do que nos dois casos anteriores. Especialmente quando se compara com os resultados dos filmes PP/m-PE. Isto poderia ser atribuída a uma menor densidade de volumes cristalinos cilíndricos, que são os maiores responsáveis pela absorção do tensionamento, conforme demonstraram os valores de cristalinidade que serão apresentados no item 4.9.6.

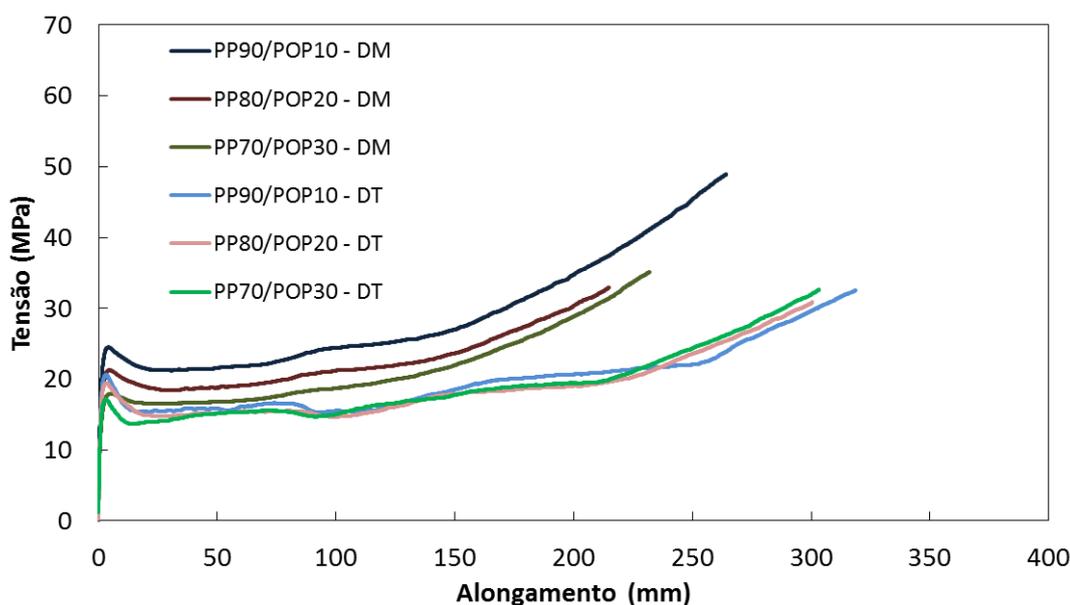


Figura 4.13 - Curvas tensão x deformação dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP na DM e na DT.

As curvas de tensão x deformação dos filmes de PP/POP, diferentemente dos filmes misturados com m-PE e U-PE, apresentaram valores de tensão no escoamento na DM e DT que obedeceram ao sequenciamento lógico com relação às porcentagens mássicas do POP nas camadas centrais. No caso do PP70/POP30 os valores de resistência ao escoamento foram os menores encontrados, na ordem de 17-18MPa. Na ruptura os valores não obedeceram à ordem encontrada no escoamento, onde os valores de tensão na ruptura na DM apresentaram forte redução de aproximadamente 30% quando comparado

o filme PP70/U-PE30 com o PP90/U-PE10, diferenças estas insignificantes na DT.

Os resultados encontrados de todos os filmes nos pontos de escoamento e na ruptura encontram-se na Tabela 4.2. É evidente que as propriedades mecânicas dos filmes base dependem fortemente da interação na interface das fases. Se assim não fosse os resultados seriam uma simples consequência da lei da aditividade, algo que não ocorreu após o ponto de escoamento.

Tabela 4.2 - Resultados médios dos ensaios de tensão x deformação dos filmes simples e dos filmes base.

Material	Along. Ruptura (mm)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Esc. (MPa)	Along. Esc. (mm)
m-PE100 DM	180	30	10	3
m-PE100 DT	200	20	10	2
PP 100 DM	180	50	40	2
PP 100 DT	5	30	40	2
PP90/POP10 DM	260	50	25	4
PP80/POP20 DM	220	30	20	5
PP70/POP30 DM	230	40	20	5
PP90/POP10 DT	320	30	20	3
PP80/POP20 DT	300	30	20	3
PP70/POP30 DT	300	30	20	3
PP90/U-PE10 DM	230	40	20	4
PP80/U-PE20 DM	220	45	25	4
PP70/U-PE30 DM	260	55	20	5
PP90/U-PE10 DT	280	35	25	3
PP80/U-PE20 DT	270	35	20	3
PP70/U-PE30 DT	300	40	20	3
PP100/m-PE00 DM	290	55	25	3
PP90/m-PE10 DM	300	50	25	3
PP80/m-PE20 DM	290	55	20	4
PP70/m-PE30 DM	310	60	25	5
PP100/m-PE00 DT	320	40	25	3
PP90/m-PE10 DT	330	35	25	3
PP80/m-PE20 DT	310	45	20	3
PP70/m-PE30 DT	360	50	20	3

Confrontando as propriedades mecânicas de tensão x deformação das três famílias de filmes, m-PE, U-PE e POP, observou-se maiores valores no

caso do m-PE, seguido pelo U-PE e por último o POP, porém o filme PP70/POP30 foi aquele que apresentou o maior equilíbrio de propriedades indo em direção a isotropia, segundo a Figura 4.14 (foi utilizada a unidade de tensão em Kg_f/cm^2 ao invés de MPa apenas para facilitar a visualização no mesmo gráfico), que mostra os resultados dos filmes simples comparados com os filmes base de PP com 30% em massa de m-PE, U-PE e POP.

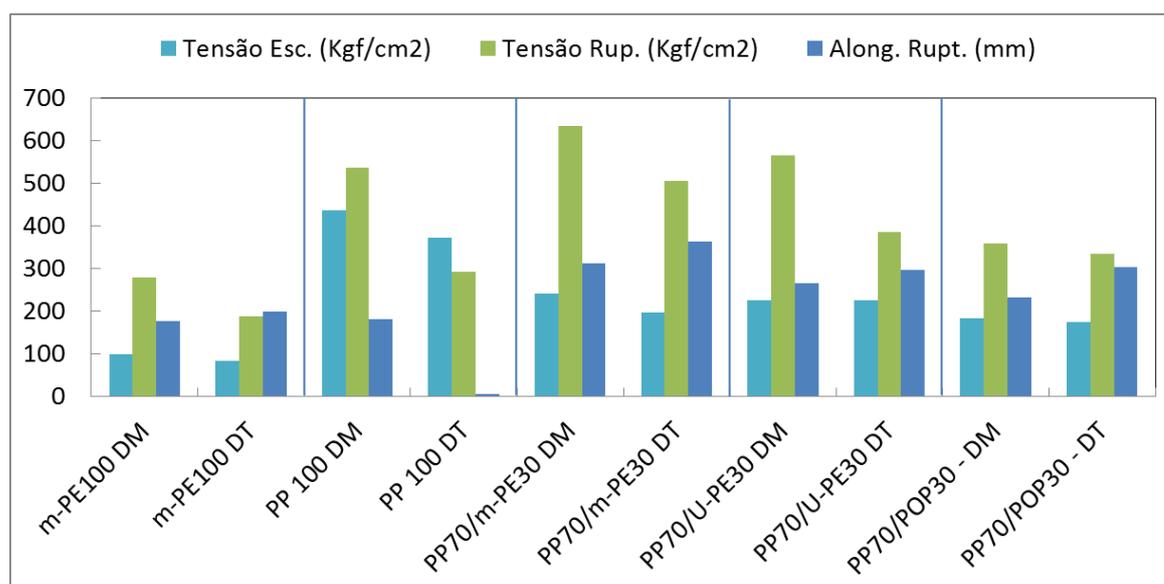


Figura 4.14 - Valores de tensões no escoamento e na ruptura e alongamento na ruptura dos filmes base com 30% de m-PE, U-PE e POP na camada central.

4.3 Resistência a perfuração

A Figura 4.15 mostra as curvas de resistência a perfuração dos filmes simples. O filme PP100 dentre os filmes deste estudo, é aquele que apresenta a maior rigidez, justificando esta elevada resistência à perfuração. O filme de PP foi o único onde o máximo de resistência ocorreu bem antes de sua ruptura, com valor de 11,2N contra 9,5N no momento da ruptura, ou seja, 17% maior. Supondo uma morfologia predominantemente cilíndrica com orientação

preferencial das cadeias na direção de extrusão, espera-se que as fibrilas estejam orientadas no plano DM x DT. Durante a penetração da ponteira, as tensões biaxiais geradas provocaram dobra seguida de deslizamento das fibrilas assim como reorientação das mesmas na direção contrária a penetração da ponteira atingindo um máximo no momento de maior estiramento das cadeias sem rompimento. Uma vez passado este ponto as fibrilas começam a romper até o momento da falha do filme.

Quanto ao filme PE-100, como o mesmo tem pouca orientação preferencial de cadeias, à medida que a ponteira penetrou o filme a tensão compressiva aumentou com o aumento da penetração ocorrendo orientação de lamelas cristalinas e da fase amorfa, seguida por quebra de lamelas e fibrilamento até o momento da falha das fibrilas que foram formadas durante o tensionamento. O valor máximo encontrado de resistência à penetração do filme simples m-PE100 foi de aproximadamente a metade do filme PP100, enquanto que a extensão compressiva do m-PE100 foi ligeiramente superior ao filme PP100.

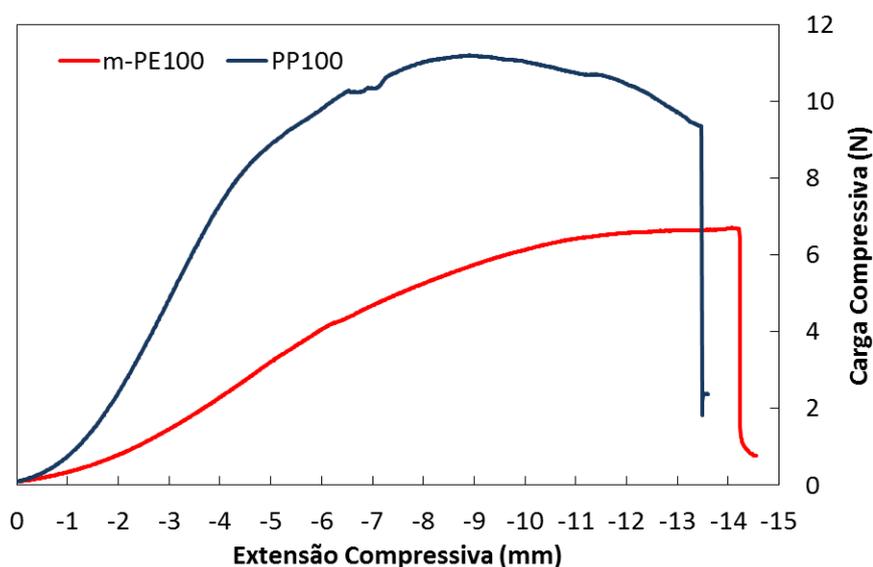


Figura 4.15 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes simples.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram os valores encontrados de resistência à perfuração dos filmes base. Similarmente aos resultados encontrados nos ensaios de tensão x deformação, foram observados maiores valores máximos médios de resistência à perfuração na ordem PP/m-PE >

PP/U-PE > PP/POP. Também não foi percebido nestes ensaios sensibilidade o suficiente para detectar diferenças de comportamento onde se esperaria uma variação da carga compressiva com o aumento da porcentagem mássica da fase dispersa.

Em todas as curvas dos filmes base, ocorre um ponto de máximo na curva similar ao comportamento do filme PP100, em uma extensão compressiva equivalente, mas em menor carga compressiva. Até este ponto, a lei da aditividade pode ser aplicada onde os dados experimentais se aproximam dos resultados previstos por esta lei.

Passado este ponto de máximo a tensão compressiva diminui com o aumento da penetração da ponteira, da mesma maneira que diminuiu no filme PP100, mas antes da ruptura ocorre um aumento abrupto da tensão compressiva devido a processos de tenacificação em função da provável formação de bandas de cisalhamento e de vazios antes da falha dos filmes.

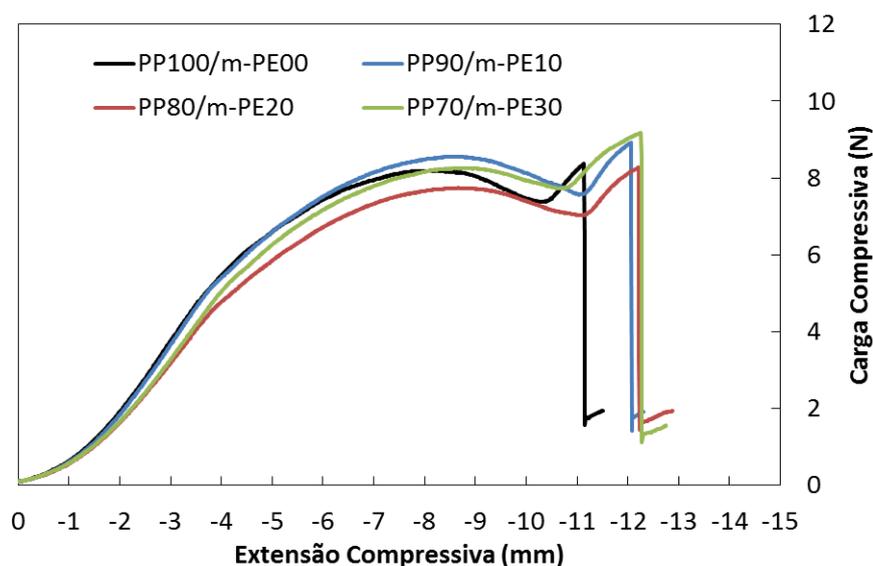


Figura 4.16 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE.

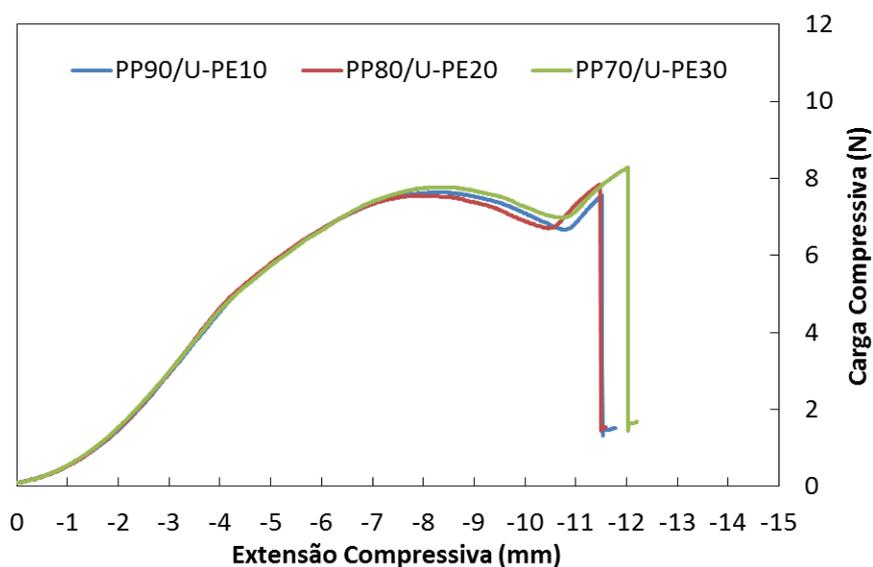


Figura 4.17 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE.

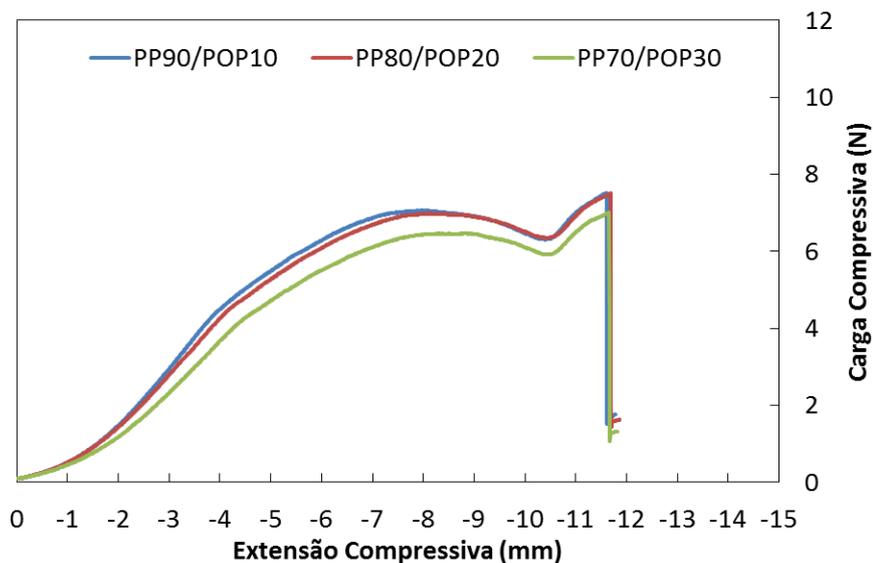


Figura 4.18 - Curvas de resistência à perfuração dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP.

Este aumento da tensão compressiva antes da ruptura dos filmes base foi expressivo, quanto comparado ao que se esperaria com base nos resultados dos filmes simples, demonstrando um efetivo aumento da resistência à perfuração como consequência da natureza fibrilar do PP aliada a adesão interfacial entre os componentes. O filme PP70/m-PE30 foi aquele que

apresentou os maiores valores e nesse ínterim também os melhores resultados, quando comparado com os demais filmes. A Tabela 4.3 apresenta os valores máximos de carga encontrados nas curvas assim como os valores de extensão compressiva durante a ruptura.

Tabela 4.3 - Valores de carga máxima e alongamento médios na ruptura dos filmes durante o ensaio de resistência a perfuração.

Material	Carga Máxima na Ruptura (N)	Along. Rup. (mm)
m-PE100	6,5	14,5
PP100*	9,5	13,5
PP100/m-PE00	7,5	11,0
PP90/m-PE10	9,0	12,0
PP80/m-PE20	8,5	12,0
PP70/m-PE30	9,0	12,5
PP90/U-PE10	7,5	11,5
PP80/U-PE20	8,0	11,5
PP70/U-PE30	8,5	12,0
PP90/POP10	7,5	11,5
PP80/POP20	7,5	11,5
PP70/POP30	7,0	11,5

* No filme PP100 a carga máxima não foi na ruptura.

4.4 Resistência ao Rasgo

A Figura 4.19 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao rasgo dos filmes simples. Conforme previsto através dos resultados dos ensaios de tensão x deformação do filme PP100 que mostrou uma elevada anisotropia, a resistência ao rasgo na DM deste filme foi muito baixa, novamente sugerindo a existência de uma estrutura preferencialmente fibrilar ou cilíndrica. Os resultados de resistência ao rasgo dos filmes m-PE100, novamente concordando com os resultados de tração, indicam uma estrutura

quase isotrópica, com uma leve preferência de orientação molecular na direção de máquina, justificada pela menor resistência ao rasgo nesta direção.

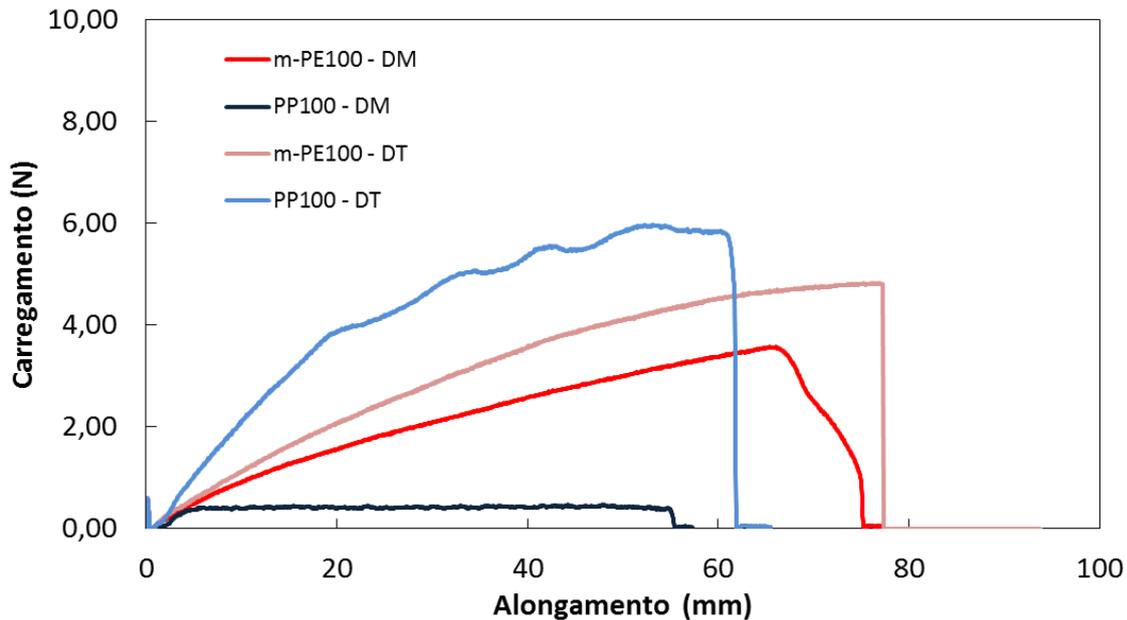


Figura 4.19 - Resistência ao rasgo dos filmes simples.

Para o filme PP100, durante o ensaio de rasgo na DM, a propagação da falha fez com que as fibrilas que estavam orientadas nesta direção se separassem com relativa facilidade uma vez que basicamente ligações interfibrilares e forças de van der Waals eram as responsáveis em manter a coesão entre as cadeias, explicando os baixos valores encontrados nesta direção.

Na DT, o filme PP100 apresenta melhores valores de resistência ao rasgo devido à quebra de ligações covalentes das fibrilas adicionada à energia dissipada para a rotação das fibrilas até alinhamento com a direção de sollicitação. Após alinhamento o processo deformacional principal continuou via processos de cisalhamento interfibrilar, defibrilação e estiramento a frio das cadeias, até o momento do término do ensaio. Quanto ao filme de m-PE100, o processo de rasgo na DM e na DT ocorreram via processos contínuos de deslizamento, rotação e cisalhamento de lamelas das regiões cristalinas e amorfas. As fases amorfas tanto do polipropileno como dos polietilenos, envolvem o cisalhamento de cadeias amorfas entre fibrilas e lamelas adjacentes. Como ambos, o PP e os PEs possuem valores de T_g abaixo da

temperatura ambiente, durante os ensaios as fases amorfas tenderam a serem deformadas primeiramente, mas em níveis de tensão baixos que a princípio seriam menores do que os oriundos das fases cristalinas.

Na Figura 4.20 constam os dados das blendas com m-PE. Nesta observa-se claramente uma considerável anisotropia, que não havia sido detectada nos ensaios de tensão x deformação, uma vez que existe uma grande distância entre as curvas na DM com relação às curvas na DT. Com respeito à direção de extrusão, os resultados encontrados seguiram um sequenciamento lógico, onde houve aumento da resistência ao rasgo com o aumento da porcentagem mássica de m-PE na camada central. A curva na DM do filme PP100/m-PE00 apresentou um comportamento serrilhado indicando que durante o ensaio ocorreram pulsos provavelmente como consequência da delaminação entre as camadas externas e a central. Na direção transversal os resultados de resistência ao rasgo dos filmes PP/m-PE foram praticamente idênticos, independentemente das formulações das blendas na camada central.

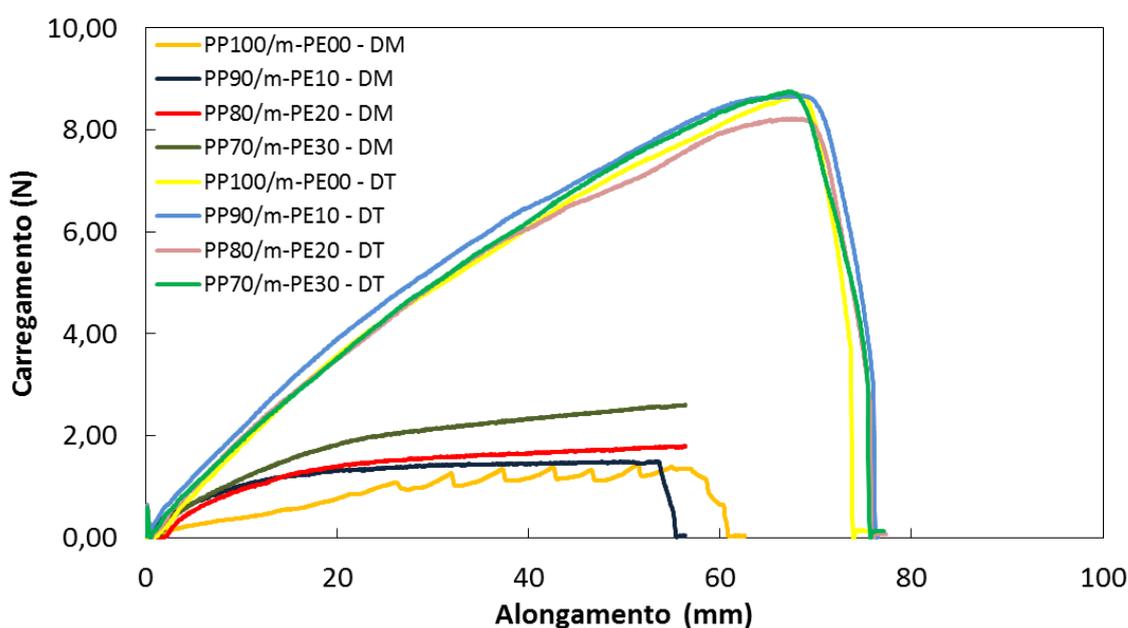


Figura 4.20 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/m-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de m-PE na DM e na DT.

Na Figura 4.21 estão às curvas dos filmes base PP/U-PE. Nestes filmes também se observa uma razoável anisotropia, exceto para o filme PP70/U-PE30, cujos resultados apresentados na DM e DT foram próximos indicando

um bom equilíbrio com relação à resistência ao rasgo. Nestas curvas também se percebe que na DT os valores apresentaram certa dispersão nos resultados, algo não detectado nos filmes base PP/m-PE. Na DM não ocorreram diferenças expressivas entre as blendas com 10 e 20% de U-PE.

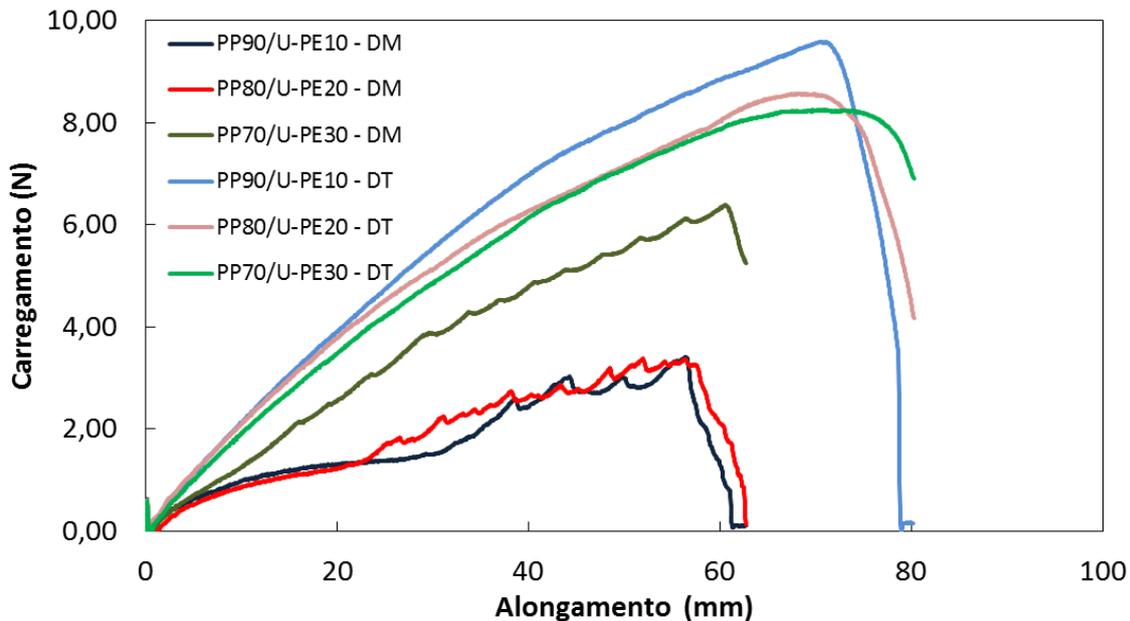


Figura 4.21 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/U-PE com concentrações de 10, 20 e 30% de U-PE na DM e na DT.

Analisando a Figura 4.22, observa-se que os filmes de PP/POP apresentaram diferenças na DT sem obedecer um sequenciamento lógico com relação as variações das porcentagens mássicas do POP. No entanto, na DM, que é a direção crítica do PP, os valores encontrados aumentaram com o aumento da porcentagem mássica do POP na camada central. Mostra-se claramente a tendência a isotropia com o aumento do POP. Também se percebe nas curvas na DM com 10 e 20% de POP que estas apresentam um formato mais serrilhado, especialmente a com 10%, do que aquela na porcentagem de 30%, mostrando que durante o ensaio ocorreram variações mais abruptas, sendo este fato um indicativo de delaminação entre camadas.

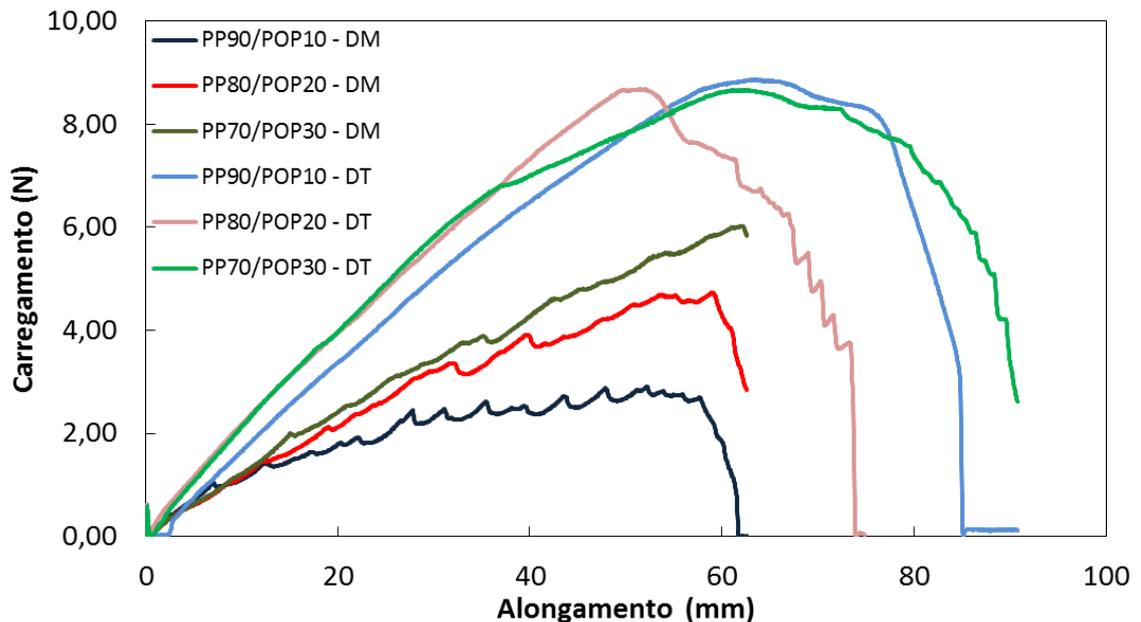


Figura 4.22 - Resistência ao rasgo dos filmes base PP/POP com concentrações de 10, 20 e 30% de POP na DM e na DT.

Comparando os resultados dos filmes base com os filmes simples, nota-se que os filmes base apresentaram resultados de resistência ao rasgo muito melhores do que os filmes simples. Supondo uma morfologia nas camadas externas composta de esferulitos ou fragmentos de cristallitos lamelares, considerando apenas a fase cristalina, volumes cristalinos com baixa orientação e uma camada central composta de matriz de cilindrites orientadas preferencialmente na DM mais a fase dispersa de material não orientado, pode ser suposto o seguinte comportamento deformacional:

(1) Rasgo na DM: ocorreram deformações cisalhantes e separação das fibrilas da matriz de polipropileno ligadas por forças de van der Waals que foram retardadas devido aos efeitos de concentrações de tensões da fase dispersa de polietileno. A presença de um concentrador de tensões agindo paralelamente as fibrilas, produziu microtrincas ao longo das fronteiras fracas entre as fibrilas resultando em valores menores na DM no rasgo. Quanto maior a porcentagem de fase dispersa na camada central maior foi a resistência ao rasgo na direção de extrusão;

(2) Rasgo na DT, as fibrilas da fase matriz se encontravam perpendiculares à direção de propagação do rasgo onde fortes ligações

covalentes foram quebradas durante o ensaio. Aliado a esta quebra de ligações covalentes, as fibrilas que não quebraram dissiparam energia durante a rotação das mesmas na direção de sollicitação com posterior processo de cisalhamento e fibrilação das cadeias, sempre retardado pela presença tenacificante da fase dispersa.

As camadas externas contribuíram com a resistência ao rasgo como se fosse o filme m-PE100 normalizado pela espessura em ambas as direções. Outro fator que contribuiu para aumentar a resistência ao rasgo foi uma boa adesão interfacial, sobretudo nas blendas com 30% de fase dispersa na camada central, que preveniu falha interfacial, onde foram geradas transferências de tensões para a fase PE em altas deformações. Para estas blendas durante o ensaio ocorreu a estável propagação do rasgo com a transformação da ponta da falha da zona danificada em uma zona de escoamento contínuo na borda fraturada, demonstradas por curvas pouco serrilhadas.

A Tabela 4.4 resume os valores de carga máxima e alongamento na carga máxima de todos os filmes. A Figura 4.23 mostra os valores de carga máxima das blendas com 30% de fase dispersa na camada B comparando-os com os filmes simples. Desta figura percebe-se com relação ao rasgo: a baixa aplicabilidade do filme PP100; os baixos valores do filme simples de m-PE; a ainda presente alta anisotropia do filme PP70/m-PE30 e o excelente desempenho de equilíbrio do filme PP70/U-PE30, seguido de perto pelo filme PP70/POP30.

Como comentário final dos ensaios de propriedades mecânicas, o ensaio de resistência ao rasgo foi o que apresentou a melhor sensibilidade quando comparado com os ensaios de tensão x deformação e de perfuração, onde as diferenças nas porcentagens mássicas nos resultados foram mais facilmente percebidas.

Tabela 4.4 - Valores de carga máxima e alongamento na carga máxima obtidos dos ensaios de resistência ao rasgo.

Material	Direção do Ensaio	Carga Máxima (N)	Along. Carga Max (mm)
m-PE100	DM	3,5	64,3
	DT	4,8	75,4
PP 100	DM	0,4	53,4
	DT	5,8	59,2
PP100/m-PE00	DM	1,4	53,8
	DT	8,7	68,5
PP90/m-PE10	DM	1,5	53,5
	DT	8,7	68,3
PP80/m-PE20	DM	1,8	53,4
	DT	8,2	67,5
PP70/m-PE30	DM	2,6	56,3
	DT	8,8	67,0
PP90/U-PE10	DM	3,4	56,4
	DT	9,6	70,6
PP80/U-PE20	DM	3,3	55,8
	DT	8,6	68,3
PP70/U-PE30	DM	6,4	60,6
	DT	8,3	70,6
PP90/POP10	DM	2,7	56,1
	DT	8,8	61,2
PP80/POP20	DM	4,6	57,3
	DT	8,5	48,4
PP70/POP30	DM	5,9	60,0
	DT	8,6	59,1

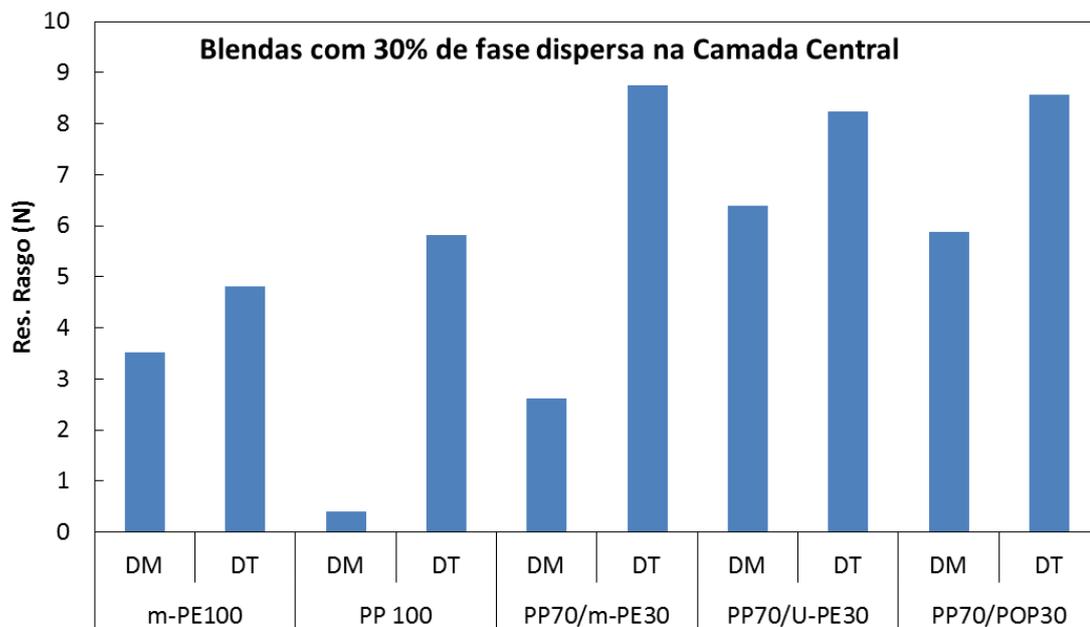


Figura 4.23 - Valores máximo encontrados nos ensaios de resistência ao rasgo dos filmes base com 30% de fase dispersa na camada central comparados com os filmes simples.

4.5 Força de delaminação entre as camadas co-extrudadas

Este ensaio é fundamental para avaliar a eficiência adesiva entre as camadas externas e a camada central. Neste tipo de teste, existe sempre uma preocupação com relação à contribuição da deformação plástica na medida da força de delaminação. Durante o experimento apenas uma camada de 12 μm de PE é tensionada contra o restante da estrutura de 38 μm (26 μm da camada estrutural mais 12 μm da outra camada externa que não foi delaminada). No estiramento ocorreram quebras de lamelas e fibrilamento das cadeias da camada externa até o momento onde a resistência desta camada estirada ultrapassa a força de laminação para então, poder ser medida a resistência de delaminação propriamente dita. A Figura 4.24 mostra a seção transversal do filme PP70/m-PE30 após a delaminação.

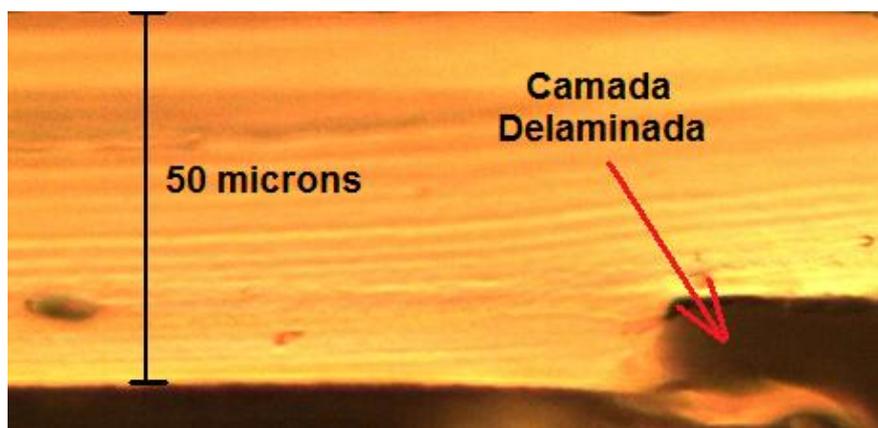


Figura 4.24 - Seção transversal do filme PP70/m-PE30 delaminado.

Iniciada a delaminação, a força sobe constantemente até atingir um platô, onde este valor de máximo foi considerado como a resistência de delaminação (G), cujos resultados se encontram na Figura 4.25.

Em todos os casos, a falha se propagou ao longo da interface entre a camada estrutural e a camada selante, onde a energia elástica armazenada foi dissipada durante a propagação da trinca. Percebe-se que os valores da força de delaminação da direção de extrusão são muito próximos com os valores encontrados na direção transversal, exceto nos filmes porcentagens PP70/m-PE30, PP70/U-PE 30, PP80/POP20 e PP70/POP30, onde os valores na DM

superaram significativamente os encontrados na DT. Estes filmes foram justamente aqueles que apresentaram os melhores valores de força de selagem durante o processo seletivo dos filmes.

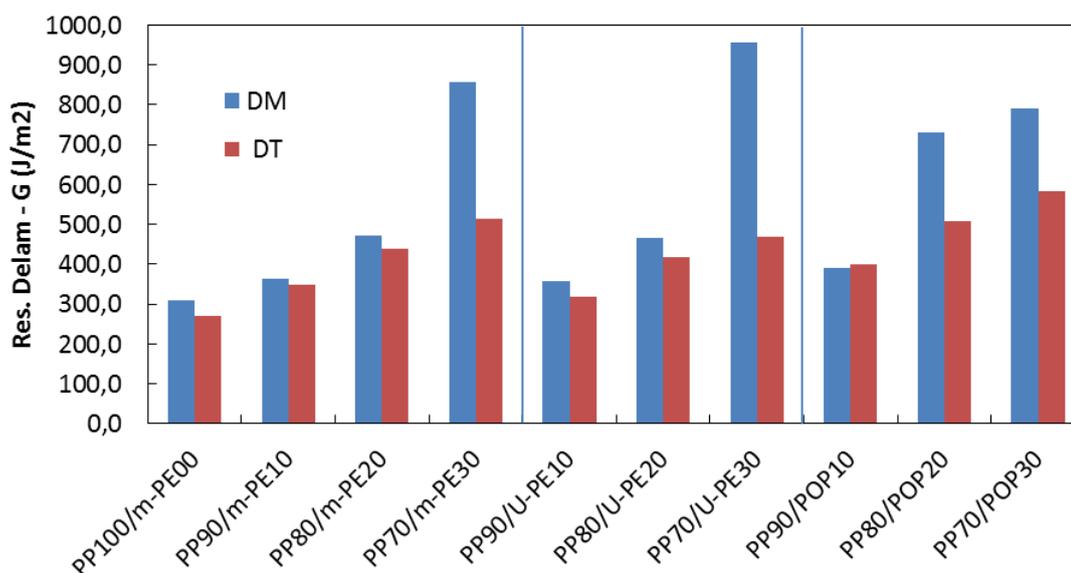


Figura 4.25 – Comportamento de resistência de delaminação dos filmes base na DM e na DT.

Nas blendas com maiores porcentagens de PE na camada central, ocorreu uma boa adesão interfacial entre as fibrilas de PP com a fase de PE dispersa. Uma justificativa deste comportamento com maiores valores de G na DM do que na DT poderia estar relacionado que nestas proporções maiores foi atingida ou superada uma área de contato superficial mínima onde acima desta, existirão sítios ativos de contato o suficiente para prover uma boa adesão entre as fases matriz e dispersa. Com base nos resultados mecânicos, a fase dispersa de PE poderia estar espacialmente dispersa na forma elipsoidal, com o eixo maior da elipse na direção DM (uma vez que existe uma orientação preferencial das fases PE na DM). Desta forma a fase dispersa elipsoidal teria mais contato superficial com a fase matriz rígida na DM justificando estes valores mais altos nesta direção. Na direção transversal os valores são menores porque a área de contato entre as fase matriz e dispersa seria referente ao eixo mais curto da elipse, durante a solicitação do ensaio.

Outro fator a ser considerado durante os ensaios de delaminação destes filmes está relacionado à aderência entre as a fase dispersa da camada central com a camada externa. Obviamente, quanto maior a porcentagem de fase dispersa, maior a quantidade de área de contato entre o componente da fase dispersa com a camada externa. Supondo que a fase dispersa elipsoide esteja mais alongada na DM na interface, seguindo o mesmo raciocínio do parágrafo anterior, na DM existirá mais área de contato do que na DT também justificando os maiores resultados na direção de extrusão do que na direção transversal. Ainda com relação à interface camada externa x camada central, uma boa aderência da matriz de PP com as fases dispersas e a camada central poderia ser devido ao fenômeno da cristalização epitaxial, que poderia ancorar mais eficientemente os componentes.

Para que exista uma boa adesão entre as camadas externas e os componentes da camada central, um bom emaranhamento molecular deverá ser obtido. Uma justificativa do maior valor de adesão do filme PP70/U-PE30 pode estar relacionada a um maior alongamento do U-PE, quando comparado ao m-PE e ao POP, que proporcionou uma maior área de contato na DM e/ou um maior emaranhamento molecular do U-PE com as cadeias da m-PE que constituem as camadas externas. Este maior emaranhamento seria função das ramificações maiores das cadeias de U-PE que, quando em contato com as cadeias do m-PE, proveram uma trama molecular melhor do que a formada entre m-PE x m-PE.

Quando o fundido resfria, durante a cristalização do PP, as cadeias do mesmo se desemaranham dos copolímeros de etileno ainda fundido. Porém, as cadeias do copolímero podem permanecer emaranhadas nas regiões amorfas do PP, no entanto, subsequente desemaranhamento ocorrerá quando os copolímeros cristalizam a baixas temperaturas, restando somente a cristalização epitaxial para a adesão entre o PP e os copolímeros de polietileno.

Os ensaios de delaminação avaliam o ancoramento interfacial entre as camadas e parece depender de três fatores principais:

- 1) Eficiência do ancoramento interfacial entre as fases matriz e dispersa, que nestes filmes poderia estar atribuída à cristalização epitaxial;
- 2) Eficiência da aderência entre os polietilenos da camada central com as camadas selantes. Quanto maior a porcentagem de fase dispersa, maior a aderência;
- 3) Emaranhamento molecular em função das ramificações das cadeias. Ramificações maiores facilitam a compatibilidade devido ao maior emaranhamento.

4.6 Propriedades óticas

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram os valores encontrados de opacidade e de transmitância dos filmes simples e dos filmes base.

Surpreendentemente, os filmes base exibiram valores muito melhores de opacidade do que os filmes simples. O filme PP100 apresentou altíssimos valores de opacidade o que inviabiliza totalmente sua utilização em embalagens flexíveis em aplicações que requeiram uma boa visualização do produto a ser envasado. O filme m-PE100 também apresentou valores altos de opacidade, no entanto em aplicações onde o produto a ser embalado esteja em íntimo contato com a embalagem, a visualização do mesmo pode ser feita sem maiores dificuldades. Os valores de opacidade dos filmes base foram excelentes, ficando entre 2 a 3 vezes melhor do que o filme m-PE100.

Como os valores de opacidade de uma maneira geral foram muito próximos entre os filmes base, o que ditou a opacidade total não foi a camada interna e sim a externa devido a irregularidades da superfície. Como o m-PE da camada externa dos filmes base ficou confinado em um volume menor, os cristalitos não conseguiram crescer em um tamanho suficiente que promovesse o espalhamento de luz da mesma maneira que puderam crescer aqueles do filme m-PE100, gerando dessa forma menores valores de opacidade.

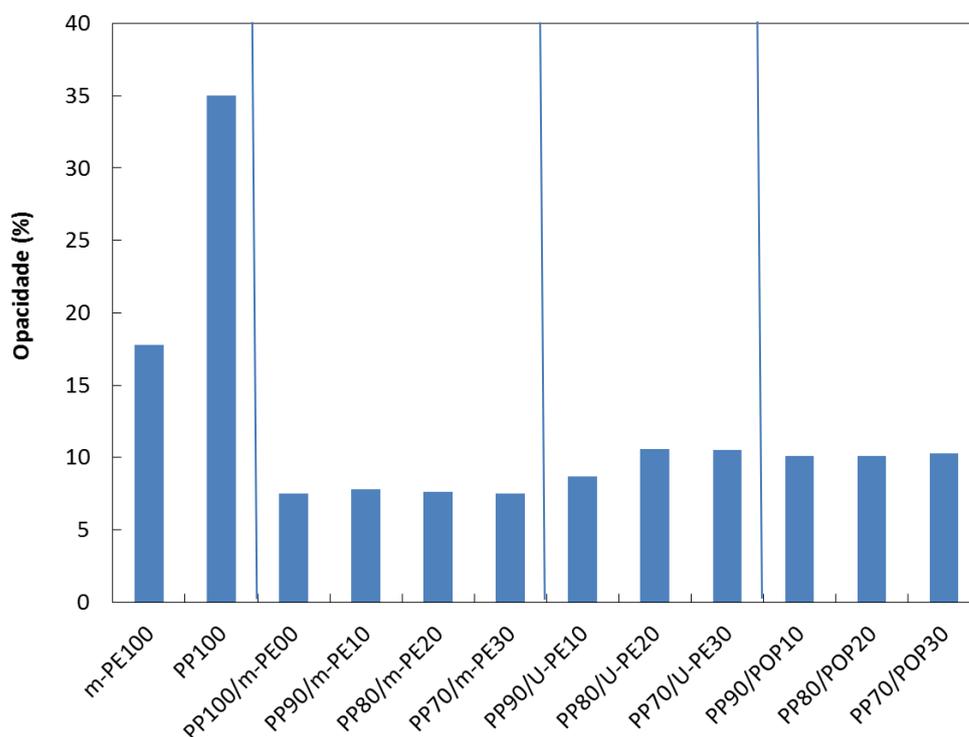


Figura 4.26 - Opacidade dos filmes simples e dos filmes base nas espessuras de 50 μ m.

Os valores de transmitância dos filmes base também foram melhores do que os dos filmes simples, conforme mostra a Figura 4.27. Para os filmes base os valores ficaram superiores a 80%, onde os filmes poderiam ser considerados próximos à transparência. Nas medidas de transmitância a luz transmitida sofreu espalhamento superficial e principalmente da fase cristalina dos filmes. As medidas de transmitância favoreceram os filmes base, mas não tão fortemente como ocorreu com as medidas de opacidade, o que indica que a estrutura fibrilar do polipropileno provê um menor espalhamento de luz do que os cristalitos pouco orientados dos copolímeros de etileno.

Os filmes base já apresentaram propriedades mecânicas melhores do que o m-PE100, com boa força de selagem e agora mostraram propriedades óticas superiores, o que tecnologicamente viabiliza totalmente a utilização destes materiais, sobretudo nas formulações com 30% de fase dispersa na camada central para o mercado de embalagens.

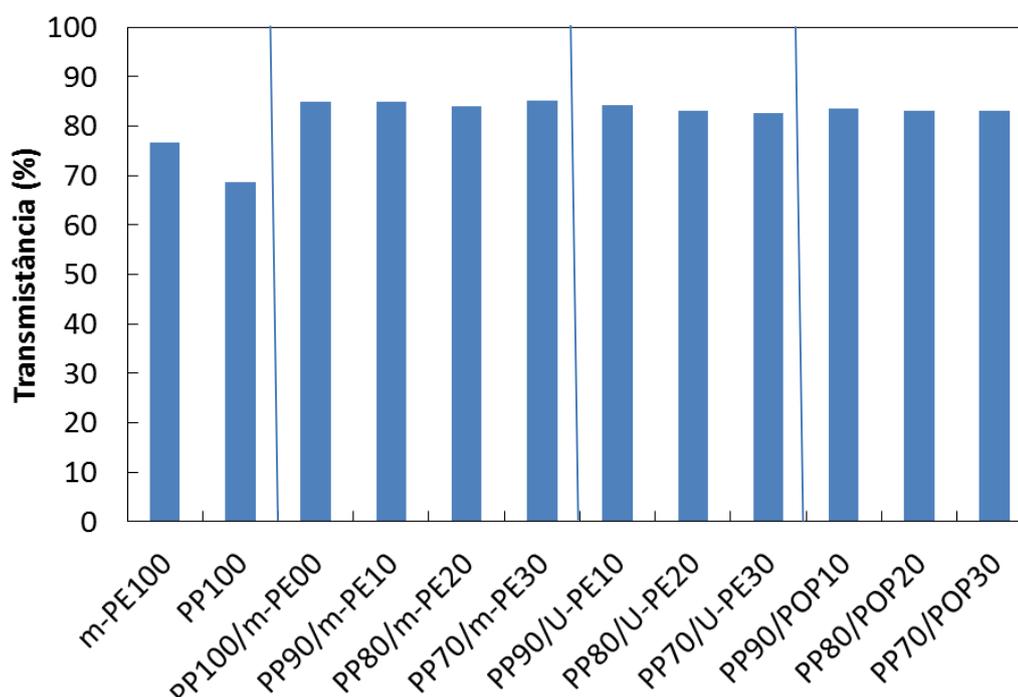


Figura 4.27 - Transmittância dos filmes simples e dos filmes base.

4.7 Análises termodinâmico-mecânicas

4.7.1 Filmes não selados

4.7.1.1 Filmes simples

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram os valores de E' , E'' e $\tan \delta$ dos filmes simples de PP e m-PE. Quanto ao filme m-PE100, conforme já observado nas técnicas de caracterização anteriores, as curvas mostram nos três casos a relativa isotropia do filme m-PE100, visto que, os valores dos módulos e do fator de perda se encontram muito próximos. Observando a curva do módulo elástico, cujo comportamento está mais associado às regiões cristalinas do filme, observa-se uma queda contínua do módulo com a temperatura sem a presença de picos ou ombros que pudessem revelar

alguma transição cristalina neste intervalo. Quanto ao módulo de perda, percebe-se entre $\sim 10\text{-}30^\circ\text{C}$ um leve ombro proveniente de relaxação de fase amorfa. A curva de $\tan \delta$ revelou um pico largo com máximo em $\sim 70^\circ\text{C}$ devido a fusão das lamelas menores do m-PE com cadeias altamente ramificadas. Quanto mais ramificações menos cristalino o material e conseqüentemente menos energia para relaxar os domínios cristalinos confirmando um forte pico. Passado o pico a 70°C , com o aumento da temperatura, o módulo de armazenamento diminuiu devido a fusão das lamelas mais espessas até o momento onde o filme perdeu toda a sua resistência de fundido a 90°C na DM e a 100°C na DT.

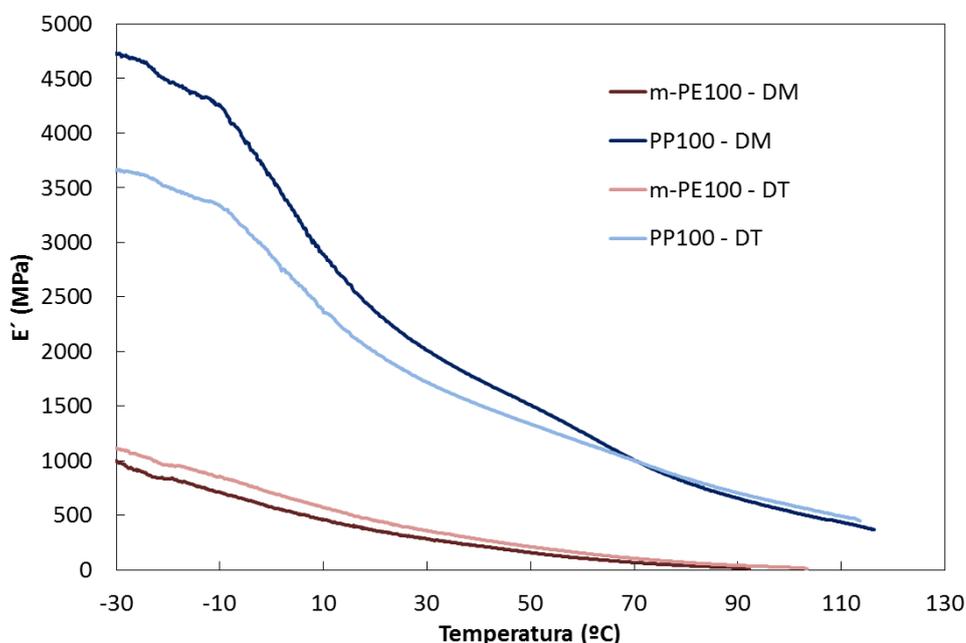


Figura 4.28 - Módulo de armazenamento dos filmes simples.

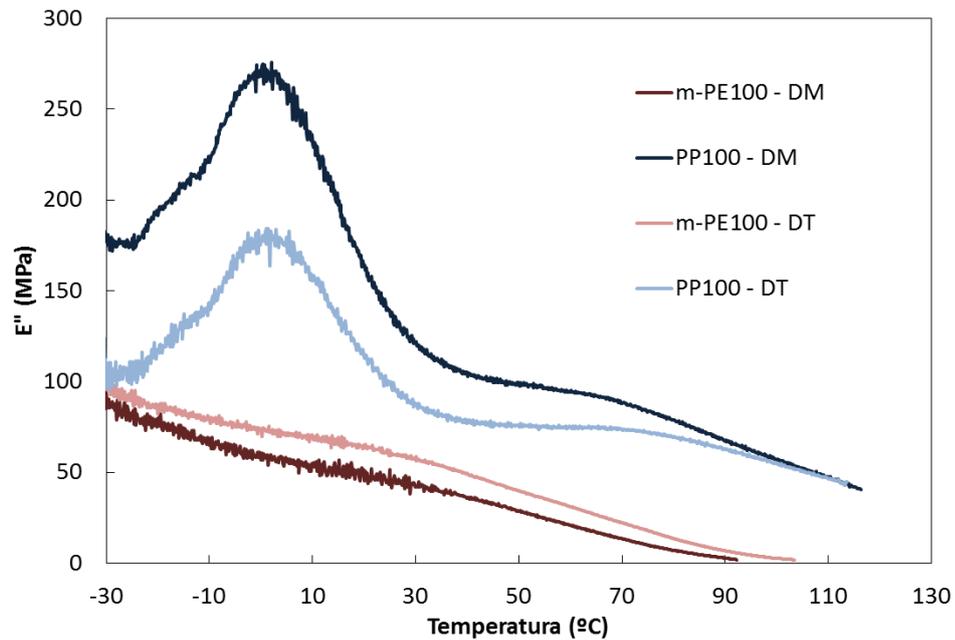


Figura 4.29 - Módulo de perda dos filmes simples.

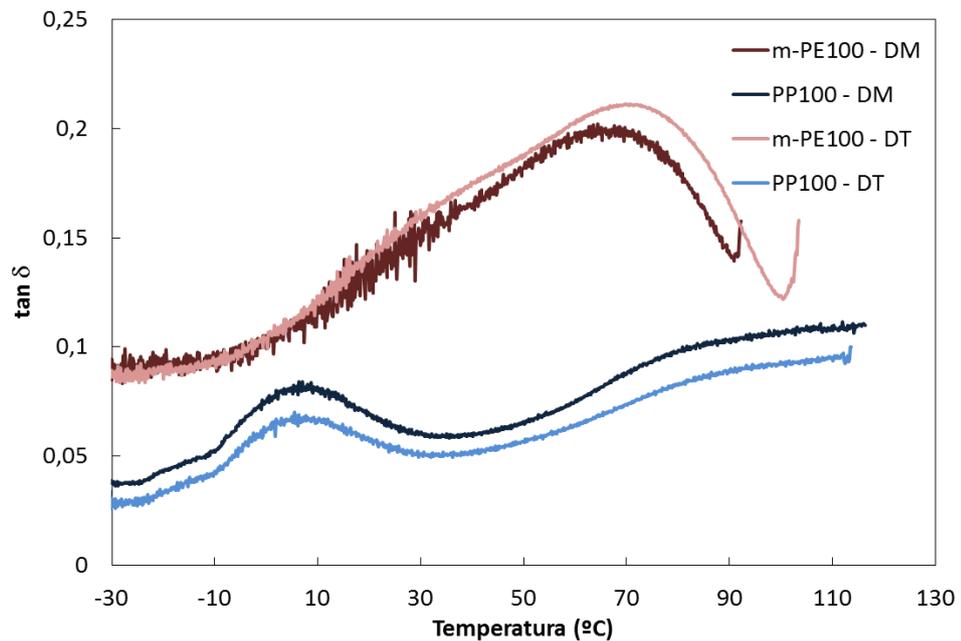


Figura 4.30 – $\tan \delta$ dos filmes simples.

Quanto ao filme PP100, nota-se uma grande diferença na magnitude dos valores do módulo elástico quando comparado ao m-PE100, na ordem de 4x em favor do filme simples de PP. O módulo de armazenamento também demonstra a anisotropia do filme PP100 indicando uma maior orientação

molecular na DM do que na DT, confirmando o que já foi demonstrado nas técnicas apresentadas anteriormente. No entanto, esta diferença já não é tão clara conforme foram observados nos ensaios mecânicos, visto que no DMTA a deformação é mantida constante e a força aplicada é cíclica, logo, não é permitido ao material romper fragilmente como em um ensaio tensão x deformação na DT. Outro fator que contribui para esta diferença menor de módulo de armazenamento entre as direções baseia-se no fato que a fase amorfa tem tempo de relaxar e contribuir mais efetivamente para os valores do módulo, lembrando que a fase amorfa do PP é maior do que 50% do filme, conforme será mostrado posteriormente nos ensaios de DSC.

Os ensaios de DMTA são excelentes para a detecção das temperaturas de transição vítrea de polímeros. Para o filme PP100, a T_g é facilmente detectada nas curvas E' (através da mudança de inclinação abrupta), E'' (através de picos) e $\tan \delta$ (através de picos), com valores de -7, 2 e 6°C, respectivamente. Conforme comentado por Canevarolo [133], ainda não existe um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar esta transição. Analisando a curva E'' do filme PP100, aparece na T_g uma maior perda na direção DM do que na DT atribuída a uma maior relaxação da fase amorfa na direção de extrusão, o que era esperado considerando-se que uma estrutura cilíndrica com orientação preferencial na direção de máquina está mais tensionada nesta direção e conseqüentemente relaxará com mais destaque.

Na temperatura entre 60-90°C aparece um pequeno ombro largo em E'' e $\tan \delta$. Para tentar explicar este ombro, com base nos resultados obtidos até o momento, tem sido suposta uma estrutura cilíndrica composta principalmente de fibrilas com orientação preferencial na direção de extrusão. O processo tubular soprado pode ser considerado um processo de tensões moderadas, que não deveria gerar uma estrutura exclusivamente de fibrilas orientadas na direção de máquina. Ao invés disso poderia então ter sido gerada uma estrutura cilíndrica do tipo shish kebab, com fibrilas orientadas na direção DM formadas por shishes e os kebabs na forma de lamelas perpendiculares aos shishes. A sensível técnica do DMTA pode ter detectado processos de

relaxação dos kebabs, menos estáveis que os shishes, na forma de ombros entre 60-90°C.

4.7.1.2 Filmes base

A Figura 4.31 mostra as curvas de E' dos filmes base PP/m-PE. Estes gráficos mostram as diferenças nos módulos de armazenamento onde, em temperaturas abaixo da T_g do PP, quanto maior a porcentagem da fase dispersa, menor o módulo elástico. À temperatura ambiente estas diferenças de E' com as porcentagens não são evidentes. Os valores de E' na direção de extrusão são maiores do que na direção transversal indicando orientação molecular maior na DM, mas com diferenças não tão anisotrópicas como as encontradas no filme PP100. O deslocamento E' do filme PP100/m-PE00 para valores bem maiores do que os encontrados nos filmes base PP/m-PE está atribuído ao fato de que a camada central do primeiro é constituída totalmente de polipropileno, e esta ausência de fase dispersa, que age como região amortecedora, fez com que o filme tivesse pouca capacidade de amortecimento elástico que refletiu em altos valores de E' .

As curvas de E'' (ver Figura 4.32) por sua vez revelaram que a T_g do PP se manteve em 2°C para os filmes base PP/m-PE, conforme encontrado para o filme PP100. Isto é um indicativo de falta de miscibilidade/compatibilidade entre as fases amorfas do PP e o m-PE, uma vez que a T_g não foi alterada. Nestas curvas não foram observadas alterações relevantes nos valores de E'' com a porcentagem de m-PE, com o detalhe de que na DT o pico da T_g do filme PP100/m-PE00 não ficou tão deslocado dos demais como aconteceu na DM. Este comportamento pode ser atribuído a uma maior mobilidade da fase amorfa como consequência de uma maior relaxação da fase fibrilar cristalina (orientada preferencialmente na DM) que, ao relaxar, movimentou a fase amorfa que interliga os domínios cristalinos via ligações interfibrilares.

As curvas de $\tan \delta$ dos filmes de PP/m-PE (Figura 4.33) mostram o maior amortecimento da blenda com 30% de m-PE, o que era esperado. Os valores da T_g dos filmes base foram os mesmos encontrados no filme PP100, em 6°C, novamente comprovando imiscibilidade entre as fases amorfas dos constituintes. O ombro largo referente à fusão das lamelas menores, altamente ramificadas e móveis do m-PE aparece no mesmo intervalo de temperatura do filme m-PE100 (entre 50-90°C), em menor intensidade por ter menos m-PE na massa polimérica quando comparado ao filme simples. A relaxação dos kebabs da fase cristalina não aparece nas curvas porque o fator de perda da fusão do m-PE é maior e sobrepõe esta transição, no entanto, o efeito de relaxação dos kebabs é sentido nas curvas visto o decréscimo do $\tan \delta$ dos filmes base quando confrontado ao filme m-PE100.

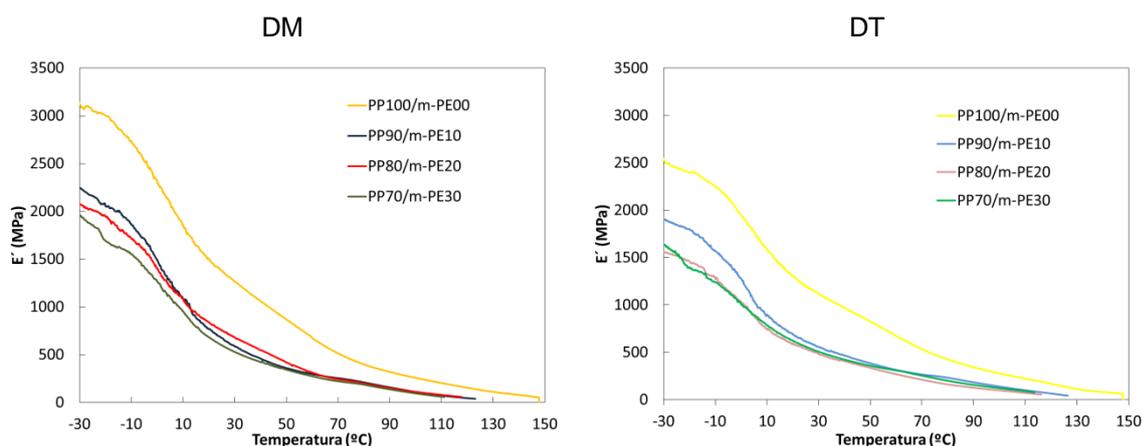


Figura 4.31 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/m-PE.

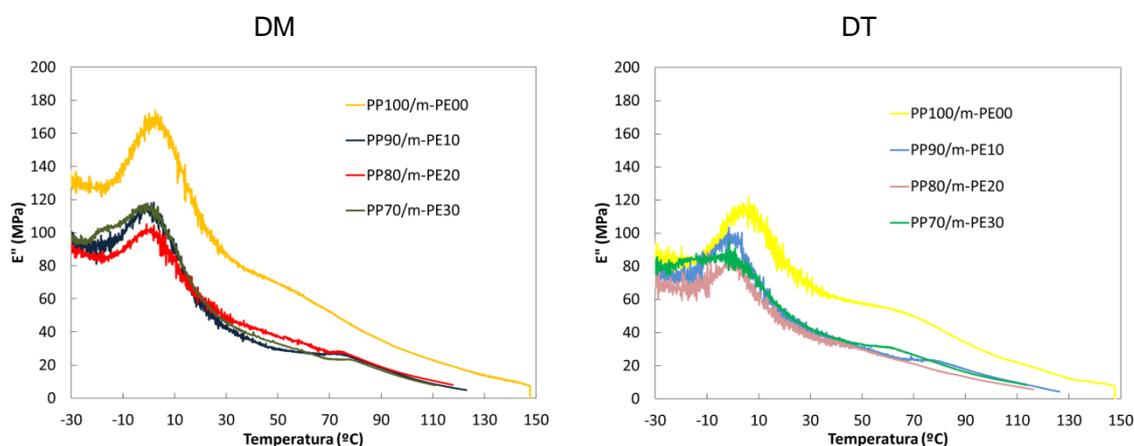


Figura 4.32 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE.

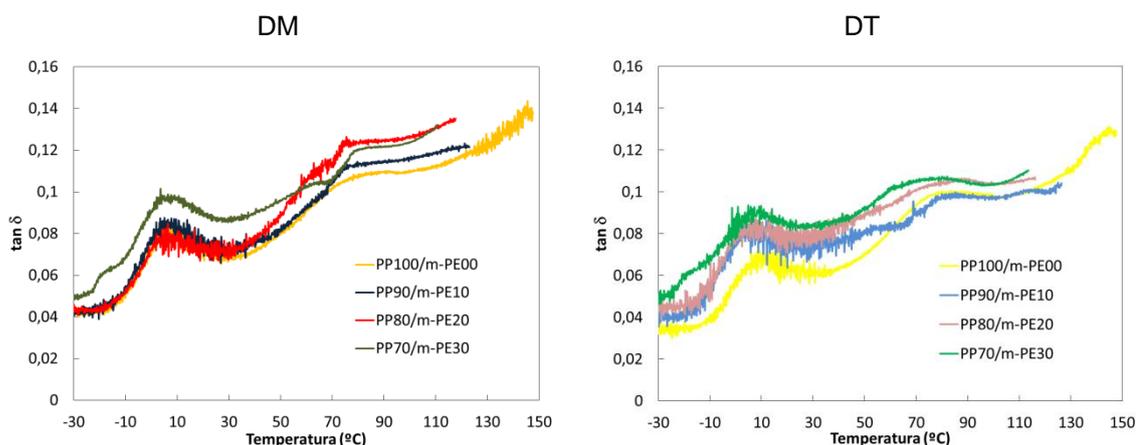


Figura 4.33 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE.

As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 mostram as curvas E' , E'' e $\tan \delta$ dos filmes base PP/U-PE. Similarmente aos filmes misturados com m-PE, em baixas temperaturas com respeito a DM, o aumento da porcentagem mássica da fase dispersa diminuiu logicamente os valores do módulo de armazenamento, enquanto que na DT as curvas de E' foram praticamente coincidentes. Isto mostra que o aumento da concentração da fase dispersa aumenta o amortecimento elástico das fibrilas da camada central. Na DT este efeito não é tão pronunciado porque as cilindrites, que estão ligadas principalmente por ligações do tipo de van der Waals, estão perpendiculares à direção de solicitação e este efeito de amortecimento de variação da porcentagem da fase dispersa não fica tão evidente. Além disso, a fase dispersa alongada está com seu eixo menor da elipsoide sendo solicitado durante o ensaio na DT, diminuindo ainda mais esse efeito de amortecimento.

Com relação às curvas E'' dos filmes base PP/U-PE, valem os mesmos comentários já feitos para os filmes base PP/m-PE, com a diferença de que aparecem leves ombros entre 60-80°C na DM que podem ser atribuídos a fusão do U-PE, que começa a fundir em temperaturas ainda menores do que o m-PE, conforme será mostrado adiante nas curvas de DSC. As curvas de $\tan \delta$ revelam que a T_g do PP se manteve em 6°C, indicando, assim como no caso das blendas com m-PE, que o U-PE não apresenta miscibilidade com a fase amorfa do polipropileno. Quanto aos ombros não muito bem definidos mostrados nos filmes base PP/m-PE entre 60-90°C, no caso dos filmes base

PP/U-PE, estes apareceram (principalmente nos filmes com 20 e 30% de fase dispersa na camada central) na forma de ombros, quase picos, bem definidos entre 60-90°C, tanto na DM como na DT, devido a fusão de grande porcentagem dos cristalitos do U-PE da blenda. Novamente, este fator de perda ofuscou a relaxação dos kebabs.

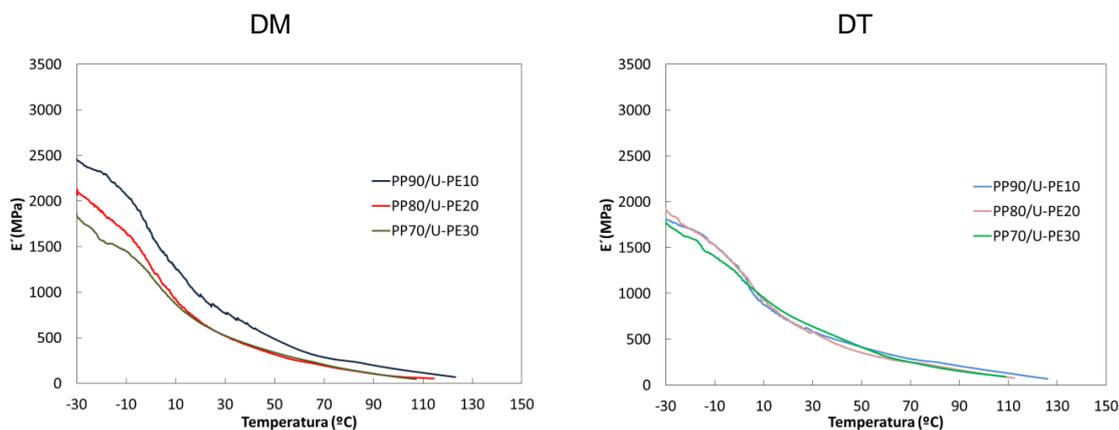


Figura 4.34 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/U-PE.

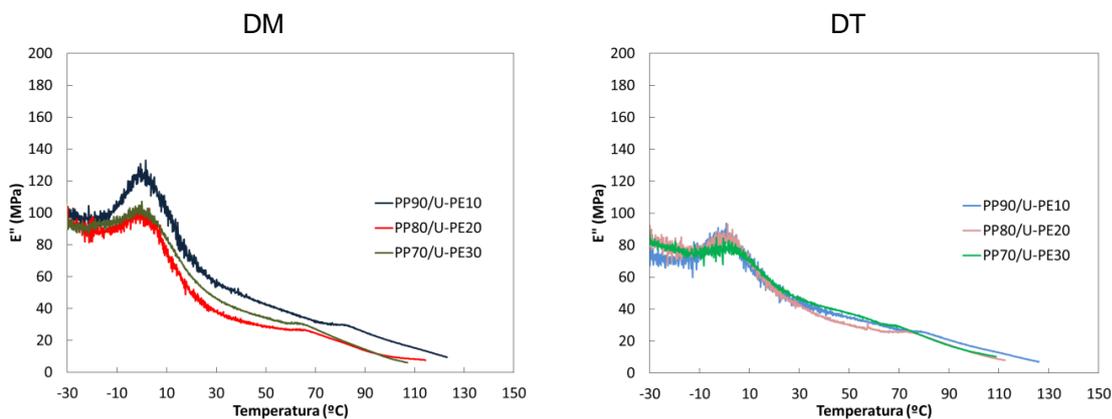


Figura 4.35 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE.

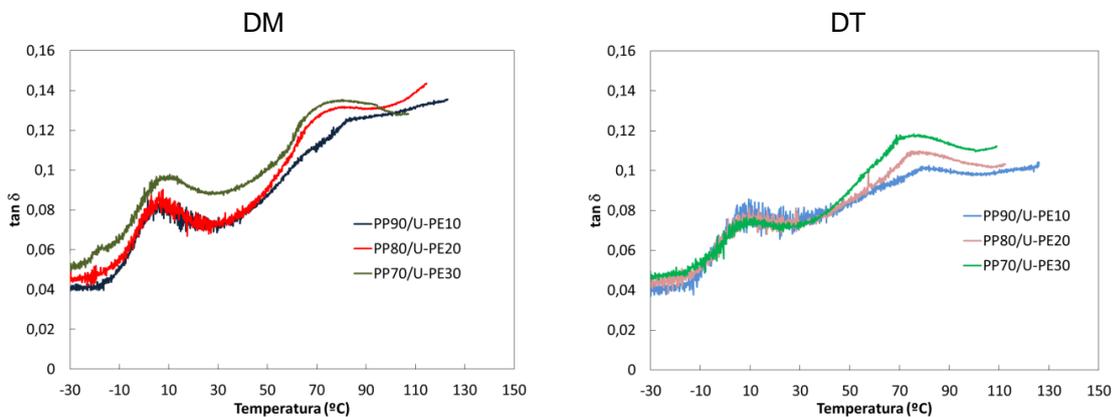


Figura 4.36 - Fator de perda dos filmes base PP/U-PE.

As Figuras 4.37, 4.38 e 4.39 mostram os resultados de E' , E'' e $\tan \delta$ dos filmes base PP/POP. Para os filmes não selados misturados com POP, desta vez os valores de E' não ficaram tão evidentes com relação as diferenças de concentração da fase dispersa na camada B em baixas temperaturas como aconteceu com o m-PE e o U-PE, mas mesmo assim percebe-se nitidamente, tanto da DM como na DT este acompanhamento do E' com a concentração, novamente mostrando a sensibilidade da técnica.

As curvas de E'' mostram que o POP, diferentemente do m-PE e do U-PE, apresenta uma miscibilidade parcial entre as fases amorfas do POP e do PP, uma vez que nas porcentagens de 20 e 30% de POP na fase dispersa, houve um abrupto deslocamento da T_g do PP para temperaturas mais baixas. A T_g que antes era de 2°C , via método do E'' , deslocou para -8°C . Esse deslocamento indica que houve miscibilidade molecular que promoveu uma maior mobilidade das moléculas de polipropileno abaixando a T_g . Caso tenha ocorrido além dessa miscibilidade parcial de fase amorfa refletida na T_g , alguma influência na fase cristalina do PP, a temperatura de fusão do polipropileno, e conseqüentemente a cristalinidade, também deverão ter sido afetadas devido a um efeito diluente das moléculas do POP sobre o PP. Fato este que depois será comprovado nos ensaios de DSC discutidos no item 4.8.6.

Esta grande diferença na T_g dos filmes base PP/POP detectada via E'' não foram observadas nas curvas de $\tan \delta$, visto que a T_g se manteve em 2°C . Porém, apesar de não ter sido detectado no máximo do pico uma diferença expressiva, observa-se sim que nos filmes PP/POP a área abaixo dos picos da T_g é significativamente maior, mostrando que de fato o POP proveu um maior amortecimento ao polipropileno. Os ombros entre $60-90^\circ\text{C}$, assim como nos filmes PP/U-PE, apareceram bem evidentes devido à fusão do POP na camada central, no caso do POP nas três proporções, enquanto que nas blendas com U-PE apenas nas proporções com 20 e 30%. As curvas de $\tan \delta$ na DM se mostraram bastantes coincidentes, com aparecimento de ombros com máximo de temperatura em $\sim 80^\circ\text{C}$, análogo aos filmes misturados com U-PE. Na DT a

variação de concentração de POP seguiu a lógica esperada com relação aos valores de amortecimento respeitando a regra da aditividade.

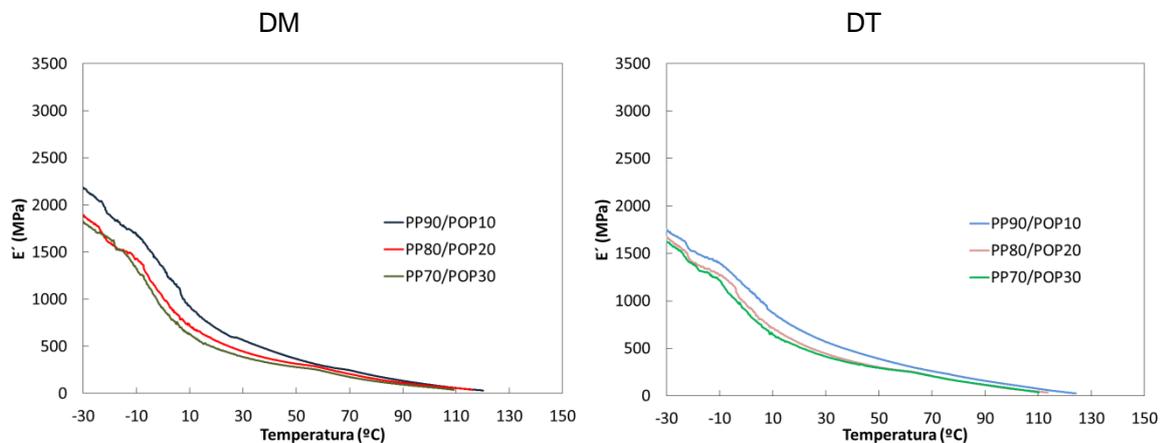


Figura 4.37 - Módulo de Armazenamento dos filmes base PP/POP.

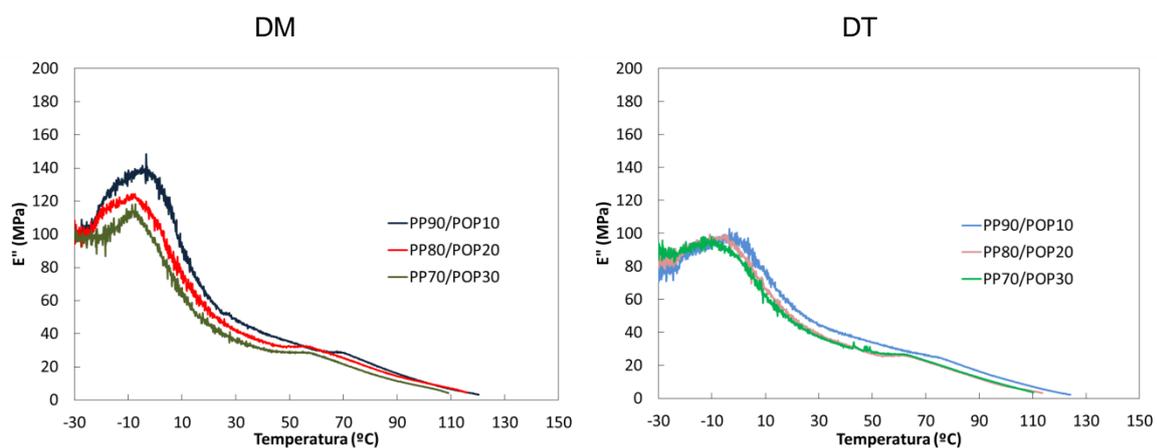


Figura 4.38 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP.

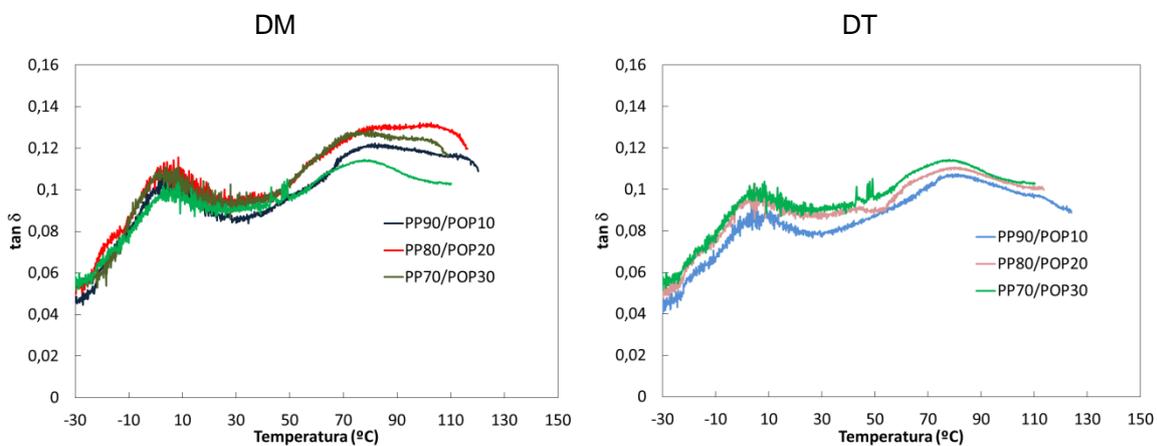


Figura 4.39 - Fator de perda dos filmes base PP/POP.

Para os filmes misturados com 30% de fase dispersa na camada estrutural, os valores encontrados dos módulos de armazenamento e de perda, conforme ilustrado na Tabela 4.5, mostram um elevado grau de isotropia na temperatura ambiente, indicando que estes filmes são bastante equilibrados.

Tabela 4.5 - Valores dos módulos de armazenamento e de perda nos filmes simples e base com 30% de fase dispersa a temperatura ambiente.

Material	Direção	E' (MPa)	E'' (MPa)
m-PE100	DM	320	50
	DT	400	60
PP 100	DM	2200	150
	DT	1850	100
PP70/POP30	DM	450	40
	DT	450	40
PP70/U-PE30	DM	600	50
	DT	700	50
PP70/m-PE30	DM	600	50
	DT	550	50

Com base nos resultados obtidos até o momento, a morfologia de todos os filmes base sugerida para as camadas externas seria composta de esferulitos ou cristalitos lamelares fragmentados com leve orientação preferencial na direção de extrusão e a camada central composta de matriz cilíndrica fibrilar do tipo shish kebab e fase dispersa com mesma estrutura das camadas externas.

4.7.2 Influência da temperatura de selagem em função da utilização de duas temperaturas diferentes

Através da análise das curvas de selagem dos diversos filmes citados no item 4.1, uma observação comum foi encontrar maiores valores de selagem nas temperaturas de 115°C ao invés de 135°C. Foi um fato curioso uma vez

que apenas o m-PE foi o responsável pela selagem dos filmes cujas camadas externas são constituídas de 100% deste material.

Através das análises das curvas de DSC, que serão mostradas posteriormente, será observado que o ponto máximo de fusão do m-PE está a 125°C. O ensaio de DSC é um processo estático e expõe valores de fusão maiores do que aqueles oriundos de processo dinâmico de solda a quente. Isto justifica um elevado valor de selagem a 115°C, visto que a pressão e o tempo de residência exercido pelas mandíbulas da solda faz com que o processo de fusão das lamelas seja completo mesmo a 115°C.

De modo a tentar detectar falhas de adesão entre camadas, os filmes em estudo foram selados, conforme descrito nas temperaturas de 115 e 135°C, com respeito às direções DM e DT. Nas análises dos filmes selados foram discutidos apenas os formatos das curvas com o intuito de tentar achar falhas interfaciais. As curvas obtidas encontram-se na sequência.

Os valores do módulo de armazenamento, de perda e fator de perda encontrados nos filmes PP/m-PE selados a 115°C e 135°C encontram-se nas Figuras 4.40-4.45. O formato de todas as curvas seladas a 115°C apresentam um baixo nível de ruídos o que indica que os filmes não apresentaram sinais evidentes de delaminação. Não nota-se nada de anormal nas curvas de um modo geral tanto na direção de extrusão como na seção transversal. As curvas dos filmes selados a 135°C são semelhantes às seladas a 115°C. Porém, a 135°C são percebidas algumas imperfeições nas curvas de $\tan \delta$. Na direção de extrusão a 135°C o filme PP100/mPE00 mostra uma imperfeição a 105°C enquanto que na DT a 70 e 80°C aparecem outras imperfeições nos filmes PP/m-PE, ruídos estes não observados nos filmes selados 115°C.

O fato de não terem surgidas discontinuidades em todas as proporções possivelmente está relacionado ao modo de como o ensaio de DMTA é conduzido. Este é cíclico onde o filme é tensionado e relaxado em uma frequência de 1Hz, tensionamento este que mesmo que tenha provocado falhas interfaciais localizadas, nos momentos de relaxação e em alta temperatura, acabou evitando que estas se propagassem, dificultando assim as visualizações.

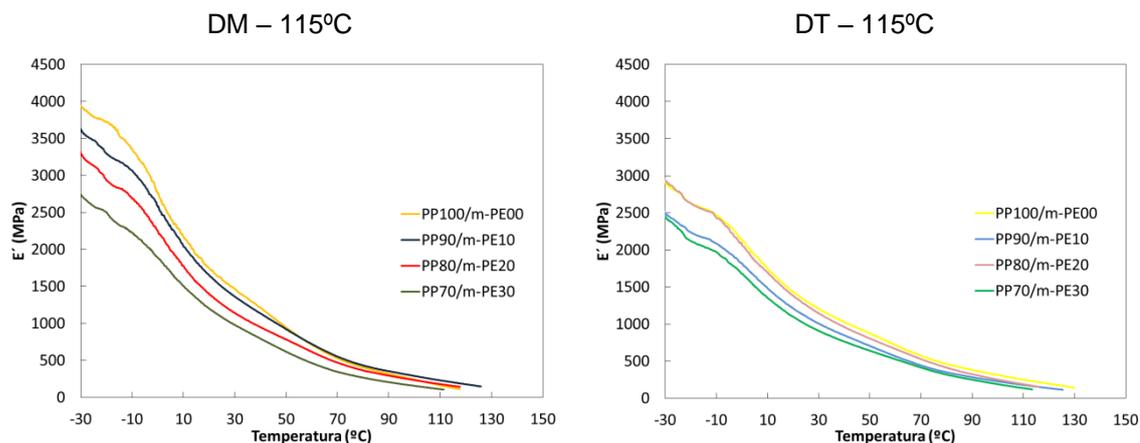


Figura 4.40 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/m-PE selados a 115°C.

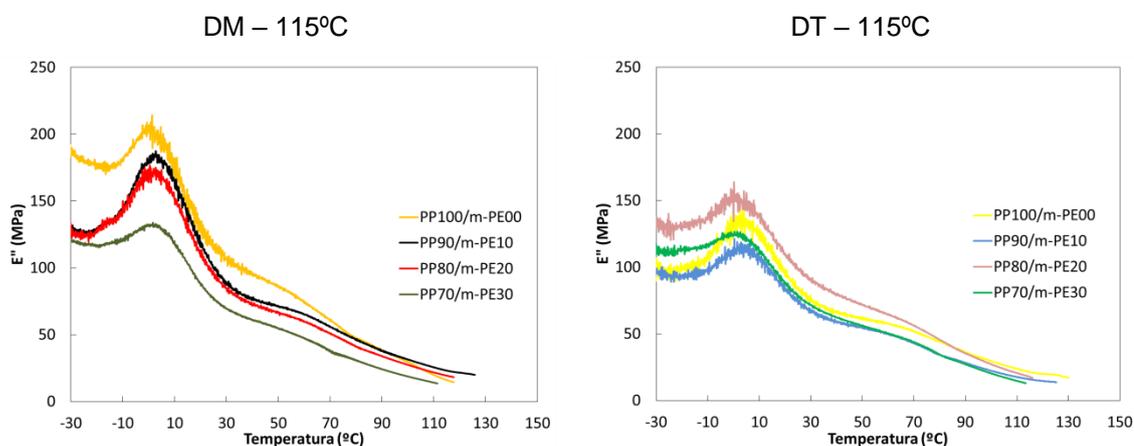


Figura 4.41 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE selados a 115°C.

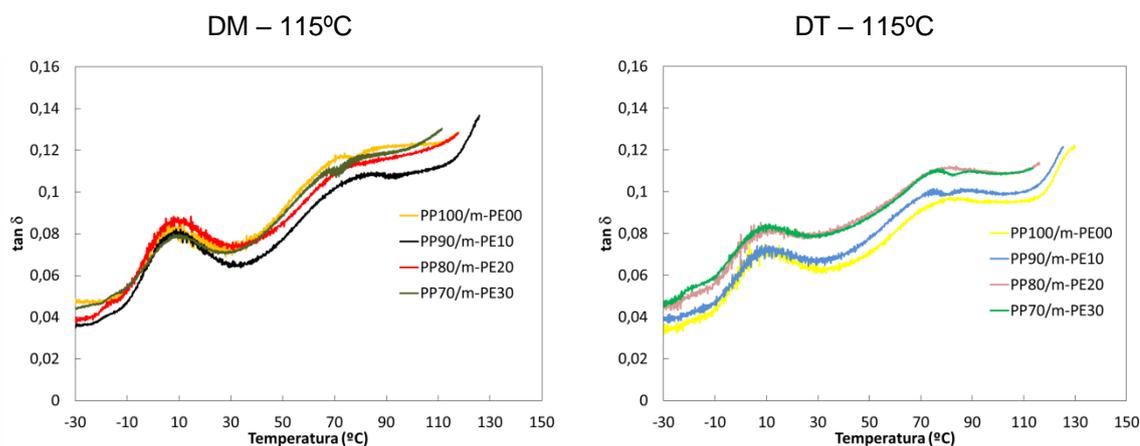


Figura 4.42 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE selados a 115°C.

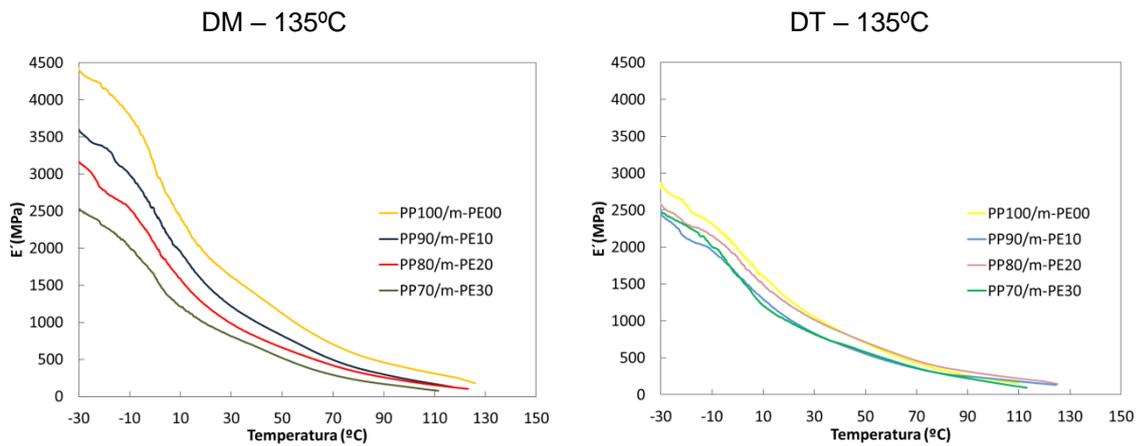


Figura 4.43 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/m-PE selados a 135°C.

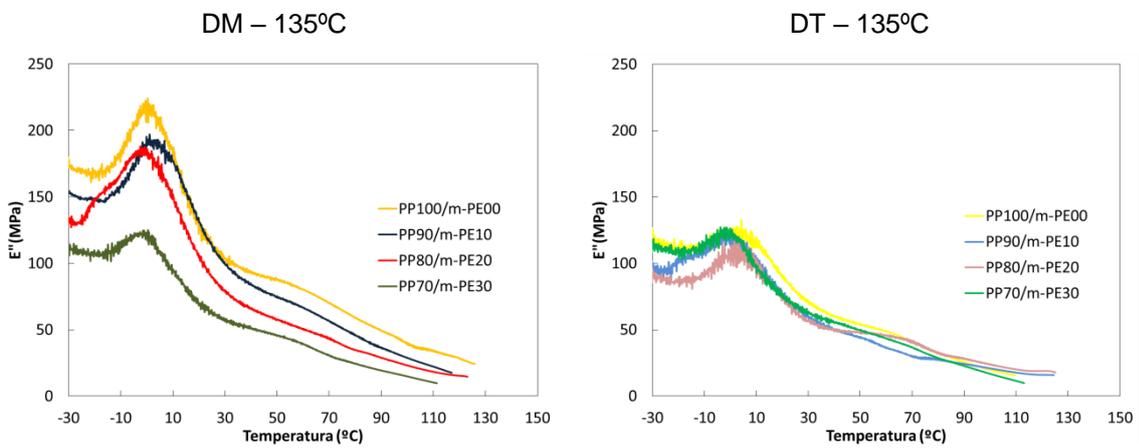


Figura 4.44 - Módulo de Perda dos filmes base PP/m-PE selados a 135°C.

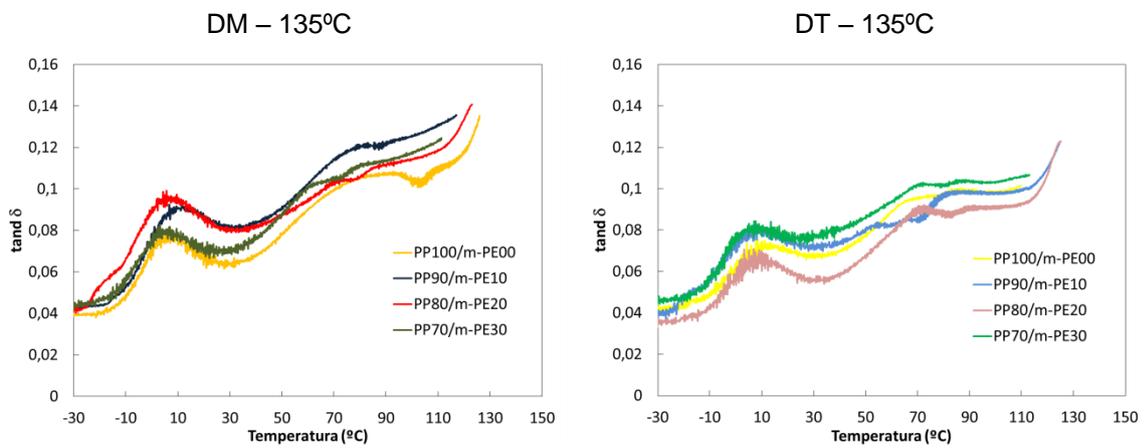


Figura 4.45 - Fator de perda dos filmes base PP/m-PE selados a 135°C.

Quanto aos filmes base PP/U-PE, os resultados de DMTA dos filmes selados se encontram nas Figuras 4.46-4.51. Comparando as curvas de $\tan \delta$ na direção de máquina a 115°C contra os resultados a 135°C, observa-se que as curvas a 115°C apresentam excelentes formatos indicando estabilidade dimensional, ao passo que nos filmes selados a 135°C na DM as blendas com 10 e 30% de U-PE na camada central apresentam descontinuidades, indicando falhas adesivas interfaciais em aproximadamente 80°C. Na direção transversal a 115°C, as curvas com 10 e 20% de U-PE também apresentaram falhas interfaciais em 70 e 90°C, lembrando que as curvas de selagem destes filmes (ver Figura 4.5) apresentaram quedas de valor de resistência de solda nestas proporções de U-PE. Na DT nos filmes selados a 135°C ocorreram descontinuidades nas três blendas entre 70-80°C.

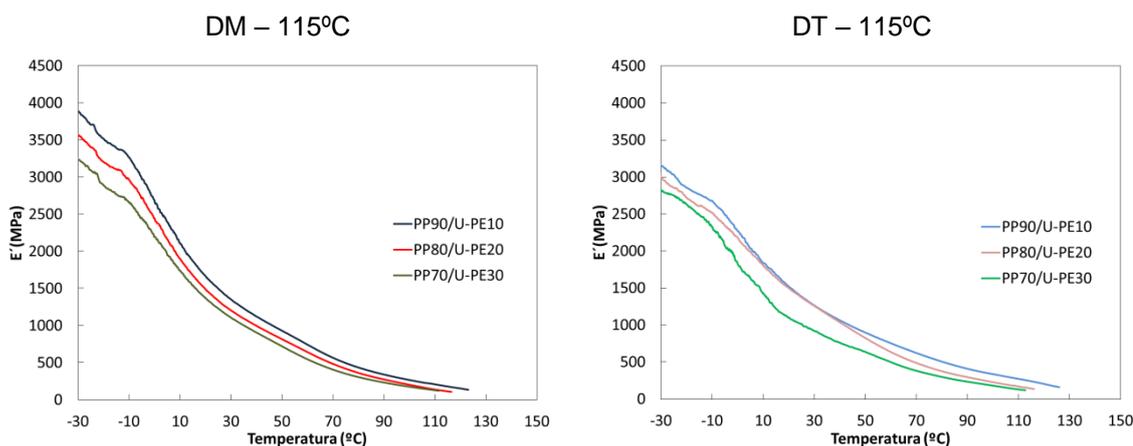


Figura 4.46 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/U-PE selados a 115°C.

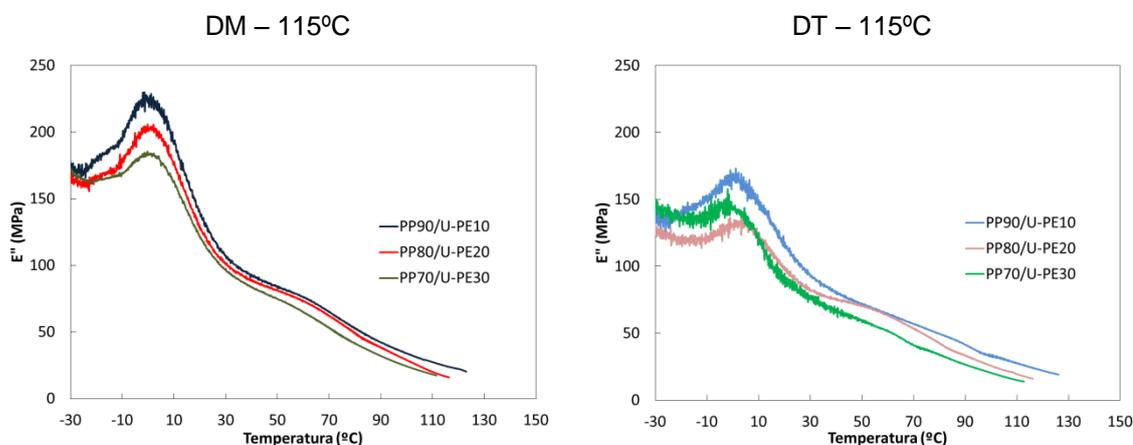


Figura 4.47 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 115°C.

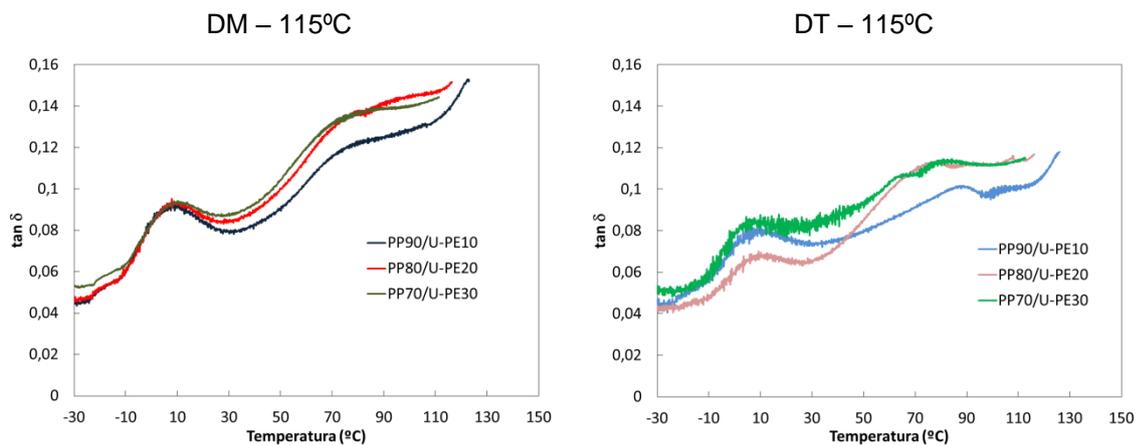


Figura 4.48 - Fator de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 115°C.

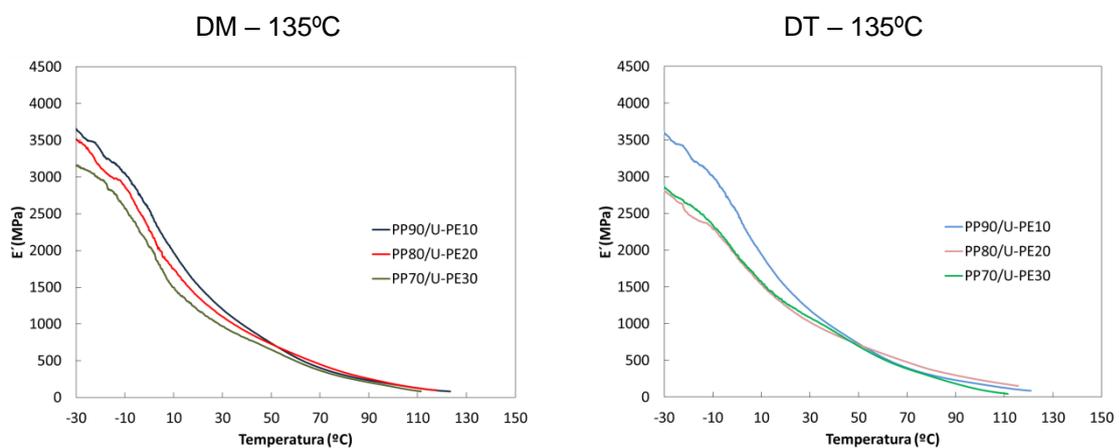


Figura 4.49 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/U-PE selados a 135°C.

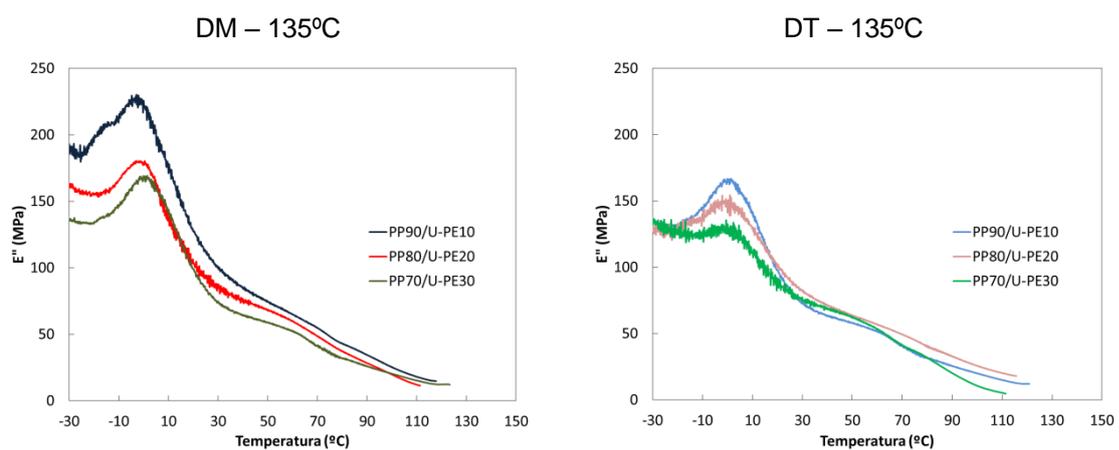


Figura 4.50 - Módulo de Perda dos filmes base PP/U-PE selados a 135°C.

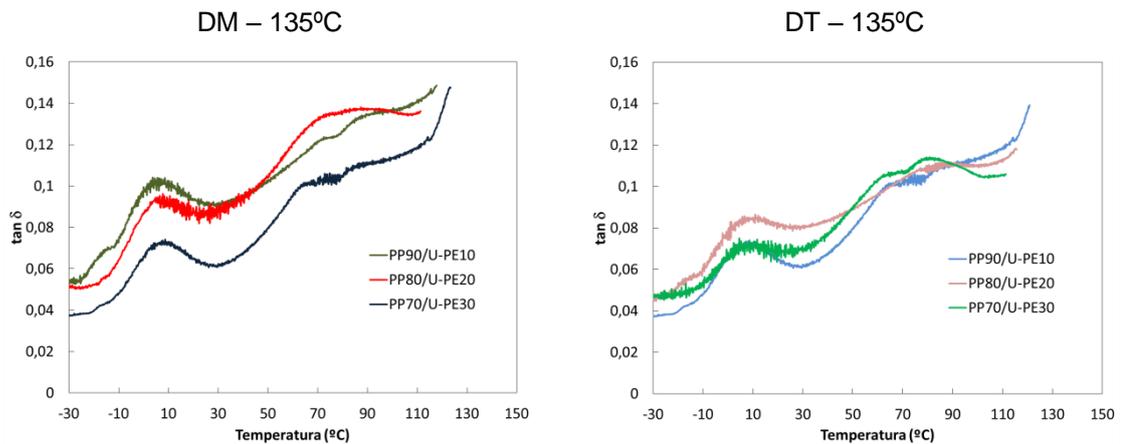


Figura 4.51 - Fator de perda dos filmes base PP/U-PE selados a 135°C.

As curvas de DMTA dos filmes base PP/POP constam nas Figuras 4.52 - 4.57. Seguindo o mesmo raciocínio dos filmes base citados anteriormente, percebe-se nestas blendas de PP com POP que tanto nos filmes selados a 115°C assim como nos selados a 135°C, que apenas o filme PP90/POP10 apresentou descontinuidades nas curvas, na DT selado a 115°C e na DM selado a 135°C. Nas demais porcentagens as curvas apresentaram formatos que justificam os valores de selagem, uma vez que as blendas de PP/POP foram às únicas onde nas proporções de 20 e 30% já satisfaziam os critérios de selagem, enquanto que nos filmes base PP/m-PE e PP/U-PE apenas as porcentagens com 30% de fase dispersa na camada central atendiam os critérios de selagem.

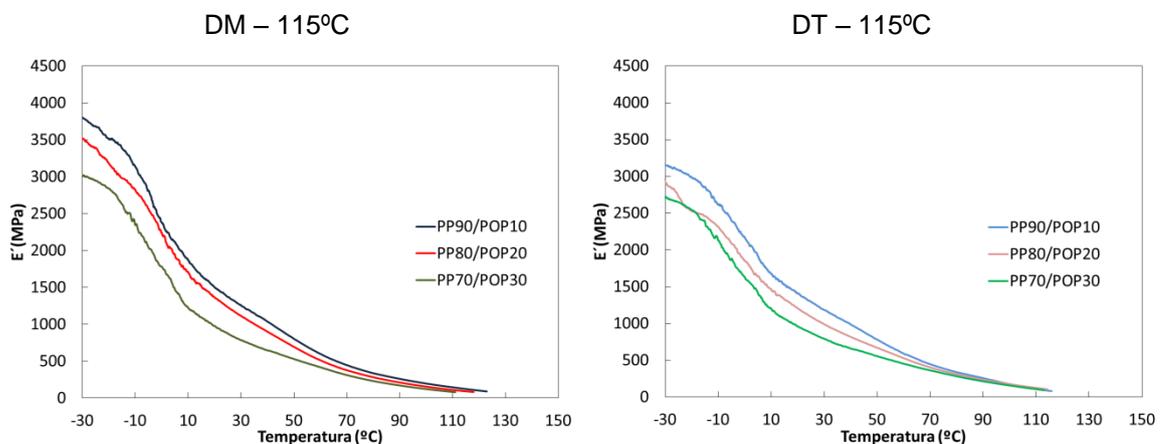


Figura 4.52 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/POP selados a 115°C.

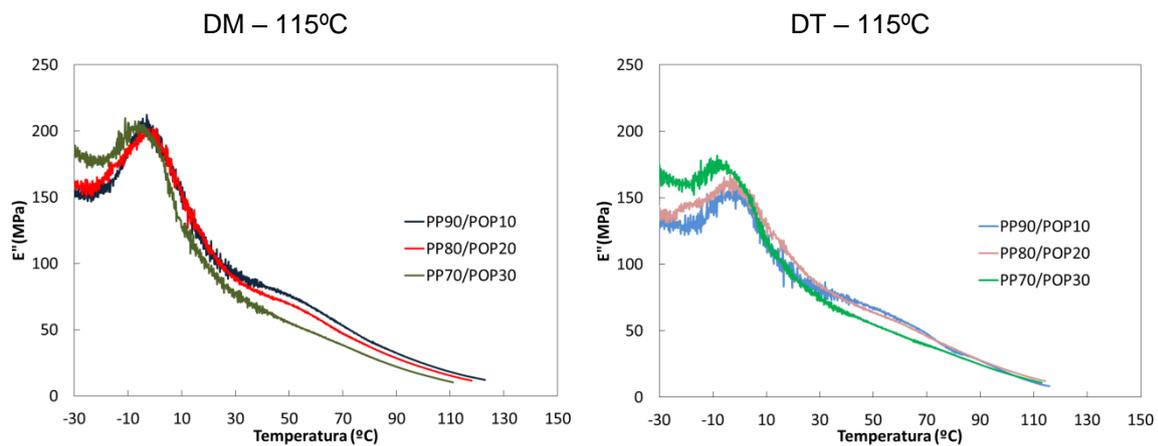


Figura 4.53 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP selados a 115°C.

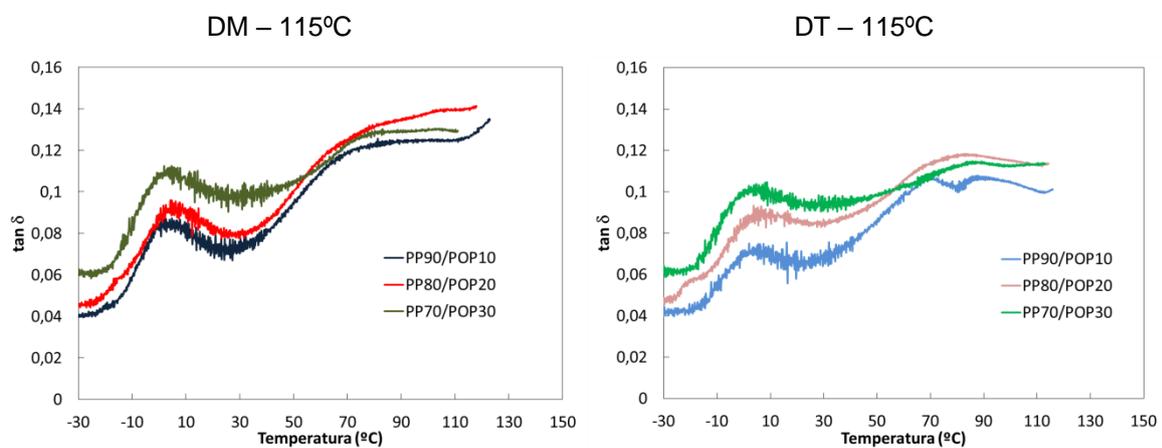


Figura 4.54 - Fator de perda dos filmes base PP/POP selados a 115°C.

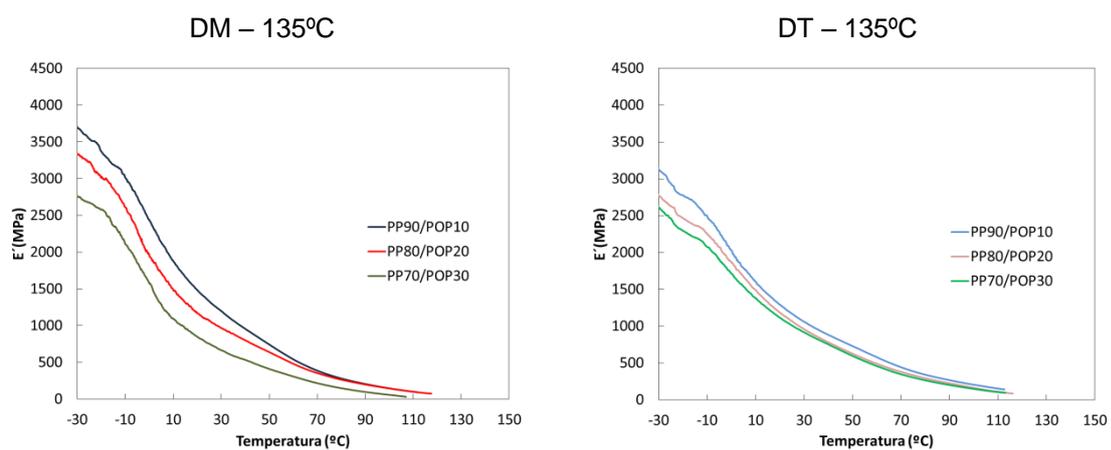


Figura 4.55 - Módulo de Armazenamento dos filmes PP/POP selados a 135°C.

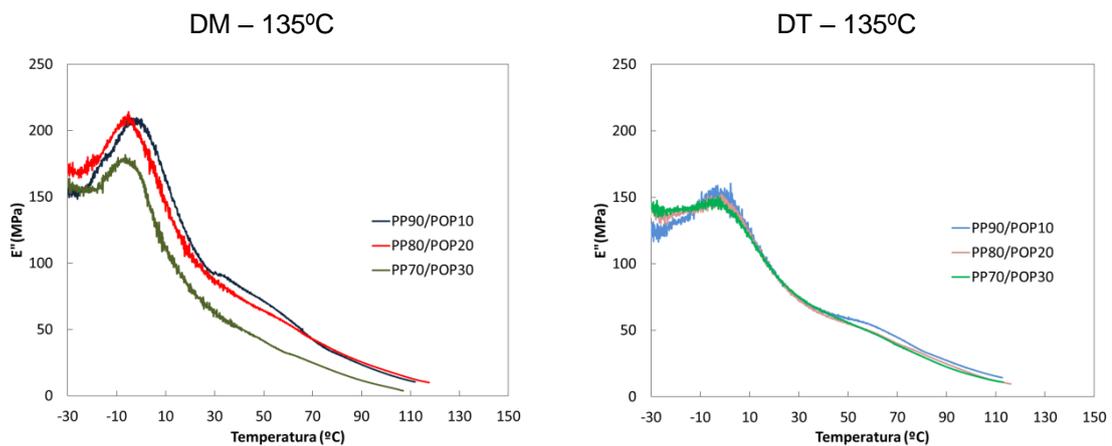


Figura 4.56 - Módulo de Perda dos filmes base PP/POP selados a 135°C.

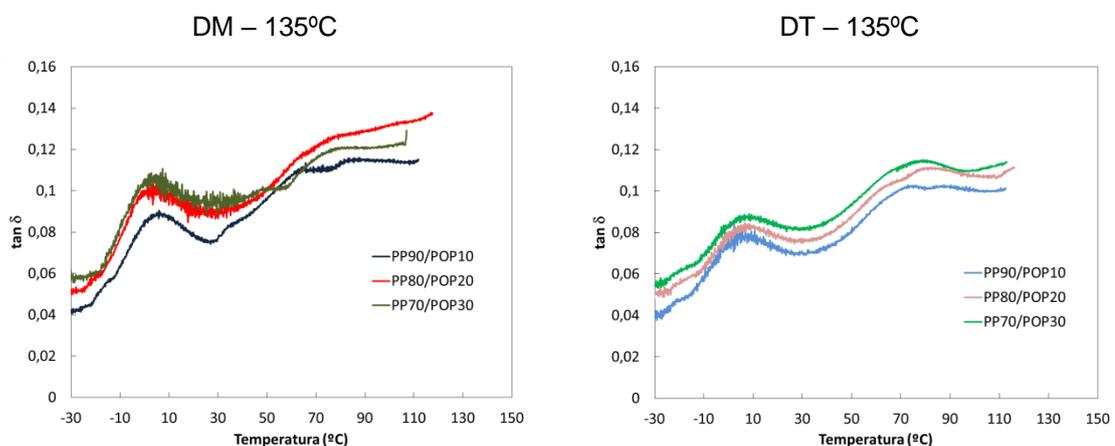


Figura 4.57 - Fator de perda dos filmes base PP/POP selados a 135°C.

Das curvas de DMTA, através das análises da T_g , não foram detectados sinais de miscibilidade entre as fases amorfas do PP e do m-PE, no entanto os ensaios mecânicos e de delaminação indicam que existe certa compatibilidade mecânica entre estes materiais. Se existe uma compatibilidade mecânica ela é interfacial e sendo interfacial ela só ocorrerá desde que haja similaridade molecular da estrutura cristalina. Esta similaridade cristalina que justificaria uma boa adesão entre os componentes do filme base pode ser conferida a cristalização epitaxial de cadeias de polietileno sobre o substrato de polipropileno entre as camadas externa e estrutural.

A cristalização epitaxial seria a responsável em ancorar as camadas externas com a camada central dos filmes onde, quanto maior a porcentagem da fase dispersa na camada central, maior a quantidade de cristalização

epitaxial interfacial e também maior a porcentagem de contato entre os polietilenos da fase dispersa com a camada central, conforme demonstraram os ensaios de delaminação. Durante a selagem a 115°C, a fase cristalina do polipropileno não deve ter sido alterada, uma vez que este material funde em ~165°C. No entanto, durante a selagem a 135°C, parte dos cristalitos do polipropileno deve ter sido afetada, partindo do pressuposto que a selagem a 135°C seria equivalente a uma maior temperatura em um ensaio de DSC. Desta forma a efetividade de ancoragem epitaxial diminuiu porque após a solda, o filme teve mais tempo para relaxar do que o selado a 115°C e parte do PE que estava cristalizado epitaxialmente sobre o PP voltou a cristalizar na forma de cristalitos lamelares fragmentados facilitados pela fusão de parte dos cristais do PP, refletindo nas falhas interfaciais momentâneas detectadas pelo DMTA principalmente a 135°.

4.8 Análises de calorimetria exploratória de varredura

4.8.1 Grânulos das resinas

A Figura 4.58 mostra as curvas de DSC durante o primeiro aquecimento dos grânulos (“*pellets*”) das quatro resinas utilizadas neste trabalho. Nesta, observa-se que o PP apresenta um pico de fusão relativamente largo, entre 140 e 180°C, com valor máximo em ~168°C. A curva do m-PE apresenta um pico de fusão com distribuição relativamente estreita, com maior porcentagem de cristalitos fundindo entre 100-135°C e máximo do pico de fusão em 127°C. O U-PE apresenta endoterma de fusão larga com uma longa cauda nas temperaturas mais baixas, típica de um copolímero Ziegler-Natta heterogêneo, e começa a fundir efetivamente em baixas temperaturas, a partir de ~40°C, apresentando um ombro entre ~105-120°C seguido por um pico com máximo em ~125°C. A endoterma de fusão do POP mostra que este material começa a

fundir a partir de 40°C, seguido de um pico de fusão largo com máximo em 97°C, situado entre 80 e 110°C.

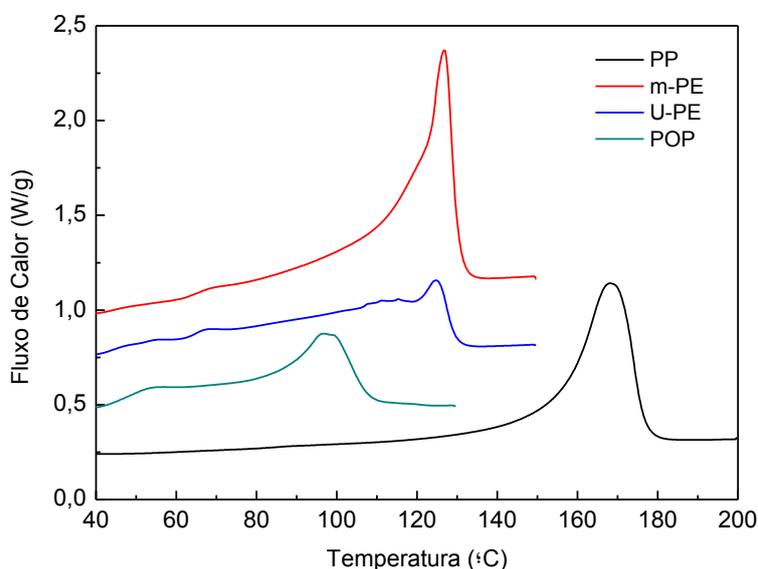


Figura 4.58 - Primeira corrida de fusão dos grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.

A Figura 4.59 mostra as curvas de DSC dos grânulos após a ciclagem utilizando a técnica SSA. Comparando a primeira corrida de aquecimento do grânulo de PP com a curva fracionada, percebe-se que o polipropileno é um material praticamente ausente de ramificações devido à inexistência de picos múltiplos. O tratamento térmico organizou em uma melhor forma os cristalitos devido a processos de relaxação e auto nucleação que refletiu em pico de fusão a 177°C após a ciclagem, um aumento bastante expressivo quando comparado ao primeiro aquecimento. Ainda no grânulo do PP, a 172°C um pico é notado. Isto demonstra que o polipropileno homopolímero utilizado neste trabalho é bimodal, ou seja, apresenta duas distribuições de massas molares distintas apesar de próximas.

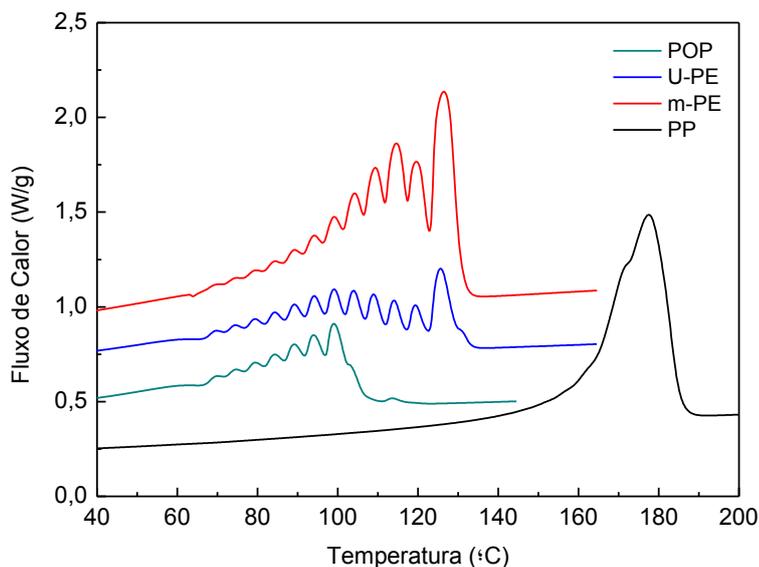


Figura 4.59 - Resultado do fracionamento térmico dos grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.

Na indústria é comum utilizar resinas bimodais em materiais rígidos, tais como o PP e o PEAD, visto que a fração de menor massa molar será a responsável pela melhor processabilidade, ao passo que a fração de maior massa molar será a responsável pelas propriedades mecânicas. Este aspecto bimodal do polipropileno pode ter sido a força motriz para a formação da estrutura do tipo shish kebab do filme PP100, onde a fração com menor massa molar seria a responsável pela formação dos kebabs e a fração com maior peso molecular pela formação dos shishes.

Nas curvas fracionadas dos polietilenos, o número de picos corresponde ao número de passos de cristalização usados no fracionamento térmico. A técnica SSA permite a separação do polímero de acordo com a densidade de suas ramificações permitindo determinar a distribuição de SCB. Para o “pellet” de m-PE, o tratamento térmico resultou em picos de fusão com máximo em 127°C, na mesma temperatura encontrada no primeiro aquecimento, ou seja, o fracionamento térmico não gerou aperfeiçoamento das lamelas mais espessas. No entanto a ciclagem revelou um elevado pico de fusão a 115°C, justamente a temperatura na qual as curvas de selagem apresentaram os seus maiores

valores de força de selagem de uma maneira geral, significando que o fracionamento térmico proveu um espessamento lamelar efetivo próximo a 115°C, visto que as maiorias dos cristalitos fundem entre 100 e 130°C.

O fracionamento térmico do grânulo do U-PE apresenta pico máximo de fusão em 125°C, o mesmo valor encontrado no primeiro aquecimento, e na outra série de picos que o precedem o máximo ficou em ~100°C. O tratamento térmico sofrido pelo U-PE não significou aperfeiçoamento lamelar dos cristalitos mais espessos que fundem a 125°C, e sim dos cristalitos próximos a 100°C. O POP, dentre os três tipos de copolímeros de polietileno, foi aquele que fundiu em temperaturas mais baixas e após a ciclagem o pico máximo ficou em 99°C, um aumento discreto de apenas 2°C quando comparado com o primeiro aquecimento.

A Tabela 4.6 mostra os valores por pico da curva fracionada da entalpia de fusão, temperatura de fusão e porcentagem de cristalinidade calculada, assim como a SCB e espessuras de lamelas estimadas, conforme equacionamento indicado no item 2.8.6.1. Estes dados foram obtidos após processo de deconvolução via utilização do software PeakFit v4.11. Esta exhibe que quanto menor a temperatura, maior o número de ramificações, menor a cristalinidade da fração e conseqüentemente menor a espessura da lamela. No grânulo do m-PE observa-se que as maiores frações de lamelas se encontram no intervalo de 115°C - 125°C, que correspondem a mais de 50% das lamelas, sendo que no pico a 125°C a cristalinidade neste ponto chega a ~78% e com SCB de apenas ~3,3 CH₃/1000C. Abaixo de 80°C a cristalinidade das frações do m-PE não passa de 20%.

Os grânulos de U-PE apresentam uma distribuição de SCB mais larga que o m-PE com um máximo a ~100°C e outro a ~126°C, que correspondem a apenas 25% das lamelas. A fração a 126°C do U-PE apresenta uma SCB parecida com a do m-PE de ~3,8 CH₃/1000C, mas com intensidade de pico duas vezes e meia menor que o m-PE.

Tabela 4.6 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos grânulos dos copolímeros de etileno.

Pico	Grânulos m-PE					Grânulos U-PE					Grânulos POP				
	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)
1	0,3	60	34	1	2,5	0,6	61	33	3	2,5	0,7	59	35	0	2,5
2	0,3	64	32	5	2,5	0,7	64	32	6	2,5	1,0	63	32	4	2,5
3	1,0	68	30	10	2,5	1,8	70	30	12	2,5	1,1	66	31	7	2,5
4	1,3	70	29	13	2,5	2,5	74	27	18	3,0	2,4	70	29	12	2,5
5	1,8	75	27	18	3,0	3,3	79	25	23	3,0	3,4	75	27	18	3,0
6	2,5	79	25	23	3,0	4,2	84	23	29	3,5	4,4	79	25	23	3,0
7	3,2	84	23	29	3,5	5,2	89	21	34	3,5	5,6	84	23	29	3,5
8	4,2	89	20	35	3,5	6,4	94	18	40	4,0	7,0	89	20	34	3,5
9	5,4	94	18	40	4,0	7,2	99	16	46	4,5	8,3	94	18	40	4,0
10	7,0	99	16	45	4,5	7,1	104	14	51	5,0	9,2	99	16	46	4,5
11	9,0	104	14	52	5,0	6,7	109	12	57	5,5	4,6	103	14	50	5,0
12	11,1	109	11	58	5,5	5,9	114	9	63	6,5	0,4	108	12	56	5,5
13	13,2	115	9	64	7,0	5,3	119	7	69	8,0	0,3	131	2	82	14,5
14	11,6	120	6	70	8,0	10,0	126	4	76	10,5					
15	26,0	127	3	78	11,0	2,4	130	2	81	13,5					

Os grânulos do POP apresentam a maior fração em $\sim 100^\circ\text{C}$ que corresponde a 20% das lamelas. Diferentemente do m-PE e do U-PE, a fração com maior porcentagem no POP apresenta uma alta SCB de 16 $\text{CH}_3/1000\text{C}$. A distribuição das ramificações de cadeias curtas do POP é a mais estreita dentre os três copolímeros de etileno utilizados. Observa-se que para o POP a porcentagem de cristalinidade da fração em maior quantidade corresponde a 56%, enquanto que no m-PE e no U-PE os valores de máximo a $\sim 125^\circ\text{C}$ correspondem a cristalinidades maiores do que 76%. A espessura estimada das lamelas na fração em maior quantidade fica em aproximadamente 11nm para o m-PE e U-PE e em apenas 4,5nm para o POP.

Para os três copolímeros de polietileno a ausência de deslocamentos nas temperaturas máxima de fusão mostra que o fracionamento térmico não proveu espessamento lamelar das frações com baixa SCB, visto que estas já estavam altamente cristalizadas em mais de 75%. Por outro lado, as frações cristalinas

com alto SCB, devido ao tratamento térmico, conseguiram se aperfeiçoar e espessar.

A Figura 4.60 mostra a fração acumulativa da área de cada pico em função do tratamento térmico dos grânulos. Como pode se perceber, a maior parte das frações do m-PE está deslocada para as maiores temperaturas, seguida pelo U-PE onde nestes dois materiais ambos convergem para um máximo a 125°C. O POP apresenta uma distribuição de frações estreita convergindo para o máximo a 100°C.

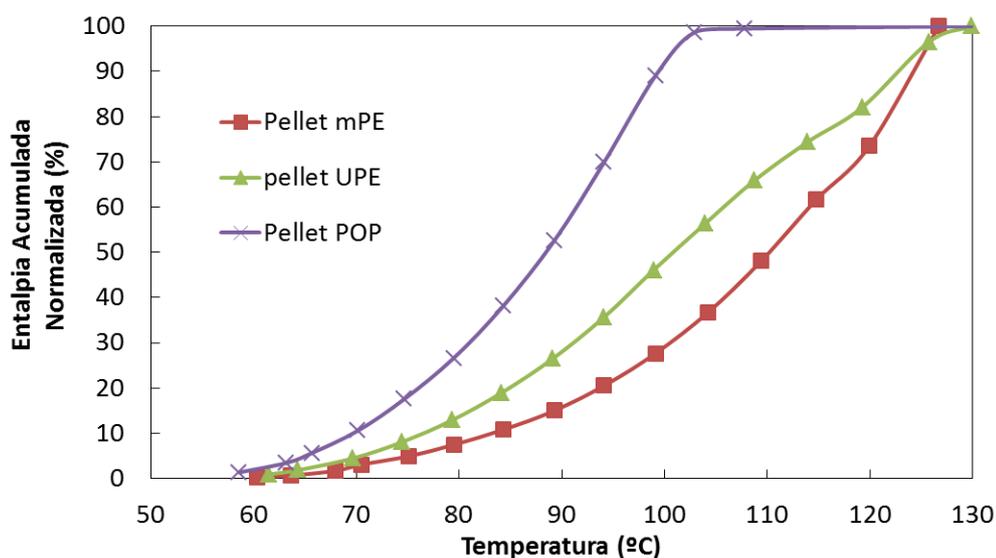


Figura 4.60 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada dos grânulos de m-PE, U-PE e POP a partir da última corrida do DSC (SSA).

As Figuras 4.61 - 4.63 são referentes às curvas de DSC moduladas dos grânulos. O grânulo do PP apresenta no fluxo de calor total (Figura 4.61) um pico bastante estreito com máximo em $\sim 170^{\circ}\text{C}$. Na curva reversível (Figura 4.62), que trata do processo de fusão das lamelas, observam-se dois picos de fusão distintos, um mais largo com máximo em 164°C e outro estreito e fino com máximo em 170°C , indicando que o pico largo obtido na primeira corrida de DSC convencional e o ombro obtido no fracionamento térmico se referem a duas populações cristalinas distintas. A curva não reversível (Figura 4.63) dos grânulos do PP revela um forte pico exotérmico entre $150-168^{\circ}\text{C}$ que pode estar relacionado a um processo de relaxação de tensões congeladas que foram geradas, após o processo de polimerização, durante o processo de

granulação de alta produtividade seguida de resfriamento rápido. Na taxa de aquecimento baixa de apenas 1°C/min, parte das cadeias relaxadas tiveram tempo para se reorganizar e criar lamelas metaestáveis que em seguida foram fundidas como mostra a endoterma na curva não reversível a 170°C.

Com relação ao grânulo do m-PE a curva total do DSC modulado se mostrou bastante semelhante ao do DSC convencional com pico máximo de fusão em 125°C. A curva reversível, responsável pela fusão das lamelas, repetiu o pico máximo em 125°C. A curva não reversível mostrou uma área exotérmica entre 90-125°C com pico em 125°C devido à relação de tensões, seguido por um leve pico endotérmico de fusão a 127°C proveniente da fusão de cristais meta estáveis que conseguiram recristalizar.

As curvas com o fluxo total de DSC modulado dos grânulos de U-PE e POP são também bastante similares às curvas do DSC convencional onde os fluxos reversíveis da fusão das lamelas também repetiram o comportamento do fluxo total, naquele com maiores valores de entalpia, apresentando picos em 125°C e em 100°C para o U-PE e para o POP, respectivamente. Nas curvas não reversíveis, ao contrário dos grânulos de PP e m-PE, somente foram observados picos exotérmicos proveniente de relaxações de cadeias sem posterior fusão de cristais recristalizados.

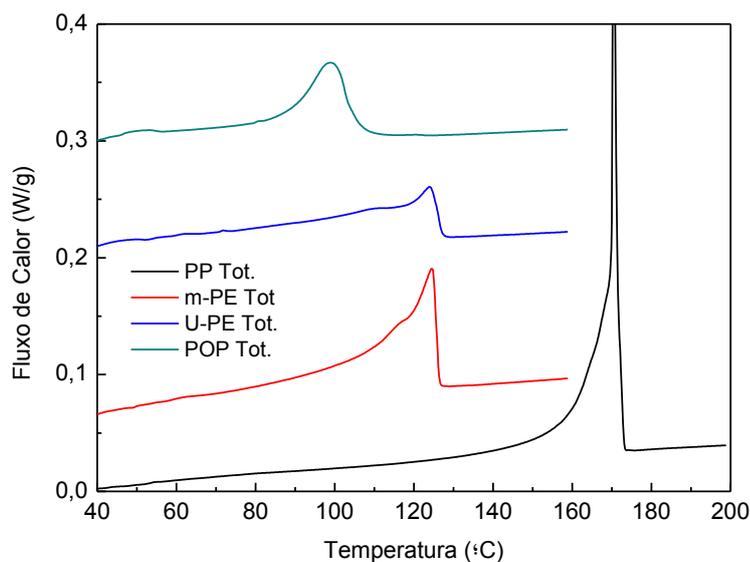


Figura 4.61 - Fluxo de calor total do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.

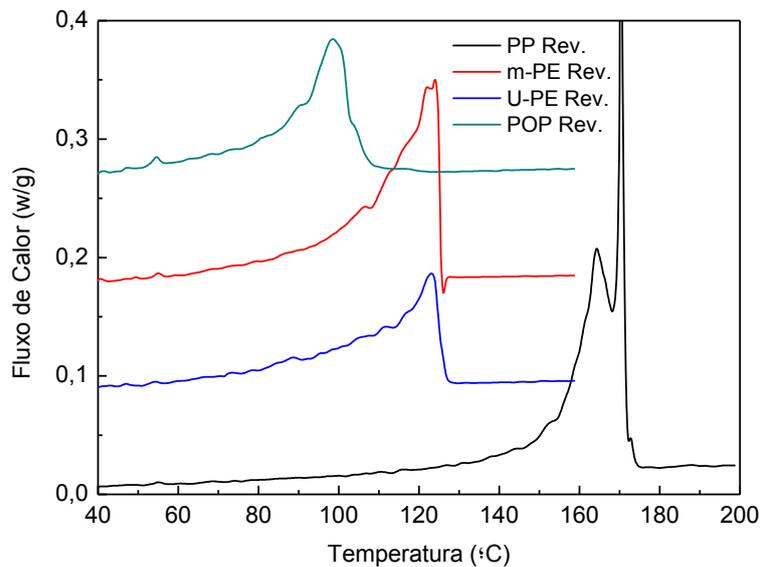


Figura 4.62 - Fluxo de calor reversível do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.

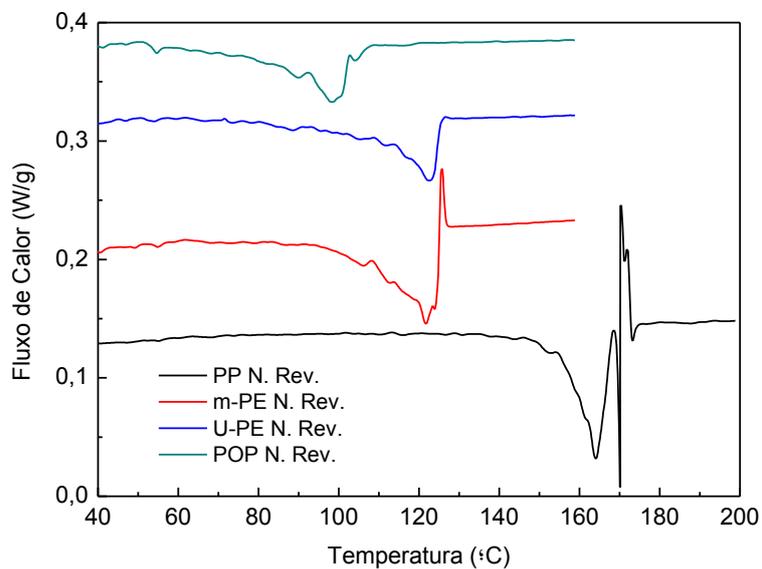


Figura 4.63 - Fluxo de calor não reversível do MDSC para os grânulos de PP, m-PE, U-PE e POP.

4.8.2 Filmes Simples

A Figura 4.64 mostra a primeira corrida de aquecimento do filme m-PE100. Comparando a curva do filme de m-PE100 com a do grânulo do m-PE, nota-se o grande efeito do processamento sobre o comportamento térmico do material. No grânulo observa-se um pico bem formado a 127°C, enquanto que no filme este foi deslocado para 121°C e ao seu lado outro pico fino foi formado a 115°C seguido por um ombro a ~100°C. Durante a confecção do filme m-PE100 ocorreu à formação de lamelas mais estreitas incluindo-se algumas com temperatura de fusão na faixa de 100°C.

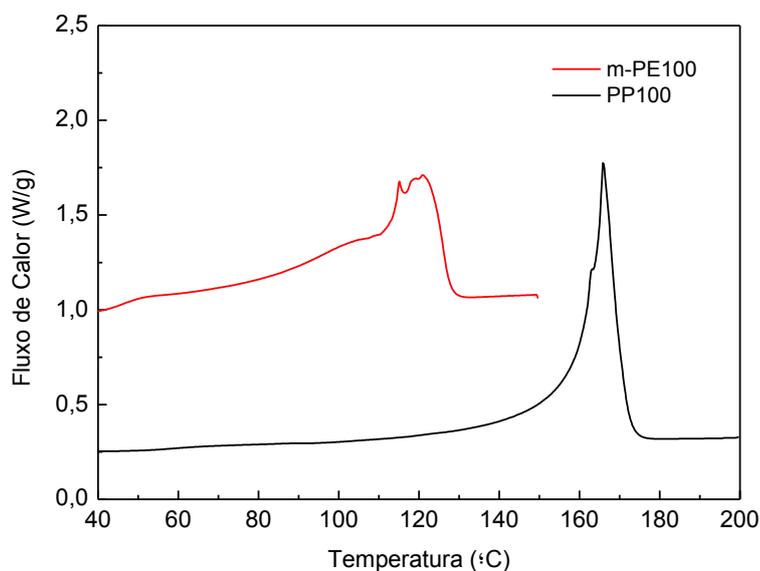


Figura 4.64 - Primeira corrida de fusão dos filmes simples.

Para o filme m-PE100 o fracionamento térmico (ver Figura 4.65) gerou em toda a extensão de sua curva pico duplos sobrepostos com máximo em 125 e 127°C seguido por outra endoterma acentuada dupla entre 112-115°C.

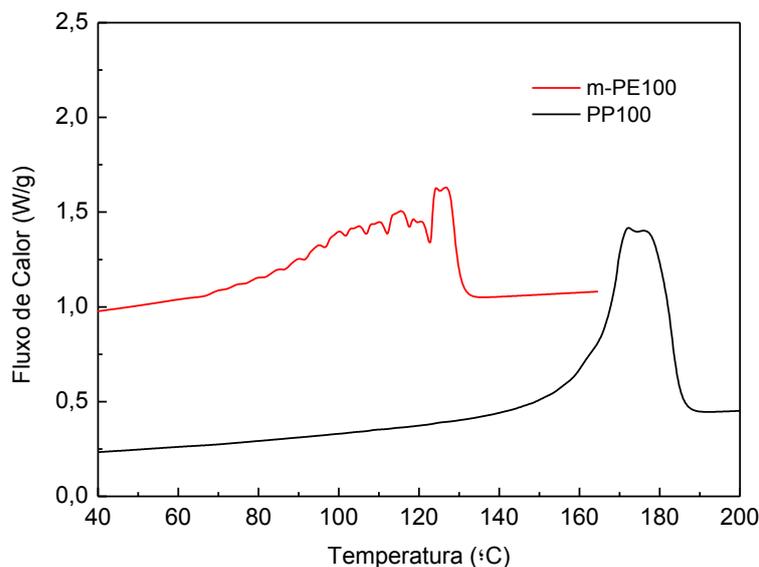


Figura 4.65 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes simples.

Esta curva é bastante diferente no seu formato quando comparada com a curva do grânulo, mostrando novamente o efeito marcante do processamento sobre o comportamento térmico dos polímeros. Como o fracionamento térmico apaga a história térmica dos materiais, fica caracterizado a diferença entre o filme e seu grânulo formador, mostrando que o m-PE100 sofreu separações de frações muito próximas uma das outras que geraram picos duplos. Se estas frações de tamanhos próximos do m-PE100 fossem convertidos em um único pico, as curvas entre o grânulo e o filme seriam coincidentes.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados do fracionamento térmico com relação à entalpia de cada pico, T_m , cristalinidade, SCB e espessura de lamelas. As maiores frações de lamelas se encontram entre 110-125°C representando ~58% da população cristalina, enquanto que nos grânulos o mesmo intervalo de temperatura corresponde a 63% das lamelas, mostrando que a espessura das lamelas são maiores no filme extrudado.

A Figura 4.66 mostra a entalpia acumulativa normalizada dos picos comparando o filme m-PE100 com o seu grânulo com relação à temperatura. O processamento do m-PE estreitou a maior parte das frações para temperatura

mais baixas até 95°C. Abaixo desta temperatura, nas frações com alta porcentagem de ramificações curtas, as curvas se sobrepõem.

Tabela 4.7 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC do filme m-PE100.

m-PE100					
Pico	ΔH (J/g)	T_{m_x} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)
1	0,5	64	32	5	2,5
2	0,7	69	30	11	2,5
3	1,1	74	27	17	3,0
4	1,7	79	25	23	3,0
5	2,5	84	23	28	3,5
6	3,2	89	21	34	3,5
7	5,9	94	18	40	4,0
8	5,8	99	16	46	4,5
9	6,1	104	14	52	5,0
10	9,4	110	11	58	6,0
11	10,6	115	9	64	7,0
12	7,8	120	6	70	8,0
13	10,1	126	4	77	10,5

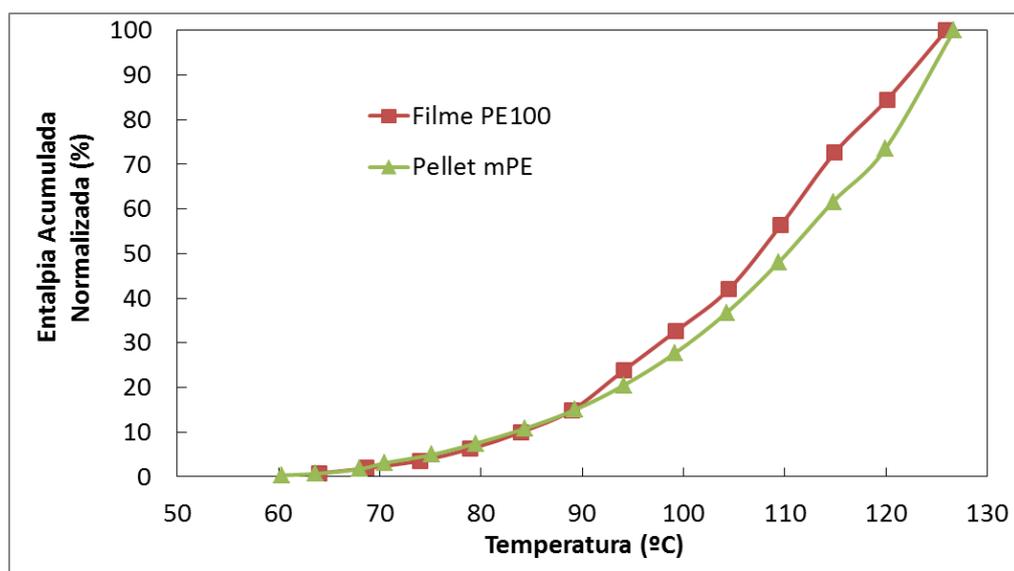


Figura 4.66 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada do grânulo de m-PE e do filme m-PE100 determinadas a partir da última corrida do DSC (SSA).

Comparando os resultados de DSC com as curvas de selagem apresentadas no item 4.1, pode-se concluir que os filmes iniciam a selagem a partir de 105°C, o que parece ser o equivalente a fusão das lamelas a 115°C no ensaio estático calorimétrico. Os dados de DSC mostram que apenas as frações altamente cristalinas com baixo SCB são as responsáveis pela selagem dos filmes porque estas formam ligações interlamelares mais eficientemente.

Nas Figuras 4.67 - 4.69 são mostradas às curvas de DSC moduladas do filme m-PE100. No fluxo de calor total, aparece um ombro largo a ~102°C, um pico a 117°C e um pico máximo em ~125°C, indicando a presença de três populações cristalinas principais no filme m-PE100, assim como detectado no modo convencional. O fluxo reversível mostra o processo de fusão contínua dos cristalitos sendo basicamente um reflexo do fluxo de calor total. Quanto à curva não reversível, esta demonstra claramente um baixo nível energético indicando que o tensionamento que antes existia no grânulo foi eliminado durante o processamento do filme. Este baixo nível de irreversibilidade também é um indicativo da baixa orientação molecular e/ou ausência de recristalização do m-PE100.

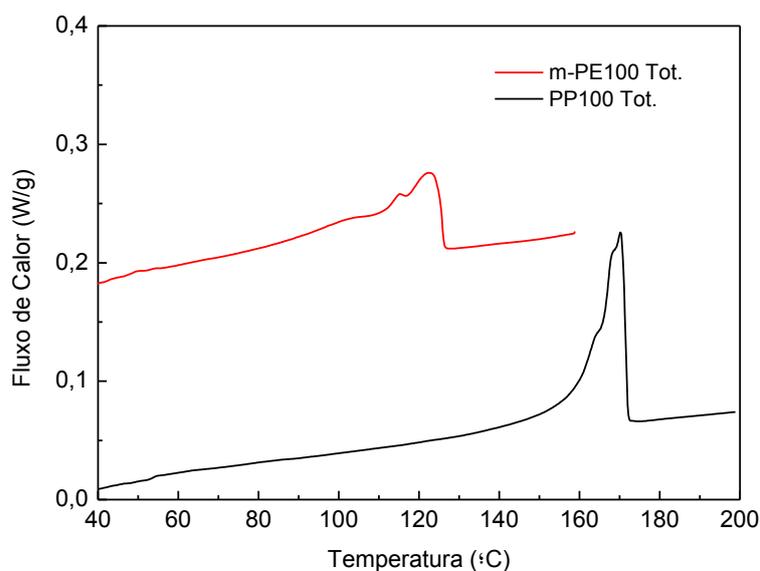


Figura 4.67 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes simples.

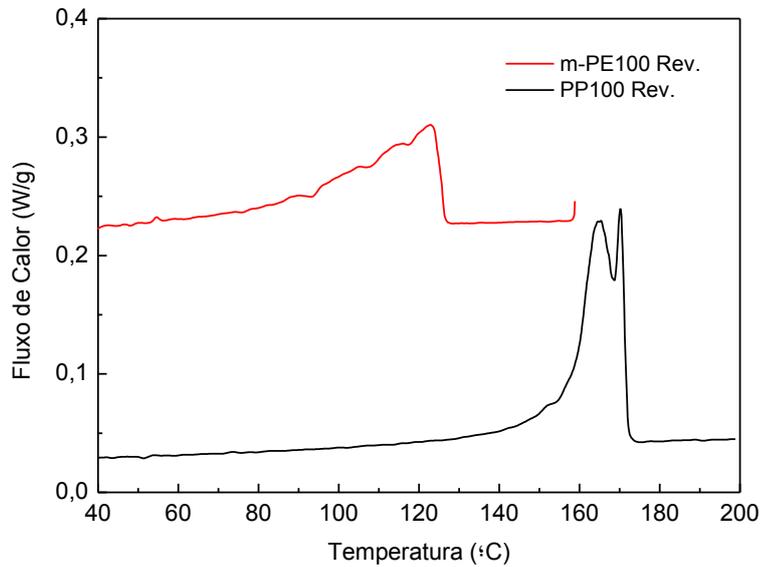


Figura 4.68 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes simples.

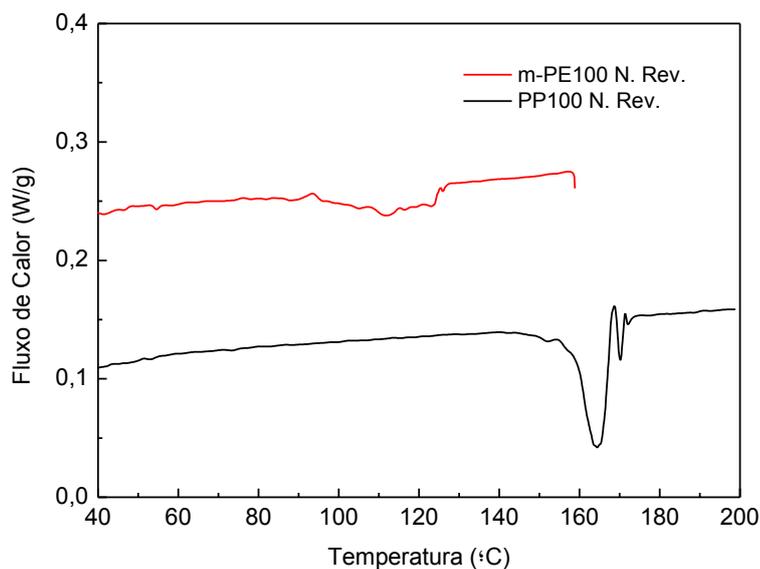


Figura 4.69 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes simples.

A Figura 4.64 exibe a curva do filme simples composto de 100% de PP. A endoterma de fusão do grânulo cujo pico tinha forma arredondada com máximo em $\sim 168^{\circ}\text{C}$ gerou, após o processamento do mesmo transformando-o em filme, uma endoterma de fusão na forma de um pico estreito com máximo em 166°C e um discreto ombro a 163°C durante o primeiro aquecimento. O pico estreito e

seu ombro caracterizam que existem duas populações cristalinas de tamanhos moleculares próximos, mas distintos, o que poderia justificar uma estrutura fibrilar do tipo shish kebab.

A Figura 4.65 mostra a curva fracionada do filme simples PP100. Nesta percebe-se que o leve ombro seguido do pico único do filme encontrado no primeiro aquecimento se transformaram em dois picos com máximos em 172 e 175°C, respectivamente. Supondo uma morfologia do tipo shish kebab no filme PP100, na primeira corrida, a temperatura de fusão a 166°C poderia ser conferida a fusão dos shishes enquanto que o pequeno ombro a 163 aos kebabs. Apesar dos picos de fusão dos shishes e dos kebabs estarem sobrepostos.

As Figuras 4.67 - 4.69 mostram os resultados do DSC modulado do filme PP100. A curva com o fluxo total mostra uma curva semelhante aquela do primeiro aquecimento do filme PP100, com um ombro a ~164°C e um pico a ~171°C. No fluxo reversível, que se refere à fusão dos cristalitos, aparecem claramente dois picos distintos de fusão, que novamente poderiam ser devido à fusão primeiramente dos kebabs seguida dos shishes, onde neste caso a área do pico referente aos kebabs foi maior do que o dos shishes. Diferentemente do primeiro aquecimento no DSC convencional, no caso do modulado, como o aquecimento aplicado foi extremamente lento, as fibrilas relaxaram e espessaram os cristalitos dispersos de PP que não estavam na forma shish kebab utilizaram os shishes como nucleante e espessaram os kebabs.

A curva não reversível no PP100 mostrou uma forte exoterma de relaxação com pico em 164°C, na região de fusão dos kebabs e um pico leve a 171°C na região dos shishes, possivelmente originário de um processo de relaxação entálpica residual. Isto conduz que a hipótese de relaxação dos shishes é a menos provável durante o processo de aquecimento. O que possivelmente aconteceu foi relaxamento dos kebabs menos estáveis que favoreceram seu espessamento através da aglomeração de frações lamelares dispersas.

4.8.3 Filmes Base PP e m-PE

A Figura 4.70 mostra o primeiro aquecimento dos filmes base PP/m-PE. O posicionamento dos picos principais destes filmes comparados com os posicionamentos das endotermas dos filmes simples de PP e m-PE são mantidos constantes indicando que os materiais são imiscíveis. Isto indica que à medida que o fundido esfria, a cristalização do PP provê a força motriz para o desemaranhamento das cadeias do polipropileno do copolímero de etileno fundido. As cadeias de copolímero podem permanecer emaranhadas nas regiões amorfas do PP, porem, subsequente desemaranhamento ocorre quando o copolímero cristaliza a temperatura mais baixa.

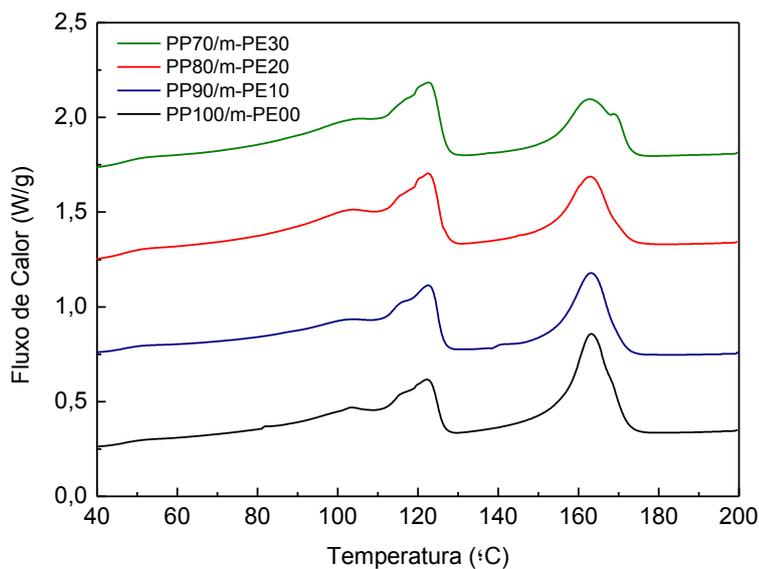


Figura 4.70 - Primeira corrida de fusão dos filmes base PP/m-PE.

Todas as curvas mostram um ombro a 103°C, o mesmo que apareceu na curva do m-PE100, no entanto, os picos que apareceram no m-PE100 relativamente mal definidos a 115 e 121°C foram convertidos em um único pico largo, bem formado, com máximo em 122°C. Os picos largos referentes ao polipropileno, lembrando que no filme PP100 era estreito, ficaram todos com o seu máximo em 163°C onde se percebe o arredondamento dos picos com a diminuição da porcentagem mássica do PP, sendo que no caso do filme

PP70/mPE30m apareceu um ombro a 168°C, referente a fusão de shishes, que ficou melhor separada da fusão dos kebabs com o aumento da porcentagem do copolímero na camada central.

Com base no modelo morfológico que está sendo montado, a camada central seria constituída de PP e m-PE, composta de estruturas do tipo shish kebab para a matriz e esferulitos ou cristalitos lamelares fragmentados para a fase dispersa. O filme simples PP100 mostrou na Figura 4.64 uma maior porcentagem de shishes do que kebabs, o que justificaria o comportamento altamente isotrópico do filme. Nos filmes base PP/m-PE, seguindo esta linha de raciocínio, à medida que foi aumentada a porcentagem de m-PE na camada central, os picos foram alargando uma vez que a presença da fase dispersa bloqueou o crescimento dos shishes e dos kebabs. Estes cristalizaram em tamanhos menores justificando este alargamento dos picos de fusão do PP gerando filmes mais isotrópicos. Como o aspecto da endoterma do filme PP100/m-PE00, cuja camada central é composta com 100% de PP, não ficou tão estreito quanto a endoterma do filme PP100, isto sugere que a cristalização epitaxial interfacial tem uma alta significância estrutural nos filmes base PP/m-PE.

O resultado do fracionamento térmico dos filmes base PP/m-PE encontra-se na Figura 4.71. Com relação à fusão do m-PE o comportamento foi bastante semelhante ao da curva do filme simples m-PE100 (Figura 4.65) apresentando os mesmos posicionamentos de picos inclusive repetindo os picos duplos por ciclagem. A maior diferença encontrada aparece no filme PP70/m-PE30 onde a ciclagem deste convergiu os picos duplos em picos simples sendo as frações melhor separadas durante o fracionamento térmico. Isto gerou frações mais homogêneas com menor SCB, sendo que estas frações altamente cristalinas devem ter sido as fontes da cristalização epitaxial do PE sobre o PP resultando em maior isotropia, tenacificação e ancoramento entre fases cristalinas.

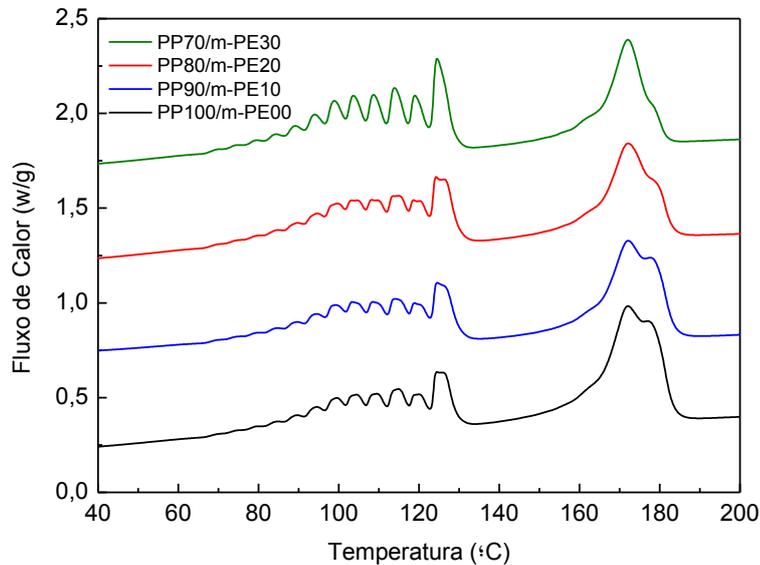


Figura 4.71 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes base PP/m-PE.

A Tabela 4.8 mostra os resultados do fracionamento térmico com relação à entalpia de cada pico, T_m , cristalinidade, SCB e espessura de lamelas para a região de fusão do polietileno. As maiores porcentagens de lamelas se encontram próximas a 125°C com cristalinidade acima de 75% e em 115°C. Durante a cristalização, as frações de baixo massa molar e altamente ramificadas foram rejeitadas e não conseguiram cristalizar ficando localizadas nas regiões intercritalinas.

A Figura 4.72 mostra a entalpia acumulada normalizada por pico. Nesta percebe-se que os filmes base apresentaram resultados com relação as suas frações bastante semelhantes entre si e com uma leve diferença do filme m-PE100 na faixa entre 100-110°C, onde nos filmes base PP/m-PE houve um aumento das ramificações de cadeias curtas.

Tabela 4.8 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes base PP/m-PE.

Pico	PP90/m-PE10					PP80/m-PE20					PP70/m-PE30				
	ΔH (J/g)	T_m (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)
1	0,8	64	32	5	2,5	0,7	59	34	0	2,5	0,5	64	32	5	2,5
2	1,6	69	30	11	2,5	1,0	64	32	5	2,5	1,3	68	30	11	2,5
3	2,6	74	28	17	3,0	1,9	69	30	11	2,5	2,3	74	28	17	3,0
4	3,7	79	25	23	3,0	3,1	74	27	17	3,0	3,3	79	25	22	3,0
5	5,0	84	23	28	3,5	4,3	79	25	23	3,0	4,5	84	23	28	3,5
6	6,7	89	21	34	3,5	5,7	84	23	28	3,5	6,3	89	21	34	3,5
7	9,1	94	18	40	4,0	7,7	89	21	34	3,5	8,9	94	18	40	4,0
8	11,7	99	16	46	4,5	10,4	94	18	40	4,0	11,9	99	16	46	4,5
9	12,5	104	14	51	5,0	13,3	99	16	46	4,5	12,9	104	14	51	5,0
10	12,3	109	12	57	5,5	14,1	104	14	51	5,0	13,0	109	12	57	5,5
11	13,1	114	9	63	6,5	14,0	109	12	57	5,5	14,4	114	9	63	6,5
12	11,5	119	7	69	8,0	15,0	114	9	63	6,5	11,7	120	7	69	8,0
13	21,2	125	4	76	10,5	13,2	119	7	69	8,0	19,9	125	4	76	10,5
14						19,6	126	4	77	10,5					

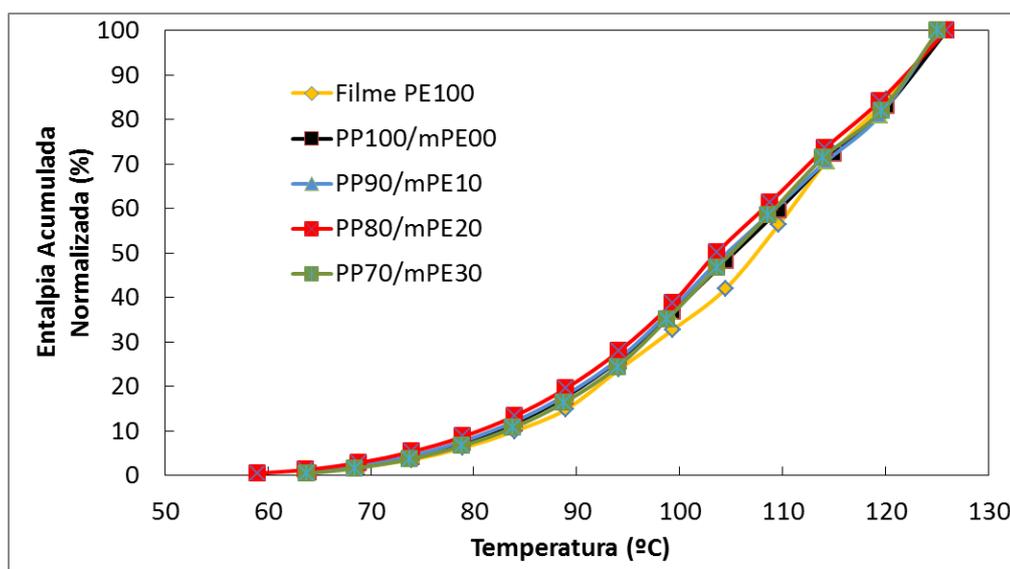


Figura 4.72 - Distribuição da entalpia acumulada normalizada dos filmes base PP/m-PE determinadas a partir da última corrida do DSC (SSA).

Com relação ao resultado do fracionamento térmico do polipropileno dos filmes base PP/m-PE, novamente percebe-se o aspecto bimodal deste material, sendo que, quanto maior foi a porcentagem do m-PE na estrutura, menor foi a evidência do pico que teria sido atribuído aos shishes. Aparentemente, o m-PE na camada central alterou consideravelmente a cristalização dos shishes para um dimensional menor. Mesmo que o fracionamento térmico tenha tentado apagar a história térmica de cristalização do filme.

Na et al. [117] pesquisaram blendas de PP/PEAD moldadas por injeção e concluíram que ocorreu um efeito de auto nucleação nestes materiais em função do efeito de memória causado pela persistência de núcleos de PP no fundido. Neste estudo concluíram que os shishes sobreviveram até 200°C por pelo menos 60 minutos. No caso dos filmes base PP/m-PE provavelmente os shishes não permaneceram fundidos por tempo suficiente visto que o método SSA aplicado fundiu os filmes por apenas 5 minutos a 200°C. Este tratamento térmico não permitiu o desemaranhamento total e as fibrilas não tiveram tempo para se rearranjarem em uma posição totalmente nova e esferulítica.

As curvas de DSC modulado dos filmes base PP/m-PE estão nas Figuras 4.73 - 4.75. A Figura 4.73, do fluxo total, apresenta curvas bastante semelhantes aquelas do primeiro aquecimento do DSC convencional, onde o aumento da porcentagem da fase dispersa gerou alargamento dos picos de fusão do polipropileno. As curvas reversíveis, relativa à fusão dos cristalitos, são semelhantes às curvas do fluxo total, só que em maiores intensidade entálpicas. Nestas, fica mais claro observar que a área relativa aos picos de fusão dos shishes diminuem com o aumento da porcentagem de m-PE. Nas curvas irreversíveis do PP aparecem exotermas com picos em 165°C devido a processo de relaxação dos kebabs e recristalização dos mesmos sobre os shishes com posterior fusão destes kebabs recristalizados a ~170°C.

Na região de fusão do m-PE, o comportamento de fluxo total assemelhou-se ao comportamento convencional confirmando o esperado. As curvas reversíveis mostram mais claramente o aumento da área dos picos de fusão com o aumento da porcentagem de m-PE. Nas curvas não reversíveis

nota-se uma forte exoterma de relaxação de tensões entre 100-123°C. Esta exoterma no filme simples m-PE100 apareceu na forma de um sinal muito fraco. A explicação para este resultado reside no fato de que o filme m-PE100 durante o processamento passou por uma abertura de matriz na co-extrusão perfazendo um filme de 50 μ m, enquanto que a camada externa dos filmes base, compostas de 100% de m-PE, foram comprimidas em uma espessura bem menor de 12 μ m. Desta forma, as camadas externas dos filmes base passaram por um tensionamento muito maior que o filme simples m-PE100.

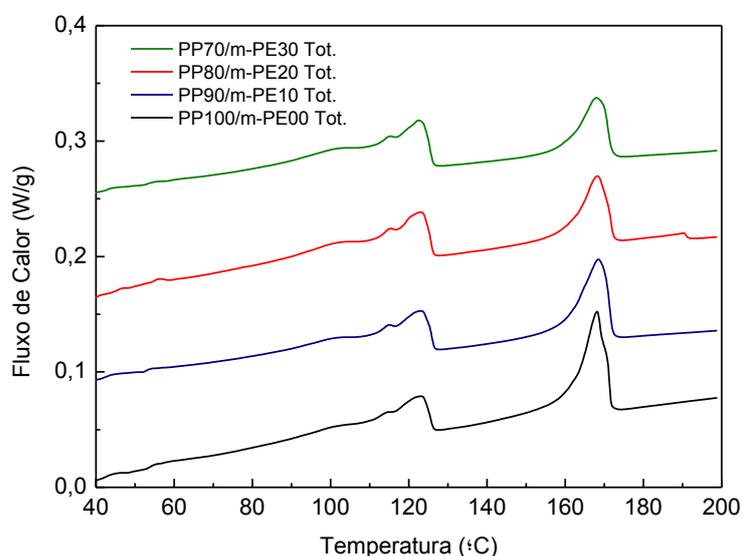


Figura 4.73 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes base PP/m-PE.

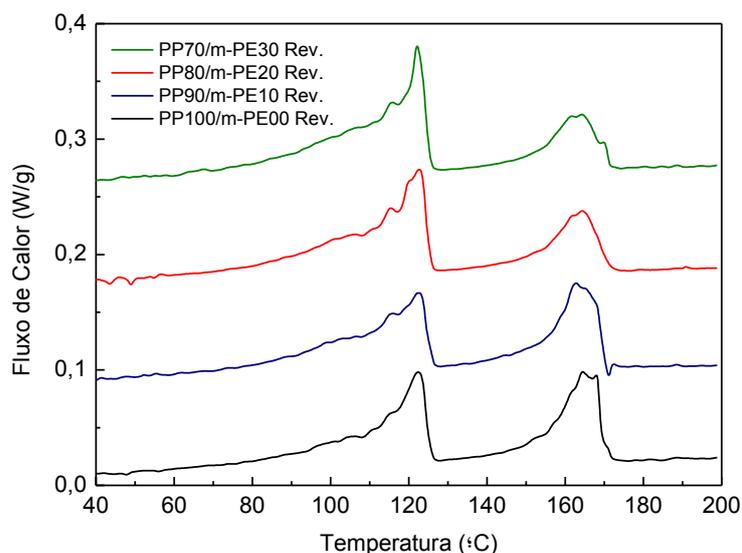


Figura 4.74 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes base PP/m-PE.

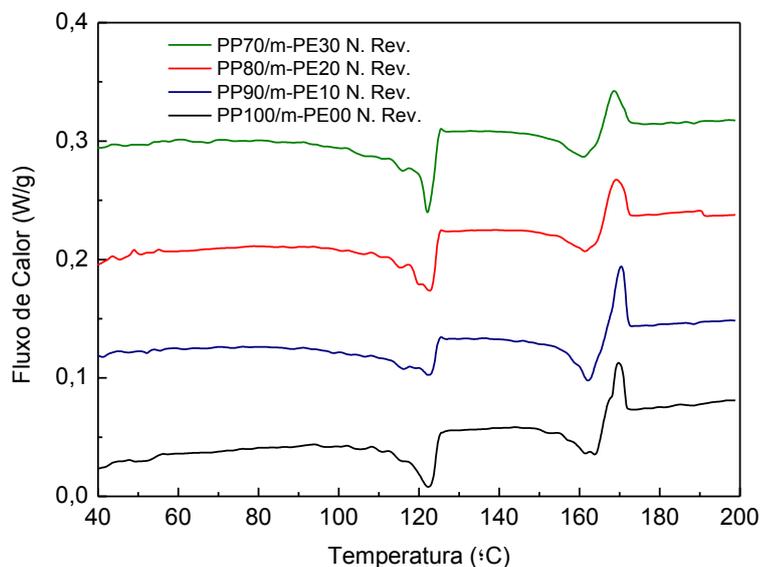


Figura 4.75 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes base PP/m-PE.

4.8.4 Filmes Base PP e U-PE

Na Figura 4.76 aparecem as endotermas dos filmes misturados com U-PE durante o primeiro aquecimento. Comparando-as com as curvas dos filmes base PP/m-PE, observam-se as mesmas fusões com relação aos copolímeros de etileno, com ombros a 103°C e 115°C e picos a 122°C. Como o intervalo de fusão do U-PE é praticamente o mesmo do m-PE, conforme mostra a Figura 4.59, o U-PE participa com apenas ~5 a 15% em massa do total (ver Tabela 3.5) e o contato do U-PE com o m-PE são apenas interfaciais, os resultados de fusão entre estes filmes base são bastante parecidos na região de fusão dos copolímeros de polietileno. Quanto aos picos do polipropileno, a presença da fase dispersas de U-PE permitiu que ficassem mais evidentes os ombros a ~170°C com máximo em 163°C. No filme PP90/U-PE10 aparece um pico largo proveniente de uma proporção equilibrada de shishes e kebabs, ao passo que aumentando a concentração da fase dispersa, os kebabs apareceram em

maior proporção onde o U-PE mostrou ter com boa intensidade o crescimento dos shishes.

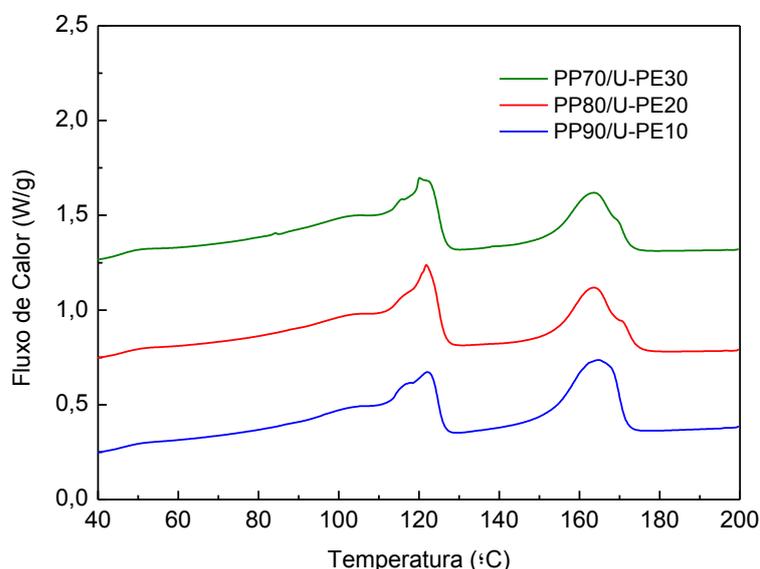


Figura 4.76 - Primeira corrida de fusão dos filmes base PP/U-PE.

Na Figura 4.77 aparecem as endotermas dos filmes misturados com ULDPE após o procedimento SSA. O resultado do fracionamento térmico dos filmes com 20 e 30% de U-PE na camada central foi muito similar aos encontrados na mesma porcentagem com o m-PE. Porém, na porcentagem de 10% de U-PE, aparentemente o U-PE apresentou uma alta miscibilidade com o m-PE da camada externa que facilitou a separação das frações. Acima de 10% a co-cristalização ficou mais evidente.

Na região de fusão do polipropileno os filmes base PP/U-PE mostram ombros acentuados em 163°C que nos filmes base PP/m-PE são bastante discretos. Nestas blendas com U-PE a ciclagem gerou no polipropileno três frações cristalinas distintas, onde aquela com menor temperatura de fusão possivelmente é o resultado da fusão de cristalitos lamelares fragmentados que, devido à presença do U-PE, não foi permitida a sua cristalização na forma de shish kebabs. Novamente o filme PP90/U-PE10 foi aquele que mais destoou dos demais. Assim como nos filmes base m-PE, os filmes base U-PE uma

menor proporção de shishes do que de kebabs com o aumento da concentração da fase dispersa.

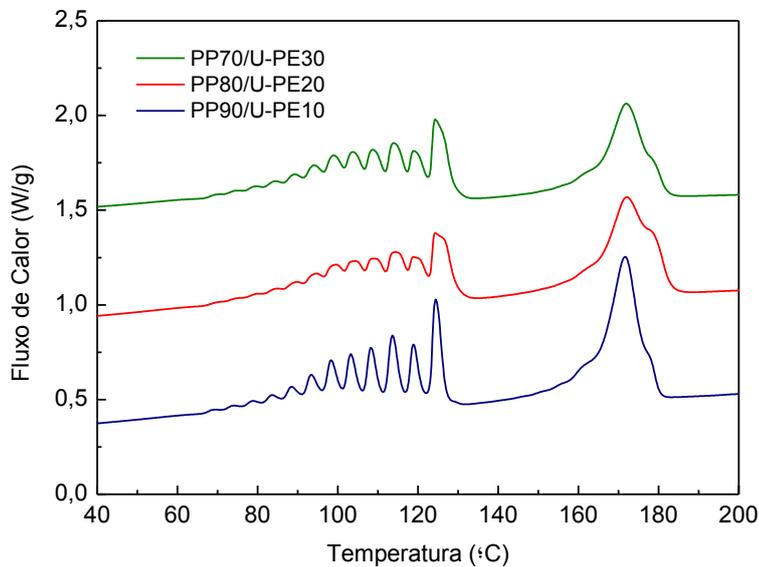


Figura 4.77 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes base PP/U-PE.

A Tabela 4.9 mostra os resultados do fracionamento térmico com relação à entalpia de cada pico, T_m , cristalinidade, SCB e espessura de lamelas dos filmes base PP/U-PE. Analogamente ao m-PE, os filmes base U-PE apresentaram as maiores porcentagens de lamelas próximas a 125°C com cristalinidade acima de 75%. Apesar do contato entre a fase m-PE e o U-PE serem apenas na interface, estes se mostraram miscíveis. Como a de ambos os polímeros tem segmentos não ramificados de tamanhos semelhantes, eles provavelmente co-cristalizaram entre os segmentos com baixa SCB durante o resfriamento.

A Figura 4.78 mostra a entalpia de cada fração por pico de fusão da curva fracionada dos filmes base PP/U-PE. Esta fração foi calculada dividindo-se a entalpia de cada pico pelo somatório entálpico total multiplicado por 100. Analisando esta figura percebe-se que a maioria das frações se encontra entre 115 - 125°C.

Tabela 4.9 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes base PP/U-PE.

Pico	PP90/U-PE10					PP80/U-PE20					PP70/U-PE30				
	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)
1	0,9	68	30	10	2,5	0,7	65	31	7	3,0	0,5	64	32	5	2,5
2	1,7	73	28	16	3,0	1,9	71	29	13	3,0	1,4	69	30	11	2,5
3	2,7	78	26	22	3,0	2,9	76	26	20	3,0	2,4	74	28	17	3,0
4	3,9	83	23	27	3,5	4,1	82	24	26	3,0	3,3	79	25	22	3,0
5	5,7	88	21	33	3,5	5,8	87	21	32	3,5	4,5	84	23	28	3,5
6	8,8	93	19	39	4,0	8,0	92	19	38	4,0	6,2	89	21	34	3,5
7	12,0	98	16	45	4,5	11,3	98	17	44	4,5	8,3	94	18	40	4,0
8	13,3	103	14	51	5,0	13,4	103	14	51	5,0	10,6	99	16	46	4,5
9	14,7	108	12	56	5,5	14,0	109	12	57	5,5	11,4	104	14	51	5,0
10	17,5	114	9	62	6,5	15,9	114	9	63	6,5	11,8	109	12	57	5,5
11	14,7	119	7	69	8,0	13,9	119	7	69	8,0	13,4	114	9	63	6,5
12	25,5	125	4	75	10,0	20,6	125	4	76	10,5	11,4	119	7	69	8,0
13											18,3	125	4	76	10,0

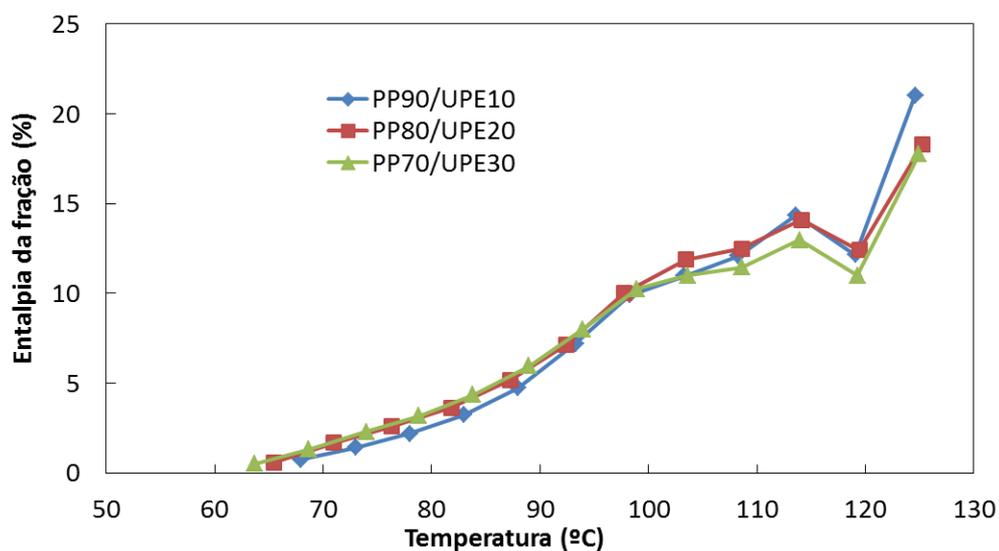


Figura 4.78 – Porcentagem de entalpia por fração dos filmes Base PP/U-PE determinadas a partir da curva da Figura 4.77.

As Figuras 4.79 - 4.81 mostram as curvas de DSC modulado com os resultados dos fluxos de calor total, reversível e não reversível. Comparando o

fluxo de calor total dos filmes base m-PE e base U-PE, percebe-se que os posicionamentos dos máximos das endotermas assim como os formatos das curvas e valores entálpicos são bastante equivalentes. No fluxo reversível nota-se os mesmos posicionamentos quando comparados os copolímeros de etileno de m-PE e U-PE, mas com valores endotérmicos de fusão maiores para o m-PE e valores equivalentes para o polipropileno. Neste, a área relativa aos shishes diminui com o aumento da porcentagem da fase dispersa em favor dos kebabs. As curvas do fluxo não reversível mostram exotermas de relaxação que diminuíram em intensidade com o aumento da porcentagem da fase dispersa entre 110-125°C para os copolímeros de polietileno. Para o polipropileno em ~163°C aparece uma exoterma de relaxação dos kebabs e dos cristalitos fragmentados seguido de recristalização destes sobre os shishes e finalmente fusão dos cristais metaestáveis criados na endoterma em ~170°C.

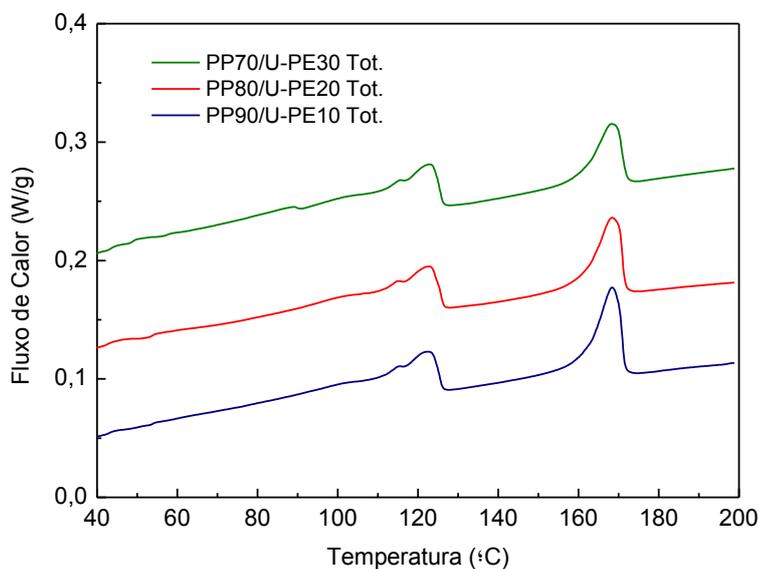


Figura 4.79 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes base PP/U-PE.

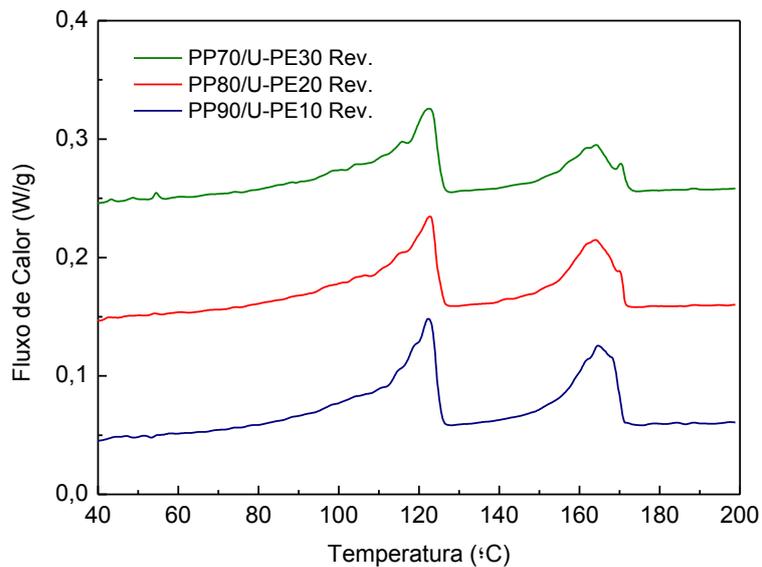


Figura 4.80 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes base PP/U-PE.

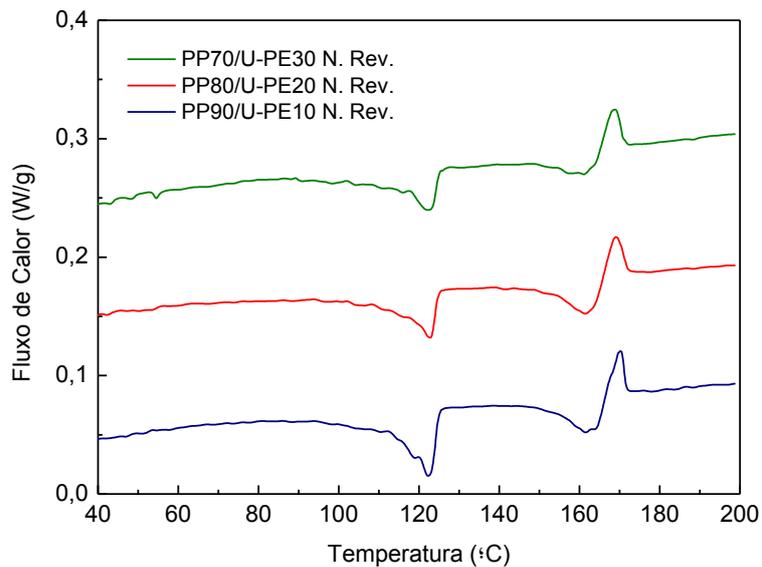


Figura 4.81 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes base PP/U-PE.

4.8.5 Filmes Base PP e POP

As curvas do primeiro aquecimento dos filmes base PP/POP aparecem na Figura 4.82. Com estes filmes aparecem diferenças significativas nas endotermas. Na região de fusão dos copolímeros de etileno os posicionamentos das fusões dos cristalitos mantiveram-se conforme os outros filmes base, com destaque para o ombro em aproximadamente 100°C que ficou mais pronunciado porque é justamente onde se encontra o ponto de fusão máximo do POP.

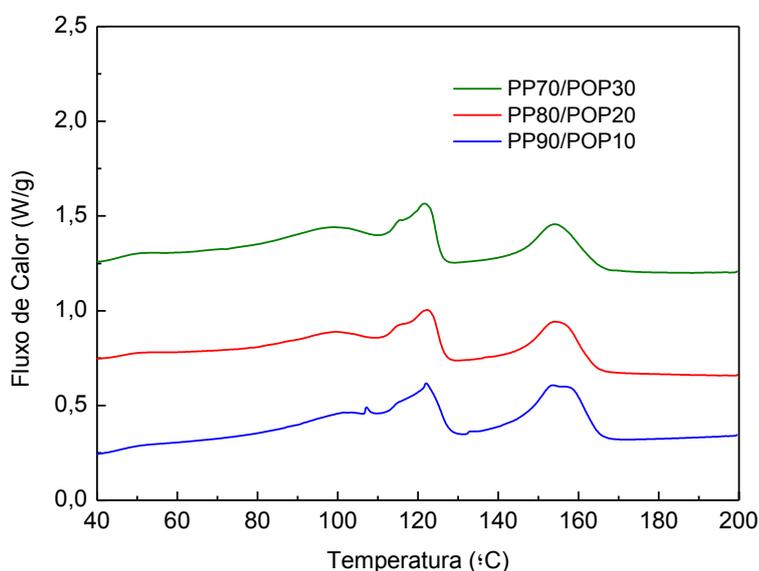


Figura 4.82 - Primeira corrida de fusão dos filmes base PP/POP.

Com relação à região de fusão do polipropileno o POP surtiu um efeito bastante relevante no comportamento térmico do PP. Os picos que antes se encontravam em 163°C se deslocaram para ~155°C gerando uma redução bastante expressiva de 8°C. Conforme os resultados de DTMA já apresentados no item 4.8, a fase amorfa do PP e do POP apresentaram miscibilidade parcial, possivelmente em função das ramificações do POP, uma vez que houve um decréscimo da T_g do polipropileno nestas misturas, que refletiu também no comportamento térmico da fase cristalina do PP. Os picos de fusão da matriz

se apresentaram largos e diminuíram em intensidade, e conseqüentemente em cristalinidade.

Provavelmente esta mistura na fase amorfa entre os dois componentes da camada central diminuiu a eficácia das ligações interfibrilares do polipropileno devido à presença da fase PE amorfa, dificultando a nucleação do polipropileno e o espessamento lamelar, formando estruturas shish kebabs menores. Nos filmes base PP/POP foram criadas estruturas do tipo shish kebab mais equilibradas com relação às quantidades de shishes e kebabs, visto que os picos largos do PP do primeiro aquecimento não tendem para maiores proporções de kebabs do que de shishes, ao contrário dos filmes base m-PE e U-PE que apresentaram maiores proporções de kebabs. Esta miscibilidade parcial de fase amorfa não implica em miscibilidade/compatibilidade entre as fases cristalinas do PP e do POP. Caso isto tivesse ocorrido às forças de delaminação entre camadas, teriam sido muito superiores aos dos outros filmes base, algo que não ocorreu. O deslocamento dos picos do PP para menores temperaturas também não indica que os shishes não foram formados, uma vez que os resultados mecânicos confirmam a anisotropia dos filmes com POP, justificando a presença fibrilar dos shishes preferencialmente na DM.

A Figura 4.83, apresenta o resultado do fracionamento térmico dos filmes base PP/POP. Nesta não se observam alterações de posicionamentos dos picos na região dos copolímeros de etileno quando comparados com os filmes base m-PE e U-PE, indicando que o POP é miscível no m-PE. Na região do polipropileno observa-se pico com máximo em 166°C e ombro a 160° (ambos deslocados para esquerda quando comparados com os filmes base m-PE e U-PE), assim como um decréscimo da área abaixo do pico de fusão do PP com o aumento da porcentagem mássica do POP. Os ombros nos filmes base PP/m-PE e PP/U-PE que estavam à direita dos picos foram para a esquerda. Como os shishes dos filmes base PP/POP estavam em uma proporção mais equilibrada com relação aos kebabs, àqueles mais estáveis serviram como nucleantes durante o fracionamento térmico e permitiram o espessamento das fibrilas evidenciado no pico forte a 166°C, enquanto que o

ombro a 160°C se refere à fusão dos kebabs e de cristalitos fragmentados lamelares que cristalizaram esferuliticamente e não conseguiram espessar as fibrilas.

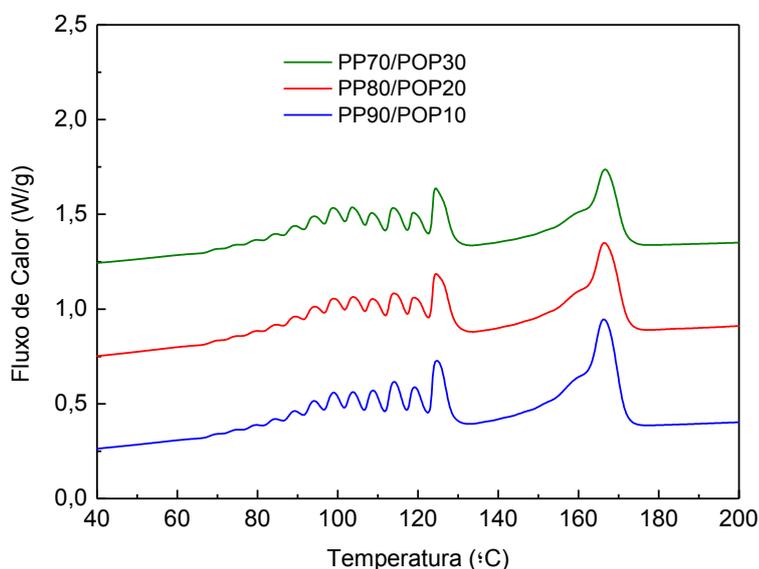


Figura 4.83 - Resultado do fracionamento térmico dos filmes base PP/POP.

A Tabela 4.10 mostra os resultados do fracionamento térmico com relação à entalpia de cada pico, T_m , cristalinidade, SCB e espessura de lamelas dos filmes base PP/POP. A Figura 4.84 mostra a porcentagem de entalpia de cada fração dos filmes base PP/POP. Percebe-se o efeito do aumento do POP sobre as frações mostrando a sensibilidade da técnica. Comparando estas curvas com as equivalentes do filme base PP/U-PE percebe-se que a presença do POP aumentou a porcentagem das frações próximas a 100°C.

Tabela 4.10 - Valores de entalpia de fusão, T_m , SCB, α_c e espessuras de lamelas para cada pico da curva fracionada por DSC dos filmes base PP/POP.

Pico	PP90/POP10					PP80/POP20					PP70/POP30				
	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)	ΔH (J/g)	T_{mx} (°C)	SCB (1/1000C)	α_c (%)	l (nm)
1	0,6	64	32	5	2,5	0,6	64	32	5	2,5	0,7	64	32	5	2,5
2	1,5	69	30	11	2,5	1,5	69	30	11	2,5	1,5	68	30	11	2,5
3	2,6	74	27	17	3,0	2,6	74	28	17	3,0	2,5	74	28	17	3,0
4	3,7	79	25	22	3,0	3,7	79	25	23	3,0	3,5	79	25	22	3,0
5	5,3	84	23	28	3,5	5,2	84	23	28	3,5	4,8	84	23	28	3,5
6	7,3	89	21	34	3,5	7,2	89	21	34	3,5	6,6	89	21	34	3,5
7	10,0	94	18	40	4,0	9,7	94	18	40	4,0	8,8	94	18	40	4,0
8	12,1	99	16	46	4,5	11,6	99	16	46	4,5	10,7	99	16	45	4,5
9	12,1	104	14	51	5,0	11,8	104	14	51	5,0	10,7	104	14	51	5,0
10	12,4	109	12	57	5,5	11,1	109	12	57	5,5	9,2	109	14	57	5,5
11	14,6	114	9	63	6,5	12,3	114	9	63	6,5	10,3	114	9	63	6,5
12	12,8	119	7	69	8,0	10,9	119	7	69	8,0	8,6	120	7	69	8,0
13	20,0	125	4	76	10,0	16,6	125	4	76	10,5	13,5	125	4	76	10,5

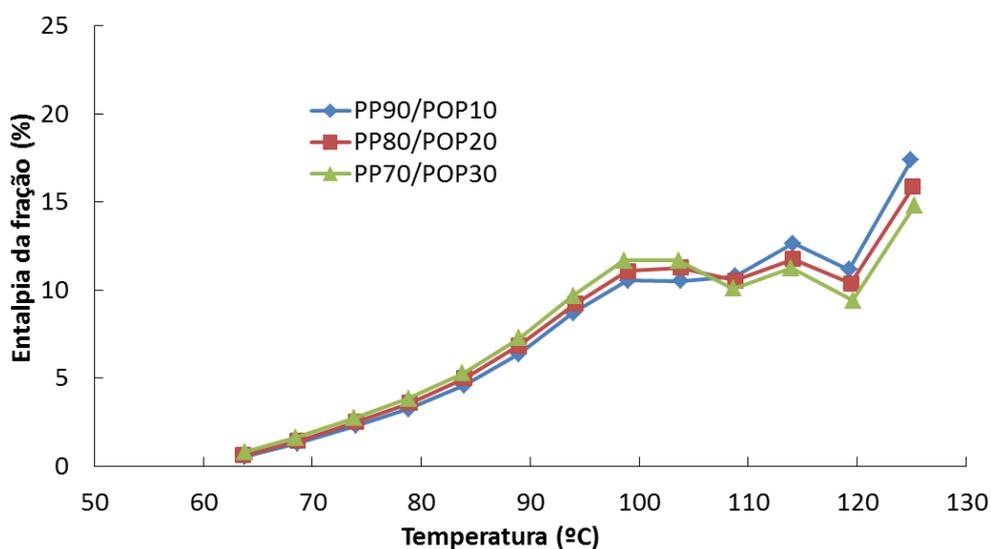


Figura 4.84 - Porcentagem de entalpia por fração dos filmes Base PP/POP determinadas a partir da curva da Figura 4.83.

As Figuras 4.85 - 4.87 mostram as curvas do DSC modulado dos filmes base PP/POP. O fluxo total na região de fusão dos polietilenos é bastante similar a da primeira corrida do DSC convencional. Na região do polipropileno os picos se apresentam mais finos do que a primeira corrida, mas também deslocados para temperatura menores, quando comparados com os outros filmes base m-PE e U-PE, com máximo em 162°C. Nas curvas reversíveis a fusão dos copolímeros de polietileno as endotermas aparecem em maiores níveis energéticos do que no caso do fluxo total, enquanto que na região do PP o aumento da fração mássica do POP diminuiu a área abaixo do pico de fusão do polipropileno. Nas curvas de calor não reversível, novamente aparecem exotermas entre 100-125°C em função da relaxação de tensão dos copolímeros de polietileno seguido por leves exotermas de relaxação dos kebabs, em intensidade menores do que nas outras blendas devido a menor porcentagem relativa de kebabs, seguido da endoterma de fusão dos kebabs recristalizados metaestáveis do PP.

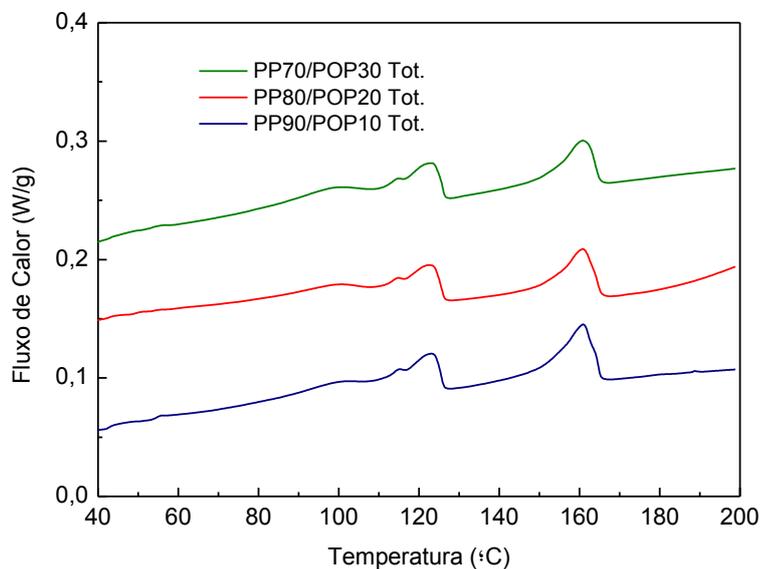


Figura 4.85 - Fluxo de calor total do MDSC dos filmes base PP/POP.

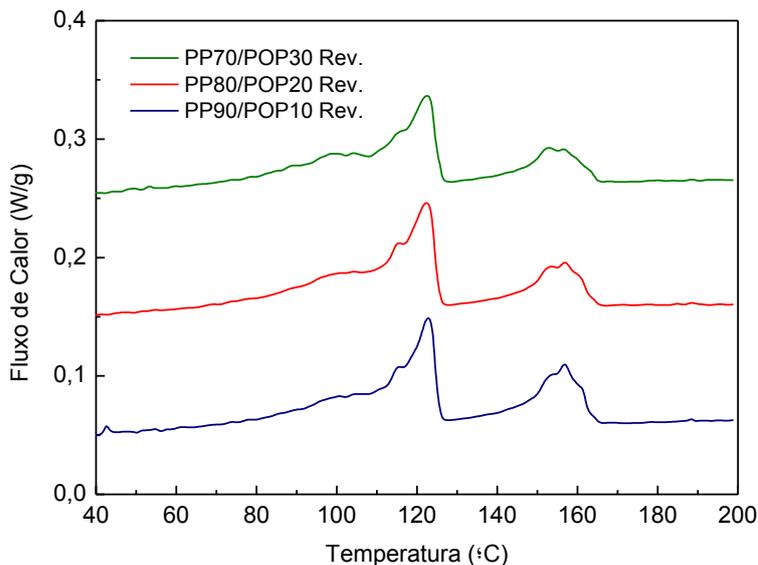


Figura 4.86 - Fluxo de calor reversível do MDSC dos filmes base PP/POP.

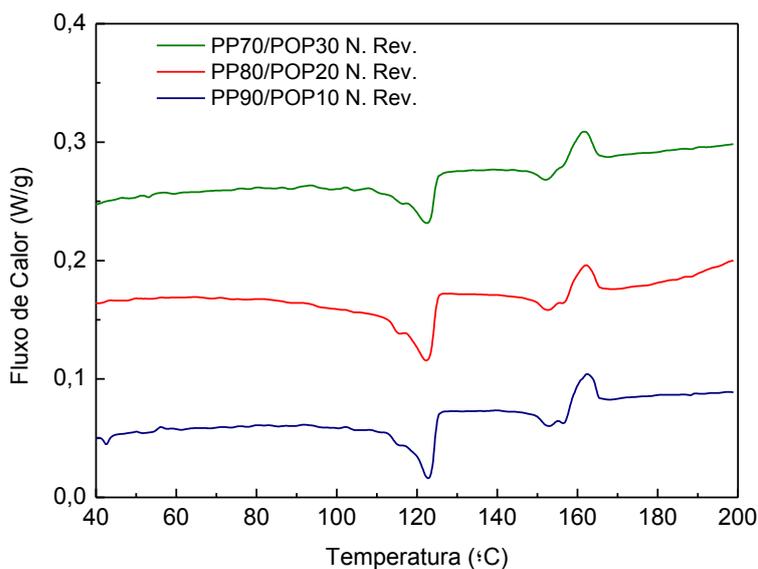


Figura 4.87 - Fluxo de calor não reversível do MDSC dos filmes base PP/POP.

A Figura 4.88 mostra as porcentagens representativas de cada fração com relação à temperatura dos filmes misturados com 30% de copolímeros de etileno na camada central. Nesta observa-se que os filmes base m-PE e U-PE são extremamente semelhantes, enquanto que o filme com POP mostra que a maioria das frações foram deslocadas para temperaturas menores indicando

que estes filmes apresentam maiores porcentagens de cadeias com ramificações curtas, que facilitaram a miscibilidade entre as fases amorfas do PP e do POP, afetando a T_g e a cristalinidade dos filmes base PP/POP.

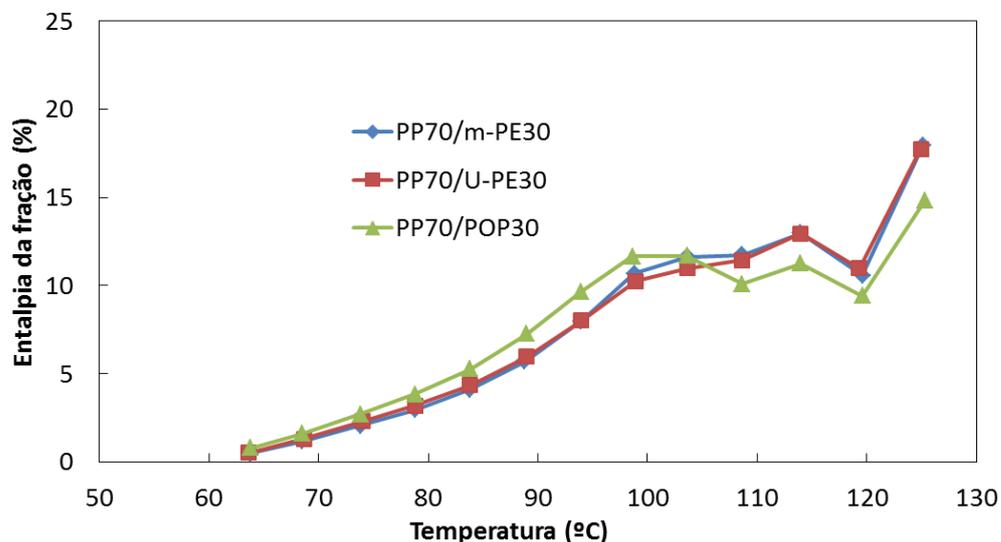


Figura 4.88 - Porcentagem de entalpia por fração dos filmes Base com 30% de m-PE, U-PE e POP.

4.8.6 Cristalinidade

A Tabela 4.11 resume os valores encontrados de cristalinidade dos grânulos, dos filmes simples e dos filmes base no primeiro aquecimento e no último aquecimento do fracionamento térmico.

Os valores de cristalinidade dos grânulos mostram um comportamento peculiar dos copolímeros de polietileno onde a cristalinidade do m-PE aumentou após o fracionamento em praticamente 10% ao passo que o U-PE e o POP mantiveram praticamente os mesmos valores. O grânulo do PP também sofreu um grande aumento percentual após a ciclagem perfazendo no final a cristalinidade de 50%.

Tabela 4.11 - Valores de cristalinidade obtidos no primeiro e no último aquecimento.

Amostra	% Mássica PP	% Mássica PE	1º Aquec.		Último Aquec. (SSA)	
			Crist. PP %	Crist. PE %	Crist. PP %	Crist. PE %
Grânulo m-PE		100		29		39
Grânulo U-PE		100		30		29
Grânulo POP		100		22		23
Grânulo PP	100		39		50	
m-PE100		100		39		40
PP100	100		39		53	
PP100/m-PE00	52	48	38	34	55	34
PP90/m-PE10	46	54	33	36	50	35
PP80/m-PE20	41	59	34	38	51	38
PP70/m-PE30	36	64	38	37	54	36
PP90/U-PE10	46	54	37	35	55	36
PP80/U-PE20	41	59	34	38	53	36
PP70/U-PE30	36	64	37	36	51	35
PP90/POP10	46	54	27	31	41	32
PP80/POP20	41	59	25	28	38	32
PP70/POP30	36	64	27	32	37	29

O filme m-PE100 apresentou uma cristalinidade tanto no primeiro aquecimento, como no aquecimento final em ~40%, o mesmo valor encontrado para o seu grânulo após a ciclagem. O filme PP100 exibiu um comportamento similar a do grânulo, tanto no primeiro como no último aquecimento com um grande aumento da cristalinidade após o tratamento térmico.

Os filmes base PP/m-PE e PP/U-PE mostraram valores de cristalinidades de ~36% no primeiro aquecimento tanto para o PP como para os copolímeros de polietileno. O fracionamento térmico promoveu o aperfeiçoamento cristalino somente do PP, ficando com valores de cristalinidade na média de ~53% e a cristalinidade dos copolímeros se mantiveram na média de 36%. A cristalinidade do PP no filme base PP/POP ficou na casa dos 26% no primeiro

aquecimento e 39% na corrida final do fracionamento, enquanto que a cristalinidade média dos copolímeros se manteve em ~30%.

4.8.7 T_m e T_c das blendas com 30% de copol. de PE após SSA

A Figura 4.89 ilustra um ciclo de aquecimento, isoterma e resfriamento dos filmes base com 30% de fase dispersa na camada central. Nesta, para exemplificar, foi utilizado o filme PP70/m-PE30 na temperatura de sementeação (T_s) de 180°C. Foram identificadas três transições térmicas: PE1, PE2 e PP, tanto na fusão (curva vermelha) como durante a cristalização (curva azul).

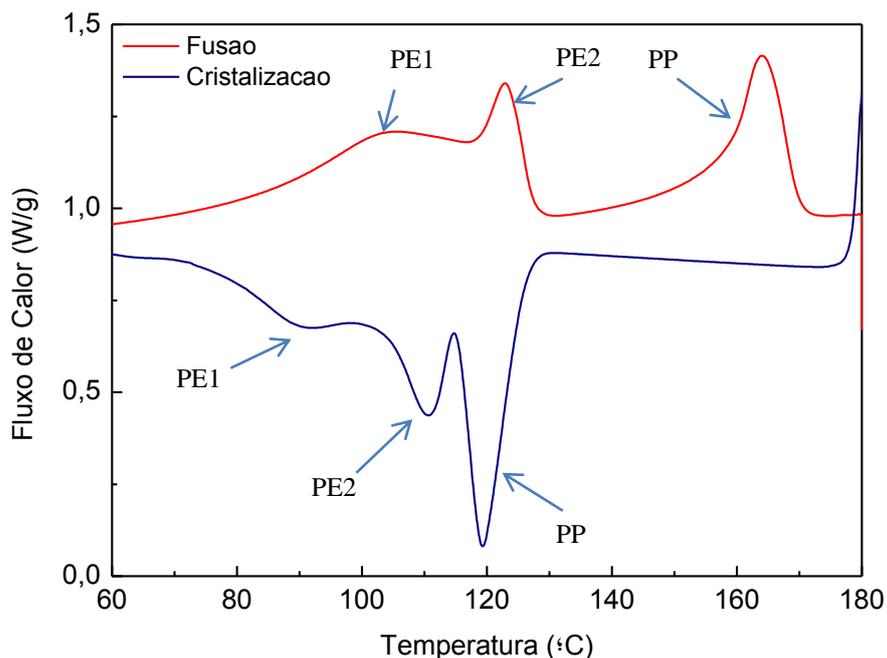


Figura 4.89 – Curvas de DSC geradas durante o fracionamento térmico do filme PP70/m-PE30 na $T_s = 180^\circ\text{C}$, que exemplifica os picos de fusão e de cristalização referentes a PE1, PE2 e PP.

Para cada ciclo foram identificadas as temperaturas de fusão e cristalização de PE1, PE2 e PP dos filmes PP70/mPE30, PP70/UPE e

PP70/POP30 com relação as temperaturas de sementeação, cujos resultados aparecem na Figura 4.90.

Para os filmes misturados com m-PE e com U-PE (Figuras 4.90 'a', 'b', 'c' e 'd'), na região dos copolímeros de polietileno, nota-se na fusão que as transições com máximos em $\sim 105^\circ\text{C}$ (PE1) e a $\sim 123^\circ\text{C}$ (PE2) não variaram seus posicionamentos significativamente até o encontro da T_m do PE1 e da T_m do PE2 com a reta $T_m=T_s$. Exceções na T_s de 115°C , onde ocorreu uma sobreposição de frações de PE1 e PE2 e no filme PP70/U-PE30 (Figura 4.90c) para o PE1, que mostra um discreto decréscimo na T_m entre T_s de 125 a 150°C em função da presença do U-PE. Passado o ciclo da T_s de 115°C , a T_m diminui linearmente com diminuição da T_s acompanhando a reta $T_m=T_s$ até a fusão de todos os cristalitos.

Durante a cristalização dos filmes com m-PE e U-PE, na T_s de 125°C , todas as frações do PE2 já haviam sido formadas. Nestas lamelas durante o fracionamento térmico ocorreu uma leve auto-nucleação refletida no discreto aumento da T_c a partir da T_s de 155°C (ver Figuras 4.90 'b' e 'd') e relaxação uma vez que estas cristalizaram imediatamente após o resfriamento, logo abaixo das temperaturas de sementeação. Durante a cristalização de PE1, passada a T_s de 115°C , a T_c diminui drasticamente com a ciclagem uma vez que passado este ponto ocorreu apenas à cristalização das lamelas de baixa massa molar e alta SCB, ou seja, com baixa espessura de lamelas e maiores dificuldade de cristalização.

No caso do filme com POP, observa-se que as curvas da T_m e da T_c com relação à T_s do PE2 apresentaram basicamente os mesmos valores que os encontrados para os filmes com m-PE e U-PE, o que era esperado uma vez que os cristalitos do PE2 são referentes a fusão do m-PE. Para o PE1, durante o comportamento de fusão no filme PP70/POP30 a sobreposição que ocorreu na T_s de 115°C nos filmes com m-PE e U-PE não apareceu porque o POP aumentou a concentração de lamelas nas proximidades de 100°C e deslocou a T_m para esta temperatura ao invés de 105°C dos filmes base m-PE e U-PE. Devido a este deslocamento, a temperatura de cristalização se manteve

constante até a T_s de 105°C, para depois cair abruptamente devido as maiores dificuldade de cristalização das lamelas menores e com alta SCB.

Na região do polipropileno, para os filmes base m-PE e U-PE a T_m manteve-se constante até a T_s de 165°C onde ocorreu até este ponto apenas a relaxação dos cristalitos do PP. Passado este ponto a T_m caiu linearmente seguindo a reta $T_m \times T_s$ em função do fracionamento dos shish kebabs de tamanhos diferentes até o completo fracionamento na T_s de 140°C. Durante a cristalização, a partir da T_s de 175°C, a T_c aumentou devido ao início da auto-nucleação dos kebabs sobre os shishes refletindo na T_c . Este fenômeno deu continuidade até a T_s de 160°C, onde o espessamento fibrilar atingiu o ponto máximo na T_c de 145°C (~25°C superior à encontrada na primeira ciclagem), e depois decresceu até a T_c de 135°C na T_s de 140°C, em função da cristalização dos cristalitos menores.

O comportamento do PP misturado ao POP na camada central foi distinto dos demais filmes. Neste caso a T_m caiu para ~155°C e manteve-se nesse patamar até a T_s de 155°C, caindo linearmente até o completo fracionamento do PP na T_s de 145°C. Durante a cristalização, ocorreu uma coincidência perfeita entre as temperaturas de cristalização do PP com a T_c do PE2 em 111°C até a T_s de 170°C. Depois a T_c do PP aumentou atingindo um máximo em 141°C (devido à auto nucleação dos kebabs sobre os shishes) para depois decrescer e completar o fracionamento na T_s de 140°C. O POP reduziu a T_m e a T_c do PP e do PE na região do PE1, mas não afetou o pico referente ao m-PE do PE2, indicando, mais uma vez, que o POP afetou as regiões cristalinas do polipropileno e das frações de menores massas molares do polietileno.

A Figura 4.90 mostra que os polietilenos ficaram todos dentro do domínio I (ver item 3.2.6.1), onde após a fusão completa dos cristalitos, estes cristalizaram depois em uma T_c padrão. O polipropileno ficou dentro do domínio I entre 170-180°C. De 160-170°C ficou no domínio II, ou seja, ocorreu autonucleação e cristalização em uma T_c maior. Abaixo de 160°C ocorreu autonucleação e relaxação dos cristalitos do PP, com cristalização imediatamente após o resfriamento, logo abaixo da T_s .

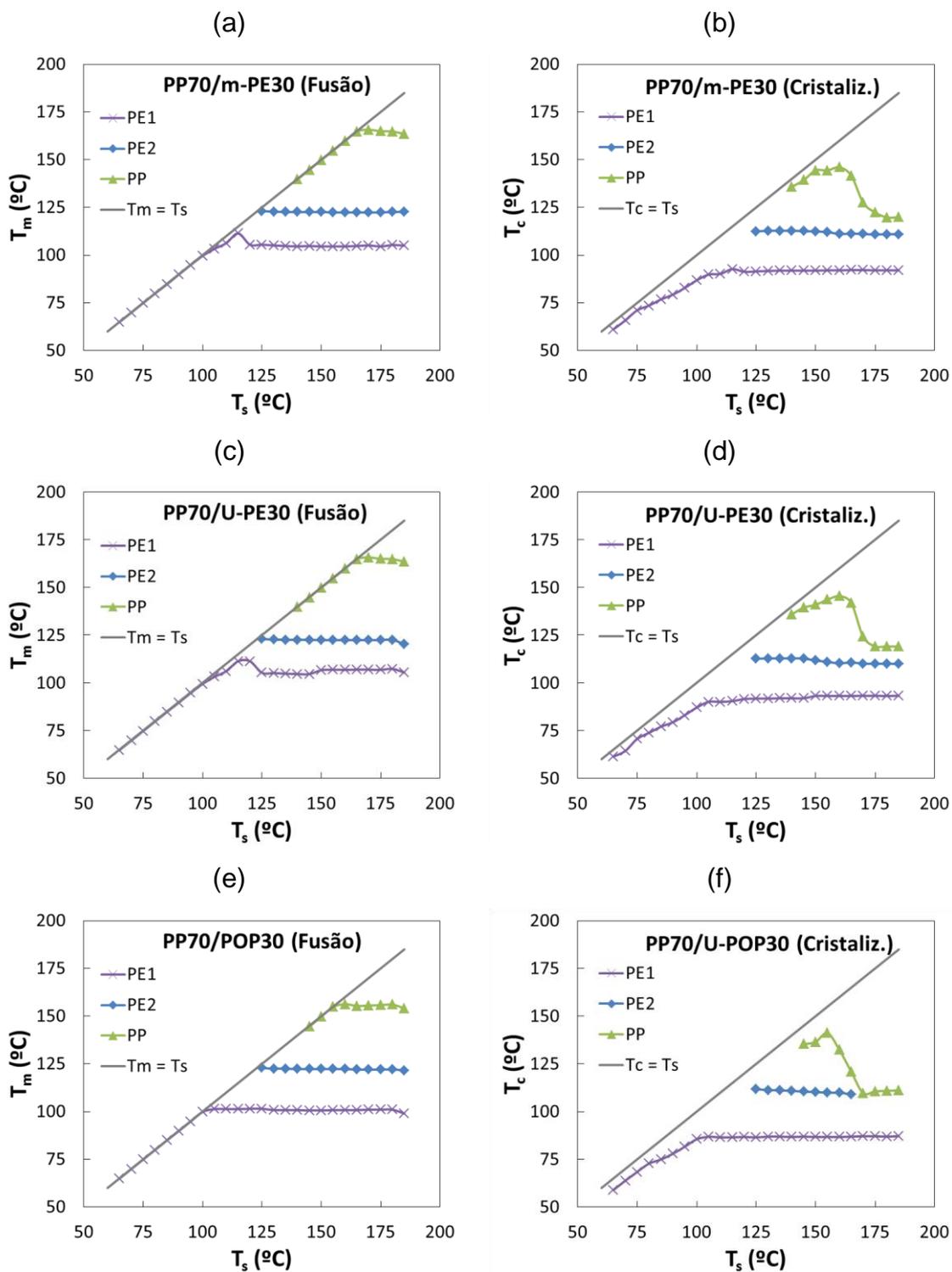


Figura 4.90 - Valores de T_m e T_c dos filmes base com 30% de fase dispersa na camada central obtidos durante o fracionamento térmico.

4.9 Birrefringência

4.9.1 Filmes Simples

A Figura 4.91 mostra os valores de birrefringência medidos por microscopia ótica com luz polarizada dos filmes PP100 e mPE100, desde a temperatura ambiente até a fusão.

Para o filme de m-PE100 o Δn acresce linearmente com o aumento da temperatura dobrando o seu valor na temperatura de 95°C (quando comparado com o encontrado na ambiente), para em seguida decrescer até desaparecer em 120°C. No caso deste filme ocorreu espessamento lamelar onde as lamelas mal formadas e dispersas do polietileno tiveram a oportunidade de se movimentar e se alinhar em uma forma mais perfeita até 95°C (lamelas com espessura estimada de 4nm, segundo a Tabela 4.7). No tempo de espera de 10 minutos para o filme de m-PE100 observou-se um comportamento diferente do encontrado no estabilizado por 2 minutos. Neste caso o Δn decresceu até a temperatura de 110°C e em seguida aumentou drasticamente de 0,5 para $2,2 \times 10^{-3}$ em 120°C para finalmente zerar o Δn em 125°C.

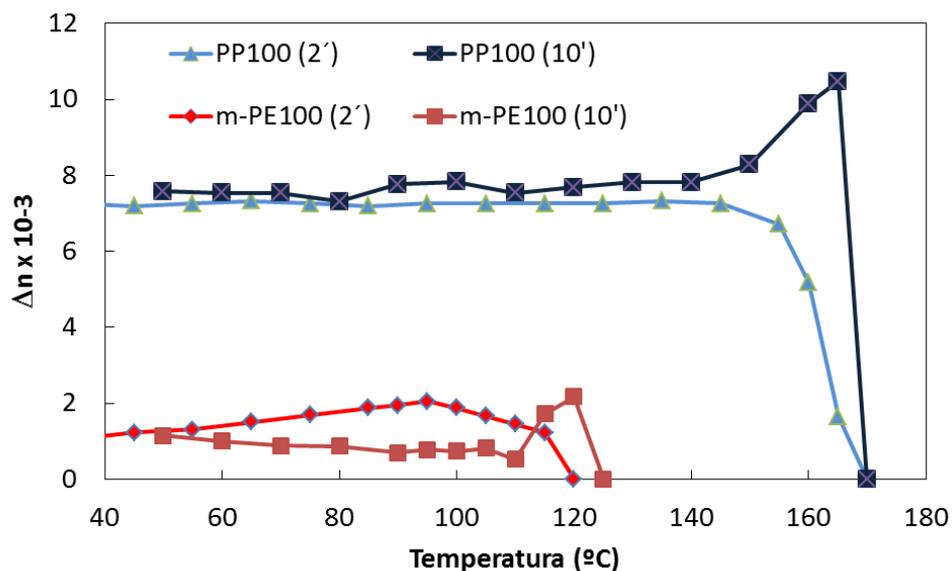


Figura 4.91 - Birrefringência dos filmes simples em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.

No tempo de estabilização de 10 minutos, as lamelas inicialmente se alinharam preferencialmente na DM nos minutos iniciais de estabilização, mas com o decorrer do tempo estas puderam relaxar em uma condição mais isotrópica reduzindo o Δn até 110°C. Passado este ponto a birrefringência aumentou consideravelmente e atingiu um pico em 120°C, onde nesta temperatura a alta mobilidade das lamelas permitiu alinhamento preferencial na DM.

No tempo de espera de 2 minutos percebe-se uma alta estabilidade dos valores da birrefringência do filme puro de PP em $7,3 \times 10^{-3}$ da temperatura ambiente até 155°C. A partir deste ponto o polipropileno começa a fundir chegando a um mínimo de 1,7 a 165°C quando finalmente a birrefringência zera em 170°C. Para o filme PP100 com temperatura de estabilização antes da leitura de 10 minutos a birrefringência permaneceu próxima ao filme estabilizado por 2 minutos, no entanto, ao chegar à temperatura de 150°C, ou seja, quando o polipropileno começa a fundir de fato, a birrefringência aumenta expressivamente. Este fato, com base no modelo que vem sendo montado de um filme composto de estruturas do tipo shish kebab, justifica este comportamento. Este aumento perto da fusão do PP pode ser explicado através da relaxação dos kebabs, que com um tempo de estabilização/relaxação maior, permitiu que os shishes servissem de substrato para acomodação dos kebabs, espessando a fibrila e conseqüentemente aumentando a orientação na MD e a birrefringência.

O fenômeno do espessamento lamelar que ocorreu no PP perto do limiar da fusão total também ocorreu no PE, mas em menor intensidade. Ambos os filmes m-PE100 e PP100 apresentaram o direcionamento preferencial das cadeias na direção MD, observado pelo posicionamento dos corpos de prova no porta amostra do microscópio com relação ao polarizador e analisador cruzados.

4.9.2 Filmes Base PP/(m-PE, U-PE e POP)

As Figuras 4.92 - 4.94 mostram as curvas de $\Delta n \times$ Temperatura dos filmes de PP/mPE, PP/UPE e PP/POP obtidos após estabilização de 2 minutos na temperatura em questão antes da leitura, com as suas respectivas variações de porcentagens nas camadas centrais. Nestas também aparecem as curvas dos filmes misturados com 30% de fase dispersa estabilizados por 10 minutos.

As curvas destes filmes apresentam um platô inicial desde a temperatura ambiente até o início da fusão efetiva dos polietilenos. Na sequência ocorre uma queda entre 100-120°C até chegar a um novo platô referente apenas ao polipropileno estrutural da camada central, visto que os polietilenos já fundiram e não contribuem mais com o Δn . Após este platô a birrefringência aumenta aparecendo picos entre 150 - 155°C seguidas de imediatas extinções de Δn a 160 - 170°C, para os filmes misturados com (m-PE e U-PE) e POP, respectivamente. Também observam-se nestas curvas que os valores de birrefringência diminuem com o aumento da porcentagem mássica de PE nas camadas centrais, evidenciando a excelente sensibilidade da técnica. A Tabela 4.12 resume os valores encontrados de birrefringência.

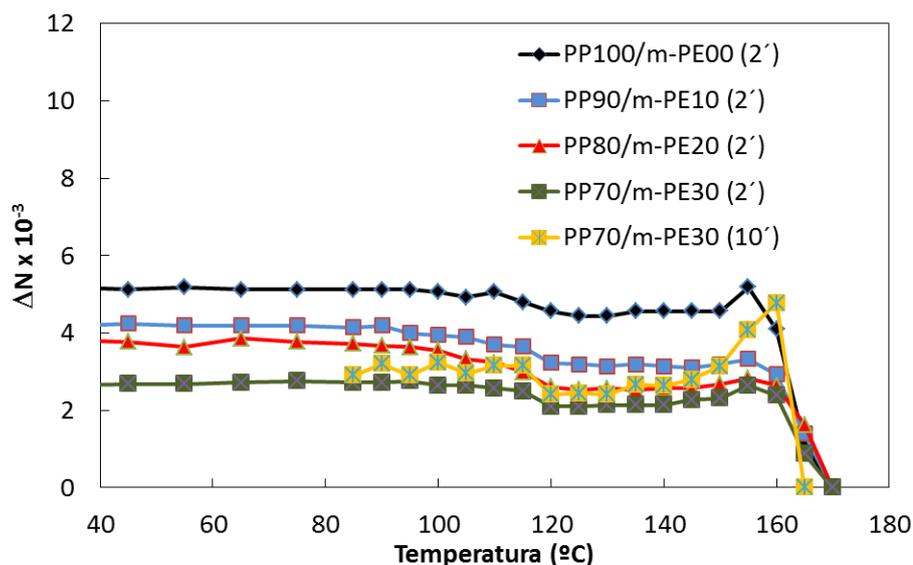


Figura 4.92 - Birrefringência dos filmes base m-PE em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.

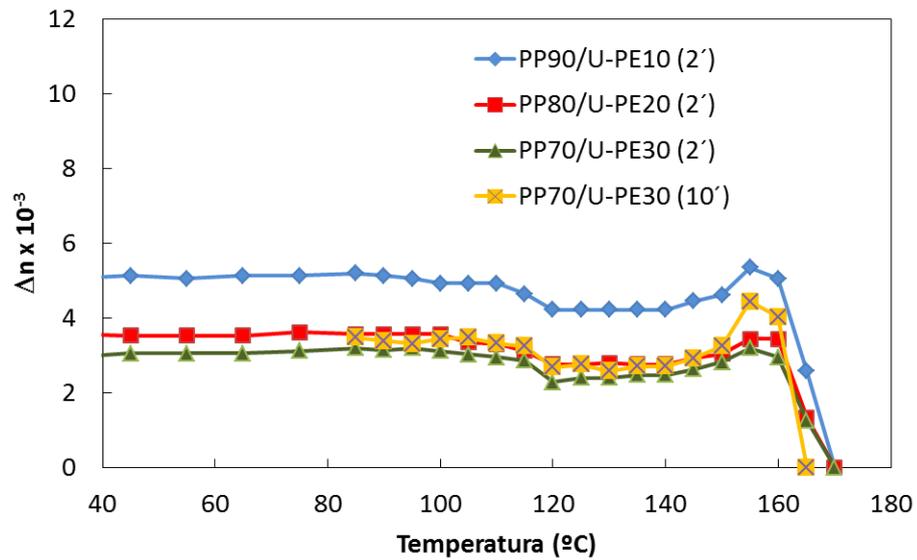


Figura 4.93 - Birrefringência dos filmes base U-PE em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.

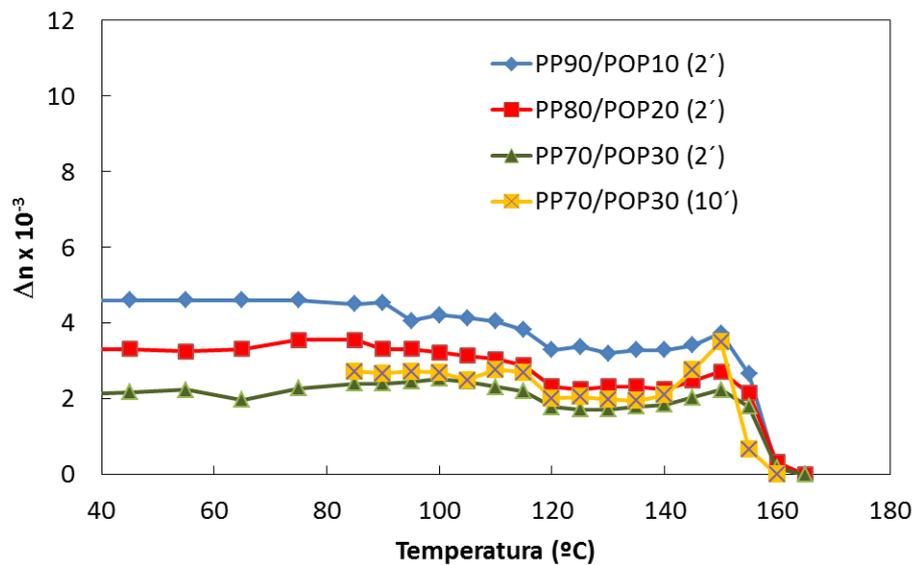


Figura 4.94 - Birrefringência dos filmes base POP em função da temperatura com medições após 2 e 10 minutos de estabilização antes da leitura.

Tabela 4.12 - Resultados de birrefringência dos filmes base após 2 e 10min. de estabilização térmica antes da leitura.

Estab.(min)	Material	1º Platô		Queda		2º Platô		Pico		Extinção	
		Δn	ΔT	Δn	ΔT	Δn	ΔT	Δn	T	Δn	T
2	PP100/mPE00	5,1	30-110	5,1-4,6	110-120	4,6	120-150	5,2	155	0	170
	PP90/mPE10	4,2	30-110	4,2-3,2	110-120	3,2	120-150	3,3	155	0	170
	PP80/mPE20	3,8	30-110	3,8-2,6	110-120	2,6	120-150	2,8	155	0	170
	PP70/mPE30	2,6	30-110	2,6-2,2	110-120	2,2	120-150	2,6	155	0	170
	PP90/UPE10	5,1	30-100	5,1-4,2	110-120	4,2	120-140	5,4	155	0	170
	PP80/UPE20	3,6	30-100	3,6-2,8	100-120	2,8	120-140	3,4	155	0	170
	PP70/UPE30	3,1	30-100	3,1-2,4	100-120	2,5	120-140	3,2	155	0	170
	PP90/POP10	4,5	30-110	4,5-3,3	110-120	3,3	120-145	3,7	150	0	160
	PP80/POP20	3,3	30-110	3,3-2,3	110-120	2,3	120-145	2,7	150	0	160
	PP70/POP30	2,2	30-110	2,2-1,7	110-120	1,7	120-145	2,2	150	0	160
10	PP70/mPE30 10	3,1	85-115	3,1-2,6	115-120	2,6	120-145	4,8	160	0	165
	PP70/UPE30 10	3,4	85-115	3,4-2,7	115-120	2,7	120-145	4,4	155	0	160
	PP70/POP30 10	2,7	85-115	2,7-2	115-120	2	120-145	3,5	150	0	155

É interessante observar o drástico aumento na birrefringência dos filmes misturados com 30% de fase dispersa na camada central quando estabilizados por 10 minutos em altas temperaturas. Os valores de Δn apresentam os valores máximos das curvas, em 160, 155 e 150°C, para o m-PE, U-PE e POP, respectivamente. Este aumento, conforme ocorreu no filme PP100, é resultado da relaxação dos kebabs e espessamento dos shishes no limiar da fusão. Conforme mostra a Figura 4.95, este efeito de orientação molecular ficou um pouco mais acentuado no filme PP70/m-PE30.

A Figura 4.96 mostra os valores encontrados de birrefringência dos filmes simples e dos filmes base à temperatura ambiente. Dentre os filmes misturados com 30% de copolímero de polietileno na camada central, aquele com U-PE foi o que apresentou a maior orientação molecular enquanto que a opção com o POP apresentou o menor valor. É curioso o fato de que os filmes são compostos com mais de 50% em peso de polietileno, exceto o filme PP100/mPE00 que tem 48% de PE, e a birrefringência aumentou na média em 4 vezes quando comparado ao filme puro de m-PE devido a presença do PP. A Figura 4.96 também mostra a sensibilidade da técnica de MOLP, que foi capaz de detectar com relativa facilidade as diferenças de porcentagens mássicas das fases dispersas, facilidade esta não encontrada nas outras técnicas utilizadas neste estudo.

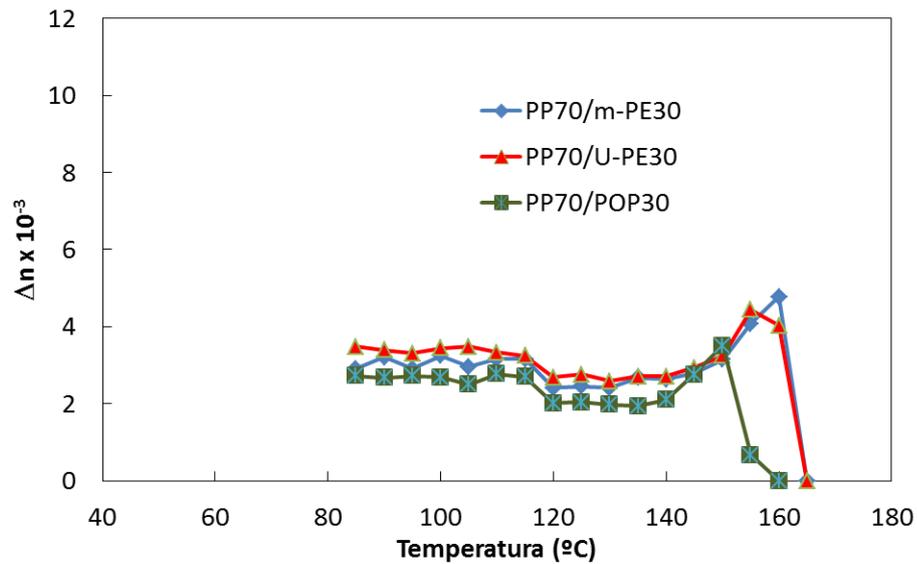


Figura 4.95 - Birrefringência dos filmes base com 30% de m-PE, U-PE e POP em função da temperatura com medições após 10 minutos de estabilização antes da leitura.

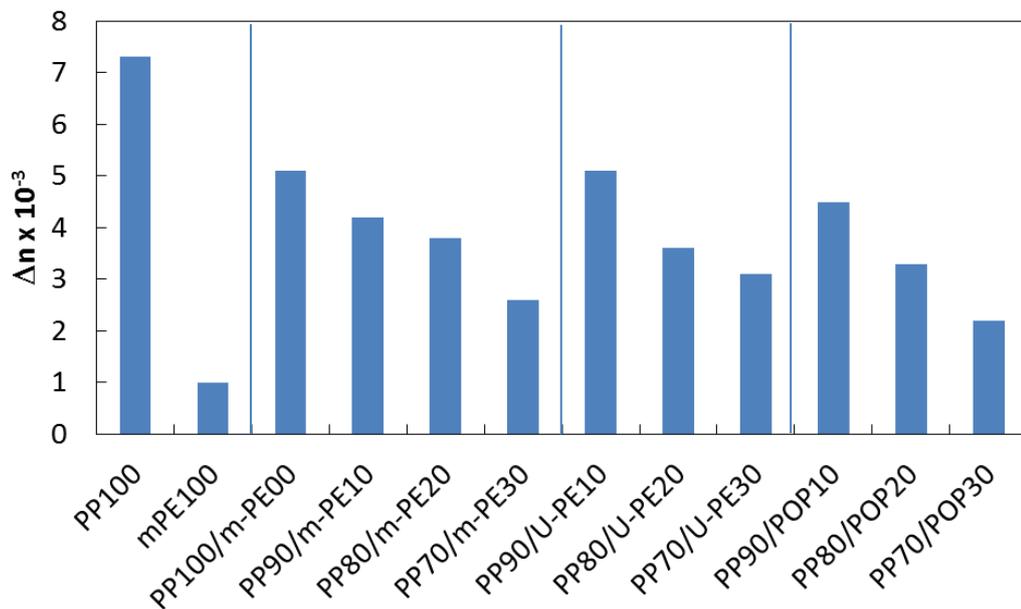


Figura 4.96 - Birrefringência de todos os filmes simples e base na temperatura ambiente.

A Figura 4.97 exibe os valores de birrefringência com a temperatura dos filmes PP/mPE, mas desta vez comparados com os resultados esperados normalizados pela concentração utilizando os valores de Δn encontrados para os filmes puros m-PE100 e PP100 (estabilizados 2 minutos). Comparando a

Figura 4.92 com a 4.97 percebe-se claramente para o filme PP100/mPE00 que os valores encontrados de birrefringência foram significativamente superiores aos esperados, na ordem de 17% na temperatura ambiente, por exemplo. É possível notar que o platô encontrado nos filmes até 110°C, a princípio, não deveria ocorrer, uma vez que existe um aumento da birrefringência devido a contribuição do polietileno conforme mostra a curva normalizada.

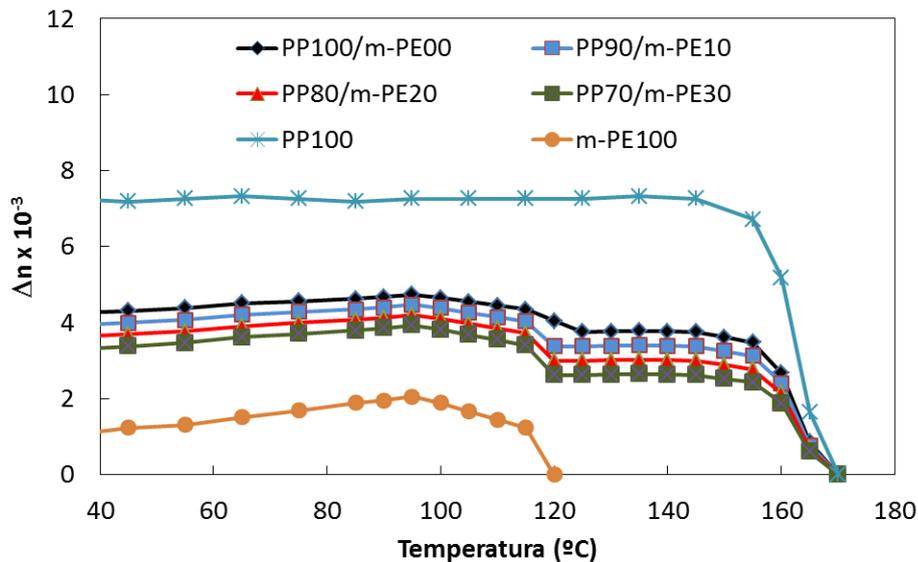


Figura 4.97 - Birrefringência dos filmes base m-PE calculados em função da temperatura com medições após 2 minutos de estabilização antes da leitura considerando os valores de Δn encontrados nos filmes simples m-PE100 e PP100.

Para os filmes misturados com 10 e 20% de m-PE na camada central, ainda observa-se uma maior birrefringência na temperatura ambiente, mas muito mais discreta que aquela encontrada no filme PP100/mPE00. Porém nota-se que à medida que a temperatura e a concentração aumentam, ocorre uma inversão dos resultados de Δn onde os valores encontrados passam a ser menores que o esperado, voltando a se aproximar em 155°C, quando o PP começa a atingir o ponto máximo de fusão. No caso do filme PP70/mPE30 a inversão foi completa, desde a temperatura ambiente até o ponto de encontro a 155°C. Neste filme a diferença de Δn encontrada ficou 19% menor que o esperado.

Este fenômeno foi intrigante, e pode ser atribuído ao fato de que a camada central passou pela matriz de extrusão com uma abertura que correspondente a $26\mu\text{m}$, ao passo que os filmes puros passaram por uma abertura de $50\mu\text{m}$, ocasionando uma maior orientação no filme base, portanto, justificando estes resultados para o filme PP100/mPE00 cuja camada central constituída de 100% de PP é bastante rígida. À medida que foi adicionado m-PE na camada central, estas partículas diminuíram a orientação molecular das cadeias do fundido durante a passagem pela matriz justificando estes valores menores de birrefringência encontrados quando comparados com os valores calculados na Figura 4.97.

As Figuras 4.98 - 4.100 apresentam os resultados de birrefringência na temperatura ambiente dos filmes PP70/m-PE30, PP70/U-PE30 e PP70/POP30 (que foram estabilizados por 10 minutos por temperatura de medição) após o tratamento térmico comparados com os valores medidos durante o ensaio. Estas curvas foram obtidas ponto a ponto, com uma amostra por medição.

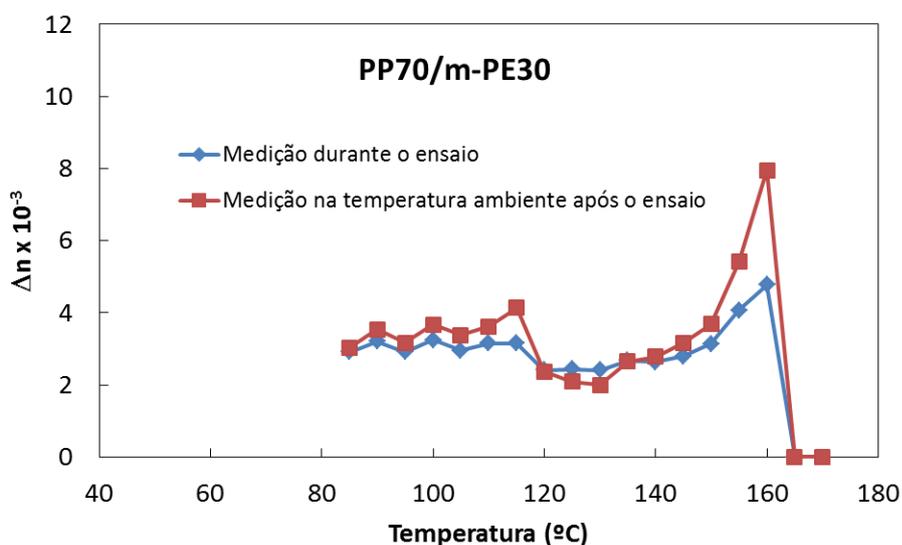


Figura 4.98 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/m-PE30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.

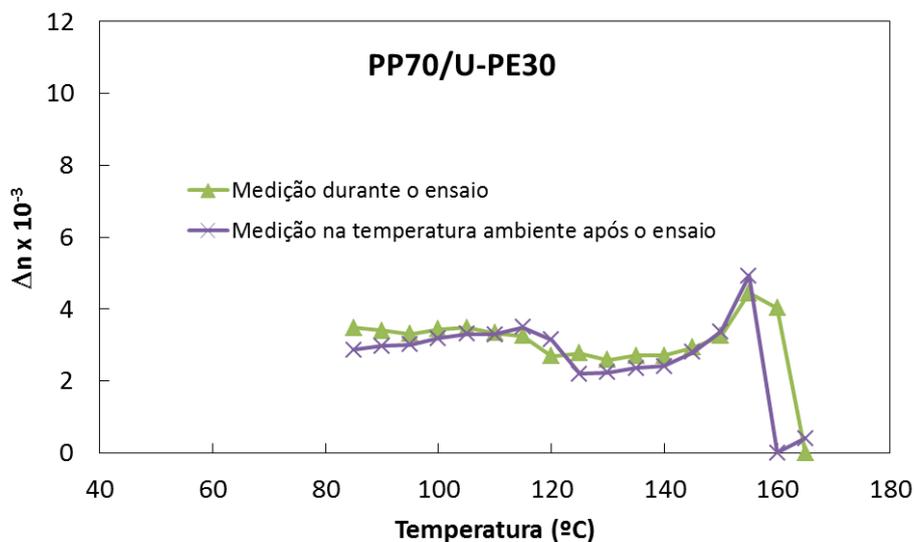


Figura 4.99 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/U-PE30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.

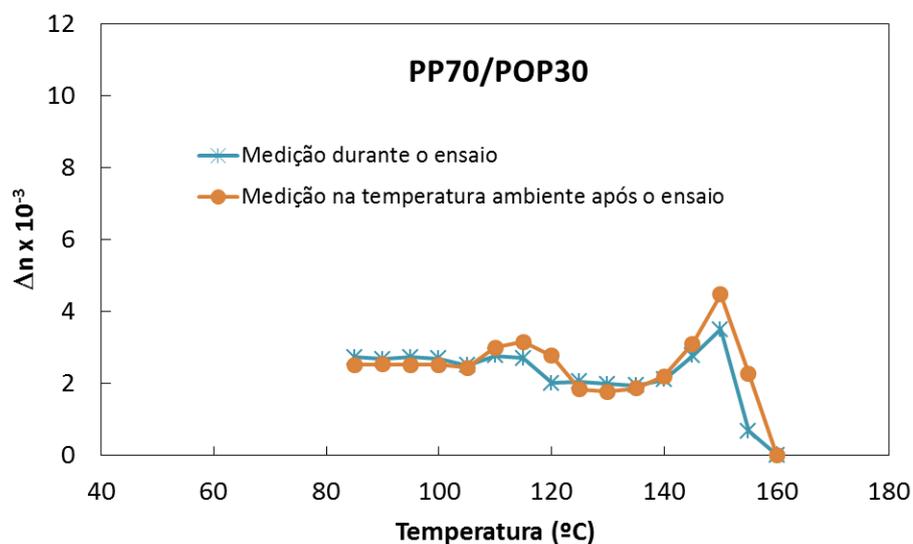


Figura 4.100 - Birrefringência na temperatura ambiente do filme PP70/POP30 em função da temperatura de tratamento térmico com estabilização de 10 minutos comparado com os valores encontrados durante o ensaio.

Nestas figuras estão sendo comparados os valores de Δn obtidos nas Figuras 4.92 – 4.94. O objetivo foi verificar se os shishes resistiram à alta temperatura no limiar da fusão e promoveram o aumento da orientação molecular, após medição do Δn na temperatura ambiente.

Quanto ao filme PP70/m-PE30, o aumento do Δn foi extremamente pronunciado, especialmente nas temperaturas acima de 150°C, onde a 160°C, ou seja, no limiar da completa fusão do polipropileno, ocorreu um rearranjo molecular extremo que resultou em um material com birrefringência de $\sim 8 \times 10^{-3}$, ou seja, mais do que três vezes superior aquele encontrado a temperatura ambiente. Quanto ao filme PP70/UPE30 os resultados encontrados também mostram um leve aumento perto do ponto de fusão do polipropileno, mas não tão fortes quanto aos encontrados no filme com m-PE. Com relação aos filmes com POP, valem os mesmos comentários dados ao U-PE.

De modo a verificar o efeito do tratamento térmico no filme PP70/m-PE30 durante o ensaio de MOLP, ensaios de DSC foram feitos diretamente nas amostras que geraram as curvas da Figura 4.98, uma vez que estas curvas foram montadas ponto a ponto com uma amostra por medição. Os resultados da calorimetria diferencial de varredura aparecem na Figura 4.101. Estes foram conduzidos da temperatura ambiente até 200°C na taxa de 10°C/min. Depois foram mantidos em 200°C por 10 minutos, seguido de resfriamento e reaquecimento final até 200°C.

Os termogramas mostraram que na região de fusão do m-PE os resultados ao longo de todo o tratamento térmico sofrido durante os ensaios de MOLP foram equivalentes, apesar das diferenças de formatos nas temperaturas de tratamento menores. À medida que a temperatura foi aumentada o formato das curvas foi ficando mais simétrico em função da relaxação do material. Na região de fusão do PP percebe-se uma constância nos valores dos picos até o tratamento térmico de 140°C, indicando que as estruturas cristalinas são estáveis até esta temperatura. A partir do tratamento de 155°C começa o deslocamento do pico de fusão para maiores temperaturas. Em tratamentos de 165 e 170°C o deslocamento do pico de fusão chega a um máximo gerando o impressionante pico de fusão a 176°C.

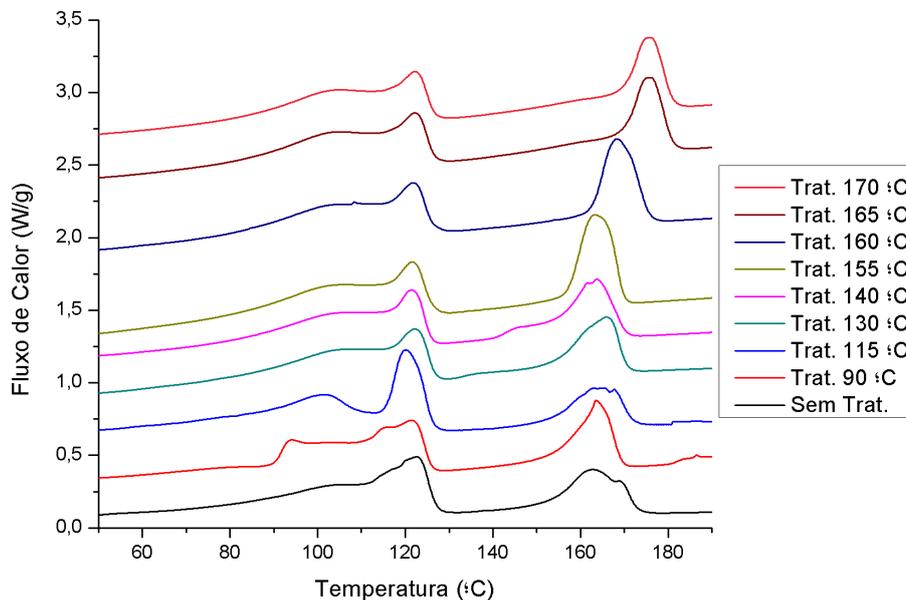


Figura 4.101 - Curvas de DSC durante o primeiro aquecimento das amostras de PP70/m-PE30 que sofreram tratamento térmico de 10 minutos antes das medições de birrefringência.

Estes resultados concordam perfeitamente com a variação de Δn encontrados nos ensaios de MOLP. As curvas de DSC corroboram com o modelo que vem sendo apresentado neste trabalho, onde a partir de 155°C os kebabs do PP relaxam e espessam os shishes deslocando a temperatura de fusão para altos valores, mostrando a alta estabilidade destas estruturas fibrilares.

A Figura 4.102 mostra o resultado de DSC após o segundo aquecimento. Fica claro que o tratamento térmico sofrido pelas amostras finalmente destruiu a estrutura cilíndrica fibrilar do tipo shish kebab resultando em uma estrutura esferulítica sem orientação preferencial, uma vez que todas as curvas são coincidentes e não mostram mais o pico de fusão dos shishes.

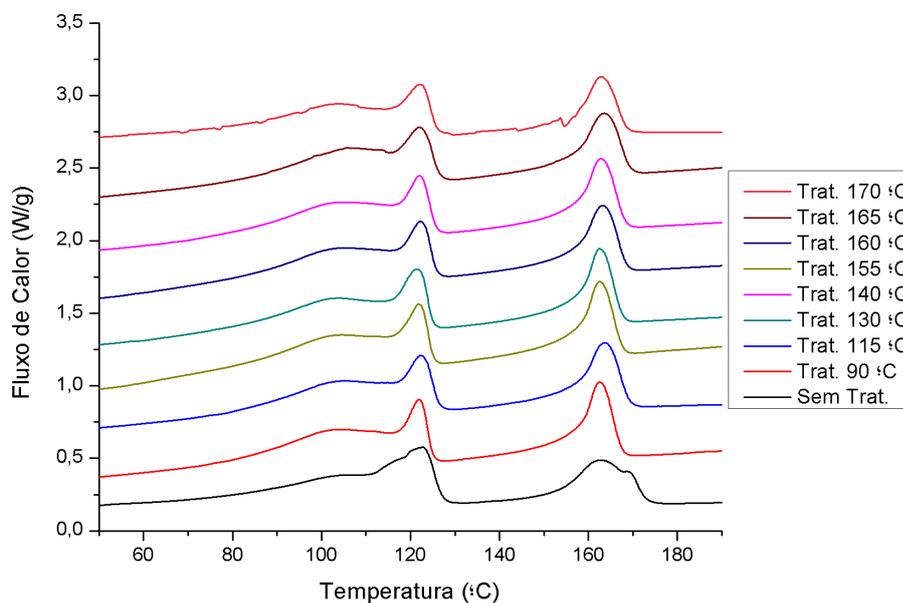


Figura 4.102 - Curvas de DSC durante o segundo aquecimento das amostras de PP70/m-PE30 que sofreram tratamento térmico de 10 minutos antes das medições de birrefringência.

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.103, 4.104 e 4.105 mostram as micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes PP70/m-PE30, PP70/U-PE30 e PP70/POP30, respectivamente. Estas foram feitas com respeito as direção de extrusão e transversal após fratura criogênica dos filmes com aumentos de 1250, 5000 e 10000x, sem qualquer ataque químico para melhorar o contraste que poderiam gerar artefatos.

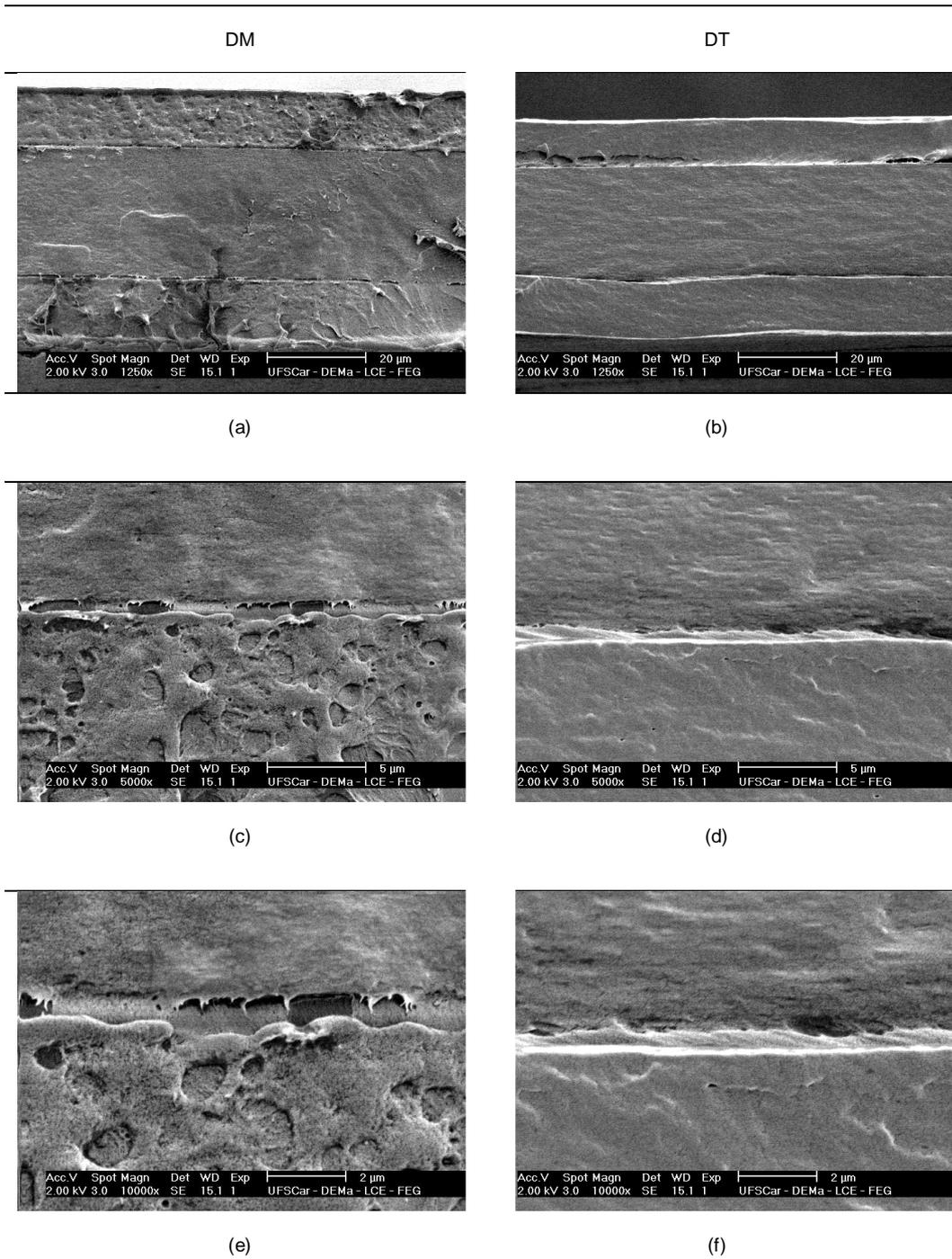


Figura 4.103 - Micrografias de MEV do filme PP70/m-PE30.

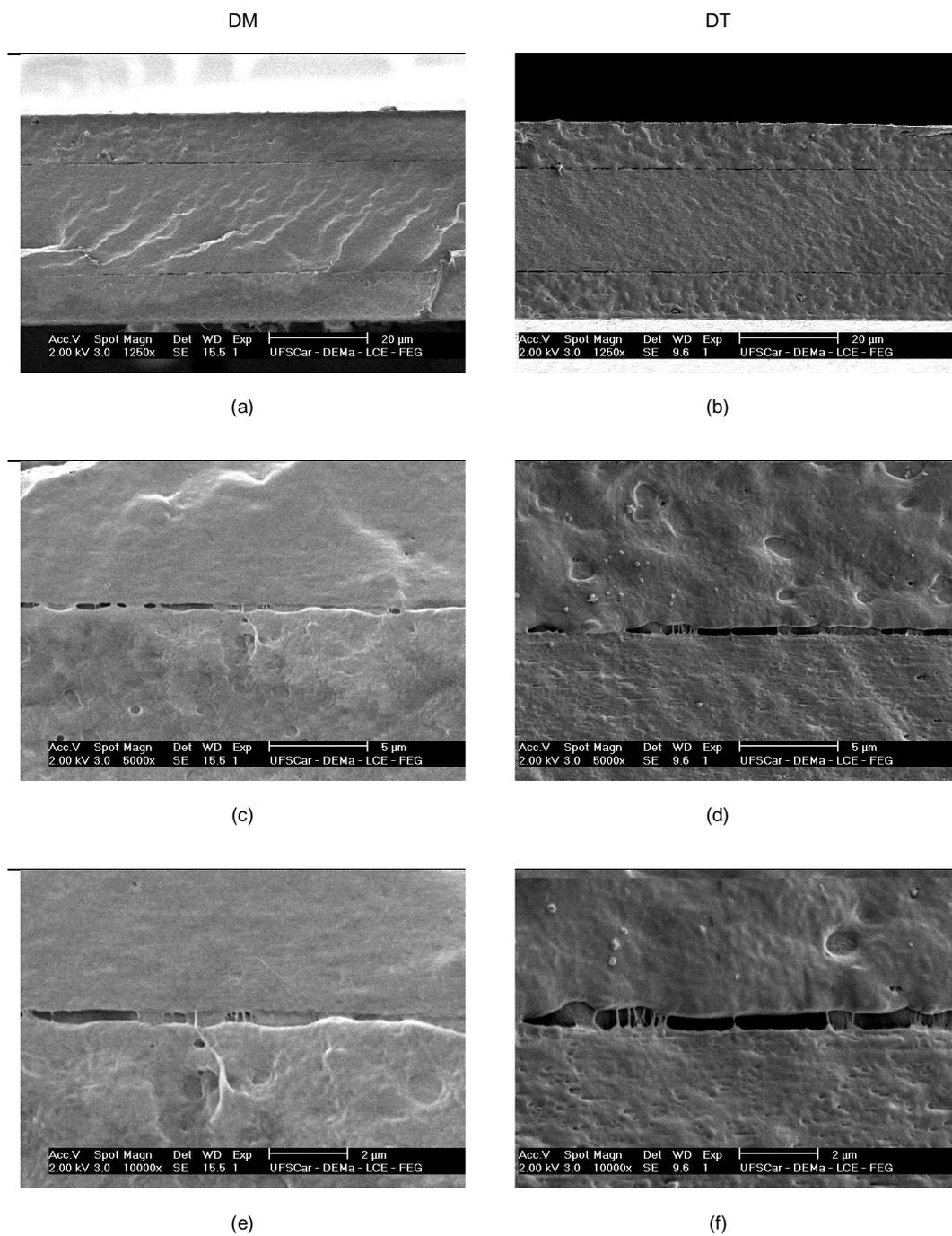


Figura 4.104 - Micrografias de MEV do filme PP70/U-PE30.

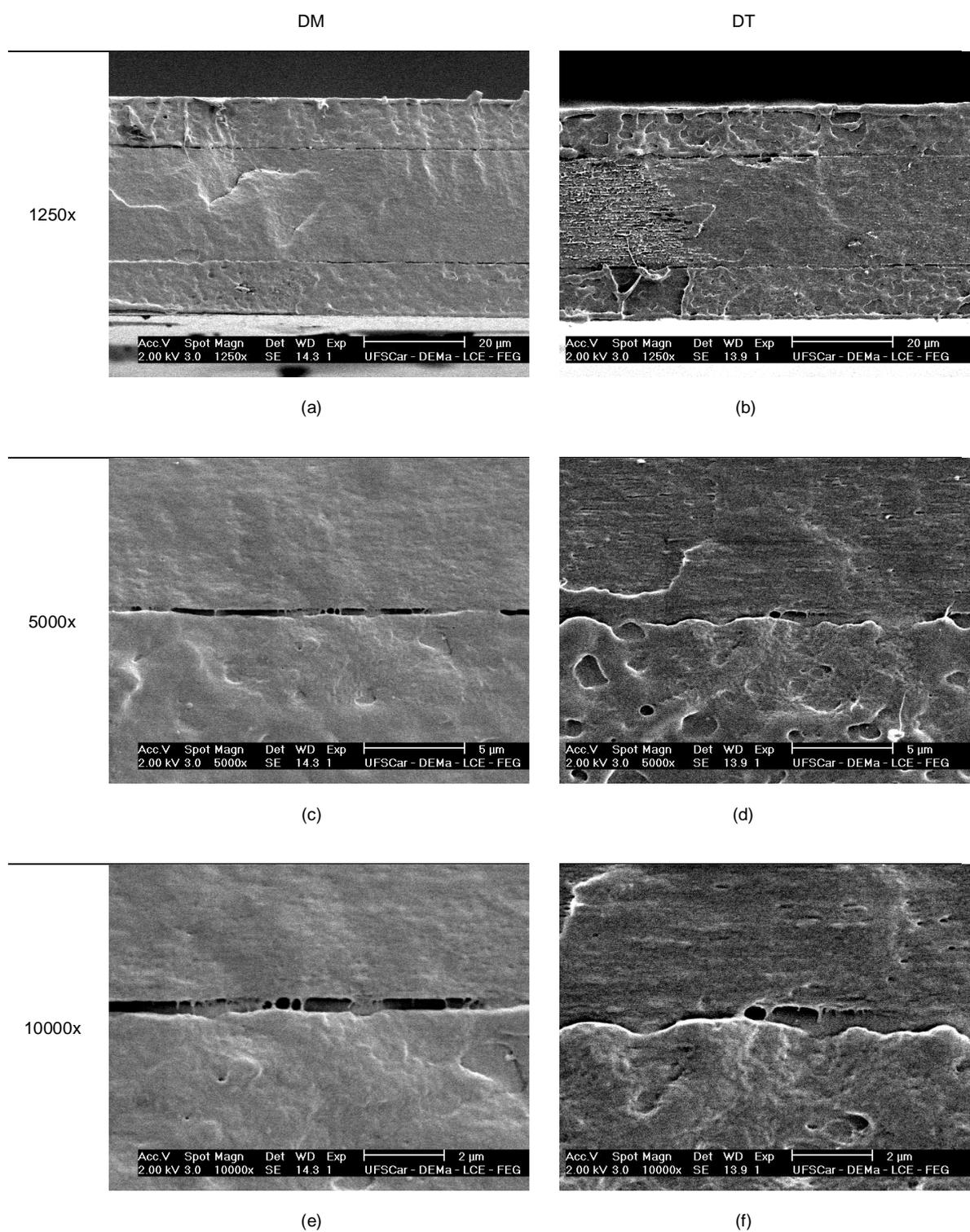


Figura 4.105 - Micrografias de MEV do filme PP70/POP30.

Destas figuras são facilmente distinguíveis as camadas externas da camada central. Facilidade esta que não é possível através da microscopia ótica em materiais não estirados, conforme demonstraram as Figuras 4.11

(filmes estirados) e 4.24 (filme não estirado na seção não delaminada), visto que a profundidade de foco é baixa.

Das análises de MEV percebe-se que a camada central, mais rígida, apresenta-se homogênea sem a presença de micro vazios, que poderiam ter sido gerados como consequência do encolhimento do polipropileno durante a sua cristalização. Estas micrografias mostram que as camadas estão contínuas indicando uma boa compatibilidade entre os componentes.

A camada central, dura e quebradiça em função do polipropileno, apresenta superfícies de fraturas mais lisas do que as camadas flexíveis de m-PE, especialmente quando as amostras foram fraturadas na direção de extrusão, que corrobora com a morfologia fibrilar do tipo shish kebab com direção preferencial das fibrilas na direção de máquina, conforme tem sido proposto neste trabalho.

As Figuras 4.103 e 4.104 que se referem aos filmes PP70/m-PE30 e PP70/U-PE30, mostram uma maior porcentagem de delaminação na direção transversal do que na direção de extrusão. Quanto ao filme base POP, os ensaios de delaminação mostraram que este material era o mais equilibrado dentre os três filmes, apresentando os maiores valores de resistência a delaminação na direção transversal, que refletiu em menor incidência de falhas na DT, conforme mostra a Figura 4.105.

As análises de microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a eficiência de adesão interfacial entre as camadas durante a fratura. As análises de MEV justificam os resultados de delaminação dos filmes base (ver Figura 4.25) que mostrou que a força adesiva entre as camadas é maior na direção de extrusão do que na direção transversal, visto que na direção de máquina existe uma menor incidência de falhas devido à delaminação. A Figura 4.106, por exemplo, mostra em outra micrografia a fratura na interface que ocorreu no filme PP70/m-PE30 quanto observado na direção transversal. Percebe-se claramente que o m-PE da camada externa, mais flexível, no momento da fratura delaminou da camada central mais rígida.

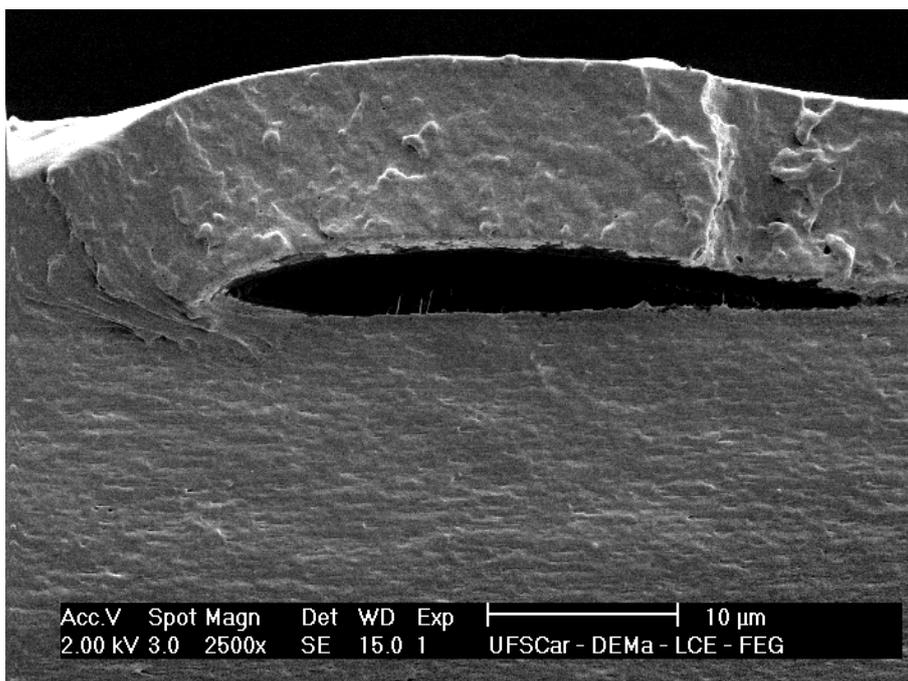


Figura 4.106 - Micrografia de MEV mostrando uma falha devido a delaminação do filme PP70/m-PE30 quando observado na direção transversal (DT).

É válido colocar que apesar de terem aparecidas diversas falhas devido à delaminação nestes filmes, que estas foram provocadas a temperatura de aproximadamente -190°C (temperatura do nitrogênio líquido), bem abaixo da temperatura de transição vítrea do polipropileno próxima a 0°C . Isto conduziu a fratura frágil da matriz de polipropileno, algo que os filmes não sofrerão usualmente quando utilizados na temperatura ambiente.

4.11 Comentários finais

A Tabela 4.13 apresenta um resumo qualitativo das propriedades que foram avaliadas neste projeto. Nesta foram dadas notas de 1 a 3 sendo 1 o pior resultado e 3 o melhor resultado. Dentro da avaliação desta tabela, o filme que apresenta o melhor conjunto de propriedades é o PP70/m-PE30.

Tabela 4.13 - Valores comparativos qualitativos dos filmes com 30% de fase dispersa na camada central.

Propriedade	PP70/m-PE30	PP70/U-PE30	PP70/POP30
Res. Selagem	3	1	2
Tensão x Deform.	3	2	1
Res. Perfuração	3	2	1
Res. ao Rasgo	1	2	3
Res. Delaminação	2	1	3
Prop. Óticas	3	2	2
Isotropia Mecânica	1	2	3
Custo	3	2	1
Soma	19/24	14/24	16/24

Os filmes co-extrudados PP70/m-PE30, PP70/U-PE30 e PP70/POP30 são alternativas viáveis tecnicamente para substituição de filmes convencionais de polietileno com a vantagem de serem produzidos com espessuras menores, sem perda de propriedades mecânicas, óticas e de selagem. Considerando-se o desempenho mecânico pode-se estimar uma redução de espessura superior a 30%, quando um filme coextrudado com camada central (estrutural) de puro polipropileno é substituída por uma blenda de PP/m-PE com 30% de m-PE, com boa margem de segurança. Como são mais finos, estes tipos de filmes flexíveis poliméricos base PP/PE são boas opções em busca de uma menor quantidade de material a ser reciclado.

4.12 Modelo

De acordo com os resultados obtidos nas técnicas de caracterização apresentadas neste trabalho, as Figuras 4.107 e 4.108 apresentam um modelo morfológico proposto para os filmes base. Iniciando com o filme PP100/m-PE00 (Figuras 4.107), cujas camadas externas seriam equivalentes, em menores dimensões, a extrusão do filme m-PE100 e a camada interna ao filme PP100.

Nesta, está sendo proposto que as camadas externas compostas de 100% de m-PE se apresentam aproximadamente isotrópicas, com pouca orientação preferencial das cadeias na direção de extrusão, na forma de mistura de cristalitos lamelares fragmentados e esferulitos bem pequenos interconectados. Estes cristais das camadas externas dos filmes base teriam menores dimensões do que os cristalitos do filme m-PE100, porque aqueles estariam confinados em um espaço de $12\mu\text{m}$ ao invés de $50\mu\text{m}$, proporcionando boas propriedades óticas aos filmes base.

O m-PE apresenta uma T_m de $\sim 123^\circ\text{C}$ e T_c de $\sim 111^\circ\text{C}$ (ver Figura 4.90), ou seja, um super resfriamento de apenas 12°C que provê ao metaloceno um tempo de relaxação curto. Durante o processamento, o fundido de m-PE mesmo que tenha sido orientado devido ao fluxo elongacional e de cisalhamento, permite a relaxação de volta ao seu estado de baixa orientação, antes do início da sua cristalização.

A camada estrutural composta de 100% de polipropileno funde em $\sim 163^\circ\text{C}$ e cristaliza em $\sim 120^\circ\text{C}$, gerando um super resfriamento de 43°C . Isto significa que as cadeias do PP tem um tempo de relaxação maior e durante o estiramento (sopro) permaneceram orientadas e cristalizaram orientadas. O fluxo elongacional sofrido pelo PP na saída da matriz orientou os cristais na forma de fibrilas (shishes) formando a estrutura fibrilar orientada na direção de extrusão. Estes, favorecidos pelo cisalhamento entre fibrilas, serviram de núcleos para o crescimento radial das lamelas de cadeias dobradas perpendiculares aos shishes formando os kebabs. O resfriamento rápido gerado pelo ar gelado insuflado na superfície do balão aliado a baixa relaxação do polipropileno geraram as estruturas cristalinas do tipo shish kebab na camada central.

Conforme mostraram os resultados de DSC e de MOLP, os shishes são mais resistentes termicamente que os kebabs e apresentam efeito de memória devido à persistência de núcleos no fundido, provendo a auto-nucleação e recristalização dos kebabs menos resistentes. Para os shishes, a perda da formação fibrilar só ocorrerá se o fundido for mantido por um período de tempo

e temperatura o suficiente de modo que permita que as fibrilas adquiram uma posição totalmente nova e esferulítica.

Ainda na Figura 4.107, está representada na interface entre o m-PE e o PP a cristalização epitaxial do polietileno sobre os shishes do polipropileno em ângulo de $\sim 45^\circ$, ângulo este já evidenciado pela literatura descrita conforme descrito no item 2.4.1. As lamelas dobradas dos kebabs do PP não devem ter fornecido área superficial o bastante para que o polietileno cristalizasse epitaxialmente sobre os mesmos. Apesar de estas poliolefinas serem imiscíveis entre si, existe uma compatibilidade mecânica razoável devido à cristalização epitaxial do PE sobre os shishes de PP, caso contrário à força de delaminação encontrada na Figura 4.25 seria muito baixa.

Segundo estudos de Poon et al [118] via análises de MFA em fitas co-extrudadas de blendas de polipropileno com polietilenos metalocênicos, foi estimado que o polietileno cristalizou epitaxialmente sobre o PP com lamelas estendidas em até 200nm a partir da superfície. Usando-se esta dimensão, pode se dizer que este comprimento é suficiente para favorecer a adesão interfacial em filmes co-extrudados.

A Figura 4.108 apresenta a morfologia proposta para os filmes base. O reforço da matriz de polipropileno com as fases dispersas de copolímeros de polietileno proporcionaram as amostras, tanto na DM como na DT, um material mais isotrópico com boas propriedades térmicas (em função das camadas externas) e mecânicas (em função da camada central), como consequência da boa adesão entre as fases matriz e dispersa atribuída à cristalização epitaxial e dos shish-kebabs ao longo da direção de carregamento.

Nos filmes base a adesão interfacial foi favorecida pela maior área de contato entre os copolímeros das camadas externas com a camada interna assim como pela presença da cristalização epitaxial. A cristalização epitaxial também ocorreu na camada interna onde os cristalitos do PE cristalizaram sobre os shishes. Desta forma, nas interfaces das camadas externas/camada central ocorreu cristalização epitaxial do PE sobre os shishes do PP preferencialmente no plano DM/DT enquanto que na camada central o

polietileno cristalizou radialmente sobre os shishes de polipropileno, devido a maior liberdade espacial da fase dispersa nesta camada.

Devido à presença das estruturas shish kebab de polipropileno e ao fluxo elongacional do fundido, os domínios de PE cristalizaram em uma forma mais alongada na direção de máquina provendo maior contato interfacial na direção de extrusão que refletiu em maiores valores de força de delaminação nesta direção. Durante os ensaios mecânicos, a presença da fase dispersa mais macia agiu como agente amortecedor da fase rígida de PP, ativando os processos de tenacificação através de processos de cavitação e bandas de cisalhamento em altas deformações.

Dentre os três copolímeros de polietilenos avaliados, com base nos resultados apresentados, o m-PE e o U-PE como fase dispersa apresentaram comportamentos muito próximos. Por serem completamente imiscíveis ao polipropileno, geraram resultados análogos. Quanto ao POP como fase dispersa, devido aos deslocamentos na T_g e T_m do polipropileno, foi confirmada a miscibilidade entre as fases amorfas dos dois componentes da camada central. Isto acarretou na formação de estruturas do tipo shish kebab menores e com menor conteúdo cristalino, onde a presença do POP impediu uma maior aproximação entre os volumes cristalinos do polipropileno.

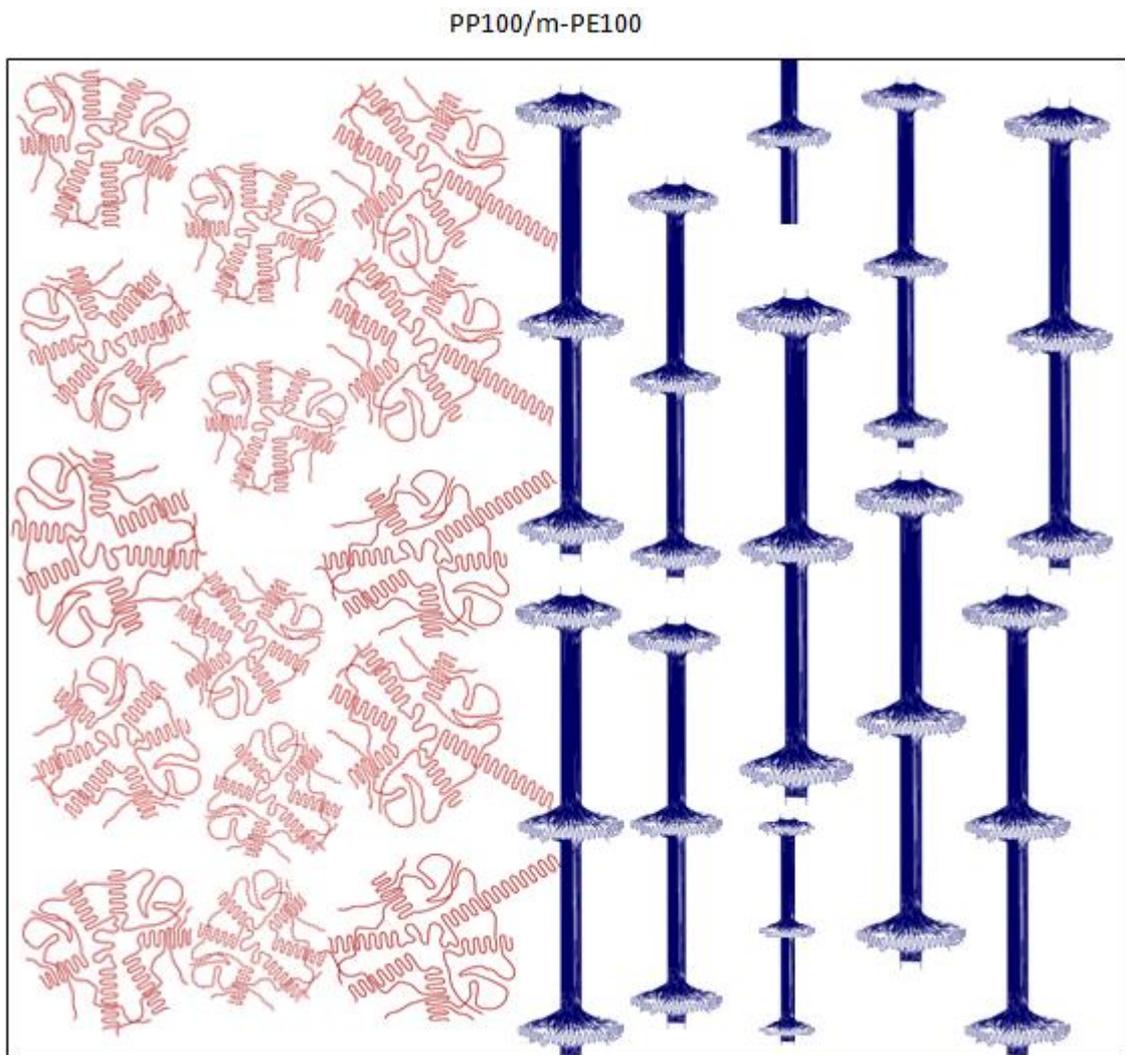


Figura 4.107 - Modelo morfológico do filme PP100/m-PE00, evidenciando a cristalização epitaxial interfacial.

Filmes Base PP/(m-PE/U-PE/POP)

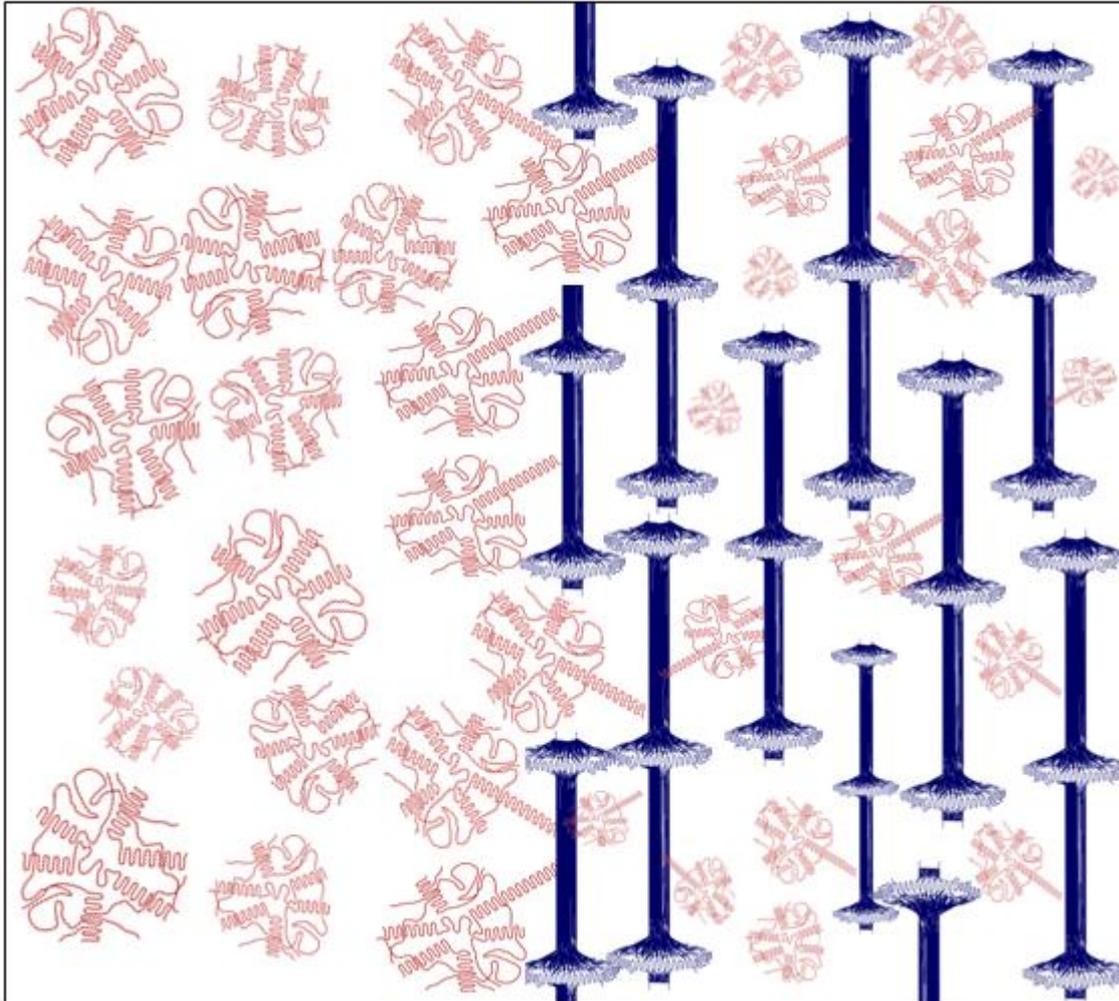


Figura 4.108 - Modelo morfológico dos filmes base PP/(m-PE, U-PE, POP) evidenciando a cristalização epitaxial na fase dispersa.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se filmes co-extrudados produzidos em três camadas pelo método tubular soprado com fluxo ascendente e resfriamento por ar, compostos de polietileno linear metalocênico base octeno nas camadas externas e blendas de polipropileno matriz com copolímeros de etileno/octeno na camada interna (estrutural). Estes são compostos de estruturas cristalinas do tipo shish kebab para a fase matriz de PP e a fase dispersa bem como camadas externas formadas por misturas de cristalitos lamelares fragmentados com esferulitos de pequenas dimensões. Os shishes (mais resistentes termicamente) do PP agem como agentes nucleantes para o crescimento dos kebabs.

A adesão entre as camadas externa e interna é favorecida pela cristalização epitaxial dos copolímeros de polietileno sobre aos shishes do polipropileno. Quanto maior a porcentagem de fase dispersa na camada central maior o valor de força de delaminação e conseqüentemente melhores valores de resistência à selagem. A adesão é favorecida na direção de extrusão porque nesta a fase dispersa encontra-se alongada propiciando uma maior área de contato superficial o que aumenta a concentração das cristalizações epitaxiais. As análises de DMTA comprovaram que existe uma maior incidência de falha interfacial na direção transversal.

O m-PE e o U-PE como fase dispersa apresentaram comportamentos muito próximos e imiscibilidade ao polipropileno. O POP deslocou a T_g e T_m do polipropileno em função da compatibilidade entre as fases amorfas dos dois componentes da camada central, gerando estruturas do tipo shish kebab menores e com menor cristalinidade.

Quanto maior a porcentagem de fase dispersa na camada central, maior a isotropia dos filmes co-extrudados base PP/PE. Este aumento na isotropia produz filmes mais equilibrados com boas propriedades mecânicas. Os shishes são os maiores responsáveis na absorção das deformações onde processos de cavitação e bandas de cisalhamento tenacificam os filmes.

As propriedades óticas de opacidade e transmitância dos filmes base PP/PE foram melhores que as encontradas nos filmes simples compostos de 100% de PP e 100% de m-PE devido a possuírem cristalitos menores que, ao contrário dos filmes simples, ficam confinados em volumes menores, impedindo o crescimento dos cristais que poderiam causar interferências destrutivas durante a passagem da luz.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Confeccionar e caracterizar filmes simples extrudados monocamadas compostos de U-PE e POP e de filmes base monocamadas de PP (fase matriz) com m-PE, U-PE e POP (fases dispersas) nas mesmas concentrações dos filmes utilizados neste projeto com ênfase em estudo reológicos.

Avaliar a orientação molecular via análises de difração de raios-X de alto ângulo para confecção de figuras de polo e posterior cálculo dos fatores de orientação.

Desenvolver via análises de MOLP com estágio a quente uma técnica que permita medir “*online*” a birrefringência dos filmes seguindo o mesmo protocolo SSA de um ensaio de DSC.

Desenvolver via análises de espalhamento de Raios-X de baixo ângulo (SAXS) com estágio a quente uma técnica que permita avaliar as transformações estruturais da estrutura shish-kebab “*online*” seguindo o mesmo protocolo SSA de um ensaio de DSC.

Desenvolver técnicas de microscopia de força atômica para observar a incidência das estruturas do tipo shish kebab, a cristalização epitaxial e a presença de frações amorfas interfaciais.

Desenvolver técnicas de microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a influencia do tamanho de partículas da fase dispersa composta de copolímeros de etileno sobre o comportamento dos filmes co-extrudados multicamadas.

Comparar diferenças estruturais de filmes “blown” x filmes “cast” com formulações equivalentes variando os parâmetros de processo visando graus de orientação/relaxamento diferenciais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANEVAROLO, S.V., **Ciência dos Polímeros** : Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber, 2002.
2. FALLA, D.J., et al., Multilayer blown film structure with polypropylene non-sealant layer and polyethylene sealant layer, in **Patent** Application Publication. United States, 2002.
3. LAND, L.P., et al., Plastomer compatibilized polyethylene / polypropylene blends. 1993, **Exxon Chemical Patents**, Inc.: United States, 1993.
4. HANAMOTO, L.S. and M.I. FELISBERTI, Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas. **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 14: p. 48001-48010, 2000.
5. ELKOUN, S., et al., LLDPE-based mono- and multilayer blown films: Effect of processing parameters on properties. **Polymer Engineering and Science**, 45(9): p. 1214-1221, 2005.
6. BASSO, G.M., P.I. PAULIN-FILHO, and R.E.S. BRETAS, Correlação entre Propriedades Reológicas e Ópticas de Filmes Tubulares de Polietileno Linear de Baixa Densidade com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16: p. 149-157, 2006.
7. BENSASON, S., et al., Blends of homogeneous ethylene-octene copolymers. **Polymer**, 38(14): p. 3513-3520, 1997.
8. YU, T.C., Metallocene plastomer modification of polypropylenes. **Polymer Engineering and Science**, 41(4): p. 656-671, 2001.
9. GAGLIO, T., Evolução dos Polietilenos para as Resinas de Tecnologia Insite, in **PE news Dow America Latina**, 1999.

10. Moore, E.P., **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, applications**. Munich: Hanser Publishers, 1996.
11. FRANK, H.P., **Polypropylene**. Vol. 2, London: MacDonald Technical & Scientific, 1968.
12. KARGER-KOCSIS, J., **Polypropylene - Structure, Blends and Morphology**. Vol. 1., Cambridge Chapman and Hall Ltd, 1995.
13. UTRACKI, L.A., **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Munich: Hanser Publishers, 1989.
14. ZACUR, R., G. GOIZUETA, and N. CAPIATI, Dispersed phase morphology of impact PP copolymers. Effects of blend composition as determined by TREF. **Polymer Engineering and Science**, 40(8): p. 1921-1930, 2000.
15. SHARIATPANAHI, H., H. NAZOKDAST, and M. HEMMATI, Dispersed phase particle size in polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Journal of Elastomers and Plastics**, 35(2): p. 115-131, 2003.
16. MACAUBAS, P.H.P. and N.R. DEMARQUETTE, Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. **Polymer**, 42(6): p. 2543-2554, 2001.
17. SHANKS, R.A., J. LI, and L. YU, Polypropylene-polyethylene blend morphology controlled by time-temperature-miscibility. **Polymer**, 41(6): p. 2133-2139, 2000.
18. JOSHI, J. and R. LEHMAN, Assessment of the Development of Phase Co-continuity in Immiscible Polymer Blends by Image Analysis of Planar Surfaces. **Polymer Engineering and Science**, p. 1-29, 2006.
19. HALIMATUDAHLIANA, H.I. and M. NASIR, Morphological studies of uncompatibilized and compatibilized polystyrene/polypropylene blend. **Polymer Testing**, 21(3): p. 263-267, 2002.

20. NITTA, K., K. OKAMOTO, and M. YAMAGUCHI, Mechanical properties of binary blends of polypropylene with ethylene-alfa-olefin copolymer. **Polymer**, 39: p. 53-58, 1998.
21. DIAS, P., et al., Adhesion of statistical and blocky ethylene–octene copolymers to polypropylene. **Polymer**, p. 2937–2946, 2008.
22. POELT, P., et al., Characterization of modified polypropylene by scanning electron microscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, 78(5): p. 1152-1161, 2000.
23. JANCAR, J., et al., Failure Mechanics I Elastomer Toughened Polypropylene. **Polymer**, 34(8): p. 1684-1694, 1993.
24. Nitta, K.H., et al., Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers. **Polymer**, 46(3): p. 965-975, 2005.
25. COPPOLA, F., et al., Mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends. **Polymer**, 28: p. 47-55, 1987.
26. ZHANG, C.H., et al., Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer. **Polymer**, 51(21): p. 4969-4977, 2010.
27. CHEN, J.H., et al., Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene. **Polymer**, 48(10): p. 2946-2957, 2007.
28. LIU, J., et al., Impact fracture behavior of PP/EPR blends. **ANTEC**, p. 1543-1546, 2007.
29. D'ORAZIOA, L., et al., Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of the copolymer microstructure and content on rheology,

- morphology and properties of injection moulded samples. **Polymer**, 40: p. 2745–2757, 1999.
30. D'ORAZIO, L., et al., Melt rheology, phase structure and impact properties of injection-moulded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer (iPP/EPR) blends: influence of molecular structure of EPR copolymers, **Polymer**, 34: p. 3671-3681, 1993.
 31. CHANG, A.C., et al., Mechanisms of ductile tear in blown film from blends of polyethylene and high melt strength polypropylene. **Polymer**, 43(24): p. 6515-6526, 2002.
 32. CHANG, A.C., et al., Structure of blown film from blends of polyethylene and high melt strength polypropylene. **Polymer**, 43(18): p. 4923-4933, 2002.
 33. CHANG, A.C., et al., Tear strength of ductile polyolefin films. **Polymer Engineering and Science**, 42(11): p. 2202-2212, 2002.
 34. SOUZA, A.M.C. and N.R. DEMARQUETTE, Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends. **Polymer**, 43(14): p. 3959-3967, 2002.
 35. BHADANE, P.A., et al., Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension. **Polymer**, 47: p. 2760–2771, 2006.
 36. BERTIN, S. and J.J. ROBIN, Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. **European Polymer Journal**, 38(11): p. 2255-2264, 2002.
 37. HUERTA-MARTINEZ, B.M., et al., Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP-EPx copolymers as a function of EP content. **European Polymer Journal**, 41(3): p. 519-525, 2005.

38. McEvoy, R.L. and S. Krause, Interfacial interactions between polyethylene and polypropylene and some ethylene-containing copolymers. **Macromolecules**, 29(12): p. 4258-4266, 1996.
39. SLOUF, M., J. KOLARIK, and L. FAMBRI, Phase morphology of PP/COC blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 91(1): p. 253-259, 2004.
40. PIMBERT, S., Evaluation of Fractionated Crystallization of Isotactic Polypropylene and High Density Polyethylenes in Their Blends with Cycloolefin Copolymers. **Macromol. Symp.**, 203: p. 277-283, 2003.
41. Nitta, K., et al., Polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) addition to polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) blends: morphology and mechanical properties. **Polymer**, 41(18): p. 6765-6771, 2000.
42. DHOBLE, A., et al., Mechanical properties of PP-LDPE blends with novel morphologies produced with a continuous chaotic advection blender. **Polymer**, 46(7): p. 2244-2256, 2005.
43. AVALOS, F., M.A. LOPEZ-MANCHADO, and M. ARROYO, Crystallization kinetics of polypropylene: I. Effect of small additions of low-density polyethylene. **Polymer**, 37: p. 5681-5688, 1996.
44. LEDNICKY, F., et al., Low-voltage TEM imaging of polymer blends. **Polymer**, 41(13): p. 4909-4914, 2000.
45. ANDROSCH, R., et al., Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). **Polymer**, 51(21): p. 4639-4662, 2010.
46. RANA, D., et al., Thermal and mechanical properties for binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, 69(12): p. 2441-2450, 1998.
47. RAZAVI-NOURI, M., Properties of polypropylene and metallocene-prepared polyethylene blends: Crystallization behavior and interaction parameter. **Polymer Testing**, 26(1): p. 108-115, 2007.

48. SHANKS, R.A., et al., Time-temperature-miscibility and morphology of polyolefin blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, 18(3): p. 263-270, 2000.
49. SVOBODA, P., et al., Transmission electron microscopy study of phase morphology in polypropylene/ethylene-octene copolymer blends. **European Polymer Journal**, 45: p. 1485–1492, 2009.
50. SVOBODA, P., et al., Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends. **Polymer Testing**, 28: p. 215-222, 2009.
51. KONTOPOULOU, M., et al., Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene-alpha-olefin copolymer/polypropylene blends. **Polymer**, 44(24): p. 7495-7504, 2003.
52. PREMPHET, K. and W. PAECHAROENCHAI, Polypropylene/metallocene ethylene-octene copolymer blends with a bimodal particle size distribution: Mechanical properties and their controlling factors. **Journal of Applied Polymer Science**, 85(11): p. 2412-2418, 2002.
53. PANG, Y.Y., et al., Interplay between crystallization behaviors and extensional deformation of isotactic polypropylene and its blend with poly(ethylene-co-octene). **Polymer**, 49(10): p. 2568-2577, 2008.
54. PANG, Y.Y., et al., Time evolution of phase structure and corresponding mechanical properties of iPP/PEOc blends in the late-stage phase separation and crystallization. **Polymer**, 48: p. 6395-6403, 2007.
55. HU, Y.S., et al., Crystallization of a miscible propylene/ethylene copolymer blend. **Polymer**, 47(18): p. 6387-6397, 2006.
56. YU, F.Y., et al., Experimental study of flow-induced crystallization in the blends of isotactic polypropylene and poly(ethylene-co-octene). **European Polymer Journal**, 44(1): p. 79-86, 2008.

57. CHEN, H.Y., et al., Olefin Block Copolymers as Polyolefin Blend Compatibilizer, **ANTEC**, p. 1201-1205, 2007.
58. Arriola, D.J., et al., Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. **Science**, 312(5774): p. 714-719, 2006.
59. CHUM, P.S. and K.W. SWOGER, Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company. **Progress in Polymer Science**, 33(8): p. 797-819, 2008.
60. LI, J., R.A. SHANKS, and Y. LONG, Miscibility and crystallization of metallocene polyethylene blends with polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, 87(8): p. 1179-1189, 2003.
61. LI, J., R.A. SHANKS, and Y. LONG, Miscibility and crystallisation of polypropylene-linear low density polyethylene blends. **Polymer**, 42(5): p. 1941-1951, 2001.
62. LI, J., R.A. SHANKS, and Y. LONG, Isothermal crystallization and spherulite structure of partially miscible polypropylene-linear low-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 82: p. 628-639, 2001.
63. KHARE, A.R., et al., Thermal and dynamic mechanical analysis on metallocene ULDPE/PP blends to optimize impact properties. **Thermochimica Acta**, 357: p. 155-160, 2000.
64. WENIG, W. and L. MEYER, Investigation of the crystallization behaviour of polypropylene - polyethylene blends by optical microscopy. **Colloid & Polymer Sci.**, 258: p. 1009-1014, 1980.
65. KWAK, H., D. RANA, and S. CHOE, Melt rheology of binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 6(2): p. 107-114, 2000.

66. SINGH, P., Morphology and Rheology of Binary Blends of Polypropylene and Linear Low Density Polyethylene. Department of Chemical and Petroleum Engineering Calgary, **Dissertação de Mestrado**, Alberta, 2000.
67. CHAFFIN, K.A.e.a., High-Strength Welds in Metallocene Polypropylene/Polyethylene Laminates. **Science**, 288: p. 2187-2190, 2000.
68. CHAFFIN, K.A., et al., Semicrystalline blends of polyethylene and isotactic polypropylene: Improving mechanical performance by enhancing the interfacial structure. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, 38(1): p. 108-121, 2000.
69. LEE, J., C.W. MACOSKO, and F.S. BATES, Development of discrete nanopores I: Tension of polypropylene polyethylene copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 91(6): p. 3642-3650, 2004.
70. TABATABAEI, S.H., P.J. CARREAU, and A. AJJI, Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation. **Polymer**, 50(17): p. 4228-4240, 2009.
71. SADEGHI, F., A. AJJI, and P.J. CARREAU, Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: Initial morphology requirements for making porous membrane by stretching. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, 21(3): p. 199-216, 2005.
72. BUCKNALL, C.B., **Toughened Plastics**, ed. A. Science, London, 1977.
73. YOKOYAMA, Y. and T. RICCO, Toughening of polypropylene by different elastomeric systems. **Polymer**, 39(16): p. 3675-3681, 1998.
74. KIM, G.M., et al., Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, 60(9): p. 1391-1403, 1996.

75. WU, S.H., Phase-Structure and adhesion in polymer blends - a criterion for rubber toughening. **Polymer**, 26(12): p. 1855-1863, 1985.
76. CIESLINSKI, R.C., H.C. SILVIS, and D.J. MURRAY, Real-time cryo-deformation of polypropylene and impact-modified polypropylene in the transmission electron-microscope. **Polymer**, 36(9): p. 1827-1833, 1995.
77. GRELLMANN, W., et al., Crack-resistance behavior of polypropylene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 79(13): p. 2317-2325, 2001.
78. PETROVIC, Z.S., et al., Effect of addition of polyethylene on properties of polypropylene ethylene-propylene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 59(2): p. 301-310, 1996.
79. VARGA, J., Supermolecular structure of isotactic polypropylene, **Journal of Materials Science**, 27(10): p. 2557-2579, 1992.
80. FURUKAWA, T., et al., Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. **Polymer Journal**, 38: p. 1127-1136, 2006.
81. ZHOU, H.M., et al., Nonisothermal crystallization behavior and kinetics of isotactic polypropylene/ethylene-octene blends. Part II: Modeling of crystallization kinetics. **Polymer Testing**, 29(7): p. 915-923, 2010.
82. ZHOU, H., et al., Non-isothermal crystallization and kinetics of isotactic polypropylene/ethylene-octene blends. Part I: Crystallization behaviour **Polymer Testing**, 29: p. 640-647, 2010.
83. FASCE, L.A., et al., The yielding of propylene polymers. **ANTEC**, p. 264-268, 2007.

84. BLOM, H.P., et al., Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: effect of annealing and of the addition of HDPE. **Polymer**, 39(17): p. 4011-4022, 1998.
85. ZHOU, H.Y., Interlayer delamination and adhesion of coextruded films. **Journal of Applied Polymer Science**, 92(6): p. 3901-3909, 2004.
86. SPATH, T., et al., A sensitive method to determine the bonding strength between two flexible non-compatible polymers. **Journal of Materials Science**, 33: p. 5739 – 5745, 1998.
87. AWAJA, F., et al., Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science**, 34(9): p. 948-968, 2009.
88. YUAN, B.L. and R.P. WOOL, Strength development at incompatible semicrystalline polymer interfaces. **Polymer Engineering & Science**, 30(22): p. 1454-1464, 1990.
89. WOOL, R.P., B.L. YUAN, and O.J. MCGARE, Welding of polymer interfaces. **Polymer Engineering & Science**, 29(19): p. 1340–1367, 1989.
90. ZHANG, X.M. and A. AJJI, Oriented structure of PP/LLDPE multilayer and blends films. **Polymer**, 46(10): p. 3385-3393, 2005.
91. NA, B., et al., Epitaxy growth and directed crystallization of high-density polyethylene in the oriented blends with isotactic polypropylene. **Polymer**, 46(14): p. 5258-5267, 2005.
92. WUNDERLICH, B. and L. MELILO, Surface recrystallization of polyethylene extended-chain crystals. **Science**, 54(3754): p. 1329-1330, 1966.
93. BINSBERGEN, F.L. and B.G.M. DE LANGE, Morphology of Polypropylene Crystallized from the Melt. **Polymer**, Vol. 9, p. 23-40, 1968.
94. NORTON, D.R. and A. KELLER, The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. **Polymer**, 26(5): p. 704-716, 1985.

95. YAN, S. and J. PETERMANN, Nucleation and overgrowth of PE on PTFE/iPP interfaces. **Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics**, 38(1): p. 80-83, 2000.
96. LOTZ, B. and J.C. WITTMANN, Epitaxy of helical polyolefins: Polymer blends and polymer-nucleating agent systems. **Die Makromolekulare Chemie**, 185(9): p. 2043-2052, 1984.
97. LOTZ, B. and J.C. WITTMANN, Structural relationships in blends of isotactic polypropylene and polymers with aliphatic sequences. **Journal of Polymer Science**, 24(7): p. 1559-1575, 1986.
98. WITTMANN, J.C., B. LOTZ, and P. SMITH, Formation of highly oriented films by epitaxial crystallization on polymeric substrates Orientational phenomena in polymers. **Progress in Colloid and Polymer Science**, 92: p. 32-38, 1993.
99. KESTENBACH, H.J., J. LOOS, and J. PETERMANN, Effect of epitaxial crystallization on adhesive strength in impact-toughened isotactic polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, 38(3): p. 478-484, 1998.
100. YAN, S., M. BONNET, and J. PETERMANN, A comparison of the crystallization behavior of HDPE on oriented iPP and sPP substrates. **Polymer**, 41: p. 1139-1145, 2000.
101. YAN, S.K., D.C. YANG, and J. PETERMANN, Controlling factors for the occurrence of heteroepitaxy of polyethylene on highly oriented isotactic polypropylene. **Polymer**, 39(19): p. 4569-4578, 1998.
102. DIAS, P., et al., Orientation structure and properties of a propylene-based elastomer. **ANTEC**, p. 1182-1185, 2007
103. DEAN, D.M., et al., Matrix molecular orientation in fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, 33(19): p. 4797-4812, 1998.

104. KESTENBACH, H.J., J. LOOSB, and J. PETERMANN, Transcrystallization at the interface of polyethylene single-polymer composites, **Materials Research**, 2(4): p. 261-269, 1999.
105. CAI, Y.Q., J. PETERMANN, and H. WITTICH, Transcrystallization in fiber-reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient. **Journal of Applied Polymer Science**, 65(1): p. 67-75, 1997.
106. NA, B., et al., Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of HDPE/EVA blends. **Polymer**, 43(26): p. 7367-7376, 2002.
107. SOMANI, R.H., et al., Flow-induced Shish-kebab Precursor Structures in Entangled Polymer Melts. **Polymer**, 46(20): p. 8587-8623, 2005.
108. ODELL, J.A., D.T. GRUBB, and A. KELLER, A new route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behaviour. **Polymer**, 19: p. 617- 626, 1978.
109. KUMARASWAMY, G., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented "skin". **Polymer**, 41(25): p. 8931-8940, 2000.
110. Liu, G., H.Y. Chen, and H. Li, A study on sliding wear mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends. **Wear**, p. 1088–1094, 2004.
111. AN, Y., et al., Influence of molecular composition on the development of microstructure from sheared polyethylene melts: Molecular and lamellar templating. **Polymer**, 47(15): p. 5643-5656, 2006.
112. ZHANG, C.G., et al., In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene. **Polymer**, 46(19): p. 8157-8161, 2005.

113. MENG, K., et al., Shear-induced crystallization in a blend of isotactic poly(propylene) and poly (ethylene-co-octene). **Macromolecular Rapid Communications**, 27: p. 1677-1683, 2006.
114. WANG, Y., et al., Shear-induced crystallization in a blend of isotactic polypropylene and high density polyethylene. **Polymer**, 50(2): p. 636-644, 2009.
115. WANG, K., et al., Shish-kebab of polyolefin by "melt manipulation" strategy in injection-molding: A convenience pathway from fundament to application. **Polymer**, 49(22): p. 4745-4755, 2008.
116. YONG, W., et al., Shear induced shish-kebab structure in PP and its blends with LLDPE. **Polymer**, 45(1): p. 207-215, 2004.
117. NA, B., et al., Shish and its relaxation dependence of re-crystallization of isotactic polypropylene from an oriented melt in the blends with high-density polyethylene. **Polymer**, 45(18): p. 6245-6260, 2004.
118. POON, B.C., et al., Adhesion of polyethylene blends to polypropylene. **Polymer**, 45(3): p. 893-903, 2004.
119. KAMDAR, A.R., et al., Effect of tie-layer thickness on the adhesion of ethylene-octene copolymers to polypropylene. **Polymer**, 50(14): p. 3319-3328, 2009.
120. ZHANG, X.M., et al., Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. **Polymer**, 45(1): p. 217-229, 2004.
121. ZHANG, X.M., A. AJJI, and V. JEAN-MARIE, Processing-structure-properties relationship of multilayer films. 1. Structure characterization. **Polymer**, 42(19): p. 8179-8195, 2001.

122. CHANG, A.C., et al., Characterization of an amorphous surface layer on blown polyolefin film. **Journal of Applied Polymer Science**, 86(14): p. 3625-3635, 2002.
123. QURESHI, N.Z., et al., Self-adhesion of polyethylene in the melt. 1. Heterogeneous copolymers. **Macromolecules**, 34(5): p. 1358-1364, 2001.
124. QURESHI, N.Z., et al., Self-adhesion of polyethylene in the melt. 2. Comparison of heterogeneous and homogeneous copolymers. **Macromolecules**, 34(9): p. 3007-3017, 2001.
125. HERNANDEZ, R.J., S.E.M. SELKE, and J.D. CULTER, **Plastics packaging: properties, processing, applications and regulations**. Munich: Hanser publishers, 2000.
126. NIELSEN, L.E., **Mechanical properties of polymers and composites**. Vol. V. 1., New York: Marcel Dekker Inc, 1974.
127. **ASTM D1876 - 08** Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). Philadelphia, PA, 2008.
128. WANG, L., M.R. KAMAL, and A.D. REY, Light transmission and haze of polyethylene blown thin films. **Polymer Engineering and Science**, 41(2): p. 358-372, 2001.
129. **ASTM D1003 - 92**. Standard test method for haze and luminous transmittance of transparent plastics, 1992.
130. ExxonMobil Chemical Company - Product Characteristics Manual, **Flexible Packaging Films**, 4th Edition, Film Business, 2000.
131. SUKHADIA, A.M., et al., A Comprehensive Investigation of the Origins of Surface Roughness and Haze in Polyethylene Blown Films. **Journal of Applied Polymer Science**, 85: p. 2396–2411, 2002.

132. JOHNSON, M.B., et al., Optical properties of blown and cast polyethylene films: Surface versus bulk structural considerations. **Journal of Applied Polymer Science**, 77(13): p. 2845-2864, 2000.
133. CANEVAROLO, S.V., **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
134. CANEVAROLO, S.V., Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos Parte 1- O Amortecimento ($\tan \delta$), **Revista ABPol**. p. 36-40, 1991.
135. FENG, Y., X. JIN, and J.N. HAY, Dynamic mechanical behaviour analysis for low ethylene content polypropylene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 68: p. 395-401, 1988.
136. ROY, S.K., T. KYU, and R.J. MANLEY, Physical and dynamic mechanical properties of ultradrawn polypropylene films. **Macromolecules**, 21(2): p. 499-504, 1988.
137. OWEN, A.J. and I.M. WARD, Mechanical anisotropy in oriented polypropylene. **J. Macromol. Sci.-Phys**, B-7(3): p. 417-430, 1973.
138. OSAWA, S., R.S. PORTER, and M. ITO, Uniplanar oriented isotactic polypropylene:3 properties and morphology. **Polymer**, 35(3), 1994.
139. JANG, Y.T., D. PARIKH, and P.J. PHILLIPS, The influence of morphology on the dielectric and dynamic mechanical behavior of a linear low-density polyethylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 23(12): p. 2483–2498, 1985.
140. WOO, L., T.K. LING, and S.P. WESTPHAL, Properties of ultra low density polyethylenes. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, 10(2): p. 116-134, 1994.
141. WAGNER, M., **Thermal Analysis in Practice**. Mettler Toledo Collected Applications, 2009.

142. TURI, E.A., **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. London: Academic Press, 1981.
143. HATAKEYAMA, T. and F.X. QUINN, **Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1995.
144. SATI, M. and E.J. HAGE, **Curso – Caracterização de Polímeros Através de Técnicas Experimentais – Calorimetria Diferencial de Varredura**. UFSCar: São Carlos, 1993.
145. ARNAL, M.L., J.J. SANCHEZ, and A.J. MULLER, Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self nucleation and annealing (SSA) technique. **Polymer**, 42: p. 6877-6890, 2001.
146. LORENZO, A.T., et al., Nucleation and isothermal crystallization of the polyethylene block within diblock copolymers containing polystyrene and poly(ethylene-alt-propylene). **Macromolecules**, 40(14): p. 5023-5037, 2007.
147. MULLER, A.J., A.T. LORENZO, and M.L. ARNAL, Recent advances and applications of "Sucessive self-nucleation and annealing" (SSA) high speed thermal fractionation. **Macromol. Symp.**, 277: p. 207-214, 2009.
148. MULLER, A.J. and M.L. ARNAL, Thermal fractionation of polymers. **Progress in Polymer Science**, 30(5): p. 559-603, 2005.
149. CHEN, F., R.A. SHANKS, and G. AMARASINGHE, Crystallisation of single-site polyethylene blends investigated by thermal fractionation techniques. **Polymer**, 42(10): p. 4579-4587, 2001.
150. HOSODA, S., Structural distribution of linear low-density polyethylenes. **Polymer Journal**, 20: p. 383–397, 1988.

151. ADDISON, E., et al., Evaluation of the heterogeneity in linear low-density polyethylene comonomer unit distribution by differential scanning calorimetry of thermally treated samples. **Polymer**, 33: p. 4337–4342, 1992.
152. STARCK, P., Studies of the comonomer distributions in low density polyethylenes using temperature rising elution fractionation and stepwise crystallization by DSC. **Polymer International**, 40: p. 111–122, 1996.
153. KONG, J., et al., Study on molecular chain heterogeneity of linear low-density polyethylene by cross-fractionation of temperature rising fractionation and successive self-nucleation/annealing thermal fractionation. **Journal of Applied Polymer Science**, 94: p. 1710–1718, 2004.
154. ARNAL, M.L., et al., Application of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 59: p. 451–470, 2000.
155. VERDONCK, E., K. SCHAAP, and L.C. THOMAS, A discussion of the principles and applications of modulated temperature DSC (MTDSC). **International Journal of Pharmaceutics**, 192: p. 3-20, 1999.
156. CHENG, Y.Y., M.V. BRILHART, and P. CEBE, Modulated differential scanning calorimetry study of blends of poly(butylene terephthalate) with polycarbonate. **Thermochimica Acta**, 304/305 p. 369-378, 1997.
157. WUNDERLICH, B., Reversible crystallization and the rigid–amorphous phase in semicrystalline macromolecules. **Prog. Polym. Sci.**, 28: p. 383-450, 2003.
158. SAWER, L., D. GRUBB, and G. MEYERS, **Polymer Microscopy**. 3rd ed., Nova Iorque: Springer, 2007.
159. Meeten, G.H., **Optical Properties of Polymers**. Nova Iorque: Elsevier. 398, 1989.

160. WOODWARD, A.E., **Understanding polymer morphology**. Nova Iorque: Hanser Publishers. 1995.
161. SHAN, H., Structure development in melt spinning, cold drawing and cold compression of poly(ethylene-co-octene) with different octene content. **Tese de Doutorado**, University of Akron, p. 1-206, 2006,
162. MIDDLEMANN, S., **Fundamentals of Polymer Processing**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1977.
163. **ASTM F88 - 06**. Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials. Philadelphia, PA, 2006.
164. **ASTM D882 - 02**. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Philadelphia, PA, 2002.
165. **ASTM F1342 - 05**. Standard Test Method for Protective Clothing Material Resistance to Puncture. Philadelphia, PA, 2005.
166. **ASTM D1938 - 06**. Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method. Philadelphia, PA, 2006.
167. BU, H.S., S.Z.D. CHENG, and B. WUNDERLICH, Addendum to the thermal properties of polypropylene. **Makromolekulare Chemie**, 9: p. 75-79, 1988.
168. GREEN, M.D., F.J. GUILD, and R.D. ADAMS, Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 22(1): p. 81-90, 2002.
169. SCHAWWE, J.E.K., et al., Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature-modulated DSC. **Thermochimica Acta**, 446(1-2): p. 147-155, 2006.