

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DE MISTURAS E  
COMPÓSITOS DE POLIETILENO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Carlos José Perez Gorga**

**Porto Alegre, 25 de fevereiro 2003**

**Orientação:**

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Co-Orientação:**

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzold  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Sônia Marli Bohrz Nachtigall  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Moises Werlang  
Ipiranga Petroquímica

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto, pelo apoio dado, pela amizade e compreensão demonstradas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa que confiou na minha capacidade, por sua amizade, interesse e disposição de ajudar sempre.

A minha noiva Cláudia Gazzana Schneider pelo seu apoio nas horas difíceis.

Aos meus pais pelos conselhos e apoio.

Aos amigos do Tec Pol.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

(apresentações de partes deste trabalho em congressos)

SULMAT - CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DA REGIÃO SUL

Local: Joenvile, SC, Brazil

Data: setembro 2000

Título do Trabalho: Mechanical Properties and Morphology of Pyrolysed Oil Shale in  
High Density Polyethylene

6° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS E IX INTERNATIONAL  
MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

Local: Gramado

Data: Novembro de 2001

Título do trabalho: Estudo do Processamento de Misturas de HDPE/EVA  
modificado Quimicamente

(artigo publicado em periódico)

Use of Pyrolysed Oil Shale as Filler in High Density Polyethylene  
Polymer Testing, v. 20, p. 357-361, 2001

# ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1.    EXTRUSÃO.....	05
3.2.    FENÔMENOS ELÁSTICOS RELACIONADOS COM A EXTRUSÃO.....	06
3.2.1.  Inchamento do extrudado (Die Swell).....	06
3.2.2.  Orientação residual.....	08
3.2.3.  Fratura no fundido.....	09
3.2.4.  Fratura Superficial (Sharskin).....	09
3.3.    FENÔMENOS DE POTÊNCIA.....	10
3.3.1.  Equação de Ostwald de Waale.....	10
3.3.2.  Pseudoplasticidade.....	11
3.3.3.  Dilatância.....	14
3.4.    MISCIBILIDADE DE POLÍMEROS.....	14
3.4.1.  Miscibilidade das misturas de polietileno	17
3.5.    HIDRÓLISE DE ÉSTERES.....	18
3.6.    ACILAÇÃO DE UM ÁLCOOL.....	20
3.7.    ADIÇÃO DE CARGA A POLÍMEROS.....	22
4. EXPERIMENTAL.....	24
4.1.    MATERIAIS UTILIZADOS.....	24

4.2.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
4.2.1.	Modificação dos EVAs.....	25
4.2.2.	1ª Etapa (Hidrólise do EVA).....	25
4.2.3.	2ª Etapa (Acilação do EVAL).....	25
4.3.	EXTRUSÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS.....	26
4.4.	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLÍMERO/CARGA....	27
4.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA.....	27
4.5.1.	Simplex básico.....	28
4.5.2.	Simplex modificado.....	29
4.6.	TECNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
4.6.1.	Índice de fluidez das misturas.....	30
4.6.2.	DSC das misturas.....	30
4.6.3.	Análise termo dinâmico mecânica (DMTA) das misturas.....	31
4.6.4.	Infravermelho das misturas.....	32
4.6.5.	Propriedades mecânicas das misturas.....	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1.	AVALIAÇÃO DOS DADOS DOS POLIETILENOS PUROS.....	34
5.1.1.	Avaliação das características de processamento dos polietilenos puros.....	34
5.1.2.	Avaliação dos dados de tensão <i>versus</i> deformação dos polietilenos puros.....	35

5.2.	AVALIAÇÃO DOS DADOS DAS MISTURAS DE POLIETILENO.....	36
5.2.1.	Avaliação dos resultados de DSC.....	36
5.2.2.	Avaliação das características de processamento das misturas de polietileno.....	38
5.2.3.	Avaliação dos dados de tensão <i>versus</i> deformação das misturas de polietileno.....	47
5.2.4.	Avaliação dos dados do índice de fluidez das misturas de polietileno.....	50
5.3.	AVALIAÇÃO DOS DADOS DOS COPOLÍMEROS DE EVA E SEUS DERIVADOS.....	51
5.3.1.	Identificação dos EVAs sintetizados.....	51
5.3.2.	DSC dos copolímeros de EVA.....	54
5.3.3.	DMTA dos copolímeros de EVA.....	57
5.3.4.	Avaliação das características de processamento das misturas de HDPE com copolímeros de EVA.....	64
5.3.5.	Avaliação do efeito do grupo lateral no processamento das misturas HDPE/EVA.....	67
5.3.6.	Avaliação dos dados de tensão <i>versus</i> deformação das misturas de HDPE com copolímeros de EVA.....	68
5.3.7.	Avaliação dos dados de índice de fluidez das misturas de HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.....	71
5.4.	ANALISE DAS MISTURAS HDPE/CaCO <sub>3</sub> E HDPE/XISTO RETORTADO.....	73
5.4.1.	Avaliação das características de processamento das misturas de polietileno/carga.....	73
5.4.2.	Avaliação dos dados de tensão <i>versus</i> deformação das misturas de HDPE/CaCO <sub>3</sub> e HDPE/xisto retortado.....	75

5.4.3.	Microscopia das misturas de HDPE/xisto.....	76
5.5.	OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA.....	78
5.5.1.	Cálculo do fator de desempenho.....	79
6. CONCLUSÕES.....		83
6.1.	RELATIVAS AO PROCESSAMENTO DAS MISTURAS DE POLIETILENOS.....	83
6.2.	RELATIVAS ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS DE POLIETILENOS.....	84
6.3.	RELATIVAS À FUNCIONALIZAÇÃO DO EVA E SUA ADIÇÃO AO HDPE.....	85
6.4.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE HDPE/EVA MODIFICADO.....	86
6.5.	RELATIVAS À ADIÇÃO DE XISTO AO HDPE.....	86
6.6.	RELATIVAS À OTIMIZAÇÃO DA EXTRUSÃO DE HDPE.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		87

### **ÍNDICE DE FIGURAS:**

Figura 3.1	Parafusos da extrusora Haake.....	06
Figura 3.2	Ilustração esquemática do um fluxo laminar utilizando uma série de cilindros concêntricos.....	07
Figura 3.3	Curvas de fluxo de fluidos de potência (1 comportamento pseudoplástico e 3 comportamento dilatante) e fluido Newtoniano (2).....	11

Figura 3.4	Formato completo da dependência $\eta\left(\dot{\gamma}\right)^{(0)}$ para fluidos pseudoplásticos.....	13
Figura 3.5	Esquema de reação para a hidrólise ácida de um éster.....	19
Figura 3.6	Esquema de reação para a hidrólise básica de um éster.....	20
Figura 3.7	Esquema de reação de equilíbrio entre o ácido carboxílico e o ácido forte, na reação de esterificação de um ácido carboxílico.....	21
Figura 3.8	Esquema da reação para a acilação de um álcool, com um ácido carboxílico.....	21
Figura 4.1	Reação de hidrólise do EVA.....	26
Figura 4.2	Reação de acilação do EVAL (produto da reação mostrada na figura 1). Onde o grupo R pode ser H ou C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ou C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> ou C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> .....	26
Figura 5.1	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para os polímeros puros utilizados neste trabalho.....	34
Figura 5.2	Sobreposição de termogramas de DSC para o HDPE e suas misturas com LLDPE com taxa de aquecimento de 2°C por minuto.....	36
Figura 5.3	Sobreposição de termogramas de DSC para o LDPE e suas misturas com LLDPE, com taxa de aquecimento de 2°C por minuto.....	37
Figura 5.4	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras de HDPE, C4 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	40
Figura 5.5	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras de HDPE, C34 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	41
Figura 5.6	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras de HDPE, C346 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	42

Figura 5.7	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras, de LDPE, C4 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	44
Figura 5.8	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras, de LDPE, C34 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	45
Figura 5.9	Gráfico de torque <i>versus</i> velocidade de extrusão para amostras de LDPE, C346 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.....	46
Figura 5.10	Espectros de infravermelho do EVA e EVAL 8 %.....	52
Figura 5.11	Espectros de infravermelho do EVA e EVAL 18 %.....	53
Figura 5.12	Espectros de infravermelho do EVF, EVH, EVOc e EVO 8 %.....	54
Figura 5.13	Espectros de infravermelho do EVF, EVH, EVOc e EVO 18 %....	54
Figura 5.14	Termogramas de fusão obtidos por DSC para copolímeros de EVA, EVF, EVH e EVOc 8 %.....	55
Figura 5.15	Termogramas de fusão obtidos por DSC para copolímeros de EVA, EVF, EVH e EVOc 18 %.....	56
Figura 5.16	Curvas de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-8/EVF-8.....	58
Figura 5.17	Curvas de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-8/EVH-8.....	59
Figura 5.18	Espectros de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-8/EVOc-8.....	59
Figura 5.19	Curvas de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-18/EVF-18.....	61
Figura 5.20	Curvas de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-18/EVH-18.....	62
Figura 5.21	Curvas de DMTA mostrando $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura para EVA-18/EVOc-18.....	62
Figura 5.22	Gráfico da massa extrudada (em dois minutos) <i>versus</i> percentual de EVA (8 %) e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 % utilizados na mistura, para a avaliação do processamento do material.....	65

Figura 5.23	Gráfico da massa extrudada (em dois minutos) <i>versus</i> percentual de EVA (18 %) e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 18 % utilizados na mistura, para a avaliação do processamento do material.....	66
Figura 5.24	Curvas de torque <i>versus</i> tempo para misturas de HDPE/carbonato de cálcio.....	73
Figura 5.25	Curvas de torque <i>versus</i> tempo para misturas de HDPE/xisto.....	74
Figura 5.26	Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura HDPE/xisto (99/01) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4 μm) e diâmetro de partícula 83 μm.....	77
Figura 5.27	Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura HDPE/xisto (95/05) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4 μm) e diâmetro de partícula 83 μm.....	77
Figura 5.28	Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura de HDPE/xisto (95/05) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4 μm) e diâmetro de partícula 10 μm.....	78
Figura 5.29	Gráfico do fator de desempenho <i>versus</i> número do experimento para todas as análises realizadas. Estes dados foram obtidos através da equação 7.....	80

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Características dos polímeros utilizados neste trabalho.....	24
Tabela II	Perfis de temperatura utilizados no experimento.....	26
Tabela III	Bandas mais importantes para identificação de copolímeros de EVA e seus derivados.....	32
Tabela IV	Bandas mais importantes para identificação do EVAL.....	33
Tabela V	Resultados dos ensaios de tensão <i>versus</i> deformação para os polietilenos puros.....	35
Tabela VI	Ponto de fusão obtido dos termogramas de DSC para os polietilenos puros e misturas de HDPE/LLDPE, na proporção de 70/30.....	38
Tabela VII	Resultados dos ensaios de tensão <i>versus</i> deformação para as misturas de HDPE/LLDPE.....	47
Tabela VIII	Resultados dos ensaios de tensão <i>versus</i> deformação para as misturas de LLDPE/LDPE.....	49
Tabela IX	Resultados dos ensaios para determinação do índice de fluidez (MFR), para as misturas de HDPE/LLDPE e LLDPE/LDPE.....	46
Tabela X	Ponto de fusão obtido dos termogramas de DSC para os copolímeros de EVA 8 e 18 % e seus derivados obtidos da reação em duas etapas.....	56
Tabela XI	Temperatura de transição vítrea para as amostras de EVA 8 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 8 %.....	58
Tabela XII	Temperatura de transição vítrea para as amostras de EVA 18 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 18 %.....	61
Tabela XIII	massa obtida em dois minutos, no processo de extrusão das misturas HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.....	68
Tabela XIV	Resultados dos ensaios de tensão <i>versus</i> deformação para as misturas de HDPE com copolímeros de EVA 8 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.....	69

Tabela XV	Resultados dos ensaios de tensão deformação para as misturas de HDPE com copolímeros de EVA 18 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.....	70
Tabela XVI	Resultados dos ensaios para determinação de índice de fluidez (MFR), para as misturas HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.....	72
Tabela XVII	Propriedades mecânicas da misturas de HDPE/carga.....	67
Tabela XVIII	Perfil inicial de temperatura utilizado no experimento.....	78
Tabela IXX	Dados obtidos a partir do uso do Simplex.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C: grau Celsius

C4: copolímero de polietileno linear de baixa densidade contendo 1-buteno

C34: copolímero de polietileno linear de baixa densidade contendo 1-propeno, 1-buteno

C346: copolímero de polietileno linear de baixa densidade contendo 1-propeno, 1-buteno e 1-hexeno

cm<sup>-1</sup>: centímetros na menos um

CaCO<sub>3</sub>: carbonato de cálcio

ΔH: variação de entalpia

DMTA: análise térmica dinâmico-mecânica

DSC: calorimetria diferencial de varredura

EVA: poli(etileno-co-acetato de vinila)

EVAl: poli(etileno-co-álcool vinílico)

EVF: poli(etileno-co-formiato de vinila)

EVH: poli(etileno-co-hexanoato de vinila)

EVO, poli(etileno-co-oleoato de vinila)

EVOc poli(etileno-co-octanoato de vinila)

g: grama

g/10 min: gramas por dez minutos

g/2 min: gramas por dois minutos

HDPE: polietileno linear de alta densidade

LDPE: polietileno de baixa densidade

LLDPE: polietileno linear de baixa densidade

L/D: comprimento/diâmetro

MFR: índice de fluidez

m/m: massa por massa

mm: milímetro

mm/min: milímetro por minuto

μm: micro metro

MPa: mega pascal

Nm: Newton metro

rpm: rotações por minuto

s: segundo

tan  $\delta$ : tangente de delta

Tg: temperatura de transição vítrea

VA: acetato de vinila

## RESUMO

Neste trabalho estudamos vários tipos de misturas de polietileno como HDPE, LLDPE, LDPE, EVA e compósitos de HDPE/carbonato de cálcio HDPE/xisto retornado. As misturas foram preparadas em percentuais variados, de maneira a determinar sua processabilidade.

As misturas foram extrudadas e caracterizadas através de DSC, taxa de fluidez, propriedades mecânicas, microscopia eletrônica e análise dinâmico mecânica.

Em baixas velocidades de processamento observamos que a contribuição do LLDPE nas misturas HDPE/LLDPE sobre a processabilidade é nula, tanto em termos de quantidade presente na mistura quanto o efeito dos diversos grupos laterais presentes em sua estrutura. Em altas velocidades de processamento o LLDPE influencia no processamento da mistura, com o torque dependendo da composição da mesma.

Constatamos que em misturas de LLDPE/LDPE, o LDPE atua como um agente plastificante, diminuindo o torque necessário à extrusão das mesmas.

Em misturas de HDPE/copolímeros de EVA (com ou sem modificação do grupo lateral) podemos processar mais uma maior quantidade de massa por tempo, para qualquer dos tipos de copolímeros de EVA utilizados.

Em misturas de HDPE/xisto retornado, observamos que este mineral apresenta um bom desempenho para ser utilizado como carga, pois a fase orgânica residual presente no mesmo confere certa adesão interfacial polímero/carga. Não foi observada uma dependência evidente entre as propriedades mecânicas e o tamanho de partícula para as misturas de HDPE/xisto retornado.

Utilizando o método simplex otimizamos o processo de extrusão, em termos de perfil de temperaturas da extrusora, atingindo incrementos de até 83 % na massa extrudada.

## ABSTRACT

In this work it was studied several types of mixtures with HDPE, LLDPE, LDPE, EVA and composites of HDPE/pyrolised oil shale. The mixtures were prepared at different concentrations, in order to determine the best processing conditions.

The mixtures were extruded and characterized by DSC, melt flow index, mechanical properties, scanning electronic microscopy and dynamic-mechanical analysis.

At low processing rates we observed that there is no effect of LLDPE on the processability of HDPE/LLDPE mixtures. This is true not only with respect to the amount of LLDPE in the mixture, as well with respect to the side groups in the polymer backbone. At high processing rates LLDPE causes a decreasing in required torque for extrusion.

We verified that in mixtures of LLDPE/LDPE, LDPE acts as plasticizer, reducing the torque for the extrusions of those samples.

In HDPE/EVA copolymers we verified a mass increase under extrusion, for any of the types of copolymers of EVA in the mixture.

Mixtures of HDPE/pyrolised oil shale have show good mechanical properties suggesting a strong coupling between polymer and filler. This behavior may be explained by the residual organic compounds still present in the filler. In general, there is not effect of the particle on the mechanical properties, except on the sample elongation.

The simplex method allow us to optimize the extrusion process, with respect to the extruder temperature profile, Increasing the average temperature no more than 2°C and torque (about 8 %) we have reached extruded masses increments up to 83 %.



# 1. INTRODUÇÃO

Novas aplicações de materiais poliméricos podem ser obtidas a partir de misturas de polímeros. Estas misturas produzem novos materiais com diferentes características, quando comparados com os materiais originais, gerando novas aplicações comerciais<sup>(1)</sup>. Além das vantagens comerciais, as misturas produzem materiais com propriedades únicas ou intermediárias entre aquelas dos componentes da mistura. As propriedades destas misturas são governadas principalmente pela composição, condições de processamento, interações na interface e propriedades reológicas dos componentes<sup>(2, 3)</sup>.

Comercialmente existem dois métodos que podem ser utilizados para a preparação de misturas de polímeros, as misturas de reator e o processo de extrusão, que atualmente é o método mais utilizado e foi escolhido para este trabalho. Uma mistura com boas propriedades mecânicas necessita que seus componentes sejam miscíveis ou pelo menos parcialmente miscíveis ou que seus componentes, se imiscíveis, tenham uma boa adesão entre as suas fases.

Novos materiais também podem ser obtidos por modificações químicas de um material já existente, pois a modificação química de um material, como a introdução de novos grupos funcionais ou a troca dos mesmos, pode alterar significativamente as características do material, levando a uma alteração nas suas propriedades mecânicas, reológicas e de processamento. Isto se deve ou pela mudança da cristalinidade, ou pela alteração das interações entre segmentos lineares das cadeias (miscibilidade), ou mudança da densidade do material ou combinação de dois ou mais efeitos, que na maioria das vezes estão interligados.

A perda nas propriedades mecânicas não é desejável, mas a redução da viscosidade e a queda do torque, sem provocar reticulação ou reações químicas no material, são alterações muito bem vindas, quando se fala em processamento. Uma redução na viscosidade e uma conseqüente queda no torque podem ter como conseqüência uma maior quantidade de material processado por unidade de tempo utilizando-se as mesmas condições que foram usadas no material de partida.

As poliolefinas são importantes polímeros na indústria em geral, e o polietileno, uma poliolefina típica, é um termoplástico muito versátil, pois suas propriedades variam conforme mudam as condições de obtenção do material, tais como catalisadores utilizados, pressão, etc.

O polietileno linear de alta densidade (HDPE) é um produto da homopolimerização do etileno, ou da copolimerização deste com uma pequena quantidade de uma alfa-olefina, com isso apresentando um baixo percentual de ramificações. Esta alfa-olefina é colocada no processo visando uma alteração na cristalinidade do material final e portanto também provocando uma variação na sua densidade e esta variação nas propriedades do material final é que define o uso do HDPE nos diversos segmentos da indústria, como por exemplo filmes soprados, produção de tubos, etc<sup>(4)</sup>.

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é um copolímero de etileno com uma alfa-olefina. Este apresenta uma ampla faixa de propriedades mecânicas e esta variação é devida aos diferentes tipos de estrutura cristalina que o LLDPE pode apresentar, devido ao uso de diferentes alfa-olefinas no processo de polimerização e da quantidade destas incorporadas na cadeia do polímero. Por isso também apresentando uma ampla faixa de densidades (0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>)<sup>(5)</sup>, pois esta variação na densidade do material está intimamente ligada ao percentual de ramificações.

O polietileno de baixa densidade (LDPE), é o resultado da polimerização do etileno em massa, via radicais livres, com a utilização de um iniciador de peróxido em temperatura e pressão elevadas. Devido a este processo o LDPE apresenta longas ramificações, baixa cristalinidade e densidade (0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>)<sup>(5)</sup>, influenciando positivamente suas propriedades térmicas (menor energia necessária para o processamento) e óticas (maior transparência), e negativamente suas propriedades mecânicas.

Misturas de HDPE com LLDPE e LLDPE com LDPE, são utilizadas comercialmente com objetivo de melhorar as condições de processamento do HDPE, bem como obter uma poliolefina com propriedades diferentes ou intermediárias quando comparadas aos materiais puros<sup>(6)</sup>, mas também sendo levado em conta o fator econômico. Sempre se procura criar novas misturas que reduzam os custos de produção, como por exemplo à adição de um polímero mais barato como um componente da mistura, procurando evitar alterações muito significativas das propriedades gerais da mistura quando esta é comparada ao material de partida.

Por isso, além de investigar as misturas de HDPE com LLDPE, também investigamos as misturas de LLDPE com LDPE. Já que o LLDPE apresenta piores

propriedades mecânicas, mas melhores propriedades óticas quando comparado ao HDPE, mas com um custo de produção menor (dependendo do LLDPE considerado, e quando é adicionado um percentual baixo de LLDPE na mistura, esta não perde muito nas suas propriedades gerais.

O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) tem uma fatia representativa do mercado de copolímeros de etileno. Um aumento do conteúdo de acetato de vinila no copolímero, provoca uma queda na cristalinidade, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e redução no grau de ramificações<sup>(7)</sup> provocando também, um aumento da transparência, resistência ao impacto, flexibilidade e a adesão a uma grande variedade de substratos.

Misturas de EVA com LDPE já foram reportadas na literatura<sup>(8, 9)</sup>, mas misturas de EVA com HDPE ainda não foram reportadas. Normalmente a adição de EVA ao polietileno provoca uma redução da viscosidade do material, ocorrendo uma queda na taxa de cisalhamento.

O xisto retornado é um material inorgânico (composto por silicatos e impregnado com material orgânico) originado do processo de extração de óleo do xisto, por pirólise a aproximadamente 400°C. O xisto retornado, com baixa concentração de óleo, volta para as minas depois que foi extraído, causando um aumento no custo do processo e uma necessidade adicional do controle ambiental devido à possibilidade de contaminação da terra próxima da mina. Durante o processo de pirólise o material orgânico contido no xisto é transformado em óleo. Muitas cargas minerais empregadas em plásticos, como barro, mica, e talco também apresentam silicatos<sup>(10)</sup>. O uso de minerais como cargas em materiais poliméricos é uma prática econômica na indústria de polímeros. Muitas cargas minerais são usadas na indústria com objetivo de reduzir custos de produção. Entre as cargas minerais usadas os mais importantes são aluminas, carbonato de cálcio, talco, barro, e outros. O uso de xisto retornado como carga em materiais poliméricos é novo e são achados poucos trabalhos se referindo ao assunto na literatura.

Muitas linhas de pesquisa estão em andamento e muitas informações já foram descobertas e publicadas na área de misturas de polietilenos, mas como será mostrado neste trabalho muito ainda há de ser feito nesta área.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- avaliar a influência de diferentes tipos de LLDPE, EVA (8 e 18 %) e EVAs modificados quimicamente nas propriedades de mistura com HDPE, quando estas são extrudadas. Para tanto, são avaliadas as condições de processamento das misturas, suas propriedades mecânicas, suas taxas de fluidez e sua miscibilidade (no caso das misturas HDPE/LLDPE e LLDPE/LDPE)
- a realização de modificações químicas nos diferentes tipos de EVA (8 e 18 %) a serem adicionados à estas misturas.
- avaliar a adição de cargas (xisto retornado e carbonato de cálcio) ao HDPE, tendo em vista avaliação das propriedades mecânicas e dispersão da carga no polímero.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. EXTRUSÃO <sup>(11, 12)</sup>

A extrusão é uma das técnicas de processamento de polímeros mais largamente utilizada, mas ao mesmo tempo é a técnica mais sujeita ao aparecimento de defeitos nas peças formadas. O processo de extrusão de polímeros consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem do material fundido através de uma matriz, formando, após a sua solidificação, um produto de seção transversal constante. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura.

O escoamento é majoritariamente de arrasto, provocado pelo movimento rotacional de um parafuso sem fim, sendo que o escoamento é contraposto pelo efeito da contra pressão, que é causada pela entrada do material numa matriz de dimensões menores que a do canhão que contém o parafuso.

Uma extrusora de duplo parafuso consiste basicamente de duas partes, o canhão, onde se situam os parafusos e a matriz. O parafuso da extrusora geralmente possui várias zonas, o número e a forma destas vai depender do material processado e das características que se desejam no produto final. Algumas zonas típicas de um parafuso são:<sup>(13)</sup>

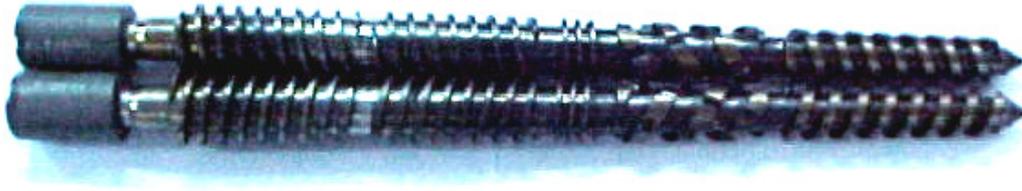
1) Zona de alimentação: geralmente possui canais profundos, ou seja, a altura do filete do parafuso é maior que nas outras seções deste, o material nesta região esta praticamente no estado sólido.

2) Zona de compressão: onde ocorre a fusão do polímero propriamente dita, aqui normalmente a profundidade dos canais do parafuso diminui e ocorre cisalhamento significativo no polímero.

3) Zona de cisalhamento: nesta zona o material sofre um processo de mistura muito drástico, devido ao formato diferenciado do parafuso nesta região. O parafuso deixa de ter canais, e apresenta formas diversas, como a de cubos, pinos, dentes, entre outras, que se encaixam entre si, provocando grande cisalhamento no material.

4) Zona de plastificação ou de dosagem: nesta seção o parafuso possui canais rasos e aqui ocorre a pressurização do material que está no estado fundido.

Na Figura 3.1, a seguir podemos ver um parafuso típico para processamento de misturas de poliolefinas.



**Figura 3.1:** Parafusos da extrusora Haake.

Cada zona pode ser aquecida separadamente, apresentando ou não temperaturas diferentes. Normalmente a temperatura mais baixa é colocada na zona de alimentação e a mais alta na matriz.

À medida que o polímero flui através da matriz adquire a forma da seção transversal desta. Como a matriz exerce uma resistência ao fluxo, torna-se necessário que uma pressão seja exercida para forçar a passagem do material através desta. Essa pressão é conhecida como pressão no cabeçote e é dependente da forma da matriz (circular ou fenda), temperatura do fundido, vazão e das propriedades reológicas do fundido.

## **3.2. FENÔMENOS ELÁSTICOS RELACIONADOS COM A EXTRUSÃO**

### **3.2.1. Inchamento do extrudado (Die Swell)**

O inchamento do extrudado se deve principalmente à recuperação elástica do material. O inchamento do extrudado ( $\alpha$ ) é representado de uma forma quantitativa por <sup>(14)</sup>:

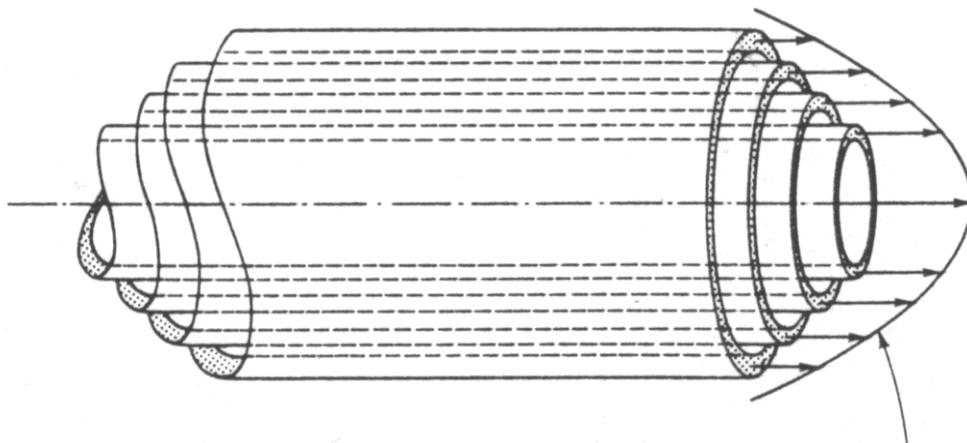
$$\alpha = \frac{D_s}{D} \quad (1)$$

Onde:

$D_s$  = diâmetro do material após sair da matriz

$D$  = diâmetro do material na matriz

Para entender o inchamento do extrudado é preciso considerar detalhes sobre o escoamento do fundido através de uma matriz (no nosso caso uma matriz circular). Para vazões moderadas, o perfil de velocidades plenamente desenvolvido é parabólico, o material próximo das paredes se encontra sob cisalhamento máximo e altamente orientado, enquanto que quanto mais próximo do centro do capilar o cisalhamento que o material sofre é menor e por isso possui um menor grau de orientação. Ao sair da matriz, devido às condições citadas anteriormente, o material sofre um processo de relaxação não uniforme, pois o material mais orientado na superfície tenta recuperar seu estado aleatório, com isso enrugua-se em relação a direção de escoamento. Como o volume do material deve permanecer constante o material incha radialmente. Por outro lado o material que se encontra mais próximo do centro não sofre uma orientação tão grande, e com isso não tem sua configuração original tão drasticamente mudada. Contudo encontra-se interfacialmente ligado ao material orientado e acaba sofrendo também efeitos de mudança de configuração, pois se alonga até que o equilíbrio seja atingido. Na Figura 3.2 podemos ver o esquema de fluxo de um fluido representado por cilindros concêntricos.



**Figura 3.2:** Ilustração esquemática de um fluxo laminar utilizando uma série de cilindros concêntricos.

### 3.2.2. Orientação residual

Quando a molécula é cisalhada ou estirada, passa da configuração de novelo (enrolada) ao acaso, típica do repouso, para um estágio mais ordenado. Ao se livrar do esforço externo, a molécula tende a voltar a sua configuração inicial num processo de relaxação. O tempo de relaxação para a maioria dos polímeros situa-se entre 0,1 a 0,5 segundos, que pode também ser considerado como uma medida do grau de entrelaçamento das cadeias <sup>(15)</sup>.

Todo e qualquer processo de transformação de um polímero em um produto provoca uma certa orientação nas suas cadeias, e esta orientação será maior, quanto maior for o cisalhamento envolvido no processo. Além disso, num mesmo processo, é na interface matriz/polímero é que ocorre o maior cisalhamento. Desta forma, é na superfície do produto que a orientação é maior. A menos que ocorra algum tipo de processo de escorregamento entre as paredes da matriz e o polímero, geralmente ocasionado com a adição de um agente de processamento, a maior parte da orientação adquirida enquanto o polímero flui pela matriz é mantida, isso se esta não for aumentada, devido ao contato do fluido com as paredes da matriz, durante o seu deslocamento dentro desta.

Entretanto quando o fundido deixa a matriz o processo cisalhante desaparece, e as moléculas do polímero iniciam um processo de relaxação, encolhendo-se e enrolando-se novamente. Este fenômeno de retorno ao seu estado inicial pode não ser completo, devido ao processo de solidificação que se inicia logo após o material deixar a matriz. Se o tempo de solidificação for menor que o tempo de relaxação, uma parte da orientação será mantida no material, afetando as características do material obtido.

Os principais fatores que afetam a orientação residual são a taxa de cisalhamento, o tempo de relaxação, a diferença de temperatura entre o processamento e a temperatura ambiente e o tempo de solidificação. Ao contrário do inchamento do extrudado, cuja identificação é visual, a orientação residual só pode ser observada através de testes específicos ou quando ocorre uma falha no material final.

### 3.2.3. Fratura no fundido<sup>(16)</sup>

Existem duas origens para a fratura do fundido: a primeira é ativada próxima da saída da matriz, enquanto que a segunda na região de entrada da matriz. Independente do local de origem da fratura do fundido, esta começa quando um determinado valor crítico de vazão<sup>(17)</sup> é atingido. Em vazões críticas o fundido tem pouco tempo para relaxar no capilar e a tensão resultante do processo de deformação excede a resistência do fundido, provocando fraturas neste<sup>(18)</sup>. Se isto causar trincas estas se propagarão no fundido quando este deixar a matriz, resultando um material com um aspecto helicoidal (de parafuso).

Os fatores que afetam a fratura do fundido são:

- a tensão de cisalhamento,
- a taxa de cisalhamento,
- a geometria da matriz e
- a razão L/D do capilar<sup>(19)</sup>.

### 3.2.4. Fratura Superficial (Sharskin)<sup>(15)</sup>

A fratura superficial é uma instabilidade de escoamento característica da saída da matriz, a qual resulta num fundido com a superfície rugosa, sem brilho. Durante a passagem do material pela matriz, as camadas mais próximas das paredes do capilar movimentam-se numa velocidade menor que as camadas mais internas. Na maioria dos casos assume-se que não há escorregamento nas paredes da matriz, a velocidade da interface sólido fluido é tomada como sendo nula. Ao emergir da matriz, as camadas externas, que já teriam que acelerar seu movimento para acompanhar o restante do movimento do material, sofrem ainda os efeitos do inchamento pós extrusão. Se a vazão provocar um esforço maior que a resistência da “pele” do extrudado, ocorrerá a fratura superficial. Desta forma, a diferença entre as velocidades de extrusão das camadas centrais e as camadas externas do material, acoplada ao inchamento deste após a saída da matriz, são as causas deste fenômeno. O fator que predominantemente afeta a fratura superficial é a temperatura da matriz.

### 3.3. FENÔMENOS DE POTÊNCIA

#### 3.3.1. Equação de Ostwald de Waale

Ao examinar determinados fluidos sob escoamento cisalhante, Ostwald de Waale verificou que os mesmos exibiam um comportamento diferente do proposto por Newton, no que se refere ao comportamento da viscosidade frente ao cisalhamento aplicado. Ao contrário dos fluidos Newtonianos, os fluidos analisados apresentavam uma relação tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento não linear, em que a inclinação variava de forma não linear com a taxa de cisalhamento. Partindo da Lei de Newton, Ostwald propôs o seguinte modelo<sup>(20)</sup>:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde  $n$  é o índice da potência,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento e  $k$  é o índice de consistência do fluido, o qual está relacionado com a viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) da seguinte forma:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

então:

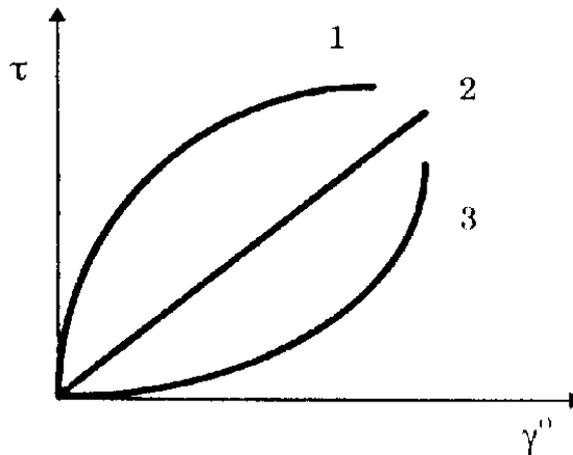
$$k = \eta_a \dot{\gamma}^{1-n} \quad (4)$$

De forma clara, a equação (2) se reduz ao modelo de Newton quando  $n=1$ . Como o índice de consistência não varia nem com a tensão de cisalhamento, nem com a taxa de cisalhamento, é o índice  $n$  que fará a distinção entre o comportamento Newtoniano ou de Potência. De forma que:

- Se  $n < 1$ , a relação  $\tau / \dot{\gamma} = \eta_a$  será decrescente na medida em que  $\dot{\gamma}$  for aumentado.

- Se  $n > 1$  ocorrerá o contrário.

Sendo assim, quanto mais distante o índice de potência estiver do valor unitário, mais distante o fluido estará do comportamento Newtoniano. Na Figura 3.3 são mostrados os tipos de curvas dos fluidos mencionados:



**Figura 3.3:** Curvas de fluxo de fluidos de potência (1 comportamento pseudoplástico e 3 comportamento dilatante) e fluido Newtoniano (2).

O fenômeno que caracteriza-se pela curva de fluxo (1), onde a viscosidade aparente diminui com a taxa de cisalhamento e  $0 < n < 1$  é chamada de pseudoplasticidade e o representado pela curva 3, onde  $n > 1$  e a viscosidade aparente aumenta com a taxa de cisalhamento recebe o nome de dilatância.

### 3.3.2. Pseudoplasticidade

A pseudoplasticidade é o tipo de fenômeno de potência que ocorre na maioria dos polímeros<sup>(21)</sup>. Nos fluidos que apresentam este comportamento, a viscosidade aparente decresce de um valor máximo, não infinito e constante, verificado em taxas de cisalhamento próximas de zero ( $\eta_0$ ). Conforme se aumenta a taxa de cisalhamento, a viscosidade sofre um decréscimo até assumir novamente um valor constante ( $\eta_\infty$ ), quando é atingido o valor crítico da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_\infty^0$ .

Vários efeitos afetam a pseudoplasticidade. Esta variedade está diretamente ligada à existência de diferentes sistemas fluidos. Os principais efeitos que afetam a pseudoplasticidade são:

#### - Efeito da Temperatura

Assim como todos os líquidos, os fluidos pseudoplásticos tornam-se menos viscosos à medida em que a temperatura é elevada<sup>(16)</sup>. Isto acelera todos os processos que levam ao equilíbrio e, portanto ao comportamento Newtoniano. De uma forma genérica os motivos para tanto são os seguintes:

1- Aumento no grau de liberdade do movimento das moléculas e/ou partículas durante o escoamento.

2- Aumento da energia disponível para a ativação do fluxo viscoso.

3- Diminuição dos pontos de contato intermolecular.

A ação da temperatura sobre a pseudoplasticidade é melhor evidenciada quando se analisa os efeitos sobre o índice de potência, o qual indica o grau de sensibilidade do sistema frente o cisalhamento.

#### - Efeito do peso molecular

O efeito do peso molecular sobre a reologia dos polímeros fundidos é semelhante ao da concentração nas soluções poliméricas, quanto maior o peso molecular, maior será a quantidade de pontos de contato. Isto implica movimentos cooperativos mais significativos e maior quantidade de efeitos hidrodinâmicos causadores da pseudoplasticidade, sem contar os efeitos elásticos que surgem durante o escoamento. Frequentemente mais importante que o efeito de um dado peso molecular sobre a pseudoplasticidade, é o efeito causado pela distribuição do peso molecular. Um estudo feito por Rudd <sup>(22)</sup>, mostrou que poliestirenos com uma distribuição de peso molecular mais estreita apresentam uma pseudoplasticidade maior que poliestirenos com uma distribuição de peso molecular mais larga, isto se deve ao fato de que a viscosidade maior dos polímeros com distribuição estreita é

produto de uma maior quantidade de pontos de contato quando o mesmo está em repouso.

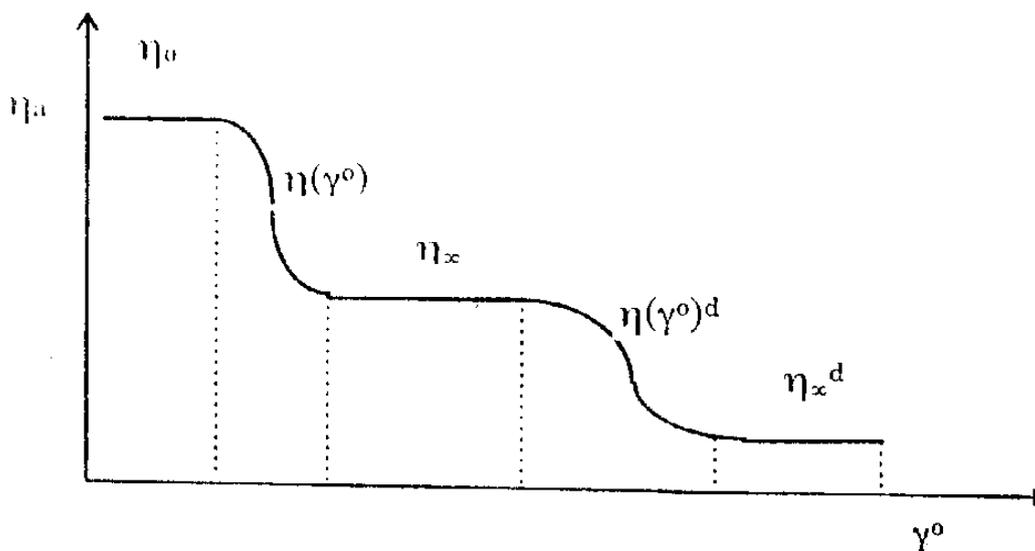
- Efeito da taxa de cisalhamento<sup>(14)</sup>

Com o surgimento de novos reômetros, foi possível detectar uma nova região de variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, quando são conseguidas altíssimas taxas de cisalhamento. Ou seja, a viscosidade pode cair ainda mais, mesmo quando todas as orientações de cadeia tenham sido executadas. Esta nova região para a dependência entre viscosidade e taxa de cisalhamento é representada

por  $\eta(\gamma^o)^d$ , e se deve ao processo de degradação que as cadeias do polímero

estão sofrendo. A viscosidade cai até um determinado valor, atingindo um novo platô, onde todas as fraturas possíveis ocorreram no polímero. Desta forma, a

dependência completa de  $\eta(\gamma^o)$  para fluidos poliméricos pseudoplásticos será como mostrado a seguir na Figura 3.4:



**Figura 3.4:** Formato completo da dependência  $\eta(\gamma^o)$  para fluidos pseudoplásticos.

### **3.3.3. Dilatância<sup>(21)</sup>**

Mesmo que o termo dilatância esteja relacionado a dilatação ou aumento de volume, ele passou a denotar o comportamento de certos sistemas que tem a sua viscosidade aparente aumentada quando submetidos ao cisalhamento crescente, aumentando ou não de volume.

Um fluido dilatante é imaginado como contendo somente líquido suficiente para encher os espaços vazios entre partículas em descanso ou submetidas a taxa de cisalhamento muito baixas. Para este caso o comportamento do fluido se aproxima muito do comportamento Newtoniano. Quando as partículas se movem umas sobre as outras mais rapidamente, elas necessitam de mais espaço, o fluido como um todo se dilata. Desde que não exista líquido suficiente para preencher os espaços vazios maiores, a viscosidade aparente aumenta, o que é evidenciado pelo aumento da tensão de cisalhamento.

Por ser um fenômeno pouco comum, não se encontram na literatura estudos que relacionem diversos fatores que controlam a dilatância, e sim apenas suposições sobre estes.

## **3.4. MISCIBILIDADE DE POLÍMEROS**

No equilíbrio, uma mistura de dois polímeros pode existir de três maneiras:

- Como uma solução dos componentes macromoleculares em uma única fase
- Com seus componentes parcialmente miscíveis
- Separados em fases distintas.

A miscibilidade de dois componentes poliméricos quaisquer pode ser representada como uma função de três parâmetros: a sua compatibilidade, a proporção relativa de mistura do sistema, e as condições de pressão e temperatura que o sistema está submetido. O termo compatibilidade se refere às condições necessárias para que dois componentes poliméricos imiscíveis formem uma mistura dispersa de seus componentes, o termo miscibilidade a dispersão estável (em que não ocorre separação de fase, mesmo após decorrido um tempo muito grande). A dispersão em seu grau máximo, a nível molecular, acarreta a miscibilidade dos

componentes da mistura. A mistura de dois homopolímeros miscíveis é monofásica e muito semelhante em propriedades e processamento ao copolímero aleatório correspondente <sup>(23)</sup>.

Quando dois polímeros são compatíveis, podem tornar-se interdispersos, formando uma fase homogênea. Sua compatibilidade pode ser observada pelo índice de refração, portanto, pela sua transparência, tal como ocorre em líquidos miscíveis. Uma outra maneira de avaliar a miscibilidade é por DSC, avaliando a mudança da Tg ou o surgimento de apenas uma Tg na mistura.

Considerando-se um polímero A, com um determinado valor de Tg, e um polímero B, com outro valor de Tg (mais alto que do polímero A), quando é realizada a mistura (em uma proporção de 50/50), estes podem formar uma mistura imiscível, parcialmente miscível ou miscível.

Caso esses polímeros formem uma mistura imiscível, suas cadeias não interagem entre si e são formados domínios separados. Isto indica que as cadeias do polímero A vão adquirir mobilidade na mesma temperatura registrada como se estivessem sozinhas, sem sofrer a interferência do polímero B. Para o polímero B ocorre a mesma coisa. Neste caso são observadas duas Tg's nas mesmas temperaturas das Tg's dos homopolímeros A e B puros.

Uma outra possibilidade é de as cadeias dos polímeros A e B terem alguma afinidade entre si, de modo que existem domínios de A e B com alguma interpenetração de cadeia de A nos domínios de B e vice-versa. A presença de cadeias de B (que adquirem mobilidade a uma temperatura mais alta) nos domínios de A irá dificultar a mobilidade destas cadeias, elevando sua Tg. Por outro lado, a presença de cadeias de A, com mobilidade a uma temperatura inferior a de B, nos domínios de B irá facilitar a mobilidade deste último, reduzindo sua Tg. O resultado disso é a observação de duas Tg's em temperaturas situadas entre os valores de Tg dos homopolímeros A e B puros.

Uma terceira possibilidade é de ocorrer completa interação entre as cadeias dos polímeros A e B. Suas cadeias se interpenetram como se tivessem a mesma estrutura, formando um sistema homogêneo que vai adquirir mobilidade de uma só vez, a uma temperatura intermediária entre as Tg's dos homopolímeros puros.

A Tg da mistura miscível vai depender da composição dessa mistura. Um maior teor do polímero A na mistura miscível faz com que a Tg esteja mais deslocada para o valor da Tg do polímero A puro, e do mesmo modo para um maior

teor de B na mistura, fazendo com que a Tg seja deslocada para o valor da Tg do polímero B puro. Se forem modificadas as condições de temperatura e pressão, essa miscibilidade pode desaparecer.

O equilíbrio de fases do sistema é traduzido pela energia livre de mistura,  $\Delta G_m$ , que pode ser determinada pela equação de Gibbs<sup>(23)</sup>:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5)$$

onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente a entalpia e a entropia de mistura, e T é a temperatura em que ocorre o processo. A energia livre de mistura é afetada pela composição dessa mistura e pela temperatura. Há miscibilidade quando  $\Delta G_m$  é negativo, e, além disso, a mistura satisfaz algumas outras exigências, que podem ser expressas pela equação abaixo<sup>(24)</sup>:

$$\left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (6)$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente i e P é a pressão.

Uma das mais importantes regras para a miscibilidade de polímeros é baseada na teoria de Flory-Huggins<sup>(25)</sup>, segundo a qual a miscibilidade de polímeros de alto peso molecular só é possível quando o processo de mistura é exotérmico.

Quando ocorre a mistura de dois polímeros miscíveis, as forças intermoleculares dos componentes puros perdem intensidade, permitindo as moléculas separarem-se, ocorrendo então interações intermoleculares entre espécies diferentes na mistura, um componente com o outro, que são interações mais fortes, mais fáceis de se formar, e o excesso de energia é liberado, traduzindo-se pelo aquecimento da massa. Assim, o fato do processo de mistura ser espontaneamente exotérmico, significa haver maior afinidade entre um componente e o outro do que entre as moléculas de cada um isoladamente.

### 3.4.1. Miscibilidade das misturas de polietileno

Em geral, dois tipos de separação de fase ocorrem em misturas de polímeros: separação de fase líquido-líquido no fundido e separação de fase líquido-sólido na cristalização. Em um nível molecular, a maioria das misturas de polímeros semicristalinos apresenta um comportamento induzido de separação de fase devido a diferenças nas cinéticas de cristalização. Abaixo da temperatura de fusão, ao esfriar, um ou mais dos componentes se separam da mistura como uma fase cristalina pura. Embora no fundidos os componentes sejam compatíveis. Quando ocorre separação de fase na mistura as propriedades térmicas e de cristalização são pouco afetadas<sup>(26)</sup>.

Em alguns casos os componentes da mistura também podem co-cristalizar<sup>(27, 28)</sup> onde uma cadeia de um componente cristaliza na lamela do outro componente. As propriedades térmicas e de cristalização dos componentes da mistura são afetadas pelo grau de extensão da co-cristalização. Tal mistura exhibe temperaturas intermediárias de cristalização, pontos de fusão e cristalinidade, quando são comparadas com os componentes individuais da mistura.

Por causa de distribuição heterogênea dos grupos laterais curtos, a separação de fase nos LLDPEs ocorre no fundido<sup>(29, 30)</sup> como também cristalização que resulta em uma faixa larga de espessura de lamela e múltiplos pontos de fusão.

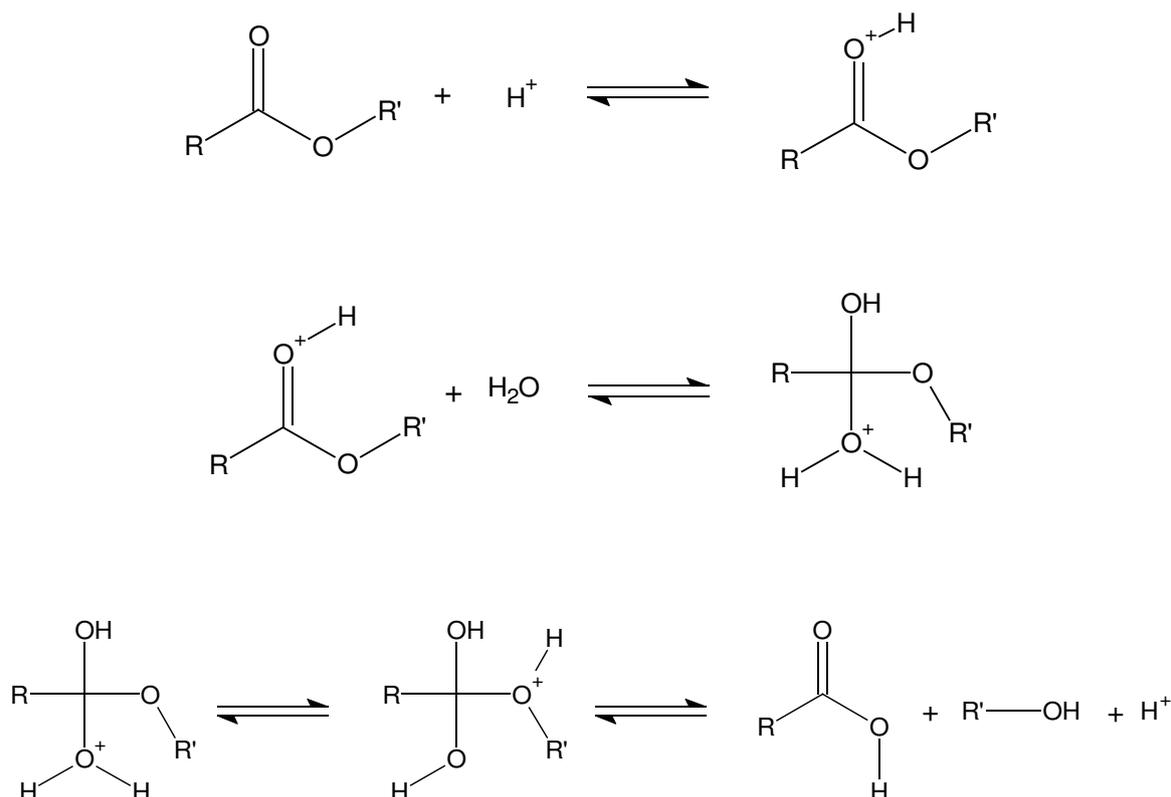
Misturas de polietilenos lineares com polietilenos ramificados foram estudadas extensivamente nos estados fundido e sólido. Foram observados diferentes graus de separação de fase no estado fundido, desde a completa separação de fase até a completa homogeneidade no fundido<sup>(31)</sup>. Porém existe um consenso na literatura, que LDPE/LLDPEs sofrem segregação de fase bruta na cristalização (nenhuma co-cristalização). Stein et al<sup>(32)</sup> demonstrou por espalhamento de raio X de baixo ângulo (SAXS) e espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS) que os componentes do LLDPE cristalizam primeiro, assumindo a forma de esferulitos. O LDPE cristaliza então sobre os esferulitos formados pelo LLDPE: assim, os dois componentes segregam extensivamente em lamelas separadas.

Segundo S. K. Rana, o LLDPE manifesta compatibilidade boa para o HDPE e LDPE que amplia bastante a faixa de propriedades desejáveis nas misturas<sup>(33)</sup>. Considerando que todos eles são derivados do monômero de etileno por variando as técnicas de polimerização e também incorporando uma quantidade pequena de

comonômero, podendo ser este: 1-octeno e 1-hexeno. Os polímeros resultantes são estruturalmente semelhantes, e é difícil entender as causas da incompatibilidade. A incompatibilidade surge fora da fase amorfa. Na ausência de qualquer força de interação principal entre segmentos de cadeia na fase amorfa, a compatibilidade entre polietileno pode ser vista como a extensão de acomodamento dos segmentos de cadeia na fase cristalina. Como é considerado que a fase cristalina é muito ordenada e seletiva, acomodando segmentos de cadeia lineares, uma variação leve na estrutura do polietileno, presença de ramificações, torna este segmento incompatível com a fase cristalina e resulta na separação de fase, cada segmento cristalizando independentemente do outro<sup>(34)</sup>. Quando diferentes polietilenos encadeiam sucessivamente, ambos os componentes sofrem cristalização em uma única fase, ocorre a co-cristalização. Além disso, a ocorrência de co-cristalização deve ter um efeito na conformação estrutural dos cristais.

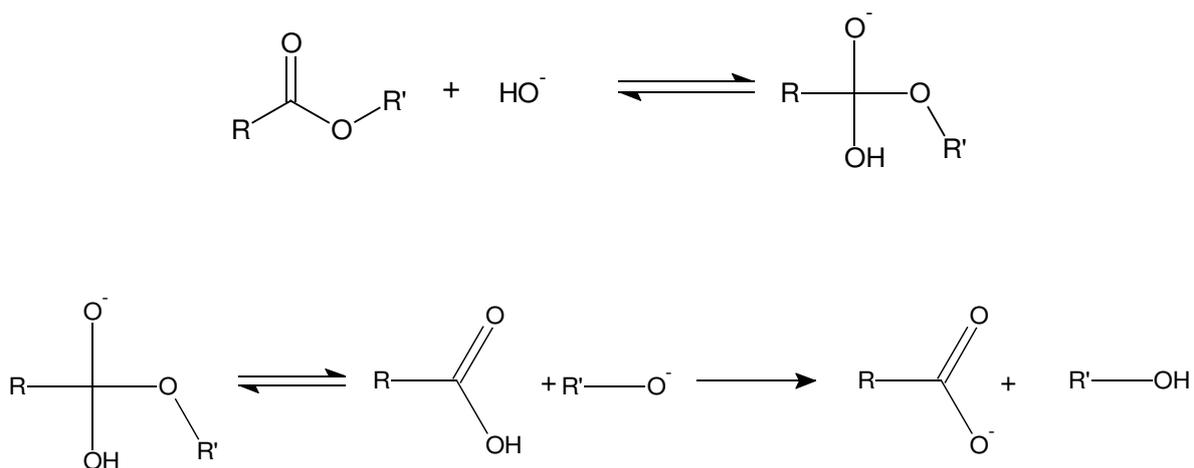
### **3.5. HIDRÓLISE DE ÉSTERES**

Os ésteres podem ser hidrolizados por ácidos ou bases. Em meio ácido ocorre o ataque do próton ao grupo carbonila, resultando um intermediário com carga positiva, susceptível ao ataque por um nucleófilo. A catálise ácida é acompanhada pela troca do oxigênio do éster por um dos oxigênios da água. Esta troca se dá com a formação de um intermediário tetraédrico e ocorre uma competição entre a eliminação de uma molécula de água ou de álcool<sup>(35)</sup>. Quando é eliminada a molécula de álcool, resulta no produto final da reação; quando é liberada a molécula de água retorna-se ao produto de partida. Mas o problema deste tipo de reação é que ela é reversível, pois o produto formado, o ácido, pode novamente ser protonado e sofrer o ataque do nucleófilo. O mecanismo é chamado de Aac2, onde A denota catálise ácida; ac indica a ruptura acil-oxigênio, e o dígito dois indica a natureza bimolecular do passo determinante<sup>(36)</sup>. A reação Aac2 é mostrada a seguir na Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Esquema de reação para a hidrólise ácida de um éster.

Quando a reação é catalisada por bases, a espécie atacante é um poderoso nucleófilo: o íon  $\text{OH}^-$ . Esta reação é chamada de saponificação e o produto final é obtido na forma de um sal do ácido carboxílico correspondente<sup>(35)</sup>. Em meio básico a reação de hidrólise é essencialmente irreversível, pois o ácido carboxílico formado é convertido no carboxilato correspondente, sendo que este não apresenta mais a tendência de reagir com um nucleófilo, a molécula de álcool. Neste caso ocorre o ataque da base com a formação direta do intermediário tetraédrico, e posterior eliminação do álcool<sup>(37)</sup>. O mecanismo é chamado de  $\text{Bac}2$ <sup>(36)</sup>, onde B denota catálise básica; ac indica a ruptura acil-oxigênio, e o dígito dois indica a natureza bimolecular do passo determinante. A reação  $\text{Bac}2$  é mostrada a seguir na Figura 3.6.

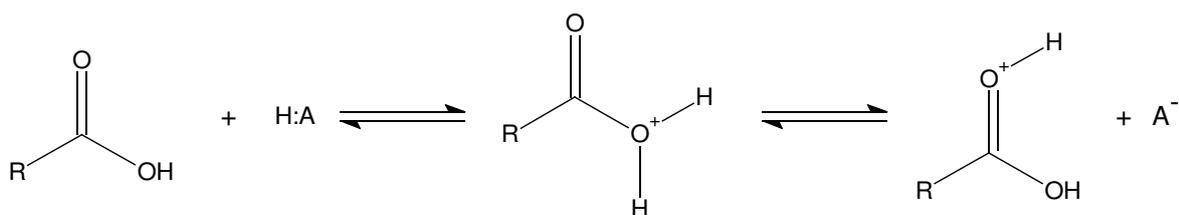


**Figura 3.6:** Esquema de reação para a hidrólise básica de um éster.

### 3.6. ACILAÇÃO DE UM ÁLCOOL

A reação de acilação é reversível. A acilação dos álcoois pode ser feita por reação do álcool com um ácido carboxílico, num processo muito semelhante a esterificação de Fischer<sup>(36)</sup>, onde a carbonila do ácido é protonada gerando o ácido conjugado que então é atacado pelo álcool para a formação do produto<sup>(35)</sup>. A adição de uma pequena quantidade de um ácido forte permite que a reação se complete, atinja o equilíbrio, em um tempo bem menor do que seria necessário na mesma reação sem a presença do ácido forte. O papel do catalisador ácido nesta reação é a formação das espécies protonadas correspondentes  $\text{R}'-\text{OH}_2^+$ ,  $\text{RCOOH}_2^+$ , que estão em equilíbrio com as bases  $\text{R}'-\text{OH}$ ,  $\text{RCOOH}$ , a base conjugada do ácido forte e posteriormente após o início da reação a água e sua espécie conjugada correspondente ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

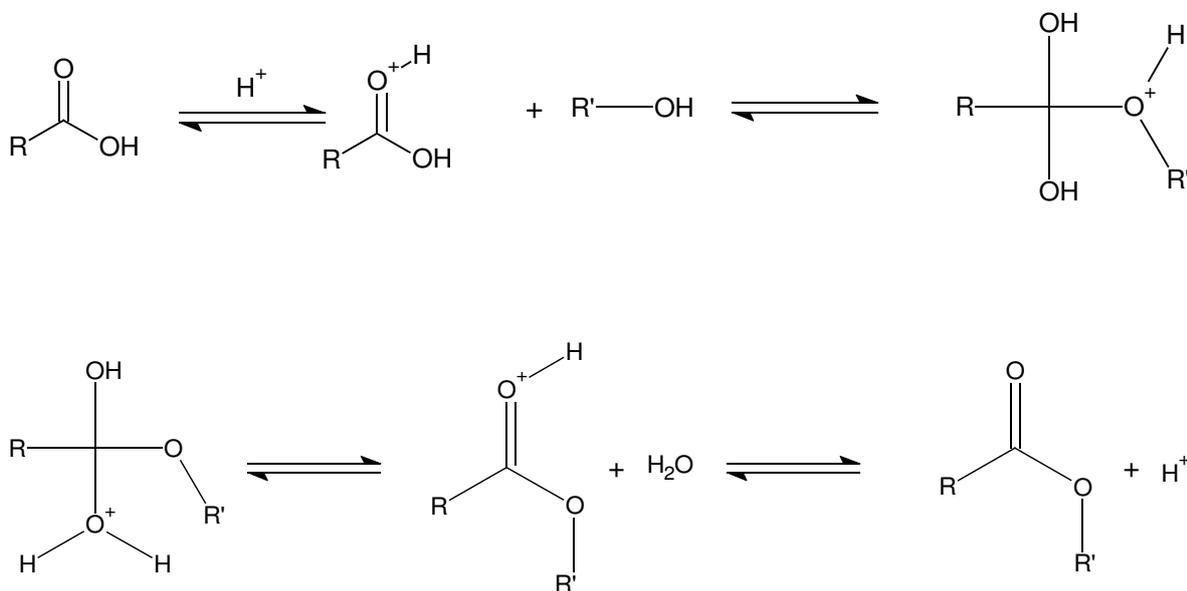
Mas o que realmente nos interessa é o álcool e o ácido carboxílico. O ácido carboxílico captura prótons de maneiras diferenciadas, podendo formar dois intermediários distintos, mostrados a seguir na Figura 3.7:



**Figura 3.7:** Esquema de reação de equilíbrio entre o ácido carboxílico e o ácido forte, na reação de esterificação de um ácido carboxílico.

Nos intermediários formados na reação mostrada na figura 3.7, a carga positiva sobre o átomo de oxigênio atrairá fortemente a nuvem eletrônica, criando uma assimetria na ligação  $C=O$ , e por causa deste efeito a protonação do átomo de oxigênio do grupo carbonila, aumenta a tendência deste para o ataque nucleófilo da molécula do álcool<sup>(38)</sup>.

A reação que leva a formação do éster a partir do ácido carboxílico e o álcool, é mostrada a seguir na Figura 3.8:



**Figura 3.8:** Esquema da reação para a acilação de um álcool, com um ácido carboxílico.

### 3.7. ADIÇÃO DE CARGA A POLÍMEROS

A fragilidade de plásticos é um dos problemas principais que limitam as aplicações destes. Foi demonstrado que os plásticos podem ser reforçados pela incorporação de partículas de borracha esféricas é um modo efetivo para melhorar a dureza de impacto de plásticos. Procura-se melhorar as propriedades de impacto de polímeros através da incorporação de não elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas<sup>(39, 40)</sup>. A forma esférica da partícula de carga constitui uma classe importante de misturas de polímero/compósito.

Em geral, as partículas esféricas agem como concentradores de tensão, onde iniciam e terminam as quebras, ou seja, onde ocorre a absorção do excedente de energia<sup>(39, 40)</sup>. A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Porém, os parâmetros morfológicos como também outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas estão relacionados. A compreensão dos efeitos de parâmetros morfológicos nas propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização, visando atingir misturas mais resistentes, mas também para a investigação adicional dos efeitos de outros fatores, isto é, a ductibilidade intrínseca, a adesão de interfacial e módulo das partículas esféricas.

É conhecido que em misturas poliméricas a compatibilidade entre as fases depende da miscibilidade entre cada um dos componentes. O uso de cargas inorgânicas no (HDPE) tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e também procurar melhorar as propriedades elásticas e dureza. Já foram feitos alguns estudos nesta direção nos últimos anos em sistemas polímero/carga usando o  $\text{CaCO}_3$  como carga<sup>(41, 42)</sup>. Este é usado para reforçar o polietileno linear de alta densidade (HDPE). Há muitos fatores, como dureza de matriz, tamanho de partícula, adesão de interface e temperatura que afetam a eficiência do reforço. É aceito amplamente que ocorre uma mudança na matriz do polímero reforçado<sup>(43, 44)</sup>. Porém, o papel da área de interfacial não foi elucidado claramente quando os agentes reforçadores são partículas rígidas. Um estudo quantitativo dos efeitos interfaciais em fibras sintéticas de nylon-6 com borracha como agente reforçante foi levado a cabo por Wu<sup>(45)</sup>. Ele demonstrou que a adesão de Van der Waals é suficiente entre polímero partícula.

O uso de xisto retornado como carga em materiais poliméricos é importante pois evita o retorno para a mina deste resíduo mineral e ao mesmo tempo dá ao

material um destino nobre. O processo de pirólise do xisto deixa um resíduo de coque que é fixo na matriz inorgânica e pode ajudar a formar a ponte entre o HDPE e o xisto retornado. Por este motivo é de se esperar uma melhora das propriedades mecânicas devido a esta combinação.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O HDPE usado neste trabalho foi desenvolvido para o segmento de extrusão de filmes de alto peso molecular, sendo produzida pelo processo bimodal. Esta resina possui uma larga distribuição de peso molecular que confere ao produto uma melhor processabilidade. Este material foi fornecido pela Ipiranga Petroquímica.

Os LLDPE utilizados nesse trabalho diferiram entre si pelo tipo, teor, (em torno de 10 %) composição de comonômero (C4: 1-buteno + etileno; C34: 1-propeno + 1-buteno e etileno, e C346: 1-propeno + 1-buteno + 1-hexeno + etileno), pela massa molar, pela polidispersão, taxa de fluidez (MFR) e densidade, conforme tabela i. estes materiais também foram fornecidos pela Ipiranga Petroquímica.

O LDPE apresenta cadeias com ramificações longas que não permitem um empacotamento muito bom entre as cadeias do polímero, fazendo com que este apresente cristalinidade e densidade baixas, sendo por isso mais fácil de ser processado. Este material também foi fornecido pela Ipiranga Petroquímica.

Foram utilizados dois tipos de EVA; um com 8 % (molar) e outro com 18 % (molar) de acetato de vinila. fornecidos pela Petroquímica Triunfo.

**Tabela I:** Características dos polímeros utilizados neste trabalho.

	MFR (190°C, 2,16 Kg) (g/10min)	MFR (190°C, 5,0 Kg) (g/ 10min)	Mn (10 <sup>-3</sup> ) g/mol	M <sub>w</sub> (10 <sup>-3</sup> ) G/MO L	Mz (10 <sup>-3</sup> ) g/mol	Mw/Mn	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
HDPE	-----	0,31	12,1	264	1.318	22	0,951
LDPE	0,26	-----	-----	-----	-----	23	0,922
C4	0,94	-----	10,8	103	577	9,6	0,922
C34	0,90	-----	27,6	144	663	5,2	0,918
C346	0,57	-----	29,3	158	699	5,4	0,919
EVA 8 %	2,0	-----	-----	-----	-----	-----	0,931
EVA 18 %	2,0	-----	-----	-----	-----	-----	0,940

O xisto retornado foi fornecido pela Petrobras S.A. Este foi seco a 100°C, após moído e classificado nos seguintes tamanhos de partícula: 125 µm, 83 µm e 10 µm.

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) fornecido pela Carlo Erba foi utilizado como recebido.

Os demais reagentes, ácidos, bases e solventes foram fornecidos pela Merck.

## **4.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **4.2.1. Modificação dos EVAs**

A síntese foi dividida em duas etapas, que são descritas a seguir:

### **4.2.2. 1ª Etapa (Hidrólise dos EVAs)**

O EVA é solubilizado em tolueno, aquecido até que seja atingida a temperatura de refluxo e então é adicionada uma solução de NaOH 10 %, ficando sob refluxo por um período de 4 horas, sendo obtido um derivado do polímero original, o EVAL, poli(etileno-co-álcool vinílico), que será usado na etapa posterior em uma reação de acilação.

### **4.2.3. 2ª Etapa (Acilação dos EVALs)**

O EVAL obtido na primeira etapa é novamente solubilizado em tolueno, em seguida adiciona-se o ácido e a mistura é então levada a temperatura de refluxo por 80 horas. Nesta etapa foram utilizados os seguintes ácidos: fórmico, hexanóico, octanóico e oléico. Após o término das 80 horas o material é precipitado e lavado com etanol comercial, e posto para secar. Sendo então obtido o material a ser utilizado para as medidas de processamento. Os materiais obtidos das reações de acilação são os seguintes:

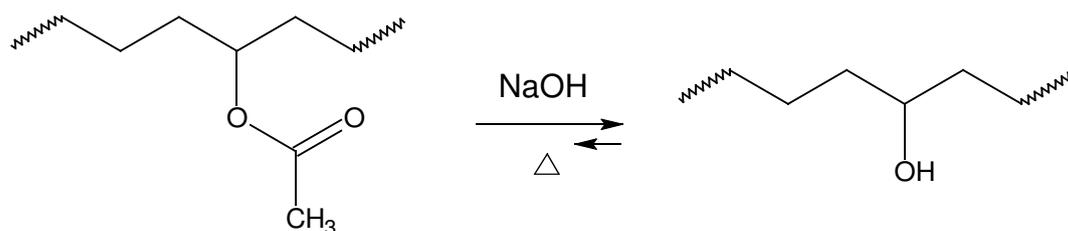
EVF, poli(etileno-co-formiato de vinila)

EVH, poli(etileno-co-hexanoato de vinila)

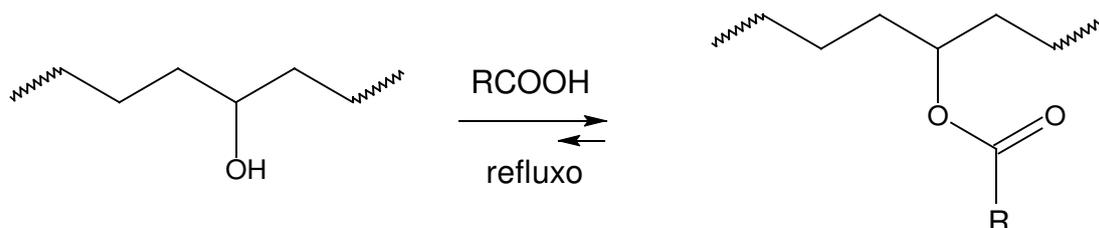
EVOc poli(etileno-co-octanoato de vinila)

EVO, poli(etileno-co-oleoato de vinila).

As reações químicas realizadas nas duas etapas são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2:



**Figura 4.1:** Reação de hidrólise do EVA.



**Figura 4.2:** Reação de acilação do EVAL (produto da reação mostrada na Figura 4.1). Onde o grupo R pode ser H ou C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> ou C<sub>7</sub>H<sub>17</sub> ou C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>.

### 4.3. EXTRUSÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

Os ensaios foram realizados em uma extrusora de parafuso duplo (Haake Rheomex CTW100p), com dois diferentes perfis de temperatura, dependendo da amostra que estava sendo analisada. Quando foram usados HDPE puro, misturas de HDPE com C4, misturas de HDPE/EVA e LDPE puro e suas misturas, foi utilizado o perfil 1. O perfil 2 foi usado para o C34 puro e suas misturas com HDPE. Os perfis são mostrados na Tabela II:

**Tabela II:** Perfis de temperatura utilizados no processo de extrusão:

	Perfil 1(°C)	Perfil 2(°C)
Zona 1	160	160
Zona 2	190	190
Zona 3	200	210
Matriz (Zona Morta)	210	225

Para o processamento das amostras foram utilizadas doze velocidades de extrusão, variando de 10 a 120 rpm. Foram utilizados os seguintes percentuais para as misturas:

- HDPE/LLDPE (10, 20 e 30 % de LLDPE),
- LLDPE/LDPE (10, 20 e 30 % de LDPE),
- HDPE/copolímeros de EVA (8 e 18 %) ou seus derivados (0,1; 0,5 e 1 % de EVA ou seus derivados).

As amostras extrudadas foram obtidas na forma de fios, tendo seu resfriamento apenas com contato com o ar ambiente. Os resultados numéricos de torque obtidos do processo de extrusão são a média de três medidas de processamento, realizadas em dias diferentes, sendo que o desvio padrão foi tão pequeno que foi desconsiderado.

#### **4.4. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLÍMERO/CARGA**

As misturas de HDPE/xisto retornado e HDPE/CaCO<sub>3</sub> foram executadas em um misturador Haake Rheomix 600 a 190°C. A velocidade dos rotores foi fixada em 20 rpm e o tempo de mistura foi de 15 minutos. As misturas foram moldadas por compressão a 180°C, durante 3 minutos à 4.000 lbs., em uma prensa Carver Monarch. As propriedades mecânicas foram medidas a temperatura ambiente, conforme ASTM D882-83, usando uma máquina de ensaios universal Wolpert modelo TZZ 771, a uma velocidade de 50 mm/min e com a utilização de sete corpos de prova. Estes apresentavam as seguintes dimensões 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,25 a 0,35 mm de espessura, espessura determinada pelo processo de prensagem.

#### **4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA**

Para esta parte do trabalho foi utilizado o programa Simplex, o qual permitiu a otimização do perfil de temperatura, em função da utilização do mesmo, juntamente com outros dados e a avaliação das respectivas respostas (torque e massa obtida).

O Simplex é um método quimiométrico<sup>(46)</sup> que tem por finalidade a otimização de experimentos, ou seja, encontrar a resposta ótima (máxima ou mínima) para um determinado sistema, dependendo do objetivo do trabalho.

O Simplex se baseia em algoritmos muito simples, que podem ser facilmente implementados em instrumentos analíticos, fazendo com que a otimização passe a ser um recurso automático desses aparelhos. Por outro lado, para que uma otimização Simplex prossiga é preciso que se conheça a resposta da etapa imediatamente anterior, pois para o uso do Simplex se deve fazer um experimento de cada vez. Essa característica (descrita pelo termo seqüencial) faz com que o Simplex seja mais conveniente de ser empregado em sistemas com resposta rápida.

Para iniciar o Simplex são realizados  $(n+1)$  experimentos, onde  $(n)$  é igual ao número de variáveis cujos valores podem ser modificados<sup>(47)</sup>. Quando o Simplex entra em movimento circular em torno de uma região podemos dizer que dentro desta região encontrou-se a resposta ótima para o sistema em estudo. Existem vários métodos de otimização Simplex, aqui discutiremos apenas o mais simples (Simplex Básico) e o que foi utilizado para otimização do perfil de temperatura (Simplex Modificado).

#### **4.5.1. Simplex básico**

De todos os métodos Simplex este é o mais simples<sup>(48)</sup>. O Simplex neste caso é sempre uma figura regular, cujas dimensões não variam durante o processo, e por isso não é um método muito eficiente. A forma da figura varia de acordo com o número de variáveis do experimento, por exemplo: com duas variáveis temos um triângulo, com três um quadrado, e assim por diante.

A idéia básica do método discutido aqui é deslocar o Simplex sobre a superfície de resposta de modo a evitar regiões de resposta insatisfatória. Para isso deve-se seguir um conjunto de regras enumeradas a seguir.

Regra 1: O primeiro Simplex é realizado fazendo-se um número de experimentos igual ao número de variáveis mais um.

Regra 2: O novo Simplex é formado rejeitando-se o vértice correspondente a pior resposta, e substituindo-o pela sua reflexão a hipersuperfície definida pelos vértices restantes.

Regra 3: Quando o vértice refletido tiver a pior das respostas do novo Simplex deve-se rejeitar o segundo pior vértice.

Regra 4: Caso um mesmo vértice tenha sido mantido em  $(p+1)$  Simplexes, antes de construir o próximo Simplex, deve-se determinar novamente a resposta correspondente a esse vértice.

Regra 5: Se o novo vértice ultrapassar os limites aceitáveis para qualquer uma das variáveis que estão sendo ajustadas, deve-se atribuir um valor indesejável à resposta nesse vértice.

#### **4.5.2. Simplex modificado**

No algoritmo modificado<sup>(46)</sup> o Simplex pode alterar o seu tamanho e a sua forma, e com isso se adaptar melhor a superfície de resposta. Como era de se esperar, essa flexibilidade permite uma determinação mais precisa do ponto ótimo para o sistema em estudo, já que o Simplex pode reduzir o seu tamanho nas suas proximidades. Além dessa característica desejável, o método simplificado pode resultar em um número menor de experimentos, quando comparado com o Simplex básico, para se determinar o ponto ótimo do sistema, pois o Simplex pode se expandir quando estiver longe do ponto procurado e assim se aproximar mais rapidamente da região ótima para um determinado experimento.

Foi montada uma planilha de trabalho na extrusora, colocando-se o perfil de temperatura desejado, que foi 160, 190, 200 e 210°C. Foi escolhida a velocidade de 50 rpm e um tempo de 2 minutos para estes experimentos. Tanto o perfil de temperatura quanto o torque médio e a massa obtida no experimento foram colocados no programa (Simplex), que nos forneceu um novo perfil de temperatura a ser testado, e o procedimento acima é repetido até obter-se o perfil ideal, que no nosso caso é o perfil de temperatura onde é obtida a maior massa do processamento.

## **4.6. TECNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **4.6.1. Índice de fluidez das misturas**

O índice de fluidez é uma técnica largamente empregada industrialmente, pois ele nos dá uma avaliação simplificada das características de escoamento do polímero com o qual se está trabalhando. Dos resultados obtidos do índice de fluidez não se pode obter uma relação linear com a viscosidade, mas uma relação qualitativa pode ser assim estabelecida: quanto mais alto o índice de fluidez do material, menos viscoso ele é, e mais fácil é a sua processabilidade<sup>(49)</sup>. O índice de fluidez é medido em unidade de massa que passa por uma matriz (capilar) em 10 minutos. Para a avaliação dos resultados do índice de fluidez estes foram realizados três vezes e o resultado de cada uma das vezes é a média de sete corpos de prova.

A taxa de fluidez das misturas foi realizado utilizando a norma ASTM D1238-95 adaptada, sendo a temperatura de 190°C e o peso de 5 Kg.

### **4.6.2. DSC das misturas<sup>(3)</sup>**

O DSC (calorimetria exploratória de diferencial) é baseada na medida da diferença do fluxo de calor (variação de entalpia) numa amostra, quando esta é comparada a uma substância com  $\Delta H$  conhecido. Para se ter certeza que a temperatura, na qual o pico aparecerá, é realmente a temperatura correta, é necessário calibrar o instrumento com uma amostra padrão. Esta calibração é realizada com o compartimento contendo um cadinho “panelinha” vazia e outra contendo o cadinho com a substância padrão.. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém ao invés de medir a diferença de temperatura durante uma transição que ocorre na amostra, mede a diferença de energia que ocorre com esta transição, com isso tanto a amostra quanto à referência ficam com a mesma temperatura entre elas. Esta técnica é muito utilizada para estudar as propriedades térmicas de diversos tipos de amostras, principalmente polímeros, além de permitir análises tanto qualitativas quanto quantitativas das amostras.

No DSC, também pode-se determinar as capacidades caloríficas das substâncias, através da comparação da capacidade calorífica da amostra com a do padrão, com isso podendo-se calcular a capacidade térmica absoluta da amostra.

As curvas de DSC foram realizadas em um aparelho Polymer Laboratories DSC, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. As amostras foram pesadas, cerca de 10 mg, aquecidas de 40 a 150°C e resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min e novamente aquecida à taxa de 10°C/min para determinar a temperatura de fusão. A temperatura de fusão considerada como T<sub>m</sub> foi a do segundo ciclo de aquecimento. As amostras utilizadas para esta análise foram obtidas diretamente da extrusão das mesmas sem que se realizasse nenhuma outra operação além do corte para se atingir a massa desejada. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

#### **4.6.3. Análise termo dinâmica mecânica (DMTA) das misturas<sup>(11)</sup>**

A análise de DMTA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a componente elástica e a componente viscosa.

O DMTA é muito sensível às transformações (ou movimentos) que ocorrem a nível molecular, sendo capazes de detectar não só movimentos significativos, como a T<sub>g</sub>, mas também movimentos discretos, conhecidos como transições secundárias. Estas transições estão associadas ou a um segmento da cadeia polimérica ou a uma estrutura formada pela cadeia polimérica. Por exemplo, as transições β e γ podem estar associadas a movimentos de segmentos de cadeia ou de grupos laterais.

As análises de DMTA foram executadas em um aparelho Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK II, no modo elástico. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura variou desde -125°C até próximo do ponto de fusão de cada polímero, e a taxa de aquecimento utilizada foi de 2°C/min. Os corpos de prova utilizados neste experimento tinham as seguintes dimensões 1,0 cm de largura, 1,0 cm de altura e entre 0,25 à 0,35 mm de espessura, espessura esta determinada pelo processo de prensagem. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras

#### 4.6.4. Infravermelho das misturas

A espectroscopia de infravermelho não é somente usada para a caracterização ou reconhecimento do EVA, mas também pode se obter muitas informações a mais sobre a sua estrutura, como o percentual de acetato de vinila<sup>(50)</sup> ou ainda a ordem de distribuição destes mesmos grupos<sup>(51)</sup>.

Na Tabela III, a seguir, são mostrados os principais picos registrados no espectro de infravermelho para amostras de EVA e seus derivados. Alguns destes picos podem não ser visualizados devido à preparação da amostra ou o tipo de EVA ou derivado deste, que se está analisando, ou ainda devido a resolução do aparelho<sup>(52)</sup>. Os espectros FTIR foram obtidos utilizando-se o equipamento Bomem MB-series da Hartmam & Braum. Para todas as análises as amostras foram obtidas na forma de filme, através do prensagem e a espessura destes ficou entre 0,25 a 0,35 mm, espessura esta definida pelo processo de prensagem.

**Tabela III:** Bandas mais importantes para identificação de copolímeros de EVA e seus derivados.

Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Banda Característica
3430-3470	harmônica de deformação axial C=O
2910	deformação axial CH <sub>2</sub>
2840	deformação axial CH <sub>2</sub>
1735-1750	deformação axial C=O
1455-1470	deformação angular CH <sub>2</sub>
1140-1190	deformação axial C–O
720	deformação angular assimétrica CH <sub>2</sub>

Também foi usada a espectroscopia de infravermelho para caracterizar o poli(etileno-co-álcool vinílico), que foi o produto obtido na primeira etapa da reação de síntese usada neste trabalho. A Tabela IV, a seguir, mostra os principais picos registrados para o EVAL.

**Tabela IV:** Bandas mais importantes para identificação do EVAL 8 e 18 %.

Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Banda Característica
3350-3390	deformação axial OH
2910	deformação axial CH <sub>2</sub>
2840	deformação axial CH <sub>2</sub>
1455-1470	deformação angular CH <sub>2</sub>
1060-1070	deformação axial C–O
720	deformação angular assimétrica CH <sub>2</sub>

#### 4.6.5. Propriedades mecânicas das misturas<sup>(19, 53)</sup>

As propriedades mecânicas correspondem a todas as propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, estas são manifestadas pela capacidade dos materiais submetidos a ensaios sofrerem deformações ou romperem-se.

Os ensaios que determinam as características do material normalmente avaliam as relações de tensão deformação no material ensaiado. Entretanto estes ensaios e seus resultados não são suficientes para descreverem totalmente as características a nível molecular do material. Contudo os resultados obtidos de ensaios mecânicos, são reflexo da estrutura molecular do material.

Os ensaios mecânicos realizados neste trabalho, com exceção dos ensaios das misturas polímero/carga, foram feitos em uma máquina de ensaios EMIC DL-5000/1000 a uma velocidade de 50 mm por minuto com a utilização de uma célula de carga de 500 N. Estes foram realizados a temperatura ambiente, conforme ASTM D882-83. Todos os corpos de prova foram feitos através de prensagem a 160°C, com resfriamento controlado (a uma taxa de 10°C por minuto) e cortados de maneira a resultar um corpo de prova de 80 mm de comprimento por 10 mm de largura e a espessura variando entre 0,25 e 0,35 mm, determinada pelas condições de prensagem. Em todos os ensaios de tensão versus deformação realizados foram utilizados 7 corpos de prova.

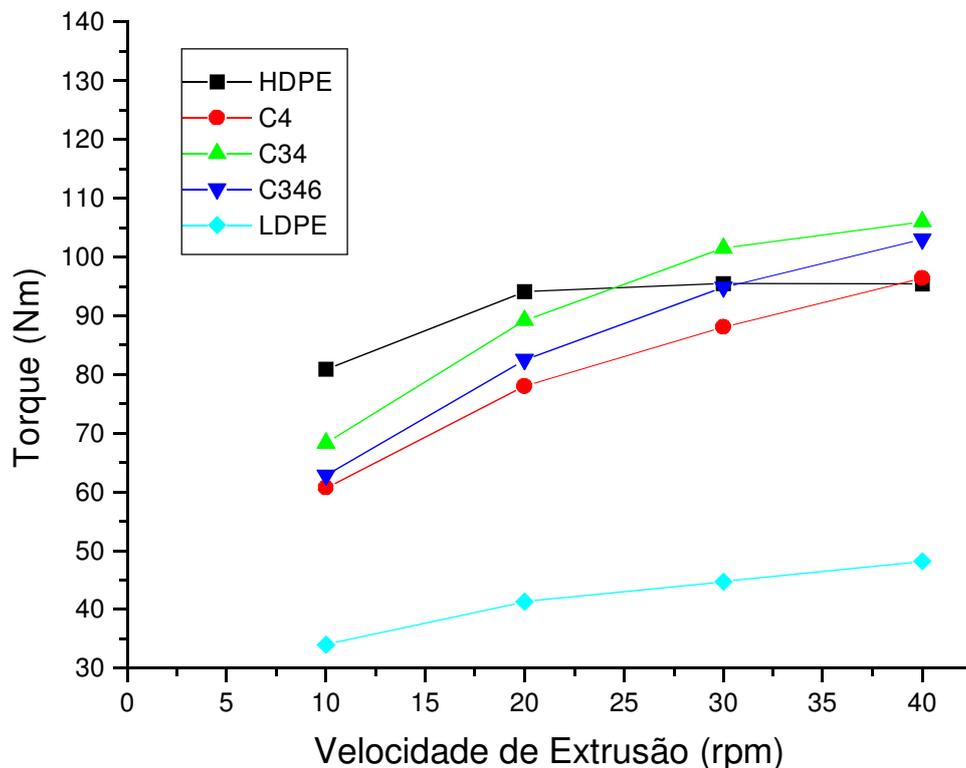
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1. AVALIAÇÃO DOS DADOS DOS POLIETILENOS PUROS

#### 5.1.1. Avaliação das características de processamento dos polietilenos puros

Como pode ser observado na Figura 5.1, quanto mais alta a velocidade de extrusão empregada maior o torque produzido para todos os copolímeros e o LDPE, fenômeno não observado no HDPE que mantém um torque constante a partir de 10 rpm e variando muito pouco ao longo de toda a faixa estudada, indicando que o material atingiu um patamar de cisalhamento, este efeito observado pode ser explicado pelas características do material, uma distribuição de peso molecular bimodal, que confere ao HDPE maior estabilidade durante o processamento.



**Figura 5.1:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para os polímeros puros utilizados neste trabalho.

Já no caso dos copolímeros, suas cadeias laterais beneficiam o processamento a baixas velocidades de extrusão, praticamente independente dos grupos laterais que o LLDPE apresente ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Isto pode ser explicado porque a presença de ramificações na cadeia principal de um polímero, que normalmente provocam uma redução de densidade e cristalinidade, causando uma redução na força de interação entre as cadeias portanto facilitando o processamento do polímero. Quanto ao LDPE, como já era esperado seu torque baixo é devido à alta distribuição de peso molecular e alta quantidade de ramificações em sua estrutura, o que lhe confere excelentes condições de processabilidade.

### 5.1.2. Avaliação dos dados de tensão *versus* deformação dos polietilenos puros

Na Tabela V podem ser observados os resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para os polietilenos puros. O HDPE apresenta um alongamento na ruptura menor que os copolímeros devido a este ser um HDPE com uma distribuição de peso molecular bimodal, o que facilita o seu processamento com uma pequena perda nas suas propriedades mecânicas.

**Tabela V:** Resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para os polietilenos puros.

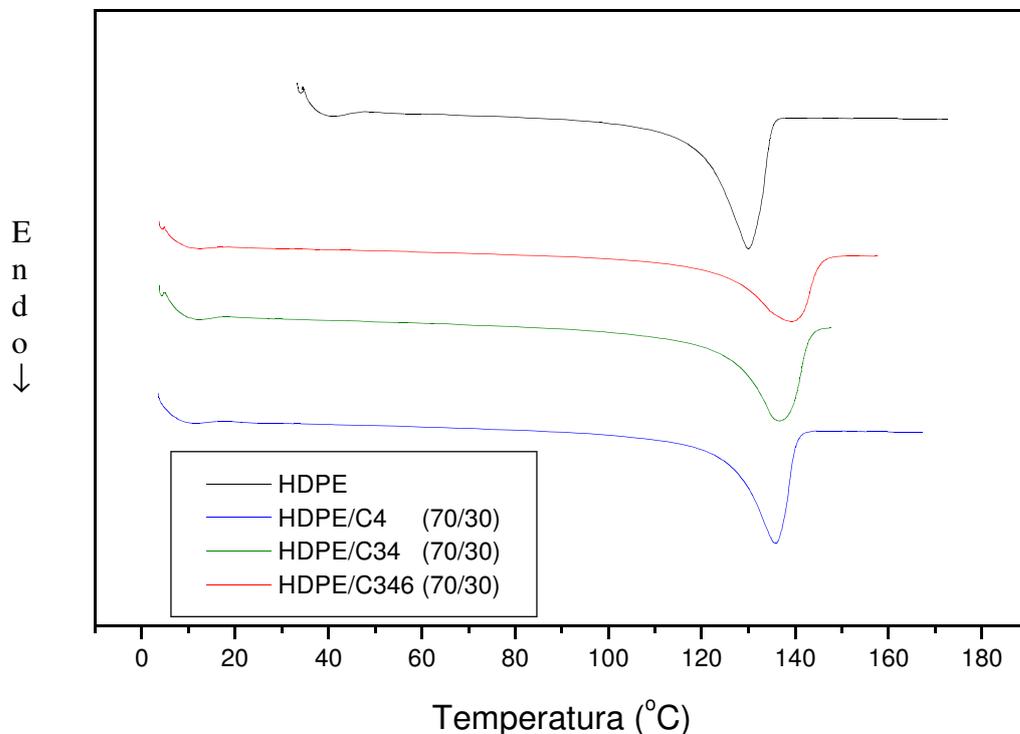
	Tensão Máxima (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)
HDPE	$23 \pm 2$	$12 \pm 1$	$487 \pm 92$	$725 \pm 72$
LDPE	$9,8 \pm 0,9$	$3,2 \pm 0,3$	$425 \pm 100$	$234 \pm 20$
C4	$18 \pm 1$	$4,2 \pm 0,2$	$864 \pm 90$	$295 \pm 33$
C34	$21 \pm 1$	$4,3 \pm 0,3$	$901 \pm 28$	$226 \pm 16$
C346	$24 \pm 2$	$4,5 \pm 0,2$	$775 \pm 28$	$276 \pm 8$

O LDPE puro apresenta o comportamento esperado, ou seja, as piores propriedades mecânicas, devido a sua mais baixa densidade, maior distribuição de peso molecular, sua baixa cristalinidade e principalmente suas longas cadeias laterais quando este é comparado aos outros polímeros.

## 5.2. AVALIAÇÃO DOS DADOS DAS MISTURAS DE POLIETILENO

### 5.2.1. Avaliação dos resultados de DSC

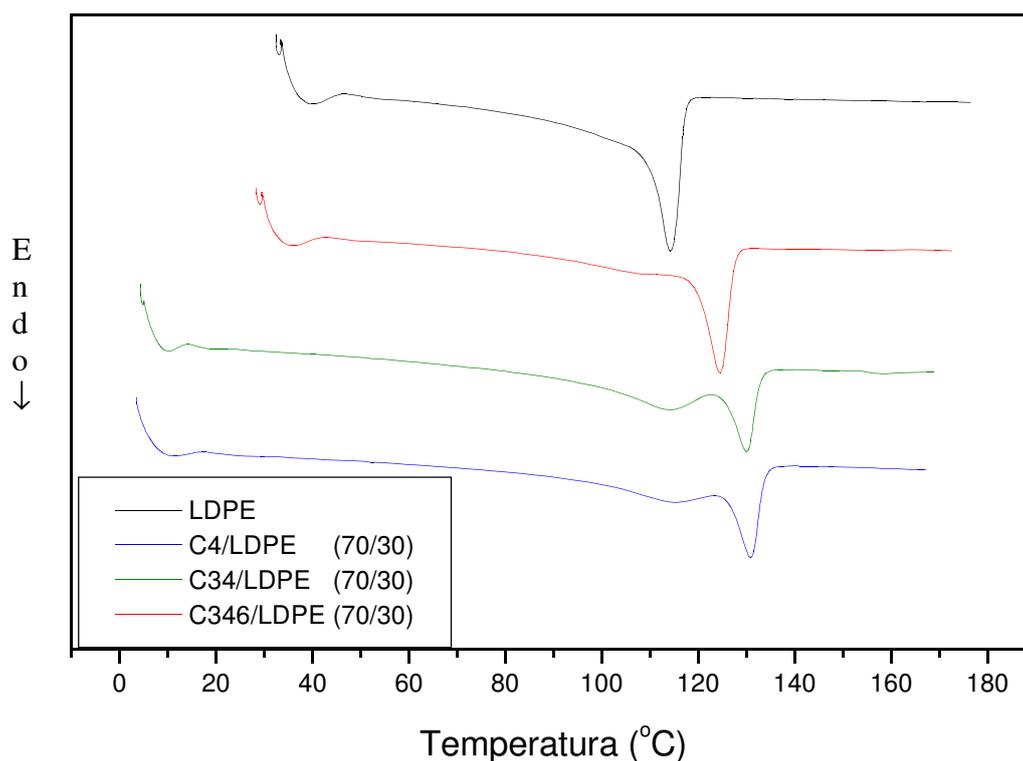
Na Figura 5.2 são mostrados os termogramas de DSC sobrepostos para as misturas de HDPE/LLDPE, para todos os copolímeros utilizados nesta parte do trabalho. Para a realização destes termogramas foram coletadas amostras na velocidade de extrusão de 20 rpm. Foi escolhida esta velocidade baixa por que se nesta velocidade as misturas forem miscíveis, também o serão a velocidades de extrusão mais altas, pois quanto mais alta a taxa de cisalhamento, melhores serão as condições de mistura.



**Figura 5.2:** Sobreposição de termogramas de DSC para HDPE e suas misturas com LLDPE, com taxa de aquecimento de 2°C por minuto.

Como pode ser deduzido dos termogramas acima, as misturas de HDPE com LLDPE são miscíveis, pois aparece apenas um pico de fusão para a mistura, o que confirma estudos anteriores de diversos autores. Karbasheski<sup>(54)</sup> demonstrou que misturas de HDPE/LLDPE quando processadas em extrusora apresentam uma boa miscibilidade e sugere dificuldades de detectar com exatidão o pico de fusão quando as temperaturas de fusão são muito próximas e o percentual de LLDPE na mistura é baixo. Também podemos constatar que ocorre miscibilidade da mistura independente do grupo lateral que está incorporado no copolímero.

A Figura 5.3 mostra as endotermas obtidas por varredura de DSC para misturas de LLDPE/LDPE.



**Figura 5.3:** Sobreposição de termogramas de DSC para o LDPE e suas misturas com LLDPE, com taxa de aquecimento de 2°C por minuto.

Podemos ver dois picos de fusão separados nas misturas de LLDPE com LDPE, um relativo ao LDPE (o de temperatura mais baixa) e o outro relativo ao LLDPE (o situado em temperatura mais alta). Esta informação obtida dos termogramas nos indica que não ocorre miscibilidade neste tipo de mistura para nenhum dos copolímeros utilizados neste trabalho.

**Tabela VI:** Ponto de fusão obtido dos termogramas de DSC para os polietilenos puros e misturas de HDPE/LLDPE, na proporção de 70/30.

Amostra	Temperatura de Fusão(°C)
HDPE	129,9
LDPE	114,1
C4	130,8
C34	130,8
C346	124,4
HDPE/C4	135,8
HDPE/C34	136,6
HDPE/C346	139,2

### 5.2.2. Avaliação das características de processamento das misturas de polietileno

O processamento das misturas foi analisado em termos do torque necessário para o fluxo da mistura na extrusora. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.4, 5.5, 5.6 para as misturas HDPE/LLDPE, e nas Figuras 5.7, 5.8, 5.9, para as misturas LLDPE/LDPE). As curvas apresentam, comportamentos similares, destacando-se apenas uma diferença nos valores de torque entre os gráficos.

Os copolímeros puros, quando comparados com o HDPE e suas misturas, foram os que apresentam maior torque em velocidades de processamento acima de 20rpm. Em baixas velocidades de processamento (10 rpm), os copolímeros puros apresentam torque menor do que o HDPE e suas misturas (Figuras 5.4, 5.5 e 5.6).

Por todos os copolímeros apresentarem um comportamento similar em baixas velocidades, foi decidido que apenas as misturas de C4 e C34 seriam avaliadas em velocidades de extrusão mais elevadas.

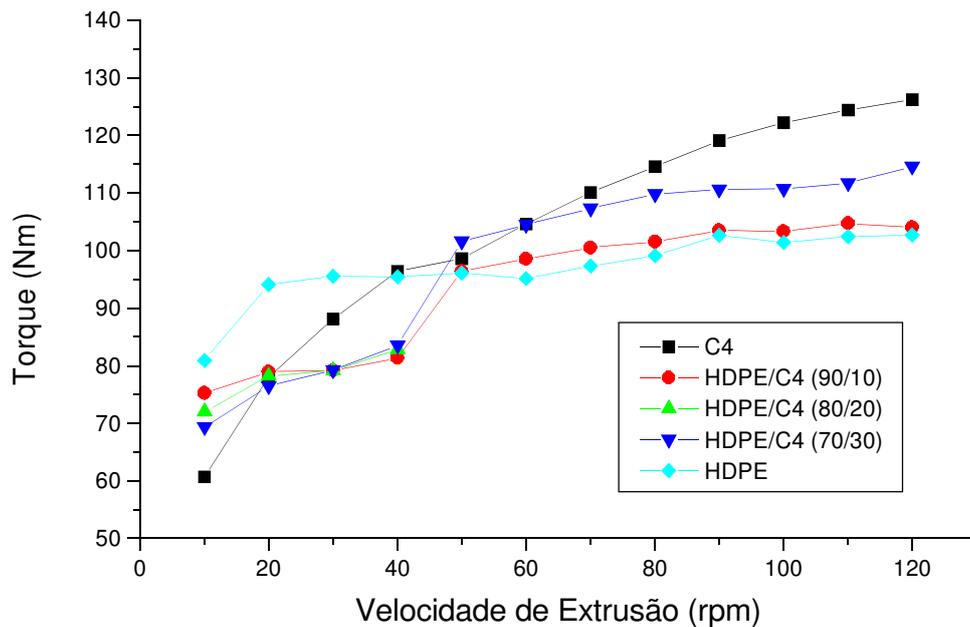
Analisando as misturas de HDPE/LLDPE, podemos dividir estas em duas partes, segundo o critério de processamento. A primeira faixa até a velocidade de extrusão de 40 rpm e a segunda faixa acima desta velocidade.

Examinando primeiro a faixa até 40 rpm, vemos que as misturas de HDPE com LLDPE apresentam um comportamento similar de torque. Todas as curvas de torque das misturas são praticamente sobreponíveis, o que não é um comportamento esperado, pois o aumento do percentual de copolímero na mistura com HDPE deveria causar alguma alteração nas características de processamento. Isto nos indica que nesta primeira faixa o comportamento de torque da mistura não é influenciado pela quantidade de copolímero presente na mistura. Então é o HDPE que controla o comportamento do sistema.

Um segundo fato não esperado ocorreu nesta faixa. A mistura de HDPE com LLDPE deveria ter um comportamento intermediário entre o do HDPE puro e dos copolímeros puros. O comportamento esperado é atribuído aos resultados das análises de DSC, que indicam que as misturas de HDPE com LLDPE são miscíveis. Como as misturas de HDPE com LLDPE são miscíveis suas propriedades deveriam ser intermediárias entre a de seus componentes puros, comportamento este que não foi observado.

Uma possível explicação para estes comportamentos poderia ter origem no HDPE. Este é obtido pelo processo bimodal, que lhe confere uma larga polidispersão. As cadeias de HDPE com pesos moleculares menores atuam para anular o efeito dos grupos laterais dos copolímeros presentes na mistura.

A Figura 5.4 mostra o gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para as misturas de HDPE/C4.

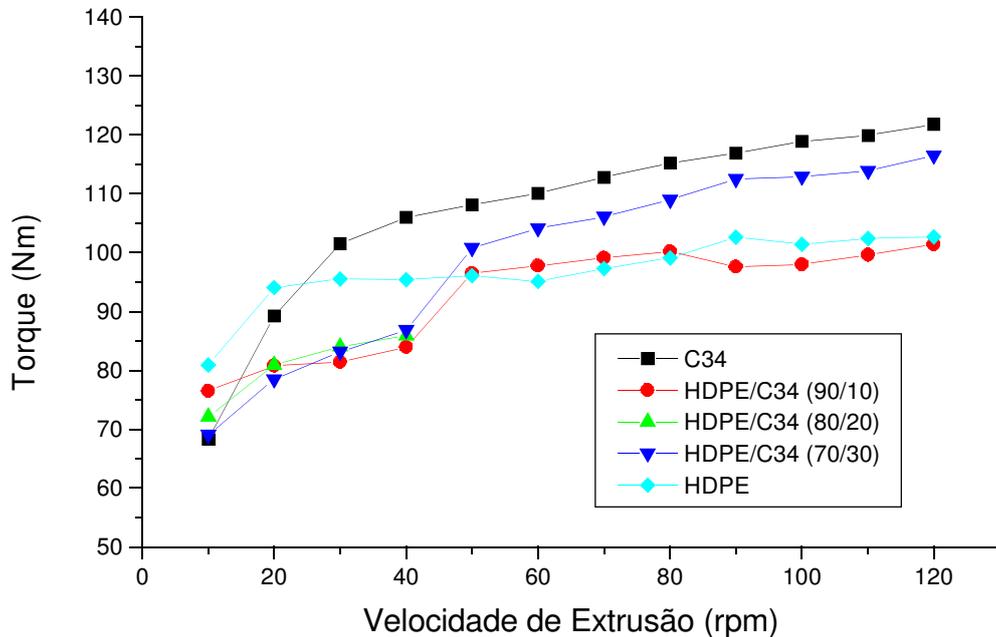


**Figura 5.4:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras, de HDPE, C4 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.

Quando avaliamos o torque das misturas HDPE/C4, em velocidades de processamento acima de 40 rpm vemos que o aumento da velocidade de processamento faz com que o sistema volte a ter o comportamento esperado. O comportamento das misturas de HDPE com copolímeros torna-se intermediário ao comportamento dos polímeros puros. Significando, segundo nossa hipótese anterior, que o comportamento do sistema volta a ser regido pelos dois componentes deste. A resposta torque passa a ser resultado das contribuições dos grupos laterais dos copolímeros e também pelo efeito das cadeias poliméricas de baixo peso molecular do HDPE.

Analisando a Figura 5.4 constatamos que para velocidades de extrusão acima de 40 rpm, a mistura HDPE/C4 se comporta como esperado. O comportamento de torque das misturas volta a depender do percentual de copolímero na mistura. Quando esta tem um baixo percentual de copolímero (10 %), tende a apresentar o comportamento mais similar ao HDPE puro (torque mais baixo). Quando o percentual de copolímero na mistura é elevado (30 %), esta apresenta um comportamento mais similar ao copolímero puro (C4).

A Figura 5.5 mostra o gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para as misturas de HDPE/C34.



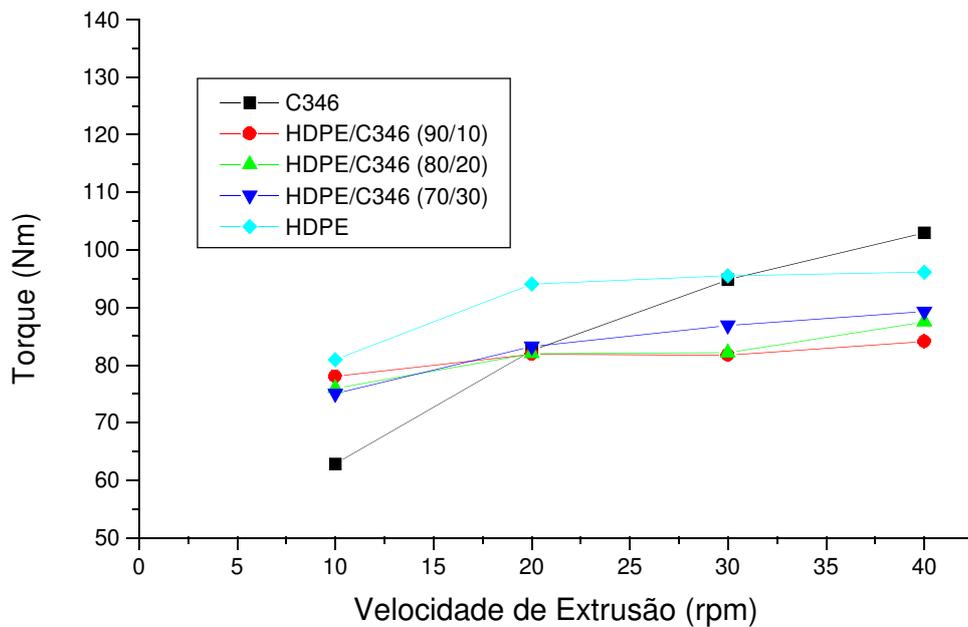
**Figura 5.5:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras, de HDPE, C34 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.

Podemos constatar que as misturas de HDPE/C34 apresentam um comportamento bastante similar quando comparadas com as misturas de HDPE/C4. Novamente vemos a divisão em duas faixas de velocidades de processamento, uma até 40 rpm e a outra acima deste valor. Na faixa até a velocidade de extrusão de 40 rpm constatamos o mesmo fato que ocorreu com as misturas HDPE/C4. Atribuímos a isso o mesmo efeito descrito anteriormente. O HDPE é que dita o comportamento de torque no processamento.

Quando analisamos a segunda faixa, acima de 40 rpm, observamos que a mistura apresenta novamente o comportamento esperado. Ambos componentes da mistura contribuem com o valor de torque resultante. Também a quantidade de copolímero na mistura volta a ter efeito sobre o processamento. A mistura HDPE/C34 com 10 % de copolímero apresenta um comportamento bastante similar ao comportamento do HDPE puro. Quando o percentual de copolímero na mistura é

elevado (30 %), esta apresenta um comportamento mais similar ao copolímero puro (C34).

A Figura 5.6 mostra o gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para as misturas de HDPE/C346.



**Figura 5.6:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras de HDPE, C346 e misturas destes, para todas as velocidades analisadas.

As misturas de HDPE/C346 apresentam um comportamento muito similar ao descrito para os dois tipos de misturas citados anteriormente (HDPE/C4 e HDPE/C34). Por este motivo ele não foi analisado para a segunda faixa (acima de 40 rpm). Na faixa estudada vemos que o comportamento de torque também é regido pelo HDPE.

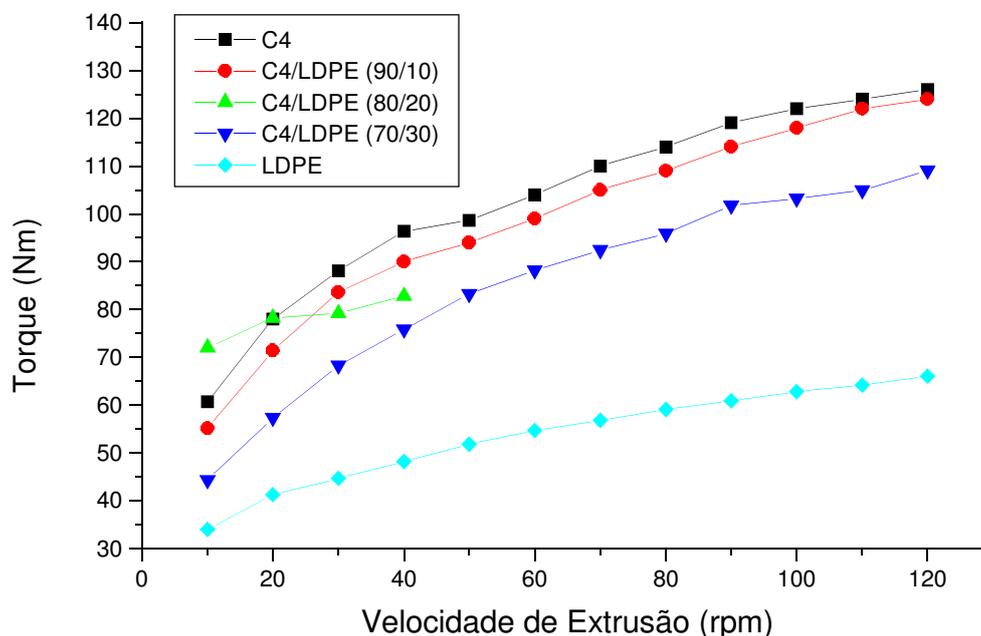
A colocação de um segundo ou um terceiro tipo de grupo lateral no polímero muda pouco o comportamento da curva de torque, já que o percentual de comonomero nos copolímeros utilizados neste trabalho é em torno de 10 %, mesmo quando outros comonomeros são incorporados ao copolímero. Nos indicando que a diferença de tamanho dos grupos laterais não é suficiente para influenciar significativamente as misturas de HDPE/LLDPE.

As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, mostram as curvas de torque *versus* velocidade de extrusão para misturas de LLDPE/LDPE.

Quando as misturas de LLDPE/LDPE são comparadas ao LLDPE puro, observamos uma queda no torque, que aumenta com o aumento do percentual de LDPE na mistura, o que é esperado, pois o LDPE apresenta um torque mais baixo, devido à presença de ramificações longas e ser imiscível com o LLDPE, de acordo com muitos estudos realizados<sup>(55)</sup>. Devido à imiscibilidade, o empacotamento macromolecular e a posterior cristalização entre os componentes na mistura são dificultados, reduzindo sua densidade e facilitando o processamento.

As misturas que contém LDPE são mais influenciadas pelo aumento da velocidade de extrusão que as misturas que contém HDPE. Isto pode ser observado pela faixa de variação do torque destas, que para o LDPE fica em torno de 20 a 30 Nm e para o HDPE fica ao redor de 10 Nm. Esta diferença de comportamento observada entre o HDPE e o LDPE deve-se fundamentalmente à miscibilidade do material. As misturas de HDPE no estado fundido são miscíveis, confirmação obtida por termogramas de DSC, produzindo, no material, um comportamento intermediário entre os componentes puros, mais deslocado para o lado do HDPE, porque este é o componente majoritário da mistura. As misturas de LLDPE/LDPE, são imiscíveis, também com resultados confirmados por termogramas de DSC, quando são misturados 10 % de LDPE ocorre uma queda significativa no torque, e este comportamento é observado também para percentuais de mistura mais elevados. A imiscibilidade da mistura faz com que o LDPE atue como um plastificante do material, reduzindo sua viscosidade e provocando uma queda no torque.

A Figura 5.7 mostra o gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para as misturas de LLDPE/C4.

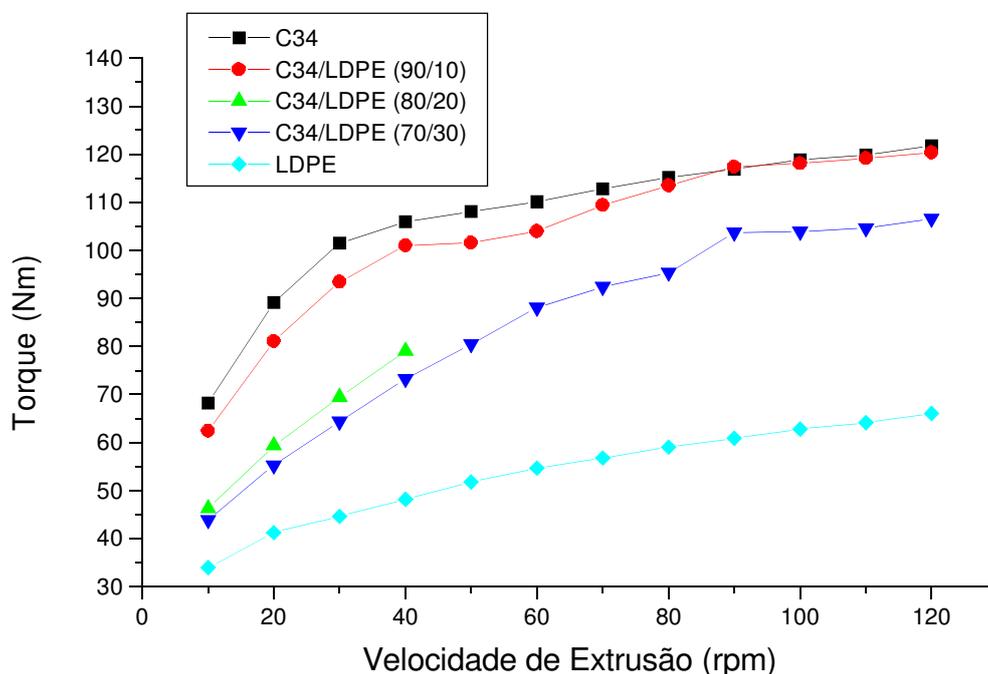


**Figura 5.7:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras, de LDPE, C4 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.

As misturas de C4/LDPE são imiscíveis e este resultado é confirmado por termogramas de DSC. Sendo estas imiscíveis, o LDPE acaba tendo a função de atuar como um agente plastificante na mistura, pois apresenta excelentes condições de processamento (elevada polidispersão). Portanto quanto maior o percentual de LDPE na mistura melhor será a processabilidade da mesma. Quando a velocidade de extrusão é aumentada, ocorre um maior cisalhamento, e o LDPE perde um pouco do seu efeito plastificante, ocorrendo uma elevação do torque em velocidades de extrusão mais altas, chegando as curvas de torque para as misturas LLDPE/LDPE com 10 % de LDPE a assumirem praticamente os mesmos valores de processamento que o LLDPE puro. Comportamento este não observado quando o percentual de mistura é elevado a 30 %, pois há bastante LDPE na mistura o que compensa o efeito do aumento da taxa de cisalhamento com o aumento da velocidade de extrusão.

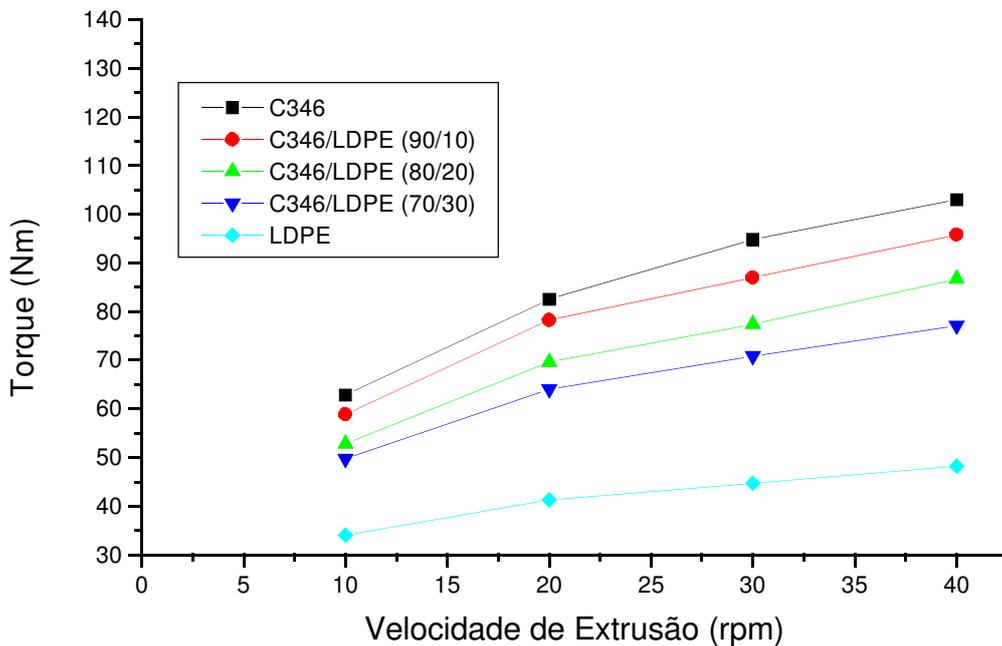
Nas misturas C34/LDPE (Figura 5.8) foi observado praticamente o mesmo comportamento que para as misturas de C4/LDPE, mas destacando-se que para um

percentual de mistura de 10 %, a altas velocidades de extrusão, ou seja, maior cisalhamento, o comportamento da mistura assume praticamente o comportamento do copolímero puro. Em percentuais de mistura mais elevados o comportamento da mistura volta ao normal, ou seja, o LDPE volta a atuar como um agente plastificante baixando o torque, melhorando a processabilidade. Mas este fator de aumento da velocidade de extrusão deve ser bem avaliado por que podem surgir defeitos no material processado com o aumento da velocidade de extrusão. Defeitos como fratura no fundido, orientação residual, entre outros.



**Figura 5.8:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras, de LDPE, C34 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.

A Figura 5.9 mostra o gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para as misturas de LLDPE/C346. No caso das misturas de C346 com LDPE podemos observar o mesmo comportamento dos outros dois copolímeros (C4 e C34), em velocidades de até 40 rpm (velocidades mais altas não foram testadas). Um aumento no percentual de LDPE na mistura diminui o torque desta (melhora a processabilidade). Podemos esperar que para velocidade maiores o comportamento seja similar ao comportamento dos outros dois copolímeros.



**Figura 5.9:** Gráfico de torque *versus* velocidade de extrusão para amostras de LDPE, C346 e misturas destes, para todas as velocidades de extrusão analisadas.

Em termos de processamento das misturas de HDPE/LLDPE, todas apresentaram um comportamento similar, sendo difícil, neste caso, determinar qual delas teve o melhor desempenho.

No caso das misturas de LLDPE/LDPE vai depender da faixa de velocidade de extrusão considerada e do percentual de LDPE na mistura. No caso de 10 % de LDPE na mistura existe uma vantagem no processamento (menor torque) para as misturas que são feitas com C34 até a velocidade de extrusão de 60 rpm, a partir daí, a vantagem passa a ser das misturas feitas com C4. Quando o percentual de LDPE na mistura é elevado para 30 %, ocorre algo similar, mas o ponto onde inverte o efeito é situado na velocidade de extrusão de 80 rpm.

### 5.2.3. Avaliação dos dados de tensão deformação das misturas de polietileno

A Tabela VII mostra os resultados dos ensaios de tensão deformação para as misturas de HDPE/LLDPE, para todos os tipos de mistura estudados nesta parte do trabalho

**Tabela VII:** Resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para as misturas de HDPE/LLDPE.

	Tensão Máxima (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)
HDPE	23 ± 2	12 ± 1	487 ± 92	725 ± 72
C4	19 ± 1	4,2 ± 0,2	864 ± 90	295 ± 33
HDPE/C4 (90/10)	20 ± 2	8,0 ± 0,7	763 ± 231	822 ± 69
HDPE/C4 (80/20)	20 ± 4	7,8 ± 0,6	706 ± 231	690 ± 28
HDPE/C4 (70/30)	21 ± 4	7,3 ± 0,5	735 ± 192	735 ± 98
C34	21 ± 1	4,3 ± 0,3	901 ± 28	226 ± 16
HDPE/C34 (90/10)	23 ± 3	9,1 ± 0,9	931 ± 55	847 ± 104
HDPE/C34 (80/20)	22 ± 3	8,8 ± 0,5	803 ± 128	794 ± 77
HDPE/C34 (70/30)	22 ± 3	8,5 ± 0,4	772 ± 50	753 ± 129
C346	24 ± 1	4,5 ± 0,2	775 ± 28	276 ± 8
HDPE/C346 (90/10)	22 ± 3	8,2 ± 0,8	613 ± 134	770 ± 53
HDPE/C346 (80/20)	22 ± 4	7,9 ± 0,7	841 ± 93	642 ± 99
HDPE/C346 (70/30)	26 ± 1	8,3 ± 1	915 ± 40	710 ± 23

Avaliando em primeiro lugar os dados de tensão máxima, podemos constatar que para as misturas de HDPE com C4 e C34, observam-se valores de tensão máxima intermediários (entre os valores dos polímeros puros), situação esperada devido à miscibilidade do material. Mas a mistura de HDPE com C346 apresenta um comportamento oposto ao esperado, ou valores abaixo do valor do HDPE ou acima do valor do C346 puro.

Quando analisamos os dados de tensão de escoamento observamos um valor de tensão de escoamento intermediário entre os valores do HDPE puro e dos copolímeros puros.

Analisando os dados de alongamento na ruptura observamos que para misturas de C4, o percentual deste na mistura pouco influencia nos valores de alongamento na ruptura. No caso das misturas de HDPE/C34 vemos um comportamento não esperado: a queda nos valores de alongamento na ruptura com o aumento de C34 na mistura, o que nos indica que a colocação de um segundo grupo lateral no polímero causa perdas para esta propriedade.

No caso das misturas de HDPE com C346, a colocação de um terceiro grupo lateral no copolímero (n-butila) causa um aumento significativo no alongamento no ponto de ruptura com o aumento do percentual de LLDPE na mistura.

Mas o que pode ser dito é que a mistura de HDPE/LLDPE apresenta bons resultados quando comparada ao HDPE puro, em termos gerais produz um material de características intermediárias aos materiais de partida, ou em certos casos como podemos ver para a mistura HDPE/C346 podemos ver um aumento do alongamento no ponto de ruptura com o aumento do percentual de C346 na mistura. Ocorreu uma pequena perda na tensão máxima e uma perda um pouco maior na tensão no escoamento, mas com bom ganho no alongamento na ruptura e conservando os valores do módulo.

Avaliando as misturas de LLDPE com LDPE, quando estas são comparadas ao LLDPE puro correspondente, pudemos constatar uma queda geral nas propriedades mecânicas da mistura, com exceção da tensão no escoamento que se manteve praticamente constante, pois os materiais puros possuem valores próximos de tensão no escoamento. A queda nas propriedades mecânicas acompanhou o incremento de LDPE na mistura, ocorrendo algumas discontinuidades. Esta perda nas propriedades mecânicas era esperada, já que as misturas LLDPE e LDPE não são miscíveis, cada uma cristalizando independentemente da outra, o que contribui para a perda nas propriedades mecânicas, mas melhora as condições de processamento. Esta análise é baseada nos resultados obtidos colocados na Tabela VIII.

**Tabela VIII:** Resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para as misturas de LLDPE/LDPE.

	Tensão Máxima (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)
LDPE	9,8 ± 0,9	3,2 ± 0,3	425 ± 100	234 ± 20
C4	19 ± 1	4,2 ± 0,2	864 ± 90	295 ± 33
C4/LDPE (90/10)	21 ± 1	4,3 ± 0,1	944 ± 63	275 ± 24
C4/LDPE (80/20)	17 ± 1	4,5 ± 0,5	801 ± 60	293 ± 34
C4/LDPE (70/30)	15 ± 1	4,6 ± 0,5	746 ± 20	273 ± 36
C34	21 ± 1	4,3 ± 0,3	901 ± 28	226 ± 16
C34/LDPE (90/10)	20 ± 1	4,0 ± 0,2	854 ± 49	291 ± 33
C34/LDPE (80/20)	19 ± 1	4,0 ± 0,1	841 ± 72	266 ± 22
C34/LDPE (70/30)	16 ± 3	4,0 ± 0,2	721 ± 31	244 ± 25
C346	24 ± 1	4,5 ± 0,2	775 ± 28	276 ± 8
C346/LDPE (90/10)	24 ± 2	4,4 ± 0,3	800 ± 53	270 ± 16
C346/LDPE (80/20)	21 ± 1	4,4 ± 0,4	550 ± 132	290 ± 28
C346/LDPE (70/30)	12 ± 2	4,6 ± 0,6	338 ± 133	276 ± 8

No caso das propriedades mecânicas a melhor mistura de HDPE/copolímero foi com o copolímero C34. Estas misturas apresentaram os melhores valores de tensão no escoamento, alongamento na ruptura e módulo.

Quando são avaliadas as misturas de LLDPE com LDPE as misturas que tem como base o copolímero C4 apresentaram o melhor comportamento (sofreram menor queda no valor de suas propriedades mecânicas). O copolímero que sofreu o pior efeito por causa da adição de LDPE foi o C346, que sofreu uma queda drástica em praticamente todas as suas propriedades mecânicas, maior ainda quando o percentual de LDPE aumenta na mistura.

#### 5.2.4. Avaliação dos dados de índice de fluidez das misturas de polietileno

Os resultados do índice de fluidez das misturas HDPE/LLDPE e LLDPE/LDPE são apresentados na Tabela IX. Nestes resultados pudemos constatar que o índice de fluidez aumentou para todas as misturas e este aumento é maior conforme é aumentado o percentual de LLDPE nas misturas deste com HDPE e o percentual de LDPE nas misturas deste com LLDPE. Tendo sido constatado um aumento bastante significativo para as misturas que continham LDPE, o que nos indica que ocorreu uma melhoria nas condições de processamento, o que é confirmado pela redução nos valores de torque para todas as misturas, em toda a faixa estudada, pois sendo as misturas de LLDPE/LDPE imiscíveis, o LDPE atua como um agente plastificante.

**Tabela IX:** Resultados dos ensaios para determinação de índice de fluidez (MFR), para as misturas de HDPE/LLDPE e LLDPE/LDPE.

	MFR (190°C, 5,0 Kg) (g/10 min)		MFR (190°C, 5,0 Kg) (g/10 min)
HDPE	0,31 ± 0,01	LDPE	9,50 ± 0,40
C4	2,50 ± 0,01	C4	2,50 ± 0,01
HDPE/C4 (90/10)	0,54 ± 0,01	C4/LDPE (90/10)	3,20 ± 0,10
HDPE/C4 (80/20)	0,86 ± 0,01	C4/LDPE (80/20)	3,30 ± 0,30
HDPE/C4 (70/30)	0,98 ± 0,01	C4/LDPE (70/30)	3,80 ± 0,10
C34	2,40 ± 0,01	C34	2,40 ± 0,01
HDPE/C34 (90/10)	0,48 ± 0,01	C34/LDPE (90/10)	3,10 ± 0,20
HDPE/C34 (80/20)	0,80 ± 0,01	C34/LDPE (80/20)	3,30 ± 0,30
HDPE/C34 (70/30)	0,93 ± 0,01	C34/LDPE (70/30)	3,60 ± 0,10
C346	1,50 ± 0,01	C346	1,50 ± 0,01
HDPE/C346 (90/10)	0,50 ± 0,01	C346/LDPE (90/10)	1,50 ± 0,10
HDPE/C346 (80/20)	0,72 ± 0,01	C346/LDPE (80/20)	1,80 ± 0,10
HDPE/C346 (70/30)	0,76 ± 0,01	C346/LDPE (70/30)	2,30 ± 0,30

O mesmo comportamento pode ser observado para as misturas de HDPE com LLDPE, quanto maior o percentual de copolímero na mistura, mais alto é o índice de fluidez da mistura. Neste caso foi observado o mesmo comportamento para todas as misturas, um aumento grande no índice de fluidez em relação ao HDPE puro quando é colocado 10 % de LLDPE na mistura. Um aumento ainda maior quando o percentual vai a 20 % e pequeno quando este vai a 30 %.

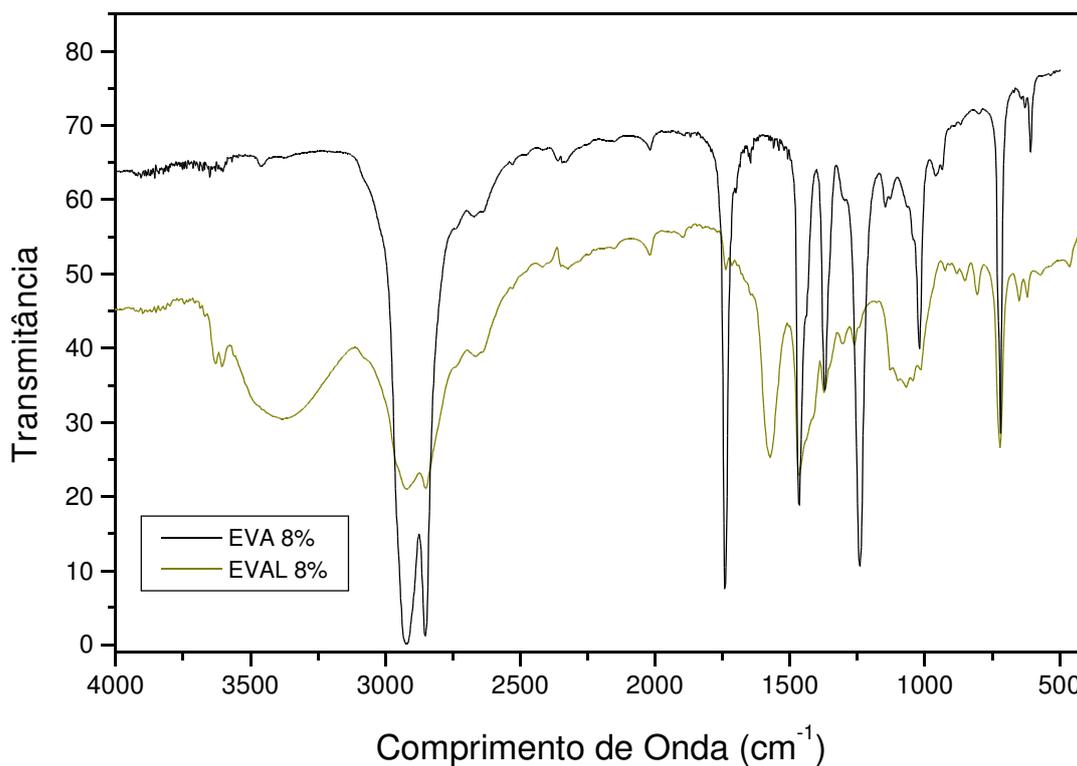
Como as misturas são miscíveis o comportamento desta tende a ser intermediário entre os dois componentes puros. Portanto podemos extrapolar que percentuais maiores ainda aumentarão o índice de fluidez, mas em valores cada vez menores até se atinja os valores dos copolímeros puros.

Para as misturas de HDPE/LLDPE os melhores resultados de índice de fluidez foram os das misturas de HDPE com C4. Também este resultado vale para as misturas de LLDPE/LDPE. Como melhores resultados foram tomados os maiores aumentos nos valores de índice de fluidez.

### 5.3. AVALIAÇÃO DOS DADOS DOS COPOLÍMEROS DE EVA E SEUS DERIVADOS

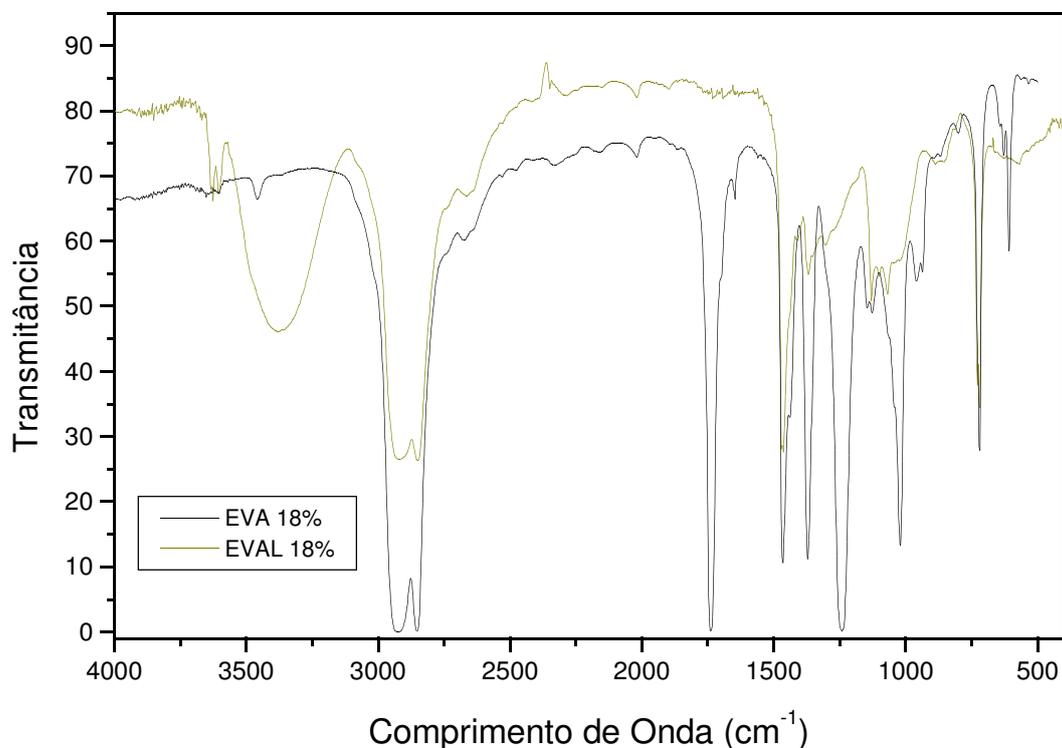
#### 5.3.1. Identificação dos EVAs sintetizados

As duas etapas da síntese tiveram o seu sucesso confirmado pelo uso da espectroscopia de infravermelho. Na primeira etapa, a hidrólise do EVA, o desaparecimento total da banda de carbonila  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$  nos EVA 8 e 18 %, e o surgimento de uma banda de hidroxila na região  $3350-3390\text{ cm}^{-1}$ , nos confirma que a reação foi total e o produto obtido foi o EVAL poli(etileno-co-álcool vinílico). Na Figura 5.10 podemos observar os espectros de infravermelho do EVA 8 % e o EVAL 8 %



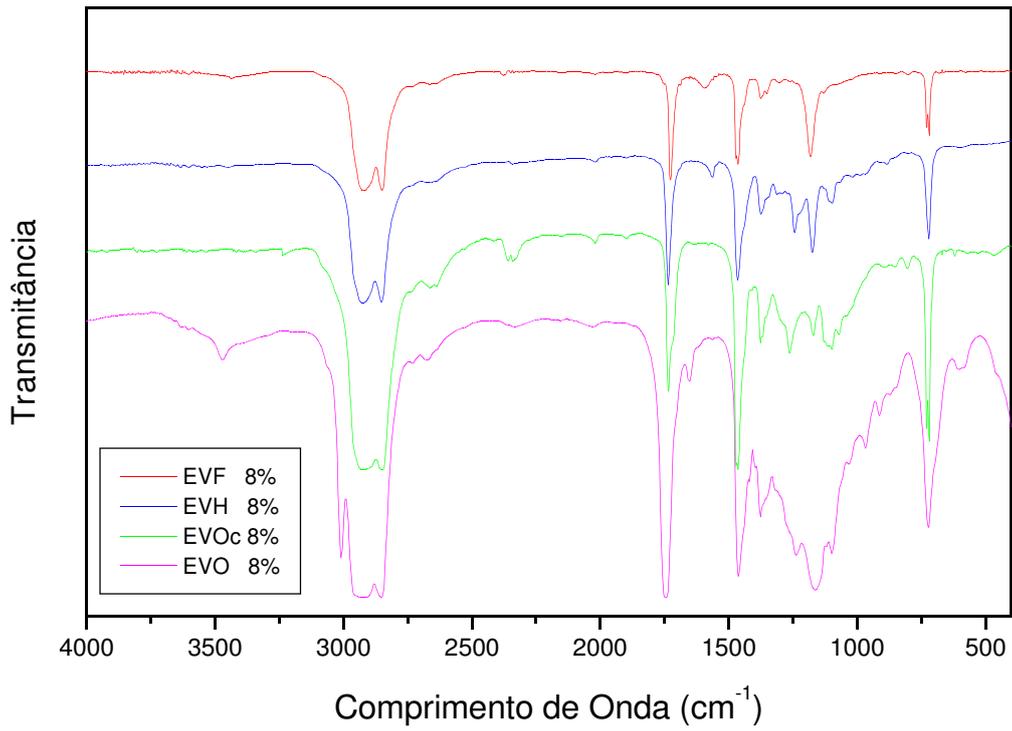
**Figura 5.10:** Espectros de infravermelho do EVA e EVAL 8 %.

Da mesma forma, na Figura 5.11 podemos observar os espectros de infravermelho do EVA 18 % e o EVAL 18 %.

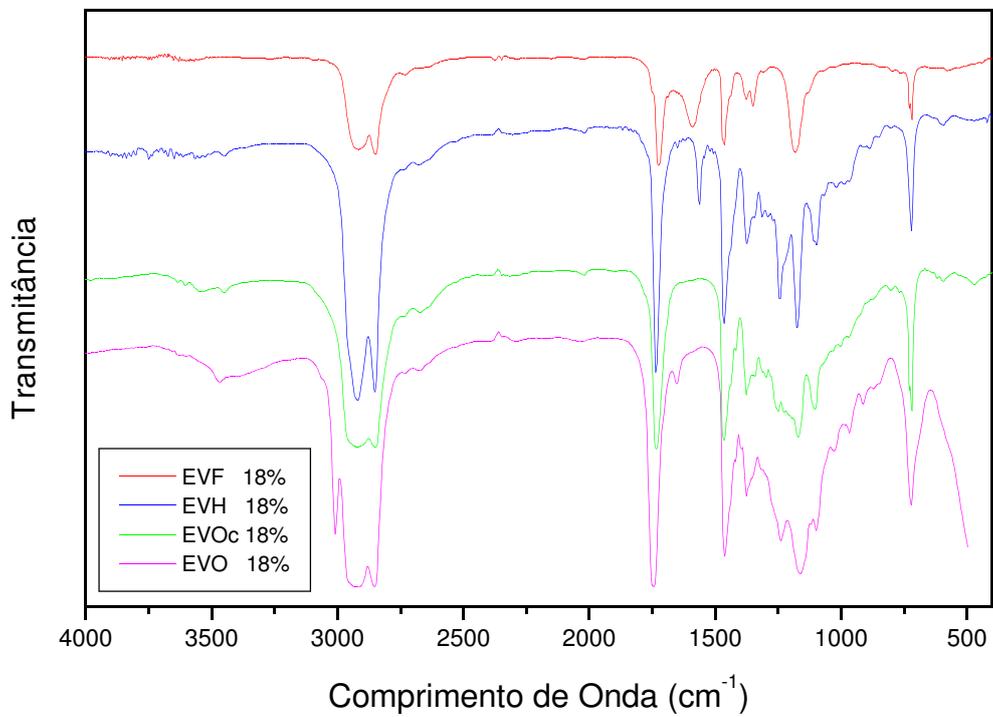


**Figura 5.11:** Espectros de infravermelho do EVA e EVAL 18 %.

Do mesmo modo, para a segunda etapa, a acilação do EVAL, podemos constatar o desaparecimento da banda de hidroxila e o ressurgimento da banda de carbonila confirmando o sucesso da segunda etapa. Este fato pode ser observado nas Figura 5.12 e 5.13, confirmando a formação dos produtos EVF, poli(etileno-co-formiato de vinila); EVH, poli(etileno-co-hexanoato de vinila); EVOc poli(etileno-co-octanoato de vinila); EVO, poli(etileno-co-oleoato de vinila).



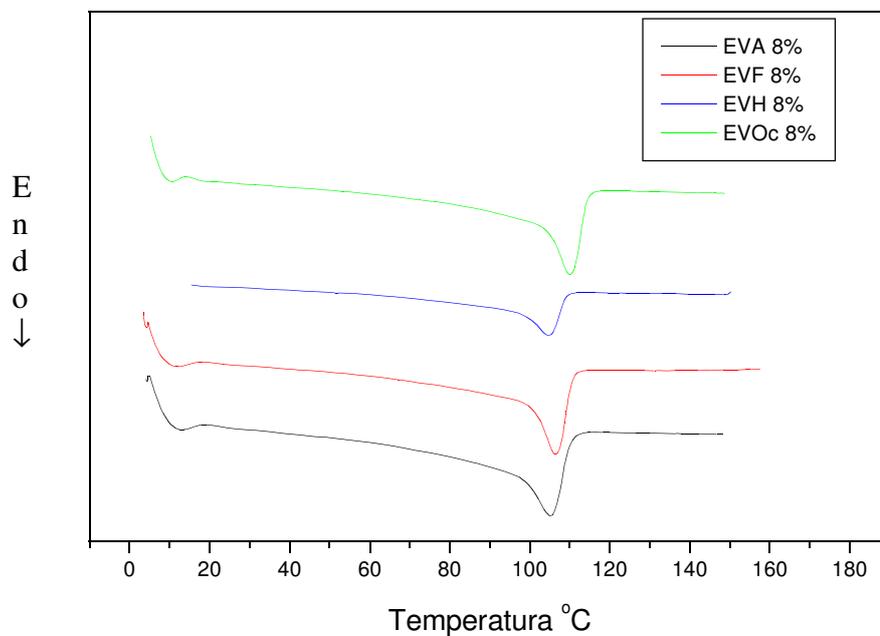
**Figura 5.12:** Espectros de infravermelho do EVF, EVH, EVOc e EVO 8 %.



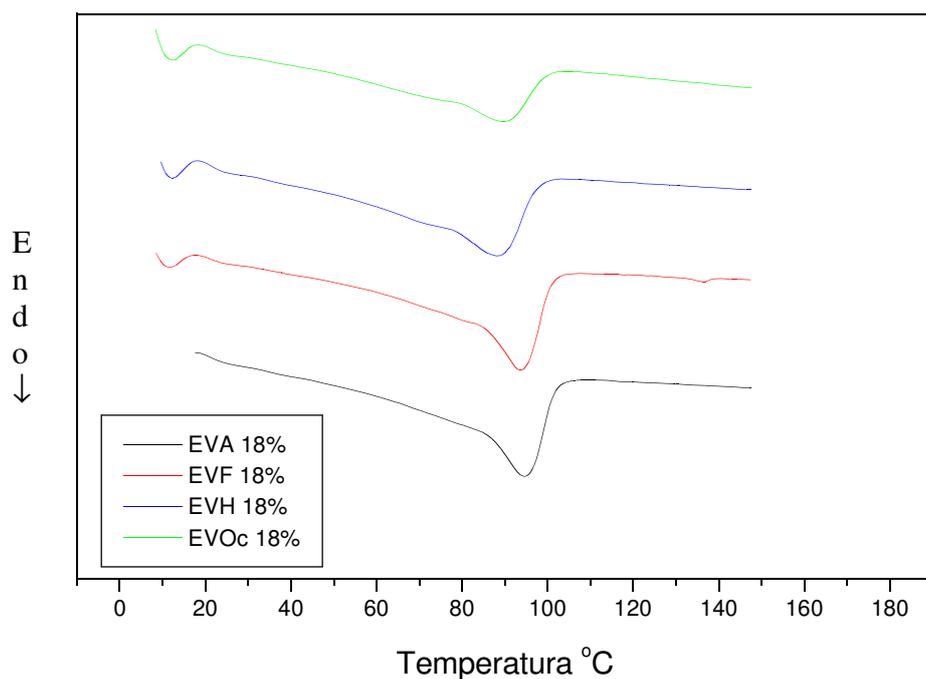
**Figura 5.13:** Espectros de infravermelho do EVF, EVH, EVOc e EVO 18 %.

### 5.3.2. DSC dos copolímeros de EVA

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram os termogramas de fusão dos copolímeros de EVA-8 e EVA-18 e seus derivados obtidos através da reação em duas etapas (hidrólise e acilação) citada nos itens 4.2.1. e 4.2.2.



**Figura 5.14:** Termogramas de fusão obtidos por DSC para copolímeros de EVA, EVF, EVH e EVOc 8 %.



**Figura 5.15:** Termogramas de fusão obtidos por DSC para copolímeros de EVA, EVF, EVH e EVOc 18 %.

É possível observar que ambos os copolímeros mostram endotermas de fusão grande que indica que há uma distribuição de tamanho cristalino. Como esperado, a temperatura de fusão é mais baixa para o copolímero com conteúdo de acetato de vinila mais alto.

**Tabela X:** Ponto de fusão obtido dos termogramas de DSC para os copolímeros de EVA 8 e 18 % e seus derivados obtidos da reação em duas etapas.

Copolímero	Ponto de Fusão (°C)
EVA 8 %	105,0
EVF 8 %	106,4
EVH 8 %	104,7
EVOc 8 %	109,9
EVA 18 %	94,6
EVF 18 %	93,7
EVH 18 %	87,9
EVOc 18 %	89,2

### 5.3.3. DMTA dos copolímeros de EVA e seus derivados

Polímeros semicristalinos, como copolímeros de acetato de vinila/etileno têm uma morfologia complexa que depende da quantidade de cadeias laterais e o modo como elas estão distribuídas ao longo da cadeia polimérica. Um modelo de três fases é usado para descrever a estrutura morfológica de um polímero semicristalino, sendo estas: uma fase cristalina, uma fase amorfa e uma região interfacial entre as duas. Em copolímeros de EVA, os grupamentos acetato de vinila não são incluídos no cristal e as temperaturas de fusão do copolímero não dependem diretamente da composição, mas dependem bastante da sucessão de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica. Então, a quantidade de acetato de vinila que se agrupa no copolímero altera a composição relativa da fase amorfa e da região interfacial.

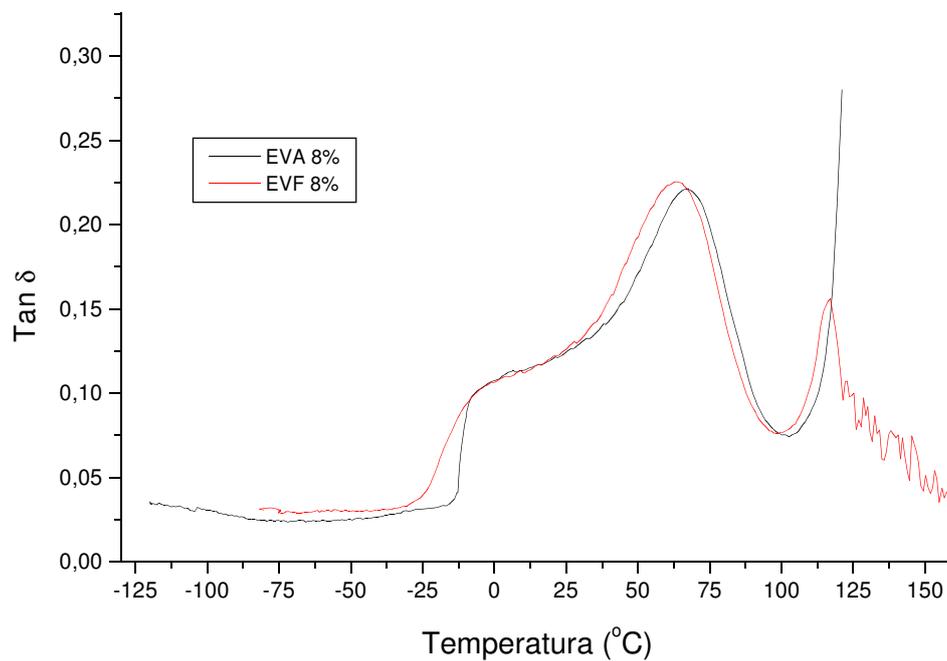
Os movimentos dos segmentos nas estruturas do polímero têm um efeito nas propriedades mecânico dinâmicas. Mas as relações entre o efeito mecânico dinâmico e a estrutura no polímero não é bem definida nas propriedades mecânico dinâmicas para copolímeros de EVA. Os picos nos espectros de DMTA podem ser definidos como transições  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

A transição  $\alpha$  está relacionada com movimentos das unidades de cadeia no interior dos cristais<sup>(56, 57, 58)</sup>. A temperatura da transição  $\alpha$  depende principalmente da densidade da fase cristalina e o método de cristalização e recristalização<sup>(59, 60)</sup>. A transição  $\beta$  é atribuída aos movimentos que acontecem dentro da região interfacial associadas com lamelas de cristal<sup>(61)</sup>. Mas esta transição pode ser associada com a transição vítrea, então aumentando com o conteúdo amorfo<sup>(62)</sup>. A transição  $\gamma$  é atribuída em polímero amorfos e cristalinos a um movimento restrito da cadeia principal que requer, pelo menos, quatro grupos  $-CH_2$  sucessivos em uma parte linear da cadeia, e este mecanismo de movimento é conhecido como de eixo de manivela. A Tabela XI, mostra a temperatura de transição vítrea obtida das curvas de  $E'$  para as amostras de EVA 8 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 8 %.

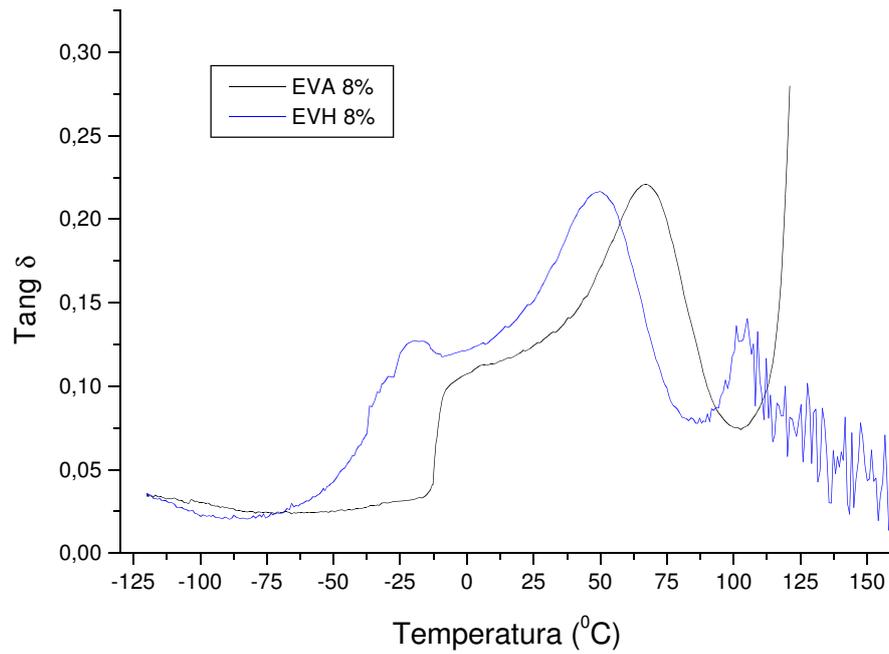
**Tabela XI:** Temperatura de transição vítrea para as amostras de EVA 8 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 8 %.

Copolímero	T <sub>g</sub> (°C)
EVA	-3,6
EVF	-25,7
EVH	-43,0
EVOc	-30,5

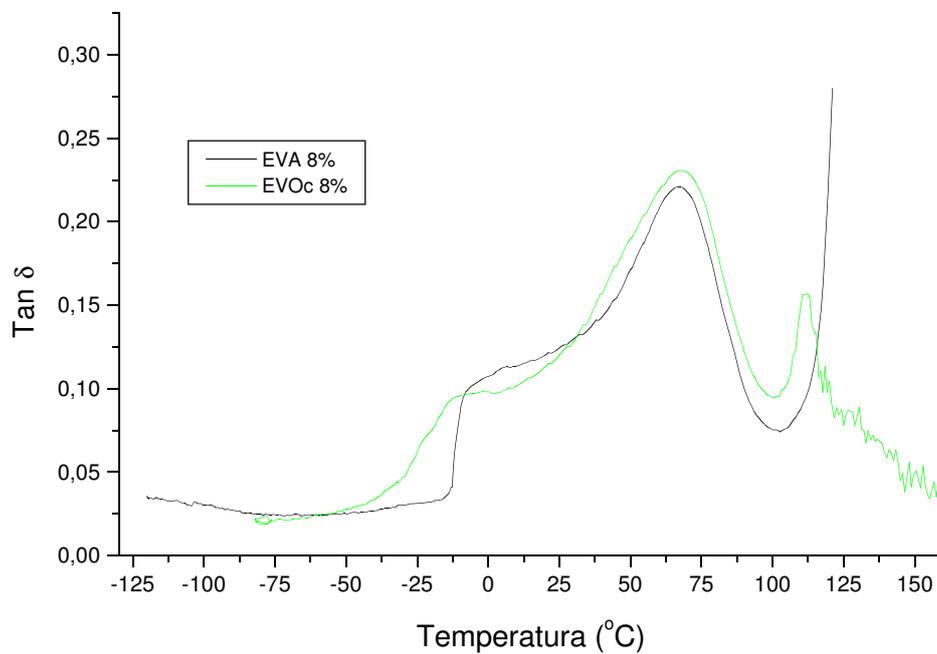
As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 mostram as curvas de DMTA para ( $\tan \delta$ ) *versus* temperatura para EVA-8/EVF-8, EVA-8/EVH-8 e EVA-8/EVOc-8, respectivamente.



**Figura 5.16:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  *versus* temperatura para EVA-8/EVF-8.



**Figura 5.17:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  versus temperatura para EVA-8/EVH-8.



**Figura 5.18:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  versus temperatura para EVA-8/EVH-8.

O EVA-8 mostra uma transição grande entre -12 e 100°C, com um máximo em torno de 68°C e um ombro a -10°C. O ombro a -10°C na curva de DMTA do EVA é característico de uma transição  $\beta$  e o pico principal (68°C) é atribuído a uma transição  $\alpha$  e é devido aos movimentos dos grupos laterais (-OCOCH<sub>3</sub>). Isto pode ser acompanhado por distorções locais da cadeia principal. O grupo lateral se move como um todo sobre o laço que o une à cadeia principal e seu movimento pode ser pequeno devido ao átomo de oxigênio adjacente para a cadeia principal. O ombro observado a baixa temperatura (-10°C) provavelmente pode ser atribuído a um movimento interno do grupo lateral, sem interação com a cadeia principal.

Quando o grupo acetato no EVA-8 é substituído pelo grupo formiato (EVF-8), (Figura 5.16), é observada uma pequena troca na transição  $\beta$  para uma temperatura mais baixa ( $\cong 2^\circ\text{C}$  abaixo), e com o pico  $\alpha$  apresentando um máximo a  $\cong 64^\circ\text{C}$ .

Quando o grupo acetato é substituído pelo grupo hexanoato EVH-8, é possível observar dois máximos, o primeiro a -17°C e o segundo a 50°C (Figura 5.17). O desenvolvimento de um pico novo a -17°C e o deslocamento do máximo de pico para uma temperatura mais baixa (de  $\cong 68^\circ\text{C}$  para  $\cong 50^\circ\text{C}$ ) pode ser atribuído a um efeito de plastificação causado pela ramificação mais longa. Deste modo, o deslocamento para temperatura mais baixa é devido a um aumento no volume livre das fases não cristalinas e, conseqüentemente, um aumento na mobilidade da cadeia.

Embora seja observado um deslocamento significativo da transição para temperatura mais baixa com a mudança para o grupo hexanoato, quando o grupo acetato é substituído pelo grupo octanoato que é que mais longo que o grupo hexanoato, o deslocamento para uma temperatura mais baixa é muito menor. O deslocamento para mais baixa temperatura indica um aumento da mobilidade molecular (ou cadeia), devido a um efeito de plastificação e a possível explicação para o comportamento inesperado apresentado pelo copolímero de EVOc-8 seria que este copolímero possui um grupo lateral mais longo (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>), podendo aumentar as interações entre as cadeias, restringindo os movimentos e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento da temperatura.

É importante dizer que o grupo hexanoato apresenta um comportamento diferente no processo de relaxamento quando comparado com o grupo octanoato. Em todos os três casos, os copolímeros mostram transições com formas

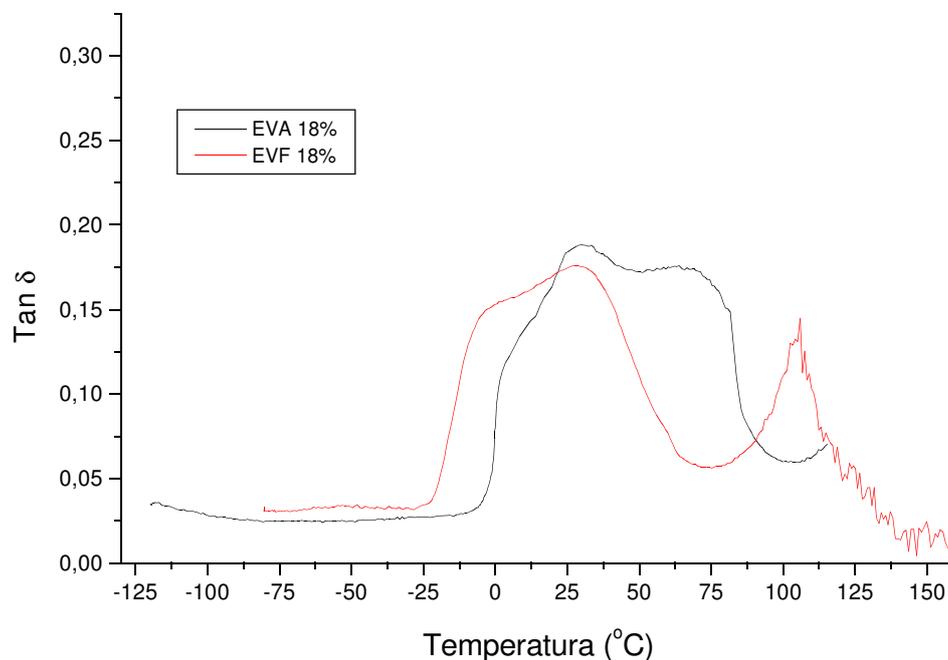
semelhantes e ocorre apenas um deslocamento das transições para uma temperatura mais baixa.

A Tabela XII, mostra a temperatura de transição vítrea obtida das curvas de  $E'$  para as amostras de EVA 18 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 18 %.

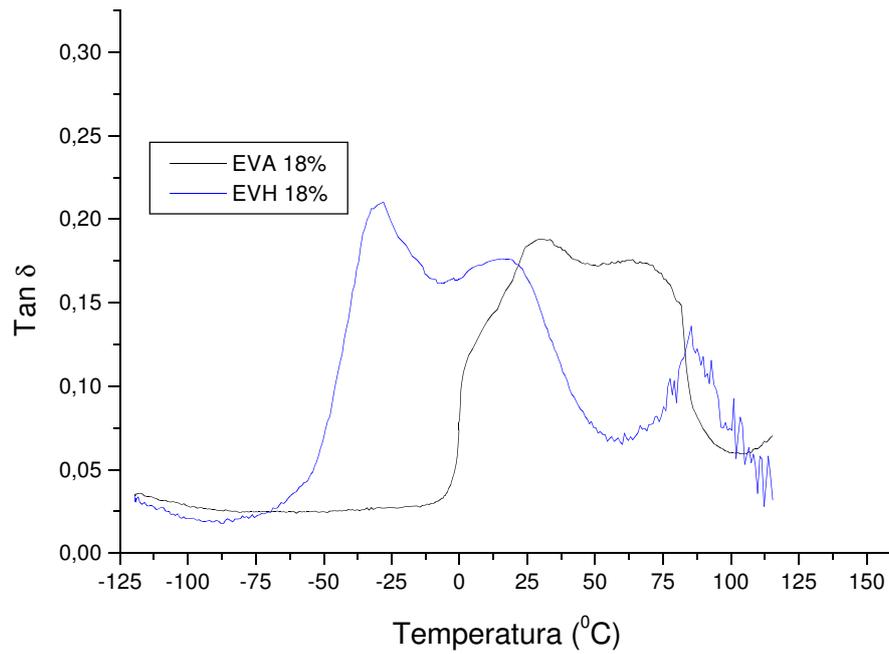
**Tabela XII:** Temperatura de transição vítrea para as amostras de EVA 18 % e seus derivados obtidos a partir das reações de acilação do EVAL 18 %.

Copolímero	Tg (°C)
EVA	-1,0
EVF	-22,8
EVH	-52,7
EVOc	-43,2

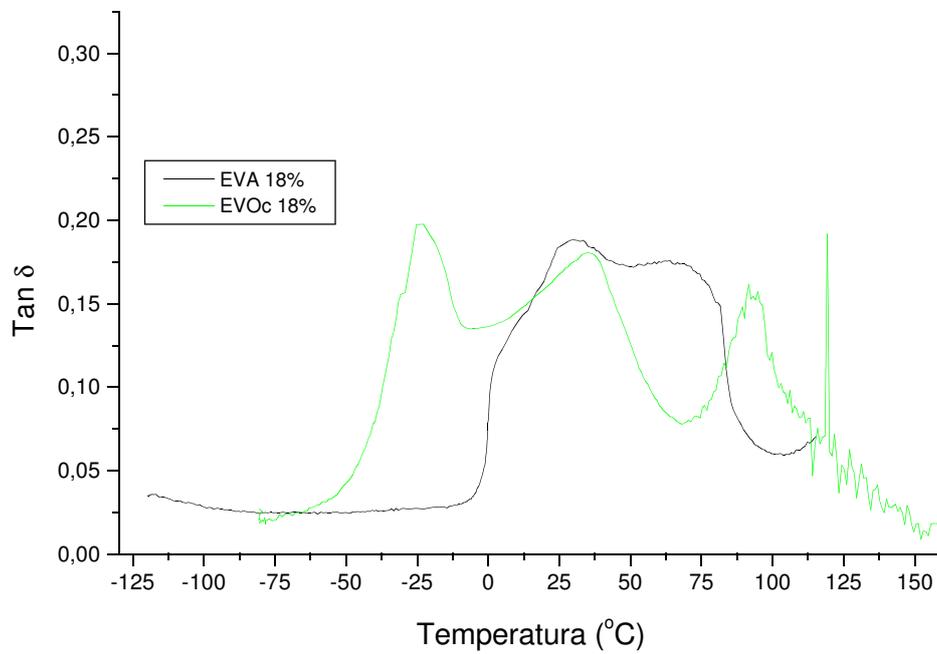
Nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 são apresentadas as curvas de DMTA para ( $\tan \delta$ ) *versus* temperatura para EVA-18/EVF-18, EVA-18/EVH-18, EVA-18/EVOc-18, respectivamente.



**Figura 5.19:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  *versus* temperatura para EVA-18/EVF-18.



**Figura 5.20:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  versus temperatura para EVA-18/EVH-18.



**Figura 5.21:** Curvas de DMTA mostrando  $\tan \delta$  versus temperatura para EVA-18/EVOc-18.

Comparando estas curvas com as obtidas para copolímeros com 8 % de grupos laterais, é possível observar uma diferença nas formas das curvas de  $\tan \delta$  versus temperatura e também um deslocamento para temperaturas mais baixas.

O EVA-18 mostra uma transição entre  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  e é possível observar dois máximos, um deles a  $\cong 29^{\circ}\text{C}$  e o segundo a  $\cong 70^{\circ}\text{C}$ , também há uma evidência de um ombro a  $\cong 0^{\circ}\text{C}$ . A relação entre as áreas do pico de baixa temperatura e os picos de temperatura mais alta é quase semelhante, diferentemente do que é observado para o EVA-8. Talvez causada pela concentração mais alta de grupamentos acetato de vinila, há uma interação entre os grupos laterais desde que eles sejam distribuídos ao longo da cadeia polimérica próximos uns dos outros. Também, ali ocorre uma diminuição na cristalinidade com o aumento da quantidade de acetato de vinila, sendo esperado um aumento nas fases interfacial e amorfa. Então, há um aumento no volume relativo dos segmentos de cadeia na interface cristal-amorfa.

Nas curvas de EVF-18 é possível observar um deslocamento dos picos para temperatura mais baixa quando este é comparado ao EVA 18 %, a transição se torna mais estreita e é difícil de dividir os picos em dois processos diferentes. Há uma diminuição na intensidade da transição observada no pico localizado a temperatura mais baixa. Esta mudança na forma da curva pode ser relacionada à mudança no tamanho do grupo lateral.

Quando o grupamento acetato é substituído pelo grupamento hexanoato, é possível observar dois máximos, um a  $\cong -35^{\circ}\text{C}$  e o outro a  $\cong 13^{\circ}\text{C}$ . Além do deslocamento para temperatura mais baixa, o pico a  $\cong -35^{\circ}\text{C}$  é mais intenso. Quando o grupamento acetato é trocado pelo grupamento octanoato também é possível observar dois máximos, um a  $\cong -30^{\circ}\text{C}$  e o segundo a  $\cong 35^{\circ}\text{C}$ , de forma semelhantemente aos copolímeros com 8 % de grupos laterais, o deslocamento para temperatura mais baixa é menor do que o observado para o EVH-18.

As diferenças nas formas das curvas quando comparando os copolímeros com 8 % e 18 % de teor de comonômero, se deve ao teor de comonômero, porque nos copolímeros com conteúdo de comonômero mais alto, os grupos podem interagir entre si. Então, a intensidade da transição a temperatura mais baixa pode ser aumentada porque o movimento interno dentro do grupo lateral é afetado pela

presença de outros grupos laterais em uma posição próxima na cadeia polimérica e também pela presença de outras cadeias.

Este deslocamento para temperatura mais baixa não tem relação com fase cristalina no polímero. O aumento de cristalização mostrou que a mudança do grupamento acetato para o grupamento formiato aumenta a cristalinidade do polímero. Conseqüentemente a curva mostra que o pico a 29,8°C e 63,9°C no EVA-18 não tem relação com fase de cristalina no polímero.

Está claro nas curvas de  $\tan \delta$  *versus* temperatura para o EVH-18 e EVOc-18 a caracterização de dois picos, e estes podem ser relacionados com o grupo introduzido no EVA-18. O deslocamento dos picos para a região de temperatura mais baixa pode ser explicado pelo efeito do grupo lateral que age como um plastificante na fase amorfa do polímero, porém é interessante observar aquele deslocamento de temperatura não é proporcional ao volume do grupo, e este comportamento foi observado no EVA-8 e no EVA-18.

Esta relação parece mostrar que estes picos devem ser considerados como relaxamento- $\beta$ , e podemos então, designar para o EVA dois tipos de transições, a transição  $\beta_1$  e  $\beta_2$ .

Evidentemente, o comportamento das amostras no DTMA está relacionado com o grupo introduzido na cadeia do polímero, e que esta relação está associada com a parte amorfa da estrutura do polímero.

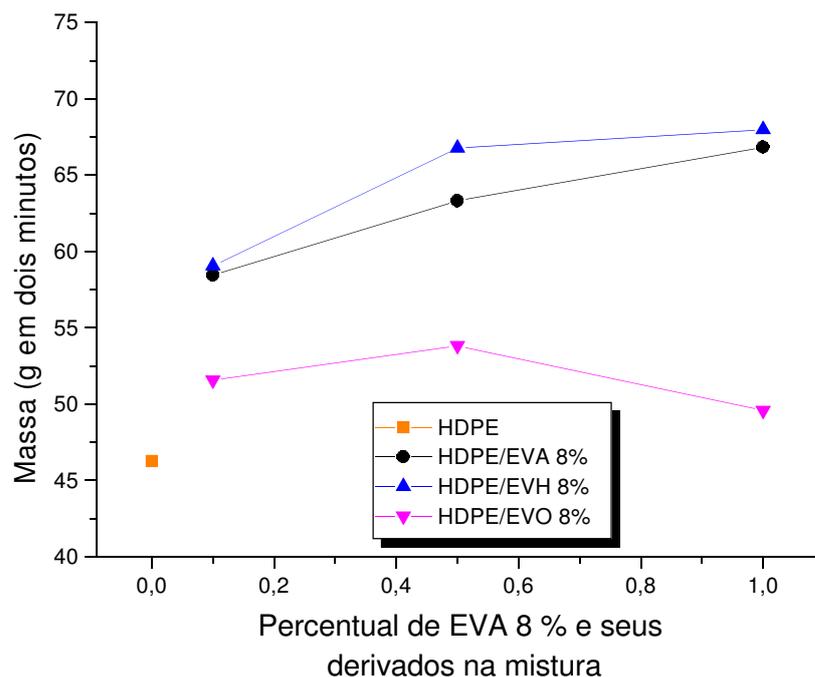
Assim é possível afirmar que dois fatores influenciam no aparecimento das transições no EVA, o percentual e o volume do comonômero.

#### **5.3.4. Avaliação das características de processamento das misturas de HDPE com copolímeros de EVA**

Nesta parte do trabalho foi feita uma primeira avaliação das misturas de HDPE/EVA. Foram feitos testes iniciais de misturas de HDPE com copolímeros de EVA comercial para avaliar a capacidade do copolímero de EVA atuar como agente de melhora de processamento do HDPE, por isso escolheu-se trabalhar com percentuais de mistura baixos, até 1 %. Os resultado nos surpreenderam bastante e nos levaram a ampliar esta parte do trabalho, com a redução da quantidade de copolímero de EVA na mistura e troca do grupo lateral da cadeia do copolímero de

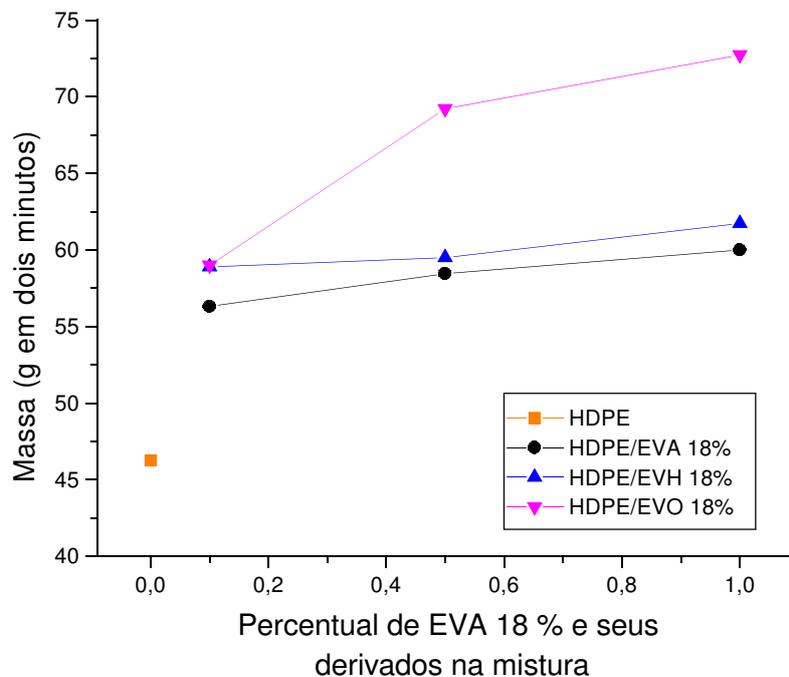
EVA para avaliar a sua influência no processamento e nas propriedades mecânicas. Esperava-se que o aumento da cadeia lateral no copolímero de EVA provocasse uma melhora no escoamento das misturas. Porém este comportamento não ficou evidenciado perfeitamente nos experimentos.

Foram avaliados 3 percentuais de mistura 0,1; 0,5 e 1 % de copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 % misturados com HDPE, e foram escolhidos para esterificação do grupo lateral do copolímero de EVA ácidos com tamanho de cadeia maior que o tamanho da cadeia original do copolímero de EVA de partida, e que tivessem um custo baixo, por isso optou-se pelo ácido hexanóico e pelo ácido oleico. Foi escolhida uma velocidade de processamento 50 rpm e um perfil de temperatura, igual ao perfil 1 (Tabela II). Em todas as misturas que foram realizadas obteve-se uma quantidade de massa por tempo maior que a massa obtida para o HDPE processado puro, independente do grupo lateral ou do tipo de EVA e percentual de mistura.



**Figura 5.22:** Gráfico da massa extrudada (em dois minutos de extrusão) *versus* percentual de EVA (8 %) e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 % utilizados na mistura, para a avaliação do processamento do material.

Para os copolímeros de EVA 8 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 %, com exceção do EVO [poli(etileno-co-oleato de vinila)], quanto maior o percentual de agente na mistura, maior a quantidade de material processado, e tendo uma vantagem na quantidade de material obtido do processo de extrusão quando foi utilizado EVH, [poli(etileno-co-hexanoato de vinila)] na mistura com HDPE. Este comportamento observado nos sugere que um pequeno aumento na cadeia lateral do polímero usado como plastificante gera uma melhoria no processamento, mas quando esta cadeia lateral atinge um determinado tamanho, seu efeito é reduzido, sendo mais reduzido para maiores percentuais de mistura. Tal comportamento deve estar ligado à forma que a macromolécula adquire com ramificações extensas, o que não é observado no caso do EVA e EVH.



**Figura 5.23:** Gráfico da massa extrudada (em dois minutos de extrusão) *versus* percentual de EVA (18 %) e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 18 % utilizados na mistura, para a avaliação do processamento do material.

Quando avaliamos as misturas de HDPE com copolímeros de EVA 18 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 %, (Figura 5.23), podemos constatar que quanto maior o teor de copolímero de EVA na mistura maior é a quantidade de material obtido no processamento. Sendo que aqui notamos um efeito

diferente do que foi visto para os copolímeros de EVA 8 % e seus derivados, pois neste caso, quanto maior a cadeia lateral mais material foi extrudado. Podemos dizer que quanto maior a cadeia lateral mais baixa se tornou a viscosidade da mistura. O que nos leva a concluir que um teor maior de acetato de vinila (ou derivados), ou seja, maior quantidade de grupos laterais no polímero, faz com que os copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL 8 %, se tornem um agente plastificante melhor, reduzindo ainda mais a viscosidade da mistura, deixando o material com características melhores de processamento.

No caso dos copolímeros de EVA 18 % houve uma mudança drástica no comportamento da mistura com EVO [poli(etileno-co-oleato de vinila)], que aqui sofreu um aumento contínuo da massa obtida no processamento e sendo o melhor agente plastificante de todos, pelo menos quando só se leva em conta o critério de processamento. Este fato está relacionado a dois fatores; o tamanho do grupo lateral e o percentual deste no copolímero.

### **5.3.5. Avaliação do efeito do grupo lateral no processamento da mistura HDPE/EVA**

Através de uma extrapolação da concentração dos grupos laterais em função da massa esperamos conseguir determinar qual a diferença entre o uso do EVA 8 % e o EVA 18 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL, quando a concentração de grupos laterais na mistura destes com o HDPE é a mesma. Para isso foi escolhido o percentual de mistura de 99,9 % de HDPE e 0,1 % de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL e diluído os copolímeros que apresentam 18 % de grupos laterais, até a equivalência entre estes e os que contêm 8 % de grupos laterais. Estas misturas foram processadas e os valores da massa obtida por tempo são colocados na Tabela XIII.

**Tabela XIII:** massa obtida em dois minutos, no processo de extrusão das misturas HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

Teor de VA⇒	Massa extrudada (g/2 min)			
	Puro	8 %	18 %	18 %*
HDPE	46,3	---	---	---
EVA		58,4	56,3	55,8
EVH		59,0	58,9	57,4
EVO		51,6	59,0	55,6

\*nesta coluna os copolímeros sofreram diluição.

Como podemos observar quando é feita a equivalência dos grupos laterais em função da massa molar, vemos que os copolímeros com menor percentual de grupos laterais tem uma atuação melhor como agente plastificante do que os que contém um maior percentual de grupos laterais. Portanto não é só o percentual de grupos laterais presentes no copolímero, que indicam a sua melhor atuação como agente plastificante, mas o principal fator que controla seu uso como plastificante é a forma que estes grupos estão distribuídos. Quando a molécula do copolímero apresenta um percentual maior de grupos laterais, isto é, estão mais próximos uns dos outros, diminui o seu efeito como agente plastificante.

### 5.3.6. Avaliação dos dados de tensão deformação das misturas de HDPE com copolímeros de EVA

A Tabela XIV mostra os resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para misturas de HDPE com copolímeros de EVA 8 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

**Tabela XIV:** Resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para as misturas de HDPE com copolímeros de EVA 8 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

	Tensão Máxima (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)
HDPE	23 ± 2	12 ± 1	487 ± 92	725 ± 72
HDPE/EVA 8 % (99,9/0,1)	21 ± 1	11 ± 1	211 ± 95	676 ± 83
HDPE/EVA 8 % (99,5/0,5)	23 ± 1	14 ± 3	209 ± 75	726 ± 194
HDPE/EVA 8 % (99,0/1,0)	21 ± 2	12 ± 2	225 ± 153	568 ± 44
HDPE/EVH 8 % (99,9/0,1)	21 ± 2	12 ± 2	225 ± 110	560 ± 39
HDPE/EVH 8 % (99,5/0,5)	22 ± 1	11 ± 1	499 ± 260	598 ± 55
HDPE/EVH 8 % (99,0/1,0)	23 ± 3	12 ± 1	196 ± 107	676 ± 78
HDPE/EVO 8 % (99,9/0,1)	21 ± 1	12 ± 2	276 ± 192	588 ± 97
HDPE/EVO 8 % (99,5/0,5)	22 ± 1	11 ± 1	767 ± 281	604 ± 32
HDPE/EVO 8 % (99,0/1,0)	21 ± 1	10 ± 1	458 ± 50	567 ± 31

Pode-se observar que a tensão no ponto de escoamento não apresentou diferença significativa, quando comparada ao HDPE puro. Porém no caso do alongamento na ruptura e tensão máxima observa-se que a variação dos resultados é muito maior do que o observado para o material de partida. No caso do módulo, a introdução do agente de processamento provocou uma perda se comparado com o material de partida. Esta perda do módulo pode indicar uma maior capacidade de deformação, o que deve estar relacionado com a facilidade de extrusão das misturas. A queda nas propriedades mecânicas pode ser atribuída a uma incompatibilidade da mistura, o EVA ou seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL, podem estar inibindo uma parte da cristalização no HDPE e com isso diminuindo as propriedades mecânicas da mistura. A Tabela XV mostra os resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação para misturas de HDPE com copolímeros de EVA 18 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

**Tabela XV:** Resultados dos ensaios de tensão deformação para as misturas de HDPE com copolímeros de EVA 18 % e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

	Tensão Máxima (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)
HDPE	23 ± 2	12 ± 1	487 ± 92	725 ± 72
HDPE/EVA 18 % (99,9/0,1)	24 ± 1	9,5 ± 0,9	688 ± 321	919 ± 77
HDPE/EVA 18 % (99,5/0,5)	21 ± 1	9, ± 0,8	283 ± 49	922 ± 46
HDPE/EVA 18 % (99,0/1,0)	18 ± 1	8,7 ± 0,6	175 ± 107	825 ± 94
HDPE/EVH 18 % (99,9/0,1)	23 ± 1	8,7 ± 1,5	339 ± 187	893 ± 65
HDPE/EVH 18 % (99,5/0,5)	21 ± 2	8,3 ± 0,6	217 ± 78	879 ± 45
HDPE/EVH 18 % (99,0/1,0)	22 ± 1	8,6 ± 1,1	103 ± 36	830 ± 31
HDPE/EVO 18 % (99,9/0,1)	25 ± 2	9,4 ± 1,4	710 ± 349	846 ± 106
HDPE/EVO 18 % (99,5/0,5)	23 ± 1	9,9 ± 0,8	10 ± 2	937 ± 100
HDPE/EVO 18 % (99,0/1,0)	19 ± 3	10 ± 2	5,0 ± 1	910 ± 147

Foi observado que as propriedades mecânicas das misturas de HDPE com EVA 18% e seus derivados, apresentam um comportamento diferente das misturas de HDPE com EVA 8 % e seus derivados. Constatamos um aumento generalizado do módulo para todas as misturas independente da cadeia lateral incorporada ao polímero e o percentual de mistura usado. Também pode ser constatada uma queda generalizada no valor da tensão de escoamento para todas as misturas, independente do grupo lateral incorporado a cadeia e do percentual de mistura.

Um efeito estranho e que vai merecer um estudo mais aprofundado ocorreu nas misturas com EVO [poli(etileno-co-oleato de vinila)], em que o percentual mais baixo de mistura forneceu um excelente material, com ótimos ganhos no processamento e propriedades mecânicas superiores ao HDPE, adições de maiores quantidades na mistura fizeram com que o material perdesse a sua característica elástica, tendo seu alongamento na ruptura drasticamente reduzido.

### **5.3.7. Avaliação dos dados de índice de fluidez das misturas de HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL**

Olhando em primeiro lugar as misturas que utilizam EVA com 8 % de teor de acetato de vinila e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL, podemos observar que em todos os casos ocorreu o aumento do índice de fluidez para todas as misturas destes com HDPE. Este aumento é proporcional a quantidade de um determinado EVA ou seu derivado na mistura, quanto maior o percentual de um determinado EVA ou derivado na composição da mistura, maior será o índice de fluidez, o que a princípio está corroborando os resultados de aumento na massa obtida durante o processamento das misturas, quando comparadas com o HDPE puro.

Quando foram analisadas as misturas compostas por EVA 18 % e seus derivados, pudemos constatar praticamente o mesmo comportamento, só que no caso destas misturas ocorreram algumas variações que não foram observadas para as misturas de HDPE com EVA 8 % e seus derivados. Somente no caso de EVA 18 % é que pode ser observado o aumento do índice de fluidez com o aumento do percentual de EVA na mistura, nos outros casos houve uma variação anômala. A tabela XVI traz os resultados de MFR para todas as misturas de HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL, usados neste trabalho.

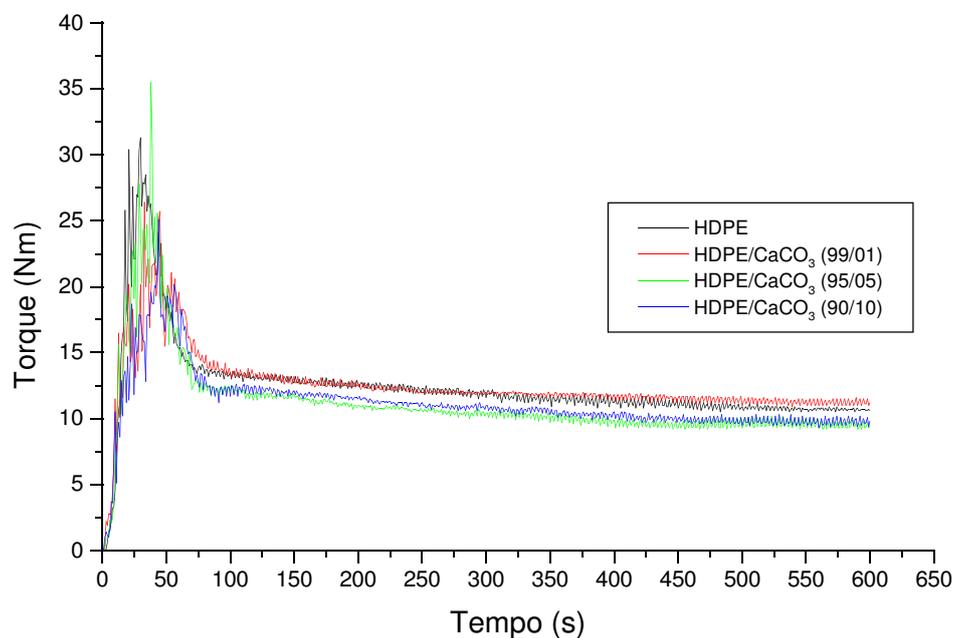
**Tabela XVI:** Resultados dos ensaios para determinação de índice de fluidez (MFR), para as misturas HDPE com copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da reação de acilação do EVAL.

	MFR (190°C, 5,0 Kg) (g/10 min)		MFR (190°C, 5,0 Kg) (g/10 min)
HDPE	0,31 ± 0,01	HDPE	0,31 ± 0,01
HDPE/EVA 8 % (99,9/0,1)	0,34 ± 0,01	HDPE/EVA 18 % (99,9/0,1)	0,32 ± 0,01
HDPE/EVA 8 % (99,5/0,5)	0,35 ± 0,01	HDPE/EVA 18 % (99,5/0,5)	0,33 ± 0,01
HDPE/EVA 8 % (99,0/1,0)	0,36 ± 0,01	HDPE/EVA 18 % (99,0/1,0)	0,36 ± 0,01
HDPE/EVH 8 % (99,9/0,1)	0,34 ± 0,01	HDPE/EVH 18 % (99,9/0,1)	0,33 ± 0,01
HDPE/EVH 8 % (99,5/0,5)	0,35 ± 0,01	HDPE/EVH 18 % (99,5/0,5)	0,33 ± 0,01
HDPE/EVH 8 % (99,0/1,0)	0,37 ± 0,01	HDPE/EVH 18 % (99,0/1,0)	0,35 ± 0,01
HDPE/EVO 8 % (99,9/0,1)	0,33 ± 0,01	HDPE/EVO 18 % (99,9/0,1)	0,34 ± 0,01
HDPE/EVO 8 % (99,5/0,5)	0,34 ± 0,01	HDPE/EVO 18 % (99,5/0,5)	0,37 ± 0,01
HDPE/EVO 8 % (99,0/1,0)	0,33 ± 0,01	HDPE/EVO 18 % (99,0/1,0)	0,35 ± 0,01

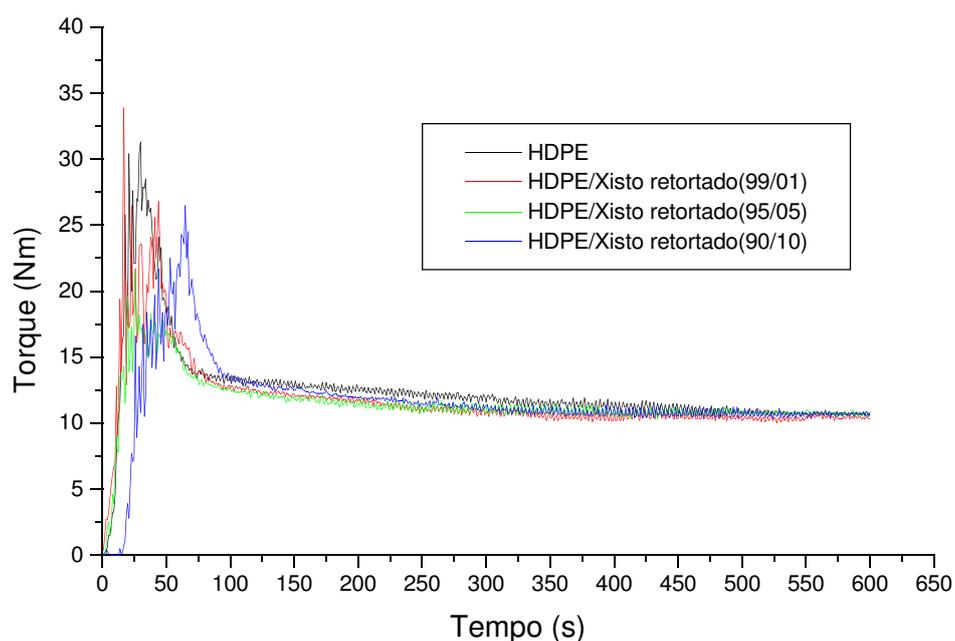
## 5.4. ANALISE DAS MISTURAS HDPE/CaCO<sub>3</sub> E HDPE/XISTO RETORTADO

### 5.4.1. Avaliação das características de processamento das misturas de polietileno carga

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram os gráficos de torque *versus* tempo durante a obtenção das misturas HDPE/CaCO<sub>3</sub>, e HDPE/xisto retortado.



**Figura 5.24:** Curvas de torque *versus* tempo para misturas de HDPE/carbonato de cálcio.



**Figura 5.25:** Curvas de torque *versus* tempo para misturas de HDPE/xisto retornado.

Pode ser observado que quando usado  $\text{CaCO}_3$  como carga não há uma tendência no comportamento torque com o aumento da quantidade de carga. A introdução de  $\text{CaCO}_3$  no HDPE diminui o fluxo da mistura, e este comportamento afeta a viscosidade (torque) de um modo não proporcional, ou seja, quanto maior o percentual de  $\text{CaCO}_3$  na mistura não se pode afirmar como a viscosidade no durante a obtenção desta irá variar, um comportamento bem diferente foi observado por Petraru et al.<sup>(63)</sup>, onde o aumento do percentual de  $\text{CaCO}_3$  na mistura com HDPE provoca um aumento no torque de processamento da mesma.

Quando xisto retornado é usado como carga, o mesmo comportamento seria esperado, porém tal não ocorreu. Todas as curvas de torque tendem a um mesmo valor independente do percentual de xisto retornado na mistura. O resíduo de coque no xisto pode atuar como um agente lubrificante, evitando um aumento na viscosidade (torque). Tal comportamento sugere que algum material orgânico ainda esteja disponível na superfície do xisto retornado, por isso diminuindo a taxa de cisalhamento entre as camadas de HDPE e xisto retornado.

#### 5.4.2. Avaliação dos dados de tensão *versus* deformação das misturas de HDPE/CaCO<sub>3</sub> e HDPE/xisto retortado

As propriedades mecânicas do HDPE e suas misturas HDPE/CaCO<sub>3</sub> e HDPE/xisto retortado como uma função do percentual de carga, estão na Tabela XVII.

**Tabela XVII:** Propriedades mecânicas da misturas de HDPE/carga.

HDPE (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	xisto retortado (%/μm)	Tensão Máxima (MPa)	Elongação na Tensão Máxima (%)	Tensão no Ponto de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
100	0	0	223 ± 12	13 ± 2	166 ± 19	393 ± 128,
99	01	0	224 ± 7	13 ± 2	136 ± 17	226 ± 169
95	05	0	234 ± 8	13 ± 2	148 ± 6	70 ± 37
90	10	0	223 ± 12	11 ± 1	141 ± 9	26 ± 13
99	0	1/125	221 ± 9	12 ± 2	150 ± 18	127 ± 75
95	0	5/125	218 ± 10	11 ± 1,	162 ± 12	152 ± 86
90	0	10/125	232 ± 17	10 ± 1	-----	-----
80	0	20/125	223 ± 18	11 ± 2	-----	-----
99	0	01/83	218 ± 15	13 ± 3	150 ± 21	118 ± 94
95	0	05/83	228 ± 12	12 ± 2	155 ± 10	171 ± 151
90	0	10/83	222 ± 17	13 ± 1	133 ± 17	102 ± 87
80	0	20/83	206 ± 56	9 ± 4	-----	-----
99	0	01/10	224 ± 14	11 ± 1	138 ± 16	72 ± 43
95	0	05/10	223 ± 17	11 ± 1	-----	-----
90	0	10/10	217 ± 13	13 ± 1	-----	-----

A tensão no ponto de ruptura observada na Tabela XIV da mistura de HDPE/CaCO<sub>3</sub> tem o mesmo valor em todas as concentrações de CaCO<sub>3</sub> usadas, mas o alongamento na ruptura é inversamente proporcional à concentração de CaCO<sub>3</sub> (isto é, diminui com o aumento da concentração de CaCO<sub>3</sub>). Em geral, os resultados de tensão máxima e alongamento na ruptura para a mistura HDPE/CaCO<sub>3</sub> são os mesmos que para os obtidos para o HDPE puro.

Suwanprateeb et al.<sup>(64)</sup> estudou o comportamento da mistura HDPE/CaCO<sub>3</sub> na taxa de deformação de 2,0 mm/min. Eles notaram que geralmente aumentando a velocidade de deformação aumenta a tensão máxima, e o aumento do percentual de

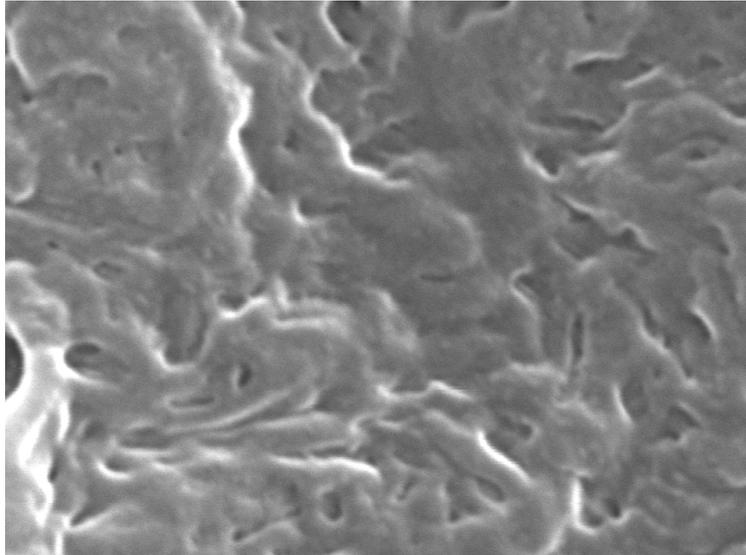
carga resulta na diminuição no grau de dependência da velocidade de deformação da tensão máxima. Este comportamento não foi observado neste trabalho, e pode ser visto que a tensão máxima é a mesma para o puro HDPE e suas misturas com  $\text{CaCO}_3$ , e isto independente do percentual de carga.

Com a adição do xisto retornado com tamanho de partícula diferentes (125  $\mu\text{m}$ , 83  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro) no HDPE, a tensão máxima e o alongamento na ruptura apresentam o mesmo comportamento com qualquer das concentrações de xisto usadas nas misturas (os mesmos valores foram obtidos para o HDPE e HDPE/ $\text{CaCO}_3$ ). Este comportamento idêntico é um indicativo da possibilidade de substituir  $\text{CaCO}_3$  por xisto retornado em aplicações com HDPE.

Quando xisto retornado é usado como carga, não foi observada a dependência das propriedades mecânicas do tamanho da partícula nos valores das propriedades mecânicas. Este comportamento está relacionado à adesão que existe entre o HDPE/xisto retornado, promovida intimamente pela existência de um resíduo orgânico nesta carga.

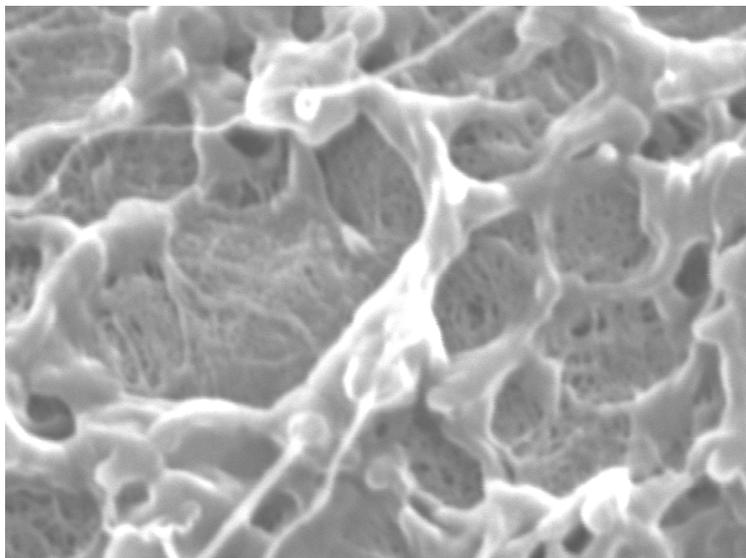
#### **5.4.3. Microscopia das misturas de HDPE/xisto retornado**

O efeito da adição de xisto retornado na morfologia de HDPE foi investigado. As micrografias da superfície da mistura de HDPE/xisto retornado não apresentam nichos de extração de xisto retornado (buracos), o que indica que este é unido ao HDPE. A Figura 5.26 mostra micrografias de superfícies fraturadas criogenicamente (onde a amostra é imersa em nitrogênio líquido até poder ser quebrada como um vidro) de HDPE/xisto retornado (99/01) com tamanho de partícula de 83  $\mu\text{m}$  para o xisto retornado:



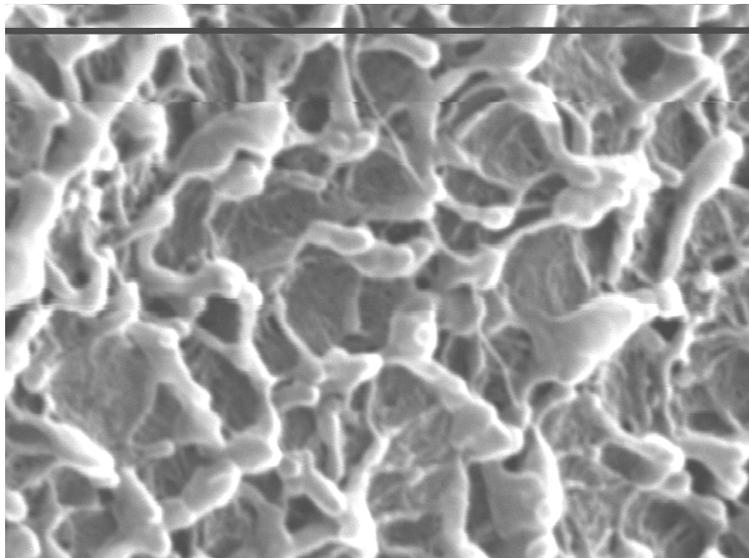
**Figura 5.26:** Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura HDPE/xisto retornado (99/01) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4  $\mu$ m).

Nesta micrografia é impossível distinguir a fase contínua e a fase dispersa. A Figura 5.27 apresenta micrografia da mistura HDPE/xisto retornado (95/05) com tamanho de partícula de 83  $\mu$ m.



**Figura 5.27:** Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura HDPE/xisto retornado (95/05) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4  $\mu$ m).

A Figura 5.27 mostra que o xisto retornado é completamente envolvido pelo HDPE, indicando uma grande compatibilização entre as duas fases. A Figura 5.28 apresenta a micrografia da mistura de HDPE/xisto retornado (95/05) com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.28:** Micrografia da superfície fraturada criogenicamente da mistura de HDPE/xisto retornado (95/05) com ampliação de 30.000 X (1 cm=4,4  $\mu\text{m}$ ).

Nas micrografias em que as amostras foram quebradas em temperatura criogênica (nitrogênio líquido), as fraturas apresentaram o aspecto de um material que teve uma certa fluência pelo tempo de fratura. Este tipo de quebra foi observado em outros trabalhos<sup>(65)</sup>, mas na temperatura ambiente, e este tipo de fratura caracteriza a existência de uma adesão entre as fases.

### 5.5. OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA

O perfil inicial de temperatura está colocado na Tabela XVIII.

**Tabela XVIII:** Perfil Inicial de Temperatura utilizado no experimento.

	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Matriz (°C)
original*	160	190	200	210

\*perfil sugerido pelo fabricante do polímero.

Nestes experimentos foi utilizada uma velocidade de 40 rpm e um tempo de coleta de dados de 3 minutos, após a estabilização das novas condições de cada experimento. O polímero escolhido para esta parte do trabalho foi o LDPE, devido a ser o material que estava em maior disponibilidade no momento. Nos dados de temperatura coletados foi feita uma média e esta, mais a massa obtida (g) e o torque (Nm) foram agrupados em uma equação a qual denominamos “fator de desempenho”.

Nos experimentos teve-se um cuidado muito grande com a temperatura de todas as zonas da extrusora, já que muitos perfis de temperatura diferiram de poucos graus, então a extrusora trabalhou no modo manual até que a amostra tivesse preenchido toda a câmara, e tenha sido processada na velocidade do experimento por três minutos, e o perfil de temperatura não apresentasse uma variação maior que meio grau Celsius, para só então iniciar-se a coleta de dados no experimento. Este procedimento foi adotado para reduzir o erro experimental e garantir uma melhor homogeneidade nos experimentos.

### 5.5.1. Cálculo do fator de desempenho

Para calcular o fator de desempenho de cada perfil de temperatura foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Desempenho} = \frac{P}{T_m \times T} \times 100 \quad (7)$$

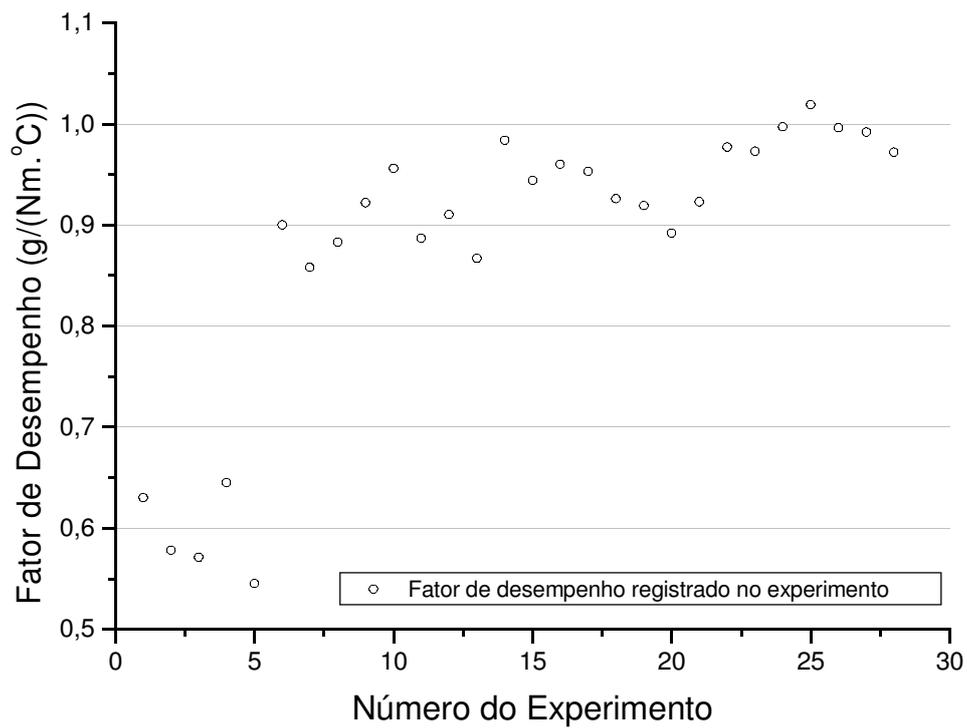
Onde:

P = massa de polímero (g) obtida durante o processo de extrusão (3 minutos).

T<sub>m</sub> = temperatura média do perfil de temperatura (°C), obtida pela soma das quatro temperaturas e este resultado dividido por quatro).

T = torque médio (Nm), obtido no processo de extrusão.

A Figura 5.29 mostra o fator de desempenho obtido da equação 7 *versus* o número do experimento realizado.



**Figura 5.29:** Gráfico do fator de desempenho *versus* número do experimento para todas as análises realizadas. Estes dados foram obtidos através da equação 7.

A Tabela IXX mostra os resultados de todos os experimentos obtidos do processo de extrusão, do perfil de temperatura sugerido pela otimização simplex e o fator de desempenho de cada experimento obtido pela equação 7.

**Tabela IXX:** Dados obtidos a partir do uso do Simplex.

Exp.	Perfil de Temperatura				T Média (°C)	Torque (Nm)	Peso (g)	Fator de Desempenho (g/(Nm.°C))
	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)				
original	160	190	200	210	190	48,2	56,7	0,619
1	160	190	205	210	193,75	47,2	57,6	0,630
2	160	200	205	210	193,75	55,3	61,9	0,578
3	160	190	215	210	193,75	55,9	61,9	0,571
4	160	190	205	220	193,75	55,4	69,5	0,645
5	160	190	205	210	191,25	55,4	57,7	0,545
6	165	195	195	215	192,5	52,6	91,2	0,900
7	167	197	200	202	191,5	46,2	75,9	0,858
8	171	201	197	193	190,5	47,2	79,5	0,883
9	171	201	197	208	194,25	48,3	86,5	0,922
10	177	192	194	208	192,75	47,25	87,1	0,956
11	178	195	203	200	194	47,9	82,4	0,887
12	175	186	203	201	191,25	47,4	82,5	0,910
13	167	187	198	211	190,75	47,5	78,5	0,867
14	175	193	202	203	193,25	41,6	79,2	0,984
15	170	200	197	210	194,25	58,7	107,6	0,944
16	174	190	202	204	192,5	55,6	102,7	0,960
17	173	192	203	206	193,5	55,75	102,8	0,953
18	176	193	198	205	193	52,4	93,7	0,926
19	175	193	202	203	193,25	50,9	90,4	0,919
20	171	195	201	202	192,25	53,1	91,1	0,892
21	176	192	198	200	191,5	51,1	90,3	0,923
22	180	187	200	202	192,25	50,55	95	0,977
23	177	186	204	197	191	48,3	89,7	0,973
24	177	184	206	202	192,25	47,0	90,2	0,997
25	178	180	210	203	192,75	53,0	104,1	1,019
26	179	178	205	199	190,25	48,2	91,4	0,996
27	174	181	209	198	190,5	53,8	101,7	0,992
28	178	185	202	201	191,5	48,8	90,9	0,972

Os resultados obtidos do uso da análise estatística, mostraram que o melhor perfil de temperatura em função dos parâmetros utilizados é o do ensaio 25, colocado a seguir:

Perfil: 178, 180, 210, 203, em °C

As condições do experimento 25 quando comparadas com as condições iniciais nos mostram o quanto o processo foi otimizado. A temperatura média do perfil subiu 2,75°C, quando comparada com a média do perfil sugerido inicialmente pelo fabricante (190°C), também ocorreu um pequeno aumento no torque (4,8 Nm). Mas estes pequenos aumentos nestes dois fatores são compensados com folga pelo grande aumento na massa obtida no processo de extrusão, este aumento foi de 47,4 gramas. Portanto com um pequeno aumento nos dois outros parâmetros medidos no processo conseguimos um grande ganho no terceiro parâmetro medido, ou seja, a massa obtida no processamento. Em termos percentuais este aumento chegou a 83,7 %.

Este perfil obteve o melhor fator de desempenho, 1,019, mas reconhecemos que ainda existem problemas no modelo matemático que foi utilizado para o cálculo do fator de desempenho, pois este iguala o consumo de energia para o movimento dos parafusos com o aquecimento da extrusora. Sabe-se que o aquecimento consumiu bem mais energia, mas uma informação mais detalhada sobre estas particularidades do equipamento não foi conseguida dos fabricantes, e nem se conseguiu um método confiável para a medição separada do gasto de energia destas duas partes do equipamento em separado. Isto, entretanto não quer dizer que este não seja o melhor perfil de temperatura, para obter o melhor rendimento, o que há é um erro do fator, por não levar em conta este problema.

## 6. CONCLUSÕES

---

### 6.1. RELATIVAS AO PROCESSAMENTO DAS MISTURAS DE POLIETILENOS

Em velocidades de até 40 rpm as misturas HDPE/LLDPE apresentam praticamente o mesmo comportamento, em termos de torque, tipicamente menores do que o HDPE puro e do copolímero puro. Em velocidades maiores do que 40 rpm, as curvas de torque das misturas apresentam comportamento similar ao HDPE puro (quando o copolímero está em concentração mais baixa) ou similar ao copolímero puro (quando este está presente em concentrações mais altas).

Este comportamento em velocidades baixas (<40 rpm) apresenta dois tipos de anomalias: a) esperava-se que o comportamento das misturas fosse intermediário entre HDPE e copolímero puro, o que não ocorreu, e, b) as curvas de torque das misturas são praticamente sobreponíveis, não apresentando dependência com relação ao percentual de copolímero. Os resultados de DSC não indicam separação de fase, tanto em baixas quanto em altas velocidades de processamento. Isto sugere que a dispersão do copolímero na matriz HDPE acontece em toda a faixa de velocidades de processamento, mas a reologia do sistema (torque) se altera em função da velocidade. Em velocidades baixas o torque seria regido pelo componente majoritário (HDPE), e os copolímeros (e seus grupos laterais) não exerceriam efeitos sobre o processamento. Uma possível explicação para este comportamento seria o fato de o HDPE ser bimodal. Em velocidades baixas, a fração de menor peso molecular anularia as contribuições reológicas dos copolímeros, ou seja o efeito dos grupos laterais destes, enquanto em velocidades elevadas (e tensões de cisalhamento também elevadas) aquela fração teria seu efeito reduzido, surgindo então as características de fluxo com a contribuição dos dois componentes da mistura.

Comparando os três copolímeros em sua adição ao HDPE, não é possível recomendar a seleção de um deles para obtenção destas misturas. Os três copolímeros apresentam curvas de torque muito similares, como seria esperado, em função de que o tamanho dos grupos laterais não diferirem muito em tamanho.

A adição de LDPE ao LLDPE melhora significativamente o processamento do material, pois provoca uma queda no torque, (redução da viscosidade do fundido).

Este efeito é maior quanto maior for o percentual de LDPE na mistura. Isto se deve ao fato de que a mistura LLDPE/LDPE ser imiscível, atuando o LDPE como um agente plastificante no processo de extrusão.

No caso das misturas de LLDPE/LDPE, a escolha de copolímero a ser misturado com LDPE dependerá da faixa de velocidade de extrusão e do percentual de LDPE na mistura. No caso de 10 % de LDPE na mistura existe uma vantagem no processamento (menor torque) para as misturas que são feitas com C34 até a velocidade de extrusão de 60 rpm. A partir deste ponto, a vantagem passa a ser das misturas feitas com C4. Quando o percentual de LDPE na mistura é elevado para 30%, ocorre algo similar, mas o ponto onde ocorre a inversão é na velocidade de extrusão de 80 rpm.

A adição de LLDPE ao HDPE aumenta o índice de fluidez da mistura quando comparado ao HDPE puro, sendo este aumento maior quanto maior o percentual de LLDPE na mistura, o que é esperado, por formarem uma mistura miscível, esta assume um comportamento intermediário entre os dois polímeros misturados.

Da mesma forma a adição de LDPE ao LLDPE também provoca um aumento do índice de fluidez da mistura, e este aumento também é maior quanto maior é o percentual de mistura. Mas neste caso é por outro motivo. A mistura LDPE com LLDPE é imiscível, por isso o LDPE atua como um redutor da viscosidade desta, provocando então um aumento nos valores do índice de fluidez.

Para as misturas de HDPE/LLDPE os melhores resultados de índice de fluidez foram os das misturas de HDPE com C4. Este resultado também é válido para as misturas de LLDPE/LDPE.

## **6.2. RELATIVAS ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS DE POLIETILENOS**

Em termos gerais a adição de LLDPE ao HDPE ou mantém suas propriedades mecânicas ou as melhora, excetuando-se apenas a tensão no escoamento que sofre uma queda generalizada, em torno de 30 %.

No caso das propriedades mecânicas a melhor mistura de HDPE/LLDPE foi com o LLDPE C34. Estas misturas apresentaram, em geral, os valores mais altos de tensão no escoamento, alongamento na ruptura e módulo entre as misturas quando comparadas ao HDPE puro.

Quando são avaliadas as misturas de LLDPE com LDPE as misturas que tem como base o copolímero C4 apresentaram o melhor comportamento (sofreram menor queda no valor de suas propriedades mecânicas). O copolímero que sofreu o pior efeito por causa da adição de LDPE foi o C346, o qual sofreu uma queda drástica em praticamente todas as suas propriedades mecânicas, maior ainda quando aumenta o percentual de LDPE na mistura.

### **6.3. RELATIVAS À FUNCIONALIZAÇÃO DO EVA E SUA ADIÇÃO AO HDPE**

O comportamento dos copolímeros de EVA e seus derivados obtidos da acilação do EVAL, no DTMA está relacionado com o grupo introduzido na cadeia do mesmo, e está associada com a parte amorfa do material. Assim é possível afirmar que dois fatores influenciam no aparecimento das transições no EVA e seus derivados: a concentração do comonômero e seu tamanho.

O EVA e seus derivados são um excelente agente auxiliar de processamento para o HDPE, mesmo em percentuais muito baixos. Ainda, a adição deste ao HDPE melhora as propriedades mecânicas da mistura.

A troca da cadeia lateral no EVA, tem uma influência significativa no seu uso como agente auxiliar de processamento. Uma cadeia lateral longa (18 carbonos), é a que menos contribuiu para melhoria do processamento e este comportamento está relacionado às configurações que a macromolécula pode assumir quando tem ramificações extensas. Um maior percentual de acetato de vinila no EVA (18 %) provoca uma melhoria no processamento mais acentuada que no EVA com menor percentual de acetato de vinila (8 %), o que nos leva a concluir que um maior número de grupos laterais torna o EVA um melhor agente de processamento.

Quando exploramos a quantidade dos grupos laterais presentes no EVA, observa-se que não é apenas o percentual de grupos laterais presentes no copolímero que definem o seu desempenho como agente plastificante. O principal fator que controla seu uso como plastificante é a forma que estes grupos estão distribuídos. Quando a molécula do copolímero apresenta um percentual maior de grupos laterais, isto é, estão mais próximos uns dos outros, diminui o seu efeito como agente plastificante.

A adição de copolímeros de EVA e seus derivados ao HDPE provoca um pequeno aumento dos valores de índice de fluidez, sendo que este é função do percentual de copolímero na mistura.

#### **6.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE HDPE/EVA E SEUS DERIVADOS**

No percentual mais baixo testado o EVA 8 % observa-se pequenas variações nas propriedades mecânicas das misturas HDPE/copolímeros de EVA e seus derivados. Resultado bem diferente foi observado para as misturas HDPE/copolímeros de EVA 18% e seus derivados, onde ocorre uma queda nas suas propriedades mecânicas, com exceção do módulo, que é substancialmente aumentado de forma proporcional ao percentual de copolímero na mistura.

#### **6.5. RELATIVAS À ADIÇÃO DE XISTO RETORTADO AO HDPE**

Constatamos que a fase orgânica existente no xisto retornado promove uma adesão melhor entre HDPE e xisto retornado. Quando xisto retornado é usado como carga, não foi observada dependência evidente entre as propriedades mecânicas e o tamanho de partícula.

As microfotografias de HDPE/xisto retornado não apresentaram nichos de extração de xisto retornado, bem como não é possível distinguir fases contínua e dispersa.

#### **6.6. RELATIVAS À OTIMIZAÇÃO DA EXTRUSÃO DE LDPE**

Através da otimização do perfil de temperatura conseguimos obter um excelente ganho da massa obtida por tempo no processo de extrusão, chegando a um ganho de 83,7 %. A temperatura média do perfil subiu 2,75°C, quando comparada com a média do perfil sugerido inicialmente pelo fabricante (190°C), ocorrendo um pequeno aumento no torque (4,8 Nm). Mas estes aumentos nestes dois fatores são compensados com folga pelo grande aumento na massa obtida no processo de extrusão, de 47,4 gramas (83,7 %).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Paul, D.R.; Newman S.; *Polymer Blends*; Academic Press: New York, 1978
2. Veenstra, H.; van Lent B.J.J.; Posthuma, de Boer A.; *Polymer*; 1999; **40**, **1119**
- 3- Olagoke, O. L.; Lloyd, M. R.; Montgomery, T. S., *Polymer-Polymer Miscibility* , Academic Press, New York, 1979
- 4- Informativo Ipiranga Petroquímica
- 5- Norma ASTM D 4976 – 00b
- 6- Catálogo de Produtos da Politeño Indústria de Comércio S. A.
- 7- Arsac, A.; Carrot, C.; Guillet, J.; *Journal Applied Polymer Science*, 1999, **74**, **2625-2630**
- 8- Rodrigue-Pérez, M. A.; Duijsens, A.; Saja J. A.; *Journal Applied Polymer Science*, 1998, **68**, **1237-1244**
- 9- Prinus, J.; Bikiaris, D.; Theologidis, S.; Panayiotou, C.; *Polymer Engineering and Science*, **38(6)**, **954-964**
- 10- Nascimento, R. S. V.; *The potential of Brazilian oil shale as a filler for thermoplastics – Ph.D. Thesis*, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences. 1987
- 11- Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polym. Sci. And Engineering*, 2<sup>a</sup> ed, Jonh Wiley & Sons, New York, 1986
- 12- Pearson, J. R. A.; *Mechanics of Polymer Processing*, Elsevier Applied Science Publissers LTD, New York, 1985
- 13- White, L. J.; *Principles of Polymer Engineering Rheology*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1990
- 14- Cheremisinoff, P. N.; *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1989
- 15- Williams, J. D.; *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall Inc, New Jersey, 1971
- 16- Kaufman, S. H.; *Introduction to Polymer Science and Tecnology: An SPE Textbook*, Jonh Wiley & Sons, New York, 1997
- 17- Utracki, L. A.; Gendron, R.; *Journal of Rheology*, 1984, **28(5)**, **601-623**
- 18- Ramamurthy, A. V.; *Journal of Rheology*, 1986, **30(2)**, **337-357**

- 19- Bicerano, J.; *Prediction of Polymer Properties*; 2<sup>a</sup> Ed, Marcel Dekker Inc, New York, 1996
- 20- Rohn, C. L.; *Analytical Polymer Rheology, Structure, Processing and Relationships*, Hanser Publishers, New York, 1995
- 21- Dealy, J. M.; Wissbrun, K, F.; *Melt Rheology and its role in Plastics Processing*, 2<sup>a</sup> Ed, Chapman & Hall, 1995
- 22- Brydson, J.A.; *Flow Properties of Polymer Melts*, 2<sup>a</sup> Ed, George Godwin LTA, London, 1981
- 23- Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymers*, Ellis Horwood, New York, 1991
- 24- Flory, J. P.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1975
- 25- Hiemenz, P. C.; *Polymer Chemistry, the basics concepts*, Marcel Dekker Inc, New York, 1984
- 26- Prasad, A.; *Polymer Engineering and Science*, 1998, **38(10), 1716-1728**
- 27- Starkweather, H. W.; *Journal Applied Polymer Science*, 1980, **26, 2169**
- 28- Alamo, R. G.; Glaser, R. H.; Mandelkern, L.; *Journal Polymer Science, Part B Polymer Physics*, 1988, **26, 2169**
- 29- Channell, A. D.; Clutter, E. Q.; Capaccio, G.; *Polymer*, 1994, **35, 3893**
- 30- Hill, M. J.; Puig, C. C.; *Journal Applied Polymer Science*, 1997, **10, 1921**
- 31- MandelKern, L.; Wignall, G. D.; *Macromolecules*, 1994, **27, 411**
- 32- Kyu, T. ; Hu, S.; Stein, R. S.; *Journal Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, 1987, **25, 105**
- 33- Rana, S. K.; *Journal Applied Polymer Science*, 1998, **69, 2599-2607**
- 34- Vadhad, P.; Kyu, T.; *Polymer Eng. Science*, 1987, **27, 202**
- 35- March, J.; *Advanced Organic Chemistry* 3<sup>a</sup> Ed; Jonh Wiley & Sons, New York, 1985
- 36- Carey, A. F.; Sunberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, 2<sup>a</sup> Ed, 1984
- 37- Carroll, F. A.; *Structutere and Mechanism in Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, New York, 1998
- 38- Geissman, T. A.; *Priciples of Organic Chemistry*, 1<sup>a</sup> Ed, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1966
- 39- Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; *Journal Applied Polymer Science*, 1993, **49, 673**
- 40- Li, D. M.; Zheng, W. G.;Qi, Z. N.; *Journal Material Science*, 1994,**29, 3754**

- 41- Haworth, B.; Jumba, S.; *Polym Compos* 1999; **28(8): 363**
- 42- Wang, Z.; *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **60(12), 2239**.
- 43- Fu, Q.; Wang, G.; *Journal Applied Polymer Science*, 1993, **49, 1985**
- 44- Fu, Q.; Wang, G.; *Polymer Eng Science*, 1992, **32, 94**
- 45- Wu, S.; *Journal Polymer Science, Polymer Phys.*, 1983, **21, 699**
- 46- Burton, K.W.C.; Nickless, G.; *Chemometrics intelligent laboratory systems 1987*, **1, 135-149**
- 47- Barros, B. N.; Spacino, I. S.; Edward, R. B.; *Planejamento e otimização de experimentos*, Editora UNICAMP, Campinas, 1995
- 48- Spendley, W.; Hext, G. R.; Himsforth, F. R.; *Technometrics*, 1962, **4, 441-461**
- 49- Norma ASTM D 1238/95
- 50- Lesch, N.; *Polymer* 1970, **240, 737**
- 51- Ebdon, J. R.; Kandil, S. H.; Morgan, K. J.; *Journal Polymer Science*, 1970, **17, 2783**
- 52- Koopmans, R.J.; Van Der Linden, R.; Vansant, E. F, 1982, **22, 878-882**
- 53- Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymer*, The Royal Society Chemistry, Cambridge, 1991
- 54- Karbasshewski, E.; Kale, L.; Rudin, A.; Tchir, W. J.; *Journal Applied Polymer Science*, 1993, **47, 1143-1154**
- 55- Wong, A. C.; SY, A. D. E.; *Journal of Materials Science*, 1995, **30, 5672-5680**
- 56- Brogly, M.; Nardin, M.; Schultz, J.; *Journal Applied Polymer Science* 1997, **64, 1903**
- 57- Buerguer, D. E.; Boyd, R. H.; *Macromolecules*, 1989, **22, 2699**
- 58- Smith, G. D.; Boyd, R. H.; *Macromolecules*, 1991, **24, 2731**
- 59- Smith, G. D.; Liu, F.; Devereauxx, R. W.; Boyd, R. H.; *Macromolecules*, 1992, **25, 703**
- 60- Ray, I.; Khastgir, D.; *Polymer*, 1993, **34, 2030**
- 61- McCrum, N. G. ; Read, B. E.; Williams, G. ; *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*”, Dover Publications, New York 1967
- 62- Popli, R.; Glotin, M. ; Mandelken, L.; *Journal Polymer Science, Polymer Physics Education*, 1984. **22, 407**
- 63- Petratu, F.; Popa, M.; Tudose, R.; *Polym. Plastics Technol. Eng.*, 1998, **38 (4), 659**

- 64- Suwanprateeb, J.; Tiemprattee, S.; Kangwantrakool, S.; Hemachandra, K.; *Journal Applied Polymer Science*, 1998, **40(9)**, 2347
- 65- Barbosa, R.V.; Soares, B. G.; Gomes, A. S.; *Macromol. Chem. Phys.*; 1994, **195(9)**, 3149