

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

MURILO LAUER SANSON

DISPERSÃO EM POLIETILENO DE MASTERBATCH DE PE/PVA
SELETIVAMENTE RETICULADO: INFLUÊNCIA DE PROPRIEDADES
REOLÓGICAS E CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO

PONTA GROSSA

2021

MURILO LAUER SANSON

DISPERSÃO EM POLIETILENO DE MASTERBATCH DE PE/PVA
SELETIVAMENTE RETICULADO: INFLUÊNCIA DE PROPRIEDADES
REOLÓGICAS E CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de concentração em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da.
Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Coorientador: Dr. Marcelo Farah

PONTA GROSSA

2021

S229 Sanson, Murilo Lauer
Dispersão em polietileno de masterbatch de PE/PA seletivamente reticulado: influência de propriedades reológicas e condições de extrusão / Murilo Lauer Sanson. Ponta Grossa, 2021.
247 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.
Coorientador: Dr. Marcelo Farah.

1. Poliolefinas. 2. Blenda de polietileno e PVA. 3. Dispersão. 4. Reometria oscilatória. 5. Microscopia óptica. I. Carvalho, Benjamim de Melo. II. Farah, Marcelo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

MURILO LAUER SANSON

DISPERSÃO EM POLIETILENO DE MASTERBATCH DE PE/PVA
SELETIVAMENTE RETICULADO: INFLUÊNCIA DE PROPRIEDADES
REOLÓGICAS E CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO

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



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Adriane Bassani Soweck
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
CEFET-MG



Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva
Doutor em Ciência de Polímeros
Braskem S.A.

Dedico este trabalho aos meus pais Ilse e Edson, minha irmã Elise, aos meus queridos amigos e colegas da Braskem.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela vida, pela minha saúde e de meus entes queridos, por todas as oportunidades a mim concedidas, por nunca ter passado nenhuma necessidade, ter as condições necessárias para poder progredir, pela minha família e amigos.

Agradeço à minha família, por de alguma maneira, conseguir ser ao mesmo tempo uma fundação sólida, abraços reconfortantes e o motor de um foguete.

Agradeço aos meus amigos, pelas conversas, compartilhamento de experiências e ideias, e por tornarem a vida algo melhor.

Agradeço ao meu professor, orientador, e amigo, Dr. Benjamim de Melo Carvalho, por todos os ensinamentos (desde a época da Termodinâmica), dicas, direcionamentos e exemplos positivos passados.

Agradeço ao meu colega de trabalho, coorientador, amigo e mentor de estágio, Dr. Marcelo Farah, também por todos os ensinamentos, dicas, direcionamentos, discussões técnicas, liderança por exemplo, trocas de ideias e conversas (muitas, muito engraçadas por sinal).

Agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade de realizar o trabalho de mestrado, por toda a compreensão sobre a alteração do tema mediante minha contratação pela Braskem, e pela disponibilização de sua infraestrutura, que mantém-se sempre íntegra e limpa mesmo em um período difícil como esse.

Agradeço à Braskem S.A. pela oportunidade de utilizar conhecimento interno, informações e materiais proprietários, e também, instalações para elaboração do trabalho.

Agradeço à Luísa Scarello, Alexandre Ozório, Adriana Florisbal, Suelen Utzig, Simone Staub, Rodrigo Gehlen e Rodrigo Brietzke, por todo apoio na condução do trabalho dentro da Braskem, especialmente, durante o período da pandemia. Sou imensamente grato à disposição, boa vontade, e competência pela realização do trabalho!

“Para nós os grandes homens não são aqueles que resolveram os problemas, mas aqueles que os descobriram”.
(Albert Schweitzer)

RESUMO

O presente trabalho avaliou a influência de parâmetros reológicos de diferentes matrizes de polietileno de alta densidade (PEAD), juntamente às condições de processamento em extrusão dupla-rosca, na capacidade de mistura de um masterbatch que consiste na blenda compatibilizada de PEAD e PVA seletivamente reticulado, assim como nas propriedades mecânicas e reológicas dos produtos diluídos, que contemplavam 5 e 10%p de PVA. No ensaio de tração, ficou claro que parâmetros como teor de PVA, assim como seleção de resina e condição de processamento afetaram diretamente as propriedades das misturas, especialmente tensão e alongamento na ruptura, que foram as melhores métricas para o presente estudo. De modo geral, melhores condições de dispersão, resinas mais viscosas e menores teores de PVA levaram às melhores propriedades em tração, onde o polietileno de maior viscosidade apresentou quedas de tensão e alongamento na ruptura até 2x menor em termos percentuais que o PE com a menor viscosidade. Algumas poucas exceções observadas, especialmente para as propriedades no escoamento. O ensaio de impacto na tração demonstrou que a adição de partículas de PVA não levou a uma característica de tenacificação do PEAD e sim à redução da resistência ao impacto, com queda de até 30% para o PE mais viscoso, onde os resultados apresentaram tendência contrária ao esperado e ao observado na análise de tração uniaxial e de reometria, quando relacionando às condições de processamento e seleção de resina. Estes resultados podem estar relacionados com maior degradação proporcionada por condição mais severas de processamento, ou ainda pela adição de um veículo de PEAD de massa molar diferente. Ensaio reológicos de placas paralelas em regime de cisalhamento oscilatório de baixo ângulo (SAOS) demonstram que no geral, propriedades como viscosidade complexa, módulos de perda e armazenamento, e $\tan \delta$, variaram de maneira mais intensa para as matrizes de menor viscosidade, para melhores condições de mistura, e por fim, para maiores teores de PVA, assim como previsto – onde foi considerado que melhor dispersão, e portanto, maior área superficial exposta entre partícula-matriz levaria a maiores alterações das propriedades reológicas. Por exemplo, aumentos de mais de 100% em módulo de armazenamento em relação à referência foram observados para o PE menos viscoso, enquanto aumentos na casa dos 13% para o PE de maior viscosidade foram obtidos. Por fim, em termos de avaliação visual de dispersão por microscopia óptica para 5%p de PVA, há a percepção que os polietilenos de maior e menor viscosidade tiveram melhor mistura dispersiva e distributiva de partículas para a condição de processamento mais severa, enquanto que os PEs de viscosidade intermediária, apresentaram aspectos basicamente equivalentes entre perfis. O polietileno mais viscoso parece ter apresentado características de mistura superior às demais, os de viscosidades intermediárias apresentaram microestruturas bem semelhantes, e o PE menos viscoso apresentou o pior aspecto, como previsto.

Palavras-chave – Poliolefinas, blenda de polietileno e PVA, compatibilizante, extrusão reativa, mistura, dispersão, blenda polimérica, reometria oscilatória, resistência à tração, resistência ao impacto na tração, microscopia óptica.

ABSTRACT

The present work evaluated the influence of rheological parameters of different matrices of high-density polyethylene (HDPE), along with processing parameters (screw design) in twin-screw extrusion, over the dispersion and distribution of a masterbatch consisting of a compatibilized blend of HDPE and selectively crosslinked PVA, as well as the mechanical and rheological properties of the diluted products, which contained 5 and 10 wt% of PVA. In the tensile test, it was clear that PVA content, as well as HDPE rheological properties and processing parameters directly affected the properties of the mixtures, especially stress and elongation at break, which were the best metrics in the tensile test. In general, better dispersion conditions, more viscous HDPEs and lower PVA contents led to better tensile properties, where the polyethylene with the highest viscosity showed decreases in stress and elongation at break up to 2x lower in percentage terms compared to the PE with the lowest viscosity. Few exceptions were noted, especially for yield stress and strain. The tensile impact test demonstrated that the addition of PVA particles have not led to increase in toughness of HDPE but to a reduction of impact strength, with a drop of up to 30% for the more viscous PE. The results presented opposite trends to what was expected and observed in uniaxial tensile and rheological analysis, when comparing processing conditions and polymer selection. These results might be related to greater degradation due to a more severe processing condition, or even by the addition of a HDPE vehicle of different molar mass. Rheological tests (parallel plates in small angle oscillatory shear (SAOS)) demonstrate that properties such as complex viscosity, loss and storage modulus and $\tan \delta$, varied more intensely for lower viscosity matrices, better dispersion conditions, and finally, for higher PVA contents, as predicted by the theoretical foundation, where it was considered that better dispersion and distribution, therefore, larger exposed surface area of matrix-particle interface would lead to a higher shift in rheological properties. For example, increases of more than 100% in storage modulus compared to the neat polymer were observed for the less viscous PE, while increases around 13% for the higher viscosity PE were obtained. Finally, in terms of visual evaluation of dispersion via optical microscopy for 5 wt% of PVA, there is a perception that the tested polyethylenes with highest and lowest viscosities presented better dispersion and particle distribution for the more severe processing condition, meanwhile the PEs of intermediate viscosity presented basically equivalent aspects between different screw designs. The more viscous polyethylene displayed better mixture characteristics than the others, the PEs with intermediate viscosities had very similar microstructures, and the less viscous PE presented the worst aspect, as expected.

Keywords – Polyolefins, Polyethylene and PVA blend, compatibilizer, reactive extrusion, mixture, dispersion, polymer blends, rheology, oscillatory rheometry, tensile strength, tensile impact strength, optical microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo denominado diluição, onde o masterbatch mencionado é disperso em polietileno de alta densidade.	30
Figura 2 - Estrutura química do polietileno (puro, na sua forma mais simples).	32
Figura 3 - Esquema simplificado das estruturas das cadeias dos principais tipos de polietileno.	34
Figura 4 – Representação esquemática de um PVA completamente hidrolisado.	35
Figura 5 – Representação esquemática de um PVA parcialmente hidrolisado, onde n e m dependem do grau de hidrólise deste, e os segmentos com o sufixo m, são remanescentes do poli(acetato de vinila).	35
Figura 6 – Etapas da síntese do PVA. A. Polimerização do acetato de vinila em poli(acetato de vinila (PVAc). B. Hidrólise através de NaOH do PVAc em PVA	36
Figura 7 - Possibilidades de reação entre PVA e AM: graftização (carboxilação), reticulação (reação intermolecular) e reação intramolecular, reagindo com duas hidroxilas da mesma cadeia.	37
Figura 8 – Tendências do desenvolvimento de morfologia de blendas imiscíveis, como função de razão de viscosidades (p) e número capilar (Ca)	40
Figura 9 - Representação esquemática básica do funcionamento de agentes compatibilizantes presentes em blendas – repulsão de partículas por impedimento estérico.	41
Figura 10 - Esquema de extrusora dupla-roscas.	47
Figura 11 - Representação esquemática das configurações possíveis para extrusora dupla-roscas, contemplando sentido da rotação das roscas e presença ou não de penetração.	48
Figura 12 - Representação esquemática da interpenetração de roscas. Elementos de malaxagem (a) e de transporte (b).	49
Figura 13 - Mecanismo para o transporte axial em elementos de transporte de passo duplo.	49
Figura 14 - Características de elementos de transporte.	50
Figura 15 - Representação de com vista lateral e frontal de um elemento de malaxagem e seus componentes.	51
Figura 16 - Mecanismo de funcionamento de um bloco de malaxagem.	51

Figura 17 - Características de elementos de malaxagem em termos de mistura distributiva, dispersiva e transporte.	52
Figura 18 - Características de elementos de malaxagem de 45 e 90° em termos de mistura distributiva, dispersiva e transporte.	53
Figura 19 - Representação esquemática de uma curva de DTR.....	54
Figura 20 - Representação esquemática do processo produtivo do masterbatch de PEAD/PVA seletivamente reticulado.	60
Figura 21 - Microscopia eletrônica do masterbatch utilizado no presente trabalho. Magnificação 5 kx. Escala 20 µm.	61
Figura 22 - Padrão de deformação realizado no ensaio de reometria oscilatória.	64
Figura 23 - Demonstração gráfica da defasagem entre tensão e deformação de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos.	65
Figura 24 - Fluxograma com as etapas do trabalho, contemplando processamentos, preparações de materiais e amostras, e caracterizações.	67
Figura 25 - Representação esquemática do perfil de rosca 1.	69
Figura 26 - Representação esquemática do perfil de rosca 2.	69
Figura 27 - Representação esquemática do perfil de rosca 3.	69
Figura 28 - Exemplificando a captura da curva de distribuição de tempo de residência pela adição de um marcador colorido, com a exemplificação de um t visual, t_m e t_{50}	72
Figura 29 - Tensão no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	79
Figura 30 - Tensão no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	80
Figura 31 - Deformação no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	82
Figura 32 - Deformação no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	84

Figura 33 - Tensão na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	86
Figura 34 - Tensão na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	88
Figura 35 - Alongamento na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.....	90
Figura 36 - Deformação na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.....	92
Figura 37 - Resultado de impacto na tração (média) para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5 %p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.	94
Figura 38 - Resultados de impacto na tração (média) para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10 %p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca (quando aplicável), junto à referência.	96
Figura 39 – Viscosidade complexa do masterbatch, medido a 190°C.	99
Figura 40 - Módulo de perda e de armazenamento do masterbatch, medidos a 190°C.	99
Figura 41 - Tan δ do masterbatch, medido a 190°C.....	100
Figura 42 - Viscosidade complexa dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.....	102
Figura 43 - Módulo de armazenamento dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.....	103
Figura 44 - Módulo de perda dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.	103
Figura 45 - Tan δ dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C..	104
Figura 46 - Cruzamento de G' e G'' para os diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.....	105
Figura 47 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de	

10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.....	108
Figura 48 - Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de 10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.	108
Figura 49 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de 10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.....	109
Figura 50 - Tan δ das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C....	109
Figura 51 - Amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas. Amostra deformada durante sua retirada do reômetro (baixa resistência do fundido).....	111
Figura 52 - Amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas. Amostra deformada durante sua retirada do reômetro (baixa resistência do fundido).....	111
Figura 53 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	114
Figura 54 – Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	114
Figura 55 – Módulo de perda das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	115
Figura 56 – Tan δ das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores	

para os perfis 1 e 2 estão praticamente sobrepostos, impedindo a visualização individualizada destes.	115
Figura 57 - Amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 2) após o ensaio de reometria oscilatória. Baixa presença de bolhas. Amostra levemente deformada durante sua retirada do reômetro.	116
Figura 58 – Amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Baixa presença de bolhas (apenas levemente superior à amostra do perfil 2). Imagem à direita corresponde a um lado da amostra, onde o relevo trata-se da deformação mediante sua remoção do reômetro. Imagem do meio corresponde ao material que sofreu o trimming (sem bolhas)	117
Figura 59 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	119
Figura 60 – Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	119
Figura 61 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	120
Figura 62 – Tan δ das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.....	120
Figura 63 – Amostra PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença baixa/moderada de bolhas. Maior parte das rugosidades está relacionada à fratura da amostra ao retirar do reômetro (separação em duas partes – imagem à esquerda), e há uma presença pontual de bolhas.....	121
Figura 64 – Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	124

Figura 65 - Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	124
Figura 66 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.	125
Figura 67 - Tan δ das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.....	125
Figura 68 - Amostra PE (Puro), após o ensaio de reometria oscilatória. Total ausência de bolhas.....	127
Figura 69 - Amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas.....	127
Figura 70 - Amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença muito baixa de bolhas.	127
Figura 71 - Amostras PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1) e PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença baixa de bolhas para a amostra de 5%, e uma presença muito intensa para a amostra de 10%.	128
Figura 72 - PE 2 sem adição de PVA (Referência) e PE 1 + 5% PVA (Perfil 3). Microscopias ópticas com magnificação de 400x. Escalas exibem os valores de 50 μ m.	129
Figura 73 - Demonstração do tamanho de partícula em uma imagem de MO (PE 1, 5%p PVA, Perfil 3), com identificação visual de partículas e aglomerados de PVA. Escala exibe o valor de 50 μ m (a).....	130
Figura 74 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 1 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 μ m.	132
Figura 75 - PE 1 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μ m.	133
Figura 76 - PE 1 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μ m.	134

Figura 77 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 2 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 µm.	136
Figura 78 - PE 2 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	137
Figura 79 - PE 2 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	138
Figura 80 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 100 µm.	139
Figura 81 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 3 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 µm.	142
Figura 82 - PE 3 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	143
Figura 83 - PE 3 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	144
Figura 84 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 4 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 µm.	147
Figura 85 - PE 4 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	148
Figura 86 - PE 4 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 µm.	149
Figura 87 - Comparação entre resinas base de diluição (PE 1 a 4), quando extrudadas como o perfil de rosca 1. Escalas exibem os valores de 50 µm.	151
Figura 88 - Comparação entre resinas base de diluição (PE 1 a 4), quando extrudadas com o perfil de rosca 3.	152
Figura 89 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 Puro (Perfil 3).....	163
Figura 90 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).....	163
Figura 91 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).	163

Figura 92 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).....	164
Figura 93 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).	164
Figura 94 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).....	164
Figura 95 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).	165
Figura 96 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 Puro (Perfil 3).....	165
Figura 97 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1).....	165
Figura 98 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 1).	166
Figura 99 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2).....	166
Figura 100 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3).	166
Figura 101 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3).	167
Figura 102 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 Puro (Perfil 3).....	167
Figura 103 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).	167
Figura 104 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).	168
Figura 105 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).	168
Figura 106 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).	168
Figura 107 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 Puro (Perfil 3).....	169
Figura 108 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).	169

Figura 109 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).	169
Figura 110 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).	170
Figura 111 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).	170
Figura 112 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).	170
Figura 113 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	204
Figura 114 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	205
Figura 115 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	206
Figura 116 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	207
Figura 117 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	208
Figura 118 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	209
Figura 119 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	210
Figura 120 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	211
Figura 121 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.	212
Figura 122 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.	213
Figura 123 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.	214
Figura 124 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.	215
Figura 125 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	216

Figura 126 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	217
Figura 127 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	218
Figura 128 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	219
Figura 129 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	220
Figura 130 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	221
Figura 131 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	222
Figura 132 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	223
Figura 133 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	224
Figura 134 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	225
Figura 135 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	226
Figura 136 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	227
Figura 137 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	228
Figura 138 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	229
Figura 139 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.....	230
Figura 140 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.....	231
Figura 141 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.....	232
Figura 142 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.....	233

Figura 143 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.	234
Figura 144 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.	235
Figura 145 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.	236
Figura 146 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.	237
Figura 147 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.	238
Figura 148 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.	239
Figura 149 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 1.	240
Figura 150 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 2.	241
Figura 151 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 3.	242
Figura 152 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 µm. Região 4.	243
Figura 153 - PE 1 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 80,5°C.	244
Figura 154 - PE 1 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 172°C.	245
Figura 155 - PE 4 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 53,3°C.	246
Figura 156 - PE 4 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 200°C.	247

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens de processos de mistura em batelada e contínuos.....	46
Quadro 2 - Efeito dos parâmetros de cargas adicionadas a polímeros em suas propriedades reológicas em regime permanente.	56
Quadro 3 - Efeito das características de cargas rígidas em propriedades reológicas em SAOS, curvas η^* , G' , G'' vs ω	58
Quadro 4 - Legenda com o código dos elementos vistos nas imagens 25, 26 e 27..	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição básica dos polietilenos fornecidos pela Braskem utilizados como resina de diluição.	66
Tabela 2 - Perfis de temperatura usado para as diluições em PE 1, PE 2, PE 3 e PE 4.	70
Tabela 3 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE1.	70
Tabela 4 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE2.	71
Tabela 5 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE3.	71
Tabela 6 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE4.	71
Tabela 7 - Tensão de escoamento (média) e desvio padrão retirados do ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5%p de PVA.	79
Tabela 8 - Tensão de escoamento (média) e desvio padrão retirados do ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10%p de PVA.	81
Tabela 9 - Deformação de escoamento (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.	83
Tabela 10 - Deformação de escoamento (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10% de PVA.	84
Tabela 11 - Tensão na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.	87
Tabela 12 - Tensão na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.	88
Tabela 13 - Deformação na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.	91
Tabela 14 - Deformação na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10%p de PVA.	92
Tabela 15 - Resultados de impacto na tração (média) das amostras contendo 5%p de PVA.	95
Tabela 16 - Resultados de impacto na tração (média) das amostras contendo 10%p de PVA.	96

Tabela 17 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ para o masterbatch para as frequências analisadas (0,06, 2,34 e 121,31 rad/s) a 190°C.	98
Tabela 18 - Razões de viscosidade entre masterbatch e cada polietileno estudado, medido a 190°C.....	101
Tabela 19 - Resultados numéricos da caracterização reológica dos polietilenos puros, medidos a 190°C.....	102
Tabela 20 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C	107
Tabela 21 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.	113
Tabela 22 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.	118
Tabela 23 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.	123
Tabela 24 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 (Puro).....	171
Tabela 25 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).....	171
Tabela 26 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).....	171
Tabela 27 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).....	172
Tabela 28 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).....	172
Tabela 29 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).....	172
Tabela 30 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).....	173
Tabela 31 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2 (Puro).....	173
Tabela 32 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 1).173	

Tabela 33 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 10%p PVA (Perfil 1).....	174
Tabela 34 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 2).174	
Tabela 35 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 3).174	
Tabela 36 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 10%p PVA (Perfil 3).....	175
Tabela 37 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 (Puro).....	175
Tabela 38 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).....	175
Tabela 39 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).....	176
Tabela 40 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).....	176
Tabela 41 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).....	176
Tabela 42 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 (Puro).....	177
Tabela 43 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).....	177
Tabela 44 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).....	177
Tabela 45 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).....	178
Tabela 46 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).....	178
Tabela 47 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).....	178
Tabela 48 - Dados reológicos do Masterbatch de PE/PVA seletivamente reticulado utilizado neste trabalho.	179
Tabela 49 - Dados reológicos do PE 1 (Puro).	180
Tabela 50 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).	181
Tabela 51 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).	182
Tabela 52 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).	183
Tabela 53 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).	184
Tabela 54 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).	185

Tabela 55 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).	186
Tabela 56 - Dados reológicos do PE 2 (Puro).	187
Tabela 57 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1).	188
Tabela 58 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2).	189
Tabela 59 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3).	190
Tabela 60 - Dados reológicos do PE 2 + 10%p PVA (Perfil 2).	191
Tabela 61 - Dados reológicos do PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3).	192
Tabela 62 - Dados reológicos do PE 3 (Puro).	193
Tabela 63 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).	194
Tabela 64 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).	195
Tabela 65 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).	196
Tabela 66 - Dados reológicos do PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).	197
Tabela 67 - Dados reológicos do PE 4 (Puro).	198
Tabela 68 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).	199
Tabela 69 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).	200
Tabela 70 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).	201
Tabela 71 - Dados reológicos do PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).	202
Tabela 72 - Dados reológicos do PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).	203

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TPV – *Thermoplastic elastomer vulcanizate* – Elastômero termoplástico vulcanizado

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear

HDT – *Heat Deflection Temperature* – Temperatura de deflexão térmica

PVA – Poli(álcool vinílico)

AM – Anidrido maleico

KB – *Kneading Block* – Bloco de malaxagem

LH – *Left Hand* – “Passo esquerdo”

L/D – *Length/Diameter* – Comprimento/Diâmetro – Razão de aspecto do perfil de rosca

DTR – Distribuição de tempo de residência

SAOS – *Small amplitude oscillatory shear* – Cisalhamento oscilatório de baixa amplitude

TE – Tensão no escoamento

DE – Alongamento no escoamento

TR – Tensão na ruptura

AR – Alongamento na ruptura

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$ – Taxa de deformação

$\dot{\gamma}(t)$ – Taxa de deformação (no tempo “t”)

γ_0 – Amplitude de deformação

$\tau_{21}(t)$ – Tensão aplicada (no tempo “t”)

τ_{21}^0 – Amplitude de tensão aplicada

ω – Frequência angular

Φ – Fração volumétrica

η - Viscosidade

η^* - Viscosidade complexa

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

G^* - Módulo complexo

δ - Ângulo de fase

$\tan \delta$ – Tangente do ângulo de fase.

N_1 – Primeira diferença de tensões normais

t_o – Tempo inicial de residência (início da saída do pigmento na extrusora para determinar tempo de residência)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
3.1 POLIETILENO.....	32
3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	33
3.1.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	33
3.1.3 Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL).....	34
3.2 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)	35
3.2.1 Reticulação/Modificação do PVA	36
3.2.2 Reticulação do PVA Através de Anidrido Maleico	37
3.3 BLENDA.....	38
3.3.1 Blendas Imiscíveis.....	38
3.3.2 Compatibilizantes e Agentes de Acoplamento	40
3.3.3 Blendas Seletivamente Reticuladas	41
3.4 MISTURA	42
3.4.1 Mistura Dispersiva, Distributiva e Seus Mecanismos	43
3.4.2 Técnicas Para Misturas	44
3.4.3 Extrusora de Dupla-Rosca	46
3.4.4 Extrusora de Dupla-Rosca Interpenetrante Co-Rotacional.....	48
3.4.4.1 Elementos de transporte	49
3.4.4.2 Elementos de malaxagem	50
3.4.4.3 Efeitos de elementos de malaxagem em mistura dispersiva e distributiva....	52
3.5 TEMPO DE RESIDÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	53
3.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MISTURAS.....	54

3.6.1 Efeitos das Características de Cargas nas Propriedades Reológicas em Regime Permanente	55
3.6.2 Efeitos das Características de Cargas nas Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório	57
3.7 MASTERBATCH DE POLIETILENO/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) TECNOLOGIA X-LINK	60
3.8 EFEITO DE AGLOMERADOS E TAMANHO DE PARTÍCULA EM PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	61
3.9 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS	62
3.9.1 Reometria Oscilatória de Placas Paralelas em Regime Oscilatório de Baixa Amplitude (SAOS)	63
4 MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1 MATERIAIS	66
4.2 MÉTODOS	67
4.2.1 Produção do <i>Masterbatch</i>	68
4.2.2 Diluição do <i>Masterbatch</i> nas Resinas de Estudo	68
4.2.3 Caracterização Mecânica	72
4.2.3.1 Moldagem por compressão	72
4.2.3.2 Ensaio de tração uniaxial	73
4.2.3.3 Ensaio de resistência ao impacto na tração	73
4.2.4 Caracterização Reológica	73
4.2.5 Microscopia Óptica	74
4.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EXTRUSÃO DAS AMOSTRAS	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	78
5.1.1 Ensaio de Tração Uniaxial.....	78
5.1.1.1 Tensão no escoamento	78
5.1.1.2 Deformação no escoamento	82

5.1.1.3 Tensão na ruptura	85
5.1.1.4 Alongamento na ruptura	89
5.1.2 Ensaio de Resistência ao Impacto na Tração	93
5.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	98
5.2.1 Reologia do <i>Masterbatch</i>	98
5.2.2 Reologia das Matrizes.....	101
5.3 REOLOGIA DOS MATERIAIS DILUÍDOS	106
5.3.1 PE 1.....	106
5.3.2 PE 2.....	112
5.3.3 PE 3.....	118
5.3.4 PE 4.....	122
5.4 ANÁLISE VISUAL DE DISPERSÃO.....	128
5.4.1 PE 1.....	131
5.4.2 PE 2.....	135
5.4.3 PE 3.....	142
5.4.4 PE 4.....	145
6 CONCLUSÕES	154
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	156
REFERÊNCIAS.....	157
APÊNDICE A – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAxIAL - GRÁFICOS	163
APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAxIAL – DADOS CRUS	171
APÊNDICE C – PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS AMOSTRAS – DADOS CRUS	179
APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA	204
APÊNDICE E – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA ACOPLADA COM HOT STAGE.....	244

1 INTRODUÇÃO

A presença de partículas suspensas em materiais viscoelásticos é a base de muitos produtos industriais e comerciais, como por exemplo, polímeros contendo cargas de formatos variados, pastas cerâmicas com ligantes poliméricos, etc., sendo portanto, um tópico de grande relevância.¹ Partículas sólidas podem ser misturadas com polímeros (termoplásticos, termofixos, elastômeros e compósitos²) com o uso de diferentes equipamentos, como por exemplo, misturadores internos (contínuos e por batelada), misturadores de rolos, extrusoras (de rosca simples e dupla), etc.² e com diversos objetivos, como por exemplo: reduzir custos, melhorar propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, de barreira, de estabilidade térmica e dimensional, resistência ao rasgo e à abrasão, ou ainda, atuar como aditivos para proteção à radiação UV, retardante de chamas, antibloqueio, etc.^{1,2,3}

Também, pela forte influência da presença de aglomerados nas propriedades desses materiais multifásicos,^{2,3,4} é evidente a importância da etapa de dispersão para a confecção destes materiais, sendo que a escolha da técnica e dos parâmetros de processamento, as características da partícula (dimensões, razão de aspecto, morfologia, propriedades mecânicas e físico-químicas), e as características mecânicas e reológicas do polímero onde essa dispersão ocorre, são parâmetros críticos para a obtenção de materiais com as propriedades desejadas.^{1,2,3,4}

O uso de blendas seletivamente reticuladas, tendo como famoso exemplo o TPV (*thermoplastic vulcanizate* – elastômeros termoplásticos vulcanizados), ganha relevância no mercado por conseguir combinar propriedades mecânicas de uma fase reticulada (normalmente, um elastômero), e a processabilidade de um termoplástico (matriz). Estes tipos de materiais passam pelo processo denominado de vulcanização dinâmica, no qual, a morfologia de blenda termoplástico e elastômero é formada e estabilizada através da reticulação da fase borracha, de modo que este material pode ser moldado posteriormente, sem mudar as suas características originais. Tamanho de partícula, morfologia e o grau da reticulação da segunda fase são fatores críticos para propriedades destas blendas seletivamente reticuladas.⁵

Neste trabalho, um *masterbatch* de poli(álcool vinílico) seletivamente reticulado, presente em uma matriz de polietileno de alta densidade (tecnologia desenvolvida pela Braskem, presente na patente WO2017054066)^{6,7} foi misturado

com diferentes polietilenos, passando por uma etapa de diluição em extrusão dupla-rosca. A descrição e caracterização completa do *masterbatch* está além do escopo deste trabalho, e apenas aspectos básicos do mesmo serão apresentados. Vale ressaltar que a intenção do uso desta blenda seletivamente reticulada é a de aumentar a resistência ao tensofissuramento ambiental, conhecido como ESCR (do inglês – *environmental stress cracking resistance*) em alguns polietilenos, sem o sacrifício de outras propriedades como módulo, resistência ao impacto e processabilidade.

São conhecidas as dificuldades da dispersão de partículas em resinas de baixa viscosidade pelas menores tensões que podem ser transferidas². Neste trabalho, foi conduzido um estudo da influência das propriedades reológicas do *masterbatch* mencionado acima, juntamente às propriedades reológicas de quatro outros polietilenos (denominados neste trabalho como resinas de diluição), nos quais este *masterbatch* foi disperso via extrusão dupla-rosca, com diferentes perfis de rosca. Este processo está esquematizado na figura 1. Adicionalmente, o efeito desta dispersão nas propriedades mecânicas e reológicas foram avaliados, juntamente à análise de microscopia óptica.

Figura 1 – Esquema do processo denominado diluição, onde o *masterbatch* mencionado é disperso em polietileno de alta densidade.



Fonte: Farah, et al.⁷

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Compreender a influência dos parâmetros reológicos dos materiais utilizados e de processamento de extrusão dupla-rosca na capacidade de mistura de *masterbatch* de polietileno e PVA seletivamente reticulado em polietilenos de alta densidade através de técnicas de caracterização diretas e indiretas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

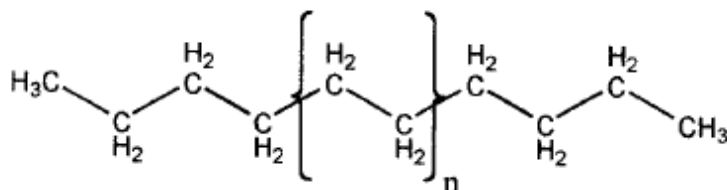
- Avaliar as propriedades reológicas dos *masterbatches* de PVA seletivamente reticulado e das matrizes de polietileno utilizadas como resinas de diluição;
- Realizar a mistura do *masterbatch* mencionado e de quatro polietilenos com propriedades reológicas distintas (totalizando 5 e 10%p de PVA) via extrusão-dupla rosca, utilizando-se de três condições de processamento (com mudanças nos perfis de rosca);
- Avaliar as misturas produzidas através de técnicas de caracterização direta - microscopia óptica; e indiretas - propriedades mecânicas (resistência à tração e resistência ao impacto na tração) e reológicas (reometria em regime de cisalhamento oscilatório de baixa amplitude);
- Correlacionar as capacidades previstas de dispersão e distribuição do *masterbatch* de poli(álcool vinílico) reticulado em matrizes de polietileno, em termos de suas propriedades reológicas e parâmetros de extrusão, aos resultados obtidos de avaliação de mistura através de técnicas diretas e indiretas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIETILENO

O polietileno (PE), em sua forma mais simples, é um polímero semicristalino que consiste em uma cadeia principal contendo carbonos ligados covalentemente, com o um par de átomos de hidrogênio ligados à cada carbono, e com terminações de grupo metil, como exibido na figura 2. A resina de polietileno é formada através da reação de polimerização da unidade básica eteno (C_2H_4) e é quimicamente designada com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização (em outras palavras, o número de unidades de eteno).⁸

Figura 2 - Estrutura química do polietileno (puro, na sua forma mais simples).



Fonte: Peacock.⁸

O polietileno (e a maioria dos polímeros de poliadição) possui um comportamento diferentes de outras moléculas orgânicas menores, pois existe a formação de cadeias de diferentes tamanhos durante sua polimerização. Tipicamente, esse grau de polimerização (n), excede o valor de 100, e pode atingir valores tão altos quanto 250.000, originando massas molares de 1.400, até valores superiores a 3.500.000 g/mol. A fração de baixa massa molar é denominada oligômero ($8 < n < 100$), sendo estes, sólidos com aspecto de cera e com propriedades que não são normalmente associadas aos plásticos.⁸

Na prática, existem diversos tipos de polietileno, onde a cadeia principal é essencialmente a mesma, porém, existem ramificações distribuídas ao longo desta, onde o número e comprimento destas ramificações (estas também, cadeias carbônicas) ditam a natureza deste material. Estas ramificações normalmente consistem em simples grupos alquila, porém, para produtos especiais, podem também ser funcionalidades como ácidos e ésteres. No estado sólido, a grande maioria destas ramificações são essencialmente “defeitos” que não farão parte da fase cristalina,

interrompendo a sequência regular da cadeia e interferindo como um todo na cristalização deste material, alterando o grau de cristalinidade e fatores como espessura de lamela. A quantidade, tamanho e a distribuição destes defeitos são proporcionais ao grau desta modificação.^{8,9}

3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Neste tipo de polietileno, uma quantidade substancial de ramificações (normalmente, diversas ramificações curtas de grupo etil e butil, junto a ramificações longas) restringe a cristalização do material, resultando em densidades reduzidas (na faixa de 0,91 – 0,94 g/cm³). Esta característica é originada da natureza do processo de polimerização do PEBD, o qual ocorre sob altas pressões e possui o mecanismo de polimerização via radical livre. De modo geral, esta cristalinidade reduzida pela presença de ramificações longas e curtas (e a própria existência dessas) leva o PEBD a possuir alguns dos valores mais baixos em termos de rigidez, temperatura de fusão, dureza e HDT, enquanto possui alguns dos valores mais altos em propriedades como resistência ao impacto, transparência e resistência do fundido.^{8,10}

Estas propriedades tornam propícias técnicas de processamento como extrusão de filme tipo balão (resulta em mais da metade dos produtos originados deste tipo de resina), onde a alta resistência do fundido e viscosidade relativamente baixa são essenciais. As principais aplicações para este produto geralmente são embalagens alimentícias flexíveis, sacos de lixo, filmes agrícolas, embalagens cartonadas, tubos flexíveis, etc.^{8,10}

3.1.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Este tipo de polietileno possui a estrutura química mais semelhante ao PE quimicamente puro. Consiste em sua maioria em cadeias lineares, com pouquíssimas ramificações. Devido à tal estrutura química, este material possui um elevado grau de cristalinidade, portanto, de densidade (geralmente, na faixa de 0,94 – 0,97 g/cm³). Estas resinas podem ser copolimerizadas com um baixo teor de comonômeros, mantendo a densidade na faixa descrita acima, porém, com alteração significativa de propriedades. De modo geral, esta maior cristalinidade e linearidade de cadeia, leva o PEAD a possuir, dentre os tipos de polietileno, os maiores valores de rigidez, dureza,

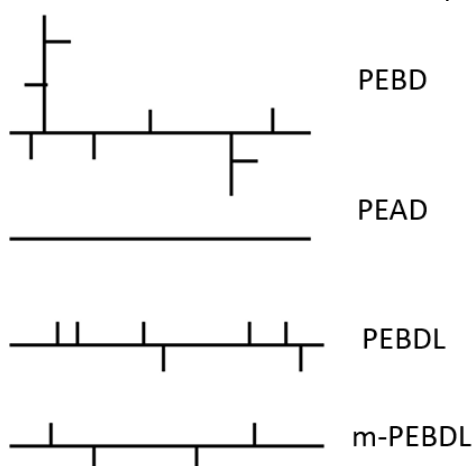
temperatura de fusão e HDT, e os menores valores de resistência ao impacto, permeabilidade, transparência e coeficiente de expansão térmica. Estas propriedades possibilitam aplicações para este material como tubos, artigos soprados (garrafas de pequeno e grande volume), *pallets*, brinquedos, geomembranas, etc.^{8,10}

3.1.3 Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL)

Classe de polietilenos com baixas densidades (geralmente entre 0,90 e 0,94 g/cm³), sendo que a presença de ramificações majoritariamente curtas são a causa da redução de cristalinidade. Estas ramificações são originadas da copolimerização do etileno com 1-alquenos (ex.: 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, etc.), e a polimerização se dá normalmente com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou Metallocenos (reação de coordenação, produto normalmente denominado m-PEBDL), onde o espaçamento médio entre estas normalmente está entre 25 e 100 carbonos.^{8,10}

Como encontra-se na mesma faixa de densidade que o PEBD, este e o PEBDL compartilham mercado para várias aplicações. Porém, o PEBDL distingue-se devido à sua superior tenacidade, assim, pode ser aplicado em filmes para embalagens e não-embalagens, como por exemplo, filmes termo-encolhíveis, filmes para embalagens alimentícias, etc.⁸ Uma demonstração esquemática da cadeia dos polietilenos expostos é exibido na figura 3.

Figura 3 - Esquema simplificado das estruturas das cadeias dos principais tipos de polietileno.

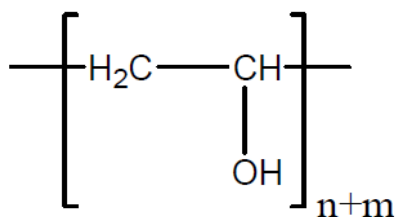


Fonte: Adaptado de Sperling.¹⁰

3.2 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

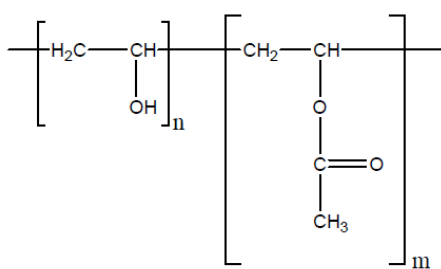
Poli(álcool vinílico) (denominado PVA ou PVOH), é um polímero biodegradável, solúvel em água, constituído por uma cadeia carbônica simples, onde cada mero contém um grupo hidroxila e três carbonos ligados, como exibido na figura 4. O monômero vinil álcool não existe em forma estável (este se rearranja para seu tautômero, o acetaldeído), portanto, o PVA é obtido pela polimerização do poli(acetato de vinila) (PVAc), seguido da hidrólise deste para o PVA em meio ácido ou básico. Na prática, esta hidrólise nunca é completa, e a estrutura de um PVA real é na verdade, um copolímero de vinil álcool com acetato de vinila, como representado na figura 5. A reação completa, desde a polimerização do PVAc, até a formação do PVA é exibido na figura 6.^{11.12}

Figura 4 – Representação esquemática de um PVA completamente hidrolisado.



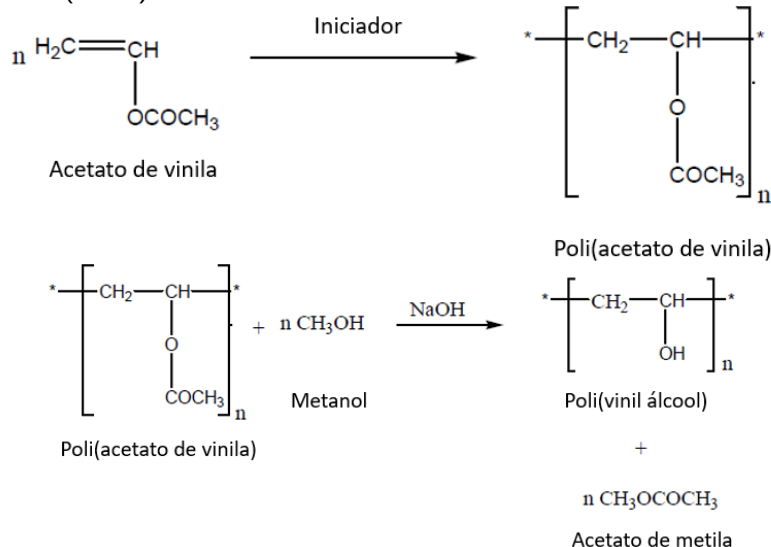
Fonte: GAAZ et al.¹²

Figura 5 – Representação esquemática de um PVA parcialmente hidrolisado, onde n e m dependem do grau de hidrólise deste, e os segmentos com o sufixo m, são remanescentes do poli(acetato de vinila).



Fonte: GAAZ et al.¹²

Figura 6 – Etapas da síntese do PVA. A. Polimerização do acetato de vinila em poli(acetato de vinila (PVAc). B. Hidrólise através de NaOH do PVAc em PVA



Fonte: Adaptado de Lobo, Papancea, Patachia, Valente.¹¹

A massa molar do PVA geralmente está na faixa de 20.000 – 400.000, e este valor depende do comprimento inicial da cadeia do PVAc. Propriedades do PVA são governadas principalmente pela combinação de sua massa molecular e seu grau de hidrólise (tipicamente estão na faixa de 80%, e podem alcançar valores maiores que 99%). Por exemplo, a solubilidade em água do PVA aumenta com o grau de hidrólise, enquanto que sua permeabilidade à gases diminui. Para certo grau de hidrólise, a redução de massa molar tende a gerar, para o caso do PVA, maior cristalinidade devido à maior cristalizabilidade da cadeia menor e com maior mobilidade. Por outro lado, um material com menor grau de hidrólise tende a ter menor cristalinidade, pela restrição imposta por um grupo volumoso como o acetato de vinila.¹³ Além disso, estes parâmetros afetam de maneiras complexas propriedades mecânicas, como módulo elástico, resistência à tração e alongamento na ruptura.¹⁴

3.2.1 Reticulação/Modificação do PVA

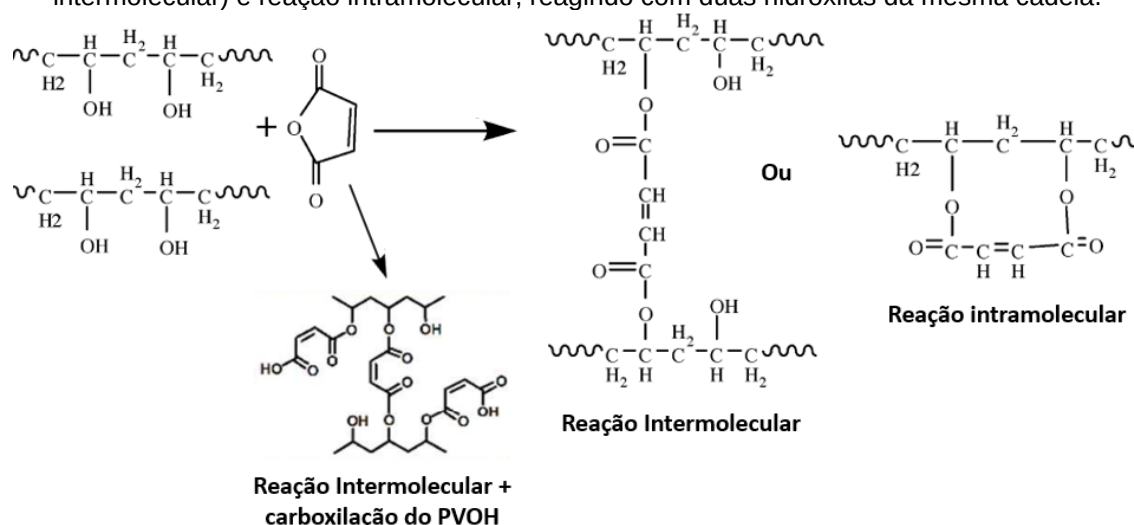
A reticulação química de polímeros lineares é uma rota utilizada para modificar suas propriedades mecânicas, de estabilidade térmica, de barreira, grau de inchamento, solubilidade etc.^{13,15} Modificações/reticulação do PVA podem ser feitas, por exemplo, através da reação de seus grupos hidroxilas com grupos ácidos, esterificando o PVA e originando um copolímero insolúvel de álcool vinílico e éster vinílico. Estas modificações abrem oportunidades em termos de aplicação para este

material, como por exemplo, membranas, hidrogéis para aplicações médicas como: sistemas de transporte de medicamentos, biosensores, implantes médicos, meniscos artificiais, curativos, etc.^{12,16} Diversos agentes de reticulação como ácido maleico^{11,16}, anidrido maleico^{17,18}, glutaraldeído^{11,12}, ácido bórico¹¹, TEOS¹¹, etc. são eficientes para tal processo, de modo que estes, no geral, diminuem o grau de cristalinidade final do polímero¹⁰, aumentam sua temperatura de transição vítrea^{16,17}, diminuem sua temperatura de fusão¹⁷ e seu grau de inchamento em água^{16,17}.

3.2.2 Reticulação do PVA Através de Anidrido Maleico

Possíveis mecanismos de reação entre o anidrido maleico e o PVA são descritos na literatura^{17,18}. De modo geral, há 3 possibilidades: a graftização do anidrido maleico na cadeia (chamado de carboxilação), uma reação de reticulação completa, entre cadeias (intermolecular), e uma reação de esterificação entre duas hidroxilas adjacentes, da mesma cadeia (intramolecular). A representação esquemática do resultado destas reações está exibida na figura 7. A literatura também traz o anidrido maleico como um agente de reticulação que serve tanto para meio em solução¹⁸, quanto em adição na forma sólida em moinhos rotativos¹⁷, o que demonstra sua versatilidade em termos de aplicação.

Figura 7 - Possibilidades de reação entre PVA e AM: graftização (carboxilação), reticulação (reação intermolecular) e reação intramolecular, reagindo com duas hidroxilas da mesma cadeia.



Fonte: Adaptado de Liang, Lu e Zhao¹⁷, e XIAOLIANG et al.¹⁸

3.3 BLENIDAS

As blendas são misturas de dois ou mais polímeros diferentes, de modo que estas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis (possuem limite de miscibilidade) ou imiscíveis, onde fatores como afinidade química, microestrutura, massa molar, temperatura e concentrações, são parâmetros que determinam a capacidade de ocorrência de miscibilização. Blendas miscíveis (apresentando apenas uma fase) tendem a apresentar propriedades intermediárias entre as duas resinas, sendo estas, dependentes das concentrações e dos tipos de interações que ocorrem entre as resinas. Por exemplo, a T_g terá um único valor, com valor intermediário das transições dos polímeros puros. Já blendas parcialmente miscíveis e imiscíveis (miscibilidade parcial ou nula) possuem duas ou mais fases, tendo as propriedades dependentes não apenas dos teores de cada componente, mas também da morfologia, tamanho de domínio e compatibilidade entre fases.¹⁹ Para a transição vítrea de blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, são visualizados os valores individuais para cada polímero, porém, a intensidade desta transição será proporcional ao teor de cada elemento.²⁰

3.3.1 Blendas Imiscíveis

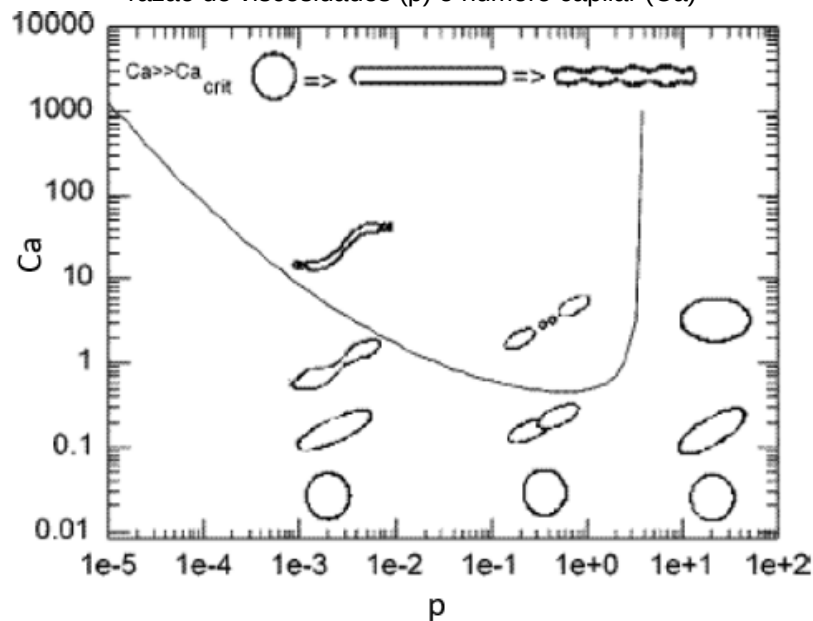
As microestruturas destas blendas são basicamente governadas por 2 fatores: a razão de viscosidades (p), que é dado pela razão da viscosidade (p) da fase dispersa (η_d) pela fase matriz (η_m); e pelo número capilar (Ca), que remete à razão entre as tensões hidrodinâmicas e as interfaciais (entre fases matriz e dispersa). Essas grandezas estão explicitadas nas equações 1 e 2, onde R é o raio da partícula dispersa sendo deformada, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, e α é a tensão interfacial. Esta dependência ocorre pelo fato que, durante o escoamento há a tendência de orientação da fase dispersa na direção do mesmo, porém, o quanto isso ocorre depende das viscosidades relativas de cada (que remete à dificuldade de escoamento, de modo que se a matriz escoar muito mais facilmente ou dificilmente que a fase dispersa, a orientação será dificultada), e também, na capacidade de recuperar tensões superficiais durante o escoamento (estas levarão à orientação).¹⁹

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\alpha} \quad (1)$$

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2)$$

A ruptura desta fase dispersa mediante esta orientação é possível, de modo que esta tende a ocorrer quando o número capilar atinge um valor crítico, denominado Ca_c , o qual também, é dependente da razão de viscosidades das fases. Em sistemas poliméricos é comum observar que quando Ca atinge valores elevados e a fase dispersa sofre grande estiramento, instabilidades (denominadas instabilidades de Rayleigh) na superfície desta causam a ruptura em diversas gotículas menores. O padrão em que esta ruptura ocorre também determina a morfologia e o tamanho da fase dispersa na blenda final, de modo que os padrões deste modo de falha dependem da relação entre a razão de viscosidades e do número capilar do sistema. Outro fenômeno importante (ainda que indesejado caso o objetivo seja uma morfologia com tamanhos de partícula diminutos) na confecção de blendas é o de coalescência de partículas. A eficiência desse processo de choque de partículas e coalescência depende de quão efetivamente a matriz é pressionada e expulsa da região entre estas (evento denominado de “drenagem de filme”), de modo que caso este filme atinja uma espessura crítica, instabilidades tomarão conta deste, que, não possuindo resistência do fundido o suficiente, se romperá e permitirá a coalescência entre as partículas adjacentes. A figura 8 demonstra esquematicamente a influência de número capilar e razão de viscosidade entre matriz e fase dispersa na formação de morfologia de blenda, onde percebe-se que o requisito para a formação e ruptura de fibrilas para a formação de uma microestrutura refinada (o que é normalmente desejável) passa pela combinação dos dois fatores. Razões de viscosidades muito altas não levam sequer à formação de fibrilas (pelo fato da matriz se deformar muito facilmente e não transferir tensões suficientes para a fase dispersa), e razões muito baixas demandam números capilares mais altos para a ocorrência de ruptura, pelo estiramento e formação de fibrila ocorrer muito facilmente e intensamente.¹⁹

Figura 8 – Tendências do desenvolvimento de morfologia de blendas imiscíveis, como função de razão de viscosidades (p) e número capilar (Ca)

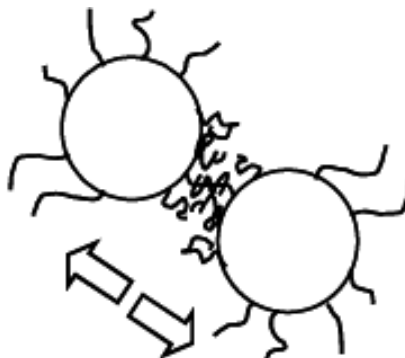


Fonte: Adaptado de Van Puyvelde e Moldeaners.¹⁹

3.3.2 Compatibilizantes e Agentes de Acoplamento

O uso de compatibilizantes é particularmente relevante para blendas imiscíveis e de naturezas químicas diferentes em termos de desenvolvimento de morfologia e de propriedades. Há diferentes tipos de compatibilizantes poliméricos, como por exemplo, copolímeros em bloco e graftizados, os quais podem gerar compatibilização química (com ocorrência de reação) ou apenas física. De modo geral, compatibilizantes melhoram a adesão entre fases, permitindo a formação de uma microestrutura mais refinada pela redução de tensão interfacial (aumenta número capilar) e pela supressão da coalescência da fase dispersa. Esta supressão é causada, basicamente, pelo impedimento estérico gerado pela presença de compatibilizantes na interface matriz/fase dispersa, quando estas partículas estão muito próximas. Esta ação é demonstrada esquematicamente pela figura 9. Também, melhores propriedades mecânicas são promovidas com o uso de compatibilizantes.¹⁹

Figura 9 - Representação esquemática básica do funcionamento de agentes compatibilizantes presentes em blendas – repulsão de partículas por impedimento estérico.



Fonte: Adaptada de Van Puyvelde e Moldeaners.¹⁹

Agentes de acoplamento possuem efeitos similares à compatibilizantes por aumentar a adesão interfacial entre a matriz e uma fase dispersa, otimizando também propriedades mecânicas e evitando aglomeração, porém, são normalmente, moléculas pequenas multifuncionais (como titanatos, silanos, etc.), e utilizadas para melhorar a interface entre polímeros (especialmente os apolares, como as poliolefinas) e cargas inorgânicas, especialmente em compósitos reforçados com partículas e fibras. Comumente, a ação agente de acoplamento se dá através da reação de uma funcionalidade deste com a superfície da carga inorgânica, e a interações físicas entre o polímero e outra funcionalidade desta molécula (com características físico-químicas semelhantes à do polímero).²¹

Agentes de acoplamento e compatibilizantes, quando atuando com mecanismos semelhantes, podem possuir respostas semelhantes em termos de adesão interfacial e propriedades mecânicas, porém, podem diferir em termos de efeitos em propriedades reológicas, onde normalmente, agentes de acoplamento diminuem a viscosidade do compósito, e compatibilizantes tendem a aumentá-la. Porém, há de se considerar a complexidade extra da avaliação do uso de compatibilizantes, pois há efeito direto do uso deste na morfologia e tamanho de partícula da blenda, o que também afeta diretamente a reologia desta.^{19,21,22}

3.3.3 Blendas Seletivamente Reticuladas

Blendas seletivamente reticuladas são utilizadas comercialmente, e tem como os TPVs seus melhores exemplos. Os TPVs (do inglês *thermoplastic vulcanizates*) são materiais que conseguem combinar a processabilidade de um termoplástico e a

elasticidade de um elastômero, com uma morfologia estável obtida através da reticulação da fase dispersa (elastômero). Normalmente, estes materiais são produzidos pelo processo conhecido como vulcanização dinâmica, onde a reticulação ocorre durante o processamento (e desenvolvimento da morfologia da segunda fase do material). O processo de reticulação ocorre através do uso do agente apropriado para o elastômero selecionado, como por exemplo, enxofre, peróxido, ou outros sistemas, como resinas baseadas em fenóis-formaldeídos, azidas, etc. A morfologia final de um TPV depende de fatores como método de processamento, propriedades dos polímeros base e suas proporções na blenda, uso de compatibilizantes, natureza e teor do reticulante, etc.^{5,23,24,25}

Blendas de poliolefinas e PVA foram estudadas em diversas ocasiões diferentes (especialmente com matriz de polipropileno), com os principais intuitos de melhorar as propriedades de barreira ao oxigênio, gerar *scaffolds* ou biodegradabilidade na blenda. Percebe-se para alguns casos o uso de plastificantes (ex. glicerina) para melhorar a processabilidade e compatibilidade do PVA junto à poliolefina, de compatibilizantes, e normalmente com processamento no fundido (câmara de mistura ou extrusão dupla-rosca). Morfologias diferentes foram obtidas, sendo em formas de gotículas, lamelares ou fibrilares.²⁶⁻³³

No entanto, nenhum trabalho relevante foi encontrado em termos de reticulação seletiva e/ou dinâmica do PVA em blendas com poliolefinas. Foram vistos trabalhos de PVA com modificações, como por exemplo, o uso de silano (graftizado na matriz) para melhorar a morfologia e adesão interfacial através de reações químicas com silanos³⁴, ácido maleico³⁵ e anidrido maleico³⁰, que visavam melhorar a morfologia e com isso, as propriedades da blenda, mas não gerar a reticulação da segunda fase.

3.4 MISTURA

Uma mistura tem o propósito de obter um grau adequado de homogeneidade e uniformidade de composição de um material, em uma escala apropriada. No caso de compostos com cargas ou aditivos, o processo inclui a ruptura de aglomerados, sua separação e segregação, até que uma distribuição aleatória é obtida para cada componente no sistema. A definição que se tem para uma mistura adequada está relacionada ao tamanho máximo de região segregada (sem a carga dispersa) que definiria a mistura como imperfeita para dado propósito. A uniformidade no geral

(aspecto macroscópico) é essencial para a maioria das misturas, e o requisito da extensão dessa mistura é demandado pelos requisitos de aplicação do material. Um método direto muito utilizado pela indústria para avaliação desta qualidade de mistura consiste basicamente, em determinar a extensão do efeito que esta tem sobre as propriedades desejadas.³⁶

Métodos para avaliar mistura para compósitos, nanocompósitos, materiais multifásicos, materiais com aditivos, etc. são bem conhecidos. Os mais relevantes encontrados para estes sistemas poliméricos são microscopias (óptica, eletrônica de varredura e de transmissão, e de força atômica), difração de raios-X, análises reológicas, espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS), ressonância magnética nuclear (RMN), propriedades ópticas, etc.^{36,37} Alguns destes podem ser quantitativos ou qualitativos.

3.4.1 Mistura Dispersiva, Distributiva e Seus Mecanismos

Durante o movimento de partículas durante a ação de mistura, há três tipos básicos de movimentos: difusão molecular, difusão turbulenta e convecção. No entanto, em um sistema polimérico viscoso como a influência da difusão molecular e turbulenta é negligenciável, a convecção forçada é o principal mecanismo de mistura. Se esta causa o movimento do fundido e da carga sólida de um lugar no espaço a outro de modo que a área interfacial entre estes aumente, ou, que as partículas sejam distribuídas ao longo da matriz polimérica (sem necessariamente, alteração desta área interfacial), há uma mistura dita **distributiva**. Esta é definida como uma operação aplicada para aumentar a aleatoriedade da distribuição espacial do elemento minoritário dentro de uma fase contínua, sem alterações adicionais em suas dimensões. Este tipo de mistura é influenciado pela deformação imposta neste sistema.²

Por outro lado, a mistura dita **dispersiva** é uma operação destinada a redução dos tamanhos dos aglomerados da fase minoritária, até atingir seu tamanho de partícula final. Ela é alcançada através de convecção laminar em diferentes tipos de escoamento: por cisalhamento, elongacional, etc., e, portanto, tensões e taxas de cisalhamentos, juntamente ao tempo disponível para tal operação, determinam a magnitude desse tipo de mistura. Durante os processos de mistura de polímeros com cargas, forças resultantes do escoamento da matriz polimérica geram tensões que

são distribuídas através do aglomerado, as quais podem ocasionar em sua ruptura, caso excedam as forças coesivas existentes entre suas partículas primárias. As forças máximas que são exercidas sobre um aglomerado de partículas em forma de halteres, em um escoamento por cisalhamento, podem ser calculadas usando a equação 3:²

$$F_{max} = 3\pi\eta\dot{\gamma}r_1r_2 \quad (3)$$

Onde η é a viscosidade da matriz polimérica, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento que ocorre quando há uma orientação de 45° entre o eixo do aglomerado e a direção do cisalhamento, e r_1 e r_2 são os raios das partículas. Com isso é, possível perceber que uma mistura dispersiva é facilitada para partículas maiores, para matrizes com maior viscosidade, e para maiores taxas de cisalhamento impostas, fatores que resultam em maiores tensões aplicadas ao aglomerado.^{38,39}

Porém, anteriormente ao início da ação destes mecanismos, há a etapa chamada de incorporação ou molhamento, da carga pelo polímero. Partículas utilizadas comumente como carga ou reforço, especialmente as inorgânicas, são normalmente incompatíveis com as matrizes poliméricas. Polímeros, orgânicos por natureza, possuem normalmente tensões superficiais muito baixas, muito diferentes quando comparadas à de cargas inorgânicas, de modo que há certa resistência ao molhamento efetivo da matriz na carga, gerando naturalmente a tendência à ocorrência de aglomeração. Além disso, interações entre partículas, como forças de Van der Waals, eletrostáticas, ligações de hidrogênio, etc., também colaboram para a geração de aglomerados, sendo estas, mais expressivas conforme menor o tamanho de partícula. Por fim, sem um molhamento de matriz-partícula adequado, há uma alta possibilidade da formação de micro vazios na interface entre partícula e polímero. Em outras palavras, tratamentos superficiais podem ser necessários para determinados materiais para de fato, uma boa dispersão ser possível em uma matriz polimérica, especialmente se esta for apolar.²

3.4.2 Técnicas Para Misturas

Há um grande número de técnicas para a incorporação e mistura de cargas em polímeros disponíveis, as quais variam muito tanto na metodologia quando em seu resultado. Experiências especialmente com compostos com fibra de vidro

demonstram que há uma grande diferença em termos de propriedades mecânicas de acordo com a técnica selecionada para a realização da mistura. Para a execução de uma mistura ótima, o equipamento deve atender a alguns critérios:²

- Adequada incorporação e homogeneização das cargas, sem a geração excessiva de calor;²
- Geração de tensões de cisalhamento uniformes para facilitar a boa dispersão das cargas, porém, em níveis aceitáveis para não causar por exemplo, ruptura excessiva de fibras (quando aplicável);²
- Promover uma distribuição de tempo de residência estreita e uniforme para minimizar variações de história térmica;²
- Promover um controle preciso de temperatura ao longo de todo o processo (incluindo após o término da mistura), assegurando a mínima variação possível desta, e utilizando-se dos menores valores possíveis para evitar degradação da matriz;²
- Promover funcionamento em condições estáveis, evitando flutuações de composição e dispersão.²

Critérios práticos como tipo de carga, facilidade de limpeza, versatilidade para adotar novas formulações, custo de equipamento, produção e mão de obra, etc. também devem ser levados em conta. Por exemplo, para sistemas particulados, o grau de dispersão de seus aglomerados é crítico, portanto, o equipamento deve providenciar altas tensões cisalhantes para a ruptura destes. Já para dispersar fibras, cargas de reforço efetivo, uma outra abordagem é necessária, de modo que baixas tensões de cisalhamento devem ser aplicadas para evitar danos à fibra, e a principal preocupação é causar a incorporação (molhamento) adequado e uniforme destas pela matriz e realizar a retirada dos voláteis.²

As técnicas para a elaboração de compostos poliméricos com cargas são categorizadas em: processos em batelada e processos contínuos. O quadro 1 sumariza alguns destes processos, com algumas vantagens e desvantagens de cada técnica.²

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens de processos de mistura em batelada e contínuos.

Processos em batelada

<i>Processo</i>	Vantagens	Desvantagens
<i>Misturador de rolos</i>	Bom controle de temperatura (controle do rolo, alta área superficial deste com o material) Área com alto cisalhamento imposto é pequena, há pouco aquecimento excessivo do sistema Idealmente usado para processamento de materiais de alta viscosidade	Processo aberto, impactando na segurança do processo Dificuldade em conseguir a fusão do material e incorporação das cargas, dada a presença de longos ciclos Processo que gera muita sujeira Dificuldade em obter um produto uniforme
<i>Misturadores internos</i>	Versatilidade de operações Bom controle de temperatura Equipamentos robustos Operação simples Tempos de mistura curtos	Alto investimento inicial Variação entre bateladas dependendo da precisão da dosagem e controle de processo O rápido aquecimento imposto precisa de um controle preciso

Processos contínuos

<i>Processo</i>	Vantagens	Desvantagens
<i>Extrusora rosca simples</i>	Equipamento mecanicamente simples Fácil operação Capaz de gerar altas pressões	Não possui características de transporte positivo (produtividade depende das características do material) Capacidade de homogeneização limitada Máquinas grandes, com alto L/D
<i>Extrusora rosca dupla</i>	Processamento com características de transporte positivo Fusão total do material acontecendo em estágio iniciais do processo, possibilitando máquinas mais curtas e com melhor mistura Se com a configuração adequada, possui características auto-limpantes, evitando contaminações entre formulações Grande número de possibilidades de perfis de rosca, para balancear características de transporte e mistura	Alto investimento inicial Mecanicamente mais complexo que equipamentos com rosca simples

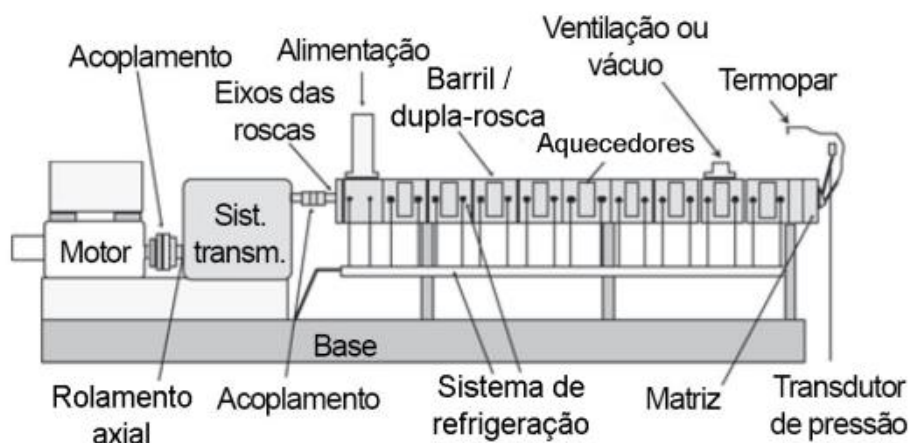
Fonte: Adaptado de Shenoy.²**3.4.3 Extrusora de Dupla-Rosca**

Dadas vantagens de versatilidade, alta capacidade de mistura dispersiva e distributiva, alta produtividade, possuir distribuição de tempo de residência mais estreito e controlado que uma extrusora de rosca simples, possuir dosagens controladas, e poder ter características auto-limpantes, a extrusora de dupla-rosca faz-se uma excelente opção para a dispersão de cargas. Extrusoras dupla-rosca destinadas à fabricação de compostos possuem um motor com um sistema de transmissão acoplado (realizando a redução de rotação para o eixo das roscas), um

ou mais sistemas de alimentação (gravimétricos ou volumétricos, e podem ser apenas no início da rosca ou estarem também em regiões específicas da máquina – alimentadores laterais), barris normalmente modulares com controle de temperatura individual por resistências térmicas sistema de circulação de água (ajuste do perfil de temperatura do sistema) onde as roscas estão inseridas, duas roscas, uma matriz com determinada geometria, e um sistema de granulação (*pelletização*). Caso necessário, *vent ports* (regiões com fendas abertas na máquina, normalmente posicionada em regiões de baixa pressão) ou sistemas de degasagem como bombas de vácuo podem estar presentes para retirar o excesso de gases presentes na extrusora.^{2,40,41} Uma representação esquemática de uma extrusora dupla-rosca está presente na figura 10.

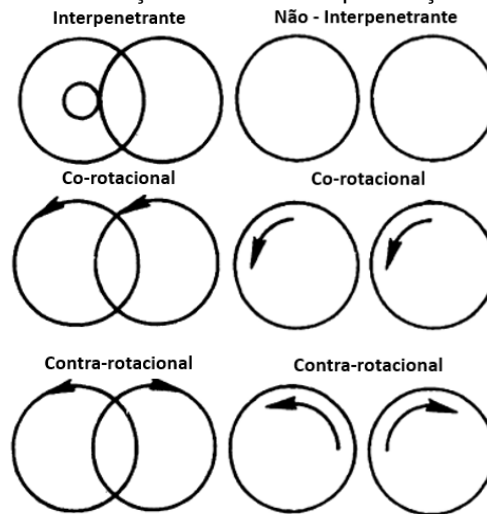
Há vantagens e desvantagens específicas para cada configuração de extrusora dupla-rosca, sendo estes sistemas: co-rotacional e contra-rotacional interpenetrante, e co-rotacional e contra-rotacional não-interpenetrante. Uma representação esquemática destes é exibido na figura 11. Devido suas limitações e potenciais, estes tipos de extrusora podem ser adequados para processos diferentes, porém, dadas características específicas, este trabalho focará na descrição da configuração Interpenetrante co-rotacional.^{2,40}

Figura 10 - Esquema de extrusora dupla-rosca.



Fonte: Neto.⁴¹

Figura 11 - Representação esquemática das configurações possíveis para extrusora dupla-rosca, contemplando sentido da rotação das roscas e presença ou não de penetração.



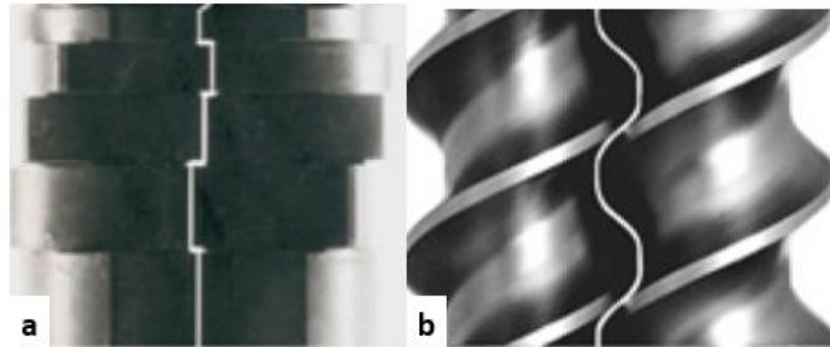
Fonte: Adaptado de Shenoy.²

3.4.4 Extrusora de Dupla-Rosca Interpenetrante Co-Rotacional

Configuração na qual ambas as roscas rotacionam para o mesmo lado e os filetes interpenetrando intimamente no volume livre da rosca vizinha, deixando folgas muito estreitas entre as roscas e entre estas e o barril, fazendo com que este sistema se comporte como uma bomba de transporte positivo. Como consequência, não há dependência tão intensa de propriedades reológicas do material (como é o caso para a extrusora de rosca-simples), sendo agora o transporte proporcional à rotação e dosagem. Outra vantagem originada da característica co-rotacional e de interpenetração é de o equipamento ser auto-limpante. Na prática, a presença de folgas na máquina entre roscas e entre roscas e barril geram fluxos de vazamento que diminuem a capacidade de transporte do equipamento.^{40,41} Uma representação de elementos vizinhos com interpenetração é dada na figura 12.

Uma característica importante deste tipo de extrusora é a característica modular de suas roscas, que permitem o uso de diversos tipos de elementos de roscas, os quais podem beneficiar características como transporte, retenção de material, mistura dispersiva e distributiva, etc., de maneira que há uma grande versatilidade de perfis de rosca diferentes, que podem atender diferentes requisitos técnicos e de produção específicos.^{2,40}

Figura 12 - Representação esquemática da interpenetração de roscas. Elementos de malaxagem (a) e de transporte (b).

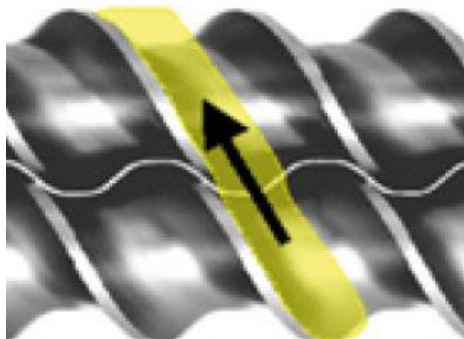


Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

3.4.4.1 Elementos de transporte

Elementos de transporte conduzem o material a ser “fundido”, dentro da extrusora, transportando-o para a primeira entre as zonas de processamento, que podem envolver compressão, fusão, mistura, degasagem, etc., por certo tempo de residência, antes de adquirir pressão suficiente para ser forçado para fora do equipamento (normalmente, por uma matriz). Este transporte acontece na forma de um espiral em forma de 8, sendo que há a transferência de material de um eixo para o outro onde há a penetração de uma rosca na outra. Como trata-se de um transporte de fluxo por arraste, a eficiência deste transporte depende da razão das fricções entre o material e a superfície da rosca e entre o material e o barril. No entanto, na área de interpenetração das roscas ocorre o transporte de material de uma rosca para a outra, e isso gera um transporte na direção axial, como visto na figura 13.⁴⁰

Figura 13 - Mecanismo para o transporte axial em elementos de transporte de passo duplo.

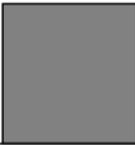


Fonte: Kohlgrüber.⁴⁰

Os elementos de transporte são classificados pelo número de filetes, passo (comprimento para uma revolução completa do filete), direção do filete (determina se

um elemento efetivamente é de transporte ou se age com um bombeamento reverso, chamado comumente de passo esquerdo), comprimento do elemento, etc. A influência do volume livre de elementos de transporte, que possui influência do número de filetes e de sua geometria na capacidade de transporte destes está exemplificada na figura 14.⁴⁰

Figura 14 - Características de elementos de transporte.

Elemento	Volume livre	Efeito de transporte
 Elemento de passo único		
 Elemento padrão		
 Elemento de transporte "SK"		

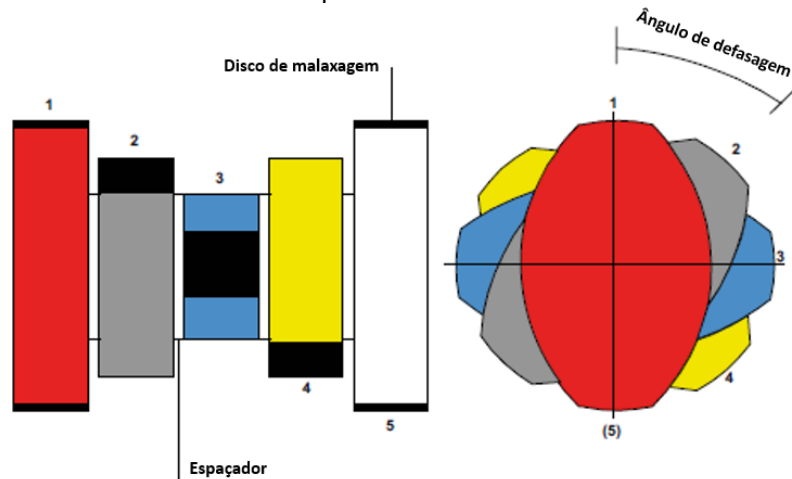
Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

3.4.4.2 Elementos de malaxagem

Os ditos blocos, ou elementos de malaxagem (*kneading blocks* – KBs) são os elementos de rosca mais utilizados para fins de plastificação, dispersão de materiais, e também, para mistura distributiva, em materiais poliméricos. Os KBs são classificados em termos de comprimento, ângulo de defasagem, número e largura dos discos individuais, número de filetes e direção de transporte, onde algumas destas variáveis podem ser vistas na figura 15. Sua operação é baseada no esmagamento do material contra as paredes do barril contra o elemento da rosca vizinha, gerando atrito, portanto calor, e promovendo a plastificação do material na denominada zona de plastificação. Para as etapas posteriores, dedicadas à mistura dispersiva e distributiva, a compressão do material pela rotação das pontas dos discos contra a superfície do barril e da rosca adjacente provoca tensões de cisalhamento no material plastificado, e o efeito de um fluxo de retorno, que pode ocorrer pelas pontas dos

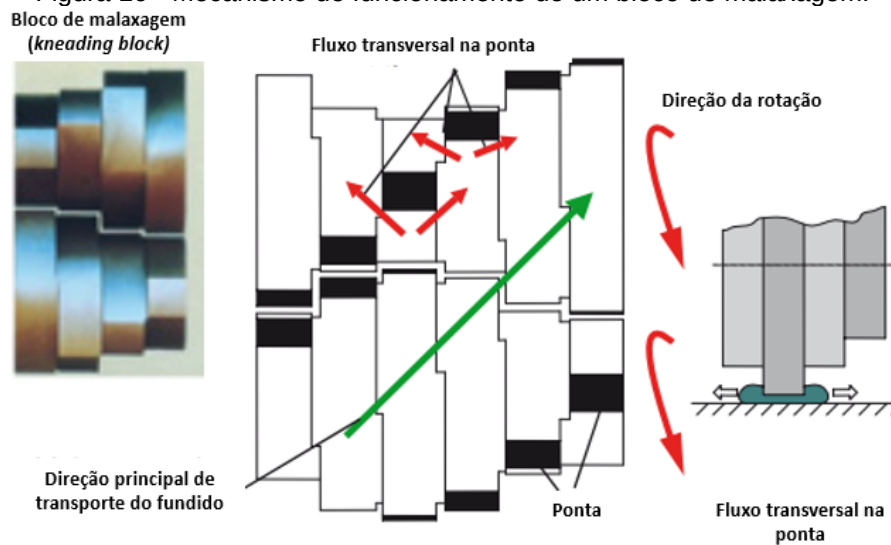
discos, favorece a existência de mistura distributiva. Este funcionamento está exemplificado na figura 16.⁴⁰

Figura 15 - Representação de com vista lateral e frontal de um elemento de malaxagem e seus componentes.



Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

Figura 16 - Mecanismo de funcionamento de um bloco de malaxagem.



Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

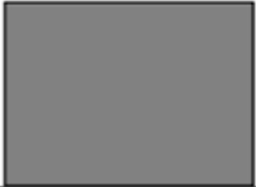
De modo geral, maiores ângulos (ex.: de $45^\circ \rightarrow 90^\circ$) reduzem a ação de transporte de um elemento (KB 90° é denominado “neutro”), enquanto aumentam o tempo de residência e melhoram a capacidade de mistura dispersiva e distributiva por gerarem mais fluxos transversais (figura 18). O uso de discos com maior comprimento leva a uma maior eficiência de mistura dispersiva pela maior probabilidade da presença de partículas no gap entre a superfície do KB e do barril, enquanto discos mais curtos possuem uma mistura distributiva mais eficiente pelo simples fato de

haverem mais discos por unidade de comprimento, portanto, maior geração mais fluxos transversais (figura 17).⁴⁰

3.4.4.3 Efeitos de elementos de malaxagem em mistura dispersiva e distributiva

Em termos de mistura dispersiva, os blocos de malaxagem com discos mais longos são os mais indicados, por gerarem as maiores tensões de cisalhamento. Outras características no processo que favorecem esse tipo de mistura, junto a um tempo de residência suficiente longo nesta região da rosca, estão: velocidade da rosca, baixa produtividade, pequenas folgas entre barril e elemento, alta viscosidade do fundido. A figura 17 faz uma comparação visual entre elementos com discos longos e curtos e suas capacidades de mistura dispersiva e distributiva.⁴⁰

Figura 17 - Características de elementos de malaxagem em termos de mistura distributiva, dispersiva e transporte.

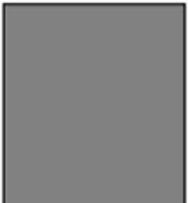
Elemento	Efeito de mistura distributiva	Efeito de mistura dispersiva
 Elemento 5 blocos, longo		
 Elemento 5 blocos, curto		

Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

Para mistura distributiva, cujo objetivo é conseguir uma distribuição homogênea de um componente na matriz dentro do mais curto período e fornecimento de energia possível, há melhoria quando o fluxo do material é submetido a um deslocamento ou deformação por cisalhamento. Elementos dentados foram desenvolvidos especialmente para esta aplicação, porém, KBs com discos mais curtos também otimizam este tipo de performance (figura 18 – fluxo transversal). Esta homogeneização também é beneficiada em regiões da máquina completamente

preenchida, portanto, o uso combinado de elementos KBs com elementos de passo esquerdo ou neutros são benéficos. Por fim, características de processo como ajuste de velocidade de rosca e produtividade devem ser ajustadas. A figura 18 faz um comparativo visual entre ângulo de defasagem, seus efeitos na capacidade de mistura dispersiva e distributiva, e capacidade de transporte.⁴⁰

Figura 18 - Características de elementos de malaxagem de 45 e 90° em termos de mistura distributiva, dispersiva e transporte.

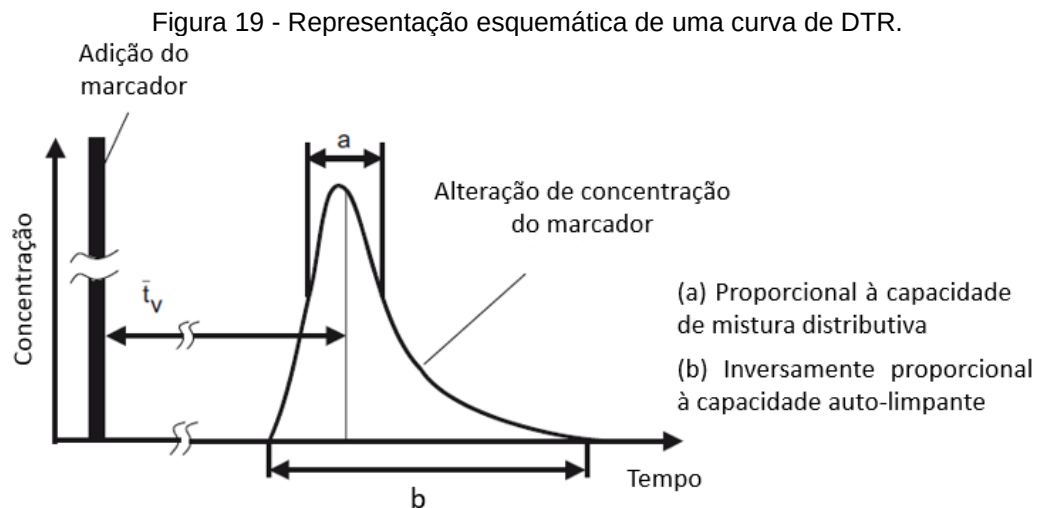
Elemento	Efeito de mistura distributiva	Efeito de mistura dispersiva	Efeito de transporte
 Padrão			
 Neutro			

Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

3.5 TEMPO DE RESIDÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA

A distribuição do tempo de residência (tempo em que o material está dentro da extrusora) define o tempo em misturas dispersivas e distributivas ocorrem durante a operação de extrusão. Esta é uma função complexa de variáveis como produtividade (determinada pelos dosadores em extrusoras dupla-rosca), velocidade de rotação da rosca, e perfil de rosca. De modo geral, o aumento de produtividade (kg/h) tende a reduzir o tempo de residência médio. O uso de elementos de malaxagem e de passo esquerdo tende a aumentar e alargar a curva de distribuição de tempo de residência (DTR), e o aumento da velocidade de rotação da rosca tende a diminuir o tempo de residência médio (de maneira menos intensa que o parâmetro produtividade).^{40,42}. Uma maneira de medir esta DTR é o uso de marcadores coloridos, onde a intensidade da cor medida do material saindo pela matriz em função do tempo é traduzida como a curva de DTR. De modo geral, a largura desta curva é uma medida da eficiência do

processo como mistura distributiva e auto-limpeza (neste caso, curvas mais largas se traduzem em maiores tempos para a auto-limpeza).⁴⁰ Em curvas, o aumento repentino da intensidade, que traduz o início da curva de DTR, coincide com o que se observa visualmente no equipamento, que é o início da saída de material com a cor do marcador colorido. Parte destas correlações e um exemplo de curva de DRT estão demonstrados na figura 19.⁴⁰



Fonte: Adaptado de Kohlgrüber.⁴⁰

Parâmetros que podem caracterizar a DTR são os três quantis, t_{10} , t_{50} e t_{90} , referentes aos tempos para 10, 50 e 90% da área curva.⁴³

3.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MISTURAS

A adição de cargas, fibras, particulados, etc., possui consequências nas propriedades reológicas dos polímeros, desde em propriedades viscoelásticas lineares (viscosidade complexa, módulos de armazenamento e perda), até suas propriedades não-lineares, (viscosidade, primeira e segunda diferenças de tensões normais), e ainda, em sua viscosidade elongacional.¹

Ainda, há de se considerar que além do efeito da própria matriz polimérica, há o efeito da fração volumétrica, morfologia, razão de aspecto, e distribuição de tamanho destas partículas. Ainda, em certos sistemas, atrações partícula-partícula podem gerar a formação de aglomerados, que impactam diretamente em sua reologia.¹

3.6.1 Efeitos das Características de Cargas nas Propriedades Reológicas em Regime Permanente

Os efeitos das propriedades das partículas e de sua mistura com o polímero em questão, e sua correlação com sua viscosidade e elasticidade (esta última pode ser analisada através da primeira diferença de tensões normais, N_1 , definido na seção 3.9) em ensaio reométrico em regime cisalhante permanente está sumarizado no quadro 2. Boas correlações podem ser extraídas deste tipo de ensaio com as condições das operações de processamento de polímeros por conta das grandes deformações impostas ao material.²

Quadro 2 - Efeito dos parâmetros de cargas adicionadas a polímeros em suas propriedades reológicas em regime permanente.

Parâmetro da carga	η	N_1
Fração volumétrica (Φ)	De modo geral, $\uparrow \Phi$ gera um aumento de viscosidade (η).	Para sistemas particulados , $\uparrow \Phi$ de partículas leva a uma redução de elasticidade do fundido.
Formato	$\uparrow$ razões de aspecto, $\uparrow \eta$ em toda a faixa de frequência. Para partículas de $\downarrow$ razão de aspecto, $\uparrow \eta$, com alteração de comportamento acentuado em baixas taxas). A magnitude de $\uparrow \eta$ se dá para sistemas com partículas $1D > 2D > 3D$.	Para $\uparrow$ razão de aspecto, $\uparrow \eta^1$; Para $\downarrow$ razão de aspecto, há $\downarrow N_1$. ²
Rigidez	Partículas de maior rigidez tendem a impactar mais significativamente a viscosidade por apresentarem uma maior resistência à deformação.	Especialmente verdade para fibras, $\uparrow$ rigidez tende a gerar um aumento da elasticidade do sistema.
Tamanho de partícula (d)	No geral, $\downarrow d$, $\uparrow \eta$. Para tamanhos diminutos (ex.: $< 0,5 \mu m$) esse aumento é mais intenso que para partículas grandes (ex.: $> 10 \mu m$). ^{3,4}	De modo geral, $\uparrow d$, $\uparrow N_1$ (ainda que haja redução em relação ao polímero puro).
Presença de aglomerados	$\uparrow \eta$, pelo fato de aglomerados poderem reter material da matriz em seus interiores.	A presença de aglomerados leva, no geral, a uma redução de elasticidade do fundido, sendo a intensidade resultante de dois fatores: $\uparrow$ tamanho do aglomerado - $\uparrow N_1$; $\uparrow$ aprisionamento da matriz dentro do aglomerado - $\downarrow N_1$.
Tratamento superficialⁱ	De modo geral, $\downarrow \eta$ com a adição de modificação da superfície. ⁵	O efeito do tratamento superficial de partículas na elasticidade do fundido é geralmente muito específico, e deve ser estudado para cada sistema.
Propriedades da matriz	Se o regime tiver um comportamento de “ <i>shear-thinning</i> ” há o aumento da intensidade deste comportamento, pelo maior efeito na viscosidade à baixas taxas. ⁶	Comportamento complexo, dependente da natureza química do polímero, da partícula, e da presença ou não de tratamento superficial.

Fonte: Adaptado de Shenoy.²Notas: ¹ - Provavelmente causado pelo efeito hidrodinâmico da partícula, associado à orientação na direção do fluxo;² - Devido ao aparecimento de tensão de escoamento (τ_y), sendo que para esses sistemas, a tensão normal se aproxima de zero conforme a tensão de cisalhamento tende à τ_y . Como há a tendência da redução de mobilidade de cadeia mediante uma tensão aplicada em um sistema com cargas presentes, há a redução da resposta elástica do polímero.³ Primariamente, quando em frações volumétricas comparáveis, se dá por maiores interações partícula-partícula.⁴ – Para partículas maiores, a resposta à deformação é regida por interações hidrodinâmicas, e não por partícula-partícula, e o comportamento do aparecimento da tensão de escoamento para o fluxo não é observado;⁵ - Resultado geralmente relacionado à melhor dispersão, ou ainda, atuação como lubrificante na interface, quando trabalhando com moléculas pequenas e compatíveis⁶ - Muito possivelmente ao aparecimento de uma rede temporária entre estas partículas, com força de ligação finita e mais aparente à baixas taxas de cisalhamento (quanto fração volumétrica é suficiente).

Levando em consideração as dificuldades de se realizar ensaios de reometria em regime permanente em sistemas altamente carregados porque o material preso entre as placas tende à escapar dos limites desta, levando à resultados errôneos, o uso de um ensaio em regime oscilatório de baixa amplitude (SAOS) é benéfico, pois este não destrói a morfologia do material e não gera escape excessivo de mesmo para fora das placas, levando à medições mais confiáveis para obter informações sobre características viscoelásticas do material. O mesmo conceito se estende para menores níveis de cargas.²

3.6.2 Efeitos das Características de Cargas nas Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório

Dentre as recomendações para este ensaio, está o uso do acessório de placas paralelas, pois o ajuste do *gap* para a geometria cone-placa fica muito dificultada nesta condição, devido à grande proximidade entre a ponta do cone e a base do equipamento, sendo esta restrição não aplicável à primeira geometria. Outra boa prática é o uso amostras produzidas com geometria adequada para o uso em um reômetro de placas paralelas (por exemplo, um disco prensado com a dimensão do diâmetro do acessório, e espessura comparável com o *gap* desejado), garantindo que a resposta reológica está relacionada apenas ao material, e não a nenhuma espécie de artifício experimental.²

Outra recomendação relevante quando deseja-se comparar amostras é que o ensaio seja realizado com a deformação mais baixa possível e constante, para assegurar que este ocorra dentro do regime viscoelástico linear e que alterações na deformação não exerçam efeitos significativos nos resultados finais. Para sistemas não carregados, qualquer nível de deformação dentro do RVL gera resultados iguais e essa faixa de deformação é consideravelmente larga. No entanto, quando há um significativamente carregamento (ex.: 50%vol de partículas), há variação considerável em termos de viscosidade complexa e módulo de armazenamento com variações modestas de deformação, incluindo em deformações que estariam na região viscoelástica linear do mesmo polímero não carregado, sendo esse o principal motivo para a recomendação acima.^{2, 44}

Muitas informações valiosas sobre a estrutura e estado de dispersão do material podem ser obtidas com ensaios de varredura de frequência e de deformação.

Por exemplo, em um ensaio de varredura de frequência, um sistema altamente aglomerado mostraria a existência de uma tensão de escoamento à baixas frequências, o módulo de armazenamento (G') se manteria em valores altos, variando minimamente com a frequência (exibindo comportamento mais de sólido elástico), e o valor do amortecimento (*damping* – $\tan \delta$), diminuiria. De modo similar ao exposto para o regime permanente, as influências de cada parâmetro das cargas nas propriedades reológicas de sistemas poliméricos com a adição de cargas está presente no quadro 3.²

Quadro 3 - Efeito das características de cargas rígidas em propriedades reológicas em SAOS, curvas η^* , G' , G'' vs ω .

Parâmetro da carga	η^*	G', G''
Fração volumétrica (Φ)	$\uparrow \Phi$, $\uparrow \eta^{*1}$	$\uparrow \Phi$, $\uparrow G'$ $\uparrow \Phi$, $\uparrow \uparrow G''$
Formato	$\uparrow$ Razão de aspecto, $\uparrow \eta^*$ Influência - 1D > 2D > 3D ¹	$\uparrow$ Razão de aspecto, $\uparrow G'$ Influência - 1D > 2D > 3D ^{1,2}
Rigidez	$\uparrow$ Rigidez, $\uparrow \eta^{*1}$	$\uparrow$ Rigidez, $\uparrow G'$
Tamanho de partícula (d)	$\downarrow d$ ($> \sim 0,5 \mu\text{m}$), $\uparrow \eta^*$	$\downarrow d$, $\downarrow G'$
Presença de aglomerados	$\uparrow$ Aglomerados, $\uparrow \eta^{*3}$	Mudança no comportamento da curva – aumento do comportamento elástico com interações fortes entre partículas e aglomerados.
Tratamento superficial da carga	Se houver boa interação com o polímero, $\uparrow \eta^{*4}$	Se houver boa interação com o polímero, $\uparrow G'$ – mesmo motivo para η^*
Propriedades da matriz	Comportamento complexo, além de propriedades reológicas da matriz, efeitos de interação com as partículas (intensidade e extensão) e o grau de dispersão atingíveis são críticos para avaliar esta variável. Comparando polietilenos, $\uparrow \eta$ ou G da matriz, $\uparrow \eta$ ou G do composto.	

Fonte: Adaptado de Shenoy.²

Notas: ¹ Quando possuem dimensões comparáveis.

² De modo geral, materiais contendo cargas com menos interação com a matriz (ex.: esféricas) demonstram o G' fortemente dependente da frequência (como o polímero puro). Por outro lado, cargas com maior interação (ex.: fibras) exibem maior independência da frequência, como se o material apresentasse um comportamento de sólido elástico, com maior armazenamento de energia.

³ Efeito de “aprisionamento” de material da matriz em aglomerados, “aumento” do teor de partículas.

⁴ Relacionado à extensão da funcionalidade orgânica do agente à matriz polimérica, aumentando o diâmetro aparente da partícula, por fim, aumentando a intensidade das interações polímero-carga.

O efeito da presença de cargas nas propriedades reológicas de polímeros é crítico, especialmente para o caso de sistemas concentrados, como o *masterbatch*

utilizado no presente trabalho. Estas alterações nas propriedades reológicas afetam a capacidade de dispersão e distribuição de partículas nos processos seguintes, alterando diretamente as condições necessárias de processamento, seleção de resina, etc.^{1,2}

Também, o efeito para materiais com menor concentração de cargas (no presente trabalho referido como “diluído”) possui impacto na viscosidade e maneira mais relevante, na elasticidade do fundido, de maneira a afetar significativamente características importantes para processamento como o inchamento do extrudado. Também, a magnitude e características das alterações destas propriedades podem refletir o grau de dispersão destes sistemas carregados.^{1,2} Por fim, vale salientar a facilidade de se trabalhar com sistemas compatíveis, onde ambos a resina veículo do *masterbatch* e a resina de diluição são polietilenos de alta densidade, portanto, miscíveis. A única questão associada que pode interferir em propriedades de mistura está na maior dificuldade associada à dispersão de sistemas com razões de viscosidade muito diferentes de 1, onde por exemplo, razões muito baixas (ordem de 0,0001) propiciam maiores dificuldades em mecanismos de fusão de pellets e podem alterar características de inversão de fase. Por outro lado, razões muito altas, devem possuir dificuldades semelhantes ao caso de blendas imiscíveis, apresentado na seção 3.3. (relacionados à deformação e ruptura da fase dispersa).

Outro argumento, é que como a tensão interfacial tende a possuir valores diminutos, o número capilar (razão entre tensões hidrodinâmicas e interfaciais) tende a valores muito altos, favorecendo a deformação (podendo favorecer também a dispersão, de acordo com a razão de viscosidades) do material disperso.^{19,45}

Um fenômeno amplamente reportado na literatura, porém não parece ser factível para a interpretação dos resultados deste trabalho, é o aumento de viscosidade pelo aprisionamento da matriz em aglomerados (o que reduz a fração de polímero ao redor da carga). No sistema em questão, há a dispersão e distribuição de um sistema já compatibilizado e pré-disperso (o *masterbatch*) e em teor modesto (até 10%p) e como será visto nos resultados de microscopia óptica e de reologia, esse aprisionamento de matriz em aglomerados parece muito improvável, assim como a formação de uma rede interconectada que percorra todo o material, o que poderia levar à fenômenos como o aparecimento de tensão de escoamento.

Propondo uma interpretação que o autor julga mais realista da situação, dadas as características citadas no parágrafo anterior e a magnitude das razões de

viscosidades entre os materiais (*masterbatch*/matriz) que será vista na seção de resultados, propõe-se que a intensidade da alteração nas propriedades reológicas é um indicativo de mistura mais efetiva entre as duas fases. Uma melhor mistura do *masterbatch* levaria a uma maior viscosidade no material pelo fato de não haver regiões com baixas concentrações de PVA, de modo que a área superficial exposta entre as partículas e a matriz seriam maiores, tendo maiores efeitos nas propriedades reológicas.^{2,39}

3.7 MASTERBATCH DE POLIETILENO/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) TECNOLOGIA X-LINK

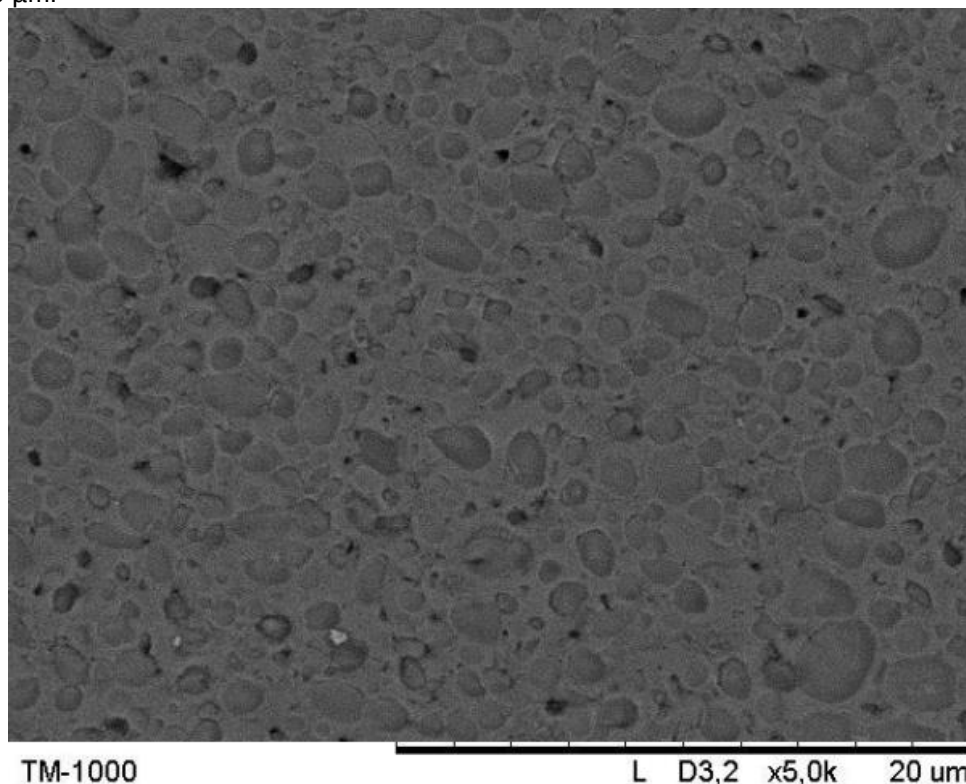
O *masterbatch* em estudo é proveniente da tecnologia desenvolvida pela Braskem (Patente WO201705406)⁶ consiste na produção (extrusão dupla-rosca) de uma blenda de PEAD e poli(álcool vinílico), este último seletivamente reticulado através do uso de anidrido maleico, sendo esta blenda compatibilizada reativamente com o uso de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM), como demonstrado na figura 20. A morfologia formada exibida na figura 21, capturada por microscopia eletrônica de varredura, possui partículas de PVA reticulado na faixa <1 – 4 μm . As partículas reticuladas de PVA não são extraíveis em água a 80°C, podendo passar por outros processamentos no estado fundido sem deformar permanentemente e coalescer. Portanto, o *masterbatch* pode ser disperso em mais polietileno, na etapa da diluição (como demonstrado na figura 1), gerando o material com a concentração desejada.

Figura 20 - Representação esquemática do processo produtivo do masterbatch de PEAD/PVA seletivamente reticulado.



Fonte: Farah et al.⁷

Figura 21 - Microscopia eletrônica do masterbatch utilizado no presente trabalho. Magnificação 5 kx. Escala 20 μm .



Fonte: Farah et al.⁷

3.8 EFEITO DE AGLOMERADOS E TAMANHO DE PARTÍCULA EM PROPRIEDADES MECÂNICAS

Determinadas propriedades mecânicas de um micro ou nanocompósito são deterioradas, para certo teor de reforço, conforme utiliza-se maior tamanho de partícula, se há a presença de aglomerados, ou ainda, se há menor adesão interfacial entre matriz/reforço.⁴⁶⁻⁴⁸ Por exemplo, a tensão de ruptura e de escoamento em tração, dependente da efetividade da transferência de tensão entre matriz e reforço, é reduzida conforme aumenta-se o tamanho de partícula, ou se há a presença de aglomerados. Este fenômeno tem relação com a área superficial de contato entre matriz e reforço.⁴⁶⁻⁴⁸ Esta tendência pode diferir para certas misturas e para outras propriedades.^{46,47} De modo geral, a presença de aglomerados tem a tendência de se comportar como uma partícula de tamanho maior, podendo também ter pior molhamento e interface mais fraca com a matriz, agindo como ponto de concentração de tensão, aumentando o valor desta localmente, resultando na ruptura do material em valores menores de tensão e de deformação sob tração.⁴⁶⁻⁴⁹

A presença de aglomerados tende a diminuir a resistência ao impacto de um material pelas consequências de seus aparecimentos, como por exemplo, aumento do tamanho de partícula médio, diminuição de área superficial específica e pobre adesão interfacial. Parte dos mesmos princípios pode se aplicar para comparação de sistemas de diferentes tamanhos de partículas sem aglomeração, porém, há uma dependência extra da natureza da solicitação mecânica, do mecanismo de fratura do material, das propriedades da partícula de segunda fase, da adesão interfacial entre as duas fases, etc.⁴⁶⁻⁴⁹

As propriedades mecânicas, além de uma previsão direta da performance do material, são técnicas convenientes e amplamente utilizadas para uma avaliação pragmática, trazendo os efeitos diretos da qualidade da mistura de partículas de segunda sob propriedades críticas. Resistência ao impacto e à tração são métricas que avaliam a resistência do material em dois regimes de velocidade de solicitação mecânica diferentes, ambas impactadas de maneira diferente pelas propriedades da matriz polimérica e qualidade de mistura do material de segunda fase.

3.9 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

A reometria de placas paralelas surgiu da adaptação de sua versão original destinada à avaliação da reologia de borrachas, na qual as placas eram serrilhadas e o ensaio ocorria em câmara pressurizada. Então, utilizando-se de discos lisos e retirando-se a pressão, a técnica foi adaptada para outros sistemas poliméricos. As propriedades extraídas de tal ensaio são baseadas na taxa de cisalhamento de acordo com determinado raio (R), como visto na Equação 4, onde $\dot{\gamma}_a$ é a taxa de cisalhamento no ponto mencionado, ω é a velocidade angular (rad/s) do disco, R é o raio do ponto avaliado e H é o *gap* entre os discos paralelos. Também, as tensões geradas neste tipo de ensaio podem ser calculadas com a equação 5, onde T é o torque aplicado pelo equipamento, e $\dot{\gamma}$ é determinada taxa de cisalhamento. A primeira diferença de tensões normais pode ser calculada com a equação 6 (esta só pode ser medida diretamente via reometria de cone-placa), a segunda diferença de tensões normais pode ser calculada com a equação 7, enquanto que as diferenças de tensões normais (medidas em reometria de placas paralelas) podem ser calculadas pela equação 8,

onde N_F é a força normal resultante do apoio do rotor na amostra e τ_{11} , τ_{22} e τ_{33} são as componentes de tensão (neste caso, normais).²

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\omega R}{H} \quad (4)$$

$$\tau_R = \frac{2T}{2\pi R^2} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}} \right) \quad (5)$$

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (6)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (7)$$

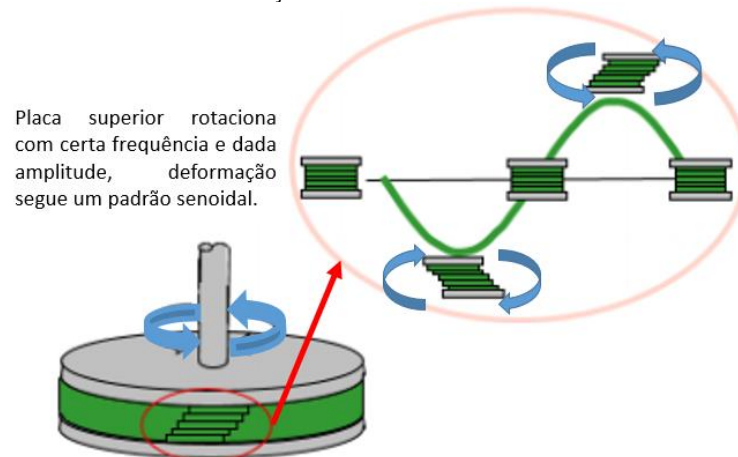
$$(\tau_{11} - \tau_{22}) - (\tau_{22} - \tau_{33}) = \frac{2T}{\pi R^2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d \ln N_F}{d \ln \dot{\gamma}} \right) \quad (8)$$

3.9.1 Reometria Oscilatória de Placas Paralelas em Regime Oscilatório de Baixa Amplitude (SAOS)

A reometria de placas paralelas quando realizada em regime oscilatório e com baixas deformações, é denominada SAOS (do termo em inglês, *small angle oscillatory shear*), e é caracterizada pela aplicação de uma solitação cíclica senoidal com uma baixa amplitude de deformação (na faixa de $\gamma_0 \sim 10^{-2}$ a 10^{-1}). A taxa geral de cisalhamento pode ser calculada pela Equação 9, sendo que esta varia de acordo com o cosseno da velocidade angular e do tempo (t), onde γ_0 refere-se à amplitude da deformação. Uma representação esquemática do ensaio é exibida na figura 22.^{2,38} Os fenômenos aqui descritos ocorrem dentro do regime viscoelástico linear, onde as propriedades, G' e G'' (descritas a seguir), completamente descrevem seu comportamento, e ambas estas grandezas são independentes da deformação, à dada frequência da solitação aplicada. É uma técnica poderosa para entender a relação entre a microestrutura e as propriedades reológicas de um material, de modo que a sua microestrutura não é modificada (não há superação da sua tensão de escoamento).^{36,38}

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (9)$$

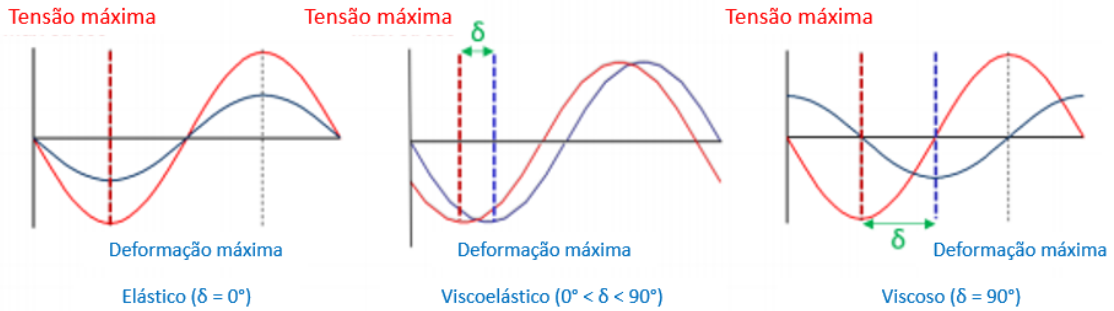
Figura 22 - Padrão de deformação realizado no ensaio de reometria oscilatória.



Fonte: Adaptado de Malvern Instruments Limited.³⁸

Vale também mencionar que há duas características que podem diferenciar reômetros: pode haver a aplicação de deformação, e aferição da força resultante, ou a aplicação de uma força, e a deformação é aferida.³⁸ O comportamento da tensão (função do tempo) está descrita na equação 10, onde τ_{21}^0 refere-se à amplitude de tensão aplicada e δ é o denominado ângulo de fase. Pelas características viscoelásticas de um fundido polimérico, há uma defasagem criada entre tensão e a deformação, sendo esta caracterizada por δ , como demonstrado na figura 23. Por fim, é possível calcular propriedades do material, como viscosidades dinâmicas (η' e η'') e complexa (η^*), módulo de armazenamento (G'), de perda (G'') e complexo (G^*), “amortecimento” ($\tan \delta$), etc. Estas grandezas podem ser calculadas com as equações 11 a 17. $G'(\omega)$ e $\eta'(\omega)$ referem-se às contribuições elásticas do material, ou seja, são medidas de armazenamento de energia. Por outro lado, $G''(\omega)$ e $\eta''(\omega)$, referem-se às contribuições viscosas, em outras palavras, dissipação de energia. $\eta^*(i\omega)$ e $G^*(i\omega)$ são os denominados viscosidade e módulo complexos, sendo que estes expressos por números complexos, e descrevem o comportamento geral do material, pois contemplam ambas as suas características, elásticas e viscosas. Já $\tan \delta$ refere-se à proporção de comportamento viscoso e elástico a dada taxa de cisalhamento.^{2,38}

Figura 23 - Demonstração gráfica da defasagem entre tensão e deformação de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos.



Fonte: Adaptado de 38.

$$\tau_{21}(t) = \tau_{21}^0 \text{sen}[\omega t + \delta] \quad (10)$$

$$G'(\omega) = \frac{\tau_{21}^0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad (11)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau_{21}^0 \text{sen} \delta}{\gamma_0} \quad (12)$$

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (13)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (14)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (15)$$

$$\eta^*(i\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (16)$$

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (17)$$

As medidas reométricas apresentadas neste trabalho apresentam grande relevância por dois motivos: primeiro, as razões de propriedades reológicas como a viscosidade (η) e a elasticidade do fundido (G' , $\tan \delta$) de ambos matriz e *masterbatch* a ser dispersos são, juntamente às características das partículas em si, cruciais para uma boa capacidade de mistura de sistemas poliméricos multifásicos como o em questão. Segundo: as propriedades reológicas como viscosidade (η) e a elasticidade do fundido (G' , $\tan \delta$) de um material com cargas são influenciadas pelo grau de dispersão e distribuição destas, sendo a reometria uma medida indireta de avaliação da mistura de materiais, sendo esta utilizada amplamente na literatura. Outros métodos, como varreduras de deformação, reometria em regime cisalhante permanente, etc. também podem ser utilizados para tal finalidade. ^{2,38,44}

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Dentre os materiais utilizados, está o *masterbatch* da tecnologia sendo desenvolvido pela Braskem. A composição do *masterbatch* produzido para este trabalho, presente na patente da Braskem WO2017054066, consiste em 42%p/p de veículo de polietileno de alta densidade (índice de fluidez 0,36 g/10 min – PE1), 5%p/p de compatibilizante (PE-g-AM), 2%p/p de agente de reticulação (AM) e 50%p/p de poli(álcool vinílico) - 98% grau de hidrólise, e 1 % p/p de *masterbatch* de negro de fumo.

O *masterbatch* de negro de fumo – PLASBLAK® LL6050 black *masterbatch*, da Cabot Corporation utilizado possui veículo de PEBDL, contendo 45%p/p de negro de fumo tipo P, índice de fluidez 1,2 g/10 min (ISO 1133), densidade 1,18 g/cm³, e possui antioxidante como aditivo, conforme descrito em sua ficha técnica.

Por fim, as resinas de diluição com diferentes características reológicas, denominadas aqui como PE1, PE2, PE3 e PE4, foram utilizadas. Algumas propriedades relevantes, extraídas das fichas técnicas dos mesmos, estão presentes na tabela 1. Tratam-se de polietilenos de alta densidade, todos contendo pequenas frações de buteno ou hexeno como comonômero.

Tabela 1 - Descrição básica dos polietilenos fornecidos pela Braskem utilizados como resina de diluição.

Material	Densidade ^{1,2}	Índice de fluidez ³ (2,16 kg)	Índice de fluidez ⁴ (21,6 kg)	Módulo de Elasticidade Flexão Secante 1% ^{1,5}	HDT ^{1,6}	Modalidade
	g/cm ³	g/10 min	g/10 min	MPa	°C	
PE 1	0,952	2	-----	1100	66	Bimodal
PE 2	0,956	0,36	28	1250	70	Bimodal
PE 3	0,954	0,3	26	1200	70	Monomodal
PE 4	0,955	-----	8,5	1200	70	Monomodal

Fonte: Adaptado de catálogos da Braskem.

Notas: ¹ Prensagem - ASTM D 4703.

² ASTM D 792.

³ 190°C, 2,16 kg, ASTM D 1238.

⁴ 190°C, 21,6 kg, ASTM D 1238.

⁵ ASTM D 790

⁶ ASTM D 648

4.2 MÉTODOS

A sequência das etapas realizadas para a caracterização da dispersão dos materiais está sumarizada no fluxograma exibido na figura 24, com a descrição detalhada em cada item na sequência.

Figura 24 - Fluxograma com as etapas do trabalho, contemplando processamentos, preparações de materiais e amostras, e caracterizações.



4.2.1 Produção do *Masterbatch*

A confecção do *masterbatch* foi realizada na extrusora rosca-dupla interpenetrante, co-rotacional, Coperion ZSK-26, com perfil de rosca e parâmetros de processamento adequados¹, com o uso de um dosador gravimétrico da marca Brabender, seguindo o processo descrito na patente da Braskem WO2017054066.

Maiores detalhes e caracterização do *masterbatch* está fora do escopo deste trabalho. Este é basicamente um insumo para o estudo em questão, e a única alteração feita neste, é a adição de 1%p de *masterbatch* de negro de fumo (substituindo polietileno), com a intenção inicial de avaliação visual da dispersão.

4.2.2 Diluição do *Masterbatch* nas Resinas de Estudo

O *masterbatch* foi diluído nas resinas listadas na seção de materiais, após uma secagem do mesmo em estufa com circulação de ar por períodos entre 16 e 48h à 80°C, na mesma Extrusora Coperion ZSK-26, com 3 perfis de rosca diferentes: O **Perfil 1**, com a menor capacidade de dispersão e distribuição, contendo apenas quatro elementos de malaxagem de 45° de comprimento normal (36 mm), o mais efetivo em termos de mistura dispersiva, denominado KB4536, e um elemento de malaxagem de 45° de comprimento reduzido (24 mm), denominado KB4524, o qual possui capacidade de mistura distributiva um pouco maior por possuir mais divisões de fluxo por possuir discos mais curtos. O **Perfil 2**, com capacidade de dispersão e distribuição intermediárias, contendo cinco KB4536, um KB4524, e um elemento de malaxagem de 45°, com comprimento ainda mais reduzido (12 mm) e passo esquerdo, denominado KB4512LH. Por fim, o **Perfil 3** possui a maior capacidade de mistura, contendo quatro KB4536, um KB4524, KB4512LH, um KB4512 (este idêntico ao anterior, porém, não possui de passo esquerdo), dois elementos de malaxagem de 90° e 24 mm de comprimento (elementos neutros em termos de transporte, com alta capacidade de dispersão e distribuição), denominados KB9024, e por fim, um elemento de transporte de passo esquerdo de comprimento reduzido (12 mm), denominado SC3612LH.

Ainda, todos os perfis em questão contam com elementos de transporte. O genérico, denominado SC36, possui a função primordial de transporte, e outros de tamanho reduzido (como por exemplo o SC24 ou ainda o SC16), são usados para o

começo da rosca (SC16, evitar retorno de material), anteriormente à região de mistura (SC24, aumentar o preenchimento da rosca para adentrar os blocos de malaxagem e ter mistura mais efetiva), e final de rosca (SC24 nesse caso, com o intuito de tornar compatível o comprimento total dos elementos com o do eixo, e também, para realizar uma pressurização previamente à matriz e ter o fluxo mais homogeneamente distribuído). Representações esquemáticas dos perfis de rosca (onde o foco principal é a demonstração do sequenciamento das regiões de malaxagem) estão presentes nas Figuras 25 a 27. Uma legenda para os códigos dos elementos aqui escritos está no Quadro 4.

Figura 25 - Representação esquemática do perfil de rosca 1.

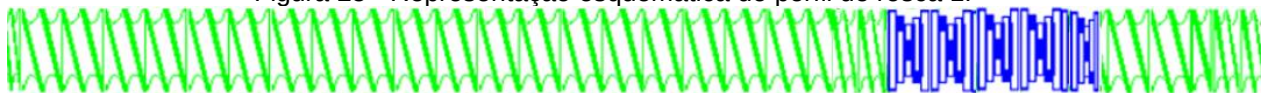


Figura 26 - Representação esquemática do perfil de rosca 2.

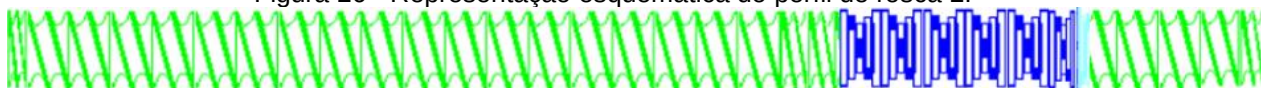
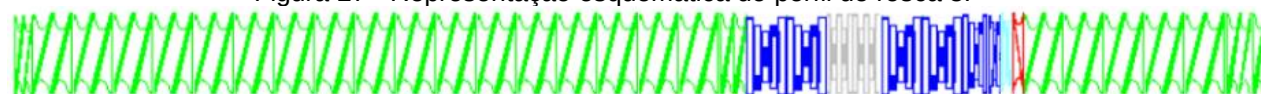


Figura 27 - Representação esquemática do perfil de rosca 3.



Quadro 4 - Legenda com o código dos elementos vistos nas imagens 25, 26 e 27.

Representação	Descrição	Representação	Descrição
	SC36		KB4512
	SC24		KB4512LH
	SC16		KB9024
	KB4536		SC12LH
	KB4524		

Fonte: O autor.

Duas concentrações de masterbatch foram testadas, 10 e 20%p, levando a um teor final de 5 e 10%p de PVA. Os perfis de temperatura de extrusão estão presentes na Tabela 2. O primeiro é válido para os PE 1, PE 2 e PE 3, construído com base em

experiência prévia de PEAD *grades* de sopro, enquanto o segundo válido para o PE4 possui as últimas zonas com a temperatura superior em 10°C devido à viscosidade significativamente superior deste. O equipamento apresentou uma boa constância na comparação do valor de *setup* e de leitura em cada zona, com desvios de aproximadamente 10°C nas regiões de alto cisalhamento, especialmente nas zonas 6, 7 e 8.

Tabela 2 - Perfis de temperatura usado para as diluições em PE 1, PE 2, PE 3 e PE 4.

Zona	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Matriz
PE 1, PE 2, PE 3											
T (°C)	100	150	180	190	200	210	210	210	210	210	200
PE 4											
T (°C)	100	150	180	190	200	210	220	220	220	220	210

Para tal diluição, primeiramente, é realizada a pesagem das quantidades necessárias de polietileno e de masterbatch já seco, a fim de se totalizar 5 ou 10%p de PVA, e então, foi realizado um *Dry blend* dos materiais, misturando-se ambos os componentes manualmente dentro de uma sacaria de polietileno, cujo conteúdo é adicionado ao reservatório do dosador gravimétrico. Os demais parâmetros de processamento e outputs de máquina (rotação, produtividade, temperatura do fundido, pressão de massa, torque, etc.), estão presentes nas tabelas 3, 4, 5 e 6 de modo a exemplificar a influência dos perfis de rosca nos parâmetros de processamento. Os valores expostos são resultados do observado para ambos os teores (5 e 10%), e também na referência (feita apenas no Perfil 3) – isso porque *setups* de máquina não foram alterados mediante adição de *masterbatch* ou variação de seu teor, e também, não houve influência tão significativa nessas leituras.

Tabela 3 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE1.

Perfil	1	2	3
Rotação (rpm) ¹	120	120	120
Produtividade (kg/h)	20	20	20
Torque (%A)	53-57	66-72	75-77
Pressão de massa (bar)	41-48	46-49	42-48
Temperatura do fundido (°C) ²	N/A	204-205	208

Tabela 4 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE2.

Perfil	1	2	3
Rotação (rpm)¹	120	160	230
Produtividade (kg/h)	20	20	20
Torque (%A)	67	71-72	75-76
Pressão de massa (bar)	58	55	52-54
Temperatura do fundido (°C)²	N/A	211	221-222
Tempo de residência (s)³	N/A	26	25

Tabela 5 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE3.

Perfil	1	2	3
Rotação (rpm)¹	120	230	230
Produtividade (kg/h)	20	20	20
Torque (%A)	71	53	74-76
Pressão de massa (bar)	61	54	52-56
Temperatura do fundido (°C)²	N/A	N/A	220-222

Tabela 6 - Parâmetros de extrusão para as diluições realizadas nos perfis 1, 2 e 3, para o PE4.

Perfil	1	2	3
Rotação (rpm)¹	170	310	310
Produtividade (kg/h)	20	20	20
Torque (%A)	63	51	70 – 75
Pressão de massa (bar)	66	74	60
Temperatura do fundido (°C)²	N/A	N/A	241-242

Notas: ¹Selecionada juntamente à produtividade para a obtenção de um torque entre 70-75%, enquanto evitando um aquecimento excessivo.

²Medido por termopar invasor, na região entre a zona 11 e a matriz. Amostras com N/A representam as situações ocorrentes após a avaria do termopar e portanto, o valor não pôde ser registrado.

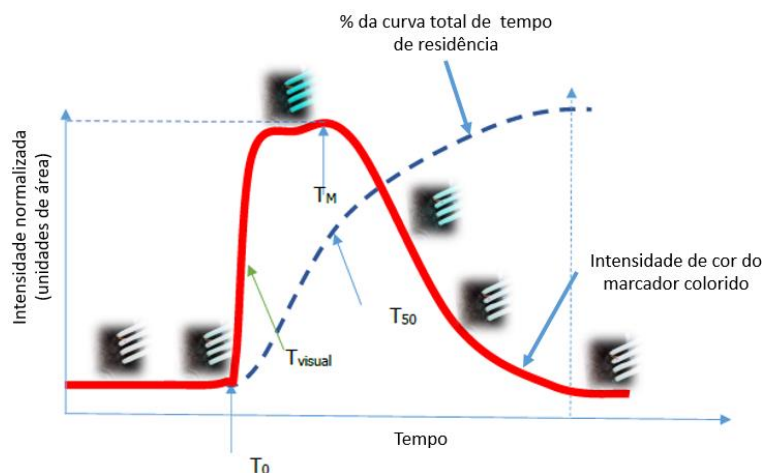
³t_{visual}, ou seja, o tempo onde visualmente observa-se a começar o sair o material pigmentado.

A condição base foi tomada com a produtividade de 20 kg/h (explicação no início do resultado e discussões), com o ajuste de rotação de modo que o torque estivesse “normalizado” para um valor na faixa entre 70 – 75% do máximo da máquina, de modo que a força exercida pelas roscas sobre o polímero seja similar entre as amostras. O valor do torque, para produtividade e rotação fixas, tem relação direta com a viscosidade do polímero, de modo que polímeros pouco viscosos podem requerer rotações menores para obter certo nível de torque. As matrizes utilizadas para a extrusão desses materiais, foram: matriz de 4 furos circulares (aproximadamente 3,9 mm de diâmetro) para o PE 1, PE 2 e PE 3, e matriz de 5 furos circulares (de mesmo diâmetro), para o PE 4, em virtude de sua elevada viscosidade/elasticidade, portanto, uma maior capacidade de vazão é necessária para não haver aumento excessivo de contrapressão.

O parâmetro tempo de residência foi avaliado com auxílio de cronômetro e observação visual através da adição de um pigmento junto à máquina e será dado por

t_0 , o tempo inicial na distribuição de tempo de residência, onde observa-se visualmente o início do pigmento, como exemplificado na figura 28.

Figura 28 - Exemplificando a captura da curva de distribuição de tempo de residência pela adição de um marcador colorido, com a exemplificação de um t_{visual} , t_m e t_{50} .



Fonte: O autor.

4.2.3 Caracterização Mecânica

4.2.3.1 Moldagem por compressão

Para ambos os ensaios mecânicos (impacto por choque tração e tração uniaxial), a preparação dos corpos de prova foi feita através de moldagem por compressão, por se tratar de polietilenos de alta densidade de baixa fluidez. O material pelletizado na etapa da extrusão foi moldado por compressão segundo a norma ASTM D-4703⁵⁰, utilizando-se de uma prensa hidráulica marca Carver modelo CMG 30H-12-ASTM-PX, 30 toneladas.

Para gerar os corpos de prova para o ensaio de tração, o material foi inserido em um molde positivo para gerar placas de 2 mm de espessura. O ciclo de prensagem se dá em dois estágios de pressão – 5 minutos à baixa pressão (3,5 ton), e 10 minutos à alta pressão (12 ton), sob temperatura de 190°C. Posteriormente, foi realizado um resfriamento controlado de 15 ± 2 °C/min, até estabilização da temperatura (< 40 °C, de acordo com a norma), e então, a amostra foi retirada da prensa. Por fim, corpos de prova ASTM tipo IV foram estampados da placa prensada.

Para gerar corpos de prova para o ensaio de impacto na tração, o material foi inserido em um molde positivo para gerar placas de 4 mm de espessura. O mesmo

ciclo de prensagem foi aplicado para este caso. Por fim, corpos de prova ASTM tipo I foram estampados (dimensões: 80 x 4 x 10 mm). Então, foi realizado um duplo entalhe do tipo “U” com remanescente de 6 mm (ou seja, retirado 2 mm de cada lado na dimensão 10 mm), utilizando-se de um entalhador CEAST AN500.

4.2.3.2 Ensaio de tração uniaxial

O ensaio de resistência à tração uniaxial dos corpos de prova foi realizado segundo a norma ASTM D-638⁵¹, após um mínimo de 40 horas de climatização em ambiente com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 10\%$. Este foi realizado na máquina universal de ensaios Instron modelo 5900R/5581, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 50 mm/min. Oito corpos de prova foram ensaiados de maneira a haver um número padronizado e significativo de amostras para avaliar se há influência significativa da dispersão nestes parâmetros. Foram registrados os valores de tensão (MPa) e deformação (%) no escoamento e na ruptura.

4.2.3.3 Ensaio de resistência ao impacto na tração

O ensaio de resistência ao impacto por choque tração (ou ensaio de impacto na tração), foi realizado segundo a ISO 8256⁵², método A, onde o corpo de prova e base são estacionários e o pêndulo colide com o crosshead onde a amostra é fixa, garantindo sua ruptura. Para tal ensaio, a amostra foi submetida a um mínimo de 40 horas de climatização em ambiente com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 10\%$. Utilizou-se o equipamento marca Ceast, modelo Resil Impactor, utilizando-se de um pêndulo de energia 7,5 J, velocidade de 3,7 m/s, e temperatura ambiente de 23°C . Oito corpos de prova foram ensaiados. A energia para realizar a ruptura do corpo de prova é expressa em kJ/m^2 .

4.2.4 Caracterização Reológica

Para a preparação de amostras para a reologia, os pellets do *masterbatch* e das amostras para estudo de dispersão precisaram ser secos em estufa a 80°C , por pelo menos 16h, para a remoção da água residual absorvida durante a granulação, e

da própria umidade do ar. Então, foram prensados discos de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, utilizando-se uma prensa marca Himapel, modelo PHL112, a 190°C, pressão de aproximadamente 400 kgf/cm² e aproximadamente 1 minuto. Por fim, uma sequência de pressurizações e despressurizações são aplicadas para as amostras de *masterbatch*, a fim de se remover bolhas, que podem ser provenientes do ar retido por conta do aspecto espumado do material, ou ainda, umidade residual. Os discos prensados passaram por outra etapa de secagem em estufa a 80°C por um período entre 16 e 24h anteriormente ao ensaio reológico.

Os ensaios foram realizados utilizando-se o reômetro oscilatório Discovery HR-2 da TA Instruments⁵³. Para este ensaio foi utilizada a geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro, gap de 1 mm e temperatura de 190°C com atmosfera de nitrogênio para todas as amostras. Após a verificação da região de viscoelasticidade linear das amostras, realizou-se o ensaio de varredura de frequência com deformação de 1%, de 0,01 a 100 Hz (0,06 a 628,32 rad/s). Assim, foram determinados os parâmetros: viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e $\tan \delta$, todos em função da frequência. Para fins de comparação entre amostras (e simplicidade), as curvas completas (como recurso visual) e os valores numéricos específicos para as frequências de 0,06; 2,34 e 121,31 (0,01, 0,37 e 19,31 Hz) rad/s foram analisados, com o intuito de entender os efeitos proporcionados pelas variáveis estudadas em regime de taxa de cisalhamento mais amplo, espaçado de modo o mais equidistante possível - dada a condição de captura de pontos (7 pontos por década) – em virtude da dependência da resposta reológica de misturas e de polímeros em relação à taxa de cisalhamento imposta.^{2,54} O ponto de 628,32 rad/s não foi comparado pela menor confiabilidade deste, pelos possíveis efeitos de deslizamento que podem ocorrer à altas frequências em reômetros de placas paralelas, também de acordo com experiência laboratorial adquirida na Braskem para dado ensaio. Os dados completos para todas as amostras podem ser vistos nos apêndices deste trabalho.

4.2.5 Microscopia Óptica

A fim de se avaliar diretamente a dispersão e distribuição, análises de microscopia óptica foram realizadas em filmes microtomados com o uso de um microscópio óptico da DMLM MC170HD Leica com câmera acoplada, através de luz

transmitida polarizada sob magnificação de 400x. Quatro regiões distintas da amostra foram utilizadas para obter avaliação mais abrangente do material e obter-se boa correlação com as propriedades mecânicas obtidas. A preparação dos filmes de 20 μm de espessura se deu com o uso de um micrótomo rotativo em temperatura ambiente, retirados de cortes dos discos utilizados para a caracterização reológica.

4.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EXTRUSÃO DAS AMOSTRAS

Previamente à análise de resultados, algumas considerações devem ser feitas em relação às condições práticas do processamento das composições. A lógica para manter condições similares de processamento era manter a mesma produtividade (que é o fator predominante para o tempo de residência base – t_0) e variar apenas a rotação a fim de manter o torque constante mediante a troca do perfil de rosca. O torque é um indício do preenchimento da máquina e do nível de esforço realizado pelas roscas (foi o controle utilizado, uma vez que a extrusora estava com o controle de energia específica avariado). No entanto, por questões de limitação da extrusora (rotação mínima possível de 120 rpm) e o fato de a execução do experimento não ter sido exatamente como o planejado (foi trocado o perfil de rosca sem realizar a redução adequada de sua velocidade de rotação), as seguintes notas para cada polietileno são feitas para serem consideradas na interpretação dos resultados:

- PE 1 - Todas as condições de processamento foram coerentes, porém, como trabalhou-se com a produtividade fixa de 20 kg/h (para normalização de tempo de residência e haver condições adequadas para todas as resinas) e há a limitação da rotação mínima da extrusora de 120 rpm, não foi possível obter valores de torques maiores nos perfis 1 e 2 (caindo para valores entre 53 e 57% nas condições de processamento feitas com o perfil 1). Portanto, pode-se esperar que as condições de processamento não sejam ideais para este caso em termos de preenchimento de máquina e toda a energia mecânica que a rosca deveria transferir para o polímero. Por outro lado, observa-se um comportamento muito coerente em termos de temperatura do fundido, onde esta caiu de 208°C no perfil 3 para 204-205°C no perfil 2, sendo um retrato da menor quantidade de elementos de fluxo dispersivo (KB4536), de fluxo distributivo (KB9024, KB4512LH e KB4512) de retenção de fluxo (KB9024,

KB4512LH e SC12LH), da menor quantidade de cisalhamento que estes impõem e, portanto, menor dissipação viscosa. O valor de temperatura do fundido não pôde ser registrado para o perfil 1 devido à avaria no termopar na data da realização das extrusões, porém, por explicação semelhante à descrita anteriormente, espera-se valor igual ou inferior ao registrado para o perfil 2.

- PE 2 – Novamente, a limitação do mínimo de rotação acabou prejudicando levemente a manutenção do nível do torque no perfil 1 (média de 67 %). Porém, como há uma oscilação, por momentos, esse valor excedeu os 70%, sendo ainda considerado adequado para extrusões. Portanto, este não deveria ser um fator a influenciar tão intensamente o resultado, sendo apenas significativa a alteração no perfil de rosca. Como também observado para o PE1, houve redução da temperatura do fundido (de 221-222°C do perfil 3 para 211°C no perfil 2) pelos mesmos motivos. A temperatura do fundido no perfil 1 não pôde ser registrada também por avaria no termopar, e igualmente, espera-se valor igual ou inferior ao registrado para o perfil 2.
- PE 3 – Por erro de operação, houve a manutenção da rotação de 230 rpm para o perfil 2, o que gerou um valor baixo de torque (53%) quando comparado ao obtido para os perfis 1 e 3 (71 e 74-76%, respectivamente). Um valor intermediário (entre 120 e 230 rpm) deveria ter sido utilizado para obter maiores valores de torque e obter uma condição de processamento mais padronizada, assim como foi, especialmente, para o PE 2. Portanto, os dados disponíveis para dada condição terão essa consideração. Por fim, a temperatura do fundido para os perfis 1 e 2 não foram registrados por avaria no termopar.
- PE 4 – Por erro de operação, houve a manutenção da rotação de 310 rpm para o perfil 2, o que gerou um valor baixo de torque (51%) quando comparado ao obtido para os perfis 1 e 3 (63 e 70-75%, respectivamente). Um valor intermediário (entre 120 e 310 rpm) deveria ter sido utilizado para obter maiores valores de torque e obter uma condição de processamento mais padronizada, portanto os dados do PE 4 processados em perfil 2 levarão isso em consideração. Também, valores menores de rotação poderiam ter sido utilizados para o perfil 1, porém, isso não foi possível por questões de ordem técnica. Por fim, a temperatura do fundido para os perfis 1 e 2 não foi registrada por avaria no termopar.

- Pela indisponibilidade de uma maior quantidade de *masterbatch* e por diversos problemas de execução na extrusão e com a consequente extrusão de material que não estava apto para ser coletado (ajuste na condição dos parâmetros por demora na estabilização do torque, instabilidades com o programa do dosador gravimétrico no começo dos trabalhos, alguns problemas com o aparecimento de bolhas para o PE 4), nem todas as amostras contendo 10%p de PVA puderam ser produzidas. Assim, houve a priorização na produção das amostras consideradas mais críticas (os extremos dos IFs e o contraste perfil 1 e perfil 3) para haver menor perda de informação extraídas do estudo mediante dificuldades de execução.

Concluindo, a justificativa para ter sido selecionado o valor de 20 kg/h reside no fato que se observa o grande aumento de temperatura (até 242°C) com o processamento de uma resina de alta viscosidade como o PE 4 em um perfil de rosca com alto efeito cisalhante. Portanto, o uso de 25 kg/h (que poderia propiciar uma condição melhor para o PE1) seria ainda mais severo para o PE4, levando a temperaturas ainda maiores, e os materiais em questão (polietileno e especialmente o *masterbatch*) sofreriam ainda maior degradação térmica, podendo levar à presença de bolhas no extrudado e deterioração de propriedades. Por outro lado, o uso de produtividades menores (como por exemplo, 15 kg/h), levaria a valores de torque ainda menores para o PE 1, tornando sua condição de processamento inadequada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.1.1 Ensaio de Tração Uniaxial

No ensaio de tração uniaxial, avaliou-se quatro das principais propriedades extraíveis desse tipo de ensaio: tensão e deformação no escoamento e na ruptura, onde um extensômetro a laser foi utilizado para a determinação dessas deformações. Para a comparação entre amostras com o intuito de se avaliar as diferenças em termos de dispersão do PVA, médias e desvios padrão para cada propriedade foram calculadas, computadas e exibidas em gráficos de barras.

5.1.1.1 Tensão no escoamento

Os resultados para a tensão registrada no escoamento, em termos de média e desvio padrão para os oito corpos de prova registrados para todas as amostras com 5%p de PVA (10%p *masterbatch*) estão computados na tabela 7 e representados graficamente na figura 29. É possível notar que para os materiais puros, os valores de tensão no escoamento (TE) possuem a mesma tendência que os de densidade (PE 2 > PE4 > PE 3 > PE 1). Esta tendência está ligada à direta correlação entre o grau de cristalinidade – a componente que fornece rigidez e resistência, sendo pouco deformável (e mais especificamente, espessura de lamela cristalina) e certas propriedades, como a tensão no escoamento, o módulo de elasticidade e a temperatura de amolecimento ⁵⁵⁻⁵⁸ (lembrando que a densidade e o grau de cristalinidade também estão diretamente correlacionados) – sendo especialmente verdade para a temperatura ambiente, pois em condições mais extremas (ex.: -100°C), fatores como a intensidade das interações de Van der Waals tornam-se predominantes.⁵⁵

Figura 29 - Tensão no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

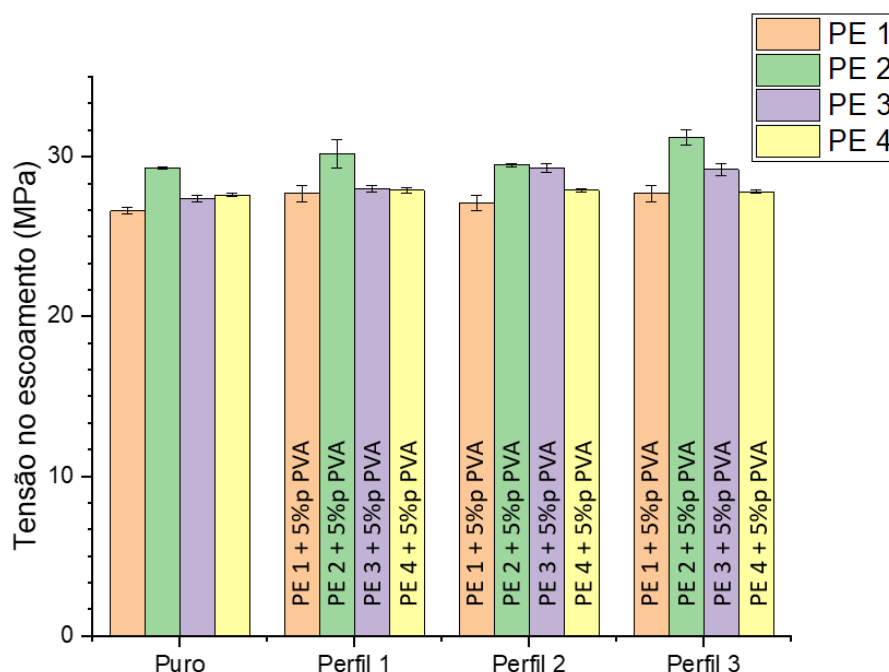


Tabela 7 - Tensão de escoamento (média) e desvio padrão retirados do ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5%p de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Tensão de escoamento (MPa)				
PE 1	26,6	27,7	27,1	27,7
PE 2	29,3	30,2	29,5	31,2
PE 3	27,4	28	29,3	29,2
PE 4	27,6	27,9	27,9	27,8
Desvio Padrão				
PE 1	0,2	0,5	0,5	0,5
PE 2	0,1	0,9	0,1	0,5
PE 3	0,2	0,2	0,3	0,4
PE 4	0,1	0,2	0,1	0,1
Variação média (%)				
PE 1	---	4,1	1,9	4,1
PE 2	---	3,1	0,7	6,5
PE 3	---	2,2	6,9	6,6
PE 4	---	1,1	1,1	0,7

Nota-se que de modo geral, a média e o desvio padrão da TE aumenta com a adição do PVA, como esperado. Também, há uma redução aparente no desvio padrão dos valores entre perfis (especialmente para o PE 2 e PE 4), sendo o desvio, máximo para o perfil 1, e menor para as amostras dos perfis 2 e 3. Não são diferenças significantes dada a incerteza do método (calculado pelos laboratórios da Braskem

em torno de 4%, o que para 27 MPa significaria $\sim 1,1$ MPa). Aqui estão apenas sendo observadas as tendências dos resultados, onde a adição de cargas (PVA) com maior resistência mecânica causou aumento da TE. Também, sua dispersão, causando descontinuidades na matriz, levou a um aumento da variabilidade de resultados, uma vez que o nível de dispersão e a presença de aglomerados possui efeitos negativos nas propriedades mecânicas.⁴⁶⁻⁴⁹

De modo similar, os resultados para as amostras contendo 10%p de PVA (20%p *masterbatch*) estão computados na tabela 8 e representados graficamente na figura 30.

Figura 30 - Tensão no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

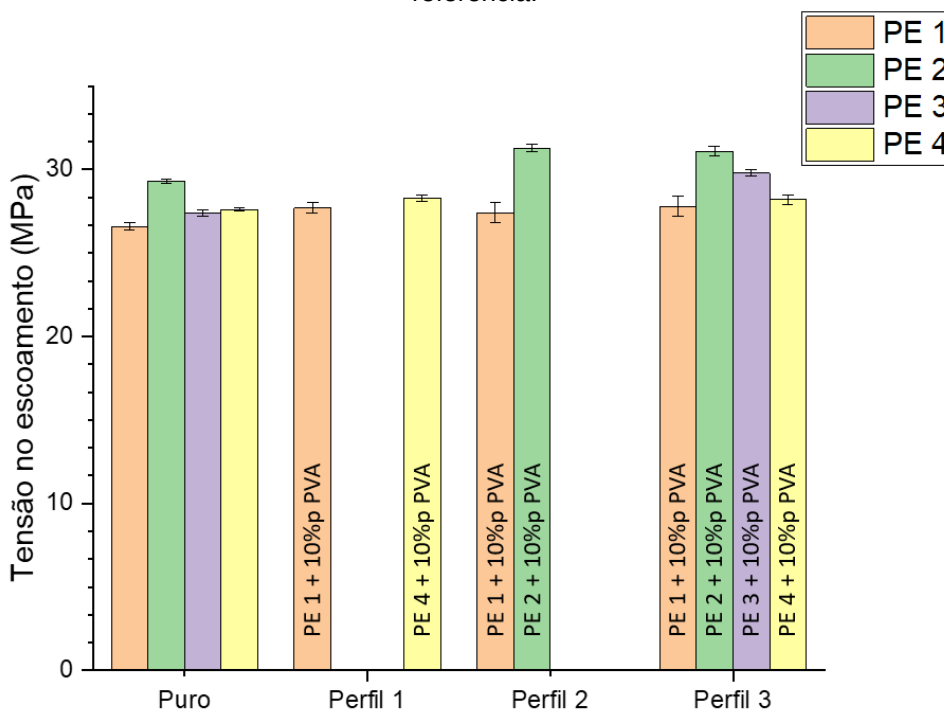


Tabela 8 - Tensão de escoamento (média) e desvio padrão retirados do ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10%p de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Tensão de escoamento				
PE 1	26,6	27,7	27,4	27,8
PE 2	29,3	----	31,3	31,1
PE 3	27,4	----	----	29,8
PE 4	27,6	28,3	----	28,2
Desvio Padrão				
PE 1	0,2	0,3	0,6	0,6
PE 2	0,1	----	0,2	0,3
PE 3	0,2	----	----	0,2
PE 4	0,1	0,2	----	0,3
Variação média (%)				
PE 1	---	4,1	3,0	4,5
PE 2	---	---	6,8	6,1
PE 3	---	---	---	8,8
PE 4	---	2,5	---	2,2

É possível notar de maneira similar, o aumento da média dos valores, e um aumento ainda mais significativo no desvio padrão em relação ao material puro. Com este conjunto de dados (que está defasado por razões explicadas no início do item “Resultados e Discussões”), não é possível observar claras tendências para média e desvio padrão entre os perfis. Entretanto é possível observar aumento um pouco mais significativo da média, retrato do maior teor de carga, que possui efeito direto em propriedades como módulo e tensão de escoamento.^{47,48}

Não foi possível observar alguma tendência clara em termos de aumento de média na comparação entre perfis de rosca. Entretanto houve um aumento, ainda que tímido e com menos dados que no caso de 5%p de PVA, do desvio padrão dos resultados, sendo o contrário do esperado pela fundamentação teórica.

Comparativamente, o PE 2 teve a melhor performance, com um aumento expressivo em relação ao puro, e com um baixo valor de desvio padrão, em contraste ao PE 1, que obteve aumento de média menos expressivo, e aumento expressivo de desvio padrão. O PE 4 teve comportamento semelhante ao PE 2, porém, com menor aumento relativo de média. O PE 3 apenas possui registrado o ponto referente à melhor condição de dispersão (Perfil 3), porém, obteve aumento evidente de média, enquanto mantendo o mesmo desvio padrão, indicando boa dispersão.

Conclusões parciais:

Para a tensão de escoamento, observou-se um efeito de reforço mediante a adição do *masterbatch* com PVA reticulado, com a tendência de maiores aumentos de valor médio para os polietilenos de viscosidade intermediária. Também, observou-se os maiores valores de desvio padrão para o PE 1, conforme esperado pela fundamentação teórica. Os aumentos percentuais foram ligeiramente superiores para 10%p de PVA em relação a 5%p, o que também está de acordo com o esperado. De modo geral, não houve forte influência dos parâmetros de processamento.

5.1.1.2 Deformação no escoamento

Para polietilenos, a deformação no escoamento (DE) possui um comportamento que tende ao inverso da tensão ao escoamento. De modo geral, quanto menor a densidade (e cristalinidade), maior a fração amorfa do polímero, e com isso há a tendência de facilitar a deformação do material, uma vez que as lamelas rígidas do polímero estão separadas por maiores frações de material amorfo (e para o PE, estas possuem mobilidade por estar acima da T_g em temperatura ambiente), as quais transmitirão as tensões, levando a uma maior deformação no escoamento. Obviamente, outros fatores estruturais de polietileno podem influenciar, como por exemplo, a mobilidade das cadeias nas regiões interlamelares.^{58,60}

Figura 31 - Deformação no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

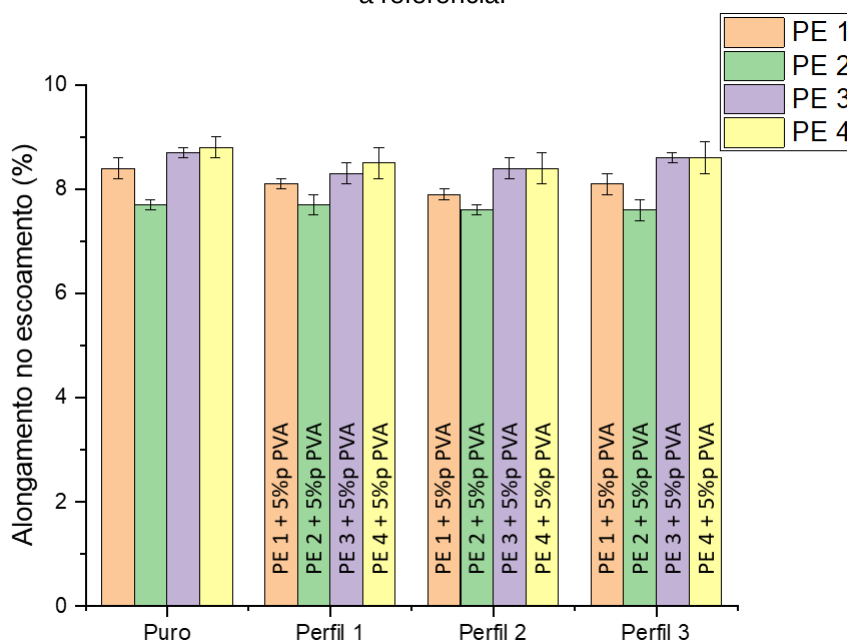


Tabela 9 - Deformação de escoamento (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Deformação no escoamento (%)				
PE 1	8,4	8,1	7,9	8,1
PE 2	7,7	7,7	7,6	7,6
PE 3	8,7	8,3	8,4	8,6
PE 4	8,8	8,5	8,4	8,6
Desvio Padrão				
PE 1	0,2	0,1	0,1	0,2
PE 2	0,1	0,2	0,1	0,2
PE 3	0,1	0,2	0,2	0,1
PE 4	0,2	0,3	0,3	0,3
Variação da média (%)				
PE 1	---	-3,6	-5,9	-3,6
PE 2	---	0,0	-1,3	-1,3
PE 3	---	-4,6	-3,5	-1,2
PE 4	---	-3,4	-4,6	-2,3

Como visto na Figura 31 e na Tabela 9, houve no geral, uma queda nos níveis de DE para amostras contendo 5%p de PVA, porém, a queda parece ter sido atenuada com melhores condições de dispersão (especialmente perfil 3). Não é possível observar uma tendência clara de redução ou aumento em desvio padrão destes valores para nenhuma resina, e até a própria comparação destes com os valores encontrados para as resinas puras apresenta uma variação muito baixa.

Apesar de ser uma tendência sutil, esse resultado está em conformidade com o esperado, tanto em termos de incremento de fração volumétrica de uma carga, que de modo geral, tende a reduzir a DE, quanto da melhoria da dispersão, uma vez que aglomerados podem também interferir com o escoamento em tração (ainda que em menor grau que o processo de ruptura) se agirem como pontos de concentração de tensão.^{46,47,48,59} O PE 2 foi a resina menos impactada pela dispersão do PVA em termos de valores médios, porém, as reduções para as outras resinas foram inferiores a 5%, sendo assim, pouco significativas - dada a incerteza do método (calculado pelos laboratórios da Braskem em torno de 3%, o que para 8% significaria ~ 0,024%)

Figura 32 - Deformação no escoamento (média) junto aos desvios padrão retirados do ensaio de tração uniaxial para as resinas base (PE 1 a 4) e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

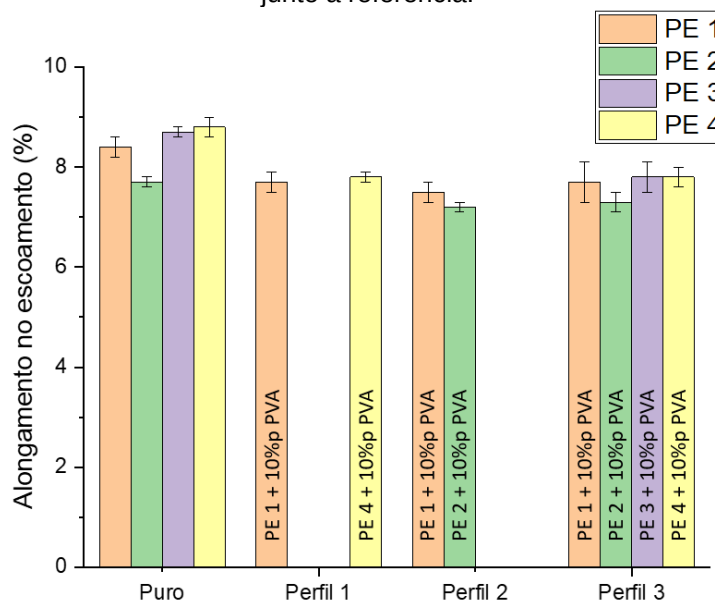


Tabela 10 - Deformação de escoamento (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10% de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Deformação no escoamento (%)				
PE 1	8,4	7,7	7,5	7,7
PE 2	7,7	-----	7,2	7,3
PE 3	8,7	-----	-----	7,8
PE 4	8,8	7,8	-----	7,8
Desvio Padrão				
PE 1	0,2	0,2	0,2	0,4
PE 2	0,1	-----	0,1	0,2
PE 3	0,1	-----	-----	0,3
PE 4	0,2	0,1	-----	0,2
Variação da média (%)				
PE 1	0	-8,3	-10,7	-8,3
PE 2	0	-----	-6,5	-5,2
PE 3	0	-----	-----	-10,3
PE 4	0	-11,4	-----	-11,4

Para amostras com 10% de PVA, como visto na Figura 32 e Tabela 10, a queda da DE torna-se mais acentuada, estando agora na casa dos 10%, mas com uma diferença negligenciável entre as condições de dispersão (pelo menos com os dados disponíveis). Há um leve aumento no desvio padrão desses valores em comparação às amostras contendo 5%p de PVA, como esperado, mas este ainda muito sutil.

O que se pode concluir comparando a variação da média das tabelas 9 e 10, é que para a deformação no escoamento, o teor de carga (PVA) pareceu ser o fator

determinante, e não as propriedades reológicas da resina base ou a condição de dispersão. Por fim, o polietileno que parece ter sido menos afetado pela presença de 10%p de PVA foi o PE 2, com a menor redução percentual da deformação no escoamento e com os menores valores de desvio padrão.

Conclusões parciais:

Como esperado, houve a redução da deformação no escoamento mediante a adição de PVA, onde há de modo geral, tendência de atenuação da queda deste valor mediante melhores condições de mistura. Não houve variação significativa em termos de desvio padrão. Por fim, ficou evidente que o fator preponderante para esta propriedade foi a fração mássica de PVA.

5.1.1.3 Tensão na ruptura

A tensão na ruptura (TR) possui uma dependência mais complexa, sendo função da cristalinidade e da natureza da massa molar do polímero. Polietilenos com maiores massas molares, ou com a presença comonômeros, que agem como defeitos nas cadeias que interrompem sequências cristalizáveis, quando com cristalinidades comparáveis, tendem a apresentar um maior número de moléculas de amarração interlamelares (do inglês *tie molecules*) que conectam múltiplas lamelas cristalinas, o que permite a transferência de maiores tensões, mas também inibindo grandes deformações. Além deste mecanismo, moléculas maiores possuem uma menor capacidade de deslizar sobre as outras na fase amorfa e com isso, há um aumento na resistência e redução na deformação na ruptura.

Por outro lado, o aumento da massa molar tende a diminuir a cristalinidade, e a própria redução de cristalinidade por outros motivos (como um aumento mais substancial da fração de comonômeros), tende a levar a uma maior deformação na ruptura, porém, suportando menores tensões.^{55,56,58}

Usando os dados de densidade e IF, como exibido na Tabela 1, pode-se inferir as seguintes sequências de propriedades destes polímeros (a reologia corrobora com os dados de IF) – massa molar média – PE 4 > PE 3 > PE 2 > PE 1; cristalinidade – PE 2 > PE 4 > PE 3 > PE 1. No entanto, como se trata de um fenômeno mais complexo, e a cristalinidade não é o único fator importante, mas também, massa molar e

distribuição de comonômeros nas cadeias poliméricas^{55,56,58}, a sequência observada na prática para a tensão na ruptura, como visto na Tabela 11 e na Figura 33 foi de: PE 4 > PE 1 > PE 2 > PE 3, onde o polímero com o maior valor (PE 4) possivelmente favoreceu-se de alta massa molar e a segunda maior densidade. Já o PE 1, polímero com a menor massa molar e a menor densidade, provavelmente por possuir um mais elevado teor de comonômero, possuía um grande número de moléculas de amarração, o que pode ter sido um fator predominante para altas TR e AR, quando comparado à sua menor densidade.

O PE 2 possui uma TR ligeiramente maior que o PE 3 possivelmente por possuir uma maior cristalinidade (ver densidade), enquanto estes apresentavam massas molares médias possivelmente similares (ver IF), apesar da alteração de sua distribuição (mono vs bimodal).

Figura 33 - Tensão na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

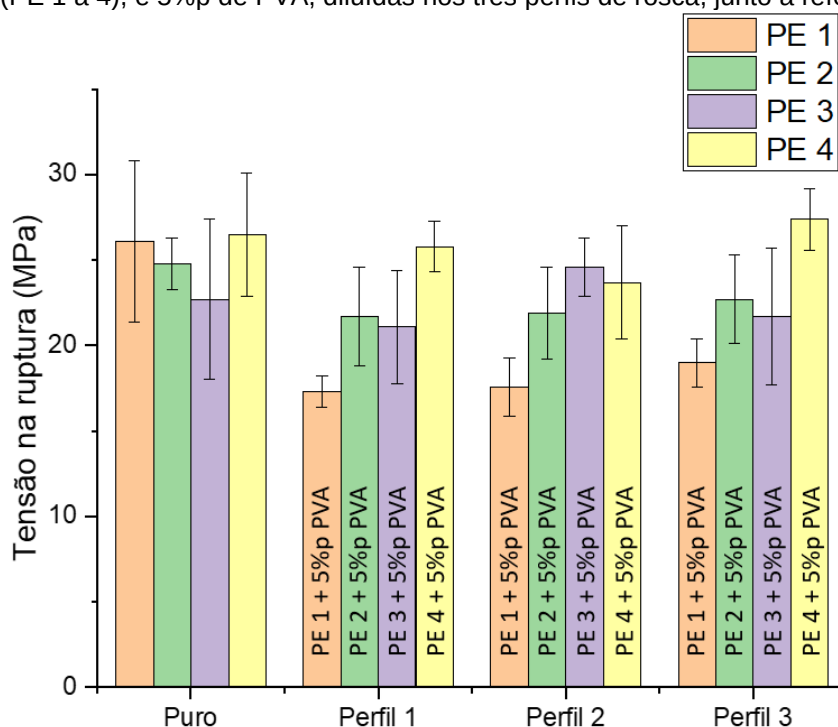


Tabela 11 - Tensão na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Tensão na ruptura (MPa)				
PE 1	26,1	17,3	17,6	19,0
PE 2	24,8	21,7	21,9	22,7
PE 3	22,7	21,1	24,6	21,7
PE 4	26,5	25,8	23,7	27,4
Desvio Padrão				
PE 1	4,7	0,9	1,7	1,4
PE 2	1,5	2,9	2,7	2,6
PE 3	4,7	3,3	1,7	4,0
PE 4	3,6	1,5	3,3	1,8
Variação média (%)				
PE 1	---	-33,7	-32,6	-27,2
PE 2	---	-12,5	-11,7	-8,5
PE 3	---	-7,1	8,4	-4,4
PE 4	---	-2,6	-10,6	3,4

A adição de 5%p de PVA levou a um efeito mais complexo na TR, quando comparado ao observado em escoamento. Observou-se, no geral, que esta adição levou a uma redução drástica para o PE 1 (na casa dos 30%), uma redução moderada para o PE 2 e 3 (na casa dos 10%), e uma redução ainda mais moderada, com um dado apresentando um leve aumento, para o PE 4. Vale lembrar que os pontos PE 3 e PE 4 – Perfil 2, possuem as considerações dos parâmetros de processamento (ver item 5.1). Esta diferença de sensibilidade da propriedade de tensão de ruptura em relação à propriedade reológica da resina também converge com o argumento que resinas mais viscosas tem melhores chances de dispersar melhor o *masterbatch*, portanto, deveriam possuir uma menor queda em propriedades mecânicas.

Além disso, é possível observar que as melhores condições de processamento apresentaram uma sólida tendência de aumento de tensão de ruptura, o que pode ser especialmente observado na comparação Perfil 1 vs Perfil 3 para todas as matrizes. Esse resultado está relacionado provavelmente à maior área superficial exposta para sistemas melhores dispersos (e portanto, maior capacidade de transferência de tensão). Relaciona-se também à possível ausência de aglomerados, que tendem a agir como partículas maiores e com menor adesão interfacial, atuando como concentradores de tensão que levam à redução de propriedades mecânicas, especialmente em ruptura.

Por fim, dois mecanismos concorrem quando partículas rígidas reforçam uma matriz polimérica: há a redução de resistência pela geração de concentração de

tensão, mas também, pode haver um efeito de reforço pois estas partículas podem agir como barreiras para o crescimento de trincas. Parâmetros gerais como adesão interfacial, concentração de tensão efetiva, tamanho e distribuição do tamanho de partícula definem qual é o mecanismo preponderante.^{46,47,48,59}

Figura 34 - Tensão na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

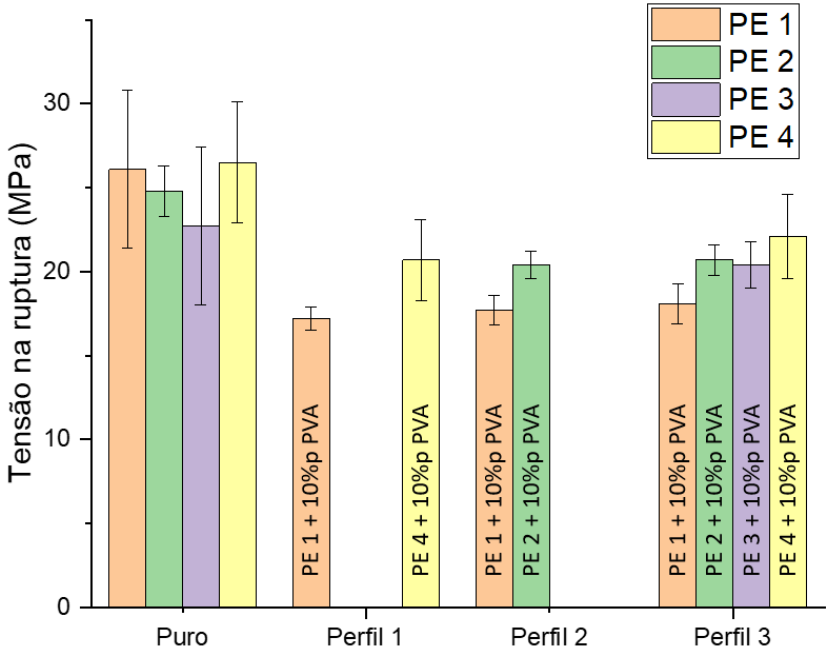


Tabela 12 - Tensão na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Tensão na ruptura (MPa)				
PE 1	26,1	17,2	17,7	18,1
PE 2	24,8	----	20,4	20,7
PE 3	22,7	----	----	20,4
PE 4	26,5	20,7	----	22,1
Desvio Padrão				
PE 1	4,7	0,7	0,9	1,2
PE 2	1,5	----	0,8	0,9
PE 3	4,7	----	----	1,4
PE 4	3,6	2,4	----	2,5
Variação média (%)				
PE 1	---	-34,1	-32,2	-30,7
PE 2	---	---	-17,7	-16,5
PE 3	---	---	---	-10,1
PE 4	---	-21,9	---	-16,6

Já para a dosagem superior contendo 10%p de PVA, como visto na Figura 34 e Tabela 12, a redução da tensão na ruptura foi significativamente superior que para 5%p. Tal fato tende a indicar que o mecanismo de redução de resistência mecânica por concentração de tensão é o dominante. E de maneira similar (apesar do menor número de dados) ao visto para 5%p, há a tendência do aumento da TR para melhores condições de mistura (especialmente no perfil 3), o que também está dentro do esperado pela fundamentação teórica.

Há uma aparente redução de desvio padrão para as amostras contendo 5 e 10% de PVA em comparação aos polímeros puros. Também já não se observa tão claramente a diferença entre as sensibilidades na comparação tensão de ruptura vs propriedades reológicas das matrizes como foi observado para 5%p. Entretanto, dada a complexidade do fenômeno da ruptura, não foi encontrada uma explicação para tal comportamento.

Conclusões parciais:

A tensão de ruptura demonstrou claramente a diferença de sensibilidade das resinas de diferentes propriedades reológicas à adição do *Masterbatch*, onde percebeu-se uma redução drástica para a resina menos viscosa, uma redução moderada para as resinas de viscosidade intermediária e uma redução ainda menor para as resinas mais viscosas e elásticas (PE 4 e PE 3). Não houve diferença significativa em termos de desvio padrão. O teor de PVA demonstrou-se um fator crítico. Também ficou perceptível uma tendência de melhoria da propriedade para melhores condições de dispersão, sendo mais evidente para 5%p de PVA.

5.1.1.4 Alongamento na ruptura

De maneira análoga à tensão na ruptura, há o mesmo tipo de influência para o alongamento na ruptura, que depende também de cristalinidade, distribuição de massa molar e distribuição de comonomeros nas cadeias poliméricas^{55,56,58}, pelas razões já explicadas. Para as resinas puras, observa-se a sequência das médias de deformação na ruptura: PE 1 > PE 2 > PE 3 > PE 4.

O PE 1 apresentou uma alta deformação na ruptura (com um desvio padrão igualmente alto). Este comportamento deve estar associado ao fato de possuir a

menor cristalinidade e, portanto, a maior fração amorfa, capaz de comportar maiores deformações, apesar de seu intenso *strain hardening* ser suprimido mediante a adição de PVA – ver APÊNDICE A – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAXIAL - GRÁFICOS – gráfico de tensão x deformação PE 1 Puro (Perfil 3).

Esperava-se que o PE 2 e 3, estes com maiores densidades que o PE1, apresentassem menores deformações na ruptura. O PE 4, que possui maior massa molar média e densidade comparável ao PE 2, poderia apresentar menor AR por possuir mais moléculas de amarração - assim como visto no APÊNDICE A – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAXIAL - GRÁFICOS, exibindo um módulo de *strain hardening* ^{56,58} visivelmente maior que do PE 2. Como visto na Figura 35 e Tabela 13, tendência esperada foi observada (PE 1 > PE 2 > PE 3 > PE 4), apesar da diferença entre os valores não ser estatisticamente significativa, visto os desvios padrão. Finalmente, a consideração feita ao PE 4 está coerente dentro dos resultados.

Figura 35 - Alongamento na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

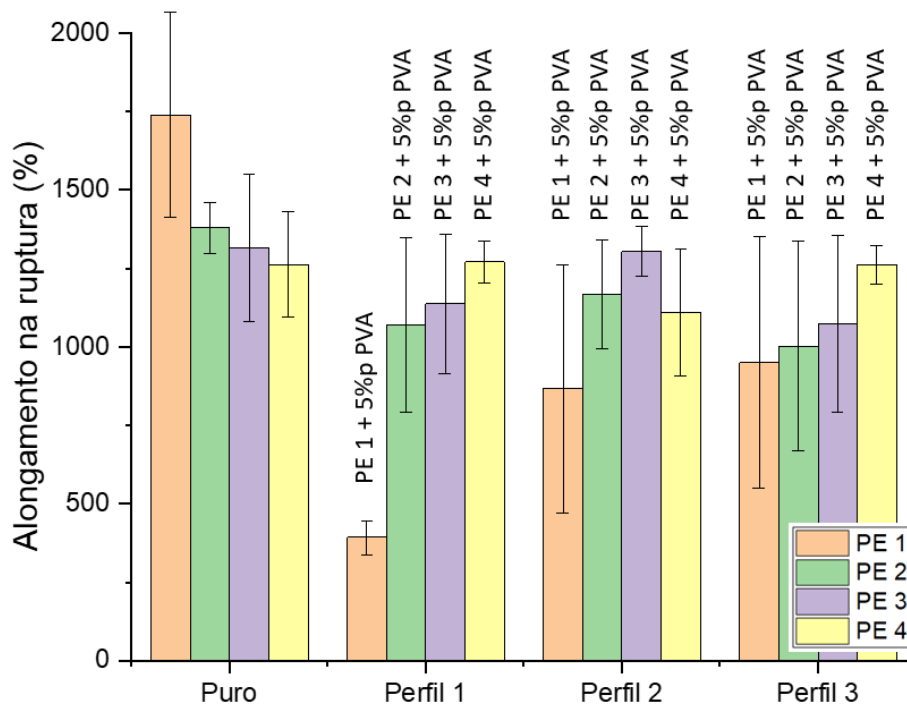


Tabela 13 - Deformação na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 5% de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Deformação na ruptura (%)				
PE 1	1740	393	867	950
PE 2	1380	1070	1169	1002
PE 3	1315	1138	1305	1075
PE 4	1263	1271	1111	1262
Desvio Padrão				
PE 1	328	54	395	400
PE 2	81	278	173	334
PE 3	235	223	81	282
PE 4	167	66	203	61
Variação na média (%)				
PE 1	---	-77,4	-50,2	-45,4
PE 2	---	-22,5	-15,3	-27,4
PE 3	---	-13,5	-0,8	-18,3
PE 4	---	0,6	-12,0	-0,1

O AR das amostras contendo 5% de PVA por sua vez, apresentou de maneira geral um comportamento como o previsto. Isto é, resinas de características mais viscosas e elásticas tiveram uma queda percentual menor em relação às outras, de maneira similar à tensão na ruptura.

Apenas para o para o PE 1, as condições de processamento apresentaram influência significativa conforme previsto – ou seja, melhores condições de dispersão levaram a maiores valores de AR. Este fato também é condizente com a teoria, pois sistemas com mais dificuldades de dispersão (ex.: maior razão de viscosidade do *masterbatch*/matriz) dependem mais das condições de processamento (ex.: taxa de cisalhamento, parâmetro do número capilar).

O desvio padrão apresentou um comportamento mais complexo, porém em alguns casos, justificáveis. Por exemplo, para o PE 1 houve significativa redução para o Perfil 1, porém, como a própria média sofreu uma queda muito intensa (1740 da resina pura para 393%), o desvio padrão acabou não seguindo a tendência de aumentar. Entretanto, para este caso, a necessidade de se observar desvio padrão para inferir má dispersão diminui, uma vez que a queda abrupta da média já é um forte indício.

Para o PE 4, a redução percentual da média e o desvio padrão ficaram baixos, conforme esperado para um sistema com melhor mistura, que uma resina mais viscosa e elástica pode propiciar sob condições de mistura adequadas. O PE 2 teve queda significativa na média em relação à resina pura, e um aumento intenso de

desvio padrão, enquanto que o PE 3 teve queda percentual menos intensa que o PE 2, e desvio padrão semelhante à da resina pura, sendo a resina de segunda melhor performance mediante a adição de 5% de PVA.

Figura 36 - Deformação na ruptura (média) retirada do ensaio de tração uniaxial para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10%p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

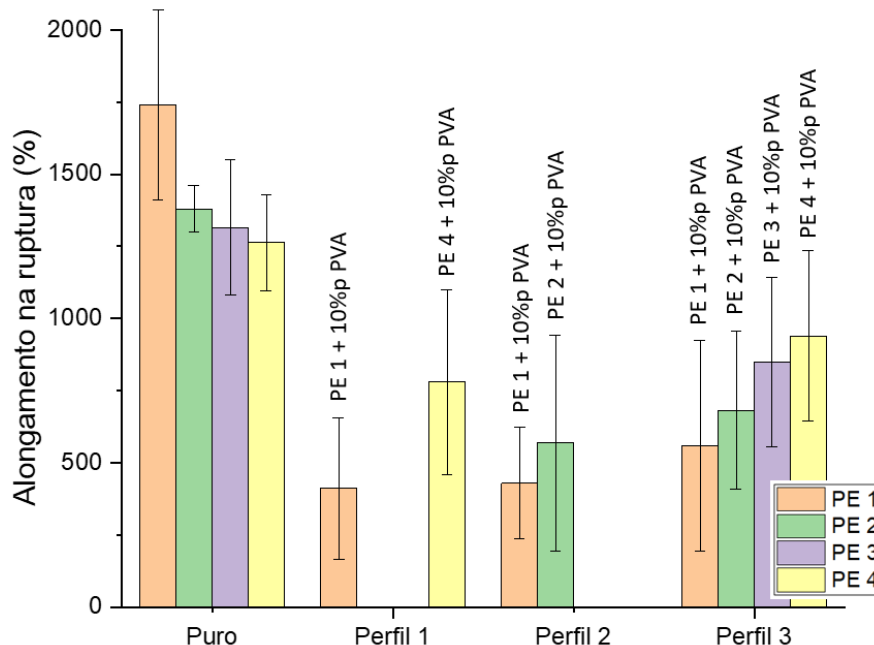


Tabela 14 - Deformação na ruptura (média) medida no ensaio de tração uniaxial das amostras contendo 10%p de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Deformação na ruptura (%)				
PE 1	1740	411	429	560
PE 2	1380	----	569	682
PE 3	1315	----	----	849
PE 4	1263	780	----	940
Desvio Padrão				
PE 1	328	244	193	365
PE 2	81	----	374	273
PE 3	235	----	----	293
PE 4	167	320	----	295
Variação na média (%)				
PE 1	---	-76,4	-75,3	-67,8
PE 2	---	---	-58,8	-50,6
PE 3	---	---	---	-35,4
PE 4	---	-38,2	---	-25,6

Como visto na Figura 36 e Tabela 14, o AR das amostras contendo 10%p de PVA possuíram quedas mais acentuadas para todos os polietilenos com 5%p de PVA. Tal fato é previsto na literatura devido ao aumento de fração volumétrica de

cargas.^{46,59,61} Os desvios padrões observados para as amostras com 5 e 10%p de PVA são da mesma ordem de grandeza.

De maneira semelhante ao observado para as amostras com 5%p de PVA, (apesar do menor número de dados), é possível observar a clara tendência de que as quedas percentuais de alongamento na ruptura foram mais intensas para matrizes com características menos viscosas e elásticas.

Por fim, neste caso, de maneira um pouco distinta em relação às amostras com 5%p de PVA, as condições de processamento podem ter apresentado relevância para os resultados em todas as matrizes. Entretanto, ressalta-se que os dados estejam limitados para retirar qualquer conclusão mais sólida, pois houve reduções menores de média para os perfis de rosca com melhores capacidades de mistura. O comportamento dos desvios padrão parece seguir essa tendência (exceto para o PE 1), porém, como são valores muito próximos, não há o entendimento de haver diferença estatisticamente significativa.

Conclusões parciais:

O alongamento na ruptura (AR) demonstrou de maneira muito clara sua sensibilidade mediante à adição do *masterbatch*, com as maiores reduções percentuais e desvios padrão, e também, demonstrou grande dependência das condições de processamento, com melhorias mediante alteração de perfil de rosca, especialmente para 10%p de PVA. Em termos de seleção de resina, percebem-se claramente menores reduções percentuais de AR para resinas mais viscosas e elásticas, onde o PE 1 destacou-se pela severa redução de alongamento na ruptura e pela grande dependência da seleção da condição de processamento. Novamente, o teor de PVA foi um fator preponderante, com reduções de propriedade mais significativas para todas as matrizes.

5.1.2 Ensaio de Resistência ao Impacto na Tração

Para polietilenos, uma combinação mais complexa de fatores, como teor de fração amorfa, espessura e distribuição de lamelas cristalinas, e a presença de moléculas de amarração (especialmente na fração de alta massa molar)^{57,58,62,63}, regem a resistência ao impacto do material.

A Figura 37 e a Tabela 15 apresentam os resultados de resistência ao impacto das amostras com 5% de PVA. Pode-se perceber que a sequência de resistência ao impacto na tração segue: PE 4 > PE 3 > PE 2 > PE 1 (apesar da diferença entre PE 2 e PE 1 ser basicamente negligenciável). Para este caso, a massa molar parece ser o fator preponderante e não necessariamente, a fração amorfa, uma vez que o polímero que deveria apresentar a maior fração amorfa, porém com a menor massa molar média possui a menor resistência ao impacto. No outro extremo, o polímero com maior massa molar, uma densidade intermediária, monomodal, com valor de módulo praticamente idêntico aos outros materiais (ver Tabela 1), porém, com um *strain hardening* mais intenso que os demais (ver APÊNDICE A – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAXIAL - GRÁFICOS), possui a maior resistência ao impacto na tração.

Figura 37 - Resultado de impacto na tração (média) para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 5 %p de PVA, diluídas nos três perfis de rosca, junto à referência.

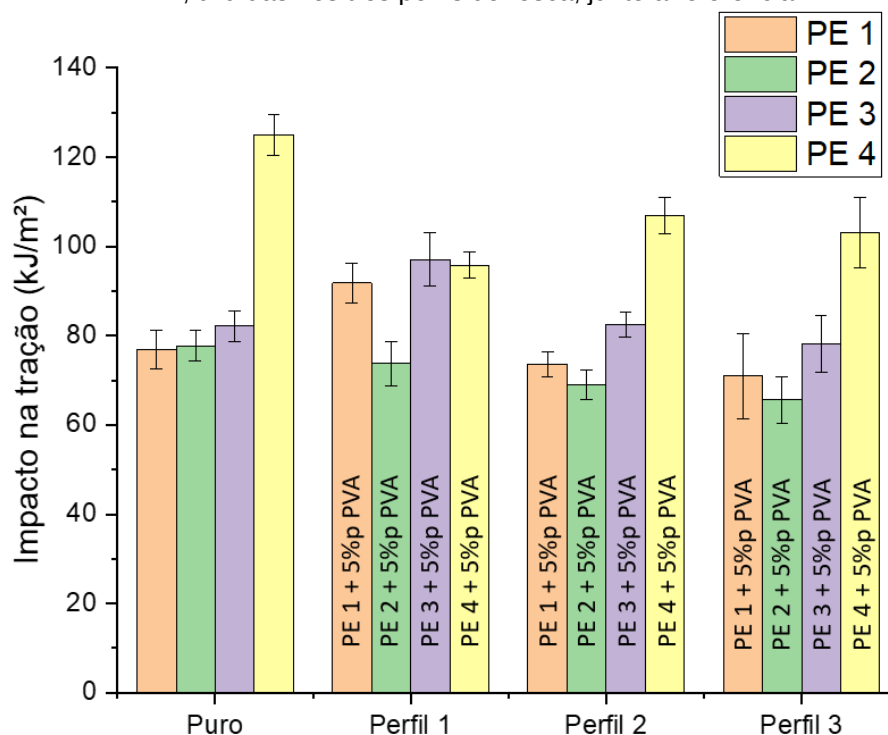


Tabela 15 - Resultados de impacto na tração (média) das amostras contendo 5%p de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Impacto na tração (kJ/m²)				
PE 1	76,9	91,8	73,6	70,9
PE 2	77,8	73,7	69,1	65,6
PE 3	82,1	97,1	82,5	78,1
PE 4	125,0	95,7	107,0	103,0
Desvio Padrão				
PE 1	4,3	4,5	2,9	9,5
PE 2	3,4	5,0	3,3	5,2
PE 3	3,4	6,0	2,8	6,4
PE 4	4,6	2,9	4,1	7,9
Variação na média (%)				
PE 1	---	19,5	-4,2	-7,7
PE 2	---	-5,2	-11,2	-15,6
PE 3	---	18,2	0,5	-4,9
PE 4	---	-23,4	-14,4	-17,6

Como já descrito, espera-se que sistemas com mais aglomerados tenham menor resistência ao impacto, assim como no geral (porém, de maneira mais complexa, dependendo da natureza da falha do material e da faixa do tamanho de partícula), partículas maiores também levam a menores valores de resistência ao impacto.^{46-49,63}

Analisando pela óptica de capacidade de dispersão, o esperado seria o PE 4 possuir o menor efeito negativo da presença do PVA, pela sua maior capacidade de transferir tensões, levando a uma melhor mistura, e o PE 1, o maior efeito prejudicial, por ter menor capacidade de dispersar o *masterbatch*.

Um efeito que pode ter contribuído para uma redução de resistência ao impacto (ainda que em grau insuficiente para justificar esta diferença, resultando em uma queda de apenas 1,8% para 5%p de PVA, e 3,8% para 10%p de PVA), seria a presença da matriz do *masterbatch* (o PE 2). Isto poderia de fato levar a uma redução da resistência ao impacto do PE 4, dada sua menor massa molar, uma vez que há relatos que as propriedades mecânicas de misturas de polietilenos (especialmente a mistura PEAD/PEBDL) se comportam de maneira muito próxima a uma regra de mistura simples.^{64,65}

Por fim, há uma tendência de maior redução da média da resistência ao impacto e de aumento de desvio padrão para as condições de melhor dispersão (Perfil 3), o que a princípio também parece contraintuitivo, uma vez que maiores áreas superficiais expostas de partículas de PVA deveriam levar a melhores performances na

resistência ao impacto. Aqui, uma outra explicação plausível seria que alguma degradação mais severa propiciada pela condição de processamento imposta com o uso do perfil 3, visto que os diferentes tipos de degradação de polietileno (reticulação, cisão de cadeia, oxidação, etc.) são prejudiciais à resistência ao impacto.^{66,67} A Figura 38 e a Tabela 16 apresentam os resultados de resistência ao impacto das amostras com 10% de PVA.

Figura 38 - Resultados de impacto na tração (média) para todas as resinas base (PE 1 a 4), e 10 % de PVA, diluídas nos três perfis de rosca (quando aplicável), junto à referência.

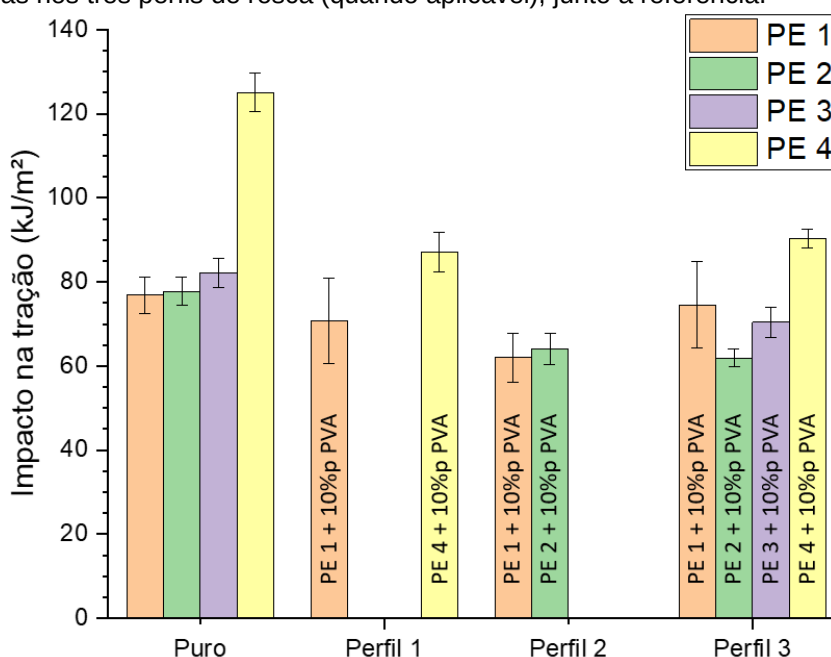


Tabela 16 - Resultados de impacto na tração (média) das amostras contendo 10%p de PVA.

Resina Base	Puro	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Impacto na tração (kJ/m²)				
PE 1	76,9	70,7	62,0	74,5
PE 2	77,8	----	64,1	61,9
PE 3	82,1	----	----	70,4
PE 4	125,0	87,1	----	90,3
Desvio Padrão				
PE 1	4,3	10,1	5,9	10,3
PE 2	3,4	----	3,6	2,2
PE 3	3,4	----	----	3,7
PE 4	4,6	4,7	----	2,3
Variação na média (%)				
PE 1	---	-8,0	-19,3	-3,1
PE 2	---	---	-17,6	-20,4
PE 3	---	---	---	-14,3
PE 4	---	---	-30,3	-27,8

Por fim, para o caso de 10%p de PVA, a defasagem de dados impossibilita a retirada de conclusões mais sólidas, porém, com as amostras disponíveis e com a comparação com os valores obtidos para o caso de 5%p, é possível observar que as tendências são similares. As maiores reduções de média de resistência ao impacto foram observadas para as resinas de características mais viscosas e elásticas, porém, agora o PE 1 possui por outro lado, os maiores valores de desvio padrão, o que seria esperado, porém, também menos significativa a diferença com os resultados vistos para as amostras com as matrizes PE 2 e PE 3. Para as outras amostras, níveis bem similares de desvio padrão são observados, sendo proporcionalmente menores para o PE 4.

Para 10%p de PVA, o efeito do perfil de rosca não parece ser simples de se avaliar individualmente – uma vez que não há clara tendência dentro das amostras nem de redução de queda da média, tampouco do desvio padrão, sendo que neste caso, se há alguma contribuição negativa de degradação, esta pode ter sido agora contrabalanceada por melhores misturas da segunda fase.

Conclusões parciais:

O ensaio de impacto na tração demonstrou que a adição de partículas de PVA não levou a uma característica de tenacificação do PEAD e sim à redução da resistência ao impacto. De modo geral, apresentou uma tendência contrária ao esperado e ao observado na análise de tração uniaxial e de reometria, onde sob a óptica da capacidade de dispersão, o PE 4 deveria possuir o menor efeito negativo da presença do PVA (devido a sua maior capacidade de transferir tensões), no entanto, este apresentou a pior, enquanto o PE1, a melhor performance, com as menores quedas e comportamento menos sensível às condições de dispersão.

Valores menores foram observados para melhores condições de mistura (perfil 3), especialmente para 5%p de PVA, onde este fenômeno pode estar relacionado com uma maior degradação da matriz proporcionada pela condição mais severa de processamento. Pela impossibilidade da verificação objetiva do grau de degradação imposto pelo processamento (ex.: não é possível realizar GPC por conter material reticulado, FTIR de PE possui índices de carbonila já muito alterados pelo PVA e compatibilizante, assim como a avaliação de cor, pois além do PVA o material possui também negro de fumo e por fim, como visto para propriedades reológicas, o índice

de fluidez não seria uma boa métrica por todas as alterações que as partículas propiciam ao material), os resultados de impacto na tração tornam-se um pouco mais inconclusivos que os demais.

Também a adição do *masterbatch* contendo um veículo de menor massa molar (este efeito poderia ser significativo especialmente para o PE 4) pode gerar alguma redução na resistência ao impacto.

5.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

5.2.1 Reologia do *Masterbatch*

O comportamento reológico do *masterbatch*, que tem sua resina base o PE2, é apresentado na Tabela 17 e Figuras 39, 40 e 41 (dados plotados usando o software OriginPro 2019b (64-bit) v. 9.6.5.169). A seleção dos pontos analisados (0,06, 2,34 e 121,31 rad/s) foi explicada na seção de materiais e métodos.

Tabela 17 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ para o *masterbatch* para as frequências analisadas (0,06, 2,34 e 121,31 rad/s) a 190°C.

Frequência angular (rad/s)	Viscosidade complexa (Pa.s)	Módulo de armazenamento (Pa)	Módulo de perda (Pa)	Tan δ
0,06	453027	25318	13008	0,51
2,34	43821	88742	51561	0,58
121,31	2973	329398	146849	0,45
Frequência angular (rad/s)	Razão de valores (Masterbatch/PE 2)			
0,06	13,1	26,1	6,7	0,3
2,34	4,3	6,1	2,8	0,5
121,31	2,2	2,5	1,6	0,6

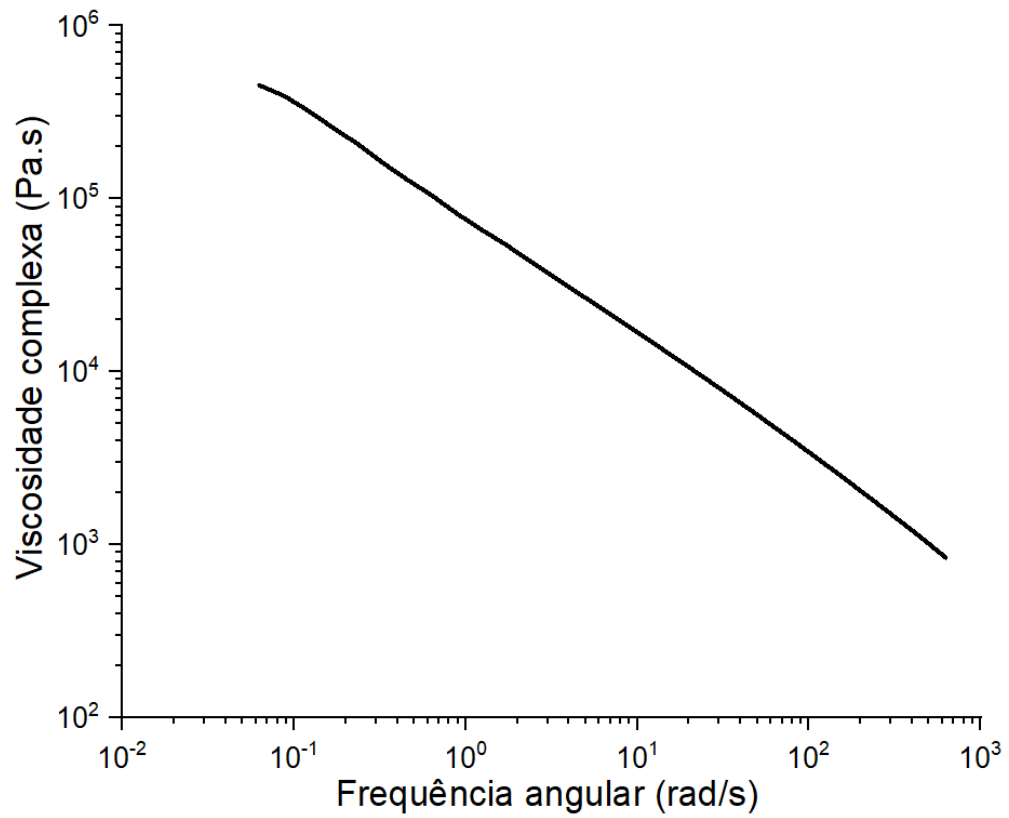
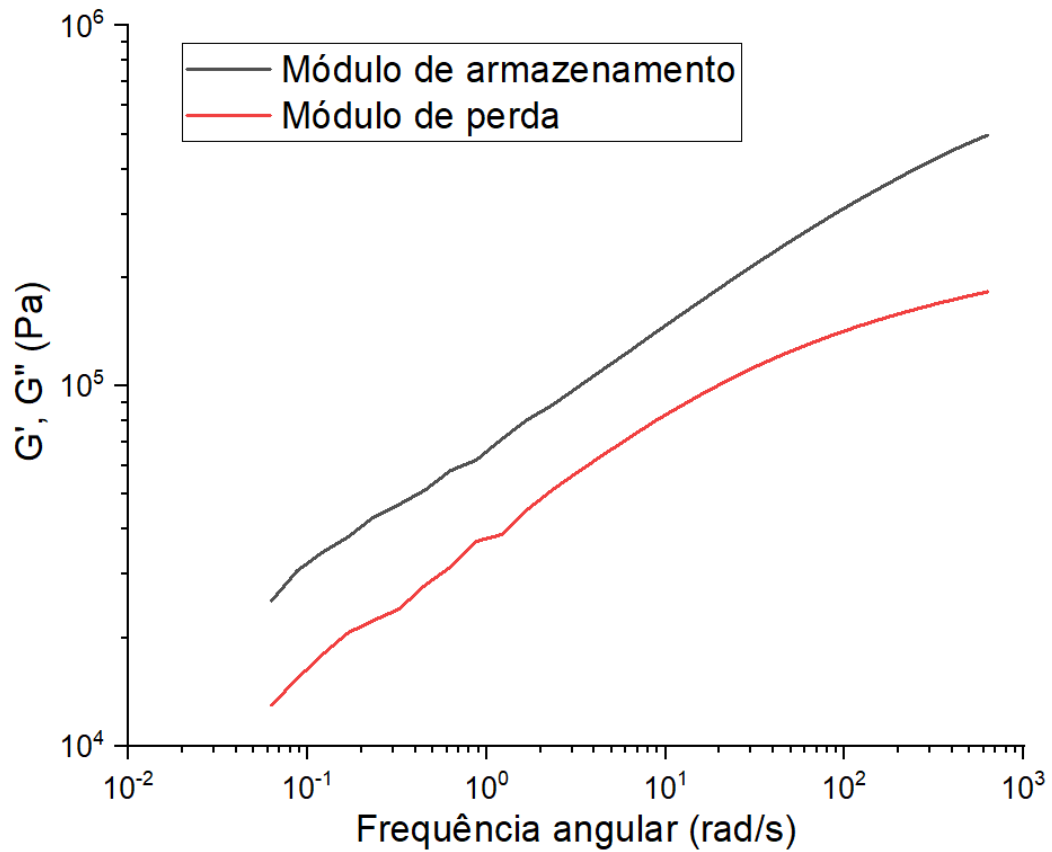
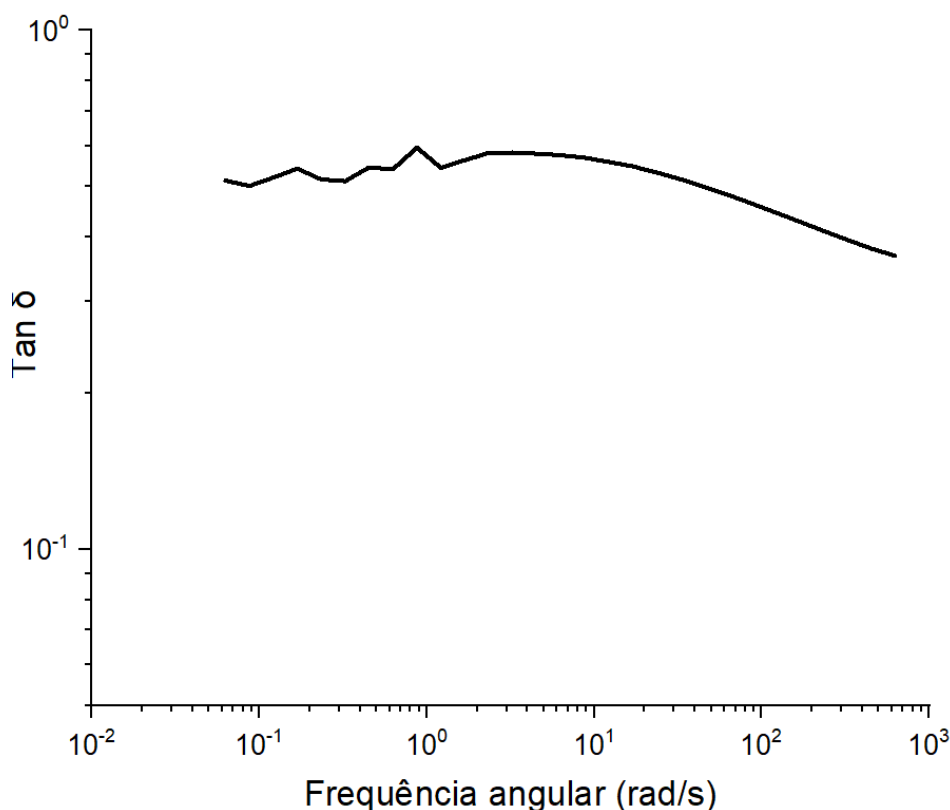
Figura 39 – Viscosidade complexa do *masterbatch*, medido a 190°C.Figura 40 - Módulo de perda e de armazenamento do *masterbatch*, medidos a 190°C.

Figura 41 - $\tan \delta$ do *masterbatch*, medido a 190°C.

Com deformação insuficiente para rupturas de estruturas em regime de reometria oscilatória (SAOS)³⁸, apresenta características previstas pela literatura de um composto com alto teor de carga, com grande aumento de viscosidade ($\sim 13\times$ superior a baixas frequências) e de módulo de armazenamento ($\sim 26\times$ superior a baixas frequências) em relação à resina pura (matriz do *masterbatch*, que coincidentemente, é o PE 2 exibido no trabalho como resina de diluição). Também, comportamento predominantemente elástico ($\tan \delta < 1$).

Por outro lado, a previsão de redução de elasticidade do fundido para materiais contendo cargas não foi observada. O ensaio reológico indicou um aumento substancial de elasticidade, com uma redução de $\tan \delta$ na ordem de $4\times$ em baixas frequências, como pode ser observado nas proporções de valores (*Masterbatch*/PE 2) na Tabela 18 (lembrando que tratando-se de regime oscilatório, e a análise se dá em $\tan \delta$ vs frequência oscilatória, e não, vs tensão de cisalhamento, o que traz interpretações diferentes^{1,2}). Este fenômeno pode estar relacionado à adição de fração volumétrica considerável de material reticulado, com baixa capacidade de escoamento e não tão propenso à deformação, portanto, sem contribuição significativa de dissipação de energia – parcela viscosa. Os parâmetros reológicos dos

masterbatches são relevantes para a análise dos produtos “diluídos”, pois a razão de viscosidade (juntamente ao número capilar) entre as fases é um fator relevante para a mistura e desenvolvimento de morfologia em blendas poliméricas. A razão de elasticidade também pode possuir influência sobre este fenômeno.¹⁹

É evidente que resinas mais viscosas devem possuir melhores características de mistura com o *masterbatch* por apresentarem menores razões de viscosidade e possuírem melhor capacidade de aplicar tensões em partículas de segunda fase. Na Tabela 18, fica evidente a grande diferença entre as razões de viscosidade ($\eta_{Masterbatch}/\eta_{Resina\ de\ diluição}$) para os diferentes polietilenos estudados, especialmente para baixas frequências angulares.

Tabela 18 - Razões de viscosidade entre masterbatch e cada polietileno estudado, medido a 190°C.

Frequência angular (rad/s)	PE 1	PE 2	PE 3	PE 4
Razão de Viscosidade				
0,06	64,5	13,1	10,2	3,4
2,34	11,7	4,3	4,3	2,2
121,31	3,3	2,2	2,3	1,7
Razão de elasticidade				
0,06	10,4	3,9	3,2	2,2
2,34	4,1	2,2	2,0	1,4
121,31	2,3	1,6	1,6	1,2

5.2.2 Reologia das Matrizes.

As propriedades reológicas dos polietilenos utilizados como as matrizes dos produtos diluídos foram caracterizadas da mesma maneira exposta para o *masterbatch*, sendo que estes também passaram por história termomecânica (extrusão dupla-rosca) muito semelhante, de modo a eliminar efeitos reológicos de possíveis degradações dos polímeros puros nas comparações que serão feitas nas próximas seções. Os resultados numéricos estão tabulados na Tabela 19, e representados graficamente nas Figuras 42 a 45.

Tabela 19 - Resultados numéricos da caracterização reológica dos polietilenos puros, medidos a 190°C.

Viscosidade complexa (Pa.s)				
Frequência angular (rad/s)	PE 1 (Puro)	PE 2 (Puro)	PE 3 (Puro)	PE 4 (Puro)
0,06	7020	34727	44381	134375
2,34	3750	10097	10201	20352
121,31	889	1327	1271	1737
Módulo de armazenamento (Pa)				
Frequência angular (rad/s)	PE 1 (Puro)	PE 2 (Puro)	PE 3 (Puro)	PE 4 (Puro)
0,06	82	972	1462	5621
2,34	3378	14484	15673	36832
121,31	74516	130193	125644	185081
Módulo de perda (Pa)				
Frequência angular (rad/s)	PE 1 (Puro)	PE 2 (Puro)	PE 3 (Puro)	PE 4 (Puro)
0,06	433	1954	2375	6300
2,34	8107	18693	18031	30256
121,31	78015	94636	89298	100701
Tan δ				
Frequência angular (rad/s)	PE 1 (Puro)	PE 2 (Puro)	PE 3 (Puro)	PE 4 (Puro)
0,06	5,31	2,01	1,62	1,12
2,34	2,40	1,29	1,15	0,82
121,31	1,05	0,73	0,71	0,54

Figura 42 - Viscosidade complexa dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.

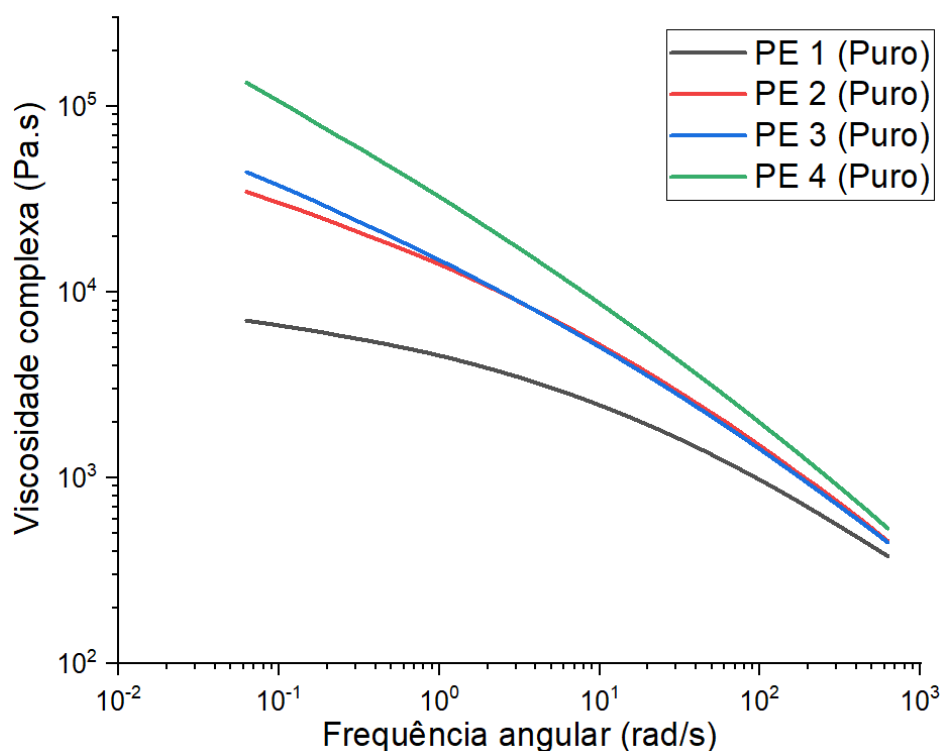


Figura 43 - Módulo de armazenamento dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.

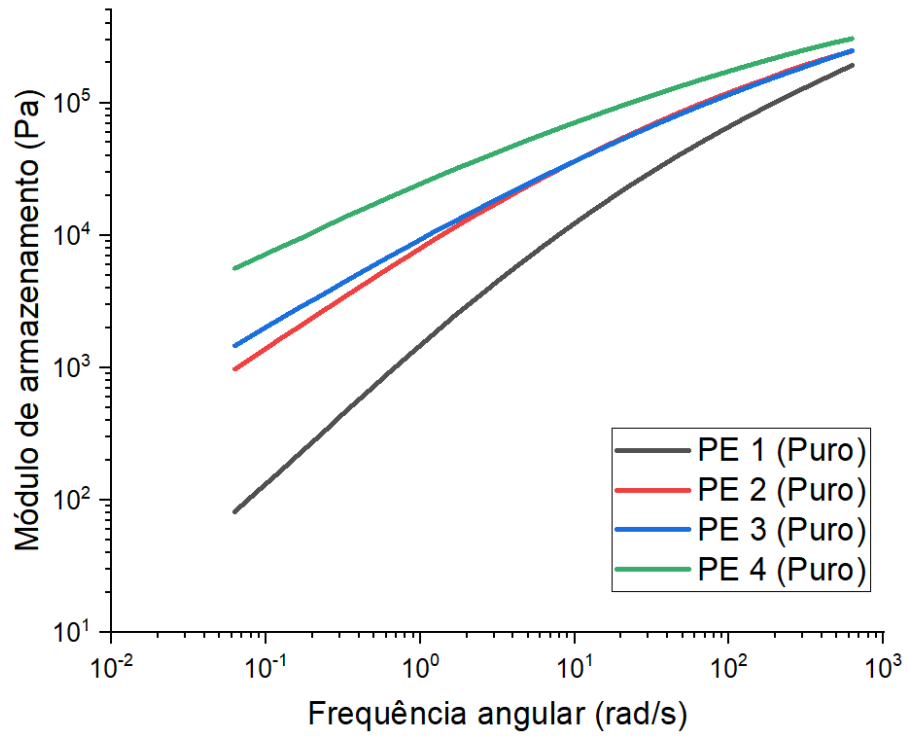


Figura 44 - Módulo de perda dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.

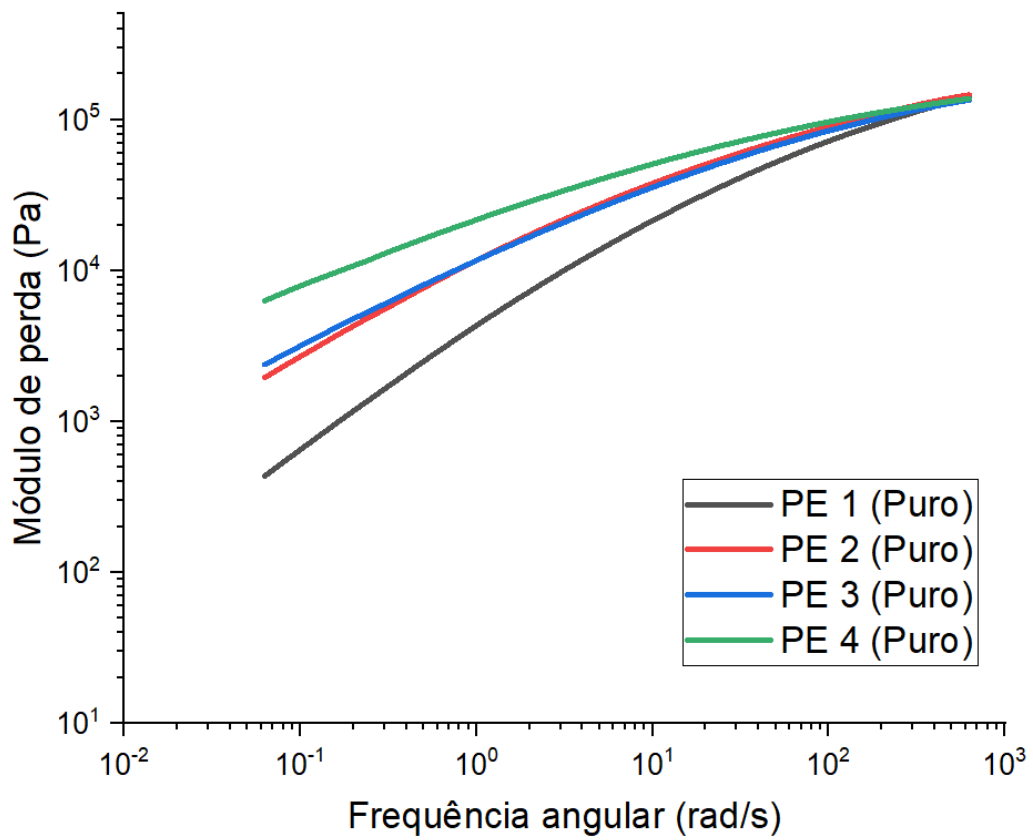
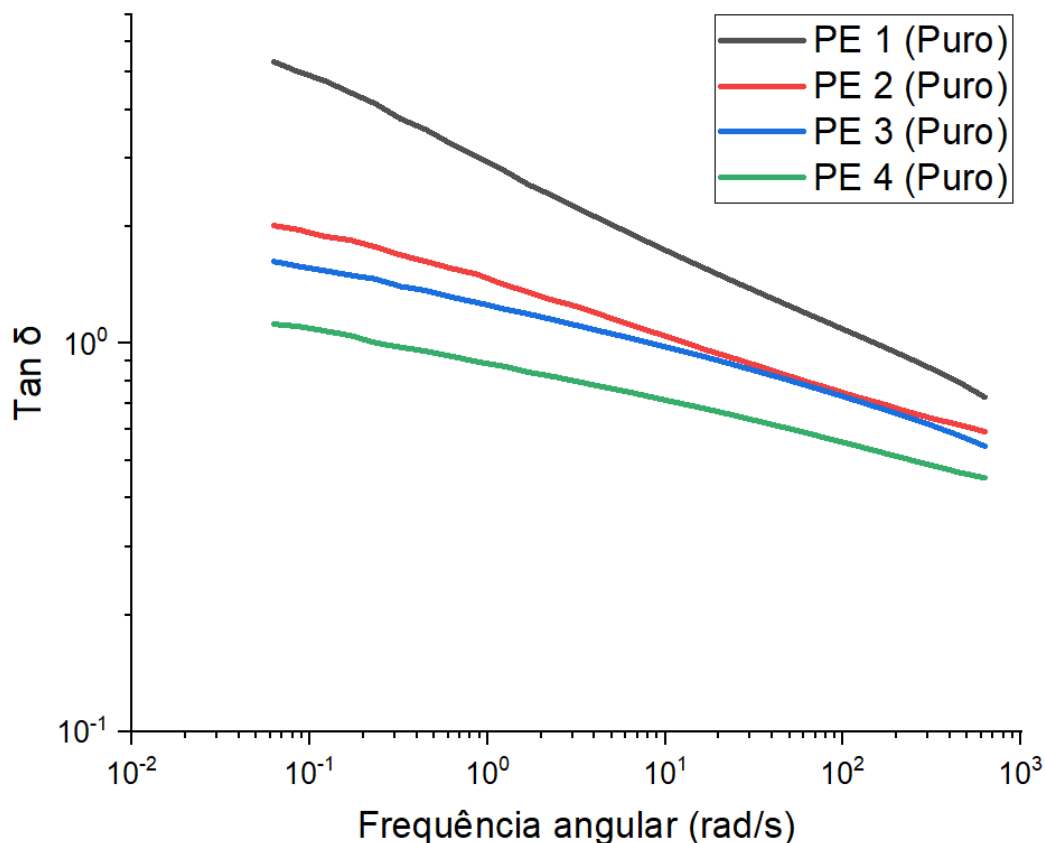


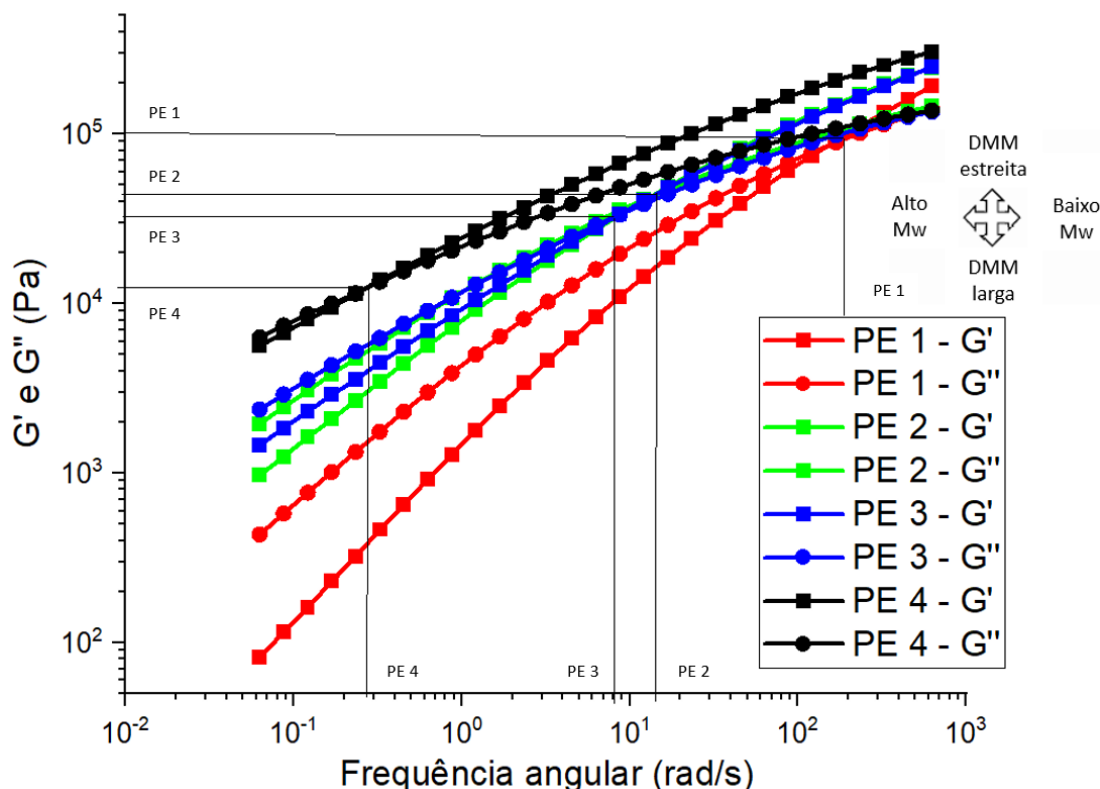
Figura 45 - $\tan \delta$ dos diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.



Como amplamente conhecido, polímeros com maiores massas molares médias tendem a apresentar maiores valores de η^* , G' e G'' , e também, menores valores de $\tan \delta$, se considerarmos a mesma arquitetura molecular e presença de ramificações, sendo este efeito predominante para o regime de baixas frequências/taxas de cisalhamento (especialmente para η_0), enquanto que para maiores frequências as diferenças diminuem mediante efeitos de desmaranhamento (do inglês, *disentanglement*) das cadeias mediante fluxo. Já sob a mesma massa molar média, polímeros com distribuição de massa molar mais largas tendem a apresentar um maior efeito de *shear-thinning*.⁶⁸⁻⁷⁰

Como já evidenciado pelos valores de índice de fluidez, pode-se observar a sequência de crescimento para η^* , G' e G'' – PE 4 > PE 3 > PE 2 > PE 1, com a sequência invertida para $\tan \delta$, indicando o PE 4 como o polímero mais viscoso e elástico, e o PE 1, o polímero com o menor valor para estas características. O *crossover* dos módulos de armazenamento e perda, como pode ser visto na Figura 46, indicadores de massa molar média (M_w) e distribuição de massa molar (DMM)⁶⁸, indicam a mesma sequência mencionada acima para M_w .

Figura 46 - Cruzamento de G' e G'' para os diferentes polietilenos puros estudados, medidos a 190°C.



A interpretação direta da largura da DMM também leva à sequência PE 4 > PE 3 > PE 2 > PE 1. Porém, como temos que as Mw podem ser substancialmente diferentes, e o fato de que as resinas PE 1 e PE 2 são bimodais, enquanto PE 3 e PE 4 são monomodais, este tipo de conclusão deveria ser validado por uma análise direta, como um GPC.

Tratando-se de polietilenos de alta densidade, com moléculas majoritariamente lineares, pode-se considerar nulo o efeito de *long chain branches* (LCBs – ramificações longas) - ou pelo menos, muito similar entre estes, no caso de alguma pequena presença de LCBs. Portanto, as diferenças reológicas são consideradas provenientes basicamente da distribuição de massa molar, e não de arquitetura molecular.^{68,69,71,72}

Conclusões parciais:

As propriedades reológicas dos materiais base (*masterbatch* e polietilenos usados na etapa de diluição) foram avaliados via reometria oscilatória (regime SAOS), onde razões de viscosidade e elasticidade foram calculadas, para servir de método de predição para melhores condições de dispersão e distribuição de partículas. Por

estas métricas, o esperado é que a seguinte sequência: PE 4 > PE 3 ~ PE 2 > PE 1 represente a tendência da qualidade e facilidade de mistura.

5.3 REOLOGIA DOS MATERIAIS DILUÍDOS

5.3.1 PE 1

Os resultados para o PE 1 estão expostos numericamente na Tabela 20 e graficamente nas Figura 47 a 50.

Tabela 20 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C

Viscosidade complexa (Pa.s)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA		
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
0,06	7020	8574	8890	8596	10481	10321	8992
2,34	3749,8	4333	4508	4325	5006	4934	4323
121,31	889,3	974	1015	965	1073	1050	925
Variação em relação à referência (%)							
		22,1	26,6	22,5	49,3	47,0	28,1
		15,5	20,2	15,3	33,5	31,6	15,3
		9,5	14,1	8,5	20,7	18,1	4,0

Módulo de armazenamento (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA		
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
0,06	82	121	116	124	160	164	155
2,34	3378	4142	4286	4190	5000	4981	4397
121,31	74516	83081	86461	82597	93289	91782	80727
Variação em relação à referência (%)							
		48,2	42,2	51,5	96,0	101,0	89,8
		22,6	26,9	24,0	48,0	47,5	30,2
		11,5	16,0	10,8	25,2	23,2	8,3

Módulo de perda (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA		
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
0,06	433	525	546	526	639	627	543
2,34	8107	9263	9649	9222	10605	10426	9119
121,31	78015	83968	87605	82979	90848	88314	77924
Variação em relação à referência (%)							
		21,1	26,1	21,3	47,4	44,8	25,4
		14,3	19,0	13,8	30,8	28,6	12,5
		7,6	12,3	6,4	16,5	13,2	-0,1

Tan δ

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA		
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
0,06	5,31	4,34	4,71	4,25	3,99	3,83	3,51
2,34	2,40	2,24	2,25	2,20	2,12	2,09	2,07
121,31	1,05	1,01	1,01	1,00	0,97	0,96	0,97
Variação em relação à referência (%)							
		-18,3	-11,4	-19,9	-24,8	-28,0	-34,0
		-6,8	-6,2	-8,3	-11,6	-12,8	-13,6
		-3,5	-3,2	-4,0	-7,0	-8,1	-7,8

Figura 47 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de 10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.

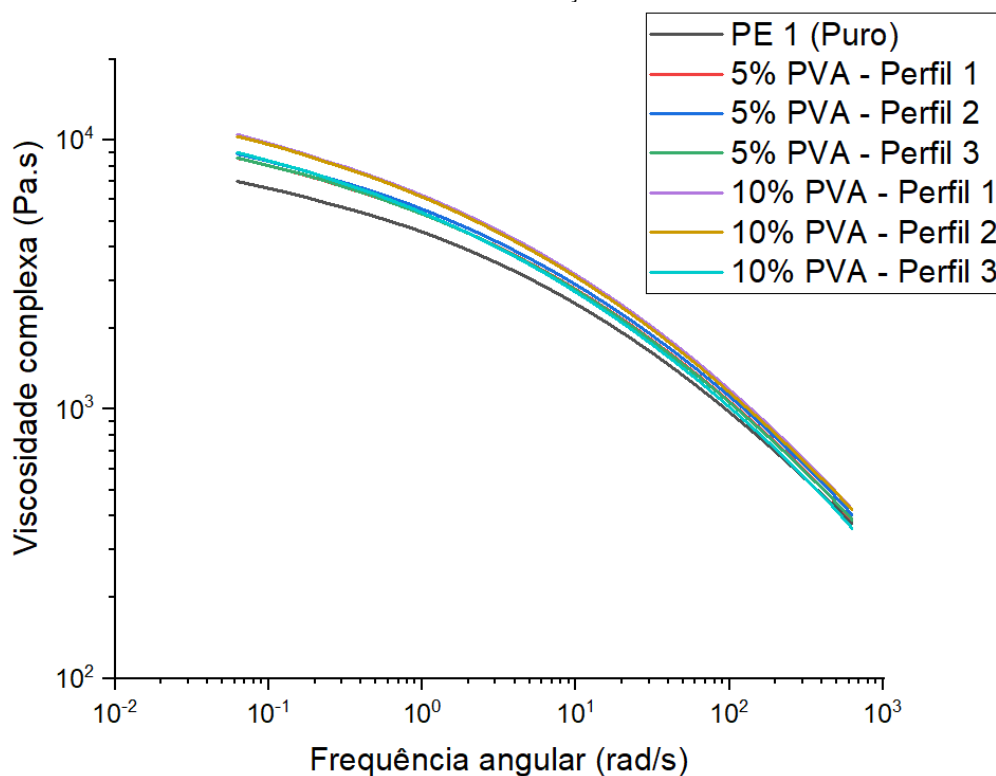


Figura 48 - Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de 10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.

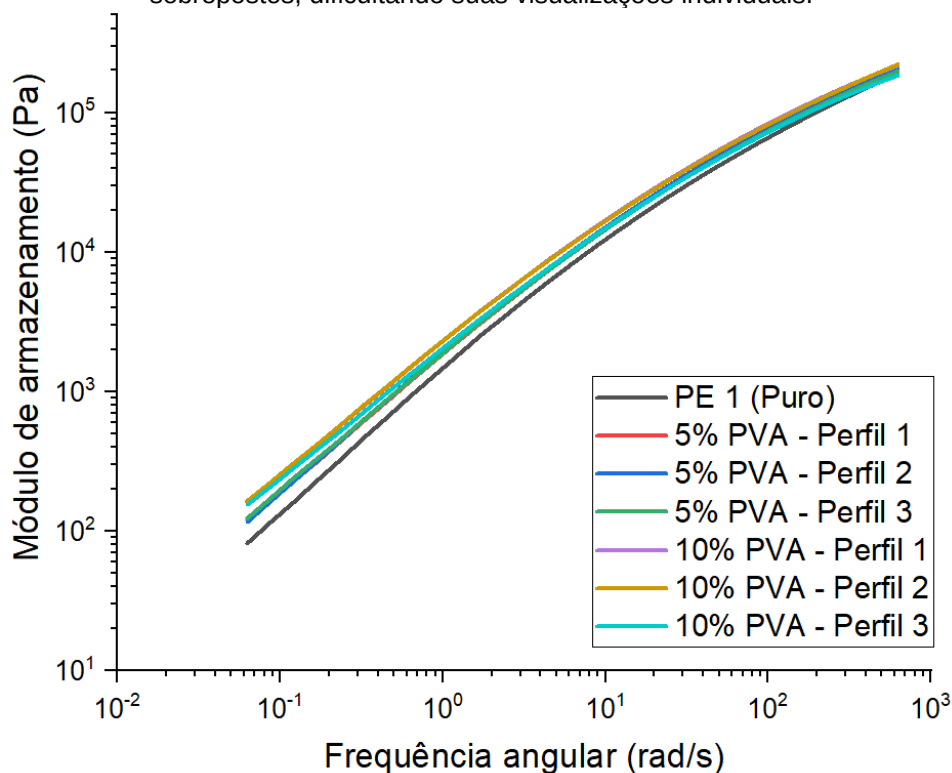


Figura 49 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1, 2 e 3 de 5%p e perfil 3 de 10%p de PVA, e 1 e 2 de 10%p de PVA estão praticamente sobrepostos, dificultando suas visualizações individuais.

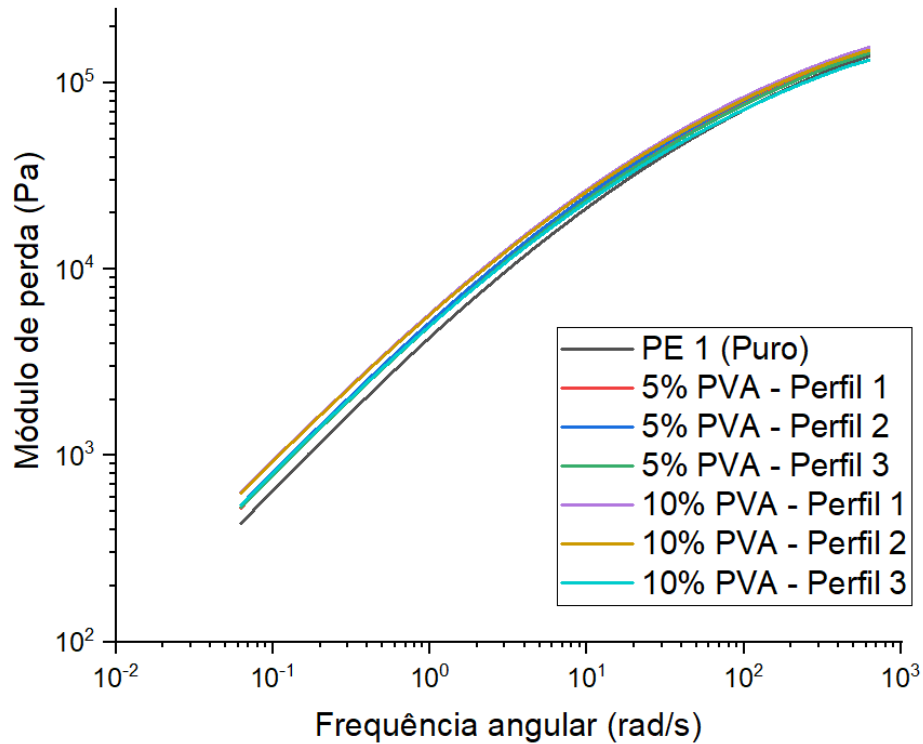
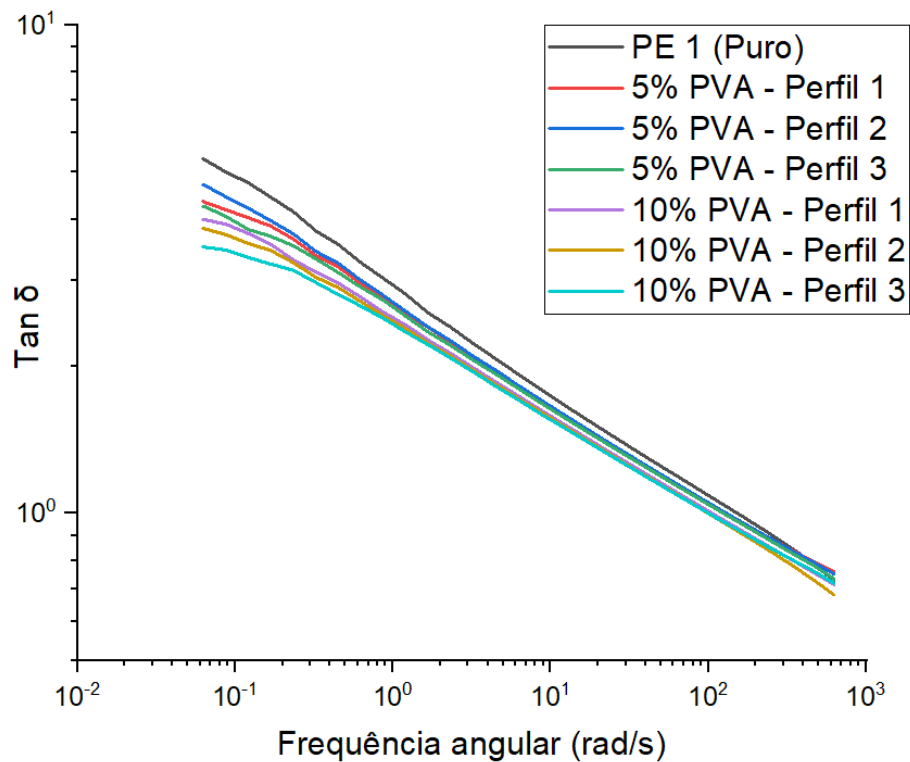


Figura 50 - $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 1 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.



É possível observar alterações significativas em termos de η^* para todas as amostras mediante a adição de *masterbatch*, e com valores maiores para maiores teores de PVA. Também, de modo geral, houve maior aumento de viscosidade complexa para amostras produzidas em condições mais severas - processamentos com perfis de rosca que propiciam maior capacidade de mistura - provavelmente devido à maior área superficial exposta, portanto, maior interação partícula-matriz.

Visto que para sistemas diluídos (ex.: menores que 20%volume), as interações partícula-partícula são negligenciáveis em comparação às interações partícula-matriz (e desconsiderando o argumento do aprisionamento de matriz em aglomerados, como explicado na seção 3.6.2.), este trabalho põe em maior destaque a hipótese de que melhor dispersão traz maior área superficial das partículas, melhor mistura entre duas fases de viscosidades diferentes, e com isso, maior impacto nas propriedades reológicas.^{1,2,39}

O aumento consideravelmente superior no regime de baixas frequências pode estar relacionado com alguma deformação das partículas de PVA reticulado. A deformação de uma partícula reticulada (um análogo a uma fase polimérica de massa molar muito elevada), quando relaxada, pode apresentar uma grande contribuição no regime de baixas frequências, sendo lida como um aumento de viscosidade e de elasticidade. Também, a própria matriz do *masterbatch*, o PE 2, pode ter contribuição similar para propriedades reológicas, com maiores tempos de relaxação em relação ao PE 1.^{73,74}

Outro argumento que dá força para a possibilidade de deformação de partícula é que o comportamento da curva não configura um efeito da presença de uma “tensão de escoamento mínima”, como visto de maneira mais intensa para cargas de tamanhos cada vez mais diminutos, mas no lugar, há a manutenção do formato da curva, com uma leve mudança de inclinação no início desta. Este fato pode estar relacionado com um teor insuficiente para a criação de uma rede interconectada ao longo do material (também conhecida como percolação), cuja ruptura mediante fluxo causaria uma queda abrupta de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.²

Os resultados para as amostras com 5 e 10%p de PVA processadas no Perfil 3 apresentaram um comportamento “anômalo” especialmente para a viscosidade complexa – resultados obtidos em duplicata – com uma análise realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa, e outra no reômetro do laboratório de controle de qualidade, de mesma marca e modelo, da unidade PE 4, na Braskem S.A.

(Triunfo – RS), obtendo resultados muito próximos. As amostras não apresentaram grande formação de bolhas por degradação térmica (como visto nas Figuras 51 e 52) para contabilizarmos isso para o resultado.

Figura 51 - Amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas. Amostra deformada durante sua retirada do reômetro (baixa resistência do fundido).



Figura 52 - Amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas. Amostra deformada durante sua retirada do reômetro (baixa resistência do fundido).



Por fim, G' e G'' apresentaram tendências semelhantes às observadas para a viscosidade complexa em termos de teor de PVA, condições de processamento, conforme o previsto na fundamentação teórica^{1,2,39} e com a mesma observação valendo para o perfil 3. O $\tan \delta$ também teve resposta semelhante, porém sem os desvios para o perfil 3.

Conclusões parciais:

As análises reológicas das misturas com base PE 1 apresentaram alterações significativas (aumento percentual de até 101% de G' para 10%p de PVA) em termos de η^* , G' , G'' e $\tan \delta$ mediante a adição de *masterbatch*, com valores maiores para maiores teores de PVA e melhores condições de mistura. As alterações percentuais nas propriedades foram maiores para as baixas frequências. Perceberam alguns *outliers* em algumas propriedades nas amostras processadas no perfil 3.

5.3.2 PE 2

Os resultados para o PE 2 estão expostos numericamente na Tabela 21, enquanto que os dados completos estão demonstrados graficamente nas Figuras 53 a 56.

Tabela 21 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.

Viscosidade complexa (Pa.s)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 2	Perfil 3
0,06	34727	38512	38554	41746	44706	41556
2,34	10097	11097	10752	11844	11972	11001
121,31	1327	1437	1409	1524	1504	1394
Variação em relação à referência (%)						
		10,9	11,0	20,2	28,7	19,7
		9,9	6,5	17,3	18,6	9,0
		8,3	6,2	14,9	13,4	5,0

Módulo de armazenamento (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 2	Perfil 3
0,06	972	1124	1106	1230	1371	1361
2,34	14484	16124	15534	17257	17540	16254
121,31	130193	142587	140486	150937	150354	139179
Variação em relação à referência (%)						
		15,7	13,8	26,5	41,1	40,1
		11,3	7,3	19,1	21,1	12,2
		9,5	7,9	15,9	15,5	6,9

Módulo de perda (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 2	Perfil 3
0,06	1954	2143	2155	2317	2452	2228
2,34	18693	20385	19820	21719	21877	19993
121,31	94636	100202	97372	106759	103430	95951
Variação em relação à referência (%)						
		9,7	10,3	18,6	25,5	14,1
		9,1	6,0	16,2	17,0	7,0
		5,9	2,9	12,8	9,3	1,4

Tan δ

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 2	Perfil 3
0,06	2,01	1,91	1,95	1,88	1,79	1,64
2,34	1,29	1,26	1,28	1,26	1,25	1,23
121,31	0,73	0,70	0,69	0,71	0,69	0,69
Variação em relação à referência (%)						
		-5,2	-3,0	-6,3	-11,1	-18,6
		-2,0	-1,1	-2,5	-3,4	-4,7
		-3,3	-4,7	-2,7	-5,4	-5,12

Figura 53 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

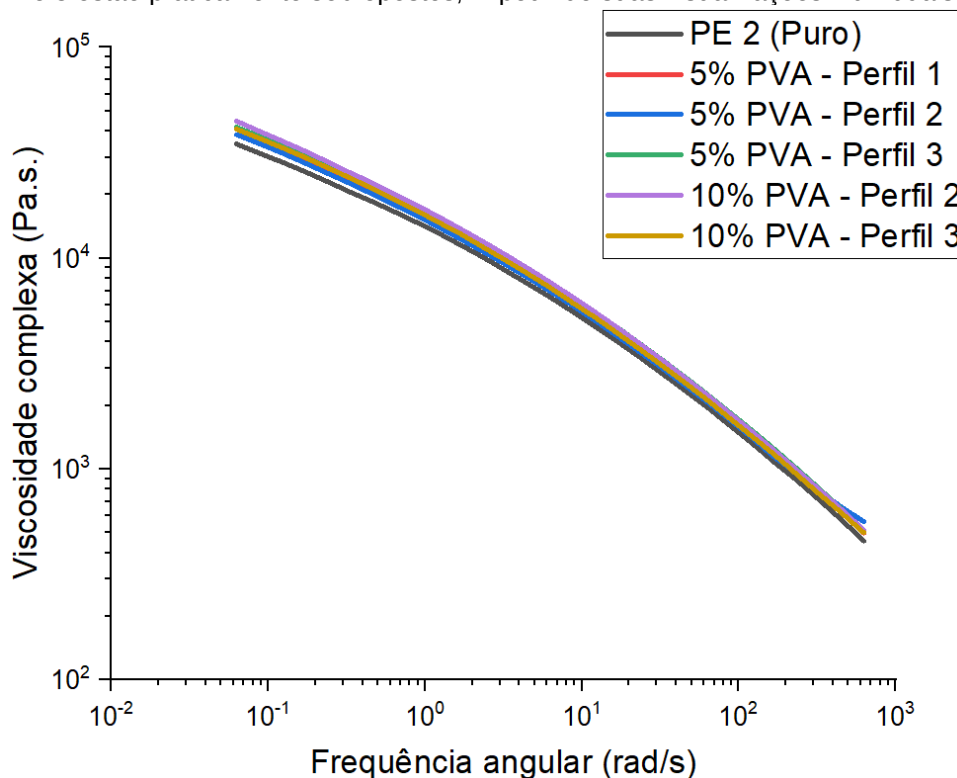


Figura 54 – Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

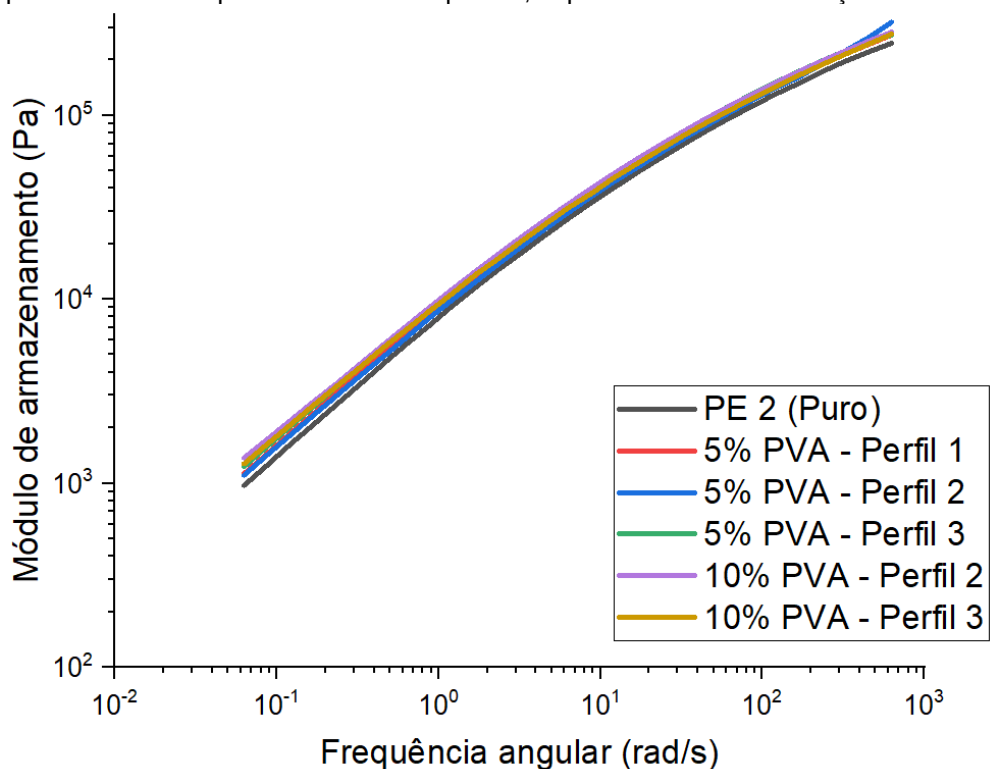


Figura 55 – Módulo de perda das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

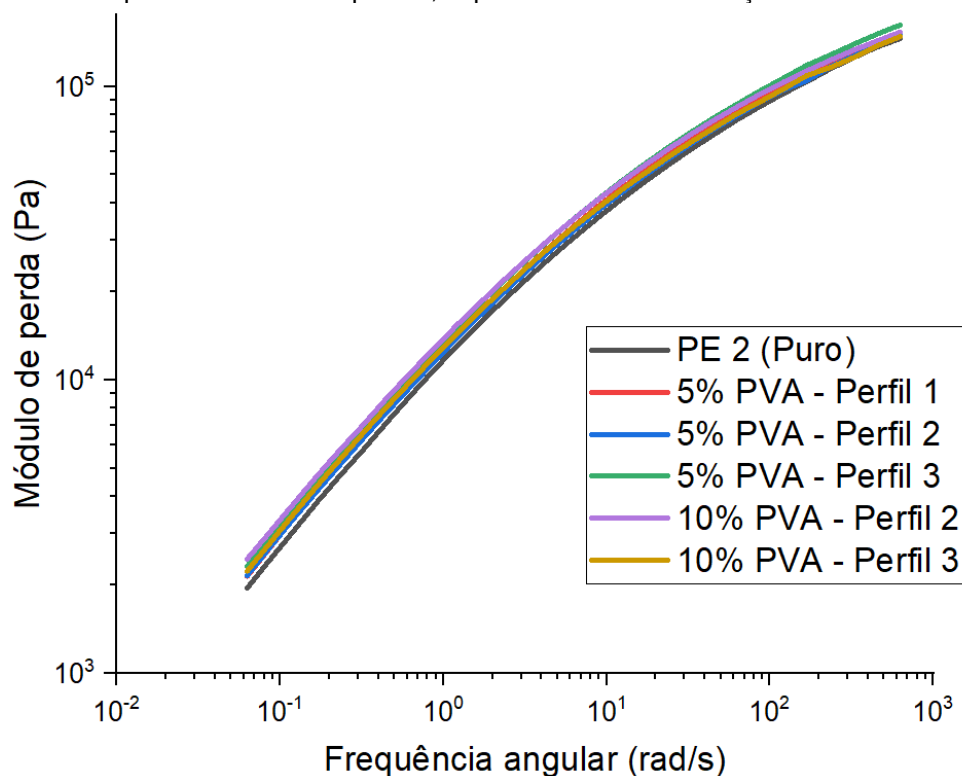
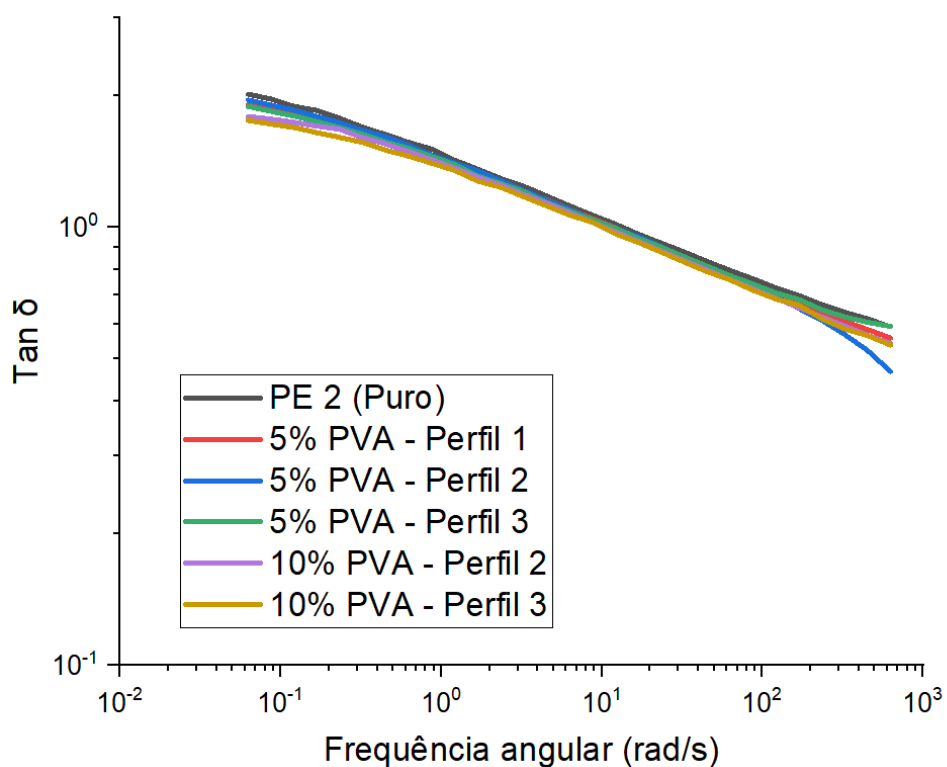


Figura 56 – $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 2 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 1 e 2 estão praticamente sobrepostos, impedindo a visualização individualizada destes.



De maneira similar, é possível observar um aumento significativo de viscosidade complexa, módulo de armazenamento (para este, passando a casa dos 40%) e de perda para amostras com melhores condições de dispersão e com maiores teores de PVA, também de maneira mais pronunciada no regime de baixas frequências, assim como previsto pela fundamentação teórica^{1,2,39} e com as considerações expostas nas seções 3.6.2 e 5.3.2.1. Como descrito na seção anterior, a possibilidade do efeito reológico mais intenso nas baixas frequências, para o PE 2, pode estar relacionada com algum grau de deformação das partículas de PVA, que devem possuir um grande tempo de relaxação.^{73,74}

Uma “exceção” seria a amostra com 10%p PVA processada com o perfil 3, esta atingindo valor semelhante à amostra de 5%p, Perfil 3, especialmente para a viscosidade complexa, e se comportando normalmente para o $\tan \delta$. Esta foi outra amostra feita em duplicata (uma análise realizada na UEPG, e outra na Braskem), onde os valores também estiveram muito próximos.

Neste caso, conforme será demonstrado de maneira muito mais clara para o PE 4, a possível degradação térmica por desidratação do PVA (esta catalisada em ambiente ácido)^{15,16}, pode levar a geração de bolhas durante a análise, e por consequência, a uma redução do torque lido, afetando no cálculo das propriedades reológicas. Evidentemente, este efeito pode ser mais acentuado para amostras com maiores teores de PVA. Comparando as Figuras 57 e 58, é possível ver uma formação de bolhas um pouco mais acentuada (ainda que pontual) na amostra processada em perfil 3, o que poderia ser parte da explicação deste fenômeno.

Figura 57 - Amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 2) após o ensaio de reometria oscilatória. Baixa presença de bolhas. Amostra levemente deformada durante sua retirada do reômetro.

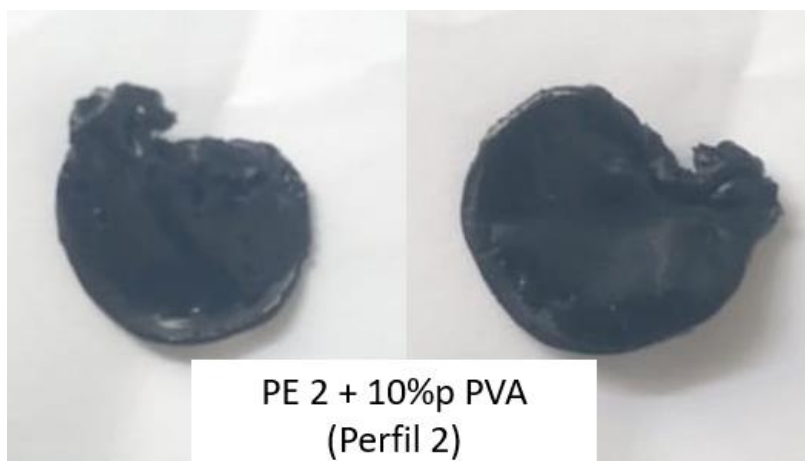


Figura 58 – Amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Baixa presença de bolhas (apenas levemente superior à amostra do perfil 2). Imagem à direita corresponde a um lado da amostra, onde o relevo trata-se da deformação mediante sua remoção do reômetro.

Imagem do meio corresponde ao material que sofreu o *trimming* (sem bolhas)



Em suma, os resultados estão de acordo com a tendência esperada de acordo com a fundamentação teórica (com exceção da amostra 10%p PVA – Perfil 3), e com efeito menos intensos (ver variação percentual em relação à resina pura) que os encontrados para a matriz PE 1, o que seria esperado, dada a maior diferença entre viscosidades de matriz e *masterbatch*. Por fim, também fica evidente o efeito da adição de PVA ser consideravelmente maior para o regime de baixas frequências, assim como observado para o PE 1.

Conclusões parciais:

As análises reológicas das misturas com base PE 2 apresentaram alterações significativas (aumento percentual de até 41% de G' para 10%p de PVA) em termos de viscosidade complexa, módulo de armazenamento e perda e $\tan \delta$ mediante a adição de *masterbatch*, com valores maiores para maiores teores de PVA e melhores condições de mistura. As alterações percentuais nas propriedades foram maiores para as baixas frequências. Foram percebidos *outliers* em algumas propriedades nas amostra de 10% de PVA processada no perfil 3.

5.3.3 PE 3

Os resultados para o PE 3 estão computados na Tabela 22, e exibidos graficamente nas Figuras 59 a 62.

Tabela 22 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.

Viscosidade complexa (Pa.s)					
Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 3
0,06	44381	51543	51295	53701	54396
2,34	10201	12182	11926	12238	12497
121,31	1271	1497	1514	1489	1506
Variação em relação à referência (%)					
		16,1	15,6	21,0	22,6
		19,4	16,9	20,0	22,5
		17,8	19,2	17,2	18,5
Módulo de armazenamento (Pa)					
Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1
0,06	1462	1677	1670	1800	1863
2,34	15673	18858	18269	19027	19572
121,31	125644	148888	149923	148634	150693
Variação em relação à referência (%)					
		14,8	14,3	23,2	27,4
		20,3	16,6	21,4	24,9
		18,5	19,3	18,3	19,9
Módulo de perda (Pa)					
Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1
0,06	2375	2770	2757	2854	2866
2,34	18031	21411	21129	21435	21762
121,31	89298	104003	106168	102669	103325
Variação em relação à referência (%)					
		16,7	16,1	20,2	20,7
		18,7	17,2	18,9	20,7
		16,5	18,9	15,0	15,7
Tan δ					
Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1
0,06	1,62	1,65	1,65	1,59	1,54
2,34	1,15	1,14	1,16	1,13	1,11
121,31	0,71	0,70	0,71	0,69	0,69
Variação em relação à referência (%)					
		1,7	1,6	-2,4	-5,3
		-1,3	0,5	-2,1	-3,3
		-1,7	-0,4	-2,8	-3,5

Figura 59 - Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

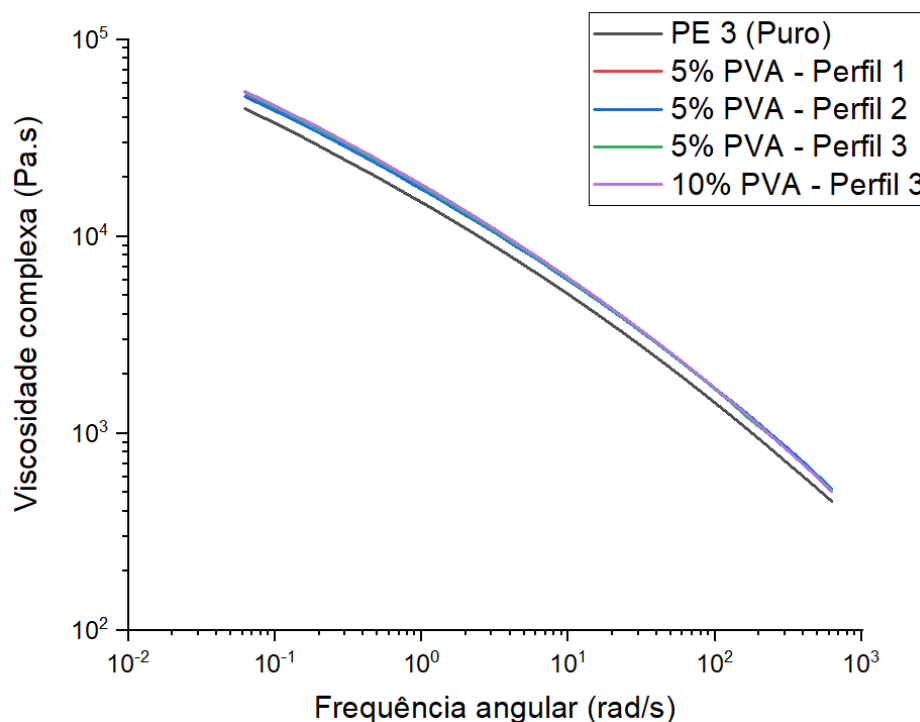


Figura 60 – Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

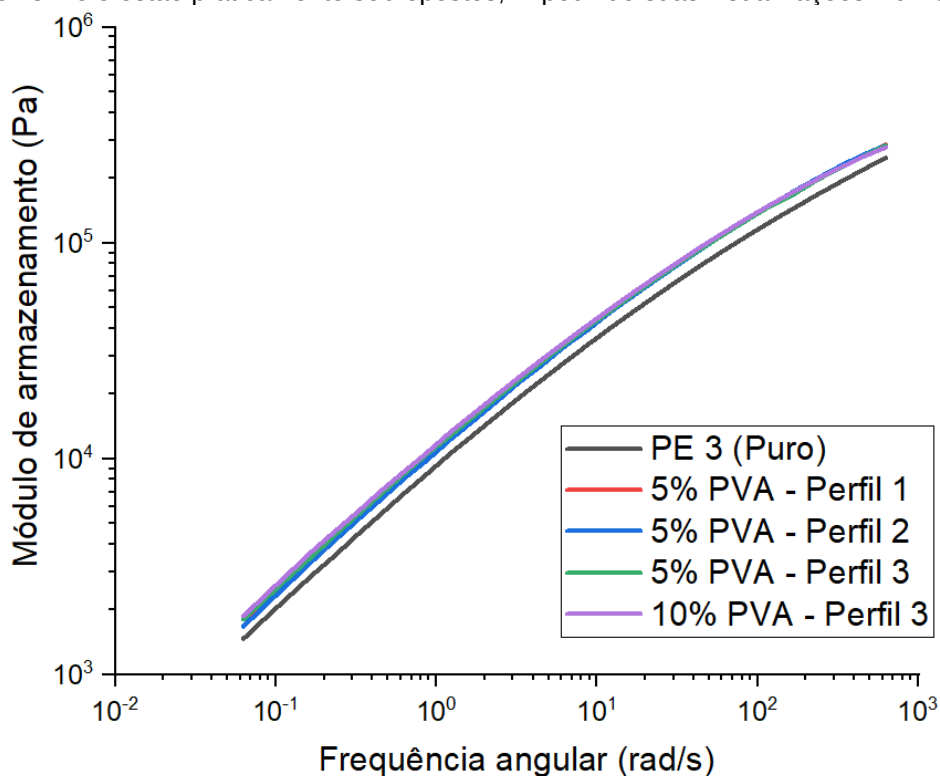


Figura 61 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

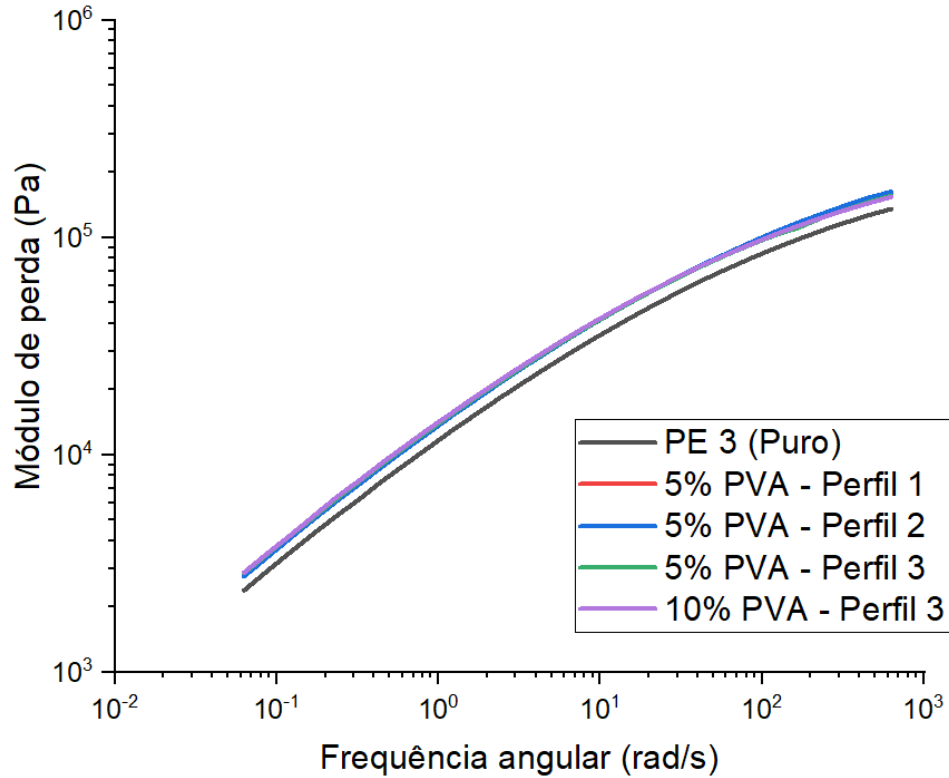
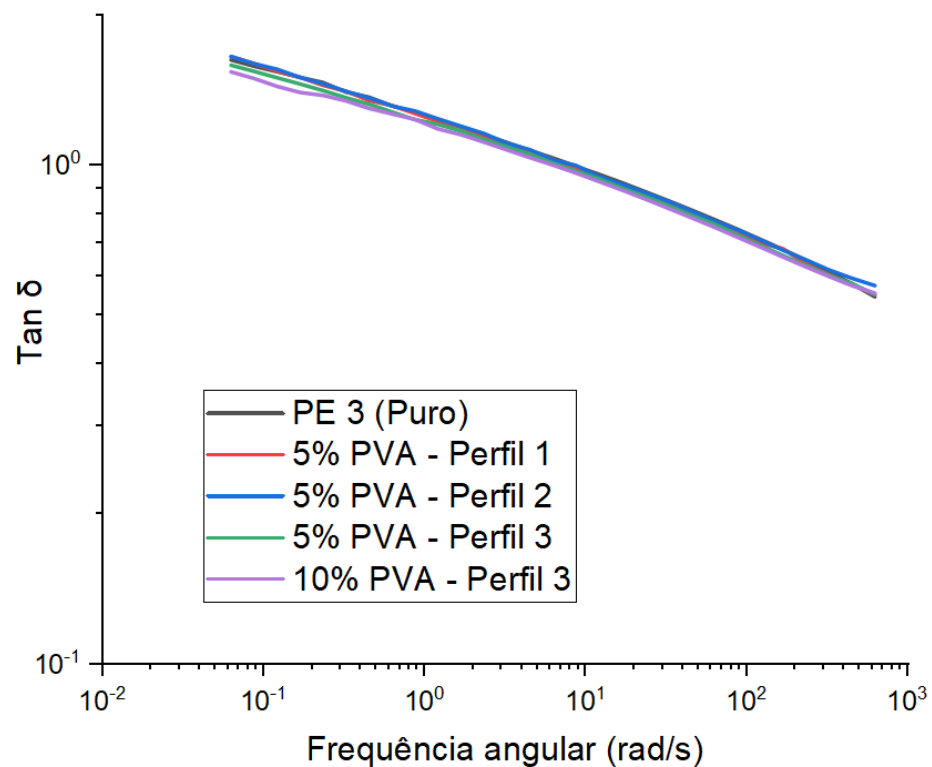
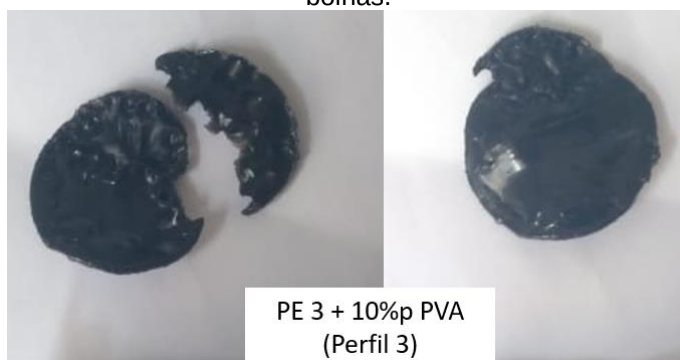


Figura 62 – $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 3 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.



É possível notar que os resultados para o PE 3 seguem de maneira geral, a mesma tendência prevista pela fundamentação teórica - com maiores incrementos para maiores teores de PVA e melhores condições de dispersão^{1,2,39} - porém, com grande proximidade entre as amostras de 5 e 10%p de PVA (Perfil 3), sendo a amostra com 10%p PVA apresentando valores aquém do esperado. Uma possível explicação para tal se dá na Figura 63, onde a presença pontual de bolhas poderia explicar uma redução de viscosidade.

Figura 63 – Amostra PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença baixa/moderada de bolhas. Maior parte das rugosidades está relacionada à fratura da amostra ao retirar do reômetro (separação em duas partes – imagem à esquerda), e há uma presença pontual de bolhas.



Também, nota-se que as diferenças detectadas entre o material puro e com a adição de PVA são mais similares para os regimes de alta e baixa frequência, em comparação ao observado no PE 1 e no PE 2 (comparar “Variação em relação à PE Puro”). Tal efeito parece ser proveniente de um dos efeitos:

1 - Uma menor deformação de partícula imposta pela matriz PE 3, o que parece improvável, uma vez que polímeros mais viscosos possuem, de modo geral, capacidade de aplicar maiores forças às partículas², também, pelo *masterbatch* se tratar de um sistema compatibilizado reativamente (PE-g-AM + PVA), em uma matriz de PEAD, portanto o “escorregamento” entre fases não parece ser provável durante o fluxo, uma vez que o emaranhamento entre as moléculas do compatibilizante e da matriz (PE 2), deve continuar nas adjacências das partículas de PVA, e o fluxo poderia levar a alguma deformação na partícula de PVA;

2 - Devido à contribuição da matriz do *masterbatch* (PE 2), um polímero bimodal, com uma fração mais considerável de massas molares menores representar alguma contribuição extra para a relaxação de tempos mais curtos (estes apresentam resposta reológica em frequências maiores). De qualquer modo, estudos mais

aprofundados precisariam ser conduzidos para maior entendimento da natureza (e significância) deste efeito.⁷³

O $\tan \delta$ no geral, apresenta variações percentuais muito baixas, trazendo alguma mudança um pouco mais significativa ($\sim 5,3\%$) para a amostra com 10%p PVA. Por fim, as alterações nas propriedades reológicas estão mais baixas que para o PE 1 e PE 2, possivelmente, pelo menor gap entre as propriedades das fases matriz e dispersa.

Conclusões parciais:

As análises reológicas das misturas com base PE 3 apresentaram alterações significativas (aumento percentual de até 27% de G' para 10%p de PVA) em termos de viscosidade complexa, módulo de armazenamento e perda e $\tan \delta$ mediante a adição de *masterbatch* e melhores condições de mistura. As alterações percentuais nas propriedades foram semelhantes para toda a faixa de frequências. O teor de PVA não parece ter afetado tão significativamente as propriedades reológicas tanto quanto para o PE 1 e PE 2, apresentando valores aquém do esperado. Isso pode significar uma questão experimental pela geração de bolhas durante o ensaio (ainda que de maneira muito diminuta), ou ainda, uma sensibilidade menor ao teor de PVA de uma resina mais viscosa.

5.3.4 PE 4

Os resultados para as diluições realizadas com a matriz PE 4 foram tabuladas na Tabela 23 e nas Figuras 64 a 67.

Tabela 23 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, e $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C.

Viscosidade complexa (Pa.s)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 3
0,06	134375	105148	144214	151849	117389	152159
2,34	20352	18942	22826	23533	19814	23869
121,31	1737	1825	1997	2055	1781	2066
Varição em relação à referência (%)						
		-21,8	7,3	13,0	-12,6	13,2
		-6,9	12,2	15,6	-2,6	17,3
		5,1	15,0	18,3	2,6	18,9

Módulo de armazenamento (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 3
0,06	5621	4126	6038	6226	4888	6286
2,34	36832	32894	40852	42617	35276	42782
121,31	185081	190522	212587	219029	189771	220601
Varição em relação à referência (%)						
		-26,6	7,4	10,8	-13,1	11,8
		-10,7	10,9	15,7	-4,2	16,2
		2,9	14,9	18,3	2,5	19,2

Módulo de perda (Pa)

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 3
0,06	6300	5160	6756	7229	5524	7203
2,34	30256	29769	34485	34952	30154	35984
121,31	100701	112680	116057	119101	103344	118821
Varição em relação à referência (%)						
		-18,1	7,2	14,8	-12,3	14,3
		-1,6	14,0	15,5	-0,3	18,9
		11,9	15,3	18,3	2,6	18,0

Tan δ

Frequência angular (rad/s)	Puro	5%p PVA			10%p PVA	
	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 3
0,06	1,12	1,25	1,12	1,16	1,13	1,15
2,34	0,82	0,90	0,84	0,82	0,85	0,84
121,31	0,54	0,59	0,55	0,54	0,54	0,54
Varição em relação à referência (%)						
		11,6	-0,2	3,6	0,9	2,2
		10,2	2,8	-0,2	4,1	2,4
		8,7	0,3	-0,1	0,1	-1,0

Figura 64 – Viscosidade complexa das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

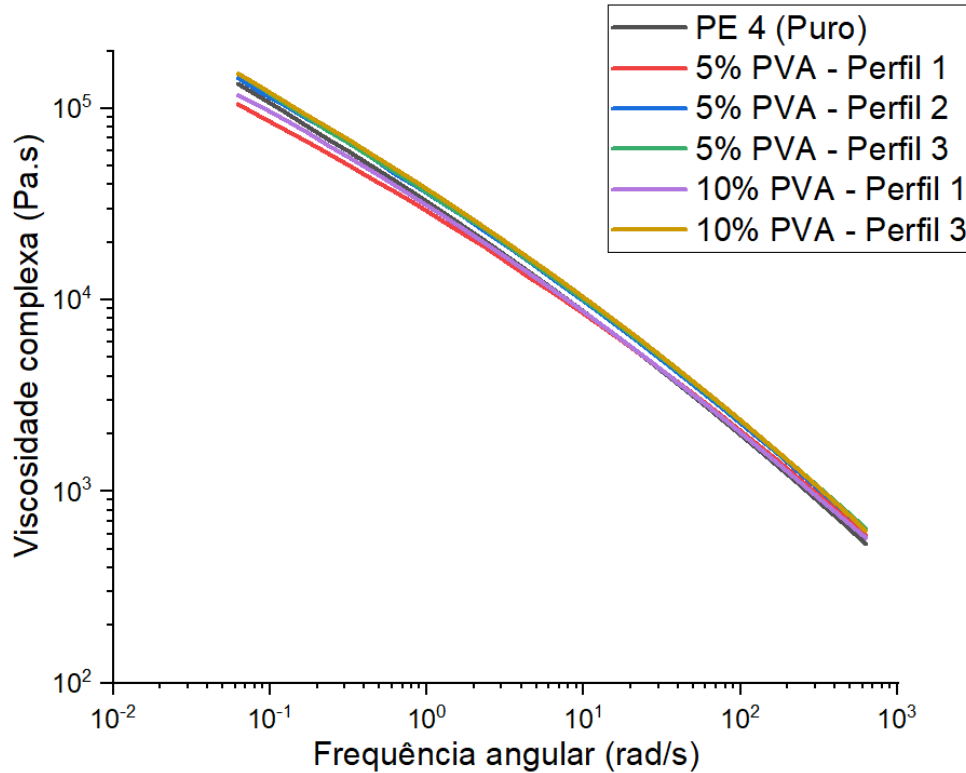


Figura 65 - Módulo de armazenamento das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

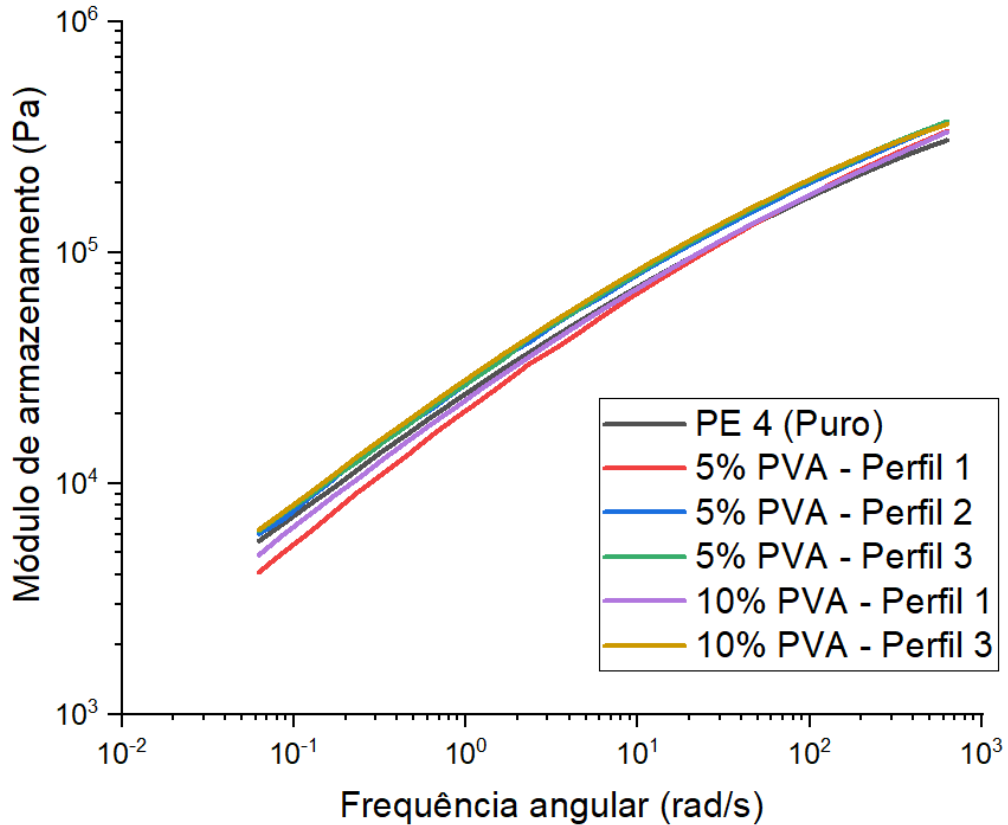


Figura 66 - Módulo de perda das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.

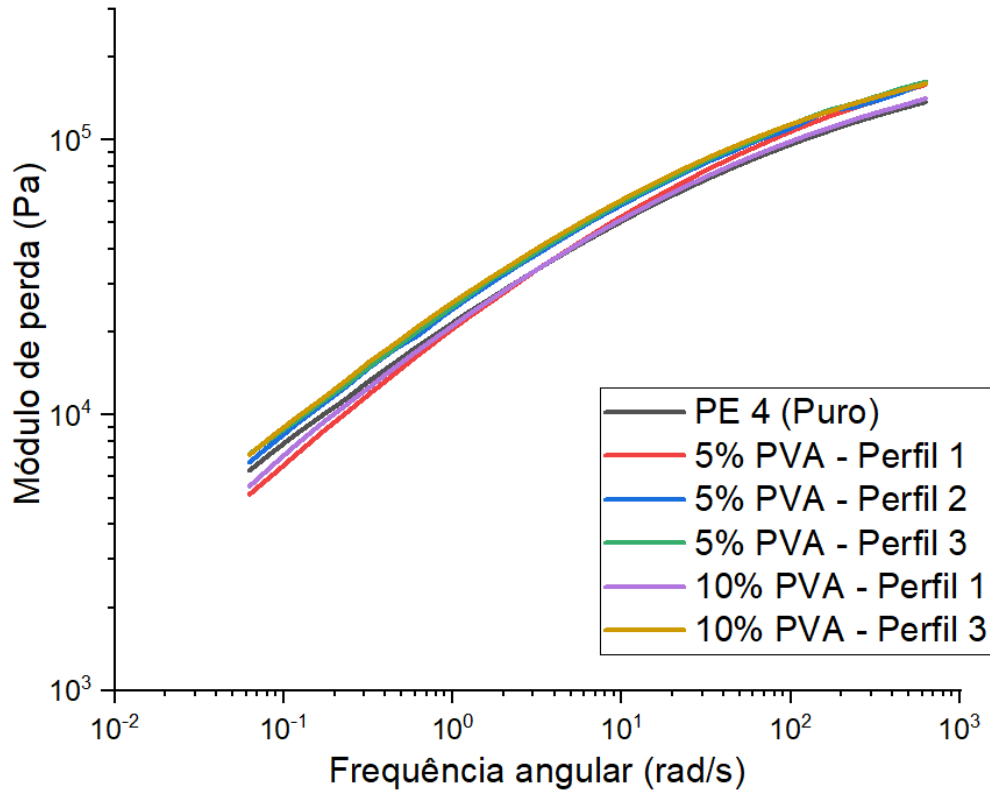
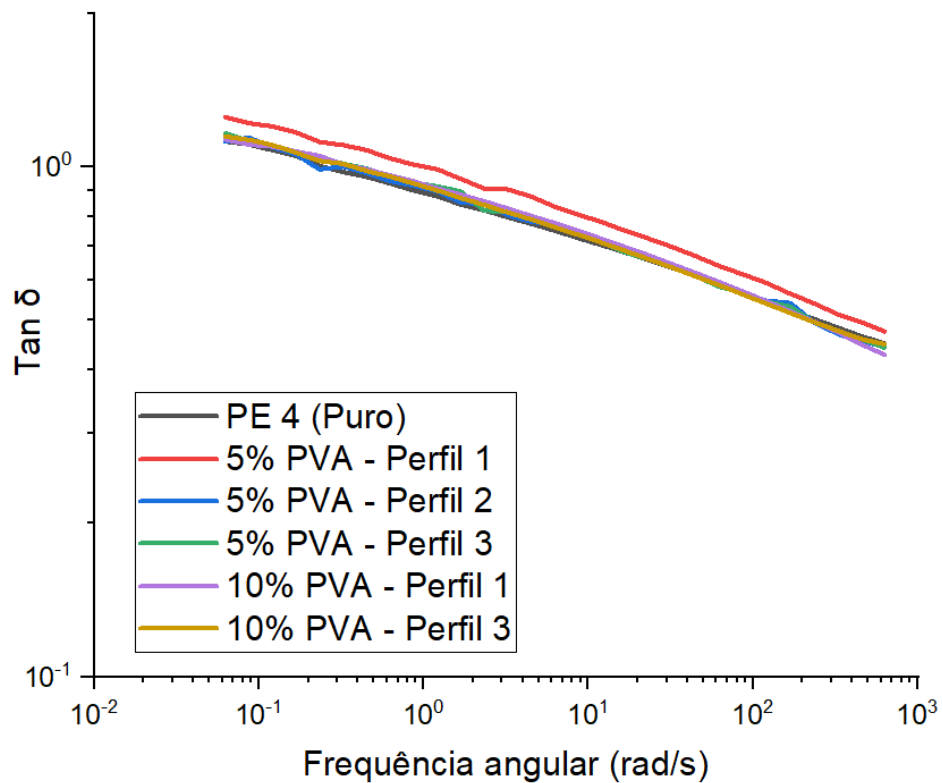


Figura 67 - $\tan \delta$ das amostras com resina base PE 4 com a adição de 5 e 10%p de PVA, diluídas com os três perfis de rosca, junto à referência, medidos a 190°C. Valores para os perfis 2 e 3 estão praticamente sobrepostos, impedindo suas visualizações individuais.



Os resultados possuem no geral, a tendência esperada – com aumento de viscosidade complexa, módulos de armazenamento e perda, mais intensos para amostras com 10%p de PVA e com melhores condições de dispersão (ex.: Perfil 3). Entretanto, foram observados dois resultados que são conflitantes com a previsão da fundamentação teórica, ambos para as amostras processadas sob o perfil 1, sendo que estas apresentam valores até inferiores aos encontrados na resina virgem.

As amostras para o perfil 1 foram feitas em duplicata, seguindo o mesmo protocolo de secagem, e checando a presença de bolhas no material que sofria o *trimming* (no caso de 10%p de PVA, duplicata realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa, e para o caso de 5%p de PVA, uma análise foi realizada na UEPG e outra na Braskem S.A. (Triunfo – RS). Para ambos os casos, resultados extremamente semelhantes foram observados, portanto diminuindo a probabilidade de se ter um erro de leitura para dada amostra.

De modo geral, para as amostras com comportamento dentro da tendência esperada, melhores condições de dispersão e maiores teores de PVA influenciaram de maneira mais intensa as propriedades reológicas. Entretanto, houve uma alteração relativa menos expressiva do que para todas as outras matrizes de polietileno (assim como o esperado e explicado anteriormente).

Por fim, o $\tan \delta$ teve variações basicamente negligenciáveis, podendo ser explicadas pela incerteza da técnica. Para este cenário, também, a adição de um polietileno menos elástico (5 e 10%p de PE 2), pode ter contribuído (ainda que de maneira muito tímida), com este comportamento do $\tan \delta$.⁷³

Analisando o aspecto das amostras processadas com o perfil 1, quando se utilizou 5%p de PVA, esta apresentou uma baixa quantidade de bolhas, como visto na

Figura 71 (esquerda), tendo aspecto muito similar à outras amostras que apresentaram resultados que seguiram o esperado (registros fotográficos nas Figuras 51, 57, 58 e 70). No entanto esta apresentou resultado anômalo, com viscosidade e módulos de armazenamento substancialmente inferiores, e $\tan \delta$ consideravelmente superior às outras amostras e à referência, especialmente no regime de baixas frequências. Não foram encontrados outros indícios que expliquem essa diferença de resposta.

Para a amostra de 10%p de PVA, a explicação para o desvio nas propriedades reológicas pode residir na geração intensa de bolhas durante o ensaio, como pode ser observado pela Figura 71 (direita). Importante notar que a outra amostra realizada

com 10%p de PVA (Perfil 3), passou pelo mesmo protocolo de secagem e teste, porém, não apresentou bolhas (Figura 70). Esta amostra foi realizada em duplicata (uma amostra realizada na UEPG e outra na Braskem S.A.) e tiveram resultados muito semelhantes, indicando boa repetibilidade da técnica.

Figura 68 - Amostra PE (Puro), após o ensaio de reometria oscilatória. Total ausência de bolhas.



Figura 69 - Amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Praticamente sem bolhas.



Figura 70 - Amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença muito baixa de bolhas.



Figura 71 - Amostras PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1) e PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1) após o ensaio de reometria oscilatória. Presença baixa de bolhas para a amostra de 5%, e uma presença muito intensa para a amostra de 10%.



Conclusões parciais:

As análises reológicas das misturas com base PE 4 apresentaram alterações menos significativas que as demais (aumento percentual de até 13% em η^* e 12% em G' para 10%p de PVA) em termos de viscosidade complexa, módulo de armazenamento e perda e $\tan \delta$ mediante a adição de *masterbatch* e melhores condições de mistura. As alterações percentuais nas propriedades foram semelhantes para toda a faixa de frequências. O teor de PVA não parece ter afetado tão significativamente quanto os demais polietilenos, apresentando uma sensibilidade provavelmente por ser uma resina mais viscosa. Para os dados de 5%p de PVA, a condição de processamento afetou da maneira esperada as propriedades (valores maiores para melhores condições de mistura), onde *outliers* foram vistos para as amostras processadas com o Perfil 1.

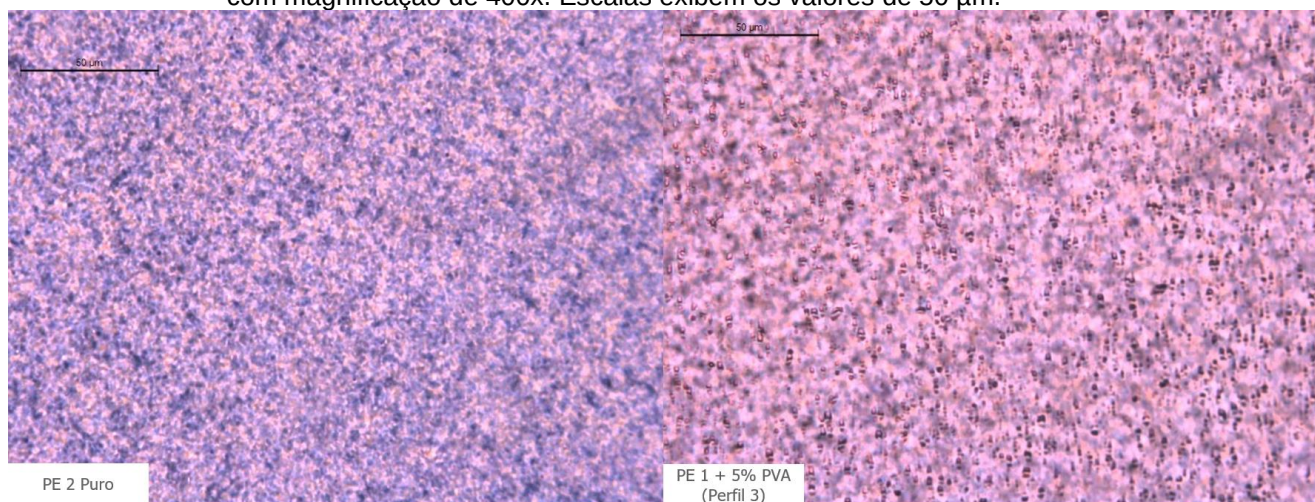
5.4 ANÁLISE VISUAL DE DISPERSÃO

A dispersão das partículas de PVA foi analisada visualmente e de maneira qualitativa, via microscopia óptica de luz polarizada. Dado o tamanho de partícula (0,5 ~ 3 μm , como observado na Figura 21) e a presença de possíveis aglomerados, o baixo contraste entre PEAD e PVA reticulado obtido via MEV (ver seção 3.7), e a impossibilidade de se realizar extração adequada do PVA reticulado, a microscopia

óptica (MO) é uma técnica adequada, visto que esta é comumente utilizada para o estudo de blendas imiscíveis⁷⁵⁻⁷⁷, e de dispersão de cargas⁷⁸⁻⁸⁰.

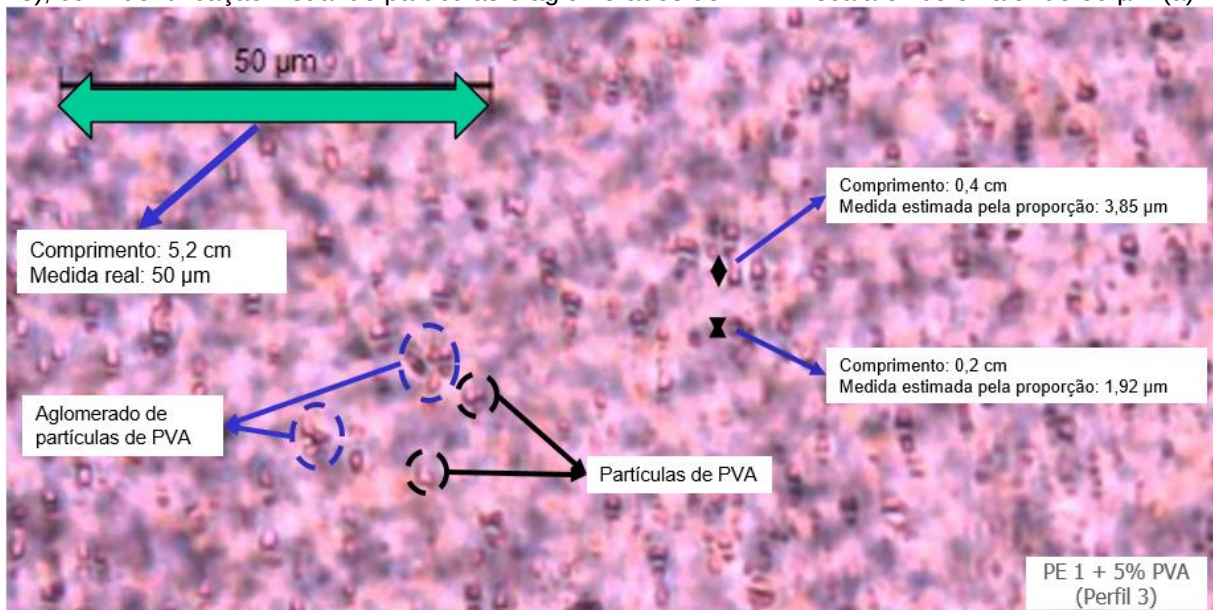
Na Figura 72 (e também, no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA, imagens com magnificação de 200 e 400x) é possível ver a microscopia óptica de uma amostra referência (PE 2 puro, sem adição de PVA). As manchas escuras presentes muito possivelmente estão relacionadas ao espalhamento de luz causado pela fração cristalina do polietileno^{81,82}, sendo significativamente diferente ao observado para amostras contendo PVA, como exemplificado na mesma figura.

Figura 72 - PE 2 sem adição de PVA (Referência) e PE 1 + 5% PVA (Perfil 3). Microscopias ópticas com magnificação de 400x. Escalas exibem os valores de 50 μm .



Através da Figura 73, feita com o auxílio do *software* Microsoft Power Point 2016, é possível ver mais claramente que há uma grande diferença entre as manchas escuras mencionadas anteriormente e as partículas de PVA, sendo que estas possuem um formato bem definido e dimensões compatíveis com o esperado em termos de tamanho de partícula (valores exibidos na imagem foram obtidos através da ferramenta de inserção de formas e foram utilizados de maneira didática para demonstrar a ordem de grandeza da fase dispersa, com auxílio da barra de escala).

Figura 73 - Demonstração do tamanho de partícula em uma imagem de MO (PE 1, 5%p PVA, Perfil 3), com identificação visual de partículas e aglomerados de PVA. Escala exibe o valor de 50 μm (a).



É possível observar que as partículas de PVA não apresentam a mesma forma e dimensões das manchas escuras presentes no PEAD puro (Figura 72).

Também percebe-se que o aspecto das partículas de PVA parece variar, podendo parecer mais transparente (ex.: Figura 73 e 74), ou opaco, em caso de mudanças em posição do filtro polarizador utilizado (ex.: Figura 77 e 84) ou corte (ex.: Figura 81). Para fins de simplicidade, o trabalho não discutirá em maiores detalhes estas diferenças, uma vez que muito provavelmente trata-se apenas de um efeito óptico proveniente das condições de preparo de amostra e captura da imagem e que tamanho de partícula segue consistente para todas as imagens, assim como também a visualização da sobreposição destas em maiores profundidades dos filmes microtomados.

Adicionalmente, algumas imagens foram capturadas com o uso de *hot stage* acoplada (disponíveis no APÊNDICE E – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA ACOPLADA COM HOT STAGE) para uma tentativa de visualização mais clara da amostra como um todo, além de evitar problemas como deformações na amostra, interferência do espalhamento de luz pela matriz de PEAD, etc. No entanto, as imagens capturadas não conseguiram trazer mais clareza para análise, onde a magnificação de 400x, mesmo tendo sido a mesma para as outras imagens, não parecia ser suficiente, tampouco o contraste entre matriz e partículas, onde a visualização da microestrutura em si não propiciou melhor avaliação.

5.4.1 PE 1

Para uma visualização mais segmentada de cada variável, primeiramente, será feita uma comparação entre condições de processamento (perfil de rosca e rotação) para cada resina base. Para o PE 1, as imagens são apresentadas nas Figuras 74, 75 e 76.

Figura 74 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 1 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 μm .

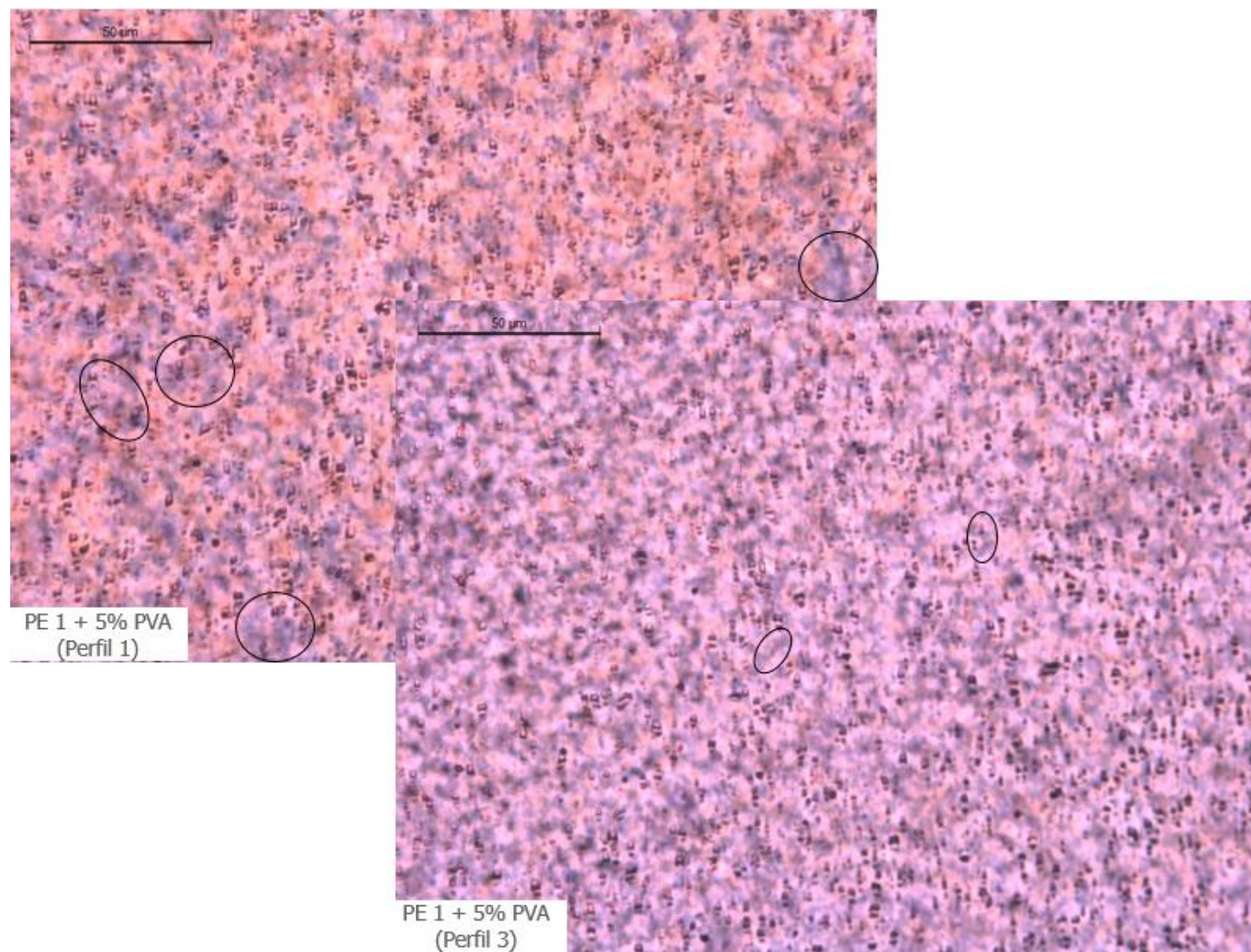


Figura 75 - PE 1 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .

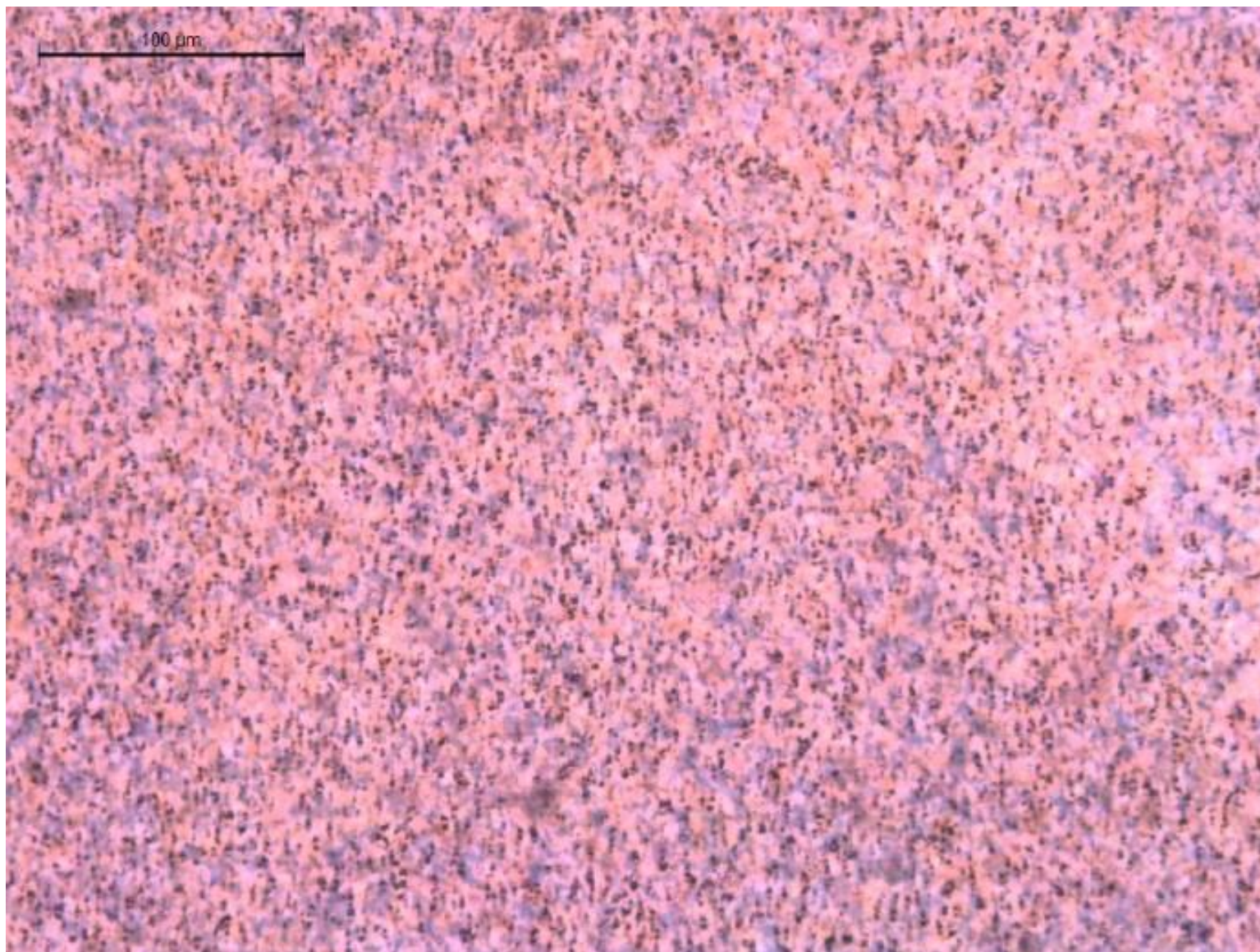
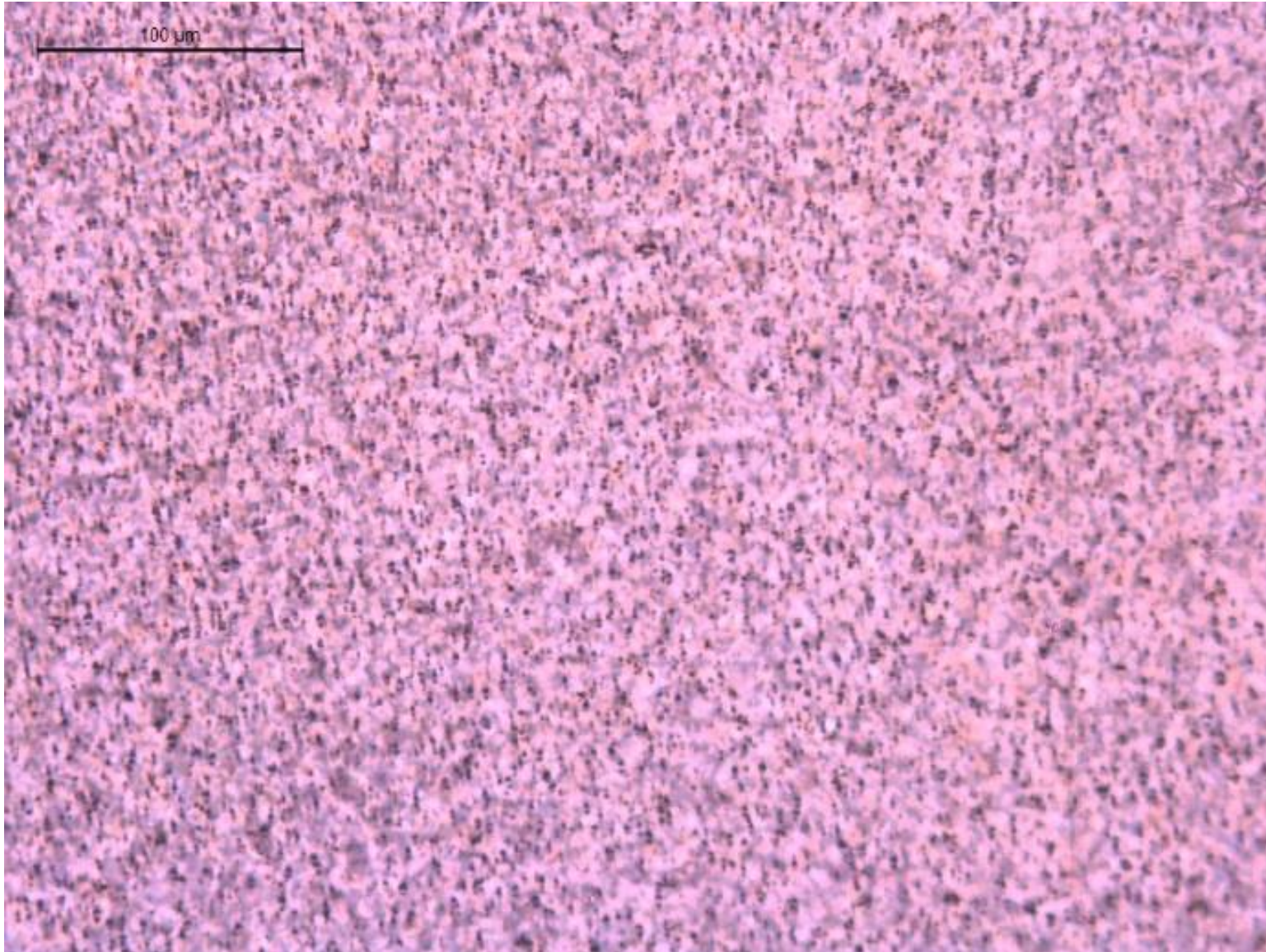


Figura 76 - PE 1 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .



É possível notar pelo padrão de distribuição do PVA (exibidas como “padrões de manchas pretas”, indicadas na figura em círculos pretos), que o perfil 3 apresentou uma melhor mistura, apresentando estes “domínios escuros” – também exibindo partículas de PVA no *bulk* do material - com distribuição mais homogênea e refinada, enquanto que o perfil 1 apresentou pior distribuição (visível através da clara presença de mais regiões “claras”, sem PVA) e maior número de aglomerados. Essa mesma tendência pode ser observada comparando em uma magnificação menor (200x), como visto nas Figuras 75 e 76. Outras imagens podem ser vistas no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA.

Essas observações vão de encontro ao observado no ensaio de tração uniaxial, onde, na comparação entre os perfis, houve manutenção dos níveis de tensão e alongamento no escoamento (para 5 e 10% de PVA), melhoria, ainda que tímida, para a tensão na ruptura, e uma melhoria expressiva para a deformação na ruptura (especialmente para 5%p de PVA), o qual é um indicador particularmente poderoso de defeitos na microestrutura de um material com cargas (ex.: presença de aglomerados). De maneira mais complexa, para o ensaio de resistência ao impacto na tração, houve comportamento inverso ao esperado, apesar da evidente diferença da natureza da solicitação mecânica.

Os resultados de reologia corroboram com as observações da microscopia óptica, com aumento de viscosidade e módulo de armazenamento, e redução de $\tan \delta$, para melhores níveis de dispersão, especialmente, para o caso das amostras com 5%p de PVA.

5.4.2 PE 2

As imagens de microscopia óptica capturadas para as diluições com a matriz de PE 2 estão exibidas das Figuras 77 a 80.

Figura 77 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 2 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 μm .

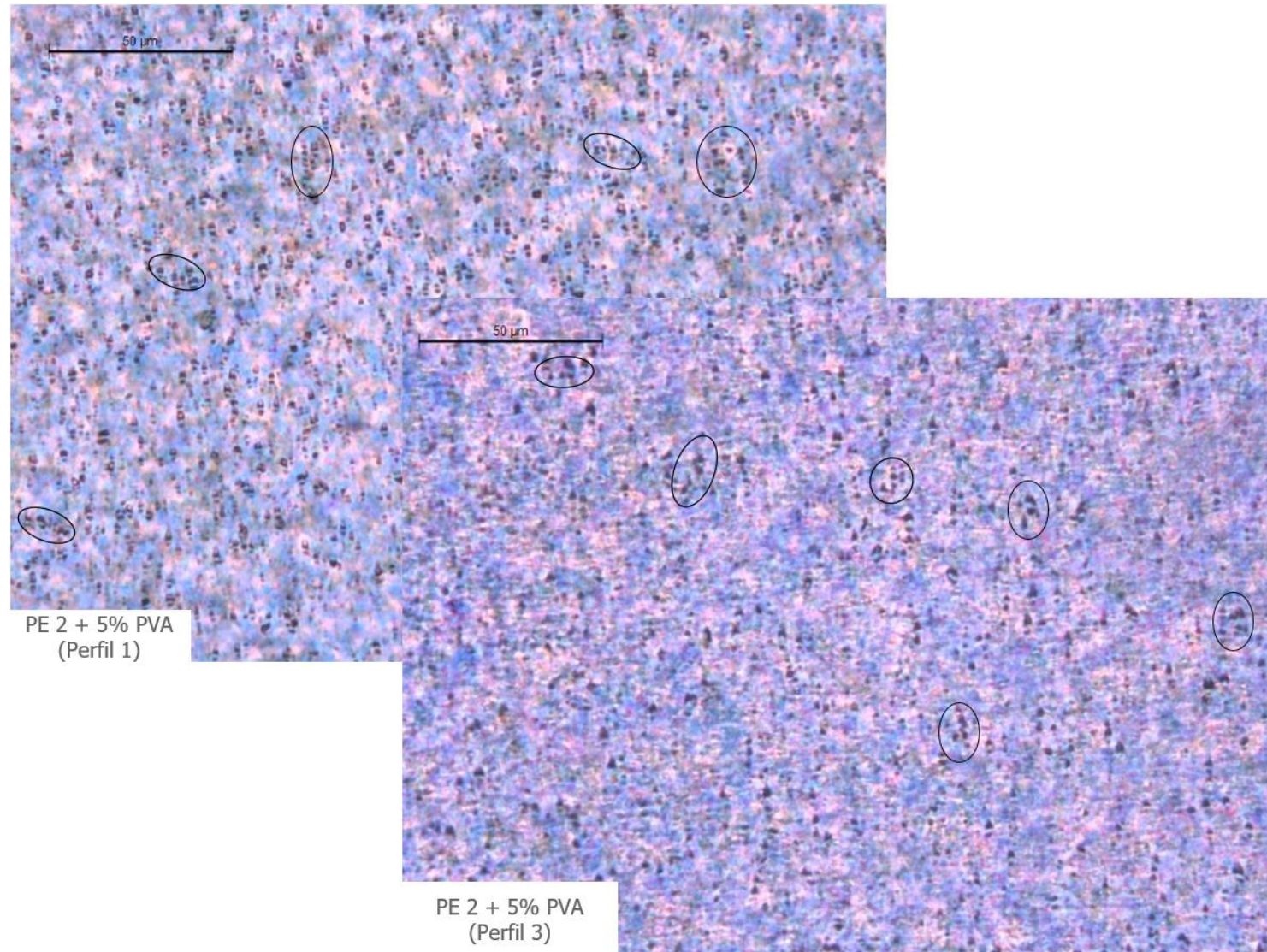


Figura 78 - PE 2 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .

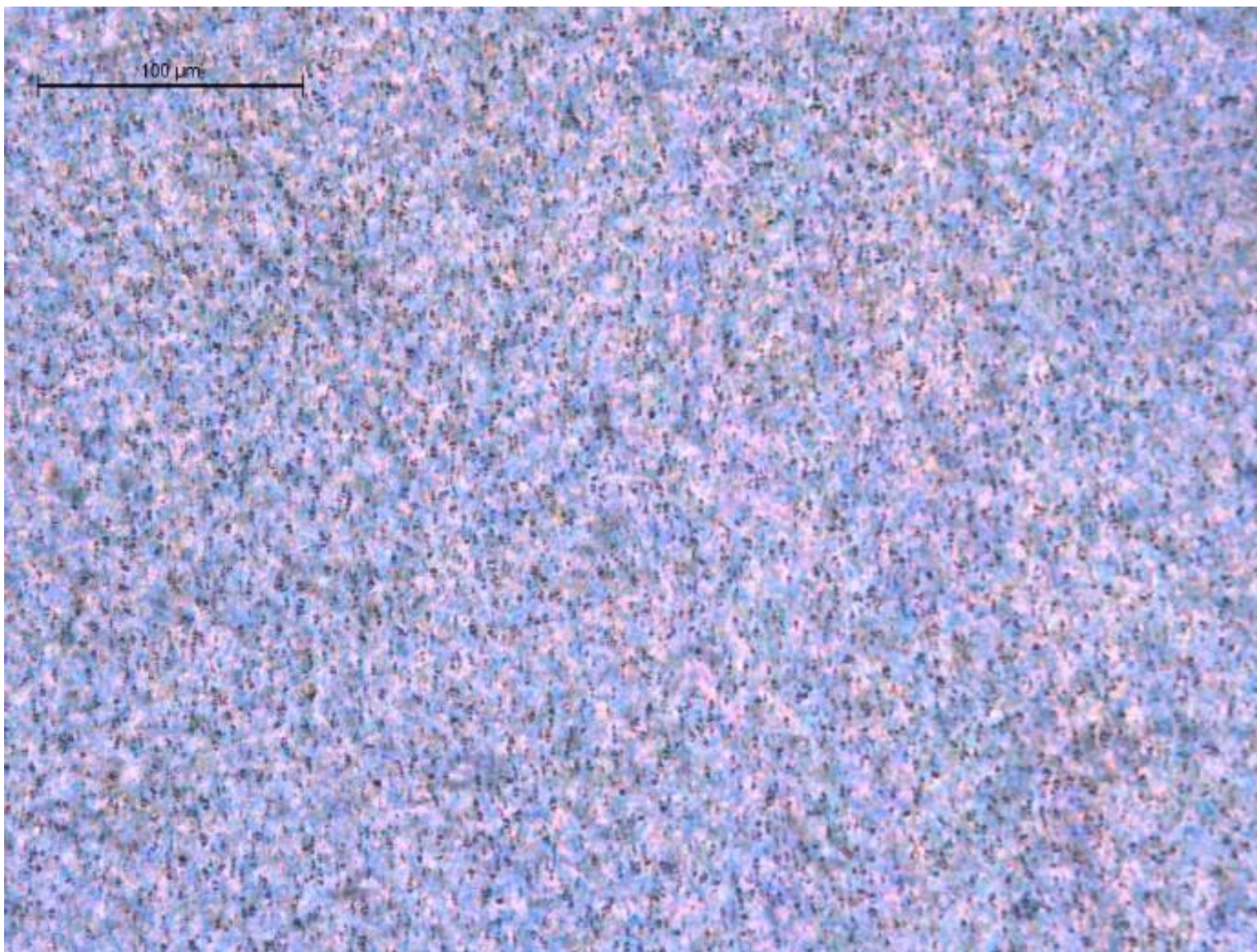
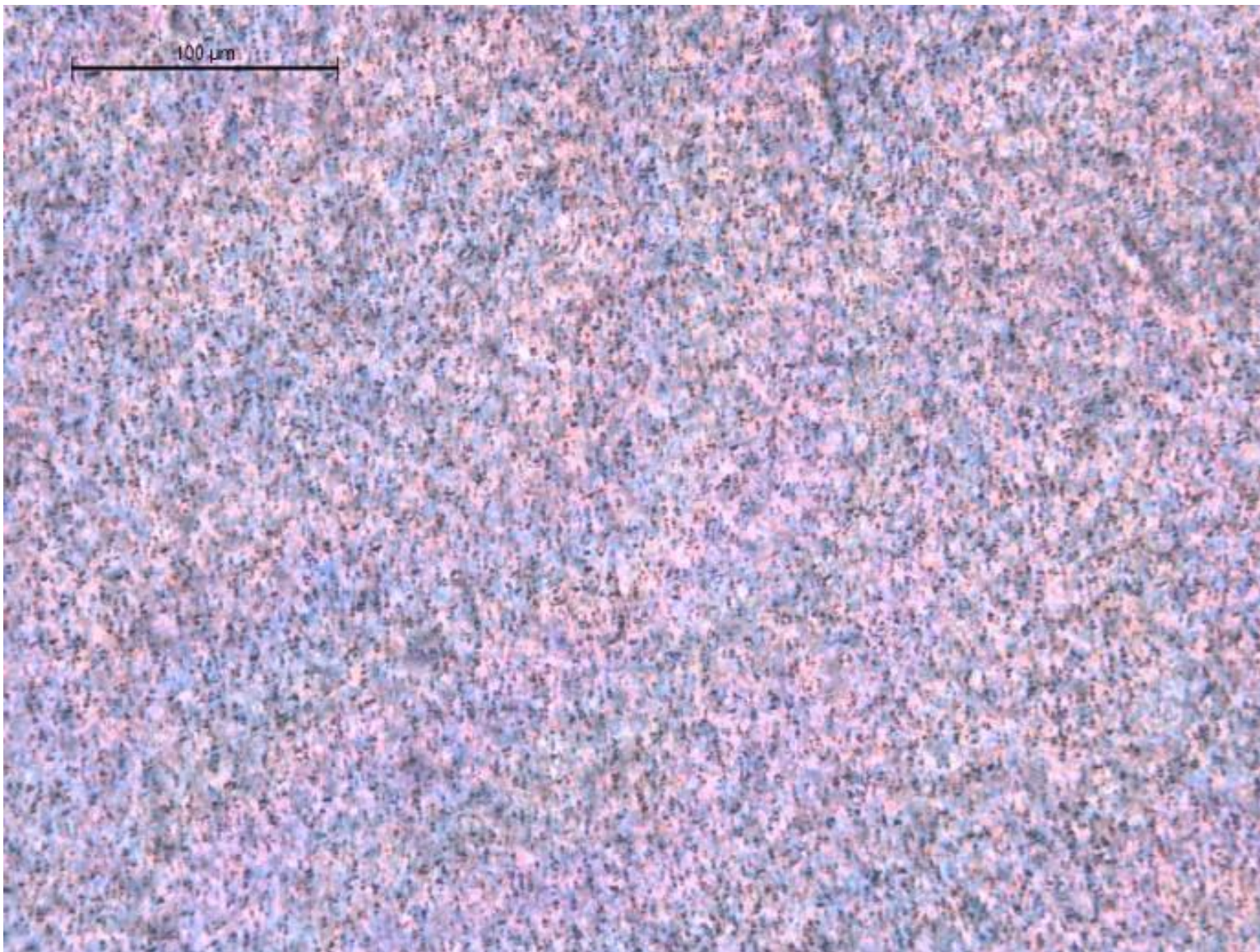


Figura 79 - PE 2 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .



Figura 80 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 100 μm .



A Figura 77 faz comparação entre o processamento nos perfis 1 e 3 para o PE 2 + 5%p de PVA. A coloração da imagem possui um fundo de tom azulado (diferente das demais) pela posição do filtro de luz polarizada. Percebe-se que a visualização das partículas de PVA nas camadas mais internas não está tão clara no perfil 3 assim como está para o perfil 1, muito possivelmente pela característica da captura das imagens das amostras (foco, intensidade da luz, posição do filtro) ou ainda a natureza do corte, onde a amostra processada no perfil 1 parece mais translúcida, e uma visualização mais clara do volume é possível. Portanto, uma comparação mais conclusiva é dificultada. De maneira geral, a lógica aplicada para a análise da amostra 1 parece não valer para estas imagens, pois os padrões mais escuros (tom azulado neste caso) que podem ser provenientes das partículas de camadas mais internas não parecem apresentar grande diferenças, assim como também visto na comparação entre as Figuras 78 e 79.

Pela falta de visualização clara de camadas mais internas do material, é difícil fazer distinção entre a qualidade das misturas das duas amostras, porém, é possível perceber que em certo grau, apresentam estruturas que se assemelham a aglomerados, como destacado pelos círculos pretos na Figura 77, e em menor grau (especialmente reparando na dispersão do padrão de manchas escuras no fundo) que o visto no PE 1, conforme previsto pela fundamentação teórica. As figuras no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA demonstram para o Perfil 1 mais regiões contendo aglomerados, enquanto que, para o Perfil 3, não trazem muitas informações relevantes. Por fim, a Figura 80, e outras presentes no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA, demonstram bom grau de dispersão para o caso de 10%p de PVA, no perfil 3, com um grau um pouco maior de aglomerados que a amostra com 5%p, o que corrobora com resultados das propriedades mecânicas.

Em termos de propriedades mecânicas, no ensaio de tração uniaxial não parecem haver diferenças significativas em termos de alongamento e tensão no escoamento e na ruptura. Por outro lado, há uma diferença de magnitude mais considerável de decréscimo em termos de resistência ao impacto na tração para 5%p de PVA, corroborando o exibido nas imagens de MO.

As análises reológicas indicam valores ligeiramente superiores (na casa dos 10%) na viscosidade complexa, módulo de armazenamento e $\tan \delta$ ligeiramente

inferior, para o perfil 3 em comparação ao 1, o que indicaria melhor dispersão no perfil 3, ao contrário do visto no ensaio de impacto na tração.

5.4.3 PE 3

As imagens de microscopia óptica capturadas para as diluições com a matriz de PE 3 estão exibidas das Figuras 81 a 83.

Figura 81 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 3 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 μ m.

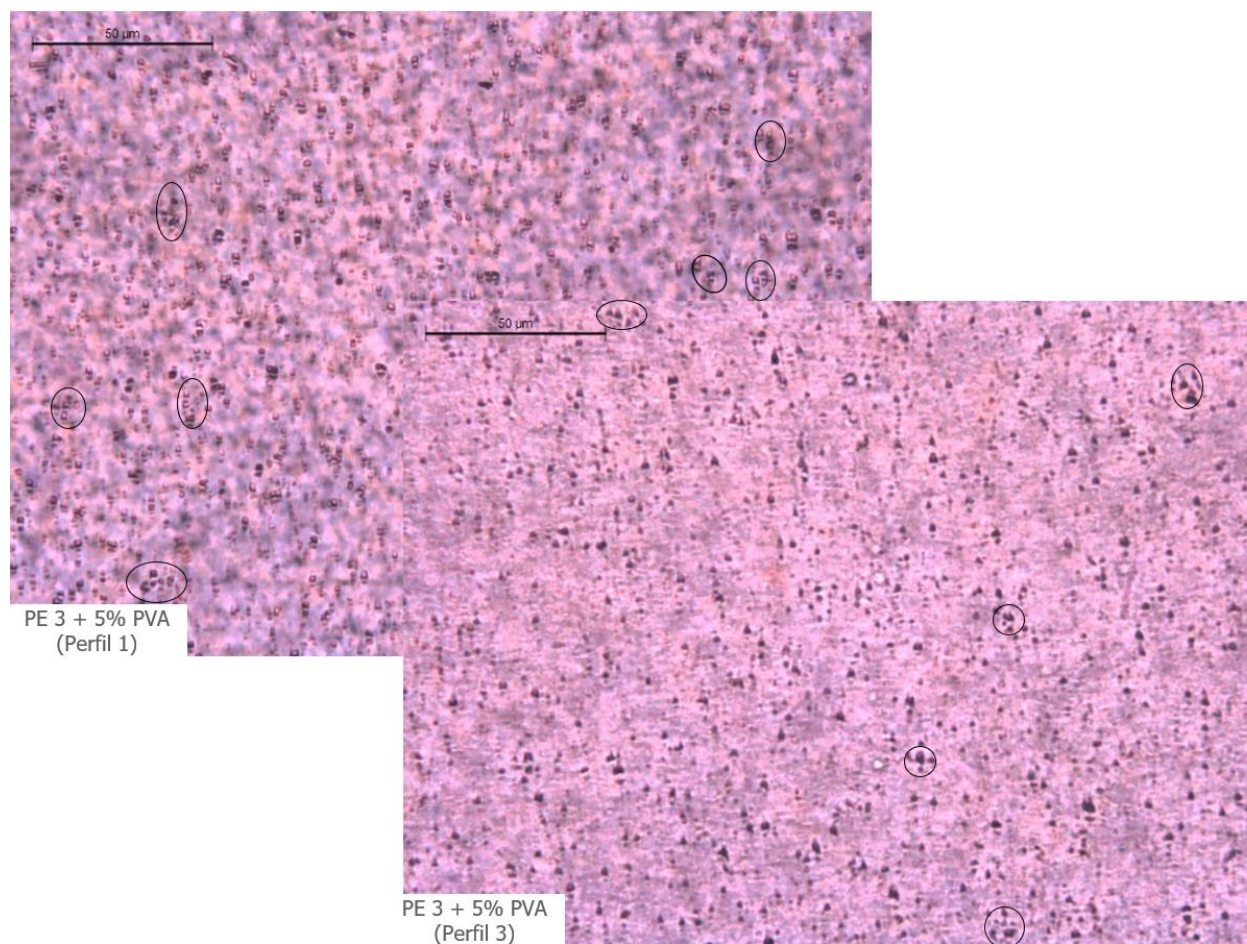


Figura 82 - PE 3 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .

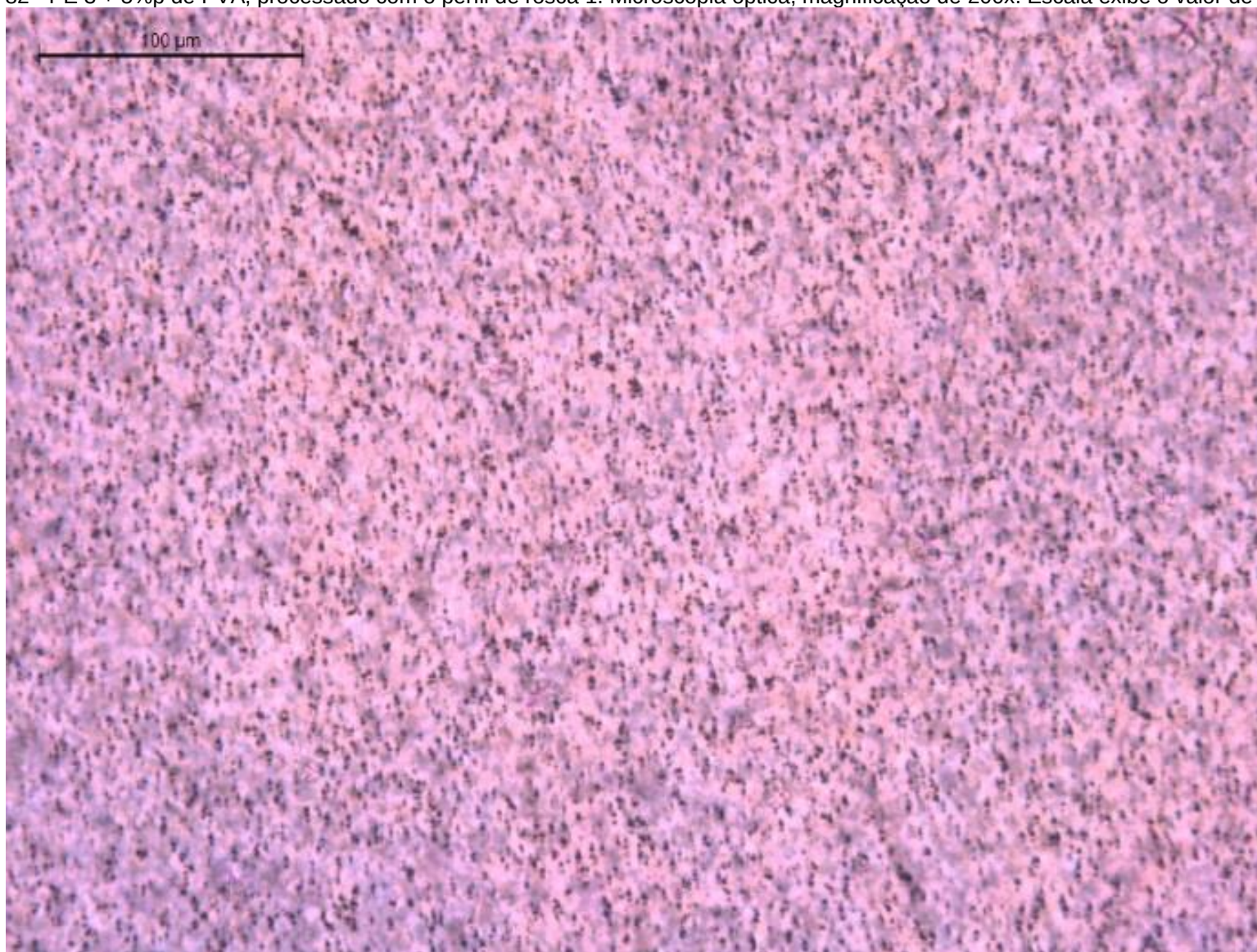
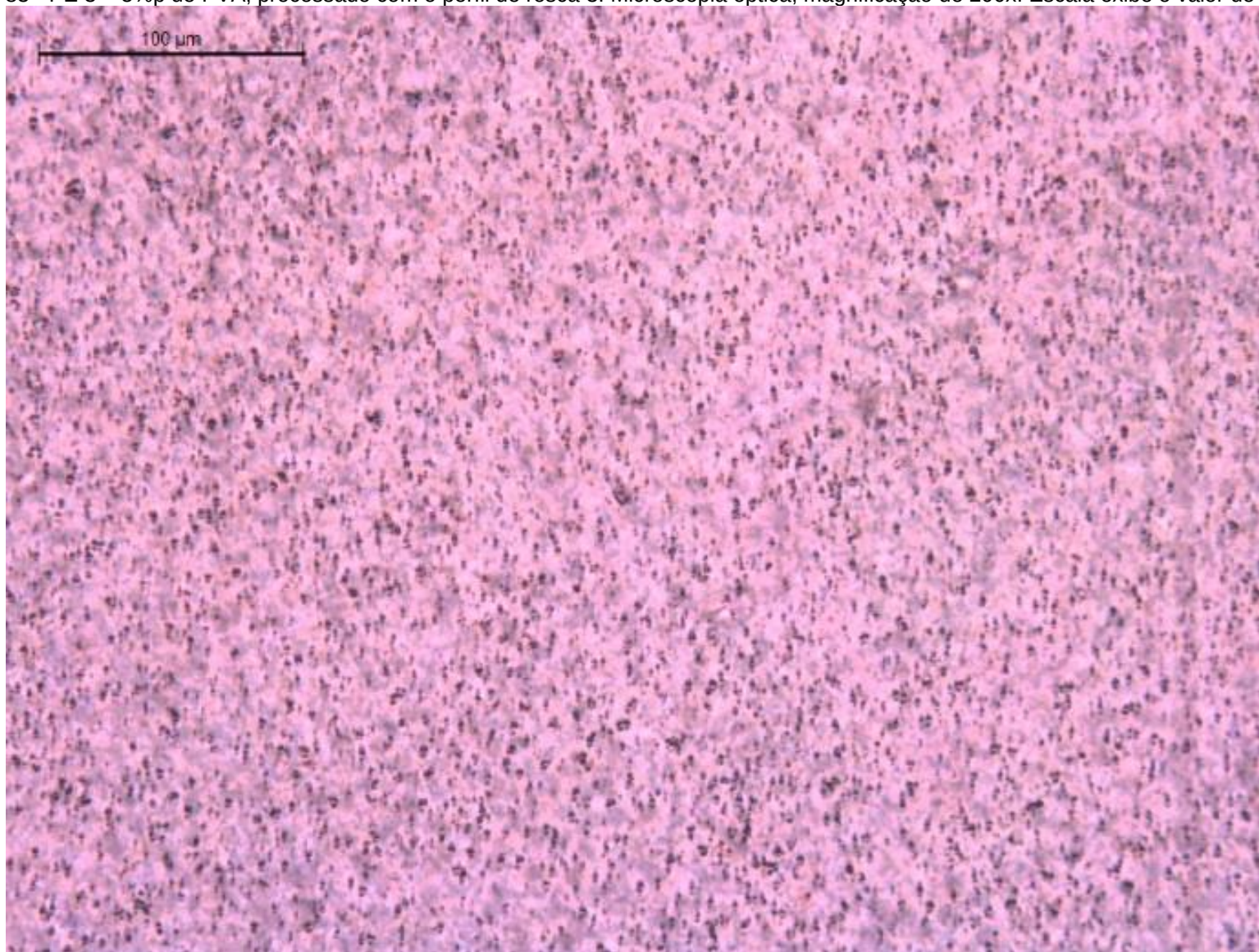


Figura 83 - PE 3 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .



A Figura 81 compara a dispersão de 5%p de PVA na matriz PE 3 pelo uso dos perfis 1 e 3. Comentários feitos para o PE 2 valem para o PE 3 em termos de visualização de partículas no volume da amostra, sendo esta também prejudicada para o perfil 3. Por outro lado, de modo semelhante ao PE 2, há uma percepção de microestrutura mais “grosseira” na superfície da amostra proveniente do perfil 3. Ainda, dadas as condições de visualização de camadas mais internas para a amostra processada com o perfil 3, há a percepção de maior homogeneidade do padrão de coloração mais escura no fundo da imagem referente ao perfil 3 (o que pode ser indício de melhor dispersão), e também, de uma presença menor de aglomerados, como visto nas Figuras 82 e 83, o que vai de encontro ao esperado.

O PE 3 parece ter um nível de dispersão similar ao PE 2 (figuras adicionais no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA), o que vai de encontro à fundamentação teórica, pela maior proximidade de suas propriedades reológicas. As figuras nos APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA demonstram alguma heterogeneidade para ambos os perfis, com imagens com melhores ou piores graus de mistura.

O Perfil 3 apresentou característica de reforço levemente superior ao perfil 1, com valores ligeiramente superiores em termos de alongamento e tensão de escoamento, e tensão de ruptura; e valores praticamente equivalentes em termos de alongamento na ruptura, não apresentando indício de grandes alterações que poderiam ocorrer em virtude da presença de aglomerados. Por outro lado, a redução substancial da média (na casa dos 20%) sem alteração significativa em termos de desvio padrão no ensaio de resistência ao impacto na tração da amostra processada no perfil 3 em relação ao perfil 1 poderia caracterizar problemas de dispersão, entre outros fenômenos, o que não foi claramente visualizado nas microscopias ópticas.

Em termos de caracterização reológica, alterações de viscosidade complexa, G' e $\tan \delta$, especialmente no regime de baixas frequências (0,01 Hz), indicam uma melhor dispersão das partículas de PVA para o perfil 3 em relação ao perfil 1, por motivos discutidos previamente.

5.4.4 PE 4

As imagens de microscopia óptica capturadas para as diluições com a matriz de PE 4 estão exibidas das Figuras 84 a 86.

Figura 84 - Comparação entre a dispersão de PVA das amostras com PE 4 com 5%p de PVA, processados nos perfis 1 e 3. Microscopia óptica, magnificação de 400 x. Escalas exibem os valores de 50 μm .

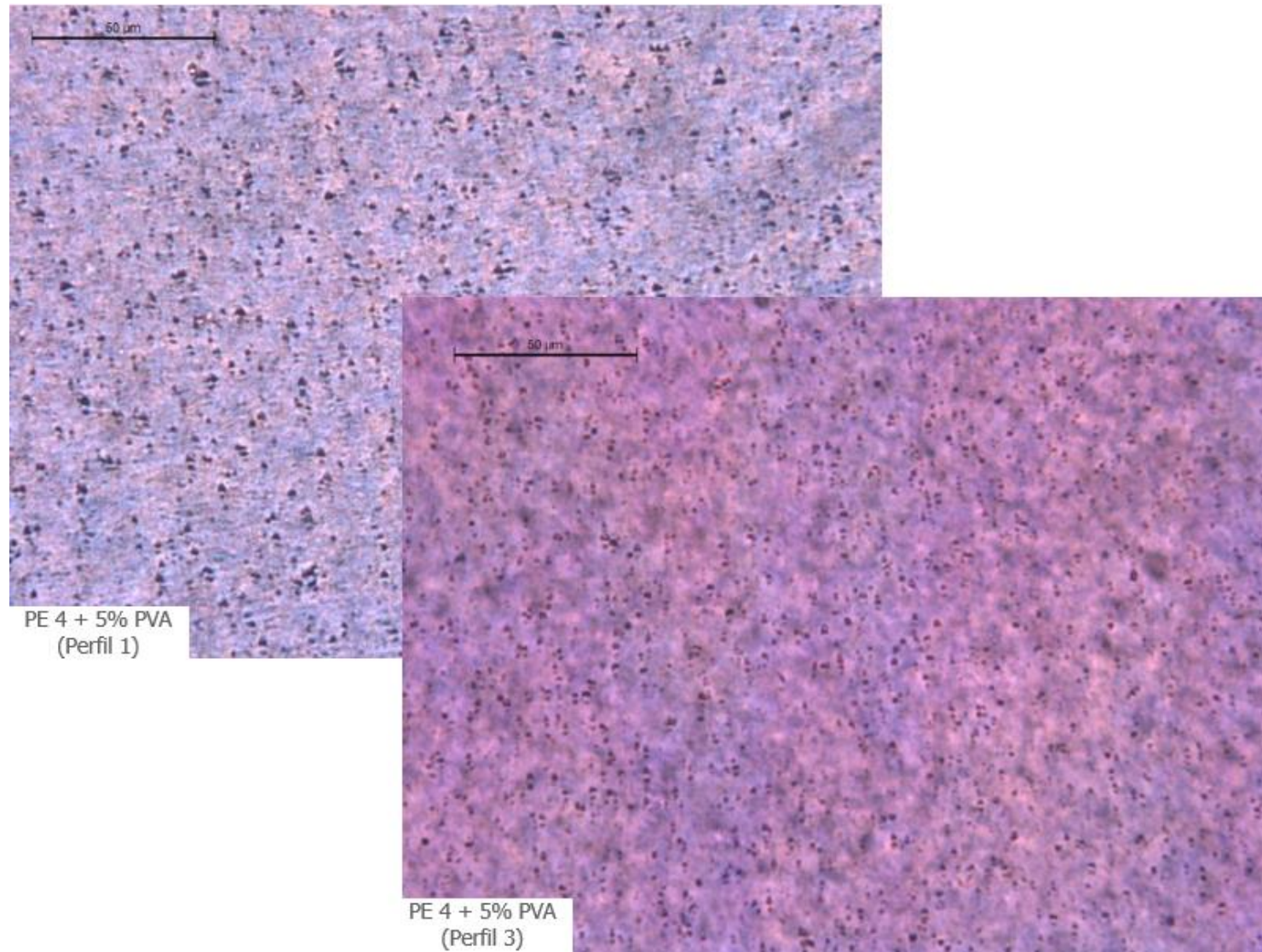


Figura 85 - PE 4 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .

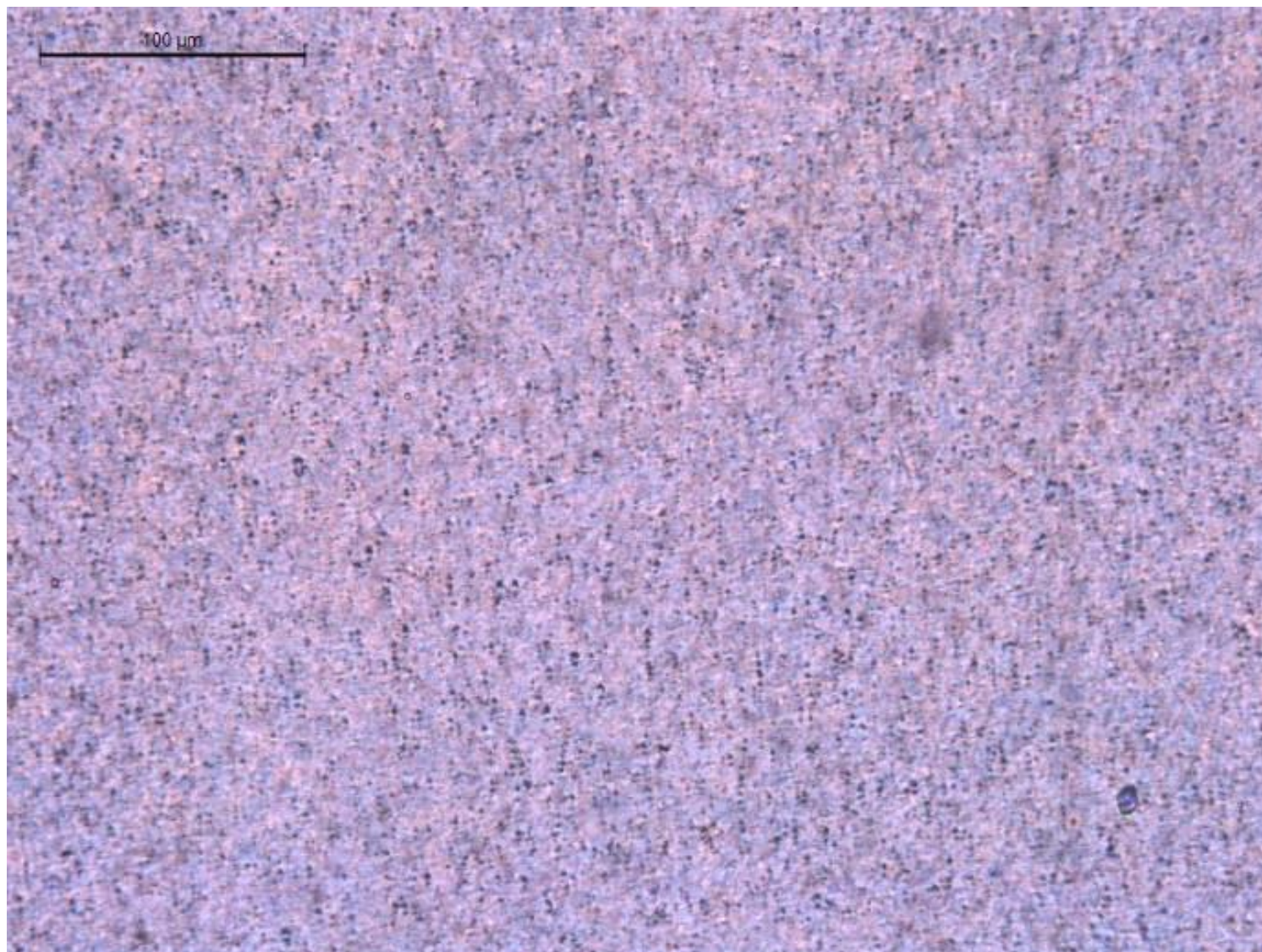
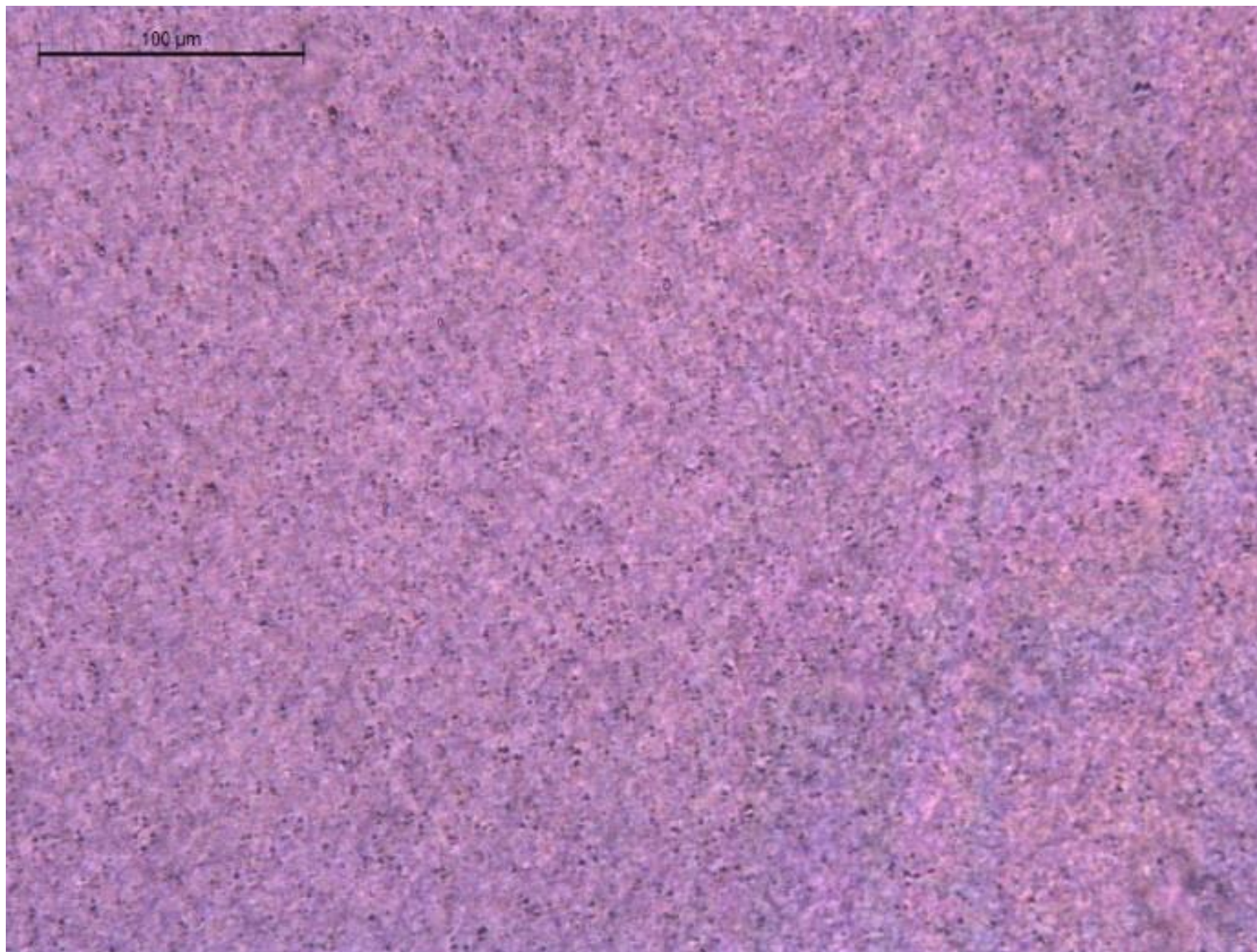


Figura 86 - PE 4 + 5%p de PVA, processado com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 200x. Escala exibe o valor de 100 μm .



Por último, quando comparando os perfis 1 e 3 para a dispersão de 5%p de PVA no PE 4, como visto na Figura 84, há a ocorrência de uma situação parecida com o visto para algumas amostras anteriores. Assim, as imagens capturadas do perfil 1 possuem uma menor translucidez para observar as partículas presentes no volume da amostra, enquanto estas estão mais visíveis para o perfil 3, onde há a percepção de uma microestrutura mais refinada, aparentemente com uma menor distância entre partículas, sem aglomerados, e um padrão de “manchas escuras” no fundo da imagem mais homogêneo, não havendo indicação de regiões com ausência de PVA. Deste modo, a análise visual parece indicar, ainda que de maneira não absoluta, que há uma melhor dispersão quando o sistema foi extrudado no perfil 3 em relação ao perfil 1, assim como esperado. Além disso, há uma percepção geral (especialmente para o perfil 3) que a dispersão presente nas amostras de PE 4 é superior à apresentada nos demais polietilenos, conforme previsto pela fundamentação teórica. As imagens disponíveis no APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA corroboram com esta afirmação.

Em termos de propriedades mecânicas, ambos tensão e deformação no escoamento ficaram basicamente idênticas para 5 e 10%p de PVA, podendo-se observar uma tendência, ainda que sutil, do aumento da tensão e deformação na ruptura, para o sistema com 10%p de PVA, e aumento da tensão de ruptura para 5%p, quando comparando os resultados dos perfis 1 e 3. Pode-se concluir que uma melhor dispersão pode ter colaborado (ainda que não significativamente) com as propriedades em tração em 5%p, e levado a uma tendência de melhoria do sistema com 10%p, coerente com o esperado em termos de capacidade de dispersão das condições de extrusão. Similarmente, melhorias, ainda que sutis, foram visualizadas para a resistência ao impacto na tração, para ambos os teores de PVA.

As propriedades reológicas das amostras também corroboram com os resultados de propriedades mecânica e de visualização da dispersão via MO, com um aumento de viscosidade complexa, G' e redução de $\tan \delta$, consistente com o esperado, salvo as amostras processadas com o Perfil 1, conforme discutido anteriormente.

Uma comparação geral entre diferentes matrizes foi feita na Figuras 87 e 88.

Figura 87 - Comparação entre resinas base de diluição (PE 1 a 4), quando extrudadas como o perfil de rosca 1. Escalas exibem os valores de 50 μm .

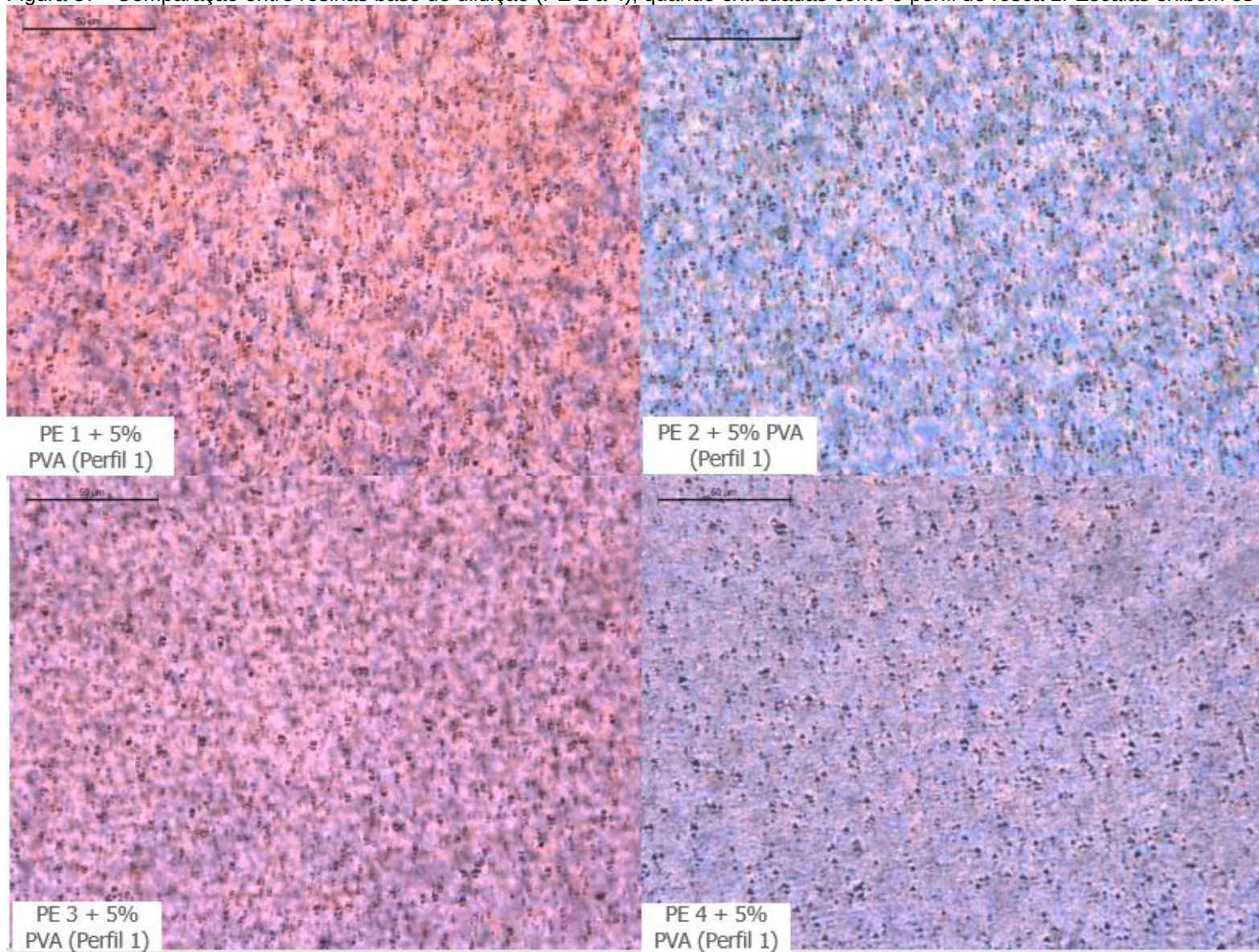
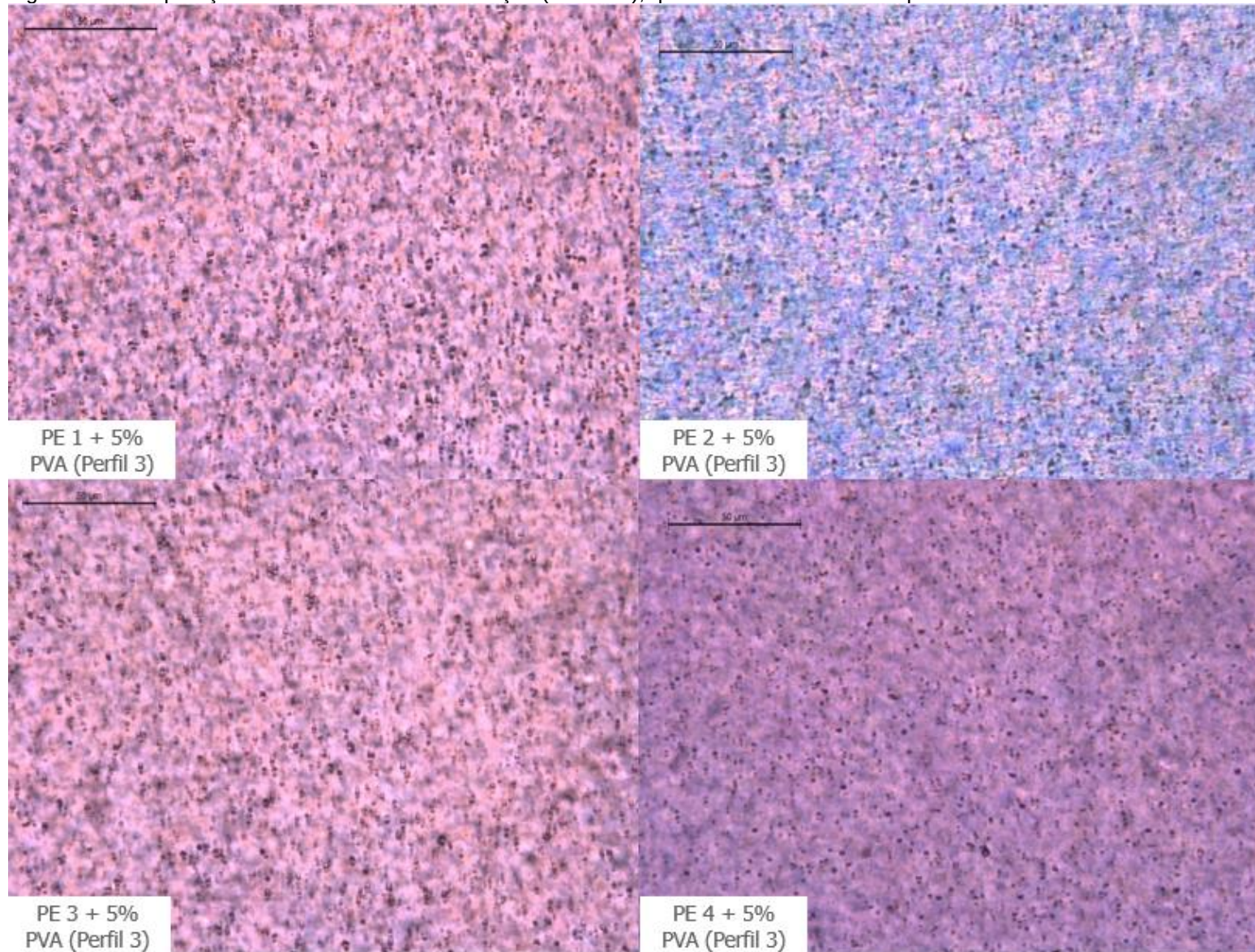


Figura 88 - Comparação entre resinas base de diluição (PE 1 a 4), quando extrudadas com o perfil de rosca 3.



De modo geral, não é possível observar grande diferença na capacidade de dispersão do *masterbatch* para o perfil de rosca 1, quando se altera a propriedade reológica da matriz. No entanto, isso pode ser observado para o perfil 3 em ambos PE 1 e PE 4, enquanto que, para o PE 2 e o PE 3 as dispersões parecem ter sido muito similares, apesar de os indícios serem menos claros pela natureza das imagens (dificuldades de visualização mais clara de camadas um pouco mais profundas, e possíveis deformações na superfície da amostra).

O ensaio de impacto na tração parece corroborar com estas visualizações (exceto para o PE 1, onde há redução da resistência para o perfil 3, apesar da observação de melhor dispersão).

O ensaio de tração uniaxial parece indicar que há melhoria de propriedades mecânicas (especialmente em ruptura) para melhores condições teóricas de mistura, ambos para 5 e 10%p de PVA.

De maneira similar, os ensaios reológicos indicam a mesma tendência que o observado para o ensaio de tração uniaxial – maiores valores de viscosidade, módulo de armazenamento, e menor $\tan \delta$, que no geral, são indicadores de melhor dispersão.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a influência de parâmetros reológicos de diferentes matrizes de polietileno de alta densidade (PEAD), juntamente às condições de processamento em extrusão dupla-rosca, na capacidade de mistura de um *masterbatch* que consiste na blenda compatibilizada de PEAD e PVA seletivamente reticulado, assim como nas propriedades mecânicas e reológicas dos produtos diluídos, que contemplavam 5 e 10%p de PVA. Dadas as considerações sobre o processamento trazidas, os seguintes pontos podem ser concluídos:

- Para a tensão de escoamento, observou-se um efeito de reforço mediante a adição do *masterbatch*, com maiores aumentos para os polietilenos de viscosidade intermediária. O teor de PVA também teve um efeito diretamente proporcional (sutil). De modo geral, não houve clara influência dos parâmetros de processamento;
- Houve redução da deformação no escoamento mediante a adição de PVA. Uma leve tendência de atenuação da queda deste valor mediante melhores condições de mistura foi vista. Não houve alteração significativa em termos de desvio padrão. Por fim, ficou evidente que o fator preponderante para esta propriedade foi a fração mássica de PVA.
- Para a tensão de ruptura, a seleção de resina apresentou o comportamento esperado, onde percebeu-se uma redução drástica para a resina menos viscosa (PE 1, na casa dos 30%). Também ficou perceptível o aumento de TR para melhores condições de mistura e para o uso de resinas mais viscosas e elásticas. Por fim, o teor de PVA teve um papel importante especialmente para os PEs 2, 3 e 4;
- O alongamento na ruptura foi a propriedade que sofreu as maiores alterações (quedas de 35 a 77%). A seleção de resina apresentou o comportamento esperado. A fração mássica de PVA foi novamente um fator preponderante. Observaram-se melhorias mediante alteração de perfil de rosca (ainda que não para todos os casos). O PE 1 foi o polímero mais afetado;
- O ensaio de impacto na tração não demonstrou tenacificação do PEAD. Este apresentou uma tendência contrária ao esperado e ao observado na análise de

tração uniaxial e de reometria. O PE1 e o PE 3 apresentaram a melhor performance, com as menores quedas, enquanto o PE 4, apresentou as maiores quedas. As tendências de com o perfil de rosca variaram com diferentes resinas e teores de PVA. A degradação da matriz e a própria adição das partículas do PVA e de seu veículo de polietileno, podem ter afetado este resultado.

Os ensaios reológicos - dadas as considerações expostas no final da seção

- 5.3.4 PE 4 – indicam que propriedades medidas (η^* , G' , G'' , $\tan \delta$) variaram de maneira mais intensa para as resinas de menor viscosidade e para melhores condições de mistura, e por fim, para maiores teores de PVA. Essa variação foi mais intensa para o regime de baixas frequências para o PE 1 e 2, no entanto, o mesmo não foi observado para o PE 3 e PE 4, onde acredita-se que algum fator, como por exemplo, a deformação das partículas de segunda fase, assim como a presença do veículo do *masterbatch*, com propriedades reológicas distintas, podem ter afetado esta dependência.
 - Em suma, as análises de reologia e tração uniaxial apresentaram as tendências que a fundamentação teórica previa.
- Dadas as considerações em termos de avaliação visual de dispersão por microscopia óptica, para 5%p de PVA, há a percepção que o PE 1 e o PE 4 tiveram melhor mistura para o perfil 3, enquanto que o PE 2 e PE 3, apresentaram aspectos basicamente equivalentes entre perfis. Houve diferença perceptível entre as matrizes, onde o PE 4 parece ter apresentado dispersão superior às demais, PE 2 e PE 3 foram semelhantes entre si, e o PE 1 apresentou o pior aspecto, assim como previsto. A MO demonstrou-se uma técnica interessante, onde o previsto pela fundamentação teórica foi observado de maneira geral, porém, demonstrou-se muito susceptível às condições de captura de imagem e preparação da amostra, onde pequenos desvios podem comprometer a visualização plena de partículas ao longo da espessura, assim como o contraste trazido pelo filtro polarizador pode dificultar as visualizações;
- A tentativa de melhor visualização da morfologia por microscopia óptica com *hot stage* não foi bem-sucedida.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de dispersão de masterbatch de PE/PVA seletivamente reticulado com veículos de PEADs de menor viscosidade (dispersão teoricamente facilitada), assim como avaliação destes sistemas em propriedades mecânicas, reológicas e resistência ao tensofissuramento ambiental;
- Compreensão profunda do mecanismo de atuação das partículas de PVA em propriedades como resistência ao tensofissuramento ambiental, rigidez e resistência ao impacto;
- Compreensão profunda do efeito da dispersão na resistência ao tensofissuramento ambiental;
- Compreensão profunda do efeito do tamanho de partícula de PVA na capacidade de dispersão, assim como em propriedades mecânicas, reológicas e resistência ao tensofissuramento ambiental;
- Compreensão profunda do efeito do grau de reticulação do PVA na capacidade de dispersão, assim como em propriedades mecânicas, reológicas e resistência ao tensofissuramento ambiental;

REFERÊNCIAS

- 1 BARNES, H. A. A review of the rheology of filled viscoelastic systems. **Rheology reviews**, British Society of Rheology, p. 1 – 36, 2003.
- 2 SHENOY, A. V. **Rheology of Filled Polymer Systems**. 1. ed. India: Springer Netherlands, 1999.
- 3 KUNDIE, F, et al. Effects of Filler Size on the Mechanical Properties of Polymer-filled Dental Composites: A Review of Recent Developments. **Journal Of Physical Science**, v. 29, n. 1, p. 141-165, abr. 2018.
- 4 FU, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, set. 2008.
- 5 CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Thermoplastic elastomers based on elastomer/thermoplastic blends dynamically vulcanized. In: AL-MALAIKA, S. **Reactive Modifiers for Polymers**. Reino Unido: Blackie Academic & Professional, 1. ed. cap. 9, p. 349–391, 1997.
- 6 HABERT, A. C. et al. **Polyolefin compositions with improved mechanical and barrier properties**. Depositante: Braskem S.A. e Universidade Federal do Rio de Janeiro. WO n. WO2017054066A2. Depósito: 30 set. 2016.
- 7 FARAH, M. et al. Selective Modification to an Innovative New High ESCR HDPE. Trabalho apresentado no **35th International Conference of the Polymer Processing Society**, 2019 Esmina, Turquia.
- 8 PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene – Structure, Properties and Applications**. 1. ed. Estados Unidos da América: CRC Press, 2000.
- 9 BALTÁ-CALLEJA, F. J.; HOSEMAN, R. Distribution of chain defects and microstructures of melt crystallized polyethylene. II. Influence of defect size and of plastic deformation. **Journal Of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 18, n. 5, p. 1159-1165, maio 1980.
- 10 SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. Estados Unidos da América: Editora John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- 11 LOBO, V. M. M.; PAPANCEA, A.; PATACHIA, S.; VALENTE, A. J. M. **Poly(Vinyl Alcohol) [PVA] – Based Polymer Membranes**. Estados Unidos da America: Nova Science Publishers, 2009.
- 12 GAAZ, T. et al. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. **Molecules**, v. 20, n. 12, p. 22833-22847, 2015.
- 13 WONG, S-S. et al. Crystallization of poly(vinyl alcohol) during solvent removal: Infrared characterization and mathematical modeling. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 8, p. 930-935, 2007.
- 14 MARIA, T. M. C. et al. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 2, p. 191-199, 2008
- 15 ARDHYANANTA, H. et al. Physical, tensile, and biodegradability properties of cross-linked polyvinyl alcohol/palm kernel shell powder biocomposites, **BioResources**, v. 13 n. 3, p. 5711-5724, 2018.
- 16 BHATTACHARYA, A.; GOHIL, J. M.; RAY, P. Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol). **Journal of Polymer Research**, v. 13, n.2, p. 161–169, 2006.

- 17 LIANG, M.; LU, C. H.; ZHAO, B. Solvent-free esterification of poly(vinyl alcohol) and maleic anhydride through mechanochemical reaction. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, n. 11, p. 1353–1356, 2007.
- 18 XIAOLIANG, W. et al. In situ cross-linked and highly carboxylated poly(vinyl alcohol) nanofibrous membranes for efficient adsorption of proteins. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 36, p. 7281-7290, 2015.
- 19 P. V. VAN PUYVELDE AND P. MOLDENAERS. Rheology and morphology development in immiscible polymer blends. **Rheology Reviews**, British Society of Rheology, p. 101-145, 2005.
- 20 ALFREDO CAMPO, E. **The Complete Part Design Handbook: For Injection Molding of Thermoplastics**. 1. ed. Estados Unidos da América: Hanser Gardner Publications, 2006.
- 21 ISMAIL, S. H.; BAKAR, A. A. The Effect of Compatibilizer and Coupling Agent on the Properties of Paper Sludge Filled Polypropylene (PP)/Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM) Composites. **Polymer-plastics Technology And Engineering**, v. 44, n. 5, p. 863-879, jun. 2005.
- 22 MA, H. et al. Effect of Compatibilizer Concentration on Rheological Behavior, Morphologies, and Mechanical Properties of PVDF/TPU Blends. **Macromolecular Materials And Engineering**, v. 297, n. 2, p. 136-144, jul. 2011.
- 23 MARTIN, G.; BARRES, C.; SONNTAG, P.; GAROIS, N.; CASSAGNAU, P. Morphology development in thermoplastic vulcanizates (TPV): Dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p.3257-3268, 2009.
- 24 GEORGE, S. et al. Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile–butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization. **Polymer**, v. 40, n. 15, p. 4325–4344, jul. 1999.
- 25 LÓPEZ MANCHADO M. A.; KENNY J. M. Use of Benzene-1,3-Bis(Sulfonyl)Azide as Crosslinking Agent of TPVs Based on EPDM Rubber—Polyolefin Blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 2, p. 198–210, mai. 2001.
- 26 RAGHUL, S. S. et al. Biodegradation of polyvinyl alcohol-low linear density polyethylene-blended plastic film by consortium of marine benthic vibrios. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 1827–1834, mai. 2013.
- 27 YAN, X. et al. Microstructure Evolution of Immiscible PP-PVA Blends Tuned by Polymer Ratio and Silica Nanoparticles. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1031, set. 2018.
- 28 REZANOVA, N. et al. Morphology and Rheology of Nanofilled PP / PVA Blends. **Materiale Plastice**, v. 54, n. 4, p. 735–739, 30 dez. 2017.
- 29 KU, T.-H.; LIN, C.-A. Rheological Properties of Thermoplastic Polyvinyl Alcohol and Polypropylene Blend Melts in Capillary Extrusions. **Journal of Polymer Research**, v. 12, n. 1, p. 23–29, fev. 2005.
- 30 JANG, J.; LEE, D. K. Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1599–1607, mar. 2004.
- 31 KIM, D. et al. Preparation and characterization of LDPE/PVA blend films filled with glycerin-plasticized polyvinyl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 22, fev. 2015.
- 32 STRIBECK, N. et al. Extruded blend films of poly(vinyl alcohol) and polyolefins: common and hard-elastic nanostructure evolution in the polyolefin during straining as monitored by SAXS. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 3,

- mar. 2013. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/14/3/035006>. Acesso em: 15 dez. 2021.
- 33 SCHMUKLER, S.; SHIDA, M.; MACHONIS JUNIOR, J. **Polyvinyl alcohol alloys and method of making the same**. Depositante: Norchem, Inc. US4575532A. Depósito: 8 fev. 1984. Concessão: 11 mar. 1986. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e7/82/17/2de54efe184b01/US4575532.pdf>. Acesso em: 10 dez. de 2021.
- 34 NORDIN, R. et al. Performance improvement of (linear low-density polyethylene)/poly(vinyl alcohol) blends by in situ silane crosslinking. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 18, n. 2, p. 120–128, abr. 2012.
- 35 AMEER, Z. J. A.; AL-MUTAIRI, N. H. Miscibility Improvement of LDPE/PVA Blends with Maleic Acid Additions. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 433, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/433/1/012074/pdf>. Acesso em: 16 dez. 2021.
- 36 HYUN, K. et al. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). **Progress In Polymer Science**, v. 36, n. 12, p.1697-1753, dez. 2011.
- 37 VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; SÉGUÉLA, R.; DUCHET-RUMEAU, R.; SYLVAIN BOUCARD AND, AND PATRICK PRELE. Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v.38 n, 23, p. 9661-9669, 2005.
- 38 A Basic Introduction to Rheology. **Malvern Instruments Limited**. Disponível em: <<https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP160620BasicIntroRheology.pdf>>. Acesso em 02 de novembro de 2019.
- 39 RUEDA, M. M. Rheology and applications of highly filled polymers: a review of current understanding. **Progress In Polymer Science**, v. 66, p. 22-53, mar. 2017.
- 40 KOHLGRÜBER, K. **Co-Rotating Twin-Screw Extruders - Fundamentals, Technology, and Applications**.1. ed. Alemanha: Hanser Publisher, 2008;
- 41 NETTO, J. M. J. **Projeto de uma miniextrusora dupla-roscas corrotativa vertical para aplicação em Manufatura Aditiva**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- 42 VILLMOW, T.; KRETZSCHMAR, B.; PÖTSCHKE, P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. **Composites Science And Technology**, v. 70, n. 14, p. 2045 - 2055, nov. 2010.
- 43 WESHOLOWSKI, J.; BERGHAUS, A.; THOMMES, M. Inline Determination of Residence Time Distribution in Hot-Melt-Extrusion. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 49 - 59, abr. 2018.
- 44 BIGG, D.M. Rheological behavior of highly filled polymer melts. **Polymer Engineering and Science**, v. 23, n. 4, p. 206-210, 1983.
- 45 BURCH, H. E.; SCOTT, C. E. Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends. **Polymer**, v. 42, n. 17, p. 7313-7325, ago. 2001.
- 46 GARCÍA, M.G.; MARCHESE, J.; OCHOA, N.A. Effect of the Particle Size and Particle Agglomeration on Composite Membrane Performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2417-2424, fev. 2010.
- 47 FU, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p.933-961, set. 2008.

- 48 KUNDIE, F, et al. Effects of Filler Size on the Mechanical Properties of Polymer-filled Dental Composites: A Review of Recent Developments. **Journal Of Physical Science**, v. 29, n. 1, p.141-165, abr. 2018.
- 49 CHANDRADASS, J. et al. Effect of Clay Dispersion on Mechanical, Thermal and Vibration Properties of Glass Fiber-Reinforced Vinyl Ester Composites. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, v. 27, n. 15, p. 1585-1601, jun. 2008.
- 50 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4703 Standard practice for compression molding thermoplastic materials into test specimens, plaques, or sheets**, 2016.
- 51 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638 Standard test method for tensile properties of plastics**, 2014.
- 52 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8256 Plastics - determination of tensile-impact strength**, 2004.
- 53 TA INSTRUMENTS. **Discovery Hybrid Rheometer**. Disponível em: http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dhr_brochure.pdf. Acesso em: out. 2019.
- 54 MEEUW, H.; WISNIEWSKI, V.; FIEDLER, B. Frequency or Amplitude? Rheo-Electrical Characterization of Carbon Nanoparticle Filled Epoxy Systems. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 999, set. 2018.
- 55 AMJADI, M.; FATEMI, A. Tensile Behavior of High-Density Polyethylene Including the Effects of Processing Technique, Thickness, Temperature, and Strain Rate. **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1857-1870, ago. 2020.
- 56 CHOI, B.; WEINHOLD, J.; REUSCHLE, D.; KAPUR, M. Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 11, p. 2085-2091, jun. 2009.
- 57 BAWN, C. S. H. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- 58 KRISHNASWAMY, R. K.; YANG, Q.; FERNANDEZ-BALLESTER, L.; KORNFIELD, J. A. Effect of the Distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene. **Macromolecules**, v. 41, n. 5, p. 1693-1704, mar. 2008.
- 59 OSMAN, M. A.; ATALLAH, A.; SUTER, U. W. Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE–calcium carbonate composites. **Polymer**, v. 45, n. 4, p. 1177-1183, fev. 2004.
- 60 BROOKS, N.W.J.; DUCKETT, R.A.; WARD, I.M.. Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene. **Polymer**, v. 40, n. 26, p. 7367-7372, dez. 1999.
- 61 MAHDI, E.; DEAN, A. The Effect of Filler Content on the Tensile Behavior of Polypropylene/Cotton Fiber and poly(vinyl chloride)/Cotton Fiber Composites. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 753-769, fev. 2020
- 62 ELHRARI, W. et al. The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends. **Research & Development In Material Science**, v. 7, n. 5, ago. 2018. Disponível em: <https://crimsonpublishers.com/rdms/fulltext/RDMS.000672.php>. Acesso em 12 jan. 2021.
- 63 BARTCZAK, Z.; ARGON, A.S.; COHEN, R.E.; WEINBERG, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: i. high-density polyethylene toughened with rubbers. **Polymer**, v. 40, n. 9, p. 2331-2346, abr. 1999.
- 64 MOHAMMED, N. A. Studying the Mechanical Properties And Morphology of Ternary Blends Of Polyethylene. **Eng.& Tech. Journal**, v.27, n. 6, p. 1197-1202, 2009.

- 65 CHO, K.; LEE, B. H.; HWANG, K.; LEE, H.; CHOE, S. Rheological and mechanical properties in polyethylene blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 12, p. 1969-1975, 1998.
- 66 INSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J.; ZWEIFEL, H. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation And Stability**, v. 34, n. 1-3, p. 279-293, jan. 1991.
- 67 PINHEIRO, L.A.; CHINELATTO, M.A.; CANEVAROLO, S.V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation And Stability**, v. 86, n. 3, p. 445-453, dez. 2004.
- 68 AHO, J. **Rheological characterization of polymer melts in shear and extension : measurement reliability and data for practical processing**. 2011. Tese de Doutorado (Ciência de Materiais) - Tampere University Of Technology, Tampere, 2011.
- 69 MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements, and Applications**. New York: Wiley-Vhc, 1994.
- 70 ARCHER, L. A. Polymer disentanglement in steady-shear flow. **Journal Of Rheology**, v. 43, n. 6, p. 1617-1633, nov. 1999.
- 71 STADLER, F. J.; KASCHTA, J.; MÜNSTEDT, H.; BECKER, F.; BUBACK, M. Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylene. **Rheologica Acta**, v. 48, n. 5, p. 479-490, dez. 2008.
- 72 DARTORA, P. C.; SANTANA, R. M. C.; MOREIRA, A. C. F. The influence of long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. **Polímeros**, v. 25, n. 6, p. 531-539, dez. 2015.
- 73 HAMMANI, S. et al. Morphology, Rheology and Crystallization in Relation to the Viscosity Ratio of Polystyrene/Polypropylene Polymer Blends. **Materials**, v. 13, n. 4, p. 926-945, 2020.
- 74 GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J. F. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. **Macromolecules**, v. 26, n. 2, p. 320-329, 1993.
- 75 DEYRAIL, Y.; MICHEL, A.; CASSAGNAU, P. Morphology in Immiscible Polymer Blends During Solidification of an Amorphous Dispersed Phase under Shearing. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1017-1027, dez. 2002.
- 76 GAO, M. et al. An Optical Microscopy Study on the Phase Structure of Poly(l-lactide acid)/Poly(propylene carbonate) Blends. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 32, p. 9832-9837, ago. 2012.
- 77 VESELY, D. Microstructural characterization of polymer blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 12, p. 1586-1593, jun. 1996.
- 78 GLASKOVA, T. et al. Quantitative optical analysis of filler dispersion degree in MWCNT-epoxy nanocomposite. **Composites Science And Technology**, v. 72, n. 4, p. 477-481, fev. 2012.
- 79 SANTOS, R. et al. Effects of Particle Size and Surface Chemistry on the Dispersion of Graphite Nanoplates in Polypropylene Composites. **Polymers**, v. 10, n. 2, p. 222-235, fev. 2018.
- 80 GARCÍA, M. G. et al. Effect of the particle size and particle agglomeration on composite membrane performance. **Journal Of Applied Polymer Science**, p. 2417-2424, jun. 2010.
- 81 HASHIMOTO, M. Time-Evolution of Polymer Spherulite Formation Investigated by Light Scattering. **Polymer Journal**, v. 36, n. 8, p. 594-599, ago. 2004.

82 SEVEN, K. M.; COGEN, J. M.; GILCHRIST, J. F.. Nucleating agents for high-density polyethylene-A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 5, p. 541-554, fev. 2016.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAXIAL - GRÁFICOS

Figura 89 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 Puro (Perfil 3).

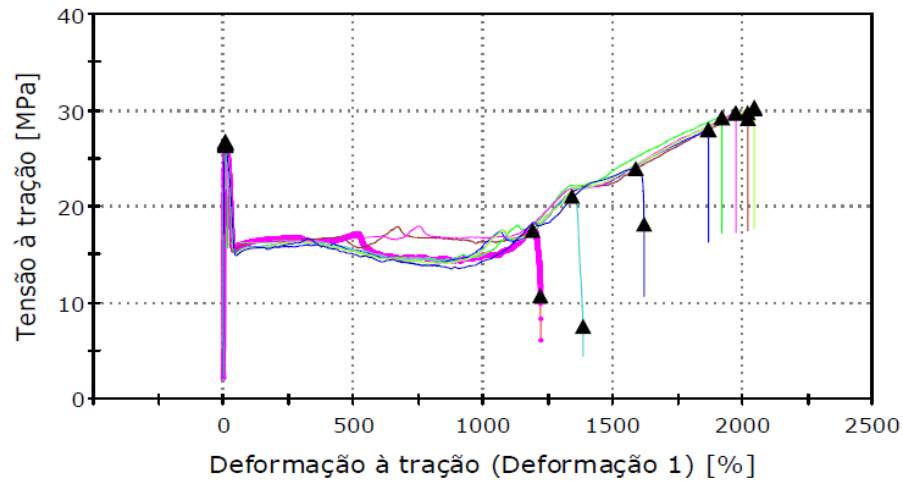


Figura 90 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).

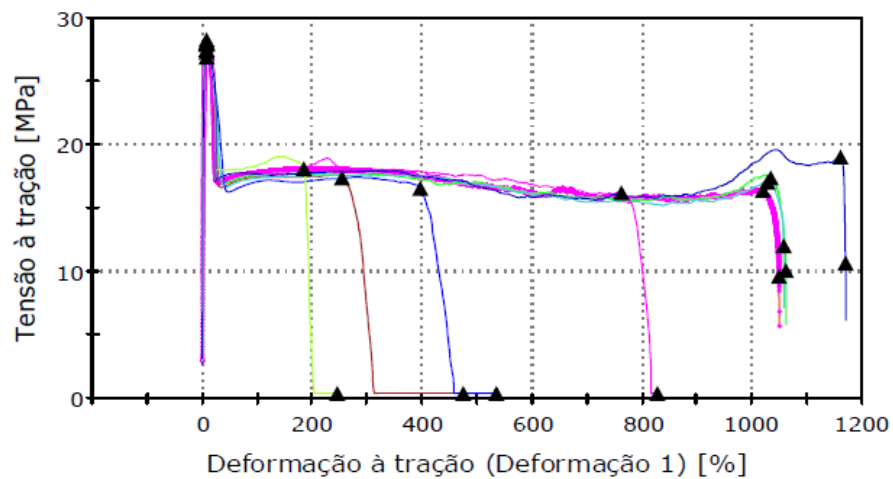


Figura 91 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).

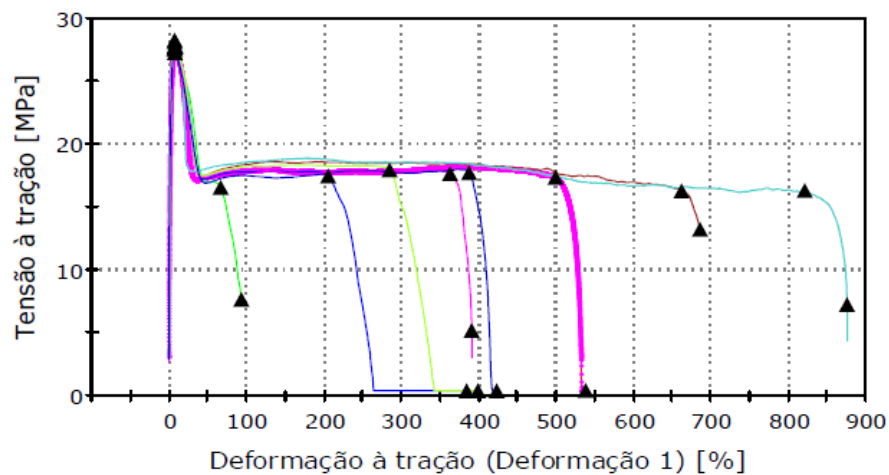


Figura 92 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).

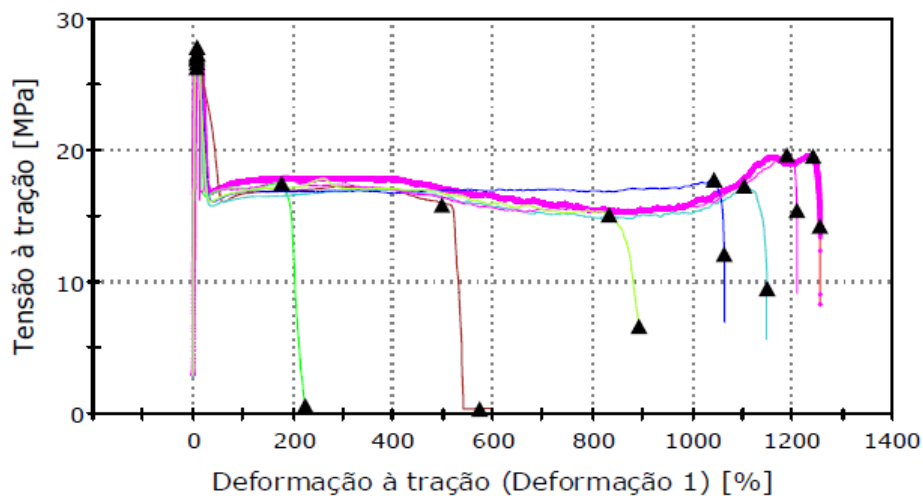


Figura 93 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).

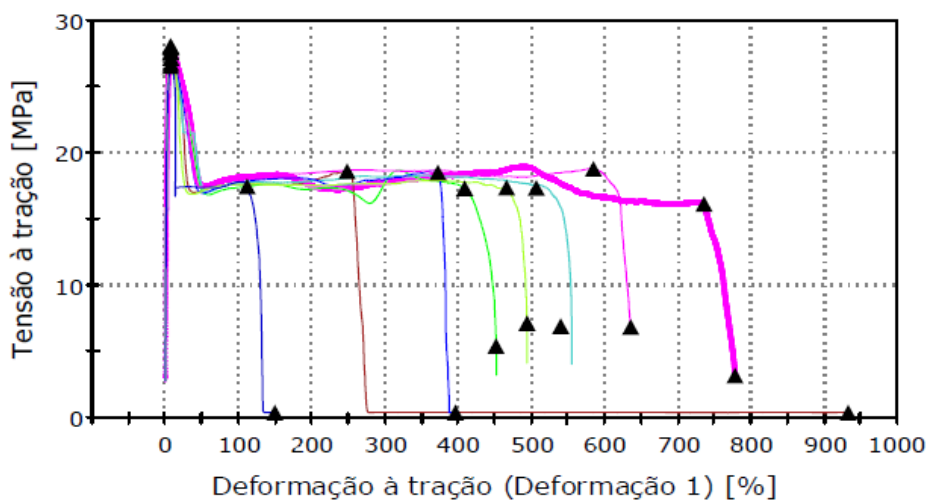


Figura 94 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).

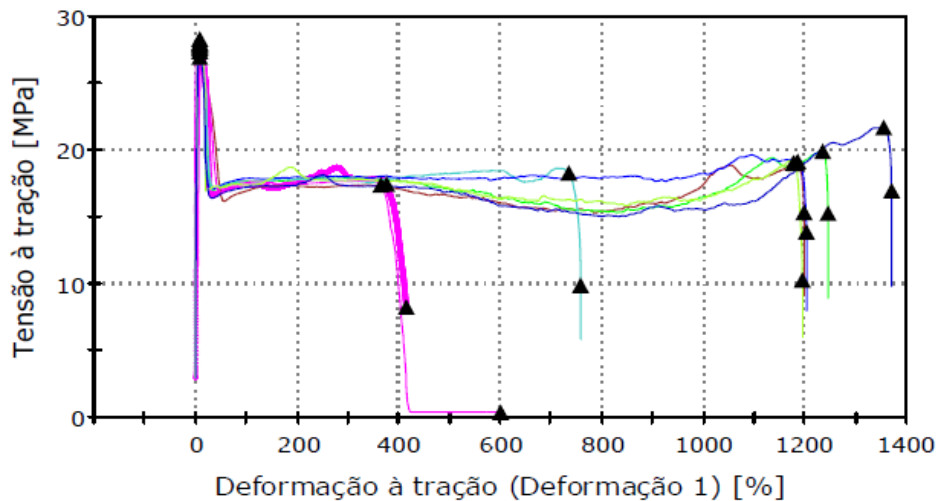


Figura 95 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).

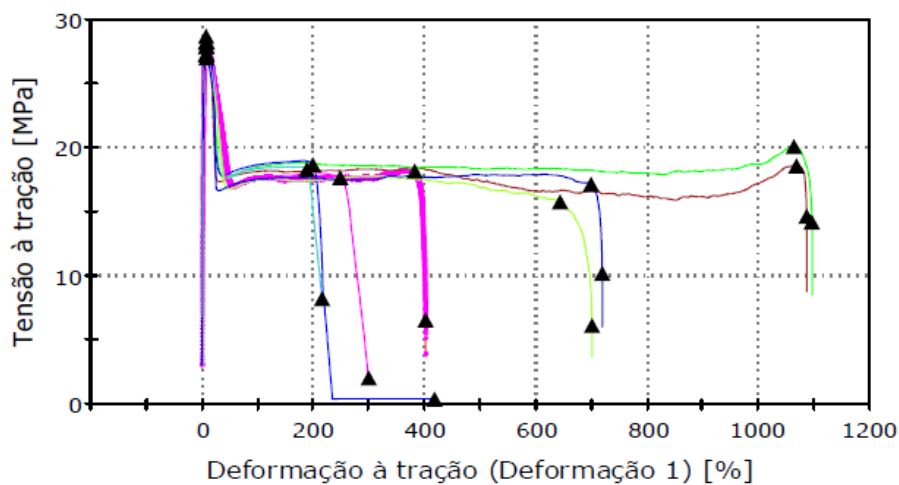


Figura 96 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 Puro (Perfil 3).

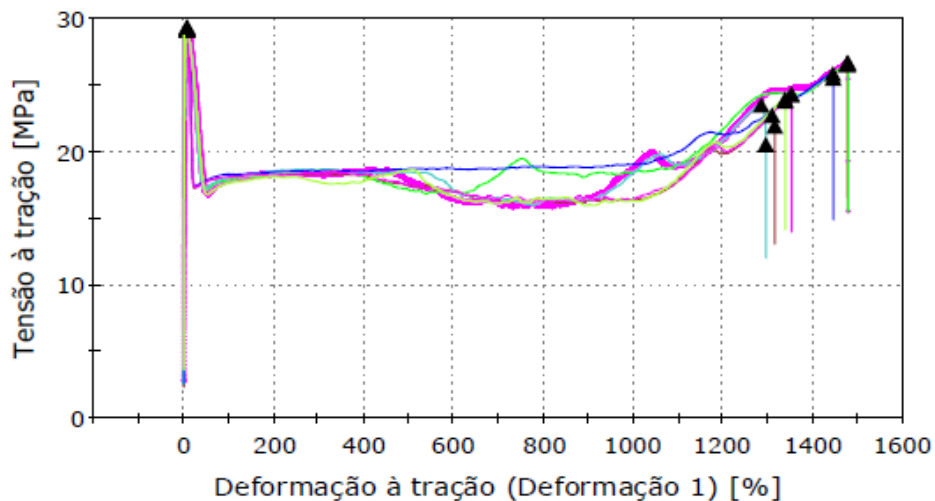


Figura 97 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1).

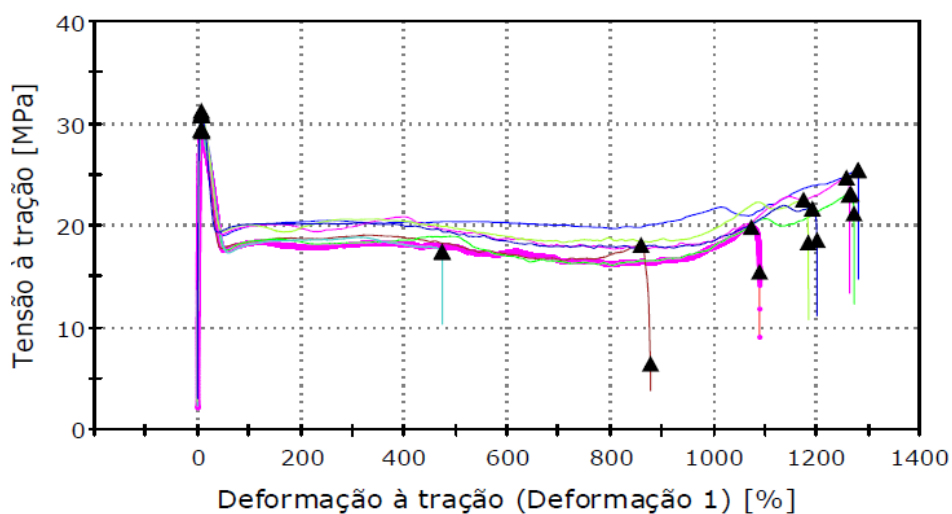


Figura 98 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 1).

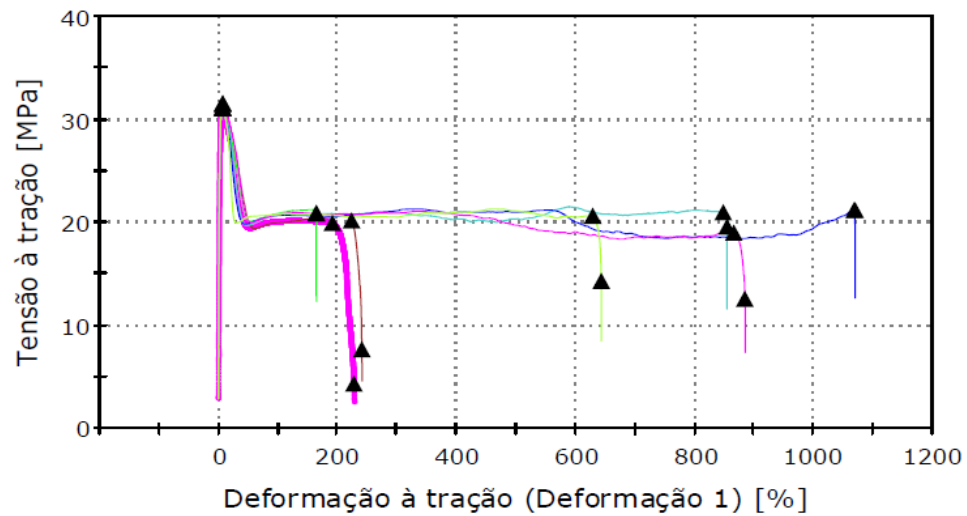


Figura 99 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2).

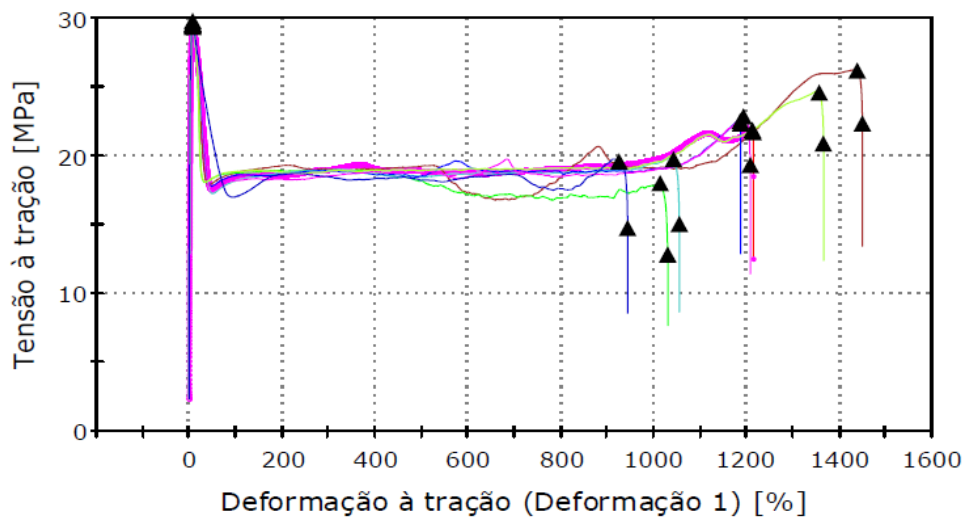


Figura 100 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3).

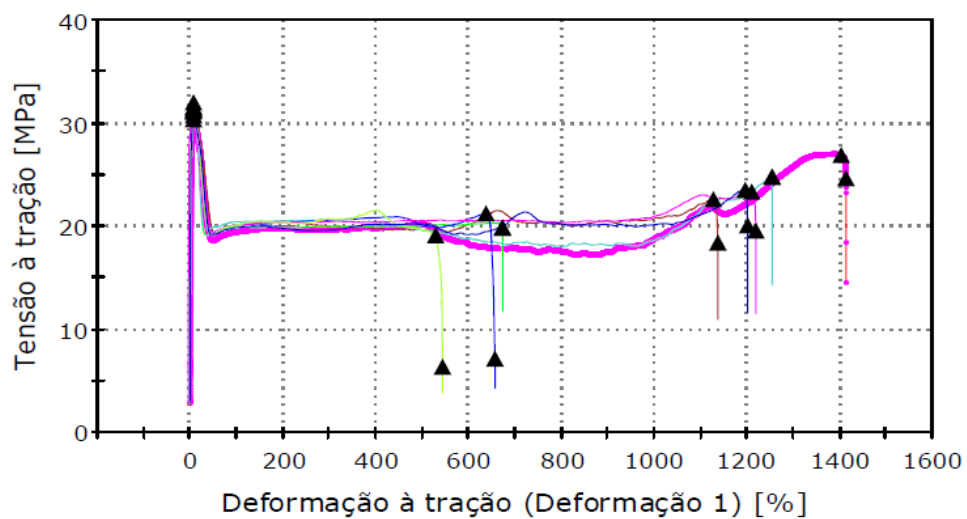


Figura 101 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3).

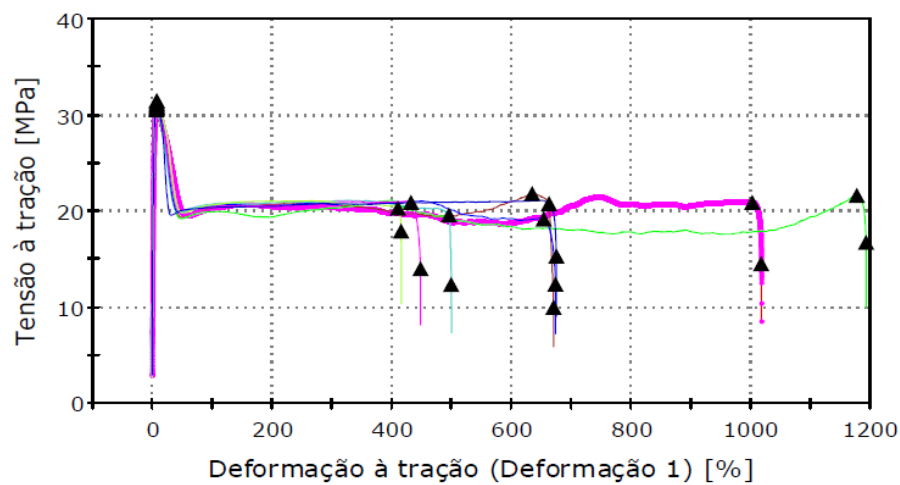


Figura 102 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 Puro (Perfil 3).

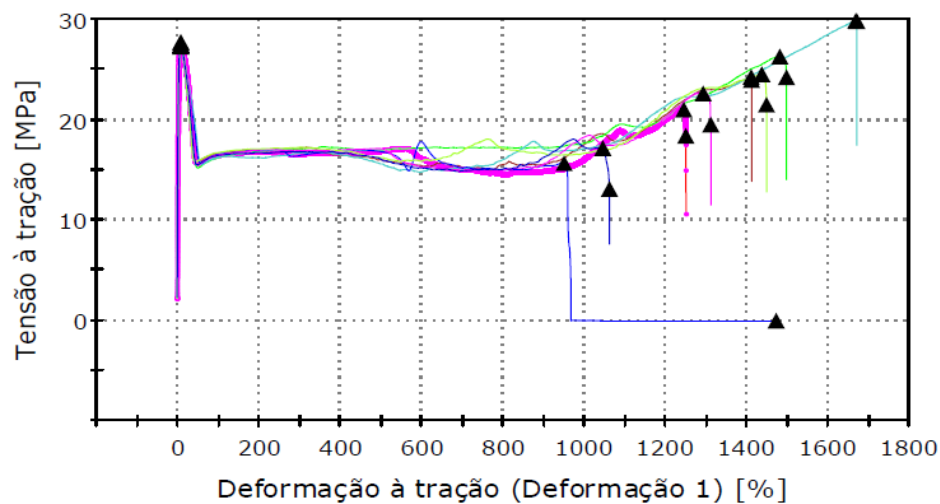


Figura 103 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).

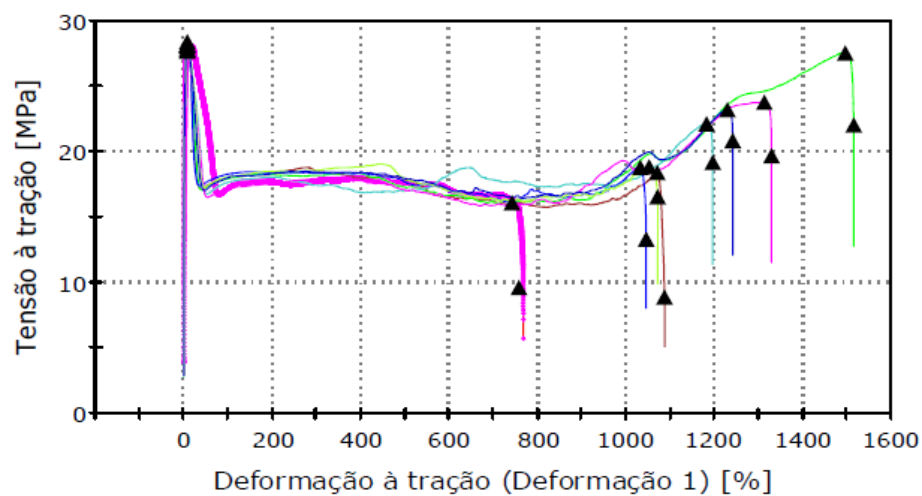


Figura 104 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).

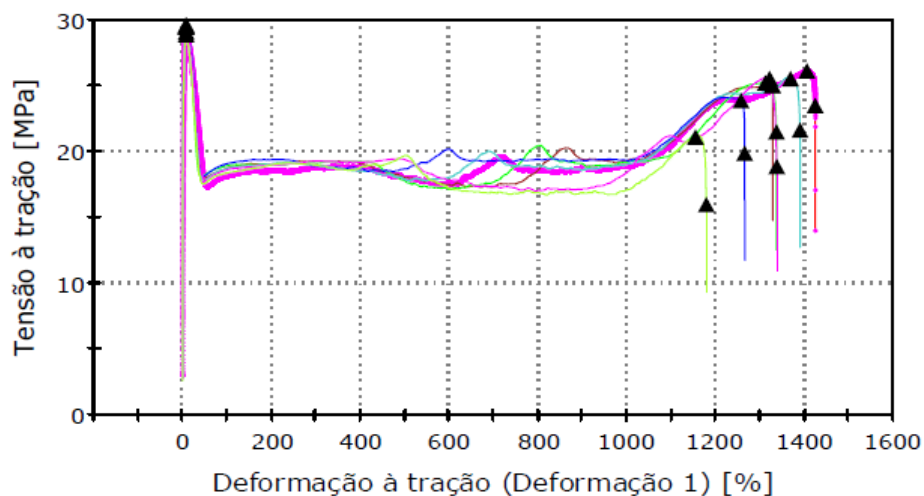


Figura 105 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).

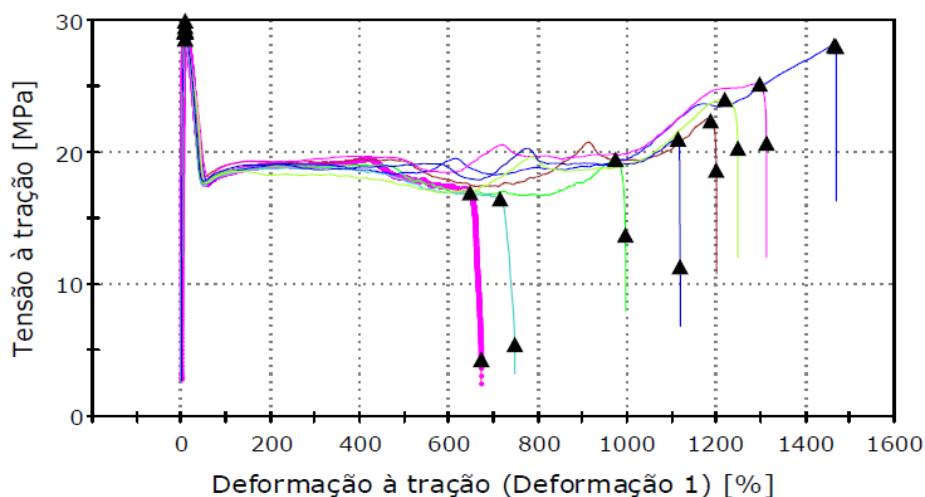


Figura 106 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).

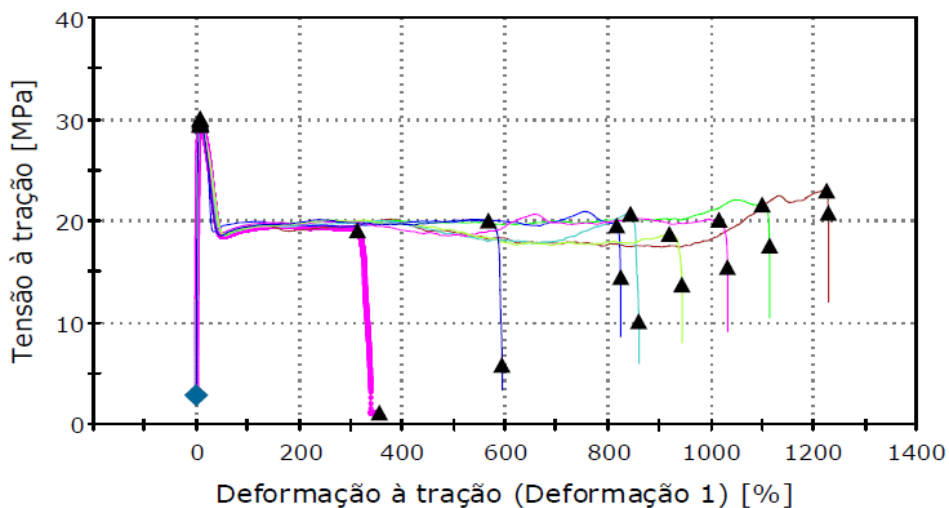


Figura 107 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 Puro (Perfil 3).

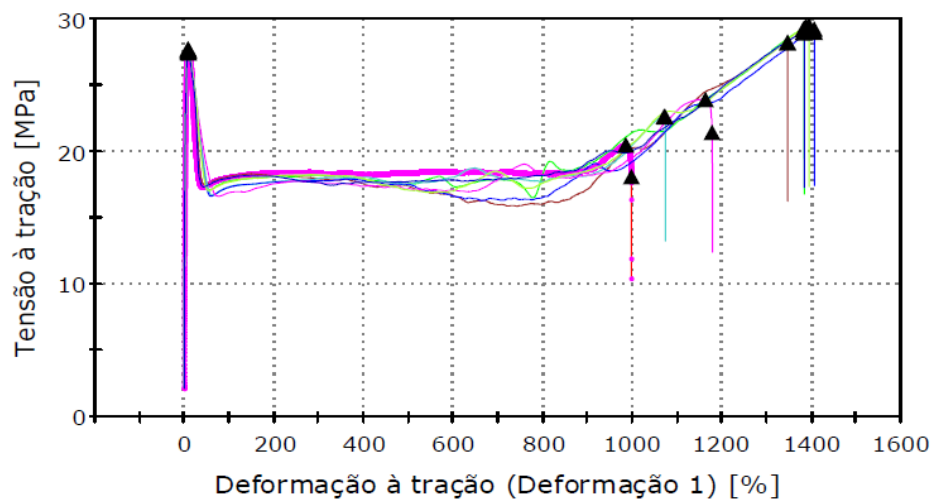


Figura 108 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).

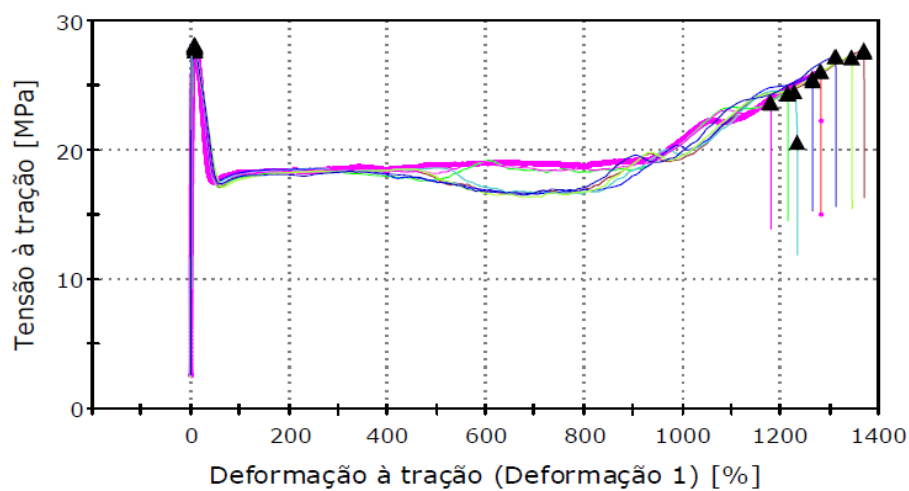


Figura 109 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).

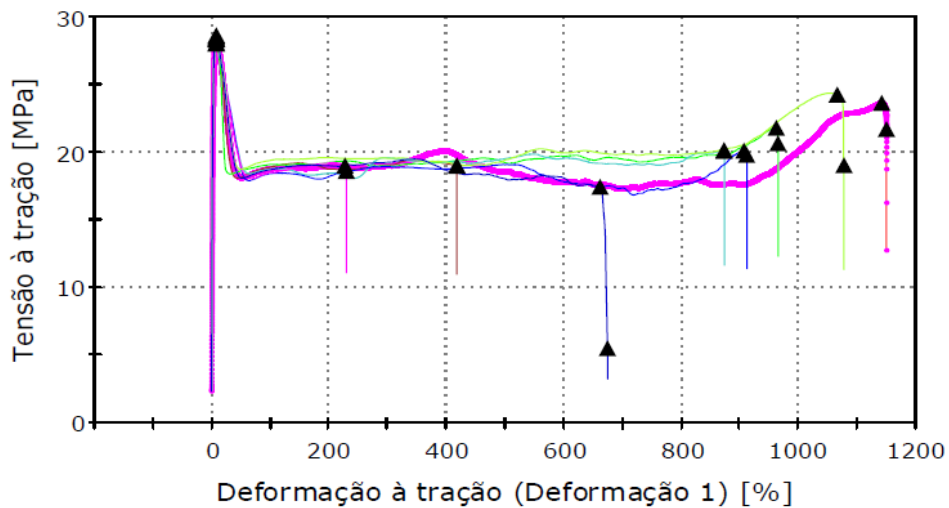


Figura 110 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).

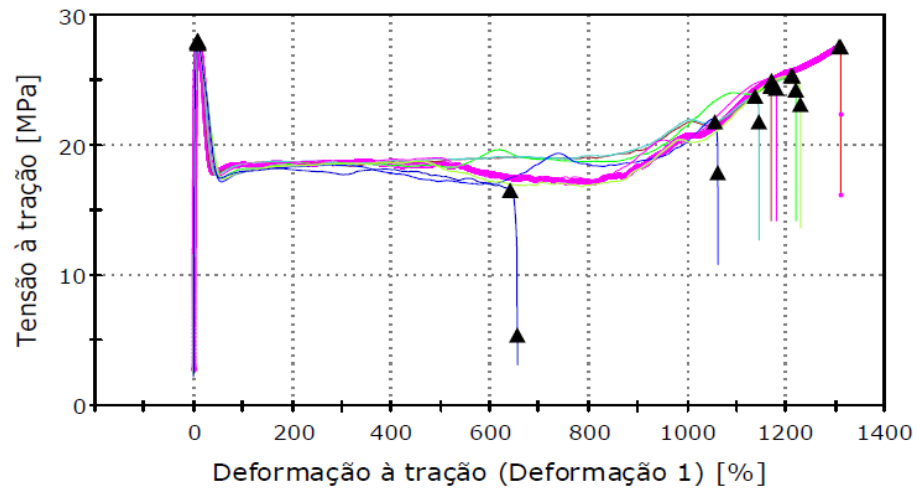


Figura 111 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).

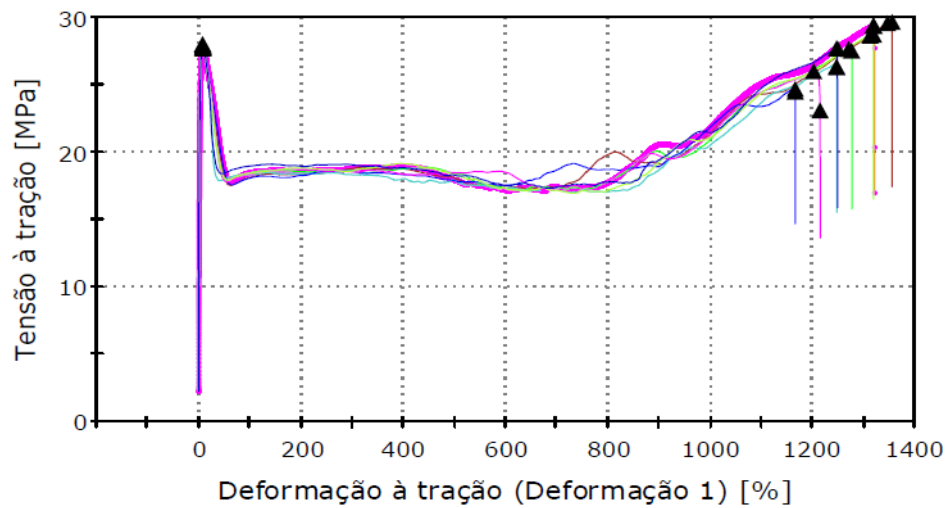
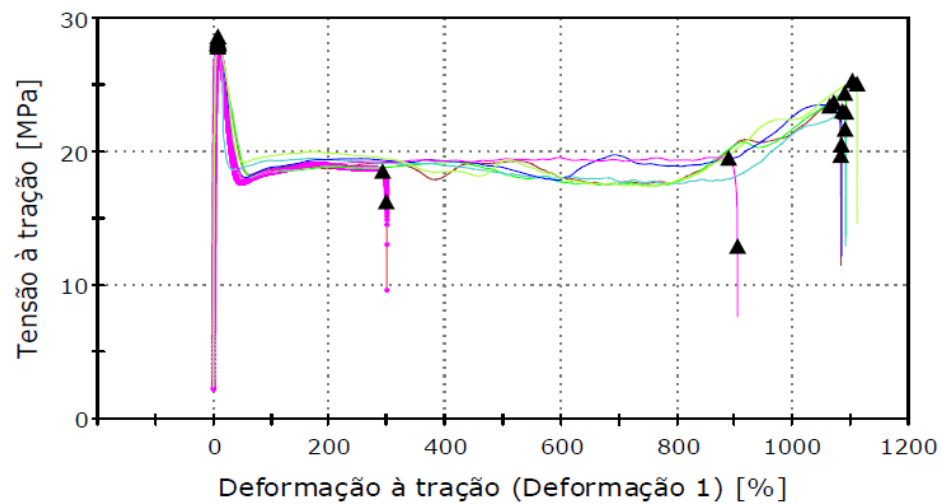


Figura 112 - Gráficos tensão x deformação do ensaio de tração da amostra PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).



APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS – TRAÇÃO UNIAXIAL – DADOS CRUS

Tabela 24 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 (Puro).

PE 1 (Puro)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	26,7	17,6	8,8	1189
2	26,5	29,2	8,4	2016
3	26,6	29,3	8,3	1916
4	26,5	21,1	8,4	1341
5	26,4	28	8,6	1863
6	26,7	29,7	8,4	1968
7	26,8	30,2	8,5	2041
8	26,8	24	8	1586
Média	26,6	26,1	8,4	1740
Desvio padrão	0,2	4,7	0,2	328
CV	0,6	18	2,8	19

Tabela 25 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	28,1	16,4	8,1	1017
2	27,5	17,4	7,9	254
3	27,9	17,4	8,2	1031
4	27,3	17,1	8,2	1026
5	26,9	16,6	8,2	396
6	28,0	16,3	8,0	761
7	28,3	18,1	8,0	184
8	28,0	19,0	8,0	1158
Média	27,7	17,3	8,1	728
Desvio padrão	0,5	0,9	0,1	393
CV	1,7	5,4	1,2	54

Tabela 26 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,5	17,4	7,6	499
2	28,2	16,3	7,5	661
3	27,7	16,6	7,5	67
4	28,1	16,3	7,7	820
5	27,6	17,5	7,6	206
6	27,8	17,7	7,7	362
7	27,7	18,0	8,1	285
8	27,2	17,8	8,0	387
Média	27,7	17,2	7,7	411
Desvio padrão	0,3	0,7	0,2	244
CV	1,1	3,9	3,1	59

Tabela 27 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,8	19,6	8,0	1238
2	27,3	15,9	8,1	497
3	27,3	17,5	7,9	177
4	26,3	17,3	7,8	1101
5	26,6	17,8	8,0	1041
6	27,1	19,7	7,8	1186
7	26,9	15,1	7,8	831
Média	27,1	17,6	7,9	867
Desvio padrão	0,5	1,7	0,1	395
CV	1,9	9,7	1,3	46

Tabela 28 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,9	16,2	7,7	734
2	26,7	18,6	7,5	248
3	27,6	17,4	7,3	408
4	28,0	17,4	7,3	506
5	27,6	18,5	7,7	372
6	28,0	18,8	7,7	584
7	27,2	17,4	7,4	466
8	26,5	17,5	7,2	111
Média	27,4	17,7	7,5	429
Desvio padrão	0,6	0,9	0,2	193
CV	2,1	5,0	2,7	45

Tabela 29 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,6	17,5	8,0	375
2	27,4	19,0	8,1	1180
3	28,0	19,9	8,0	1233
4	28,0	18,3	8,0	734
5	28,3	19,2	7,9	1183
6	27,7	17,4	8,5	364
7	27,9	19,1	8,0	1175
8	26,9	21,7	8,0	1352
Média	27,7	19,0	8,1	950
Desvio padrão	0,4	1,4	0,2	400
CV	1,5	7,3	2,3	42

Tabela 30 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	28,2	18,2	7,4	381
2	27,9	18,6	7,2	1066
3	27,9	20,1	8,0	1061
4	28,3	18,3	8,0	188
5	28,7	18,7	7,6	199
6	27,3	17,7	8,1	248
7	27,0	15,8	8,0	642
8	27,3	17,2	7,2	697
Média	27,8	18,1	7,7	560
Desvio padrão	0,6	1,2	0,4	365
CV	2,1	6,9	5,0	65

Tabela 31 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2 (Puro).

PE 2 (Puro)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	29,3	26,6	7,8	1474
2	29,2	22,8	7,7	1307
3	29,2	26,7	7,9	1473
4	29,3	23,6	7,8	1282
5	29,2	25,9	7,6	1441
6	29,2	24,3	7,7	1350
7	29,4	24	7,5	1335
Média	29,3	24,8	7,7	1380
Desvio padrão	0,1	1,5	0,1	81
CV	0,3	6,2	1,8	6

Tabela 32 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 1).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	29,2	19,9	7,9	1072
2	29,4	18,2	7,8	858
3	29,4	23,2	7,7	1264
4	29,5	17,5	7,8	473
5	30,8	25,5	7,4	1277
6	31	24,7	7,6	1256
7	31,3	22,6	7,5	1172
8	30,9	21,7	7,5	1189
Média	30,2	21,7	7,7	1070
Desvio padrão	0,9	2,9	0,2	278
CV	2,9	13,4	2,2	26

Tabela 33 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 10%p PVA (Perfil 1).

PE 2 + 10%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	31,1	20	7,1	191
2	31,1	20,2	7,1	223
3	31,6	20,9	7,3	164
4	31,1	21	7,2	846
5	31,5	21,2	7,1	1066
6	31,5	19	7,2	864
7	31,2	20,7	7,1	627
Média	31,3	20,4	7,2	569
Desvio padrão	0,2	0,8	0,1	374
CV	0,7	3,7	1,2	66

Tabela 34 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 2).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	29,4	21,9	7,7	1211
2	29,8	26,2	7,6	1436
3	29,5	18	7,6	1013
4	29,3	19,8	7,4	1041
5	29,5	22,4	7,5	1185
6	29,5	22,8	7,5	1191
7	29,6	24,6	7,4	1354
8	29,5	19,6	7,8	924
Média	29,5	21,9	7,6	1169
Desvio padrão	0,1	2,7	0,1	173
CV	0,4	12,4	1,6	15

Tabela 35 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 5%p PVA (Perfil 3).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	30,4	26,9	7,8	1400
2	31,6	22,7	7,9	1125
3	30,8	19,9	7,5	672
4	31,3	24,8	7,6	1252
5	31,5	21,3	7,6	637
6	31,3	23,4	7,5	1208
7	32	19,2	7,4	528
8	31,1	23,6	7,3	1194
Média	31,2	22,7	7,6	1002
Desvio padrão	0,5	2,6	0,2	334
CV	1,6	11,2	3	33

Tabela 36 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 2+ 10%p PVA (Perfil 3).

PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	30,8	21	7,4	1001
2	30,7	21,9	7,3	634
3	30,6	21,7	7,1	1175
4	31,5	19,6	7,4	495
5	31,5	19,2	7,3	652
6	31,2	20,9	7,3	431
7	31,2	20,3	7,7	409
8	31	20,8	7,2	662
Média	31,1	20,7	7,3	682
Desvio padrão	0,3	0,9	0,2	273
CV	1,1	4,4	2,2	40

Tabela 37 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 (Puro).

PE 3 (Puro)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,7	21	8,6	1244
2	27,4	24,2	8,8	1408
3	27,2	26,3	8,7	1479
4	27,3	29,8	8,8	1666
5	27,4	15,7	8,7	950
6	27,4	22,6	8,7	1291
7	27,7	24,5	8,7	1435
8	27,4	17,2	8,8	1045
Média	27,4	22,7	8,7	1315
Desvio padrão	0,2	4,7	0,1	235
CV	0,6	20,6	0,8	18

Tabela 38 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	28,4	16,1	8,4	741
2	28,1	18,4	8,0	1069
3	27,8	27,5	8,1	1493
4	27,8	22,1	8,3	1180
5	28,0	18,8	8,0	1030
6	27,7	23,8	8,6	1311
7	28,2	18,9	8,5	1050
8	28,1	23,2	8,6	1227
Média	28,0	21,1	8,3	1138
Desvio padrão	0,2	3,7	0,2	223
CV	0,9	17,6	2,8	20

Tabela 39 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	29	26,1	8,4	1404
2	29,4	25	8,7	1326
3	29,4	25,2	8,4	1310
4	29,6	25,5	8,3	1366
5	29,6	23,9	8,1	1256
6	29,5	25,5	8,5	1319
7	28,8	21,1	8,4	1153
Média	29,3	24,6	8,4	1305
Desvio padrão	0,3	1,7	0,2	81
CV	1	6,9	1,9	6

Tabela 40 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	29,2	17	8,7	646
2	29,5	22,4	8,6	1185
3	29,1	19,5	8,6	972
4	28,6	16,5	8,6	713
5	29,1	28,1	8,6	1462
6	30	25,2	8,6	1294
7	29,1	24	8,3	1216
8	29,2	21	8,5	1112
Média	29,2	21,7	8,6	1075
Desvio padrão	0,4	4	0,1	282
CV	1,3	18,5	1,3	26

Tabela 41 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	30,1	19,1	7,8	312
2	29,5	23,1	7,8	1223
3	29,6	21,7	8,4	1098
4	29,6	20,8	7,8	843
5	29,9	19,6	7,8	815
6	29,6	20,2	7,9	1014
7	30,1	18,8	7,6	917
8	30	20,1	7,7	567
Média	29,8	20,4	7,8	849
Desvio padrão	0,2	1,4	0,3	293
CV	0,8	6,9	3,2	35

Tabela 42 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 (Puro).

PE 4 (Puro)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,6	20,5	8,6	983
2	27,7	28,2	8,7	1344
3	27,7	29,2	8,6	1379
4	27,6	22,6	8,9	1069
5	27,5	29	9	1404
6	27,4	23,9	9,1	1161
7	27,6	29,5	8,9	1385
8	27,5	29	8,7	1379
Média	27,6	26,5	8,8	1263
Desvio padrão	0,1	3,6	0,2	167
CV	0,4	13,4	2	13

Tabela 43 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	28,2	26,1	7,8	1278
2	27,7	27,7	8,6	1366
3	27,7	24,4	8,8	1212
4	28	24,6	8,5	1225
5	28,1	25,4	8,6	1262
6	28	23,7	8,5	1175
7	27,9	27,2	8,5	1341
8	27,9	27,2	8,7	1308
Média	27,9	25,8	8,5	1271
Desvio padrão	0,2	1,5	0,3	66
CV	0,6	5,8	3,4	5

Tabela 44 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).

PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	28,4	23,7	7,6	1139
2	28	19	7,8	417
3	28,1	21,8	7,7	960
4	28,3	20,2	7,8	871
5	28,3	20,1	7,8	905
6	28,6	19	7,8	227
7	28,4	24,3	7,8	1063
8	28,5	17,5	7,8	660
Média	28,3	20,7	7,8	780
Desvio padrão	0,2	2,4	0,1	320
CV	0,7	11,5	1,3	41

Tabela 45 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,9	27,6	7,8	1305
2	27,8	24,6	8,3	1167
3	27,9	25,3	8,6	1211
4	27,8	23,8	8,7	1135
5	28	21,8	8,4	1054
6	28	25	8,4	1168
7	27,9	25,3	8,6	1208
8	28	16,6	8,4	640
Média	27,9	23,7	8,4	1111
Desvio padrão	0,1	3,3	0,3	203
CV	0,3	14	3,2	18

Tabela 46 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,7	29,4	8,7	1316
2	27,8	29,5	8,7	1344
3	27,7	27,6	8,8	1268
4	28	26,3	7,9	1245
5	28	24,5	8,4	1164
6	27,8	26	8,8	1201
7	27,7	28,6	8,7	1311
8	27,8	27,7	8,6	1245
Média	27,8	27,4	8,6	1262
Desvio padrão	0,1	1,8	0,3	61
CV	0,4	6,4	3,6	5

Tabela 47 - Dados de ensaio de tração uniaxial para o PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3)	Tensão no Escoamento [MPa]	Tensão na Ruptura [MPa]	Alongamento no Escoamento [%]	Alongamento na Ruptura [%]
1	27,9	18,6	7,8	292
2	28,2	23,7	7,9	1068
3	28,4	19	7,7	31
4	28	24,4	7,9	1087
5	28,4	23,1	7,5	1083
6	28,1	23,4	8	1061
7	28,1	19,6	7,8	887
8	28,6	25,3	7,8	1101
Média	28,2	22,1	7,8	826
Desvio padrão	0,2	2,7	0,2	422
CV	0,9	12	2	51

APÊNDICE C – PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS AMOSTRAS – DADOS CRUS

Tabela 48 - Dados reológicos do Masterbatch de PE/PVA seletivamente reticulado utilizado neste trabalho.

Masterbatch				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
0,06	453027,00	25318,40	13007,90	0,51
0,09	393094,00	30678,10	15383,50	0,50
0,12	321439,00	34587,60	18005,40	0,52
0,17	257331,00	38138,80	20660,20	0,54
0,23	207929,00	43276,90	22332,90	0,52
0,33	162180,00	46974,40	24063,60	0,51
0,45	129441,00	51404,40	27993,10	0,54
0,63	105330,00	58235,40	31440,90	0,54
0,87	82993,90	62270,70	37045,90	0,59
1,21	66798,80	71197,80	38694,60	0,54
1,69	54850,00	80583,10	45322,10	0,56
2,34	43821,00	88742,20	51561,20	0,58
3,25	35352,90	99448,80	57851,50	0,58
4,52	28503,10	111548,00	64568,70	0,58
6,28	22955,80	125031,00	71910,90	0,58
8,73	18517,20	140543,00	79895,80	0,57
12,13	14861,60	157425,00	87861,80	0,56
16,86	11920,90	176258,00	96481,40	0,55
23,42	9534,46	197094,00	104977,00	0,53
32,54	7604,50	219814,00	113702,00	0,52
45,22	6045,50	244541,00	122195,00	0,50
62,83	4788,46	270996,00	130699,00	0,48
87,31	3780,88	299425,00	138942,00	0,46
121,31	2972,97	329398,00	146849,00	0,45
168,56	2330,65	361155,00	154592,00	0,43
234,21	1819,89	394269,00	161971,00	0,41
325,44	1415,17	428374,00	169118,00	0,39
452,20	1095,96	463296,00	175964,00	0,38
628,32	841,82	496422,00	182572,00	0,37

Tabela 49 - Dados reológicos do PE 1 (Puro).

PE 1 (Puro)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	MPa	MPa	
628,32	377,87	192020,00	139633,00	0,73
452,20	452,28	160176,00	127171,00	0,79
325,44	538,69	133263,00	113904,00	0,85
234,21	639,87	110481,00	101262,00	0,92
168,56	756,30	91042,80	89233,50	0,98
121,31	889,33	74516,10	78014,50	1,05
87,31	1039,42	60508,30	67629,30	1,12
62,83	1206,93	48711,90	58119,60	1,19
45,22	1392,67	38883,90	49537,20	1,27
32,54	1596,38	30762,40	41865,50	1,36
23,42	1817,13	24102,00	35076,70	1,46
16,86	2055,03	18715,90	29147,80	1,56
12,13	2308,43	14398,50	24017,90	1,67
8,73	2576,64	10975,30	19636,40	1,79
6,28	2856,07	8283,62	15919,00	1,92
4,52	3147,07	6195,51	12811,20	2,07
3,25	3446,41	4603,34	10227,70	2,22
2,34	3749,76	3378,13	8106,70	2,40
1,69	4063,87	2485,60	6383,08	2,57
1,21	4379,61	1785,06	5004,03	2,80
0,87	4685,47	1284,70	3883,64	3,02
0,63	4979,53	918,28	2990,94	3,26
0,45	5282,63	648,19	2299,14	3,55
0,33	5567,41	463,13	1751,64	3,78
0,23	5849,60	321,70	1331,74	4,14
0,17	6174,64	229,16	1015,25	4,43
0,12	6453,23	161,40	766,02	4,75
0,09	6739,81	115,53	576,97	4,99
0,06	7019,92	81,61	433,46	5,31

Tabela 50 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 1)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	MPa	MPa	
628,32	386,60	193590,00	146717,00	0,76
452,20	475,48	167918,00	134290,00	0,80
325,44	575,33	142982,00	120880,00	0,85
234,21	690,94	120547,00	107966,00	0,90
168,56	823,03	100546,00	95582,50	0,95
121,31	973,73	83080,70	83967,80	1,01
87,31	1143,48	67978,90	73111,70	1,08
62,83	1334,53	55152,70	63160,20	1,15
45,22	1546,44	44324,50	54086,50	1,22
32,54	1779,91	35297,70	45928,20	1,30
23,42	2034,60	27848,80	38667,80	1,39
16,86	2310,46	21776,40	32287,50	1,48
12,13	2606,22	16877,30	26733,90	1,58
8,73	2921,96	12967,80	21968,40	1,69
6,28	3254,06	9871,56	17904,90	1,81
4,52	3602,55	7463,37	14480,10	1,94
3,25	3960,43	5571,21	11622,40	2,09
2,34	4332,61	4142,39	9263,49	2,24
1,69	4708,74	3053,30	7326,15	2,40
1,21	5105,14	2249,00	5770,22	2,57
0,87	5478,53	1630,69	4496,43	2,76
0,63	5871,95	1184,55	3494,13	2,95
0,45	6269,43	848,41	2705,05	3,19
0,33	6637,21	615,00	2070,58	3,37
0,23	7050,14	437,48	1592,22	3,64
0,17	7435,64	313,54	1213,49	3,87
0,12	7827,16	229,09	921,46	4,02
0,09	8201,57	166,61	696,39	4,18
0,06	8574,05	120,91	524,98	4,34

Tabela 51 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 2)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	405,67	203781,00	153108,00	0,75
452,20	497,32	175867,00	140156,00	0,80
325,44	600,80	149356,00	126183,00	0,84
234,21	720,70	125691,00	112669,00	0,90
168,56	857,96	104715,00	99742,10	0,95
121,31	1014,64	86461,10	87604,60	1,01
87,31	1192,30	70771,30	76335,60	1,08
62,83	1390,10	57344,60	65881,50	1,15
45,22	1610,87	46076,90	56417,30	1,22
32,54	1853,36	36668,70	47889,20	1,31
23,42	2118,54	28929,20	40312,30	1,39
16,86	2405,33	22603,90	33658,10	1,49
12,13	2713,20	17509,90	27869,20	1,59
8,73	3040,62	13442,10	22891,30	1,70
6,28	3385,80	10230,20	18652,30	1,82
4,52	3745,19	7701,60	15082,80	1,96
3,25	4121,86	5781,08	12104,40	2,09
2,34	4507,77	4285,97	9648,64	2,25
1,69	4899,24	3171,99	7624,55	2,40
1,21	5298,92	2317,39	5995,84	2,59
0,87	5714,27	1683,88	4696,03	2,79
0,63	6109,30	1215,59	3641,03	3,00
0,45	6509,74	866,74	2813,16	3,25
0,33	6900,88	627,97	2156,21	3,43
0,23	7283,61	441,73	1647,73	3,73
0,17	7723,53	318,01	1262,43	3,97
0,12	8114,87	227,53	957,75	4,21
0,09	8506,31	163,10	724,51	4,44
0,06	8889,91	116,04	546,38	4,71

Tabela 52 - Dados reológicos do PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 1 + 5%p PVA (Perfil 3)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	388,80	196929,00	144554,00	0,73
452,20	474,45	168731,00	132510,00	0,79
325,44	571,94	142915,00	119247,00	0,83
234,21	685,67	120098,00	106612,00	0,89
168,56	815,99	100019,00	94414,50	0,94
121,31	965,14	82597,10	82979,00	1,00
87,31	1134,16	67633,10	72321,60	1,07
62,83	1323,63	54878,80	62489,10	1,14
45,22	1534,49	44138,10	53540,30	1,21
32,54	1766,78	35176,80	45481,70	1,29
23,42	2020,96	27789,20	38316,80	1,38
16,86	2295,68	21748,90	32005,20	1,47
12,13	2591,70	16875,50	26526,50	1,57
8,73	2907,08	12988,40	21805,20	1,68
6,28	3239,36	9900,96	17783,10	1,80
4,52	3588,52	7482,14	14398,90	1,92
3,25	3949,84	5624,60	11558,40	2,05
2,34	4324,62	4189,54	9221,71	2,20
1,69	4701,22	3105,91	7290,22	2,35
1,21	5086,57	2270,40	5737,62	2,53
0,87	5474,06	1645,61	4486,82	2,73
0,63	5867,33	1201,47	3485,27	2,90
0,45	6275,91	869,58	2701,40	3,11
0,33	6648,87	625,33	2071,45	3,31
0,23	7064,33	451,24	1591,83	3,53
0,17	7455,89	329,06	1212,91	3,69
0,12	7818,66	240,91	917,37	3,81
0,09	8199,97	171,40	695,08	4,06
0,06	8595,63	123,62	525,74	4,25

Tabela 53 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 1)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	425,51	217530,00	155431,00	0,71
452,20	520,56	187399,00	142450,00	0,76
325,44	629,79	159357,00	128890,00	0,81
234,21	757,34	134498,00	115643,00	0,86
168,56	904,47	112489,00	102903,00	0,91
121,31	1073,42	93288,90	90847,90	0,97
87,31	1265,55	76699,30	79530,90	1,04
62,83	1481,91	62497,40	69019,60	1,10
45,22	1723,55	50473,30	59385,50	1,18
32,54	1990,91	40393,40	50659,30	1,25
23,42	2285,02	32054,70	42856,00	1,34
16,86	2604,78	25204,60	35950,50	1,43
12,13	2950,31	19653,00	29910,90	1,52
8,73	3321,41	15203,30	24692,70	1,62
6,28	3712,55	11646,40	20211,20	1,74
4,52	4129,64	8863,47	16436,20	1,85
3,25	4553,47	6673,56	13230,90	1,98
2,34	5005,87	4999,68	10604,90	2,12
1,69	5479,22	3738,99	8444,96	2,26
1,21	5947,88	2751,30	6670,20	2,42
0,87	6426,27	2029,01	5230,66	2,58
0,63	6920,17	1478,59	4088,95	2,77
0,45	7397,36	1071,37	3168,81	2,96
0,33	7907,94	786,60	2450,37	3,12
0,23	8363,64	568,32	1874,61	3,30
0,17	8909,88	406,99	1445,64	3,55
0,12	9427,69	295,58	1104,81	3,74
0,09	9947,41	215,42	841,32	3,91
0,06	10480,70	159,92	638,81	3,99

Tabela 54 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 2)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	425,70	221194,00	150392,00	0,68
452,20	514,96	187641,00	137895,00	0,73
325,44	619,47	158215,00	124939,00	0,79
234,21	742,47	132844,00	112213,00	0,84
168,56	885,39	110822,00	99954,10	0,90
121,31	1049,97	91781,90	88314,40	0,96
87,31	1238,06	75452,90	77396,80	1,03
62,83	1450,19	61500,00	67232,60	1,09
45,22	1688,04	49718,30	57919,10	1,16
32,54	1950,86	39837,10	49434,90	1,24
23,42	2239,74	31619,10	41856,60	1,32
16,86	2555,48	24897,20	35150,60	1,41
12,13	2897,15	19437,60	29280,30	1,51
8,73	3261,67	15039,40	24180,80	1,61
6,28	3649,53	11549,80	19809,50	1,72
4,52	4059,79	8793,75	16114,70	1,83
3,25	4487,27	6644,22	13004,20	1,96
2,34	4933,55	4981,38	10426,10	2,09
1,69	5398,37	3728,88	8300,24	2,23
1,21	5875,83	2758,53	6572,52	2,38
0,87	6340,96	2032,98	5149,12	2,53
0,63	6842,70	1487,75	4033,78	2,71
0,45	7338,77	1083,32	3136,73	2,90
0,33	7822,59	795,42	2418,29	3,04
0,23	8305,44	570,94	1859,56	3,26
0,17	8836,32	414,94	1430,47	3,45
0,12	9357,50	306,57	1092,97	3,57
0,09	9838,36	223,12	829,45	3,72
0,06	10321,20	164,00	627,42	3,83

Tabela 55 - Dados reológicos do PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 1 + 10%p PVA (Perfil 3)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	361,38	184335,00	132584,00	0,72
452,20	446,03	160232,00	122498,00	0,76
325,44	541,40	136985,00	110810,00	0,81
234,21	652,24	116029,00	99365,10	0,86
168,56	779,52	97247,70	88359,50	0,91
121,31	924,91	80727,10	77923,60	0,97
87,31	1090,24	66425,40	68173,50	1,03
62,83	1276,26	54162,90	59133,20	1,09
45,22	1484,46	43788,30	50877,00	1,16
32,54	1714,23	35071,00	43385,50	1,24
23,42	1967,61	27854,80	36712,30	1,32
16,86	2243,72	21937,50	30807,30	1,40
12,13	2541,03	17119,90	25633,40	1,50
8,73	2861,25	13269,50	21164,50	1,59
6,28	3200,35	10178,50	17342,00	1,70
4,52	3559,08	7761,36	14098,60	1,82
3,25	3934,88	5855,43	11388,50	1,94
2,34	4322,52	4396,77	9119,26	2,07
1,69	4722,93	3281,43	7253,11	2,21
1,21	5129,48	2439,27	5724,51	2,35
0,87	5556,21	1799,85	4504,54	2,50
0,63	5973,68	1323,05	3512,46	2,65
0,45	6416,59	975,08	2732,78	2,80
0,33	6821,87	709,16	2103,77	2,97
0,23	7265,04	516,00	1621,43	3,14
0,17	7714,84	383,90	1242,44	3,24
0,12	8128,65	283,07	944,58	3,34
0,09	8555,19	207,48	717,51	3,46
0,06	8992,07	154,87	543,35	3,51

Tabela 56 - Dados reológicos do PE 2 (Puro).

PE 2 (Puro)				
Frequência Angular	Viscosidade complexa	Módulo de Armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	455,01	245993,00	145672,00	0,59
452,20	573,37	220614,00	136212,00	0,62
325,44	715,13	196111,00	125314,00	0,64
234,21	883,46	172255,00	114644,00	0,67
168,56	1077,09	148886,00	103896,00	0,70
121,31	1326,80	130193,00	94635,60	0,73
87,31	1615,60	112187,00	85495,30	0,76
62,83	1965,32	96585,40	76939,70	0,80
45,22	2363,84	82037,70	68523,30	0,84
32,54	2834,26	69324,40	60843,60	0,88
23,42	3384,45	58348,30	53654,70	0,92
16,86	4020,81	48806,60	47023,80	0,96
12,13	4739,76	40337,50	40973,30	1,02
8,73	5576,08	33327,90	35485,40	1,06
6,28	6513,84	27276,90	30513,00	1,12
4,52	7562,23	22124,90	26073,50	1,18
3,25	8733,60	17837,80	22127,90	1,24
2,34	10096,80	14484,20	18693,20	1,29
1,69	11544,90	11548,50	15662,60	1,36
1,21	13159,50	9183,72	13057,60	1,42
0,87	14849,20	7170,17	10800,60	1,51
0,63	16683,40	5656,45	8825,35	1,56
0,45	18642,50	4418,81	7179,04	1,62
0,33	20734,80	3438,76	5805,89	1,69
0,23	23231,50	2675,89	4737,63	1,77
0,17	25852,00	2076,93	3830,78	1,84
0,12	28598,90	1626,02	3064,67	1,88
0,09	31513,80	1250,78	2450,56	1,96
0,06	34726,60	971,69	1953,63	2,01

Tabela 57 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 1)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	497,15	272776,00	152206,00	0,56
452,20	619,87	242092,00	141285,00	0,58
325,44	770,95	214311,00	130454,00	0,61
234,21	952,99	188060,00	120219,00	0,64
168,56	1170,85	163821,00	110056,00	0,67
121,31	1436,61	142587,00	100202,00	0,70
87,31	1751,78	122999,00	90895,40	0,74
62,83	2133,61	105972,00	82107,50	0,77
45,22	2574,09	90295,90	73451,70	0,81
32,54	3091,31	76410,60	65440,30	0,86
23,42	3697,20	64359,00	57932,40	0,90
16,86	4408,07	54032,40	51002,50	0,94
12,13	5207,91	44747,10	44597,40	1,00
8,73	6144,43	37080,60	38765,10	1,05
6,28	7184,31	30389,50	33378,50	1,10
4,52	8347,25	24698,70	28542,70	1,16
3,25	9704,24	20200,10	24276,10	1,20
2,34	11097,10	16123,90	20384,70	1,26
1,69	12773,40	12996,10	17165,80	1,32
1,21	14551,30	10270,70	14356,50	1,40
0,87	16487,90	8158,21	11859,50	1,45
0,63	18721,60	6470,76	9823,47	1,52
0,45	20919,90	5035,81	8008,03	1,59
0,33	23475,40	3943,42	6543,32	1,66
0,23	26070,20	3097,69	5261,84	1,70
0,17	28853,80	2383,93	4239,23	1,78
0,12	31824,90	1863,85	3380,94	1,81
0,09	35024,70	1445,68	2694,50	1,86
0,06	38512,10	1124,14	2142,82	1,91

Tabela 58 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 2)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	561,44	319498,00	149539,00	0,47
452,20	657,71	263577,00	137780,00	0,52
325,44	788,49	223028,00	126900,00	0,57
234,21	953,43	190357,00	116745,00	0,61
168,56	1137,93	160689,00	104733,00	0,65
121,31	1409,05	140486,00	97372,20	0,69
87,31	1715,43	120782,00	88553,40	0,73
62,83	2075,32	103366,00	79490,80	0,77
45,22	2502,46	87768,40	71426,10	0,81
32,54	3004,96	74349,80	63526,30	0,85
23,42	3582,95	62331,30	56185,40	0,90
16,86	4252,69	51932,60	49410,70	0,95
12,13	5054,09	43532,50	43172,50	0,99
8,73	5949,59	35994,20	37450,10	1,04
6,28	6949,50	29417,70	32268,20	1,10
4,52	8088,03	23972,40	27621,00	1,15
3,25	9346,05	19333,60	23480,20	1,21
2,34	10751,80	15534,20	19819,80	1,28
1,69	12305,90	12390,30	16635,30	1,34
1,21	14053,60	9908,13	13873,50	1,40
0,87	15974,70	7877,33	11508,90	1,46
0,63	17965,70	6155,10	9462,43	1,54
0,45	20268,50	4844,46	7780,29	1,61
0,33	22775,50	3821,11	6351,08	1,66
0,23	25428,50	2981,58	5155,60	1,73
0,17	28416,00	2337,87	4180,44	1,79
0,12	31605,00	1825,19	3371,66	1,85
0,09	34978,30	1423,35	2701,78	1,90
0,06	38553,50	1105,51	2155,42	1,95

Tabela 59 - Dados reológicos do PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 2 + 5%p PVA (Perfil 3)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	505,04	272927,00	161882,00	0,59
452,20	642,54	248397,00	150737,00	0,61
325,44	807,34	222929,00	139048,00	0,62
234,21	1004,76	197448,00	128034,00	0,65
168,56	1242,13	172868,00	118122,00	0,68
121,31	1524,01	150937,00	106759,00	0,71
87,31	1859,83	130435,00	96703,50	0,74
62,83	2260,88	112296,00	87001,80	0,77
45,22	2735,87	95917,40	78133,90	0,81
32,54	3286,81	81269,80	69547,50	0,86
23,42	3930,21	68434,30	61562,20	0,90
16,86	4679,59	57379,20	54124,30	0,94
12,13	5522,47	47504,10	47236,70	0,99
8,73	6513,35	39393,60	41009,50	1,04
6,28	7646,99	32513,20	35375,90	1,09
4,52	8907,29	26572,80	30268,50	1,14
3,25	10268,70	21327,10	25728,20	1,21
2,34	11844,00	17257,20	21718,70	1,26
1,69	13632,20	13954,00	18256,00	1,31
1,21	15441,10	10942,70	15202,90	1,39
0,87	17532,70	8694,25	12598,00	1,45
0,63	19875,80	6888,46	10416,70	1,51
0,45	22370,90	5449,22	8522,82	1,56
0,33	24974,30	4254,33	6925,11	1,63
0,23	27931,70	3336,80	5626,98	1,69
0,17	30976,30	2601,02	4527,34	1,74
0,12	34336,60	2028,91	3637,81	1,79
0,09	37894,60	1581,03	2906,16	1,84
0,06	41745,50	1229,51	2316,93	1,88

Tabela 60 - Dados reológicos do PE 2 + 10%p PVA (Perfil 2).

PE 2 + 10%p PVA (Perfil 2)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	511,19	282351,00	153110,00	0,54
452,20	641,24	252300,00	142920,00	0,57
325,44	798,67	223359,00	132916,00	0,60
234,21	990,71	196855,00	122838,00	0,62
168,56	1223,41	172507,00	112989,00	0,65
121,31	1504,36	150354,00	103430,00	0,69
87,31	1840,78	130253,00	94137,20	0,72
62,83	2241,43	112163,00	85167,10	0,76
45,22	2715,25	95967,10	76586,90	0,80
32,54	3272,48	81593,20	68444,30	0,84
23,42	3922,52	68900,50	60767,90	0,88
16,86	4676,01	57791,30	53595,40	0,93
12,13	5543,00	48141,40	46944,30	0,98
8,73	6536,44	39834,60	40863,30	1,03
6,28	7664,19	32755,50	35299,20	1,08
4,52	8943,77	26747,60	30334,40	1,13
3,25	10374,90	21755,80	25820,00	1,19
2,34	11972,00	17539,50	21877,00	1,25
1,69	13744,90	14127,90	18362,10	1,30
1,21	15751,50	11305,60	15404,50	1,36
0,87	17891,70	8968,14	12789,20	1,43
0,63	20227,80	7095,56	10544,40	1,49
0,45	22890,70	5613,04	8696,95	1,55
0,33	25626,90	4422,40	7070,83	1,60
0,23	28827,40	3467,20	5793,46	1,67
0,17	32397,80	2768,11	4707,35	1,70
0,12	36081,20	2185,23	3792,46	1,74
0,09	40095,60	1726,77	3045,00	1,76
0,06	44706,00	1371,21	2451,53	1,79

Tabela 61 - Dados reológicos do PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 2 + 10%p PVA (Perfil 3)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	469,00	257718,00	142891,00	0,55
452,20	592,01	232034,00	133512,00	0,58
325,44	739,33	206268,00	123869,00	0,60
234,21	918,25	182165,00	114320,00	0,63
168,56	1133,71	159692,00	104958,00	0,66
121,31	1393,53	139179,00	95950,80	0,69
87,31	1703,69	120512,00	87183,10	0,72
62,83	2072,29	103691,00	78750,00	0,76
45,22	2508,12	88671,60	70712,40	0,80
32,54	3019,29	75324,40	63096,20	0,84
23,42	3615,69	63580,30	55935,70	0,88
16,86	4305,92	53311,30	49251,80	0,92
12,13	5101,81	44415,40	43099,20	0,97
8,73	6009,24	36752,90	37439,10	1,02
6,28	7047,15	30257,20	32327,90	1,07
4,52	8218,20	24736,90	27732,40	1,12
3,25	9532,09	20119,00	23612,00	1,17
2,34	11001,30	16254,30	19992,60	1,23
1,69	12646,30	13124,50	16796,90	1,28
1,21	14428,60	10518,40	13990,20	1,33
0,87	16471,60	8412,54	11663,00	1,39
0,63	18731,60	6712,19	9667,74	1,44
0,45	21133,00	5300,77	7951,25	1,50
0,33	23760,30	4237,21	6468,15	1,53
0,23	26542,40	3313,25	5260,02	1,59
0,17	29934,90	2640,82	4299,52	1,63
0,12	33533,90	2118,95	3472,53	1,64
0,09	37339,80	1695,89	2784,10	1,64
0,06	41556,40	1361,39	2228,07	1,64

Tabela 62 - Dados reológicos do PE 3 (Puro).

PE 3 (Puro)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	449,57	248108,00	135031,00	0,54
452,20	557,21	218113,00	126151,00	0,58
325,44	687,54	190841,00	116810,00	0,61
234,21	846,93	166728,00	107468,00	0,64
168,56	1039,24	145040,00	98228,20	0,68
121,31	1270,67	125644,00	89298,40	0,71
87,31	1547,22	108345,00	80673,40	0,74
62,83	1875,62	92976,30	72413,20	0,78
45,22	2263,88	79405,90	64609,50	0,81
32,54	2719,67	67467,00	57288,30	0,85
23,42	3253,84	57064,70	50510,90	0,89
16,86	3876,57	48047,10	44285,10	0,92
12,13	4599,68	40288,30	38603,90	0,96
8,73	5433,85	33633,40	33457,30	0,99
6,28	6395,84	27943,90	28880,30	1,03
4,52	7498,90	23150,50	24776,80	1,07
3,25	8760,92	19088,50	21178,40	1,11
2,34	10200,50	15673,40	18031,00	1,15
1,69	11825,70	12817,30	15265,90	1,19
1,21	13738,10	10515,70	12929,10	1,23
0,87	15743,70	8482,20	10815,50	1,28
0,63	18111,90	6888,42	9058,44	1,32
0,45	20782,40	5546,50	7586,26	1,37
0,33	23619,10	4466,02	6255,95	1,40
0,23	26984,50	3564,43	5219,05	1,46
0,17	30845,60	2884,42	4325,81	1,50
0,12	34940,10	2308,89	3554,50	1,54
0,09	39401,40	1840,62	2906,07	1,58
0,06	44380,60	1461,67	2374,73	1,62

Tabela 63 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 1)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	517,95	285103,00	156924,00	0,55
452,20	646,60	253209,00	146205,00	0,58
325,44	803,84	224012,00	135099,00	0,60
234,21	993,87	196632,00	124582,00	0,63
168,56	1214,22	169267,00	115053,00	0,68
121,31	1497,13	148888,00	104003,00	0,70
87,31	1826,97	128784,00	94108,50	0,73
62,83	2222,10	110866,00	84864,50	0,77
45,22	2682,53	94730,50	75764,30	0,80
32,54	3224,94	80475,20	67369,90	0,84
23,42	3870,39	68385,30	59503,30	0,87
16,86	4606,95	57423,40	52275,10	0,91
12,13	5474,64	48189,70	45697,70	0,95
8,73	6464,95	40150,50	39669,80	0,99
6,28	7604,49	33353,60	34212,70	1,03
4,52	8955,92	27721,20	29522,90	1,06
3,25	10470,80	23009,50	25134,50	1,09
2,34	12181,90	18858,30	21410,50	1,14
1,69	14018,80	15167,20	18119,60	1,19
1,21	16339,20	12543,20	15347,30	1,22
0,87	18747,00	10133,40	12852,70	1,27
0,63	21562,00	8192,63	10790,00	1,32
0,45	24676,20	6650,33	8960,05	1,35
0,33	28192,00	5319,31	7475,27	1,41
0,23	32064,70	4271,99	6176,52	1,45
0,17	36205,80	3386,34	5077,08	1,50
0,12	40883,00	2697,86	4161,51	1,54
0,09	45930,30	2128,17	3398,61	1,60
0,06	51543,40	1677,22	2770,43	1,65

Tabela 64 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 2)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	518,92	282838,00	162206,00	0,57
452,20	658,10	255936,00	151843,00	0,59
325,44	818,81	226798,00	139887,00	0,62
234,21	1009,20	198530,00	128278,00	0,65
168,56	1244,46	173826,00	117411,00	0,68
121,31	1514,38	149923,00	106168,00	0,71
87,31	1837,42	128772,00	95662,70	0,74
62,83	2226,95	110716,00	85560,10	0,77
45,22	2681,10	94193,70	76327,90	0,81
32,54	3214,40	79827,00	67607,10	0,85
23,42	3845,55	67600,00	59517,10	0,88
16,86	4579,78	56961,60	52101,80	0,91
12,13	5437,99	47851,20	45408,60	0,95
8,73	6382,00	39436,50	39361,10	1,00
6,28	7558,03	33172,10	33981,90	1,02
4,52	8780,77	27063,10	29053,90	1,07
3,25	10319,90	22523,80	24912,30	1,11
2,34	11925,70	18268,50	21128,70	1,16
1,69	13797,10	14909,70	17847,80	1,20
1,21	16015,00	12207,90	15112,90	1,24
0,87	18342,80	9838,62	12635,30	1,28
0,63	21204,40	8070,03	10601,00	1,31
0,45	24245,30	6482,63	8841,61	1,36
0,33	27712,70	5227,09	7349,44	1,41
0,23	31569,00	4187,10	6094,02	1,46
0,17	35872,90	3355,35	5030,30	1,50
0,12	40513,00	2656,54	4134,76	1,56
0,09	45521,10	2109,06	3368,42	1,60
0,06	51295,30	1670,10	2756,51	1,65

Tabela 65 - Dados reológicos do PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 3 + 5%p PVA (Perfil 3)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	513,26	282586,00	155387,00	0,55
452,20	641,54	251037,00	145397,00	0,58
325,44	797,47	222422,00	133721,00	0,60
234,21	985,64	195379,00	122956,00	0,63
168,56	1195,60	168281,00	110884,00	0,66
121,31	1489,14	148634,00	102669,00	0,69
87,31	1817,81	128462,00	93191,30	0,73
62,83	2210,31	110455,00	84183,60	0,76
45,22	2674,88	94687,60	75262,90	0,79
32,54	3224,31	80757,00	66999,40	0,83
23,42	3862,61	68392,60	59216,90	0,87
16,86	4616,50	57855,50	52037,60	0,90
12,13	5477,93	48446,30	45483,90	0,94
8,73	6496,44	40658,00	39544,90	0,97
6,28	7659,16	33882,40	34174,50	1,01
4,52	8985,59	28003,20	29440,90	1,05
3,25	10503,10	23137,90	25159,30	1,09
2,34	12237,50	19027,00	21435,10	1,13
1,69	14221,10	15569,60	18225,90	1,17
1,21	16460,50	12741,60	15374,70	1,21
0,87	19117,60	10509,20	12966,40	1,23
0,63	21960,00	8503,04	10866,50	1,28
0,45	25167,10	6857,36	9082,35	1,32
0,33	28766,60	5534,77	7550,31	1,36
0,23	32761,40	4437,11	6260,07	1,41
0,17	37022,90	3536,50	5141,72	1,45
0,12	42119,90	2838,76	4248,40	1,50
0,09	47562,00	2260,21	3483,37	1,54
0,06	53700,50	1800,23	2853,72	1,59

Tabela 66 - Dados reológicos do PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 3 + 10%p PVA (Perfil 3)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	504,13	277121,00	153412,00	0,55
452,20	638,14	250358,00	143497,00	0,57
325,44	798,28	222954,00	133351,00	0,60
234,21	992,24	197056,00	123194,00	0,63
168,56	1225,37	172812,00	113126,00	0,65
121,31	1506,18	150693,00	103325,00	0,69
87,31	1842,02	130638,00	93788,10	0,72
62,83	2240,72	112567,00	84557,80	0,75
45,22	2713,79	96519,30	75782,70	0,79
32,54	3270,74	82311,80	67489,20	0,82
23,42	3924,36	69851,50	59738,90	0,86
16,86	4687,05	58987,00	52556,60	0,89
12,13	5573,63	49580,80	45969,80	0,93
8,73	6599,93	41489,40	39985,20	0,96
6,28	7785,68	34588,70	34593,00	1,00
4,52	9147,38	28735,90	29751,90	1,04
3,25	10708,70	23762,60	25492,70	1,07
2,34	12496,60	19571,50	21762,40	1,11
1,69	14525,80	16060,30	18481,10	1,15
1,21	16841,50	13199,70	15593,80	1,18
0,87	19406,90	10661,70	13167,90	1,24
0,63	22304,00	8685,76	10997,80	1,27
0,45	25704,10	7089,96	9210,37	1,30
0,33	29251,70	5679,08	7640,03	1,35
0,23	33544,20	4610,31	6361,52	1,38
0,17	37990,70	3724,21	5209,33	1,40
0,12	42731,10	2960,00	4255,47	1,44
0,09	48300,80	2347,89	3502,81	1,49
0,06	54395,90	1862,78	2865,55	1,54

Tabela 67 - Dados reológicos do PE 4 (Puro).

PE 4 (Puro)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	533,33	305560,00	137570,00	0,45
452,20	682,74	279902,00	130267,00	0,47
325,44	867,47	254132,00	122939,00	0,48
234,21	1097,76	229712,00	115492,00	0,50
168,56	1383,27	206613,00	108052,00	0,52
121,31	1736,90	185081,00	100701,00	0,54
87,31	2173,20	165145,00	93410,50	0,57
62,83	2709,54	146780,00	86250,30	0,59
45,22	3365,70	129933,00	79248,80	0,61
32,54	4166,43	114591,00	72485,50	0,63
23,42	5139,54	100680,00	65980,40	0,66
16,86	6316,44	88104,10	59776,90	0,68
12,13	7739,28	76861,70	53911,70	0,70
8,73	9448,70	66797,50	48405,40	0,72
6,28	11499,70	57841,60	43302,60	0,75
4,52	13953,50	49936,50	38567,60	0,77
3,25	16877,00	42968,80	34210,30	0,80
2,34	20351,50	36831,70	30256,20	0,82
1,69	24485,30	31549,60	26608,00	0,84
1,21	29406,10	26854,30	23481,20	0,87
0,87	35083,40	22795,10	20458,20	0,90
0,63	41865,40	19290,20	17883,80	0,93
0,45	49582,50	16217,00	15482,30	0,95
0,33	58997,30	13735,80	13414,90	0,98
0,23	69058,70	11421,50	11452,50	1,00
0,17	81686,20	9499,02	9967,51	1,05
0,12	97142,20	8019,39	8634,73	1,08
0,09	114349,00	6696,77	7403,94	1,11
0,06	134375,00	5621,27	6299,70	1,12

Tabela 68 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 1)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	590,30	334949,00	159284,00	0,48
452,20	743,50	301221,00	149342,00	0,50
325,44	935,30	270723,00	139130,00	0,51
234,21	1173,31	241800,00	130573,00	0,54
168,56	1474,16	216514,00	121921,00	0,56
121,31	1824,66	190522,00	112680,00	0,59
87,31	2264,45	168449,00	103487,00	0,61
62,83	2803,98	148517,00	94771,50	0,64
45,22	3444,94	129588,00	86448,50	0,67
32,54	4217,99	112700,00	78369,00	0,70
23,42	5157,19	97933,70	70700,10	0,72
16,86	6266,06	84582,00	63256,80	0,75
12,13	7588,75	72647,30	56541,90	0,78
8,73	9177,85	62428,90	50230,30	0,80
6,28	11011,70	53134,00	44314,90	0,83
4,52	13089,40	44573,00	38943,20	0,87
3,25	15730,70	38006,00	34297,50	0,90
2,34	18942,20	32894,30	29769,10	0,90
1,69	22289,10	27285,50	25826,40	0,95
1,21	26375,80	22759,30	22489,50	0,99
0,87	31234,20	19198,30	19365,20	1,01
0,63	36628,80	15971,90	16570,10	1,04
0,45	42617,90	13111,10	14124,00	1,08
0,33	49921,40	10914,80	12033,50	1,10
0,23	58361,20	9112,50	10188,30	1,12
0,17	67766,80	7434,91	8671,76	1,17
0,12	78242,50	6078,88	7289,50	1,20
0,09	90646,70	5026,25	6112,82	1,22
0,06	105148,00	4126,27	5159,59	1,25

Tabela 69 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 2)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	630,41	361809,00	161201,00	0,45
452,20	797,81	328564,00	148990,00	0,45
325,44	1006,06	296230,00	139440,00	0,47
234,21	1264,24	265367,00	131365,00	0,50
168,56	1607,86	238429,00	128849,00	0,54
121,31	1996,58	212587,00	116057,00	0,55
87,31	2497,07	190115,00	106695,00	0,56
62,83	3105,61	167854,00	99505,30	0,59
45,22	3849,66	148474,00	90876,80	0,61
32,54	4757,39	130317,00	83593,80	0,64
23,42	5858,01	114369,00	75788,40	0,66
16,86	7193,38	100073,00	68462,30	0,68
12,13	8802,49	86990,80	61926,20	0,71
8,73	10713,40	75281,30	55508,90	0,74
6,28	12972,70	64575,60	49738,00	0,77
4,52	15828,20	56431,10	44026,00	0,78
3,25	19087,60	48420,40	38911,90	0,80
2,34	22825,80	40851,50	34485,10	0,84
1,69	27616,60	35455,40	30163,10	0,85
1,21	32695,50	29572,90	26430,60	0,89
0,87	38805,50	24958,80	22909,20	0,92
0,63	45472,30	20842,80	19541,90	0,94
0,45	55048,40	17856,90	17342,50	0,97
0,33	65164,60	14988,90	15002,10	1,00
0,23	77148,90	12856,10	12697,10	0,99
0,17	89225,90	10339,80	10921,70	1,06
0,12	104797,00	8586,27	9375,12	1,09
0,09	121195,00	6977,50	7954,28	1,14
0,06	144214,00	6038,35	6756,05	1,12

Tabela 70 - Dados reológicos do PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3).

PE 4 + 5%p PVA (Perfil 3)				
Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	640,98	368372,00	162787,00	0,44
452,20	814,56	334633,00	153936,00	0,46
325,44	1032,13	303230,00	144482,00	0,48
234,21	1303,92	273608,00	135666,00	0,50
168,56	1626,32	242106,00	128578,00	0,53
121,31	2055,21	219029,00	119101,00	0,54
87,31	2564,70	194869,00	110285,00	0,57
62,83	3181,76	172846,00	100453,00	0,58
45,22	3949,22	152501,00	92920,50	0,61
32,54	4879,22	134105,00	85028,50	0,63
23,42	5988,07	117174,00	77068,70	0,66
16,86	7360,38	102652,00	69677,10	0,68
12,13	8972,75	88765,00	62995,10	0,71
8,73	10896,40	76398,10	56686,70	0,74
6,28	13258,00	66328,50	50397,10	0,76
4,52	15980,70	56608,30	44916,10	0,79
3,25	19375,20	48895,10	39813,20	0,81
2,34	23532,60	42616,70	34951,60	0,82
1,69	27685,90	34796,70	31096,30	0,89
1,21	32915,60	29466,30	26946,60	0,91
0,87	39345,00	25153,40	23392,70	0,93
0,63	46778,20	21246,80	20308,60	0,96
0,45	54939,30	17644,40	17488,70	0,99
0,33	65304,90	14934,40	15120,70	1,01
0,23	76411,30	12399,00	12905,30	1,04
0,17	91118,60	10515,10	11194,90	1,06
0,12	107483,00	8768,50	9649,91	1,10
0,09	128349,00	7449,41	8370,76	1,12
0,06	151849,00	6226,28	7229,35	1,16

Tabela 71 - Dados reológicos do PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1).

PE 4 + 10%p PVA (Perfil 1)

Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda	Tan δ
rad/s	Pa.s	Pa	Pa	
628,32	573,28	331160,00	141692,00	0,43
452,20	719,73	296915,00	133286,00	0,45
325,44	904,14	265867,00	126066,00	0,47
234,21	1135,88	238225,00	118428,00	0,50
168,56	1423,87	212880,00	110834,00	0,52
121,31	1781,27	189771,00	103344,00	0,54
87,31	2221,52	168589,00	95888,40	0,57
62,83	2760,94	149190,00	88520,90	0,59
45,22	3417,76	131446,00	81283,10	0,62
32,54	4215,81	115368,00	74254,00	0,64
23,42	5180,62	100833,00	67491,80	0,67
16,86	6341,41	87765,40	61013,50	0,70
12,13	7736,88	76121,00	54902,70	0,72
8,73	9403,40	65741,70	49172,30	0,75
6,28	11405,50	56663,30	43872,60	0,77
4,52	13741,30	48517,10	38820,60	0,80
3,25	16535,00	41463,00	34299,70	0,83
2,34	19814,40	35276,40	30153,60	0,85
1,69	23683,30	29957,40	26384,90	0,88
1,21	28241,10	25388,20	23002,80	0,91
0,87	33442,20	21323,40	19943,60	0,94
0,63	39678,10	17980,30	17269,60	0,96
0,45	46848,30	15070,80	14888,00	0,99
0,33	55015,60	12599,00	12720,80	1,01
0,23	64299,20	10390,00	10901,40	1,05
0,17	75946,70	8738,53	9354,95	1,07
0,12	88385,40	7229,09	7918,40	1,10
0,09	102436,00	6001,42	6630,44	1,10
0,06	117389,00	4887,66	5523,87	1,13

Tabela 72 - Dados reológicos do PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3).

PE 4 + 10%p PVA (Perfil 3)

Angular frequency	Frequência angular	Viscosidade complexa	Módulo de armazenamento	Módulo de perda
rad/s	rad/s	Pa.s	Pa	Pa
628,32	624,68	358094,00	160691,00	0,45
452,20	803,73	330269,00	151708,00	0,46
325,44	1025,57	301217,00	143742,00	0,48
234,21	1301,12	273007,00	135401,00	0,50
168,56	1642,21	245924,00	127060,00	0,52
121,31	2065,51	220601,00	118821,00	0,54
87,31	2587,16	196963,00	110564,00	0,56
62,83	3226,92	175017,00	102362,00	0,58
45,22	4008,65	154828,00	94266,50	0,61
32,54	4962,65	136437,00	86420,60	0,63
23,42	6119,09	119709,00	78798,10	0,66
16,86	7514,73	104576,00	71473,70	0,68
12,13	9194,96	90990,30	64517,10	0,71
8,73	11205,50	78838,80	57923,80	0,73
6,28	13620,50	68130,60	51790,20	0,76
4,52	16465,30	58474,80	46088,00	0,79
3,25	19910,50	50286,10	40864,20	0,81
2,34	23868,50	42782,00	35983,70	0,84
1,69	28676,60	36512,50	31674,30	0,87
1,21	34290,10	30953,50	27788,40	0,90
0,87	40896,60	26196,10	24260,50	0,93
0,63	48495,40	22024,00	21057,10	0,96
0,45	57256,80	18487,00	18126,60	0,98
0,33	67994,80	15549,70	15743,40	1,01
0,23	79689,00	13027,30	13365,60	1,03
0,17	93275,70	10766,80	11457,30	1,06
0,12	110084,00	8972,37	9890,94	1,10
0,09	129666,00	7509,11	8471,47	1,13
0,06	152159,00	6286,47	7202,89	1,15

APÊNDICE D – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA

Figura 113 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

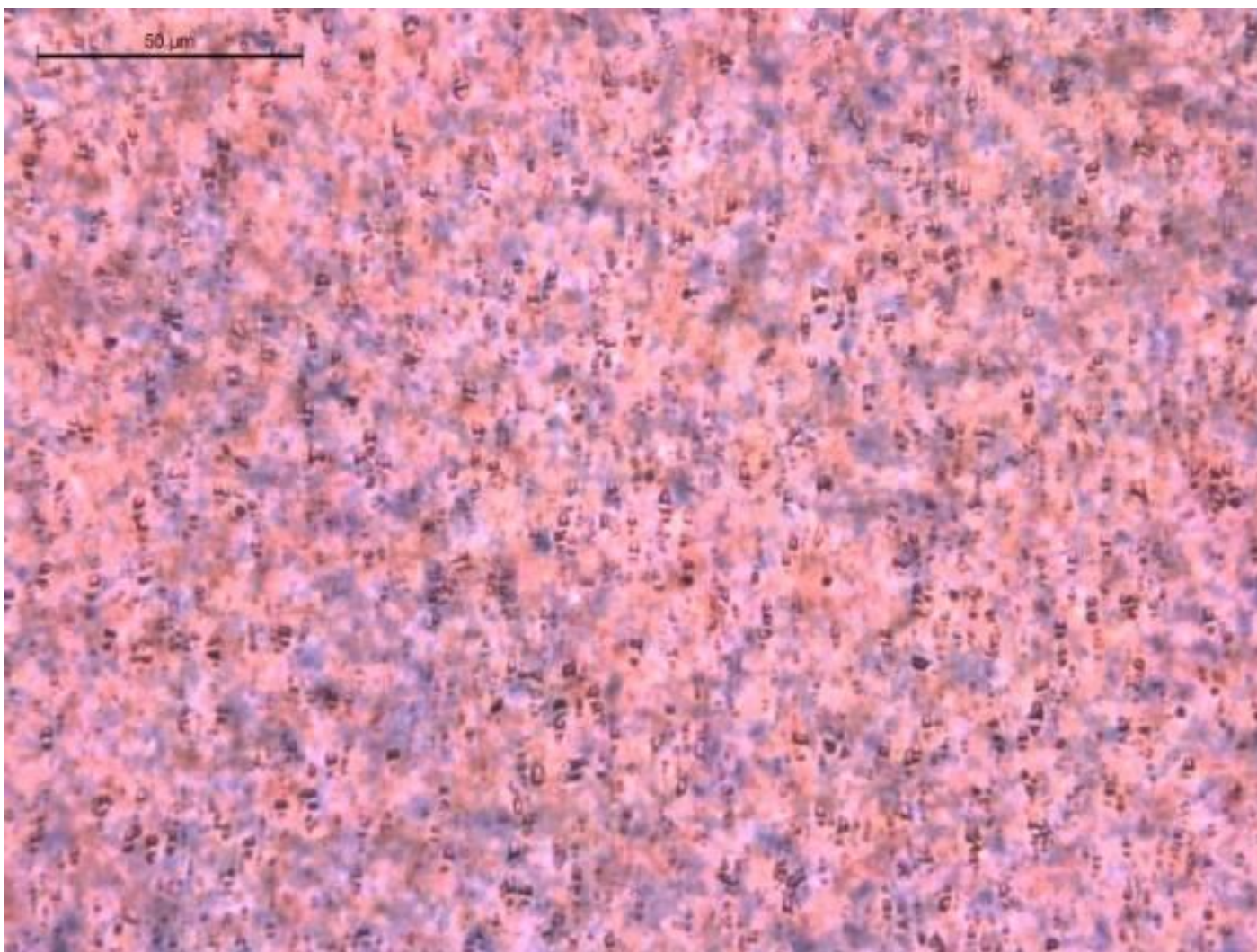


Figura 114 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

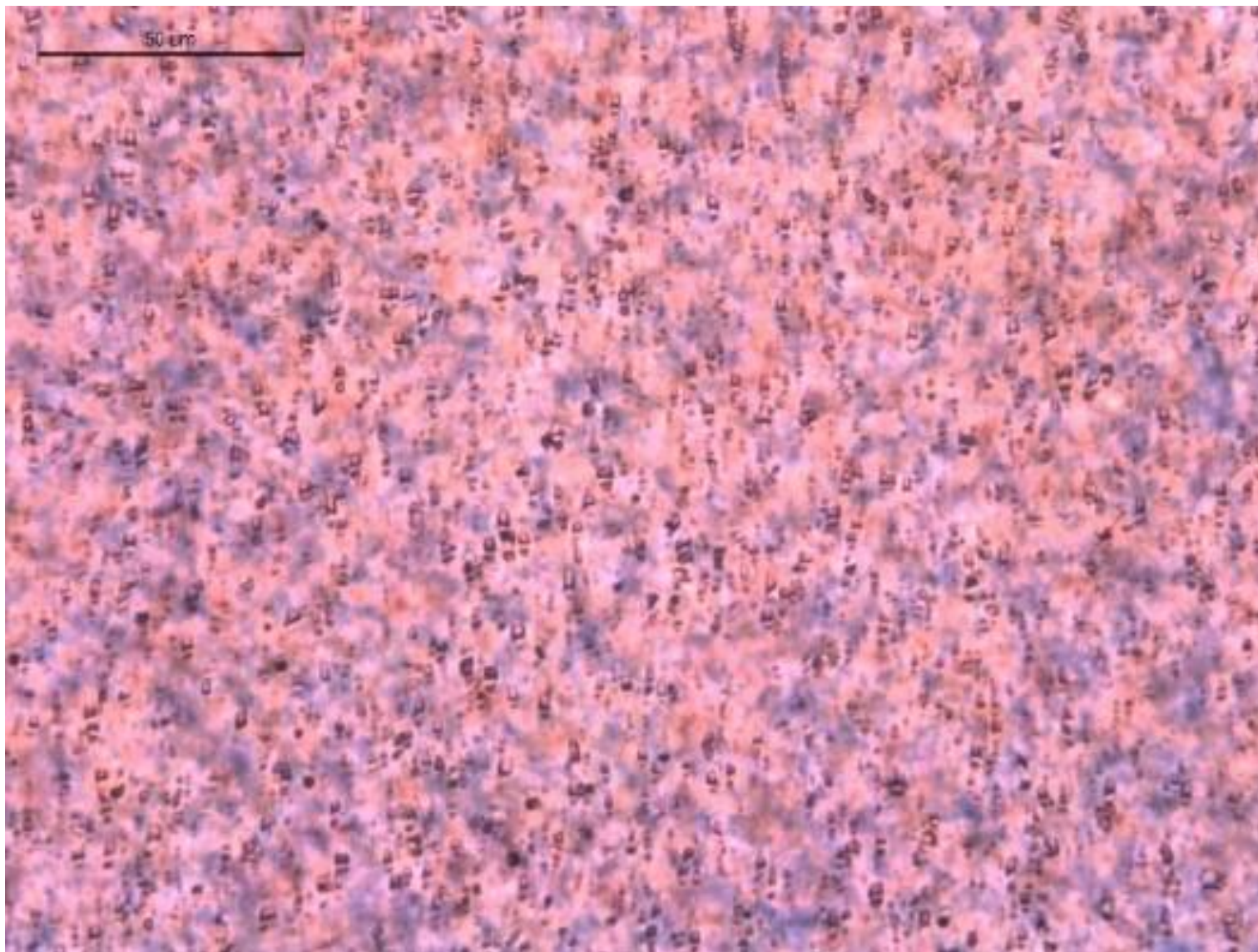


Figura 115 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

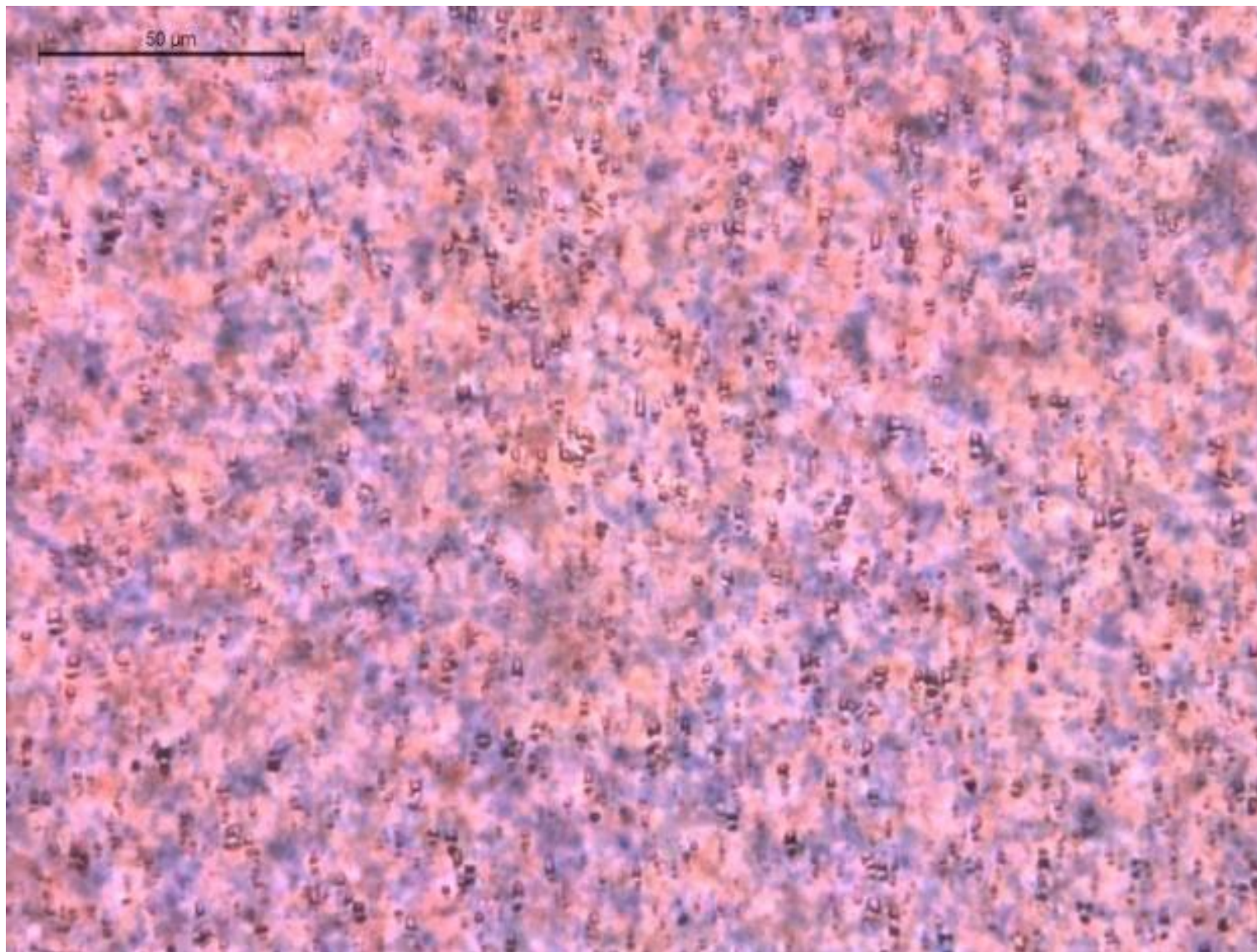


Figura 116 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

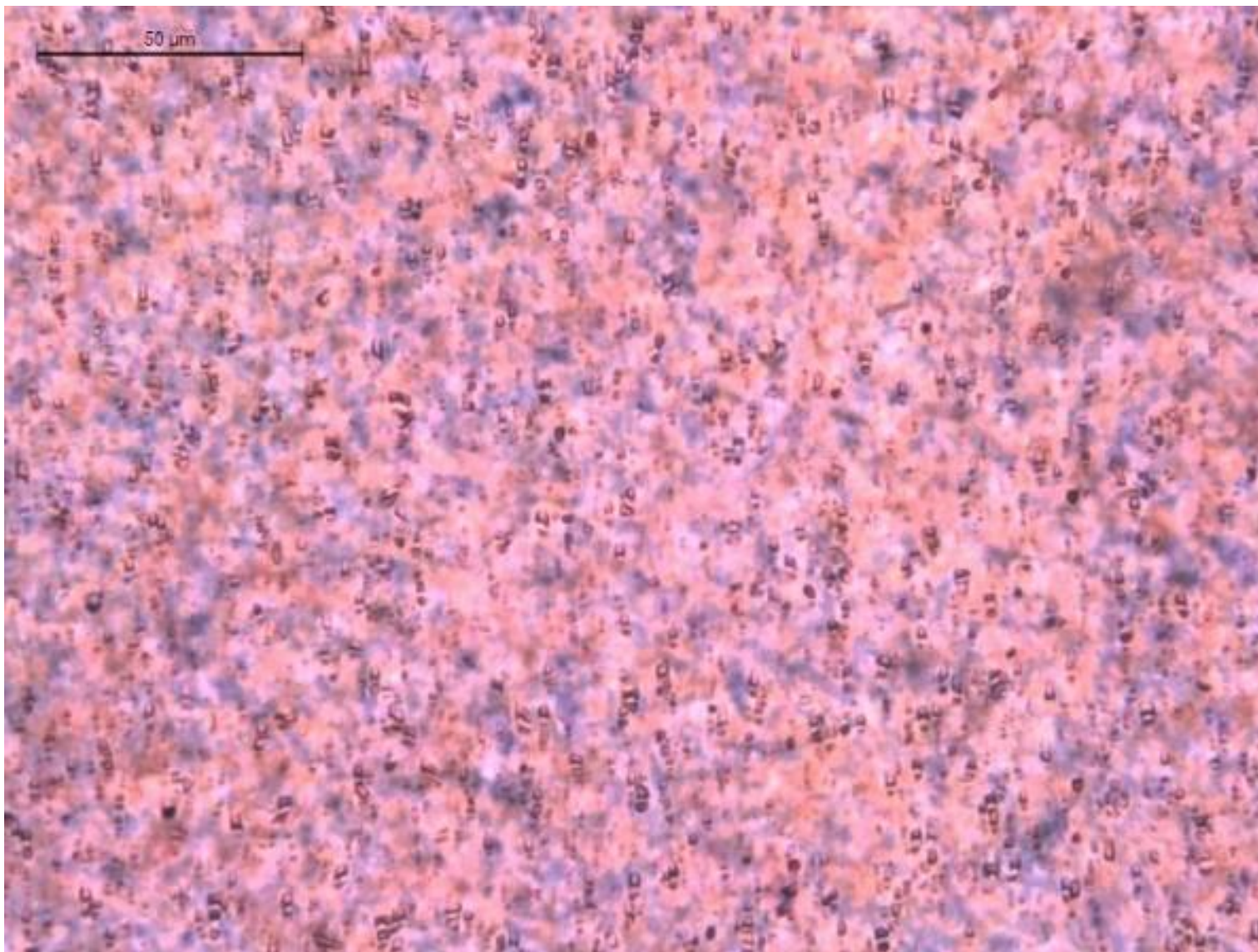


Figura 117 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

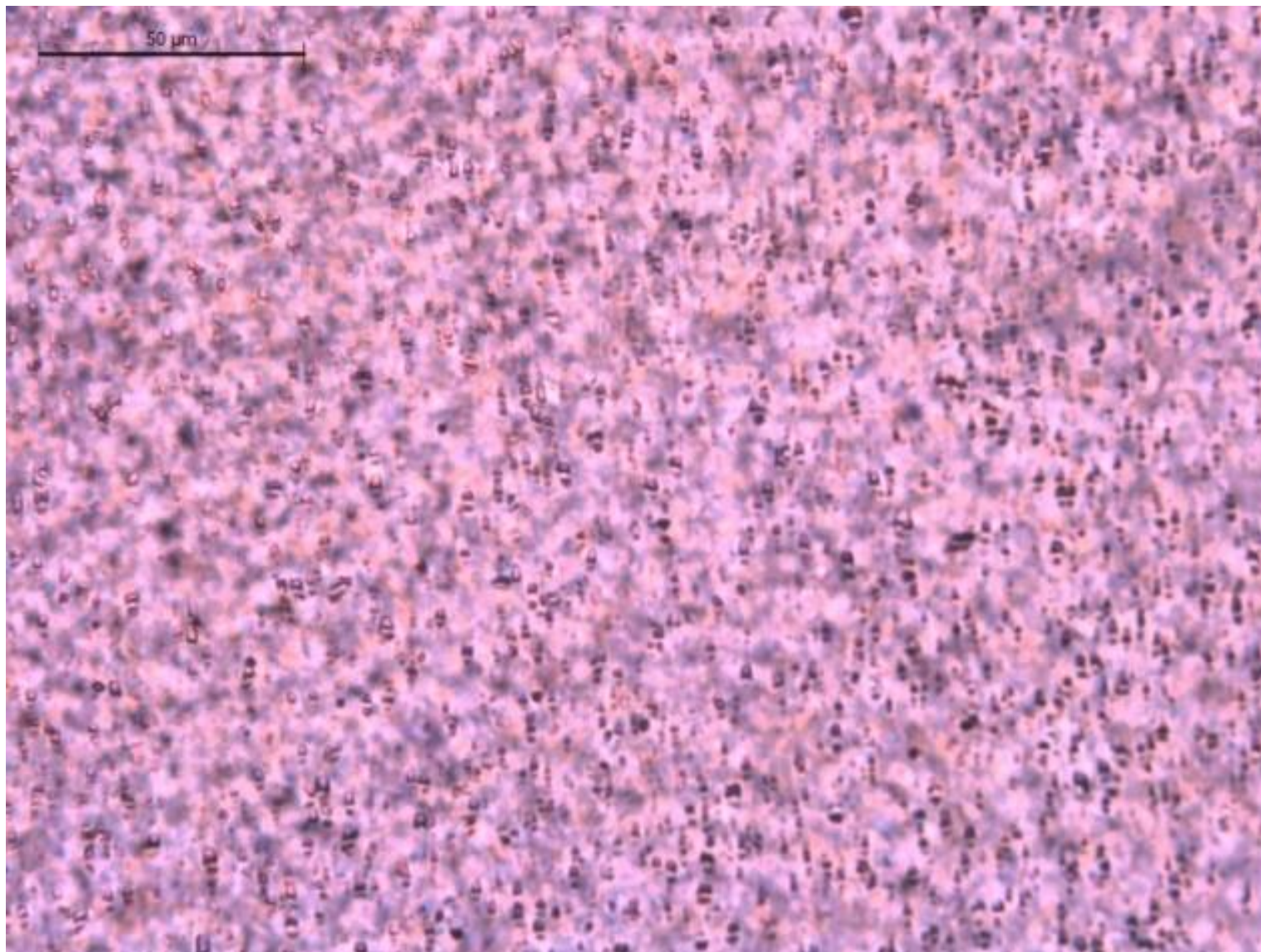


Figura 118 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

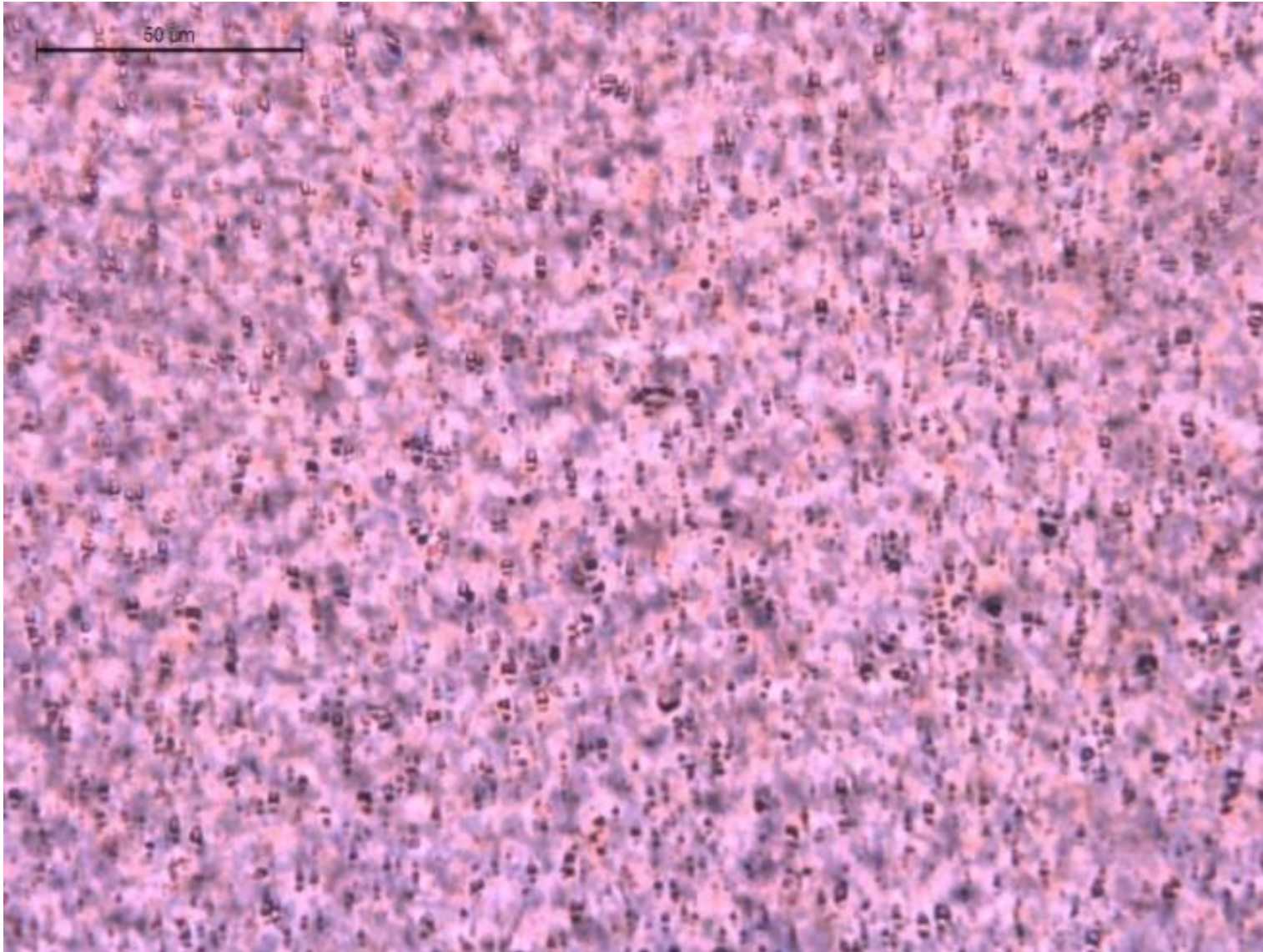


Figura 119 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

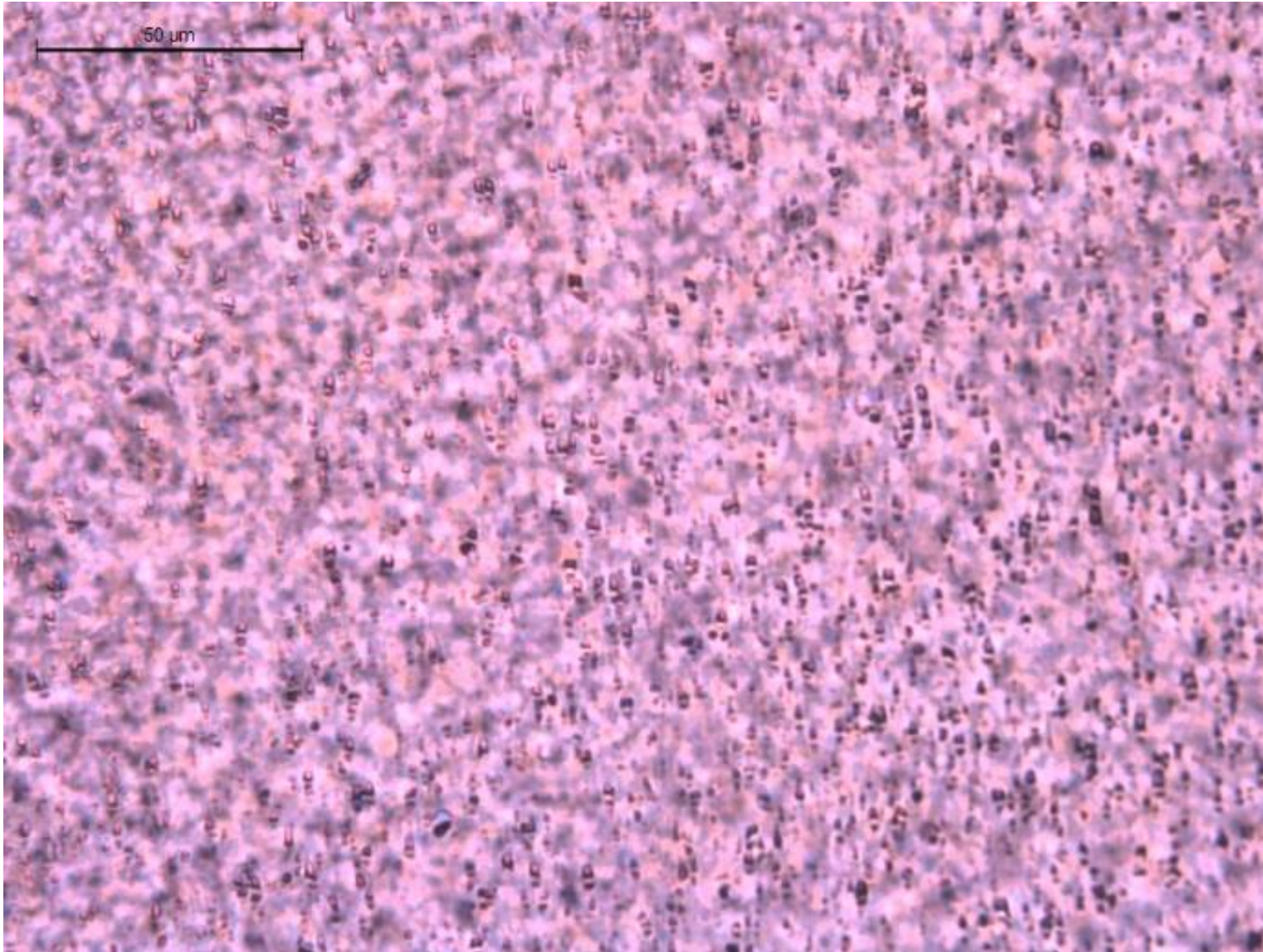


Figura 120 - PE 1 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

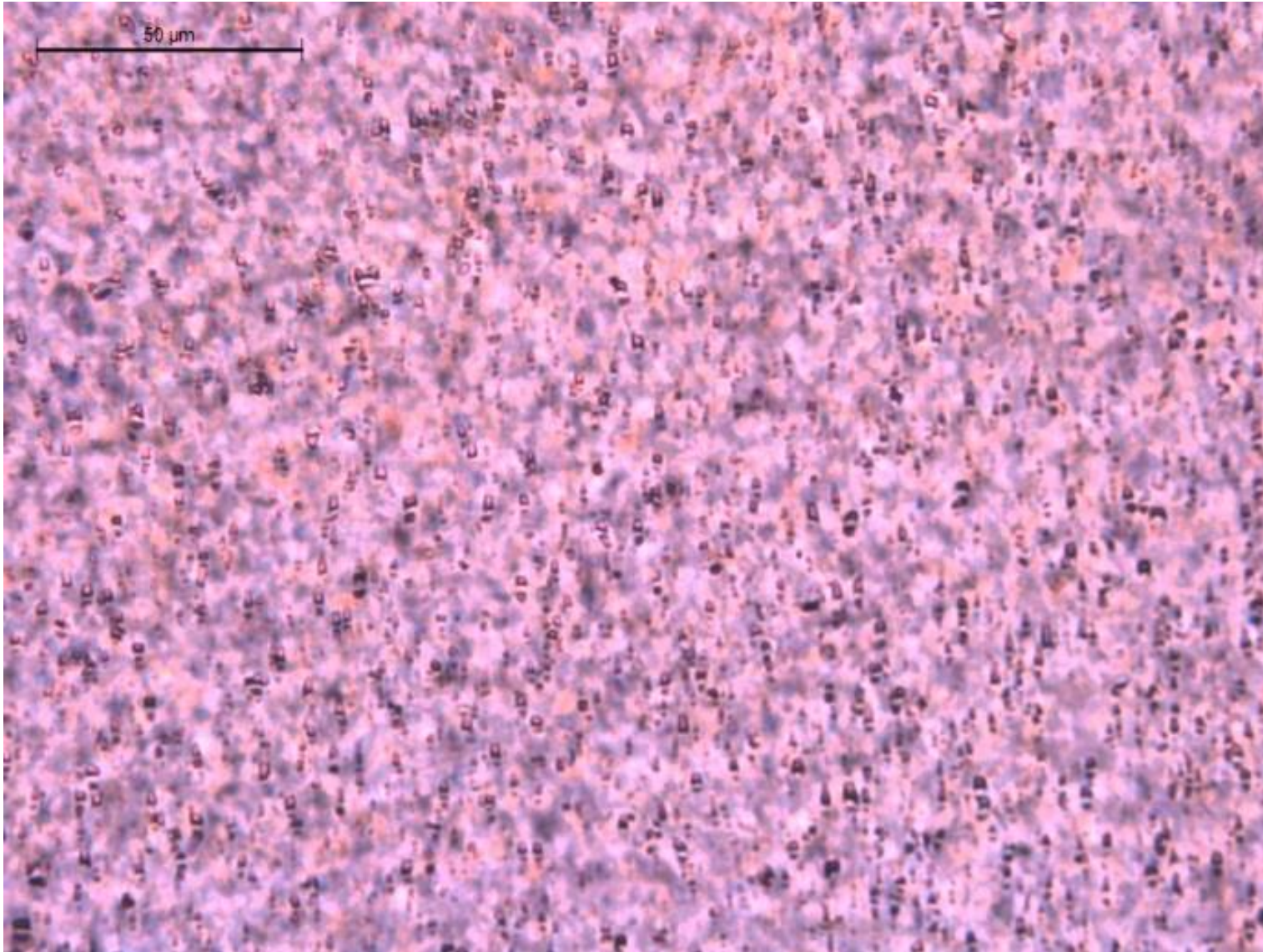


Figura 121 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

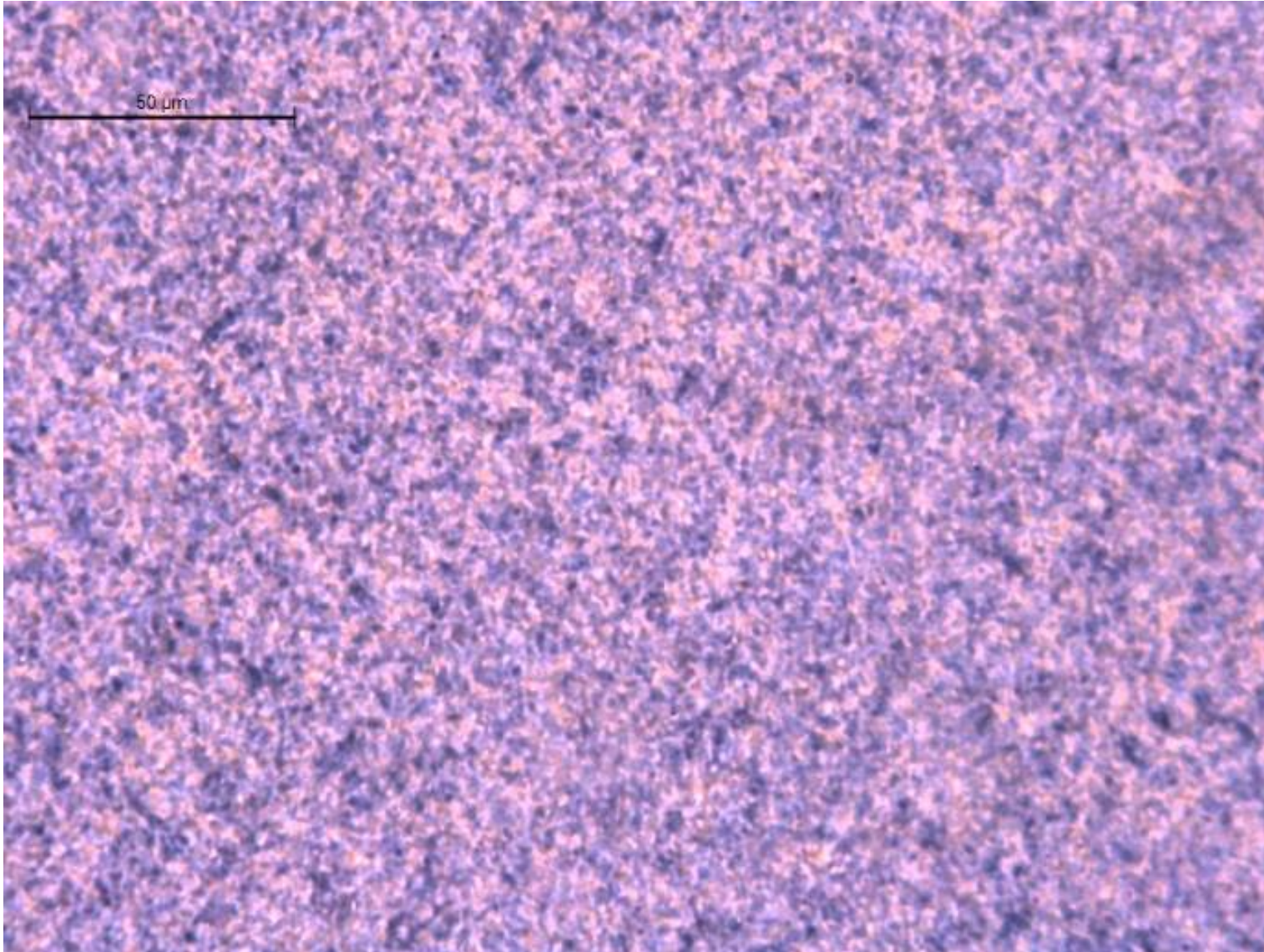


Figura 122 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

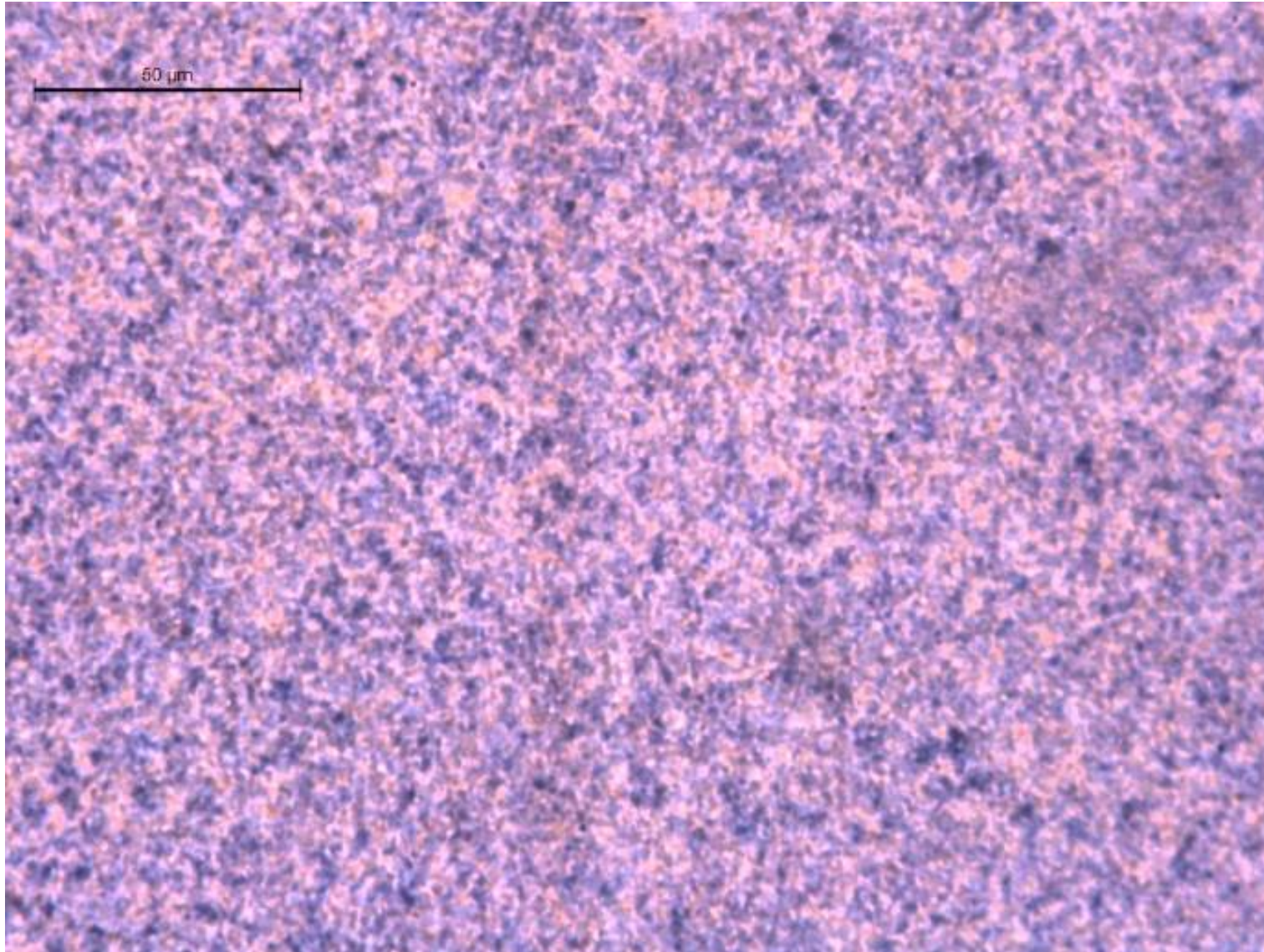


Figura 123 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

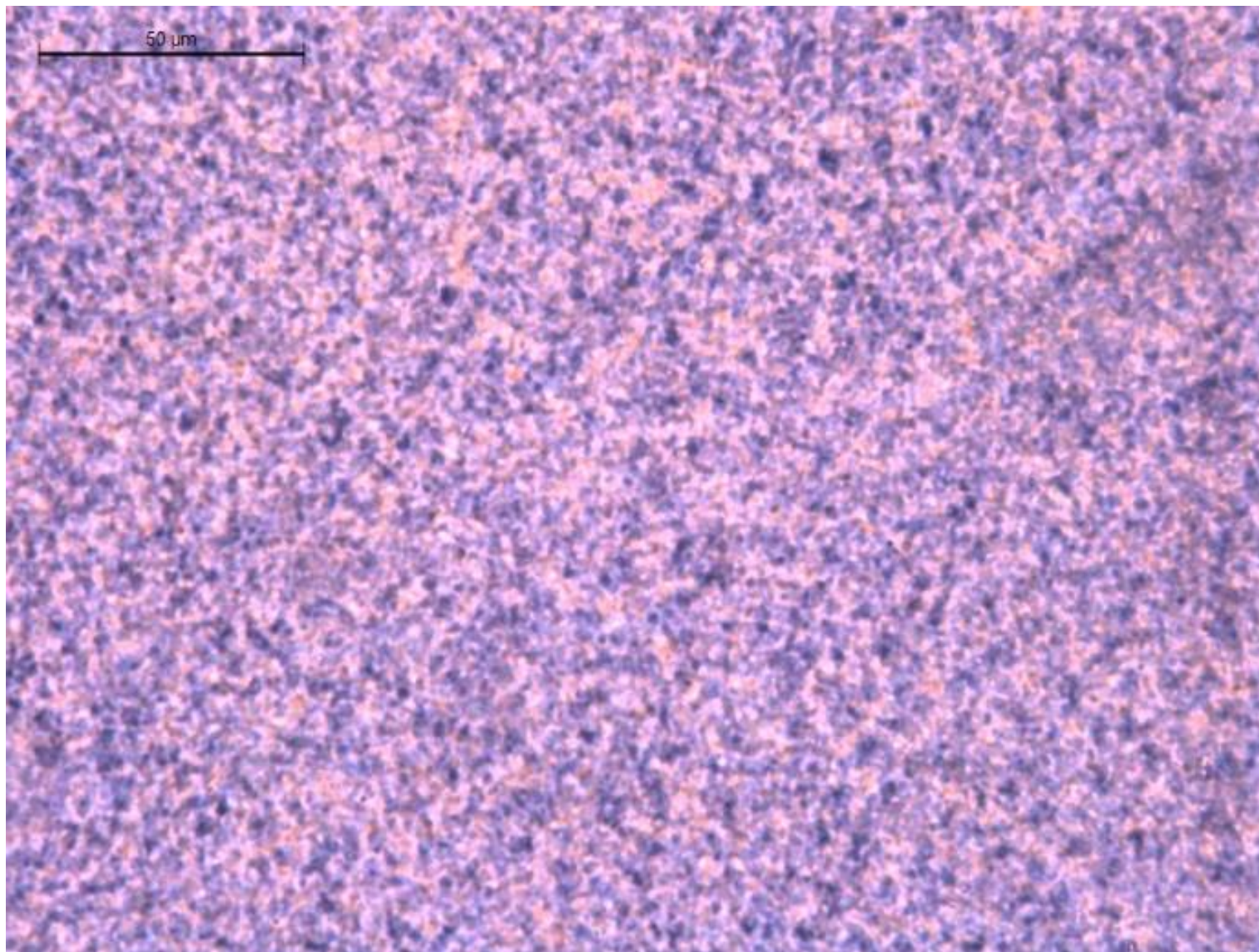


Figura 124 - PE 2 sem adição de PVA (Referência). Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

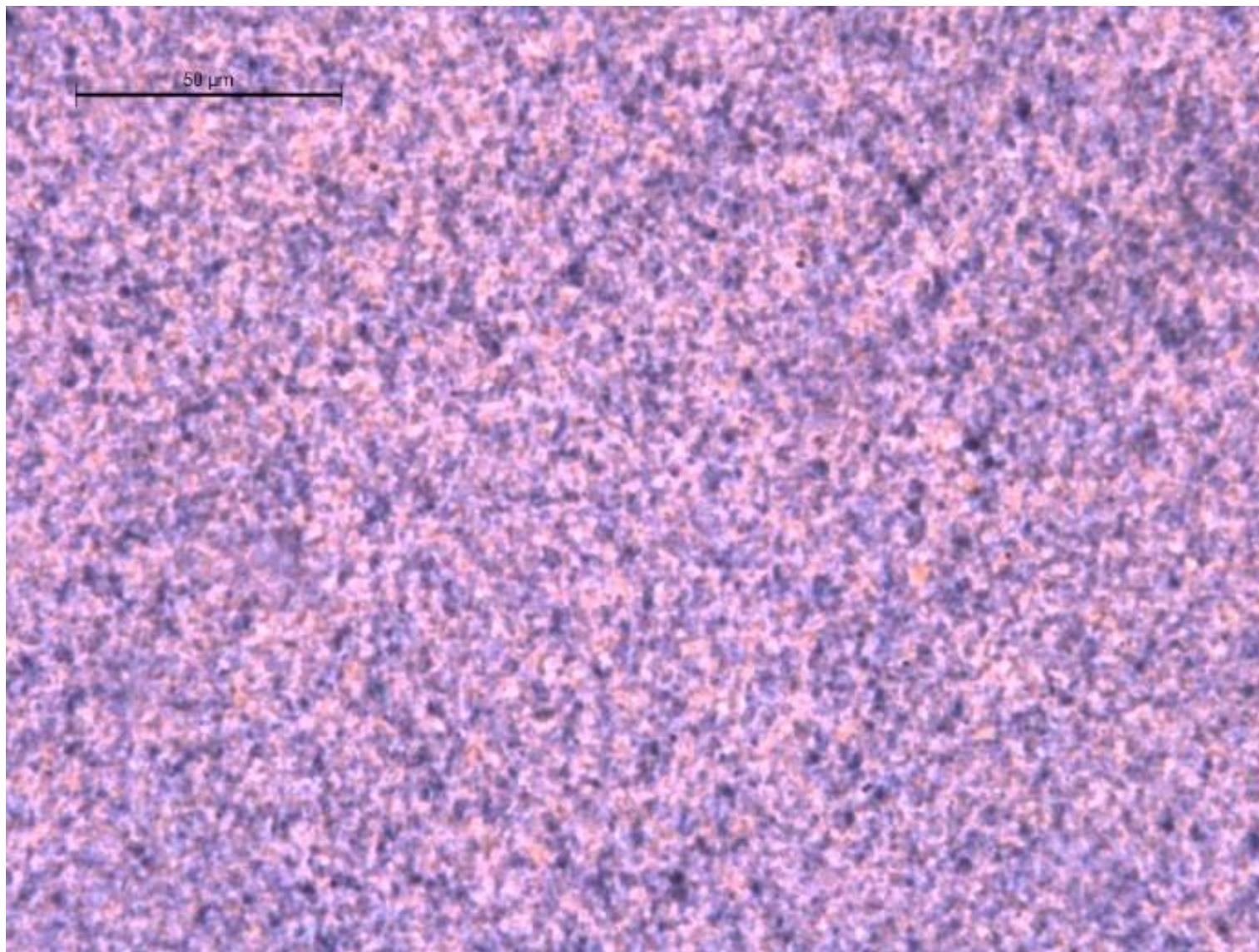


Figura 125 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

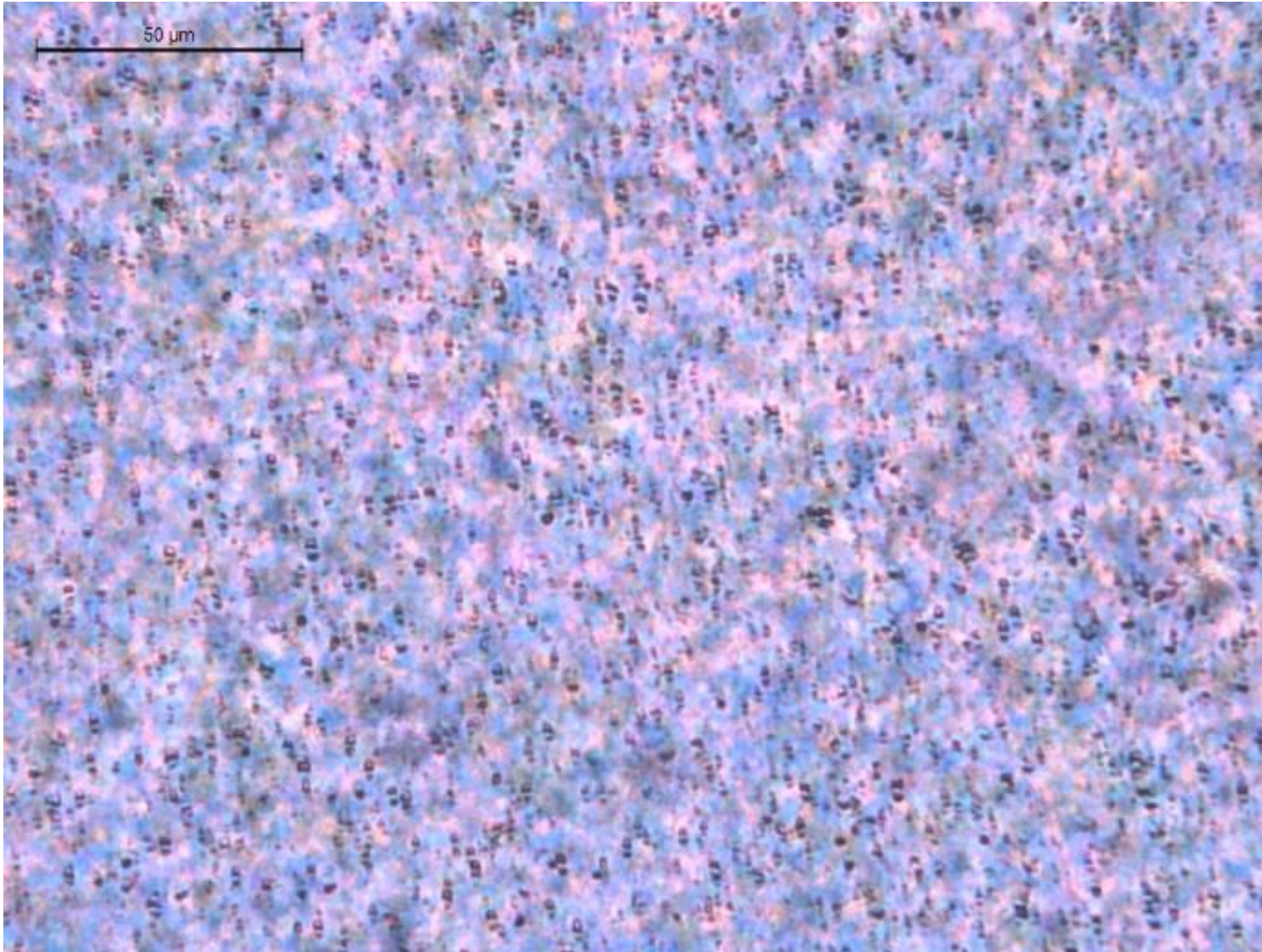


Figura 126 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

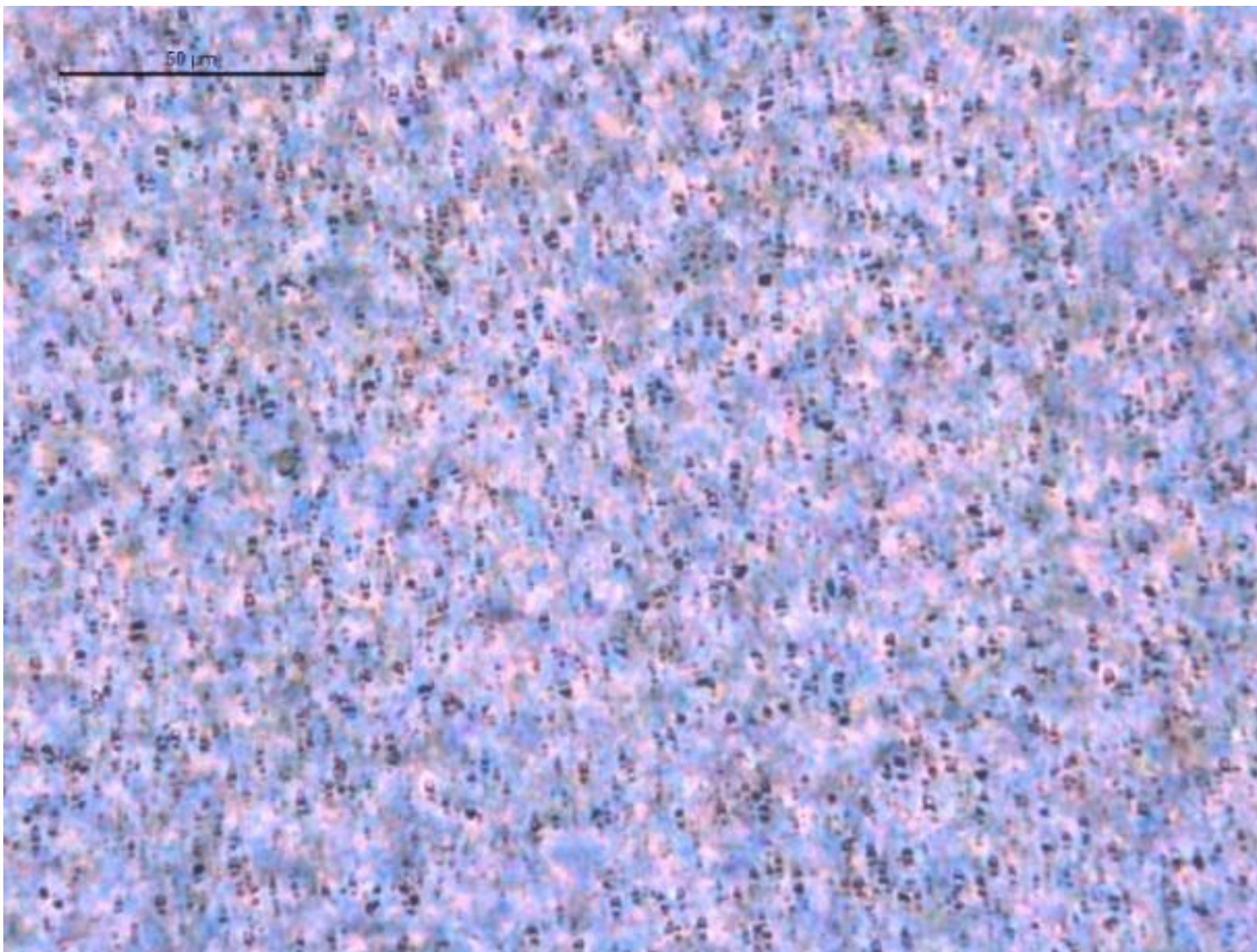


Figura 127 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

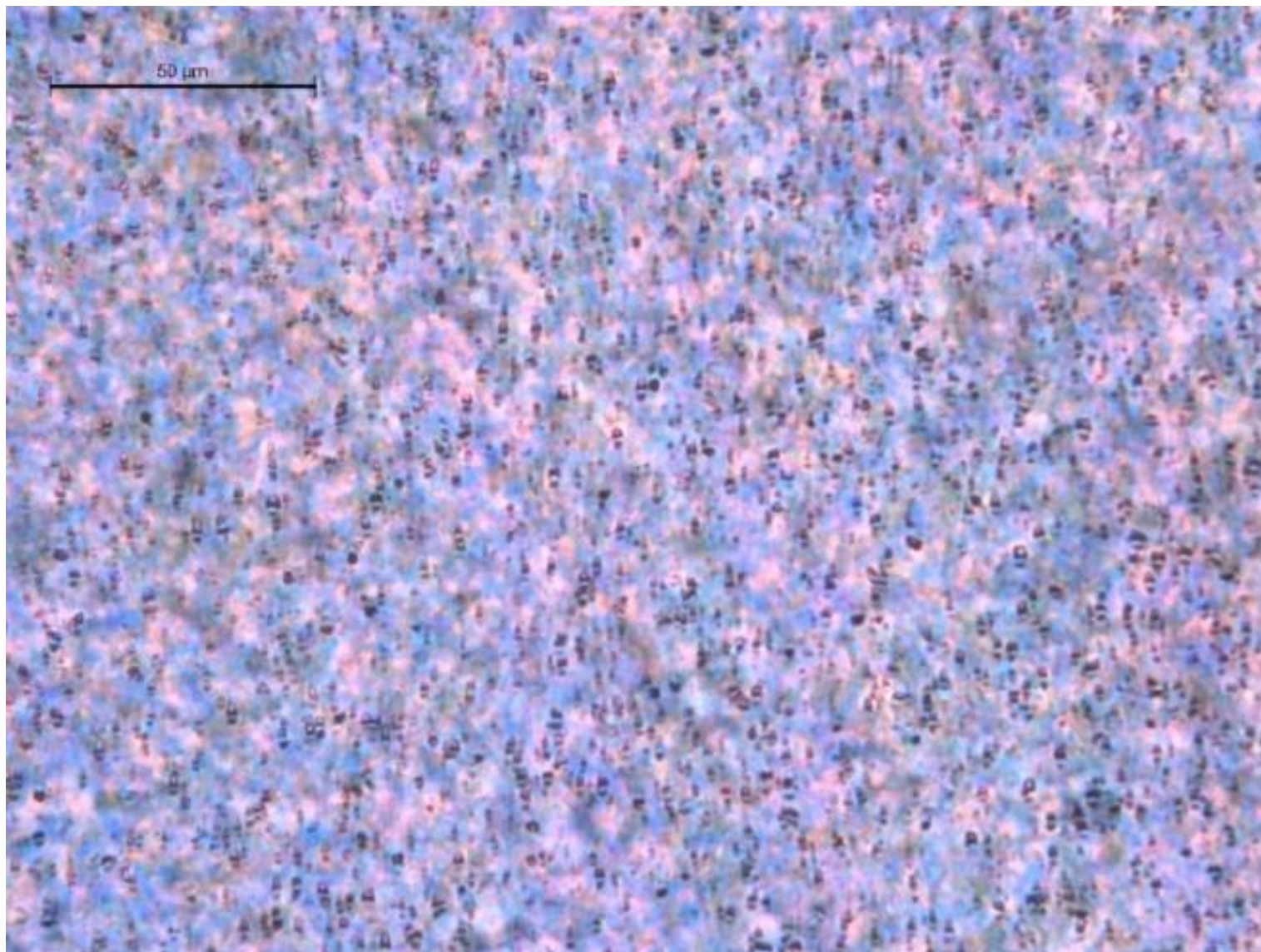


Figura 128 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

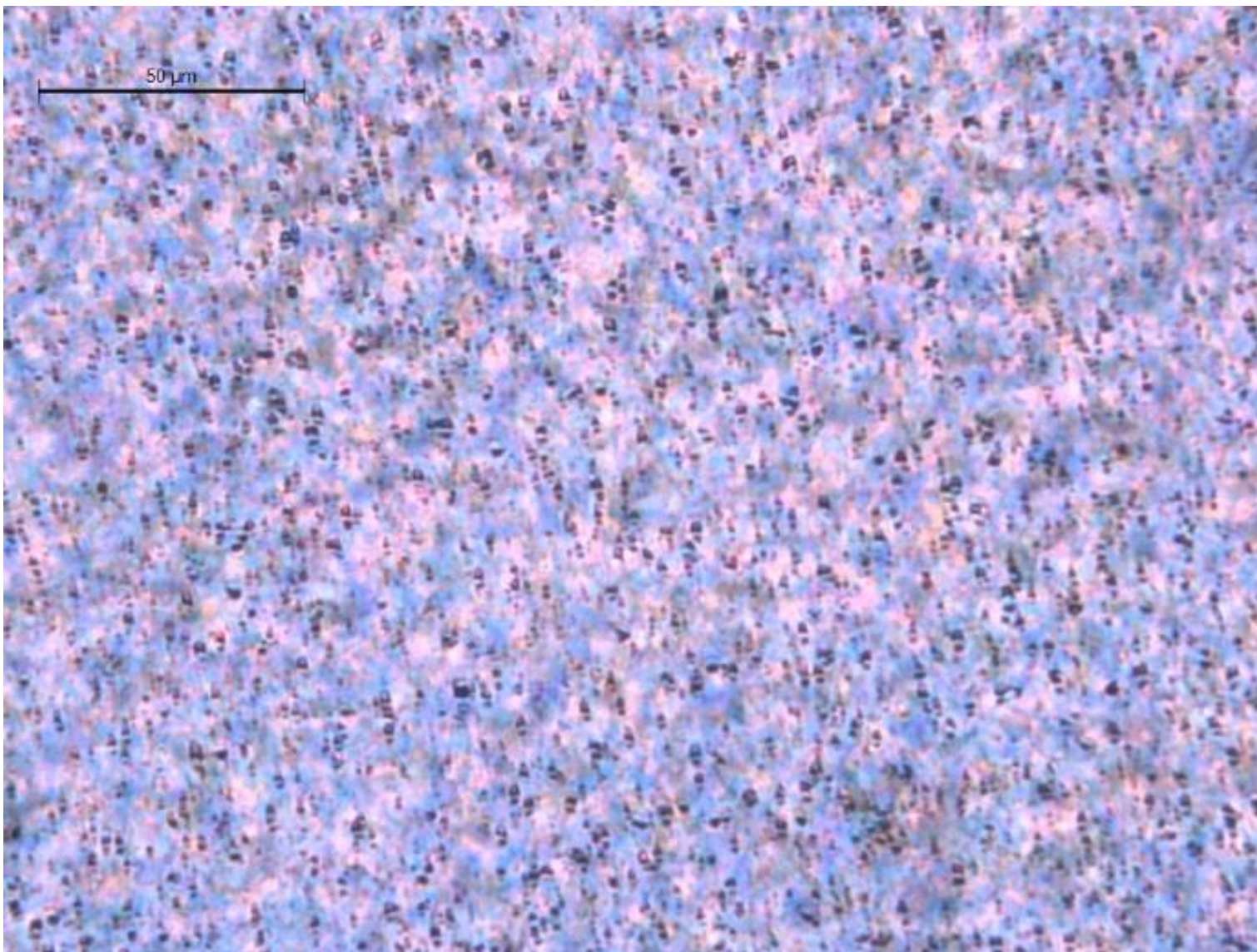


Figura 129 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

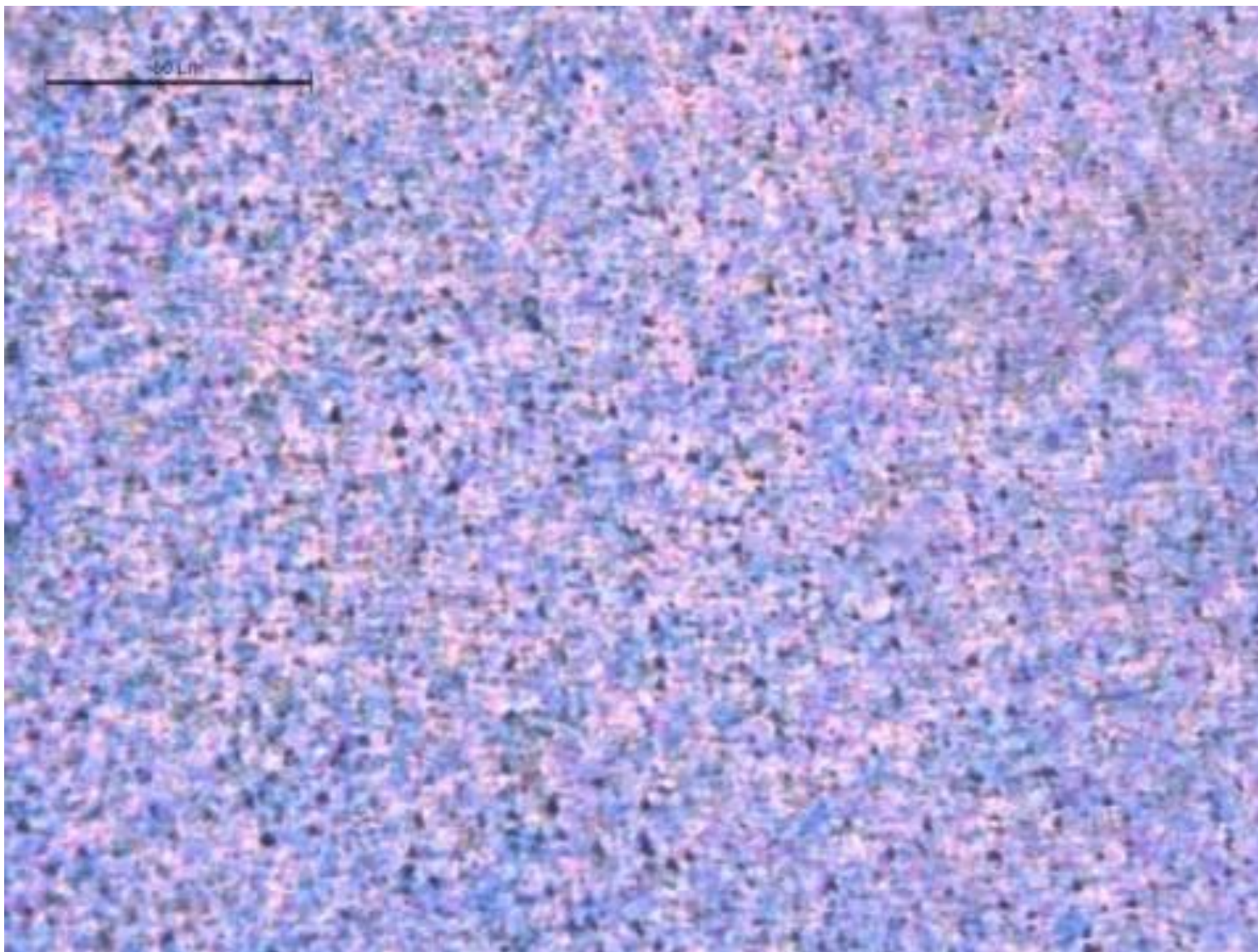


Figura 130 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

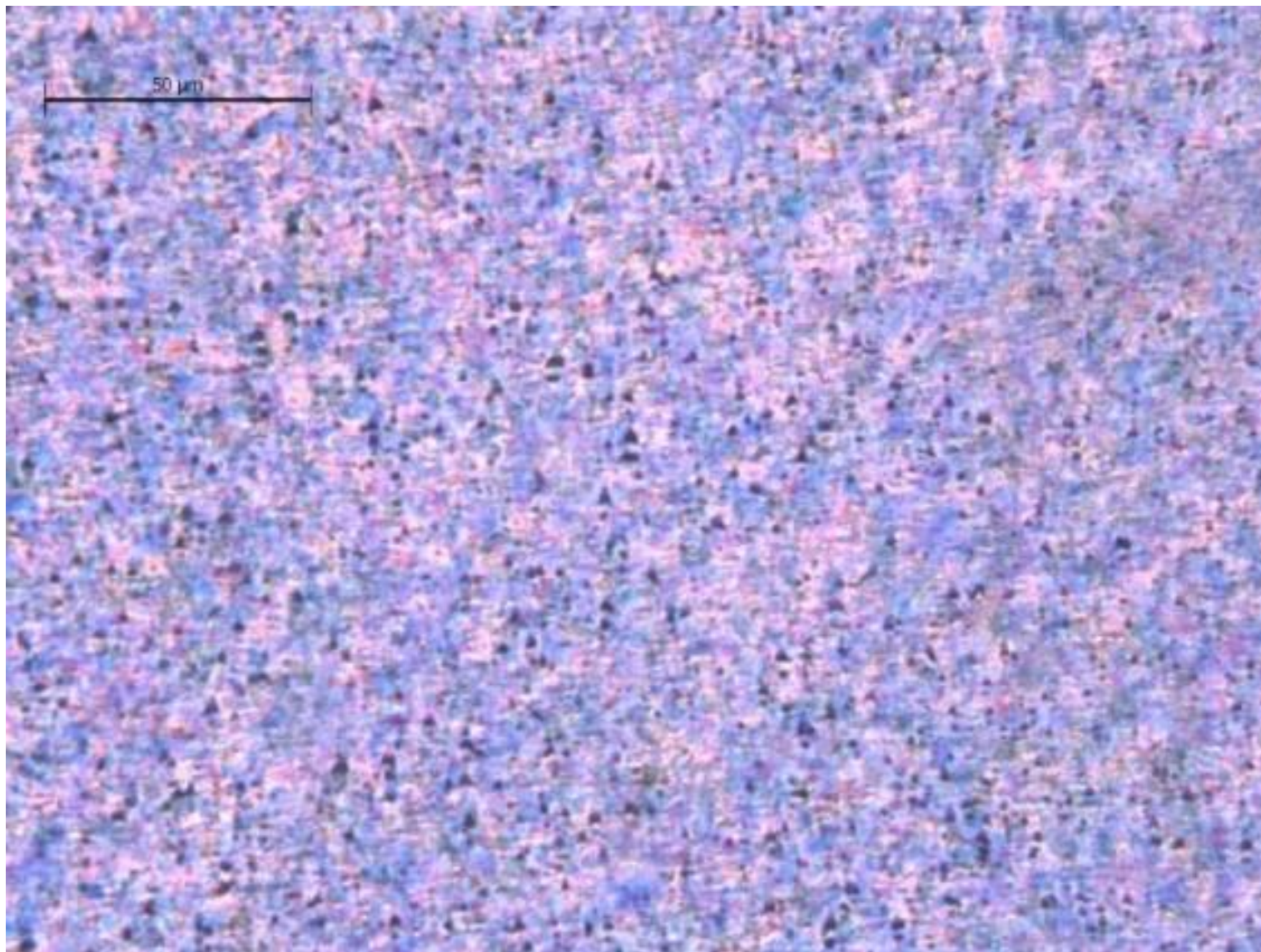


Figura 131 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

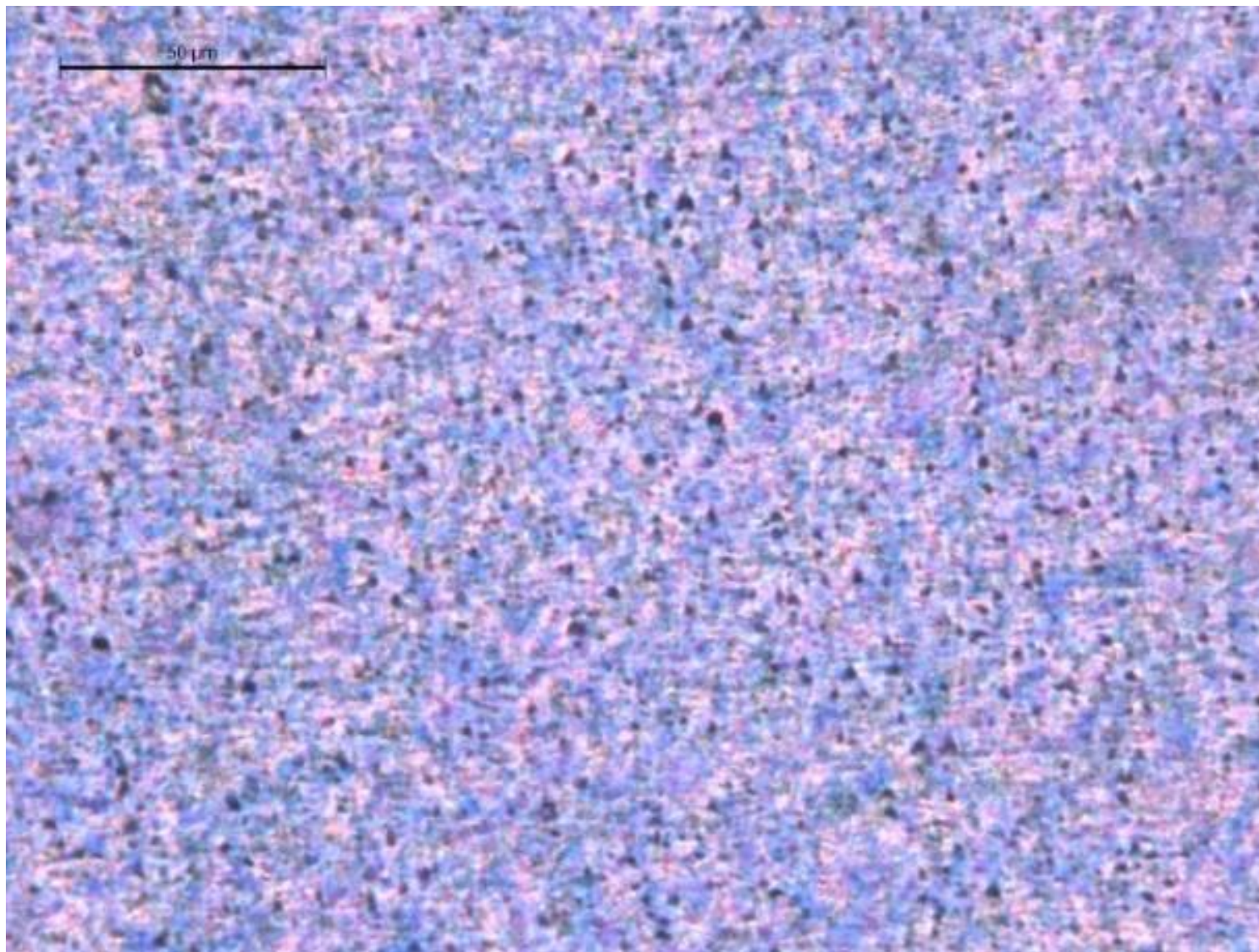


Figura 132 - PE 2 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

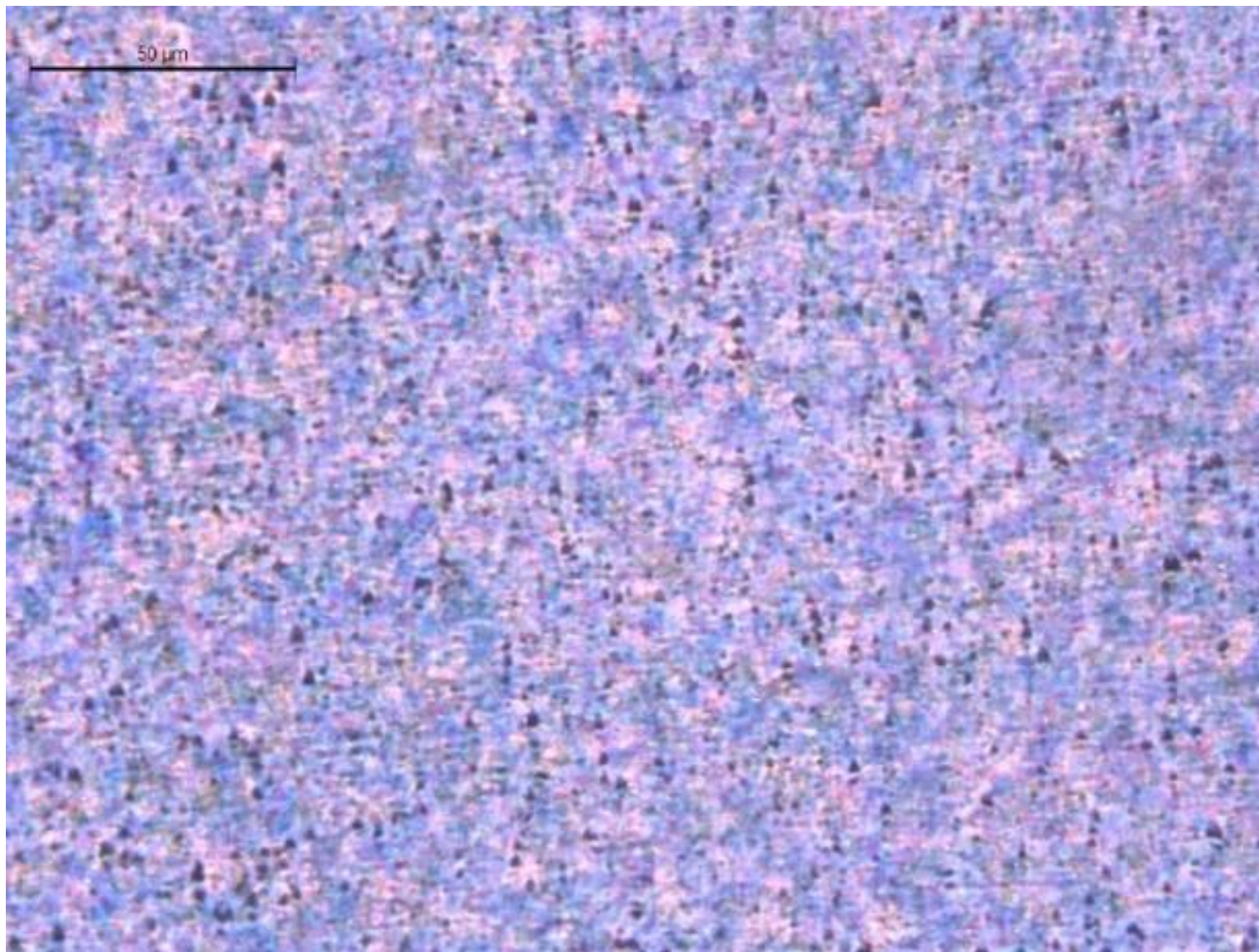


Figura 133 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

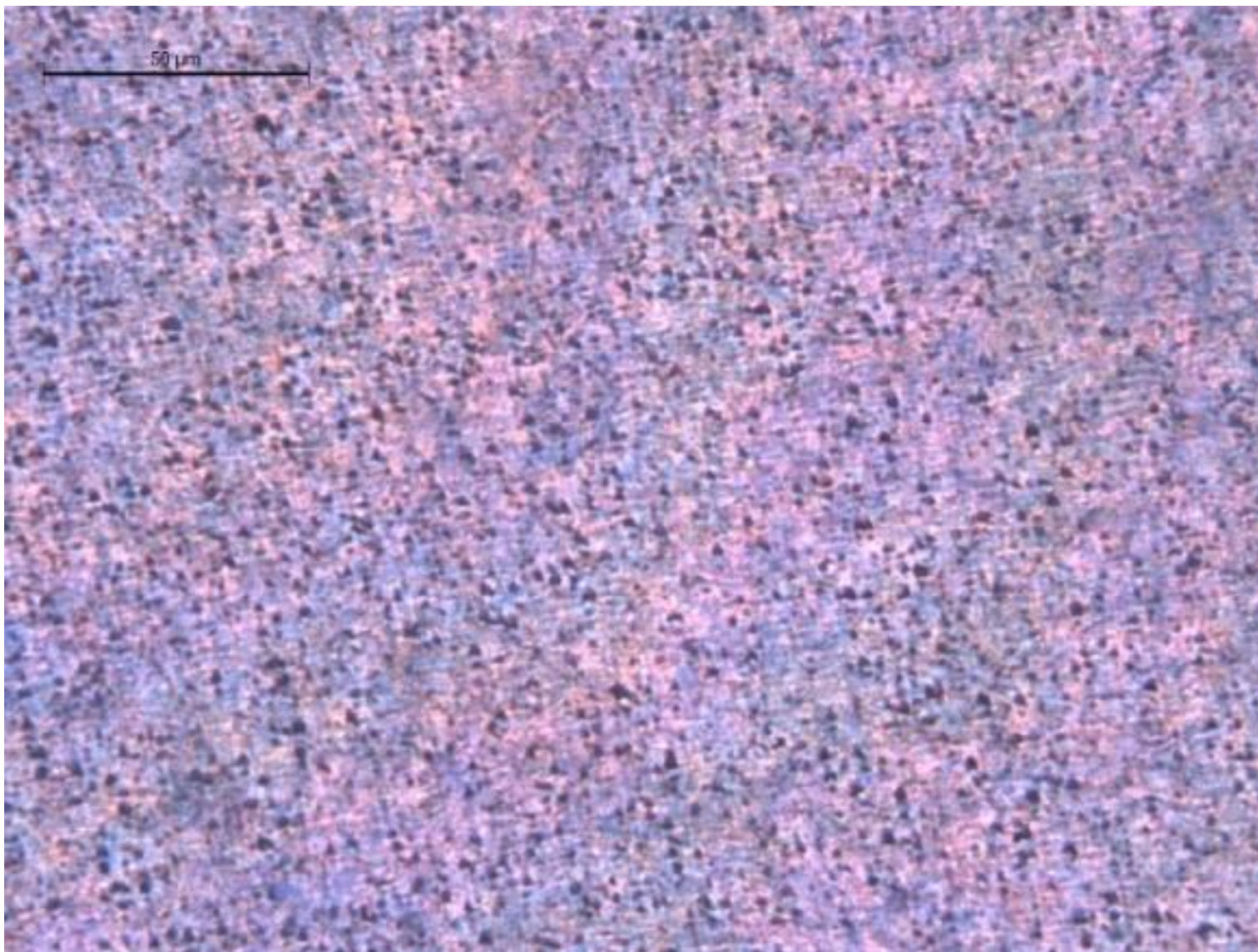


Figura 134 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

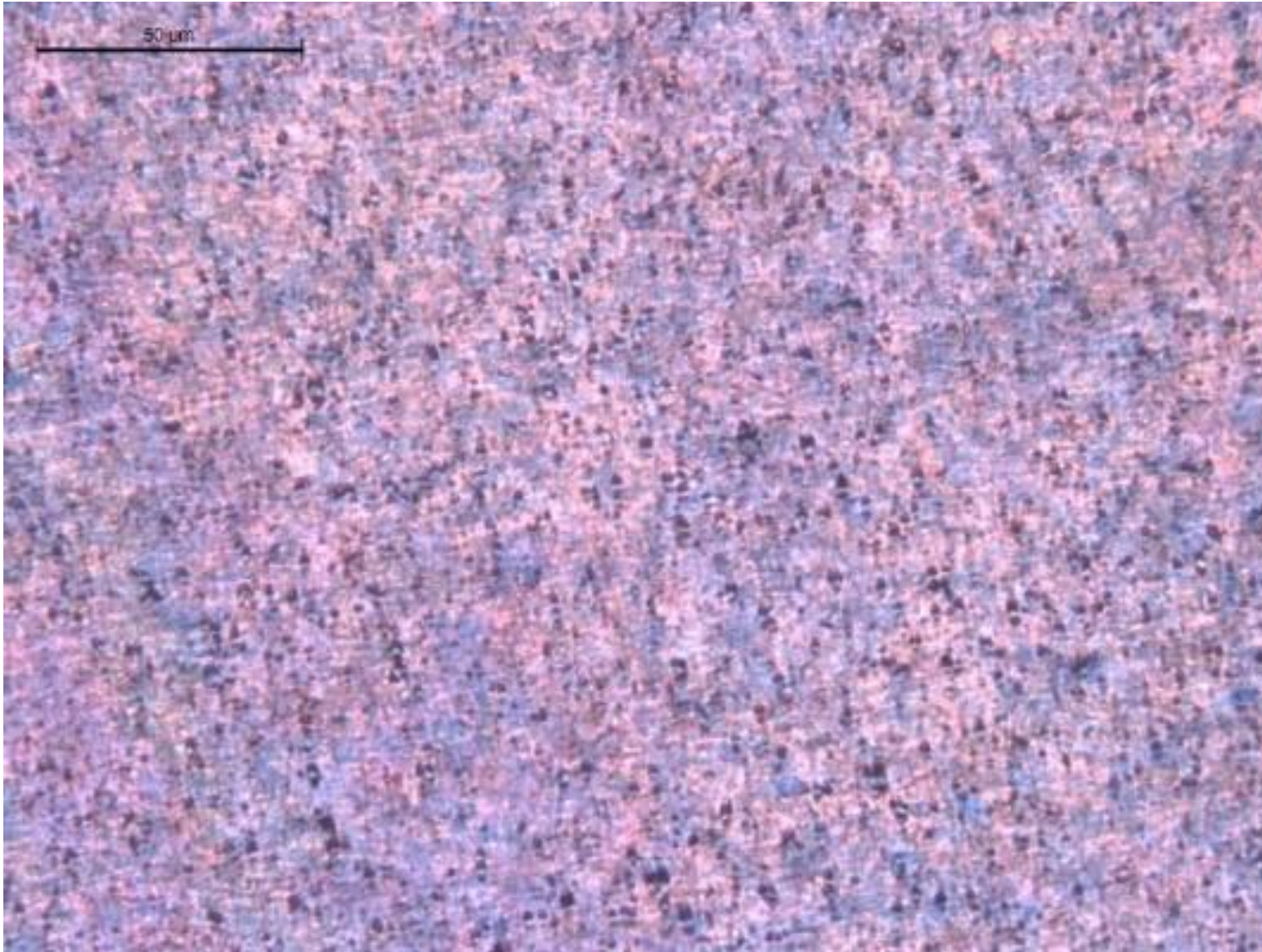


Figura 135 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

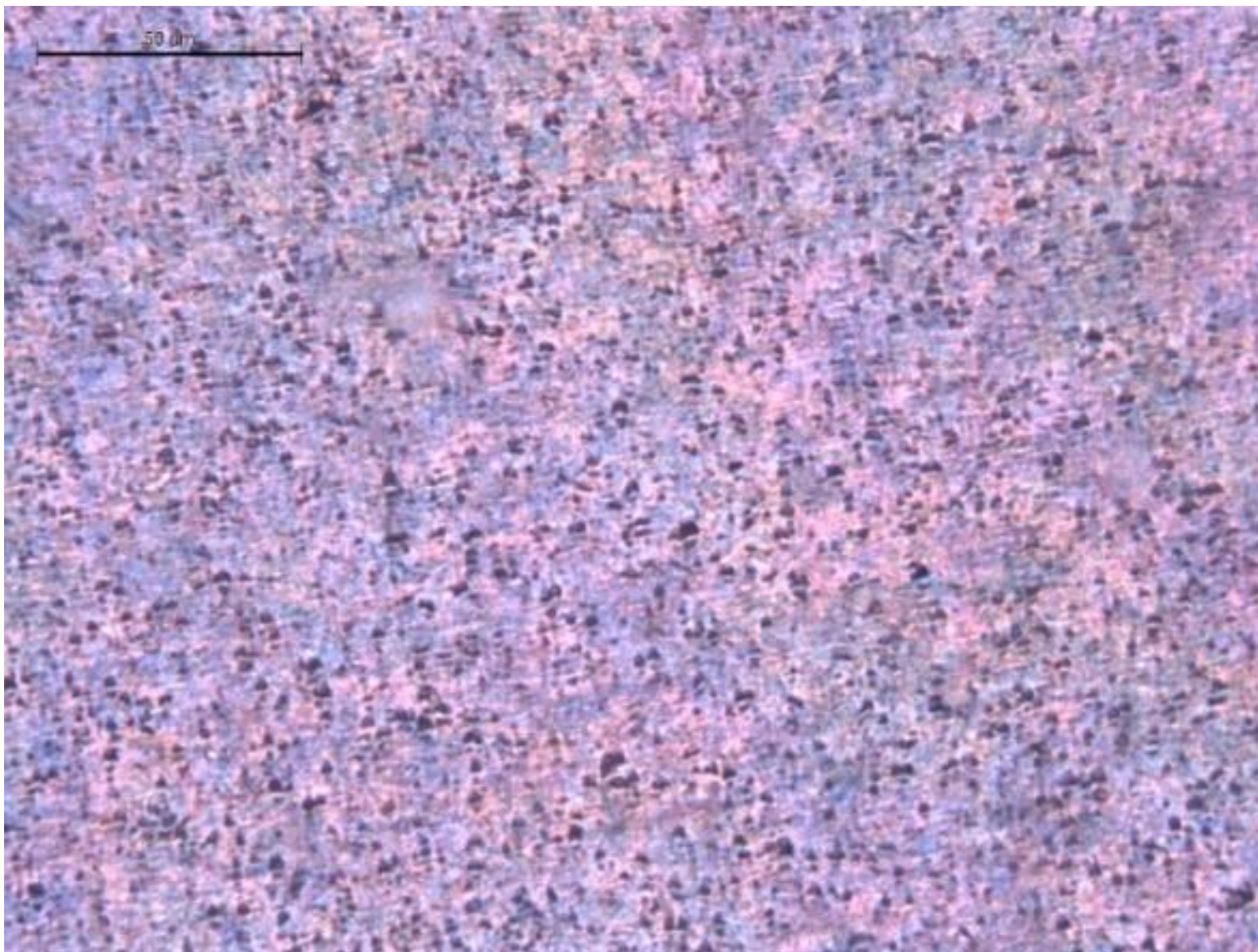


Figura 136 - PE 2 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

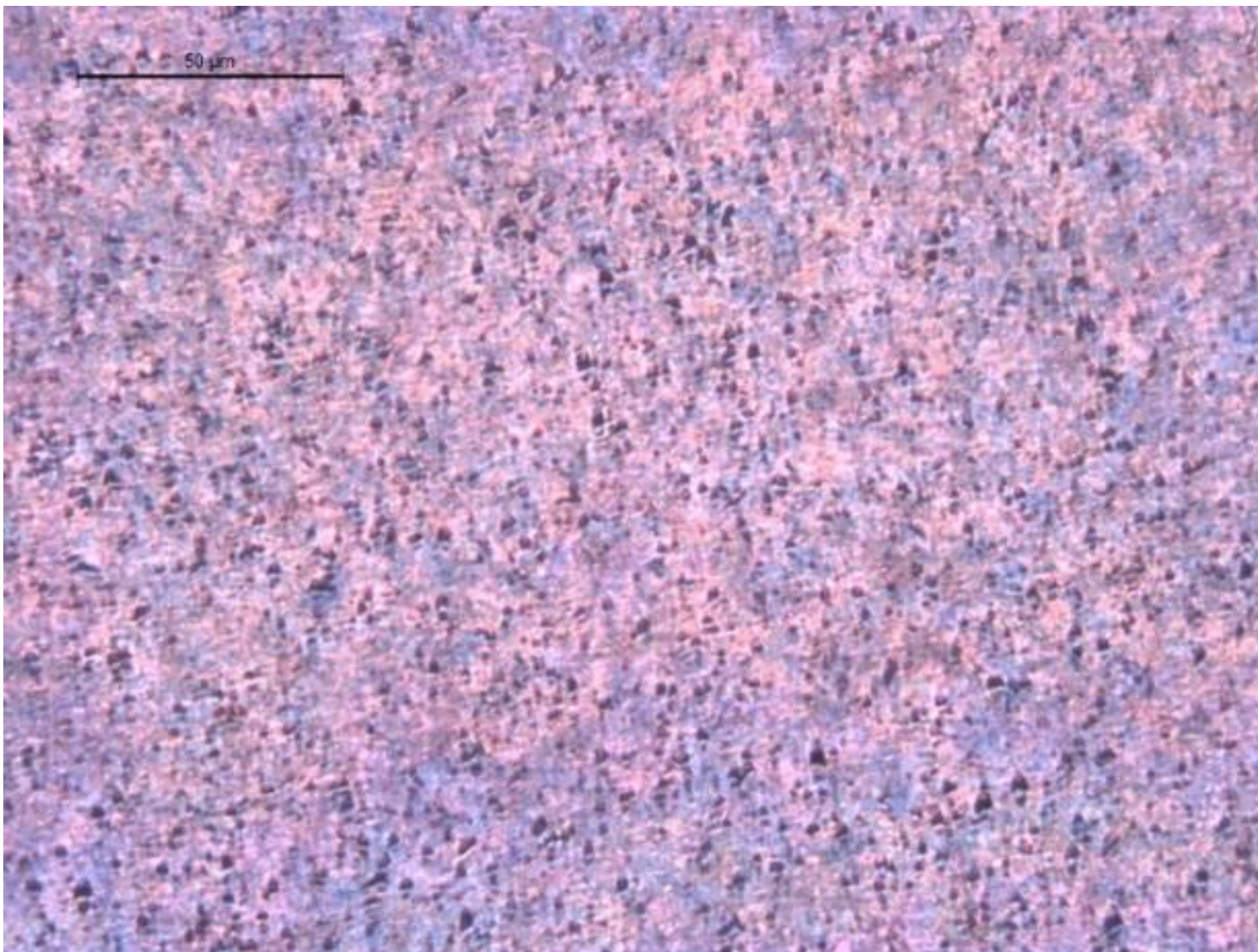


Figura 137 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

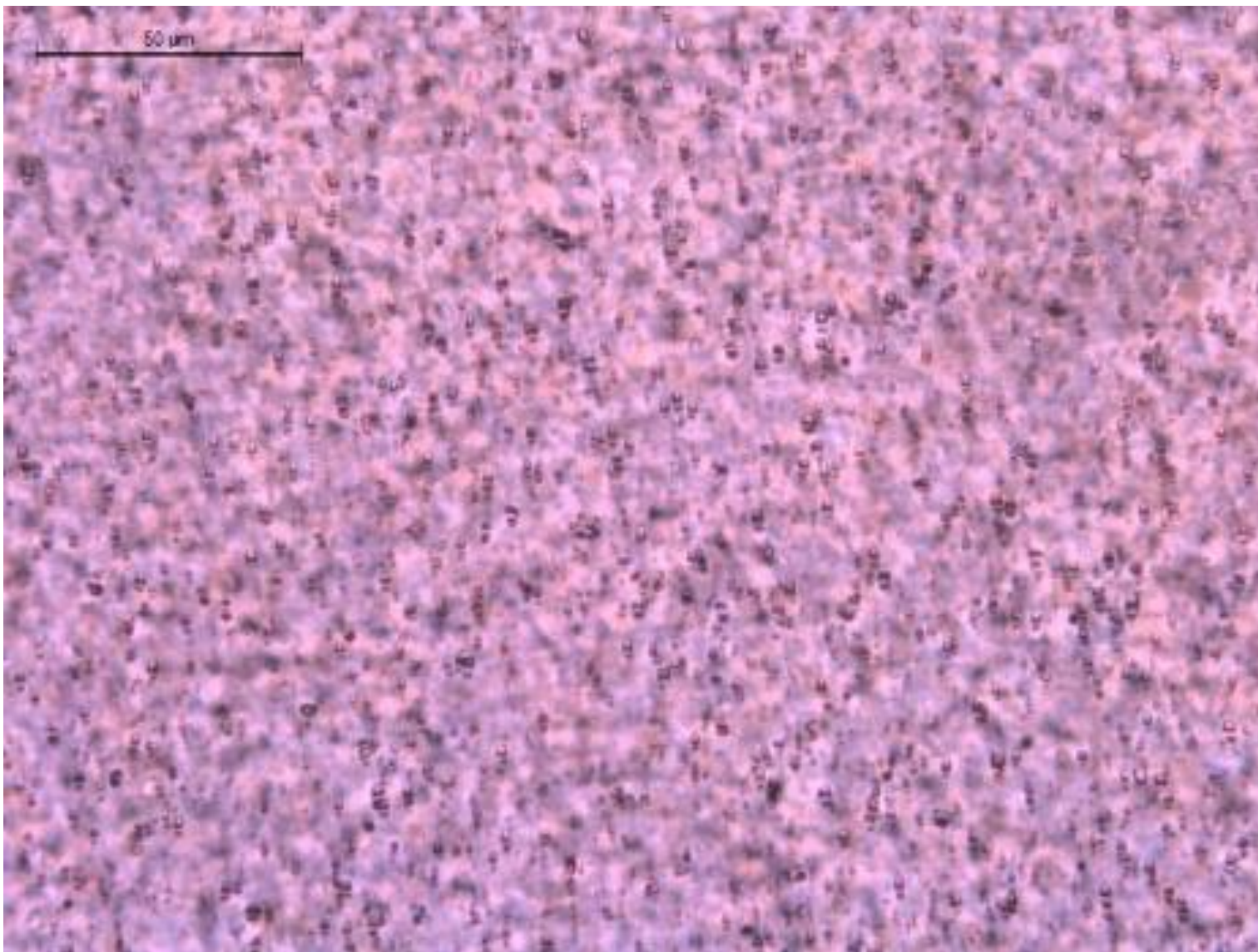


Figura 138 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

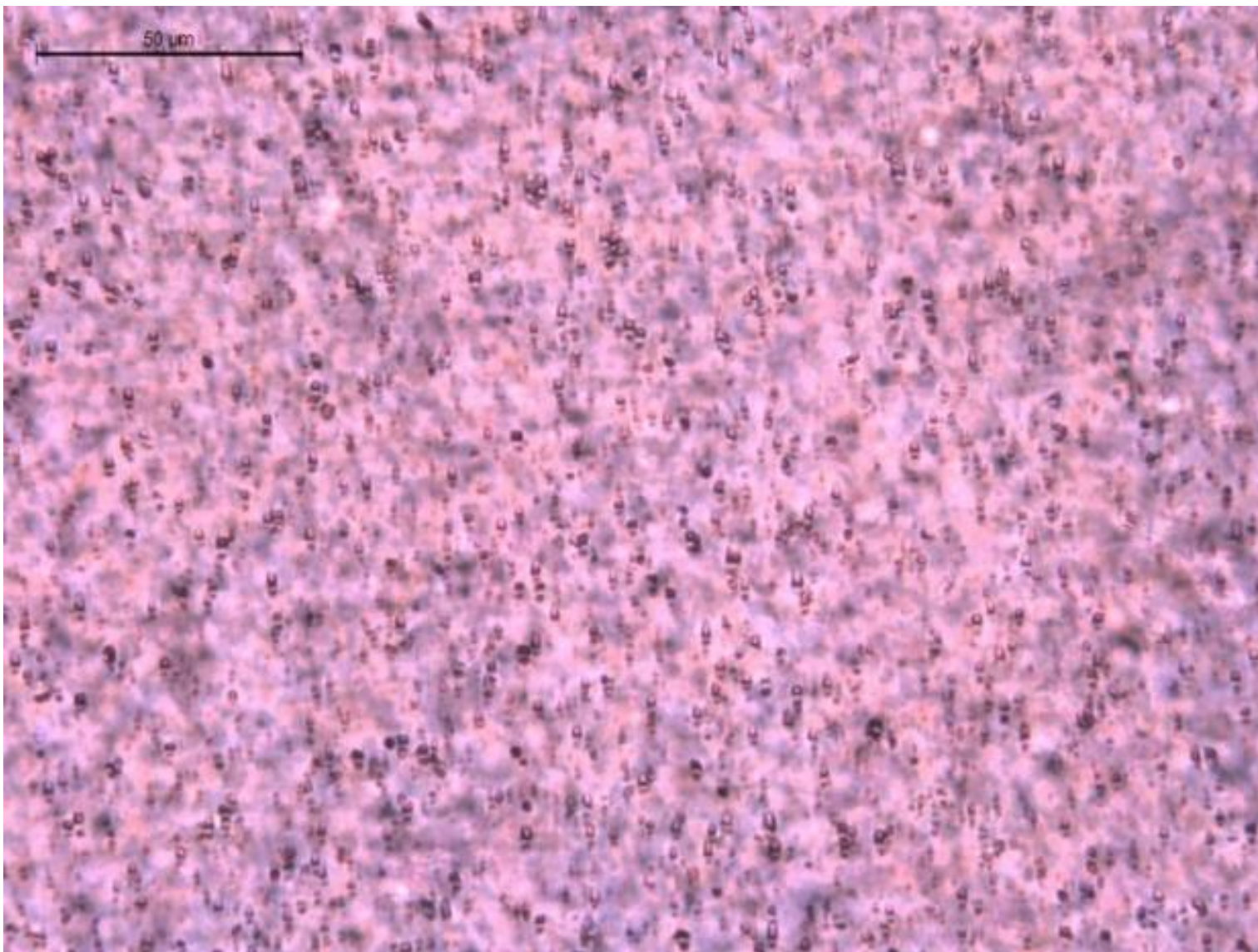


Figura 139 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

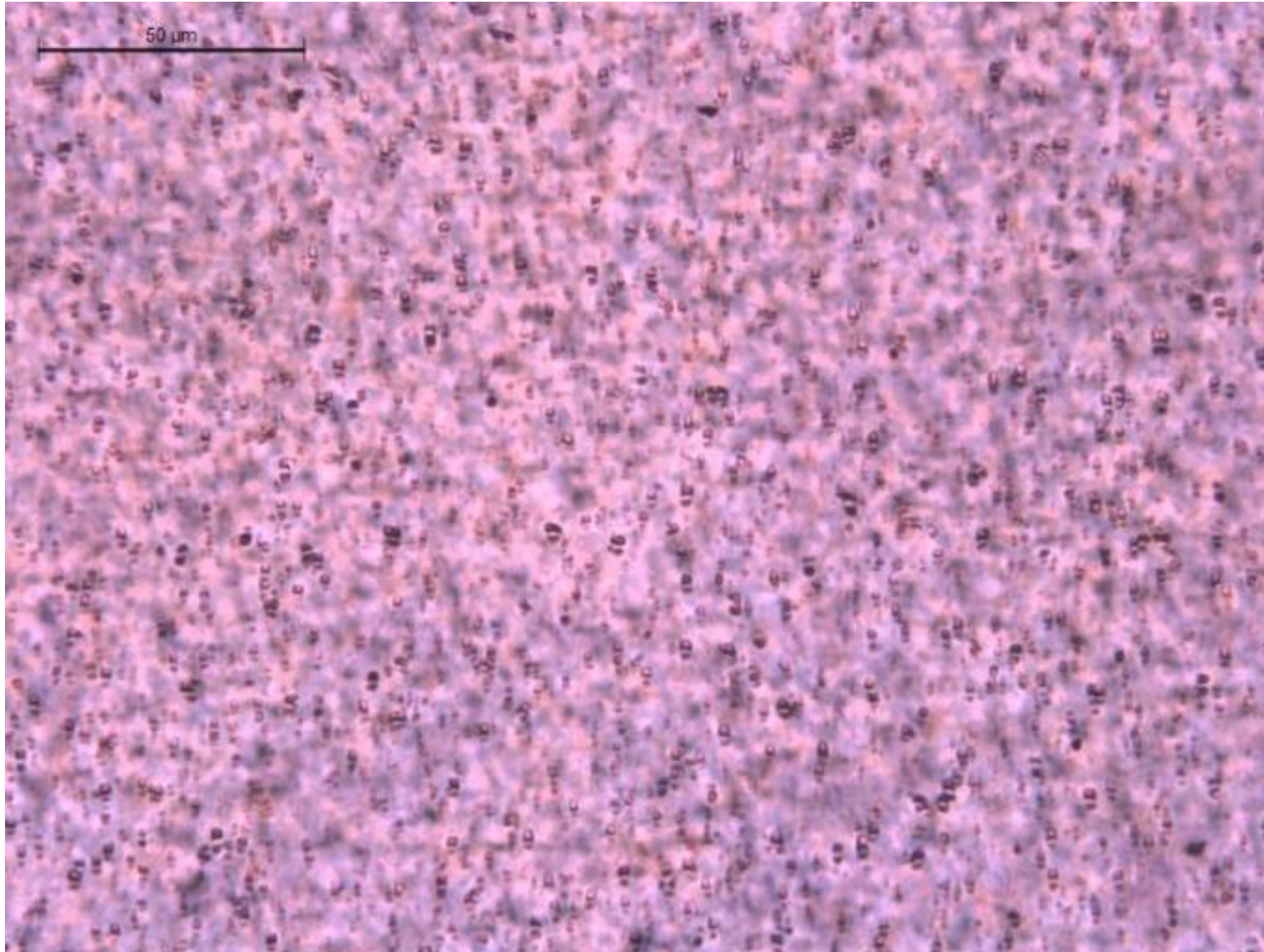


Figura 140 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

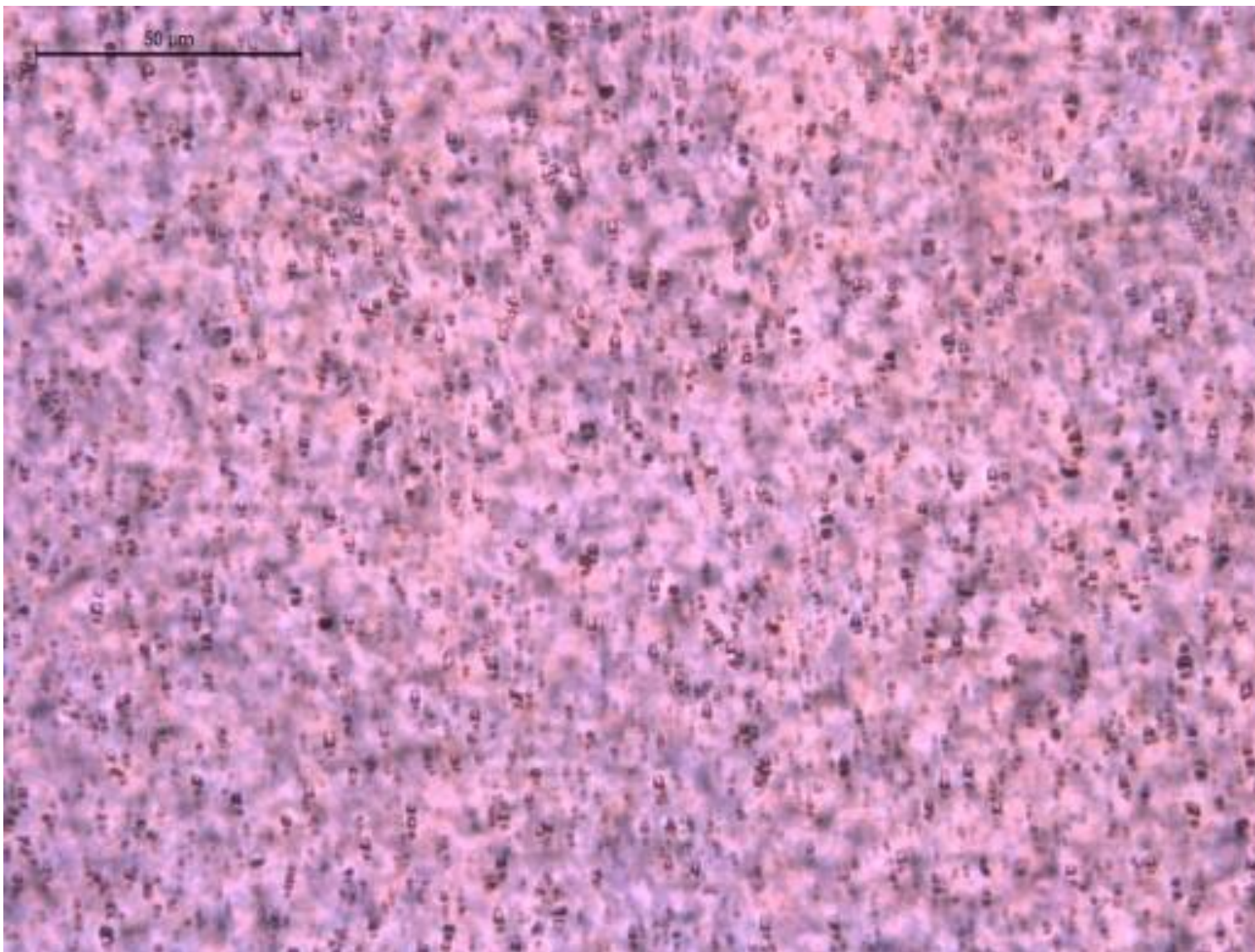


Figura 141 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

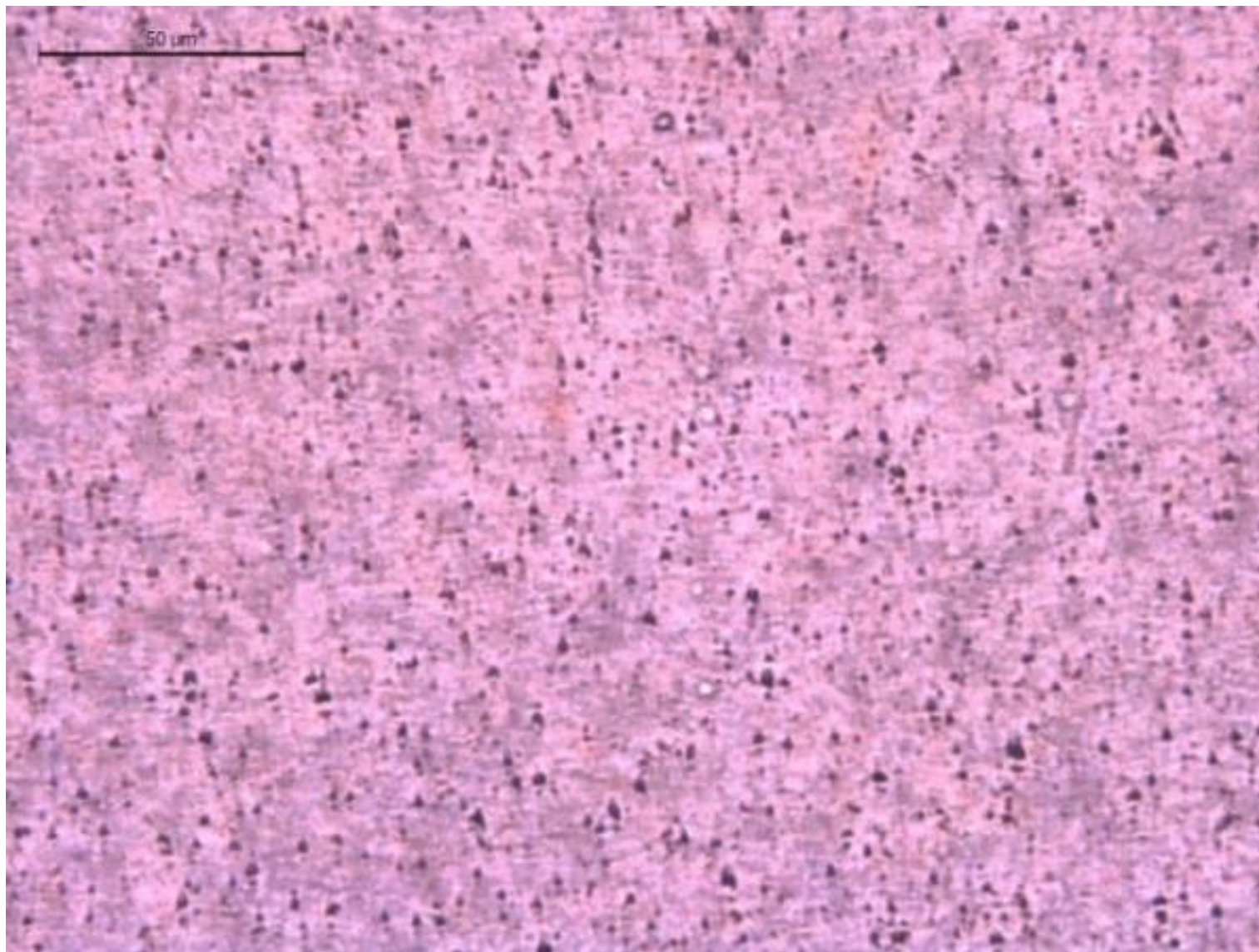


Figura 142 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

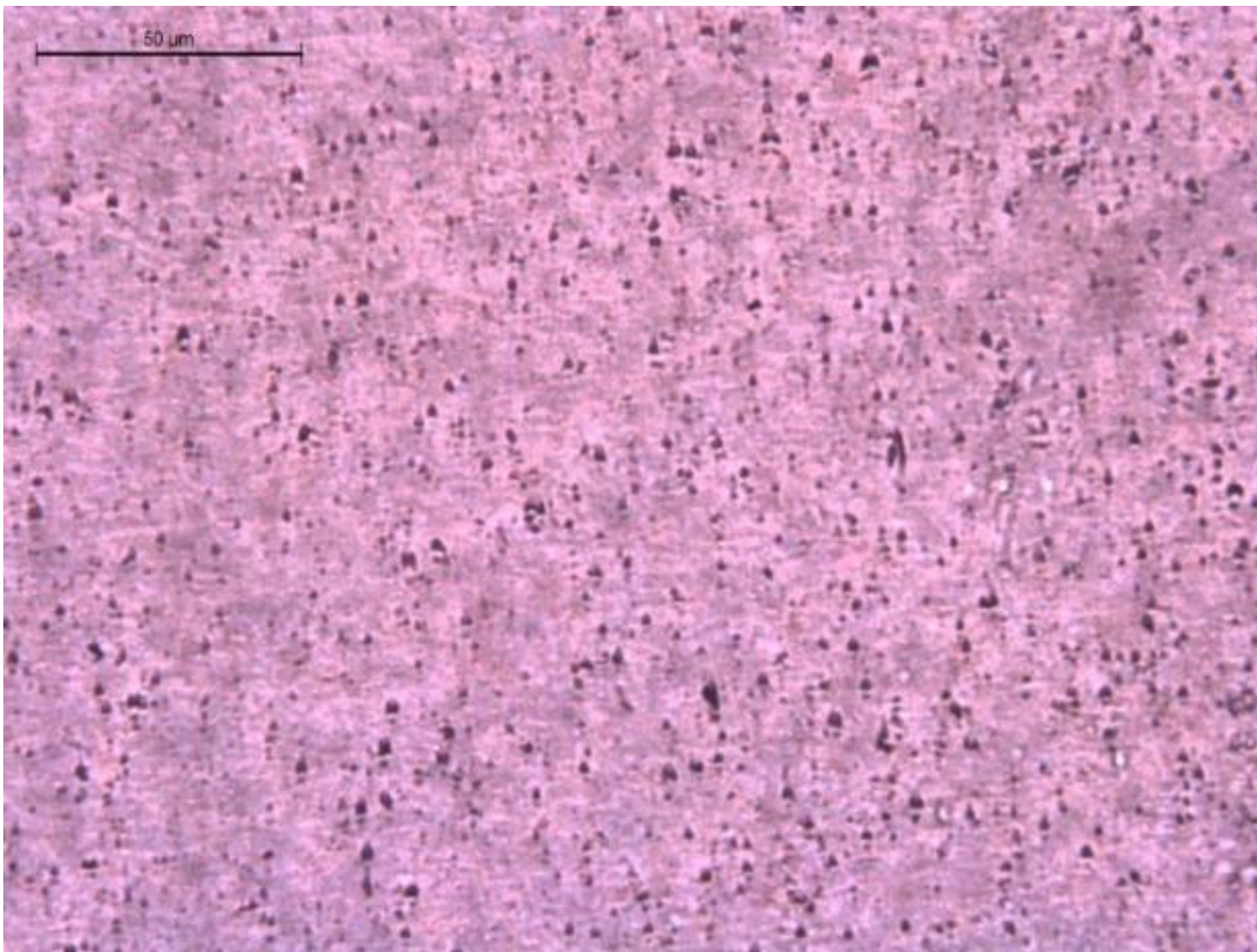


Figura 143 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

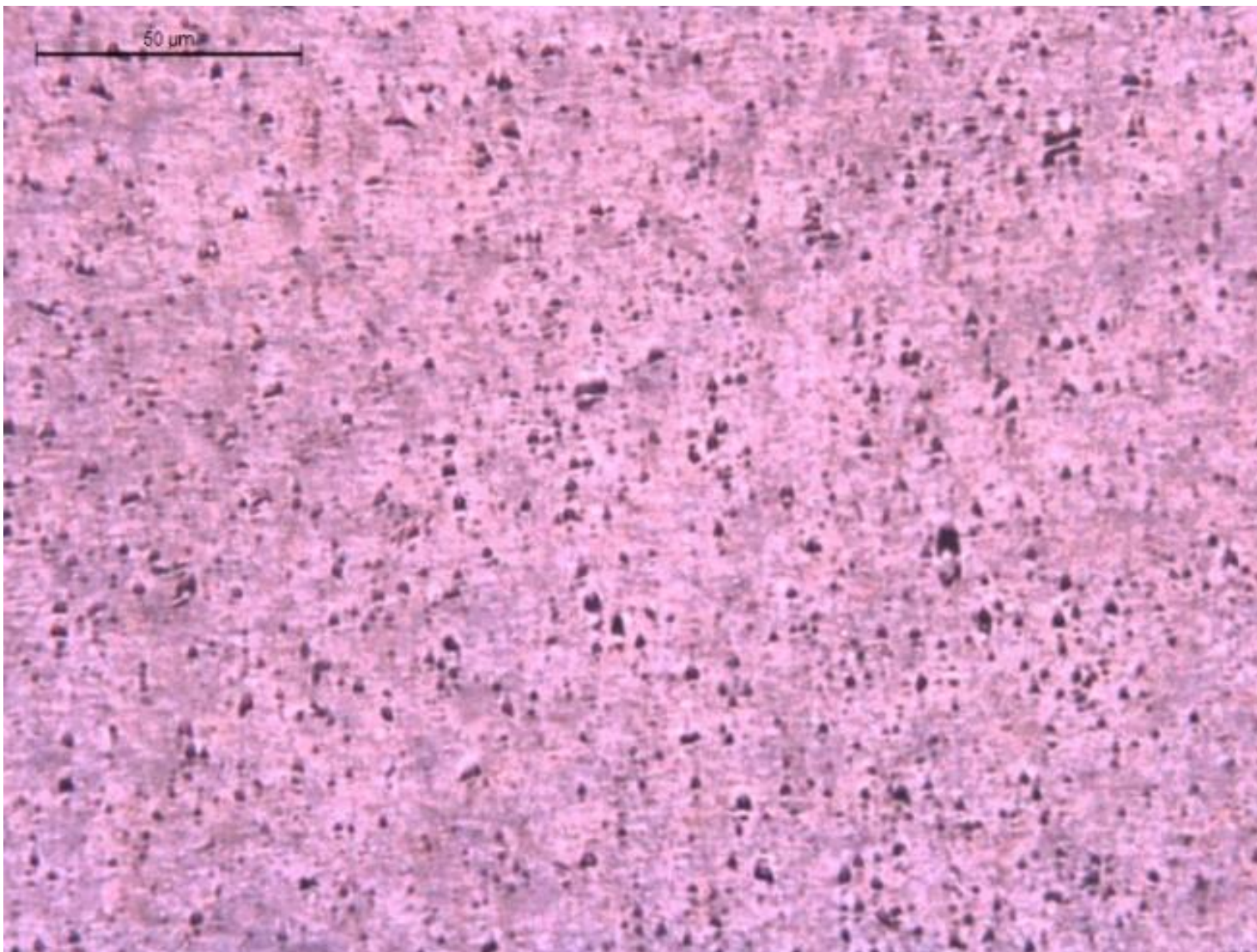


Figura 144 - PE 3 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

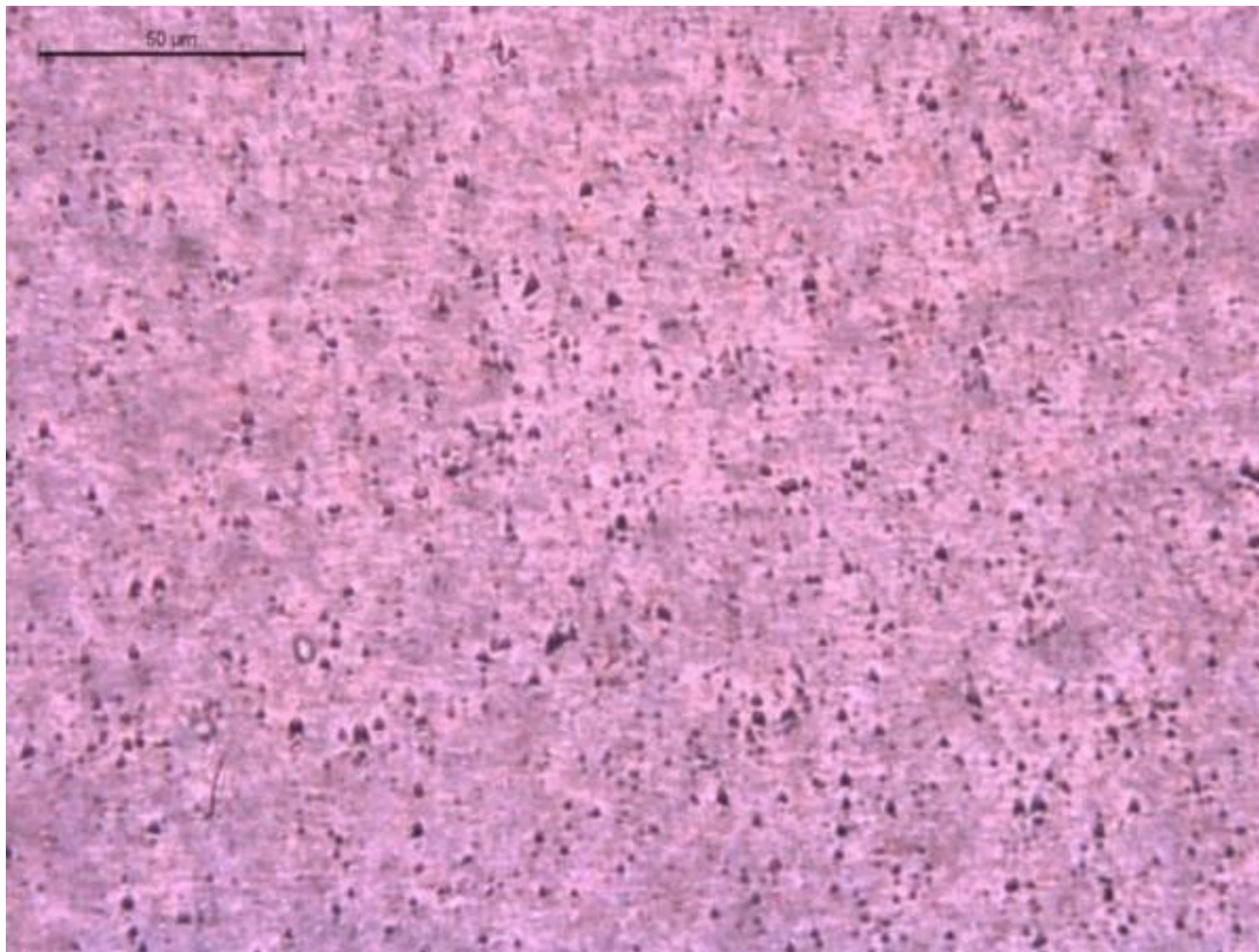


Figura 145 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

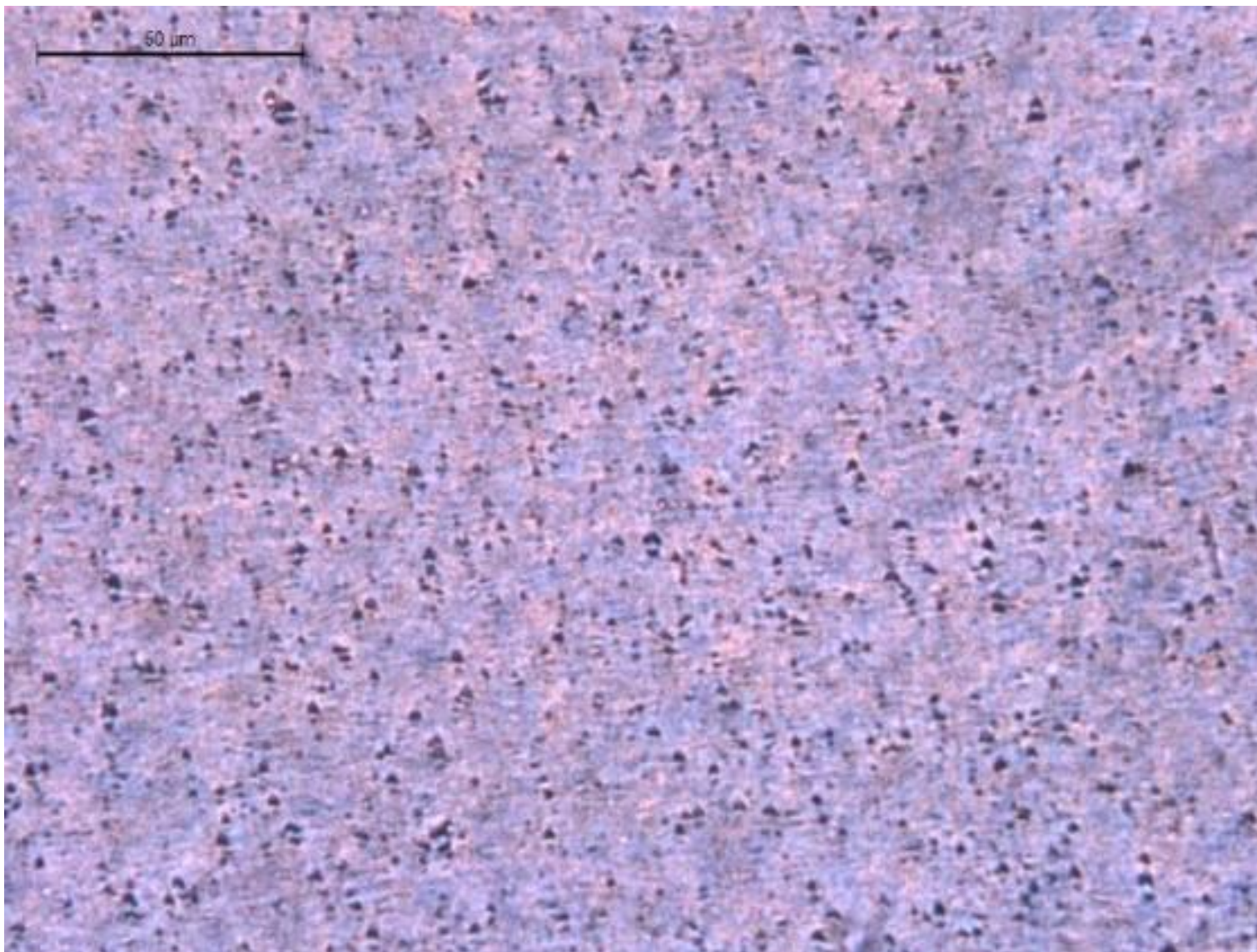


Figura 146 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

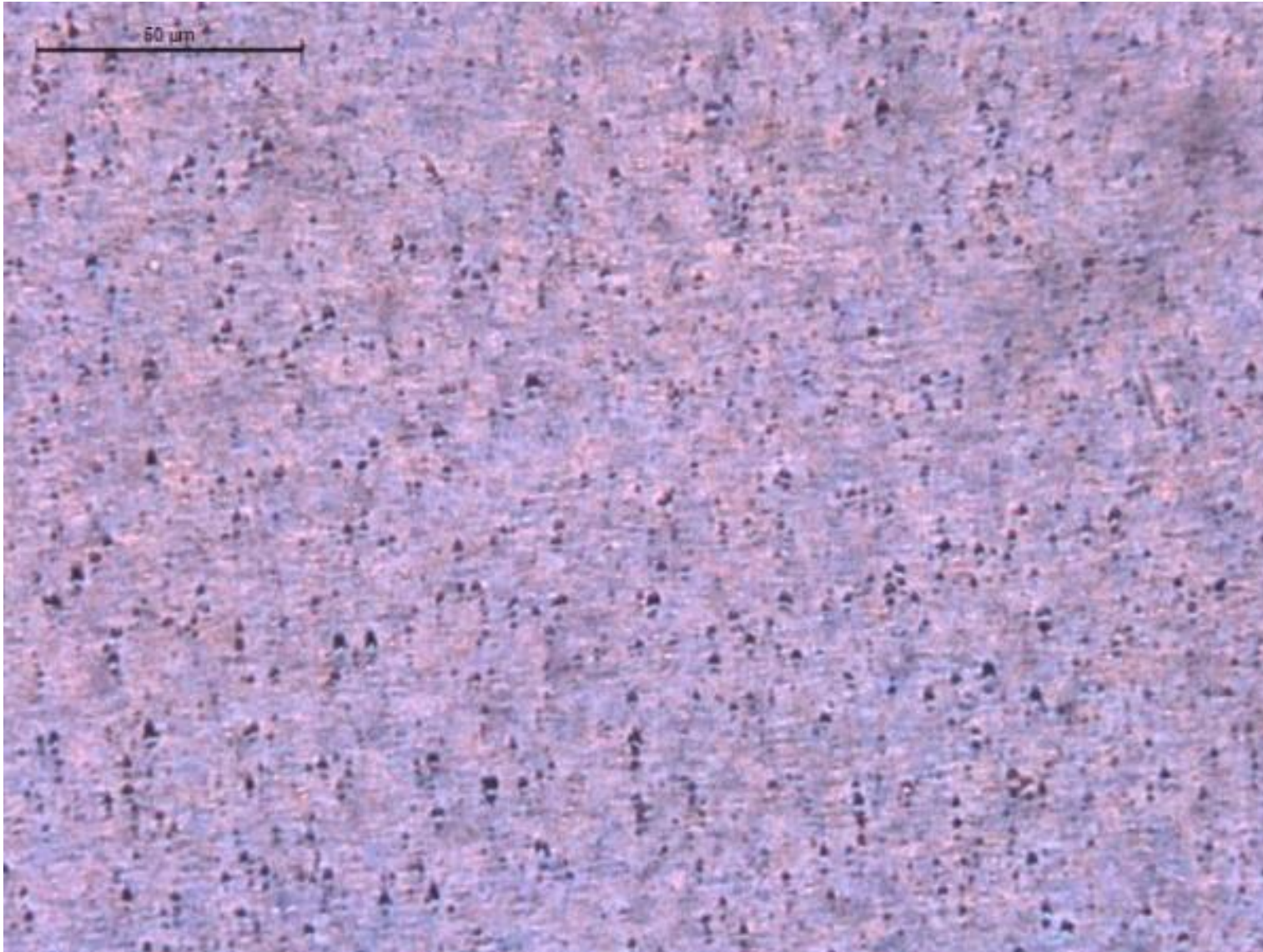


Figura 147 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

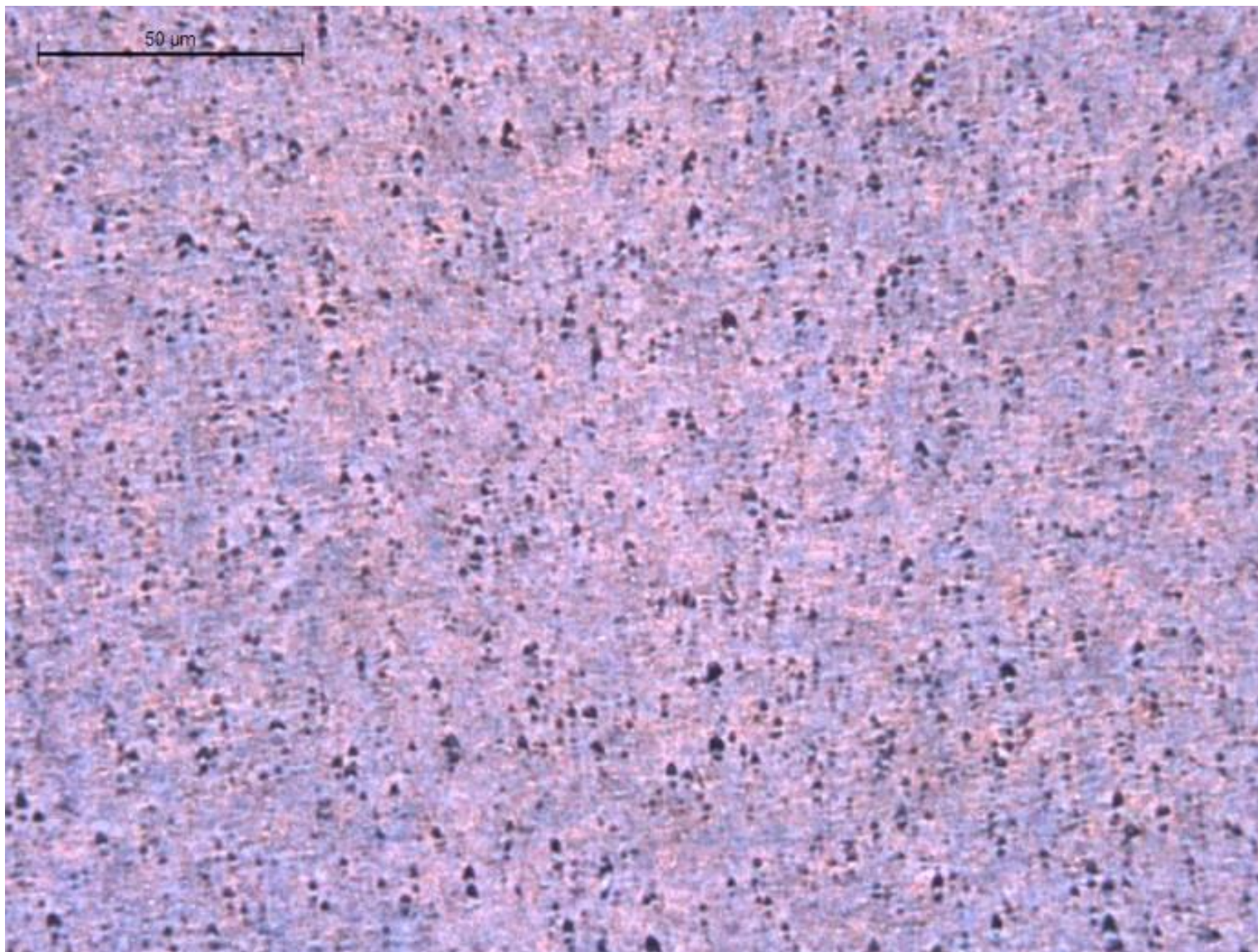


Figura 148 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.

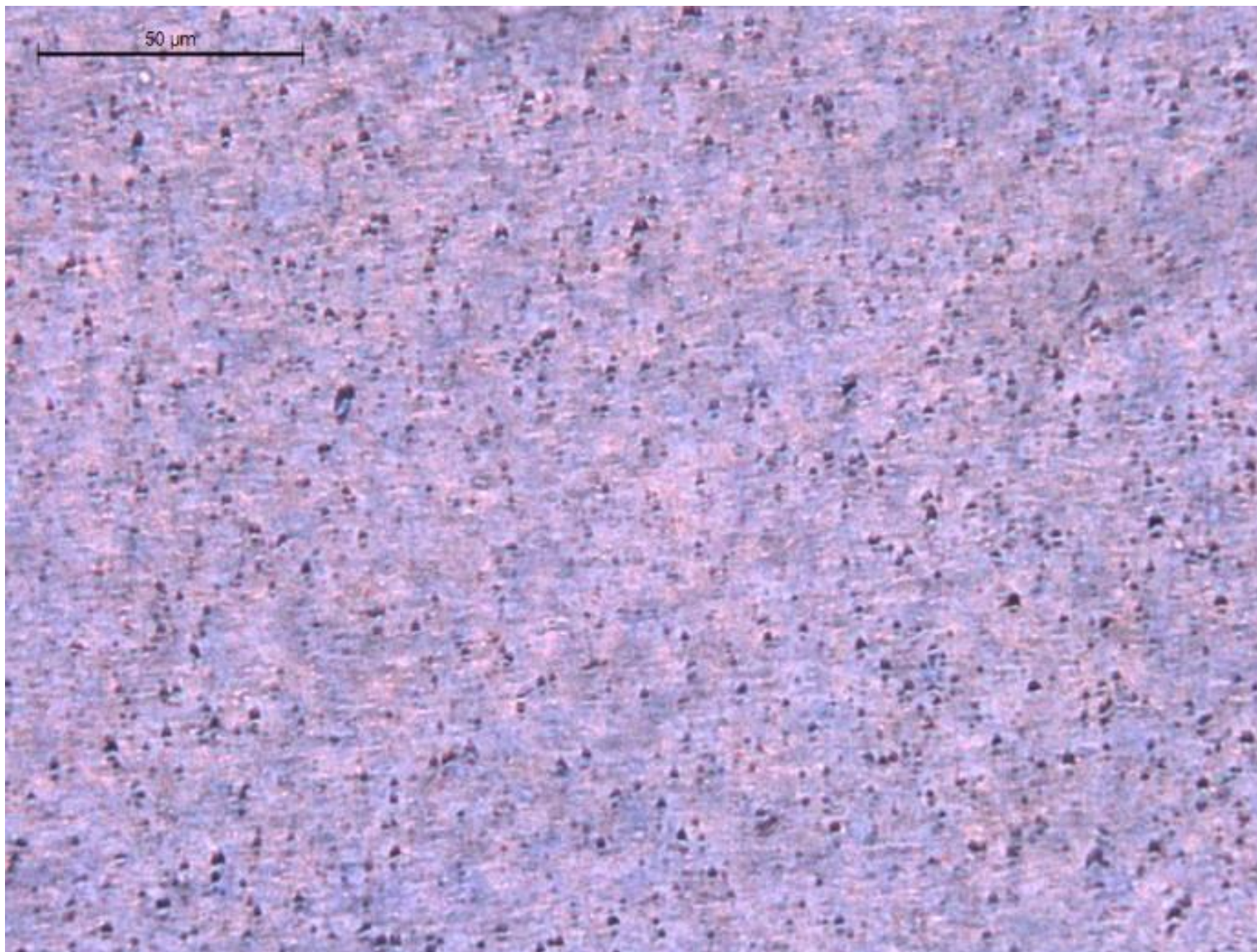


Figura 149 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 1.

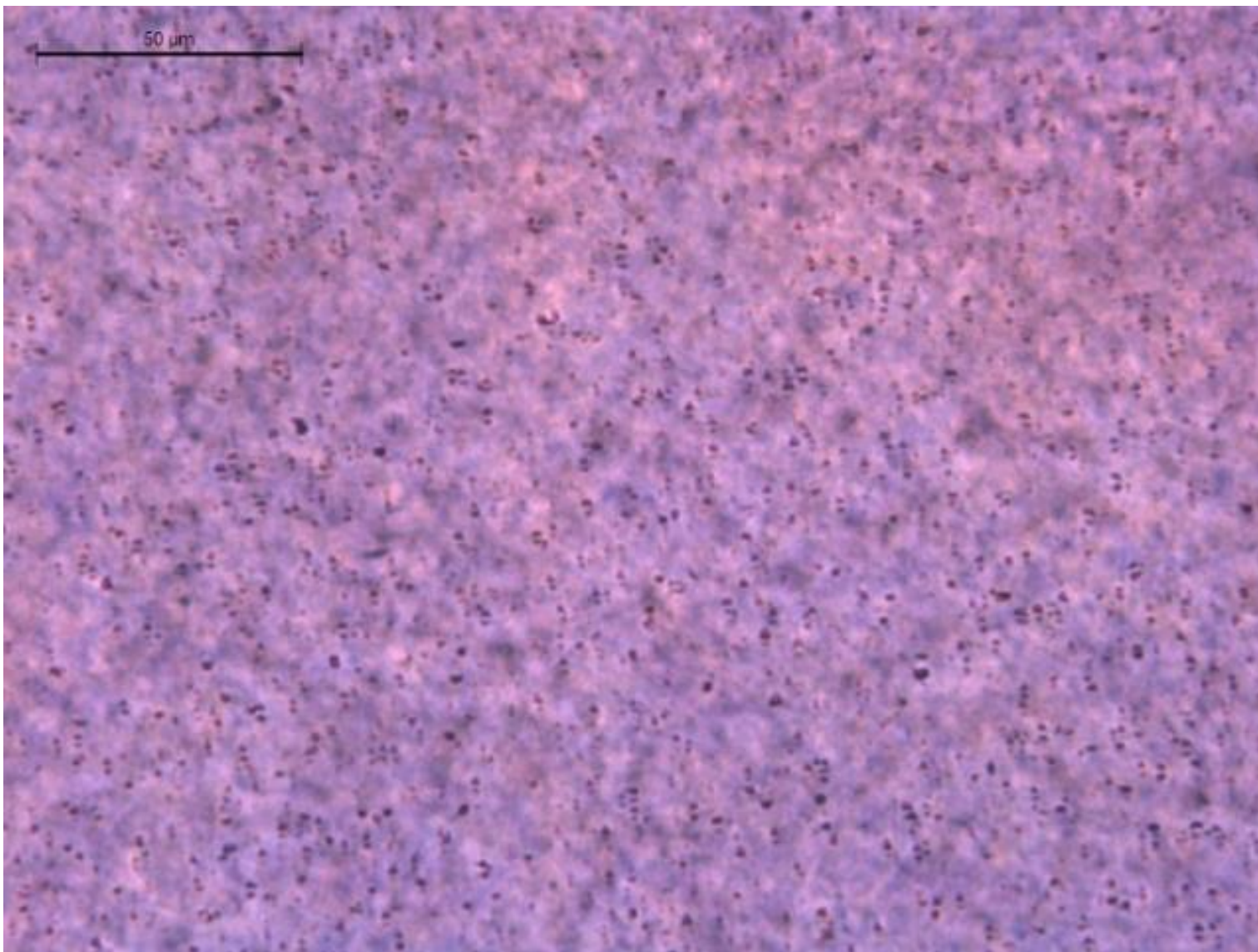


Figura 150 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 2.

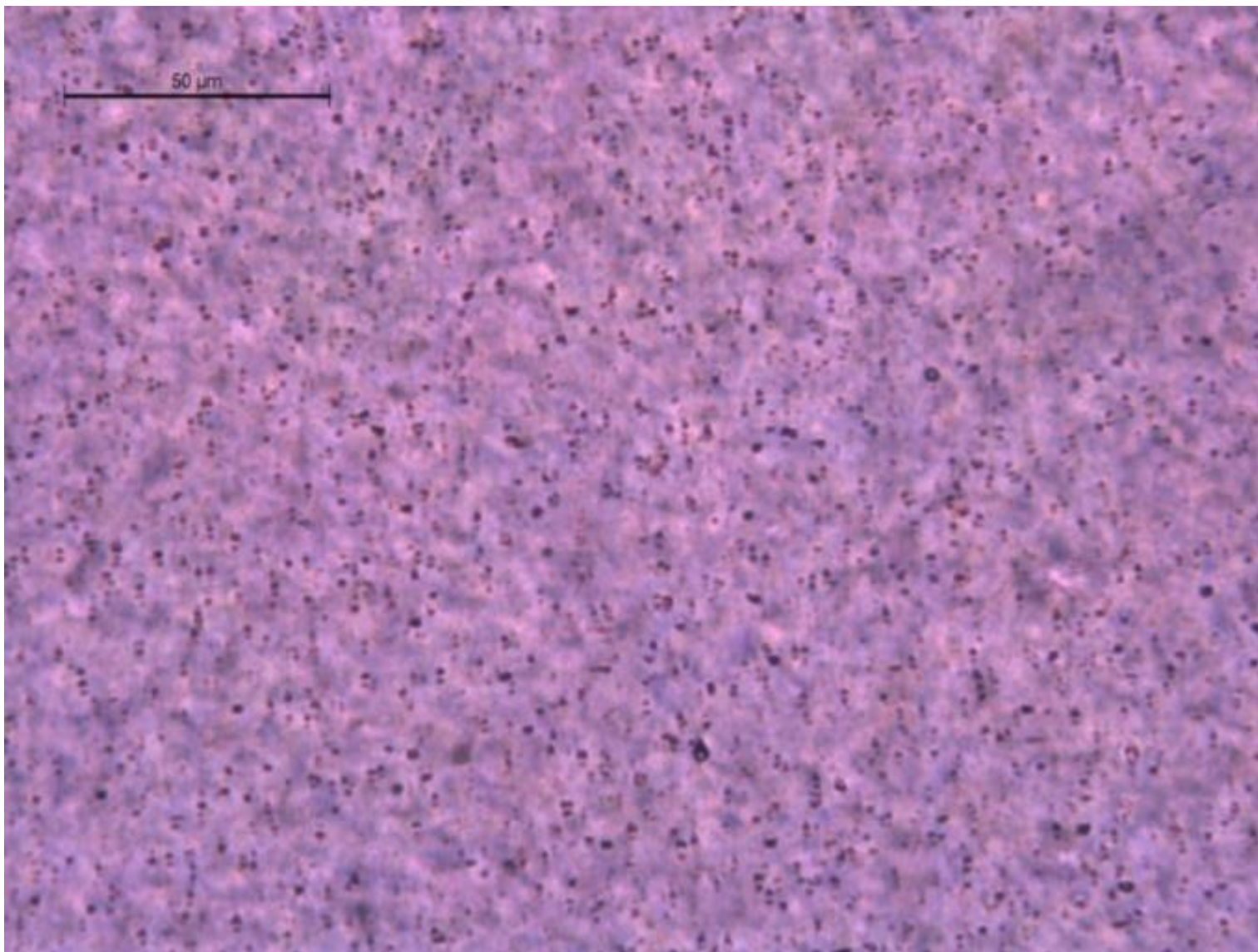


Figura 151 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 3.

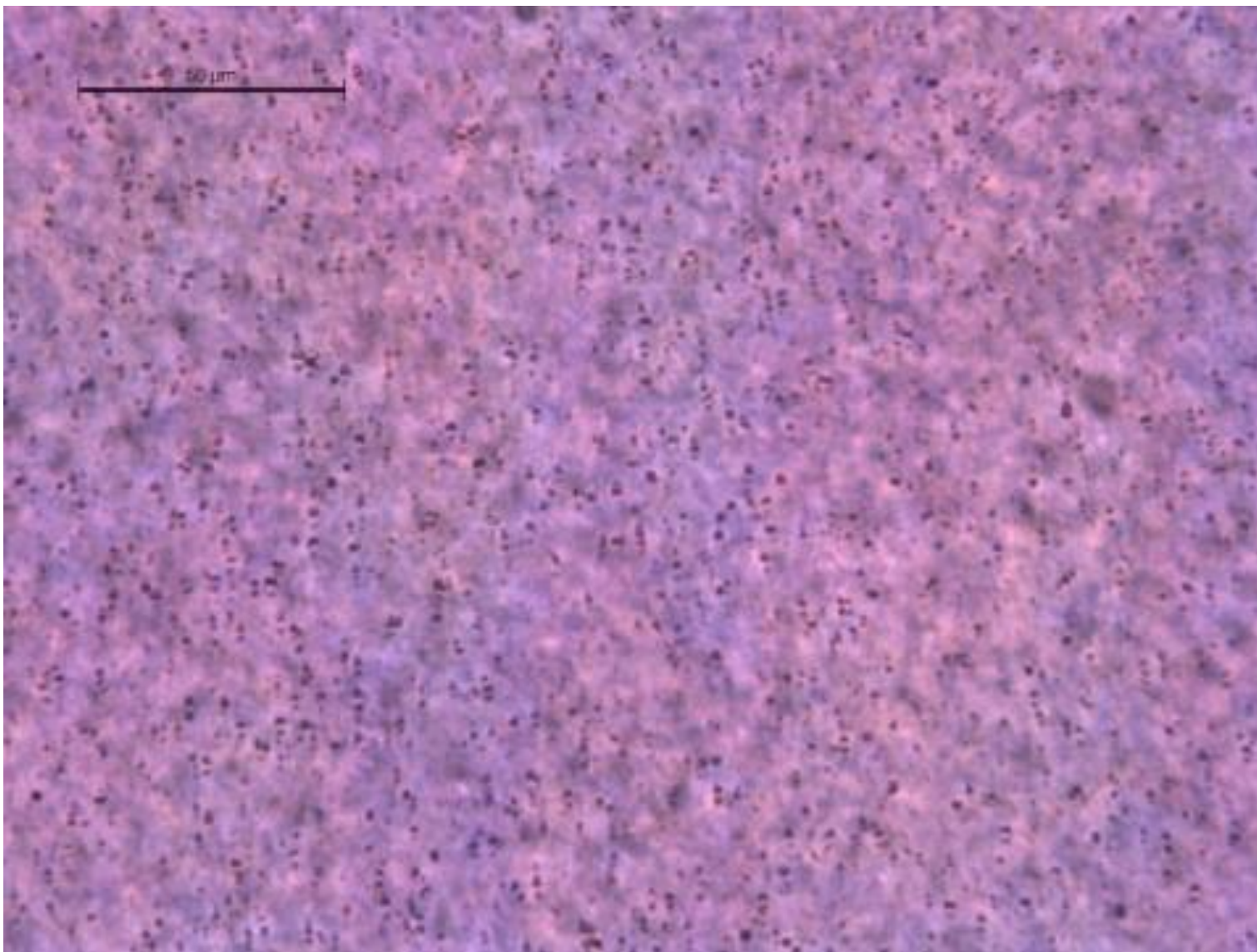
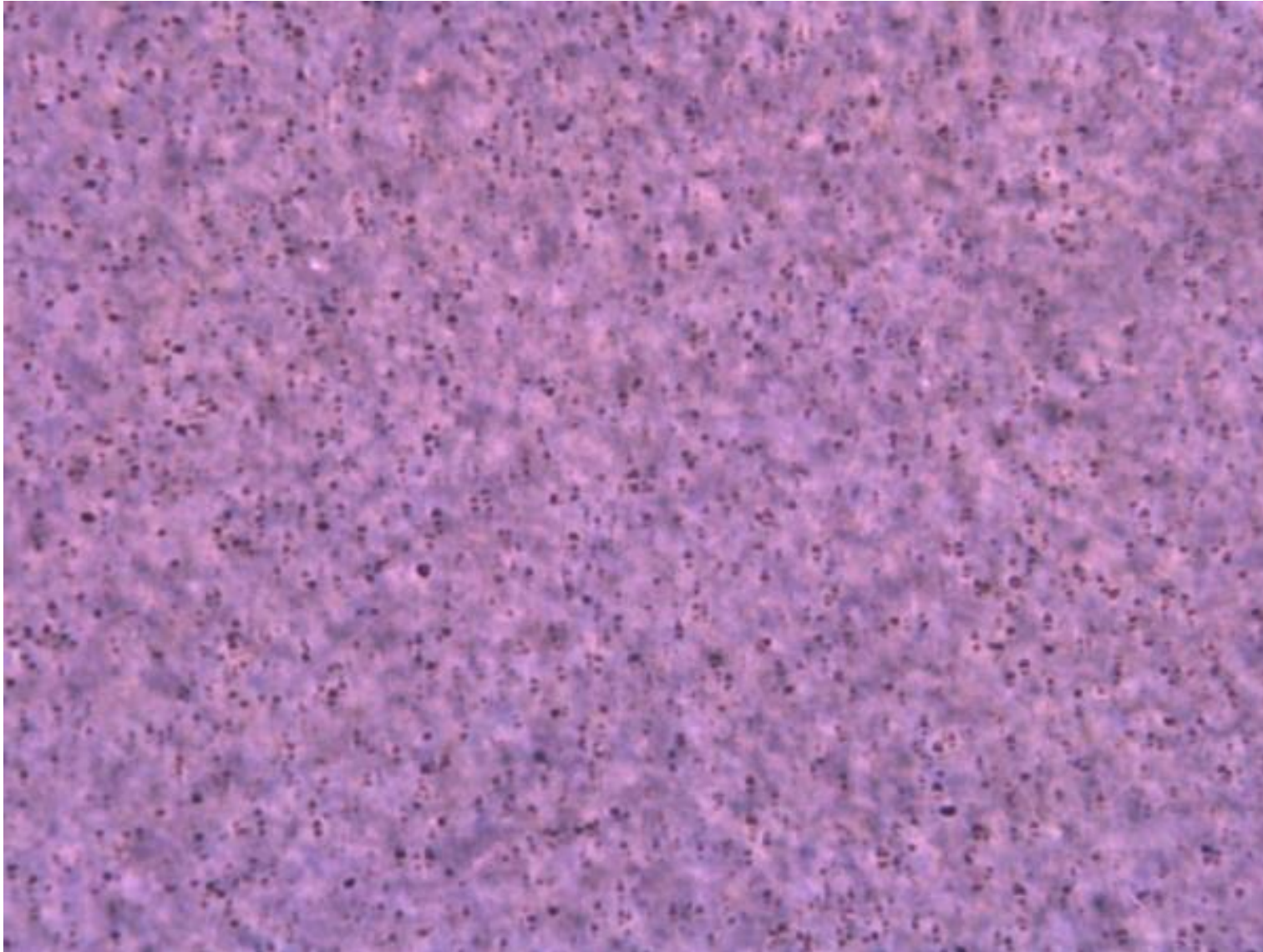


Figura 152 - PE 4 + 5%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica, magnificação de 400x. Escala exibe o valor de 50 μm . Região 4.



APÊNDICE E – IMAGENS COMPLEMENTARES – MICROSCOPIA ÓPTICA ACOPLADA COM HOT STAGE

Figura 153 - PE 1 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 80,5°C.



Figura 154 - PE 1 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 1. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 172°C.



Figura 155 - PE 4 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 53,3°C.



Figura 156 - PE 4 + 10%p de PVA, processados com o perfil de rosca 3. Microscopia óptica acoplada com hot stage, magnificação de 400x, 200°C.

PE4 + 10%p PVA (Perfil 3)
200°C

