

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIA DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDS POLIMÉRICAS DE
PEBD/ m-PELBD PROCESSADAS EM EXTRUSORAS MONO E DUPLA ROSCA

VOLNEI PATEL

PONTA GROSSA

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIA DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDS POLIMÉRICAS DE
PEBD/ m-PELBD PROCESSADAS EM EXTRUSORAS MONO E DUPLA ROSCA

VOLNEI PATEL

Dissertação apresentada para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciências de Materiais a
Universidade Estadual de Ponta
Grossa, ao programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência
de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA

2011

Patel, Volnei
V927c Caracterização reológica e térmica de blendas poliméricas de PEDBD/ m-PELBD processadas em extrusoras mono e dupla rosca/ Volnei Patel. Ponta Grossa, 2011.
93 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Blendas poliméricas. 2. PEDD. 3. m-PELBD. 4. Análise térmica. 5. Análise reológica. I. Carvalho, Benjamim de Melo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 668.4

VOLNEI PATEL

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDA
POLIMÉRICAS DE PEBD/ m-PEBD PROCESSADAS EM EXTRUSORAS
MONO E DUPLA ROSCA

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e
Ciências de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de
concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 9 de Dezembro de 2011.



Prof. Dr. Benjamin De Melo Carvalho

Universidade estadual de Ponta Grossa- UEPG



Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro

Universidade estadual de Ponta Grossa- UEPG



Marcelo Farah

Dr. Reologia - Braskem - SA

Agradecimentos

Agradeço a todos que confiaram em meu trabalho e me apoiaram nesta caminhada.

A minha esposa Rosi e meu filho Luis Felipe, por acreditarem e me apoiarem em minhas escolhas, pela paciência e força para que o objetivo fosse alcançado;

Aos professores Benjamin e Luís Antonio, pela paciência e dedicação no desenvolvimento dos trabalhos.

Aos nossos parceiros e colaboradores Wilmam e Giancarlo da Braskem pelo apoio dedicado a realização da pesquisa.

Resumo

No presente trabalho foram estudadas blendas de PEBD/m-PELBD com aplicações típicas na área de filmes para embalagens. Foram analisadas as propriedades térmicas e reológicas das blendas de PEBD/m-PELBD nas proporções 80/20; 75/25; 70/30; 65/35; 60/40, bem como dos polímeros puros. As amostras foram processadas em extrusoras mono e dupla rosca, desta forma possibilitando avaliar a influencia da homogeneização nas propriedades térmicas e reológicas. O efeito das variações das composições das blendas nas propriedades térmicas foi analisado através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e os efeitos das variações na reologia da blenda foram analisados em reômetro de placa paralelas e capilar para as diversas composições e em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos nas análises térmicas não apresentaram variações nas temperaturas de fusão e cristalização, com variação da composição, sendo que o m-PELBD puro apresentou uma temperatura de fusão de 108°C, e o PEBD 105°C. As análises reológicas demonstraram à alta influência do PEBD na viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, apresentando viscosidade elevada. Porém, a partir de 100 1/s observa-se inversão das curvas de viscosidade, onde o m-PELBD influencia mais. Através de análises reológicas foi investigado o comportamento de fase das blendas, a qual se mostrou imiscível em todas as composições no estado fundido. Entretanto, devido à grande proximidade dos valores de temperatura de fusão dos componentes puros, na análise térmica não foi possível identificar o segundo pico de fusão esperado. Comparando os resultados reológicos e térmicos das blendas processadas em extrusora de rosca simples e dupla rosca, não foram observadas variações significativas. Os resultados térmicos e reológicos obtidos no presente estudos mostram que possíveis pequenas oscilações de composição durante o processo de dosagem na alimentação da extrusora não gerariam instabilidades significativas no processo.

Palavras chaves: Blendas poliméricas, PEBD, m-PELBD, Análises térmicas, análises reológicas.

Abstract

In this work, blends of PEBD/m-PELBD with typical applications in the area of packaging films were studied. Thermal and rheological properties of blends of PEBD/m-PELBD were analyzed in the proportions of 80/20; 75/25; 70/30; 65/35; 60/40, as well as the pure polymers. The samples were processed in single and twin screw extruders, thus allowing the evaluation of the influence of homogenization on the thermal and rheological properties. The effect of variations of the compositions of the blends on thermal properties was analyzed using the Differential Scanning Calorimetry technique (DSC), and the effect of variation in the rheology of the blends was analyzed in parallel plate and capillary rheometer for the various compositions and at different temperatures. The results obtained from the thermal analysis showed no variations in the melting and crystallization temperatures with variation of the composition, and the pure m-PELBD presented a melting temperature of 108°C and PEBD 105°C. The rheological analysis showed the high influence of PEBD in viscosity at low shear rates, presenting high viscosity. However, as of 100 1/s the reversal of the viscosity curves is observed, where m-PELBD has more influence. By means of rheological analysis, the phase behavior of the blends was investigated, which proved insoluble in all compositions in the molten state. However, due to the close proximity of the values of the melting temperature of the pure components, it was not possible to identify the expected second melting peak in the thermal analysis. Comparing the thermal and rheological results of the processed blends in the extruders of single and twin screws, no significant variations were observed. The thermal and rheological results obtained in this study show that possible small variations in composition during the feed dispensing process in the extruder would not generate significant instabilities in the process.

Keywords: Polymer Blends, PEBD, m-PELBD, Thermal Analysis, Rheological Analyzes.

Lista de tabelas

Tabela 1	Propriedades dos Polietilenos PEBD/PEAD/PELBD.....	27
Tabela 2	Propriedades de polímeros com diferentes comonômeros.....	28
Tabela 3	Especificação dos Polietilenos.....	34
Tabela 4	Composição de blendas de m-PELBD/c-PELBD/PEBD.....	46
Tabela 5	Valores dos índices de fluidez de diferentes blendas a 190°C.	46
Tabela 6	Especificação dos polímeros utilizados.....	50
Tabela 7	Amostras utilizadas na análise térmica em DSC.....	52
Tabela 8	Temperaturas de fusão e cristalização da blenda em diferentes composições.....	57
Tabela 9	Energia de ativação das blendas por ETA 0,01.....	62
Tabela 10	Resultados análises DMA.....	81

Lista de Figuras

Figura 1	Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [7].....	17
Figura 2	Representação esquemática da estrutura do PEBD 3].....	19
Figura 3	Representação esquemática da cadeia do ELBD.....	20
Figura 4	Estrutura do MAO [7].....	21
Figura 5	Representação morfologia blenda de polímero:(a)blenda miscível; (b)blenda imiscível; (c)blenda parcialmente miscível [10].....	23
Figura 6	Instabilidade senoidal da fibrila.....	26
Figura 7	Rosca arquimediana simples com zona de alimentação, compressão, fusão e homogeneização [31].....	30
Figura 8	Extrusoras de dupla rosca (a) rosca contra rotação interpenetrante (b) rosca contra rotação parcialmente interpenetrante (c) rosca contra rotação não interpenetrante [31]..	31
Figura 9	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura.....	32
Figura 10	Curvas de DSC do m-PELBD [40].....	33
Figura 11	Curvas de fluxo para fluido Tixotrópicos e Reotrópicos [45].....	36
Figura 12	Curva de viscosidade x taxa de cisalhamento para um polímero de mesmo peso Mw, influência de distribuição de peso molecular.....	36
Figura 13	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento mostrando a influência de Mw.....	37
Figura 14	Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C dos PELBD.....	39
Figura 15	Comparação dos módulos de armazenamento e perda a 180°C para m-PELBD e m-PEAD.....	41
Figura 16	Linhas fluxo na entrada de um capilar: (a) PEBD; (b) PEAD [45]..	43
Figura 17	Representação esquemática do equipamento de análise dinâmica mecânica.....	44

Figura18	Morfologia de blendas contendo 80% PEAD.....	48
Figura 19	Morfologia 40% PP e 50% PP com MCPE.....	48
Figura 20	Morfologia blenda MCPE/ 80%TerPP.....	49
Figura 21	Perfil de temperatura utilizado em extrusoras Oryzon EX7908.....	50
Figura 22	Perfil de temperatura utilizado em extrusora Coperion ZSK-26.....	51
Figura 23	Gráfico de pressão através do tubo capilar.....	53
Figura24	Curvas para determinar a correção de Bagley.....	54
Figura 25a	Temperatura de fusão polímero puro m-PELBD.....	56
Figura 25b	Temperatura de fusão polímero puro PEBD.....	56
Figura 26	Temperaturas de fusão das blendas PEBD/m-PELBD dupla rosca.....	58
Figura 27	Temperaturas de fusão das blendas PEBD/m-PELBD mono rosca.....	58
Figura 28	Temperaturas de fusão PEBD/m-PELBD nas proporções 30/70 e 40/60.....	59
Figura 29	Temperatura de cristalização do polímero puro PEBD.....	59
Figura 30	Temperaturas de cristalização das blendas PEBD/m-PELBD dupla rosca.....	60
Figura 31	Temperaturas de cristalização das blendas PEBD/m-PELBD mono rosca.....	61
Figura 32	Curvas de calibração para determinação da energia de ativação dos polímeros puros e das blendas.....	62
Figura 33	Gráfico de energia de ativação das blendas e dos polímeros puros.....	63
Figura 34a	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	64
Figura 34b	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	65
Figura 34c	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora mono rosca.....	65

Figura 34d	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	66
Figura 34e	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora mono rosca.....	66
Figura 34f	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	67
Figura 35a	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.....	68
Figura 35b	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	68
Figura 35c	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.....	69
Figura 35d	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	69
Figura 35e	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.....	70
Figura 35f	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.....	70
Figura 36a	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento do PEBD puro em reometria capilar e rotacional.....	71
Figura 36b	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento do m-PELBD puro em reometria capilar e rotacional.....	72
Figura 37a	Curva de viscosidade x taxa cisalhamento blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 150°C reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.....	74
Figura 37b	Curva de viscosidade x taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD temperatura de 150°C em reometria capilar e rotacional..	74
Figura 37c	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 175°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.....	75

Figura 37d	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 175°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora dupla rosca.....	75
Figura 37e	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 200°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.....	76
Figura 37f	Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 200°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora dupla rosca.....	76
Figura 38a	Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD/m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 150°C.....	77
Figura 38b	Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD/m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 150°C.....	78
Figura 38c	Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD/m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 200°C.....	78
Figura 39a	Gráfico viscosidade em taxa de cisalhamento zero em função da variação composição das blendas PEBD/m-PELBD em temperaturas 150°C, 175°C, 200°C - η_a (0,01hz).....	79
Figura 39b	Gráfico viscosidade em taxa de cisalhamento zero em função da variação composição das blendas PEBD/m-PELBD em temperaturas 150°C, 175°C, 200°C – η_a Zero (Cross).....	80
Figura 40a	Módulo elástico das blendas m-PELBD/PEBD preparado em extrusora mono rosca.....	82
Figura 40b	Módulo elástico das blendas m-PELBD/PEBD preparado em extrusora dupla rosca.....	82
Figura 40c	Módulo viscoso das blendas m-PELBD /PEBD preparado em extrusora mono rosca.....	83
Figura 40d	Módulo viscoso das blendas m-PELBD /PEBD preparado em extrusora dupla rosca.....	84

Lista de siglas

ABS – Acrilonitrila butadeino estireno

CoPP- Polipropileno co-etileno

c-PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade Copolímero

DMA – Analise Dinâmica Mecânica

DPM – Distribuição de Peso Molecular

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EPDM – Copolímero eteno propeno

G' – Modulo elástico estado fundido

G'' – Módulo viscoso no estado fundido

ΔG – Variação molar energia livre da mistura

ΔH - Variação molar da entalpia da mistura.

IPN - Reticulado polimérico interpenetrante

IR – Infravermelho

MAO - Metialuminoxana

MCPE – Polietileno metallocenico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI – Índice de fluidez

Mn – Massa molecular numérica média

m-PEAD – Polietileno de Alta Densidade metallocenico

m-PELBD – Polietileno linear de baixa densidade metallocenico

Mw – Massa molecular ponderal média

PA-6 – Poliamida - 6

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM – Polietileno ultra alto peso molecular

PET – Poli tereftalato de etileno

PM – Peso Molecular

PMMA – Polimetil metacrilato

PP – Polipropileno

PPO – Pentóxido de fenileno

PP-g-MA – Anidrido maleico com polipropileno

PS – Poliestireno

RTD-Tempo de distribuição de residência

ΔS – Variação molar de entropia da mistura

T - Temperatura

TerPP – Polipropileno –co-1-butileno

Tg – Transição vítrea

ULDPE- Polietileno de ultra baixa densidade

ZnS – Sulfato de zinco

Lista de símbolos

γ - Taxa de cisalhamento

ϕ - Fração volumétrica de cada componente

η - Viscosidade

η^* -Viscosidade complexa

ω - Frequência angular

η_0 - viscosidade a taxa de cisalhamento zero

∂ - Derivada

τ_0 - Tempo de relaxação

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. POLIETILENOS	16
2.1.1. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD).....	19
2.1.2. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)	20
2.1.3. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE METALOCÊNICO (M-PELBD)	20
2.2. BLENDA POLIMÉRICAS.....	22
2.2.1. MISCIBILIDADE DE BLENDA	26
2.3. PROCESSAMENTO DE BLENDA POLIMÉRICAS.....	29
2.4. ANÁLISE TÉRMICA – DSC.....	32
2.5. ANÁLISE REOLÓGICA.....	35
2.5.1. REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS	40
2.5.2. REOMETRIA CAPILAR	42
2.5.3. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA- DMA	43
2.5.4. VISCOSIDADE	45
2.5.5. MORFOLOGIA DE BLENDA	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. MATERIAIS	49
3.2. MÉTODOS.....	50
3.2.1. PREPARAÇÃO DA BLENDA	50
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA – DSC.....	51
3.2.3. ANÁLISE REOLÓGICA.....	52
4. RESULTADOS.....	55
4.1. ANÁLISES TÉRMICAS DSC.....	55
4.2. ANÁLISES REOLÓGICAS.....	63
4.3. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA – DMA	80
5 . CONCLUSÕES	85
6 . SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos via síntese é altamente desejável, mas envolve significativos investimentos de tempo e recursos financeiros. Entretanto, é possível desenvolver novos materiais para aplicações em engenharia através de misturas de dois ou mais polímeros ou pela modificação de um existente utilizando, por exemplo, aditivos tais como os plastificantes. Blendas de polímeros podem ser produzidas para fornecer uma larga faixa de propriedades. A morfologia destas blendas é um fator crítico no desenvolvimento de propriedades, sendo resultado direto de como foi preparada a mistura. Assim, tem sido freqüente o uso industrial de blendas quando propriedades específicas são requeridas, e não são possíveis de serem obtidas com um único polímero.

As blendas cada vez ocupam lugar de destaque em seguimento de produtos industriais específicos. Na indústria automobilística são muito utilizadas blendas de Polipropileno (PP) e copolímero de eteno, propeno e dienos (EPDM), blendas de polióxido de fenileno (PPO), blendas de policarbonato (PC) e politereftalato de etileno (PET) e policarbonato com copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS) [1]. Já no setor de embalagens de filmes produzidas através de processos de sopro, extrusão ou injeção as principais blendas são produzidas a partir de polietileno linear de baixa densidade metalocênicos (m-PELBD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de alta densidade (PEAD).

No caso de blendas, um dos fatores que podem contribuir para que a qualidade final dos produtos não seja a esperada, está diretamente relacionado com a variação da proporção da mistura durante o processamento. Estas oscilações de composição podem também gerar instabilidades no processo de extrusão devido a mudanças em propriedades térmicas como ponto de fusão e propriedades reológicas da blenda.

O sistema de alimentação utilizado no processamento das blendas pode ser, por exemplo, manual onde os volumes de cada componente são adicionados ao alimentador. Este processo não garante que os volumes utilizados estejam corretos, podendo gerar variações durante processamento. Há sistemas de

dosadores gravimétricos automáticos [2], que garantem maior confiabilidade na pesagem e homogeneização da blenda.

Por isso, é fundamental entender as variações no comportamento reológico e térmico em função das variações da composição na amostra e também em função de variações nas temperaturas de processamento. Desta forma, pode-se conhecer o efeito destas variações, que podem evitar perdas na qualidade dos produtos acabados e minimizar perdas no processamento. Sistemas que se mostrarem altamente sensíveis a oscilações de composição tanto do ponto de vista de propriedades do produto quanto de estabilidade no processo exigirão sistemas de alimentação mais precisos.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar os efeitos nas propriedades térmicas e reológicas da blenda PEBD/m-PELBD quando sujeita a variação nas composições, buscando melhor entendimento de tais alterações sobre o processo de extrusão desta blenda que é muito utilizada na indústria de embalagens para alimentos.

Como objetivos específicos têm-se:

- a) Avaliar o efeito da composição no comportamento reológico em diferentes temperaturas da blenda PEBD/m-PELBD.
- b) Avaliar o efeito da composição no comportamento térmico da blenda, principalmente quanto ao processo de fusão.
- c) Utilizar dados reológicos em reometria de placas paralelas para inferir sobre o comportamento de fase da blenda PEBD/m-PELBD.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIETILENOS

Quando falamos de polietileno, na verdade falamos de uma grande gama de diferentes tipos, como os polietilenos de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD),

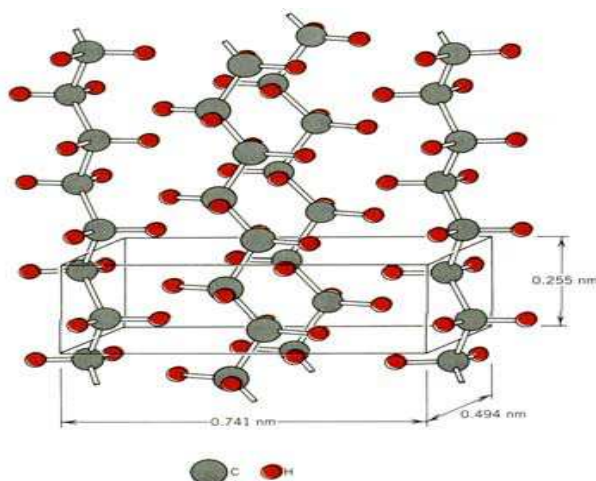
polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietilenos de ultra baixa densidade (ULDPE).

O polietileno é um polímero semicristalino, apresentando regiões cristalinas e amorfas. Nas regiões cristalinas ocorre a formação de lamelas, que é a menor unidade do polímero, apresentando aspectos planares, sendo formadas por cadeias perpendiculares a plano das cadeias principais [3]. As regiões amorfas são caracterizadas pela desordem no arranjo das cadeias moleculares. A FIGURA 1 representa o arranjo da cadeia polimérica de uma célula unitária de polietileno.

Polietilenos apresentam boa resistência a solventes devido a sua natureza parafínica, e em temperaturas inferiores a 60°C ocorre inchamento parcial do polímero e com aumento do tempo de exposição observa-se o processo de degradação do polímero.

Outro fator importante nas características dos polímeros esta relacionado ao tipo e quantidade de comonômero utilizado e a sua posição na cadeia, sendo que os mais comuns são: 1- buteno, 1-hexeno [4], 1-octeno [5], este comonômeros formam as ramificações, as quais podem ser determinadas pela utilização de métodos espectroscópicos [6]

Figura 1. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [7]



A obtenção de polietileno linear e baixa densidade utilizando catalisadores Ziegler – Natta homogêneo e 1-hexeno como comonômero foram avaliados por Scipione [4]. Observou-se que quando adicionado 1-hexeno ao copolímero faz com que temperatura de fusão e a cristalinidade apresente uma queda em seus

valores, fato que está relacionado a adição das ramificações de cadeias curtas que foram introduzidas pela presença de comonômeros.

Quando utilizado na produção de filmes apresentam componentes reológicos distintos no processo de orientação, deformação elástica instantânea que ocorre devido à deformação nas ligações químicas primárias, sendo recuperável quando a tensão aplicada é retirada, deformação molecular e o fluxo viscoso sem recuperação elástica causado pelo deslizamento das moléculas umas sobre as outras [8].

Devido as suas excelentes propriedades isolantes, os polietilenos cada vez mais estão sendo pesquisados [9] com objetivando melhoria na qualidade e desempenho no setor elétrico, principalmente na fabricação de isolamento de cabos e isoladores de redes de alta tensão, os quais exigem alta confiabilidade devido aos riscos envolvidos [10].

A estrutura molecular dos polímeros no estado sólido pode apresentar arranjos diferenciados no momento da cristalização, desta forma podem ser formadas regiões com estrutura com imperfeições, chamadas de regiões amorfas, tal região é predominante nos polímeros ou região com segmentos de cadeias poliméricas com arranjo tridimensional adequado, estas regiões são menos comuns nas estruturas dos polímeros, devido à presença de impurezas e de cadeias laterais ramificadas que impedem perfeito alinhamento entre os segmentos de cadeias.

A mobilidade que os polímeros apresentam em suas cadeias poliméricas esta ligada diretamente ao grau de agitação dos átomos na molécula, e para que esta mobilidade ocorra, é necessária que seja fornecido energia na forma de calor para que ocorram as transições de temperaturas nos polímeros, as quais são chamadas de: temperatura de transição vítrea (T_g) na qual a moléculas na fase amorfa adquirem mobilidade. Temperatura de fusão do polímero é aquela onde as regiões cristalinas desaparecem com a fusão dos cristalitos, quando isso ocorre, indica que as forças intermoleculares entre as fases cristalinas foram superadas e a estrutura perde seu estado regular, passando para estado fundido onde as estruturas estão desordenadas [11]. Quando ocorre o resfriamento do fundido, as cadeias poliméricas se organizem de forma regular, formando as fases cristalinas e outras se cristalizam de forma irregular formando a fase amorfa.

Quando é desejado melhorar as propriedades mecânicas de polímero, pode ser utilizados materiais de reforço, Morita [12] obteve bons resultados na resina de PS, conferindo a ela um acréscimo de 50% na sua resistência a flexão, deixando de apresentar comportamento frágil e passou a se comportar como dúctil na fratura.

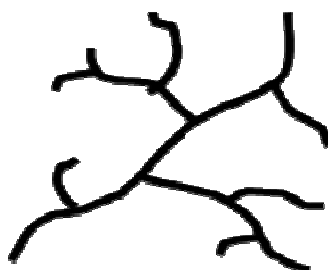
2.1.1. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O PEBD apresenta uma cadeia polimérica com pelo menos uma grande ramificação longa, as quais conferem alta resistência ao impacto e provocam uma redução na densidade de cadeias. O PEBD apresenta boas características de processamento, com temperatura de fusão relativamente baixa com valores em torno de 110 a 115°C, devido a suas cadeias volumosas e pouco compactadas, no entanto as propriedades mecânicas não apresentam bom desempenho, sendo atribuído tal fato a sua baixa cristalinidade em torno de 50 a 60% [13], sua larga distribuição de peso molecular (DPM) e grande numero de cadeias laterais ramificadas, que está representada na FIGURA 2.

O processo de obtenção ocorre via catalisadores Ziegler-Natta, os quais polimerizam o etileno e o propileno incorporando quantidades isoladas de comonômeros, produzindo polímeros com larga distribuição de massa molecular.

Quando na formação de blendas de PEBD/PELBD com taxas de cisalhamento de 10^2 - 10^3 rad./seg. as condições de processamento podem ser melhoradas pela mistura de LDPE em até 60% [14].

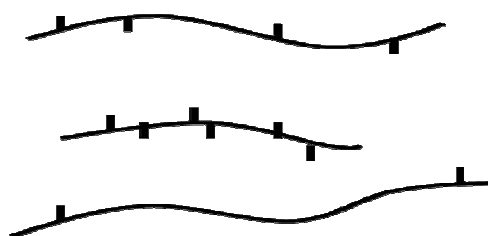
Figura 2 Representação Esquemática da cadeia do PEBD



2.1.2. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

Este tipo de polímero apresenta cadeias longas e com poucas ramificações curtas, conforme esquematizado na FIGURA 3, o que faz que a molécula seja mais linear, aumentando a força de interação entre as cadeias. Isto torna o material com maior resistência mecânica quando comparado ao PEBD, apresentando também maior temperatura de fusão e de processamento, sendo material de processabilidade inferior em relação ao PEBD.

Figura 3 Representação Esquemática da cadeia do PELBD



Devido a sua grande utilização na produção de filmes tubulares, suas propriedades são muito estudadas. Algumas pesquisas buscam avaliar a influência das diferentes distribuição de ramificações curtas nas propriedades reológicas e óticas dos filmes produzidos, Basso et al. [15] verificou a influência nas propriedades reológicas nos polímeros com similar peso molecular PM, distribuição de cadeias ramificadas e distribuição de peso molecular DPM, sendo a elasticidade a mais afetada, porém as propriedades reológicas relacionadas a viscosidade do material. Quental et al.[6] utilizou métodos espectroscópicos para avaliar a distribuição e quantidade das ramificações no PELBD, concluiu que técnica de espectroscopia infravermelha é bem aplicada, porém a dificuldade na comparação do resultados devido a não ter um padrão definido de ramificações para efeitos comparativos.

2.1.3. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE METALOCÊNICOS (m-PELBD)

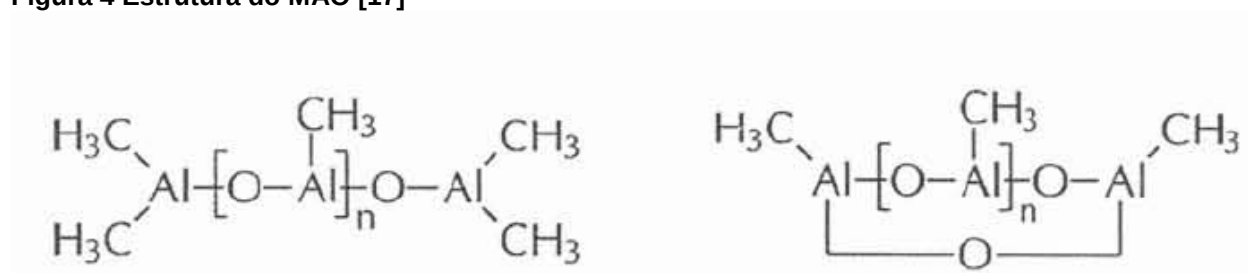
O m-PELBD são polietilenos produzidos a partir de processo com tecnologia de catalisadores metallocênicos, que produzem polietilenos lineares de baixa

densidade, sendo que as principais características do catalisador metalocênicos a sua uniformidade de sítios ativos e a possibilidade de influenciar diretamente na micro reologia do polímero obtido, isto garante que as cadeias destes polietilenos tenham uma uniformidade em termos de massa molar, melhor estabilidade dimensional, maior resistência a variações de temperaturas e maior cristalinidade, sendo os complexos de transição mais utilizados são o Zircônio e titânio com o anion ciclopentadienila [16].

Os catalisadores metalocenicos podem ser classificados em homogêneos onde o catalisador e os reagentes são utilizados na fase líquida e heterogêneos utilizando catalisador em estado sólido em meio contendo gás ou líquido [17], sendo este mais utilizado pela maior possibilidade de controle nas características quês e deseja obter no processo, já os homogêneos podem apresentar algumas reações indesejadas no processo, daí a sua menor utilização.

Na FIGURA 4 está representada a estrutura do Metialuminoxana (MAO) que são catalisadores homogêneos utilizado na produção de polímeros, porém este produto é difícil síntese de obtenção e custo elevado [17], com isso, torna-se necessário a busca de novas tecnologias para redução dos riscos envolvidos e redução dos custos de produção.

Figura 4 Estrutura do MAO [17]



Alguns pesquisadores buscam avaliar qual seria o desempenho quando da utilização de catalisadores híbridos Ziegler-Natta com metalocênicos no processo de copolimerização de etilenos, sendo obtidos resultados satisfatórios na produção de PEAD e PELBD [18].

A adição do m-PELBD ao PEBD proporcional uma melhoria considerável nas propriedades de alongação, brilho, resistência ao rasgo do polímero, Cran et al., [14] em seu estudo de catalisadores metalocenicos PELBD nas propriedades

físico-mecânicas em filmes com blendas com PEBD, concluiu que a blenda contendo entre 20 e 30% m-PELBD apresentaram os requisitos desejados para a blenda, bem como a adição de m-PELBD ao PEBD melhora a maioria das suas propriedades, e que o PEBD que tem uma alta polidispersão produzindo blendas com propriedades superiores.

Quando adicionado maior quantidade de PELBD na mistura de PEBD/m-PELBD, a cristalinidade da mistura não é fortemente afetada, porém a quantidade de cristalitos que se formam ou se fundem em temperaturas mais elevadas, podendo afetar as características do processamento, como estabilidade do balão, propriedades físicas e óticas dos filmes produzidos [15]

Composições de blenda com m-PELBD contendo 30% (w/w) ou 90% (w/w) produzem filmes com propriedades físico-mecânicas ótimas e propriedades óticas com processabilidade aceitáveis [19].

Majumdar [2] avaliou as blendas PELBD/PEBD, substituindo 25% do convencional c-PELBD por m-PELBD apresentou significativa melhora nas propriedades mecânicas e temperatura de selagem, e definiu que a variação de 25 a 50% de m-PELBD como sendo recomendável.

2.2. BLENDA POLIMÉRICAS

A busca pelo aprimoramento dos materiais poliméricos que garantam competitividade das empresas no mercado faz com que a indústria busque novas soluções. Uma das formas possíveis de melhorar as propriedades de um polímero puro é através das blendas, que consistem na mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros sem ocorrência de elevado grau de reação química entre os componentes, as quais somente serão consideradas como blendas, se o componente minoritário estiver presente ao menos em 2% em volume, de acordo com Utrack apud pinheiro [20].

Uma das formas de melhorar as características das blendas é através da compatibilização. Cartier et al.[21] utilizaram esta técnica para compatibilização de blendas de polímeros imiscíveis.

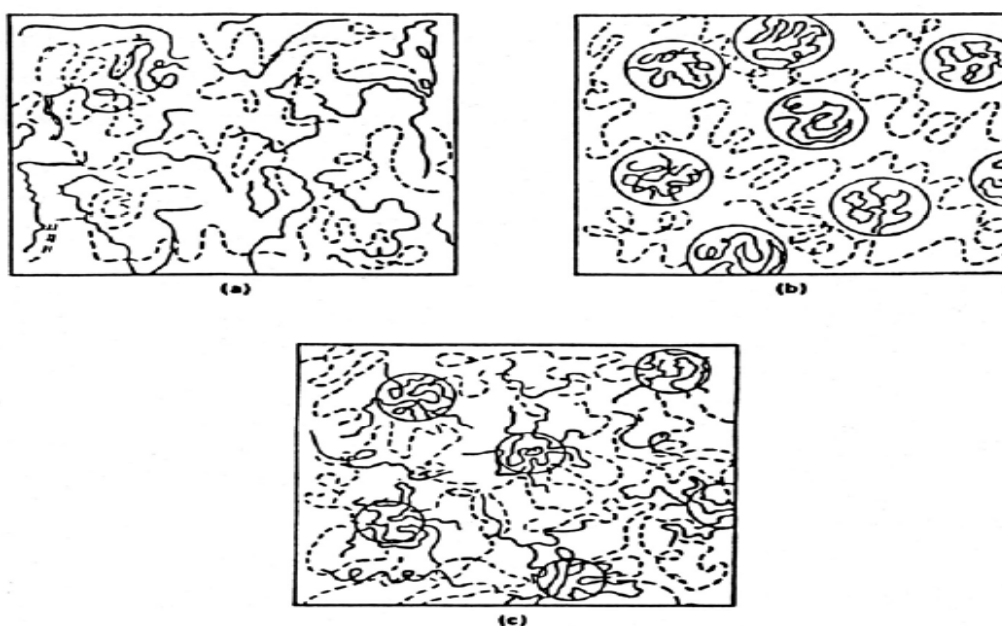
Na indústria automobilística algumas blendas são muito utilizadas, e ao longo dos anos foram aprimoradas, sendo as principais: Polipropileno (PP) e copolímero de

eteno-propeno e outro monômero (EPDM); blendas a Base de pentóxido de fenileno (PPO), blendas de policarbonato (PC) e poliéster termoplástico (PET) e policarbonato e acrilonitrila butadieno e estireno (ABS) [22].

Por outro lado na indústria de embalagens e filmes para alimentos, as blendas mais utilizadas são as que utilizam m-PELBD/PEBD; m-PELBD/PELBD [23], PEBD/PELBD [24], m-PEAD/m-PELBD [22] devido às excelentes características que as mesmas apresentam para atender as necessidades especificadas das embalagens para armazenamento de alimentos.

As blendas são classificadas em relação a sua morfologia como miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis conforme representado na FIGURA 5. Quanto ao desempenho, podem ser consideradas compatíveis ou incompatíveis, sendo esta indesejada, pois resultam em propriedades inferiores em relação aos polímeros puros.

Figura 5 Representação da morfologia de blenda de polímero: (a) blenda miscível; (b) blenda imiscível; (c) blenda parcialmente miscível [10]



A morfologia das blendas está ligada a dois fatores fundamentais: termodinâmica e a microrreologia dos polímeros fundidos.

A termodinâmica relaciona as condições para processamento, onde o equilíbrio das fases na mistura é obtido através do controle da variação da energia livre da mistura, o qual é representado pela equação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

Onde,

ΔG_m , representa a variação molar da energia livre da mistura.

ΔH_m , variação molar de entalpia da mistura.

T, temperatura.

ΔS_m , variação molar de entropia da mistura.

Através da equação de energia livre de Gibbs, é possível obter informações do equilíbrio de fases das blendas, através da seguinte relação:

$\Delta G_m > 0$, o sistema será constituído de duas ou mais fases presentes, o que constitui um sistema imiscível, indicando que não ocorre interação entre as cadeias moleculares.

$\Delta G_m = 0$, o sistema apresenta um equilíbrio termodinâmico.

$\Delta G_m < 0$, o sistema será sistema miscível ou pelo menos parcialmente miscível. Porém para que seja completamente miscível e estável deverá seguir também a relação abaixo, onde Φ representa a fração volumétrica de cada componente presente na mistura.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \geq 0 \quad (2)$$

A equação 2 relaciona a condição de miscibilidade da blenda a dois fatores, temperatura e pressão,

A microrreologia é uma área da reologia dos polímeros que correlaciona os aspectos reológicos do fluxo durante as etapas onde ocorre a mistura com a morfologia de fases, ou seja, está ligada a microestrutura das blendas.

Durante o processamento os polímeros são submetidos a condições de parâmetros de fluxo, onde sofrem aquecimento, tensão de cisalhamento, alongação e deformações. Tais parâmetros influenciam diretamente no tamanho de fase

dispersa, na formação de fibrilas. Uma das formas de podermos avaliar o comportamento durante o fluxo de uma blenda polimérica é através da dispersão de uma gota de um líquido Newtoniano e outro líquido Newtoniano.

A gota apresenta comportamento que é influenciado por dois fatores que são razão viscosidade (λ), e número capilar.

A razão de viscosidade entre a gota dispersa e a matriz é dada pela relação:

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3)$$

Onde: η_d é a viscosidade da fase dispersa e

η_m é a viscosidade da fase matriz

O número de capilar (κ) por sua vez é definido por:

$$\kappa = \delta_d / v_{12} \Rightarrow \eta_m \gamma d / v_{12} \quad (4)$$

Onde δ é a tensão de cisalhamento, γ é a taxa de cisalhamento, d é diâmetro e v_{12} , é a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz.

Existe uma correlação entre a razão de viscosidade e a quebra de gotas dispersas, quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila representada na FIGURA6. A partir deste ponto as fibrilas se tornam instáveis e a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude de distorção, vencendo a coesão das moléculas, ocorrendo o rompimento da fibrila e gerando partículas menores. A condição para que o rompimento ocorra é que o tempo de mistura seja maior que o tempo de ruptura, ou a amplitude de distorção seja maior que o raio médio da fibrila representado pela equação 5.

$$\bar{R} = \left[\frac{(R_0^2 - A^2)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

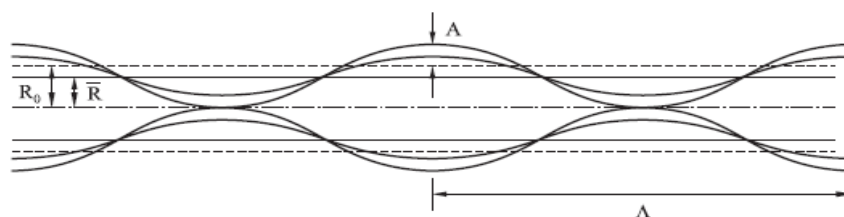
Onde:

$\bar{R}$ representa o raio médio da fibrila,

R_0 raio inicial da fibrila

A amplitude de distorção

Figura 6 Instabilidade senoidal da fibrila



2.2.1. MISCIBILIDADE DE BLENIDAS

A identificação de miscibilidade ou imiscibilidade de blendas pode ser feita através da análise de DSC ou Análise Dinâmico Mecânica – DMA [26]. Quando a mistura é miscível apresenta apenas um pico referente à transição vítrea, mas se for imiscível, apresenta dois picos relativos aos dois polímeros separados. Uma limitação desta técnica é a exigência de uma diferença de pelo menos 20°C entre as transições dos polímeros puros.

Fang et al. [25] em seu trabalho de caracterização térmica obteve resultados que permitiram inferir sobre a miscibilidade das blendas através da curva DSC, onde para algumas blendas foram observados duas transições vítreas, indicando que a imiscibilidade da blenda. Entretanto, outras blendas apresentaram um único pico, sugerindo que estas blendas são miscíveis.

Hanjin et al. [26] estudaram a morfologia de blendas de polietilenos metalocênicos e poliolefinas convencionais, onde foram escolhidas resinas com índice de fluidez semelhantes. Foi utilizado MCPE 1-octeno comonômero, PEAD, PP, CoPP e TerPP. Os resultados de MEV e reômetro de placas paralelas possibilitaram a inferência sobre a miscibilidade das blendas, onde através da morfologia superficial, somente a blenda de MCPE-PEAD foi considerada miscível, possivelmente por sua semelhança na estrutura química. Na mesma análise com reômetro, o resultado obtido foi o mesmo, o sistema MCPE-PEAD é miscível no estado fundido.

Lee et al.[27] estudaram as blendas de polietilenos de cadeias lineares e ramificadas, utilizando o modelo de dupla reptação, sendo usados o PEAD ($M_w = 40000$), PELBD 1 ($M_w = 68300$), PELBD 2 ($M_w = 134.000$) e PEBD ($M_w = 388.440$).

Tabela 1 Propriedades dos Polietilenos PEBD/PEAD/PELBD

	T _m (°C)	ΔH (J/g)	T _β	T _γ	# Ramificações/ 100 Cadeias carbonos	M _w (g)	η _o at 160°C Poise
PEAD	135,6	168		-122		40.000	4,48X10 ³
PELB1	130,5	107	-25	-129	1	68.320	3,33X10 ⁴
PELBD2	130,6	106	-25	-124	1,6	134.400	3,78X10 ⁵
PEBD	114	94,3	-20	-132	3,2	388.400	3,26X10 ⁵

As blendas foram preparadas em extrusora PRISM 16 mm, com rosca dupla e co- rotações, sendo a temperatura da extrusora de 160 °C e velocidade de extrusão de 50 RPM. O módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'' foram medidos utilizando um reômetro mecânico RMS 800 com placas paralelas a 160°C, utilizando disco de 25 mm moldado a 160°C. As medidas reológicas foram feitas a 15 % de deformação, a qual foi linear para todas as amostras.

A análise térmica das amostras foi feita utilizando calorímetro diferencial de varredura DSC-7, onde amostras de 10 a 15 gramas foram inicialmente aquecidas em atmosfera de nitrogênio de 25°C para 200°C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. As amostras foram resfriadas de 200°C para 25°C, e em seguida novamente aquecidas na mesma condição inicial.

O resultado obtido para a blenda de PEAD/PELBD apresentou um pico simples de temperatura de fusão, já as blendas de PEAD/PEBD apresentaram dois picos de temperatura de fusão quando a blenda apresentava maior concentração de PEBD. As blendas de PELBD/PEBD apresentam também dois picos de temperatura de fusão em todas as composições, o que indica separação de fases cristalinas. Foram obtidos como resultados que PEAD e PEBD são miscíveis e parcialmente miscíveis em PELBD, respectivamente, o que leva a deduzir que o PEAD funciona como um agente de compatibilização nas blendas ternárias de PEAD/PELBD2/PEBD.

Nas análises reológicas os resultados das blendas de PEAD/PELBD1, demonstram que estes polímeros são miscíveis em sua totalidade, mas as

blendas de PEAD/PEBD se apresentam como um sistema bifásico em estado sólido. Nas blendas de PELBD/PEBD, o módulo de armazenamento a baixa frequência é maior que o componente puro, demonstrando uma não homogeneidade do fundido, que sugere uma miscibilidade parcial da blenda.

Como conclusão foi possível verificar que é possível se inferir sobre a miscibilidade de blendas através de análises reológicas e térmicas, onde se verificou que o PEAD pode ser usado como um bom agente de compatibilização.

A análise térmica pode ser utilizada para inferir na miscibilidade de uma blenda. Chen et al.[28] estudou as propriedades térmicas e reológicas de polietilenos que estão relacionados na tabela abaixo.

Tabela 2 Propriedades de polímeros com diferentes comonômeros

Propriedades	VPEBD1	VPEBD2	VPEBD3	PEBD1	PEBD2
Comonômero	Buteno	Octeno	Octeno		
Tipo catalise	M	S	ZN	P	P
MFI(°/min ³)	27,0	1,0	1,0	7,0	22,0
Densidade (g/cm ³)	0,901	0,908	0,912	0,919	0,918
Mw	58,000	96,700	120,000	474,000	89,000
Mw/Mn	2,65	2,86	3,8	23,3	4,4
Conteúdo comonômero(mol)	6,3	2,4	4,2		
Tm (°C)	92,7	105,4	123,0	106,5	103,9
Tc (°C)	76,6	90,3	100,5	87,8	87,1

Utilizando a técnica de análise térmica com DSC7 da Perkin Elmer, 3 a 4 gramas de amostra foram aquecidas a 180°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida foi resfriada até 10°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min., sendo aquecida novamente até 180°C com a mesma taxa utilizada no resfriamento. O resultado observado é que as blendas de VPEBD1/VPEBD2 apresentam apenas um pico de fusão e cristalização, a qual muda rapidamente com as variações das composições, indicando a presença de somente uma morfologia em toda a composição do cristal.

Observa-se que ocorre a co-cristalização entre os polímeros, e as blendas foram constituídas com um sistema com componentes simples. Também foi observada separação de fase (imiscibilidade) somente entre os VPEBD1/VPEBD2, com 50% ou menos de VPEBD2 e para as blendas VPEBD3/VPEBD1.

Dentre os métodos utilizados para estudo da imiscibilidade das blendas, o estudo reológico tem se tornado cada vez mais comum devido às propriedades dos polímeros serem sensíveis a estrutura molecular e comportamento de fase. Diversas técnicas foram desenvolvidas, no entanto a mais aceita é a regra do log. de aditividade, a qual envolve a relação entre a viscosidade em taxa de cisalhamento zero e a porcentagem de composição da blenda. Se a blenda for miscível, a sua viscosidade em taxa de cisalhamento zero em função da composição será uma relação linear [29], e se for imiscível apresentará um desvio positivo ou negativo desta condição [30].

Outra forma de inferir a respeito da miscibilidade de uma blenda é utilizando o Log. do módulo de armazenamento G' x log. do módulo de perda G'' . Quando a blenda for miscível a curva apresenta a mesma inclinação dos polímeros puros, e quando for imiscível a inclinação da curva varia em relação ao polímero puro [11].

2.3. PROCESSAMENTO DE BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas podem ser obtidas por diferentes métodos de processamento, tais como:

- Processamento em solução
- IPN (reticulado polimérico interpenetrante)
- Mistura física

Dentre os métodos acima citados o mais utilizado são os métodos de mistura física, sendo utilizadas principalmente extrusoras para obtenção da mistura. Uma extrusora, basicamente é uma máquina capaz de desenvolver pressão sobre um material que está sendo processado, de forma que o mesmo seja forçado a passar por uma matriz adquirindo a forma que se deseja obter no processamento funcionando como uma bomba [31].

A pressão necessária depende de fatores como a geometria da matriz e propriedades reológicas do material. Um fator importante que deve ser considerado no processo de extrusão é o fator RTD (tempo de distribuição de residência) que deve ser o suficiente para que todas as reações que são desejadas em um tempo mínimo evitando que o polímero degrade em excesso, Melo et al.[32] avaliaram o tempo de residência do polímero em extrusora e verificaram que a taxa de alimentação é um dos parâmetros mais importantes a

serem considerados e concluíram que o tempo de residência diminui com o aumento na taxa de alimentação e com aumento da velocidade da rosca da extrusora, [33]. O aumento da rotação da rosca da extrusora e redução na taxa de alimentação do produto levou a aumento no RTD.

Devido a sua importância o RTD tem sido pesquisado como, por exemplo, os métodos de medição. Neste sentido a medição on-line tem apresentado bons resultados devido à agilidade e possibilidade de intervenção imediata no processo. A medição por espectroscopia no infravermelho IR [33] é uma técnica comumente utilizada pela praticidade no manuseio e pela não necessidade de entrar em contato com a amostra.

Uma das formas de se fazer a medição do RTD é utilizando traçadores, sendo necessária utilização de alguns critérios para um bom resultado, tais como a facilidade de se detectar pelo método que se deseja utilizar e a sua compatibilidade com a RTD que se deseja medir.

As degradações das cadeias poliméricas geram compostos voláteis, que em alguns processos são indesejados. Cáceres [34] avaliou o processo de degradação do polipropileno durante a extrusão e concluiu que os compostos voláteis são detectados no processo em temperaturas superiores a 200°C.

No processamento de polímeros e suas blendas, as extrusoras de rosca simples são a mais comumente utilizadas que as de rosca dupla por fatores tais como baixo custo, confiabilidade e desempenho favorável [31]. O parafuso arquimediano é dividido em três diferentes geometrias, sendo chamadas zona de alimentação, compressão, fusão e homogeneização conforme representado na FIGURA 7.

Figura 7. Rosca arquimediana simples com zonas com zona de alimentação, compressão, fusão e homogeneização [31]

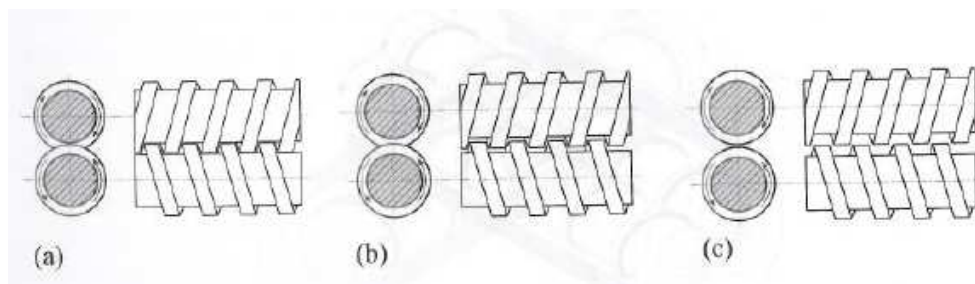


As Extrusoras de rosca simples são as mais comuns entre as extrusoras, sendo que as de dupla rosca podem ser dois tipos: Co-rotação quando os parafusos giram na mesma direção e em contra rotação onde os parafuso giram em direções opostas [35,36], sendo este modelo mais utilizado pelas melhores características de transporte do material em relação a co-rotação [31]

Extrusoras rosca dupla apresentam melhor homogeneização em relação às roscas simples, e são muito utilizadas no processamento de blendas poliméricas. Moon et al. [37] avaliaram a evolução da morfologia na blenda PS/PEBD em extrusora rosca dupla com diferentes configurações de rosca, concluindo que a intensidade da mistura não afetou o tamanho do domínio final da fase dispersa.

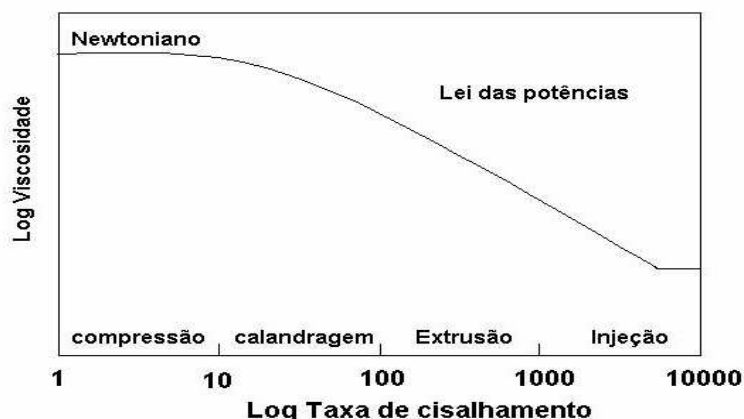
Além desta classificação as extrusoras de rosca dupla podem também ser classificadas conforme a FIGURA 8 em: interpenetrante, parcialmente interpenetrante ou não interpenetrante. Cáceres et al. [34] utilizaram extrusoras dupla rosca co-rotativa e interpenetrante para avaliar a degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. Cho et al. [11] utilizaram extrusora contra rotativa para avaliar influência da adição de PEBD sobre as propriedades na mistura com PELBD.

Figura 8. Extrusoras de dupla rosca (a) rosca contra rotação interpenetrante (b) rosca contra rotação parcialmente interpenetrante (c) rosca contra rotação não interpenetrante [31]



A curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura é indicado pela FIGURA 9. Em altas taxas de cisalhamento onde o polímero segue a lei das potências se encontra o processo de extrusão, que apresenta taxa de cisalhamento entre 100 a 1000 1/S, que correspondem as mesmas taxas das análises reológicas em reômetro capilar.

Figura 9 curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura



2.4. ANÁLISE TÉRMICA – DSC

As propriedades térmicas têm sido constantemente analisadas em blendas [4, 33, 38-43]. Fang et al.[39] utilizaram o DSC para caracterização térmica das blendas m-PELBD e PEBD, e determinar sua imiscibilidade com diferentes estruturas moleculares e com diferentes comprimentos de cadeias ramificadas e diferentes índices de fluidez. O resultado obtido foi uma maior temperatura de fusão do m-PELBD em relação aos PEBD, e também que os picos destes são menores e mais largos do que o PEBD, o qual é devido à grande quantidade e a distribuição heterogênea das ramificações no m-PELBD.

Santos [40] utilizou a técnica de DSC na sua pesquisa de caracterização térmica e espectroscópica de blendas de PEBD e m-PELBD, conforme ilustrado na FIGURA 10. O gráfico de DSC obtido com dois picos de fusão, que foram relacionados à falta de homogeneidade dos cristais presentes na blenda formada, mostrou que os picos correspondentes estão em concordância com outros trabalhos de pesquisa.

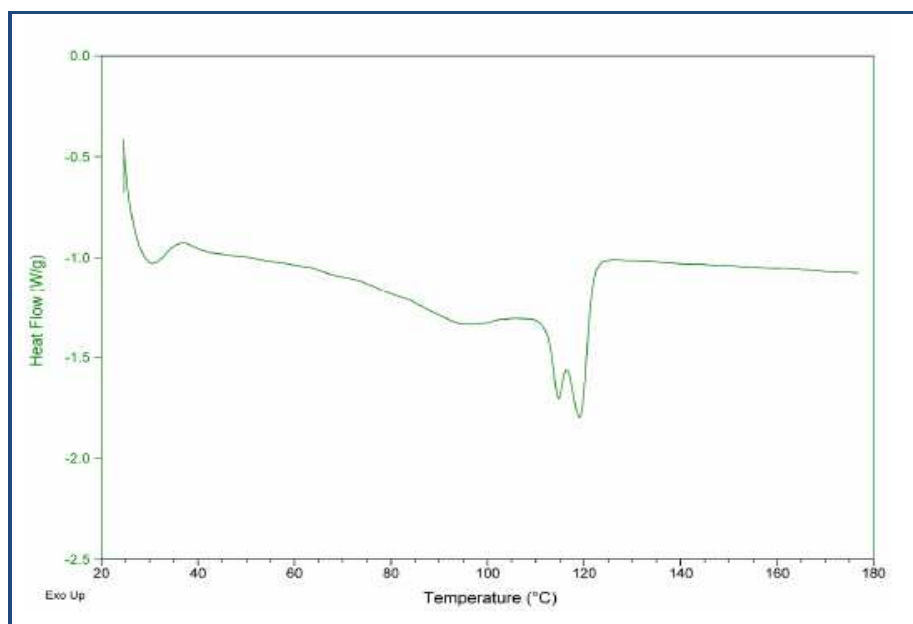
Cho [11], nas análises térmicas das blendas de PEBD e PELBD, observou que o PELBD apresentou dois picos de fusão, e atribui este fato a possível presença de diferentes cristais com temperaturas de fusão distintas. Já para a blenda PELBD/PEBD ocorreu à formação de cristais separados com diferentes espessuras lamelares, quando resfriado.

Lee [44] também observou dois picos de fusão diferentes para todas as composições das blendas PELBD/PEBD, indicando separação de fase cristalina. Outra observação é que os picos da blenda são menores que o polímero puro.

Concluiu que os picos mais altos poderiam ser atribuídos a co-cristalização do PELBD/PEBD. Santos [40] observou este mesmo efeito, e concluiu que uma das possíveis causas para este fato ter ocorrido está relacionado com a heterogeneidade dos cristalitos presentes no material.

Liu [29] observou na análise térmica das blendas m-PEAD/m-PELBD a presença de somente um pico de fusão e cristalização, indicando a existência de uma única espécie de cristal em toda a composição. A curva de DSC da blenda se mostrou muito semelhante à curva dos polímeros puros, indicando a miscibilidade da blenda, confirmando resultados obtidos nas análises reológicas. Já para as blendas de m-PELBD /PEBD dois picos distintos são observados, além do fenômeno da não co-cristalização, sendo este atribuído ao elevado numero de ramificações do PEBD.

Figura 10 Curva de DSC do m-PELBD [40]



Quando se varia a porcentagem do m-PELBD e PEBD na blenda, observa-se uma influência direta na formação dos cristalitos, que provocam um alargamento no pico de fusão, pois o m-PELBD apresenta maior cristalinidade e diferentes temperaturas de fusão em relação ao PEBD.

Cran [41] utilizou a de DSC em seu trabalho de caracterização e otimização de blendas de PE, observando variações nas curvas do termograma em função

das variações das diferentes ramificações das cadeias laterais de PELBD, PEBD, m-PELBD, PEAD. Neste mesmo trabalho foram observadas as diferentes temperaturas de cristalização para cada blenda.

BECKER et al.[42] utilizaram esta técnica para análise térmica de PEBD e PELBD comerciais, utilizando extrusoras de dupla e mono rosca para comparar os resultados. Observou-se a variação do comportamento térmico quando se adiciona PELBD ao PEBD, devido à diferença na cristalinidade, o que pode ser justificada pelos diferentes comonômeros, que impedem a formação de lamelas, levando a uma estrutura amorfa, ou seja, quanto maior o numero de ramificações, menor a temperatura de fusão.

A conclusão com relação ao experimento é que o aumento da proporção de PELBD na mistura de PEBD/PELBD não interfere na cristalinidade das misturas, porém aumenta a quantidade de cristalitos que se fundem em temperaturas mais elevadas, interferindo em algumas características importantes de processamento, como estabilidade do balão, propriedades óticas.

Quental [43] estudou uma técnica de caracterização PELBD, por cristalização isotérmica a partir do estado fundido, utilizando os polietilenos da Tabela 3.

Tabela 3 Especificação dos Polietilenos

	PL1880	Dowlex 2045	Elite 5400	LFH 118
Catalisador	Metalocenico	Ziegler-Nata	Ziegler-Nata/ metallocenico	Ziegler- Nata
Comonômero	1-Octeno	1-Octeno	1-Octeno	1-hexeno
Índice de fluidez (g/10min)	1	1	1	1
Mn x 10 ⁻³ (g/mol)	76	44	58	46
Mw x 10 ⁻³ (g/mol)	172	228	220	223
Mw/Mn	2,3	5,2	3,7	5
T _c (°C)	78	99	99	105
T _f (°C)	101	123	124	126
χ _c (%)	31	46	41	47
d (g/cm ³)	0,92	0,92	0,916	0,92
Ramificação	hexila e longas	hexila	hexila	butila
Ramificação	34	11	13	14
Nomenclatura	Oct-M	Oct-ZN	Oct-ZN/M	Hex-ZN

Na avaliação dos resultados, observou que as curvas de DSC apresentaram pelo menos dois picos de fusão diferentes, o que pode ser explicado pela distribuição heterogênea dos comonômeros ao longo da cadeia. Outro ponto

relevante é o fato do PELBD oct –M, apesar de apresentar maior massa molar, sua temperatura de fusão e cristalização é menor que os demais, sendo a explicação para este fato atribuído ao maior teor de comonômeros.

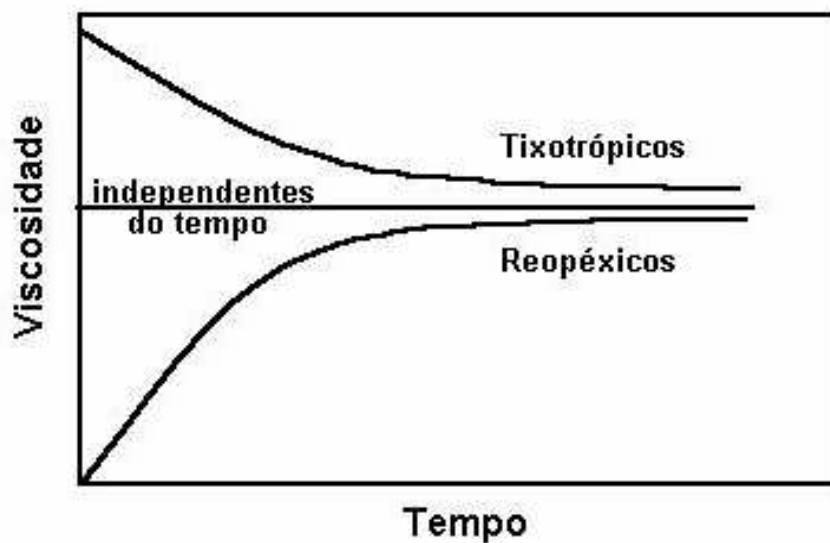
2.5. ANÁLISES REOLÓGICAS

O comportamento reológico das blendas é de fundamental importância para se definir as condições de processamento das blendas. Os polímeros apresentam um comportamento especial quando comparado aos demais materiais, pois apresentam as características de sólido elástico e líquido viscoso ao mesmo tempo, comportamento é denominado de viscoelástico.

Quando sujeito ao campo de cisalhamento os polímeros podem apresentar diferentes comportamentos, conforme ilustra a FIGURA 11. Quando as taxas são muito baixas, os polímeros apresentam comportamento Newtoniano. Tal comportamento não é muito comum nos principais processos de conformação de polímeros, sendo mais comum nos processos de compressão e calandragem, onde as taxas de cisalhamento utilizadas são baixas.

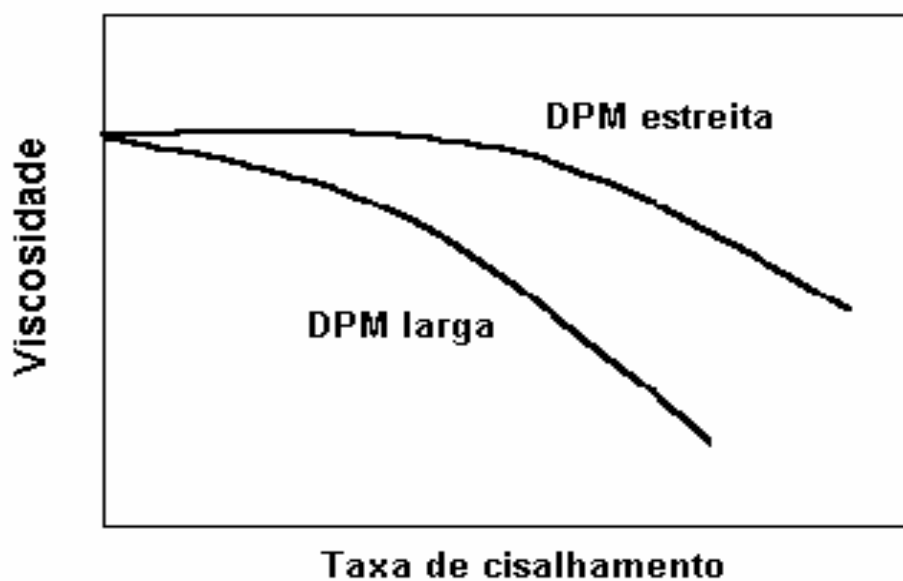
Quando a viscosidade diminui com o aumento das taxas de cisalhamento, é dito que o polímero apresenta comportamento pseudoplástico. Tal comportamento é comumente observado em polímeros fundidos, onde ocorre o desemaranhamento das macromoléculas e posterior orientação das mesmas. Outro comportamento é o dilatante, observado quando o material apresenta um aumento na viscosidade com o aumento das taxas de cisalhamento aplicadas, comportamento observado em algumas soluções e emulsões de PVC [22]

Figura 11 Curvas de fluxo para fluido Tixotrópicos e Reotrópicos [45]



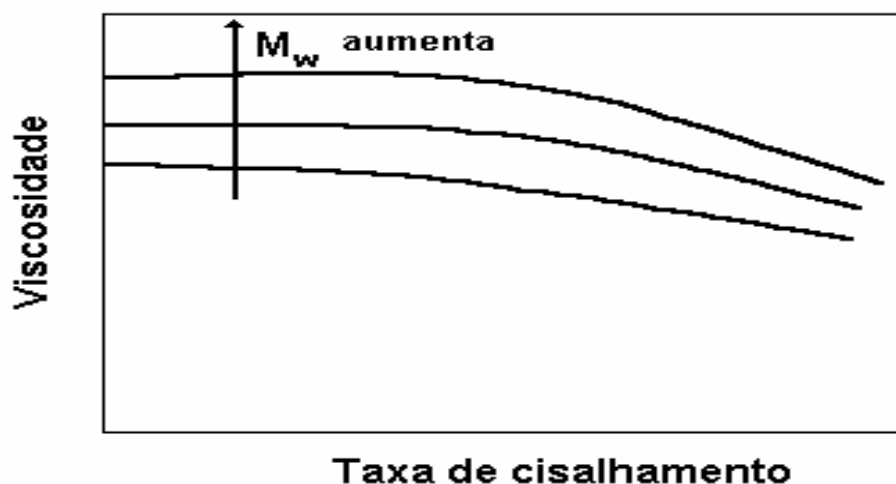
O comportamento reológico é afetado diretamente por dois fatores: DPM e M_w . Quando a distribuição de peso molecular é mais larga, para um dado M_w , a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento apresenta uma tendência de queda mais acentuada. Entretanto, se a distribuição é mais estreita a curva apresenta uma inclinação menos acentuada, conforme indicado na FIGURA 12.

Figura 12 Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero de mesmo peso M_w , mostrando a influência de distribuição de peso molecular.



A FIGURA 13 mostra a influência da M_w em polímeros com mesma DPM. Neste caso, quanto maior a M_w , maior a viscosidade do polímero, assim como o platô newtoniano.

Figura 13 Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento mostrando a influência de M_w .



Polímeros com diferentes estruturas químicas apresentarão respostas diferentes as deformações, sendo que polímeros alifáticos lineares oferecem menor resistência a deformação que um polímero com anéis aromáticos.

A relação entre viscosidade de um polímero ramificado e outro linear com mesmo peso molecular, pode ser expressa pela equação 6:

$$\frac{\eta_b}{\eta_i} = g E_{(g)} \quad (6)$$

Onde

η_b é a viscosidade do polímero ramificado,

η_i é a viscosidade do polímero linear

g é a razão entre os raios quadráticos médios dos polímeros ramificados e lineares e $E(g)$ é igual a $g^{5/2}$ quando as cadeias estão emaranhadas.

A viscosidade η_0 pode ser expressa ao mesmo tempo como uma função do peso molecular e uma função da temperatura pela equação abaixo onde pode ser calculada a energia de ativação das blendas.

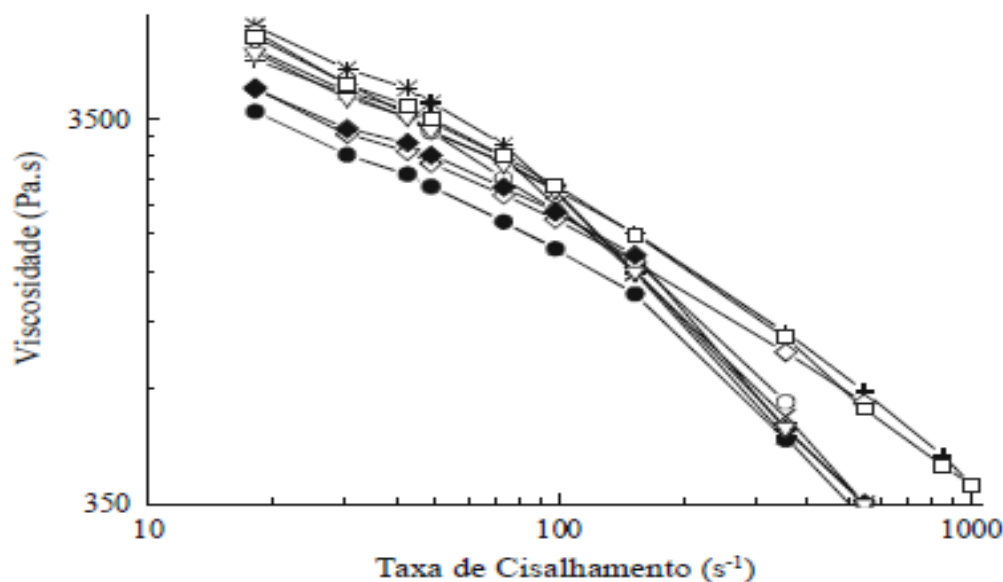
$$\eta_0 = aM_w^{3,4} \exp(Ea/RT) \quad (7)$$

Guerrini [46] em seu estudo de propriedades reológicas, óticas e morfológicas de filmes soprados de PELBD e PEBD, avaliou a energia de ativação (Ea) das blendas, onde observou que o valor da Ea foi maior que a do PELBD. Esse resultado observado é devido às cadeias longas e ramificadas do PEBD, que quando em repouso apresentam maior emaranhamento, por consequência maior energia para iniciar o fluxo.

BECKER et al.[42] analisaram o comportamento reológico das blendas preparadas com polietileno PEBD e PELBD, utilizando reômetro capilar com capilar de razão L/D igual a 20, a temperatura de 190°C e taxa de cisalhamento de 20 a 1000 s^{-1} . Conforme observado na FIGURA 14 a variação de viscosidade com a taxa de cisalhamento ocorre de maneira distinta, sendo influenciada pelas ramificações e massa molar.

Com relação às amostras de blendas de PELBD preparadas com 70, 80 e 90% de PEBD não foram observadas variações na viscosidade entre amostras processadas em extrusora de rosca simples e rosca dupla nas taxas de cisalhamento avaliadas. Em baixas viscosidades algumas amostras apresentaram variação na curva reológica da mistura, que foi atribuída ao maior cisalhamento observado na extrusora de rosca simples em relação à dupla, causando a maior quebra das cadeias do PEBD.

Figura 14 - Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C dos PELBD. – * – A (C4/ZN/FG/71), – + – B (C4/ZN/FG/90), – • – C (C4/ZN/Sol/100), – 0 – D (C6/ZN/FG/58), – ◊ – E (C8/ZN/Sol/100), – x – F (C8/Met/Sol/90), – ◆ – (C8/Met/Sol/111), – ▽ – H (C8/ZN/Sol/80) e – □ – I (C8/ZN/Sol/64



Perez et al.[47] estudaram a reologia das blendas de m-PELBD /PEBD, utilizando polietilenos comerciais, onde as blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla. As análises DMA das amostras foram feitas em reômetro ARES, operando em modo de cisalhamento oscilatório, usando placas de geometria paralelas diâmetro 25 mm e frequência variando entre 10^{-2} a 10 Hz e a temperatura de 130 a 190 °C, usando atmosfera com gás inerte para evitar degradação.

Um dos resultados importantes obtidos neste trabalho foi que o PELBD mostrou menor viscosidade em fluxo constante. Assim, a taxa de cisalhamento que ocorreu na mistura da blenda imiscível de 47,5% m-PELBD /52,5% PELBD, indicou que o PELBD constitui uma fase continua devido sua baixa viscosidade. Portanto, os resultados indicam que a morfologia que se desenvolve nas blendas imiscíveis apresenta o PELBD de menor viscosidade em volta da fase dispersa de m-PELBD. No entanto, a imiscibilidade impede a melhor homogeneização exigida no processo de extrusão de filme por sopro, o qual exige uma boa homogeneização em relação a outros processos.

2.5.1. REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

As análises reológicas fornecem informações relacionadas ao comportamento dos polímeros quando sujeitos a diferentes condições de cisalhamento e variações nas temperaturas de processamento [45]. As propriedades reológicas dos polímeros em regime oscilatório são fundamentais, pois permitem avaliar informações relacionadas à estrutura molecular e seu comportamento de viscoelasticidade.

A caracterização reológica também vem sendo muito utilizada para inferir na morfologia da blenda. Fang et al.[24] utilizaram esta técnica para fazer caracterização das propriedades reológicas de blenda de m-PELBD/ PEBD.

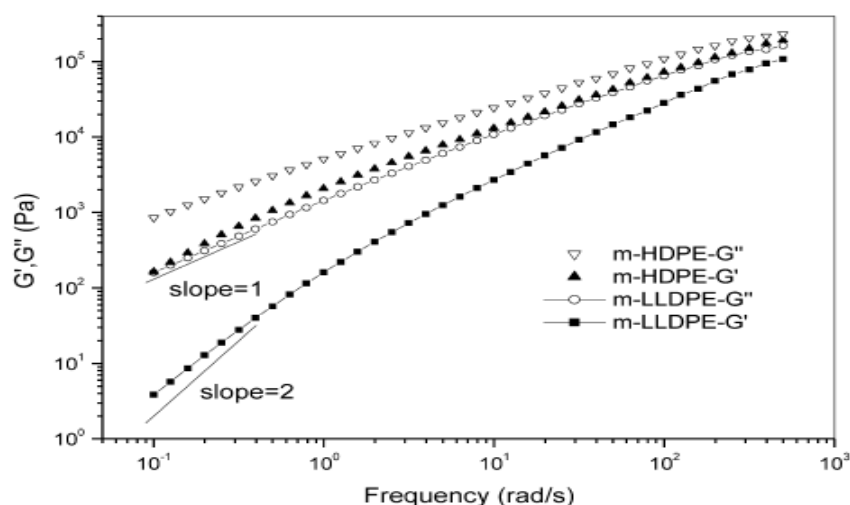
Para grande parte dos polímeros no estado fundido, é possível relacionar a sua viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a sua viscosidade complexa. Esta regra é conhecida por regra de Cox-Merx [22].

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|, \text{ quando } \dot{\gamma} = \omega \quad \text{equação de Cox-Merx (8)}$$

É fundamental que se conheça as propriedades reológicas dos polímeros no processamento dos mesmos, fornecem informações importantes a respeito da viscoelasticidade dos materiais representado na FIGURA 15.

O módulo de cisalhamento G' está associado a quantidade de energia armazenada e está relacionado ao comportamento elástico dos polímeros, enquanto o módulo de perda G'' é a quantidade de energia dissipada [11, 22, 26, 48]. O log. de $G' \times G''$, também chamado de regra de Cole-Cole, pode ser utilizado para inferir a miscibilidade da blenda. De acordo com este método, se a blenda for miscível, as misturas apresentam correlação linear, com coeficientes lineares próximos aos dos polímeros puros [23].

Figura 15 Comparação dos módulos de armazenamento e perda a 180°C para m-PELBD e m-PEAD



Esta técnica está sendo utilizada por vários autores em seus trabalhos de pesquisa. Hak et al. [5] utilizaram esta técnica em seus estudos de reologia do fundido da blenda do copolímero etileno 1-octeno sintetizado por catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores metallocênicos, sendo que dos quatro grades analisados apenas um demonstrou ser miscível. As curvas dos polímeros puros apresentavam uma mesma inclinação dos polímeros na blenda.

Outra forma utilizada para inferir a miscibilidade de uma blenda é a utilização da regra do log. de aditividade [49]. Liu et al. [29] utilizaram tal regra para determinar a miscibilidade da blenda de m-PEAD / m-PELBD, porém a blenda de m-PELBD/ PEBD apresentou desvio na curva, indicando imiscibilidade entre os componentes. Este resultado diverge dos obtidos por Peon et al. [30] que, utilizando o modelo de dupla reptação, verificaram desvio positivo na viscosidade Newtoniana e concluíram que a blenda m-PELBD/PEBD estudada era miscível.

Kwak et al.[50] utilizaram esta técnica de análise reológica para inferir na miscibilidade de blendas formadas por poliolefinas convencionais e mPE, onde somente a blenda de PEAD+MCPE foi considerada miscível, pois apresentaram curvas com mesma inclinação e pontos sobre posição. As demais blendas PP+MCPE, CoPP+MCPE, TerPP+MCPE apresentaram curvas nos gráficos de G' versus G'' com diferentes inclinações, o que levou a conclusão de miscibilidade pobre entre componentes em tais blendas, embora todas tenham sido consideradas mecanicamente compatíveis.

Cho [11] utilizou Cole-Cole e regra da aditividade com informações reológicas para inferir nas propriedades morfológicas no estado fundido da blenda PELBD/PEBD (FB0800), PEBD/PELBD (FB0800), PELBD/PEBD (FB300), onde somente a ultima composição formou curvas com comportamento característica de semi circulo, demonstrando que a blenda é miscível. Para as demais blendas não foi possível inferir sobre miscibilidade devido as curvas não apresentarem forma de semi-circulo.

Fang et al.[24] concluíram que a blenda m-PELBD (com comonômero C6 e Mw 111.900 g/mol)/PEBD (com Mw 116.400 g/mol), era imiscível. Já a blenda m-PELBD (com comonômero C8 e Mw 116.400 g/mol)/PEBD (com Mw 119.400 g/mol) apresentou miscibilidade no estado fundido.

Lee [44] concluiu que a blenda formada por PEAD/PELBD, que apresentavam massa molar próxima, era miscível no estado fundido em todas as composições.

2.5.2. REOMETRIA CAPILAR

A reometria capilar consiste em se realizar as medidas de vazão em um tubo em função pressão. Apresenta relevante importância para entendimento das propriedades reológicas dos polímeros, principalmente porque nos processos de produção as taxas de cisalhamento aplicadas são elevadas [47].

Na reometria capilar as taxas de cisalhamento são mais elevadas, e a distribuição de peso molecular mais larga tende a ter maior efeito nesta região, fazendo com que a curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento tenha uma tendência de queda mais acentuada.

O ajuste das curvas de reometria placas paralelas e capilar pode ser feito utilizando a equação de Cross:

$$\eta = \eta_0 / [1 + (\tau_0 \dot{\gamma})^{1-n}] \quad (9)$$

Onde: η_0 é a viscosidade a taxa de cisalhamento zero

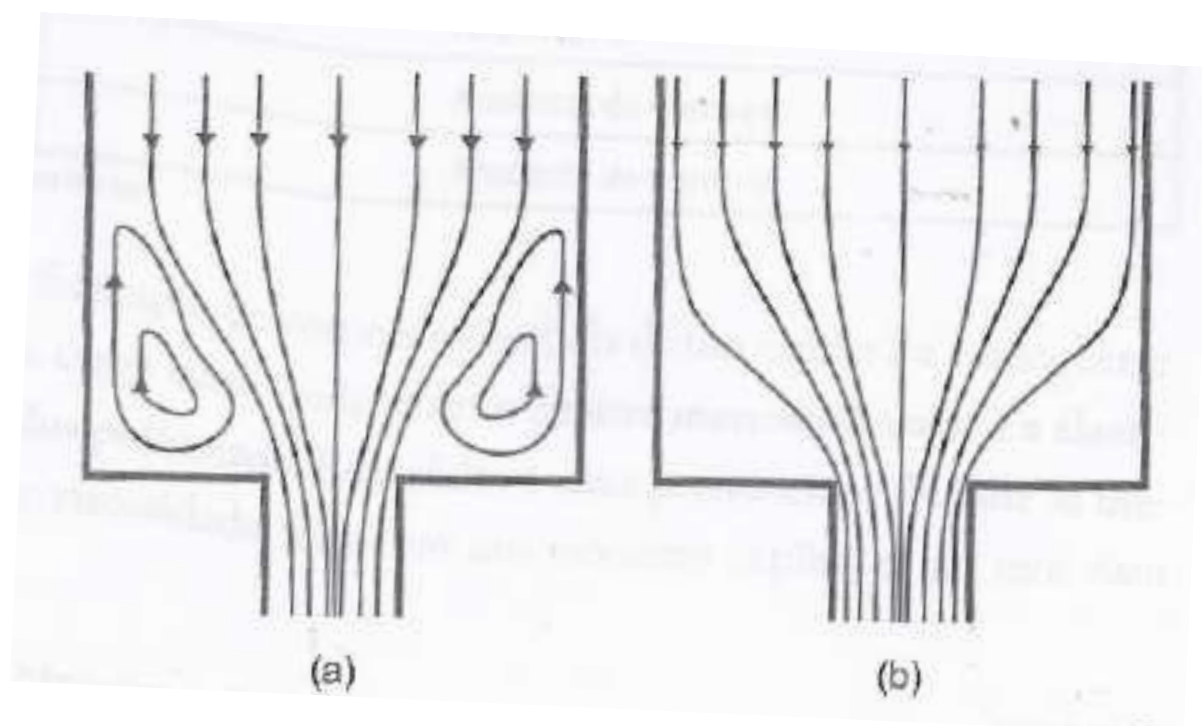
τ_0 É o tempo de relaxação

Liu et al.[29] utilizaram a equação de Cross no estudo das propriedades térmica e reológicas de m-PELBD e com blendas m-PEAD e PEBD, por ser

dentre os modelos disponíveis o que apresentou ajuste razoável para a curva de viscosidade.

É comum nesta técnica a ocorrência de um fenômeno chamado de vórtices, observado quando se trabalha com polímero não Newtoniano e com elevado número de ramificações longas nas suas cadeias poliméricas. Estas cadeias provocam perda de carga na região de entrada do tubo do capilar devido a presença das ramificações nas cadeias poliméricas, principalmente nos polímeros de baixa densidade. A FIGURA 16 representa esse fenômeno que ocorre devido às moléculas de baixa densidade apresentar uma diferença de velocidade entre a frente e a cauda da macromolécula, o que provoca um estiramento da macromolécula.

Figura 16 Linhas de fluxo na entrada de um capilar de: (a) PEBD; (b) PEAD [45]



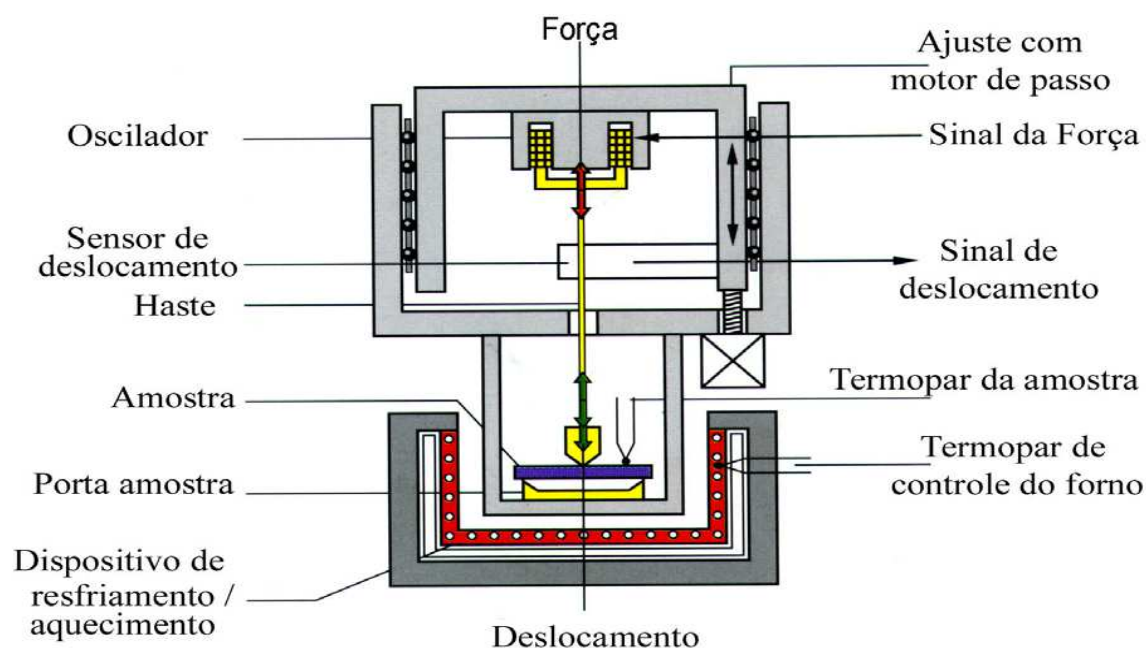
2.5.3. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA- DMA

Esta técnica de análise que utiliza um equipamento conforme representado esquematicamente na FIGURA 17, é utilizada quando se deseja fazer a caracterização de polímeros [45, 47-51] utilizando como parâmetros os métodos

de relaxação. Se apresenta mais sensível que as técnicas de análise térmica como o DSC para medidas de temperaturas de transições vítreas [52].

A informação que se busca com a utilização desta técnica está relacionada com o módulo elástico (E') e o módulo de dissipação viscosa, variando a temperatura enquanto é avaliado o comportamento da tensão - deformação [40].

Figura 17 Representação esquemática do equipamento



Através desta análise é possível a avaliação dos polímeros quanto à miscibilidade da blenda polimérica, através da análise das curvas de E'' . A presença de dois picos correspondentes às relaxações originais da parte amorfa de cada polímero (T_g 's) indicam que a blenda é imiscível. Por outro lado a presença de um pico único indica miscibilidade da blenda. A transição $\tan\delta$ é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, e pode fornecer informações relativas a contribuição viscosa e elástica dos componentes do material visco-elástico. Materiais com valor de $\tan\delta$ menores que 1 apresentam maior comportamento elástico e talvez apresentem alto módulo de armazenagem.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

(10)

Santos [40] em seu trabalho de caracterização de blendas de m-PELBD/PEBD, observou uma maior rigidez na estrutura do PEBD em relação ao m-PELBD. Por consequência a adição de maior porcentagem de PEBD torna a blenda mais rígida devido a maior dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas, as quais se encontram entrelaçadas entre si pelas suas cadeias laterais longas e ramificadas.

Niaounakis et al.[53] utilizou a técnica de DMA para investigar as propriedades termo-mecânica de blendas de m-PELBD/PEBD e z-PELBD/PEBD. A blenda m-PELBD/PEBD apresentou maior módulo abaixo da T_g e módulo inferior após a T_g , comportamento inverso ao observado para a blenda z-PELBD/PEBD. Outra técnica utilizada para inferir na compatibilidade da blenda foi a utilização das curvas do gráfico do Log do módulo de armazenamento (E') versus o Log. do módulo de perda (E''). Segundo esta técnica desenvolvida por Han, se a blenda apresentar a curva com inclinação igual ao polímero puro, esta será considerada miscível. Como resultado observou a miscibilidade da blenda m-PELBD/PEBD e imiscibilidade para a blenda z-PELBD/PEBD.

Starck [54] utilizou a análise termo-mecânica para estudar copolímero etileno em polímeros sintetizados por catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta. Quando o comonômero utilizado é o mesmo, espera-se que as curvas das transições β apresentem o pico na mesma temperatura, variando apenas as intensidades dos picos. Por outro lado, diferentes comonômeros tendem a deslocar os picos de transição, e as intensidades dos picos podem sofrer pequenas alterações. Como resultado de sua análise, concluiu que essa técnica pode ajudar na investigação, dando informações para avaliar a distribuição de ramificações e sua influência em muitas das propriedades dos polímeros Z-N e MPE.

2.5.4. VISCOSIDADE

Majumdar et al.[2] estudou blendas ternárias de polietilenos metalocênicos e convencionais preparadas com diferentes proporções de PELBD e PEBD, conforme tabela 4. A blenda de PELBD foi preparada com diferentes quantidades de m-PELBD e c-PELBD, também com mudanças na porcentagem de PEBD, a

qual variou de 25 a 50% para avaliar as propriedades. O processamento foi efetuado em extrusora de rosca dupla com contra-rotação. As temperaturas de processamento utilizadas foram 170, 190, 200, e 210 °C, e rotação de 50 RPM. O material extrudado foi resfriado com água e peletizado em seguida.

Tabela 4 Composição de blendas de m-PELBD/c-PELBD/PEBD

	m-PELBD (wt %)	c-PELBD (wt %)	PEBD (wt %)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	0	75	25
5	18,75	56,25	25
6	37,5	37,5	25
7	75	0	25
8	0	50	50
9	50	0	50

O valor do MFI foi medido usando reômetro Davenport, modelo 10 de acordo com o método ASTM D1238, com temperatura de 190°C, e obtido os valores conforme tabela 5.

Tabela 5 Valores dos índices de fluidez de diferentes blendas a 190°C

Sr.No	Composição Blenda Wt%			MFI Valor(g/10 min)		Taxa de MFI 5 kg and MFI 216 kg
	m-PELBD	c-PELBD	PEBD	216 Kg	5 Kg	
1	100	0	0	0,798	2,486	3,15
2	0	100	0	0,914	2,834	3,1005
3	0	0	100	3,7902	11,8214	3,118
4	0	75	25	0,9417	2,9384	3,125
5	18,75	56,25	25	0,8967	2,7979	3,1202
6	37,5	37,5	25	0,8728	2,7232	3,119
7	75	0	25	0,8256	2,5741	3,117
8	0	50	50	1,3402	4,183	3,121
9	50	0	50	1,2268	3,82	3,113

Os resultados indicam que o MFI do m-PELBD é um pouco menor que c-PELBD, e quando comparado com PEBD os valores dos demais são muito inferiores. Os resultados estão ligados a quantidade m-PELBD, e sempre que a quantidade aumenta na composição o valor de MFI diminui. Estes resultados estão relacionados com a forma da estrutura da cadeia, já que o m-PELBD tem uma cadeia mais linear que o PELBD.

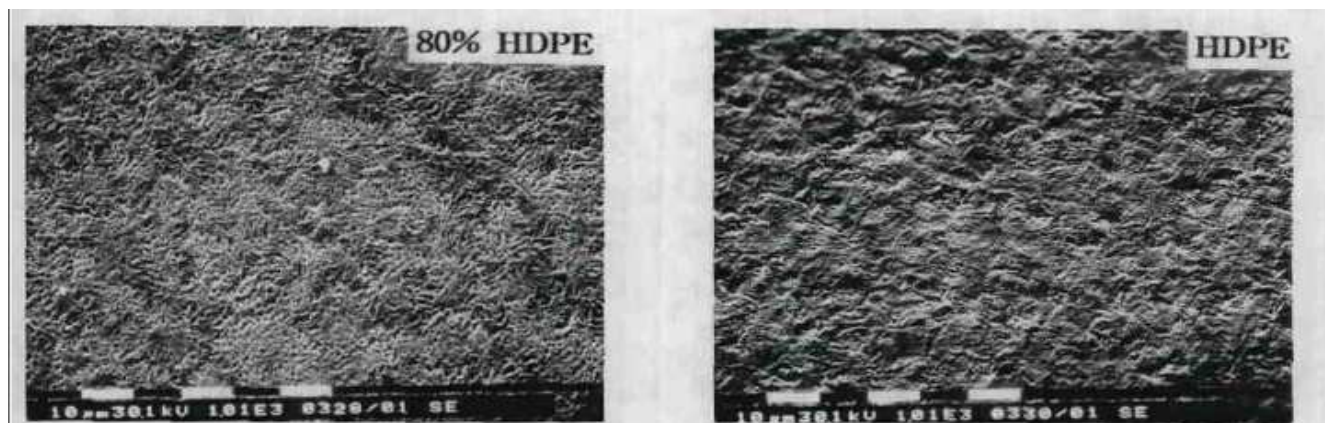
2.5.5. MORFOLOGIA DE BLENDA

Hanjin [50] estudou a morfologia de blendas de polietilenos metalocênicos e poliolefinas convencionais, onde foram escolhidas resinas com índice de fluidez semelhante. Foi utilizado MCPE (polietileno metalocênico), 1-octeno comonômero, PEAD, PP, CoPP (polipropileno-co-etileno) e TerPP (polipropileno-co-etileno-co-1-butileno). As blendas de MCPE com cada PEAD, PP, CoPP e TerPP foram preparadas nas proporções de 95/5, 90/10, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 10/90 e 5/95. O processamento foi realizado em extrusora de rosca dupla PL200 em modo de contra rotação. A temperatura usada no processamento foi 190, 200, 210 °C, para cada zona de alimentação, e rotação definida em 50 RPM. A resina pura foi processada nas mesmas condições. A morfologia das blendas foi analisada em MEV Jeol JSM-840^a de 15KV, onde amostras foram fraturadas por ensaio de tração e fraturadas criogenicamente, sendo microtomadas a -100 °C. As amostras foram atacadas com ácido permangânico e enxaguadas com peróxido de hidrogênio e água destilada e sua superfície recoberta com ouro.

O resultado obtido para amostra pura do MCPE não apresenta nenhuma característica marcante. Mas com 10% do PEAD adicionado, apresenta-se com uma fase bem dispersa em fase contínua de MCPE. De 20 a 80 % em peso o PEAD aparece como uma fase monodispersa conforme representação na FIGURA 18.

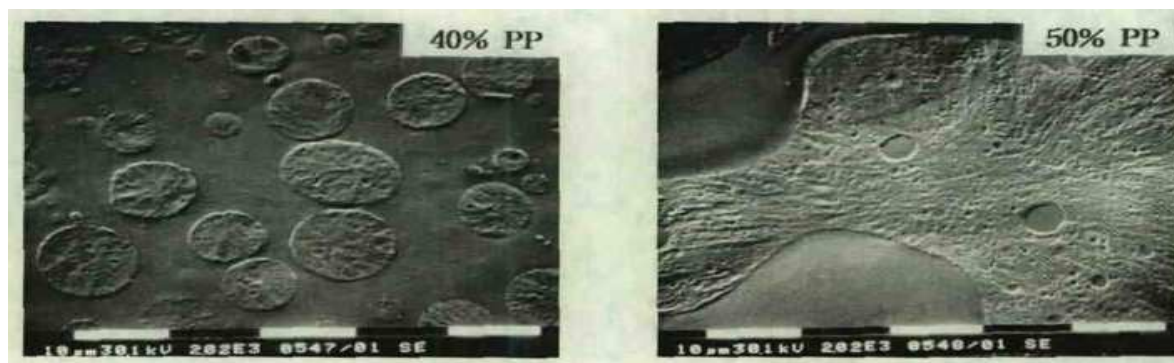
A identificação de fases contínuas implica que o sistema é altamente compatível, o que pode ser explicado pela sua semelhança na estrutura química.

Figura 18 Morfologia de blendas contendo 80% PEAD



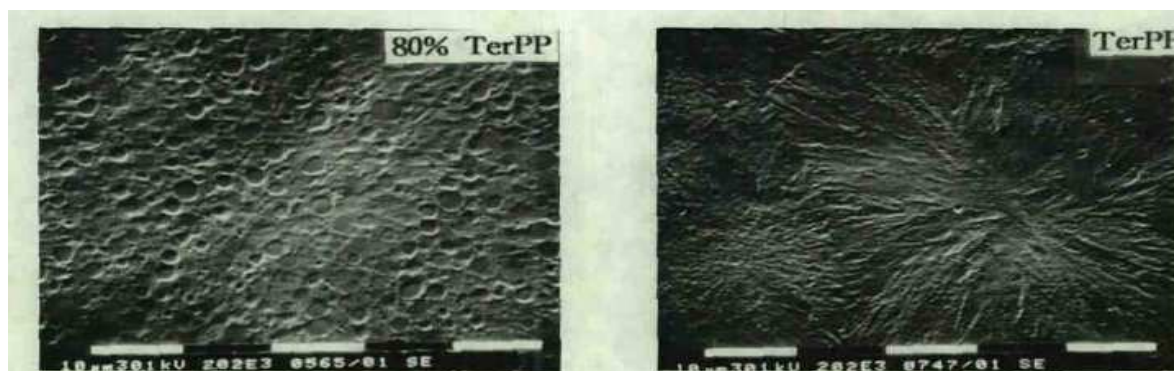
Na FIGURA 19 as blendas de MCPE- PP apresentam uma morfologia heterogênea e sem adesão interfacial. Nas proporções de 20 a 40 % de PP, observa-se um pequeno domínio de PP, e de 50 a 80 %, a blenda apresenta completa separação de fases.

Figura 19 Morfologia de blendas com 40% PP e 50% PP com MCPE.



A FIGURA 20 mostra a morfologia das blendas de MCPE- CoPP e MCPE- TerPP, que se parece com a do MCPE-PP. No entanto a região interfacial entre a matriz e o domínio se mostra ligeiramente interligada, o que pode ser devido aos componentes do comonômero.

Figura 20 Morfologia da blenda MCPE/80%TerPP.



Com relação à morfologia, foi concluído que as blendas com MCPE-PEAD são homogêneas, havendo aumento de miscibilidade quando comparada com as outras três. Nas demais blendas foram observadas regiões interfaciais entre duas fases, fato explicado em função de estrutura química similar nas unidades de etilenos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os materiais usados para a realização desse estudo foram um PEBD e um m-PELBD gentilmente fornecidos pela Braskem SA, cuja especificação técnica é apresentada na Tabela 6.

Foram preparadas blendas nas seguintes proporções PEBD/ m-PELBD: 80/20, 75/25, 70/30, 65/35 e 60/40, além dos polímeros puros.

A preparação da blenda foi feita mediante pesagem manual das quantidades designadas, e posteriormente misturadas manualmente de forma a garantir uma boa homogeneização dos grânulos na alimentação da extrusora.

A principal razão para a escolha desta blenda e nestas proporções se deve a sua larga utilização na indústria de embalagens, principalmente para a indústria do ramo de alimentos.

Tabela 6 - Especificação dos polímeros utilizados

Especificação dos polímeros			
	Unit	PEBD	m-PELBD
Modulo de armazenamento G' -170 °C	Pa	155 - 165	3,5
viscosidade -170 °C	Pas	8300 - 10700	370 - 570
Densidade	Kg/m ³	0,917(0,915 a 0,919)	0,9105 (0,908 a 0,912)
Temperatura de Fusão 1	°C	105,28	102,57 e 107,38
Temperatura de Fusão 2	°C	105,41	97,69 e 107,63
Índice de fluidez	G / 10 min.	5,0 (4,2 a 5,8)	25 (22 a 28)
Mn (g/mol)		142.000	25.400
Mw (g/mol)		350.000	47.000
Mz (g/mol)		1.600.000	76.000

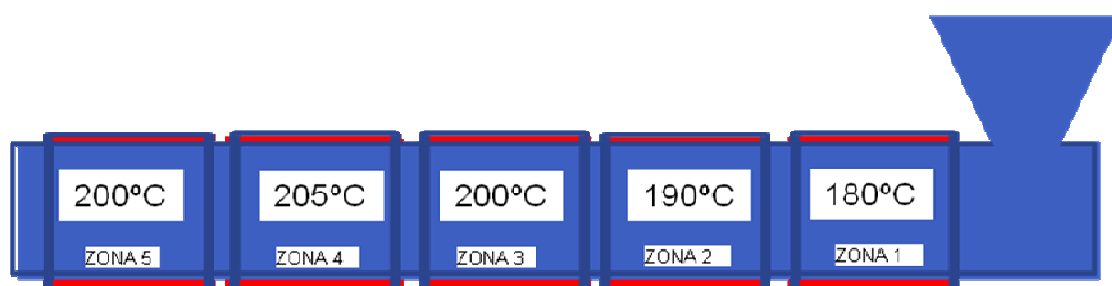
3.2. MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

A- PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

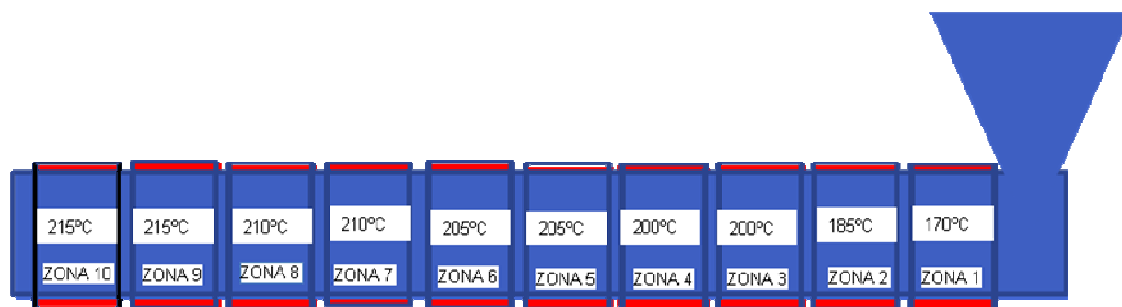
Para que fosse possível uma avaliação na interferência da homogeneização nas propriedades reológicas, o processamento foi realizado tanto em extrusora mono rosca quanto em dupla rosca.

Em uma primeira etapa o processamento foi realizado em extrusoras de rosca simples modelo Oryzon EX 7908, com L/D 25, e rotação da rosca no processamento de 38,1 RPM. O perfil de temperatura utilizado no barril está esquematicamente representado na FIGURA 21.

Figura 21 Perfil temperatura utilizado em extrusora Oryzon EX 7908

A segunda amostra com as mesmas características foi processada em extrusora dupla rosca modelo Coperion ZSK-26, com L/D 40 e rotação da rosca no processamento de 50 RPM. O perfil de temperatura utilizado no barril está esquematicamente representado na FIGURA 22.

Figura 22 Perfil temperatura utilizado em extrusora Coperion ZSK-26.



Após a preparação das amostras das blendas, foram prensados os filmes para análises térmicas. Para tanto foi utilizada nesta etapa uma prensa hidráulica modelo MA 098/AR2020/30, com pressão de trabalho de 267,4 kgf./cm², e temperatura de 180°C durante um período de 2 minutos, formando discos de 20 cm de diâmetro.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA– DSC

A caracterização térmica foi realizada em aparelho de DSC 60 da SHIMADZU. Estas caracterizações visaram o estudo do comportamento térmico de fusão e cristalização dos polietilenos puros e suas blendas, conforme tabela 8. A Tabela 7 apresenta as amostras utilizadas nas análises de DSC, Em cada caso, aproximadamente 5 mg foram extraídas dos corpos de prova preparados pelo processo de prensagem. As amostras foram colocadas em painéis de alumínio.

As condições de ensaio foram: taxas de aquecimento de 10°C por minuto, com patamar a 160 °C por 5 minutos, seguido de resfriamento a 10 °C /min. até a temperatura ambiente, tendo sido empregada atmosfera controlada de nitrogênio.

Foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento para cada amostra, de forma a se estudar o processo de fusão das blendas após resfriamento controlado em DSC. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 7 Amostras utilizadas na análise térmicas em DSC.

Mono rosca			Dupla rosca		
Amostras	PEBD	m-PELBD	Amostras	PEBD	m-PELBD
1	80%	20%	1	80%	20%
2	80%	20%	2	80%	20%
1	75%	25%	1	75%	25%
2	75%	25%	2	75%	25%
1	70%	30%	1	70%	30%
2	70%	30%	2	70%	30%
1	65%	35%	1	65%	35%
2	65%	35%	2	65%	35%
1	60%	40%	1	60%	40%

3.2.3 ANÁLISES REOLÓGICAS

a) REOMETRIA CAPILAR

O comportamento reológico dos polietilenos puros e suas blendas foi estudado via reometria capilar visando a análise da influência da proporção de PEBD/ m-PELBD na viscosidade das blendas em condições de processamento de extrusão. O estudo foi realizado também em diferentes temperaturas do fundido para avaliar o efeito deste parâmetro no comportamento reológico das amostras.

As análises foram realizadas no laboratório de análises reológicas da empresa Braskem, utilizando reômetro capilar modelo Rheo tester 2000 marca Gottfert, com as faixas de temperatura de 150, 175, 200°C. Estas faixas de temperatura foram escolhidas por se aproximarem das faixas de processamento dos polímeros em condições normais de processamento, desta forma os resultados obtidos refletem as condições que o polímero é submetido no processamento.

As taxas de cisalhamento utilizadas foram de 100 a 1000 s⁻¹, sendo estas condições de processamento muito utilizadas quando se trata de blendas [15,23]. O capilar utilizado apresenta diâmetro de 1 mm e com L/D 30. A utilização desta relação de L/D na prática dispensa a aplicação da correção de Bagley para fluidos não Newtonianos. Relações de L/D menores exigem a aplicação da correção, que consiste em corrigir a queda de pressão na entrada do capilar. A técnica de correção consiste em calcular o comprimento de capilar necessário para se obter um fluxo completamente desenvolvido, assim pode-se demonstrar a tensão de cisalhamento corrigida na parede do capilar, de acordo com a equação:

$$\tau_{\text{máxc. corrigida}} = \frac{\Delta P R_c}{2 (L_c - e R_c)} \quad (11)$$

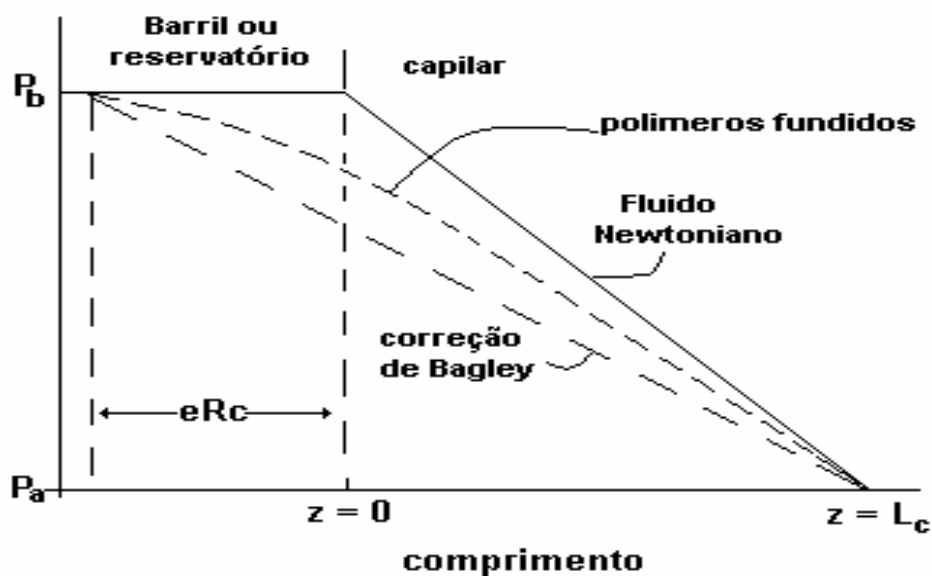
Onde:

O produto eR_c representa o comprimento do tubo capilar necessário para obter fluxo plenamente desenvolvido, com uma queda de pressão extra resultante dos efeitos da entrada do capilar

$R_c \rightarrow$ Raio do capilar

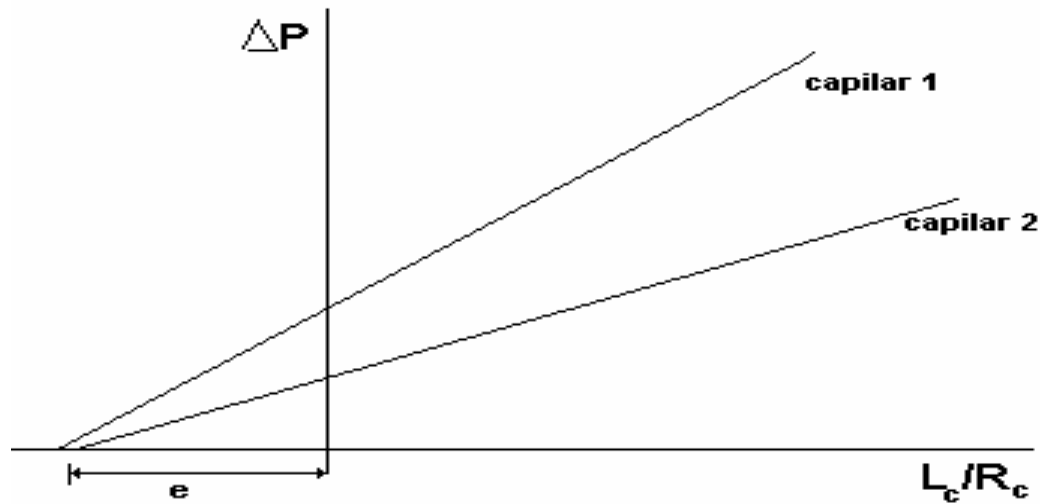
$L_c \rightarrow$ Comprimento do capilar

Figura 23 Pressão através de um tubo capilar



Experimentalmente e é calculado através da utilização de vários capilares com diâmetro $2R_c$ similares, mas com comprimentos L_c diferentes, onde são construídas curvas ΔP em função de L_c/R_c . A correção de Bagley na entrada do capilar é então determinada por extrapolação dessas curvas até pressão igual a zero, isto é, a interseção das retas com o eixo horizontal corresponde ao valor de e , conforme ilustrado pela FIGURA 24.

Figura 24 Curvas para determinar a correção de Bagley



Para os dados obtidos como resultados experimentais foram aplicados a correção de Rabinowitsch. Desta maneira, a taxa de cisalhamento na parede do capilar, é calculada a partir da equação 12.

$$\gamma_{\text{máxcorrigida}} = \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) \left(\frac{3+b}{4} \right) \quad (12)$$

Onde:

$b \rightarrow$ está relacionado com o raio do capilar, comprimento do capilar e fluxo de vazão do fluido.

A utilização da reometria capilar fornece informações em taxas de cisalhamento elevadas, visando complementar informações fornecidas pela reometria de placas paralelas em baixas taxas de cisalhamento.

b) REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

Para complementar as informações obtidas pela reometria capilar a respeito do comportamento reológico que a blenda é submetida em condições de taxas de cisalhamento, foram realizadas as análises em reômetro de placas paralelas modelo MCR 501, Marca Anton Paar, operando em modo oscilatório com frequência angular de 0,0628 a 126 rad/s. A temperatura utilizada na análise foi

de 150,175, 200°C pelas mesmas razões apontadas na análise realizada em reômetro capilar. Foram utilizadas placas de 25 mm para realização das análises, por um período de 35 minutos. Estas análises foram realizadas no laboratório de análises reológicas da Braskem.

C) ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA- DMA

O objetivo desta análise é avaliar informações referentes ao comportamento dos módulos elástico e viscoso da amostra no estado sólido, e desta forma inferir na suas propriedades mecânicas.

Foram preparadas amostras injetadas das blendas em faixas de temperatura sub ambiente de -100 a 100°C em um período de 2 horas para determinação de suas Tg's e para avaliação do comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura.

O equipamento utilizado para realização da análise foi DMA Q800 – TA instruments. As condições de ensaio utilizadas foram de: taxa de aquecimento de 2°C /min. e frequência de 1HZ em modo de flexão.

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISES TÉRMICAS DSC

As curvas de DSC da temperatura de fusão dos polímeros puros m-PELBD e PEBD estão representados nas FIGURAS 25 (a) e (b). A temperatura de fusão do polímero m-PELBD puro foi de 108°C, e a temperatura de fusão do polímero puro PEBD de 105°C. Esta diferença na temperatura pode ser explicada pela diferença na sua estrutura, sendo a do m-PELBD mais cristalina em relação ao PEBD. Na literatura encontram-se valores de temperatura de fusão do m-PELBD de 114 °C e 108 °C para o PEBD [40] e m-PELBD de 112 a 123 °C e 112 °C para o PEBD [4]. Variações de até 5°C são consideradas normais na literatura em função das diferentes estruturas que os polímeros apresentam. Outro fator importante obtido no gráfico da FIGURA 25(a) do polímero puro m-PELBD, é a presença de dois picos de fusão com diferentes temperaturas, o que pode ser atribuído a presença de cristais com diferentes temperaturas de fusão.

Figura 25(a) Temperatura de fusão polímero puro m-PELBD

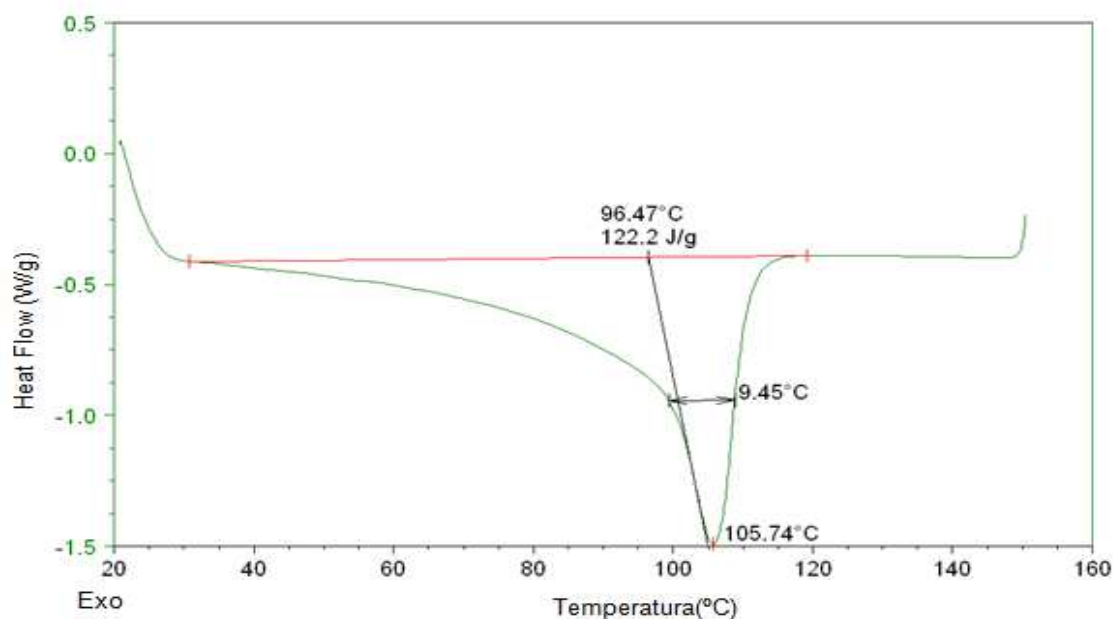
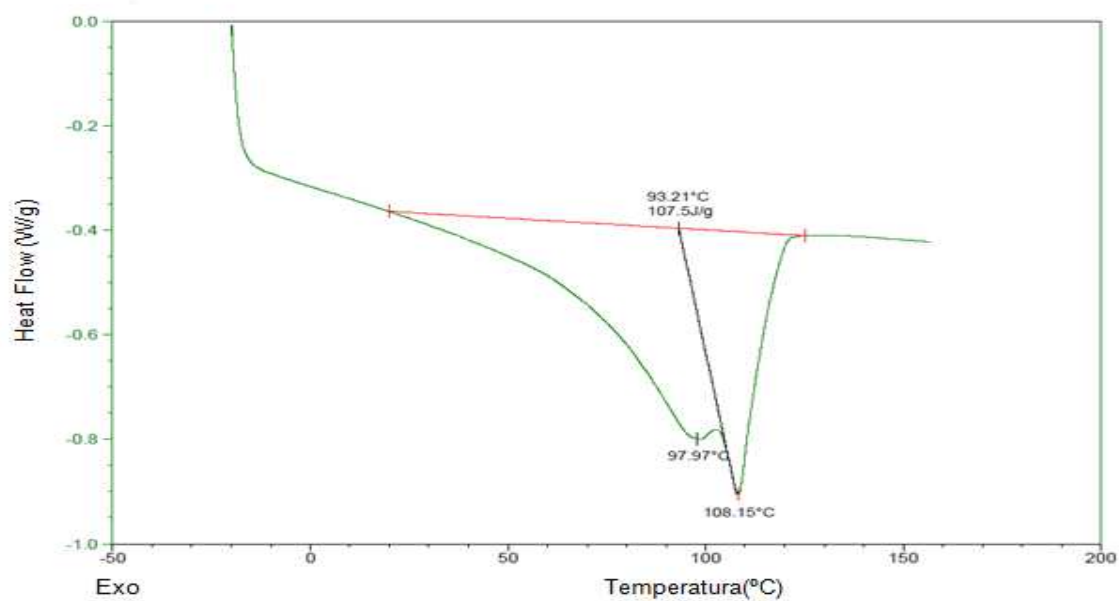


Figura 25(b) Temperatura de fusão polímero puro PEBD



A FIGURA 26 apresenta os resultados das temperaturas de fusão das blends PEBD/m-PELBD. Foi verificado que o maior valor de temperatura de fusão foi observado para a blenda 80/20 com temperatura de fusão de 105 °C e o menor valor de temperatura de fusão foi observado para a blenda com composição 60/40 com temperatura de fusão de 103,5°C. Estas variações de temperatura são observadas para as amostras processadas em extrusoras mono e dupla rosca.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 8, e indicam que uma variação na composição da blenda durante processamento não acarretará em variações nas temperaturas de fusão, e por consequência na qualidade final do produto.

A literatura sugere que a blenda m-PELBD/PEBD é imiscível, mas nos termogramas de fusão não se observa a presença de um segundo pico de fusão. A causa provável é a sobreposição dos pontos de fusão. Este fato é atribuído a pequena diferença nas T_m dos dois polímeros.

Tabela 8 Temperaturas de fusão e cristalização da blenda em diferentes composições

Rosca Simples				Rosca Dupla			
PEBD + m-PELBD		Fusão	Cristalização	PEBD + m-PELBD		Fusão	Cristalização
80%	20%	105 °C	93 °C	80%	20%	104 °C	94 °C
75%	25%	103,5 °C	92 °C	75%	25%	104,3°C	93 °C
70%	30%	104,5 °C	93 °C	70%	30%	104,6 °C	93 °C
65%	35%	103,7°C	92°C	65%	35%	104,3 °C	92 °C
60%	40%	103,5 °C	92 °C	60%	40%	104,6 °C	92 °C
PEBD puro	100%	105 °C	92°C				
m-PELBD puro	100%	108 °C	94°C				

Figura 26 Temperaturas de fusão das blendas PEBD/m-PELBD - Dupla Rosca.

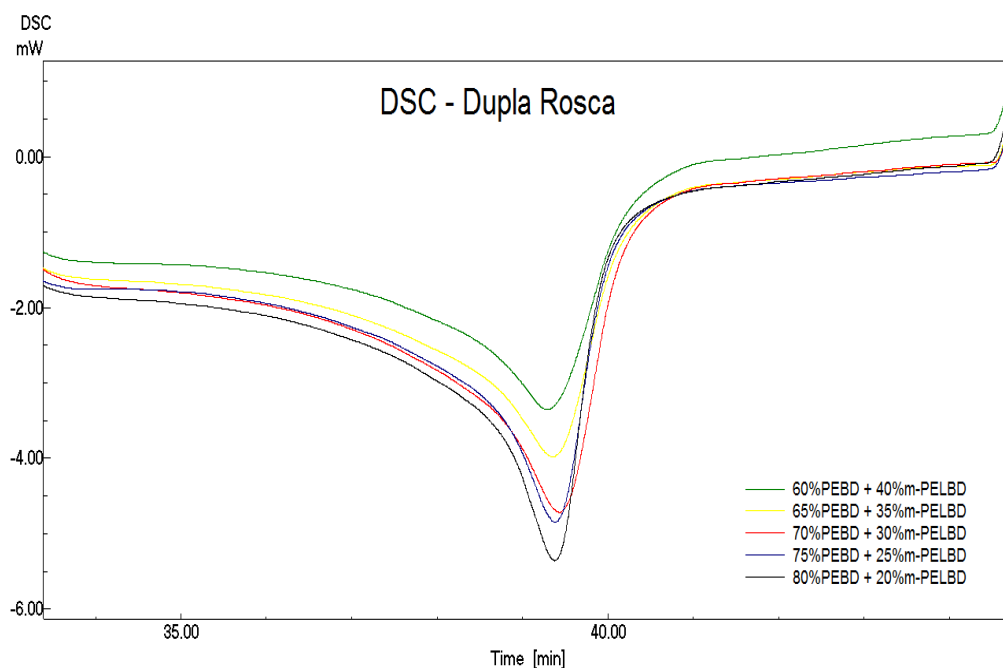
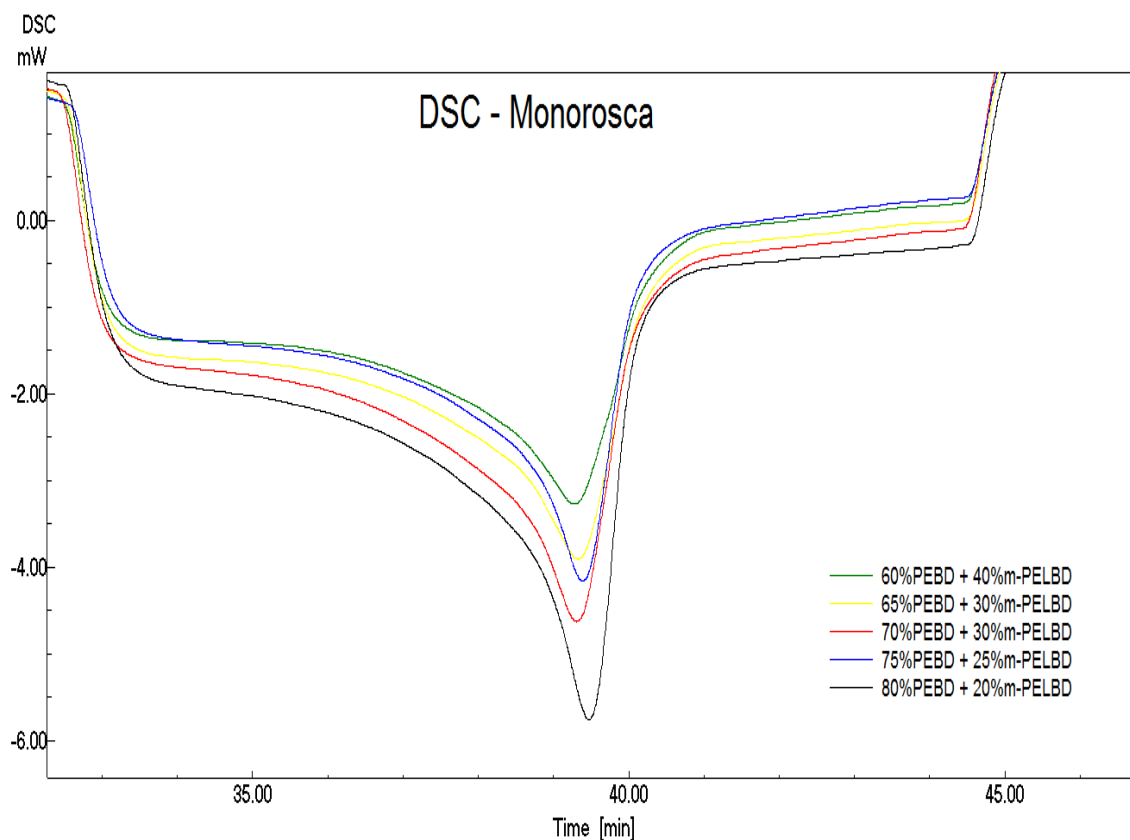


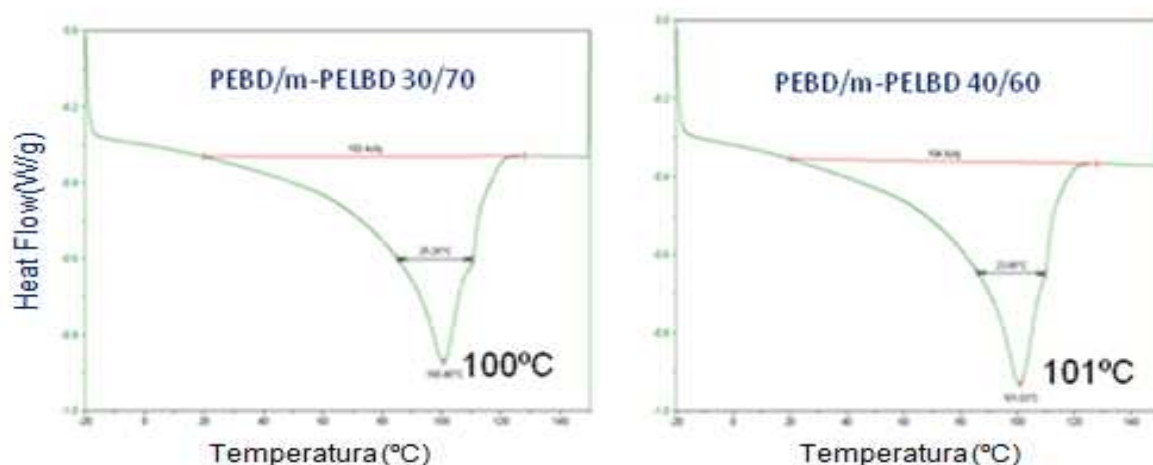
Figura 27 Temperaturas de fusão das blendas PEBD/m-PELBD - Mono Rosca.



Devido os resultados serem muito próximos, para avaliar o efeito de cada polímero na temperatura, foram realizadas mais duas medidas de temperatura de fusão. Entretanto foram invertidas as proporções utilizadas nas blendas PEBD/*m*-PELBD 30/70 e 40/60. Os resultados estão apresentados na FIGURA 28, onde foi

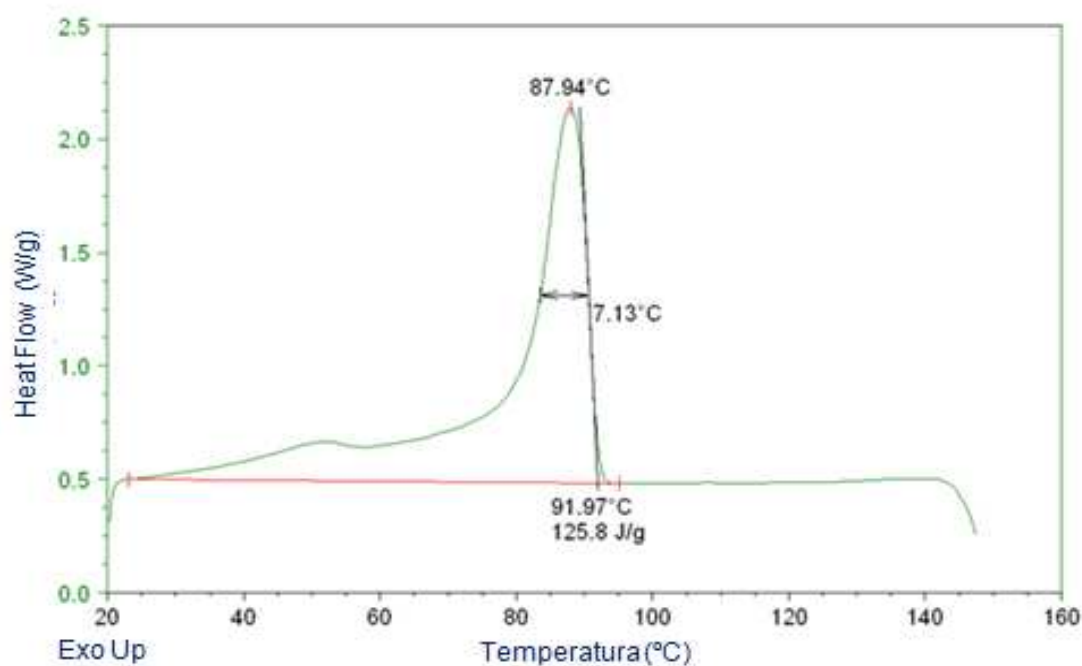
verificado que reduzindo a porcentagem do PEBD, reduz-se a temperatura de fusão, sendo possivelmente influenciada pelo grande número de ramificações presentes na sua estrutura, porém as diferenças ainda são muito pequenas para serem conclusivas.

Figura 28 temperatura de fusão PEBD/m-PELBD nas proporções 30/70 e 40/60%



A temperatura de cristalização do polímero puro PEBD está demonstrada na FIGURA 29 a qual apresentou um valor de 92°C, e das blends nas suas composições analisadas PEBD/m-PELBD 60/40, 65/35, 70/30, 75/25, 80/20, estão abaixo representadas na FIGURA 30.

Figura 29 Temperatura de cristalização do polímero puro PEBD



Todas as composições apresentaram valores de temperaturas de cristalização muito próximos dos polímeros puro, da mesma forma que ocorreu com as temperaturas de fusão das mesmas blendas. Tal fato demonstra que realmente as estruturas muito semelhantes tendem a ter valores de temperaturas próximos dos componentes puros.

Figura 30 Temperaturas de cristalização das blendas PEBD/m-PELBD Dupla Rosca

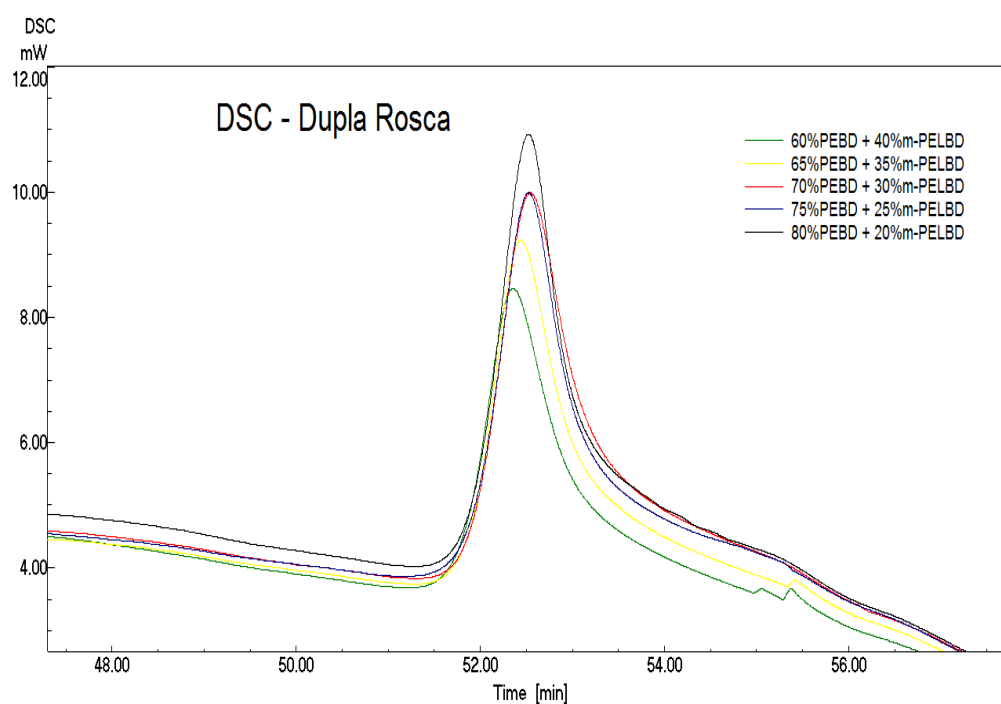
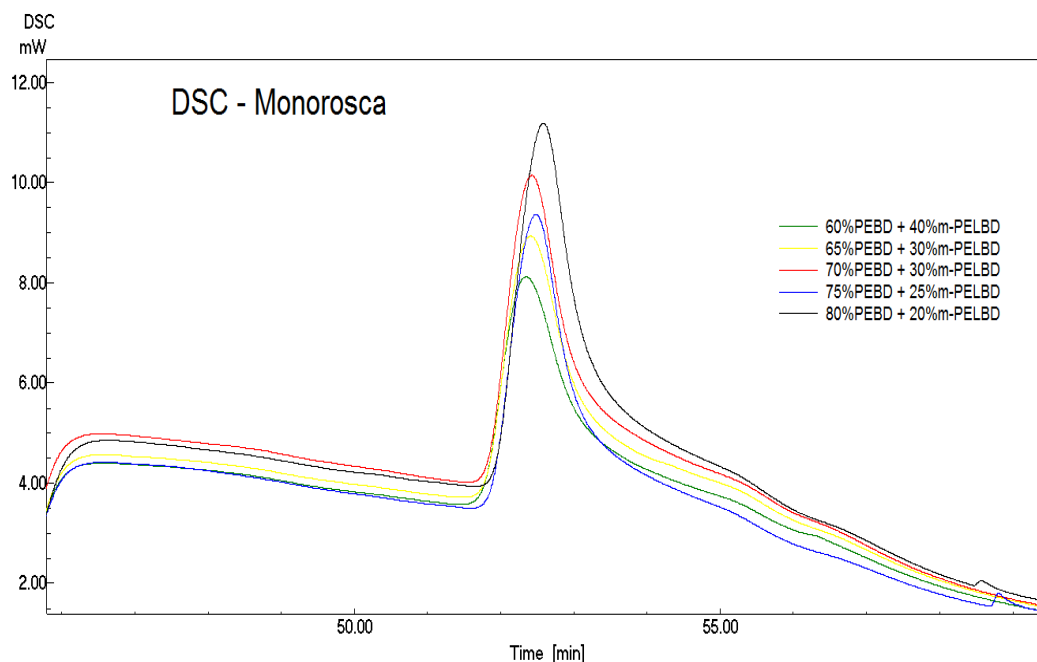


Figura 31 Temperaturas de cristalização das blendas PEBD/m-PELBD - Mono rosca



Os resultados das energias de ativação dos polímeros puros e das blendas, obtidos através das curvas de calibração das diferentes composições estão representados na FIGURA 32, e os resultados estão demonstrados na tabela 9. Através do gráfico da FIGURA 33, Observa-se que o *m*-PELBD que apresenta a maior temperatura de fusão, apresenta a menor valor de energia de ativação, enquanto que o PEBD que apresenta temperatura de fusão menor, apresenta uma maior energia de ativação. Este valor de energia de ativação mais elevado está relacionado com o grande numero de cadeias longas e ramificadas, as quais se apresentam na maior parte completamente emaranhada quando em repouso, sendo necessária uma maior energia para que se o fluxo inicie, comportamento similar ao obtido por Guerrini[46] em seus experimentos com blendas de PELBD com PEBD.

Figura 32 Curvas de calibração para determinação da energia de ativação dos polímeros puros e blends.

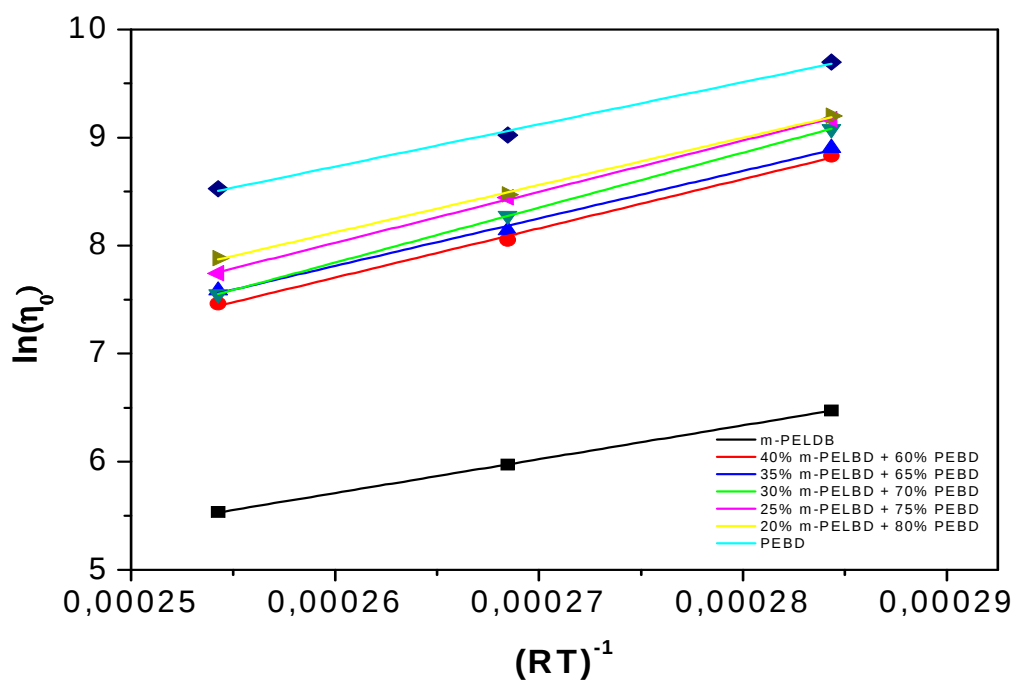
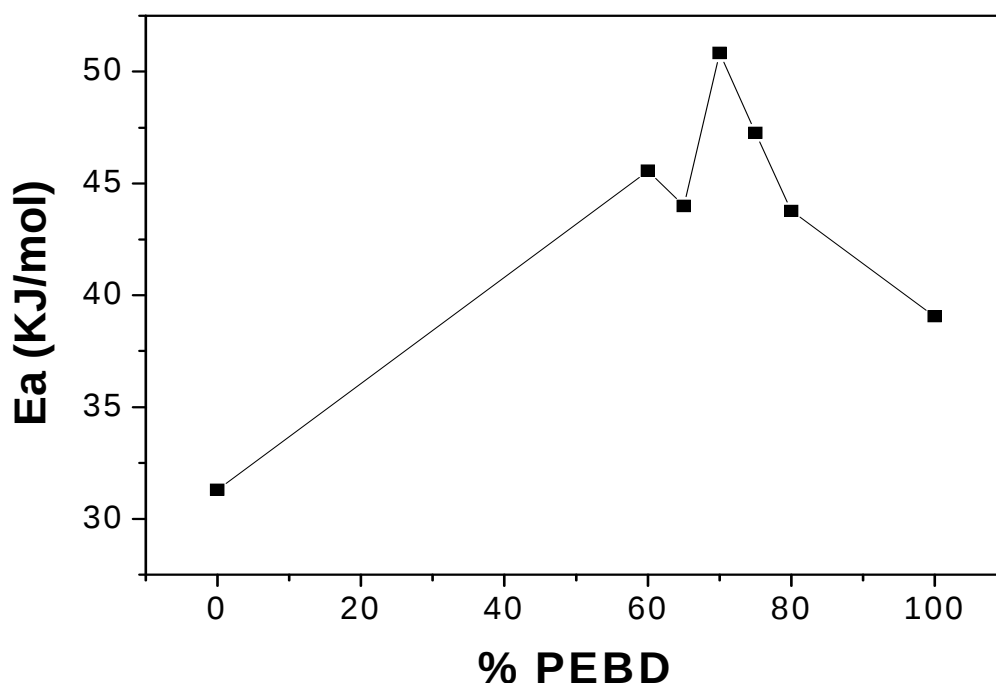


Tabela 9 Energia de ativação das blends por ETA 0,01

AMOSTRAS

	Energia de ativação (KJ/mol)
m-PELBD	31,30
60% PEBD + 40% m-PELBD Mono	45,57
65% PEBD + 35% m-PELBD Mono	43,98
70% PEBD + 30% m-PELBD Mono	50,83
75% PEBD + 25% m-PELBD Mono	47,27
80% PEBD + 20% m-PELBD Mono	43,77
PEBD	39,06

Figura 33 Gráfico de energia de ativação das blendas e dos polímeros puros.



4.2. ANÁLISES REOLÓGICAS

A reometria de placas paralelas foi utilizada para medir viscosidade de polímeros em baixas taxas de cisalhamento. Desta forma é possível correlacionar os resultados obtidos com a estrutura do polímero que está sendo analisado. Um dos fatores que influenciam nas medidas de viscosidade é o peso molecular do polímero.

As análises reológicas foram realizadas separadamente para cada composição das blendas PEBD/m-PELBD 60/40, 65/35, 70/30, 75/25, 80/20, de forma a possibilitar a análise dos resultados de forma individual ou com possibilidade de unificar estes resultados para ter uma informação genérica.

Os resultados obtidos nas análises reológicas de placas paralelas estão representados nas FIGURAS 34(a) a (f). Quando comparadas as curvas plotadas nos gráficos, é possível verificar uma diferença relativamente alta entre as viscosidades do m-PELBD e PEBD. Este comportamento ocorre devido ao fato de que nestas faixas de cisalhamento a DPM afeta mais intensamente a viscosidade da blenda. Quanto maior concentração do PEBD, maior será a sua influência para determinar o comportamento da viscosidade na blenda [48].

Tal fato ocorre porque PEBD em regiões de baixas taxas de cisalhamento sofre desemaranhamento das ramificações, até que a cadeia polimérica fique com as ramificações alinhadas. Acima de 100 rad/s observa-se uma tendência de ocorrer uma inversão na curva de viscosidade.

Quando comparados os resultados obtidos entre as blendas processadas em extrusora mono e dupla rosca, vê-se um padrão de comportamento quando se analisa o efeito da temperatura e da composição. Como esperado, observa-se que ocorre a queda da viscosidade de todas as composições da blenda e dos polímeros puros quando a temperatura é elevada. Também se observa que com o aumento da temperatura há uma tendência de maior separação entre as curvas de viscosidade das diferentes composições da blenda, e a que possui maior concentração de PEBD apresenta maior viscosidade.

Figura 34 (a)- Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.

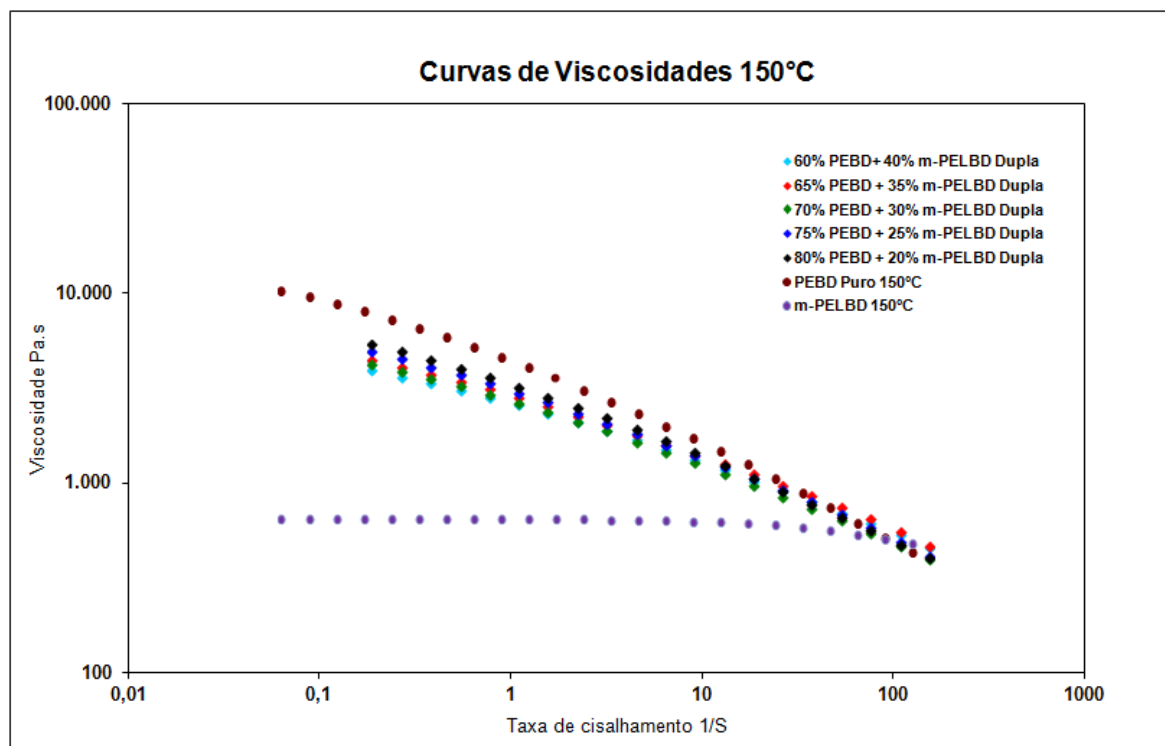


Figura 34 (b)- Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora mono rosca.

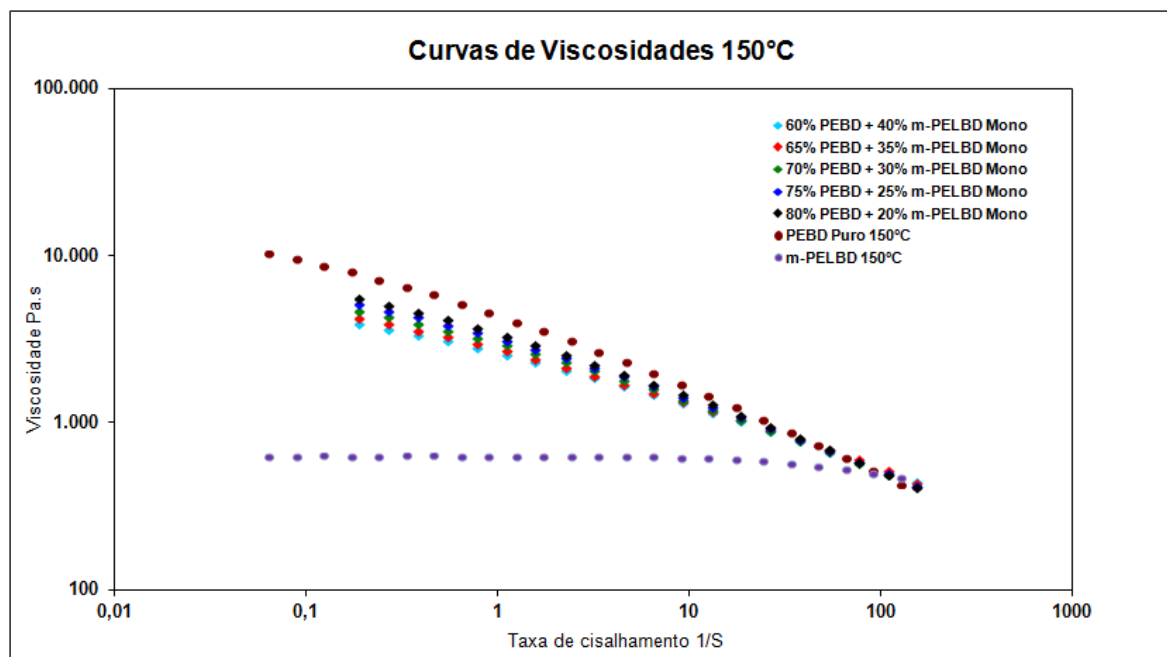


Figura 34(c) - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora mono rosca.

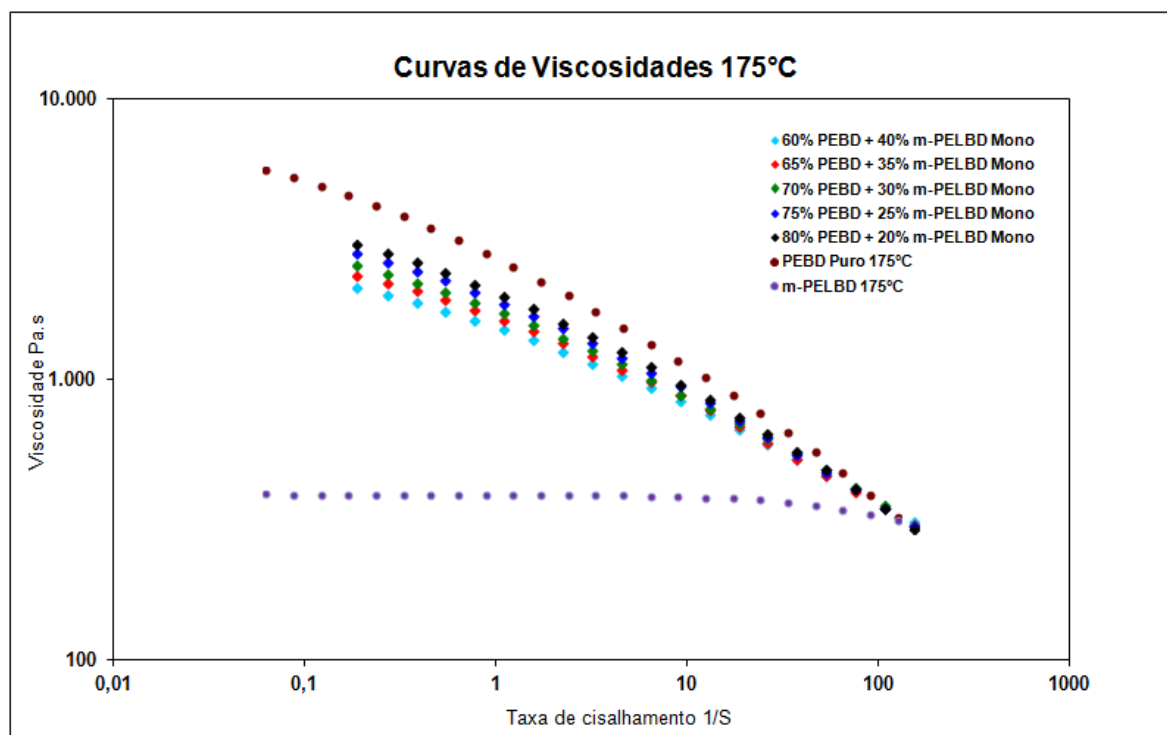


Figura 34(d) - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.

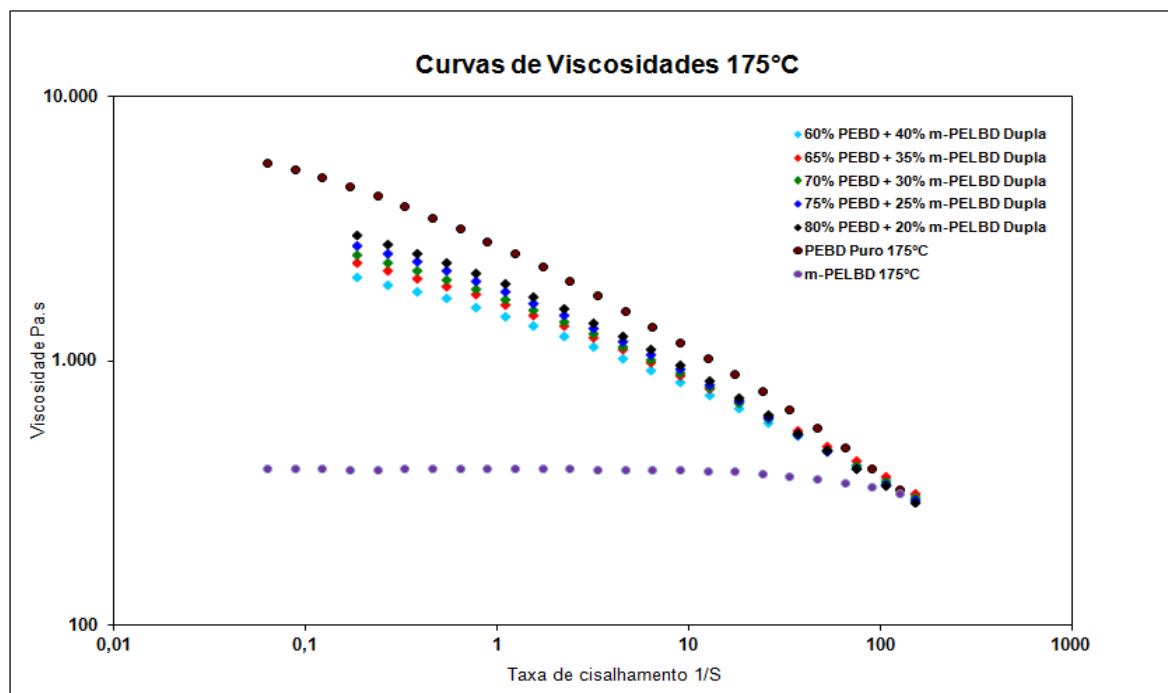


Figura 34(e) - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora mono rosca.

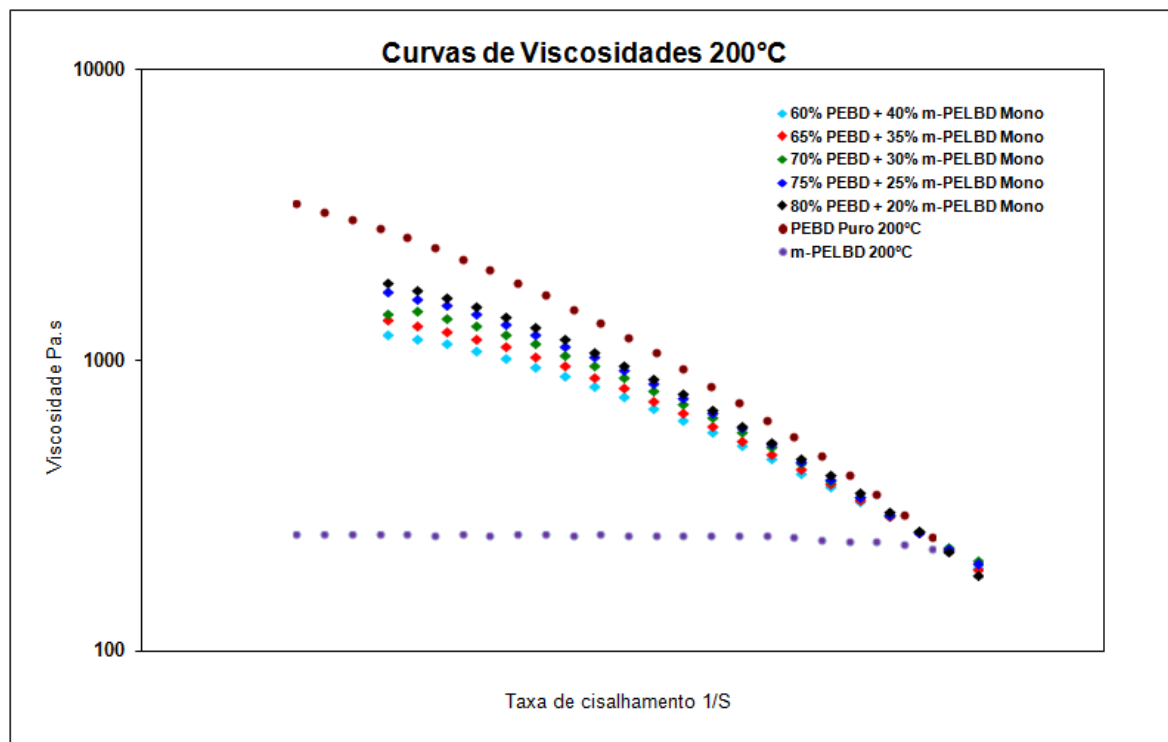
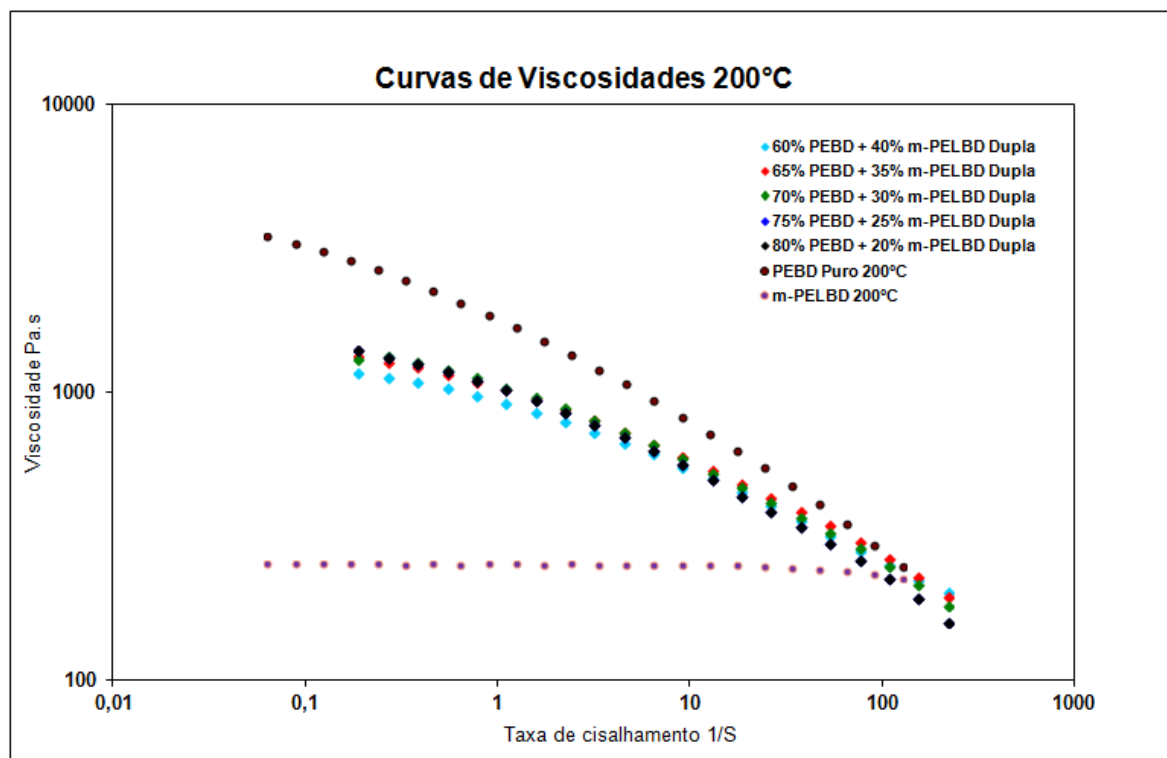


Figura 34(f) - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reômetro de placas paralelas da blenda processada em extrusora dupla rosca.



As FIGURAS 35 (a) a (f) apresentam os resultados obtidos na análise reológica realizada em reômetro capilar em diferentes composições da blenda e dos polímeros puros. É possível se verificar que em taxas mais elevadas as diferenças nas taxas de viscosidade praticamente desaparecem. Nestas condições de taxa de cisalhamento mais elevadas a viscosidade do PEBD chega ao mesmo patamar da viscosidade do m-PELBD, apresentando, inclusive, uma leve tendência de ocorrer inversão acima de 100 Hz.

Nas condições de taxas de cisalhamento mais altas, à medida que a temperatura é elevada não se observa um distanciamento entre as curvas de viscosidade das diferentes composições da blenda. Portanto, nestas condições de taxa de cisalhamento, a viscosidade da blenda não demonstrou ser sensível a pequenas variações de composição, o que reduz o risco de instabilidades de processo durante processamento em extrusão da mesma.

Figura 35 (a) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.

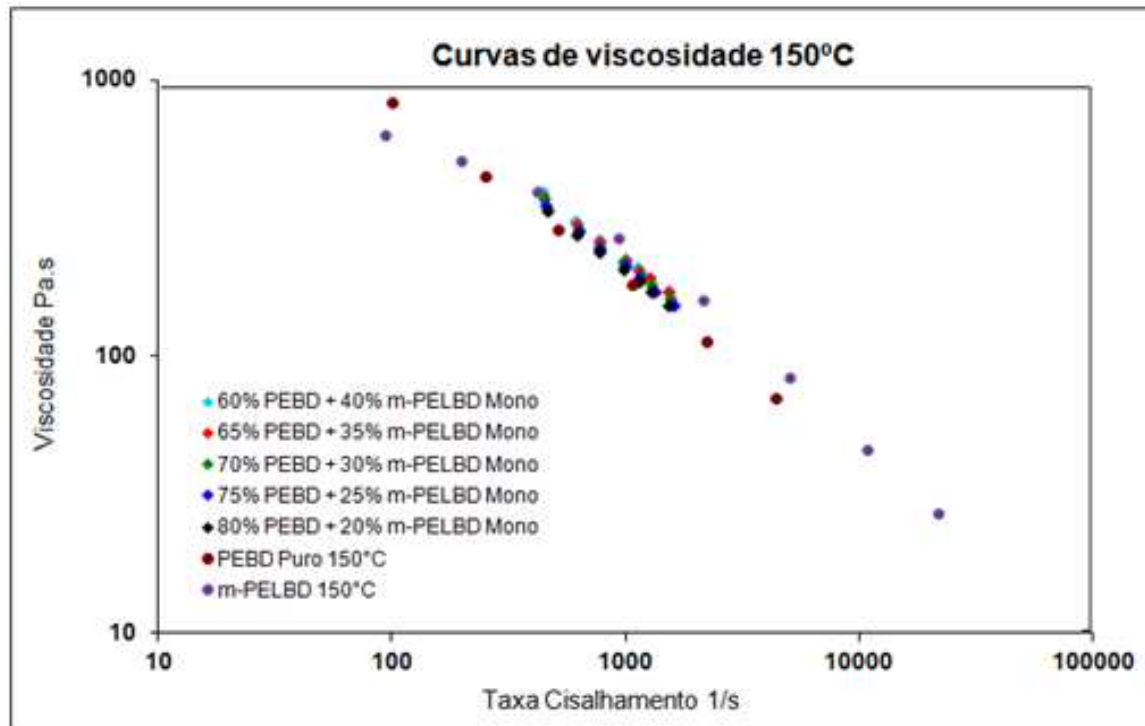


Figura 35(b) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 150°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.

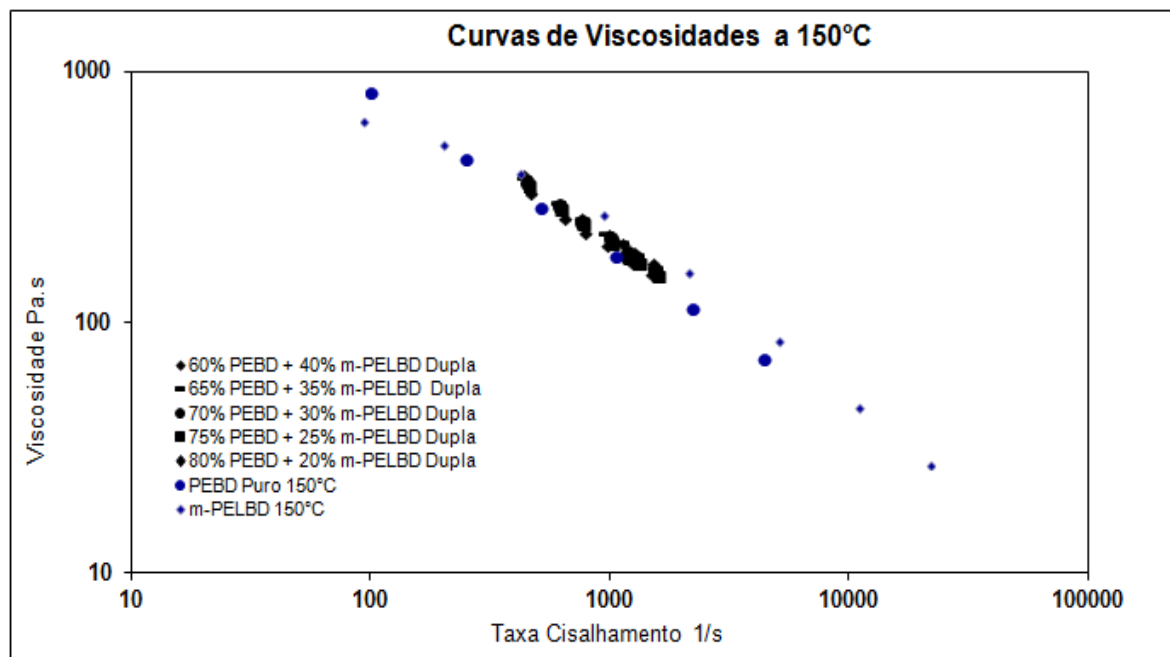


Figura 35(c) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD 175°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.

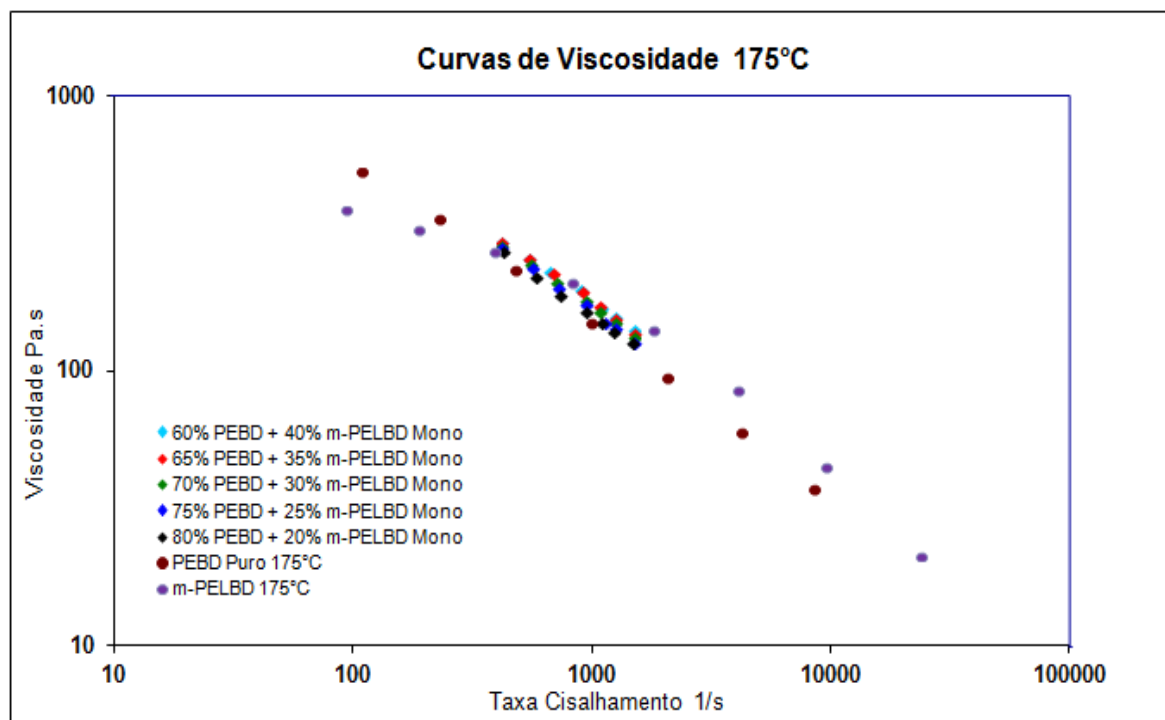


Figura 35(d) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 175°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.

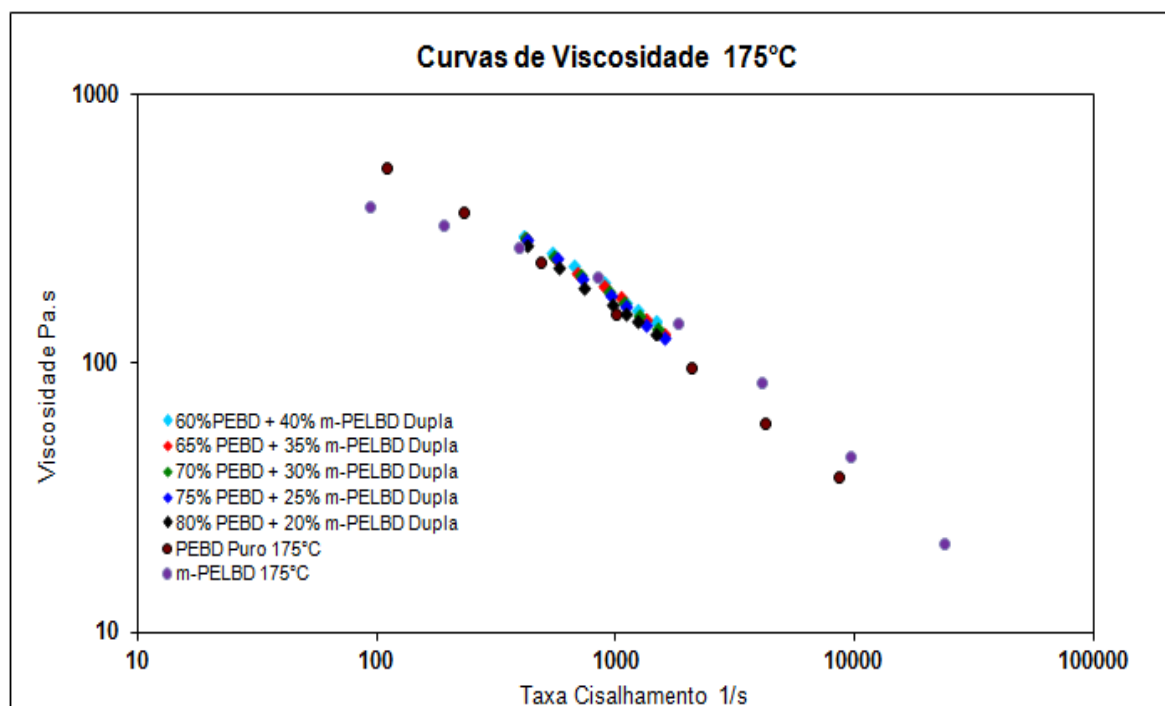


Figura 35(e) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora mono rosca.

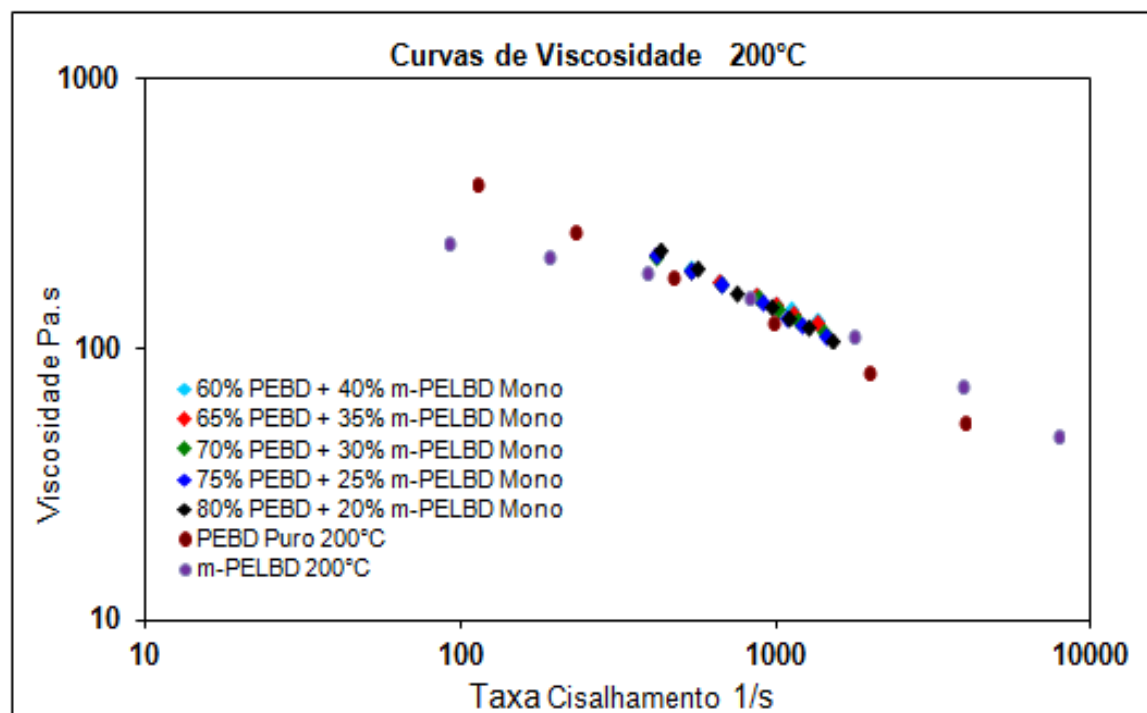
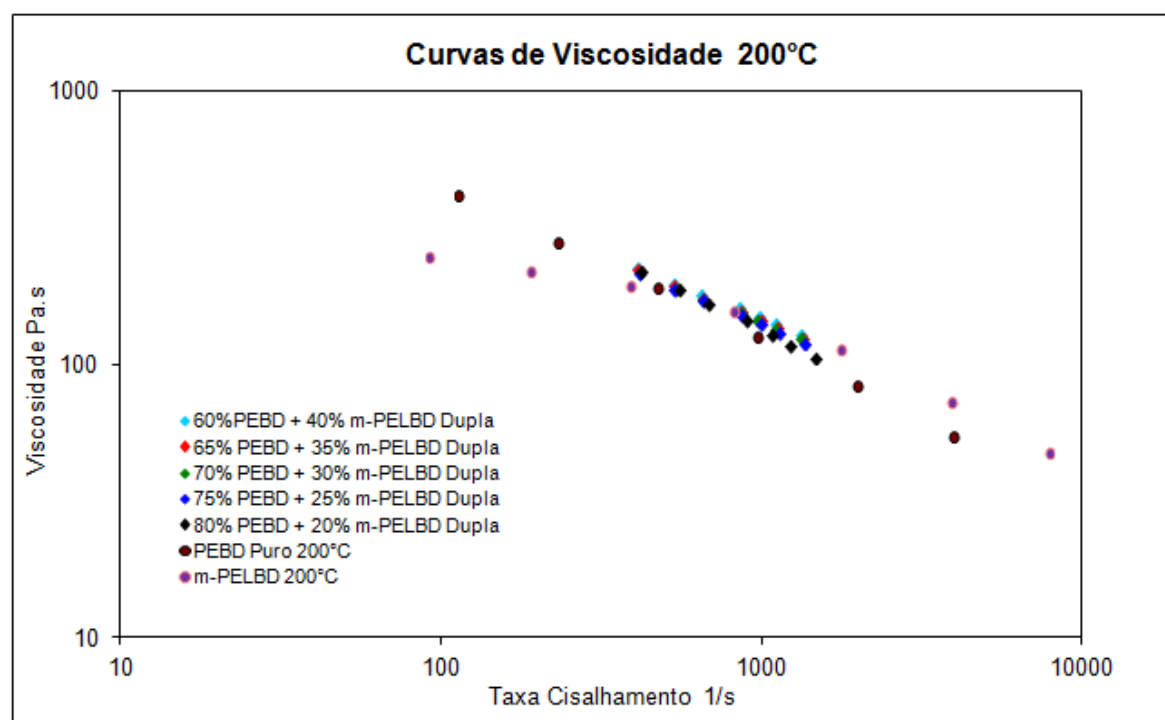


Figura 35(f) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD a 200°C em reometria capilar da blenda processada em extrusora dupla rosca.



A curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento mostrando de forma conjunta os dados de reometria de placas paralelas e capilar para o PEBD puro está representada na FIGURA 36(a). Este polietileno apresenta distribuição de peso molecular larga, apresentando tendência de queda na viscosidade mesmo em baixas taxas de cisalhamento, devido ao grande número de ramificações que o PEBD apresenta. Em taxas de cisalhamento baixas, ocorre o processo de desemaranhamento das cadeias laterais ramificadas, por consequência o alinhamento das cadeias, fazendo com a viscosidade apresente tendência de queda muito mais acentuada em relação ao m-PELBD.

A FIGURA 36(b) representa os dados de viscosidade de reometria de placas paralelas e capilar para o m-PELBD puro. Observa-se que em baixas frequências entre 0,10 e 100 rad/s a viscosidade não varia. Portanto, o polímero nesta região apresenta comportamento Newtoniano, mas em taxas de cisalhamento acima de 100 rad/s a viscosidade apresenta tendência de redução, característico de comportamento pseudoplástico.

Figura 36(a) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento do PEBD puro em reometria capilar e rotacional

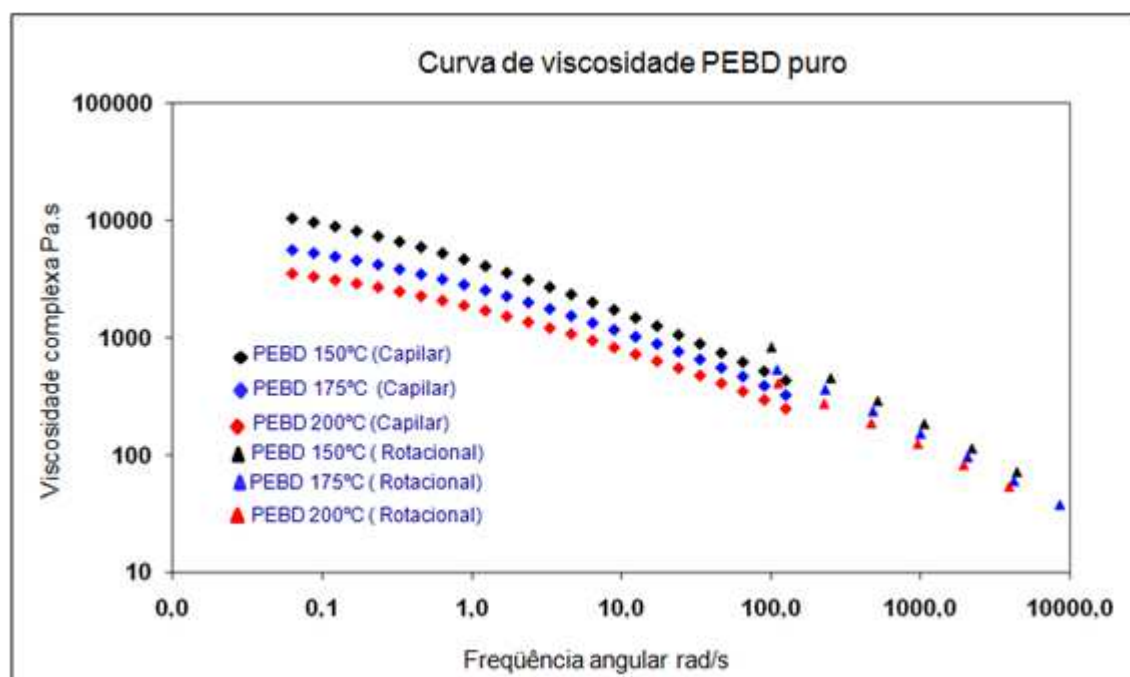
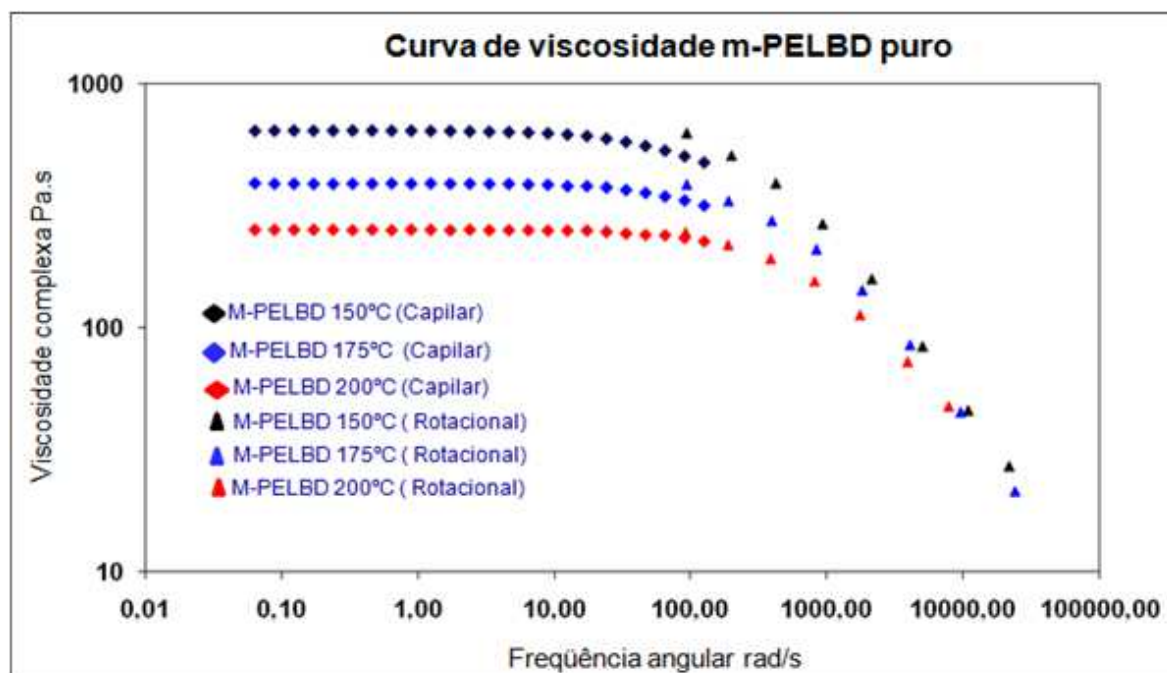


Figura 36 (b) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento do m-PEBD puro em reometria capilar e rotacional.



Após análise individual de cada técnica reológica, os resultados foram plotados em um gráfico único com objetivo de avaliar todas as etapas do processo de extrusão. Os resultados finais das análises das variações da viscosidade versus taxa de cisalhamento das blendas de PEBD/m-PELBD 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40 e dos polímeros puros foram agrupados, e estão representados nos gráficos das FIGURAS 36 (a) a (f).

Quando analisadas as curvas conjuntas, observa-se a formação de um vale na zona de transição entre as regiões de baixa e alta taxa de cisalhamento, tendo sido observada esta mesma variação para os polímeros puros, demonstrando certo desvio da regra de Cox-Merz. Na FIGURA 37(a) O PEBD apresentou uma maior tendência no desvio entre os resultados obtidos no reômetro de placas paralelas em relação aos obtidos na reômetro capilar. Este mesmo comportamento é observado para as blendas formadas por estes polímeros em todas as proporções analisadas.

Liu et al.[29] em seus estudos com as blendas de m-PELBD/ m-PEAD e m-PELBD/PEBD obteve como resultado que as blendas seguem a regra de Cox-Merz.

Uma das possíveis causas para a ocorrência deste efeito pode estar relacionada com a presença das ramificações do PEBD, a qual leva a formação de vórtices que provocam perda de carga na entrada do capilar. Esse efeito evidencia o caráter macromolecular e a elasticidade dos polímeros, sendo estes efeitos mais fortemente observados nas medidas de viscosidade utilizando reometria capilar [22].

Comparando as temperaturas é possível verificar uma redução com elevação da temperatura e quando se compara o resultado com o modo de processamento em mono ou dupla rosca, as diferenças se mantêm muito semelhantes. Mais uma vez observa-se que a blenda não apresenta variações significativas de viscosidade com variações de temperatura e composição ou mesmo no modo de preparo em extrusora de mono ou dupla rosca. Becker et al.[42] concluíram em estudo de caracterização térmica e reológica de blendas de PEBD/PELBD que as misturas preparadas em mono e dupla rosca não apresentaram variação da viscosidade do fundido, exceto os que apresentam alta massa molecular.

Em baixas taxas de cisalhamento a viscosidade de todas as blendas é muito mais alta que a do m-PELBD e a composição PEBD/m-PELBD 80/20, como esperado, tem maior viscosidade. Nas taxas de cisalhamento mais elevadas a viscosidade de todas as blendas é ligeiramente mais baixa que o m-PELBD puro e a viscosidade diminui com adição do PEBD. Este comportamento é devido a alta M_w e larga polidispersão do PEBD em relação ao m-PELBD [30].

Figura 37(a) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 150°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.

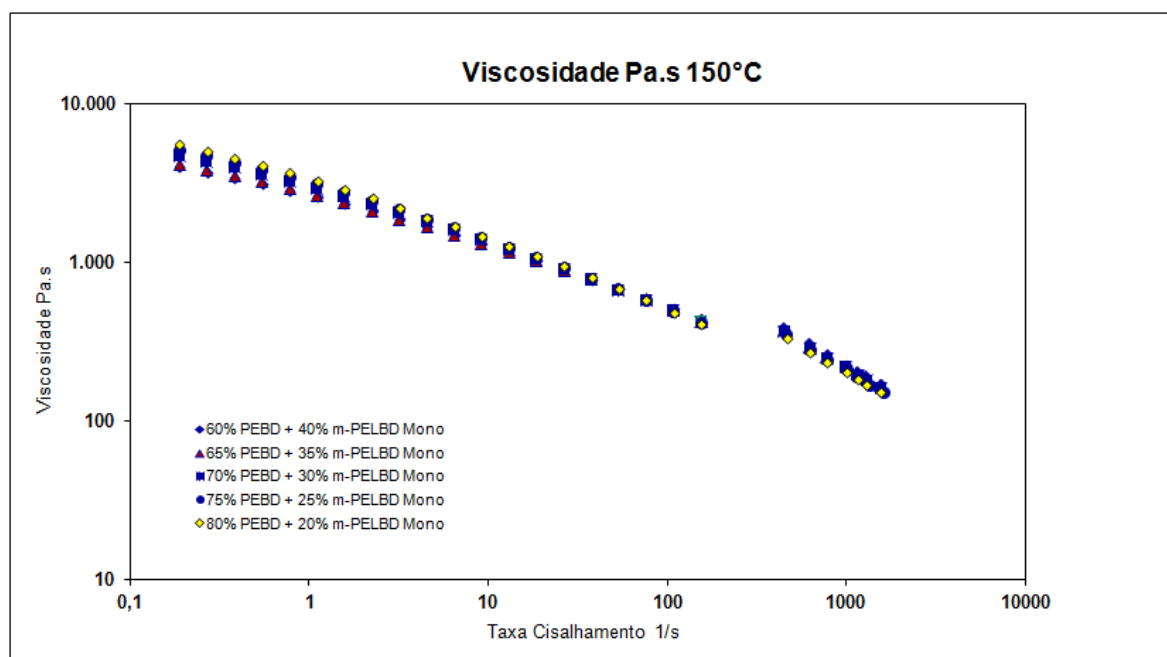


Figura 37(b) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 150°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora dupla rosca.

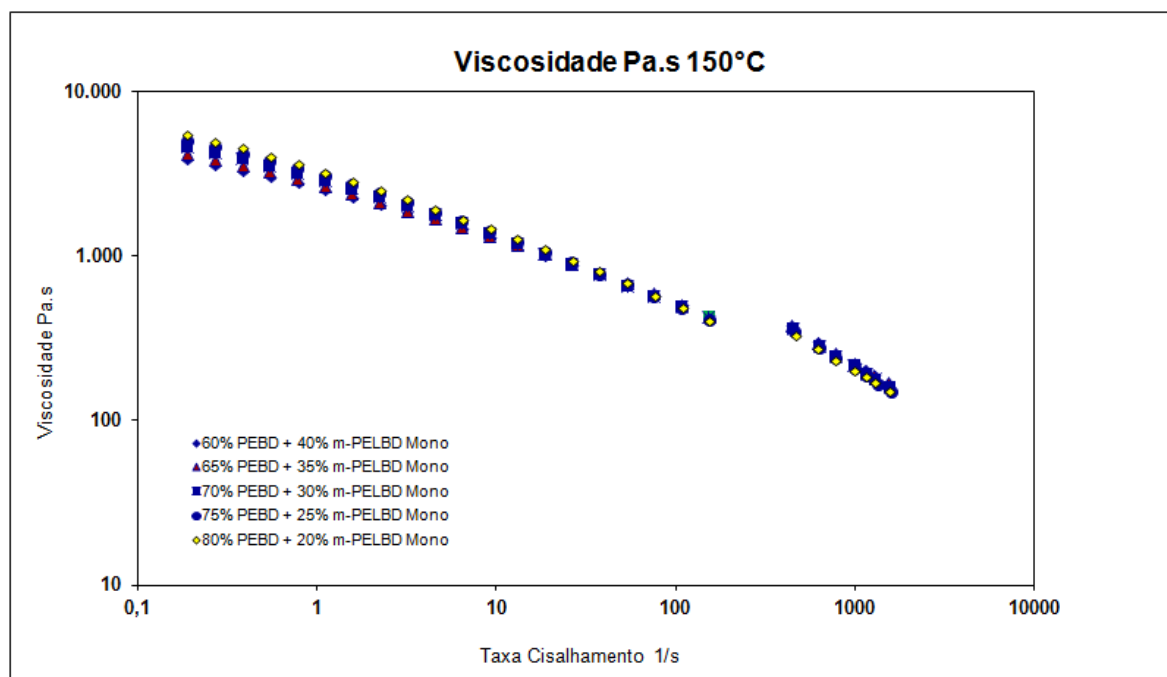


Figura 37(c) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 175°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.

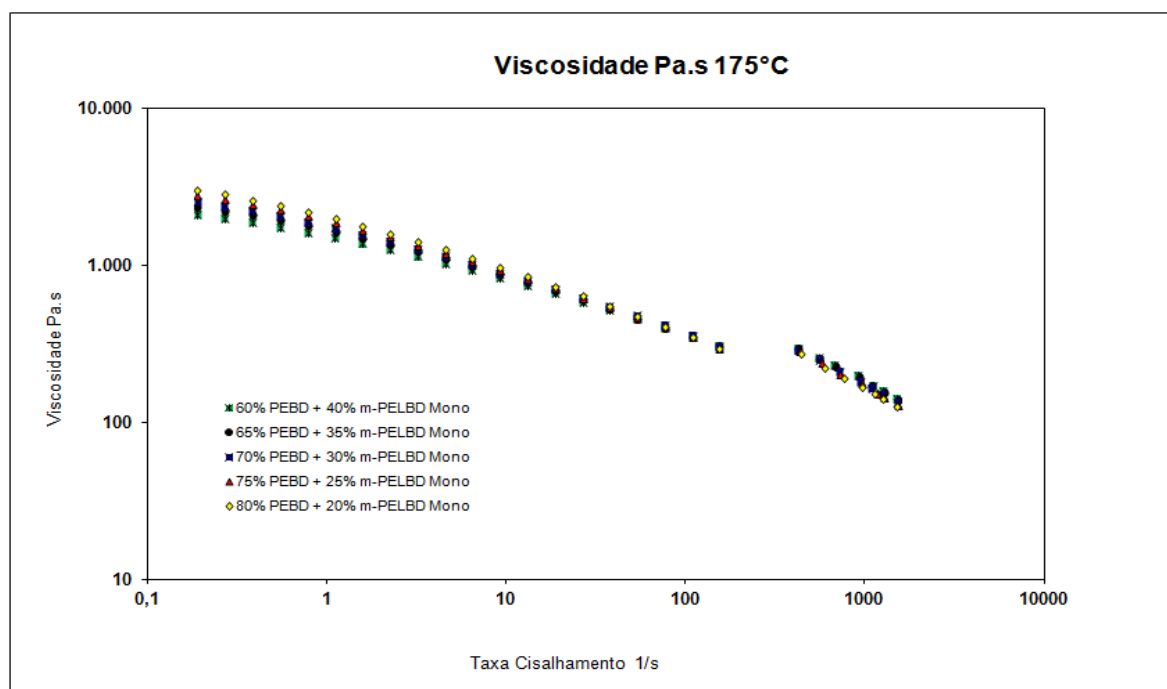


Figura 37(d) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 175°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora dupla rosca.

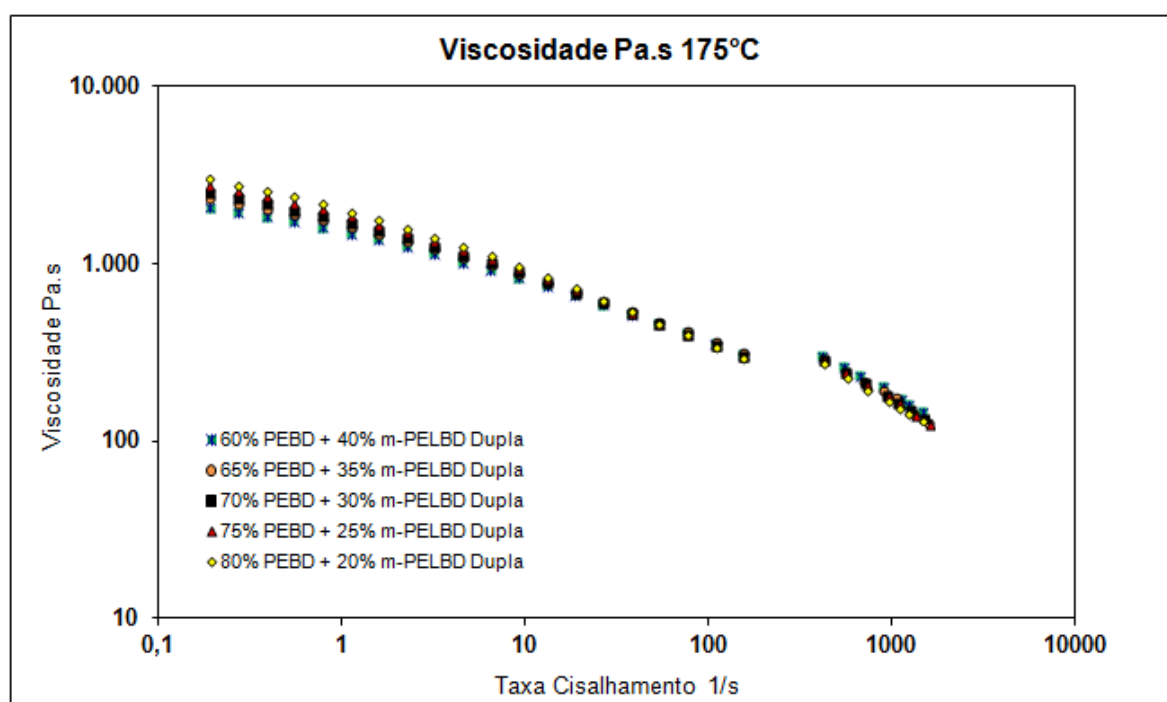


Figura 37(e) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 200°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora mono rosca.

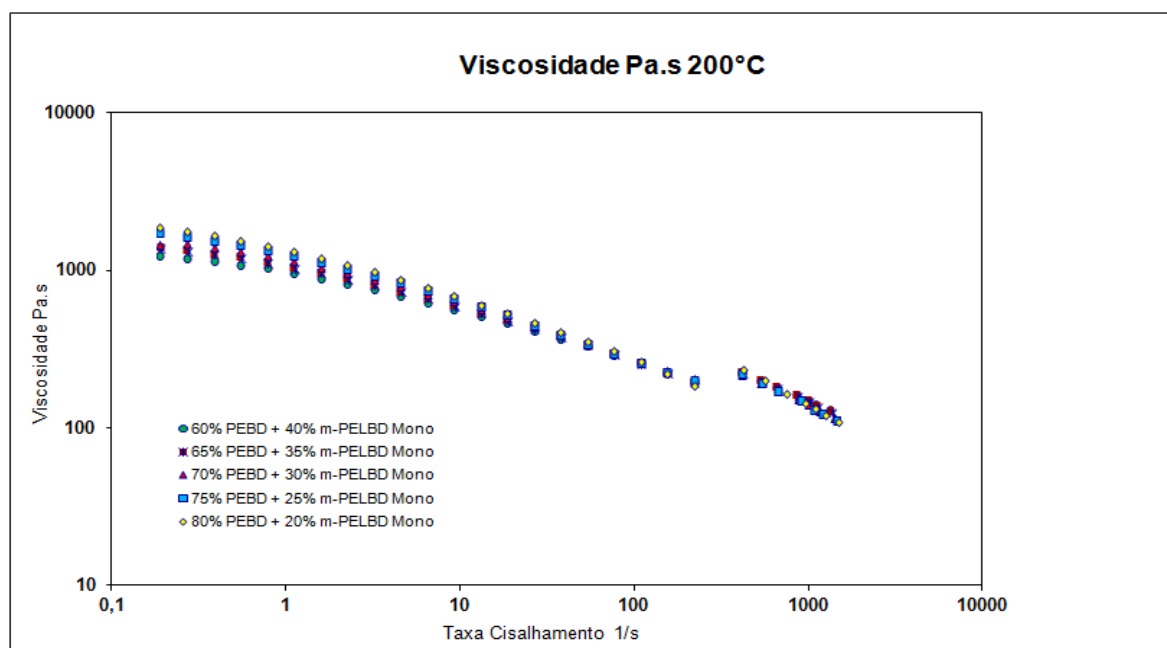
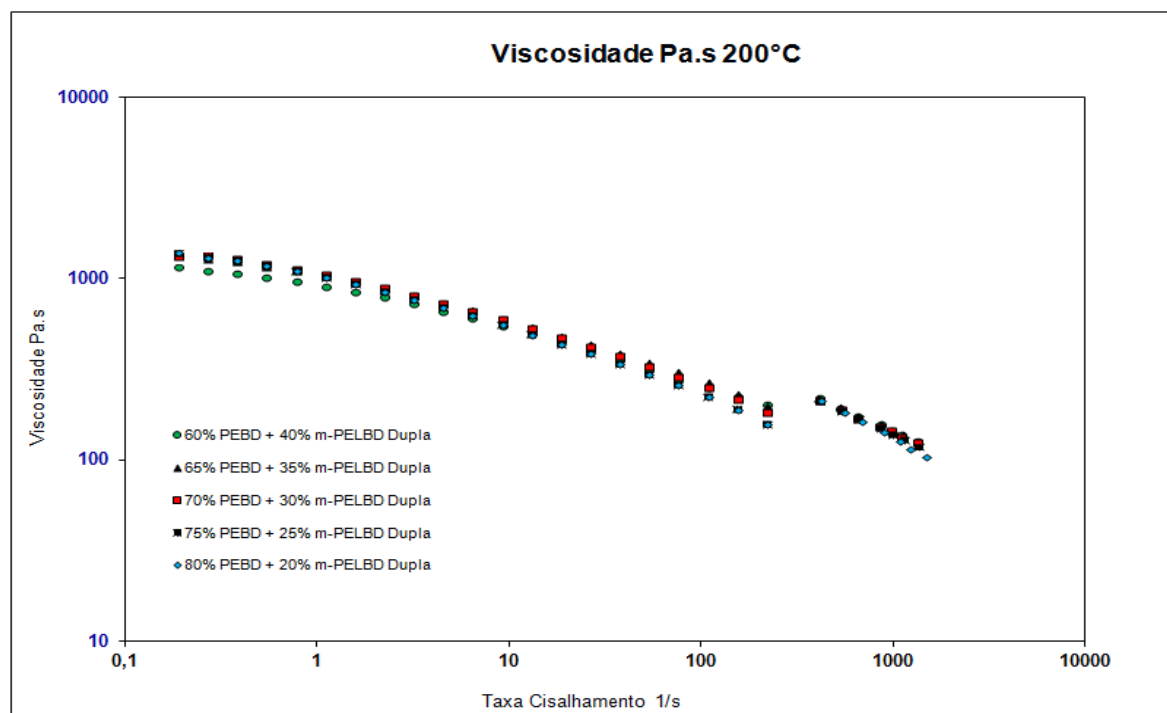


Figura 37(f) Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento da blenda PEBD/m-PELBD em temperatura de 200°C em reometria capilar e rotacional, processada em extrusora dupla rosca.



Buscando melhor compreensão dos resultados das análises reológicas e buscando informações que possam ser utilizadas para inferir sobre o

comportamento de fase das blendas, foram plotados os gráficos do módulo elástico e viscoso dos polímeros no estado fundido (G' e G''), conforme mostram as Figuras 38(a) a (c).

A inclinação das curvas dos polímeros puros e das blendas a temperatura de 150°C, mostra que há diferenças entre as curvas. As curvas para as blendas obtidas nesta temperatura demonstraram boa correlação com o PEBD puro. Porém o m-PELBD apresenta uma curva com valores de inclinação distinta das demais. Por outro lado o PEBD apresenta comportamento mais elástico devido a sua grande quantidade de cadeias laterais ramificadas.

Todos os resultados obtidos mostram as mesmas tendências, as curvas do m-PELBD não apresentam a mesma inclinação das demais, e pela literatura [13, 14,29], tal fato leva a concluir que estas blendas são imiscíveis.

Figura 38(a) Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD/m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 150°C

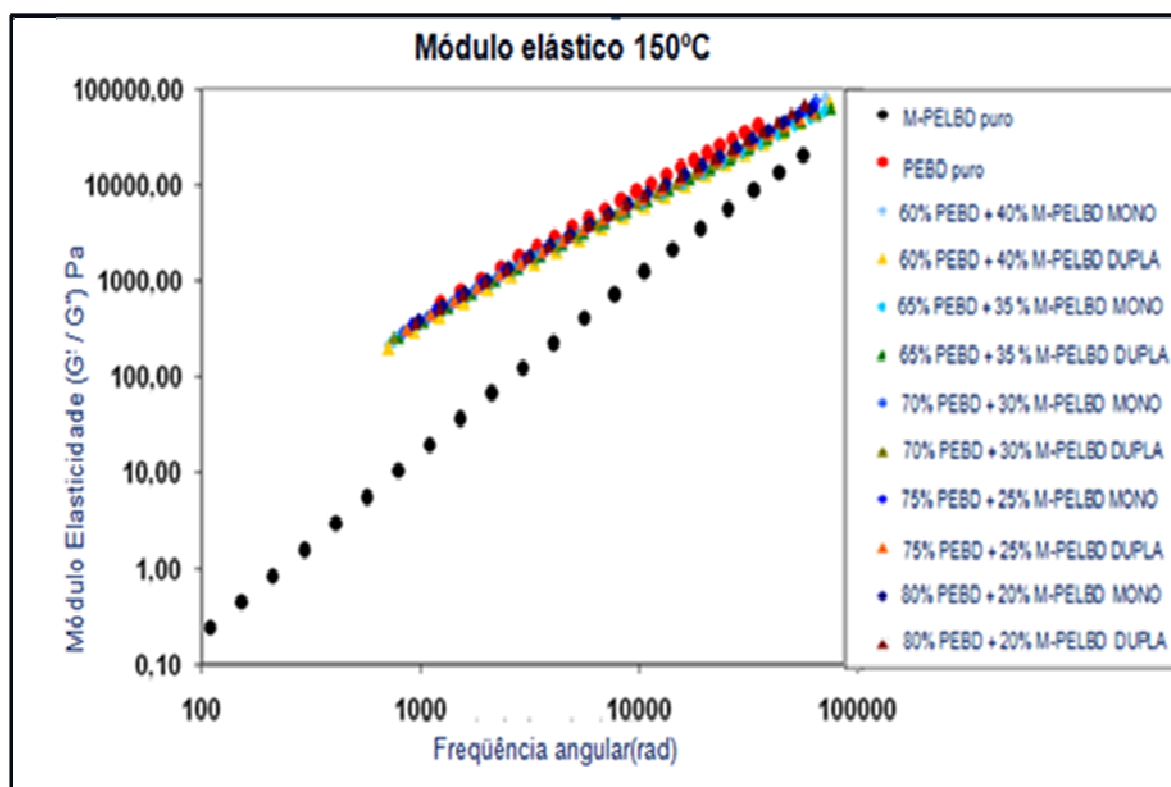


Figura 38(b) Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD/m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 175°C.

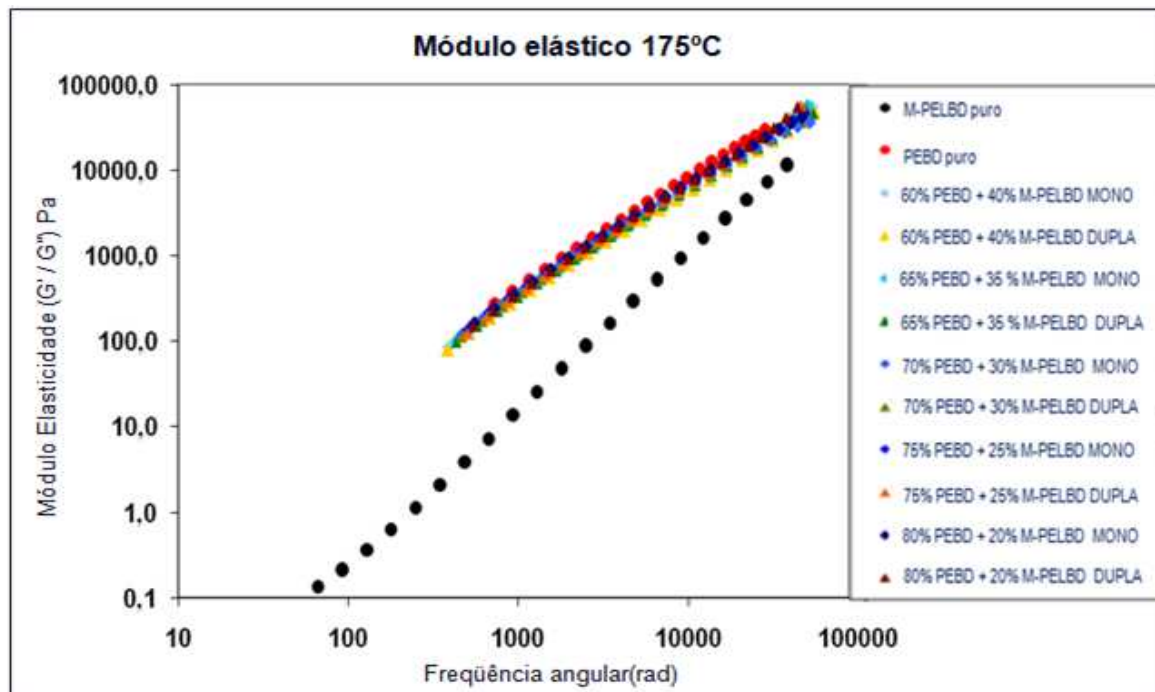
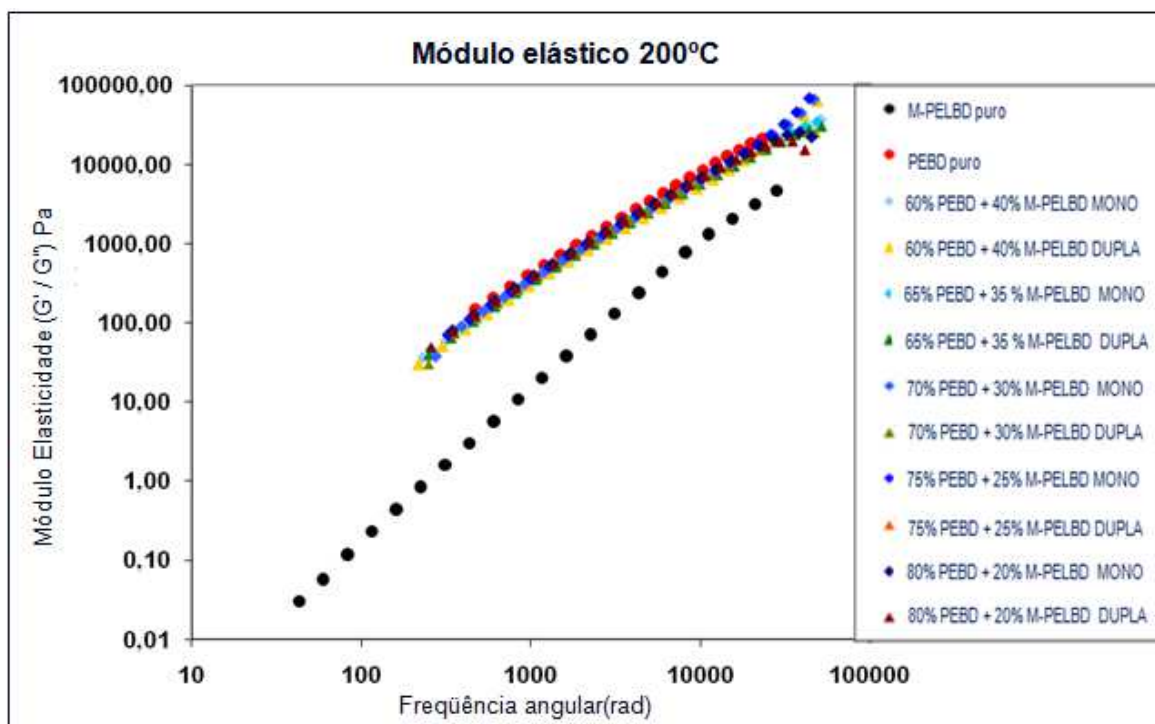


Figura 38(c) Gráfico $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ plotado para blendas PEBD /m-PELBD nas proporções 60/40, 65/35, 70/30, 75/35, 80/20 e PEBD e m-PELBD puros a temperatura de 200°C.



As Figuras 39(a) e (b) representam variação da viscosidade em taxas de cisalhamento zero em função da variação da composição das blendas e em diferentes temperaturas, obtida para as blendas m-PELBD/PEBD nas composições 60/40; 65/35; 70/30; 75/25; 80/20 e para os polímeros puros, nas temperaturas de 150, 175, 200°C. A curva apresenta um desvio negativo, porém não apresentou uma boa definição de pontos pelo fato das composições analisadas serem muito próximas. Entretanto, é possível observar uma tendência de desvio em todas as curvas, confirmando o resultado obtido pelo em função G' x G'' . Este resultado é coerente com os obtidos nas pesquisas de Liu et al.[29] e Hussein et al.[13] para a blenda m-PELBD/PEBD, que apresenta uma morfologia de imiscibilidade ou miscibilidade parcial no estado fundido. Neste mesmo trabalho a morfologia para a blenda m-PELBD/m-PEAD apresentou-se como blenda miscível [14].

Figura 39 (a) Gráfico viscosidade em taxa de cisalhamento zero em função da variação composição das blendas PEBD/m-PELBD em temperaturas 150°C, 175°C, 200°C.

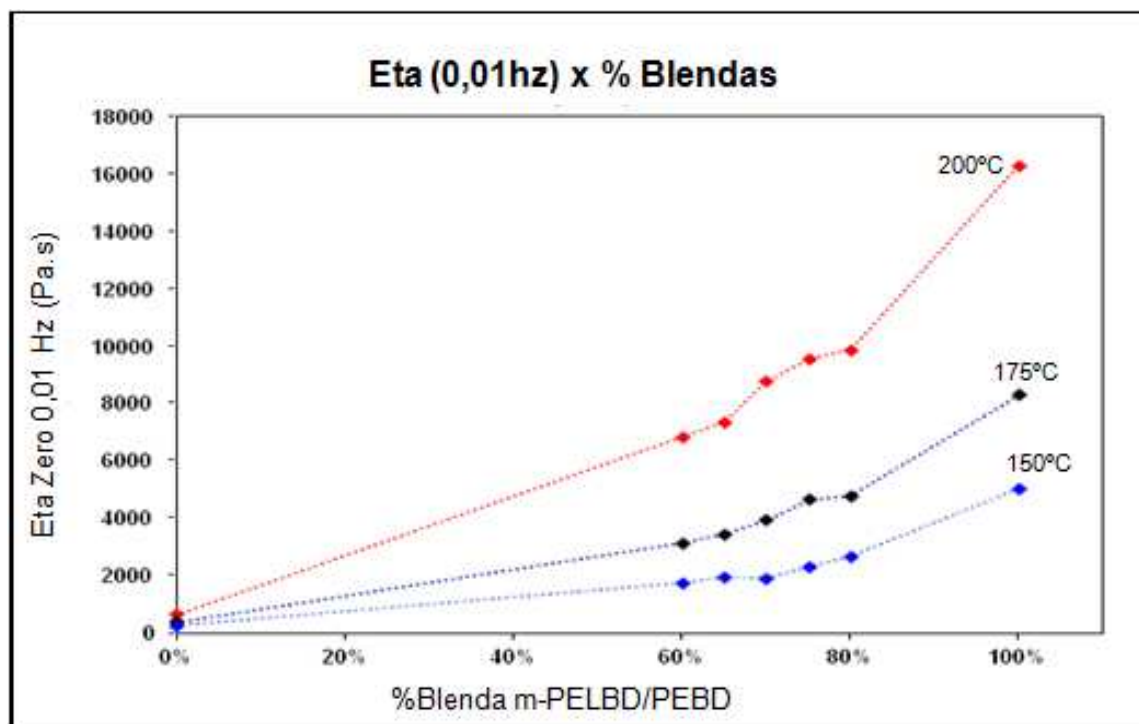
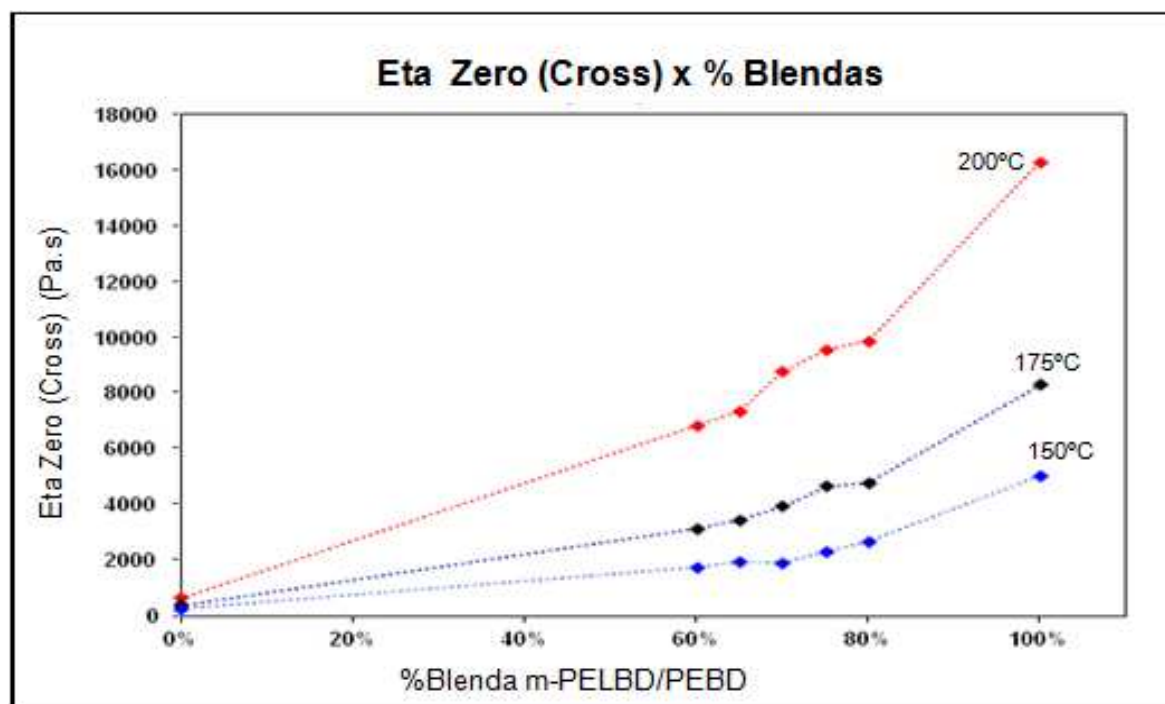


Figura 39 (b) Gráfico viscosidade em taxa de cisalhamento zero em função da variação composição das blendas PEBD/m-PELBD em temperaturas 150°C, 175°C, 200°C



4.3. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA – DMA

O módulo elástico E' e “módulo viscoso E'' ” foram analisados nas blendas nas diferentes composições, sendo os resultados apresentados nos gráficos das FIGURAS 40 (a) a (d). Nos gráficos do módulo elástico em regiões de baixas temperaturas observa-se uma inversão da blenda 75/25 em relação à 80/20 e da 60/40 em relação à 65/35, fato também verificado por Niaounakis [53] no estudo de blenda de m-PELBD/PEBD.

Comparando os valores de E' em baixas temperaturas observa-se uma distinção, sendo que as blendas apresentam módulos inferiores aos dos polietilenos puros. Porém quando analisados em faixas acima de -50°C até a temperatura de 30°C os valores apresentam um comportamento mais próximo. Acima de 30°C estes valores são praticamente os mesmos para todas as composições da blenda.

Niaounakis [53] observou que a blenda m-PELBD/PEBD apresentou maior módulo de armazenamento até a T_g . Após este ponto o módulo caiu a valor

abaixo da blenda z-PELBD/PEBD. Para os polímeros puros não ocorre esta inversão, PEBD apresenta maior módulo em relação a m-PELBD, tendo em vista que apresenta massa molar muito mais elevada. O efeito de inversão nas curvas também foi observado nas análises de Starck [54] e Al-Malaika [55].

Analisando os dados da tabela 10, é possível se obter o valor de $\tan\delta$ pela razão entre E''/E' . Neste caso os valores de todas as blendas variam entre 0,35 a 0,39, sendo o E' superior a E'' nesta faixa de temperatura.

Tabela10 – Resultados das análises de DMA.

	Amostras	Temperatura	Módulo de Perda (E'')	Módulo de Armazenamento (E')
			MPa	23°C MPa
Dupla rosca	80%PEBD+20%m-PEBDL	-23,05	129,1	348,2
	75%PEBD+25%m-PEBDL	-23,76	122,7	347,4
	70%PEBD+30%m-PEBDL	-25,40	129,3	326,9
	65%PEBD+35%m-PEBDL	-24,00	125,2	352,3
	60%PEBD+40%m-PEBDL	-25,24	127,5	347,8
Mono rosca	80%PEBD+20%m-PEBDL	-23,92	138,9	366,4
	75%PEBD+25%m-PEBDL	-24,66	139,9	388,4
	70%PEBD+30%m-PEBDL	-23,89	134,3	380,8
	65%PEBD+35%m-PEBDL	-21,29	117,7	336,6
	60%PEBD+40%m-PEBDL	-23,85	121,8	355,4

Figura 40 (a) – Módulo elástico das blendas m-PELBD/PEBD preparado em extrusora mono rosca

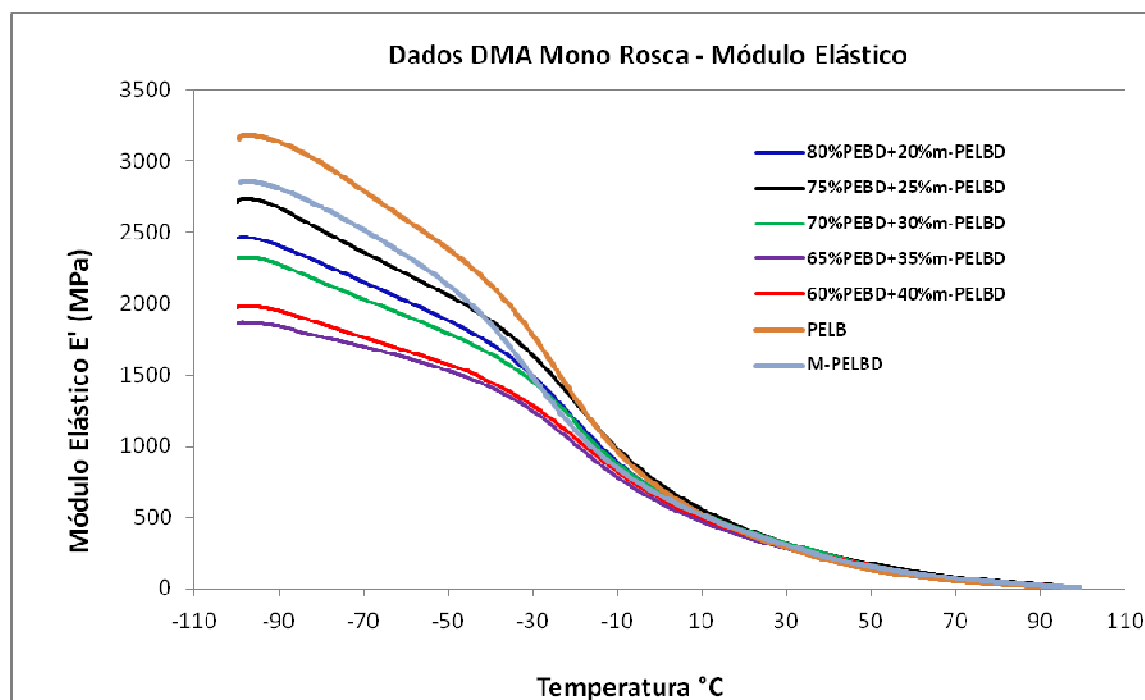
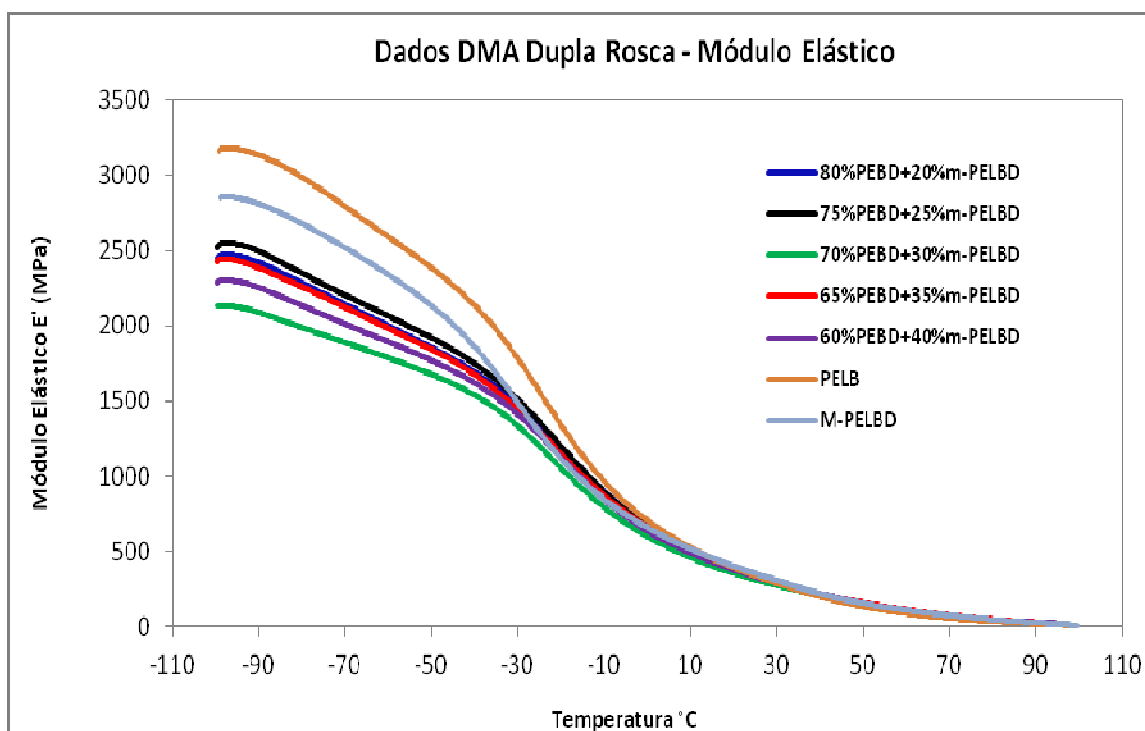


Figura 40(b) – Módulo elástico das blendas m-PELBD/PEBD preparas em extrusora dupla rosca.



As blendas processadas em extrusora de dupla rosca apresentam uma menor variação de E' entre as composições, além de módulos com valores ligeiramente mais elevados. Mas se observa novamente que as blendas apresentam valores de módulos mais baixos que os correspondentes polímeros puros.

Os módulos de perda para os componentes puros e suas blendas preparados em extrusora mono roca e dupla rosca são apresentados, respectivamente, nas figuras 39 (c) e (d). Observa-se que a transição vítrea do m-PELBD é de aproximadamente -32°C enquanto a T_g do PELBD é -27°C , sendo a diferença de apenas 5°C . As transições das blendas estão na faixa da transição do PELBD puro, sendo inclusive, ligeiramente superiores. De forma geral, são observados apenas um pico de E'' em cada blenda. Entretanto, pela diferença de apenas 5°C entre as Transições dos polímeros puros, este fato não pode ser tido como uma confirmação de miscibilidade entre os componentes, fato que estaria em contradição com o comportamento inferido das análises reológicas no estado fundido.

Figura 40(c) – Módulo viscoso das blendas m-PELBD /PEBD preparado em extrusora mono rosca

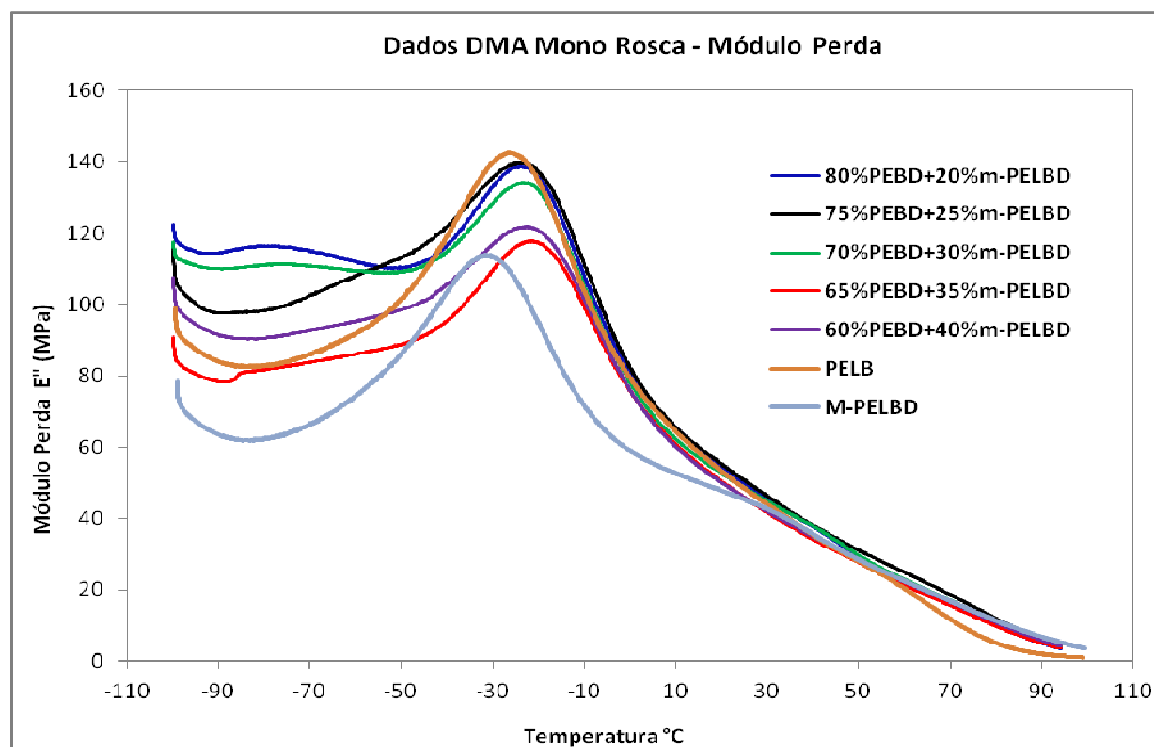
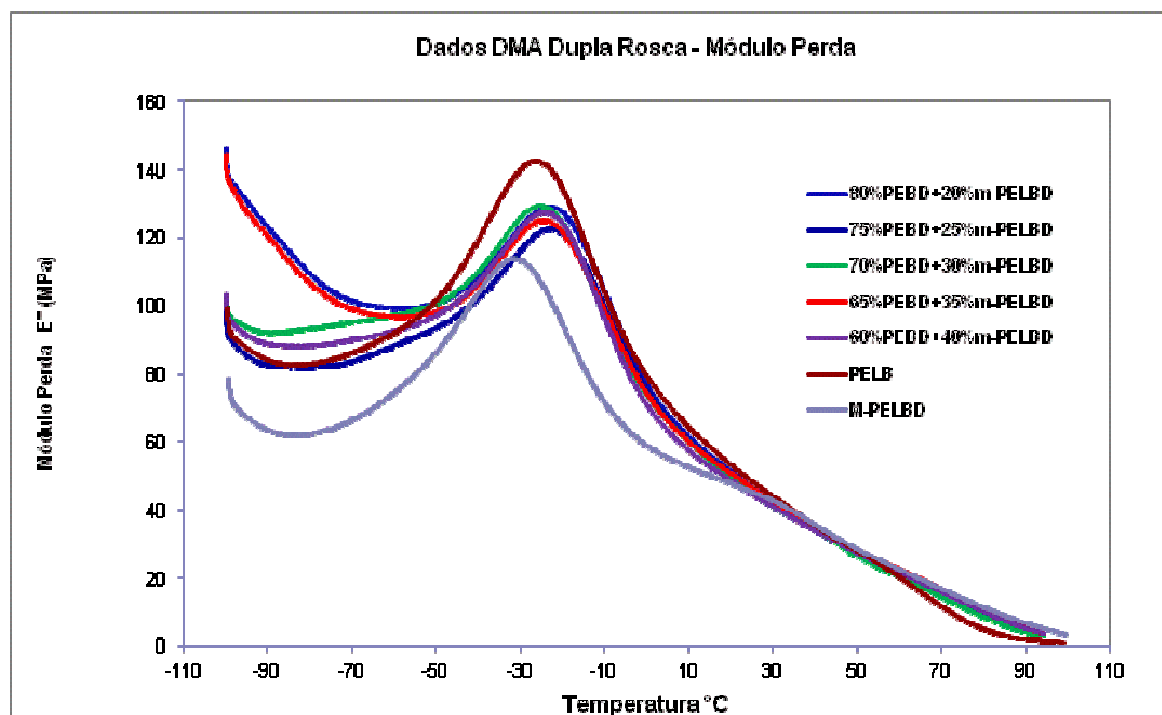


Figura 40(d) – Módulo viscoso das blendas m-PELBD /PEBD preparado em extrusora dupla rosca



5 . CONCLUSÕES

a) Com relação à análise térmica os resultados não apresentaram variações significativas nos valores de temperatura de fusão. Portanto, por este aspecto, a blenda não deve apresentar grande sensibilidade em termos de estabilidade do processo de extrusão caso ocorram pequenas oscilações de composição na alimentação.

b) Com relação a reologia da blenda os resultados de reometria capilar não apresentaram variações significativas de viscosidade em função da composição . Portanto, infere-se também que uma pequena oscilação de composição na alimentação não deve provocar grande instabilidade no processo de extrusão.

c) Com relação à morfologia da blenda as técnicas reológicas utilizadas de ETA zero e $G' \times G''$ mostraram-se eficientes para inferir sobre sua morfologia, levando-se a conclusão que a blenda é imiscível ou apresenta miscibilidade parcial no estado fundido.

d) As análises de DMA mostraram que as blendas apresentaram apenas um pico de E'' . Entretanto, este fato não permite inferir por esta técnica sobre o comportamento de fase da blenda, tendo em vista uma diferença de apenas 5 °C entres transições dos polímeros puros.

d) De forma geral, as blendas não apresentaram variações significativas de comportamento quando processadas em extrusora mono e dupla rosca.

6 . SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 1- Aprofundar as análises utilizando técnicas espectroscópicas para avaliar a variação da composição da blenda no filme com foco voltado para controle de qualidade do processo de extrusão.
- 2- Utilizar microscopia de força atômica para avaliar e confirmar a morfologia da blenda.
- 3- Aprofundar o uso das técnicas reológicas para inferir sobre o comportamento de fase da blenda.

REFERÊNCIAS

- [1] Simielli, Edson Roberto, principais características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil, *Polímeros: Ciência e tecnologia*, Março- 93
- [2] Majumdar A, Kale D.D, Properties of film made from ternary blends of metallocene and conventional polyolefins, *Journal of applied Polymer science*, V. 81, 53-57, 2001
- [3] Coutinho Fernanda M.B; Mello Ivana L. Maria Luiz C. de Santa, Polietilenos: Principais tipos, propriedades e aplicações, *polímeros: Ciências e tecnologia*, V.13, nº1, p.1-13 ,2003.
- [4] Scipioni Rosângela Breda, Mauler Raquel S. Galland Griselda B. Queijada Raul, Obtenção de polietileno linear de baixa densidade utilizando catalisadores Ziegler-Natta homogêneos e 1- Hexeno com comonômero, *Polímeros: Ciência e tecnologia* – Out/Dez-94
- [5] Kim Hak Lim, Kwag Hanjin, Rana Dipak, and Choe Soonja, Melt rheology of ethylene 1- octene copolymer blends synthesized by Ziegler- Natta and Metallocene catalysts, *Korea polymer journal*, 2000, V. 8, pp 34-43
- [6] Quental Antonio C., Hanamoto Lilian S., Felisberti Maria I., Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. Determinação do teor de ramificações por métodos espectroscópicos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V.15, nº 4, p.274-280, 2005
- [7] LEGUENZA, E. L. Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV, Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Paraná.

[8] Santana Ruth M.C, Marnrich Sati, Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: Análise térmica e mecânica, Polímeros: Ciência e tecnologia, V.15, nº003p. 163-170, 2005

[9] Malmonge Luis Francisco, Mattoso Luis Henrique C., Efeito das condições de preparação na condutividade elétrica de blendas de poli (fluoreto de vinilideno) e o poli (o-metoxianilina), Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul/ set - 1998

[10] Munaro Marilda, dissertação de doutorado- desenvolvimento de blenda de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico, Junho, 2005

[11] Cho Kyucheol, Ahn Tae-Kwang, park I., Lee Byung H ., and Choe Soonja, influence of the melt index of low density polyethylene on the proprieties in the blend with linear low density polyethylene, Journal of Ind. & Eng. Chemistry, V. 3, june 1997, 147-154

[12] Morita Augusto T. Tomas Mário S., Paoli Marco Aurélio de, Módulo de reometria capilar e auto reforçamento de baixo custo, Polímeros: Ciência e Tecnologia,V.15, nº 1, p.68-72, 2005

[13] Hussein Ibnelwaleed A, Williams Michael C, Rheological study of the influence of branch content n the miscibility of octene m-LLDPE and ZN-LLDPE in LDPE, Polymer Engineering and science, V. 44, nº 4, 2004

[14] Cran M. J, Bigger S.W, The effect of metallocene - catalyzed linear low-density polyethylene on the phisicomechanical properties of its film blends with low- density polyethylene, journal of materials sciences 40, 2005, 621-627

[15] Basso Glayton M.,Filho Pedro I. Paulin, Bretas Rosário E.S, Correlação entre as propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuição de ramificações curtas, Polímeros:Ciência e Tecnologia,V.16, nº2, p.149-157, 2006

[16] Silva Ana L.N., Rocha Marisa C.G, Desenvolvimento de materiais á base de poliolefinas e elastômeros metalocênicos, Polímeros:Ciência e Tecnologia,V.10, nº3, p.135-141, 2001

[17] krug Cristiano, dissertação de mestrado; superfícies porosas recobertas com metalocênos: Análise multivariada envolvendo caracterização com feixe de íons, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2000

[18] Cunha Fernanda O. V.; Fortes Madalena C., Avaliação do desempenho de catalisadores Híbridos Ziegler-Natta/ metalocênos na Homo- e copolimerização de etileno, Polímeros:Ciência e Tecnologia,V.10, nº3, p.122-129, 2000

[19] Cran Marlene J, Bigger Stephen W- The effect of metallocene - catalyzed on the phisicomechanical properties of film blends with conventional linear low-density polyethylene, Journal of plastic film and sheeting, 2006, 22, 121.

[20] UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). Polymer Engineering and Science, V. 35, n. 1, p.2-17,1992.

[21]Cartier Hervé, Hu Guo-Hua–A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends-polymer 42(2001) 8807-8816

[22] Bretas, Rosário Elida Suman, reologia de polímeros fundidos, São Carlos-Ed. UFSCAR-2000 196P

[23] Guimarães Maria José, Coutinho Fernanda M. B., Rocha Marisa C.G., Bretas Rosário. S., Farah Marcelo – Reologia de polietilenos de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico - polímeros: Ciências e tecnologia, V.13, nº2, p.135-140, 2003.

[24] Fang Yunli, Carreau Pierre J., Lafleur Pierre G., Ymmel salah- Properties of m-PELBD /PEBD blends in film blowing, Polymers Engineering and Science-2005

[25]– Fang Yunli, Carreau Pierre J., Lafleur Pierre G. , Thermal and rheological properties of mLLDPE/LDPE blends, *Polymers Engineering and Science*-2005

[26] Kwag Hanjin, Rana Dipak, Choe Soonja, Cho Kyucheol, Woo Taewoo, Lee Byung H, Rhee Janhweon- Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins: Rheological and Morphological proprieties-*Polymer Engineering and Science*, July 2000, V.40, nº7

[287] Heon Sang Lee and Morton M. Denn, *Polymer Engineering and Science*, Blends of Linear and branched Polyethylene, 2000, V. 40, p1132-1142

[28] Fei Chen, Robert A. Shanks, Gantara Amarasinghe, *Journal of applied polymer sciences*, Rheological and thermal properties of single-site polyethylene blends, 2005, V. 95, 1549-1557

[29] Liu Chenyang Wang Jin, He Jiasong, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer* 43, p.3811-3818, 2002

[30] Peón J, Dominguez C, Vega J.F. Viscoelastic behavior of metallocene-catalyzed polyethylene and low density polyethylene blends: Use of the double reptation and Palierne Viscoelastic models, *journal of materials sciences* 38, 2003, 4757-4764

[31] Rauwendaal Chris; *Polymer extrusion*, 4th edition, Hanser publishers, julho de 01; 4; 193.

[32] Melo Tomás J.A ;Pinheiro Luis A. ,Canevarolo Sebastião V- factorial design to quantify the influence of extrusion parameters in the mean residence time, *polímeros* V.20, nº 4,p.322 -326, 2010

[33] Wilkinson A.N. , Laugel L. , Clemens M.L. ,Harding V.M. , Marin M. , Phase structure in polypropylene /PA6/SEBS blends, *Polymer* 40 (1999) 4971-4975

- [34] Cáceres Carlos A, Canevarolo Sebastião V – degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis, *Polímeros: Ciência e tecnologia*, V.19, nº 1, p.79-84, 2009
- [35] Santos Denilson M., Canevarolo Jr. Sebastião V., Sistema portátil para medida on-line da distribuição de tempo de residência na extrusão, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, abr/Jun, 1999
- [36] Hemati Farkhondeh and Garmabi Hamid, Compatilized LDPE/LLDPE/Nanoclay nanocomposites: Structural, mechanical, and thermal properties, *Polymer Engineering*, nº242, 2010.
- [37] Monn Do Young, Kwon Moo Hyun and Park O Ok, Morphology evolution in OS/LDPE blends in a Twin screw extruder: Effects of compatibilizer, *Korean J. Chem. Eng.*,33-39, 2001,
- [38] Wang wenshou, Guo Yanlin, Otaigbe Joshua U., Synthesis and characterization of novel biodegradable and biocompatible poly (ester-urethano) thin films prepared by homogeneous solution polymerization
- [39] Fang Yunli, Pierre J. Carreau, Pierre G. Lafleur, Thermal and Rheological Properties of m-PELBD/PEBD Blends, *Polymers Engineering and Science-2005-mesmo DA*
- [40] Santos R. de Cássia, dissertação de mestrado, caracterização vibracional e térmica de blendas de PEBD/m-PELBD, Instituto de Química, São Paulo, 2005.
- [41] M. J. Cran, dissertação de doutorado, characterization and optimization of the polyethylene blend, School of Molecular Sciences Victoria University, 2004
- [42] Becker Márcia, Fortes Maria Madalena de C.- Preparação e avaliação térmica e reológica de misturas de PEBD/ PELBD; *Polímeros, Ciências e tecnologia*, V.12, nº 2, p. 85-95, 20

- [43] Quental Antonio, Hanamoto, Lilians Felisberti Maria, Instituto de Química UNICAMP; caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II.Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido; Polímeros:Ciências e tecnologia, 2005, V. 15; p 281-288
- [44] LEE H.S; Denn M. M.; Blendas de polietilenos lineares e ramificados; Polymer Engineering and science, V. 40, nº 5, 2000
- [45] Canevarolo, Sebastião um texto básico para tecnólogos e engenheiros, editora Artliber, 2001, p.15-167
- [46] Guerrini Lilian M. Bretas Rosário E.S. Paulin Pedro I., Correlação entre as propriedades reológicas , óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE,Polímeros:Ciências e tecnologia, 2004, V. 14; p 38 – 45.
- [47] PÉREZ R., E. ROJO, FERNANDEZ M., P. LAFUENTE, SANTAMARIA A.; Basic and applied rheology of m-LPEBD blends: Miscibility and processing features; Polymer 2005; 46:8045
- [48] Okada O., Kekkula H.; Paul D.R.; Mechanical properties of blends of maleated ethylene-propylene rubber and nylon 6, Polymer 42 (2001) 8715-8725
- [49] Hussein Ibnelwaleed, Williams Michael C. Rheological study of heterogeneities in melt blends of ZN-LLDPE and LDPE: Influence of Mw and comonomero type, and implications for miscibility, Rheo Acta (2004) 43: 602–614
- [50] Kwak Hanjin, Rana Dipak and Choes soonja, melt rheology of binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefin-Journal of industrial and engineering chemistry, V.6, nº2, 2000, 107-114.
- [51] Dedecker .K and Groeninckx. G, Reactive compabilisation of A/(b/c) polymer blends; Polymer, 1998,39, 4993

- [52] J.Roeder, R.V.B.Oliveira, M.C.Gonçalves, V. Soldi, A.T.N. Pires, Polypropylene /polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains, Polymer testing, 2002, 815-821
- [53] Niaounakis M., Kontou E. ,Effect of LDPE on the thermo mechanical properties of LLDPE – based films, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, V. 43, 1712–1727 (2005)
- [54] Starck Paul, Dinamic mechanical thermal analysis on Ziegler-Natta and metallocene type ethylene copolymers, Eu. Polym. J. V.33, Nº. 3, p.339-348, 1997.
- [55] Al-Malaika S.,Peng X. ,Watson H. ,Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomero content on thermo-mechanical, rheological, and thermo-oxidative behaviour before and after melt processing in an internal mixer, Polymer degradation and stability 91 (2006) 3131-3148.