

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIANO DOS SANTOS CORRÊA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE RESINAS HIDROCARBÔNICAS
HIDROGENADAS NAS PROPRIEDADES DE BLENDS COM
POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS para a obtenção do título de Mestre Profissional em Química.

Prof.^a Dr.^a Susana Alcira Liberman
Orientadora

Porto Alegre, outubro de 2012.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2010 e setembro de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Susana Alcira Liberman. Grande parte do trabalho foi realizado no Centro de Tecnologia da Braskem S.A.

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo

Profª. Dra. Susana Alcira Liberman

Orientadora

Cristiano dos Santos Corrêa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar e me dar forças para alcançar meus objetivos.

À Prof^ª. Dr^ª. Susana A. Liberman, pela orientação, incentivo, apoio, confiança e todos os ensinamentos durante todo o período de desenvolvimento do trabalho.

A Braskem pelo fornecimento de matéria-prima para realização deste trabalho, e também, pela disponibilização de recursos materiais e financeiros. Agradeço também pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional, científico e pessoal.

Ao Diógenes Luis Zacher e ao Eng. Alexandre Tesche pela oportunidade e apoio para realização deste mestrado.

Aos colegas e amigos do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, principalmente a Alexandre Soares, Rodrigo Zeferino, Iure Quadros, Norton Rossato, Cléia Barbosa, Mariele Kaipers, Bruna Mendonça, Cátia Ellwanger, Priscila dos Santos, Márcio Agarrallua, Tamara Dinardi, Rodrigo Brietzke, Amanda Netto, Dr^ª Adriane Simanke, Ana Paula de Azeredo, que de alguma forma ajudaram durante o período de realização do trabalho, pela amizade e companheirismo. Agradecimento especial a Carla Kremer pelo profissionalismo e dedicação e a Wilman Terçariol por toda ajuda e paciência.

À minha família, pelo incentivo durante o período do mestrado.

Ao meu filho Allan, que nem sempre aceitou a falta de tempo do pai para brincar e se divertir com ele, mas que aprendeu, pelo exemplo, a importância da dedicação para superar desafios.

À minha namorada Mariane, pela compreensão, carinho e incentivo indispensável ao sucesso deste trabalho.

A todos que de alguma forma fizeram parte de mais este degrau na minha vida, meu sincero obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, o principal objetivo foi avaliar a influência de uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH), de baixo peso molecular e alta temperatura de transição vítrea (T_g) na estrutura e propriedades finais de blendas de polipropileno (PP) com diferentes teores de comonômero etileno. As blendas foram preparadas a partir de um concentrado de PP/RHH e utilizando extrusora dupla-rosca. Os filmes foram obtidos em extrusora de matriz tubular descendente. Um estudo preliminar, em reômetro rotacional, foi realizado para determinar as temperaturas em que todas as blendas têm a mesma viscosidade, para que os filmes sejam obtidos em condições equivalentes de processamento para comparação das propriedades finais. Os resultados mostraram que a adição da RHH ao PP diminui a viscosidade em função do baixo peso molecular dessas resinas e da miscibilidade com o PP no estado fundido. Pela análise mecânico-dinâmica foi comprovada a miscibilidade da RHH com o PP. O estudo realizado pelo DSC mostrou a influência da RHH no comportamento térmico do PP. A cristalinidade do PP nas blendas aumenta com o aumento do teor de RHH. A temperatura de fusão e de cristalização para as blendas com homopolímero de polipropileno (i-PP) diminuíram, enquanto que, para as blendas de polipropileno randômico (PP-R) com maior teor de etileno, foi o comportamento oposto. Também foram avaliadas a espessura de lamela, a largura de pico de fusão e o $t_{1/2}$ de cristalização não-isotérmica. Pela microscopia ótica foi observada a diminuição da velocidade de cristalização e do diâmetro do esferulito com a adição da RHH ao i-PP. As propriedades dos filmes de PP foram afetadas pela RHH. Os filmes das blendas apresentaram incremento no módulo secante sem modificações nas propriedades óticas. As propriedades de barreira melhoraram significativamente, obtendo a redução de até 49% na permeabilidade ao oxigênio e 31% na permeabilidade ao vapor d'água com a adição de 20% de RHH.

ABSTRACT

In this work, the main objective was to evaluate the influence of a hydrogenated hydrocarbon resin (RHH), low molecular weight and high glass transition temperature (T_g), in the structure and final properties of blends of polypropylene (PP) with different amounts of ethylene comonomer. The blends were prepared from a masterbatch of PP / RHH by using twin-screw extruder. The films were obtained in descending tubular extruder die. A preliminary study, in rotational rheometer, was conducted to determine the temperatures at which all blends have the same viscosity, in order to obtain films in equivalent processing conditions for proper comparison of final properties. The results showed that addition of RHH to PP decrease the viscosity because of the low molecular weight of these resins and the miscibility with the PP in the melt. Dynamic mechanical analysis was confirmed the miscibility between PP and RHH. The study by DSC showed the influence of RHH on the thermal properties of PP. It was observed that increasing the RHH content, the crystallinity of the PP in the blend also increases. It was observed a decreasing in melting and crystallization temperatures for the blends with polypropylene homopolymer (i-PP), while blends of random polypropylene (PP-R) with higher ethylene content, presented the opposite behavior. Also the lamella thickness, width of melting peak and $t_{1/2}$ non-isothermal crystallization were evaluated. In i-PP homopolymer blends with RHH, by using optical microscopy, it was observed that the rate of crystallization and spherulite diameter decreased with the increasing of the amount of RHH. The film properties of PP were affected by the presence of RHH. It was an increase in the secant modulus of the films without any change in optical properties. It was found significant improvement in barrier properties. With the addition of 20% RHH, reduction in oxygen permeability was achieved until 49% and water vapor permeability, 31%.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. O POLIPROPILENO.....	5
2.1.1. Homopolímero de Polipropileno.....	6
2.1.2. Copolímeros Aleatórios de Polipropileno.....	7
2.1.3. Copolímero Heterofásico de Polipropileno.....	8
2.1.4. Estrutura, Morfologia e Propriedades do Polipropileno.....	9
2.1.5. Formas de Cristalização das cadeias de PP.....	11
2.1.6. Propriedades Térmicas do Polipropileno.....	12
2.2. RESINAS HIDROCARBÔNICAS.....	13
2.2.1. Resinas Aromáticas (C ₉).....	14
2.2.2. Resinas Alifáticas (C ₅).....	15
2.2.3. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas.....	16
2.2.4. Propriedades e Aplicações.....	17
2.3. BLENDA POLIMÉRICAS.....	18
2.3.1. Características morfológicas.....	20
2.3.2. Termodinâmica de Blendas.....	21
2.3.3. Características Reológicas.....	23
2.3.4. Obtenção de Blendas.....	26
2.4. PRINCIPAIS ASPECTOS DOS FILMES PARA EMBALAGEM.....	28
2.4.1. Proteção de Barreira.....	28
2.4.2. Propriedades mecânicas.....	37
2.4.3. Efeito Ótico.....	38
3. OBJETIVOS.....	42
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
4.1. MATERIAIS.....	43
4.2. OBTENÇÃO DAS BLENDA E DOS FILMES.....	43
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E DAS BLENDA.....	46
4.3.1. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	46
4.3.2. Plastometria.....	47
4.3.3. Reometria Rotacional de Placas Paralelas.....	47
4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.3.5. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA).....	48
4.3.6. Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR).....	49

4.3.7. Microscopia Ótica.....	50
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	50
4.4.1. Ensaio de Tração	50
4.4.2. Taxa de Permeabilidade ao Vapor d'água (TPVA).....	51
4.4.3. Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂).....	51
4.4.3. Opacidade e Brilho 45°	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	53
5.2. PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	53
5.2.1 Curvas de viscosidade, Viscosidade Zero (η_0) e Índice de Fluidez.	53
5.2.2 Varredura de Temperatura	56
5.3. AVALIAÇÃO DA PROCESSABILIDADE DOS FILMES	59
5.4. COMPORTAMENTO MECÂNICO-DINÂMICO	60
5.4.1. Transição Vítreia (T_g).....	60
5.4.2. Módulo de armazenamento a 23°C (E')	66
5.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	69
5.6. MICROSCOPIA ÓTICA (MO).....	81
5.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS	85
5.8. PROPRIEDADES ÓTICAS	89
5.9. PROPRIEDADES DE BARREIRA	90
5.9.1. Coeficiente e Taxa de Permeabilidade ao vapor d'água (CPVA e TPVA)	90
5.9.2. Coeficiente e Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (CPO ₂ e TPO ₂)	93
6. CONCLUSÃO	96
7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	97
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Arranjos configuracionais possíveis para o PP: (a) Estruturas Atáticas, (b) Estruturas isotáticas, (c) Estruturas sindiotáticas.	5
Figura 2. Representação da hélice formada pelas cadeias de polipropileno isotático.....	9
Figura 3. (a) Modelo da Micela Franjada (b) Teoria das Cadeias Dobradas que formam o esferulito; (c) Imagem do Microscópio Ótico da Cruz de Malta característica do esferulito...	11
Figura 4. Monômeros de estireno e seus derivados e o monômero de indeno.	14
Figura 5. Estrutura química da Resina hidrocarbônica C ₉	15
Figura 6. Moléculas Lineares C ₅	15
Figura 7. Dimerização via adição 1,4 entre duas moléculas do 1,3-pentadieno.	16
Figura 8. Estrutura química da Resina hidrocarbônica C ₅ após polimerização do monômero cicloalifático.....	16
Figura 9. Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas ^[46]	17
Figura 10. Representação esquemática dos tipos de morfologia mais comuns em blendas poliméricas. Polímero A (linha cheia) e do polímero B (linha pontilhada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível ^[67]	20
Figura 11. Geometria dos reômetros de: (a) placas paralelas; e (b) cone e placa ^[55]	24
Figura 12. Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento de vários polipropilenos isotáticos i-PP, com diferentes pesos moleculares ^[68]	25
Figura 13. Perfil das roscas A, B e C.	28
Figura 14. Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.....	30
Figura 15. Curva típica de permeação ao longo do tempo, onde Q é a quantidade de permeante que passa através do filme em função do tempo t, e L é o tempo necessário para que se estabeleça o regime estacionário de transferência de massa.	32
Figura 16. Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana ^[77]	40
Figura 17. Esquema de uma linha de extrusão para fabricação de filmes de PP soprados com saída para baixo (filmes resfriados com água).....	45
Figura 18. (a) e (b): Bobinas.	46
Figura 19. Variação percentual do IF <i>versus</i> teor de RHH das blendas.....	54
Figura 21. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-1.....	55
Figura 22. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-2.....	56
Figura 23. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-3.....	56
Figura 24. Variação da viscosidade das amostras em função da temperatura.....	57
Figura 25. Curvas de DMA, (a) Módulo de perda (E'') das amostras PPH e PPH B-20, (b) tan delta das amostras PPH e PPH B-20, (c) E'' das amostras PPR-3 e PPR-3 B-20, (d) tan delta das amostras PPR-3 e PPR-3 B-20.....	61

Figura 26. T_g em função da composição e do teor de eteno.....	62
Figura 27. Efeito da copolimerização no E''	63
Figura 28. Curvas de DMA, E'' , (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.....	64
Figura 29. Variação da T_g em função do teor de RHH.....	65
Figura 30. T_g em função da composição na amostra PPH.....	65
Figura 31. T_g em função da concentração de RHH em todas as amostras estudadas.....	66
Figura 32. Resultados de E' a 23°C e seus desvios.....	67
Figura 33. Sobreposição das curvas de E' , (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.....	68
Figura 34. Variação da T_m em relação ao teor de eteno para todas as amostras.....	70
Figura 35. Temperatura de fusão relacionada ao teor de RHH.....	71
Figura 36. Sobreposição dos termogramas de aquecimento, (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.....	72
Figura 37. Relação entre T_m , espessura de lamela e largura do pico (T_m) a $\frac{1}{2}$ altura com o teor de eteno.....	74
Figura 38. Influência de RHH na largura do pico e espessura lamelar, blendas de PPH.....	74
Figura 39. Influência de RHH na largura do pico e espessura lamelar, blendas de PPH.....	75
Figura 40. Sobreposição dos termogramas de cristalização, (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.....	76
Figura 41. Variação da T_c em relação % de RHH.....	77
Figura 42. Percentual de cristalinidade relacionado ao teor de RHH.....	78
Figura 43. Diferença (T_c onset - T_c pico) das séries de blendas PPH e PPR-3 <i>versus</i> teor de RHH.....	79
Figura 44. $t_{1/2}$ de cristalização das séries de blendas PPH e PPR-3 <i>versus</i> % de RHH.....	80
Figura 45. T_c onset blenda/ T_c onset PP puro das séries de blendas PPH e PPR-3 <i>versus</i> % de RHH.....	81
Figura 46. Microscopia ótica da amostra PPH.....	82
Figura 47. Microscopia ótica da amostra PPH/B-10.....	82
Figura 48. Microscopia ótica da amostra PPH/B-20.....	83
Figura 49. Velocidade de cristalização das amostras PPH, PPH/B-10 e PPH/B-20.....	84
Figura 50. Resultados do módulo secante 1% na direção longitudinal (DL) dos filmes.....	86
Figura 51. Resultados do módulo secante 1% na direção transversal (DT) dos filmes.....	86
Figura 52. Efeito da RHH na resistência à tração dos filmes DL. (a) Tensão no escoamento; (b) Alongamento no escoamento; (c) Tensão na ruptura; (d) Alongamento na ruptura.....	87
Figura 53. Efeito da RHH na resistência à tração dos filmes DT. (a) Tensão no escoamento; (b) Alongamento no escoamento; (c) Tensão na ruptura; (d) Alongamento na ruptura.....	88
Figura 54. Resultados do CPVA em função do teor de RHH.....	91

Figura 55. CPVA <i>versus</i> T_g	91
Figura 56. Resultados do CPVA em função do teor de eteno.	92
Figura 57. Resultados do CPO ₂ em função do teor de RHH.	94
Figura 58. CPO ₂ <i>versus</i> T_g	94
Figura 59. Resultados do CPO ₂ em função do teor de eteno.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Materiais empregados.	43
Tabela II. Códigos e composições das amostras preparadas.	44
Tabela III. IF, % de etileno, viscosidade zero (η_{l0}), M_w , M_n , M_z e M_w/M_n dos PP.	53
Tabela IV. IF e Viscosidade zero das amostras geradas.	54
Tabela V. Valores das temperaturas na viscosidade de 139 Pa.s.	58
Tabela VI. Amperagem, produtividade, estabilidade do balão e temperatura de massa.	69
Tabela VII. T_g dos polímeros e das blendas.	62
Tabela VIII. Módulo de Armazenamento (E') a 23°C.	66
Tabela IX. T_m , ΔH_f , % X_c e T_c dos polímeros e das blendas.	69
Tabela X. Diâmetros dos esferulitos determinados por Microscopia ótica.	84
Tabela XI. Módulo secante 1% dos filmes de polipropileno e das blendas.	85
Tabela XII. Resistência à tração dos filmes de polipropileno e das blendas.	87
Tabela XIII. Propriedades óticas dos filmes de polipropileno e das blendas.	89
Tabela XIV. Coeficientes e taxas de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.	90
Tabela XV. Resultados dos coeficientes e taxa de permeabilidade ao oxigênio dos filmes. ...	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ΔG_m : energia livre de Gibbs
 ΔH : entalpia do processo de fusão
 ΔH_f : entalpia do processo de fusão
 ΔH_m : entalpia do processo de fusão
 ΔH_m^0 : entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas
 ΔH_o : calor de fusão do polímero 100% cristalino
 ΔH_u : entalpia de fusão por unidade repetitiva cristalizável
 ΔS_m : entropia do processo de fusão
A: área de permeação
ASTM: American Society for Testing and Materials
BOPP: polipropileno orientado biaxialmente
C: concentração
C5: resinas alifáticas
C9: resinas aromáticas
CNTP: condições normais de temperatura e pressão
CPO₂: coeficiente de permeabilidade ao oxigênio
cPP: filme plano de polipropileno
CPVA: coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água
D: coeficiente de difusividade
 dC/dx : gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal
DCDP: resina hidrocarbônica cicloalifática dicitlopentadieno
DL: direção longitudinal do filme
DMA: análise mecânico-dinâmica
 dq/dx : taxa de escoamento do permeante
DSC: calorimetria de varredura exploratória
DSR: dynamic stress rheometer
DT: direção transversal do filme
 E' : módulo de armazenamento
 E'' : módulo de perda
 ε_e : alongamento no escoamento
EPDM: copolímero de etileno-co-propileno-co-dieno
EPR: borracha de etileno-propileno
 ε_r : alongamento no ponto de ruptura
EVOH: copolímero de etileno e álcool vinílico

FTIR: espectrofotometria no infravermelho
GPC: cromatografia líquida por permeação em gel
HOCP: resina hidrocarbônica hidrogenada oligo(ciclopentadieno)
IF: índice de fluidez
i-PP: polipropileno isotático
iPS: poliestireno isotático
L/D: relação do comprimento com o diâmetro da rosca da extrusora
L: tempo necessário para que se estabeleça o regime estacionário de transferência de massa
Lp: espessura de lamela
M_n: massa molecular numérica média
MOPP: polipropileno orientado monoaxialmente
M_w/M_n: índice de polidispersão
M_w: massa molecular ponderal média
M_z: massa molecular viscosimétrica média
 $\eta(\dot{\gamma})$: viscosidade em estado estacionário
 $\eta^*(\omega)$: viscosidade em regime oscilatório
 η : viscosidade
 η_0 : viscosidade zero
P: coeficiente de permeabilidade
p: pressão parcial do permeante
PA: poliamida
PE: polietileno
PEAD: polietileno de alta densidade
PEBD: polietileno de baixa densidade
PMMA: poli (metacrilato de metila)
POE: poli (óxido de metileno)
PPO: poli (2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
PP-R: copolímero aleatório de etileno-propileno
PVC: policloreto de vinila
PVDC: policloreto de vinilideno
RH: Resina hidrocarbônica
RHH: resina hidrocarbônica hidrogenada
RID: detector diferencial de índice de refração
RMN¹³C: ressonância magnética de carbono 13
S: coeficiente de solubilidade
SIT: temperatura inicial de selagem
tan δ: tangente de perda ou tan delta

T_c : temperatura de cristalização

T_g : temperatura de transição vítrea

T_m : temperatura de fusão (medida após apagar a história térmica da amostra e cristalização com taxa de resfriamento controlada da amostra).

T_m^o : temperatura de fusão de equilíbrio

T_m^o : temperatura de fusão do cristal de espessura infinita

TP: taxa de permeabilidade

TPO₂: taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor d'água

UR: umidade relativa

VD: detector diferencial viscosimétrico

WAXS: difração de raios X a alto ângulo

X_c: percentual de cristalinidade ou grau de cristalinidade

α -iPP: forma cristalina α do polipropileno isotático

β -iPP: forma cristalina β do polipropileno isotático

γ -iPP: forma cristalina γ do polipropileno isotático

δ : ângulo de defasagem

σ_E : energia interfacial entre lamelas e região amorfa

σ_e : tensão no ponto de escoamento

σ_r : tensão na ruptura

1. INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de novos materiais, buscando atender demandas de mercado de produtos com propriedades diferenciadas em relação aos convencionais para aplicações cada vez mais específicas. Devido ao baixo custo e boa processabilidade, os polímeros têm tido espaço garantido no desenvolvimento de novos materiais para aplicações inovadoras.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação do plástico, pois associa um relativo baixo custo com facilidade de processamento, tendo sido utilizado em várias áreas, como na indústria automotiva, no mercado de embalagens e recipientes de uso geral.

O polipropileno isotático (i-PP) ou homopolímero foi produzido primeiramente por Giulio Natta em 1954, sendo um produto que apresentou propriedades diferenciadas daqueles até então utilizados. Grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento na área de catálise e de processos de produção levaram a produção do polipropileno isotático comercial com alto índice de isotaticidade logo após três anos de sua descoberta.

O i-PP devido a sua conformação apresenta alto grau de empacotamento de suas cadeias, resultando em um material com alta cristalinidade e com temperatura de fusão (T_m) em torno de 165°C. Como consequência, os produtos manufaturados são rígidos e opacos. A adição de um agente nucleante no polímero modifica a sua cinética de cristalização, aumentando a transparência do material necessária em algumas aplicações no mercado ^[1].

Através de variações no processo catalítico e de polimerização, podem-se realizar modificações na estrutura do polipropileno, alterando assim as suas propriedades. Pode-se introduzir na cadeia do polipropileno um comonômero, geralmente etileno, obtendo-se um copolímero aleatório de etileno-propileno (PP-R) ^[2]. A presença do comonômero e sua distribuição ao longo da cadeia principal do i-PP modificam propriedades como peso molecular e isotaticidade ^[3]. Os copolímeros apresentam menor cristalinidade que o homopolímero, com menor temperatura de fusão e cristalização e maior transparência e clareza, mais baixa temperatura de selagem de filmes por aquecimento e resistência ao impacto também superior, propriedades desejáveis em certas aplicações e comparativamente vantajosas ^[4]. Estas propriedades são consequência da introdução de irregularidades (defeitos) na cadeia ^[5].

As aplicações do polipropileno podem ser estendidas e têm sido economicamente viável misturá-lo com um segundo polímero, para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas [6,7].

As resinas hidrocarbônicas (RH) são resinas de baixo peso molecular e baixa viscosidade, amorfas, sólidas de cor amarela pálida. São utilizadas em combinação com outros polímeros para conferir propriedades especiais como adesão, fluidez e rigidez [8]. Todas as RH de petróleo têm as seguintes propriedades em comum: resistência à água, grande compatibilidade com outras resinas, neutralidade química e boas propriedades elétricas [3,9]. Tem excelente compatibilidade com PP e, aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa, oferece maior rigidez (módulo) ao filme, uma propriedade crítica nessa aplicação. RH comerciais são geralmente caracterizadas pela sua cor, ponto de amolecimento, peso específico, peso molecular e índice de acidez.

As Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas (RHH) são saturadas e não apresentam cor, tornando-se atrativas em aplicações onde a ausência de cor é desejada. Quando utilizada em aplicações como a de filmes, melhoram significativamente propriedades de barreira, claridade, rigidez e muitos outros atributos [10]. São polímeros de baixo peso molecular obtidas em três etapas: a polimerização de monômeros como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, ciclopentadieno e indeno para formar uma precursora resina aromática; uma reação de hidrogenação fraca para saturar a cadeia principal; e uma reação de hidrogenação forte para destruir a aromaticidade do anel e criar uma resina completamente alicíclica [9].

Aplicações em embalagens requerem polímeros com boas propriedades de barreira para que se obtenha uma longa vida de prateleira (*shelf-life*) para o produto embalado. Entretanto, se apenas um polímero é utilizado na composição de um filme de embalagem, é muito difícil se obter todas as propriedades requeridas para a conservação do produto [11]. Neste caso, para melhorar o desempenho, podem-se utilizar estruturas de várias camadas ou blenda de polímeros.

Materiais plásticos com boas propriedades de barreira ao oxigênio e a solventes têm muitas vantagens, incluindo baixa densidade, flexibilidade, transparência e facilidade de processamento em comparação com o metal ou o vidro, para utilização em embalagens. Entretanto, muitos polímeros simples possuem alta permeabilidade a gases e solventes orgânicos. Poliolefinas, como polietileno e polipropileno, são as resinas mais comumente utilizadas em aplicações de filmes para embalagem, devido ao baixo custo, excelentes

propriedades de barreira à umidade e fácil processabilidade, porém, apresentam baixas propriedades de barreira ao oxigênio e a muitos solventes orgânicos ^[12].

A modificação do i-PP com resinas de baixo peso molecular para se obter filmes para embalagens, tem sido alvo de pesquisas. Resinas de baixo peso molecular são adicionadas para ocasionar drástica modificação na estrutura e morfologia do i-PP. Dependendo da natureza da resina e das condições de processamento, o filme final pode ter características como alto módulo elástico, propriedades ópticas melhoradas, baixa permeabilidade a gases, vapor d'água e aromas, e mais baixa viscosidade do fundido, comparado ao filme de i-PP puro ^[3].

Apesar da utilização industrial da blenda de PP com RHH, poucos trabalhos na literatura científica são encontrados para essa blenda e somente algumas patentes e um trabalho foram verificados para o copolímero propeno-eteno.

A RHH, utilizada neste trabalho, melhora a rigidez e a aparência do filme, quando usada com polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), monoaxialmente (MOPP), em filmes planos (*cast film*, cPP) e em filmes tubulares (*“single”* ou *“double bubble-blown”*), além de permitir também a produção de filmes encolhíveis. Estes benefícios são alcançados sem qualquer modificação nos equipamentos das linhas de produção existentes ^[13].

Filmes poliolefinicos orientados biaxialmente, particularmente de polipropileno, tem aplicações em embalagens de snacks, invólucro de cigarros, embalagens de componentes eletrônicos, CDs, DVDs e filmes encolhíveis. O polímero normalmente empregado é o i-PP com alta estereoregularidade, embora em algumas ocasiões o uso de polímeros sindiotáticos tem sido proposto. Também são utilizados copolímeros de polipropileno isotático com baixo teor de etileno ^[14].

Filmes poliolefinicos multicamadas (estrutura ABA) tiveram melhoradas as características de barreira à umidade e propriedades mecânicas com a adição de diferentes tipos de RHH em diferentes níveis nas camadas interna (*“base layer”*) e externa (*“skin layer”*), mantendo i-PP convencionais na camada intermediária (*“core layer”*). A estrutura do filme exibiu diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), aumento de rigidez e módulo ^[15].

Blendas de Polipropileno com resinas hidrocarbônicas hidrogenadas e copolímeros de estireno são úteis também em certas aplicações elétricas, em particular, na preparação de capacitores dielétricos e na produção de filmes orientados seláveis ^[16].

Filmes de i-PP misturados com Resina Hidrocarbônica Hidrogenada oligo(ciclopentadieno) (HOCP) tem aplicação na indústria de embalagens devido a sua menor permeabilidade ao oxigênio e ao aroma comparado ao filme de i-PP puro ^[17, 18].

O presente trabalho tem como objetivo estudar a estrutura de misturas de diferentes tipos de polipropileno com resinas hidrocarbônicas hidrogenadas e sua influência nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases e umidade.

Assim, foram preparadas blendas de polipropileno com diferentes teores de comonômero eteno com RHH, visando estudar o efeito da RHH na estrutura do PP, e como isso se reflete em algumas propriedades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O POLIPROPILENO

O Polipropileno é uma resina poliolefínica termoplástica semicristalina, obtida por meio da polimerização do monômero propileno [5]. Ele foi sintetizado no início da década de 1950, por Giulio Natta, na Itália, com a produção de polímeros estereorregulares, principalmente polipropileno isotático, a partir dos catalisadores desenvolvidos por Karl Ziegler, na Alemanha, para polimerização de olefinas. O novo produto, um plástico sólido semicristalino, propiciou uma gama de trabalhos sobre síntese estereoespecífica, que produz estruturas químicas de forma controlada, principalmente o PP isotático, mostradas na Figura 1. Pela descoberta dos catalisadores e síntese de polímeros estereoregulares, Ziegler e Natta receberam o Prêmio Nobel de Química em 1963 [19].

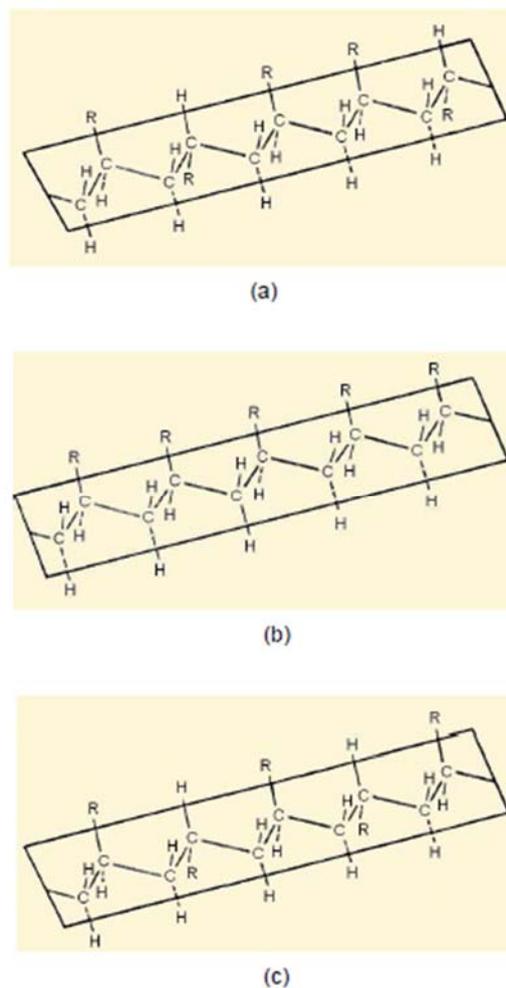


Figura 1. Arranjos configuracionais possíveis para o PP: (a) Estruturas Atáticas, (b) Estruturas isotáticas, (c) Estruturas sindiotáticas.

O grande interesse comercial no polipropileno isotático foi tão significativo que já em 1957 se iniciou sua produção industrial, apenas três anos após a sua descoberta em laboratório. A resina foi produzida pela primeira vez pela empresa Montecatini em Ferrara, Itália. A excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas de polipropileno permitiu uma grande variedade de aplicações, em moldagem por injeção e produção de fibras e filmes. Essa versatilidade, combinada com baixo custo, encorajou rápida expansão desse material nas décadas seguintes, a ponto de tornar-se hoje um dos termoplásticos mais importantes comercialmente, encorajando o desenvolvimento de novas aplicações. A razão para a enorme aceitação e aplicação do polipropileno pode ser atribuída a alguns fatores ^[20]:

- Custo relativamente baixo, devido ao baixo custo do monômero e à eficiente tecnologia de polimerização, comparada à dos outros termoplásticos.
- Possibilidade de modificação do polímero para uma variedade de aplicações, abrindo amplo espectro de requisitos térmicos e mecânicos. A maioria das características do polipropileno pode ser modificada pelo processo de produção da resina, incluindo o sistema catalítico, e pelas condições de processamento, tornando-o um plástico extremamente versátil.
- A facilidade de processamento do polímero permite seu uso econômico na maioria das técnicas de fabricação de artefatos. A possibilidade de modificar o comportamento reológico aumenta ainda mais essa versatilidade.

Avanços no sistema catalítico, do processo de polimerização e das modificações pós-reator (incluindo aqui a adição de aditivos, cargas, e pigmentos ou de outros polímeros, ou as reações químicas via peróxidos), permitem ao polipropileno exceder as limitações em propriedades, sendo, agora, competitivo com diversos outros tipos de polímeros e materiais. Atualmente encontram-se no mercado três tipos de polipropileno amplamente comercializados: homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico. Cada um destes tipos de polipropileno possui propriedades específicas, com características adequadas ao produto final desejado.

2.1.1. Homopolímero de Polipropileno

O PP isotático é um dos mais importantes termoplásticos da atualidade, sendo utilizado extensivamente em aplicações como fibras e reforços para carpete, não-tecidos, embalagens, equipamentos médicos, peças de automóveis, filmes e garrafas ^[21,22]. Apesar disso, é uma poliolefina com característica apolar, com propriedades físico-mecânicas

inferiores, como é o caso da adesão a outros materiais, como o vidro e metal, ou a outros polímeros em blendas [23].

Seu grau de cristalinidade é determinado principalmente pela taticidade (estereorregularidade) da cadeia [5, 24]. O nível de taticidade refere-se à consistência das metilas terem sempre a mesma configuração em relação à cadeia principal (no caso de PP isotático) ou terem configuração alternada (no caso de PP sindiotático), sendo que o nível de taticidade pode variar consideravelmente em cada tipo de PP. A cristalização tanto de cadeias de PP sindiotático como de PP isotático com longas sequências estereorregulares ininterruptas ao longo da cadeia, resulta em alto grau de cristalinidade, podendo variar de 40% a 70% [5]. Quando a taticidade é reduzida a cristalinidade diminui, tendo-se então o caso extremo de um PP não cristalino ou PP atático ou amorfo [5]. A medida direta de taticidade é feita por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN¹³C), onde o número de posições meso (mesmo lado – isotático) e racêmico (lado oposto – sindiotático) do grupo metila é determinado. Assim, obtém-se que quanto maior a porção isotática na estrutura do polímero, mais cristalino e mais rígido se torna o material e, portanto, maior o módulo de flexão e menor sua resistência ao impacto.

As propriedades do homopolímero de polipropileno são basicamente influenciadas pela taticidade, massa molar (M_w) e distribuição de massa molar. A aditivação também pode influenciar, assim como o processo de transformação do material. As principais aplicações do homopolímero são para moldagem por injeção, sopro, fibras, filmes e extrusão geral [25].

2.1.2. Copolímeros Aleatórios de Polipropileno

Na cadeia polimérica do PP podem ser adicionados comonômeros de forma aleatória, usualmente eteno e/ou buteno, a fim de formar copolímeros ou terpolímeros. Copolímeros aleatórios de PP contêm, em geral, até 10% em peso de comonômero inserido aleatoriamente na cadeia polimérica dependendo do processo de polimerização. Os copolímeros randômicos de PP obtidos com o processo *Spheripol* (tecnologia Basell) apresentam, no máximo, 5% de eteno e aqueles produzidos com outras tecnologias podem alcançar até 10 %.

A introdução de unidades etilênicas cria irregularidades e na cadeia, interrompendo as sequências estereorregulares, e afetando a conformação helicoidal e impelindo estes segmentos para fora do cristalito, o que causa uma grande redução na cristalinidade e na temperatura de fusão (T_m) do polipropileno. Quando o comonômero é o 1-buteno pode não

haver mudança da conformação helicoidal, mas é gerada uma imperfeição na cadeia, o que também diminui a cristalinidade e temperatura de fusão do polímero [5].

Os fatores que controlam as propriedades dos copolímeros de PP são os mesmos do homopolímero (taticidade, massa molecular e sua distribuição), além do teor de comonômero. Como a presença do comonômero diminui a cristalinidade o copolímero apresenta menor módulo de flexão e maior resistência ao impacto. A principal razão para o uso de comonômero é diminuir a cristalinidade do polímero e melhorar as propriedades óticas. A segunda razão é baixar a temperatura de fusão, o que é bastante útil para melhorar a soldabilidade de filmes. As principais aplicações do PP copolímero randômico são para injeção e sopro com transparência, e filmes [25].

2.1.3. Copolímero Heterofásico de Polipropileno

O copolímero heterofásico de polipropileno apresenta uma fase borrachosa dispersa numa matriz de polipropileno [5]. O polipropileno, normalmente um homopolímero, é produzido em uma primeira fase, seguido da copolimerização de propeno com eteno para formar uma fração de borracha de etileno-propileno (EPR), dispersa na matriz do homopolímero de polipropileno [26]. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico (início dos anos 60) foi para se obter melhor resistência ao impacto à baixa temperatura. A introdução de um componente elastomérico, caracterizado por baixíssimo módulo de flexão, aumenta a resistência ao impacto da matriz de homopolímero de polipropileno e reduz a rigidez, dureza e resistência à tração.

As principais características do EPR que influenciam o desempenho do PP heterofásico são:

- Quantidade de EPR: a resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de fase elastomérica. PP comerciais geralmente não ultrapassam o teor de 20% de EPR, já que há diminuição de rigidez com aumento do teor de EPR.
- Tamanho médio das partículas: o tamanho considerado “ideal” para o EPR seria de 0,1 - 0,4 μm .
- Massa molar do EPR: controla o tamanho das partículas na matriz, que influencia diretamente a resistência ao impacto do PP heterofásico.
- T_g do elastômero e adesão do EPR na matriz: EPR com altos teores de propileno apresenta T_g alta, o que limita a resistência ao impacto a baixas temperaturas. EPR com altos teores de etileno apresenta T_g baixa, mas diminui a afinidade com a matriz.

As principais aplicações do PP copolímero heterofásico são em processos por injeção quando se deseja elevada resistência ao impacto e transparência não é primordial [25].

2.1.4. Estrutura, Morfologia e Propriedades do Polipropileno

A estrutura dos polímeros, estudada por difração de raios X, foi primeiramente descrita pelo modelo de micelas [19, 27]. As micelas consistem de um sistema de duas fases constituído por cristais relativamente perfeitos, imersos em uma matriz amorfa. Devido ao tamanho das cadeias, uma mesma molécula pode pertencer à região cristalina e à região amorfa. Este modelo, aceito até os anos 50, explicava diversas propriedades dos polímeros semicristalinos. As propriedades de tenacidade e tensão eram explicadas pela habilidade dos cristais atuarem como pontos de reticulação (“*cross-links*”) ou pontos de ligação (“*tie molecules*”) para as regiões amorfas. No entanto o modelo de micela é muito simplificado, sendo, hoje, utilizado apenas para polímeros com baixo grau de cristalinidade.

Na metade dos anos 50, foi reconhecido que a maioria dos polímeros semicristalinos poderia ser cristalizados a partir do estado fundido na forma de um poliedro (esferulito), o qual pode ser observado por microscopia óptica [27].

No polipropileno, as cadeias podem assumir três configurações diferentes: atática, sindiotática e isotática, como já descrito anteriormente. As cadeias assumem a forma de lamelas, onde as cadeias dobram-se sobre si mesmas dentro do cristal. Devido às interações estéricas dos grupos metílicos, a cadeia isotática assume a conformação chamada de hélice (Figura 2) [28, 29,30].

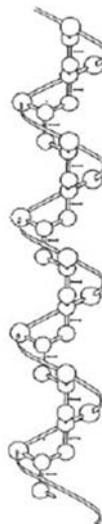


Figura 2. Representação da hélice formada pelas cadeias de polipropileno isotático.

Para entender a estrutura molecular e morfologia de um polímero semicristalino, devem-se levar em conta as diferentes hierarquias: a unidade de célula, o cristalito e estruturas associadas e as estruturas supermoleculares. Os cristais do polímero possuem dimensões da ordem de angstroms (10 a 200Å) e por esse fato são também chamados de cristalito. Em 1920 surgiu a primeira interpretação do arranjo desses cristais, conhecida como Teoria da Micela Franjada (Figura 3a). Segundo esta, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristalitos pequenos dispersos numa matriz amorfa. Posteriormente, na década de 50, verificou-se que as cadeias moleculares dobram-se sobre si mesmas para formar um arranjo ordenado, gerando lamelas dobradas. Essas lamelas possuem espessura entre 100 e 200Å e vários microns de dimensões laterais (Figura 3b) ^[19].

A espessura da lamela está relacionada com a temperatura de fusão do cristal pela equação de Thomson-Gibbs ^[31]:

$$T_m = T_m^\circ [1 - 2\sigma_E / (\Delta H_m^\circ \cdot L_p)] \quad (\text{Equação 1})$$

onde T_m = temperatura de fusão observada do cristal; T_m° = temperatura de fusão do cristal de espessura infinita (no caso do PP, para a forma cristalina α , $T_m^\circ = 459\text{K}$ ou 186°C) ^[5, 32]; ΔH_m° = entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas ($=200\pm 10\text{J/g}$); σ_E = energia interfacial entre lamelas e região amorfa ($=5,05 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$) ^[33]; L_p = espessura da lamela. A densidade do i-PP (forma α) 100% cristalina varia entre 0.936 e 0.946 g/cm³ e entre 0.850 e 0.855 g/cm³ para 100% amorfo ^[5].

Os esferulitos são constituídos por milhares de monocristais lamelares que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por material amorfo (Figura 3b). As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam-se formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas ^[19]. Como o crescimento deste é tridimensional, o formato do esferulito tende a ser uma esfera perfeita. Várias cadeias podem participar para formar um único cristalito, sendo que uma cadeia pode participar de um ou vários cristalitos ao mesmo tempo ^[32]. A Cruz de Malta é característica dos esferulitos quando vistos através de polaróides, e resulta da natureza birefrigente do filme polimérico (Figura 3c).

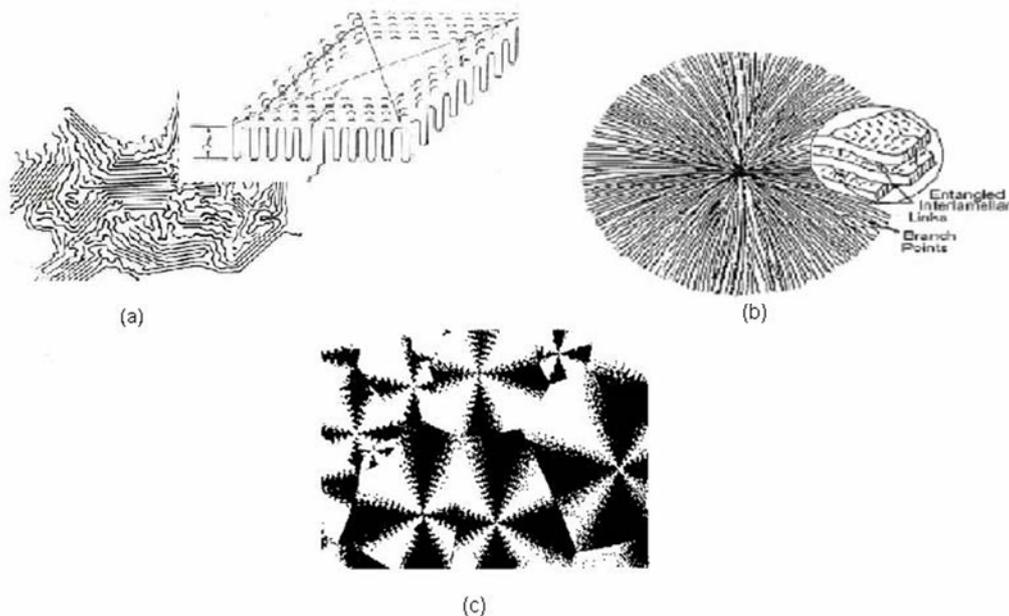


Figura 3. (a) Modelo da Micela Franjada (b) Teoria das Cadeias Dobradas que formam o esferulito; (c) Imagem do Microscópio Ótico da Cruz de Malta característica do esferulito.

A cristalização ocorre a partir do estado fundido. A formação do núcleo do primeiro cristalito ou núcleo do esferulito pode se dar espontaneamente ou já existir no meio líquido. Partículas sólidas, ou impurezas, iniciadores ou agentes nucleantes, ou até regiões altamente ordenadas de moléculas, podem servir como núcleos para o crescimento de um esferulito. Nesse caso, a nucleação é dita heterogênea. A nucleação espontânea se dá em pequenas regiões ordenadas, produzidas por flutuações de densidade que atingem tamanhos críticos, e um estado termodinâmico de menor energia de superfície, formando centros ao redor dos quais cresce o esferulito ^[34].

O tamanho e a porcentagem de cristalitos dentro de um esferulito, bem como o tamanho e morfologia deste depende da velocidade de cristalização de cada polímero e da velocidade com que se formam os núcleos, e ainda da mobilidade das moléculas. A temperatura, taxa de resfriamento e o tempo de cristalização são parâmetros que governam a cinética de cristalização, influenciando no tamanho e na distribuição de tamanho dos cristais.

2.1.5. Formas de Cristalização das cadeias de PP

A capacidade de cristalização das cadeias é um fator crítico que governa a morfologia resultante. O grau de cristalinidade do homopolímero de polipropileno é governado primeiramente pela taticidade da cadeia ^[5].

No estado cristalino, o polipropileno existe em três diferentes formas, em que a conformação de cadeia é a clássica conformação em hélice, como citado anteriormente. A diferença na cristalografia é a maneira como as cadeias estão empacotadas na célula unitária. A forma cristalina mais comumente observada é a forma monoclinica, ou forma α [35].

A célula unitária pode não conter uma molécula completa. Não é incomum encontrar mais que uma cadeia no interior de uma célula unitária. As células são frequentemente compostas por várias cadeias do polímero [36].

A forma β , ou forma hexagonal, é encontrada após cristalização sob tensão ou pela adição de um agente nucleante específico. Esta forma cristalográfica é metaestável e sob condições apropriadas de aquecimento, a forma β pode passar para forma α . A forma β apresenta menor grau de ordem no cristal que a α . As formas α e β apresentam comportamentos térmicos bem diferentes: α -iPP funde a $\pm 165^\circ\text{C}$, enquanto que o β -iPP funde a $\pm 154^\circ\text{C}$. Esferulitos α crescem mais rapidamente que os β nas temperaturas abaixo de 100°C e acima de 140°C . Enquanto os esferulitos β crescem mais rápido nesse intervalo [37].

Estudos de difração de raios X da terceira forma polimórfica, forma γ , concluíram que esta forma cristalográfica é triclinica. No entanto, trabalhos mais recentes têm mostrado que esta forma cristalográfica é de fato ortorrômbica [35]. A presença da forma γ é relativamente incomum para amostras de polipropileno isotático formado sob condições comerciais típicas de processamento. Em trabalhos recentes, utilizando polipropileno obtido através de sistema catalítico Ziegler- Natta, a forma γ foi obtida pela cristalização de polímeros com alta massa molar a elevadas pressões, ou pela cristalização, a pressão atmosférica, de cadeias de muito baixa massa molar. As condições para formação da estrutura γ dependem de muitos fatores específicos, como microestrutura da cadeia e temperatura de cristalização. Estudos mostram que, com o aumento na concentração de defeitos, ocorre um aumento na formação da estrutura γ . Nos polímeros produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, enquanto as cadeias de mais baixa massa molar apresentam uma alta concentração de defeitos na cadeia, a microestrutura das cadeias com alto massa molar é estereoregular, influenciando, assim, na formação da estrutura γ [35].

2.1.6. Propriedades Térmicas do Polipropileno

A história térmica do material tem forte influência na cinética de cristalização e na estrutura morfológica resultante. A inserção de comonômero nas cadeias de PP geram defeitos, pois o comonômero permanece fora da hélice do i-PP, interrompendo a sequência

isotática. Assim, somente os segmentos de cadeia entre estes defeitos são passíveis de cristalização. Quanto maior a quantidade de comonômero, menor o tamanho dos segmentos cristalizáveis, diminuindo a espessura da lamela e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de fusão e de cristalização [38].

A teoria do equilíbrio de fases em copolímeros, desenvolvida por Flory, estipula que em um copolímero formado por unidades A cristalizáveis e unidades B não-cristalizáveis, em que a fase cristalina permanece pura (isto é, as unidades não-cristalizáveis não entram no retículo cristalino), a temperatura de fusão em equilíbrio do copolímero pode ser obtida pela seguinte equação [31]:

$$1/T_m - 1/T_{m^{\circ}} = -R/\Delta H_u \cdot \ln p \quad (\text{Equação 2})$$

onde p é probabilidade de sequencia de propagação, isto é, a probabilidade de que, em um copolímero, uma unidade cristalizável (A) seja sucedida por outra; $T_{m^{\circ}}$ a temperatura de fusão do homopolímero puro no equilíbrio; ΔH_u representa a entalpia de fusão por unidade repetitiva de A e T_m é a temperatura de fusão do copolímero.

A equação acima mostra que a temperatura de fusão do copolímero não depende diretamente da sua composição, mas sim da sequência de distribuição do monômero [39].

Além da diferença na faixa de temperatura de fusão quando comparado ao homopolímero, um copolímero de PP também pode apresentar múltiplos picos endotérmicos durante a sua fusão devido a: fusão de cristais de diferentes formas polimórficas (α , β , γ); efeitos de reorganização (fusão, recristalização e nova fusão) durante o curso do aquecimento; fusão de populações morfológicas da mesma forma cristalográfica, mas que diferem no tamanho e perfeição; efeitos de orientação; efeitos de segregação (taticidade, composição e/ou peso molecular) [40]. A largura do pico de fusão é um retrato do tamanho e perfeição dos cristais.

2.2. RESINAS HIDROCARBÔNICAS

O termo resina inicialmente era utilizado para materiais derivados de fontes naturais que continham baixo peso molecular, eram solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. A matéria-prima para a obtenção dessas resinas é baseada em monômeros de terpenos naturais [41], os quais podem ser extraídos de madeiras e de plantas, resinas fósseis como âmbar, resinas minerais como o asfaltite e produtos de secreção provenientes de alguns insetos como a goma-laca encontrada na Índia e Tailândia [8].

Com o desenvolvimento da química industrial o termo resina também passou a ser aplicado a materiais sintéticos, ou seja, aqueles obtidos através de reações ^[42] de polimerização ou copolimerização entre dois monômeros insaturados. Inseridas neste grupo de resinas sintéticas encontram-se as resinas hidrocarbônicas, sendo o petróleo a sua principal fonte de matéria-prima.

Existem três tipos principais de resinas hidrocarbônicas: resinas alifáticas (C_5), resinas aromáticas (C_9) e resinas cicloalifáticas (DCPD – dicitlopentadieno). As matérias-primas para a produção de resinas hidrocarbônicas C_5 e C_9 , são frações derivadas do craqueamento da nafta ^[8].

2.2.1. Resinas Aromáticas (C_9)

As resinas hidrocarbônicas provenientes de frações C_9 ^[43] são empregadas para obtenção de resinas aromáticas sendo que os principais monômeros utilizados são o estireno e seus derivados e o indeno (Figura 4).

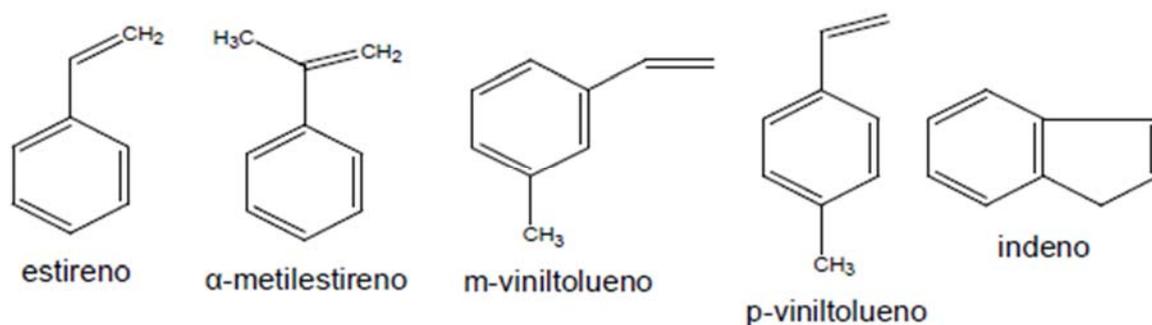


Figura 4. Monômeros de estireno e seus derivados e o monômero de indeno.

Após ocorrer a polimerização, através das duplas ligações provenientes da parte alifática dos monômeros, a estrutura química da resina hidrocarbônica C_9 é mostrada na Figura 5.

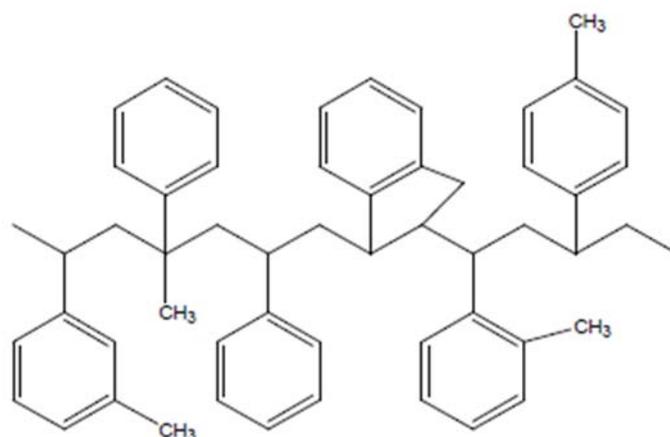


Figura 5. Estrutura química da Resina hidrocarbônica C₉.

As resinas hidrocarbônicas aromáticas possuem como característica uma alta rigidez, a qual é ocasionada tanto pela presença do monômero de indeno quanto pelos grupos metila, presentes no anel aromático (viniltolueno) e na cadeia principal (α -metilestireno), os quais geram impedimento estéricos dificultando a rotação dessas moléculas.

2.2.2. Resinas Alifáticas (C₅)

As resinas C₅ são obtidas a partir de monômeros compostos por moléculas alifáticas, lineares ou cíclicas, contendo em sua cadeia 5 átomos de carbono. A estrutura dessas resinas pode ser comparável às resinas terpênicas ^[18,41]. Alguns exemplos dessas moléculas podem ser visualizados na Figura 6.

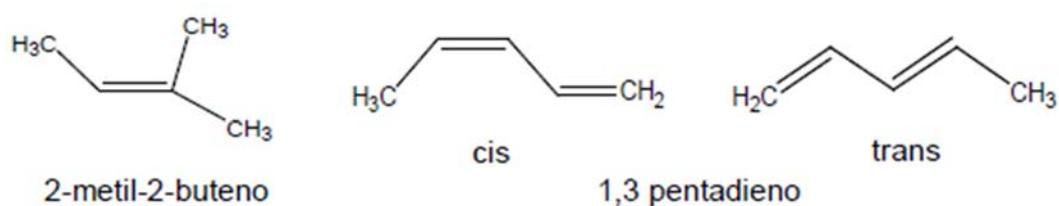


Figura 6. Moléculas Lineares C₅.

Um mecanismo proposto para obtenção desse tipo de resina hidrocarbônica é a dimerização via adição 1,4 entre moléculas do 1,3-pentadieno para obtenção do monômero cicloalifático (Figura 7), o qual pode ser polimerizado através da dupla ligação ^[44].

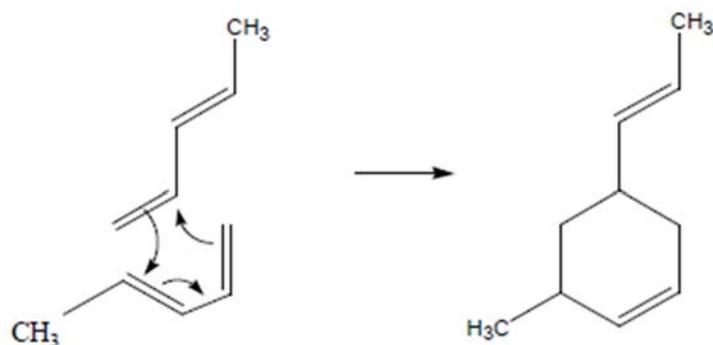


Figura 7. Dimerização via adição 1,4 entre duas moléculas do 1,3-pentadieno.

Após ocorrer a reação de polimerização entre os monômeros cicloalifáticos, a estrutura final da resina hidrocarbônica C_5 ^[45] é mostrada na Figura 8.

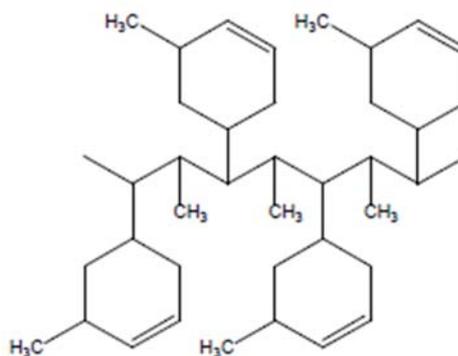


Figura 8. Estrutura química da Resina hidrocarbônica C_5 após polimerização do monômero cicloalifático.

2.2.3. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas

Dependendo do tipo de aplicação desejada, as resinas hidrocarbônicas podem ser hidrogenadas, ou seja, perdem suas insaturações ao longo da cadeia podendo ocorrer de forma parcial ou completa ^[12]. A hidrogenação propicia as resinas hidrocarbônicas maior estabilidade térmica e melhores propriedades óticas. Na Figura 9 está representada a sequência de hidrogenação das resinas hidrocarbônicas: primeiramente são hidrogenadas as duplas ligações terminais da cadeia alifática para somente depois ocorrer à hidrogenação dos anéis aromáticos.

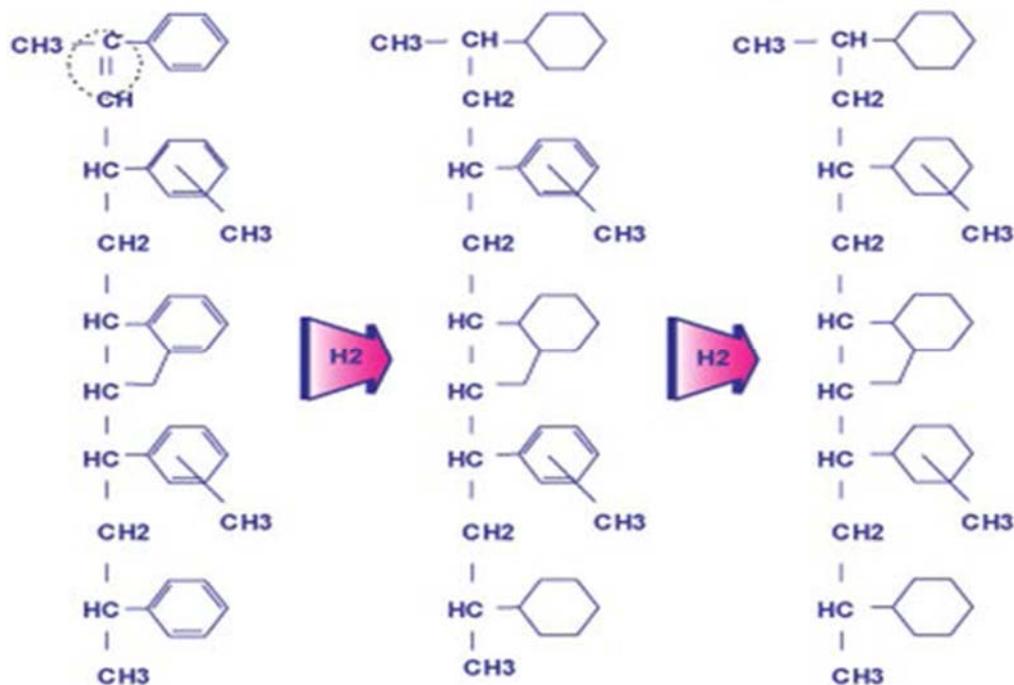


Figura 9. Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas ^[46].

2.2.4. Propriedades e Aplicações

As resinas hidrocarbônicas são materiais amorfos e conseqüentemente, possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g) característica, normalmente na faixa de 30 a 80°C, sendo consideradas temperaturas elevadas ^[47]. Contudo, a temperatura de amolecimento ^[48], em razão da facilidade do procedimento de medida, é mais empregada para caracterizá-las, sendo definida como a temperatura na qual a resina flui quando uma determinada carga é aplicada.

As resinas podem ainda ser caracterizadas através de outras propriedades como ^[8]: teor de cinzas e de água, elementos residuais, solubilidade, viscosidade, peso molecular e estabilidade térmica.

Resinas hidrocarbônicas são utilizadas em diversas áreas de aplicação. Raramente são utilizadas puras, na maioria das vezes são utilizadas em conjunto com outros materiais, promovendo melhorias em suas propriedades como aumento da rigidez, maior aderência ^[49], transparência, brilho, redução da viscosidade do fundido e menor permeabilidade a gases e ao vapor d'água ^[50]. Podem ser empregadas em diversas áreas de aplicações, tais como: tintas e vernizes ^[51], tintas de impressão, agentes fixadores na proteção de madeiras, recobrimento, adesivos hot-melt ^[52] e adesivos sensíveis à pressão (PSAs) ^[53], auxiliar de processamento e em embalagens.

Dentre tais aplicações, é na indústria de adesivos que estas resinas hidrocarbônicas são mais utilizadas. Kim e colaboradores ^[54] obtiveram adesivos a base de estireno-butadieno-estireno (SBS) com boas propriedades de aderência (“*tack*”) ao utilizar uma resina hidrocarbônica com teor de hidrogenação de 70%. Entretanto, poucos trabalhos são encontrados sobre o uso de resinas hidrocarbônicas em matrizes poliméricas.

2.3. BLENDA POLIMÉRICAS

O termo blenda polimérica refere-se a qualquer mistura física de dois ou mais polímeros, que podem ser tanto homopolímeros como copolímeros ^[55]. As blendas poliméricas têm apresentado aumento na sua produção devido, principalmente, ao menor custo do produto gerado e/ou à combinação das propriedades específicas de ambos os polímeros em um novo produto, conferindo-lhe o conjunto de propriedades desejadas ^[56].

As blendas poliméricas têm sido muito estudadas na pesquisa acadêmica e na indústria durante estes últimos trinta anos ^[57]. A crescente produção de blendas poliméricas se deve principalmente a necessidade de novas demandas de propriedades e limitações na geração de novos polímeros, assim a combinação das propriedades específicas de dois ou mais polímeros em um só produto ^[28, 58, 59, 60], torna as blendas poliméricas uma solução versátil e econômica. Entre os pontos de interesse no estudo de blendas destacam-se os seguintes aspectos ^[58]: desenvolvimento de materiais com conjunto de propriedades desejadas, formação de blendas de alto desempenho com interação sinérgica dos polímeros, reciclagem industrial.

Sua aplicação é principalmente em materiais estruturais, por isso o desempenho mecânico é essencial. Para caracterizar o comportamento mecânico são usados testes a baixa taxa de deformação e de impacto. A incompatibilidade dos polímeros na mistura é mostrada nos resultados de ambos os testes. No teste de tensão *versus* deformação, a tensão máxima na ruptura e no ponto de escoamento são drasticamente diminuídos pela adesão pobre entre as fases. Comportamento similar é esperado para o teste de resistência ao impacto ^[61].

Miscibilidade ou compatibilidade entre componentes e nível de mistura obtidos durante a preparação das blendas poliméricas são fatores fundamentais na determinação da morfologia e das propriedades finais destas.

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Existem poucos polímeros que formam blendas miscíveis, que tem como característica uma transição vítrea (T_g) simples

e apresentam uma única fase, ou seja, há total miscibilidade entre os elementos que compõe a mistura. A maioria das misturas de polímeros conhecidas são imiscíveis, apresentando duas fases separadas e adesão interfacial pobre, mesmo assim, são preferidas muitas vezes em relação às blendas miscíveis, pois o produto da mistura tem a combinação das propriedades desejadas de ambos os polímeros ^[62, 63, 64]. A adesão interfacial entre as fases influencia nas propriedades finais da blenda ^[62].

Blendas imiscíveis podem ser incompatíveis ou compatíveis. Nas blendas imiscíveis, usualmente há necessidade de agente compatibilizante para melhorar a compatibilidade e conseqüentemente o seu desempenho. Com o auxílio do agente compatibilizante as misturas irão apresentar redução da tensão interfacial entre as fases, proporcionando o aumento da adesão entre estas e uma dispersão mais fina, melhorando as propriedades mecânicas da mistura ^[61]. A obtenção de propriedades físicas e mecânicas satisfatórias nas blendas dependem da sua morfologia, a qual depende da composição da blenda, da adesão entre as fases e das propriedades viscoelásticas dos compostos ^[63].

Como exemplo de blendas poliméricas comerciais miscíveis, tem-se a mistura de policloreto de vinila (PVC) com borracha nitrílica que tem como principal vantagem a plastificação permanente do PVC. A aplicação desta mistura é no isolamento de fios e cabos e em embalagens de alimentos ^[64]. Por outro lado, a maioria das blendas poliméricas comerciais são de componentes imiscíveis. Um exemplo é a mistura de PP e Copolímero de etileno-co-propileno-co-dieno (EPDM) que têm como vantagem a tenacidade do PP e melhor resistência ao impacto. Sua aplicação é em para-choques, tubos e gaxetas ^[65].

A aplicação mais popular de blendas miscíveis de PP/RHH é para utilização em filmes de i-PP, especialmente para filmes orientados biaxialmente. As vantagens de se acrescentar RHH em filmes de polipropileno biorientado (BOPP), são: baixa opacidade e alto brilho, maior rigidez e excelente propriedades “*deadfold*”, que é a capacidade de um material manter o ângulo desejado de uma dobra e não “saltar para trás”. Melhoram 50-70% a barreira a gases e a umidade, diminui a temperatura inicial de selagem (SIT), oferece maior encolhimento aos filmes, processamento em temperaturas menores, baixa a viscosidade do fundido e é reduzida a energia necessária para esticar o filme ^[10].

Wheat e colaboradores ^[14] obtiveram melhor processabilidade na produção de filmes bi orientados de polipropileno com a adição de resina hidrocarbônica hidrogenada. O filme com 10% da resina modificadora apresentou propriedades óticas, como opacidade e brilho,

semelhantes as dos filmes com polipropileno puro. As taxas de permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio, dos filmes contendo a RHH, foram reduzidas significativamente.

Golze e colaboradores ^[66] prepararam filmes tubulares a partir de blendas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Resina Hidrocarbônica Hidrogenada Cicloalifática dicitoclopentadieno (DCPD), até 5% em peso de RHH. A adição da mesma teve um efeito benéfico nas propriedades de barreira à umidade e ao oxigênio, ou seja, a permeabilidade dos filmes das blendas diminuiu em relação aos de PEAD puro. Quanto maior o nível de RHH incorporada, menor é a permeabilidade encontrada.

2.3.1. Características morfológicas

As blendas podem ser do tipo homogênea ou heterogênea, sendo considerada heterogênea quando apresenta imiscibilidade entre as distintas fases ^[28]. No caso de blendas imiscíveis tem-se, geralmente, uma fase contínua e uma fase dispersa. Usualmente, o polímero em menor quantidade forma a fase dispersa, enquanto que o polímero em maior quantidade forma a matriz contínua. Uma blenda miscível consiste em uma única fase, na qual os segmentos macromoleculares dos componentes são misturados intimamente não havendo qualquer separação de fases.

Na Figura 10 são apresentados os três tipos de morfologia possíveis.

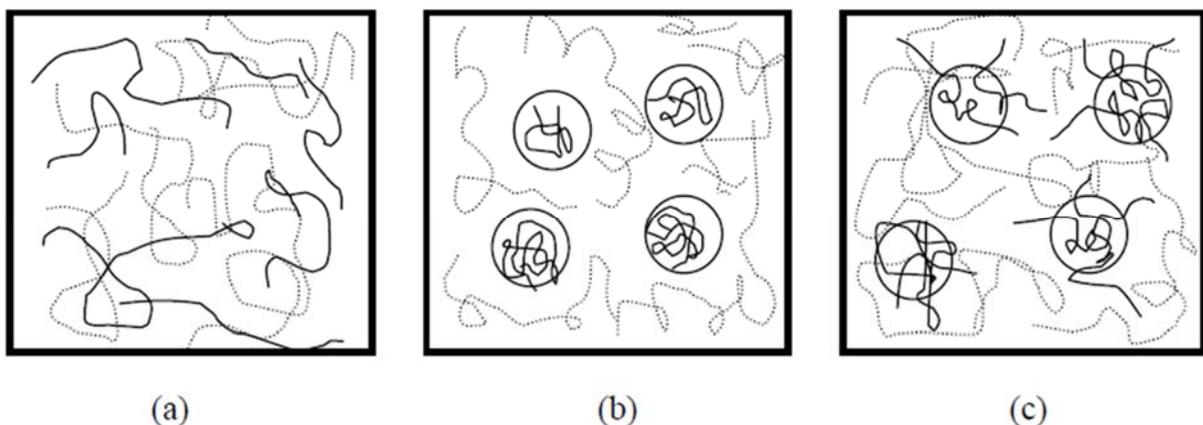


Figura 10. Representação esquemática dos tipos de morfologia mais comuns em blendas poliméricas. Polímero A (linha cheia) e do polímero B (linha pontilhada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível ^[67].

2.3.2. Termodinâmica de Blendas

Em condições de equilíbrio, a mistura de dois polímeros pode existir como uma única fase que apresenta um único valor de temperatura de transição vítrea T_g (blenda miscível), ou separados em duas fases distintas, apresentando duas T_g , consistindo basicamente dos componentes individuais (blenda imiscível).

O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistemas poliméricos está baseado na equação de energia livre de mistura, também conhecida como Equação de Energia Livre de Gibbs ^[67], que é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: ΔG_m = variação molar da energia livre de mistura; ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura absoluta.

Existem três possibilidades para misturas poliméricas:

$\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível (duas ou mais fases);

$\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico;

$\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível (única fase);

Na equação de Energia Livre de Gibbs, verifica-se que o segundo termo ($T \cdot \Delta S_m$) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é sempre positiva e a variação da entropia do sistema também, pois a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Como o termo entrópico é unicamente devido ao diferente número de conformações possíveis que as macromoléculas podem adotar, e sendo os polímeros espécies de alta massa molar, esse número de conformações é bastante reduzido. Assim o valor de ΔS_m é muito pequeno e a temperatura não pode ser muito elevada para não haver degradação dos materiais poliméricos. Portanto, o sinal da variação molar da energia livre do sistema (ΔG_m) depende acentuadamente da variação molar da entalpia do sistema (ΔH_m).

A entalpia representa as interações entre as moléculas ou entre os segmentos moleculares das espécies misturadas, que podem ser do tipo pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo e está diretamente relacionada a um balanço energético entre a energia

necessária para a separação de moléculas idênticas e a energia liberada na formação de interações entre moléculas diferentes.

Quando as $\Delta H_m = 0$ atinge-se uma condição ideal e a mudança de energia livre é provocada somente pela mudança de entropia. O significado físico disto é que as interações polímero 1/polímero 1, polímero 1/polímero 2 e polímero 2/polímero 2 serão todas iguais e formarão sempre soluções miscíveis, pois sempre haverá uma variação negativa da energia livre.

Quando as interações entre moléculas distintas forem diferentes da interação entre elas mesmas, o sistema está fora da condição ideal. Portanto, $\Delta H_m \neq 0$ e assim entalpia estará associada ao rompimento dos contatos entre moléculas não similares. Têm-se dentro deste os dois casos:

- a) Quando $\Delta H_m < 0$, temos uma condição na qual as moléculas de um tipo (polímero 1) preferem a vizinhança de moléculas de outro tipo (polímero 2). Neste caso, têm-se soluções miscíveis, pois a energia livre de Gibbs será negativa. O valor de ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros.
- b) Quando $\Delta H_m > 0$, os polímeros não têm interações específicas, a condição é que as moléculas de um tipo (polímero 1) preferem uma vizinhança de moléculas do mesmo tipo (polímero 1). Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde é exigida uma energia muito alta para quebrar ligações entre moléculas similares para formar ligações entre moléculas não similares, o valor de ΔH_m é muito grande e positivo. Assim, em baixas temperaturas o termo entálpico deve prevalecer, gerando misturas imiscíveis. Ao contrário, em altas temperaturas e com componentes de baixo peso molecular, o termo entrópico pode prevalecer, gerando misturas miscíveis.

Portanto, para que um sistema polimérico seja considerado miscível e estável é necessário que ele satisfaça a condição de que a variação da energia livre de mistura seja negativa, ou seja, $\Delta G_m < 0$.

2.3.3. Características Reológicas

A reologia estuda o fluxo e a deformação da matéria e analisa as respostas (deformações ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou uma deformação [68].

A reologia tem uma fundamental importância na área de polímeros, pois está ligada intimamente a propriedades de escoamento dos polímeros em processos de transformação por injeção, extrusão, compressão, sopro, etc. A reologia na área de polímeros nos permite:

- Entender o comportamento geral, e dar explicações fenomenológicas durante o escoamento;
- Obter informações sobre o efeito de vários fatores que influenciam o processamento de polímeros;
- Prever propriedades através de cálculos práticos;
- Entender erros de processamento e defeitos de origem reológica, e fazer sugestões para o ajuste das condições de processamento, minimizando ou eliminando completamente erros;
- Selecionar melhor o polímero ou composto mais apropriado;
- Obter a relação qualitativa e, de certo modo quantitativa entre o produto final e a energia consumida, e também fixar dimensões na máquina de processamento, prevendo as propriedades do material e determinando as variáveis como pressão e temperatura [69].

Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar [68].

Para as blendas miscíveis, as propriedades de fluxo para uma dada composição da mistura mostram um comportamento reológico que pode ser determinado a partir daqueles dos homopolímeros usando regras de mistura simples. Desta forma as medidas reológicas são somente função da fração do volume [70].

Para blendas de componentes imiscíveis, a estrutura das duas fases influencia o comportamento reológico, fazendo com que estes materiais mostrem um comportamento complexo e dependente do tempo [70].

Existem várias técnicas experimentais para a medição das propriedades reológicas de polímeros fundidos, sendo que um dos métodos mais importantes para a caracterização reológica dos materiais é a reometria rotacional [68]. Nesta técnica a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Na Figura 11 são mostradas as duas geometrias tradicionais que utilizam esse tipo de fluxo que são as placas paralelas e a de cone-placa. O fluxo de arraste é imposto pela rotação à velocidade constante em uma dada direção (o caso de fluxo permanente ou estacionário de cisalhamento) ou oscilação (no caso de fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular (ω_0); essa placa pode ser tanto paralela à placa inferior (Figura 11a) como possuir forma cônica (Figura 11b). A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, abaixo de 100 s^{-1} , diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório. Assim, esse tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados à estrutura molecular do mesmo [68]. Como limitações, pode-se salientar a impossibilidade de medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características dos processos de transformação industrial de polímeros [68].

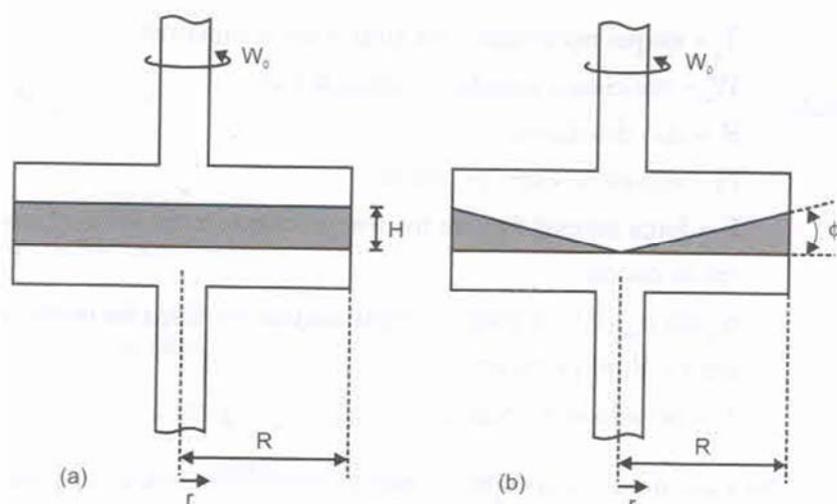


Figura 11. Geometria dos reômetros de: (a) placas paralelas; e (b) cone e placa [55].

As propriedades reológicas em estado oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, ou seja, a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão ou de deformação de cisalhamento aplicada deverá ser pequena para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear.

Essas propriedades são conhecidas a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e nas ramificações em homopolímeros. Para misturas poliméricas, seu estudo permite analisar interações entre as fases, como a tensão interfacial, as mudanças na morfologia.

A viscosidade é uma das propriedades reológicas mais importantes no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, as quedas de pressão e os aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem diretamente dessa propriedade. Esta propriedade mede a resistência do polímero a um dado tipo de fluxo, que pode ser cisalhante e permanente, $\eta(\dot{\gamma})$, ou oscilatório, $\eta^*(\omega)$. Portanto, para o polímero fundido é preciso obter uma função que descreva a dependência da viscosidade à taxa de cisalhamento [68].

Como a viscosidade é influenciada pela estrutura molecular do polímero, é possível obter correlações entre essa propriedade e a estrutura do polímero. Pela Figura 12, pode-se observar que o peso molecular afeta mais intensamente a região de baixas taxas de cisalhamento; já a distribuição de peso molecular e a quantidade de ramificações afetam mais a região de altas taxas de cisalhamento [68].

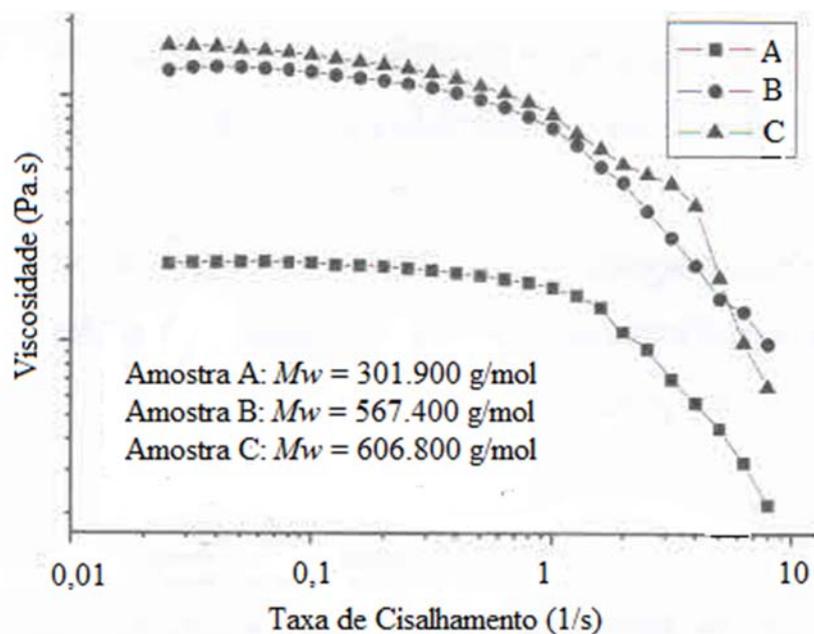


Figura 12. Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento de vários polipropilenos isotáticos i-PP, com diferentes pesos moleculares [68].

Para a maioria dos polímeros fundidos podemos relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa pela seguinte regra de Cox Merz [68].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \text{ quando } \dot{\gamma} = \omega \quad (\text{Equação 4})$$

É importante lembrar que no caso de blendas a caracterização reológica deve estar associada à caracterização da blenda através da medida da fração volumétrica, determinação da estrutura das duas fases e características interfaciais [70]. Diversos estudos reológicos de blendas imiscíveis têm sido desenvolvidos [71-74].

2.3.4. Obtenção de Blendas

A obtenção de blendas consiste basicamente na mistura dos seus componentes através da utilização de algum tipo de equipamento, como, por exemplo, extrusoras de rosca simples ou extrusoras de rosca dupla. Os processos de extrusão são de uso mais difundido pelo fato de serem processos contínuos. Na comparação entre extrusão com rosca simples e com rosca dupla, a melhor qualidade de mistura das extrusoras de rosca dupla tem feito com que este tipo de equipamento seja o mais empregado para a produção de blendas.

Devido à baixa temperatura de amolecimento e a baixa viscosidade da RH a maioria das aplicações a utiliza na forma de concentrado para evitar a instabilidade durante a extrusão e má mistura. É utilizado até 15-20% de RH para aperfeiçoar as propriedades finais. Uma significativa redução de custos poderia ser alcançada se puder ser desenvolvido um sistema onde se alimenta diretamente a RH à extrusora [10].

Um concentrado pode ser produzido por diversos métodos, tais como, bambury, extrusora dupla rosca e outros métodos. Ele pode ser adicionado diretamente no alimentador da extrusora junto com os outros componentes. As temperaturas de processamento devem ser menores para conseguir-se uma melhor mistura e uniformidade do extrudado. O grau de redução da temperatura dependerá da quantidade de concentrado e do equipamento [75].

Keung e colaboradores realizaram um estudo adicionando RH e i-PP diretamente em uma extrusora monorosca e até 20% de RH foi processada com sucesso. Observaram que o perfil da rosca e a temperatura de processamento são fatores críticos para se evitar pulsação e alcançar uma produtividade igual a i-PP puro [10]. Pulsação representa “operação de extrusão

em estado instável”, ou seja, a rosca não envia um fluxo constante de material e é observado através do aumento da espessura ou mudanças na largura do filme na direção da extrusão [76].

Para evitar prematura fusão e amolecimento da RH, foi necessário refrigerar a entrada da extrusora. Sem ela, os pellets da RH tendem a amolecer e reter a entrada do funil dificultando a alimentação da mistura. A forma irregular dos pellets da RH não pareceu afetar a homogeneidade da mistura nem o fluxo livre da mistura no funil da extrusora. A transição a partir do PP para a blenda PP/RH foi tranquila e alcançou um estado estacionário em 20-30 minutos [10].

O desenho do parafuso tem uma forte influência no desempenho de extrusão da mistura. As geometrias das roscas são mostradas na Figura 13. A rosca A, concebida para polipropileno, foi a que obteve maior produtividade. Ela tem uma longa seção de alimentação e de plastificação e também maior largura entre canais. A seção de alimentação mais longa e profunda proporciona um tempo de residência maior para a blenda atingir uma temperatura mais elevada no início da zona de compressão. A diferença de produtividade entre as diferentes misturas (0-20%RH) é muito menor do que a observada com a rosca B. A rosca B, desenhada para maximizar a produtividade de poliolefinas em geral, tem uma zona de alimentação mais longa, zona de dosagem e profundidade de filete menores em relação à rosca C. Foi possível obter uma condição de extrusão contínua para todas as blendas e a produtividade manteve-se alta somente até a rotação de 40 rpm. A rosca C, projetada especificamente para Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), tem uma seção mais curta de alimentação e baixa taxa de compressão. Não foi possível atingir um estado de equilíbrio durante a extrusão das blendas e pulsação ocorreu na maioria das condições de extrusão. Acredita-se que a seção curta na zona de alimentação e a baixa taxa de compressão, criaram um tampão sólido no início da seção barreira, onde a compressão ocorre [10].

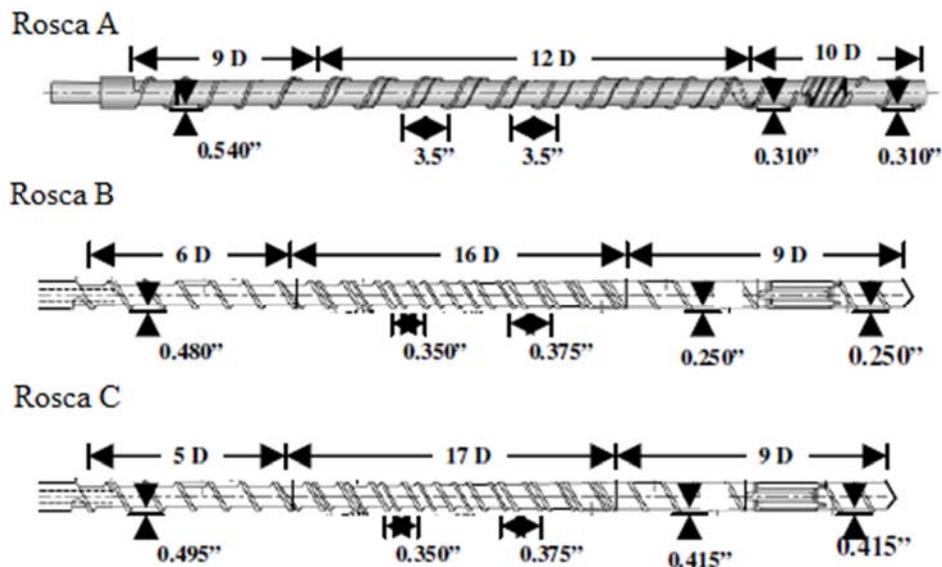


Figura 13. Perfil das roscas A, B e C.

Como o i-PP é o maior componente da blenda, uma temperatura mais elevada no barril, especialmente na zona de plastificação, melhorou significativamente a produtividade da mistura. Devido ao baixo ponto de amolecimento da RH, não ficou claro como temperaturas mais altas na zona de alimentação também melhoraram a produtividade. Neste trabalho, a adição da RH, diminuiu significativamente a viscosidade da mistura, resultando em menor torque, consumo de energia e temperatura de massa ^[10].

2.4. PRINCIPAIS ASPECTOS DOS FILMES PARA EMBALAGEM

2.4.1. Proteção de Barreira

A capacidade de uma embalagem de resistir à adsorção ou à liberação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídeos e à passagem de luz é definida como barreira. As características de barreira de uma embalagem estão intimamente relacionadas à estabilidade química, física, sensorial, microbiológica, e biológica dos produtos. Por exemplo, o contato do oxigênio com alguns produtos pode causar uma série de alterações indesejáveis, como a rancificação de óleos e gorduras presentes nos alimentos, o que acarreta a produção de aromas desagradáveis, que logo tornam o produto inaceitável para o consumidor ^[77].

Transporte de gases e vapores em polímeros é um tema importante sob o ponto de vista científico e tecnológico. Aplicações incluem revestimentos protetores, materiais de

embalagens para alimentos, e barreiras seletivas para misturas de gases ou líquidos. O processo de permeação envolve dissolução de gás de um lado da membrana, difusão de gás através dela, e liberação de gás a partir do outro lado da membrana. Quando trabalhado com polímeros cristalinos, é importante notar que as características de permeabilidade dependerão da história térmica do polímero. Um método convencional de determinação dos coeficientes de permeabilidade e difusão em polímeros envolve a medida do ganho de peso da membrana versus o tempo até que o equilíbrio de massa final seja alcançado [78].

A redução do consumo de material e a substituição dos polímeros clorados utilizados como camadas de barreira já são realidades nos filmes para embalagens. Filmes compostos de múltiplas camadas contendo camadas de barreira poliméricas feitas de, por exemplo, copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), possibilita a utilização de menor quantidade de material, mantendo inalteradas as características de barreira da embalagem [79].

A menor permeabilidade típica dos materiais com propriedades de barreira possibilita resolver também, em muitos casos, problemas de migração e proteção contra odores estranhos [79].

Permeabilidade pode ser definida como o produto da difusão e solubilidade apenas quando as leis de Fick e Henry são totalmente aplicadas [80].

As propriedades de barreira dos materiais indicam suas resistências à difusão e adsorção de substâncias. Um polímero de boa barreira tem baixos valores de coeficientes de difusão e solubilidade. O coeficiente de difusão é uma medida de velocidade de penetração e movimento dentro do polímero, enquanto o coeficiente de solubilidade fornece a quantidade de penetração obtida pelo polímero a partir da fase de contato. O coeficiente de permeabilidade combina os efeitos dos coeficientes de difusão e solubilidade, sendo que as características de barreira de um polímero são comumente associadas com os valores dos coeficientes de permeabilidade [81].

Permeabilidades de filmes dependem de vários fatores, tais como: a integridade do filme, a relação entre as zonas cristalina e as amorfas, da quantidade de material hidrofílico-hidrofóbico e a mobilidade da cadeia polimérica. A interação entre o polímero formador do filme, do plastificante ou outros aditivos são fatores igualmente importantes na permeabilidade do filme [82].

Considerando a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, podemos agrupar as resinas plásticas conforme segue: (a) materiais com reais propriedades de barreira, como o policloreto de vinilideno (PVDC) e o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH); (b)

poliolefinas apolares parcialmente cristalinas, que constituem outro grupo com propriedades de barreira comparáveis contra água, ainda que elas se mostrem insuficientes contra gases; (c) plásticos apolares amorfos que geralmente apresentam fracas propriedades de barreira contra água e gases; (d) materiais polares parcialmente cristalinos com boas propriedades de barreira contra oxigênio, mas que são muito permeáveis ao vapor d'água ^[79].

2.4.1.1. Teoria da Permeação

Fick propôs sua lei de difusão de massa, por analogia à lei de Fourier para condução de calor e à lei de Ohm para condução elétrica. Wroblewski mostrou que a solubilidade dos gases em polímeros obedecia à lei de Henry e a combinou com a lei de Fick, chegando à expressão atual que relaciona a taxa de permeabilidade com a área e a espessura do filme plástico. Pode-se considerar que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas: sorção e solubilização do permeante na superfície do material; difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração e dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (Figura 14) ^[77].

Quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapas do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão. Então a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do penetrante através do material. A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios ^[77].

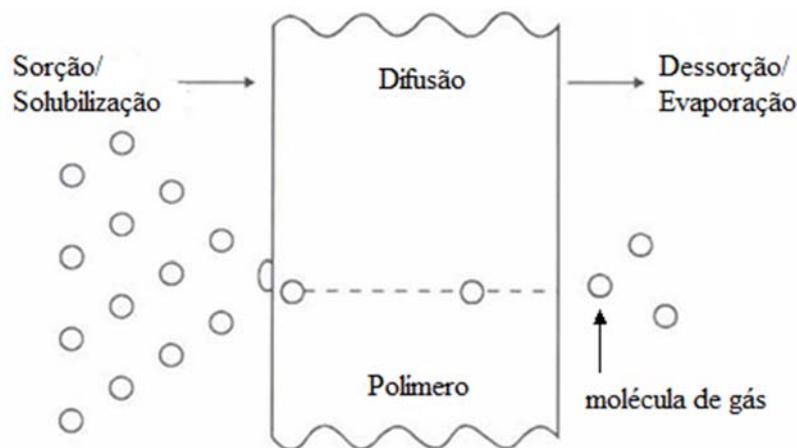


Figura 14. Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Se a pressão parcial do permeante (p) for diretamente proporcional à sua concentração (C) na superfície do polímero, então a lei de Henry é obedecida^[77]:

$$C = S \cdot p \quad (\text{Equação 5})$$

A constante de proporcionalidade (S) é chamada de coeficiente de solubilidade e é característica do sistema polímero-permeante. A segunda etapa do mecanismo de permeação, o processo de difusão, pode ser descrita pela primeira e segunda leis de Fick^[77]:

$$1^{\text{a}} \text{ lei de Fick: } \frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: dq/dt = taxa de escoamento do permeante; A = área permeada; D = coeficiente de difusibilidade; dC/dx = gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal.

$$2^{\text{a}} \text{ lei de Fick: } \frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{Equação 7})$$

A primeira lei de Fick descreve a difusão de um gás ou vapor através de um polímero no estado estacionário, no qual o gradiente de concentração é função do tempo (Figura 15). A constante de proporcionalidade (D) é chamada de coeficiente de difusibilidade e é característica do sistema polímero-permeante. O valor do coeficiente de difusibilidade pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como O_2 , N_2 e CO_2 , devido à baixa concentração desses gases e as fracas interações envolvidas. O mesmo nem sempre acontece com o vapor d'água e os vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero, fazendo com que o coeficiente de difusibilidade dependa da concentração do permeante no polímero^[77].

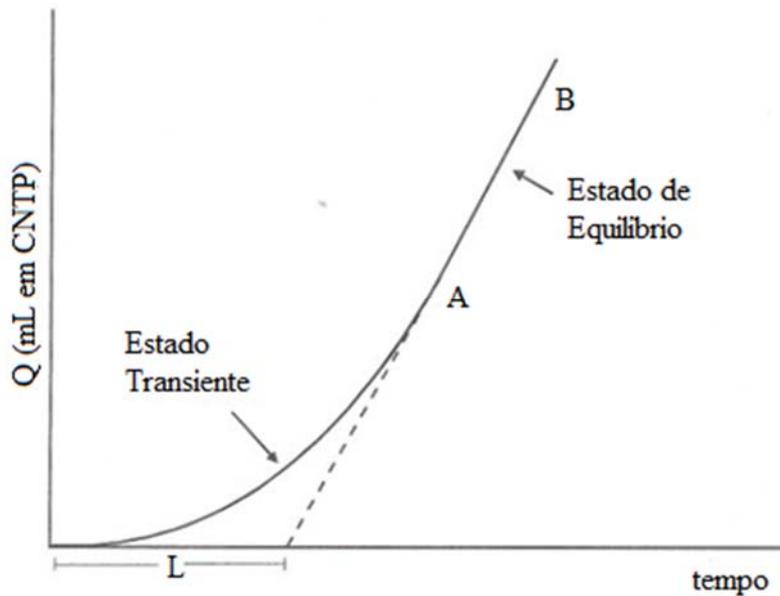


Figura 15. Curva típica de permeação ao longo do tempo, onde Q é a quantidade de permeante que passa através do filme em função do tempo t, e L é o tempo necessário para que se estabeleça o regime estacionário de transferência de massa.

Tomando um material polimérico de espessura L e assumindo que D seja independente da concentração, a equação da 1ª Lei de Fick pode ser integrada ao longo da espessura resultando ^[77]:

$$\frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{A} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (\text{Equação 8})$$

onde: C_1 e C_2 são as concentrações nas duas superfícies do material ($C_1 > C_2$).

Expressando as concentrações em termos de pressão parcial (Equação 5) e rearranjando a Equação 8 tem-se ^[77]:

$$\frac{dq}{dt} = D \cdot S \cdot A \cdot \frac{p_1 - p_2}{L} \quad (\text{Equação 9})$$

Essa é a equação que descreve a permeação de gases e vapores em polímeros no estado estacionário a uma temperatura constante. O produto D.S é conhecido como coeficiente de permeabilidade, P. Assim, se dois coeficientes foram conhecidos, o terceiro pode ser obtido por ^[77]:

$$P = D \cdot S \quad (\text{Equação 10})$$

As determinações do coeficiente de permeabilidade devem ser feitas impreterivelmente, depois que se estabeleça o estado estacionário de transferência de gases ou vapores. Este estado é atingido quando iguais quantidades do permeante chegam ao polímero e saem dele. Se as medidas forem feitas antes de se atingir essa condição, um valor numérico

menor será obtido para o coeficiente de permeabilidade. Durante o estado não estacionário, maior quantidade de permeante se dissolve no polímero do que se evapora dele. A primeira etapa do processo de permeação, a solubilização, é dominante inicialmente, mas à medida que o gradiente de concentração aumenta, a segunda etapa (a difusão) torna-se preponderante^[77].

A solubilidade se refere ao número moléculas do permeante que se move através da matriz do polímero; a difusibilidade se relaciona à facilidade de movimentação dessas moléculas. Se existe alguma dúvida quanto à homogeneidade do material polimérico, a referência ao fluxo do permeante por unidade de espessura pode ser omitida, dando-se preferência à taxa de permeabilidade (TP) ao gás ou vapor^[77]:

$$\frac{dq}{dt} = (TP) \cdot A \cdot (P_1 - P_2) \quad (\text{Equação 11})$$

onde: $TP = P / L$

Rearranjando-se a Equação 11, tem-se:

$$TP = \frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{A(p_1 - p_2)} \quad (\text{Equação 12})$$

Para os gases permanentes, o coeficiente e a taxa de permeabilidade são independentes da concentração. Portanto, as medidas de permeabilidade feitas a altas concentrações podem ser extrapoladas para estimar as taxas de permeabilidade sob pequenos gradientes de concentração através dos filmes. No caso da permeação de vapores orgânicos em polímeros, a permeabilidade é muito dependente da concentração do permeante. Isto ocorre porque estes vapores interagem com o polímero, diminuindo as forças intermoleculares, aumentando o volume livre na cadeia polimérica e, conseqüentemente, aumentando a taxa de permeação. Muitas vezes, quando chega a ocorrer o inchaço do polímero com a penetração de vapores orgânicos e de grandes moléculas de gases, os coeficientes de difusibilidade e solubilidade são dependentes da concentração e do tempo. Visto que estes efeitos não podem ser separados em regime transiente e estacionário de transferência de massa, é necessário que se faça um estudo do comportamento de sorção em função do tempo. Uma grande diferença entre a sorção de vapores orgânicos e de gases permanentes em membranas poliméricas é que a sorção de vapor leva a mais alta concentração de permeante no filme. O aumento de espessura do filme resultante deste fenômeno deve ser considerado no cálculo do coeficiente de difusão^[77].

2.4.1.2. Barreira ao Vapor d'água

Vários produtos alimentícios são suscetíveis à deterioração devido ao ganho de umidade, como os alimentos desidratados e as misturas de pós que empedram ou se aglomeram com o aumento da umidade, ou como os biscoitos, nozes e snacks que perdem a crocância quando absorvem a umidade do ambiente. O aumento do teor de umidade de alguns alimentos pode acarretar outros efeitos indesejáveis como o crescimento de microorganismos, alteração de cor e sabor, perdas nutricionais, etc. Em outros alimentos como carne fresca, queijos, produtos congelados, a perda de umidade deve ser evitada, pois provoca perda de peso, perda econômica, ressecamento, alterações de cor e de textura ^[83].

Para esses alimentos a embalagem deve funcionar como barreira à passagem do vapor de água de modo a lhes assegurar a estabilidade. Essa característica de barreira da embalagem pode ser avaliada pela taxa de permeabilidade ao vapor d'água, definida como a quantidade de água que passa através de uma unidade de área, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob as condições de ensaio ^[83].

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. Um material muito permeável ao vapor de água, por exemplo, poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável para produtos desidratados é preciso ter baixíssima da permeabilidade ao vapor de água poderá ser indicado para produtos desidratados ^[84].

O coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água do material refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do material de embalagem, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material ^[77].

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água é comumente expressa em g água/ (m².dia) e o coeficiente de permeabilidade em (g.µm) / (m².dia.mm Hg). Visto que a taxa de permeabilidade e a permeabilidade da maioria dos materiais são função da umidade relativa e da temperatura, as condições de ensaio devem sempre ser definidas ^[83].

As poliolefinas são excelentes barreiras à umidade e o propileno é altamente impermeável ao vapor d'água. O Polipropileno tem uma barreira ao vapor d'água mais elevada em relação ao PEBD em aproximadamente 25%. O BOPP tem um desempenho significativamente melhor do que o filme de PP não orientado, porque a orientação das moléculas reduz o espaço intermolecular disponível para o mecanismo de difusão ^[85].

2.4.1.3. Barreira ao Oxigênio

O oxigênio em contato com os alimentos permite o crescimento de microrganismos aeróbios deteriorantes. Assim, o acondicionamento de produtos cárneos sob vácuo, em embalagens que sejam barreira ao oxigênio, aumenta a sua vida útil, pois o crescimento microbiano fica restringido. Por outro lado, o contato com o oxigênio pode ser importante para outros alimentos. As carnes frescas necessitam do oxigênio para manter a coloração vermelho vivo. Portanto, devem ser acondicionadas em embalagens de altíssima permeabilidade ao oxigênio ou, então, em embalagens de alta barreira a gases, onde se utiliza uma atmosfera modificada com alta tensão de oxigênio. Outro exemplo são as frutas e hortaliças que dependem do oxigênio para manter o metabolismo de respiração aeróbia. Neste caso, a embalagem deve ser projetada para manter uma atmosfera otimizada de baixa concentração de oxigênio e alta concentração de gás carbônico, para reduzir a taxa de respiração e, assim, manter o frescor dos vegetais, aumentando-lhes a vida útil [77].

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) é uma característica importante dos materiais flexíveis com propriedade de barreira, relacionada à proteção de produtos sensíveis ao oxigênio. É definida na norma ASTM (American Society for Testing and Materials) como a quantidade de oxigênio que passa através de uma unidade de área paralelamente à superfície de um filme ou chapa plástica por unidade de tempo, sob condições de ensaio. A TPO_2 é comumente expressa em ml (CNTP) / m^2 .dia a uma atmosfera de pressão diferencial de oxigênio entre as superfícies do corpo de prova, a certa temperatura [83]. Não é, contudo, apenas esta propriedade que define a estabilidade de um produto sensível ao oxigênio [77].

O coeficiente de permeabilidade é obtido dividindo-se a TPO_2 pelo gradiente de pressão parcial de oxigênio e multiplicando-se pela espessura do material e é expresso em ml (CNTP). μm / m^2 .dia.atm. Este coeficiente não deve ser usado, a menos que se conheça a relação entre a espessura e a TPO_2 do material em estudo [77].

O oxigênio incorporado no produto, aquele presente no espaço livre da embalagem e a hermeticidade do fechamento da embalagem também são parâmetros que afetam sua estabilidade [77].

A temperatura é um parâmetro crítico que afeta a TPO_2 . A temperatura também afeta a umidade relativa (UR), até 5 UR/ °C para certas faixas de temperatura. Portanto, faz-se necessário o controle da temperatura e umidade relativa durante estas determinações [77].

As condições de umidade relativa afetam a TPO_2 de polímeros hidrofílicos, como por exemplo, as poliamidas, o celofane e o EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico). A

água absorvida pelos polímeros age como um plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão do oxigênio no polímero, favorecendo o aumento da taxa de permeabilidade [77].

Nas condições reais do comércio varejista, os gêneros alimentícios podem ser submetidos a condições ambientais muito diferentes em termos de teor de umidade e temperatura [86].

As taxas de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de EVOH são relativamente menores que dos filmes de poliamida (PA) e extremamente menores que dos filmes de polietileno (PE). Filmes de PA ou de PE com blendas de EVOH têm suas taxas de permeabilidade ao oxigênio reduzidas significativamente, sendo que estas reduções de taxa de permeabilidade são proporcionais ao aumento da quantidade de EVOH na mistura [87]. Poliolefinas são pobres barreiras ao oxigênio e dióxido de carbono [85].

A eficácia da barreira aumenta com a diminuição do coeficiente de permeação ao oxigênio, ou seja, o produto da constante de difusão com o coeficiente de solubilidade. A permeabilidade ao oxigênio de um filme é um parâmetro relevante do ponto de vista prático e deve levar em conta sua espessura de forma quantitativa, sendo que no caso de filmes com camadas múltiplas, o valor da taxa de transmissão de oxigênio é função de todas as camadas individuais [86].

São numerosos os fatores que exercem influência sobre a permeabilidade ao oxigênio dos filmes plásticos, sendo importante ressaltar: (a) as características do material de barreira empregado (por exemplo, grau de cristalinidade, densidade, polaridade e simetria) e os aditivos a ele incorporados durante a transformação (plastificantes, pigmentos e teor de cargas); (b) as características da transformação (como orientação e velocidade de resfriamento); (c) o processamento do filme e sua esterilização; (d) a estrutura do filme (multicamada, local da camada barreira, espessura global, e outros); (e) os tratamentos a que o filme é submetido (irradiação, revestimento, metalização, e outros); (f) as condições de armazenamento (temperatura, umidade e pressão). A temperatura de armazenamento, a umidade durante o período de armazenamento, a espessura do filme e sua esterilização são os fatores de maior significado em termos de permeabilidade ao oxigênio [86].

O controle da quantidade de oxigênio presente em uma embalagem é de fundamental importância para a durabilidade de muitos produtos alimentícios. Embalagens a vácuo ou com atmosfera modificada são normalmente utilizadas para proteger os produtos do oxigênio. Os materiais de embalagem precisam possuir adequadas barreiras ao oxigênio, sendo que os

critérios de especificações dependem principalmente do tempo de estocagem, da temperatura e da umidade. Os filmes são normalmente produzidos em multicamadas, sendo que cada camada possui funções específicas, como barreira ao oxigênio, barreira ao vapor de água, selabilidade, resistência mecânica, entre outras, ou seja, são diferentes combinações de materiais para diferentes necessidades de aplicações [88].

2.4.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais poliméricos às influências mecânicas externas. Elas são manifestadas pela capacidade desses materiais de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, sendo que estas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios técnicos através das respostas que esses materiais apresentam quando submetidos a diversas dependências da tensão-deformação [89].

Em filmes flexíveis de monocamadas as propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes ao material plástico e do processo de fabricação do plástico. As propriedades dos polímeros são função da estrutura molecular, da densidade, do peso molecular, do grau de cristalinidade em polímeros cristalinos, do tipo do copolímero e da temperatura de transição vítrea (T_g) [77].

Abaixo da T_g , o material está no estado vítreo que é caracterizado por um sólido rígido e quebradiço. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos vibracionais e rotacionais de fraca amplitude e não cooperativos. Quando a temperatura aumenta, acima da T_g , o material torna-se mole ou borrachudo, apresentando um comportamento caracteristicamente viscoelástico. Neste caso, ocorre um aumento exponencial na mobilidade molecular, e o material passa a apresentar também, movimentos translacionais e cooperativos das moléculas inteiras e dos segmentos dos polímeros. Neste ponto, as propriedades mecânicas, sofrem uma forte mudança de comportamento. No estado vítreo o material se caracteriza por resistência, elasticidade elevada e baixa extensibilidade [90].

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação características das máquinas de acondicionamento, dos processos de conversão e do manuseio de embalagens. O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem duas extremidades de um corpo de prova,

registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação [77].

A seleção dos aditivos e dos parâmetros de processo pode afetar significativamente a elasticidade, o alongamento e o ponto de ruptura dos filmes [91].

Na especificação ou desenvolvimento de filmes plásticos é importante observar quais propriedades de tração são adequadas para a aplicação pretendida, por exemplo, no caso de desempenho de filmes na conversão (impressão, laminação), as propriedades de tração até o ponto de escoamento são mais representativas; a resistência à tração na ruptura é mais aplicável na especificação de sacolas; a resistência à tração e o alongamento na ruptura, bem como a energia de tração para ruptura são parâmetros mais adequados na estimativa do desempenho de embalagens na queda; na seleção de filmes ou materiais pela rigidez ou flexibilidade, o módulo de elasticidade é o parâmetro mais importante, etc. [77].

As propriedades mecânicas do polipropileno dependem fortemente da sua cristalinidade. Com o aumento da cristalinidade aumenta a rigidez, dureza, tensão de ruptura e resistência à flexão, mas diminui a resistência ao impacto [5].

2.4.3. Efeito Ótico

A principal utilização dos filmes extrusados em sistema “*blow*” é na área de embalagens, assim, torna-se necessário aperfeiçoar as propriedades óticas destes filmes, tais como o brilho e as opacidades interna e superficial. O brilho é um fenômeno reflexivo medido num ângulo pré-determinado e em geral, quanto mais lisa a superfície de um filme, maior o brilho desta. A opacidade superficial é função da rugosidade superficial, que dependerá das condições de processo e das propriedades reológicas do material. Já a opacidade interna é influenciada pelo arranjo morfológico das fases cristalinas [92].

Os vidros apresentam boa estabilidade dimensional ao longo de ampla faixa de temperaturas, não sofrem alterações dimensionais ou mudanças em suas propriedades óticas devido à absorção de umidade e possuem dureza superficial, rigidez e resistência (ao calor, ao envelhecimento e a solventes) melhores que as dos plásticos. Já os polímeros apresentam vantagens técnicas como boa conformabilidade com alta precisão e peso específico menor. As resinas plásticas também podem ser utilizadas para moldar micro e nanoestruturas e integrar funções óticas a componentes mecânicos. Estas vantagens tecnológicas abrem várias aplicações potenciais para os plásticos na área da ótica [93].

Estudos estabeleceram que o aumento controlado da cristalinidade térmica do polímero pode resultar na obtenção de boas propriedades óticas de claridade. As relações entre o grau de estiramento, temperatura de orientação, temperatura de cristalização, cinética de cristalização, e efeitos sobre as propriedades físicas e óticas, têm sido documentadas neste sentido. A tensão de cristalização induzida relaciona o desenvolvimento orientado das fases cristalina e amorfa, sendo que as cadeias poliméricas tendem a ser mais aleatórias (estado máximo de entropia). A habilidade de um polímero de voltar à sua dimensão de ligação original pode resultar também no desenvolvimento de restauração da sua força. Esta força é resultado da mudança de entropia ocorrida, sendo que o encolhimento aumentado da desorientação da fase amorfa leva a estrutura para um estágio mais aleatório de conformação [94].

A demanda por transparência é uma tendência dos consumidores, sendo que as propriedades de barreira devem combinar com uma boa visibilidade do produto. O grau de transparência do filme dependerá da estrutura do polímero utilizado (se mais amorfo, será mais transparente e, se mais cristalino, será mais translúcido) e da sua espessura. Em alguns casos, há necessidade também de boas características de resistência mecânica e térmica, mas sempre associadas à boa transparência da embalagem final [95].

A transmissão de luz é necessária em embalagens cujo objetivo é mostrar o conteúdo, mas deve ser controlada quando os alimentos são suscetíveis à deterioração pela luz (p.ex., oxidação lipídica, destruição da riboflavina e pigmentos naturais). A fração de luz transmitida por um material de embalagem pode ser determinada usando a lei de Beer-Lambert (Equação 13) [96].

$$I_t = I_i e^{-\alpha x} \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo: I_t a intensidade de luz transmitida; I_i a intensidade de luz incidente; α a absorvância característica do material e x a espessura do material de embalagem (m).

A quantidade de luz absorvida ou transmitida varia com o material da embalagem e com o comprimento de onda da luz incidente. Alguns materiais (p.ex., polietileno de baixa densidade) transmitem tanto a luz visível quanto a ultravioleta em intensidade semelhante, enquanto outros (p.ex., cloreto de polivinilideno) transmitem a luz visível, mas absorvem a luz ultravioleta [96].

2.4.3.1. Opacidade, Claridade e Transmitância

A transparência e a opacidade de um material plástico não estão diretamente relacionadas com a estrutura química ou massa molecular, mas são principalmente determinados pela morfologia do polímero. Sendo assim, qualquer mudança no percentual de cristalinidade ou nos tamanhos dos cristais formados pode afetar essas propriedades [97].

Na Figura 16 encontra-se uma representação de como são definidas opacidade, claridade e transmitância, mostrando os ângulos utilizados para a leitura de cada uma.

Opacidade: É a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que $2,5^\circ$. Depende apenas da superfície do filme.

Claridade: É a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo menor que $2,5^\circ$.

Transmitância: É o total da luz incidente que é transmitida. Ela é reduzida pela reflectância e pela absorção.

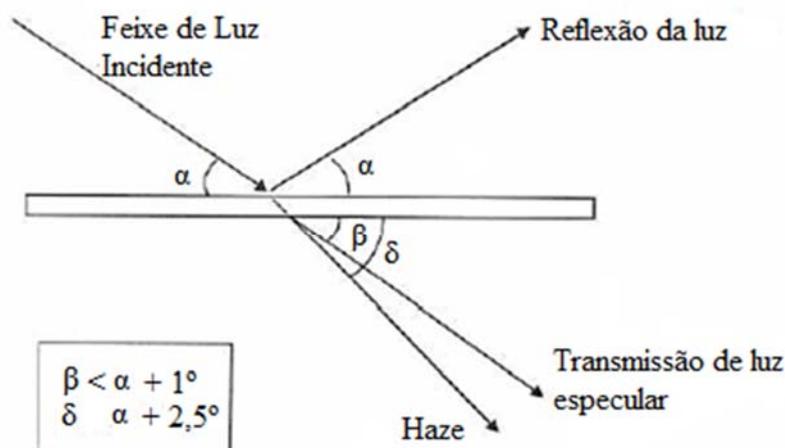


Figura 16. Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana [77].

2.4.3.2. Brilho 45°

O brilho pode ser definido como o grau ao qual uma superfície simula um vidro perfeito em sua capacidade de refletir luz incidente, isto é, a intensidade de luz refletida com ângulo igual ao ângulo de incidência. Isto pode ser definido como a quantidade de luz espalhada dentro de um pequeno ângulo em torno da direção de reflexão do espelho. Na maioria dos medidores de brilho, brilho especular é a propriedade determinada e expressa

como a razão entre a luz refletida de uma amostra de teste e a luz refletida de uma amostra padrão (de alto brilho, que é a referência) ^[97].

O brilho é uma propriedade ótica, que é baseada na interação da luz com as características físicas de uma superfície. Sendo a capacidade de uma superfície para refletir a luz na direção especular (fortemente direcional). Os fatores que afetam o brilho são: o índice de refração do material, o ângulo da luz incidente e da topografia da superfície. Sendo assim, o brilho depende também da morfologia do polímero, sendo diretamente afetado pela cristalinidade e pelo tamanho dos cristais. Brilho pode ser dito como sendo uma visão da aparência do material. Materiais com superfícies lisas parecem brilhantes, enquanto que superfícies rugosas, não refletem qualquer luz especular e, portanto, parecem foscos ^[97].

Os valores medidos em uma análise de brilho referem-se à intensidade da luz refletida como uma porcentagem da luz incidente que é refletida em um determinado ângulo, que é o mesmo de incidência (usualmente 45°). O brilho especular é medido dentro de um intervalo de ângulo especificado. Um padrão, polido, de um vidro preto de índice de refração conhecido é considerado como tendo brilho especular de 100% ^[97].

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar a estrutura de misturas de diferentes tipos de polipropileno com resinas hidrocarbônicas hidrogenadas e sua influência nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases.

Para alcançar o objetivo principal foram determinados os objetivos específicos necessários para a realização deste, que são listados abaixo:

- Avaliar a influência da composição das blendas nas propriedades térmicas, na cristalização e nas propriedades mecânico-dinâmicas.
- Avaliar a influência da composição nas propriedades reológicas e condições de extrusão de filmes.
- Avaliar a influência da composição nas propriedades mecânicas, óticas e de barreira de filmes extrudados.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho (Tabela I) foram quatro amostras comerciais de polipropileno, sendo um homopolímero (i-PP) e três copolímeros aleatórios de propileno-etileno (PP-R), com diferentes teores de comonômero eteno, fornecidas pela Braskem S/A. A resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH) utilizada foi a Plastolyn R1140 (M_w de 1500 g.mol⁻¹, polidispersidade de 1,7, T_g de 84°C e ponto de amolecimento em 140°C). Esta resina é sugerida para uso como modificador de polímeros poliolefinicos, e devido a seu ponto de amolecimento e T_g elevados, confere alto módulo e rigidez a filmes de polipropileno à temperatura ambiente^[98]. Os aditivos utilizados foram: agente antibloqueante sílica Imsil A-10 comercializada pela GRACE e os agentes deslizantes Oleamida e Erucamida comercializadas pela CRODA.

Tabela I. Materiais empregados.

PPH	Homopolímero, IF = 9,0 g/10min
PPR-1	Copolímero Randômico, IF=8,2 g/10min, 1,3% etileno
PPR-2	Copolímero Randômico, IF= 7,0 g/10min, 2,3% etileno
PPR-3	Copolímero Randômico, IF = 8,3 g/10min, 3,2% etileno
RHH	Resina Hidrocarbônica Hidrogenada C9, T_g 84°C Mw 1500 g/mol, Ponto Amolecimento = 140°C

4.2. OBTENÇÃO DAS BLENIDAS E DOS FILMES

Para obtenção das blendas, as misturas foram realizadas em duas etapas:

Na primeira, foi preparado um concentrado de i-PP/RHH na proporção 40/60 (%p/p). A preparação do concentrado é necessária porque a RHH é muito frágil e de difícil manipulação, pois gera muito pó e quebra fácil. Ele foi desenvolvido na Braskem utilizando-se um i-PP com índice de fluidez de 3,5 g/10 min e baixas temperaturas de processamento.

Na segunda etapa, as blendas de PP/RHH foram obtidas, a partir da mistura do concentrado e dos materiais puros, variando-se a sua concentração em massa (PP/RHH-100:0, 95:5, 90:10, 85:25 e 80:20). Nesta etapa também foram adicionados os aditivos (antibloqueante e deslizantes) para que todas as blendas tivessem o mesmo nível de aditivação: 2500 ppm de sílica, 1000 ppm de oleamida e 2000 ppm de erucamida. A mistura foi feita em um misturador de sólidos Mecanoplast, modelo-120, Henschel, com tempo de 1

minuto, sob a rotação de 800 rpm. Após a mistura física, as blendas foram processadas numa extrusora Coperion ZSK-26 de duplo parafuso com diâmetro de 26 mm e L/D=40. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz variou de 150 a 205°C ao longo do barril, com rotação de 560 rpm e torque variando entre 55 e 70%. Resfriou-se o extrudado em banheira com água e logo se granulou. Foram gerados 20 Kg de cada uma das 20 amostras, conforme mostrado na Tabela II.

Tabela II. Códigos e composições das amostras preparadas.

Código	PP (%)	RHH (%)	PP (Kg)	Concentrado (Kg) *
PPH	100	0	20	0
PPH/B-5	95	5	18,33	1,67
PPH/B-10	90	10	16,67	3,33
PPH/B-15	85	15	15	5
PPH/B-20	80	20	13,33	6,67
PPR-1	100	0	20	0
PPR-1/B-5	95	5	18,33	1,67
PPR-1/B-10	90	10	16,67	3,33
PPR-1/B-15	85	15	15	5
PPR-1/B-20	80	20	13,33	6,67
PPR-2	100	0	20	0
PPR-2/B-5	95	5	18,33	1,67
PPR-2/B-10	90	10	16,67	3,33
PPR-2/B-15	85	15	15	5
PPR-2/B-20	80	20	13,33	6,67
PPR-3	100	0	20	0
PPR-3/B-5	95	5	18,33	1,67
PPR-3/B-10	90	10	16,67	3,33
PPR-3/B-15	85	15	15	5
PPR-3/B-20	80	20	13,33	6,67

* Concentrado i-PP/ RHH na proporção de 40/60 (%p/p).

Os códigos das amostras representam:

PPH – Homopolímero, sem comonômero;

PPR-1 – Copolímero randômico com 1,3% massa de eteno;

PPR-2 – Copolímero randômico com 2,3% massa de eteno

PPR-3 – Copolímero randômico com 3,2% massa de eteno.

Depois de processadas, as amostras granuladas foram secas e corpos de prova para os ensaios de mecânico dinâmicos (DMA) foram injetados, em uma máquina injetora ARBURG (Arburg Allrounder 270U 400-170) com temperatura de massa de 210 °C e molde a 60 °C.

Os filmes foram obtidos por extrusão através de matriz tubular. O i-PP homopolímero convencional, com IF entre 6 e 12 g/10min, e que possui baixa velocidade de nucleação e cristalização, e ao mesmo tempo apresenta amolecimento durante o estiramento do fundido, deve ser fabricado de ponta cabeça ou horizontalmente, para que ocorra resfriamento com água antes do estiramento. Esse procedimento acelera a cristalização, gera cristais de tamanhos pequenos e o filme fica totalmente transparente. A Figura 17 ilustra uma linha de extrusão de filme de PP comum, soprado para baixo e resfriado com água, gerando filmes mono orientados ^[32].

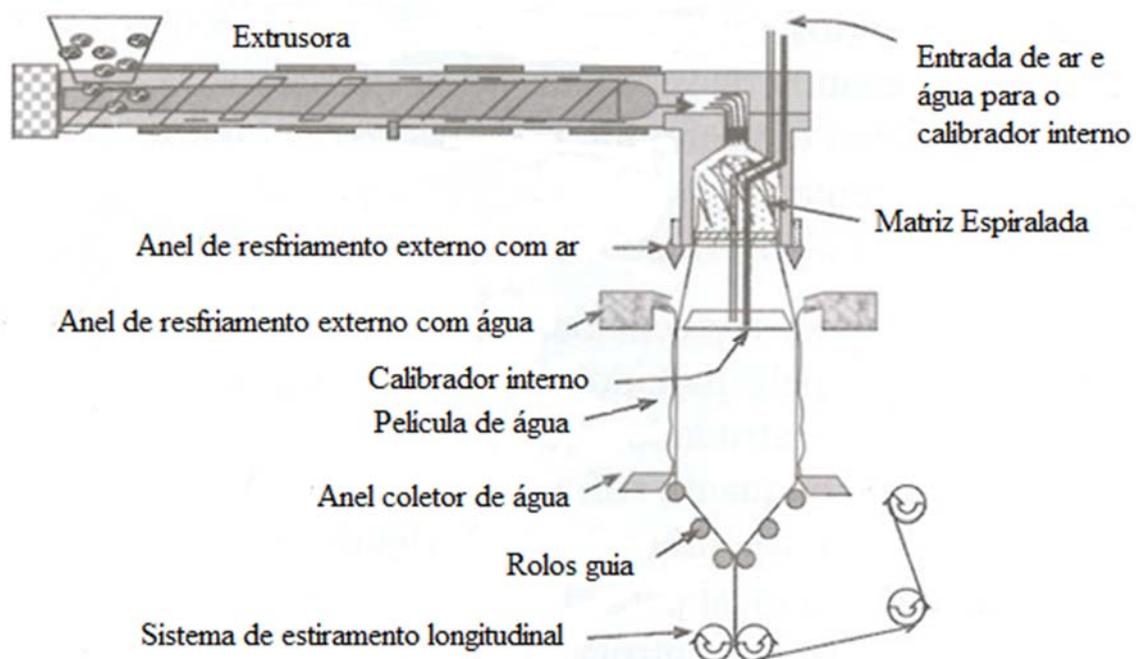


Figura 17. Esquema de uma linha de extrusão para fabricação de filmes de PP soprados com saída para baixo (filmes resfriados com água).

A extrusora utilizada foi uma Ciola Master 50, com rosca de 50 mm, matriz circular de 200 mm de diâmetro, rotação de 800 rpm, razão de sopro de 1,3, temperatura da água de resfriamento de 18°C e espessura de 30µm. As Figuras 18a e 18b mostram as bobinas com os filmes gerados a partir das blendas.

(a)



(b)



Figura 18. (a) e (b): Bobinas.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E DAS BLENIDAS

4.3.1. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As médias e a distribuição de pesos moleculares dos polímeros puros de polipropileno foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000, equipado com um detector de índice de refração e detector viscosimétrico modelo Viscotek e colunas Tosoh-Haas do tipo “*mixed*”, cobrindo a faixa de 1.000 a 8.500.000 g/mol. As amostras foram dissolvidas em 1,3,5-triclorobenzeno a 140°C.

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel consiste em injetar uma alíquota da solução diluída do polímero em um conjunto de colunas recheadas com géis porosos, utilizando como fase móvel um solvente apropriado. A base da separação é a difusão das moléculas do polímero, que permeiam pelos poros das partículas de acordo com seu tamanho em solução, ou seja, seu volume hidrodinâmico. Após eluírem das colunas, as moléculas em solução passam por dois detectores, sendo um detector diferencial de índice de refração (RID) combinado com um detector diferencial viscosimétrico (VD), gerando assim dois sinais distintos. O RID expressa a concentração das espécies moleculares eluídas versus o volume de eluição. O VD produz a viscosidade intrínseca das espécies eluídas *versus* o volume de

eluição. Para o cálculo de massa molecular foi utilizada uma curva de calibração universal, utilizando-se padrões monodispersos de poliestireno com pesos moleculares conhecidos, na qual os valores individuais de $[\eta].M$ são correlacionados com os volumes de eluição e tornando possível calcular os parâmetros moleculares da amostra polimérica. Da curva do GPC é possível obter as massas moleculares médias numérica (M_n), ponderal (M_w) e viscosimétrica (M_z) e a distribuição de massas moleculares (M_w/M_n).

4.3.2 Plastometria

O índice de fluidez foi determinado em plastômetro Ceast, na temperatura de 230°C com peso de 2,16 Kg segundo a norma ASTM D-1238 (*Standard Test Method For Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*). O índice de fluidez corresponde à quantidade de polímero fundido, em gramas, que flui através de um capilar de comprimento e diâmetro determinados, sob condições estáveis de temperatura e pressão de extrusão. O resultado depende diretamente da massa de amostra que escoar em um determinado intervalo de tempo sendo medida indireta do peso molecular médio das amostras analisadas.

4.3.3. Reometria Rotacional de Placas Paralelas

O reômetro rotacional modelo MCR-501 da Rheometrics (DSR – *Dynamic Stress Rheometer*) com geometria de pratos paralelos, com 25 mm de diâmetro e espaço de 1 mm entre os pratos, a 200°C, com o método de varredura dinâmica de frequências, de 0,03 até 79,5Hz, foi utilizado para determinar a viscosidade dos materiais puros e das blendas. O objetivo do ensaio de reometria foi, a partir das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, determinar as condições de processamento, avaliar a influência da RHH na viscosidade das blendas e determinar a temperatura de massa para que todas as amostras de filmes sejam preparadas na mesma viscosidade. Os corpos de prova ou pastilhas foram preparados por prensagem a 200°C com pressão de 20 toneladas durante 4 minutos em uma prensa hidráulica Marconi MA098/AR2020.

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo 2910. A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica amplamente usada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. Avalia através da variação de

entalpia (energia) as variações físicas do material como temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) assim como o percentual cristalino ($\%X_c$) relacionado a esta quantidade de energia [99, 100]. As análises foram realizadas em filmes finos prensados das blendas e materiais puros. Aproximadamente 5 mg de amostra, foram aquecidas até 200°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos, a fim de eliminar a história térmica do material. Após, as amostras foram resfriadas à -50°C, em uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, para obtenção da temperatura de cristalização (T_c). A temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_f) das amostras foram obtidas em um segundo aquecimento de -50°C até 200°C a 10°C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, numa vazão de 50 ml/min. Os valores das T_m e T_c dos PP e das blendas com RHH foram determinados nos picos das transições correspondentes, e os valores das entalpias de fusão dos polímeros foram obtidos pela integração das curvas endotérmicas, através da área dos picos de fusão. Para o cálculo do percentual de cristalinidade ($\%X_c$) foi considerada a entalpia de fusão do polipropileno totalmente cristalino como 190 J/g [5]. O cálculo foi realizado conforme a Equação 14.

$$X_c = \frac{\Delta H}{w \cdot \Delta H_o} * 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Onde: ΔH é o calor de fusão medido da amostra, ΔH_o é o calor de fusão do polímero 100% cristalino (190 J/g) e w é a fração em peso do PP encontrado na blenda.

4.3.5. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo Q-800 no modo “*single cantilever*” a 1 Hz. As amostras injetadas foram aquecidas de -30 (isoterma por 10 minutos) até 120°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Os corpos de prova obtidos por injeção foram recortados a barras de dimensões de 0,3 x 2 x 5 cm a partir de gravatas das amostras.

Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação armazenam toda a energia sob forma de energia potencial. Na deformação de líquidos, toda a energia usada é dissipada sob forma de calor. Materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido: parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento [101].

A análise dinâmico-mecânica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a

contribuição elástica (módulo de armazenamento) e a viscosa (módulo de perda) (Equação 15).

$$E' = E^* \cos \delta \quad (\text{Equação 15})$$

Onde: $E = (\sigma_0/\varepsilon_0)$ σ_0 = tensão inicial e ε_0 = deformação inicial e δ = ângulo de defasagem

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora da fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E'') (Equação 16).

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (\text{Equação 16})$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a Equação 17:

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \quad (\text{Equação 17})$$

onde, ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Dividindo-se a equação (16) pela equação (15) tem-se a Equação 18:

$$E''/E' = (E^* \sin \delta) / (E^* \cos \delta) = \tan \delta \quad (\text{Equação 18})$$

onde $\tan \delta$ é denominada fator de perda. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda ($\tan \delta$) [102].

4.3.6. Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)

As análises para determinação do teor do comonômero eteno em copolímero semicristalino de propeno-eteno do tipo randômico foi determinado utilizando a técnica de Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR), em um equipamento Thermo Nicolet NEXUS 470. O intervalo de varredura das amostras foi de 400 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} e os espectros foram obtidos com uma média de 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os materiais puros foram analisados na forma de filmes obtidos numa prensa hidráulica Carver, fundidas à 175°C e pressão de 5 toneladas. A espessura varia de acordo com o teor de comonômero total e as amostras são prensadas no mínimo 3 vezes para assegurar a homogeneidade.

A faixa de espectro para determinar o teor de eteno em copolímero randômico propeno-eteno fica contida entre os comprimentos de onda 790 a 660 cm^{-1} . A quantificação

foi realizada pela razão entre as áreas da eteno e a banda de 4482-3950 cm^{-1} , referente à combinação de vibrações do tipo axial e angular de segmentos metílicos e metilênicos da cadeia polimérica e que é proporcional à espessura do filme. Foi utilizada uma curva de calibração baseada em amostras analisadas por RMN de ^{13}C . O método utilizado prevê uma incerteza de 15,0% para a faixa de 0,2 a 1,0% em peso de eteno e de 2,5% para a faixa de 1,0 a 3,3% em peso de eteno.

4.3.7. Microscopia Ótica

A cinética de cristalização via microscopia ótica foi realizada em um microscópio Leica DMLM, utilizando o acessório de aquecimento/resfriamento LINKAM Scientific Instruments. Um filme fino da amostra foi colocado diretamente no acessório de aquecimento. As imagens foram obtidas através de uma câmera SCC-131 e analisadas através do software Leica Qwin. As amostras foram aquecidas até 200°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos, sendo resfriadas posteriormente a uma taxa de 130°C/min até a temperatura adequada de isoterma (entre T_m e a T_c) a fim de que a amostra cristalizasse isotermicamente. Foi utilizado como acessório de resfriamento um *Dewar* com nitrogênio líquido. Foi verificada a taxa de crescimento linear dos cristais destas amostras. Foram selecionados 3 esferulitos para cada amostra.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.4.1. Ensaio de Tração

As análises de tração em filmes foram realizadas em Dinamômetro Universal de Ensaio, da marca INSTRON modelo 4466. A metodologia da análise baseou-se na norma ASTM D-882 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*), com utilização de célula de carga de 1000 N e velocidade de ensaio de 50 mm/min. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm e o ensaio realizado com 5 repetições. A espessura média de cada corpo de prova foi utilizada no cálculo da tensão e da resistência à tração de cada repetição.

Para a análise de módulo secante 1% dos filmes, foi utilizada uma célula de carga de 1000 N e uma velocidade de ensaio de 10 mm/min de acordo a norma ASTM D-882. A distância inicial entre as garras foi de 125 mm e o ensaio realizado com 5 repetições.

Os ensaios de propriedades mecânicas nos filmes foram realizados em ambiente a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50\% \pm 5\%$ de umidade relativa, após condicionamento das amostras por um período mínimo de 40 horas.

4.4.2. Taxa de Permeabilidade ao Vapor d'água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água foi realizada em equipamento PERMATRAN, modelo 3/33, da Mocon, com sensor infravermelho. Ela é definida como a quantidade de vapor d'água que passa através de uma unidade de área do material, por unidade de tempo, sob as condições de teste, e é habitualmente expressa em $\text{g água}/\text{m}^2.\text{dia}$. A análise é realizada conforme a Norma ASTM F-1249 (*Standard Test Method For Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor*), a 38°C e 90% de Umidade Relativa. A área de permeação das amostras foi de 50 cm^2 . O ensaio foi realizado em duplicata. A conversão de valores de taxa de permeabilidade em coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (CPVA) é feita multiplicando-se a taxa pela espessura média de cada corpo de prova e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial do permeante entre as faces do filme (Equação 19).

$$CPVA = \frac{\text{g água} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}} \quad (\text{Equação 19})$$

4.4.3. Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO₂)

A taxa de permeabilidade ao oxigênio foi realizada em equipamento OXTRAN, modelo 2/21, da Mocon. Foi determinada por método coulométrico, conforme a Norma ASTM F-1927 (*Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector*), a 23°C e 0% de Umidade Relativa (seco). O fluxo de gás permeante (oxigênio) é mantido a 10 ml/min e do gás de arraste (98% nitrogênio e 2% hidrogênio) também em 10 ml/min. O condicionamento das amostras foi realizado por no mínimo 48 horas em dessecador com sílica gel (ambiente seco). A área efetiva de permeação das amostras foi de 5 cm^2 (utilizando máscara de alumínio) e o resultado de TPO₂ expresso pelo último valor de permeação do oxigênio (em ml (CNTP)/ $\text{m}^2.\text{dia}$), dado este como a condição de equilíbrio. O resultado obtido é corrigido para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio. O ensaio foi realizado em duplicata. A conversão de valores de taxa de permeabilidade em coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (CPO₂) é feita multiplicando-se

a taxa pela espessura média de cada corpo de prova e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial do permeante entre as faces do filme (Equação 20).

$$CPO_2 = \frac{ml (CNTP) \cdot \mu m}{m^2 \cdot dia \cdot atm} \quad (\text{Equação 20})$$

4.4.3. Opacidade e Brilho 45°

As análises de opacidade foram realizadas em um equipamento BYK-Gardner, Modelo Haze-Gard Plus, segundo a norma ASTM D-1003 (*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*). As análises de brilho 45° foram realizadas em um Brilhômetro BYK-Gardner, modelo Micro Gloss 45°, segundo a norma ASTM D-2457 (*Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*). Os corpos de prova foram condicionados a 23°C ± 2°C e 50% ± 5% de umidade relativa, por 40 horas após a extrusão. A opacidade é dada em valores percentuais (%), sendo que o brilho não tem unidade de medida específica, sendo considerado como uB (unidade de brilho).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

A Tabela III apresenta os resultados experimentais de Índice de Fluidiez (IF), teor de comonômero etileno, viscosidade zero (η_0) a 200°C, os pesos moleculares médios ponderais (M_w), numéricos (M_n), z-médio (M_z) e razão M_w/M_n dos polímeros utilizados.

Tabela III. IF, % de etileno, viscosidade zero (η_0), M_w , M_n , M_z e M_w/M_n dos PP.

	Índice de Fluidiez	Etileno	η_0	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
Código	g/10 min	% (p/p)	Pa.s	Kg/mol	Kg/mol	Kg/mol	
PPH	9,0	0	2793	69	273	846	4,0
PPR-1	8,2	1,3	3979	59	276	975	4,7
PPR-2	7,0	2,3	3727	49	262	970	5,4
PPR-3	8,3	3,2	3510	49	249	828	5,1

As amostras se encontram na mesma faixa de peso molecular de modo que a principal variável que as diferencia é a composição de eteno.

5.2. PROPRIEDADES REOLÓGICAS

5.2.1 Curvas de viscosidade, Viscosidade Zero (η_0) e Índice de Fluidiez.

A adição de RHH ao polipropileno diminui a viscosidade dos polímeros em função do baixo peso molecular dessas resinas e da miscibilidade com o PP no estado fundido ^[103], o que permite que elas atuem como auxiliares de fluxo facilitando o processamento. Para que diferentes materiais sejam processados em condições comparáveis o valor da viscosidade é determinante. Assim, no presente trabalho foi estudada a alteração na viscosidade das blendas de cada série com a concentração de RHH.

Na Tabela IV são apresentados os resultados de índice de fluidiez e viscosidade zero (η_0) a 200 °C de todas as amostras. Analisando a variação do índice de fluidiez em relação ao polímero puro com o aumento do teor da RHH pode se verificar que o efeito na mudança dessa propriedade é semelhante para todas as amostras (Figura 19).

Tabela IV. IF e Viscosidade zero das amostras geradas.

	PP/RHH	Índice de Fluidez	η_0
Código	(p/p)	g/10 min	Pa.s
PPH	100/0	9,0 ± 0,2	2793 ± 140
PPH/B-5	95/5	10,0 ± 0,2	2736 ± 137
PPH/B-10	90/10	11,0 ± 0,2	2655 ± 133
PPH/B-15	85/15	12,7 ± 0,2	2564 ± 128
PPH/B-20	80/20	14,6 ± 0,3	2487 ± 124
PPR-1	100/0	8,2 ± 0,2	3979 ± 199
PPR-1/B-5	95/5	9,1 ± 0,2	3605 ± 180
PPR-1/B-10	90/10	10,5 ± 0,2	3390 ± 170
PPR-1/B-15	85/15	11,5 ± 0,2	3136 ± 157
PPR-1/B-20	80/20	13,2 ± 0,2	3003 ± 150
PPR-2	100/0	7,9 ± 0,1	3727 ± 186
PPR-2/B-5	95/5	8,5 ± 0,2	3818 ± 191
PPR-2/B-10	90/10	9,5 ± 0,2	3650 ± 183
PPR-2/B-15	85/15	11,6 ± 0,2	3463 ± 173
PPR-2/B-20	80/20	14,7 ± 0,3	3244 ± 162
PPR-3	100/0	8,3 ± 0,2	3510 ± 176
PPR-3/B-5	95/5	9,0 ± 0,2	3354 ± 168
PPR-3/B-10	90/10	9,9 ± 0,2	3236 ± 162
PPR-3/B-15	85/15	10,3 ± 0,2	3133 ± 157
PPR-3/B-20	80/20	13,1 ± 0,2	2936 ± 147

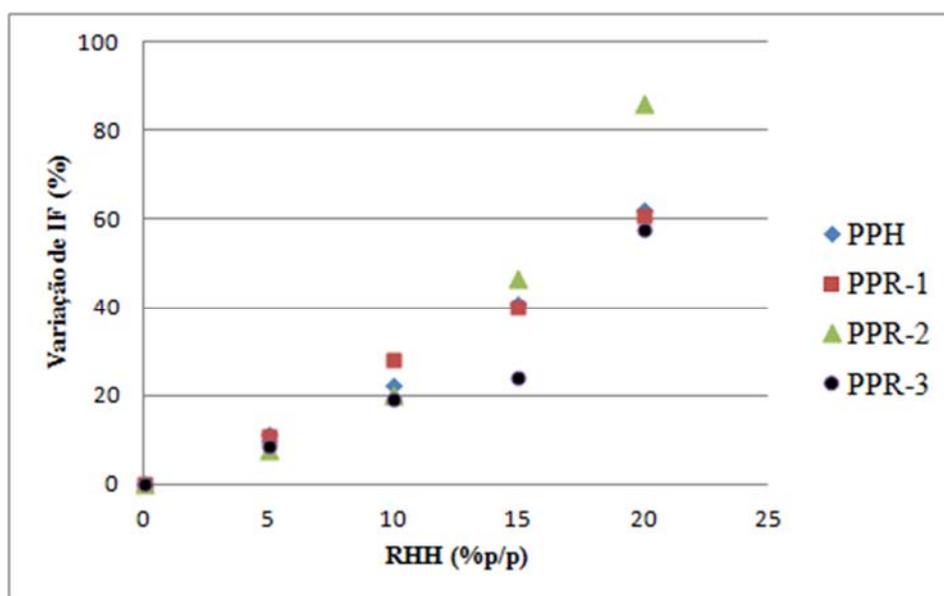


Figura 19. Variação percentual do IF versus teor de RHH das blendas.

Misturas miscíveis de polímeros se comportam como sistemas de uma única fase e o fluxo desses materiais pode ser comparado ao de uma solução seguindo os modelos de aditividade da viscosidade para esses sistemas [55]. Através dos gráficos de viscosidade em

função da taxa de cisalhamento, foi possível avaliar a variação da viscosidade das resinas de PP e os copolímeros com a concentração de RHH (Figuras 20, 21, 22 e 23). Na região de baixas taxas de cisalhamento para todos os sistemas se observa um comportamento de fluido Newtoniano, sendo a viscosidade constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

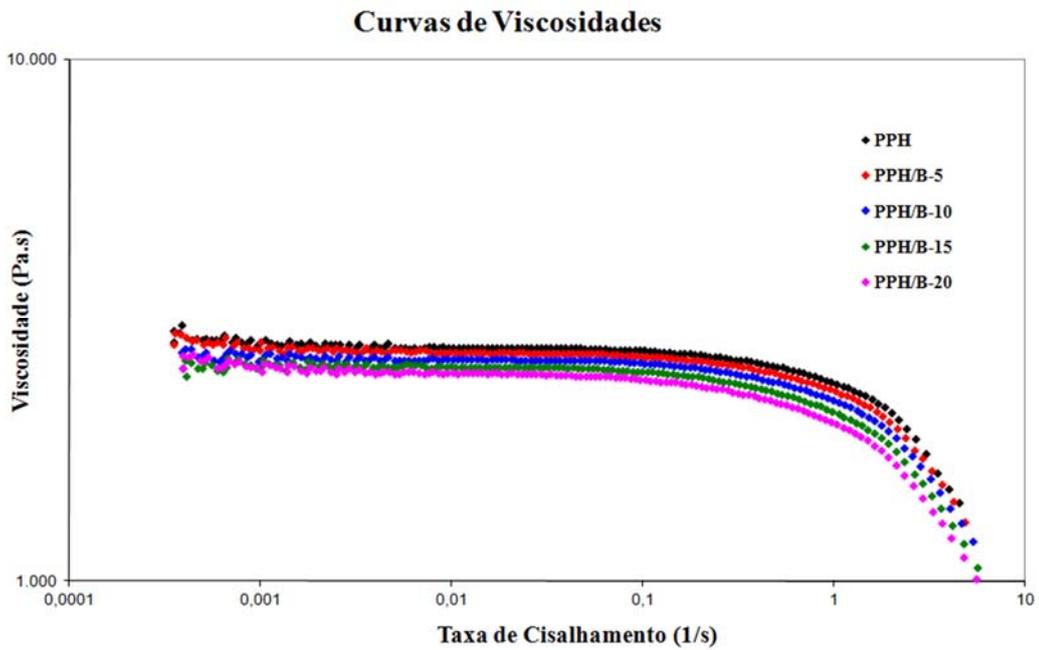


Figura 20. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPH.

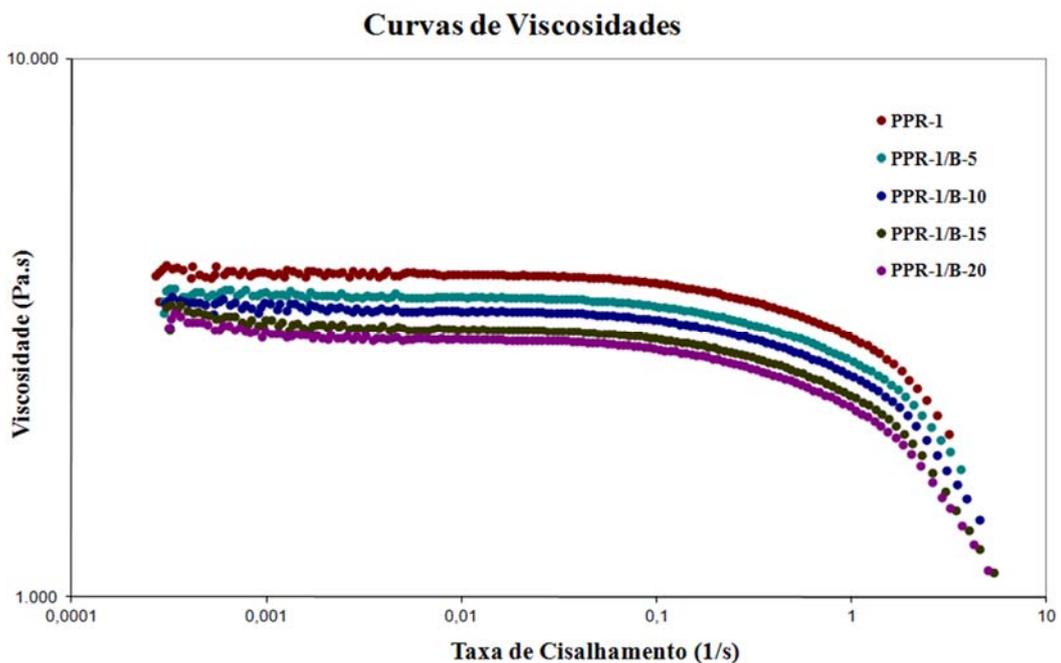


Figura 21. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-1.

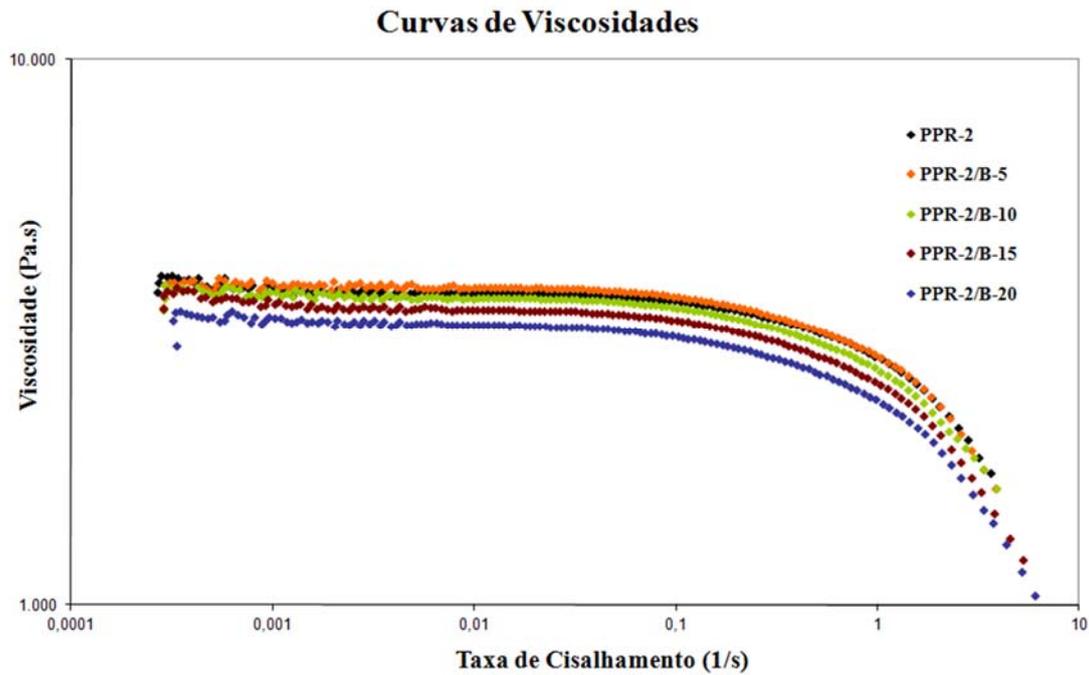


Figura 22. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-2.

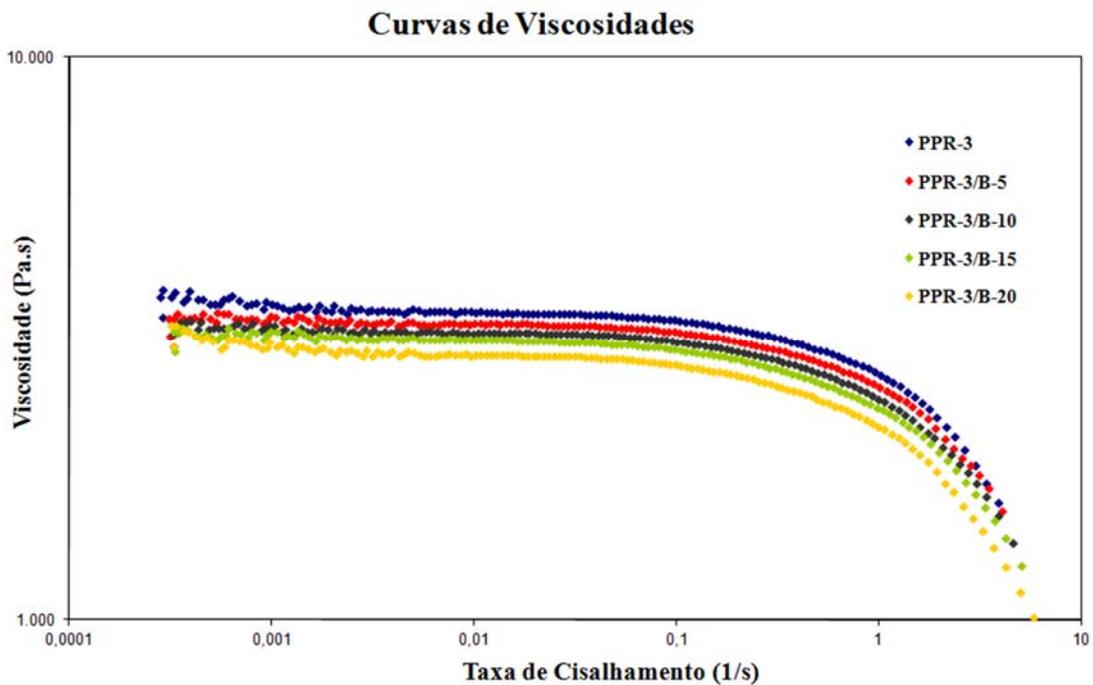


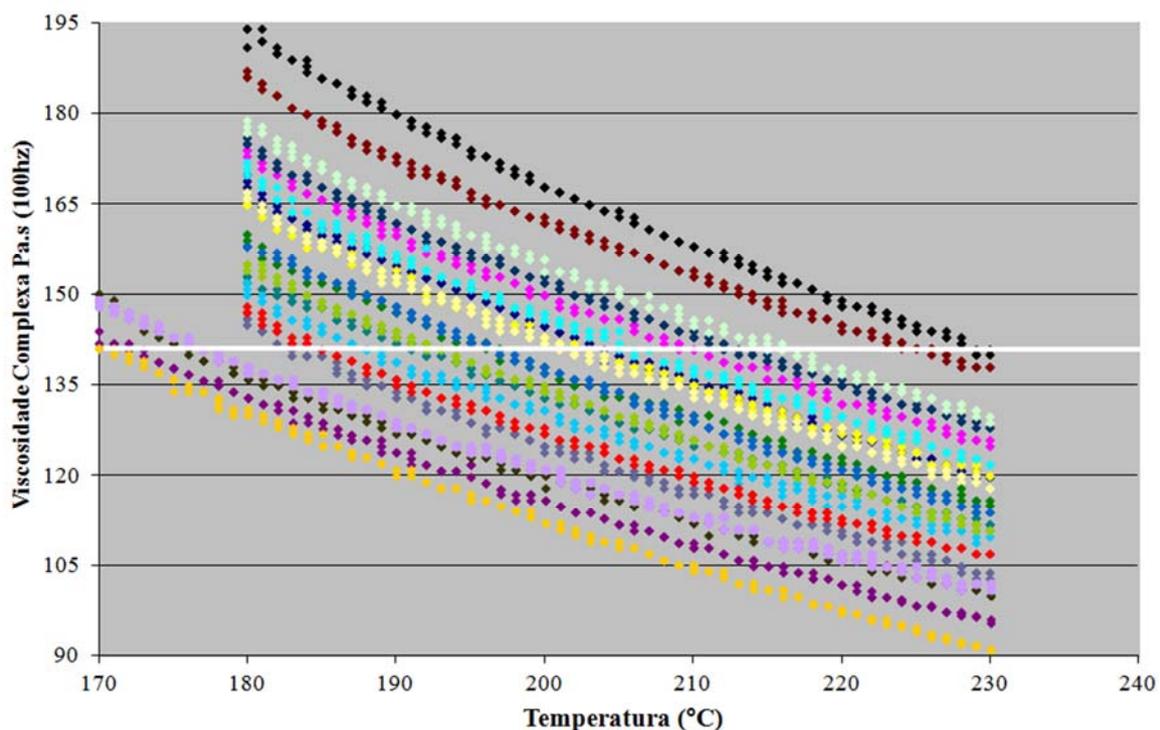
Figura 23. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostras PPR-3.

5.2.2 Varredura de Temperatura

A significativa mudança de viscosidade das amostras com a concentração da RHH fez necessário avaliar a dependência dos parâmetros reológicos do material com a temperatura, já

que a temperatura é o parâmetro mais simples de regular no processamento para preparação de filmes.

Na Figura 24 é mostrada a variação da viscosidade das amostras em função da temperatura. Esses estudos foram realizados no reômetro rotacional através da varredura de temperatura para obter informação sobre o processamento dos materiais fundidos. A faixa de temperatura utilizada foi de 170 a 230°C, utilizando-se a frequência de 100 Hz, o que corresponderia aproximadamente à taxa de cisalhamento na qual as amostras são processadas na extrusora de filmes. Assim foi possível determinar a temperatura a ser usada para cada amostra durante a extrusão para a obtenção de filmes, de maneira que todas as amostras tivessem a mesma viscosidade. Isto foi obtido a partir das curvas de viscosidade em função da temperatura e desse modo, para poder utilizar condições equivalentes de viscosidade na extrusão dos filmes. Assim, fixando a temperatura, a viscosidade durante o processamento pôde ser a mesma para todas as amostras.



◆ Am01 - PPH	◆ Am02 - PPH/B-5	◆ Am03 - PPH/B-10	◆ Am04 - PPH/B-15	◆ Am05 - PPH/B-20
◆ Am06 - PPR-1	◆ Am07 - PPR-1/B-5	◆ Am08 - PPR-1/B-10	◆ Am09 - PPR-1/B-15	◆ Am10 - PPR-1/B-20
◆ Am11 - PPR-20	◆ Am12 - PPR-2/B-5	◆ Am13 - PPR-2/B-10	◆ Am14 - PPR-2/B-15	◆ Am15 - PPR-2/B-20
◆ Am16 - PPR-3	◆ Am17 - PPR-3/B-5	◆ Am18 - PPR-3/B-10	◆ Am19 - PPR-3/B-15	◆ Am20 - PPR-3/B-20

Figura 24. Variação da viscosidade das amostras em função da temperatura.

A temperatura de massa geralmente utilizada como parâmetro na extrusão de filmes de PP na extrusora Ciola, utilizada neste trabalho para os índices de fluidez dos materiais estudados, é de 230°C. A partir disto, foi escolhida a amostra PPR-3 como referência, pois foi a amostra que na varredura de temperatura apresentou a maior viscosidade a 230°C. Analisando a Figura 24, supõe-se que diminuindo a temperatura para as outras amostras, poder-se-ia chegar à mesma viscosidade que a da amostra PPR-3. Através dos dados obtidos das curvas de varredura de temperatura *versus* viscosidade, foi possível determinar a equação de cada curva através do cálculo da curva de tendência. A equação que melhor ajustou as curvas foi:

$$y = a.\ln(x) + b \quad (\text{Equação 21})$$

onde: Y= Viscosidade complexa (Pa.s), X= Temperatura (°C), a e b são índices.

Através das equações de cada amostra, foi possível encontrar a temperatura de processamento que permitiu igualar as viscosidades das amostras à viscosidade da amostra PPR-3. Para amostra PPR-3, a 230°C, foi encontrado o valor de 139 Pa.s. Este valor de viscosidade foi, portanto, utilizado nas equações de cada amostra, permitindo assim encontrar os valores específicos de temperaturas a serem utilizadas durante o processamento (a linha branca inserida na Figura 24 facilita a visualização da temperatura em que as amostras têm a mesma viscosidade). As temperaturas encontradas, a partir da Equação 21, e que foram utilizadas nos processamentos, são mostradas na Tabela V.

Tabela V. Valores das temperaturas na viscosidade de 139 Pa.s.

Amostra	Temperatura (°C)	Amostra	Temperatura (°C)
PPH	207	PPR-2	218
PPH/B-05	213	PPR-2/B-05	204
PPH/B-10	205	PPR-2/B-10	199
PPH/B-15	184	PPR-2/B-15	187
PPH/B-20	173	PPR-2/B-20	178
PPR-1	226	PPR-3	230
PPR-1/B-05	215	PPR-3/B-05	199
PPR-1/B-10	194	PPR-3/B-10	209
PPR-1/B-15	190	PPR-3/B-15	195
PPR-1/B-20	177	PPR-3/B-20	170

5.3. AVALIAÇÃO DA PROCESSABILIDADE DOS FILMES

A tabela VI mostra os dados de produtividade, temperatura de massa, amperagem e estabilidade do balão observada durante o processamento dos filmes.

Tabela VI. Amperagem, produtividade, estabilidade do balão e temperatura de massa.

	Produtividade	Amperagem	Estabilidade do Balão	Temp. massa
Código	Kg/h	Amperes	Estável/Instável	°c
PPH	22,8	14,7	Estável	207
PPH/B-5	22,8	14,7	Estável	213
PPH/B-10	22,8	14,5	Estável	205
PPH/B-15	22,8	14,2	Estável	184
PPH/B-20	10,5	13,2	Instável	173
PPR-1	22,8	15,2	Estável	226
PPR-1/B-5	24	14,7	Estável	215
PPR-1/B-10	22,8	15	Estável	194
PPR-1/B-15	21,6	14,4	Estável	190
PPR-1/B-20	21,6	14,5	Estável	177
PPR-2	22,8	14,9	Estável	218
PPR-2/B-5	24	14,7	Estável	204
PPR-2/B-10	24	14,3	Estável	199
PPR-2/B-15	21,6	14,4	Estável	187
PPR-2/B-20	22,8	14,3	Estável	178
PPR-3	24	14,7	Estável	230
PPR-3/B-5	24	14,4	Estável	199
PPR-3/B-10	24	14	Estável	209
PPR-3/B-15	22,8	14	Estável	195
PPR-3/B-20	20,4	14,7	Estável	170

Observa-se que a produtividade e amperagem da extrusora pouco variou entre as amostras. A temperatura de massa de cada blenda foi alterada para mantê-las numa mesma viscosidade. No item 5.2.2 desta dissertação, foram apresentados os cálculos para cada amostra. Por histórico, se fossemos extrudar todas as amostras com a mesma e a temperatura normalmente utilizada para PP puro, na rosca próxima a zona de alimentação, o material iria girar e não avançaria, assim, a produtividade e amperagem cairiam. Apenas a amostra PPH B-20 não teve o balão estável. Todos os filmes foram processados num mesmo dia, em sequência, e durante as trocas de amostras foi possível obter uma condição de extrusão

contínua. Em nenhum momento o balão se rompeu. Cabe salientar que a diminuição na temperatura de massa resulta em menor consumo de energia.

5.4. COMPORTAMENTO MECÂNICO-DINÂMICO

A avaliação do comportamento mecânico-dinâmico foi focalizada na determinação da transição vítrea (T_g) e do módulo de armazenamento (E' , correspondente à resposta elástica à deformação) a 23°C dos polímeros puros e das blendas.

A T_g e o E' estão relacionados com a mobilidade dos segmentos poliméricos. A restrição da mobilidade das cadeias leva ao aumento da T_g e do E' [104].

5.4.1. Transição Vítrea (T_g)

O valor da T_g pode ser estimado através das curvas do módulo de perda (E'') e da tan delta ($\tan \delta$), que fornecem valores muito próximos para baixas temperaturas, apresentando uma maior divergência nos valores em temperaturas mais altas, devido à dependência da $\tan \delta$ com o módulo de armazenamento E' , onde ambos variam com a temperatura [105]. Apesar da curva da $\tan \delta$ ser convencionalmente a mais utilizada para determinar-se a T_g de um polímero, esta apresenta interferência do valor de E' no resultado, enquanto que a curva de E'' mostra o fenômeno de relaxamento puro. Alguns autores [106, 107] têm determinado os valores de T_g a partir da curva do módulo de perda E'' , por se constituir em curvas com picos de maior intensidade, e pequena diferença nos valores apresentados em relação à curva de tan delta.

Neste estudo, a avaliação comparativa da T_g dos componentes da blenda com composições variáveis, foi realizada, por convenção, pela determinação da T_g nas curvas de módulo de perda E'' , devido ao maior sinal dos picos, conforme pode ser visto na Figura 25.

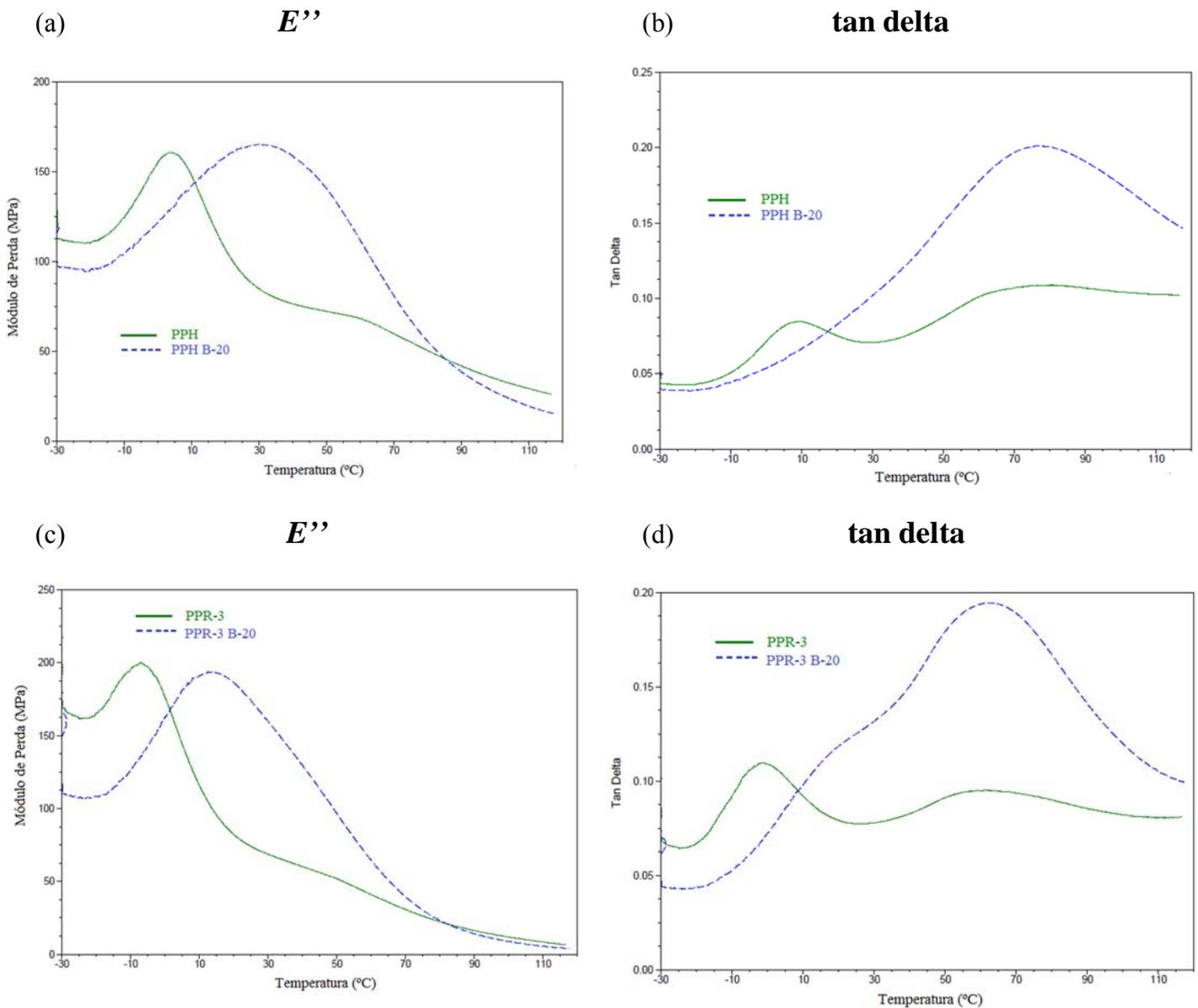


Figura 25. Curvas de DMA, (a) Módulo de perda (E'') das amostras PPH e PPH B-20, (b) tan delta das amostras PPH e PPH B-20, (c) E'' das amostras PPR-3 e PPR-3 B-20, (d) tan delta das amostras PPR-3 e PPR-3 B-20.

Na Figura 25a temos a sobreposição das curvas de módulo de perda (E'') e na Figura 25b sobreposição das curvas da tan delta das amostras PPH (linha contínua) e PPH B-20 (linha tracejada). Observa-se que os picos de ambas as amostras na curva E'' , são intensos e de fácil integração para determinação da T_g , enquanto para as curvas da tan delta o pico na amostra PPH é de baixa intensidade e para a amostra PPH B-20, praticamente não aparece, dificultando assim a determinação da T_g . Ocorre a mesma situação com as amostras PPR-3 (linha contínua) e PPR-3 B-20 (linha tracejada), conforme mostrado nas Figuras 25c e 25d.

A Tabela VII contém os valores de T_g dos polímeros e das blendas, calculados pelo módulo de perda E'' . A adição da RHH provoca o aumento da T_g das blendas. Este aumento pode ser explicado pela restrição da mobilidade das cadeias com a incorporação de um polímero com grupo lateral volumoso (RHH), mais rígido.

Tabela VII. T_g dos polímeros e das blendas.

PP/RHH	PPH	PPR-1	PPR-2	PPR-3
(p/p)	°C	°C	°C	°C
100/0	4,3	1,0	-1,3	-7,0
90/10	16,4	11,5	9,7	4,1
85/15	24,0	17,8	14,2	8,9
80/20	29,9	22,7	22,5	13,7

Na Figura 26 é mostrada a variação da T_g em função da composição e em função do teor de eteno para os polímeros puros e para as blendas com RHH.

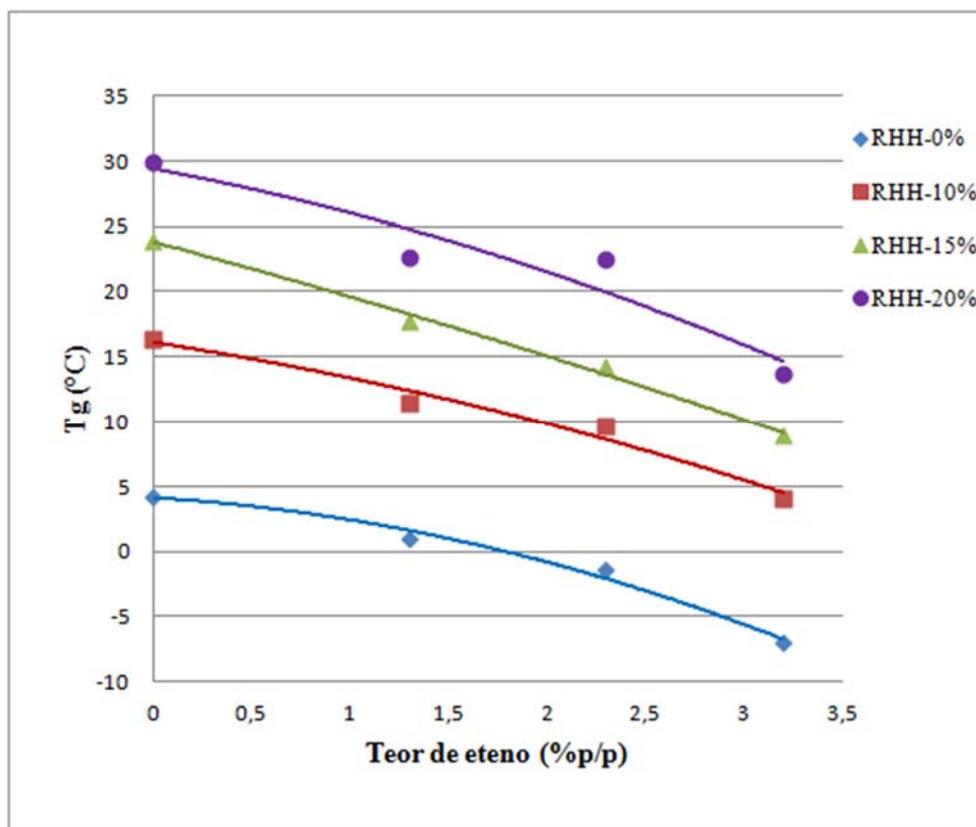


Figura 26. T_g em função da composição e do teor de eteno.

Para os polímeros puros e as blendas a T_g diminui com aumento do teor de eteno, mostrando que a incorporação de eteno na fase amorfa aumenta a flexibilidade da cadeia.

Na Figura 27 é mostrado o E'' do i-PP e dos três PP-R estudados. Podemos observar que os valores máximos do E'' são maiores para os copolímeros aleatórios e quanto maior o teor de copolímero, maior é o valor máximo. Também se observa que o pico de temperatura dos copolímeros é deslocado para temperaturas mais baixas em comparação com o i-PP. Isto sugere que o conteúdo amorfo, que é maior para os copolímeros, determina a altura do pico de relaxação e os valores da T_g . A temperatura de relaxação foi deslocada por causa da incorporação do etileno na cadeia do polipropileno [108].

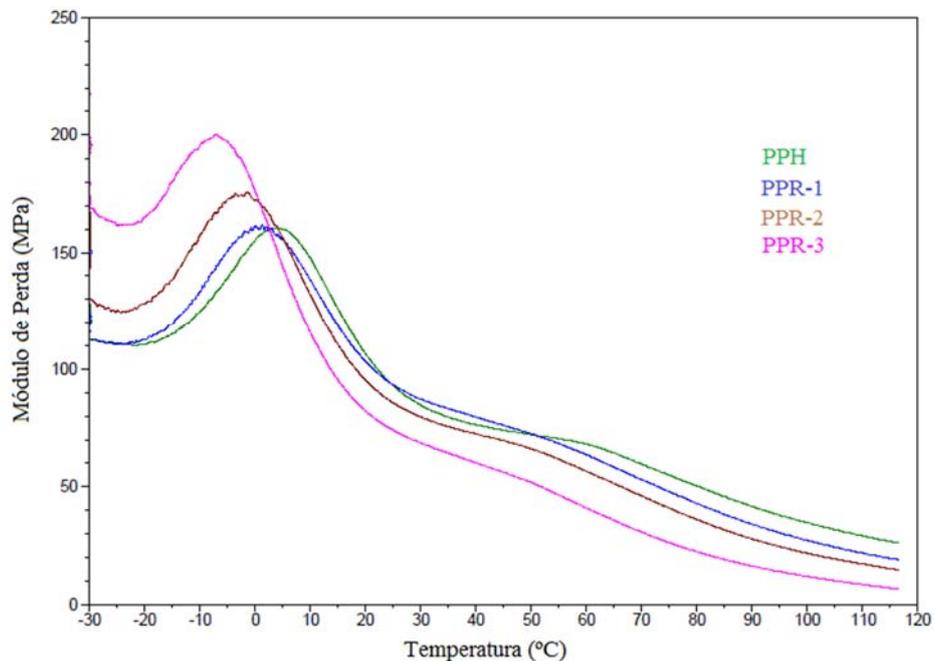


Figura 27. Efeito da copolimerização no E'' .

Na Figura 28 são mostradas as sobreposições das curvas de DMA E'' e na Figura 29 o gráfico dos resultados mostrando a variação da T_g em função do teor de RHH. A partir delas, podemos observar que nas blendas a T_g aumenta com o aumento da RHH, para as quatro séries de PP. O aumento da T_g e a ausência dos picos correspondentes aos componentes puros nas curvas de DMA evidenciam que as blendas são miscíveis. Todas as amostras com 20% de RHH apresentaram um pico largo, podendo estar associado a um fenômeno de separação de fases. Um estudo mais aprofundado é necessário para confirmar esta hipótese.

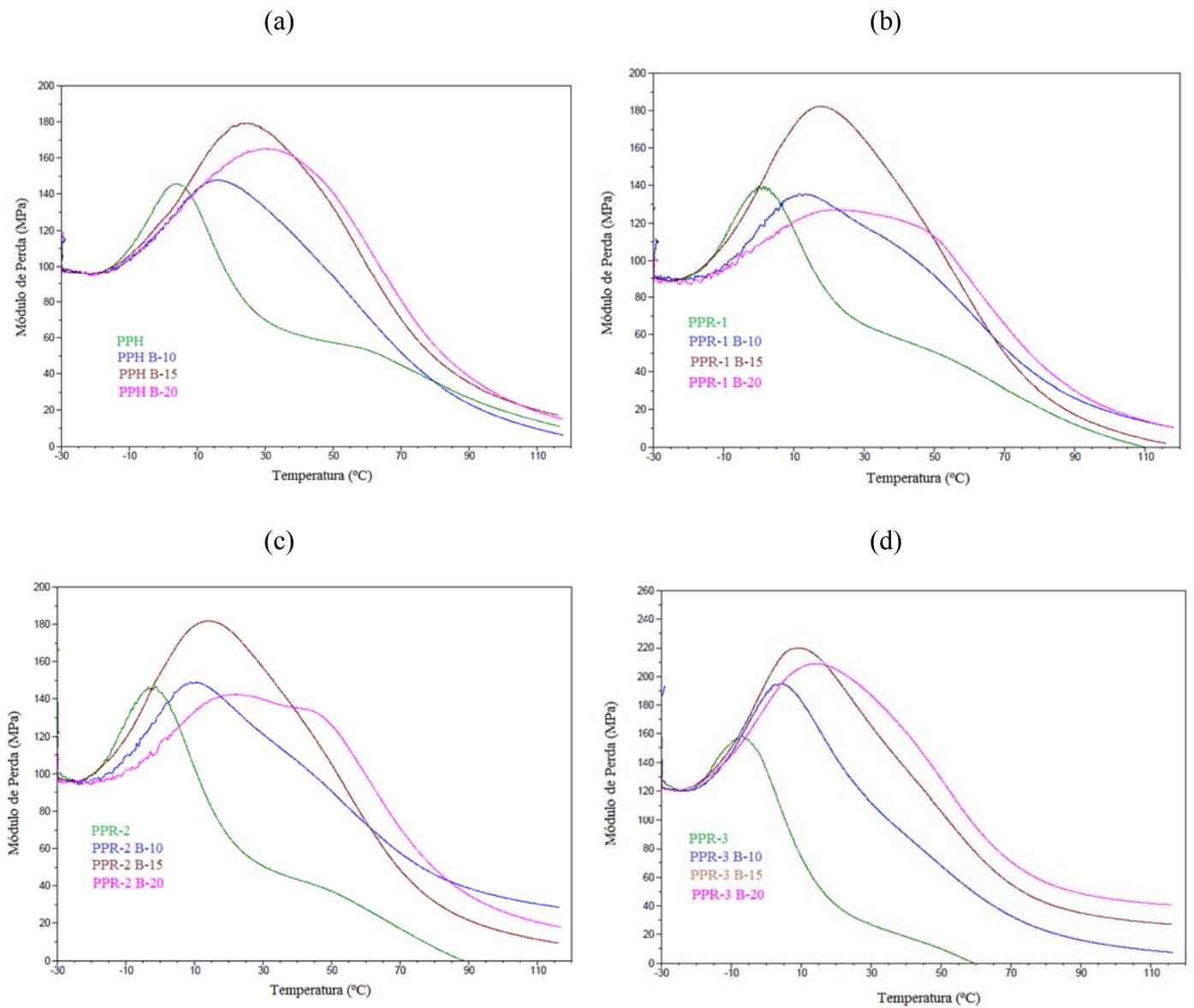


Figura 28. Curvas de DMA, E'' , (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.

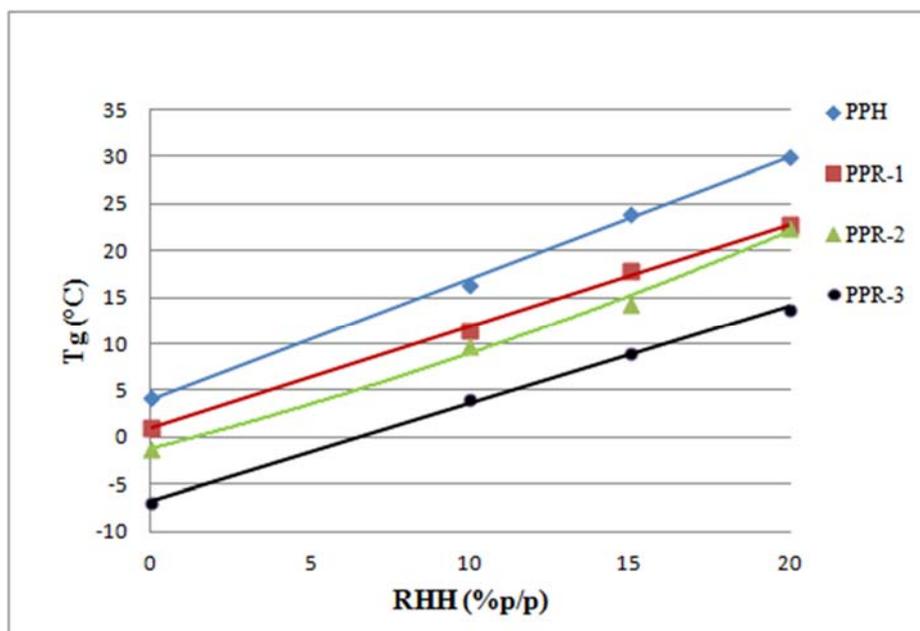


Figura 29. Variação da T_g em função do teor de RHH.

Na Figura 30, é avaliada a tendência da T_g em toda a faixa de composição na série de amostras PPH. Foi também incluída a T_g do concentrado com 60% de RHH (51,2°C) e a T_g da RHH pura (84°C), determinados experimentalmente. Observa-se um comportamento linear em toda a faixa, com elevado coeficiente de correlação da reta.

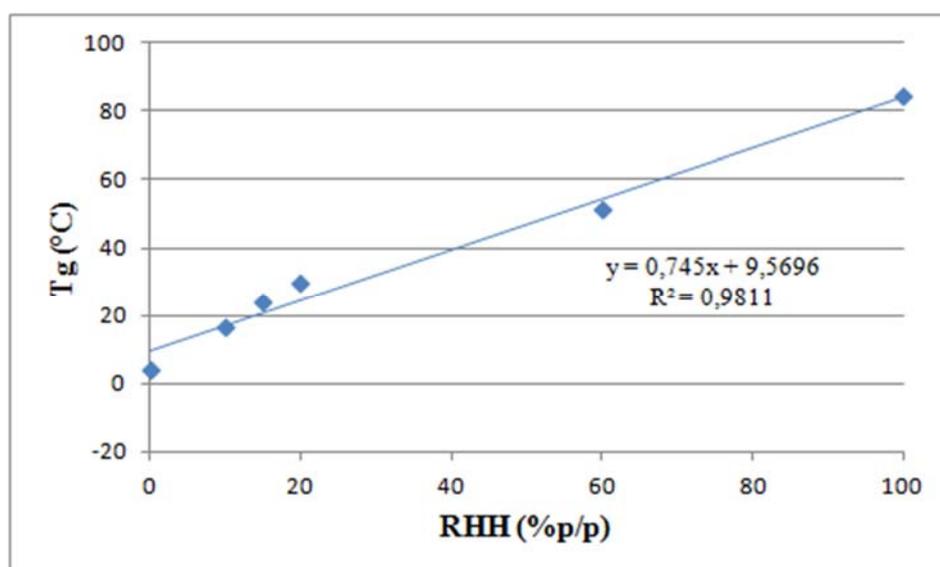


Figura 30. T_g em função da composição na amostra PPH.

Na Figura 31, agora considerando todas as blendas e o valor da T_g da RHH pura, se obtém também um comportamento linear e alto coeficiente de correlação das retas.

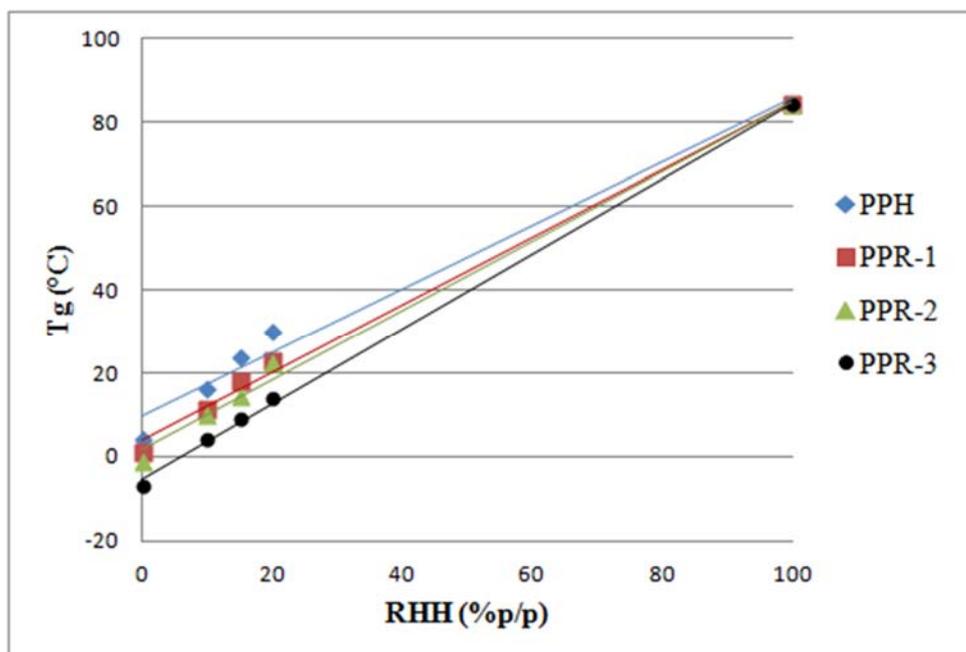


Figura 31. T_g em função da concentração de RHH em todas as amostras estudadas.

Os resultados da T_g mostram tendência a miscibilidade do PPH e PP-R com a RHH e estão de acordo com resultados reportados na literatura. Cimento S. e colaboradores investigaram a influência do teor de uma RHH nas propriedades de blendas com copolímero aleatório de polipropileno-etileno (PP-R) e de seus filmes obtidos por prensagem [3]. Verificaram que para as misturas, a T_g aumenta com a adição da RHH. A presença de uma única T_g (obtida por DSC e DMA), indica compatibilidade completa da RHH com a fase amorfa do PP-R [3,9].

5.4.2. Módulo de armazenamento a 23°C (E')

A Tabela VIII e a Figura 32 mostram os resultados dos módulos de armazenamento das blendas e polímeros puros.

Tabela VIII. Módulo de Armazenamento (E') a 23°C.

PP/RHH	PPH	PPR-1	PPR-2	PPR-3
(p/p)	MPa	MPa	MPa	MPa
100/0	1344	1334	1219	988
90/10	1643	1588	1313	1197
85/15	1959	1809	1708	1330
80/20	1831	1639	1655	1425

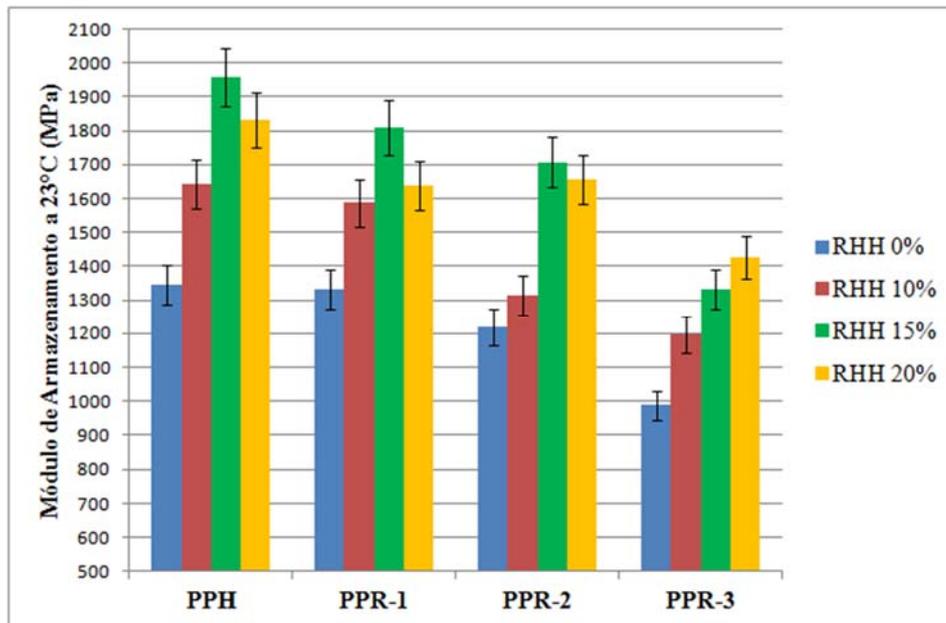


Figura 32. Resultados de E' a 23°C e seus desvios.

Como mostrado na Figura 32, à adição de RHH, por tratar-se de um polímero mais rígido, aumentou o módulo das blendas. Contudo, as amostras com 15 e 20% de RHH, obtiveram valores de módulo praticamente semelhante. É relevante observar que, para todas as amostras, a adição de até 15% de RHH provoca um aumento no módulo de armazenamento a 23°C. O aumento pode ser explicado pela restrição da mobilidade das cadeias com a incorporação de um polímero com grupo lateral volumoso (RHH), mais rígido, que aumenta a T_g da matriz polipropilênica.

A Figura 33 mostra as curvas de E' em função da temperatura dos polímeros e das blendas.

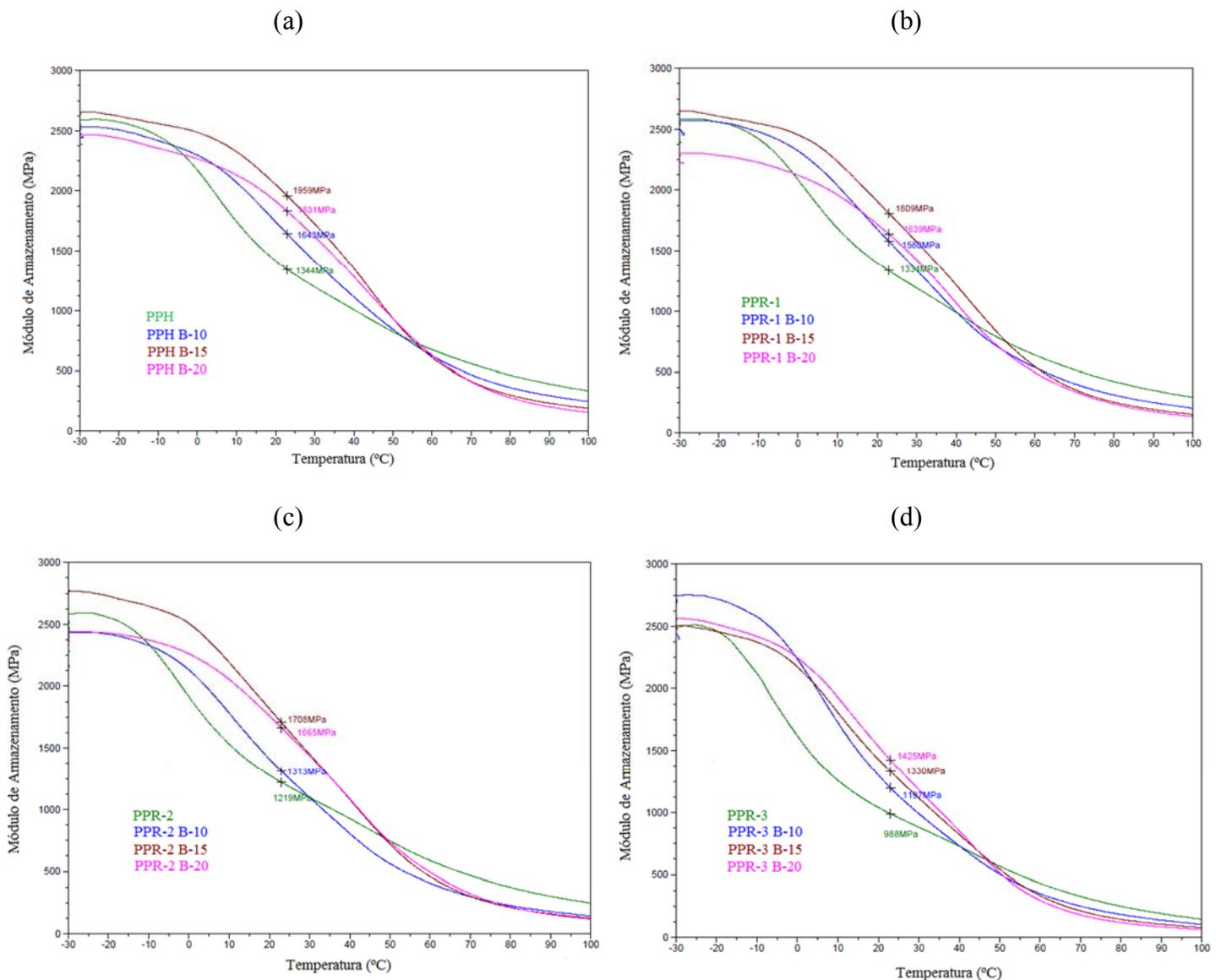


Figura 33. Sobreposição das curvas de E' , (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.

A diminuição do E' com o aumento da temperatura está associado com a maior flexibilidade da matriz polimérica com o aumento da temperatura devido a maior mobilidade das cadeias^[109]. Mas é interessante notar nessas curvas, que o uso da RHH desloca em até 15-20°C o início da queda do E' com a temperatura, o que pode representar uma vantagem na aplicação de um produto, já que as blendas manterão propriedades mecânicas superiores em uma faixa maior de temperaturas.

5.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS

As análises térmicas das amostras foram realizadas no DSC, com o objetivo de verificar o efeito da adição da RHH na temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_f), na temperatura de cristalização (T_c) e no percentual de cristalinidade ($\%X_c$) dos polipropilenos e blendas testados. As propriedades térmicas podem ser avaliadas a partir da Tabela IX.

Tabela IX. T_m , ΔH_f , $\%X_c$ e T_c dos polímeros e das blendas.

Código	PP/RHH (p/p)	T_m °C	ΔH_f (PP) J/g	X_c (PP) %	T_c °C
PPH	100/0	164 ± 1	107 ± 4	56 ± 2	116 ± 1
PPH/B-5	95/5	163 ± 1	108 ± 4	57 ± 2	115 ± 1
PPH/B-10	90/10	161 ± 1	112 ± 4	59 ± 2	114 ± 1
PPH/B-15	85/15	160 ± 1	113 ± 4	59 ± 2	113 ± 1
PPH/B-20	80/20	160 ± 1	110 ± 4	58 ± 2	111 ± 1
PPR-1	100/0	155 ± 1	101 ± 4	53 ± 2	110 ± 1
PPR-1/B-5	95/5	154 ± 1	105 ± 4	55 ± 2	109 ± 1
PPR-1/B-10	90/10	153 ± 1	104 ± 4	55 ± 2	109 ± 1
PPR-1/B-15	85/15	153 ± 1	107 ± 4	56 ± 2	108 ± 1
PPR-1/B-20	80/20	154 ± 1	109 ± 4	57 ± 2	107 ± 1
PPR-2	100/0	149 ± 1	99 ± 4	52 ± 2	106 ± 1
PPR-2/B-5	95/5	149 ± 1	99 ± 4	52 ± 2	105 ± 1
PPR-2/B-10	90/10	150 ± 1	100 ± 4	53 ± 2	105 ± 1
PPR-2/B-15	85/15	149 ± 1	105 ± 4	55 ± 2	105 ± 1
PPR-2/B-20	80/20	150 ± 1	105 ± 4	55 ± 2	108 ± 1
PPR-3	100/0	142 ± 1	88 ± 4	46 ± 2	100 ± 1
PPR-3/B-5	95/5	143 ± 1	88 ± 4	46 ± 2	101 ± 1
PPR-3/B-10	90/10	143 ± 1	90 ± 4	47 ± 2	102 ± 1
PPR-3/B-15	85/15	145 ± 1	94 ± 4	49 ± 2	102 ± 1
PPR-3/B-20	80/20	146 ± 1	96 ± 4	51 ± 2	103 ± 1

Na Tabela IX, observa-se, em primeiro lugar, a diferença entre as T_c do homopolímero e dos copolímeros, sendo a destes últimos sempre menores. Isso ocorre porque o comonômero, neste caso, o etileno, aleatoriamente distribuído ao longo da cadeia de polipropileno, atua como um defeito, que é excluído do cristal. Sendo assim, são cristalizáveis apenas as sequências de cadeia localizadas entre comonômeros. Por serem menores, em relação ao homopolímero puro, onde os defeitos ocorrem apenas por falhas na isotaticidade, os segmentos cristalizáveis precisam de um maior resfriamento para cristalizar. Por consequência, os cristais formados no copolímero são menores e, por isso, apresentam

também, T_m menor que a do homopolímero, uma vez que é preciso menos energia para fundir cristais menores [97].

Analisando o comportamento da T_m para os polímeros puros, é verificado o abaixamento da T_m com o aumento do teor de eteno. A mesma correlação entre T_m e o teor de eteno é observada nas blendas, conforme Figura 34. O teor de eteno é o principal parâmetro na diminuição da temperatura de fusão. Isso pode ser verificado também na Figura 35 da T_m versus teor de RHH, onde a variação da T_m pela presença de RHH é pequena.

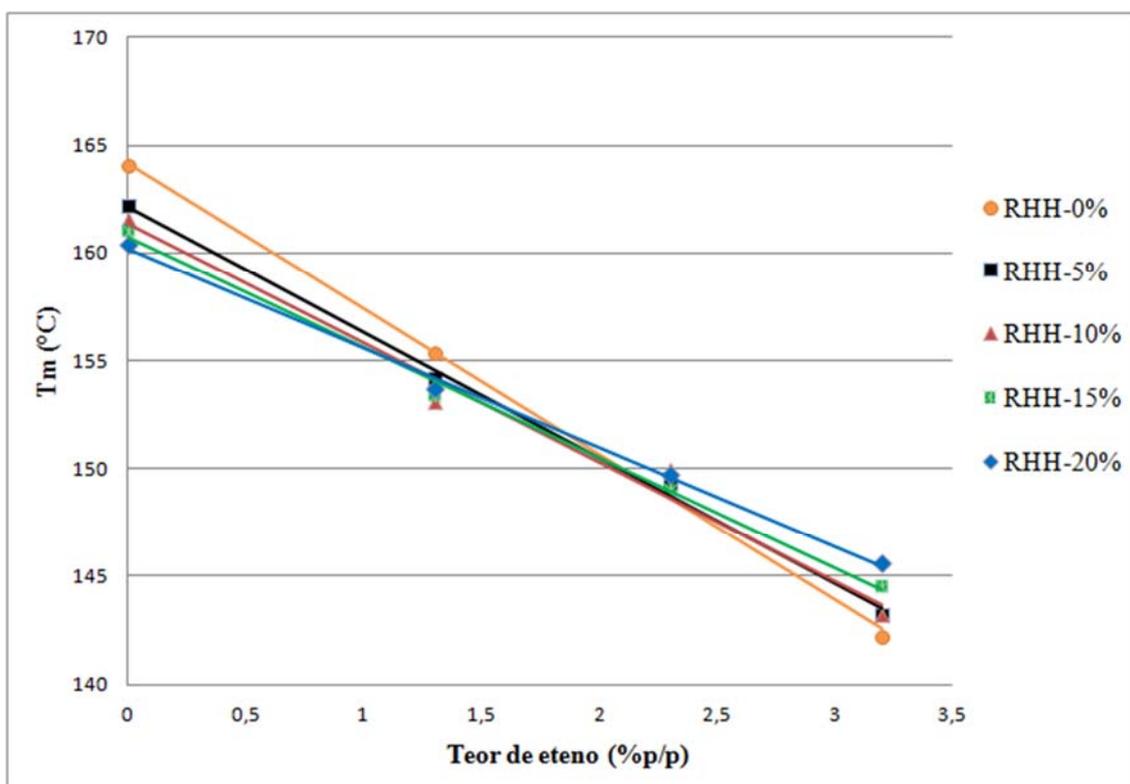


Figura 34. Variação da T_m em relação ao teor de eteno para todas as amostras.

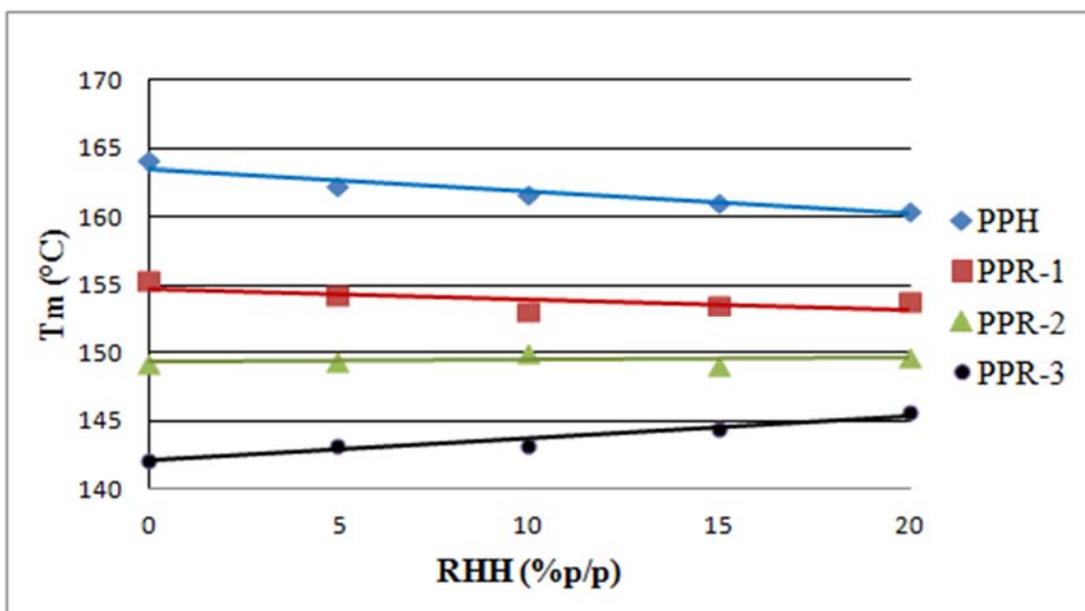


Figura 35. Temperatura de fusão relacionada ao teor de RHH.

Avaliando a Figura 35, é interessante notar que para o PPH e PPR-1 a T_m tende a diminuir à medida que aumenta o teor de RHH. Para as amostras da série PPR-2 a T_m não altera significativamente, enquanto que para as amostras PPR-3 se observa um leve aumento da T_m com o aumento da RHH.

Na Figura 36, são apresentados os termogramas de aquecimento das blendas, verifica-se novamente que para as séries de amostras PPH (Figura 36a) e PPR-1 (Figura 36b), há uma tendência leve a diminuição da T_m , o que implica na restrição de mobilidade das cadeias longas do polímero causadas pela presença da RHH, dificultando a formação de cristais maiores e mais perfeitos ^[110]. Para a PPR-3 (Figura 36d) ocorre tendência oposta, ou seja, aumento da T_m . Para a série PPR-2 (Figura 36c) os valores de T_m apresentaram-se semelhantes, sem alterações. O pico largo da T_m para as amostras PPR-3 pode ser explicado porque à medida que aumenta o teor de eteno a distribuição do mesmo não é uniforme o que alarga o pico de fusão. Ainda é reportado na literatura que os copolímeros de propeno-eteno apresentam cristais de estrutura cristalina α e γ , podendo também contribuir para o alargamento dos picos de fusão ^[111, 112].

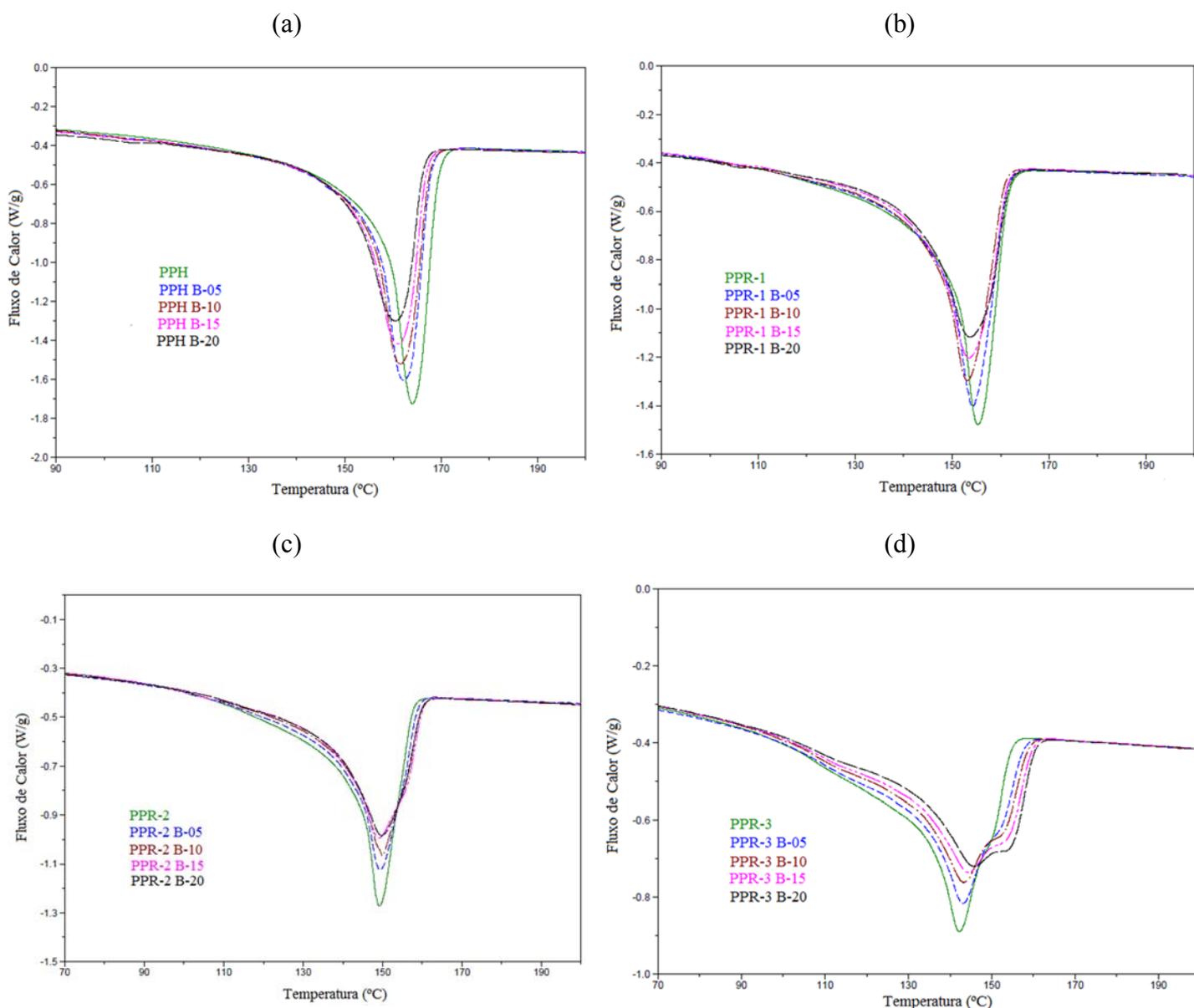


Figura 36. Sobreposição dos termogramas de aquecimento, (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.

Na maioria dos estudos de fusão em blendas observa-se o abaixamento na T_m com a adição do segundo polímero compatível na blenda. Porém, vários pesquisadores têm observado uma elevação do ponto de fusão do polímero cristalino na mistura compatível. Em alguns trabalhos ^[113, 114, 115], são discutidos as possíveis causas do aumento da T_m .

Além da perfeição do cristal, a espessura das lamelas pode ser influenciada pela presença de RHH. Estudos sobre o tamanho de cristalitos em blendas compatíveis de poli (2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO) /poliestireno isotático (iPS) e poli (óxido de

etileno) (POE) /poli (metacrilato de metila) (PMMA), utilizando a técnica de difração de raios x a alto ângulo (WAXS) [114, 115], mostram que o tamanho dos cristaltos mudou significativamente nas misturas, mas é extremamente difícil determinar qual a influência que realmente isto tem sobre a T_m . No entanto, se o tamanho das lamelas aumenta significativamente, é possível observar uma elevação da T_m para a mistura.

Cimmino S. e colaboradores verificaram que a T_m diminui ligeiramente com a adição de RHH em homopolímero de polipropileno. A diminuição do ponto de fusão de um polímero semicristalino, com a adição de um segundo componente, pode ser devido a dois fatores: efeito cinético e efeito termodinâmico [3]. Os autores nesse trabalho atribuem a diminuição da T_m ao efeito termodinâmico, mas o efeito cinético não poderia ser excluído. Em outra investigação, a análise dos dados indicou que a T_m diminui significativamente à medida que o teor de RHH nas misturas com i-PP era aumentado. Esta redução foi atribuída ao efeito de diluição da RHH sobre os cristais de i-PP [9].

No caso das blendas estudadas neste trabalho, a série de homopolímero de polipropileno apresentou o mesmo comportamento referido na literatura. Mas, para as séries dos copolímeros, especialmente no caso do copolímero PPR-3 com maior teor de eteno, verificou-se a tendência oposta. Na busca de entender esse comportamento foram analisados os termogramas de fusão e calculada a largura a média altura dos polímeros puros e das blendas. Esse parâmetro está relacionado a diversos fenômenos como presença de cristais de diferentes tamanhos e número de defeitos, processos cinéticos de fusão e recristalização e, ainda a diversas estruturas cristalinas que fundem em temperaturas próximas como é o caso das formas cristalinas α e γ do homopolímero, que apresentam temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0) ~ 186 e 187°C , respectivamente [111].

No caso dos polímeros puros, como já comentado anteriormente, se observa uma diminuição da temperatura de fusão com o aumento do teor de eteno, acompanhada pelo alargamento do pico medido na média altura, e pela diminuição da espessura de lamela calculada pela Equação 1, de Thomson-Gibbs ($T_m = T_m^0[1 - 2\sigma_E / (\Delta H_m^\circ \cdot L_p)]$), como mostrado na Figura 37.

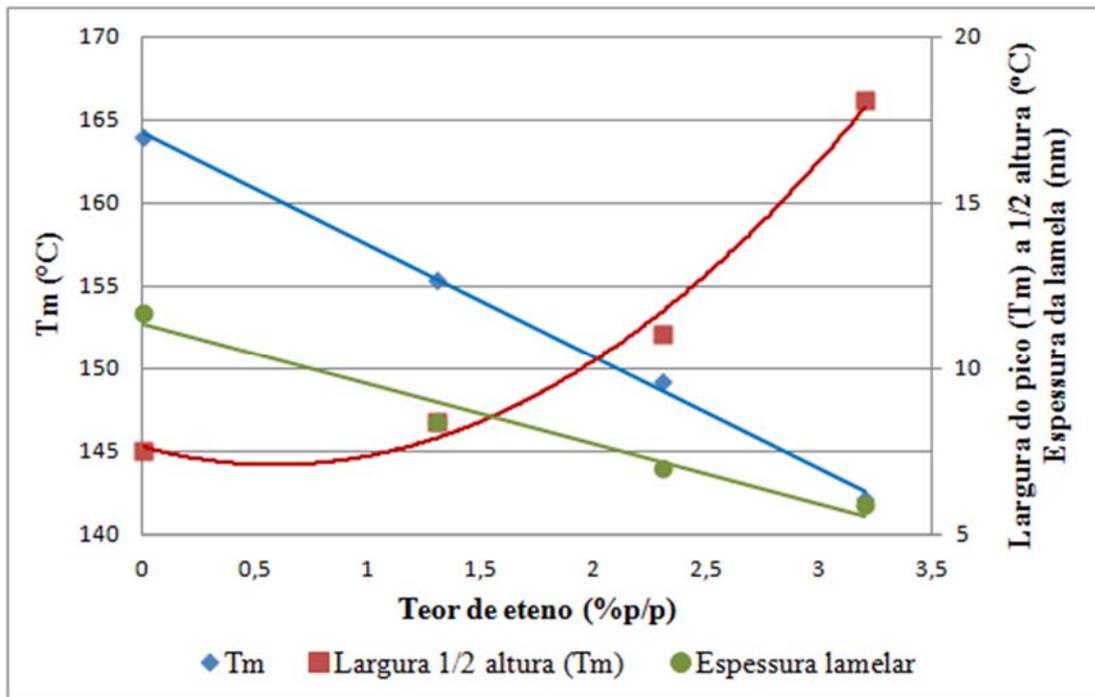


Figura 37. Relação entre T_m , espessura de lamela e largura do pico (T_m) a $\frac{1}{2}$ altura com o teor de eteno.

Para a série de blendas de PPH, a influência da RHH na largura do pico e espessura lamelar é mostrada na Figura 38. A largura do pico aumenta até 45% na blenda com 20% de RHH, enquanto que a espessura de lamela diminui 16%. Essa tendência mostra que na presença de RHH os cristais gerados têm menor espessura e dimensões mais heterogêneas.

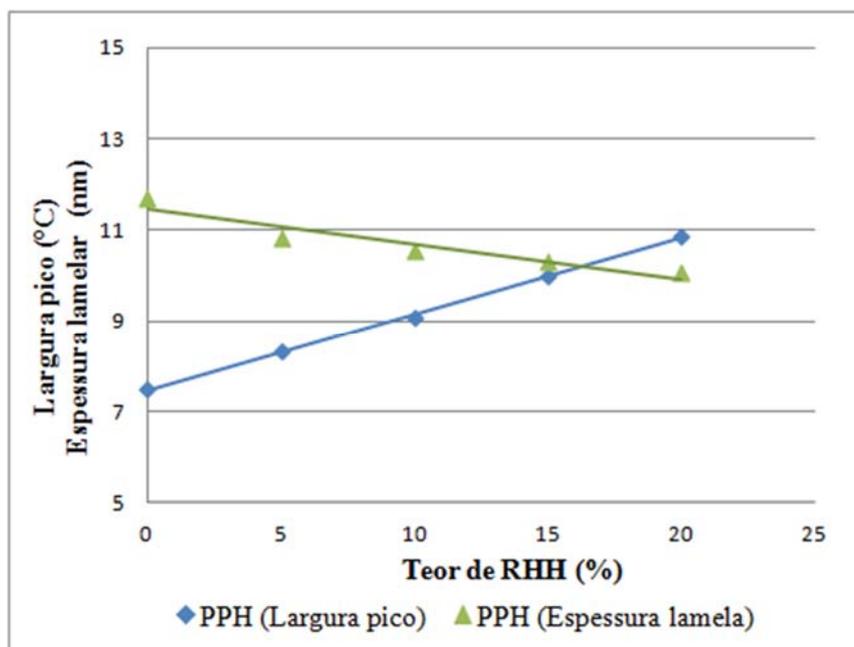


Figura 38. Influência de RHH na largura do pico e espessura lamelar, blendas de PPH.

No outro extremo, na série das blendas de copolímero com maior teor de eteno (PPR-3), se observa também um alargamento do pico de fusão aumentando até 31% na blenda com 20% de RHH, mas a espessura lamelar se mantém praticamente constante, conforme mostrado na Figura 39. Neste caso, para uma correta interpretação deste comportamento, mais estudos seriam necessários como, por exemplo, difração de raios X, para verificar se outras formas cristalinas estão presentes, as quais podem ser responsáveis por esse comportamento.

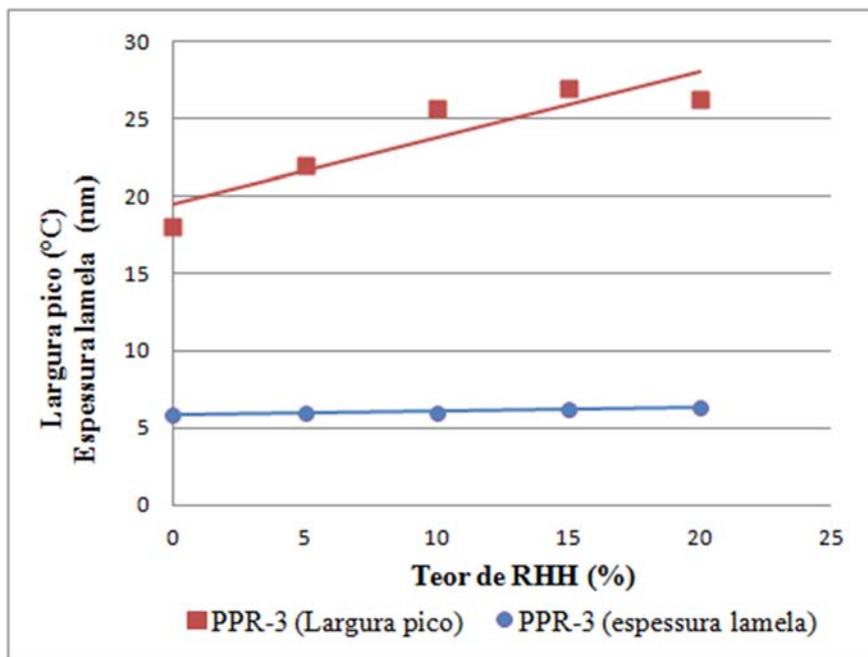


Figura 39. Influência de RHH na largura do pico e espessura lamelar, blendas de PPH.

Em relação à temperatura de cristalização (T_c), verifica-se a mesma tendência observada para a T_m . Na Figura 40 são mostrados os termogramas de cristalização e na Figura 41 o gráfico dos resultados mostrando a variação da T_c em função do teor de RHH. A variação é pequena pela influência da RHH.

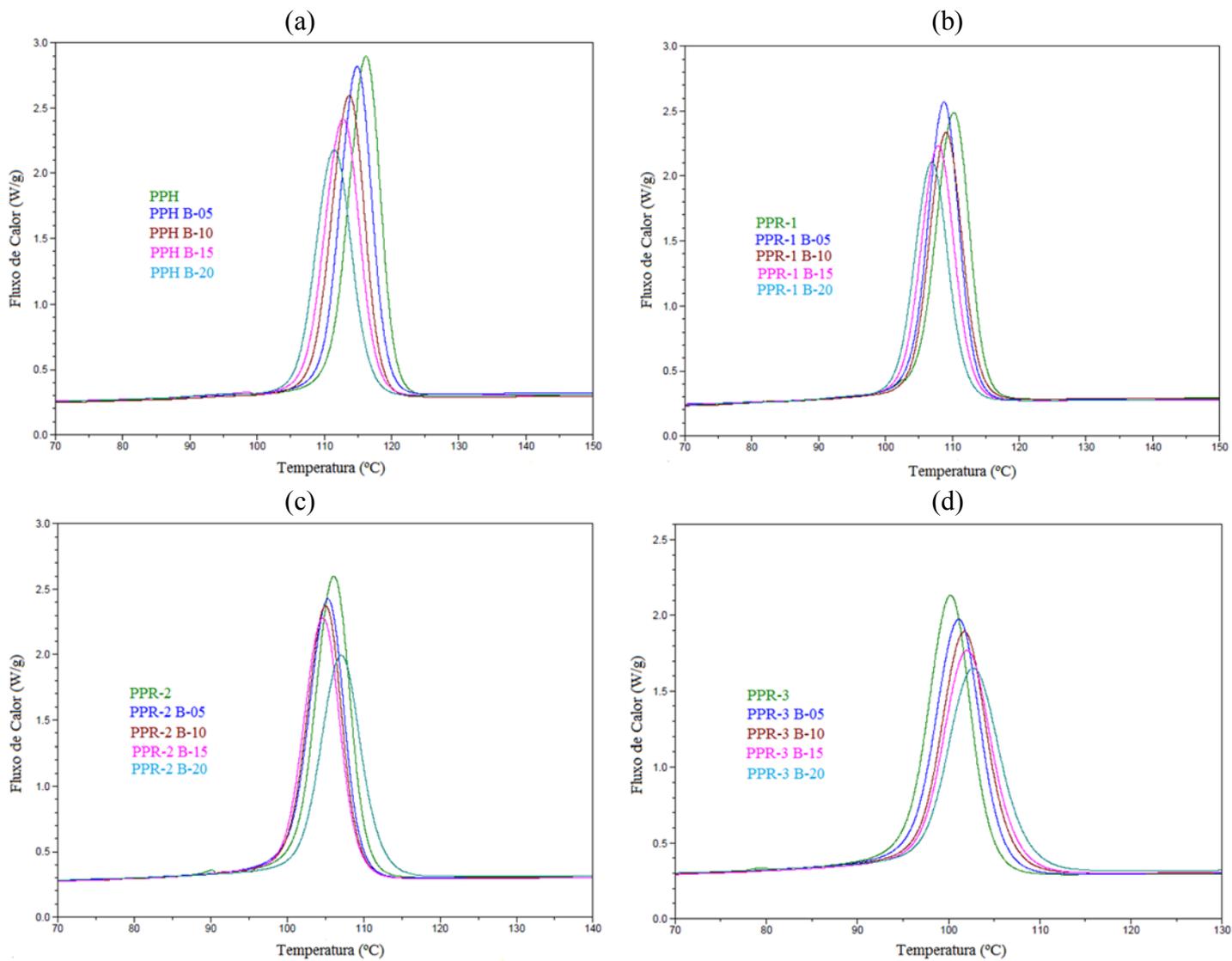


Figura 40. Sobreposição dos termogramas de cristalização, (a) série PPH, (b) série PPR-1, (c) série PPR-2, (d) série PPR-3.

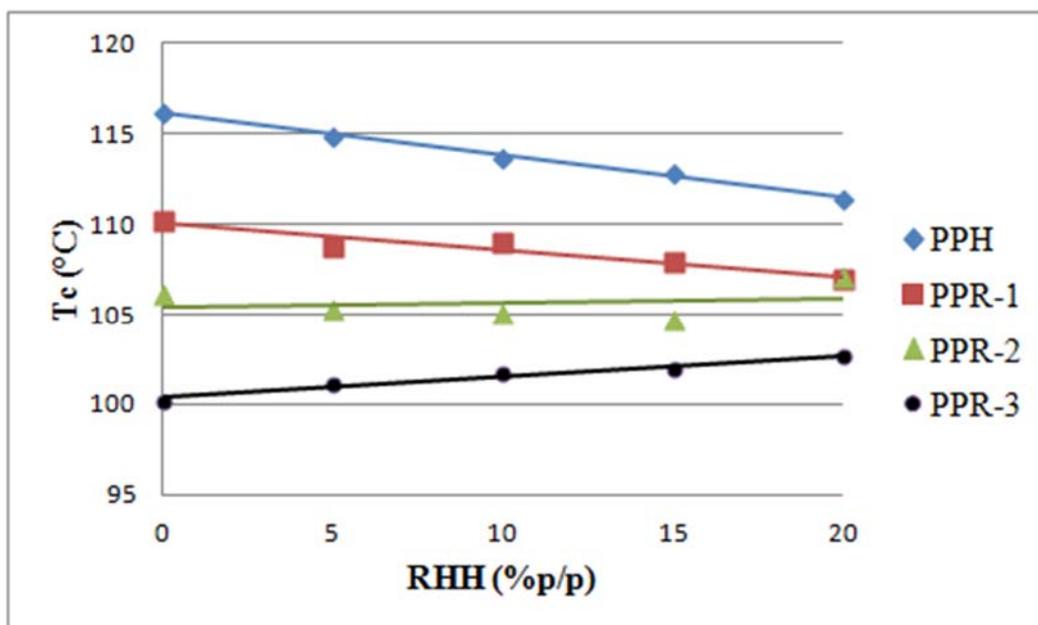


Figura 41. Variação da T_c em relação % de RHH.

Como mostrado nos termogramas da Figura 40 e na Figura 41, para as séries de amostras PPH (Figura 40a) e PPR-1 (Figura 40b), há uma tendência à diminuição da T_c . A diminuição da T_c é devido à perturbação no processo de cristalização, que dificulta a obtenção de cristais maiores e mais perfeitos, causada pela presença da RHH na blenda que atua como um diluente do PP. Triolo e colaboradores atribuem esse efeito a um aumento na energia necessária para a formação de núcleos de tamanho crítico para o crescimento do cristal ^[17]. Para a série PPR-2 (Figura 40c) os valores de T_c apresentaram-se praticamente semelhantes, sem alterações significativas. Para a PPR-3 (Figura 40d) verificou-se que ocorre uma tendência oposta, ou seja, houve um leve aumento da T_c com o aumento do teor da RHH.

Analisando o percentual de cristalinidade ($\%X_c$), para todos os casos há uma tendência de aumento do grau de cristalinidade com o aumento do teor da RHH. Observa-se que à medida que aumenta o teor de eteno da resina base a variação da cristalinidade é maior, como mostra a Figura 42.

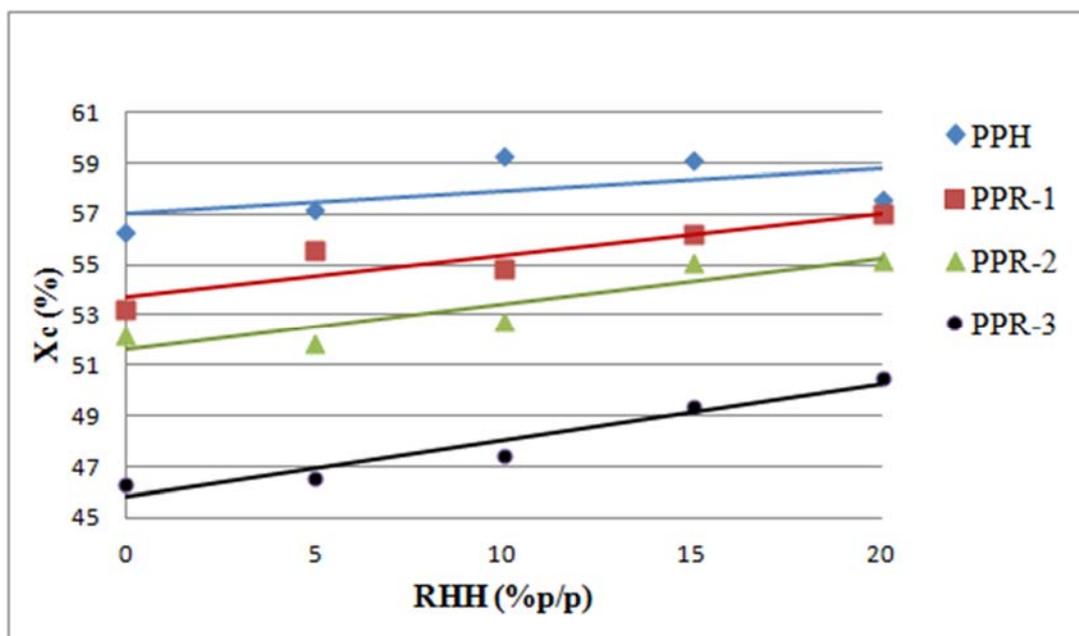


Figura 42. Percentual de cristalinidade relacionado ao teor de RHH.

O aumento do teor de cristalinidade é um resultado muito interessante nestes sistemas assim como as outras propriedades térmicas, que positivamente poderão influenciar nas propriedades finais das blendas de PP com RHH. Uma possível explicação para o aumento do grau de cristalinidade é, que na T_c , a RHH está acima da T_g e diminui a viscosidade do sistema facilitando a difusão das cadeias para o cristal. Apesar de esta hipótese justificar o aumento do teor de cristalinidade em todas as séries de blendas não explica a tendência oposta de T_c e T_m para das blendas de homopolímero (PPH) e aquelas dos copolímeros, especialmente a de maior teor de eteno (PPR-3). Analisando os termogramas de cristalização foi possível estabelecer parâmetros desse processo, como a temperatura inicial de cristalização (T_c onset) e o tempo médio de cristalização ($\tau_{1/2}$) que é o tempo em que 50% da fração cristalizável está cristalina e dá uma idéia da velocidade da cristalização da amostra.

A diferença entre a T_c onset e a T_c no pico para cada amostra (Figura 43) apresentou um comportamento similar para as duas séries de blendas, sendo que para os copolímeros as diferenças foram levemente superiores. O aumento nessa diferença significa que a faixa de cristalização é mais larga, podendo estar relacionada à diluição das moléculas cristalizáveis no meio e a formação de cristais de tamanhos mais heterogêneos.

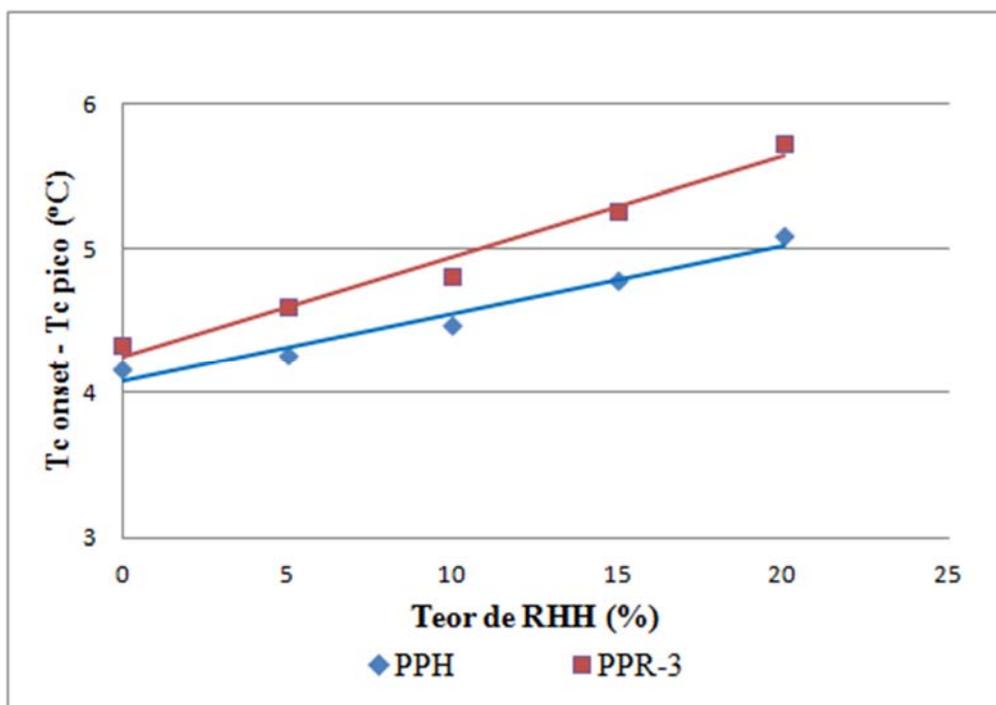


Figura 43. Diferença (T_c onset - T_c pico) das séries de blendas PPH e PPR-3 versus teor de RHH.

Na Figura 44 se observa que o tempo médio de cristalização ($\tau_{1/2}$) para a série de blendas de PPH aumenta para a amostra com 20% de RHH, indicando que a RHH retardaria a cristalização como mostrado pela diferença entre a T_c onset e a T_c pico. Já para a série de blendas de PPR-3 há uma influência menor, mostrada pela menor inclinação da curva, mas a tendência é no sentido oposto, ou seja, menores $\tau_{1/2}$, indicando que a RHH aumentaria muito pouco à velocidade de cristalização mesmo que a largura do pico aumente pela formação de cristais de diferentes tamanhos. Para melhor análise deste parâmetro seria interessante analisar a cinética de cristalização em condições isotérmicas, mas esse estudo ficou fora do escopo deste trabalho.

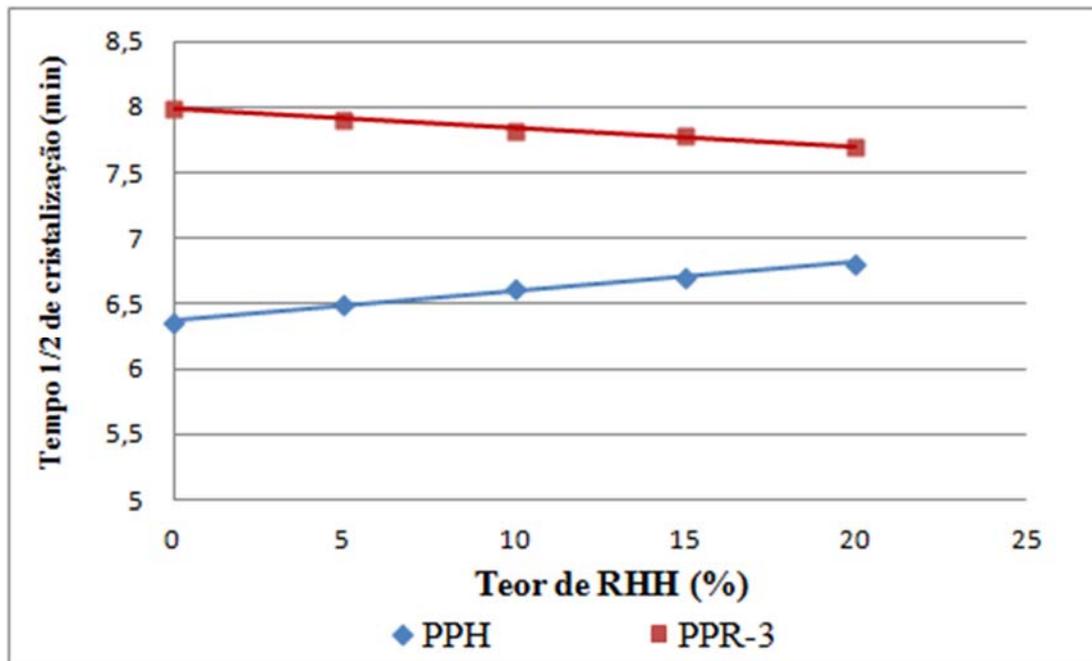


Figura 44. $\tau_{1/2}$ de cristalização das séries de blendas PPH e PPR-3 versus % de RHH.

Considerando que a fase cristalina corresponde somente à fase polipropilênica Choudhary et al. utilizaram a T_c onset relativa, ou seja, a relação entre a T_c onset da blenda e a T_c onset do polímero puro, para analisar a influência do segundo componente amorfo na cristalização da fase de PP ^[116]. Utilizando essa relação (T_c onset blenda/ T_c onset polímero puro) verificou-se que as blendas de PPH e de PPR-3 apresentam novamente um comportamento oposto como mostrado na Figura 45, indicando que no caso do homopolímero a RHH retarda a cristalização do PP, mas no caso do copolímero ocorre um aumento na velocidade de cristalização. Este resultado está de acordo com o aumento verificado na T_c .

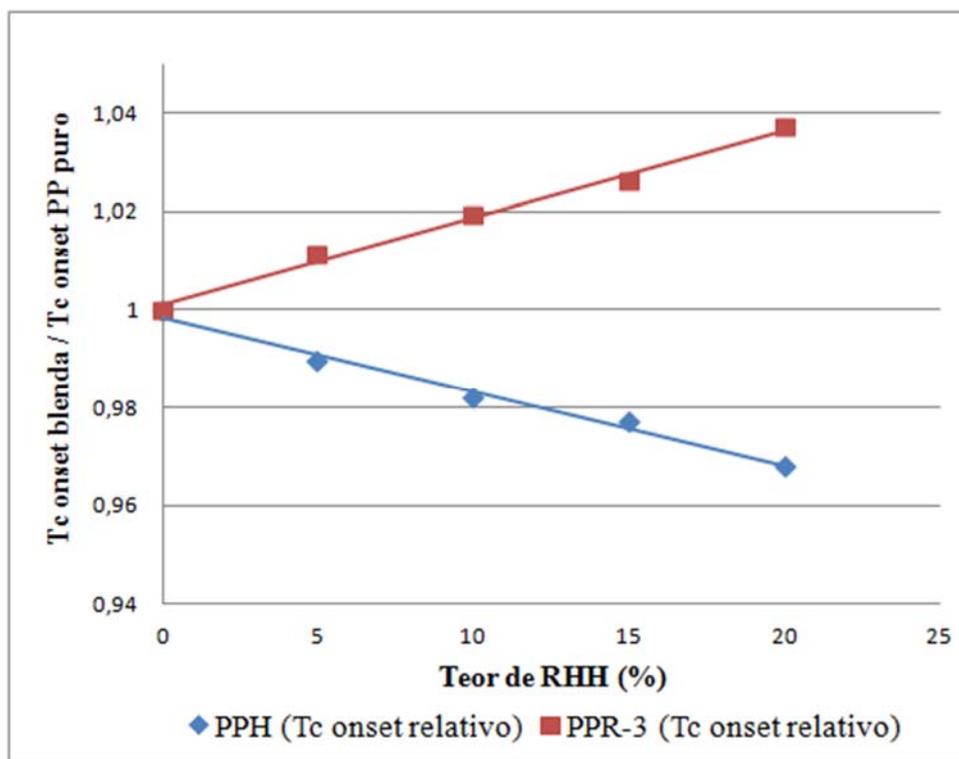


Figura 45. T_c onset blenda/ T_c onset PP puro das séries de blends PPH e PPR-3 *versus* % de RHH.

Provavelmente no caso do copolímero também pode ocorrer à formação de cristais com a estrutura cristalina γ , que por apresentar menor energia livre superficial para o dobramento pode estar favorecendo a velocidade de cristalização ^[111]. Neste sentido, a difração de raios X permitiria obter melhores informações, mas novamente não foi escopo deste trabalho.

5.6. MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

Foram analisados, por microscopia ótica, apenas as amostras de homopolímero puro, com 10 e 20% de RHH. As amostras de copolímero não foram analisadas, pois os esferulitos ficam muito pequenos, não sendo possível a observação dos cristais no microscópio ótico.

Cada amostra foi aquecida até a temperatura de 200°C, permanecendo em isoterma durante 5 minutos. Em seguida foi resfriada rapidamente a uma taxa de 130°C/min até 139°C, permanecendo nesta temperatura. Durante todo o período de cristalização foi observado e registrado a cada 2 minutos as imagens do processo de cristalização, como pode ser visto nas Figuras 46, 47 e 48.

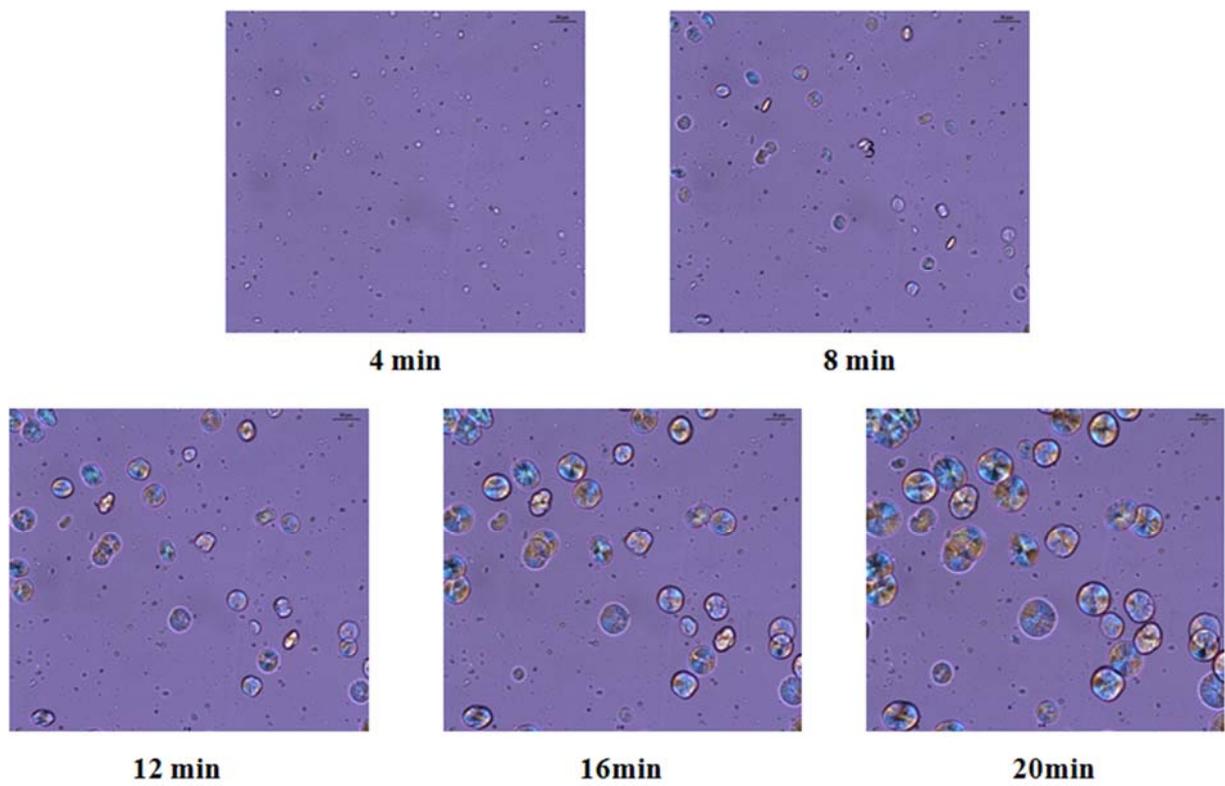


Figura 46. Microscopia ótica da amostra PPH.

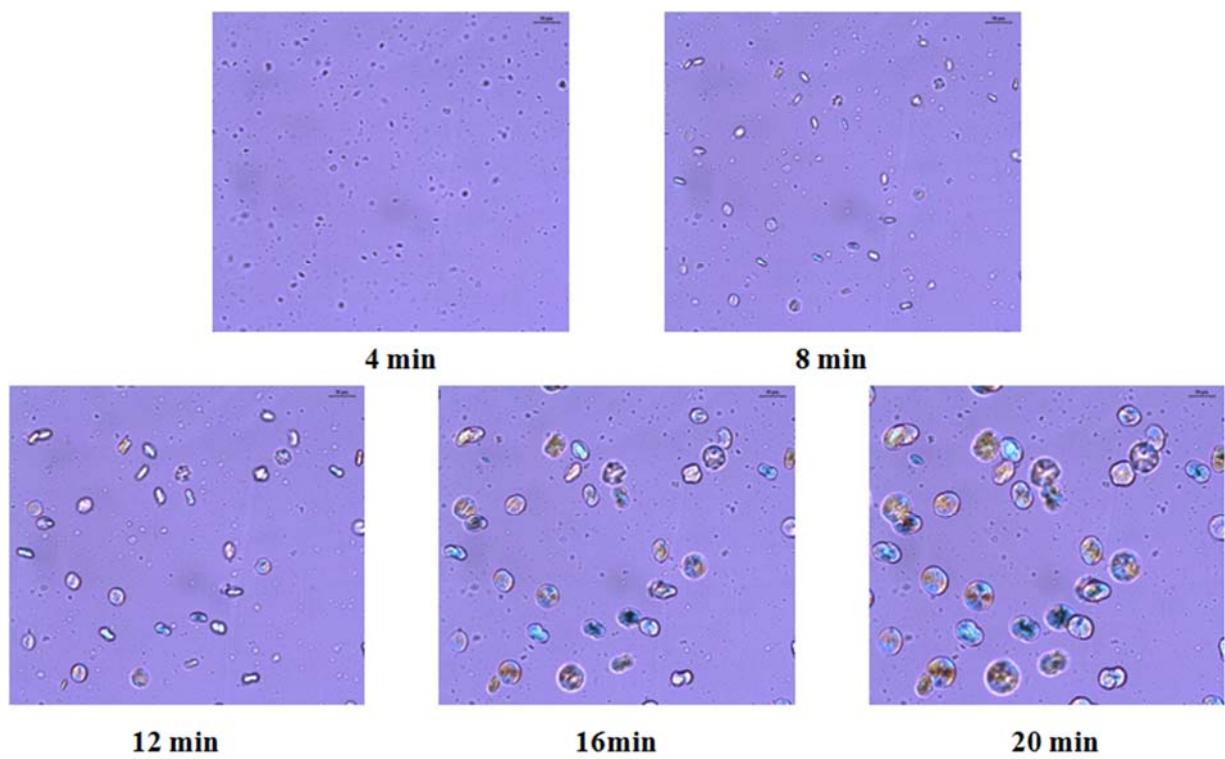


Figura 47. Microscopia ótica da amostra PPH/B-10.

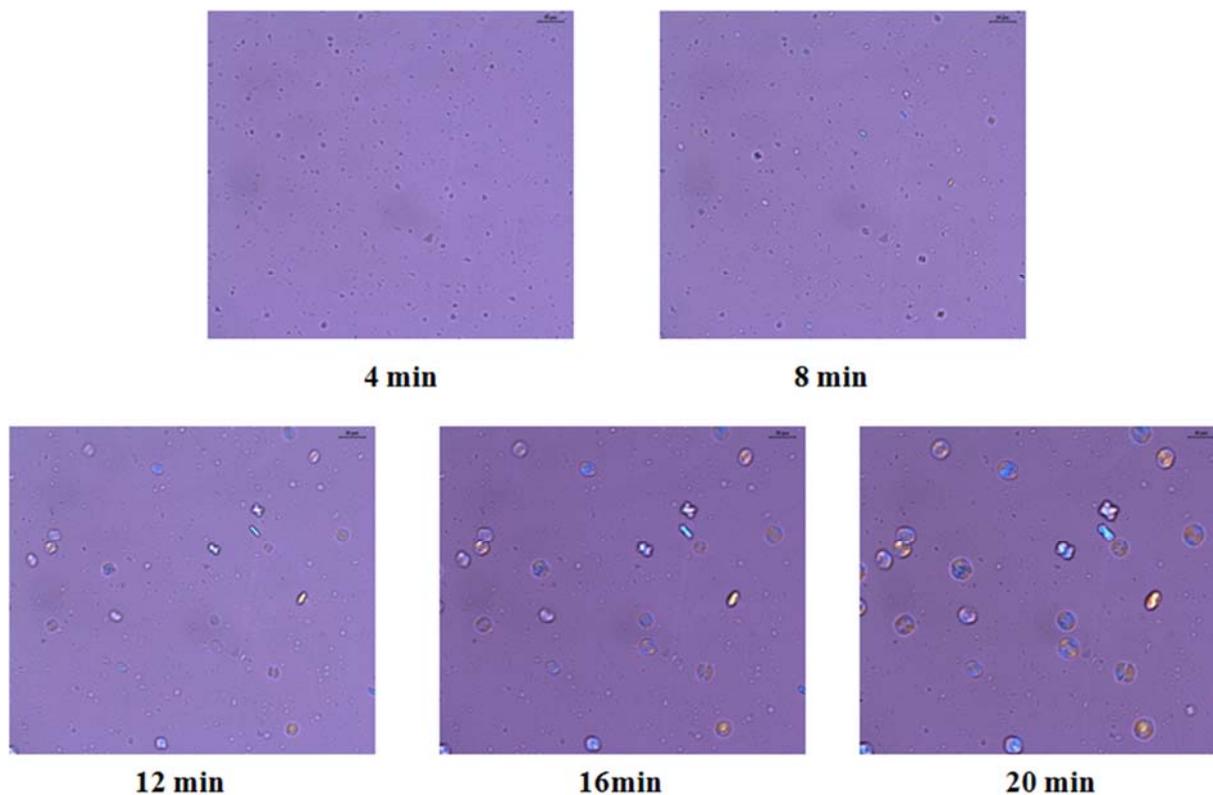


Figura 48. Microscopia ótica da amostra PPH/B-20.

Nas Figuras 46, 47 e 48, observa-se a diferença no tamanho dos esferulitos formados. No homopolímero puro, pode-se visualizar esferulitos grandes, maiores que os esferulitos da amostra PPH/B-10, enquanto que os esferulitos da amostra PPH/B-20, apresentaram-se bem menores em relação aos demais. Comparações realizadas a um mesmo tempo de cristalização.

A partir da medida do diâmetro, foi possível acompanhar o crescimento do esferulito e propor uma equação que expresse a taxa média de crescimento. No cálculo foram selecionados 3 esferulitos para cada amostra. Na Figura 49 é apresentada a velocidade de crescimento dos esferulitos, ela foi obtida pelo coeficiente angular da curva gerada pela relação do diâmetro do esferulito *versus* tempo. A Tabela X mostra os valores médios dos diâmetros dos esferulitos e o desvio encontrado em cada intervalo de tempo.

Tabela X. Diâmetros dos esferulitos determinados por Microscopia ótica.

Tempo (min)	Amostra		
	PPH	PPH/B-10	PPH/B20
	Diâmetro (μm)	Diâmetro (μm)	Diâmetro (μm)
6	11,4 ± 0,3	10,8 ± 0,7	*
8	16,7 ± 0,3	13,7 ± 0,5	*
10	20,0 ± 0,7	17,1 ± 0,3	12,2 ± 0,6
12	25,8 ± 0,7	20,3 ± 0,0	15,6 ± 0,1
14	29,3 ± 0,7	24,5 ± 0,8	18,4 ± 0,5
16	33,1 ± 0,6	27,5 ± 0,3	19,9 ± 0,3
18	38,3 ± 0,9	32,2 ± 0,7	22,7 ± 0,5
20	41,9 ± 1,0	36,0 ± 0,7	24,4 ± 0,2
22	46,6 ± 1,8	37,9 ± 0,7	27,2 ± 0,4

* Diâmetro do cristal muito pequeno, não foi medido.

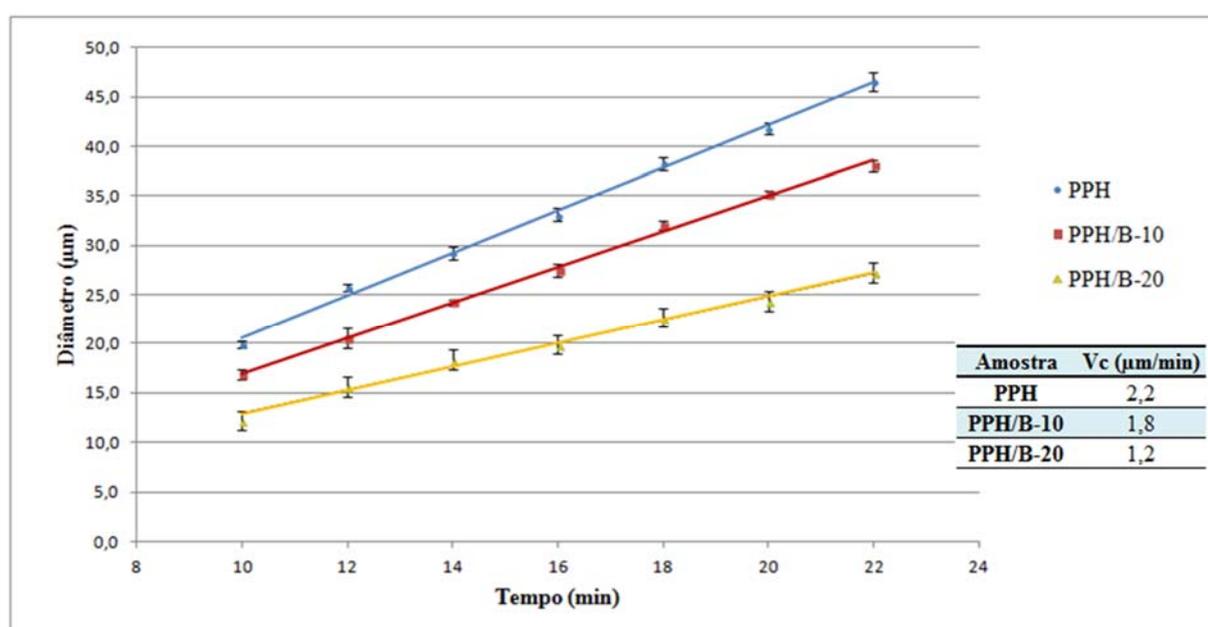


Figura 49. Velocidade de cristalização das amostras PPH, PPH/B-10 e PPH/B-20.

Foi verificado que a velocidade de cristalização diminui com o aumento de RHH e o diâmetro do esferulito é menor com a incorporação da RHH. É importante lembrar que para estas amostras foi observada uma leve tendência de aumentar o teor de cristalinidade com o aumento do teor de RHH (Figura 42). Isso poderia significar que mesmo que a velocidade de crescimento seja menor com 20% de RHH, a baixa viscosidade do meio permite maior difusão das cadeias poliméricas resultando em maior teor de material cristalino.

5.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados do módulo secante 1% em filmes, das resinas puras e das blendas, são apresentados na Tabela XI.

Tabela XI. Módulo secante 1% dos filmes de polipropileno e das blendas.

Módulo Secante 1%			Módulo Secante 1%		
Código	DL(MPa)	DT(MPa)	Código	DL(MPa)	DT(MPa)
PPH	623 ± 33	603 ± 40	PPR-2	530 ± 21	520 ± 20
PPH/B-5	795 ± 14	745 ± 34	PPR-2/B-5	579 ± 14	565 ± 18
PPH/B-10	805 ± 5	790 ± 35	PPR-2/B-10	629 ± 27	665 ± 18
PPH/B-15	926 ± 61	974 ± 53	PPR-2/B-15	723 ± 43	699 ± 15
PPH/B-20	1083 ± 31	1060 ± 48	PPR-2/B-20	829 ± 36	840 ± 57
PPR-1	577 ± 46	611 ± 25	PPR-3	442 ± 26	412 ± 25
PPR-1/B-5	641 ± 24	631 ± 48	PPR-3/B-5	473 ± 30	469 ± 21
PPR-1/B-10	788 ± 49	834 ± 38	PPR-3/B-10	558 ± 28	558 ± 44
PPR-1/B-15	996 ± 57	899 ± 61	PPR-3/B-15	670 ± 37	610 ± 34
PPR-1/B-20	1154 ± 66	1075 ± 36	PPR-3/B-20	780 ± 53	719 ± 17

Na Tabela XI, observa-se, em primeiro lugar, a diferença entre módulo secante do homopolímero e dos copolímeros puros, sendo a destes últimos sempre menores e diminuindo com o aumento do teor de eteno. A presença do comonômero nos copolímeros diminui a cristalinidade e faz com que os cristais formados sejam menores e com maior número de defeitos na rede cristalina que no homopolímero, assim diminuindo a rigidez^[105].

Verifica-se que a adição da RHH causa um aumento no módulo nas duas direções do filme, longitudinal (DL) e transversal (DT), conforme mostrado respectivamente nas Figuras 50 e 51. O aumento do módulo pode ser explicado pelo aumento da T_g , especialmente para as amostras com maior teor de RHH para as quais a T_g é superior à temperatura ambiente. Ao mesmo tempo a presença de RHH aumenta o grau de cristalinidade, o que também contribui para o aumento do módulo no filme. No caso do PPR-1, o módulo DL praticamente duplica com 20% de RHH.

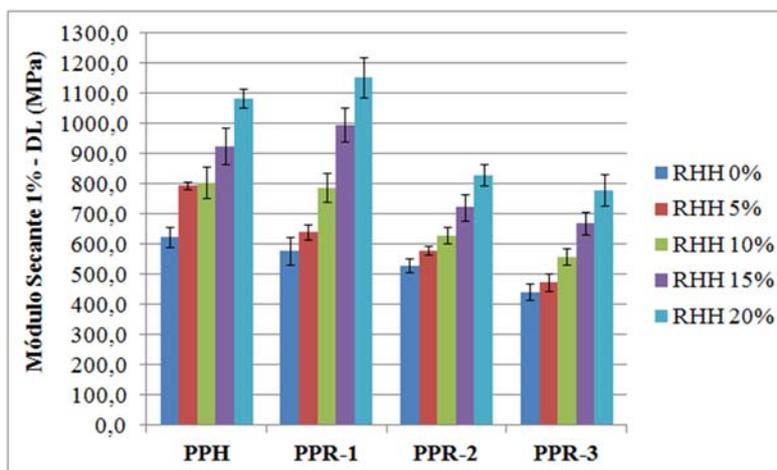


Figura 50. Resultados do módulo secante 1% na direção longitudinal (DL) dos filmes.

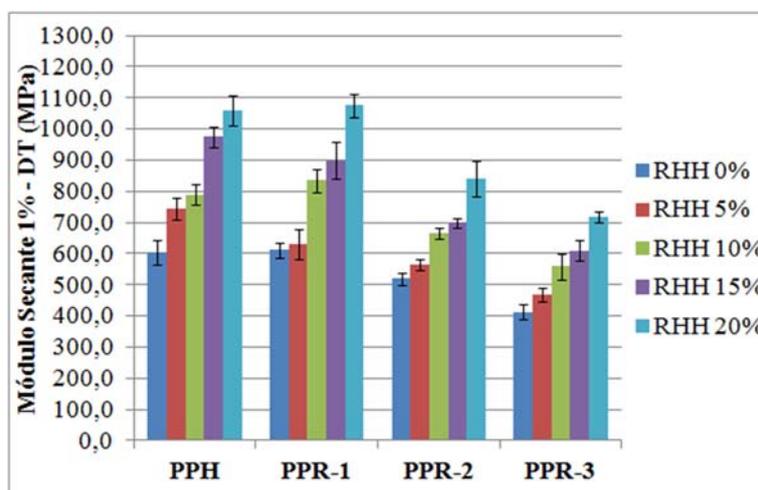


Figura 51. Resultados do módulo secante 1% na direção transversal (DT) dos filmes.

Na Tabela XII e nas figuras 52 e 53, são apresentados os resultados do teste de resistência à tração dos filmes das blendas nas direções longitudinal (DL) e transversal (DT) da máquina. Para a série PPH, observou-se que com a adição da RHH diminui a tensão na ruptura (σ_r), alongamento na ruptura (ϵ_r) e alongamento no escoamento (ϵ_e), enquanto que, a tensão no escoamento (σ_e) aumenta. Foi constatado que as blendas PPH/B-15 e PPH/B-20 praticamente não apresentaram escoamento e alongamento, já que nas condições do teste rompem imediatamente devido a rigidez muito alta. Nas séries PPR-1, PPR-2 e PPR-3, foram analisados somente os filmes dos componentes puros e as blendas com 10% de RHH. Foi observado o mesmo comportamento verificado na série do PPH, ou seja, tendência à diminuição da tensão na ruptura, alongamento na ruptura e alongamento no escoamento, com o aumento da tensão no escoamento.

Tabela XII. Resistência à tração dos filmes de polipropileno e das blendas.

Código	ϵ_e		σ_e		ϵ_r		σ_r	
	DL(%)	DT(%)	DL(MPa)	DT(MPa)	DL(%)	DT(%)	DL(MPa)	DT(MPa)
PPH	11,4 ± 0,8	8,7 ± 1,9	21 ± 1	21 ± 1	1069 ± 50	1019 ± 81	38 ± 3	35 ± 3
PPH/B-5	6,9 ± 0,2	6,4 ± 0,5	23 ± 1	23 ± 3	892 ± 69	940 ± 141	32 ± 3	32 ± 2
PPH/B-10	7,2 ± 0,4	6,5 ± 0,6	28 ± 3	26 ± 1	741 ± 122	657 ± 175	30 ± 2	23 ± 5
PPH/B-15	6,9 ± 0,4	5,6 ± 0,7	31 ± 1	27 ± 3	15 ± 9	24 ± 6	23 ± 3	18 ± 2
PPH/B-20	6,1 ± 0,8	4,7 ± 0,6	30 ± 1	27 ± 3	51 ± 38	32 ± 16	23 ± 2	20 ± 2
PPR-1	13,8 ± 0,5	9,7 ± 1,2	19 ± 1	17 ± 2	1057 ± 43	949 ± 119	40 ± 3	27 ± 2
PPR-1/B-10	6,5 ± 0,3	5,3 ± 0,8	23 ± 1	20 ± 1	874 ± 91	950 ± 59	33 ± 3	26 ± 3
PPR-2	13,8 ± 0,7	12,0 ± 2,3	18 ± 1	18 ± 2	1054 ± 87	963 ± 93	36 ± 3	27 ± 3
PPR-2/B-10	7,3 ± 0,3	6,4 ± 0,7	23 ± 1	22 ± 1	824 ± 96	798 ± 84	29 ± 3	23 ± 2
PPR-3	17,5 ± 0,2	15,2 ± 1,4	16 ± 1	16 ± 1	1080 ± 74	1039 ± 115	32 ± 3	31 ± 2
PPR-3/B-10	9,6 ± 0,8	7,5 ± 0,7	18 ± 1	18 ± 2	942 ± 95	911 ± 187	29 ± 3	23 ± 4

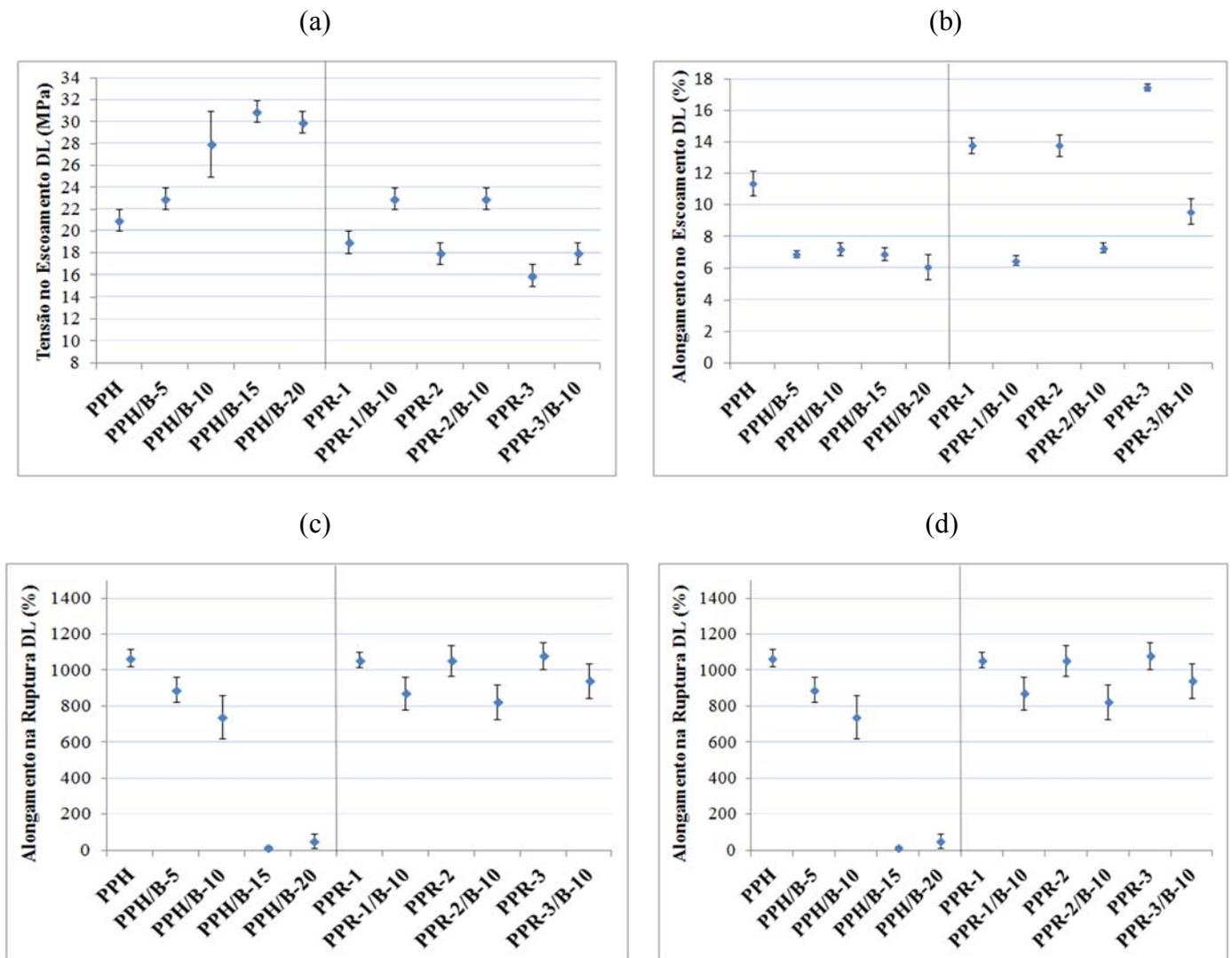


Figura 52. Efeito da RHH na resistência à tração dos filmes DL. (a) Tensão no escoamento; (b) Alongamento no escoamento; (c) Tensão na ruptura; (d) Alongamento na ruptura.

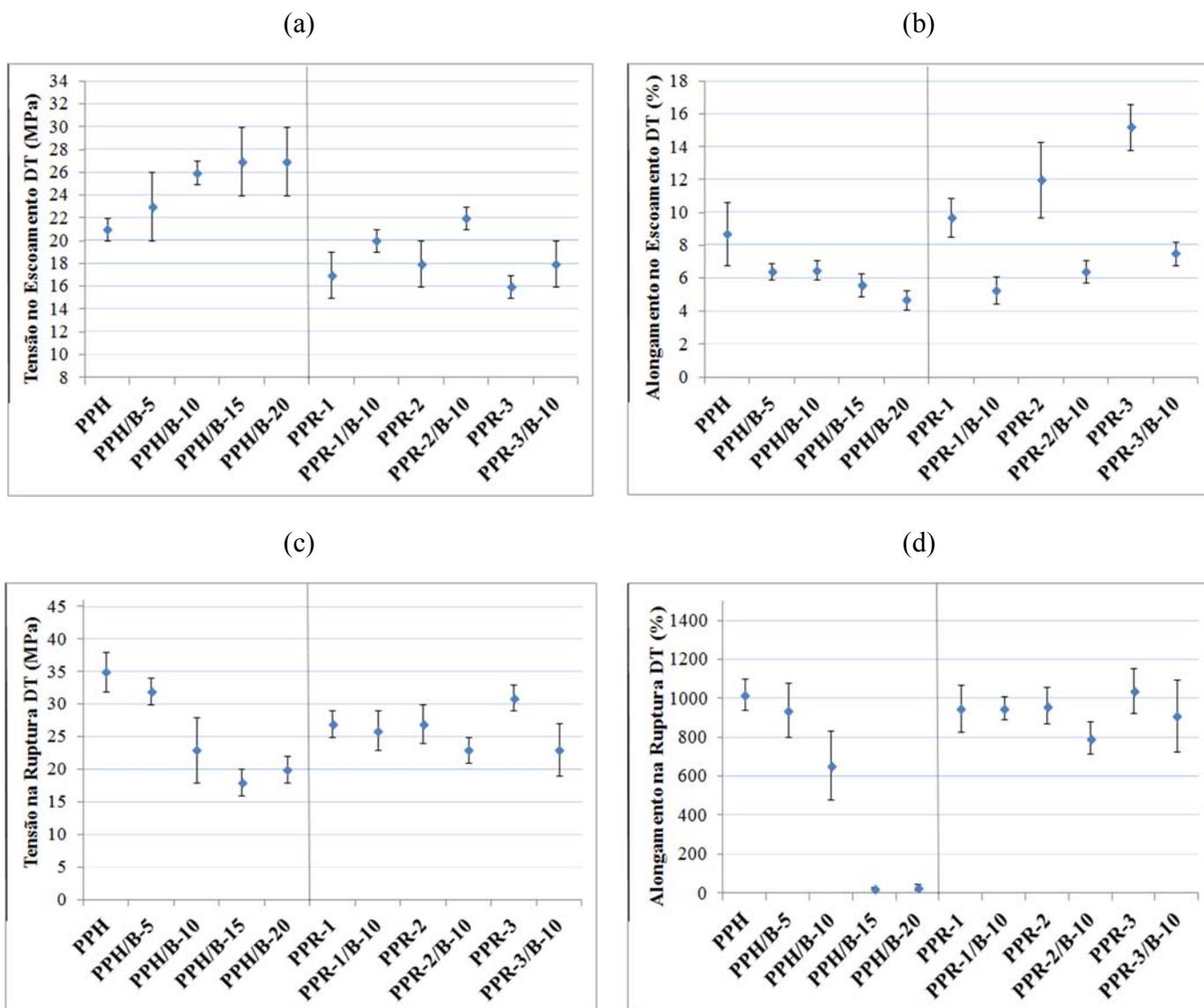


Figura 53. Efeito da RHH na resistência à tração dos filmes DT. (a) Tensão no escoamento; (b) Alongamento no escoamento; (c) Tensão na ruptura; (d) Alongamento na ruptura.

Os ensaios de tração podem ser interpretados da seguinte forma: a temperatura ambiente a fase amorfa do PP está no estado borrachoso, porque a temperatura ambiente é maior que a T_g . A adição da RHH no PP altera o estado físico da fase amorfa de borrachoso para vítreo. Então, os valores de módulo dependem de dois fatores: da cristalinidade total e do estado físico da fase amorfa. A diminuição da cristalinidade global com a adição da RHH tem o efeito de reduzir o módulo, enquanto que o endurecimento da fase amorfa, devido ao aumento da T_g , contribui para aumentar. O segundo efeito é predominante sobre o primeiro e o equilíbrio global é um aumento do módulo ^[3,9].

5.8. PROPRIEDADES ÓTICAS

Na Tabela XIII são mostrados os resultados de opacidade e brilho dos filmes e os seus respectivos desvios.

A opacidade e o brilho dos filmes praticamente não variaram com a adição da RHH para o PPH e PPR-1. Para o PPR-2 e PPR-3, observa-se que com 20% de RHH há uma tendência de diminuição da opacidade e de aumento do brilho. Isto pode ser explicado pela diminuição dos tamanhos dos cristais, no caso do homopolímero, comprovado via microscopia ótica.

Tabela XIII. Propriedades óticas dos filmes de polipropileno e das blendas.

Código	PP/RHH (p/p)	Opacidade %	Brilho 45 ⁰ uB.
PPH	100/0	2,5 ± 0,2	95 ± 2
PPH/B-5	95/5	2,0 ± 0,1	97 ± 1
PPH/B-10	90/10	2,2 ± 0,1	97 ± 1
PPH/B-15	85/15	2,2 ± 0,1	96 ± 1
PPH/B-20	80/20	-	-
PPR-1	100/0	1,9 ± 0,2	96 ± 3
PPR-1/B-5	95/5	1,9 ± 0,2	98 ± 2
PPR-1/B-10	90/10	2,0 ± 0,1	96 ± 6
PPR-1/B-15	85/15	2,0 ± 0,1	97 ± 2
PPR-1/B-20	80/20	2,0 ± 0,1	97 ± 1
PPR-2	100/0	2,1 ± 0,2	95 ± 1
PPR-2/B-5	95/5	1,9 ± 0,1	98 ± 1
PPR-2/B-10	90/10	2,0 ± 0,1	97 ± 3
PPR-2/B-15	85/15	2,0 ± 0,1	96 ± 4
PPR-2/B-20	80/20	1,3 ± 0,1	101 ± 4
PPR-3	100/0	2,2 ± 0,2	95 ± 2
PPR-3/B-5	95/5	2,0 ± 0,1	97 ± 2
PPR-3/B-10	90/10	2,1 ± 0,2	96 ± 5
PPR-3/B-15	85/15	1,9 ± 0,2	97 ± 2
PPR-3/B-20	80/20	1,5 ± 0,1	100 ± 2

Obs.: A PPH/B-20 não foi analisada porque o filme obtido ficou opaco e sem brilho. A pouca quantidade de amostra impossibilitou a correção do problema durante a extrusão.

Wheat e colaboradores ^[14] obtiveram com a adição de 10% de RHH na produção de filmes bi orientados de i-PP, opacidade e brilho relativamente semelhantes aos dos filmes com i-PP puro.

5.9. PROPRIEDADES DE BARREIRA

Para polímeros semicristalinos o valor da permeabilidade depende de dois fatores: da fração cristalina e da fase amorfa. A fase cristalina é impermeável aos gases e quanto maior a fração cristalina menor será a permeabilidade. Em relação à fase amorfa, se a mesma estiver em temperatura menor do que a temperatura de transição vítrea menor será a permeabilidade [32].

5.9.1. Coeficiente e Taxa de Permeabilidade ao vapor d'água (CPVA e TPVA)

Na Tabela XIV são apresentados os resultados dos coeficientes e taxas de permeabilidade ao vapor d'água, medidos nos filmes das blendas e dos componentes individuais.

Tabela XIV. Coeficientes e taxas de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.

	PP/RHH	TPVA	CPVA	Redução de permeabilidade comparado
Código	(p/p)	g água/m ² .dia	g água.µm/m ² .dia.mmHg	ao filme de PP sem RHH (%)
PPH	100/0	8,83 ± 0,4	246 ± 1	-
PPH/B-5	95/5	7,85 ± 0,01	224 ± 5	10
PPH/B-10	90/10	7,36 ± 0,11	210 ± 9	16
PPH/B-15	85/15	6,73 ± 0,09	192 ± 8	23
PPH/B-20	80/20	6,66 ± 0,16	170 ± 1	31
PPR-1	100/0	9,24 ± 0,26	259 ± 8	-
PPR-1/B-5	95/5	7,95 ± 0,07	235 ± 3	9
PPR-1/B-10	90/10	8,25 ± 0,12	222 ± 3	14
PPR-1/B-15	85/15	7,57 ± 0,01	215 ± 5	17
PPR-1/B-20	80/20	6,49 ± 0,44	195 ± 4	26
PPR-2	100/0	8,63 ± 0,25	255 ± 1	-
PPR-2/B-5	95/5	7,75 ± 0,05	232 ± 1	9
PPR-2/B-10	90/10	7,45 ± 0,04	223 ± 1	12
PPR-2/B-15	85/15	7,47 ± 0,44	205 ± 7	19
PPR-2/B-20	80/20	7,02 ± 0,49	189 ± 3	25
PPR-3	100/0	9,02 ± 0,12	283 ± 5	-
PPR-3/B-5	95/5	8,91 ± 0,25	258 ± 7	9
PPR-3/B-10	90/10	8,20 ± 0,14	238 ± 6	15
PPR-3/B-15	85/15	7,46 ± 0,11	216 ± 3	23
PPR-3/B-20	80/20	6,75 ± 0,16	202 ± 5	28

Devido à variação de espessura das amostras de filme e para normalização dos resultados, utilizou-se o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água. A Figura 54 mostra a variação do coeficiente de permeabilidade em função do teor de RHH.

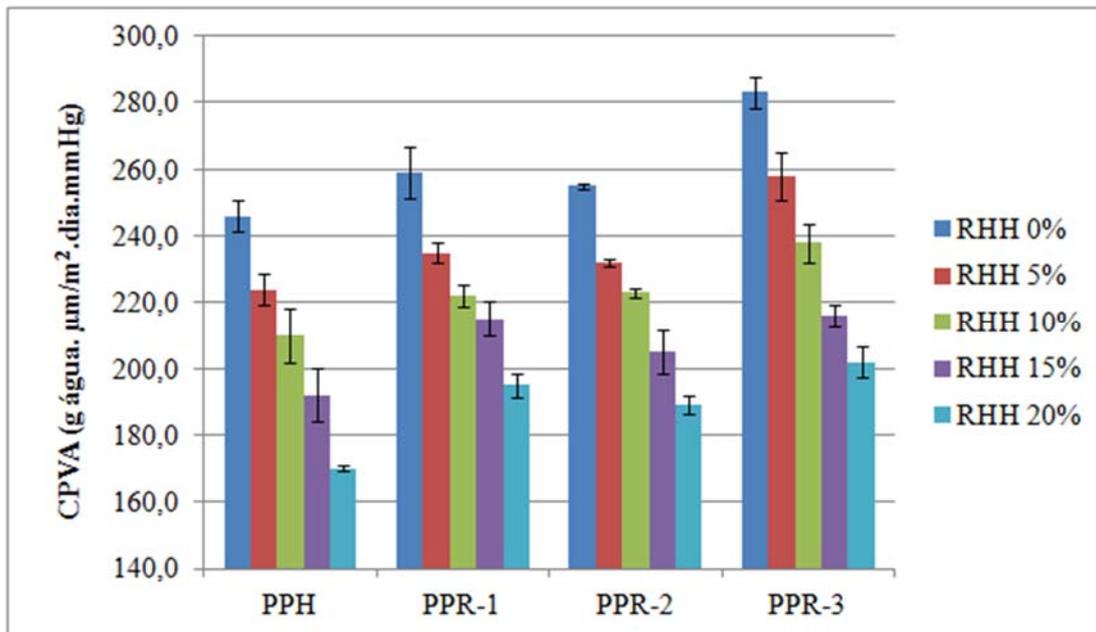


Figura 54. Resultados do CPVA em função do teor de RHH.

Avaliando a Figura 54, observa-se que para todos os polipropilenos, a adição de RHH diminui a permeabilidade ao vapor d'água. Isto pode ser explicado pelo aumento da T_g e da cristalinidade das blendas. Nas misturas, a presença da RHH muda gradualmente a fase amorfa de borrachosa para vítrea. Na Figura 55 é mostrada a relação entre CPVA e a T_g das amostras. Observa-se a diminuição do coeficiente com o aumento da T_g .

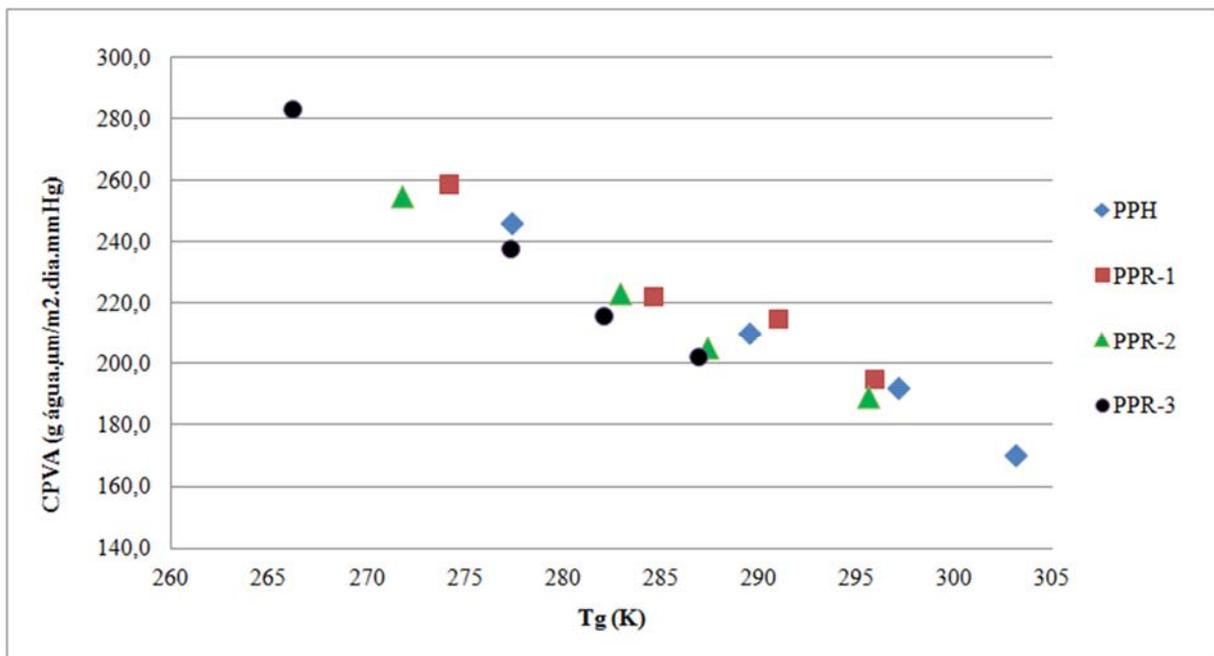


Figura 55. CPVA versus T_g

É relevante observar que, para todas as amostras, a adição de até 20% de RHH pode reduzir a permeabilidade ao vapor d'água em até 30% em relação às resinas puras. Essa redução é significativa nas aplicações de filmes para embalagens de alimentos e por estar associada ao aumento da T_g , também se supõe que ocorrerá menor variação da permeabilidade com o tempo.

Em um estudo ^[3], Cimmino e colaboradores observaram que a adição de 5 a 10% de RHH em um PP-R, induz uma redução percentual da permeabilidade ao vapor d'água acima de 20%, devido ao aumento da T_g .

A Figura 56 mostra a relação entre o coeficiente de permeabilidade e o teor de eteno das amostras. Observa-se que, para todos os casos, há uma tendência ao aumento da permeabilidade ao vapor d'água com o aumento do teor de eteno. Isto pode ser explicado pela menor T_g e menor percentual de cristalinidade dos polipropilenos com maior teor de eteno.

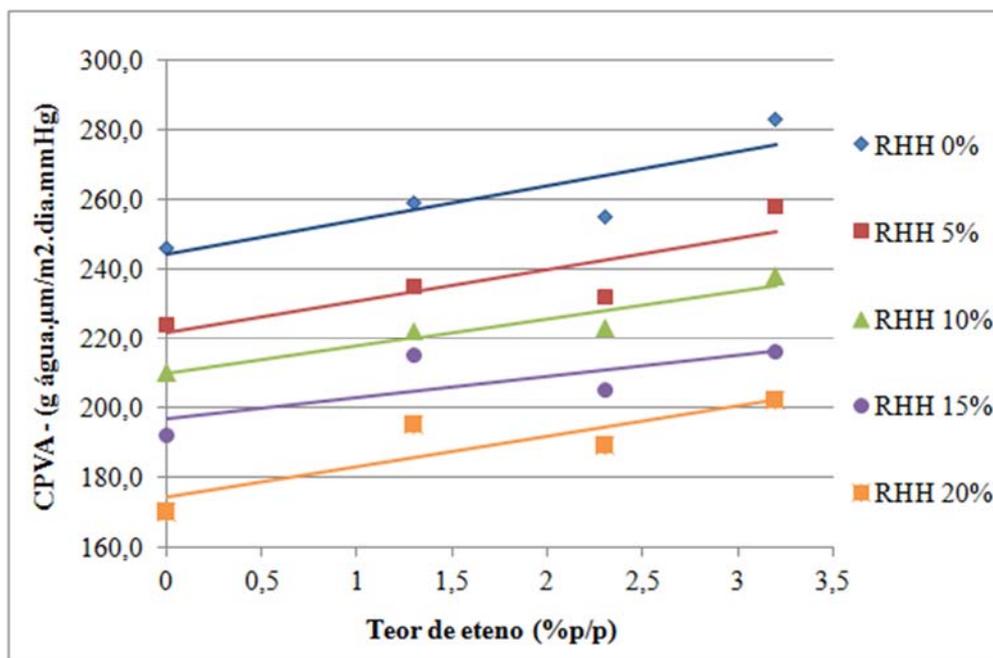


Figura 56. Resultados do CPVA em função do teor de eteno.

Em outro estudo, blendas de polipropileno produzidas com diferentes catalisadores (Ziegler Natta e Metalocênicos), foram misturadas a RH. Os filmes produzidos tiveram uma redução significativa na TPVA devido à adição da mesma ^[117].

5.9.2. Coeficiente e Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (CPO₂ e TPO₂)

Na Tabela XV são apresentados os resultados dos coeficientes e taxas de permeabilidade ao oxigênio, medidos nos filmes das blendas e dos componentes individuais.

Tabela XV. Resultados dos coeficientes e taxa de permeabilidade ao oxigênio dos filmes.

Código	PP/RHH (p/p)	TPO ₂ ml(CNTP)/m ² .dia	CPO ₂ ml(CNTP).µm/m ² .dia.atm	Redução de permeabilidade comparado ao filme de PP sem RHH (%)
PPH	100/0	3399 ± 57	107049 ± 612	-
PPH/B-5	95/5	3090 ± 122	94113 ± 2857	12
PPH/B-10	90/10	2694 ± 170	82087 ± 3285	23
PPH/B-15	85/15	2772 ± 57	76198 ± 392	29
PPH/B-20	80/20	2561 ± 46	69130 ± 1228	35
PPR-1	100/0	4198 ± 294	115549 ± 11075	-
PPR-1/B-5	95/5	3512 ± 33	101858 ± 940	14
PPR-1/B-10	90/10	2942 ± 45	91199 ± 1380	23
PPR-1/B-15	85/15	2848 ± 64	75452 ± 316	36
PPR-1/B-20	80/20	2921 ± 71	71587 ± 3819	40
PPR-2	100/0	4633 ± 26	131992 ± 9088	-
PPR-2/B-5	95/5	3555 ± 66	99523 ± 1829	24
PPR-2/B-10	90/10	3088 ± 291	89136 ± 278	31
PPR-2/B-15	85/15	3115 ± 194	82474 ± 2933	36
PPR-2/B-20	80/20	2431 ± 165	75129 ± 1765	43
PPR-3	100/0	4460 ± 90	138185 ± 3546	-
PPR-3/B-5	95/5	3704 ± 216	112893 ± 3968	20
PPR-3/B-10	90/10	3420 ± 35	102596 ± 1042	26
PPR-3/B-15	85/15	3042 ± 175	88084 ± 749	37
PPR-3/B-20	80/20	2356 ± 28	71846 ± 822	49

Para normalização dos resultados utilizou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (CPO₂). A Figura 57 mostra a variação do coeficiente de permeabilidade em função do teor de RHH.

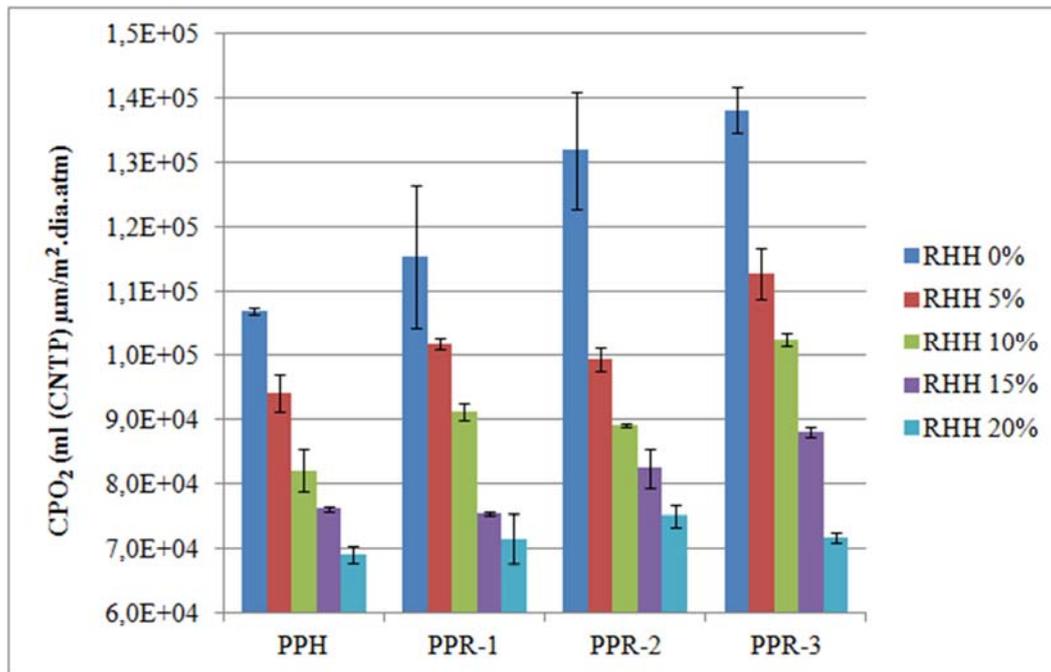


Figura 57. Resultados do CPO₂ em função do teor de RHH.

Através da Figura 57, observa-se que para todos os polipropilenos, a adição de RHH diminui a permeabilidade ao oxigênio. Isto também pode ser explicado pelo aumento da T_g e aumento da cristalinidade. Na Figura 58 é mostrada a relação entre CPO₂ e a T_g das amostras. Observa-se a diminuição do coeficiente com o aumento da T_g .

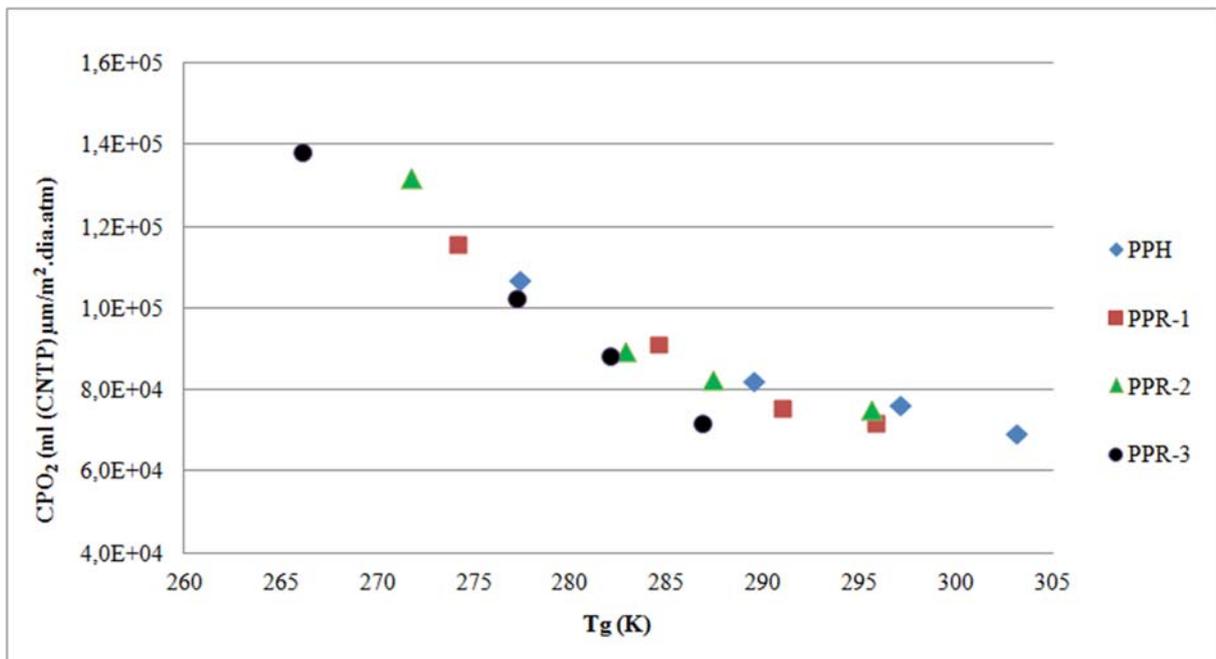


Figura 58. CPO₂ versus T_g.

É relevante observar que, para todos os polipropilenos analisados neste trabalho, a adição de até 10% de RHH pode chegar a uma redução percentual de permeabilidade ao oxigênio superior a 20%. No caso do PPR2 e PPR3, a adição de 20% de RHH pode chegar à redução de 43% e 49%, respectivamente. Essa diminuição é muito significativa nas aplicações de filmes para embalagens de alimentos.

A Figura 59 mostra a relação entre o coeficiente de permeabilidade e o teor de eteno das amostras. Observa-se que, para todos os casos, há uma tendência ao aumento da permeabilidade ao oxigênio com o aumento do teor de eteno. Isto pode ser explicado pela menor T_g e menor percentual de cristalinidade dos polipropilenos com maior de eteno. Constata-se também que à medida que aumenta o teor de RHH esta variação é menor (inclinação das curvas diminui).

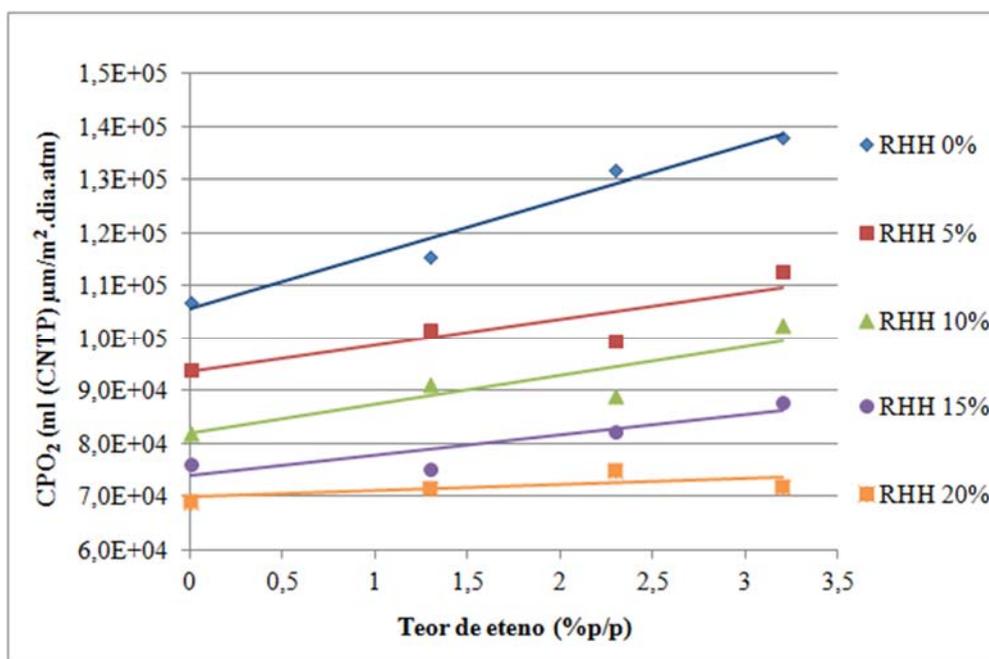


Figura 59. Resultados do CPO₂ em função do teor de eteno.

Wheat e colaboradores ^[14] obtiveram redução significativa nas taxas de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio com a adição de 10% de RHH nos filmes de i-PP orientados biaxialmente.

A redução na permeabilidade ao oxigênio, na ordem de 35-50%, para as blendas com concentração de RHH de 20%, é um resultado expressivo tendo-se em conta uma possível prospecção para a aplicação deste material na área de filmes.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, blendas de resina hidrocarbônica hidrogenada e polipropileno com diferentes teores de comonômero etileno, foram caracterizadas através de suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases.

Verificou-se que as blendas de PP e RHH são miscíveis e compatíveis na faixa de concentração estudada como indicado pela presença de uma única T_g nas blendas.

Como esperado, a RHH apresenta efeito lubrificante evidenciado pela diminuição da viscosidade. Através deste estudo foi possível verificar também que a presença da RHH influencia na cristalização e fusão das blendas de modo diferente, conforme a resina base da blenda. Para as blendas com homopolímero de polipropileno houve diminuição da T_m e T_c , enquanto que, para as blendas com copolímero randômico de polipropileno com maior teor de etileno, se verifica comportamento oposto. Nestes casos estudados, o uso da RHH aumenta a cristalinidade do sistema.

Foi observado também aumento de rigidez nos filmes com redução do alongamento, sem alterações nas propriedades óticas. Outra característica importante foi a melhora significativa nas propriedades de barreira ao oxigênio e vapor d'água em filmes. O polipropileno é um material que apresenta alta taxa de permeabilidade ao oxigênio e neste trabalho foi possível reduzir a permeação a gás via adição de RHH. Por outro lado, o PP apresenta boa barreira ao vapor d'água e esta propriedade foi melhorada com a adição da RHH.

Portanto, com base nestes resultados, pode-se dizer que os filmes obtidos das blendas apresentaram resultados promissores, indicando que os materiais de PP/RHH preparados neste trabalho podem ser utilizados como embalagem para diversas aplicações onde se requer filme com boas propriedades de barreira a gases, rigidez e transparência.

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas de trabalhos estão listadas abaixo, a fim de dar continuidade ao trabalho desenvolvido:

- Realizar análise de cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica;
- Realizar análise de espalhamento de raios X a alto ângulo e baixo ângulo (WAXS/SAXS) acoplado a uma câmara de aquecimento e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para verificar as formas cristalinas durante a cristalização.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Becker, R. F.; Burton, L.P.J.; Amos, S. E.; *Additives In: Polypropylene Handbook*, Edited by Moore, E. P. Jr.; New York, Hanser Publishers, 114-149, 1996.
- [2] Sterzynsky, T. et al. *Structure and properties of nucleated random and block copolymers of polypropylene*. *Advances In Polymer Technology*, v. 13, n. 1, p.25-36, 1994.
- [3] Cimmino, S.; Duraccio, D.; Silvestre, C.; *Structure and Properties of a Polypropylene Containing Random Ethylene Units Modified with Hydrogenated Hydrocarbon Resin*; *Macromol. Symp.*, Vol.234, 117-127, 2006.
- [4] Rosentha, D. J; Mikielsky, R.; *The three principal development axes of polypropylene for injection moulding applications*. Maack Business Services, Zurique, p.III-3-1 a III-3-18, 1993.
- [5] Moore, E.P. Jr.; *Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, application*. Cincinnati: Hanser-Gardner Publications; 1996.
- [6] Baumgartner, A. S.; Burr, R. H.; *Polymer Blends of Olefin Elastomers, Syndiotactic Polypropylene and Styrene-Butadiene-Styrene Copolymers, Method Of Blending, Products Made There from, and Method of Making Products*. United States Patent 6 242 532 B1, 2001.
- [7] Bassani, A.; Pessan, L. A; Hage E.; *Toughening of Polypropylene with Styrene/Ethylene- Butylene/Styrene Tri Block Copolymer: Effects of Mixing Condition and Elastomer Content*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, (2001) 2185-2193.
- [8] Mildenberg, R.; Zander, M; Collin, G.; *Hydrocarbon Resins*; Wiley Online Library: New York, 1997.
- [9] Cimmino S.; Silvestre C.; Vecchia G. D.; *Morphology and Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Hydrocarbon Resin MBG273. I. Binary Blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 92, (2004) 3454-3465.
- [10] Keung, J.; Devorest, Y.; Levine, M.; Cheng, C. Y.; *Extrusion of Polypropylene and Hydrocarbon Resin Blends*; *Plastics Engineering*, Vol.67, 28, 2011.

- [11] Beltrame, P.L. et al.; *Oxygen permeation through films of compatibilized polypropylene/polyamide 6 blends*; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, (1999) 194-1949.
- [12] Silvestre C. et al.; *Morphology of a melt crystallized iPP/HDPE/Hydrogenated hydrocarbon resin blend*. Polymer 44 (2003) 4273-4281.
- [13] http://www.eastman.com/Literature_Center/W/WAEU123.pdf. Acesso em 27 de junho de 2012.
- [14] Wheat, W. R; Hanyu, A.; *Oriented Polyolefin Processing*; United States Patent 0.021.251; 2004.
- [15] Brew, J. E.; Keung, K.; *High Moisture Barrier Polypropylene-Based Film*; United States Patent; 5,667,902; 1997.
- [16] John, A; *Blends of Polypropylene with Hydrogenates Hydrocarbon Resins*; United States Patent 3,666,386; 1972.
- [17] Triolo, A. et al.; *Structure of isotatic polypropylene/hydrogenated oligo(cyclopentadiene) blends: 1. Polypropylene-rich blends*. Polymer 39 (1998) 1697-1702.
- [18] Silvestre, C. et al.; *Crystallization of isotatic polypropylene/natural terpene resin blends*. Polymer 40 (1999) 5119-5128.
- [19] Canevarolo. S.; *Ciência de Polímeros*; São Paulo: Artliber, 2004.
- [20] Lieberman, R. B.; Barbe, P. C.; *Propylene polymers*. In: Mark, H. F. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. Vol.13, p.464-531.
- [21] Pizzol, M.F.; *Estudo das Estruturas de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade Obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos*; 90 f. Tese (mestrado) - Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 1997.
- [22] Perera, R.; Rosales, C.; Raso, M. I; *General Poster Session*, 713; Society of Plastics Engineers. ANTEC, Toronto, p. 713. 1997.

- [23] Xiaomin, Z.; Zhihui, Y.; Jinghua, Y; *The Determination of Ethylene-Propylene Copolymer-Grafted-Glycidyl Methacrylate by the Contact Angle Method*; Intern. J. Polymeric Mater., Vol.33, p. 167-175, 1996.
- [24] Simal, A. L.; *Estrutura e Propriedades dos Polímeros*; São Carlos: EdUFSCar, p.59, 2002.
- [25] Waschbuerger, M.R.; *Compósito de Polipropileno com Nanocarga*; 75 f. Dissertação (Mestrado); Pós-graduação em Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2006.
- [26] Moore Jr., E. P.; *The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalysts*; Cincinnati: Hanser, p. 75-78, 1998.
- [27] Oppenlander, G. C.; *Structure and Properties of Crystalline Polymers: Supramolecular structure is complex, can be controlled, and influences mechanical properties*; Science, Vol.159, p.1311-1319, 1968.
- [28] Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Mendes, G.; *Ethylene Polymers, Derivatives*; by Alhed Chemical Corporation, In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2.ed., New York: John Wiley, 1986, Vol.6, p.383-494.
- [29] Nagarajan, K; Myerson, A. S.; *Molecular Dynamics of Nucleation and Crystallization of Polymers*; Cristal Growth & Design; Vol.1, p.131-142, 2001.
- [30] Palmo, K.; Krimm, S.; *Energetics Analysis of Forms I-IV Syndiotactic Polypropylene Crystal Structures*; Macromolecules, Vol. 35, (2002) 394-402.
- [31] Mandelkern, L.; *Crystallization of Polymers*, 2.ed., v.1, p9-13, New York: McGraw-Hill, 2002.
- [32] Manrich, S.; *Processamento de Termoplásticos*, São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [33] Zimmermann, H.J; *Structural analysis of Random Propylene-Ethylene Copolymers*. J. Macromol. Sci.-Phys., v.B32, nº.2 (1993) 141-161.
- [34] Mandelkern, L; *Crystallization of Polymers*; v.2; 2.ed, p.141-227, New York : McGraw-Hill Book Company, 2004.
- [35] Alamo, R. G. et al.; *Structural and Kinetic Factors Governing the Formation of the γ Polymorph of Isotactic Polypropylene*; Macromolecules, Vol. 32, (1999) 4050-4064.

- [36] Mandelkern, L.; *Crystallization of Polymers*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1964.
- [37] Zhang, Y.; *Crystallization and Melting behaviors of Isotactic Polypropylene Nucleated with Compound Nucleating Agents*. Wiley Interscience, 2008.
- [38] Hanamoto, L. S.; *Estudo da Cinética de Cristalização do Polietileno de Baixa Densidade: Influência da Microestrutura*; Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2000.
- [39] Simanke, A.G.; *Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metalocênicos*; Dissertação (doutorado), Pós-graduação em ciência dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Porto Alegre; 2001.
- [40] Ferreira, M. P.; *Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de PP, Borracha Etileno Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE)*; Dissertação (mestrado); Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Porto Alegre; 2004.
- [41] Silvestre, C.; Cimmino, S.; Lin, J.S.; *Structure, morphology, and crystallization process of isotactic polypropylene/hydrogenated hydrocarbon resin blends*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42 (2004), 3368-3379.
- [42] Woods, R.W. et al.; *Assessing the aquatic hazard of commercial hydrocarbon resins*. Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol.66, 159-168, 2007.
- [43] Ryu, D.Y.; Kim, J.K.; *The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 2. The adhesion and viscoelastic properties of the mixtures of resins and block copolymers*. Polymer 41 (2000) 5207-5218.
- [44] Cimmino, S. et al.; *Blends of isotactic polypropylene and natural terpene resins. I. Phase structure, thermal, and dynamic-mechanical properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol.37 (1999), 867-878.
- [45] Caponetti, E. et al.; *Small-angle scattering study of the structure of isotactic polypropylene-hydrogenated oligo(cyclopentadiene) blends*; Journal of Molecular Structure, Vol. 383, 75-79, 1996.
- [46] <http://www.eastman.com/Brands/Regalite/Pages/Overview.aspx>. Acesso em 20 de abril de 2010.

- [47] Kim, B.J. et al.; *Probe tack of tackfield acrylic emulsion PSAs*; International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 27, 102-107, 2007.
- [48] Park, Y.J.; Kim, H.J.; *Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend*; International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 23, 383-392, 2003.
- [49] Do, H.S.; Park, J.H.; Kim, H.J.; *UV-curing behavior and adhesion performance of polymeric photoinitiators blended with hydrogenated rosin epoxy methacrylate for UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives*; European Polymer Journal, Vol. 44, 3871-3882, 2008.
- [50] Di Lorenzo, M.L.; Cimmino, S.; Silvestre, C.; *Nonisothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with poly(α -pinene). I. Bulk crystallization*; Journal of Applied Polymer Science, V. 82, (2001), 358-367.
- [51] Bredahl, T.D. et al. *Thermoplastic additives for hot adhesives based on non-thermoplastic hydrocarbon elastomers*; United States Patent 6 281290, 2001.
- [52] Dinesh Kumar, K.; Tsou, A.H.; Bhowmick, A.K.; *Facile one-pot synthesis and characterization of maleated hydrocarbon resin tackifier for improved adhesion*; International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 30, 200-207, 2010.
- [53] Park, Y.J. et al.; *UV and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers*; International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 29, 710-717, 2009.
- [54] Kim, J.K.; Ryu, D.Y.; Lee, K.H.; *The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part1. The phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene*. Polymer 41 (2000) 5195-5205.
- [55] Utracki, L.A.; *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, 1^a Ed., New York: Hanser Publishers, 1990.
- [56] Liu, G.; Chen, Y.; Li, H.; *A study on sliding wear mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene/polypropylene blends*. Wear, Vol.256, p.1088-1094, 2004.
- [57] Macaúbas, P.H.P.; Demarquette, N.R.; *Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers*. Polymer 42 (2001) 2543.

- [58] Utracki, L.A.; *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*; New York: Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989.
- [59] Chen, L.F.; Wong, B.; Baker, W.E.; *Melt grafting of glycidil methacrylate onto polypropylene and reactive compatibilization of rubber toughened polypropylene*. *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, nº12, p.1594, 1996.
- [60] Ratnagiri, R.; Scott, C.E.; *Phase inversion during compounding with a low melting major component: polycaprolactone/polyethylene blends*. *Polymer Engineering and Science*, Vol.38, nº10, p.1751, 1998.
- [61] Ajji, A.; Utracki, L.A.; *Interphase and compatibilization of polymer blends*. *Engineering and Science*, Vol.36, nº12, p.1574, 1996.
- [62] Jannerfeldt, G.; Boogh, L.; Manson, J.A.E.; *Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers*. *Polymer* 41 (2000) 7627.
- [63] Xanthos, M.; Dagli, S.S.; *Compatibilization of polymer blends by reactive processing*. *Engineering and Science*, Vol.31, nº13, p.929, 1991.
- [64] Xanthos, M.; *Review of Reactive Extrusive Process. Reactive Extrusion Principles and Practice*; New York: Oxford University Press, 1992.
- [65] Gonella, L. B; *Compatibilização de Blendas de Polipropileno/Nylons*; 68 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2001.
- [66] Golze, G. A. et al; *Polyethylene/Low Molecular Weight Hydrogenated Aliphatic Resin Blends*; United States Patent, 0,249,047 A1; 2004.
- [67] Fox, D.W.; Allen, R.B.; *Compatibility In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2. Ed; v.3, p.760, New York: John-Wiley, 1985.
- [68] Bretas, R.E.S.; D'Avila, M.A.; *Reologia de Polímeros Fundidos*; São Carlos: Editora Universidade de São Carlos, 2000.
- [69] Felipetto, E.; *Processamento de Polímeros*, Porto Alegre, 2003. (Apostila).
- [70] Folkes, M.J.; Hope, P.S.; *Polymer Blends and Alloys*. 3.ed. London, Chapman & Hall, 1993, p.80-90.
- [71] Huitric, J. et al.; *Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends*. *Polymer* 39 (1998) 4849.

- [72] Zhilui, Y.; *Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends*. Polymer 39 (1998) 547.
- [73] Ohlsson, B.; Hassander, H.; Tornell, B.; *Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS*. Polymer 39 (1998) 6705.
- [74] Kim, J.K. et al.; *Effect of the functional group in homogeneity of an in situ reactive compatibilizer on the morphology and rheological properties of immiscible polymer blends*. Polymer 40 (1999) 2737.
- [75] Kuo, J. W. C.; Lewtas, K.; Chien, W.M.T.; *Polypropylene Films*; United States Patent; 7,314,901 B2; 2008.
- [76] http://www.petrobras.com.ar/Imagene/eInnova/Manual_de_extrusão.pdf. Acesso em 28 de julho de 2012.
- [77] Sarantópoulos, C.I.G. et al; *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*; Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
- [78] Poley, R.H. et al.; *Photothermal characterization of low density polyethylene food packages*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol.14, n°1, p.8-12, 2004.
- [79] Rosch, J.; Wunsch, J.R.; *Tendências em materiais com propriedades de barreira*. Plástico Industrial, São Paulo: Aranda Editora, n°25, p.70- 81, 2000.
- [80] Bertuzzi, M.A.; Armada, M.; Gottifredi, J.C.; *Physicochemical characterization of starch based films*. Journal of Food Engineering, Vol.82, p.17-25, 2007.
- [81] Hernandez, R.J.; Selke, S.E.M.; Culter, J.D.; *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*; Munich: Hanser Gardner, 2000.
- [82] Garcia, M.A.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E.; *Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings*; Journal of Food Science, London, Vol.65, n°6, 941-947, 2000.
- [83] Oliveira, L. M. et al.; *Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA; Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Campinas, 1996. 219p.
- [84] Muller, C.; Yamashita, F.; Laurindo, J. B.; *Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava*

- starch films through a solubility approach*. Carbohydrate Polymer, Vol.72, nº1, p. 82-87, 2008.
- [85] Massey, L. K.; *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*; New York: Plastics Design Library, 2003.
- [86] Schenck, H.; André, J.; *Propriedades de barreira definem as melhores aplicações para os filmes plásticos*. Plástico Industrial, São Paulo: Aranda Editora, nº20, p.40-49, 2000.
- [87] Yeh, J.T. et al.; *Blending and oxygen permeation properties of the blown films of blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol copolymer with varying vinyl alcohol contents*; World Polymer Congress. Macro 2006, 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings, Rio de Janeiro, 2006.
- [88] Pettersen, M.K.; Gallstedt, M.; Eie, T.; *Oxygen Barrier Properties of Thermoformed Trays Manufactured with Different Drawing Methods and Drawing Depths; Packaging Technology and Science*, John Wiley & Sons Ltda, Vol.17, 43-52, 2004.
- [89] Sebio, L.; *Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: Avaliação das Propriedades mecânicas, térmicas e de barreira*; Tese (doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2003.
- [90] Gontard, N.; Duchez, J.L; Guilbert, S.; *Edible composite film of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties*; International Journal of Food Science and Technology, Vol. 29, 39-50, 1994.
- [91] Veiga, P.S. et al.; *Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum*. Food Hydrocolloids, Wrexham, Vol.19, p.341-349, 2005.
- [92] Guerrini, L. M.; Paulin F°, P. I.; Bretas, R. E. S.; Bernardi, A.; *Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol.14, nº1, p.38-45, 2004.
- [93] Muller, W.; *Plásticos com alto grau de integração funcional substituem vidro na fabricação de peças óticas*. Plástico Industrial, São Paulo: Aranda Editora, nº81, p.104-111, 2005.

- [94] Mody, R.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A.; *Shrinkage behavior of oriented poly (ethylene terephthalate)*; J. of Plastic Film & Sheeting, Vol.17, nº2, p.152-163, 2001.
- [95] Lange, J.; Wyser, Y.; *Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging - a review; Packaging Technology and Science*. John Wiley & Sons Ltda, Vol.16, 149-158, 2003.
- [96] Fellows, P.J.; *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*; 2. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.
- [97] Azeredo, A. P.; *Estudo e Avaliação de Diferentes Nucleantes na Morfologia e nas Propriedades de Polipropileno*; 116 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2010.
- [98] <http://www.eastman.com/ProductComparison/Pages/ShowProductComparisons.aspx>. Acesso em 21 de junho de 2012.
- [99] Hanke, L.D.; *Handbook of Analytical Methods for Materials. Materials Evaluation and Engineering*; Plymouth, 2001.
- [100] Lucas E. F.; Soares B. G.; Monteiro E. E. C.; *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. E-PAPERS: Rio de Janeiro, 2001.
- [101] Wunderlich, B.; *Thermal Characterization of polymer materials*; Academic Press Inc.: New York, 1997, 1, 305.
- [102] Júnior, S. V. C.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.
- [103] Keung J.; Devorest Y.; Levine M.; Cheng C. Y.; *Extrusion of Polypropylene and Hydrocarbon Resin Blends*. ANTEC, 2011.
- [104] Zhang Y. Q.; Lee J. H.; Rhee J. M.; Rhee K. Y.; *Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt*. Composite Science and Technology, Vol.64, p.1383-1389, 2004.
- [105] Veronese, V. B.; *Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de Poliestireno (PS) e copolímero em bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)*; Dissertação (Mestrado), Pós-graduação em Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2003.

- [106] Wal, van der A. et al.; *Polypropylene-rubber blends: 2. The Effect of the Rubber Content on the Deformation and Impact Behavior*. Polymer 40 (1999) 6031-6044.
- [107] Ferrer, G. G. et al.; *Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and isotactic polypropylene: Morphology and Thermomechanical Properties*. Polymer International, Vol.49, p.853-859, 2000.
- [108] Feng, Y.; Jin X.; Hay J. N.; *Dynamic Mechanical Behavior Analysis for Low Ethylene Content Polypropylene Copolymers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68, (1998) 395-401.
- [109] Conte A., Marques M. F. V.; *Análise Termo-Mecânico Dinâmica em Blendas de Reator de Polipropileno Iso e Sindiotático*. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Vol.1, p.10-19, 2007.
- [110] Paukkeri, R.; Lehtinen, A.; *Thermal behavior of polypropylene fractions: 1. influence of tacticity and molecular weight on crystallization and melting behavior*. Polymer 34 (1993) 4075-4082.
- [111] Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G.; *Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates*. Polymer 42 (2001) 1167-1176.
- [112] Razavi-Nouri, M.; *Thermal and Dynamic Mechanical Properties of a Polypropylene Random Copolymer*. Iranian Polymer Journal, Vol.14, nº5, p.485-493, 2005.
- [113] Runt J.; Rim P. B.; Howe S.E.; *Melting Point Elevation in Compatible Polymer Blends*. Polymer Bulletin, Vol.11, p.517-521, 1984.
- [114] Hammel R., Macknight W.J., Karasz F.E.; *Structure and properties of the system: poly(2,6-dimethyl-phenylene oxide) isotactic polystyrene. Wide-angle x-ray studies*, Journal of Applied Physics, V. 46, (1975) 4199.
- [115] Martuscelli E. et al.; *First results of small and wide angle X-ray scattering of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) binary blends*. Polymer 23 (1982) 331-334.
- [116] Choudhary, V.; Varma, H. S.; Varma I. K.; *Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. 1*. Polymer 32 (1991) 2534-2540.

[117] Meuse, M.T.; *Polypropylene Blends and Films Prepared Therewith*; United States Patent; 6,268062B1; 2001.