

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTALIZAÇÃO DE HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMERO DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE POR NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Nayara Floresta Andrade

Campina Grande
Fevereiro/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTALIZAÇÃO DE HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMERO DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE POR NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Nayara Floresta Andrade

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

Orientador: Dr. Marcelo Rabello

Campina Grande
Fevereiro/2010



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

A553c

2010 Andrade, Nayara Floresta

Cristalização de homopolímero e copolímero de polietileno de alta densidade por nucleação heterogênea / Nayara Floresta Andrade. - Campina Grande, 2010.

50p. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores : Profº. Drº. Marcelo Rabello.

1. Polietileno de Alta Densidade - Cristalização. 2. Homopolímero. 3. Copolímero. 4. Aditivo Nucleante. 5. Stress Cracking. 6. Ciência e Engenharia de Materiais. I. Título.

CDU 678.742.2(043)

**CRISTALIZAÇÃO DE HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMERO DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE POR NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA**

Nayara Floresta Andrade

Dissertação Aprovada em 08/02/2010 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Marcelo Silveira Rabello

Orientador

UAEMa – UFCG



Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

Examinador Externo

UAEMa – UFCG



Dr.ª. Suédina Maria de Lima Silva

Examinadora Interna

UAEMa – UFCG

CURRICULUM VITAE

- Bacharel em Química Industrial pela UFBA (2001).
- Especialização em Gerenciamento Ambiental pela UCSAL (2004).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010).

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha voz interior que me motiva a viver cada dia com o entusiasmo do começo, mesmo quando o desafio parece ser maior do que eu, e a todas as pessoas que me ajudaram no desenvolvimento desse trabalho: meus professores, especialmente ao meu orientador Marcelo Rabello, meus amigos da Braskem: Alessandro Bernardi, Adriane Simanke, Bárbara Maldaner, Humberto Aragão e Rodrigo Brietzke e a minha família, sem a qual nada disso faria sentido.

Agradeço à Braskem por ter patrocinado a minha participação nesse curso de mestrado e, junto com a Universidade Federal de Campina Grande, ter realizado as avaliações necessárias ao desenvolvimento desses estudos.

CRISTALIZAÇÃO DE HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMERO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) POR NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

RESUMO

O estudo da cristalização induzida do homopolímero e copolímero de polietileno de alta densidade, através da incorporação do ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico e sal de cálcio (1:1), (1R, 2S), CAS number 491589-22-1, como aditivo nucleante, foi realizado em resinas utilizadas na produção de embalagens rígidas, processadas por extrusão e sopro, com o objetivo de reduzir o ciclo de produção dessas embalagens, mantendo as propriedades necessárias à aplicação. Os resultados desses estudos indicaram que a adição de até 0,15% (em massa) desse nucleante ao homopolímero, e de até 0,10% ao copolímero, aumentou a fração cristalina dos polímeros e melhorou as propriedades mecânicas do copolímero, mas afetou o desempenho da resistência ao stress cracking do homopolímero. As garrafas produzidas com teores mais elevados de nucleante apresentaram resultados de contração e transparência, discretamente melhores que as embalagens que não foram aditivadas.

Palavras-chave: *aditivo nucleante, cristalização de PEAD, contração em embalagem rígida, stress cracking, ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico.*

HETEROGENEOUS NUCLEATION OF POLYETHYLENE HOMOPOLYMER AND COPOLYMER.

ABSTRACT

The induced cristalization study of high density homopolymer and copolymer polyethylene was carried out by using a nucleating agent based on 1,2-ciclohexene dicarboxilic acid and calcium salt (1:1), (1R, 2S), CAS number 491589-22-1. The polymers chosen are used in stiff packages, processed by blow molding and the ultimate objective of this study is to reduce the production cycle but keeping the necessary product properties. The results showed that the addition of up to 0,15% of this nucleating agent to the homopolymer and up to 0,10% to the copolymer rised up the polymer crystalline fraction, improving slightly the copolymer mechanical properties but affecting the homopolymer stress cracking resistance performance. The bottles produced with higher nucleator levels, showed better contraction and transparency.

Keywords: *nucleating agent, HDPE crystallization, contraction, stress racking, acid 1,2-ciclohexene dicarboxilic.*

PUBLICAÇÕES

ANDRADE, N. e RABELLO, M. *Cristalização de Homopolímero e Copolímero de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) por Nucleação Heterogênea*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu – PR. Livro de Resumos. Foz do Iguaçu: Cubo Multimídia, 2009.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
PUBLICAÇÕES.....	IV
SUMÁRIO.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Consumo de embalagens plásticas no Brasil.....	5
3.2. Polietilenos.....	7
3.2.1. Tecnologia de polimerização de Polietileno.....	8
3.2.2. Características e Aplicações.....	9
3.3. Cristalização.....	10
3.3.1. Mecanismo de Cristalização.....	11
3.3.2. Cristalização Primária e Secundária.....	12
3.4. Morfologia.....	14
3.4.1. Morfologia de Polímeros Cristalizáveis.....	14
3.5. Aditivos Poliméricos.....	16
3.5.1. Nucleantes.....	17
3.6. Processamento de Polímeros.....	19
3.6.1. Processo por Extrusão.....	19
3.6.2. Processo por Injeção.....	21
3.6.3. Processo por Sopro.....	21
3.6.4. Problemas Comuns no Processamento de Termoplásticos.....	23
3.6.4.1. Contração – Encolhimento e Empenamento.....	24

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1. Materiais.....	28
4.2. Métodos.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6. CONCLUSÕES.....	45
7. SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 – Uso final de materiais para embalagens por peso (em toneladas) em 2008.....	5
Tabela 02 – Resultados de Encolhimento para vários Polímeros Amorfos...	25
Tabela 03 – Resultados de Encolhimento para Polímeros Semicristalinos...	27
Tabela 04 – Características dos polímeros utilizados.....	28
Tabela 05 – Teor em massa de nucleante adicionados aos polímeros.....	29
Tabela 06 – Propriedades Física e Mecânicas do Copolímero.....	35
Tabela 07 – Propriedades Física e Mecânica do Homopolímero.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Aumento da temperatura de cristalização em diversos polietilenos aditivados com Hyperform HPN-20E.....	3
Figura 02 – Filmes de PE com e sem Hyperform HPN20E.....	3
Figura 03 – Consumo de Resinas Termoplásticas no Brasil em 2007.....	6
Figura 04 – Evolução de consumo de PEAD no Brasil.....	6
Figura 05 – Detalhe da estrutura de um polímero semicristalino.....	10
Figura 06 – Ilustração esquemática da estrutura molecular e organização de materiais poliméricos semicristalinos.....	14
Figura 07 – Cristal de PE.....	15
Figura 08 – Dendritos de DNp e esferulitos de PP.....	15
Figura 09 – Estrutura shish-kebabs.....	16
Figura 10 – Perfil de extrusora.....	20
Figura 11 – Estruturas de monômeros e unidade de polímero e copolímero de PE.....	29
Figura 12 – Ilustração do corpo de prova e tubo com solução contendo o suporte metálico e os corpos de prova tensionados para a realização dos testes de ESCR.....	31
Figura 13 – Ilustração de equipamento onde foram realizadas as análises de opacidade.....	31
Figura 14 – Evolução da cristalização de copolímero e homopolímero.....	33
Figura 15 – DRX de copolímero e homopolímero.....	34
Figura 16 – Propriedades do Copolímero eteno/buteno-1.....	36
Figura 17 – Propriedades do Homopolímero.....	37
Figura 18 – Esquema de deformação dúctil de polímero semicristalino.....	39
Figura 19 – Esquema de fratura frágil de polietileno.....	39
Figura 20 – Garrafa soprada. a)Gargalo, b) Linha de solda	40
Figura 21 – Contrações no diâmetro do gargalo nas duas condições de processamento.....	42
Figura 22 – Propriedade ótica das garrafas sopradas.....	43

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico	5
ABS – Copolímero de Acrilonitrila Butadieno e Estireno.....	32
DBS – 1,3,2,4-dlbenziledenosorbitol.....	10
DOS – 1,3,2,4-bis(p-motoxibenzilidenosorbitol.....	10
DRX – Difração de Raios – X.....	38
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial.....	37
EBM – Moldagem por Extrusão e Sopro.....	31
ESCR – Stress Cracking.....	36
EIBM – Moldagem por Extrusão Injeção e Sopro.....	31
FDA – US Food and Drug Administration.....	16
HPN-20E – ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico e sal de cálcio (1:1), (1R, 2S).....	14
IBM – Moldagem por Injeção e Sopro.....	31
ICI – Imperial Chemical Industries.....	17
iPP – Polipropileno Isotático.....	10
MDBS – 1,3,2,4-bis(p-metilbenzilidenosorbitol	10
mPEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear Metaloceno.....	14
NC4 – 1,3,2,4-bis(p-etilbenzilidenosorbitol.....	10
PC – Policarbonato.....	31
PE – Polietileno.....	10
PEAD (HDPE) – Polietileno de Alta Densidade.....	3
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.....	17
PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear.....	14
PEMD – Polietileno de Média Densidade.....	17
PET – Poli(tereftalato de etileno).....	31
PP – Polipropileno.....	25
PS – Poliestireno.....	32
PVC – Policloreto de vinila.....	31
PVCH – Polivinilciclohexano.....	45
Tg – Temperatura de Transição Vítea.....	32

T _m – Temperatura de Fusão.....	34
Z-N – Ziegler-Natta.....	18
ΔG – variação da Energia livre de Gibbs.....	12
ΔH – Variação de Entalpia.....	12
ΔS – Variação de Entropia.....	12
T – Temperatura.....	12
G _k – entalpia específica livre da fase cristalina.....	12
G _a – entalpia específica livre da fase amorfa.....	12
ρ – densidade.....	12
σ – tensão superficial.....	12
I _c – Intensidade do cristalino.....	41
I _a – picos amorfos.....	41
K _x – constante de calibração (1,235).....	41
// – direção paralela.....	48
⊥ – direção transversal.....	48
γ _r – deformações recuperáveis.....	33

1. INTRODUÇÃO

O grande atrativo para a utilização comercial dos polímeros é o baixo custo e o adequado balanço de propriedades que atendem tanto os mais variados requisitos das embalagens existentes quanto aos novos mercados em desenvolvimento. Para cada necessidade existe um tipo de resina mais apropriada. A alta densidade dos polietilenos é um fator positivo para muitas embalagens onde é requerido um bom balanço entre rigidez, tenacidade e resistência química, a exemplo das bombonas para embalagens de agroquímicos, cujo volume varia de 1 a 200 litros.

Por outro lado, nas embalagens onde se deseja expor o conteúdo ao consumidor, requisito desejável em segmentos de mercado como cosméticos, higiene pessoal ou mesmo farmacêutico, essa estrutura cristalina muito organizada, é um fator limitante, pois confere opacidade às embalagens e, por isso, em geral, se faz necessário o uso de rótulos grandes ou pigmentos para valorizar o produto deixando a embalagem mais atraente. O desafio é ampliar as possibilidades de uso das resinas sem inviabilizar os custos de produção.

O uso de aditivos que permitam melhorar as propriedades dos polímeros sem comprometer o baixo custo da resina, costuma ser uma boa solução técnica para muitas limitações de aplicações. Os nucleantes representam uma classe importante de aditivos, cuja função é elevar a taxa de cristalização do polímero para reduzir o ciclo de produção de peças. Esse processo interfere na microestrutura do material, reduzindo o tamanho dos esferulitos (RABELLO, 2000) e provocando alguns efeitos em propriedades como transparência e resistência ao impacto.

O sorbitol e seus derivados tem sido utilizados desde a década de noventa como agentes modificadores de transparência do polipropileno isotático. O exemplo mais representativo é o 1,3,2,4-dibenzilidenosorbitol (DBS), que constitui, junto com o 1,3,2,4-bis(p-motolibenzilidenosorbitol (DOS), a primeira geração de agentes nucleantes derivados do sorbitol. A segunda geração, é formada por seus alquil e haloderivados, como o 1,3,2,4-bis(p-metilbenzilidenosorbitol (MDBS), o 1,3,2,4-bis(p-etilbenzilidenosorbitol (NC4) e o 1,3,2,4p-cloro-p'-metildibenzilidenosorbitol. Posteriormente, foi desenvolvido

o 1,3,2,4-bis-(3,4-dimetilbenzilidenosorbitol), como a terceira e mais moderna família de nucleantes de iPP, baseados em sorbitol (MARCO, ELLIS, GOMEZ *et al.*, 2002).

Os nucleantes, entretanto, são ineficientes para polímeros com taxa de cristalização muito elevadas como o polietileno (ZWEIFEL, 2001). Mesmo assim, alguns estudos têm revelado resultados interessantes na melhoria de propriedades de blendas e compósitos de polietileno como o trabalho publicado por VAUGHAN (2008), onde foi avaliado o efeito do DBS em blenda de PEBD com 20%PEAD.

No final de 2007, foi lançado um agente nucleante para PEAD, o ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico e sal de cálcio (1:1), (1R, 2S), CAS number 491589-22-1, produzido pela Milliken. O fabricante apresenta comparações com polietileno aditivado com e sem o nucleante, conforme Figuras 01 e 02, onde é possível perceber diferenças no pico da temperatura de cristalização, que embora pequenas, proporcionaram redução da opacidade em filmes produzidos com blendas de polietilenos PEBDL/PEBD contendo esse aditivo.

Exploraremos a ação desse aditivo em embalagens sopradas com PEAD, onde há um grande interesse em aditivos que permitam melhorar as propriedades óticas e reduzir o tempo de produção das embalagens. Isso é especialmente importante em unidades industriais cuja demanda supere a capacidade de produção. Uma redução de 10 a 15% no tempo de produção, aumentaria a capacidade produtiva na mesma proporção, sem a necessidade de novos investimentos.

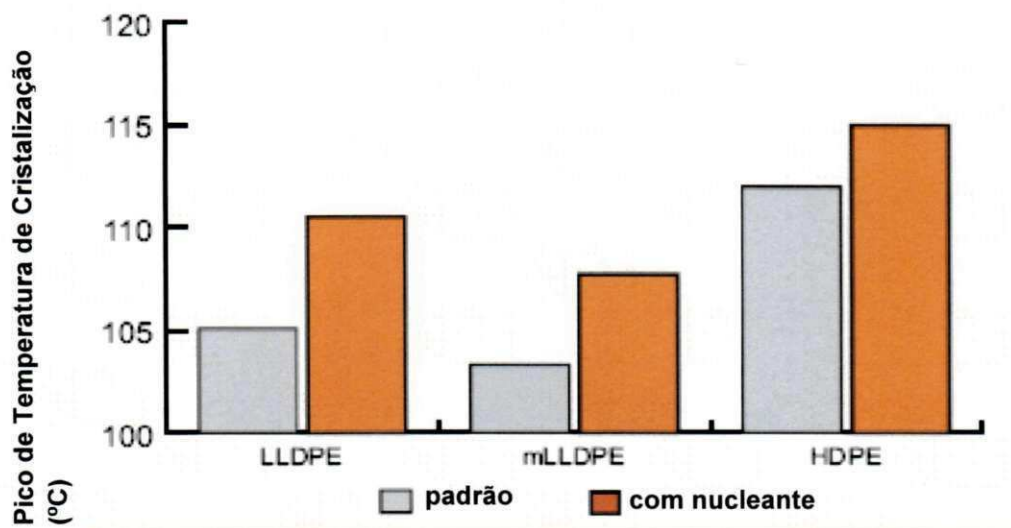


Figura 01 – Aumento da temperatura de cristalização em diversos PE's aditivados com Hyperform HPN-20E



Filme de PE sem nucleante



Filme de PE com nucleante

Figura 02 – Filmes de mPEBDL com e sem Hyperform HPN20E.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da incorporação do aditivo nucleante ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico e sal de cálcio (1:1), (1R, 2S) em PEAD – homopolímero e copolímero, através de análises comparativas desses materiais, com e sem esse aditivo.

O copolímero e o homopolímero selecionados, são utilizadas em segmentos distintos de embalagens rígidas, e nos permitirá comparar a ação do nucleante em suas distintas estruturas moleculares, bem como, sua eficiência na redução dos respectivos ciclos de produção de embalagens sopradas.

2.2. Objetivos Especificos

- ✓ Caracterizar as amostras, através de análises de propriedades óticas, mecânicas e térmicas;
- ✓ Avaliar a performance do aditivo na redução do ciclo de produção de garrafas sopradas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Consumo de embalagens plásticas no Brasil

O consumo de materiais plásticos para embalagens tem crescido a cada ano em todo o mundo. A Tabela 01, publicada no site do DATAMARK, revela o plástico como o produto mais consumido nos diversos segmentos de embalagens rígidas no Brasil, em 2008.

Tabela 01 – Uso final de materiais para embalagens por peso (em toneladas) em 2008.

	Flexíveis	Metais	Papel	Plásticos	Vidro	Total
	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
ALIMENTÍCIO						
Carnes e Vegetais	33.809	190.919	34.252	157.521	90.825	507.327
Cereais e Farinhas	59.203	22.772	102.598	104.001	..	288.573
Confeitaria e doces	28.211	61.079	94.853	76.238	17.674	278.055
Laticínios e Gorduras	268.653	182.820	60.175	196.683	69.420	777.752
BEBIDAS						
Bebidas Alcoólicas	8.282	243.964	13.246	19.274	573.173	857.939
Bebidas Não Alcoólicas	104.551	143.552	18.047	531.286	153.675	951.112
NÃO ALIMENTÍCIO						
Elétrico e Automotivo	144	9.698	38.376	13.272	..	61.490
Higiene e Beleza	25.586	16.144	75.921	141.039	92.504	351.193
Lazer e Pessoal	15.255	..	136.294	3.597	..	155.146
Limpeza Caseira	7.422	25.690	80.411	187.242	..	300.765
Química e Agricultura	18.558	2.222.652	213.327	237.381	956	692.875
TOTAL	569.673	1.119.290	867.502	1.667.535	998.227	5.222.226

Fonte: Relatório BRAZILPACK-2009.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2008, o setor de transformação de material plástico brasileiro, processou 5,14 milhões de toneladas de resinas termoplásticas. Dentre os materiais termoplásticos utilizados no Brasil, o PE é um dos commodities mais consumidos. Em 2007, o consumo aparente¹ de PE correspondeu a aproximadamente 39% de todo o volume de resinas termoplásticas, sendo 15% de PEAD, conforme ilustrado na Figura 03.

¹ Conforme informação da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), divulgada a imprensa em 22/01/2009, o consumo aparente é o resultado da soma da produção com as importações, menos as exportações.

**Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas
POR RESINA (%) - 2007**

Consumo aparente de resinas 2007 - por Resina / Apparent consumption of Resins 2007 - per Resin

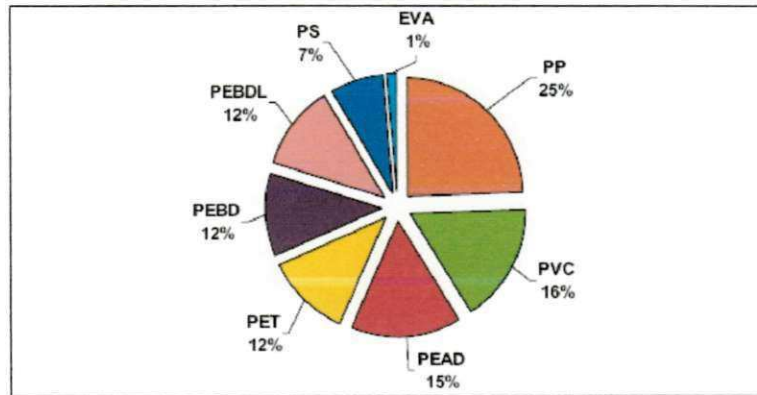


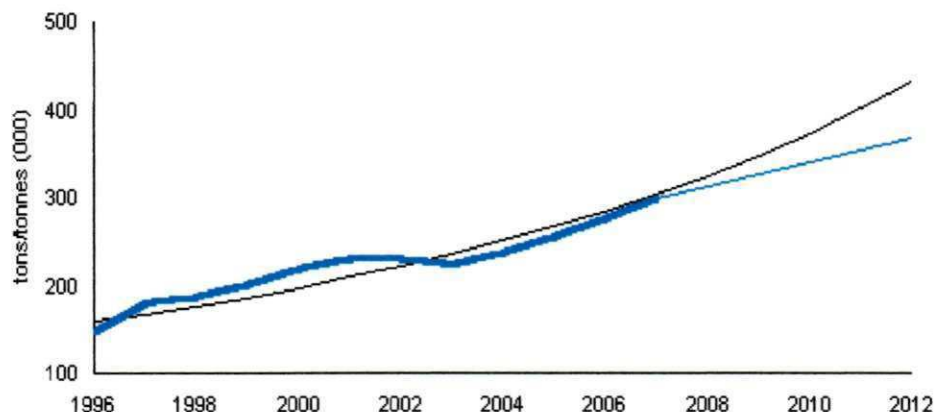
Figura 03 – Consumo de Resinas Termoplásticas no Brasil em 2007.

Fonte: ABIPLAST (2007).

Em volume, o consumo de PEAD para embalagens, atingiu a marca de 301 mil toneladas em 2007 e tem seu crescimento anual estimado em 4%, conforme dados do DATAMARK, relatório 2008. As aplicações que mais contribuíram para esse valor foram as garrafas/frascos e bombonas que, somadas, utilizaram 74% desse volume. A Figura 04 apresenta a evolução do consumo dessa resina.

MERCADO IDENTIFICADO							
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
toneladas	231.059	233.192	224.954	238.554	258.490	278.316	300.976
TENDENCIAS							
toneladas	2006	2007	2008 e	2009 e	2010 e	2011 e	2012 e
300.974,5	92	100	104	109	114	118	123

PEAD/HDPE



Consumo real 1996 - 2007.

Estimativa da evolução de consumo entre 2009-2012.

Projeção baseada em 29 anos 1979 - 2007.

Fig

Fonte: DA I AMARK (2008).

3.2 Polietileno

O Polietileno (PE) foi desenvolvido em 1933 por Reginald Gibson e Eric Fawcett na Imperial Chemical Industries (ICI). Embora tenha um pouco mais de 70 anos que o PE foi produzido pela primeira vez, ele ainda é um material muito promissor. Esse plástico amplamente utilizado é um polímero de etileno, representado pela fórmula $(-CH_2CH_2-)_n$, frequentemente ramificado com algum outro monômero, dando origem a diversos outros copolímeros, terpolímeros ou mesmo quaterpolímeros (VASILE e PASCU, 2009).

Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados: interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial,

aparecimento de cor ou completa degradação do material com o tempo, e, interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial (stress cracking) (COUTINHO, 2003).

De acordo com a norma ASTM-D-1248, os polietilenos são classificados conforme a faixa de densidade (d), em:

- PEBD, se a $d > 0,910$ e $< 0,925$ g/cm³;
- PEMD, se a $d > 0,925$ e $< 0,942$ g/cm³;
- PEAD, se a $d > 0,942$ e $< 0,965$ g/cm³.

3.2.1 Tecnologia de Polimerização de Polietileno

Apesar da estrutura simples do PE, o campo de aplicação é bastante complexo, com muitos tipos de resinas e vários processos de manufatura, os quais oferecem múltiplas possibilidades de peças e embalagens. Os processos de polimerização são classificados com relação ao estado físico do meio, isto é, em suspensão, solução, fase gasosa (gas-phase) ou bulk, e, com relação ao tipo do reator, tais como, autoclave, tubular, loop ou leito fluidizado. Os três primeiros processos acontecem em baixa pressão (aprox. 10MPa) por um mecanismo de coordenação, enquanto o último, ocorre a alta pressão (aprox. 100MPa) na presença de radicais livres. A evolução das tecnologias de catalisadores e reatores, e a combinação de tecnologias de produção, tem permitido aos fabricantes, produzir polímeros que oferecem melhor performance para os produtos acabados (VASILE e PASCU, 2005).

Na maioria dos casos, PEBDL, produzidos por polimerização em solução, são os mais adequados para embalagens destinadas ao setor alimentício. Essa tecnologia fornece resinas mais homogêneas porque as moléculas são formadas com mais uniformidade que através de outros processos de polimerização. A principal razão é a habilidade para incorporar comonômeros alfa-olefínicos de maior massa molar (octeno); processos fase gasosa são limitados ao uso de hexeno. Embora os processos de fase gasosa e solução permitam a produção de PEBDL similares, uma resina produzida através do processo de fase gasosa, tende a apresentar mais odor e sabor que

uma polimerizada por solução. Para aplicações de alto volume, como filme encolhível, resinas produzidas por fase gasosa, podem ser tão efetivas quanto as produzidas por solução, as principais vantagens são processabilidade e preço. Na indústria de transformação de filmes, é comum a utilização de blends de PEBDL com PEBD, normalmente mais caro, para melhorar resistência do fundido e processabilidade, bem como, obter um balanço de propriedades mais adequado ao uso final do filme.

PEAD é produzido atualmente por polimerização catalítica de etileno em reatores em suspensão (slurry), solução ou gas-phase. A escolha do catalisador e/ou o uso de processos bimodal são utilizados para modular a qualidade dos controles. Os catalisadores tradicionais Ziegler-Natta (ZN) e cromo, tem sido combinados com os catalisadores metallocenos, permitindo a melhoria das propriedades. Processos bimodal, usando dois reatores em suspensão, fase gasosa ou combinações de reatores, permitem a produção de resinas que podem competir com esses, produzidos através de catalisadores metallocenos.

3.2.2 Características e Aplicações

O polietileno é mais usado que qualquer outro termoplástico, e essa liderança pode ser explicada por ele oferecer uma combinação de características que satisfazem a várias aplicações, tais como, boa fluidez, boa estabilidade térmica, larga faixa de densidade e excelente resistência química (VASILE, 2005). As aplicações se estendem, tanto para artigos rígidos quanto para flexíveis, tais como filmes industriais, filmes convencionais, filmes de alto desempenho, ráfia, monofilamento, mantas para geomembranas, mantas expandidas para isolamento acústico, transporte de frutas ou compartimentos eletrônicos, tubos para água quente ou fria, mangueiras de irrigação, artigos esportivos, automotivos e brinquedos, artigos para construção civil como tubulação de água quente ou fria e caixas para armazenamento de água, garrafas para alimentos, bebidas ou material de limpeza, frascos para cosméticos ou fármacos, bombonas para agroquímicos, lubrificantes, diversos tipos de tampas, baldes e vários outros artigos para as mais variadas

necessidades. Há resinas específicas para os requisitos das embalagens e o modo de processamento da peça. A seleção depende de aspectos como características reológicas, características físico-químicas, a presença ou não de determinados aditivos, etc.

3.3 Cristalização

A cristalização de polímeros ocorre através de um complexo processo de transformação morfológica, quando comparados a cristalização de materiais de massas molares menores. Alguns fatores são cruciais para que um polímero seja cristalizável. De acordo com ZWEIFEL (2001), a estrutura molecular do polímero deve ser regular o bastante para permitir o arranjo cristalino; a temperatura de cristalização deve ser menor que a temperatura de fusão, mas não muito próxima à temperatura de transição vítrea; a nucleação deve ocorrer anterior à cristalização e a taxa de cristalização deve ser suficientemente alta. Assim, polímeros que não conseguem formar estruturas cristalinas são classificados como polímeros amorfos, enquanto os cristalizáveis, polímeros semicristalinos. Devido à presença de domínios amorfos na estrutura, que atuam como cadeias atadoras dos domínios cristalinos, essas cadeias, ao mesmo tempo, permitem a organização cristalina, mas limitam a cristalização completa da estrutura do material, conforme ilustrado na Figura 05.

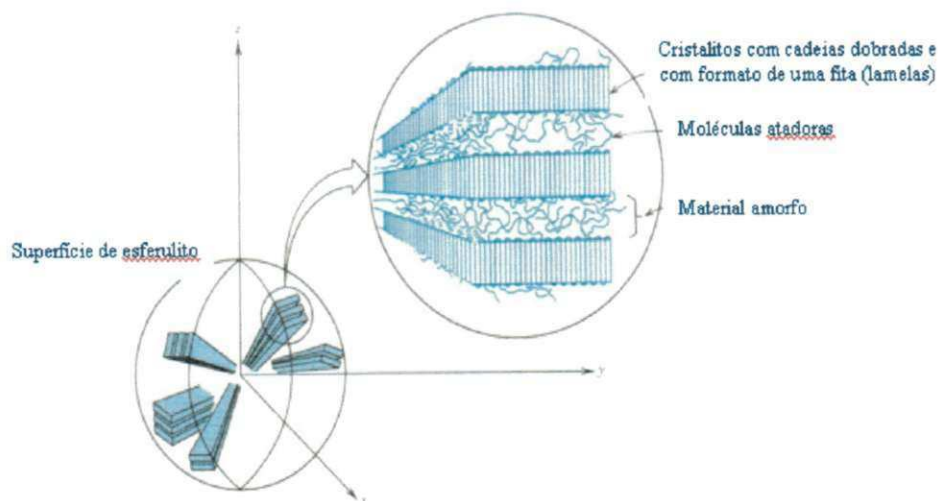


Figura 05 – Detalhe da estrutura de um polímero semicristalino.

Fonte: A. Keller, 1958.

3.3.1 Mecanismo de Cristalização

Os polímeros cristalizam quando condições prévias fazem o estado cristalino mais estável que o estado desordenado. Os processos pelos quais PE cristaliza, reflete as propriedades do estado desordenado dos quais resulta a fase ordenada. Níveis de emaranhados de cadeias, dimensões moleculares e viscosidade são aspectos importantes. Os fatores que afetam a estrutura do estado desordenado são ambos intrínsecos ao aspecto molecular e extrínsecos às condições de contorno. Os principais fatores moleculares são a massa molecular, a distribuição de massa molecular e concentração, tipo e distribuição de ramificações. Fatores externos incluem temperatura, pressão, concentração de solução e interações polímero/solvente (PEACOCK,2000).

A incorporação de comonômeros às longas cadeias do PEAD, por exemplo, aumenta significativamente, a quantidade de moléculas atadoras na estrutura semicristalina. Isso ocorre porque os comonômeros formam ramificações curtas nas cadeias, que reduzem a velocidade de cristalização e a fração cristalina do PEAD (KRISHNASWAMY, 2008).

FATOU (1996) comparou vários copolímeros α -olefinicos de etileno, com diferentes cristalinidades, massa molar, comonômeros e teor de comonômeros e obteve importantes conclusões a respeito das correlações entre essas características e as propriedades obtidas. Apesar das diferentes estruturas químicas dos comonômeros, os valores da cristalinidade são independentes da estrutura e corresponde somente ao teor dessas co-unidades. A cristalinidade tende a cair quando aumenta o teor de ramificações. Uma queda ainda mais acentuada nos valores de cristalinidade foi observada para os copolímeros 1-buteno/etileno, e essa queda foi hipoteticamente atribuída a diferenças na distribuição das unidades α -olefinicas na cadeia.

A termodinâmica é quem coordena a cristalização. O sistema se organiza para atingir o mais baixo estado de energia livre, mas o processo é impedido por fatores que afetam essa taxa, tais como, viscosidade, emaranhados de cadeias e entidades não cristalizáveis, como cross-links. Como todo processo termodinâmico ocorre a pressão constante, a mudança é governada pela energia livre do sistema, de acordo com a Equação 1:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

ΔG é a variação da Energia livre de Gibbs, ΔH = Variação de Entalpia, T = Temperatura absoluta e ΔS = Variação de Entropia.

No caso da transformação de um polietileno fundido para um sólido semicristalino, ΔG será negativo, i.e., a mudança será favorável, quando a entalpia liberada sobre a cristalização for maior que a perda de entropia multiplicada pela temperatura absoluta.

Para que se forme um pequeno cristal a partir de um fundido, é necessário o gasto de uma entalpia livre ΔG , que resulta como a diferença de energia de formação de cristais liberada e da energia superficial a ser formada. Para um pequeno cristal de raio r , é válida a relação da Equação 2:

$$\Delta G_r = 4/3 \pi r^3 \rho (G_k - G_a) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

G_k e G_a são, respectivamente, a entalpia específica livre da fase cristalina e da fase amorfa, ρ significa densidade e σ a tensão superficial.

Acima do ponto de fusão onde $G_k > G_a$, cristais estáveis não podem ser formados. Abaixo do ponto de fusão onde $G_k < G_a$, ΔG_r possui um máximo para um determinado tamanho crítico. Os pequenos cristais que ainda não ultrapassaram esse tamanho, os chamados embriões, não são estáveis termodinamicamente. Os cristais que são maiores, tem a tendência de continuar crescendo e, por isso, são chamados de germes cristalinos (DIETL, 1969).

3.3.2 Cristalização Primária e Secundária

PEACOCK (2000) esclarece que o mecanismo de cristalização do polietileno ainda não é totalmente compreendido, mas é possível descrevê-lo de forma aproximada através da dedução de mecanismos moleculares da cinética de cristalização e propriedades volumétricas do estado sólido. Segundo ele, a formação da morfologia semicristalina envolve dois processos

distintos: a iniciação dos cristalitos (nucleação primária) e o desenvolvimento desses cristalitos (nucleação secundária). A nucleação primária se dá quando uma porção de cadeias adjacentes, adotam configurações paralelas, linearmente estendidas, que se juntam para formar células unitárias que excedam um tamanho crítico, a partir do qual os núcleos cristalinos formados serão termodinamicamente estáveis. Esses núcleos podem ocorrer espontaneamente (nucleação homogênea) ou através de uma superfície que induza a sua formação (nucleação heterogênea). Quando a superfície facilitadora à formação do núcleo é um polietileno que não foi completamente desfeito por dissolução ou aquecimento, denomina-se autonucleação. Nos processos comerciais prevalece a nucleação heterogênea.

Após a formação dos núcleos primários, o fundido desordenado vai sendo substituído por uma morfologia semicristalina, na qual lamelas são alinhadas com suas vizinhas de maior ou menor extensão. O grau de alinhamento é relacionado com o grau de cristalinidade da amostra. Quanto maior for a organização das lamelas, maior será o nível de cristalinidade. E essa organização é devida ao fato da maior parte das lamelas formarem-se a partir de superfícies lamelares preexistentes. Assim, a nucleação secundária é responsável pelo preenchimento ordenado de uma amostra sólida com estrutura semicristalina (PEACOCK, 2000).

Há muitos anos, o polietileno linear vem sendo amplamente utilizado para o estudo do fenômeno de orientação em polímeros. O cristal de PE é ortorrômbico e tem as respectivas dimensões de célula unitária: $a=7,40 \text{ \AA}$, $b=4,93 \text{ \AA}$ e $c=2,53 \text{ \AA}$, sendo o eixo c a direção das cadeias moleculares (CHAO e HU, 1975). A Figura 06 esquematiza arranjos estruturais desse tipo.

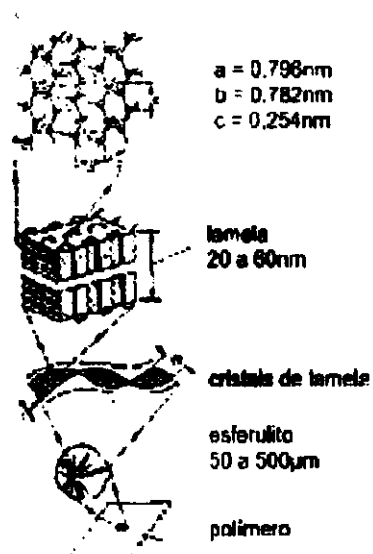


Figura 06. Ilustração esquemática da estrutura molecular e organização de materiais poliméricos do tipo semicristalino (ANDERSEN, 2004).

3.4. Morfologia de Polímeros

As propriedades físicas e comportamento mecânico apresentados por um material podem depender fortemente de sua estrutura supramolecular ou de sua morfologia. Morfologias distintas são observadas para polímeros cristalizáveis, polímeros em mesofase líquido-cristalinas e copolímeros em blocos contendo secções de cadeias não cristalizáveis e incompatíveis. Polímeros cristalizados podem ter várias morfologias, dependendo das condições de cristalização e tratamento pós-cristalização; mesofases líquido-cristalina apresentam arranjos e texturas que são dependentes da estrutura molecular do polímero e parâmetros experimentais, enquanto as morfologias dos copolímeros não cristalizáveis variam em função dos tipos de blocos, distribuição de massas molares e condições de produção (WOOWARD, 1995).

3.4.1. Morfologia de polímeros cristalizáveis

A cristalização de polímeros de cadeias flexíveis pode ser obtida por um super resfriamento de uma solução ou fundido, no qual, inicialmente, as unidades de cadeias estão aleatoriamente arranjadas ou parcialmente

ordenadas. Pode ocorrer também durante o processo de polimerização dos polímeros produzidos sintética ou naturalmente. A cristalização de um fluido polimérico isotrópico é, normalmente, incompleta com uma porção remanescente não cristalizada. As morfologias mais comuns observadas para esses polímeros, incluem lamelas facetadas, contendo cadeias dobradas ou estendidas; lamelas não facetadas; estruturas ramificadas ou dendritos; arranjos como feixe de fitas lamelares ou hedritos; arranjos esferulíticos de fitas lamelares; estruturas fibrosas e crescimento lamelar epitaxial em microfibrilas (também chamadas shish-kebabs) (WOOWARD, 1995). As Figuras 07, 08 e 09, apresentam algumas delas.

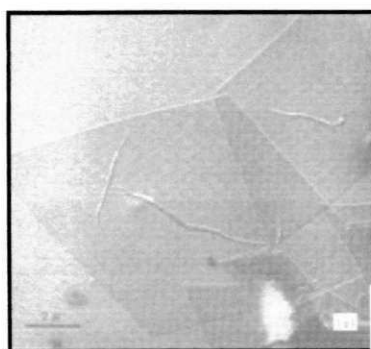


Figura 07. Cristal de polietileno após evaporação de tetracloretileno. Micrografia de Polymer Single Crystal por P.H. Geil (RATTA, 1999).

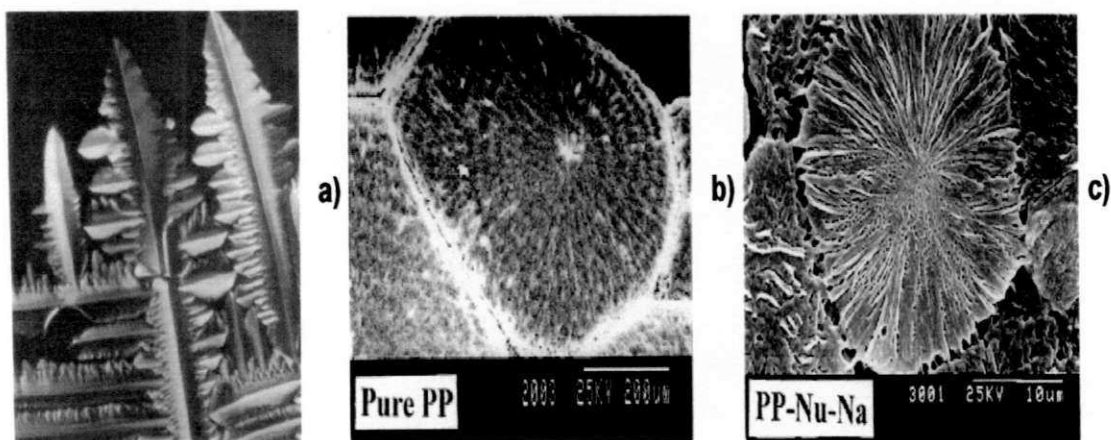


Figura 08. a) Dendritos a 120°C, obtidos durante a cristalização de moléculas aromáticas assimétricas de bináftil R,S (1:1) (1:1' DNp) (MAGILL, 2001). b) Esferulitos de polipropileno puro e c) nucleado com dehidroabietato (ZHU, LI, e LI, 2001).

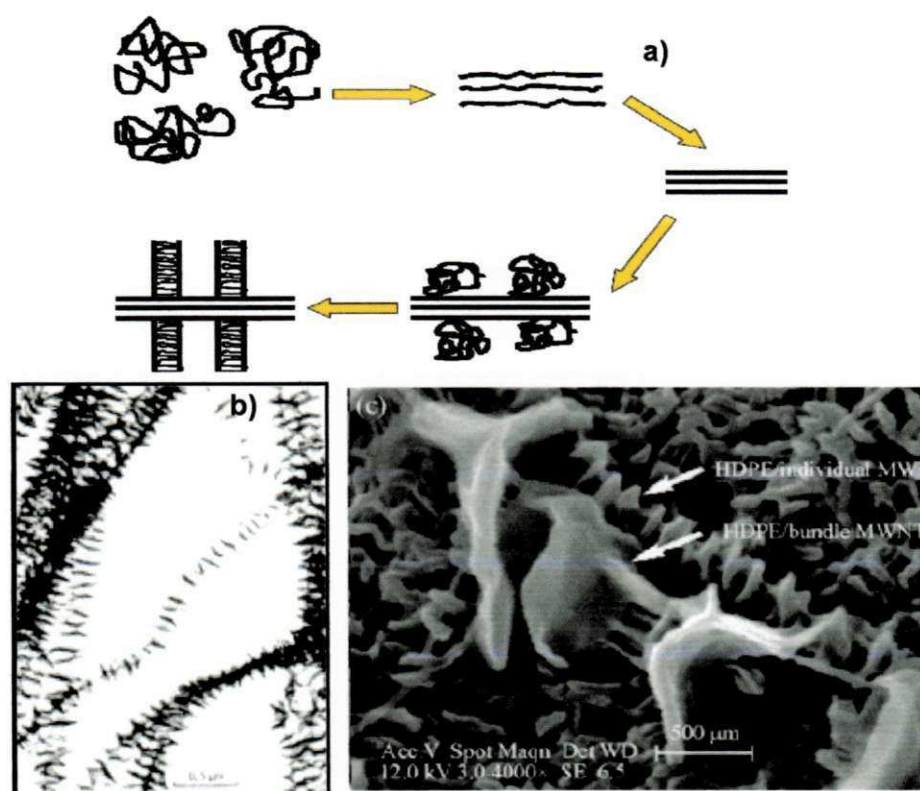


Figura 09. a) Representação esquemática da orientação induzida das cadeias e sequencia de cristalização em torno de uma fibra central, formando a estrutura Shish-kebab. b) Shish kebabs de celulose formada por recristalização de celulose em microfibrilas de auto peso molecular (RATTA, 1999). c) Estrutura Shish-kebab nanohibrida de PEAD periodicamente decorada com Nanotubos de Carbono (CNT's) individual ou em feixes (MWNT's) (MINGJIAN, XIANBAO, RONG *et al.*, 2009).

3.5 Aditivos Poliméricos

Os aditivos são substâncias utilizadas com um fim específico para efeito antes, durante ou após o processamento do polímero. Há várias classes de aditivos, onde as principais são os antioxidantes, lubrificantes, plastificantes, reticulantes, protetores anti UV, cargas de reforço, retardantes de chama, cromóforos, deslizantes, antibloqueio, auxiliares de fluxo, agente de expansão, clarificante, nucleantes, pigmentos, antiestático e neutralizantes. A

compatibilidade dessas substâncias com o polímero a ser empregado é fator fundamental para a sua utilização, mas outros aspectos também devem ser considerados, tais como, teor necessário para ação efetiva, impacto ambiental, disponibilidade de fornecimento, custo, vida útil, toxidez, estabilidade, facilidade de manuseio, etc. A seguir, destacaremos os aditivos nucleantes.

3.5.1 Nucleantes

O efeito nucleante de alguns aditivos na cinética de cristalização de polímeros vem sendo largamente explorado pelas indústrias de produção de embalagens plásticas, seja para aumentar a fração cristalina e com isso melhorar algumas propriedades mecânicas, seja para conseguir ganho de produtividade ou mesmo de propriedades óticas. Entretanto, os polímeros reagem de modo diverso a ação de agentes nucleantes. De acordo com ZWEIFEL (2001), para um polímero ser sensível a ação dessas substâncias, a taxa de crescimento do cristal não deve ser muito alta nem muito baixa. Em geral, os aspectos seguintes são considerados características indicativas de um bom agente nucleante: o aditivo possui grupo polar e apolar na estrutura; apresenta boa dispersão no polímero; é insolúvel ou pode tornar-se insolúvel no polímero; tem um emparelhamento epitaxial com o cristal do polímero e/ou reage quimicamente com o polímero e o produto da reação nucleia o polímero, ou seja, o agente nucleante é formado *in situ*.

O polipropileno (PP) possui uma taxa de cristalização intermediária, quando comparado ao polietileno de alta densidade (HDPE) e ao policarbonato, por exemplo. Isso o torna bastante apropriado à ação de vários agentes nucleantes e, por isso, os efeitos da incorporação desses aditivos, vêm sendo amplamente explorados comercialmente nesse material. ZWEIFEL (2001) descreveu resultados de estudos de substâncias com ação nucleante em PP, onde o benzoato de alumínio foi o melhor na classe dos estearatos e benzoatos metálicos estudados, por provocar um aumento de 25°C na temperatura de cristalização do PP (a temperatura do PP não nucleado é 108°C). Atualmente, o uso desse aditivo é muito comum em resinas comerciais.

Outras substâncias com ação nucleante ou clarificante vêm sendo investigadas, a exemplo dos agentes nucleantes denominadas *rosin-based*, que são sais preparados a partir da saponificação do ácido dehidroabiético, composto terpênico de origem natural, com hidróxidos de metais alcalinos. Devido a sua origem natural, esses compostos são aprovados pelo US Food and Drug Administration (FDA) para uso em produção de embalagens alimentícias. WANG e DOU (2008) investigaram o comportamento da cristalização e propriedades óticas e mecânicas de polipropileno isotático (iPP) nucleado com agentes nucleantes *rosin-based*. Eles concluíram que esses compostos possuem ação efetiva no iPP. Permitiram a redução da meia vida de cristalização do polímero, reduziram o tamanho dos cristais, mas não aumentaram significativamente a cristalinidade, porém propiciaram um expressivo aumento na transparência, brilho, módulo de flexão e resistência à tensão. O composto ternário mais efetivo foi o co-crystal formado com 1:1:1 de ácido dehidroabiético/ dehidroabietato de potássio/dehidroabietato de sódio, bastando a adição de 0,2% (em massa). Acima desse teor, pouco efeito adicional foi observado.

Outro exemplo é o dibenzilideno sorbitol (DBS), que já vem sendo estudado há mais tempo por muitos cientistas em poliolefinas e outros materiais. DOLGOPOLSKY, SIBERMAN e KENIG (1995) estudaram o efeito de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e DBS na cinética de cristalização do PP e concluíram que a adição do polietileno (PE) inibiu a taxa de cristalização do PP, agindo como um plastificante, enquanto que a adição do DBS promoveu a formação de núcleos com alta energia livre superficial durante a cristalização primária, que aceleraram a cristalização secundária e contribuiu para a formação de estrutura cristalina mais uniforme. Esse aspecto se refletiu no aumento da resistência ao impacto e módulo de Young.

Mais recentemente, foram publicados trabalhos que investigaram o efeito do DBS em PE. VAUGHAN e HOSIER (2008) estudaram o efeito do DBS na cristalização de uma blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD), LD100BW, com 20% de polietileno de alta densidade (PEAD), Rigidex 160-25, e concluíram que a adição de 0,3% de DBS aumentou consideravelmente a

nucleação. As densidades de nucleação encontradas apresentaram aumento de 2 e 3 ordens de magnitude em relação a um copolímero comercial polipropileno/etileno (3200 MC). Porém, acima de 120°C, a eficiência de nucleação do DBS cai drasticamente para o polietileno. Esse decréscimo na efetividade nucleante do DBS em PE, não foi completamente esclarecido. Algumas hipóteses foram levantadas para justificar o efeito, atribuindo a queda brusca à progressiva dissolução do DBS ou talvez através de uma mudança na natureza das interações no sistema polímero/sorbitol, porém, os autores acreditam que o tamanho relativo das fibrilas do DBS e o núcleo crítico do polímero, sejam fatores chave na determinação da habilidade nucleante do sistema sorbitol/polietileno. Nesse estudo, as propriedades mecânicas não foram avaliadas.

3.6 Processamento de Polímeros

Há várias formas e equipamentos disponíveis para o processamento dos polímeros, os mais comuns são os processos de extrusão, injeção e sopro, que serão apresentados mais detalhadamente nesse capítulo, mas há inúmeros outros processos relevantes, cuja importância vem crescendo, na proporção em que aumenta a demanda de mercado, tais como Rotomoldagem, Gel spinning, Termoformagem, Extrusão RAM, Extrusão por Matriz Plana, Polímero Expandido e Compostagem.

3.6.1 Processo por Extrusão

O processo de moldagem por extrusão é o meio de transformação de plásticos, mais popular do mundo e o mais importante para a indústria do plástico. As principais razões são a enorme variedade de aplicações que podem ser viabilizadas através dessa técnica de processamento e o custo de operação e maquinário. Esse processo respondeu por 32% de todo o plástico produzido nos EUA em 1998 (ROSATO, 1998).

Simplificadamente, a extrusora consiste em um conjunto de peças responsáveis por fundir, homogeneizar e transportar o material até o

ferramental onde ele será resfriado, adquirindo a forma final desejada. A Figura 10 ilustra as partes que compõem uma extrusora. O material sólido é colocado no funil de alimentação, acoplado ao cilindro aquecido, por onde o material será dosado na rosca, que ao girar, levará o material para frente, empurrando-o contra as paredes do cilindro. Nessa condição de cisalhamento, aliado a disposição e geometria dos filetes da rosca, o material será amolecido e homogeneizado até chegar ao final do cilindro, quando passará para a próxima sessão de equipamentos, onde ocorrerá o resfriamento e a transformação do produto final. Garrafas, bombonas, filmes, tubos, canos, chapas, perfis, brinquedos, são exemplos de artigos produzidos por esse processo.

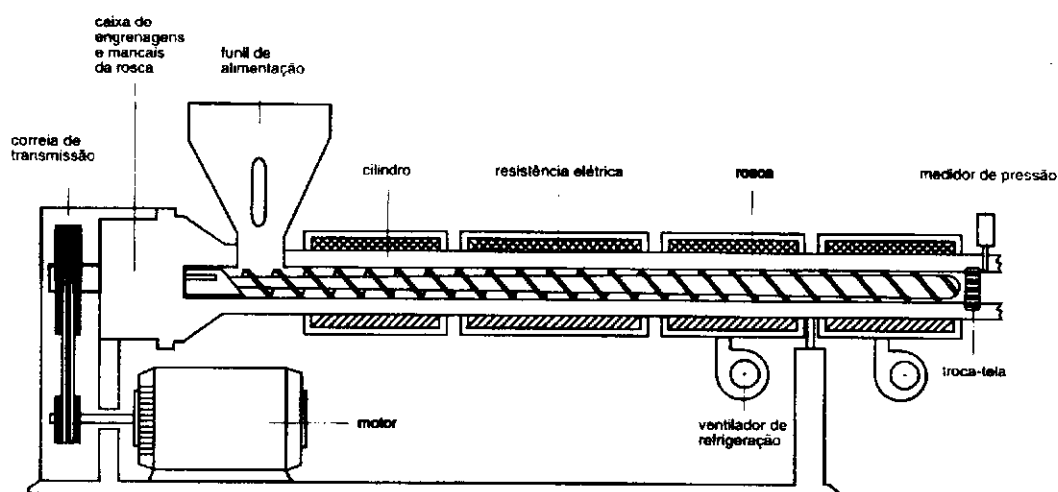


Figura 10. Perfil básico de extrusora.

Fonte: WHELAN (1999).

Há ainda a possibilidade de produzir artigos com multicamadas numa única etapa do processo, através da coextrusão ou coinjeção. Essas camadas são extrusadas separadamente e por isso podem ser utilizados vários materiais ou composições em cada uma delas, depois essas camadas se sobrepõe para compor a peça. O número de camadas varia conforme os requisitos desejados. A grande vantagem é a possibilidade de incrementar as propriedades da embalagem, pela combinação de diversos materiais. Muitas embalagens com necessidades de barreira a gases, gorduras e umidade, por exemplo, são

produzidas através desse artifício. A desvantagem é o custo desse tipo de equipamento, embora exista a possibilidade de restringir as espessuras das camadas ao mínimo necessário para garantir as propriedades desejadas, o que muitas vezes permite a produção de filmes ou embalagens rígidas de melhor qualidade a custos mais baixos.

3.6.2 Processo por Injeção

O processo de moldagem por injeção é bastante complexo em função do número de variáveis que interferem na qualidade da peça, mas é também o segundo processo mais popular no mundo, devido a grande quantidade de produtos que se pode produzir em variados tamanhos, espessuras, pesos e complexidade dimensional (ROSATO e ROSATO, 2000).

Uma injetora é composta por um funil de alimentação, um cilindro de plastificação, uma rosca sem fim e um molde. O processo de injeção consiste basicamente em alimentar o cilindro com o termoplástico sólido, que será fundido através do aquecimento promovido pelas resistências elétricas do cilindro e do cisalhamento do material pela ação da rosca sem fim. Esse fundido será transferido por pressão para o interior do molde, através dos bicos de injeção até que a peça seja ejetada.

As etapas sucessivas envolvidas no ciclo de injeção podem ser resumidas na seguinte sequência: Fechamento do Molde, Dosagem do material, Preenchimento do molde, Recalque, que consiste em manter a pressão nas cavidades do molde até que esses pontos estejam solidificados, para evitar defeitos na peça, normalmente chamados “rechupes” ou imperfeições dimensionais, devido a contração durante o resfriamento, Resfriamento da peça antes da abertura do molde e, por fim, a Extração da peça.

3.6.3 Processo por Sopros

O processo de moldagem por sopros é o terceiro método mais popular de processamento de plásticos, consome cerca de 10% de todo o plástico produzido no mundo. Esse processo permite a manufatura de peças moldadas

com baixo custo, em ilimitada quantidade, sem muita exigência quanto ao acabamento da peça (ROSATO, 1998).

Há três principais modalidades de processamento por sopro:

(1) Moldagem por Extrusão e Sopro (EBM - sigla originada em inglês), com "parison" contínuo ou intermitente. O material fundido (conforme descrito para o processo de extrusão e ilustrado na Figura 10) ao ser empurrado para o cabeçote, desce em queda livre, sustentado apenas pela resistência do fundido do material, formando o parison, uma espécie de mangueira em contínuo crescimento, até atingir o comprimento pré-estabelecido, sobre o qual as duas partes do molde serão fechadas, e o ar será injetado dentro do parison, expandindo-o contra as paredes do molde por um tempo pré-determinado, sendo resfriado na sequência até que a peça esteja suficientemente rígida para que o molde se abra e a peça seja liberada para o início de outro ciclo de sopro;

(2) Moldagem por Injeção e Sopro (IBM – sigla originada em inglês), processo intermitente onde uma pré-forma é aquecida e soprada;

(3) Moldagem por Extrusão e Injeção e Sopro (EIBM), são esticados e orientados para obter produtos biorientados, o que proporciona significativa melhora de performance e vantagem na relação custo/benefício. Quase 75% dos processos são EBM e quase 25%, IBM e em 1% dos processos outras técnicas são utilizadas. Quase 75% dos processos IBM são biorientados. A técnica de sopro mais adequada varia conforme o projeto da peça, o material a ser utilizado, performance requerida, produtividade e custo.

A moldagem por sopro requer um entendimento de todos os elementos do processo, começando pela extrusora. Quando se compara as técnicas EBM com IBM, a principal vantagem é o baixo custo com ferramental. As desvantagens são controle de inchamento do parison, produção de aparas, limitado controle de espessura de parede e distribuição de massa do fundido, etc (ROSATO, 1998).

O inchamento do parison é um fator fundamental no processamento EBM. Esse parâmetro tende a ser um dos mais difíceis de serem controlados. Teoricamente, o diâmetro do inchamento seria diretamente relacionado com o

peso do parison dispensando outras considerações. Na prática, é necessário considerar o efeito da gravidade, o tempo de escoamento do parison, aspectos anisotrópicos, relativos a propriedades intrínsecas da resina, estática e dimensões do ferramental, para aumentar a assertividade no controle do processo.

PEAD é o plástico dominante para o processo EBM e PET para o IBM, embora PVC e PP sejam muito utilizados. Outros tipos de materiais, normalmente com inchamento menor que o PEAD, como PEBD, PS e PC, são usados em menor proporção e aplicações. Nylons são importantes materiais para propriedade de barreira, especialmente em coextrusão e há tipos disponíveis para processos EBM e IBM.

3.6.4 Problemas comuns em artigos termoplásticos

Os produtos termoplásticos, em maior ou menor grau, são sensíveis a variações de condições de processo ou mesmo de variações de misturas físicas de resinas, durante o processamento. Essas variações podem provocar alguns problemas no produto que dependem do tipo de polímero utilizado, processo de transformação e artigo produzido. Os problemas mais comuns em peças injetadas ou sopradas de polietilenos estão relacionados à má homogeneização do fundido, falta ou excesso de aditivos, má dispersão de pigmentos, desgaste do equipamento de extrusão ou molde, falha no controle de temperatura de processamento da resina ou durante o resfriamento da peça, contaminação por sujeira ou corpos estranhos, ou alterações nas características do material em processamento. Esses problemas podem provocar variações de espessura e peso da peça, instabilidade dimensional, variações de cor, opacidade ou brilho, alterações superficiais como rugosidades, linhas de fluxo, presença de pontos pretos ou géis infundidos, bolhas, furos ou outros aspectos indesejados na peça como odor ou sabor alterados, ou mesmo falhas mecânicas ou de resistência químicas durante o uso da peça. No capítulo seguinte, avaliaremos os problemas relacionados à contração do termoplástico.

3.6.4.1 Contração – Encolhimento e Empenamento

Quando selecionamos materiais para uma determinada aplicação com tolerâncias específicas, é importante considerar a tendência de encolhimento da resina candidata. Plásticos, por sua natureza, estão mais susceptíveis a variações de temperaturas, dilatando ou contraindo conforme a condição do ambiente. Polímeros amorfos ou semicristalinos possuem características de encolhimento específicas e ambos podem ser alterados pela adição de cargas ou outros aditivos. No processo de moldagem por injeção, observamos que a quantidade de encolhimento numa peça acabada é primariamente controlada pela temperatura e pressão usadas para preencher as cavidades do molde. A disposição das cavidades, também deve facilitar o equilíbrio na distribuição da massa pelo volume total da peça, sob pena de prejudicar a estabilidade dimensional da peça acabada.

Polímeros amorfos com rápidas taxas de relaxação, geralmente produzem peças com encolhimento isotrópico, que é definido como equivalente tanto na direção do fluxo quanto na direção transversal. Resinas amorfas exibem uma larga faixa de amolecimento, quando aquecida na vizinhança da temperatura de transição vítrea (T_g). Com aquecimento acima da T_g a viscosidade do polímero cai gradualmente até atingir a condição desejada para o processamento. O processo de adição de energia para a massa molecular aumenta o movimento das cadeias e o volume específico das resinas, facilitando o preenchimento do volume desejado, mas a massa deve ser resfriada até a T_g novamente para ser solidificada. O tempo requerido para o resfriamento, permite a relaxação molecular, resultando assim no encolhimento mais isotrópico. Exemplo de resinas amorfas com esse tipo de encolhimento são ABS, PC e PS. A Tabela 02 apresenta o comportamento de algumas resinas tipicamente amorfas e o efeito da adição de determinados teores de reforços. O encolhimento geralmente é expresso como uma medida adimensional ou um valor percentual. Na Tabela 02, as duas formas são descritas (FISCHER, 2009).

Tabela 02 – Resultados de Encolhimento para vários Polímeros Amorfos

Polímero	Encolhimento Linear	% Encolhimento
ABS	0,003 - 0,008	0,3 - 0,8
PPE	0,004 - 0,008	0,4 - 0,8
Policarbonato (sem reforço)	0,005 - 0,007	0,5 - 0,7
PC (10% Fibra de vidro)	0,002 - 0,005	0,2 - 0,5
PC (30% Fibra de vidro)	0,001 - 0,005	0,1 - 0,2
Poliestireno	0,004 - 0,007	0,4 - 0,7

Fonte: (FISCHER, 2009).

Condições de processamento desempenham um papel importante no encolhimento resultante de uma resina amorfa. A seguir, um resumo de efeitos do processamento:

- ✓ Encolhimento livre – A peça desmoldada resfriada livremente, sem nenhum suporte dimensional, tende a encolher mais que uma peça resfriada sobre uma estrutura de contenção. Entretanto, o resfriamento mais rápido, resulta em maior tensão residual na peça acabada. Um recozimento, em temperatura próxima a Tg, alivia essa tensão, mas pode aumentar o encolhimento final da peça;
- ✓ Espessura da peça – Aumentando a espessura da parede da peça, aumentará o tempo de resfriamento e também aumentará o tempo para encolher. Seção de parede espessa também exibe diferentes gradientes de temperatura, entre a superfície rapidamente congelada e o centro da seção lentamente resfriado. Essa condição resulta em tensão residual. Quando a espessura excede as dimensões recomendadas, a tensão residual pode resultar em formação de vazios internos que poderão resultar em fratura do fundido;
- ✓ Tempo de recalque – Esse tempo deve ser longo o suficiente para permitir a solidificação da entrada da cavidade. Quando esse tempo é muito curto, o material pode vazar pela cavidade, reduzindo a pressão de recalque e aumentando o encolhimento;

- ✓ A pressão de recalque – é usada para comprimir o fundido no interior do molde durante a solidificação. Com o resfriamento da resina, o volume específico cai a uma pressão constante e mais material fundido pode ser introduzido no molde. Esse volume adicional reduzirá o encolhimento total da peça acabada. Entretanto, pressão de recalque excessiva, sobrecarregará a cavidade e dificultará a ejeção da peça. O mesmo vale para temperatura do fundido muito elevada.

O encolhimento dependerá do tempo e da temperatura. É aconselhável medir o encolhimento após 24h da peça ejetada. Pode chegar a até 1% da dimensão da peça.

Peças moldadas com resinas semicristalinas geralmente apresentam encolhimento anisotrópico, isto é, o encolhimento na direção de fluxo é diferente do encolhimento na direção transversal. Ao contrário ao comportamento dos polímeros amorfos, polímeros semicristalinos exibem uma temperatura de fusão bem definida (T_m), associada à própria fusão dos cristais. Abaixo da T_m , o polímero é um sólido borrachoso, enquanto que acima da T_m , os cristais se fundem e o polímero flui facilmente. Exemplos típicos de materiais semicristalinos incluem polipropileno (PP), polietileno (PE), nylon e acetal.

Conforme descrito na secção 3.3, a cristalização de polímeros, se dá em dois processos consecutivos, denominados cristalização primária, onde as cadeias poliméricas se organizam em núcleos até desenvolverem as estruturas radiais estáveis denominadas esferulitos, e a cristalização secundária, que consiste na incorporação dos segmentos moleculares disponíveis nesses vários esferulitos para a consolidação dos cristais. Essa cristalização secundária mais lenta é responsável pelo encolhimento adicional em peças moldadas aquecidas acima de suas temperaturas de transição vítrea. A cristalização é um processo de redução de volume, um polímero cristalizado apresentará encolhimento maior que o previsto sem a cristalização.

Uma baixa taxa de cristalização ou um baixo grau de cristalinidade tem o efeito de reduzir o encolhimento e desse modo reduzir também o empenamento dos polímeros semicristalinos. Por essa razão, resinas que

contém agentes nucleantes apresentam maior índice de encolhimento. Isso vale tanto para homopolímeros quanto para copolímeros.

A massa molar também pode influenciar no grau de encolhimento. Resinas de mais alta massa molar são mais viscosas e exercem maior pressão na cavidade do molde durante o preenchimento, o que pode favorecer maior encolhimento. Polímeros ramificados cristalizam-se de modo diferente dos polímeros lineares. A presença de cadeias laterais dificulta o empacotamento da molécula para desenvolvimento da estrutura cristalina. Quanto mais longa a ramificação lateral, menor a cristalinidade. Polímeros altamente ramificados têm também mais alto grau de emaranhados que também podem inibir a velocidade de cristalização. PE é um bom exemplo desse efeito. O PEAD apresenta baixo grau de ramificações e um grau de cristalinidade entre 60% e 80%, enquanto o PEMD, por ser mais ramificado, apresenta uma cristalinidade em torno de 50%. A Tabela 03 apresenta valores de encolhimento para polímeros semicristalinos.

Tabela 03 – Resultados de encolhimento para polímeros semicristalinos

Polímero	Encolhimento Linear	% Encolhimento
PP (sem reforço)	0,010 - 0,025	1,0 - 2,5
PP (40% Talco)	0,008 - 0,015	0,8 - 1,5
PP (40% Carbonato de cálcio)	0,007 - 0,014	0,7 - 1,4
HDPE	0,015 - 0,040	1,5 - 4,0
Poliamida (Nylon 6)	0,005 - 0,015	0,5 - 1,5
Poliamida (Nylon 6,6)	0,008 - 0,015	0,8 - 1,5
Nylon (30% Fibra de vidro)	0,003 - 0,005	0,3 - 1,5
Acetal	0,020 - 0,025	2,0 - 2,5

Fonte: (FISCHER, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Utilizou-se nesse estudo, amostras de dois polietilenos de alta densidade (PEAD) para a produção de embalagens rígidas sopradas: copolímero etileno/1-buteno e homopolímero de etileno, fornecidos por Braskem S.A., produzidos com sistema catalítico Ziegler-Natta, aditivados com antioxidante e lubrificante, conforme características descritas na Tabela 04 e distinguem-se pela presença de ramificações etila na cadeia do copolímero, conforme representado na Figura 11.

Tabela 04. Características dos polímeros utilizados.

Polímero	Densidade (g/cm ³)	Mw (g/mol)	Polidispersão (Mw/Mn)	Aplicações
Copolímero	0,957	133.859	12	Potes e Garrafas de até 5 litros com elevado ESCR.
Homopolímero	0,966	162.319	15	Potes e garrafas com até 20 litros com elevada rigidez e Top Load

Fonte: <http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/> Acesso em: 03 de maio de 2008.

Como agente nucleante, foi utilizado o ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico e sal de cálcio (1:1), (1R, 2S), pó branco, diâmetro de partícula < 20µm, estável a 400°C, CAS number² 491589-22-1, fornecido pela Milliken.

Preparou-se um máster a 9% em massa do nucleante, disperso no homopolímero, que foi processado em extrusora GALLA monorosca, a

² *Chemical Abstracts Service (CAS) numbers* são identificações numéricas únicas onde são registradas, em uma mesma base de dados, cada nova substância que venha a surgir na literatura científica (<<http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/index.html>> Acesso em 21/11/2009).

temperatura média de 200°C e posteriormente foi adicionado aos produtos, conforme proporções descritas na Tabela 05. Essas amostras foram submetidas ao processamento por extrusão e sopro para a produção de garrafas de 600 ml, sem alça, em extrusora Techne. Cada amostra foi processada em dois diferentes ciclos de sopro, 10s e 9s, e, em seguida, foi caracterizada conforme técnicas descritas na seção 4.2.

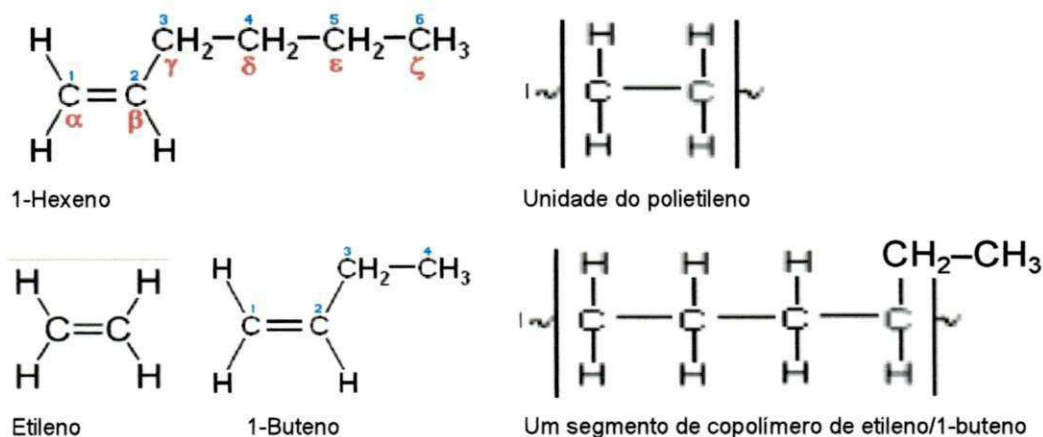


Figura 11 Estruturas de monômeros e unidades de polímero e copolímero de PE.

Tabela 05. Teor em massa de nucleante adicionado aos polímeros.

Amostras	Teor de Nucleante (ppm)			
Copolímero	0	500	750	1000
Homopolímero	0	500	1000	1500

4.2. Métodos

Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram medidas em corpos de prova preparados a partir de placas de 2 e 3mm, prensadas conforme a norma ASTM

D4703. Foram realizados ensaios de tração para determinação do módulo elástico, resistência tênsil e alongamento máximo, conforme norma ASTM D638; ensaios de Resistência a Impacto IZOD a 23°C (ASTM D256) e Módulo de Flexão (ASTM D790). Os testes de tração foram conduzidos em uma máquina de ensaios universal Lloyd LR-10KN operando a temperatura padrão e uma velocidade de 50 mm/min. Os testes de impacto, realizados em uma máquina RESIL 5.5 – CEAST, usando um martelo de 2,75J e corpos de prova entalhados a 45° com 2,54mm de profundidade. Os resultados foram obtidos por média de pelo menos dez determinações individuais.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em calorímetro exploratório diferencial DSC-2910, com sistema opcional Autosampler, fabricado por Du Pont/TA Instrumentos, com unidade de controle e processamento de dados TA e Acessórios Mecânicos para de Refrigeração (RCS) do mesmo fabricante. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min de 20 a 150 °C em atmosfera de ar e posterior resfriamento na mesma taxa até a isoterma selecionada para a avaliação da cinética de cristalização. Não foi possível avaliar todos os polímeros na mesma temperatura devido às diferenças de comportamento das amostras. O homopolímero foi avaliado a 125°C e o copolímero a 127°C. Os resultados foram realizados em duplicata.

Stress cracking (ESCR)

O ensaio de Stress cracking (ESCR) foi realizado conforme norma ASTM D1693-05. Os corpos de prova foram obtidos por placas prensadas de 20 cm x 10 cm, recortados nas dimensões 38,00mm x 13,00mm x 1,97mm, posteriormente entalhados, depois fixados no suporte metálico e submersos em solução Igepal 10%, em temperatura de 50°C. A Figura 12 ilustra esse aparato para a realização do teste. Os corpos de prova foram observados até a primeira fissura e o resultado foi expresso pela média do tempo para o rompimento de 5 dos 10 corpos de prova em observação.

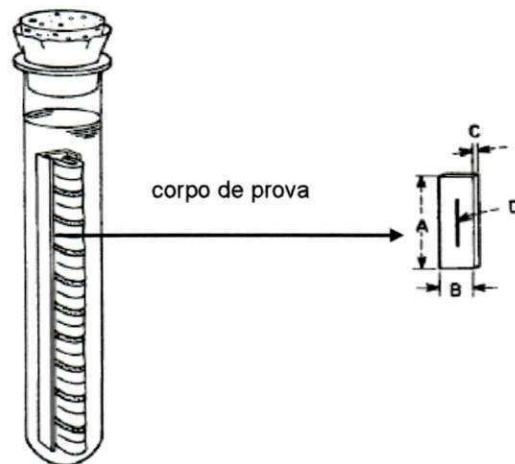


Figura 12 – Ilustração do corpo de prova e tubo com solução contendo o suporte metálico e os corpos de prova tensionados para a realização dos testes.

Avaliação das garrafas sopradas (Contração, Opacidade e Brilho)

Após 72h, as garrafas sopradas foram pesadas e medidas as dimensões do diâmetro do gargalo na direção paralela e perpendicular a linha de solda para determinação da contração nessa região. A contração foi calculada pela diferença entre o diâmetro do molde e o diâmetro do gargalo da garrafa. Avaliou-se também a transparência relativa entre as amostras, através da determinação de opacidade em um corte de dimensões 20cm x 20cm, obtido na mesma posição para uma garrafa de cada amostra. As determinações foram realizadas em equipamento BYK Gardner, Haze Gard Plus, conforme norma ASTM 1003.

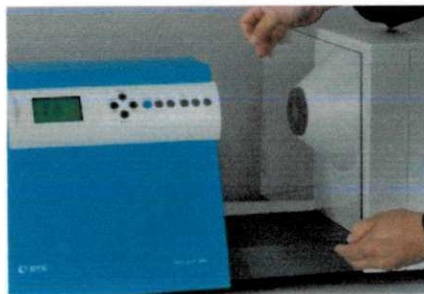


Figura 13 – Ilustração de equipamento onde foram realizadas as análises de opacidade.

Difração de Raios-X

As análises de difração de raios X foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40kV e 30mA e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418\text{\AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 2 e 32° a uma taxa de 3°/min. A partir dos difratogramas analisou-se a posição dos picos predominantes e o grau de cristalinidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 14 apresenta as curvas da evolução da cristalinidade em função do tempo, obtidas para o copolímero e homopolímero. Foram selecionadas diferentes isotermas para cada polímero, devido a instabilidade de um deles ao serem avaliados na mesma condição. Por isso selecionou-se 125°C como isoterma mais estável para avaliar o copolímero e 127°C, para avaliar o homopolímero.

A adição do agente nucleante reduziu a meia vida de cristalização dos polímeros em até 50% em relação aos polímeros não nucleados. Mesmo para as amostras contendo o menor teor de nucleante, 0,05%, é possível perceber uma redução na meia vida de cristalização. A amostra de homopolímero, contendo o maior teor de nucleante, 0,15%, apresentou meia vida semelhante a amostra contendo o menor teor, 0,05%. Essa distorção, provavelmente, se deve a uma eventual falha na dispersão do nucleante. Como não dispomos de metodologia para determinar o teor de nucleante efetivamente incorporado no polímero (os teores foram calculados por balanço de massa), consideraremos essa possibilidade, má dispersão do nucleante, nas análises dos resultados das demais análises realizadas nessa amostra, conforme dados da Tabela 07.

(KALEPKI, 1979), e é atribuída a contribuição da região interfacial para o volume específico. A diferença é maior para cristalinidades mais baixas.

Na Tabela 06, observa-se que a densidade praticamente não se alterou pela adição do nucleante. Mesmo assim, percebe-se a elevação da rigidez do material, através da elevação do Módulo de Flexão nos copolímeros aditivados com nucleante. Seria esperado que houvesse redução na resistência ao impacto e perda acentuada da resistência ao stress craking, porém, conforme indicado na Figura 16, ocorreu um aumento de aproximadamente 25% nessa propriedade e uma pequena redução na resistência ao stress craking. Quando observamos os dados da Tabela 07, percebemos que a densidade dos homopolímeros nucleados, manteve-se semelhante ao homopolímero não nucleado, tal qual o copolímero. Considerando o desvio padrão, nenhuma alteração foi observada nos valores de rigidez dos homopolímeros nucleados e pouquíssima alteração na resistência ao impacto. Entretanto, houve uma perda

Tabela 06. Propriedades Física e Mecânica do Copolímero.

Propriedades	Copo (0ppm)	Desvio Padrão	Copo (500)	Desvio Padrão	Copo (750)	Desvio Padrão	Copo (1000)	Desvio Padrão
Teor de Nucleante	0	ND	500	ND	750	ND	1000	ND
Densidade a 22,9°C (g/cm ³)	0,9566	0,0001	0,9574	0,0001	0,9574	0,0002	0,9570	0,0003
Grau de Cristalinidade (%)*	70,27	ND	70,82	ND	70,82	ND	70,55	ND
Grau de Cristalinidade (**)	61,1	0,77	61,82	0,72	ND	ND	62,4	0,25
Tensão Escoamento (MPa)	30,40	0,30	30,80	0,40	30,40	0,20	29,80	0,50
Tensão ruptura (MPa)	34,70	0,80	27,50	5,90	31,50	1,40	28,20	3,40
Alongamento no escoamento (%)	8,10	0,10	8,20	0,10	8,10	0,10	8,20	0,10
Alongamento Ruptura (%)	1695,0	36,00	1573,0	56,00	1303,0	272,0	1450,0	114,0
Módulo de Flexão (MPa)	1423,0	51,00	1450,0	50,00	1451,0	173,0	1511,0	39,0
Impacto IZOD 23° (J/m)	150,30	5,80	197,80	3,40	178,60	14,70	193,60	11,50
ESCR (h/50%falhas)	87,6	ND	90,70	ND	83,9	ND	75,9	ND

ND = Não determinado, * Valores calculados com base na densidade, **Valores calculados com base nos diagramas da DRX.

Tabela 07. Propriedades Física e Mecânica do Homopolímero.

Propriedades	Homo (0ppm)	Desvi Padrão	Homo (500)	Desvio Padrão	Homo (1000)	Desvio Padrão	Homo (1500)	Desvio Padrão
Teor de Nucleante	0	ND	500	ND	1000	ND	1500	ND
Densidade a 22,9°C (g/cm ³)	0,9647	0,0001	0,9652	0	0,9658	0,0002	0,9662	0,0003
Grau de Cristalinidade (%)*	75,82	ND	76,16	ND	76,57	ND	76,85	ND
Grau de Cristalinidade (%)**	69,76	1,21	70,57	0,92	70,04	0,55	ND	ND
Tensão Escoamento (MPa)	32,50	0,30	32,60	0,40	32,40	0,40	32,50	2,00
Tensão ruptura (MPa)	22,00	3,20	19,90	0,70	21,40	3,10	23,20	5,20
Alongamento escoamento (%)	7,00	0,20	6,80	0,20	6,90	0,30	7,20	0,70
Alongamento Ruptura (%)	1204,0	332,0	760,0	267,0	1085,0	417,0	1096,0	366,0
Módulo de Flexão (MPa)	1774,0	59,00	1817,0	17,00	1773,0	42,00	1863,0	43,00
Impacto IZOD 23° (J/m)	203,50	18,00	250,40	7,00	210,50	67,30	232,40	27,50
ESCR (h/50%falhas)	53,7	ND	38,2	ND	33	ND	36,2	ND

ND = Não determinado, * Valores calculados com base na densidade, **Valores calculados com base nos diagramas da DRX.

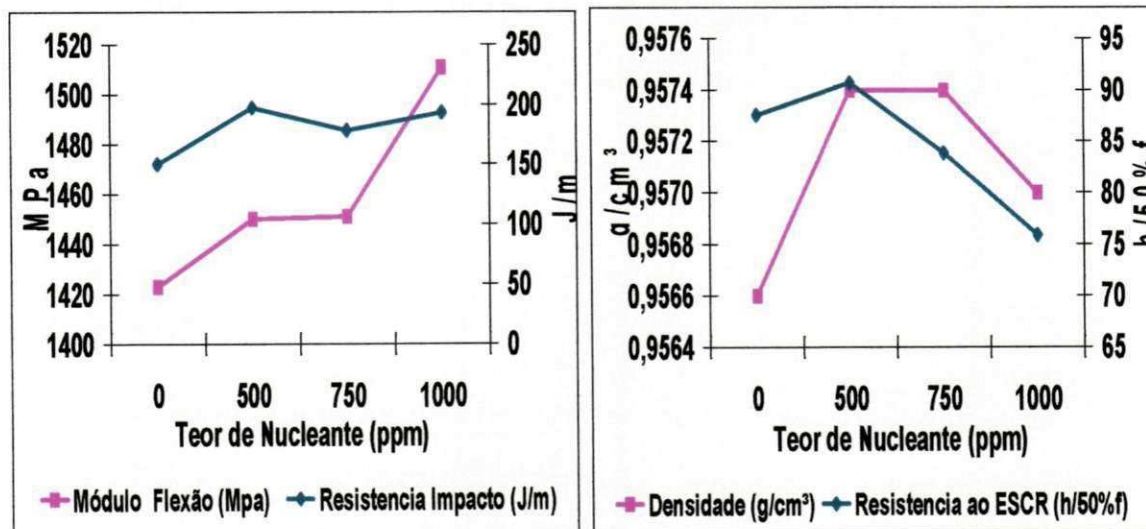


Figura 16. Propriedades de Copolímero eteno/buteno-1.

mais acentuada na resistência ao ESCR, conforme o esperado. A Figura 17 apresenta esses resultados.

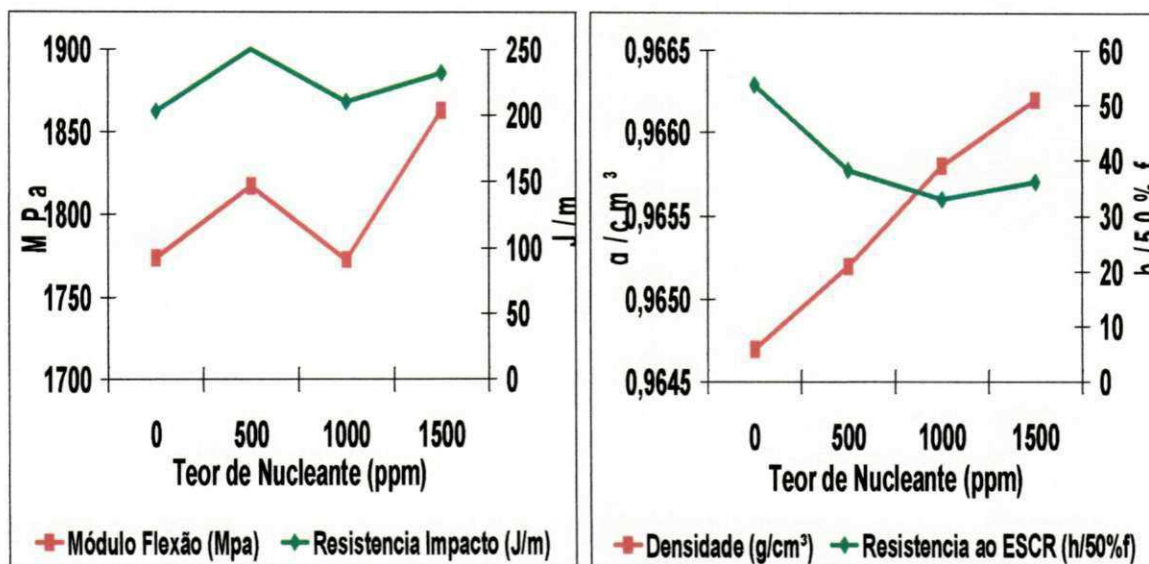


Figura 17. Propriedades de Homopolímero

Para entendermos melhor a razão desses resultados, consideramos alguns trabalhos disponíveis na literatura avaliando aspectos semelhantes ao caso desse estudo. É fato que não há uma curva de tração universal para copolímeros e homopolímeros de polietileno. Eles podem ser dúcteis ou frágeis, dependendo da massa molar, distribuição de massa molar, localização das ramificações (KRISHNASWAMY, YANG, FERNANDEZ-BALLESTER *et al.*, 2008), história térmica ou condições de cristalização.

Os polímeros que avaliamos, são PEAD com grandes massas molares relativamente próximas, por isso apresentam altos valores de E e resistência ao impacto. Considerando as alterações nos resultados do copolímero, podemos inferir que a adição do nucleante, de alguma forma, interferiu na região interlamelar, mas não sabemos ao certo por qual mecanismo.

Em trabalho recente (MENYHÁRD, 2009), foi comparado o efeito e a eficiência de três diferentes agentes nucleantes em iPP: um clarificante sorbitol (M3988), um nucleante heterogêneo tradicional, designado NA21E, e poli(vinilciclohexano), PVCH. Foi observado que a estrutura desenvolvida na

presença de cada um deles é muito diferente. Na presença de sorbitol, forma-se estrutura microcristalina, com NA21E, desenvolve-se estrutura microesferulítica e para o PVCH, observa-se unidades supermoleculares relativamente grandes em iPP. Essas características estruturais foram condizentes com as propriedades óticas e com as densidades nucleares determinadas. O número de núcleos diminui na seguinte ordem: M3988>NA21E>PVCH; esse último também apresenta o maior índice de opacidade.

Considerando o forte caráter semicristalino de PE e PP e os resultados desse estudo morfológico utilizando diversos nucleantes, é possível sugerir que a incorporação do agente nucleante no copolímero de PEAD, modificou a estrutura morfológica, provavelmente reduzindo o tamanho dos esferulitos, tal qual foi observado em estruturas de iPP (Figura 08), possivelmente aumentando a densidade de núcleos e a quantidade de regiões interlamelares, porém lamelas de menor magnitude. Isso justificaria o aumento de energia necessária para romper as lamelas, durante o teste de impacto, pois conforme literatura (MENYHÁRD, 2009 e FATOU, MACIA, MARCO *et al.*, 1996), várias aproximações teóricas tem sido consideradas, admitindo que as regiões cristalinas atuam como *crosslinks* ou tem efeito de reforço.

Para entendermos a queda nos resultados de ESCR, consideremos o papel das cadeias atadoras, que fazem a ligação entre as lamelas, na resistência dos polímeros. Elas são responsáveis pela flexibilidade da estrutura semicristalina e são peças-chave na compreensão dos mecanismos de fraturas, sejam elas dúcteis, como a ruptura da peça no momento do impacto, ou frágeis, como a do ESCR. Na ocorrência de fratura dúctil, as cadeias atadoras são estiradas quando as cargas são aplicadas nas lamelas até um ponto crítico no qual as lamelas se quebram em unidades menores, conforme Figura 18.

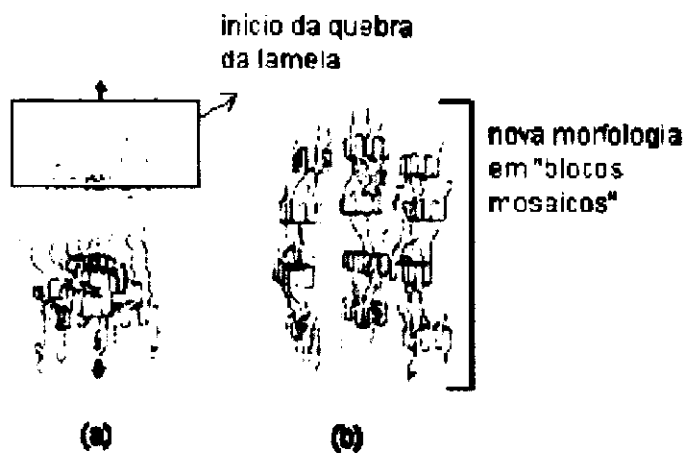


Figura 18. Esquema da deformação dúctil do polietileno: (a) início da quebra da lamela e (b) nova morfologia em "blocos mosaicos" (ANDERSEN, 2004).

No caso da fratura frágil, essas cadeias atadoras começam a se desembaraçar e relaxar durante um longo período, conforme ilustrado na Figura 19, e as poucas cadeias atadoras que permanecem intactas não resistem à tensão aplicada, rompendo-se abruptamente.

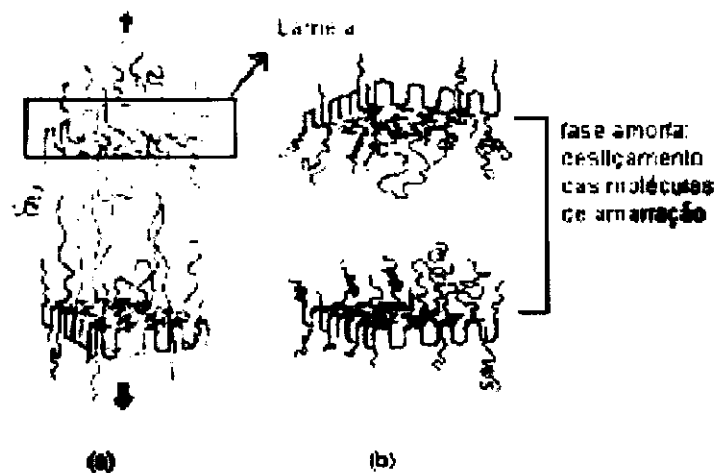


Figura 19. Esquema de fratura frágil de polietileno: (a) desligamento das cadeias de amarração da lamela e (b) falha por desligamento total das cadeias (Fonte: ASTM D 2561-95 (2005))

O stress cracking é caracterizado como uma fratura frágil que ocorre em determinado período de tempo de contato do material com um solvente

tensoativo e sob baixas condições de tensão. O agente tensoativo penetra o material, perturbando as interações químicas intermoleculares do tipo Van der Waals (SOLOMONS e FRYHLE, 2008), ligações secundárias, mais fracas que as covalentes, mas que contribuem para a coesão dos arranjos estruturais (REIS, 2006).

A incorporação do agente nucleante deve ter reduzido o tamanho dos esferulitos, tanto na estrutura do copolímero quanto do homopolímero, e, por estarem menores, as lamelas foram mais facilmente solvatadas pelo tensoativo, o que justifica a menor resistência ao ESCR nas amostras aditivadas com nucleante. Por haver menor disponibilidade de cadeias atadoras na região interfacial do homopolímero em relação à estrutura do copolímero, a queda na resistência ao ESCR foi mais acentuada. Nesse estudo, não foi possível avaliarmos a morfologia desses cristais.

As garrafas, mostradas na Figura 20, foram sopradas em duas condições: no ciclo de processamento padrão, 10s, e outro mais curto, 9s, denominado condição rápida. Cada ciclo compreende ao intervalo decorrido entre a formação do parison no estado fundido, fechamento do molde, onde a peça é moldada pela corrente de ar injetada no interior do molde e resfriada pela circulação de água gelada nas placas do molde e, finalmente, abertura do molde, onde a peça é extraída.

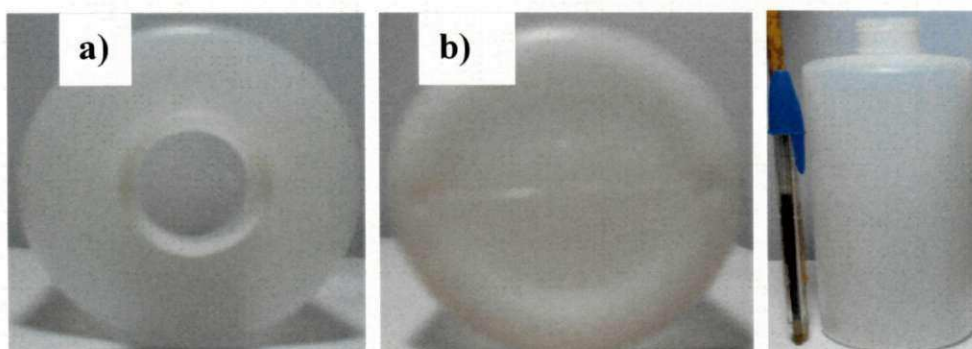


Figura 20. Garrafa soprada: a) Gargalo; b) Linha de solda.

A Figura 21 representa o percentual de contração das garrafas nas direções paralela ($//$) e transversal (\perp) à linha de fechamento do fundo do frasco ou linha de solda. Observou-se que as garrafas apresentaram o mesmo

perfil de contração no diâmetro do gargalo na direção // à linha de solda, nos dois ciclos, tanto para as amostras do copolímero quanto para as amostras do homopolímero, sendo as menores contrações registradas para as amostras com teores mais elevados de nucleante. Na direção (\perp) à linha de solda, ocorreram as contrações mais intensas, seguindo o mesmo perfil de redução com o aumento do teor de nucleante, exceto para as amostras de copolímero processadas no ciclo mais rápido. Esse comportamento, pode ter sido consequência da condição de processamento mais rápida, que pode ter prevalecido sobre o efeito do nucleante. De modo geral, garrafas de gargalos circulares apresentam esse perfil de contração elíptica, conhecido como efeito de ovalização do gargalo.

Cada material possui uma taxa de contração inerente à sua própria natureza estrutural, que deve ser considerado no projeto do molde. Além desse aspecto, outras características inerentes ao processo de sopro, podem interferir na estabilidade dimensional da peça moldada, tais como: variação de temperatura, distribuição da massa no gargalo e em toda parede da garrafa ou defeitos no ferramental. Se a massa não for distribuída uniformemente, haverá diferenças de espessuras nas paredes da garrafa, o que provocará velocidades de resfriamento e cristalização diferentes que poderá interferir no aspecto final da garrafa. Falhas nos componentes do sistema de sopro, como alinhamento do sistema extrusora/ferramental, distribuição de massa para a formação do parison, posição e vazão do ar, uniformidade na distribuição de água do sistema de refrigeração, diferenças de corte, também podem interferir na contração da garrafa.

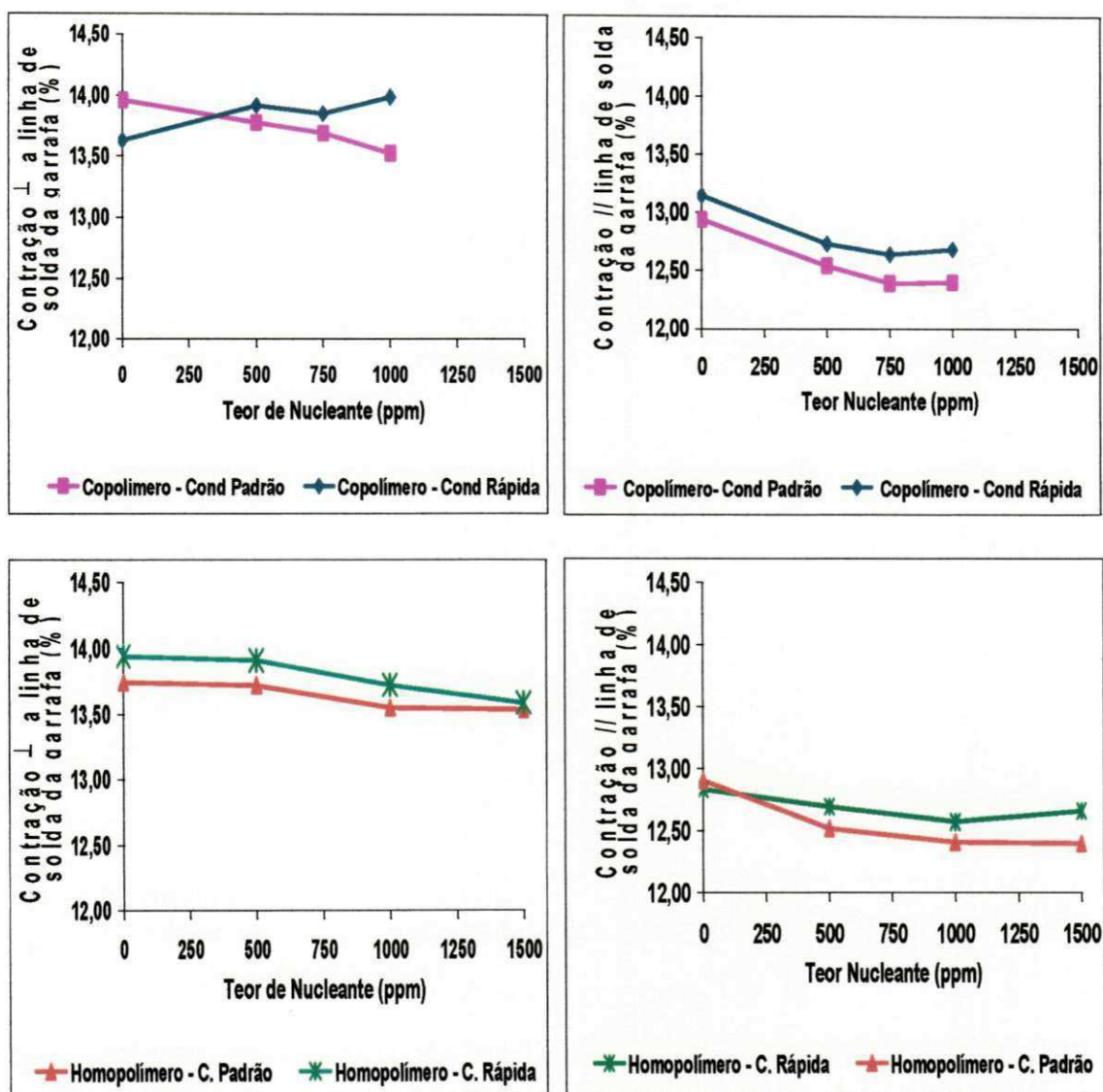


Figura 21. Contração no diâmetro do gargalo nas duas condições processamento.

A Figura 22 mostra os dados relativos ao brilho e opacidade das garrafas sopradas. As garrafas das amostras aditivadas com maior teor de nucleante, sopradas na condição padrão, apresentaram opacidade menos intensa e portanto atingiram melhores resultados no brilho e transparência que as demais. Considerando que a superfície do molde e a presença de aditivos lubrificantes e auxiliares de fluxo também interferem no brilho, vamos admitir que todas as garrafas foram afetadas da mesma forma nesses aspectos e nos deteremos aos efeitos moleculares. O brilho de uma peça está associado à sua

rugosidade superficial após o relaxamento das moléculas. Em estudo anterior (BERNARDI, GUERRINI e BRETÁS, 2006), foi verificada a correlação entre propriedades reológicas e óticas de filmes tubulares produzidos com PEBDL com diferentes distribuições de ramificações de cadeias curtas e se concluiu que quanto maiores foram as deformações recuperáveis (γ_r) dos PEBDL, menores foram as estruturas cristalinas formadas e, portanto, menor a opacidade dos filmes.

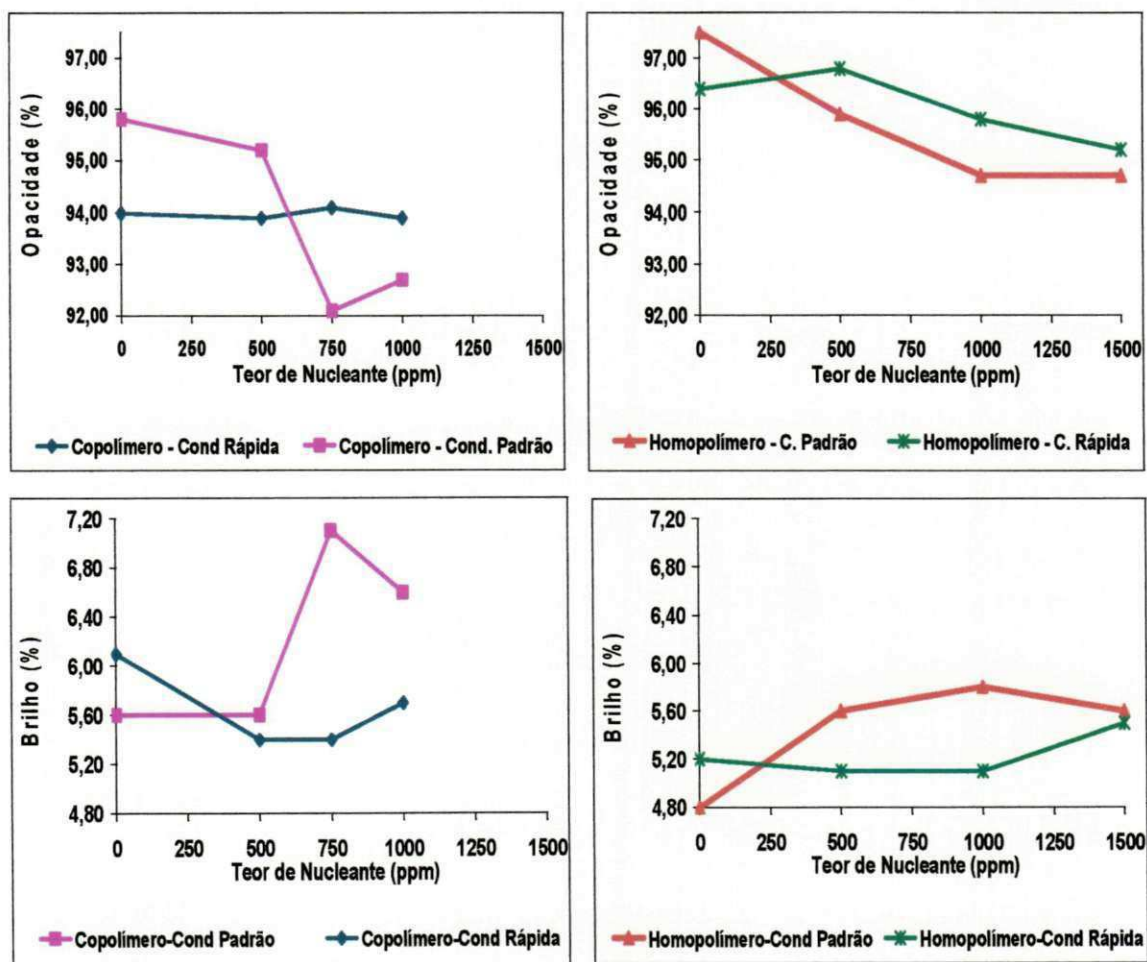


Figura 22. Propriedades óticas das garrafas sopradas.

Conforme esperado, observamos que as garrafas mais transparentes foram às produzidas com o copolímero e que a redução da opacidade foi maior para teores mais altos de nucleante. Contudo, estamos nos referindo a valores pontuais máximos em torno de 4% de redução de opacidade em copolímero e

3% em homopolímero. Embora pequenos estes ganhos de transparência e brilho, podem ser associados à presença das ramificações nas cadeias do copolímero e à formação de cristais menores por influência da ação do agente nucleante, também no homopolímero.

Esperava-se que as amostras produzidas na condição mais rápida, tivessem resultados melhores de transparência devido a formação de cristais ainda menores, porém, isso não foi observado. Uma possível explicação, poderia ser o fato de as garrafas estarem mais quentes, pois a temperatura de refrigeração do molde foi a mesma da condição padrão, e nessa condição, mais instável, os cristais não se formem com a mesma regularidade da condição padrão, além de demorarem mais para se equilibrar com a temperatura ambiente, o que poderia causar maiores irregularidades nas superfícies dessas garrafas. Não foi possível verificarmos se essa opacidade seria reduzida numa condição de refrigeração mais drástica, pois não tivemos como reduzir ainda mais a temperatura de refrigeração do molde.

Em estudo anterior (VAUGHAN e HOSIER, 2008), foi verificado uma redução na transmitância da blenda PEBD/(20%)PEAD onde foi adicionado 0,3% de DBS mas essa melhora na transmitância é altamente dependente da temperatura de cristalização. Observou-se que a partir de 120°C, a transmitância cai progressivamente de 60% chegando a 30% antes de 125°C. Essa queda, foi explicada como sendo consequência de um efeito morfológico, relativo à frações moleculares e efeitos de segregação e mudanças nas proporções relativas das formas α e γ dos cristais (FORESTA, 2001), na janela de temperatura estudada.

Embora a natureza do nucleante avaliado seja diferente, podemos admitir que variações de ordem morfológicas semelhantes possam ter ocorrido na condição mais rápida e de forma mais perceptível na transparência do copolímero, visto que estamos usando polímeros de alta densidade com diferentes frações moleculares.

6. CONCLUSÕES

O agente nucleante apresentou maior efeito nas amostras do copolímero, embora não tenha sido percebida variação considerável na fração cristalina, observou-se importante aumento da resistência ao impacto e pouca alteração na resistência ao stress cracking, o que permite explorar aplicações onde esse balanço de propriedades seja necessário. Um exemplo, seria a redução do peso da embalagem, através da redução da espessura das paredes, sem comprometer a performance de resistência química da embalagem. No homopolímero, a adição do nucleante não refletiu na melhoria das propriedades mecânicas, conforme esperado e afetou drasticamente a resistência ao stress cracking.

O nucleante provocou uma pequena melhora nos resultados de contração das embalagens. A redução do ciclo de produção das embalagens aumentou a contração dos polímeros e elevou a opacidade. Quanto à transparência, considerando a limitação de propriedade ótica do PEAD, observou-se uma redução máxima de 4% de opacidade para o copolímero e 3% para o homopolímero, mas é uma redução insignificante para exploração comercial.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Avaliar a ação de outros aditivos nucleantes na estrutura cristalina de copolímeros de PEAD, produzidos por diferentes tecnologias;
- ✓ Avaliar condições de processamento mais extremas em embalagem de maior volume e espessura, explorando os possíveis ganhos com redução de tempo de processamento;
- ✓ Investigar a microestrutura do copolímero de PEAD com diferentes teores de aditivos e diferentes condições de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PLÁSTICO. **Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. São Paulo: ABIPLAST, 2008. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/index.php?page=conteudo&id=00038&cat=men&sub=00038>> Acesso em: 02/11/2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências – elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2002. Disponível em: <<http://www.funep.edu.br:91/funep/professores/materiais/155/ABNT%20-%20NBR%206023%20e%2010520.pdf>> Acesso em: 16/02/2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1693-05 (2005)**: Standard test method for environmental stress-cracking of Ethilene Plastics. Philadelphia: ASTM, 2005.

ANDERSEN, B. **Investigation on environmental stress cracking resistance of LDPE/EVA blends**. Dissertação (Doutorado em Matemática e Ciências Naturais) – Technischen Fakultät, Martin-Luter-Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale), Germany. 2004.

BERNARDI, A.; GUERRINI, L.M. e BRETÁS, R.. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.149 – 157, 2006.

CAS Number – American Chemical Society, disponível em: <<http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/index.html>> Acesso em 21/11/2009.

CHAO, H.C. e HU, H. Crystallographic Angles and Standard Projections of Polyethylene Crystal. **Gordon and Breach Science Publishers Ltd**, v.2, p. 67-75, 1975.

COPLAST - Comunicado à imprensa, disponível em: <http://www.abiquim.org.br/releases_abq/Rel_Coplast_JanDez08.pdf> Acesso em: 02/11/2009.

COUTINHO, F.M.B. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p. 1-13, 2003.

DATAMARK. **Relatório Anual DATAMARK 2008**, disponível em: <<http://www.brazilfocus.com/newbrazilfocus/ASP/bf/basepgs/wsfvpp.asp>> Acesso em 05.11.2008.

DATAMARK. Dados Gratuitos, disponível em:
<http://www.datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/fs_pk_p.asp> Acesso em 02/11/2009.

DIETL, J.J. Cristalização, morfologia e propriedades mecânicas de polietileno linear. **Revista Gummi Asbest Kunststoffe**, ano 22, CAD 1,2,3 – p. 35-39; 130 – 135; 185-189; 102-194. 1969.

DOLGOPOLSKY, A.; SIBERMAN, A. e KENING, S.. The effect of nucleating agents on the crystallization kinetics of polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, v.6, p. 653-661, 1995

FATOU, J. G.; MACIA, J.G.; MARCO, C. e GÓMEZ, M.A.. Mechanical properties of ethylene- α – Olefin copolymers. **Journal of Material Science**, v. 31, p.3095-3107, 1996.

FISCHER, J.M. **Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage**. USA: William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 2003. Versão Online disponível em: <<http://knovel.com/web/portal/browse>>. Acesso em: 01/08/2009.

FOLHA DE DADOS DE PRODUTO. Versão online disponível em:
<http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/> Acesso em: 03 de maio de 2008.

FORESTA, T.; PICCAROLO, S. e GOLDBECK-WOOD, G. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effect of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. **Polymer**, 42, p.1167-1176, 2001.

HYPERFORM. PE Blow Film, disponível em:
<<http://www.hyperformnucleatingagents.com/SiteCollectionDocuments/Hyperform/Documents/blownfilm.pdf>>. Acesso em: 05 de agosto de 2008.

KALEPKI, M.; FISCHER, E.W.; HERSCHEURODER, P.; SCHELLEN, J.; LIESER, G. e WEGNER, G. **J. Polym. Sci Polym. Phys.** Ed. 17, 1979.

KELLER, A. e O'CONNOR, A. Discuss at Cooperstown Conference: The nucleation and growth of polymer physics. Faraday Soc. 25. Bristol, 1958.

KRISHNASWAMY, R.K.; YANG, Q.; FERNANDEZ-BALLESTER, L. e KORNFIELD, J. Effect of the distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of HDPE. **Macromolecules**. v. 41, p.1693-1704, 2008.

<<http://books.google.com.br/books?id=V9g2SPNV4AcC&printsec=frontcover#v=onepage&q=&f=false>> Acesso em: 03/08/2009.

VAUGHAN, A.S. e HOSIER, I.L. The effect of dibenzylidene sorbitol on the crystallization behaviour of polyethylene. **J Mater Sci**, v.43, p.2922-2928, 2008.

WANG, J. e DOU, Q. Crystallization behaviour and optical and mechanical properties of isotactic polypropylene nucleated with rosin-based nucleating agents. **Polymer International Sci**, v.57, p. 233-239, 2008.

WHELAN, T. **Manual de Moldagem por Sopro da Bekum**. São Paulo, 1999.

WOODWARD, A. **Understanding polymer morphology**. Munich; Vienna; New York: Hanser, 1995.

ZHU, G.; LI, C. e LI, Z. The effects of alkali dehydroabietate on the crystallization process of polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1007-1013, 2001.

ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook: Nucleating Agents for Semi-crystalline Polymers**. 5th ed. Munich: Hanser, 2001. p. 949-969.