

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA

Juliano Marini

São Carlos
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA**

Juliano Marini

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

Orientadora: Dra. Rosario E. S. Bretas

Co-Orientadora: Dra. Cybele Lotti

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M339dc

Marini, Juliano.

Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica/ Juliano Marini. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
178 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Nanocompósitos. 2. Filmes tubulares. 3. Polietileno de alta densidade. 4. EVA. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
Ana e Antonio.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JULIANO MARINI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. ROSARIO E. S. BRETAS
Orientadora
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. CARLOS H. SCURACCHIO
UFABC

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Rosario Bretas pela orientação, apoio, confiança e paciência neste trabalho.

À Dra. Cybele Lotti pela co-orientação, paciência, otimismo e pelo grande auxílio em todos os aspectos no decorrer deste trabalho.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

À Braskem e Petroquímica Triunfo, pela doação dos materiais utilizados neste projeto.

À Dra. Márcia Branciforti, pela inestimável ajuda com as medidas de WAXS e microscopia.

Aos amigos do Laboratório de Reologia, pela convivência, amizade e auxílio: Marcinha, Cesar, Fernando, Camila, Claudinha, Lilia, Laura, Vitor, Tassiana e Jéferson.

Aos demais colegas da pós-graduação, pelos momentos de descontração e trocas de experiências, em especial à Patrícia, Daiane, Michelle, Marcelo, Léo, Dani, Flávia, Rossana, Cacá, Amanda, Vanessa, Cássia e Laís.

Ao meu grande amigo Fabio Passador, companheiro nas horas difíceis, pela paciência e por todo o apoio.

Aos técnicos Sebastião e Mário, pelo auxílio durante a extrusão dos materiais.

À Dra. Rosa Maria Vercelino Alves, do CETEA/ITAL, pela realização das medidas de permeação.

À NOVA Petroquímica, em especial ao Cláudio Evaristo, pelo uso dos reômetros.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o uso do EVA na substituição de agentes compatibilizantes geralmente empregados na produção de nanocompósitos de PEAD (como o polietileno graftizado com anidrido maleico - PEMA), devido ao seu caráter polar e menor custo relativo. Para tanto, foram utilizadas duas resinas, com diferentes teores de acetato de vinila e índices de fluidez, e duas argilas organofílicas, tratadas com diferentes surfactantes orgânicos. Verificou-se que o EVA com menor viscosidade e maior polaridade apresentou melhores interações com a argila organofílica tratada com surfactante polar. Porém, essas características levaram a uma menor compatibilidade com a matriz de PEAD.

Os nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram produzidos através de mistura no estado fundido e conformados na forma de filmes tubulares. Foram obtidos nanocompósitos com estrutura predominantemente intercalada (PEAD/EVA 8/C15A) e caracterizada pela presença de tactóides de argila (PEAD/EVA 25/C30B). Através das análises reológicas, de morfologia e propriedades mecânicas e de permeação, concluiu-se que a adição de argila alterou as interações interfaciais entre o PEAD e o EVA, levando a uma maior compatibilização do sistema, quando comparado ao comportamento observado nas blendas de PEAD/EVA. Em comparação com as blendas de PEAD/EVA, a maior compatibilidade nos nanocompósitos foi acompanhada de melhorias no módulo elástico, no comportamento de escoamento e de ruptura, além de menor permeabilidade. Porém, quando comparado ao filme de PEAD puro, verificou-se uma manutenção das propriedades, sendo que os melhores resultados foram àqueles apresentados pelo nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BLOWN FILMS OF HDPE/EVA/ORGANOPHILIC CLAY NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

In this work, the use of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) in substitution to compatibility agents normally employed in the production of high density polyethylene (HDPE) nanocomposites (such as polyethylene grafted with maleic anhydride - PEMA) was evaluated due to its intrinsic polarity and relative low cost. Two EVAs with different melt flow indexes and vinyl acetate contents and two organophilic clays treated with different organic surfactants were used. It was verified that EVA with lower viscosity and higher polarity showed better interactions with the clay treated organically with polar surfactant. However, these characteristics reduced the HDPE/EVA compatibility.

HDPE/EVA/MMT nanocomposites were obtained through melt mixing and subsequently blown as films. An Intercalated nanocomposite (HDPE/EVA 8/C15A) and a nanocomposite characterized by the presence of tactoids of the organoclay (HDPE/EVA 25/C30B) were produced. From rheological, morphological and permeation analysis it was found that the addition of clay modified the interfacial interactions between HDPE and EVA, increasing the system compatibility when compared to the HDPE/EVA blends behavior. Comparing with the HDPE/EVA blends, the better compatibility in nanocomposites were followed by an increase in elastic modulus, yielding and rupture behaviors and permeability properties. But these properties did not increase when compared with the pure HDPE film. The best results were obtained with the HDPE/EVA 8/C15A nanocomposite.

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

- MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Rheological characterization of EVA/MMT nanocomposites. In: 24th Polymer Processing Society Annual Meeting (PPS-24), Salerno, Itália, 2008.
- MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. In: 24th Polymer Processing Society Annual Meeting (PPS-24), Salerno, Itália, 2008.

Congressos Nacionais

- MARINI, J.; LOTTI, C.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Propriedades mecânicas e de permeabilidade de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT. In: 18^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Porto de Galinhas – PE, 2008.
- MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Influência das características reológicas da matriz na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT. In: 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), Campina Grande - PB, 2007.
- MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Influência do tratamento orgânico da argila na obtenção de nanocompósitos de EVA. In: 4^o Congresso de Pós-Graduação da UFSCar (CoPG), São Carlos - SP, 2007

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polietileno.....	3
2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	3
2.1.2 Copolímero Aleatório de Etileno–Acetato de Vinila (EVA).....	4
2.2 Blendas Poliméricas.....	5
2.2.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas.....	5
2.2.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas.....	7
2.2.3 Blendas de PE/EVA.....	9
2.3 Nanocompósitos Poliméricos.....	11
2.3.1 Reforço por Argilas Modificadas Organicamente.....	14
2.3.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos.....	17
2.3.3 Obtenção do Nanocompósito por Mistura no Estado Fundido.....	20
2.3.3.1 Extrusão.....	20
2.3.3.2 Extrusora de Rosca Dupla.....	22
2.3.3.3 Mecanismo de Mistura em Materiais Poliméricos.....	24
2.3.3.4 Roscas para Misturas.....	26
2.3.4 Nanocompósitos de Polietileno.....	31
2.3.5 Nanocompósitos de EVA.....	32

2.3.6 Nanocompósitos de PE/EVA.....	34
2.4 Sopros de Filmes Tubulares.....	36
2.4.1 Filmes Tubulares de PE.....	47
2.4.2 Filmes Tubulares de Nanocompósitos de PE.....	50
2.5 Caracterização dos Nanocompósitos.....	53
2.6 Propriedades dos Nanocompósitos.....	59
2.6.1 Comportamento Mecânico.....	59
2.6.2 Permeabilidade.....	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 Materiais.....	65
3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	65
3.1.2 Copolímero de Etileno–Acetato de Vinila (EVA).....	65
3.1.3 Argila Organofílica (MMT).....	66
3.2 Métodos.....	68
3.2.1 Avaliação da estabilidade térmica das argilas por TGA.....	68
3.2.2 Definição das composições para obtenção de filmes tubulares.....	68
3.2.2.1 Blendas PEAD/EVA.....	68
3.2.2.2 Concentrados e Nanocompósitos de EVA/MMT.....	69
3.2.3 Obtenção dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT.....	71
3.2.3.1 Obtenção dos concentrados de EVA/MMT.....	72
3.2.3.2 Obtenção dos nanocompósitos PEAD/EVA/MMT.....	73
3.2.4 Obtenção das blendas PEAD/EVA.....	74
3.2.5 Extrusão de filmes tubulares.....	74
3.2.6 Caracterização dos nanocompósitos.....	76
3.2.6.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	76
3.2.6.2 Caracterização Reológica.....	76
3.2.6.3 Caracterização Morfológica.....	77
3.2.6.4 Caracterização Mecânica.....	78
3.2.6.5 Permeabilidade.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1 Avaliação da estabilidade térmica das argilas por TGA.....	81
4.2 Definição das composições para obtenção de filmes tubulares.....	83

4.2.1	Blendas PEAD/EVA.....	83
4.2.1.1	Reometria de Torque.....	84
4.2.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	86
4.2.1.3	Comportamento Reológico.....	88
4.2.2	Concentrados de EVA/MMT.....	92
4.2.2.1	Reometria de Torque.....	92
4.2.2.2	Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	96
4.2.3	Nanocompósitos de EVA/C30B.....	102
4.2.3.1	Reometria de Torque.....	102
4.2.3.2	Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	104
4.2.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	105
4.2.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	108
4.2.3.5	Caracterização Reológica.....	110
4.3	Obtenção dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT.....	116
4.4	Obtenção dos filmes tubulares.....	117
4.5	Caracterização dos nanocompósitos e filmes de nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT.....	125
4.5.1	Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	125
4.5.2	Caracterização Reológica.....	129
4.5.2.1	Reometria Capilar.....	129
4.5.2.2	Reometria de Placas Paralelas.....	131
4.5.3	Caracterização Morfológica.....	140
4.5.3.1	Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP).....	140
4.5.3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	143
4.5.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	145
4.5.4	Caracterização Mecânica.....	153
4.5.5	Permeabilidade.....	159
4.5.5.1	Taxa de Permeação ao Vapor d'Água (TPVA).....	159
4.5.5.2	Taxa de Permeação ao Oxigênio (TPO ₂).....	160
5	CONCLUSÕES.....	163
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	165

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167
-----------------------------------	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características e capacidade de transporte de elementos de condução.....	27
Tabela 2.2 - Influência da direção de transporte em relação à capacidade de mistura e de transporte dos elementos de malaxagem.....	29
Tabela 2.3 - Influência da largura dos discos em relação à capacidade de mistura e à deformação de cisalhamento dos elementos de malaxagem.....	29
Tabela 3.1 - Propriedades típicas da resina de PEAD.....	65
Tabela 3.2 - Propriedades típicas das resinas de EVA.....	66
Tabela 3.3 - Valores de pressão verificados durante o processamento dos filmes tubulares.....	75
Tabela 4.1 - Valores de torque de equilíbrio durante mistura das blendas PEAD/EVA (84,2/15,8).....	85
Tabela 4.2 - Valores médios das transições térmicas observadas por DSC para as resinas puras e blendas PEAD/EVA.....	86
Tabela 4.3 - Valores de η_0 e índice de Lei das Potências para PEAD, EVAs e blendas PEAD/EVA (84,2/15,8).....	89
Tabela 4.4 - Valores de T_{eq} durante as misturas dos concentrados EVA/C15A.....	93
Tabela 4.5 - Valores de T_{eq} durante as misturas dos concentrados EVA/C30B.....	95
Tabela 4.6 - Razões entre os T_{eq} dos concentrados de EVA/C30B e EVA/C15A.....	95
Tabela 4.7 - Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA/C15A.....	98
Tabela 4.8 - Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA/C30B.....	99
Tabela 4.9 - Valores de T_{eq} durante as misturas dos nanocompósitos EVA/C30B.....	103
Tabela 4.10 - Valores das distâncias basais da argila nos	

nanocompósitos de EVA/C30B (95/5).....	105
Tabela 4.11 - Valores médios das transições térmicas observadas por DSC para os EVAs puros e nanocompósitos com C30B.....	107
Tabela 4.12 - Expoente de pseudoplasticidade (n') e coeficiente de correlação linear (R^2) para os nanocompósitos de EVA/C30B.....	115
Tabela 4.13 - Dados dos ensaios realizados a BUR = constante = 1.....	120
Tabela 4.14 - Dados dos ensaios realizados a V_p = constante = 2,5 m/min.....	120
Tabela 4.15 - Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C15A.....	126
Tabela 4.16 - Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C30B.....	127
Tabela 4.17 - Expoente de pseudoplasticidade (n') e coeficiente de correlação linear (R^2) para os materiais analisados.....	137
Tabela 4.18 - Rugosidade superficial média dos filmes.....	143
Tabela 4.19 - Módulo Elástico dos filmes tubulares nas direções DM e DT.....	156
Tabela 4.20 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares, na DM.....	158
Tabela 4.21 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares, na DT.....	158
Tabela 4.22 - TPVA dos filmes.....	159
Tabela 4.23 - TPO ₂ dos filmes.....	161

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura química do Polietileno.....	3
Figura 2.2 - Estrutura química e representação esquemática do EVA.....	4
Figura 2.3 - Representação da estrutura de argilas lamelares.....	12
Figura 2.4 - Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar: (a) microcompósito de fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado...	13
Figura 2.5 - Estrutura dos filosilicatos 2:1.....	15
Figura 2.6 - Representação esquemática do tratamento superficial da argila.....	16
Figura 2.7 - Formação do nanocompósito por polimerização <i>in situ</i>	17
Figura 2.8 - Intercalação do polímero em solução.....	18
Figura 2.9 - Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido	19
Figura 2.10 - Esquema de uma extrusora com suas partes funcionais.....	21
Figura 2.11 - Representação de extrusoras de rosca dupla: (a) co-rotacional; (b) contra-rotacional.....	22
Figura 2.12 - Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas.....	24
Figura 2.13 - Elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos.....	28
Figura 2.14 - Elemento de mistura tipo “turbina”.....	30
Figura 2.15 - Distância entre duas partículas vizinhas, λ , em função do tempo em um fluxo (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro.....	30
Figura 2.16 - Representação esquemática dos diferentes fluxos observados na extrusão de filmes tubulares.....	39
Figura 2.17 - Sistema de coordenadas utilizado no modelamento do processo de sopro de filmes tubulares.....	41
Figura 2.18 - Resultados para o sopro isotérmico e Newtoniano de filmes para o caso $X = 20$	43
Figura 2.19 - Solução numérica para um caso Newtoniano, para $F = 3B$	46

Figura 2.20 - Difratoogramas de WAXS e micrografias de MET para três tipos de nanocompósitos.....	55
Figura 2.21 - Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas.....	58
Figura 2.22 - Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.....	63
Figura 3.1 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 15A...	67
Figura 3.2 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 30B...	67
Figura 3.3 - Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados EVA/MMT e nanocompósitos PEAD/EVA/MMT.....	72
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica da argila C15A.....	81
Figura 4.2 - Análise termogravimétrica da argila C30B.....	82
Figura 4.3 - Variação do torque durante mistura a 225°C para PEAD puro e blendas PEAD/EVA (84,2/15,8 em massa).....	84
Figura 4.4 - Curvas de DSC durante aquecimento para os sistemas (a) PEAD/EVA 0,3; (b) PEAD/EVA 2,1; (c) PEAD/EVA 8; (d) PEAD/EVA 25; (e) PEAD/EVA 150.....	87
Figura 4.5 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 0,3; (b) PEAD/EVA 2,1; (c) PEAD/EVA 8; (d) PEAD/EVA 25; (e) PEAD/EVA 150, a 225°C.....	90
Figura 4.6 - Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila C15A (75/25).....	92
Figura 4.7 - Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila C30B (75/25).....	94
Figura 4.8 - Difratoogramas de raios-X da (a) argila C15A e dos concentrados de argila C15A com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C15A de 75/25).....	96
Figura 4.9 - Difratoogramas de raios-X da (a) argila C30B e dos concentrados de argila C30B com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C30B de 75/25).....	99
Figura 4.10 - Variação do torque durante mistura a 150°C para os nanocompósitos de EVA com argila C30B (proporção EVA/C30B de	

95/5).....	102
Figura 4.10 - Variação do torque durante mistura a 150°C para os nanocompósitos de EVA com argila C30B (proporção EVA/C30B de 95/5).....	102
Figura 4.11 - Difratogramas de raios-X da (a) argila C30B e dos nanocompósitos de argila C30B com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C30B de 95/5).....	104
Figura 4.12 - Curvas de DSC durante aquecimento para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B; (b) EVA 2,1/C30B; (c) EVA 8/C30B; (d) EVA 25/C30B; (e) EVA 150/C30B (proporção EVA/C30B de 95/5).	106
Figura 4.13 - Espectros de infravermelho de (a) C30B, (b) EVA 2,1, (c) nanocompósito EVA 2,1/C30B, (d) EVA 8, (e) nanocompósito EVA 8/C30B, (f) EVA 25 e (g) nanocompósito EVA 25/C30B.....	108
Figura 4.14 - Espectros de infravermelho na região entre 3800 e 3300 cm^{-1} de (a) nanocompósito EVA 2,1/C30B, (b) nanocompósito EVA 8/C30B e (c) nanocompósito EVA 25/C30B.....	110
Figura 4.15 - G' e G'' em função da frequência para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B, (b) EVA 2,1/C30B, (c) EVA 8/C30B, (d) EVA 25/C30B e (e) EVA 150/C30B.....	111
Figura 4.16 - Viscosidade complexa em função da frequência para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B, (b) EVA 2,1/C30B, (c) EVA 8/C30B, (d) EVA 25/C30B e (e) EVA 150/C30B.....	113
Figura 4.17 - Filmes de PEAD (50 μm de espessura) obtidos em diferentes condições de processamento: (a) 70 rpm / BUR = 1,6 / TUR = 11; (b) 80 rpm / BUR = 1,2 / TUR = 14,5; (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.....	122
Figura 4.18 - Filmes das blendas de PEAD/EVA (50 μm de espessura) obtidos em diferentes condições de processamento. Blenda PEAD/EVA 8: (a) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5; (b) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5. Blenda PEAD/EVA 25: (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5, (d) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.	123
Figura 4.19 - Filmes dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT (50 μm de	

espessura) obtidos em diferentes condições de processamento. Nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A: (a) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5; (b) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5. Nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B: (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5, (d) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.....	123
Figura 4.20 - Filmes (200 μ m de espessura) de (a) PEAD, (b) Blenda PEAD/EVA 8, (c) Nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A, (d) PEAD, (e) Blenda PEAD/EVA 25 e (f) Nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B, produzidos a 80rpm, BUR = 1,0 e TUR = 4,0.....	124
Figura 4.21 - Difrátogramas de raios-X para o sistema PEAD/EVA 8/C15A.....	125
Figura 4.22 - Difrátogramas de raios-X para o sistema PEAD/EVA 25/C30B.....	127
Figura 4.23 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 8/C15A e (b) PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.....	129
Figura 4.24 - Razões de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 8/C15A e (b) PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.....	130
Figura 4.25 - Propriedades viscoelásticas do sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) G' e (b) G". T = 225°C.....	131
Figura 4.26 - Propriedades viscoelásticas dos filmes de PEAD/EVA 8/C15A: (a) G' e (b) G". T = 225°C.....	132
Figura 4.27 - G' e G" para (a) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A e (b) filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A. T = 225°C.....	133
Figura 4.28 - Propriedades viscoelásticas do sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) G' e (b) G". T = 225°C.....	134
Figura 4.29 - Propriedades viscoelásticas dos filmes de PEAD/EVA 25/C30B: (a) G' e (b) G". T = 225°C.....	135
Figura 4.30 - G' e G" para (a) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B e (b) filme do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.....	135
Figura 4.31 - Viscosidade complexa em função da frequência para o sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) grânulos e (b) filmes. T = 225°C.....	136

Figura 4.32 - Viscosidade complexa em função da frequência para o sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) grânulos e (b) filmes. T = 225°C.....	136
Figura 4.33 - Viscosidade em função do tempo para o sistema PEAD/EVA 8/C15A. T = 225°C.....	139
Figura 4.34 - Viscosidade em função do tempo para o sistema PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.....	139
Figura 4.35 - Micrografias dos filmes de (a) blenda PEAD/EVA 8 e (b) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A.....	141
Figura 4.36 - Micrografias dos filmes de (a) blenda PEAD/EVA 25 e (b) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B.....	142
Figura 4.37 - Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes de (a) PEAD puro, (b) Blenda PEAD/EVA 8, (c) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, (d) blenda de PEAD/EVA 25 e (e) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B.....	144
Figura 4.38 - Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 25000x.....	146
Figura 4.39 - Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x.....	147
Figura 4.40 - Micrografias de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 40000x, sem coramento com RuO ₄	148
Figura 4.41 - Delaminação das camadas da argila organofílica C15A, observada através de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x, sem coramento com RuO ₄	149
Figura 4.42 - Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA8/C15A (80/15/5), com aumento de 15000x.....	149
Figura 4.43 - Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x.....	150
Figura 4.44 - Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 31000x.....	151
Figura 4.45 - Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 88000x.....	152

Figura 4.46 - Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 31000x.....	153
Figura 4.47 - Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares do sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) direção da máquina – DM e (b) direção transversal – DT.....	154
Figura 4.48 - Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) direção da máquina – DM e (b) direção transversal – DT.....	155

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔG_m – variação molar de energia livre de mistura

ΔH_m – variação molar de entalpia de mistura

ΔS_m – variação molar de entropia de mistura

ε – deformação

ε_r – deformação na ruptura

ϕ_i – fração volumétrica do componente i

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento

$\gamma_r(t)$ – deformação recuperável de cisalhamento

λ – comprimento de onda

μ – viscosidade Newtoniana

$\bar{\eta}(\dot{\varepsilon})$ – viscosidade elongacional

$\eta(\dot{\gamma})$ – viscosidade em regime permanente de cisalhamento

η^* – viscosidade complexa

η_d – viscosidade da fase dispersa

η_m – viscosidade da matriz

η_0 – viscosidade à taxa de cisalhamento zero

θ – ângulo de difração

σ – tensão interfacial

σ_r – tensão de ruptura

σ_y – tensão de escoamento

τ – fator de tortuosidade

ω – frequência de oscilação

AFM – microscopia de força atômica

B – pressão adimensional

B – inchamento do extrudado

BUR – razão de sopro

C15A – argila organofílica comercial Cloisite[®] 15A

C30B – argila organofílica comercial Cloisite[®] 30B

Ca – número de capilaridade

Ca* – número de capilaridade reduzido

Ca_{crit} – número de capilaridade crítico

CTC – capacidade de troca de cátions de um argilo-mineral

D – diâmetro

D_c – diâmetro do capilar

D_e – diâmetro externo

D_i – diâmetro interno

DM – direção da máquina

D_{mm} – diâmetro médio da matriz

DPM – distribuição e peso molecular

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DT – direção transversal

d – distância percorrida por um penetrante em uma membrana sem a presença de carga

d' – distância percorrida por um penetrante em uma membrana com a presença de carga

d_{hkl} – espaço interplanar

EVA – copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila

EVA 0,3 – EVA com IF de 0,3g/10min, de nome comercial Evateno 0312-SP

EVA 2,1 – EVA com IF de 2,1g/10min, de nome comercial Tritheva PN2021

EVA 8 – EVA com IF de 8g/10min, de nome comercial Evateno 8019-PE

EVA 25 – EVA com IF de 25g/10min, de nome comercial Elvax 250

EVA 150 – EVA com IF de 150g/10min, de nome comercial Elvax 420

G' – módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – módulo de perda em cisalhamento

$G^*(\omega)$ – módulo complexo em cisalhamento

H_0/H – redução de espessura

IF – índice de fluidez

L – comprimento das camadas de argila

L_c – comprimento do capilar

L_m – comprimento estendido da matriz anelar

l – espessura de uma membrana

MA – anidrido maleico

MB – concentrado (*masterbatch*)

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MMT – argila organofílica

MOLP – microscopia ótica de luz polarizada

N – número de rotações

$N_1(\dot{\gamma})$ – primeira diferença de tensões normais

Na-MMT – montmorilonita sódica natural

n – índice de Lei das Potências

n' – expoente de pseudoplasticidade

P – coeficiente de permeabilidade

PE – polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PEBDL – polietileno de baixa densidade linear

PEMA – polietileno graftizado com anidrido maleico

PM – peso molecular

PP – polipropileno

P_r – permeabilidade relativa

PVC – poli(cloreto de vinila)

p – razão de viscosidades

Q – vazão

R – raio

R_f – raio final de um filme tubular

RMS – rugosidade superficial média

R_0 – raio inicial de um filme tubular (ao sair da matriz)

S – coeficiente de solubilidade

T – temperatura

T – tensão adimensional

T_{eq} – torque de equilíbrio

T_{eq}' – razão entre torques de equilíbrio

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão cristalina

TPO_2 – taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA – taxa de permeabilidade ao vapor d'água

TUR – razão de estiramento ou puxamento

T_z – força de puxamento adimensional

t – tempo

t_1 – espessura da matriz

VA – acetato de vinila

V_0 – velocidade de saída de material na matriz

V_p – velocidade de puxamento do filme

W – espessura das camadas de argila

WAXS – difração de raios-X de alto ângulo

Z – posição da linha de neve (ou de congelamento)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O processo de fabricação de filmes tubulares é uma das mais importantes técnicas de conformação de polímeros para aplicação no setor de embalagens flexíveis. Os polímeros mais utilizados para esse fim são o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD), além do polipropileno (PP) e do poli(cloreto de vinila) (PVC) [1]. As propriedades finais desses produtos estão intimamente relacionadas à morfologia cristalina desenvolvida pelo polímero durante seu processamento, que por sua vez depende das propriedades intrínsecas do material e das variáveis do processamento. Busca-se a produção de embalagens com melhor desempenho mecânico e de barreira e, para tanto, várias técnicas vêm sendo aplicadas, como a fabricação de filmes com múltiplas camadas e a incorporação de cargas reforçantes.

Nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse industrial e científico devido à obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, de barreira e de flamabilidade. Tais melhorias podem ser alcançadas quando pequenos teores da carga inorgânica (geralmente argilas lamelares) são adicionados à matriz polimérica e suas camadas encontram-se esfoliadas e bem dispersas. Argilas modificadas organicamente podem ser eficientemente esfoliadas em polímeros polares usando condições adequadas de processamento. Entretanto, para as poliolefinas mais comumente usadas, como polietileno ou polipropileno, a obtenção de nanocompósitos esfoliados é mais difícil, devido ao caráter hidrofóbico desses materiais e, conseqüentemente, ausência de interações adequadas com a superfície do silicato. Nesse caso, é necessário o uso de compatibilizantes. Geralmente são utilizados como compatibilizantes resinas poliméricas modificadas (enxertadas) com grupos polares, como o anidrido maleico e o ácido acrílico. Tais resinas não são fabricadas em território nacional e possuem

custo considerável, quando comparado ao valor relativo das *commodities* geralmente utilizadas na produção de embalagens flexíveis.

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é uma poliolefina polar (com polaridade variando de acordo com o teor de acetato de vinila presente em sua estrutura); essa polaridade faz com que esse material apresente melhores interações com argilas organofílicas do que os polietilenos. Além disso, é produzida em larga escala, com custo muito inferior aos dos compatibilizantes empregados na produção de nanocompósitos de matriz polietilênica, como o PEMA (polietileno graftizado com anidrido maleico). Dessa forma, a possibilidade de substituição do compatibilizante por EVA é tecnologicamente interessante, principalmente pela facilidade para obtenção de matérias-primas e diminuição do custo do nanocompósito produzido.

1.2 Objetivos

O principal objetivo desse projeto de pesquisa foi avaliar o uso do EVA em substituição aos agentes de compatibilização geralmente empregados na produção de nanocompósitos de PEAD. Objetivos secundários foram produzir e caracterizar filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila Organofílica, buscando-se correlacionar as condições de processamento com a morfologia e propriedades (mecânicas e de permeação) dos filmes.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno

Quimicamente, a resina de polietileno é constituída de alcanos com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização. Sua estrutura química pode ser representada como na Figura 2.1.

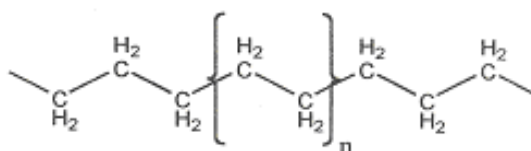


Figura 2.1 Estrutura química do Polietileno [2].

Existem muitos tipos de polietileno, todos possuindo essencialmente a mesma estrutura química; as variações estão relacionadas às diferentes ramificações que podem estar presentes, modificando a natureza do material. Cadeias com poucos defeitos possuem uma maior cristalinidade e, conseqüentemente, maior densidade.

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD foi escolhido como a matriz dos nanocompósitos a serem estudados nesse trabalho. Consiste de moléculas sem ramificações ou com pequena quantidade de ramificações curtas e com poucas irregularidades que possam reduzir sua linearidade, podendo-se alcançar, dessa forma, um alto grau de cristalinidade (entre 62 e 82%). A densidade das resinas de PEAD encontra-se na faixa entre 0,94 e 0,97 g/cm³. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é próxima a -100°C, enquanto que sua temperatura de fusão cristalina (T_m) situa-se na faixa entre 125 a 132°C.

Quando estirados, filmes de PEAD se deformam substancialmente, observando-se os fenômenos de empescoçamento e esbranquiçamento sob tensão. Na presença de defeitos superficiais, rasgam com facilidade. Devido à sua estrutura, é o tipo de polietileno com maior rigidez e menor permeabilidade, além de possuir boa resistência química e à abrasão [2].

2.1.2 Copolímero Aleatório de Etileno–Acetato de Vinila (EVA)

O EVA foi utilizado como uma segunda fase, por apresentar maiores interações com a fase inorgânica de reforço. É produzido por um processo de alta pressão (o mesmo utilizado na obtenção de PEBD), possuindo tanto ramificações longas quanto curtas, além de grupos acetato. A estrutura do polímero está representada na Figura 2.2, onde VA indica o grupo acetato.

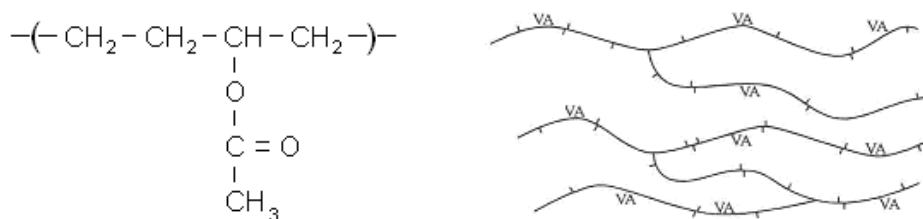


Figura 2.2 Estrutura química e representação esquemática do EVA [2].

A presença de grupos polares é responsável pela maior polaridade do EVA, quando comparado com PEAD e PEBD. As propriedades do material variam com o teor de acetato de vinila (VA) utilizado na obtenção do copolímero; pequenos teores levam a propriedades similares ao do PEBD, enquanto que altos teores de VA levam a propriedades mais próximas às dos elastômeros. Devido à incorporação de oxigênio, o EVA possui maior densidade (a uma dada cristalinidade) que as resinas de polietileno que apresentam apenas carbono e hidrogênio na sua composição. A densidade do EVA encontra-se na faixa de 0,92 a 0,94 g/cm³. Sua T_m situa-se na faixa entre 103 e 110°C. Os grupos acetato limitam a capacidade de cristalização, o que

resulta em um material com menor módulo de elasticidade, porém com maior transparência [2].

2.2 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [3]. Assim, os conceitos relacionados à teoria de blendas poliméricas podem ser aplicados ao sistema em estudo nesse projeto, já que o teor de EVA utilizado na produção do nanocompósito é de 15% em massa.

Existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas: por solução (onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação do solvente), por reticulado polimérico interpenetrante (IPN, obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles) e por mistura mecânica (onde os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento), sendo este o principal método industrial de produção [3,4].

2.2.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser miscível ou imiscível. A miscibilidade ou grau de interação entre os componentes corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema; assim, em uma blenda miscível, os componentes se misturam intimamente, não havendo

qualquer segregação de fases [3, 4]. Nas blendas imiscíveis, são observadas duas ou mais fases.

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura. Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ($\Delta G_m < 0$); nesse estado, há a formação de uma blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positivo ($\Delta G_m > 0$), a blenda obtida será imiscível. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação deve ser obedecida:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i . Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases [3, 4, 5].

A escolha de um critério para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseada na medida de alguma propriedade que é característica de cada componente, como por exemplo sua transição vítrea. Quando dois polímeros são misturados em uma blenda, cada componente tem sua própria transição vítrea, a menos que se verifique mistura em escala molecular. Assim, se uma blenda miscível for formada, ela possuirá uma única T_g , intermediária às dos polímeros individuais. Quando há mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo, um outro critério para

miscibilidade pode ser verificado através da depressão do ponto de fusão, medido por DSC. Se o sistema for miscível, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro.

Uma outra classificação, mas tecnológica, pode ser aplicada às blendas poliméricas. Uma blenda é dita compatível quando as propriedades desejadas são atingidas, independentemente da interação termodinâmica. Dessa forma, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [3].

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores (tamanho, forma e teor da fase dispersa, razões de viscosidade e elasticidade entre a fase dispersa e a matriz, presença de modificação interfacial, condições de processamento); assim, o estudo do comportamento reológico das blendas é uma ferramenta útil de correlação com a morfologia formada, que depende das condições de cisalhamento impostas durante seu processamento [5].

2.2.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo durante as etapas de mistura ou moldagem com a morfologia de fases (microestrutura). O objetivo da microrreologia é prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente, a viscosidade e a elasticidade do fundido para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. A microrreologia é importante para blendas poliméricas devido ao fato de ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das blendas [3].

Taylor [5], estendendo pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de um

líquido Newtoniano em um outro líquido Newtoniano. Foi observado que quando o raio da gota é grande o suficiente ou quando o campo deformacional aplicado é alto, a gota sofre um processo de ruptura. As expressões deduzidas por Taylor, em 1934, mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades (p) entre a gota dispersa e a matriz e pelo número de capilaridade (Ca). Matematicamente, esses parâmetros são definidos através das seguintes relações:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.3)$$

onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz, respectivamente, e

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (2.4)$$

onde R é o raio da gota, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e σ é a tensão interfacial. O fator $(\eta_m \dot{\gamma})$ corresponde à tensão imposta pelo fluxo cisalhante e a relação (σ/R) corresponde à tensão interfacial, que age como resistência à deformação.

No caso dos componentes terem viscosidades diferentes, se o componente em menor quantidade tiver viscosidade mais baixa ($p < 1$), ele se apresentará como partícula dispersa na matriz de maior viscosidade e, ainda, orientada na direção de fluxo. Caso contrário, isto é, se tiver viscosidade maior que a da matriz ($p > 1$), o componente em menor quantidade estará grosseiramente disperso e terá uma forma mais esférica, indicando uma maior dificuldade de deformação das partículas nesta condição. Uma dispersão mais adequada das partículas é obtida quando o valor de p se aproxima da unidade. Essa diferença de orientação dos domínios em função de sua viscosidade se dá pelo fato de que a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. Quando não há compatibilidade química entre os

componentes de uma blenda imiscível, o tamanho da partícula da fase dispersa, que também é função de p , torna-se maior com o aumento de p [6, 7].

Em fluxos cisalhantes com regime estacionário, além da razão de viscosidades, a deformação da fase dispersa pode ser determinada pelo número de capilaridade, Ca . Acima de um dado valor crítico do número de capilaridade (Ca_{crit}) haverá a quebra das partículas, ou seja, se a tensão de cisalhamento local for maior que a tensão interfacial ocorrerá a ruptura das partículas. Assim, o número capilar crítico (Ca_{crit}) é usado para determinar se a deformação resultará em um tamanho de partícula de equilíbrio ou se haverá alguma desintegração em partículas menores. Isto pode ser avaliado em função do número capilar reduzido (Ca^*), dado pela relação:

$$Ca^* = \frac{Ca}{Ca_{crit}} \quad (2.5)$$

Se Ca^* for inferior a 0,1 as gotas não deformam; para valores de $0,1 < Ca^* < 1$, as gotas se deformam, mas não quebram; quando $1 < Ca^* < 4$, verifica-se a deformação das gotas e posterior divisão em duas gotas primárias; para valores de Ca^* maiores que 4, verifica-se a deformação das gotas em filamentos estáveis [5, 6].

2.2.3 Blendas de PE/EVA

A obtenção de blendas a partir de dois ou mais termoplásticos pode levar à produção de novos materiais, com propriedades não encontradas nos polímeros puros. Pela grande versatilidade de uso e baixo custo, a produção de blendas baseadas em poliolefinas é tecnologicamente interessante. O EVA, por possuir grupos acetato de vinila (VA) em sua estrutura, apresenta menor cristalinidade, maior flexibilidade e maior transparência que o polietileno. Há um crescente interesse na produção e estudo de blendas de PE/EVA, já que a adição do EVA pode aumentar a flexibilidade, tenacidade, resistência às

intempéries e também a transparência do filme, quando comparado ao PE puro. Assim, blendas de PE/EVA são atualmente utilizadas nas áreas de embalagens, recobrimento de cabos elétricos e nas indústrias elétrica, eletrônica e automotiva [8].

Takidis et al. [8] estudaram a compatibilidade de blendas de PEBD/EVA, obtidas através de mistura no estado fundido. Blendas com teores de PEBD/EVA de 75/25, 50/50 e 25/75 (EVA com teor de VA de 18%) foram preparadas em extrusora de rosca simples em diferentes rotações (42 e 69rpm) e temperaturas (140, 160 e 180°C). Análises de DSC mostraram que todas as blendas, independentemente da composição ou condições de processamento, eram imiscíveis. Entretanto, devido a uma alta adesão interfacial, observou-se uma boa dispersão da fase minoritária na matriz, o que foi refletido no bom comportamento mecânico das blendas, denotando uma boa compatibilidade entre os dois componentes.

Khonakdar et al. [9] analisaram a reologia e morfologia de blendas de PEAD/EVA e PEBD/EVA (EVA com 18% VA), além de estimarem a tensão interfacial das blendas usando o modelo de Palierne. Foram avaliadas blendas com 20, 40, 60 e 80% de EVA, produzidas a partir de mistura no estado fundido a 50rpm, 10 min e 145°C, em um misturador interno. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a presença de uma morfologia de fases separadas para os dois sistemas avaliados; porém, para as blendas de PEBD/EVA a morfologia apresentada foi mais refinada, com menores tamanhos de partícula da fase dispersa e melhor distribuição na matriz, em contraposição a uma morfologia mais grosseira verificada para as blendas PEAD/EVA. Os autores relacionaram a formação dessas morfologias a uma menor tensão interfacial e menor razão de viscosidade para as blendas PEBD/EVA, como também a uma menor similaridade das estruturas macromoleculares do PEAD e do EVA.

Em um outro trabalho, Khonakdar et al. [10] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de blendas de PEAD/EVA e PEBD/EVA (EVA com 18% VA), correlacionando os resultados obtidos com o estado de mistura das blendas observadas através de MEV. Foi verificada a presença de um único

pico de transição na região de T_g , o que seria um indicativo de formação de blendas miscíveis em ambos os sistemas; porém, as morfologias das blendas mostraram a presença de sistemas bifásicos, nos quais os domínios de EVA apresentaram-se dispersos nas matrizes de PE. Para blendas com baixos teores de EVA (até 20%), foram observadas morfologias com boa dispersão e pequeno tamanho de partículas da fase EVA, tanto na matriz de PEBD, quanto na de PEAD. Porém, aumentando-se o teor de EVA, as blendas de PEAD/EVA mostraram a formação de uma morfologia bem mais grosseira, quando comparada àquelas verificadas para as blendas PEBD/EVA.

Outros trabalhos [11 - 15] também avaliaram o estado de mistura de blendas PE/EVA, apresentando resultados similares aos apresentados anteriormente. De maneira geral, blendas de PE/EVA são imiscíveis, porém compatíveis dependendo da morfologia gerada. Essa compatibilidade é maior quando a matriz é o PEBD ou o PEBDL, pela menor tensão interfacial verificada nessas blendas, quando comparado ao PEAD; porém, a compatibilidade de blendas de EVA com PEAD também pode ser observada quando se utiliza teores moderados de EVA e matriz de PEAD com viscosidade próxima ao do EVA. Outro fator relacionado com a compatibilidade das blendas é o teor de acetato de vinila presente na estrutura do EVA. Quanto menor este valor, maior a similaridade química entre o EVA e o PE, levando a obtenção de blendas com morfologia mais refinada [12]. Além disso, o uso de agentes compatibilizantes (como PEMA) [11, 14] ou formação de ligações cruzadas na fase EVA (através de processamento reativo, com a adição de peróxidos como agente de cura, por exemplo) [11, 15] também levam a um aumento da compatibilidade dessas blendas.

2.3 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são compósitos de matriz polimérica reforçados pela adição de cargas inorgânicas, que possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. A adição de uma carga nanométrica a uma

matriz polimérica leva, geralmente, a uma melhoria acentuada nas propriedades térmicas, mecânicas e de permeação, sem perda nas propriedades óticas, quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais.

Nos compósitos poliméricos tradicionais, a adição de grandes quantidades de cargas inorgânicas (geralmente de 10% a 40% em peso) com dimensões na faixa de microns, como carbonato de cálcio, esferas de vidro e talco, pode levar a aumentos significativos nas propriedades mecânicas de polímeros. Um aumento adicional das propriedades mecânicas pode ser alcançado pelo uso de cargas com alta razão de aspecto, como fibras de vidro, carbono e kevlar. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, se as interações interfaciais forem positivas, maior será o reforço proporcionado, já que a transferência de tensões da matriz para a carga será mais efetiva. Dessa forma, é lógico concluir que o uso de materiais com dimensões nanométricas, possuindo altíssima razão de aspecto e maior dureza numa matriz polimérica pode levar a performances mecânicas ainda melhores. Cargas com essas características incluem silicatos em camadas e nanotubos de carbono.

Dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, argilas lamelares (ou com estrutura em camadas) são as mais estudadas, devido principalmente a grande quantidade e facilidade de obtenção. A Figura 2.3 mostra uma representação da estrutura dessas argilas, formadas por várias camadas empilhadas de espessura nanométrica, separadas por forças de van der Waals.

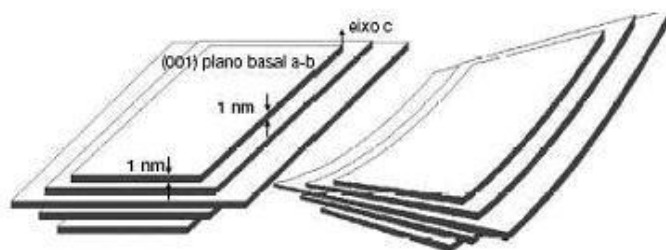


Figura 2.3 Representação da estrutura de argilas lamelares [16].

Dependendo da natureza dos componentes e do método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila lamelar é associada a um polímero, como pode ser visto na Figura 2.4. Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de silicato, um compósito de fases separadas é obtido (Figura 2.4.a), cujas propriedades se situam na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. Uma estrutura intercalada, na qual uma única (e às vezes mais de uma) cadeia polimérica estendida é intercalada entre as camadas do silicato, resulta em uma morfologia multicamada bem ordenada, com camadas intercaladas de polímero e argila (Figura 2.4.b). Quando as camadas do silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, obtêm-se uma estrutura esfoliada ou delaminada (Figura 2.4.c) [17].

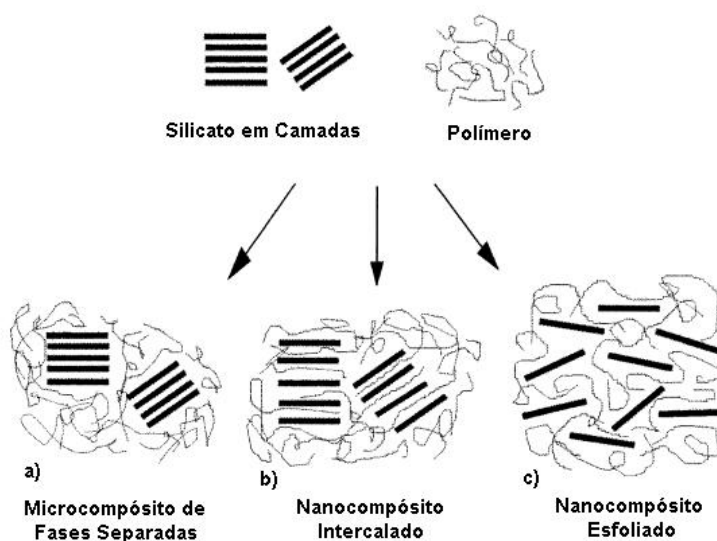


Figura 2.4 Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar: (a) microcompósito de fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado [17].

A dispersão de nanocargas inorgânicas nos polímeros apolares é difícil principalmente devido a sua incompatibilidade química. Por essa razão, necessita-se utilizar surfactantes orgânicos e/ou compatibilizantes para melhorar a dispersão dessas nanocargas nas matrizes poliméricas. O

tratamento superficial das camadas da argila com surfactantes orgânicos modifica o caráter hidrofílico do material, transformando-o em organofílico e, portanto, gerando uma maior interação com materiais poliméricos. O uso de compatibilizantes se faz necessário quando a interação gerada pelo tratamento orgânico da argila ainda não é suficiente para que o processo de intercalação das cadeias poliméricas ocorra, o que é geralmente observado em nanocompósitos baseados em polímeros apolares.

O comportamento mecânico de compósitos polímero-argila lamelar está diretamente relacionado a sua microestrutura, sendo, dessa forma, controlado por vários parâmetros, como as propriedades intrínsecas da matriz, propriedades e distribuição da carga, ligações interfaciais e pelos métodos de síntese ou processamento. A interface afeta a efetividade da transferência de tensões da matriz polimérica para a carga. Assim, a modificação superficial das nanocargas é necessária para promover sua dispersão e aumentar a adesão interfacial entre a matriz e a carga [18].

2.3.1 Reforço por Argilas Modificadas Organicamente

Argilas minerais são alumino-silicatos hidratados, sendo usualmente classificados como filosilicatos ou silicatos em camadas. Os silicatos em camadas comumente usados em nanocompósitos pertencem à família estrutural conhecida como filosilicatos 2:1, cujo arranjo atômico está representado na Figura 2.5. Mica, esmectita, vermiculita e clorita são exemplos de filosilicatos 2:1, sendo a montmorilonita a forma mais comum de argilas esmectitas. Sua estrutura cristalina consiste de duas camadas bidimensionais onde a camada octaédrica central de alumina ou magnésia está unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica na extremidade, de forma que os íons oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. A espessura da camada é de cerca de 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm até vários micrômetros. Essas camadas se organizam na forma de pilhas, com espaçamentos regulares (galeria). A altura da galeria de

uma argila natural é determinada pelo tipo de cátions posicionados na galeria e pelo grau de hidratação.

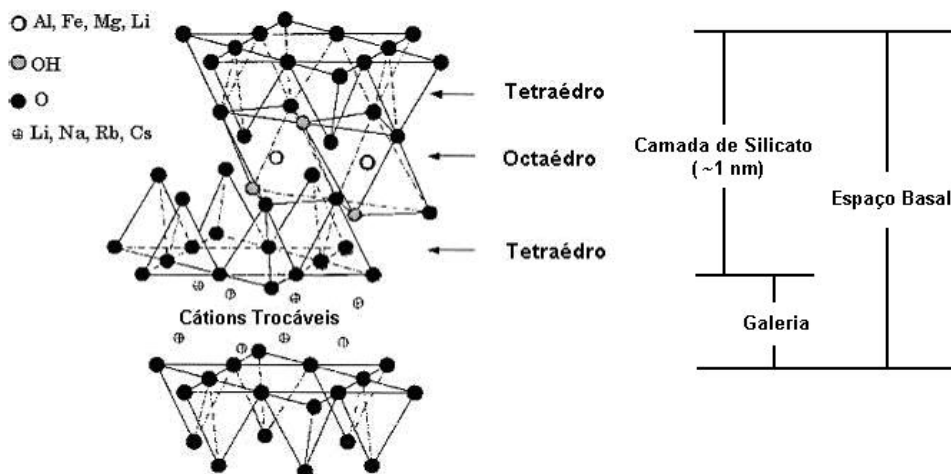


Figura 2.5 Estrutura dos filossilicatos 2:1 [17].

Geralmente, a superfície da argila é modificada com compostos orgânicos para tornar as camadas mais compatíveis com a matriz polimérica. Quando os cátions hidratados são trocados por cátions orgânicos, como íons alquil-amônio volumosos, aumenta-se a distância entre as camadas. A capacidade de troca de cátions (CTC), expressa em meq/100g de argila, é usada para caracterizar o grau de substituição isomórfica [17, 18]. Quanto maior esse valor, maior o número possível de inserções de modificadores. No caso da montmorilonita, esse valor está entre 90 e 120 meq/100g.

A montmorilonita sódica (Na-MMT) é hidrofílica e expande seus espaços entre camadas rapidamente quando imersa em água. A superfície da argila pode ser convertida de hidrofílica para organofílica através da mudança de íons Na^+ com íons alquil-amônio, incluindo íons alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários sob condições apropriadas. O espaço gerado entre as camadas de silicato depende do comprimento das cadeias alquila e da razão da área transversal pela área disponível por cátion; quanto mais volumosa for a molécula, maior será o espaçamento gerado. A conversão de argila inorgânica hidrofílica para organoargila hidrofóbica também aumenta

as propriedades de adesão interfacial entre as fases orgânica e inorgânica quando uma matriz polimérica hidrofóbica está sendo utilizada [18].

Além do sal utilizado como agente surfactante no tratamento orgânico das argilas naturais, a forma como esta substituição é feita também tem efeito na formação do nanocompósito. O método mais utilizado para introduzir os íons alquil-amônio entre as camadas é a reação de troca de íons. Ela consiste na formação, em solução, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados à contra-íons, como o cloreto e o brometo, em água quente, a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas na montmorilonita previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas, e então secas [19]. Durante a secagem do sistema as partículas se empilharão novamente. Essas etapas podem ser visualizadas esquematicamente na Figura 2.6.

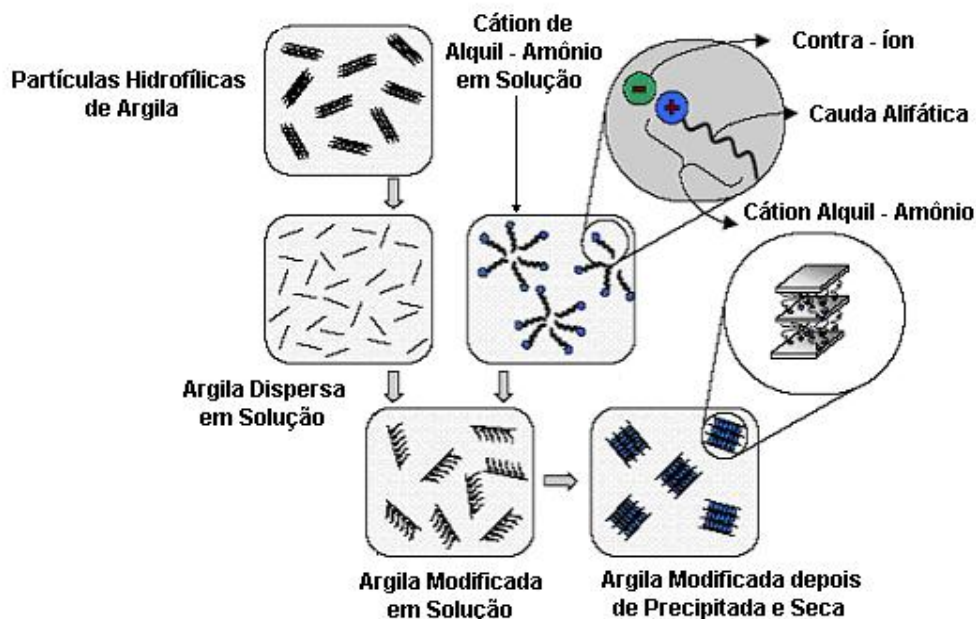


Figura 2.6 Representação esquemática do tratamento superficial da argila [19].

A correta seleção da argila tratada organicamente depende principalmente do tipo de matriz polimérica utilizada. Para nanocompósitos obtidos a partir de polímeros apolares, como polietileno, uma argila tratada com

surfactante possuindo duas caudas alquila longa pode levar a formação de nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas que àqueles onde a argila utilizada foi modificada com surfactante que possui apenas uma cauda alquila longa, devido a uma maior dispersão da fase inorgânica. Tendência oposta é observada em nanocompósitos baseados em poliamidas [20].

2.3.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

Para matrizes termoplásticas, nanocompósitos polímero–argila podem ser preparados por três métodos principais [17, 18]:

- **Polimerização *In Situ*:** envolve a inserção do monômero adequado dentro das galerias da argila, seguido pelo processo de polimerização. O silicato em camada é “inchado” com o monômero líquido (ou uma solução do monômero), de forma que a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas, como pode ser observado na Figura 2.7. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica.

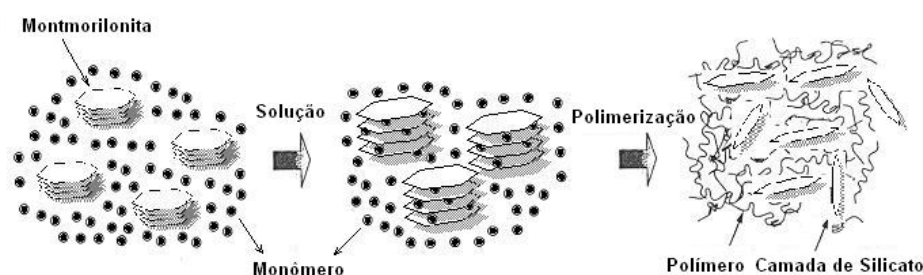


Figura 2.7 Formação do nanocompósito por polimerização *in situ* [16].

- **Intercalação do Polímero por Solução:** a argila modificada organicamente e o polímero são dispersos em um solvente orgânico polar. Os silicatos em camadas podem ser facilmente dispersos em

solvente adequado. O polímero dissolve no solvente e então adsorve as camadas do silicato expandidas. Quando o solvente é evaporado, as camadas se reagrupam, formando uma estrutura intercalada, como pode ser observado na Figura 2.8. A seleção de um solvente adequado é um critério primário para se obter o nível desejado de esfoliação da argila organofílica. Esse método não é uma forma efetiva de se preparar nanocompósitos comercialmente, já que os solventes são de alto custo e podem ser tóxicos. Além disso, nem sempre existe um solvente compatível tanto com o polímero quanto com a argila [21].

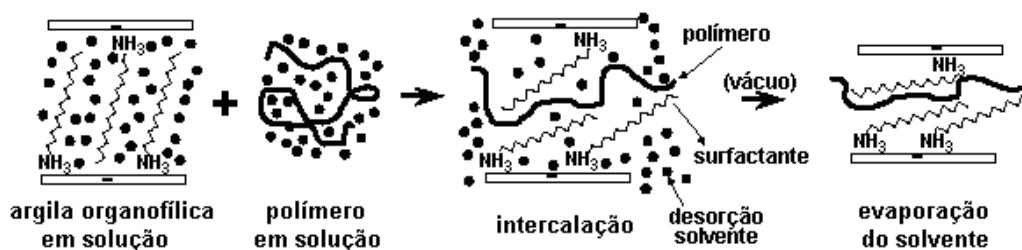


Figura 2.8 Intercalação do polímero em solução [21].

- **Intercalação no Estado Fundido:** apresenta grandes vantagens com relação às demais técnicas, devido ao baixo custo, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos. Neste método a argila é diretamente dispersa no polímero fundido. Durante a mistura, o nível de tensões (τ) que o polímero fundido exerce na argila vai depender do seu peso molecular. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra das partículas de argila, ajudando também no processo de esfoliação. Dessa forma, inicialmente, ocorreria a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam pela matriz, como pode ser observado na Figura 2.9.a. Após, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levariam a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores (Figura 2.9.b). Finalmente, as camadas individuais seriam separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas

galerias; esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila (Figura 2.9.c) [22].

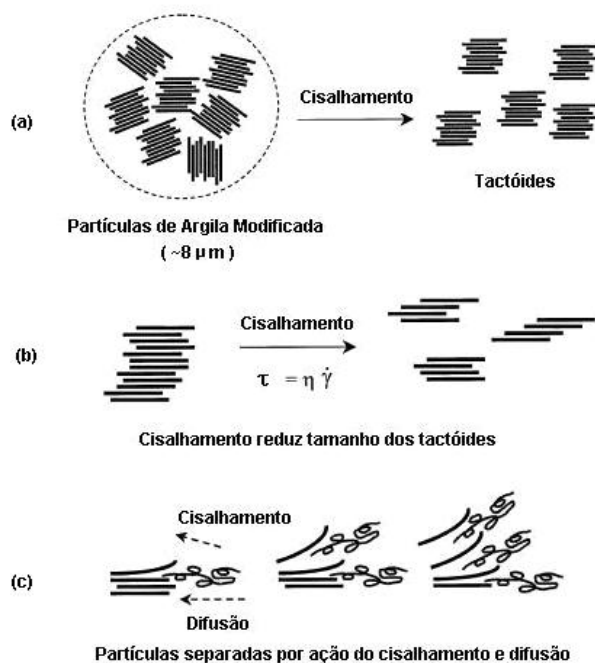


Figura 2.9 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [22].

A termodinâmica que governa a intercalação de um polímero em um silicato em camadas modificado, quando o polímero se encontra no estado fundido, foi estudada por Vaia e Giannelis [23]. Esta intercalação é determinada por fatores entrópicos e entálpicos. O confinamento das cadeias poliméricas dentro das galerias do silicato leva a uma diminuição na entropia total das cadeias macromoleculares, o que é compensado pelo aumento da liberdade conformacional das cadeias alquila do surfactante e com a separação das camadas inorgânicas. A entalpia de mistura pode ser assumida como favorável já que ocorrerá maximização da magnitude e do número de interações polímero-superfície quando ambos (polímero e grupamentos alquilas do

surfactante) tiverem grupamentos polares. Para polímeros apolares, a intercalação direta com as lamelas da argila é difícil, sendo necessário, muitas vezes, o uso de compatibilizantes para que ocorra a intercalação. É importante ressaltar que o tratamento superficial e a adição do compatibilizante são duas etapas distintas, independentes e complementares, que são adotadas para solucionar o problema da baixa interação entre poliolefinas e argila. Essas incompatibilidades são de natureza tanto termodinâmica como física. O empilhamento das camadas na montmorilonita é muito estável e o estado deformado necessário para a formação do nanocompósito muito difícil de ser alcançado. Além disso, as poliolefinas são apolares, possuindo pouca afinidade com as lamelas de argila, mesmo quando tratadas organicamente.

2.3.3 Obtenção do Nanocompósito por Mistura no Estado Fundido

Os nanocompósitos utilizados neste trabalho foram obtidos através de intercalação no estado fundido, devido às vantagens descritas anteriormente. Tal etapa foi realizada com o uso de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional.

2.3.3.1 Extrusão

A extrusão é um dos mais importantes processos de transformação de materiais poliméricos. Nela, o polímero é fundido, homogeneizado e transportado através da ação de uma rosca, que gira dentro de um barril aquecido, forçando o material a passar, sob pressão, através de uma abertura na extremidade oposta (matriz), produzindo um perfil contínuo de seção transversal constante e de formato equivalente ao da matriz de extrusão. O produto extrudado é normalmente resfriado, solidificando. A plastificação

(fusão) do polímero ocorre devido ao calor gerado por atrito e cisalhamento do material nas paredes da rosca e barril e também por aquecimento externo fornecido por mantas de resistência elétrica envoltas no barril. A Figura 2.10 mostra uma extrusora de rosca simples e suas partes funcionais.

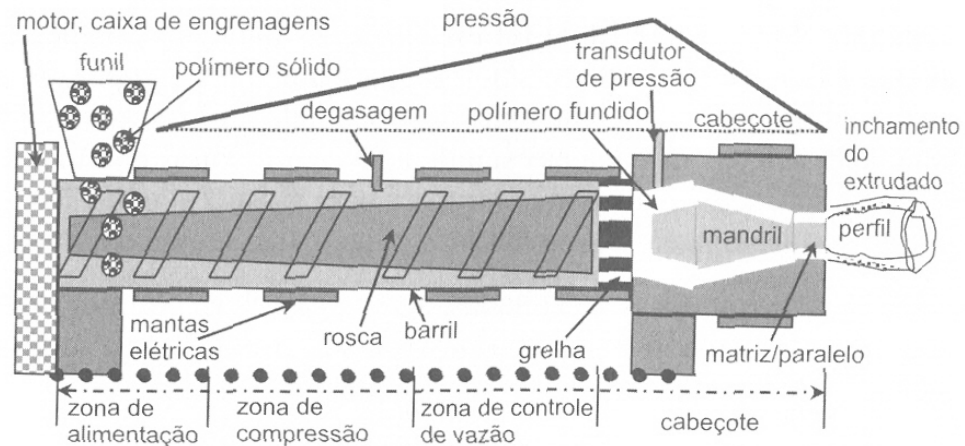


Figura 2.10 Esquema de uma extrusora com suas partes funcionais [24].

Geralmente, as extrusoras de rosca única apresentam uma relação entre o comprimento e diâmetro (L/D) da rosca de 20:1 a 30:1; quanto maior o comprimento, maior será a capacidade de plastificação da rosca. Uma rosca padrão de extrusão costuma apresentar 3 seções distintas: *zona de alimentação* (onde a profundidade do canal é constante e maior, para receber o plástico na forma particulada), *zona de compressão ou fusão* (onde a profundidade do canal reduz gradualmente, comprimindo o material, aumentando a pressão e prevenindo a presença de ar entre as partículas do polímero) e *zona de dosagem* (a menor profundidade do canal nessa região gera uma alta taxa de cisalhamento, assegurando que quaisquer vestígios de polímero não fundido sejam eliminados) [25].

O transporte de polímero numa extrusora de rosca única é do tipo fluxo induzido por arraste, ou seja, arraste sob fricção na zona de alimentação da rosca e arraste viscoso na zona de dosagem do polímero fundido na rosca. O

perfil de velocidades é simples, o polímero fundido faz um movimento em zig-zag dentro do canal da zona de dosagem, em direção à saída da rosca.

2.3.3.2 Extrusora de Rosca Dupla

Extrusoras de rosca dupla são utilizadas no processamento de materiais termoplásticos de difícil manuseio e fácil degradação (como formulações de PVC), na preparação de compostos de termoplásticos com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais e de concentrados (*masterbatch*) de aditivos, processos que requerem condições especiais de fusão e mistura, aliada a elevada taxa de produção.

Nesse tipo de extrusora, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno na forma de um 8 deitado e, normalmente, as roscas estão intercaladas. As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (co-rotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional), como mostrado na Figura 2.11.

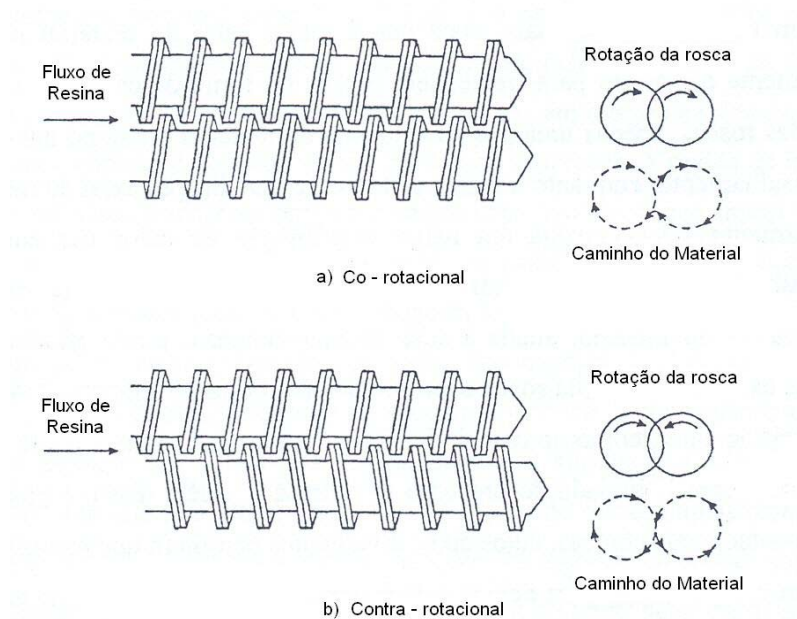


Figura 2.11 Representação de extrusoras de rosca dupla: (a) co – rotacional; (b) contra-rotacional [25].

Com a intercalação da rosca, o material é empurrado de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro (no caso de extrusora co-rotacional), permitindo um transporte mais eficiente, quando comparado àquele das extrusoras de rosca única. Além disso, a ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, já que na região de intercalação das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal da outra rosca. Esta ação é mais eficiente no caso das roscas co-rotacionais, devido a uma maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. O aquecimento térmico também é maior quando comparado ao de uma extrusora de rosca única, pela maior exposição do material às paredes aquecidas do barril. As extrusoras de rosca dupla podem apresentar uma natureza auto-limpante, o que reduz a probabilidade de estagnação do polímero. A combinação de alta eficiência de mistura e aquecimento térmico rápido e uniforme para fusão, aliados a ação de auto-limpeza mais eficiente tornam as extrusoras de rosca-dupla co-rotacional ideais para o uso em operações de compostagem.

O transporte na extrusora de rosca dupla intercalada é sempre positivo, para qualquer tipo de material. A eficiência de transporte depende somente de quão bem o filete de uma rosca fecha o canal da outra rosca. O perfil de velocidades desenvolvido é complexo e difícil de descrever, impedindo uma boa análise de simulação de fluxo. Porém, os padrões de fluxo mais complexos apresentam uma série de vantagens, como boa qualidade de mistura, boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora.

O avanço tecnológico no desenvolvimento das extrusoras de dupla rosca levou à modulação da rosca e do barril. A configuração da rosca pode ser alterada inúmeras vezes de acordo com a aplicação, pela mudança na seqüência, tipo e quantidade dos elementos montados ao longo do eixo da rosca. As partes seccionadas do barril podem ser trocadas conforme a posição de alimentação dos materiais ou pontos de degasagem [26].

2.3.3.3 Mecanismo de Mistura em Materiais Poliméricos

Misturas de um tipo de polímero com outros tipos ou com cargas, pigmentos e aditivos requerem, de modo geral, métodos de processamento específicos para cada situação. Cargas, pigmentos e fibras devem ser dispersos e distribuídos adequadamente. Dispersar significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com esta e, principalmente, terem baixa capacidade de transmissão de tensões através desses aglomerados. Durante a mistura são aplicadas forças, geradas pelo cisalhamento ou outra tensão mecânica, sobre o fluido polimérico, e este transfere as forças para os componentes do compósito. Portanto, essas forças quebram os aglomerados de aditivos e cargas.

A intensidade dessas forças transferidas através do meio depende da viscosidade da matriz polimérica, estando, portanto, ligada diretamente à eficácia da dispersão. Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir rotas distintas, como mostrado na Figura 2.12.

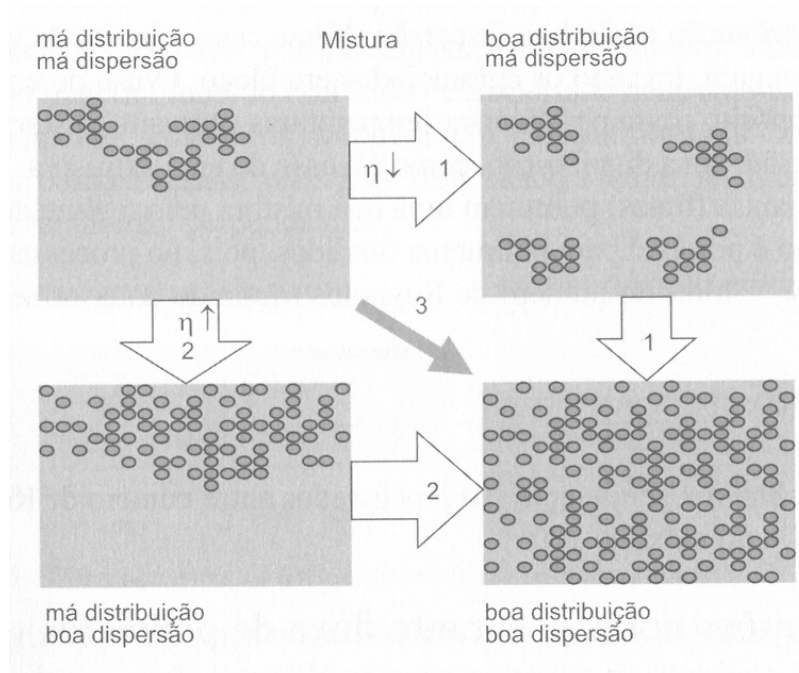


Figura 2.12 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas [24].

- Rota 1: utilizando-se baixa viscosidade da matriz polimérica. Nesse caso, primeiramente, são geradas uma boa distribuição, mas uma má dispersão; depois de muito tempo de cisalhamento nessas condições, o estado final de boa dispersão também é atingido.
- Rota 2: utilizando-se alta viscosidade da matriz polimérica, inicialmente se atinge boa dispersão, mas uma má distribuição. Somente após muito tempo de cisalhamento nessas condições é que se alcança o estado final adequado.
- Rota 3: iniciando-se com alta viscosidade para ocorrer dispersão e logo a seguir utilizar baixa viscosidade para ocorrer boa distribuição. Atinge-se rapidamente o nível de boa mistura pretendida. Tal rota pode ser realizada através da variação da viscosidade da matriz polimérica com a temperatura em que ocorre a mistura. Para se obter uma alta viscosidade, deve-se utilizar baixas temperaturas e vice-versa. Além disso, deve-se tomar cuidado para que não ocorra a degradação térmica do polímero.

A equação 2.6 relaciona a energia necessária para dispersar as partículas (P) em função da viscosidade :

$$P = \eta \left(\dot{\gamma} \right)^2 = \frac{F^2}{9\pi^2 (R_1 \cdot R_2)^2 \eta} \quad (2.6)$$

onde F é a força aplicada, r_1 e r_2 são os raios de duas partículas esféricas encostadas e η é a viscosidade da matriz [24].

Para baixas viscosidades, necessita-se de alta energia para dispersão. Na fusão, o polímero não permite uma boa mistura, pois nesse estado, a viscosidade é muito baixa, ocorrendo apenas boa distribuição e não boa dispersão. O uso de equipamento onde o compósito passa por diversas

temperaturas enquanto mistura (como uma extrusora), favorece ora a dispersão, ora a distribuição.

O fluxo turbulento é um mecanismo muito eficiente para a mistura. O critério para manter um fluxo turbulento em um tubo depende do número de Reynolds, que pode ser calculado através da equação 2.7:

$$\text{Re} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (2.7)$$

onde D é o diâmetro do canal por onde o fluido escoar, v é a velocidade média do fluxo neste canal, ρ é a densidade do fluido e η é a sua viscosidade.

Como regra geral, o número de Reynolds deve ser maior que 2100 para que o fluxo seja considerado turbulento. Mas devido à alta viscosidade dos polímeros fundidos o fluxo turbulento torna-se extremamente difícil de ser conseguido. Os polímeros são processados geralmente na faixa de valores de número de Reynolds entre 0,1 e 100 [24].

Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto que os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [25].

2.3.3.4 Roscas para Misturas

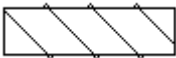
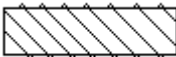
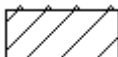
É possível fazer uma abordagem lógica no projeto de roscas para extrusão. Levando em consideração que a teoria de extrusão é razoavelmente bem compreendida, faz sentido usar essa teoria para otimizar as roscas para o transporte de sólidos, para a fusão, para o transporte do material fundido e para a mistura. Além disso, o uso de extrusoras de rosca dupla modulada

possibilita a modificação do perfil da rosca, podendo-se montar um perfil diferente e mais adequado para cada tipo de operação e material utilizado.

Elementos de Condução

Elementos de rosca são utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento a vazão e velocidade constantes. Um passo grande gera baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou degasagem, porém o tempo de residência é reduzido. Um passo pequeno gera alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, melhorando o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento [27]. A Tabela 2.1 mostra alguns elementos de condução.

Tabela 2.1 Características e capacidade de transporte de elementos de condução.

Elementos	Características	Capacidade de Transporte
	Passo Direito e Largo	Alta e Rápida
	Passo Direito e Curto	Alta e Lenta
	Passo Esquerdo	Componente de Contra - Pressão

O elemento de rosca de passo reverso (ou esquerdo) gera fluxo contrário à direção da matriz, podendo ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura, já que aumenta o tempo de residência e o cisalhamento.

Elementos de Mistura

Os elementos de malaxagem são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura.

Discos sucessivos permitem a mudança do material para os canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial depende do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se esse ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial. Os discos podem ser agrupados, com relação à direção de transporte em:

- Sentido direito (positivo): permite a mistura do material através das aberturas formadas pelos ângulos equivalentes entre os discos.
- Neutro: não tem capacidade de transporte e depende dos elementos positivos, que forçam o fluxo a sobrepor tal elemento.
- Sentido esquerdo (negativo): produz uma contra-pressão que é acompanhada de um aumento no grau de enchimento, no sentido contrário ao fluxo. Entretanto, a queda de pressão é menor do que com elemento de rosca de passo reverso, devido às aberturas formadas pelos ângulos entre sucessivos discos.

A Figura 2.13 apresenta alguns elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos.

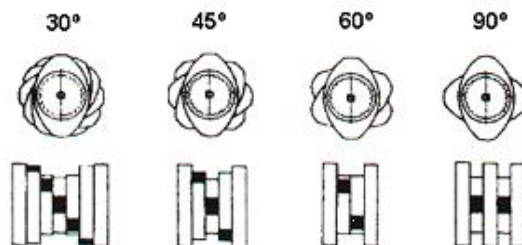


Figura 2.13 Elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos [27].

Discos largos permitem fluxo na direção axial, tanto a favor como contra o fluxo e aumentam o cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase. Discos estreitos promovem boa mistura distributiva radial e alta capacidade de transporte. As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam a influência de algumas características dos elementos de malaxagem e como elas modificam as características de transporte e de mistura.

Tabela 2.2 Influência da direção de transporte em relação à capacidade de mistura e de transporte dos elementos de malaxagem.




Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de Transporte
	Neutro (90°)	Alta	Baixa
	Passo Direito (30°)	Média	Alta
	Passo Esquerdo (30°)	Média (poço fundo)	Componente de contra - pressão

Tabela 2.3 Influência da largura dos discos em relação à capacidade de mistura e à deformação de cisalhamento dos elementos de malaxagem.

Elementos	Característica	Mistura	Deformação de Cisalhamento
	Discos Largos	Baixa	Alta
	Discos Médios	Média	Média
	Discos Estreitos	Alta	Baixa

Os elementos de malaxagem promovem tanto mistura distributiva quanto dispersiva. A mistura distributiva ocorre devido ao polímero ser submetido a uma deformação cisalhante significativa e ao fluxo ser dividido em operações freqüentes de reorientação dos elementos de fluído.

Já os elementos de mistura tipo “turbina” promovem basicamente mistura dispersiva, já que sua configuração promove um alto cisalhamento ao material polimérico em períodos de tempo muito curtos e os elementos de fluído sofrem o mesmo nível de alta tensão, obtendo-se uma mistura uniforme. A Figura 2.14 apresenta uma fotografia desse tipo de elemento.



Figura 2.14 Elemento de mistura tipo “turbina”.

As misturas dispersivas e distributivas não acontecem separadamente dentro de uma extrusora de rosca dupla [27]. Durante a mistura distributiva verifica-se a presença de fluxos cisalhante e elongacional [28]. Na Figura 2.15 observa-se a eficiência de mistura analisando a variação da distância média entre as partículas, λ , em função do tempo de mistura para os fluxos cisalhante e elongacional.

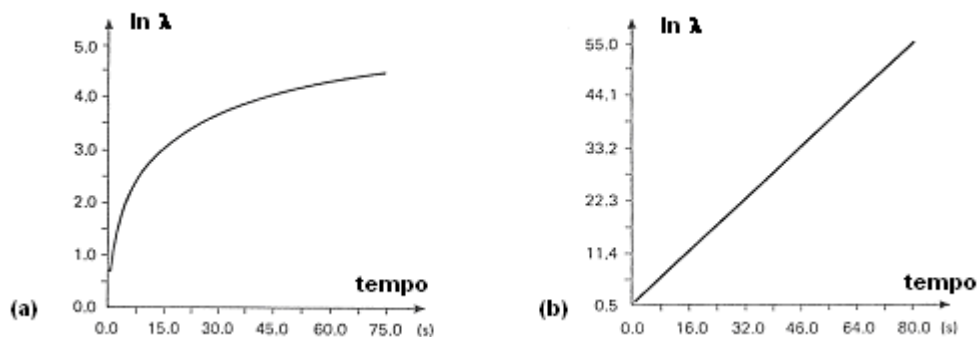


Figura 2.15 Distância entre duas partículas vizinhas, λ , em função do tempo em um fluxo (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro [28].

A distância média entre partículas aumenta linearmente, e com uma taxa elevada, em função do tempo de deformação durante o fluxo elongacional (Figura 2.15.b), enquanto que no cisalhamento a distância média entre partículas aumenta a uma taxa pequena e decrescente com o tempo de deformação (Figura 2.15.a) [28].

2.3.4 Nanocompósitos de Polietileno

Polietilenos são polímeros apolares e, conseqüentemente, possuem baixa afinidade química com as camadas superficiais dos silicatos utilizados na obtenção de nanocompósitos, mesmo quando estes sofrem processo de modificação por troca iônica, adquirindo caráter organofílico. Por isso, compatibilizantes são necessários para que a intercalação ocorra nesta situação [29, 30, 31]. O compatibilizante age formando uma ponte entre as cadeias apolares da matriz polimérica e as superfícies polares da argila [32].

Xu et al. [31] mostraram que a adição de 10pcr de ácido acrílico na matriz de PEAD melhorou a dispersão da bentonita, obtendo-se nanocompósitos com estrutura predominantemente esfoliada e bem dispersa, quando comparada à morfologia do nanocompósito de PEAD sem compatibilização, obtido nas mesmas condições de processamento no estado fundido (60rpm, 160°C e 20 min de mistura em HAAKE).

Chrissopoulou et al. [33] mostraram que a morfologia de nanocompósitos de PE com silicatos lamelares pode ser sistematicamente controlada pela modificação das interações entre as fases orgânica e inorgânica através do uso de compatibilizantes como anidrido maleico e ácido metacrílico. Foram obtidos nanocompósitos com estruturas intercaladas e esfoliadas, dependendo do tipo e da concentração de compatibilizante utilizado. Verificou-se que a esfoliação é facilitada pela presença de maiores teores de compatibilizante, sendo que os melhores resultados foram observados para os nanocompósitos compatibilizados com PEMA.

Hotta e Paul [20] estudaram a influência do tipo de surfactante utilizado na modificação orgânica da argila e do uso de compatibilizantes na produção de nanocompósitos de PEBDL, através da mistura no estado fundido, utilizando uma extrusora de dupla rosca co-rotacional de escala laboratorial. Duas montmorilonitas modificadas organicamente comerciais, uma com apenas um grupo alquila ligado ao nitrogênio do modificador orgânico – $M_3(HT)_1$ e outra com dois grupos alquilas – $M_2(HT)_2$ foram utilizadas. PEBDL graftizado com anidrido maleico (PEBDL-g-MA), com 0,9% em peso de MA, foi adicionado como compatibilizante. Os teores de argila adicionados estiveram na faixa entre 1 e 7% em peso, variando-se também a quantidade de compatibilizante. Pode-se concluir que a adição de compatibilizante possibilitou a obtenção de nanocompósitos esfoliados apenas quando o modificador orgânico utilizado no tratamento da argila possuía dois grupos alquila. Para as amostras sem a adição de compatibilizante, não foi observada a esfoliação das camadas de argila.

De maneira geral, a obtenção de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados de PE é dependente das condições de processamento, da presença de agentes compatibilizantes que aumentem as interações entre as cadeias poliméricas e a superfície do silicato, bem como do tipo de molécula orgânica aplicada no tratamento da argila.

2.3.5 Nanocompósitos de EVA

O EVA, devido a presença de acetato de vinila (VA) em sua estrutura, é um copolímero com polaridade que depende do teor de VA presente em sua composição. Uma matriz polar terá maior afinidade com as superfícies polares da organoargila. Vários estudos mostraram a viabilidade de obtenção de nanocompósitos de EVA com argilas modificadas organicamente, sem a necessidade de adição de agentes compatibilizantes, geralmente necessários para a obtenção de nanocompósitos com poliolefinas apolares (PE, PP).

Peeterbroeck et al. [34] estudaram o efeito da origem da argila e do tipo de modificador orgânico utilizado na modificação da argila natural na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de EVA com 27% de acetato de vinila (VA). Os autores mostraram que a esfoliação e dispersão da argila são muito dependentes da natureza química do surfactante utilizado em sua modificação, sendo que os melhores resultados foram obtidos para surfactante com grupos polares em sua estrutura (como grupos hidroxila, que interagem com os grupos polares acetato presentes na estrutura do EVA).

Chaudhary et al. [35, 36] mostraram que um aumento na polaridade da matriz de EVA (ou seja, um maior teor de VA) melhora as interações interfaciais entre o polímero e a argila, facilitando também a difusão das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a esfoliação das camadas de silicato. Porém, notaram que há um limite para essa influência da polaridade, mostrando que para uma matriz de EVA contendo 28% de VA, não se observaram grandes variações na esfoliação e na dispersão da argila quando comparada àquela observada para o sistema contendo 19% de VA. No entanto, Lee et al [37] avaliaram a obtenção de nanocompósitos com EVA contendo 40% de VA e teores de argila organofílica entre 2,5 e 10% e notaram que em todos os casos obteve-se uma morfologia esfoliada e bem dispersa.

Riva et al. [38] analisaram o comportamento de degradação térmica de nanocompósitos de EVA (19% de VA) com 10% de argila organofílica comercial obtidos por mistura no estado fundido. Análises por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão mostram a presença de uma morfologia predominantemente esfoliada, que levou a uma grande melhoria do comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos, pela redução acentuada da influencia do O₂ durante o processo de termooxidação.

Porém, a polaridade não é o único fator responsável pela obtenção de nanocompósitos esfoliados de EVA/Argilas Organofílicas. Lee e Han [39] produziram através de mistura no estado fundido nanocompósitos intercalados de EVA com Cloisite[®] 30B (argila organofílica comercial, modificada com surfactante polar), mesmo utilizando um EVA com 19% de acetato de vinila e 5% de argila.

Gianelli et al. [40] analisaram a influência das condições de processamento para a obtenção de nanocompósitos de EVA (contendo 14% de VA) com 5% em peso de argila organofílica comercial (Cloisite[®] 15A). Os nanocompósitos foram obtidos de quatro maneiras distintas: em um misturador de batelada, em extrusora de rosca única e em extrusoras de rosca dupla co-rotacional e contra-rotacional. Medidas de WAXS mostraram a obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas; medidas viscoelásticas mostraram a obtenção de estruturas com diferentes estados de dispersão da argila na matriz. Tanto a intercalação/esfoliação quanto a dispersão foram dependentes do tipo de processamento empregados, sendo que os melhores resultados foram para os nanocompósitos obtidos por extrusão de rosca dupla co-rotacional e contra-rotacional.

Dessa forma, pode-se observar que a obtenção de nanocompósitos esfoliados de EVA/MMT pode ser feita sem a adição de agentes compatibilizantes, desde que a matriz possua polaridade suficiente e utilizando-se argilas tratadas com surfactantes orgânicos polares; o processamento empregado também é um fator importante, obtendo-se melhores resultados para aqueles em se verifica a presença de maiores tensões cisalhantes e alongacionais.

2.3.6 Nanocompósitos de PE/EVA

Para a obtenção de nanocompósitos de polietileno com argila organofílica através de mistura no estado fundido, o uso de compatibilizantes é praticamente obrigatório. O material mais utilizado para esse fim é a própria resina enxertada com anidrido maleico. Porém, muitas vezes o teor de anidrido maleico utilizado nessa enxertia não é tão expressivo, levando a necessidade do uso de altas quantidades desse material na produção do nanocompósito, aumentando ainda mais o custo. Além disso, a disponibilidade desse produto nem sempre é grande e imediata. Dessa forma, têm-se buscado outras rotas

de compatibilização, sendo que o uso do EVA (por seu caráter polar e similaridade química com polietilenos) é um dos mais promissores.

Zanetti e Costa [41] estudaram a obtenção e o comportamento de combustão de nanocompósitos de PEBD com adição de 5% em peso de argila organofílica comercial (Nanofil 848), compatibilizados pela adição de diferentes teores de EVA (0, 1, 5, 10, 20 e 50%) contendo 19% de acetato de vinila (VA). Os compostos foram obtidos por mistura no estado fundido, utilizando-se um misturador interno a 60 rpm por 10 minutos e depois moldados por compressão a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ e 100 bar por 2 minutos. Notou-se que a inclusão de apenas 1% de EVA modificou o comportamento do nanocompósito, verificando o início do processo de intercalação. O aumento do teor de EVA levou a um aumento na distância entre as camadas de argila, indicando, portanto, uma maior intercalação. Os resultados foram confirmados pela análise por MET. Além disso, as propriedades em combustão foram melhoradas substancialmente.

Yang et al. [42] estudaram a obtenção de nanocompósitos esfoliados de PEBD com Na-MMT modificada organicamente (adicionadas em teores variando de 1 a 15%). A compatibilização foi feita pela adição de EVA, com diferentes polaridades (contendo 3, 7, 12, 20 e 27% de VA). Três métodos de mistura dos materiais foram analisados: mistura prévia de todos os componentes e posterior extrusão em rosca dupla; extrusão prévia do PEBD com o EVA e posterior incorporação da argila também por extrusão em rosca dupla; obtenção de um concentrado EVA/argila e posterior incorporação na matriz de PEBD por extrusão em rosca dupla, sendo este último o que apresentou os melhores resultados de intercalação/esfoliação e dispersão. Mostrou-se também a eficiência de compatibilização pelo uso de EVA com teores de VA de até 20% (maiores teores de VA tornam o material borrachoso); nanocompósitos com até 5% de argila modificada apresentaram estrutura esfoliada e com boa dispersão do material inorgânico na matriz.

Marini et al. [43] avaliaram a influência de parâmetros reológicos (razões de viscosidades e elasticidades) na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT, na proporção de 75/20/5. Foram avaliadas as interações entre dois polietilenos (PEAD e PEBD) e duas resinas de EVA (com mesmo teor de

VA e diferentes índices de fluidez); utilizou-se uma montmorilonita comercial, tratada com surfactante apolar (Cloisite[®] 15A). Os nanocompósitos foram preparados por mistura no estado fundido e caracterizados através de WAXS e medidas reológicas. Verificou-se que o processo de intercalação e a morfologia desenvolvida são dependentes da viscosidade e da elasticidade da matriz polimérica. Os melhores resultados em relação à intercalação e dispersão foram observados para os sistemas com menores razões de viscosidades e elasticidades. Devido à imiscibilidade entre o PE e o EVA, formaram-se blendas de PE com partículas dispersas de nanocompósitos de EVA, já que a argila aparentemente esteve presente apenas na fase EVA.

Gupta et al. [44] avaliaram a morfologia de nanocompósitos de PEAD/EVA com argila organofílica comercial (Cloisite[®] 15A), variando os teores de EVA (10 e 24%) e de argila (4 e 7%). O EVA utilizado possuía 9% de grupos acetato de vinila em sua estrutura. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura no estado fundido, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional, a 75rpm e 175°C, com um tempo de residência estimado de 20 minutos. Apesar de se verificar a existência de intercalação, a argila não foi bem dispersa e distribuída na matriz. A miscibilidade das blendas de PEAD/EVA não foi avaliada.

Observou-se que a adição de EVA na produção de nanocompósitos de PE pode auxiliar na obtenção de estruturas intercaladas/esfoliadas, devido à maior interação desse polímero com argilas organofílicas. Porém, as condições de processamento, o teor e a polaridade do EVA utilizado, bem como o estado de mistura e as interações entre o PE e a fase EVA são fatores importantes, que definirão a morfologia do nanocompósito formado.

2.4 Sopros de Filmes Tubulares

Os nanocompósitos estudados neste projeto foram conformados na forma de filmes tubulares.

A obtenção de filmes tubulares é um processo de conformação baseado em extrusão. É um processo complexo, mas permite considerável flexibilidade na produção de filmes com diferentes propriedades físicas e mecânicas.

O processo se inicia quando o polímero é extrudado, normalmente em uma extrusora de rosca simples na qual é acoplada uma matriz de sopro anelar. O polímero fundido sai desta matriz na forma de um tubo de paredes finas. Injeta-se ar através do cabeçote, até que se atinja o diâmetro requerido, formando uma “bolha”, cujas paredes são estiradas biaxialmente: na direção circunferencial (devido a pressão do ar injetado) e na direção vertical (através do controle da velocidade de puxamento fornecida pelos rolos cilíndricos de colapsagem) [25, 45]. O resfriamento do filme é feito através de um sistema de ar comprimido (o fluxo de ar ocorre externamente e na região interna da bolha), e afeta tanto a transferência de calor do filme polimérico fundido quanto a estabilidade e formação da bolha [46].

Os parâmetros mais importantes do processo de sopro são:

- **Razão de Sopro** (*Blow Up Ratio* – BUR): razão entre o raio final do filme soprado (R_f) e o raio inicial do filme ao sair da matriz (R_0). Indica o quanto o filme tubular foi estirado na direção circunferencial e pode ser calculado pela relação:

$$BUR = \frac{R_f}{R_0} \quad (2.8)$$

- **Razão de Estiramento ou Puxamento** (*Draw Ratio* – D_r ou *Take Up Ratio* – TUR): razão entre a velocidade de puxamento do filme (V_p) e a velocidade de saída da matriz (V_0). Indica o quanto o filme tubular foi estirado na direção vertical, e pode ser obtido pela relação:

$$TUR = \frac{V_p}{V_0} \quad (2.9)$$

- **Linha de Congelamento** (ou de Neve – Z): acima de Z, considera-se que o polímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação congeladas.

Os parâmetros moleculares (estrutura cristalina e orientação) dependerão das condições de fluxo impostas ao polímero fundido. Pode-se observar a existência de três tipos de fluxo durante o sopro:

- **Região de Fluxo por Cisalhamento:** localizada na região interna da matriz de extrusão, onde o polímero fundido flui unidirecionalmente se for assumida a não interferência dos efeitos de entrada e saída. Nesta região, propriedades reológicas como viscosidade em regime permanente de cisalhamento - $\eta(\dot{\gamma})$ e a primeira diferença de tensões normais - $N_1(\dot{\gamma})$ determinam a facilidade de escoamento do material e o inchamento do extrudado.
- **Região de Transição:** entre a saída da matriz e o início da bolha, onde ocorre fluxo sob cisalhamento devido à saída do fundido da matriz e fluxo elongacional em desenvolvimento (devido à injeção de ar para iniciar a formação da bolha e estiramento dos rolos). Nesta região, propriedades reológicas como o reemaranhamento após término do fluxo de cisalhamento (medido pela deformação recuperável de cisalhamento - $\gamma_r(t)$) e o módulo complexo em cisalhamento ($G^*(\omega) = G' + iG''$, onde G' é o módulo de armazenamento em cisalhamento e G'' é o módulo de perda em cisalhamento) determinam o tempo de relaxação do polímero e a estabilidade da bolha, respectivamente.
- **Região de Fluxo Elongacional:** situada entre a zona de transição e a linha de congelamento. Nesta região a viscosidade elongacional ($\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$),

onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de alongação) determina a quantidade de orientação molecular que pode ser conseguida e a resistência ao puxamento pelos rolos [45, 47, 48].

A Figura 2.16 apresenta uma representação esquemática do processo de fabricação de filmes tubulares, com destaque para as regiões onde se observam os diferentes fluxos impostos ao polímero.

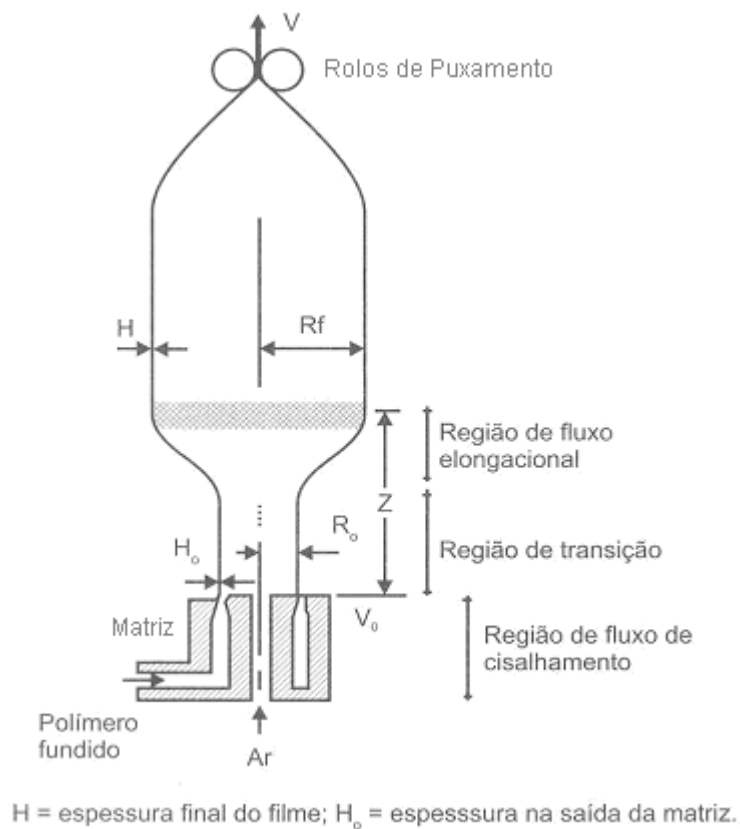


Figura 2.16 Representação esquemática dos diferentes fluxos observados na extrusão de filmes tubulares [49].

Na produção de filmes por sopro há a necessidade de se utilizar resinas com alto peso molecular (PM) devido a sua maior elasticidade, o que proporciona uma maior estabilidade à bolha, já que o estado de tensão aplicado se torna mais uniforme. Além disso, um alto PM induz uma maior

orientação, o que resulta em melhores propriedades finais dos filmes, como resistência à tração, fluência e resistência ao impacto. Resinas com larga distribuição de pesos moleculares (DPM) apresentam maior pseudoplasticidade, o que também facilita o processo de sopro, já que na etapa de fusão do material o fundido flui com maior facilidade (pelo maior cisalhamento a ele imposto), enquanto que no sopro propriamente dito o polímero apresentará comportamento mais viscoso e elástico, permitindo uma expansão altamente uniforme do produto final [50].

A grande complexidade do processo de sopro torna difícil o seu modelamento matemático e, conseqüentemente, sua simulação. Para que se possa simular este processo, devem-se obter relações entre os parâmetros geométricos (razão de sopro, razão de estiramento) com as condições de processamento (pressão na bolha, velocidade do filme ou a tensão de estiramento) e as condições térmicas de resfriamento do filme e as propriedades reológicas dos polímeros sendo conformados.

O maior complicador para se desenvolver um modelo matemático que descreva realisticamente esse processo surge devido ao processo de transferência de calor entre o filme e o ar que o circunda e a dependência das propriedades reológicas do fundido com a temperatura. Além disso, geralmente verifica-se a ocorrência de cristalização, que por sua vez depende da temperatura e do grau de orientação do polímero sendo resfriado. Dessa forma, a natureza não – isotérmica do processo não pode ser desconsiderada.

Pearson e Petrie [49] modelaram o processo de sopro de filmes considerando um fluído Newtoniano e fluxo isotérmico para mostrar a interação entre os parâmetros geométricos e dinâmicos, além de tentar quantificá-los. Um modelamento mais realístico levando em consideração a viscoelasticidade dos materiais poliméricos e a natureza não-isotérmica do processo levaria a uma maior complexidade computacional para a resolução das equações de conservação. A Figura 2.17 apresenta o sistema de coordenadas utilizado no modelamento.

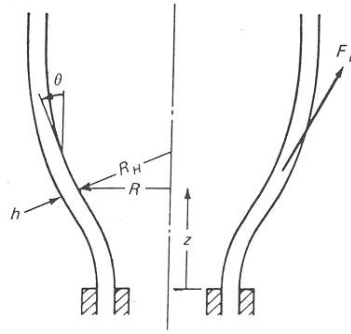


Figura 2.17 Sistema de coordenadas utilizado no modelamento do processo de sopro de filmes tubulares [49].

Partindo das equações de conservação de quantidade de movimento, bem como de balanços das forças atuando no sistema e de relações geométricas entre os elementos considerados no fluxo de material, os autores chegaram às seguintes relações diferenciais:

$$2r^2(T + r^2B)r'' = 6r' + r(1 + r'^2)(T - 3r^2B) \quad (2.10)$$

$$\frac{w'}{w} = -\frac{r'}{2r} - \frac{(1 + r'^2)(T + r^2B)}{4} \quad (2.11)$$

onde as variáveis dependentes são $r = \frac{R}{R_0}$ e $w = \frac{h}{R_0}$, e (') denota diferenciação

em relação a $x = \frac{z}{R_0}$, isso é $r' \equiv dr/dx$.

Dois parâmetros adimensionais aparecem nas duas equações diferenciais:

➤ Pressão Adimensional (B):
$$B = \frac{\pi R_0^3 \Delta P}{\mu Q} \quad (2.12)$$

➤ Tensão Adimensional (T):
$$T = \frac{R_0 F_z}{\mu Q} - B(BUR)^2 \quad (2.13)$$

Define-se a força de puxamento adimensional como:

$$T_z = \frac{R_0 F_z}{\mu Q} \quad (2.14)$$

Como procedimento geral, soluciona-se a equação 2.10 para $r(x)$, seguida pela solução da equação 2.11 para $w(x)$, utilizando-se condições de contorno adequadas. Se T , B e X $\left(X = \frac{Z}{R_0} \right)$ são conhecidos, então a solução do problema fornece a redução da espessura (H_0/H) em X , já que a partir da equação 2.11:

$$-\ln \frac{w_z}{w_0} = \ln \frac{H_0}{H} = \ln \sqrt{BUR} + \int_0^x \frac{(1+r'^2)(T+r^2B)}{4} dx \quad (2.15)$$

Nota-se que T é dependente de BUR. Assim, é necessário especificar BUR, resolver $r(x)$, checar o valor de $BUR = r(X)$ e iterar se necessário para achar a solução compatível com a escolha de BUR. O procedimento mais simples é integrar numericamente a equação 2.10 a partir de $x = X$, utilizar $r = BUR$ e $r' = 0$ como condições iniciais e checar o valor de r a $x = 0$. O valor inicial de BUR é modificado iterativamente até que se obtenha $r = 1$ a $x = 0$. Após, a equação 2.13 pode ser integrada para encontrar $w(x)$.

Pearson e Petrie encontraram soluções para esse problema usando vários valores experimentais de BUR, H_0/H e Z . Se um dos parâmetros (X , B ou T_z) for fixado arbitrariamente, as soluções desse problema serão curvas no plano $(BUR, H_0/H)$, como pode ser visto na Figura 2.18, fixando-se $Z = 20$. Qualquer ponto no plano (que correspondem a valores específicos de razão de sopro e redução na espessura) é a interseção de duas curvas, uma da constante B e outra de T_z . Conseqüentemente, todas as condições de

operação podem ser encontradas na figura, mostrando que os parâmetros do processo estão todos relacionados.

Chega-se também a uma outra relação, válida para materiais incompressíveis, que relaciona BUR com TUR:

$$(BUR)(TUR) = \frac{H_0}{H} \quad (2.16)$$

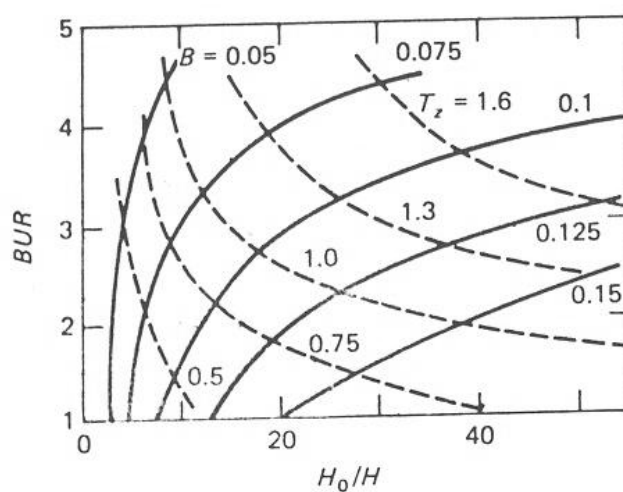


Figura 2.18 Resultados para o sopro isotérmico e Newtoniano de filmes para o caso $X = 20$ [49].

O modelo proposto por Pearson e Petrie é limitado em muitos aspectos, sendo os principais relacionados à não consideração do resfriamento entre a matriz e a linha de congelamento e a restrição a fluidos Newtonianos. Porém, fornece um entendimento amplo do processo e mostra as inter-relações existentes entre as variáveis. A partir desse modelo, alguns autores propuseram alterações buscando tornar a simulação mais realística. Siridopoulos e colaboradores [46] modelaram matematicamente o sistema de resfriamento. Muslet e Kamal [51] desenvolveram um método de simulação computacional do processo, incorporando as mudanças morfológicas e reológicas no filme durante todo o processo de sopro (desde a saída do material na matriz anelar até os rolos de colapsagem). Esse modelo busca prever características importantes do processo e do produto, como o raio da

bolha formada, a velocidade de puxamento do filme e sua espessura, além da cristalinidade e orientação obtidas. Os autores consideraram o filme formado como uma membrana fina sob influência de forças longitudinais de tração e de uma diferença de pressão entre o interior e o exterior da bolha. Ao sair da matriz, o material fundido é submetido a um resfriamento rápido e a tensões tracionais, levando a uma cristalização significativa, alterando a microestrutura e as propriedades do filme. Foram assumidas condições similares ao modelamento proposto por Pearson e Petrie (regime permanente, simetria da bolha formada em relação ao eixo z, espessura do filme muito inferior ao raio da bolha). O programa computacional busca solucionar as equações de conservação da massa, energia e quantidade de movimento, o que depende da escolha de um modelo reológico que descreva adequadamente o comportamento do material polimérico durante o sopro. Para a região onde o material ainda se encontra no estado fundido (até a linha de congelamento) escolheu-se a equação constitutiva de Phan-Thien-Tanner (PTT), pois é adequada para fluxos elongacionais. Esse modelo pode ser representado através da relação:

$$\tau_i Y(\tau) + \lambda \left[\overset{\nabla}{\tau}_i + 2\xi \left(\tau_i \overset{\cdot}{D}_i \right) \right] = 2\eta \overset{\cdot}{D}_i \quad (2.17)$$

onde o parâmetro ξ está relacionado com o deslizamento das cadeias poliméricas, $\overset{\cdot}{D}_i$ é o tensor taxa de deformação, λ é o tempo de relaxação, η é a viscosidade, $Y(\tau)$ é uma função relacionada ao fluxo elongacional e $\overset{\nabla}{\tau}_i$ está relacionada com o histórico de taxas de deformação aplicadas ao material. Após a linha de congelamento, o material começa a exibir um comportamento sólido, como um material Hookeano. Nesta região o filme é caracterizado por um módulo de relaxação crescente, de várias ordens de grandeza superior daquele verificado para polímeros fundidos. Para o cálculo das componentes dos tensores tensão e deformação, nesse caso, deve-se utilizar uma função que forneça os valores dos módulos de relaxação. Nagamatsu, em 1961,

mostrou que a cristalinidade e a orientação influenciam os efeitos do tempo e da temperatura no módulo de relaxação, e a partir desse fato, a seguinte equação pode ser utilizada para o cálculo do módulo de relaxação $G(t, T, X)$:

$$G(t, T, X) = \exp\left(\frac{c_1(T - T_r)}{c_2 + T - T_r} + c_3(T - T_r)\right) \sum g_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \quad (2.18)$$

onde g_i e λ_i são constantes reológicas obtidas experimentalmente a uma temperatura de referência ($T_r = 20^\circ\text{C}$), c_1 , c_2 e c_3 são constantes experimentais. As componentes dos tensores deformação (D_i^{FL}) e tensão (σ_i^*) podem ser obtidas através das relações:

$$D_i^{FL} = \frac{\sigma_i^{*FL} + P^{*FL}}{2G^{*FL}} \quad (2.19)$$

$$\sigma_i^* = 2G^*(D_i - D_2) \quad (2.20)$$

onde FL indica o valor na linha de congelamento, $P^* = 2G^*D_2$ e D_2 é a componente da deformação no eixo da espessura do filme.

Relações que expressam a dependência entre cristalinidade e orientação molecular com as propriedades reológicas dos materiais são necessárias para a resolução das equações de conservação. A cinética de cristalização também é um fator que deve ser utilizado para a resolução, e neste caso, utilizou-se o Modelo Não-Isotérmico de Nakamura.

Para a simulação, devem ser especificados os parâmetros do processo (raio inicial da bolha, vazão mássica, espessura inicial do filme, temperatura na saída da matriz, temperatura do ar, tipo de sistema de resfriamento, BUR e TUR), parâmetros do modelo utilizado (constante de orientação induzida por fluxo, expoente de Avrami, capacidade térmica, condutividade térmica, difusividade térmica, calor de fusão e densidade do sólido) e parâmetros reológicos dos materiais (determinados em ensaios em regime oscilatório e

elongacional). As condições iniciais de temperatura, tensão, velocidade do filme, espessura do filme e raio da bolha na saída da matriz anelar devem ser conhecidos. Primeiramente são calculadas as propriedades reológicas e a cristalinidade do filme, seguida da tensão. Tais parâmetros são então utilizados para o cálculo do raio da bolha e da redução de espessura. No final da simulação, o filme é transformado em um mapa nodal ($i \times j$), onde i é o número de nós axiais e j é o número divisões. O Método de Newton-Raphson é empregado para o cálculo do ângulo de sopro inicial, para força de puxamento e pressão de ar para inflar o filme tubular constantes e conhecidas. Quando o ângulo de sopro é zero, obtém-se a posição da linha de congelamento e a simulação começa a seguir o modelo Hookeano descrito anteriormente. A simulação continua até que se obtenha o valor da distância axial máxima (posição dos rolos de colapsagem). Se os valores obtidos para BUR e velocidade de puxamento são iguais aos valores de BUR e TUR definidos como parâmetros de entrada da rotina computacional, então a resolução foi encontrada; caso contrário, há a necessidade de processos iterativos. As soluções são curvas das características calculadas (redução da espessura, BUR, espessura adimensional, tensão adimensional, raio da bolha, velocidade de puxamento e temperatura na superfície da bolha) em função da distância adimensional a partir da saída da matriz anelar. A Figura 2.19 mostra o resultado obtido para a simulação da redução da espessura de um filme de um material Newtoniano, para diferentes valores dos parâmetros F , B e TUR .

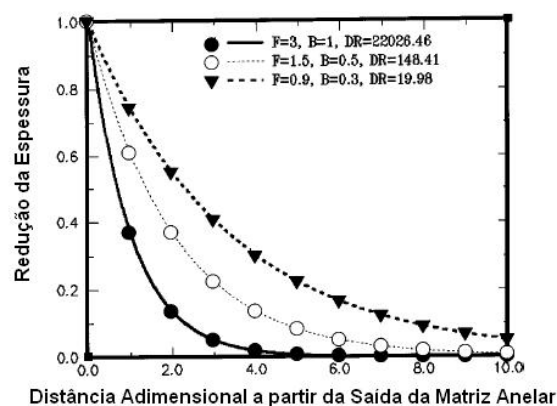


Figura 2.19 Solução numérica para um caso Newtoniano, para $F = 3B$ [51].

Os resultados mostraram alguma concordância com dados medidos experimentalmente, porém a complexidade computacional é grande, principalmente devido ao fato de haver relações muito estreitas entre os parâmetros do processo de sopro e também pela dependência entre as propriedades dos materiais e a morfologia desenvolvida após o sopro.

Nota-se que ocorreram alguns avanços com relação à teoria inicial, porém a produção de programas confiáveis de simulação computacional do processo de sopro de filmes tubulares ainda é uma realidade distante.

Porém, a modelagem nos permite concluir que os parâmetros de processamento de filmes tubulares (como BUR, TUR, B, T , T_2) são interdependentes, ou seja, a variação de um parâmetro de processo implica necessariamente na modificação de outro, impossibilitando o estudo separado de cada variável de processo e sua posterior correlação com a estrutura e as propriedades dos filmes tubulares.

2.4.1 Filmes Tubulares de PE

O processo de obtenção de filmes tubulares poliméricos é um dos métodos de conformação mais utilizados na indústria para a produção de embalagens flexíveis, sendo de fundamental importância entender as relações entre estrutura-propriedades-processamento para que o processo possa ser otimizado.

Fatahi et al. [52] estudaram a correlação entre os parâmetros estruturais (cristalinidade, tamanho de cristais, espessura das lamelas cristalinas, rugosidade superficial, orientação) e as propriedades (sob tração, impacto, resistência ao rasgo e características óticas) de filmes tubulares de diferentes polietilenos (PEAD, PEBD, PEBDL), variando-se parâmetros de sopro (BUR, TUR e Z). A partir de correlações estatísticas, mostrou-se a dependência de algumas propriedades com os parâmetros morfológicos das resinas. Concluiu-se que a resistência ao impacto por queda de dardo depende fundamentalmente da espessura das lamelas cristalinas, tamanho dos cristais

e da orientação nas direções da máquina e na transversal. A rugosidade superficial foi analisada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e mostrou que filmes de PEAD possuem maior rugosidade que os de PEBD e PEBDL, o que pode ser útil na produção de filmes, pela menor necessidade de agentes anti-bloqueio (*anti-blocking*).

Godshall et al. [53] analisaram as correlações entre processamento-estrutura-propriedades de filmes de PEAD contendo lamelas cristalinas orientadas tanto na direção da máquina quanto na direção transversal. Utilizaram-se duas resinas com diferentes massas moleculares e diferentes distribuições de pesos moleculares, processadas em três alturas de linha de neve e três razões de puxamento, mantendo uma razão de sopro em 4. Filmes com três espessuras foram obtidos, variando-se a vazão de material e a razão de puxamento (TUR com valores de 11, 15 e 18). As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas através de ensaios de resistência ao rasgo e de impacto por queda de dardos. Os resultados obtidos mostraram grande dependência entre a posição da linha de neve e a orientação da fase cristalina dos materiais, tanto na direção da máquina quanto na transversal. Apesar da tentativa de se manter a razão de sopro sempre constante, variações significativas foram observadas, modificando-se as características de orientação na direção transversal ao fluxo de saída da matriz. Observou-se também um aumento da resistência ao rasgo na direção da máquina e diminuição na direção transversal com o aumento da altura da linha de neve.

Branciforti et al. [54] estudaram a correlação entre as condições de processamento de filmes tubulares de blendas de PEBDL/PEBD com a orientação molecular e as propriedades mecânicas obtidas. Analisaram-se blendas de proporções PEBDL/PEBD 100/0, 90/10 e 80/20 em peso; os filmes foram obtidos para diferentes BUR (1, 2 e 3). Mostrou-se que para qualquer concentração de PEBD, o eixo *a* da célula unitária foi orientado ao longo da direção da máquina, mas não sofreu influência da razão de sopro utilizada. A orientação dos eixos *b* e *c* foram alteradas e se mostraram dependentes do BUR. Com relação ao comportamento mecânico, verificou-se uma diminuição

das propriedades sob tração na direção da máquina com o aumento do teor de LDPE, devido à mudança de orientação do eixo c .

Guerrini et al. [47] estudaram a correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes tubulares de blendas de PEBDL/PEBD, nas proporções de 100/0, 90/10 e 80/20, a condições de sopro constantes (vazão mássica, Z, BUR, TUR, temperatura e espessura do filme). Mostrou-se a existência de uma dependência entre a deformação recuperável $\gamma_r(t)$, a opacidade dos filmes e a morfologia obtida. Quanto menor $\gamma_r(t)$, maior será a tendência de formação de estrutura esferulítica (com tamanhos de cristalitos maiores), o que leva a uma maior opacidade, quando comparada àquela verificada para filmes com estrutura lamelar orientada (que é preferencialmente formada quando o material apresenta altos valores de $\gamma_r(t)$). Além disso, a adição de PEBD ao PEBDL aumentou a $\gamma_r(t)$ das blendas, diminuindo suas opacidades.

Basso et al. [48] estudaram a correlação existente entre a distribuição de ramificações curtas (DSCB) e as propriedades óticas e reológicas de filmes tubulares de blendas de PEBDL/PEBD; verificaram que a presença de ramificações curtas no PEBDL afeta o processo de solidificação do filme até a linha de neve, já que a cinética de cristalização é dependente da distribuição dessas ramificações. Verificou-se que a distribuição de ramificações curtas exerce influência nas propriedades reológicas que refletem a elasticidade do material, como a primeira diferença de tensões normais, módulo de armazenamento e deformação recuperável que, por sua vez, alteram as características óticas dos filmes.

Pode-se observar que existem fortes relações entre as características intrínsecas da resina (PM, DPM, presença de ramificações), as condições de processamento, o comportamento reológico do material no estado fundido, as características morfológicas geradas durante o processamento e as propriedades dos filmes tubulares.

2.4.2 Filmes Tubulares de Nanocompósitos de PE

O estudo da incorporação de nanocargas na fabricação de filmes tubulares de polietileno com propriedades mecânicas e de barreira otimizadas é recente, encontrando-se poucos trabalhos científicos relevantes nessa área.

Zhong e De Kee [29] estudaram a morfologia e as propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos baseados em polietilenos – EVA (com 15,5% VA), PEBD e PEAD – com argila organofílica comercial (Cloisite[®] 20A), adicionadas em teores de 2 e 5% em peso. PEMA foi utilizado como compatibilizante nas composições com PEAD e PEBD. Os nanocompósitos foram obtidos em extrusora de rosca dupla co-rotacional; os filmes foram soprados a uma vazão constante (rotação de rosca de 30 rpm), com a razão de sopro variando de 1 a 4. Análises morfológicas mostraram a obtenção de estruturas intercaladas; o aumento da galeria da argila foi mais pronunciado para os nanocompósitos de EVA (sem compatibilizante), quando comparados aos valores observados nos casos do PEAD e PEBD (mesmo com a adição de compatibilizante). A intercalação nos sistemas EVA/Argila Organofílica ocorreu nos primeiros estágios da mistura em extrusora de rosca dupla. Com relação ao PEAD com adição de 5% de compatibilizante, a intercalação aumentou linearmente ao longo do comprimento da rosca.

Min et al. [55] estudaram o efeito da adição de argila organofílica na cristalinidade e propriedades mecânicas de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD. Concentrados de compatibilizante (PEMA) foram preparados com argila organofílica comercial (Cloisite[®] 15A), variando-se a proporção de PEMA utilizado. Por extrusão de rosca dupla, incorporou-se a argila à matriz polimérica, obtendo-se compostos com teores de argila variando entre 0,5 e 2%, sem e com a presença de compatibilizante (teor constante de 10%). Verificou-se a obtenção de estruturas semi-intercaladas e semi-esfoliadas para os nanocompósitos compatibilizados. Além disso, o aumento no teor de argila levou a uma diminuição na cristalinidade e no tamanho dos cristalitos dos filmes. A adição de 0,5% de argila no nanocompósito com a

presença de compatibilizante aumentou significativamente a tensão de ruptura do filme.

Shah et al. [56] estudaram a obtenção de filmes de nanocompósitos de PEBD com a adição de argila organofílica comercial (Cloisite[®] 6A). O teor de argila organofílica e as condições de sopro dos filmes foram variados buscando-se determinar o efeito da concentração de argila, esfoliação e orientação nas propriedades dos filmes. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura no estado fundido, utilizando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional; os teores de argila utilizados foram de 1 e 3% em peso. Foram produzidos filmes com razão de sopro de 2 e 3; a razão de puxamento foi variada buscando a obtenção de filmes com espessuras constantes para uma mesma condição de sopro. A vazão de material foi mantida constante. O comportamento sob tração dos nanocompósitos de PEBD foi alterado. Mesmo sem a adição de compatibilizante, verificou-se aumento no módulo elástico com o aumento do teor de argila; esses valores são dependentes da espessura dos filmes, da direção de sollicitação e das condições de processamento. Observou-se queda da resistência ao impacto por queda de dardo com o aumento do teor de argila; os valores mostraram-se dependentes também da razão de sopro aplicada e, obviamente, da espessura do filme. Com relação às propriedades de barreira, verificou-se que são dependentes do teor de argila e também da razão de puxamento utilizada.

Isaac [57] estudou a influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e nas propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD. Nanocompósitos com 15% de compatibilizante (PEMA, com 1% de anidrido maleico) e 5% de argila modificada organicamente comercial (Cloisite[®] 20A) foram obtidos a partir de dois perfis de rosca distintos, através de extrusão de rosca dupla. O primeiro perfil foi montado basicamente com elementos de condução e de malaxagem; no segundo perfil, foram adicionados elementos que buscavam aumentar o poder de mistura dispersiva (elementos tipo “turbina”). Análises por WAXS demonstraram que ambos os perfis levaram à intercalação das cadeias de PEAD na argila; porém, análises reológicas mostraram que o nanocompósito produzido com o uso do perfil de rosca mais

dispersivo apresentava uma maior estabilidade estrutural com o tempo, além de uma maior elasticidade no estado fundido. O método de incorporação da argila e do compatibilizante também foi estudado. A obtenção de um concentrado PEMA/argila e posterior dispersão na matriz polimérica foi o método que apresentou os melhores resultados. Filmes tubulares de nanocompósitos foram obtidos em duas condições de rotação da rosca (62 e 73 rpm). Verificou-se que a mudança de rotação influenciou o comportamento mecânico dos filmes; a análise reológica demonstrou que o aumento da rotação, e conseqüentemente da diminuição da taxa de alongação durante o sopro, levaram a produção de uma morfologia instável com o tempo. Os filmes de nanocompósitos apresentaram comportamento sob tração e propriedades de permeação superiores àqueles verificados para os filmes de PEAD puro. Porém, não foi possível avaliar a morfologia obtida através de MET, o que impossibilita afirmar se o estado esfoliado foi alcançado.

Arunvisut et al. [58] analisaram a influência da argila organofílica nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de PEBD compatibilizados com PEMA. Verificaram uma melhora na dispersão da carga com o aumento do teor de compatibilizante adicionado, porém com perda no grau de cristalinidade. O comportamento mecânico e de barreira dos filmes foi modificado pela presença da argila; a adição de 7% de carga elevou os valores de módulo elástico e de tensão de escoamento, com melhora no comportamento de permeação ao oxigênio.

Verificou-se que a presença de argila leva a uma diminuição da cristalinidade e no tamanho dos cristaltos de filmes de nanocompósitos de polietileno. Além disso, as variáveis de processamento da etapa de sopro propriamente dita estão relacionadas com a morfologia desenvolvida pelo filme de nanocompósito, influenciando, conseqüentemente, as propriedades finais de resistência mecânica e de barreira. Nenhum estudo sobre o uso de EVA como agente compatibilizante na produção de filmes tubulares de nanocompósitos de PE foi encontrado.

2.5 Caracterização dos Nanocompósitos

A caracterização estrutural de nanocompósitos (intercalação/esfoliação e dispersão das partículas de argila pela matriz polimérica) é feita usualmente pela combinação de duas técnicas principais: difração de raios-X de alto ângulo (WAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

- **Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS):** a formação de um microcompósito, ao invés de um nanocompósito, pode ser observada em WAXS através da manutenção do espaçamento basal entre as camadas da argila, indicando que não houve o processo de intercalação das cadeias poliméricas para a galeria devido à baixa interação química entre as superfícies do silicato e as cadeias poliméricas. Para uma estrutura intercalada, o pico característico (001) da argila tende a se deslocar para ângulos menores devido ao aumento do espaçamento basal. Embora o espaçamento entre as camadas aumente, ainda existe uma força atrativa entre as camadas de silicato para empilhá-las em uma estrutura ordenada. Em contraste, o pico não é observado em difratogramas de nanocompósitos esfoliados devido à perda da regularidade estrutural das camadas de argila, sugerindo que uma grande quantidade de polímero difundiu para as galerias da argila modificada organicamente, expandindo as camadas do silicato de forma que a difração não pode ser observada em técnicas de raios-X de alto ângulo. Além disso, as camadas do silicato ficam desordenadas de maneira suficiente para que não se obtenha sinais coerentes em WAXS. A ausência de picos de difração de Bragg em nanocompósitos pode indicar que a argila foi completamente esfoliada ou delaminada. Porém, essa ausência não pode ser usada como a única evidência para caracterização da estrutura como esfoliada. Morgan e Gilman [59] e Eckel et al. [60] mostraram que apenas a análise por WAXS pode levar a interpretações incorretas do grau de esfoliação. Vários fatores, como a

diluição da argila, alargamento dos picos e orientação preferencial tornam a caracterização por raios-X passível de erros.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):** auxilia na caracterização morfológica através da observação da estrutura (intercalada, esfoliada) e distribuição espacial da fase dispersa dos nanocompósitos. É uma medida direta da morfologia obtida, utilizada geralmente como análise complementar aos resultados obtidos por WAXS. Como visto, apenas a ausência do pico de difração não pode ser considerado um indicativo de ocorrência de esfoliação e, conseqüentemente, micrografias de MET permitem avaliar se a morfologia obtida corresponde àquela observada por WAXS, além de mostrar o estado de dispersão e distribuição da carga pela matriz polimérica. Apesar dessas vantagens, análises por MET são difíceis, já que a preparação das amostras deve ser feita utilizando-se técnicas que permitem a obtenção de corpos de prova muito finos (espessuras na ordem de 30 a 70 nm), sem que haja deformação da matriz e da fase dispersa. Outra desvantagem é o tamanho da região analisada, que é muito pequena; dessa forma, para um mesmo material, vários corpos de prova devem ser obtidos, visando-se reproduzir a morfologia o mais perfeitamente possível; além disso, o pequeno teor de carga inorgânica adicionada em nanocompósitos pode levar a obtenção de amostras onde não se verifica a presença dessa fase dispersa.

Apesar das dificuldades discutidas acima, análises por WAXS e MET são as formas mais utilizadas e mais confiáveis de caracterização de nanocompósitos, quando usadas em conjunto.

A Figura 2.20 mostra resultados da caracterização estrutural de um nanocompósito polimérico por WAXS e as respectivas imagens observadas por MET. Para uma estrutura intercalada, observa-se a presença de tactóides, indicando que a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila modificada organicamente não ocorreu de forma extensiva, e que as

interações entre as camadas do silicato são ainda suficientemente fortes para manter a estrutura de camadas ordenadas em pilhas. Para a morfologia esfoliada, a ausência do pico de difração na análise por WAXS foi confirmada pela micrografia de MET; as camadas da argila foram esfoliadas pela difusão das cadeias poliméricas e cisalhamento imposto durante o processamento e, além disso, foram bem dispersas pela matriz, indicando que tanto o tratamento químico da argila e a compatibilização com o polímero quanto o processamento empregado para a obtenção do nanocompósito foram corretos.

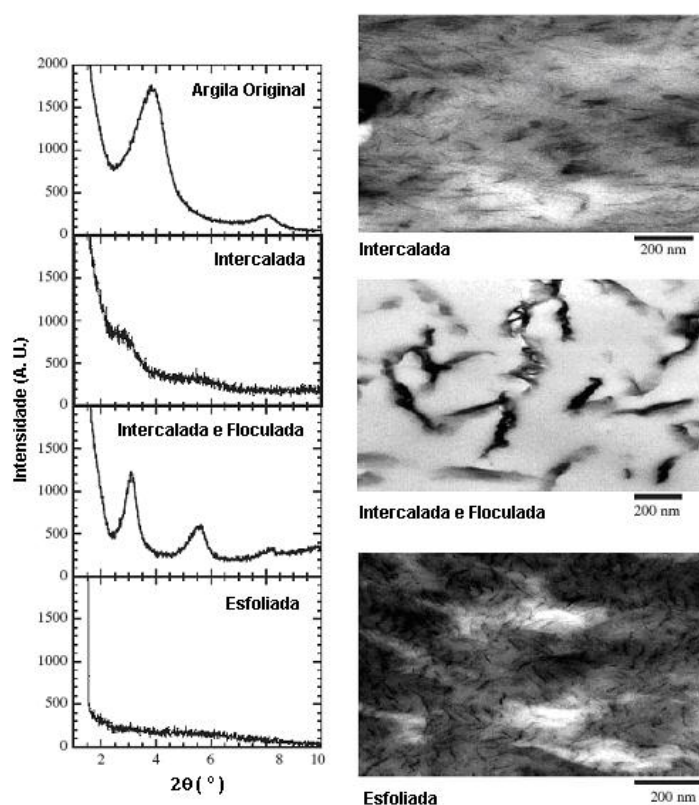


Figura 2.20 Difratomogramas de WAXS e micrografias de MET para três tipos de nanocompósitos [59].

Medidas viscoelásticas são altamente sensíveis à estrutura nano e meso-escalar dos materiais poliméricos e, quando combinadas com medidas de WAXS e MET, podem auxiliar na caracterização do estado e do mecanismo de esfoliação do silicato numa matriz polimérica. Além disso, o entendimento

das propriedades reológicas é de crucial importância para um correto processamento dos polímeros. Assim, medidas das **propriedades reológicas** dos nanocompósitos também podem ser utilizadas como método de caracterização complementar da esfoliação e, principalmente, do estado de dispersão da argila na matriz polimérica. Tal método possui vantagens em relação às técnicas normalmente utilizadas (WAXS, MET), como facilidade de uso, tempo de análise e caracterização de uma maior região do nanocompósito. As principais medidas reológicas utilizadas na caracterização de nanocompósitos são:

- **Propriedades em Regime Permanente:** o aumento da fração volumétrica de carga pode levar a um aumento na viscosidade à taxa de cisalhamento zero (η_0), além da presença de uma tensão de escoamento e de uma maior pseudoplasticidade quando o nanocompósito apresenta uma estrutura esfoliada e com boa dispersão das partículas de argila pela matriz. O aumento em η_0 é observado em sistemas dispersos e com estrutura percolada. A estrutura percolada é resultado da presença de interações entre as camadas de argila esfoliadas ou entre os tactóides de argila; cada tactóide ou lamela, individualmente, fica ancorado pela matriz e pelos demais tactóides e lamelas, restringindo a relaxação das cadeias poliméricas da matriz, sob cisalhamento, aumentando, portanto, a resistência a deformação do nanocompósito, em relação à matriz polimérica pura [61 - 63]. Wagener e Rusenger [64], em estudos de nanocompósitos de PBT com argila, concluíram que é possível correlacionar a inclinação da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, na região de baixas taxas, com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, já que em um nanocompósito esfoliado e bem disperso, há um aumento do comportamento pseudoplástico, quando comparado ao polímero puro. Porém, Favaro et al. [65] observaram comportamento análogo para nanocompósitos intercalados de poliéster com argila organofílica,

indicando que mesmo um nanocompósito intercalado e bem disperso pode apresentar uma estrutura percolada.

- **Propriedades em Regime Oscilatório:** a resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão dos agregados. Curvas de $G' \times \omega$ (módulo de armazenamento em função da frequência de oscilação) de polímeros puros apresentam uma declividade próxima de 2 quando $\omega \rightarrow 0$ (zona terminal); nessa mesma situação, a inclinação das curvas $G'' \times \omega$ (módulo de perda em função da frequência de oscilação) apresenta declividade próxima a 1. Em nanocompósitos, quanto maior a quantidade e melhor a dispersão da argila, maior é a diminuição observada nessas declividades, podendo-se observar um comportamento pseudo-sólido. A influência do aumento do número de partículas de argila em $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ pode ser visualizado na Figura 2.21. Na Figura 2.21 (a), observa-se o comportamento típico de polímeros puros ou com baixo teor de partículas de argila (na região terminal, $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega^1$). A incorporação de mais partículas de argila pode modificar o espectro reológico na região terminal - Figura 2.21 (b) – com diminuição da declividade das curvas (G' e $G'' \sim \omega^1$); aumentando-se o nível de dispersão – Figura 2.21 (c), nota-se que o comportamento pode ser caracterizado como pseudo-sólido (na região terminal $G' > G''$, $G' \sim \omega^0$). Um maior aumento na dispersão e da concentração das partículas – Figura 2.21 (d) – pode produzir um comportamento onde $G' > G''$ para qualquer frequência analisada, indicando a formação de uma estrutura de rede percolada. A percolação é observada quando uma concentração crítica de partículas é atingida em um sistema bem disperso [66]. Resultados similares foram observados em outros trabalhos [39, 67, 68].

Alguns autores [64, 69] têm usado as curvas de viscosidade complexa em função da frequência para explicar o comportamento pseudoplástico de nanocompósitos em função da morfologia intercalada e/ou esfoliada.

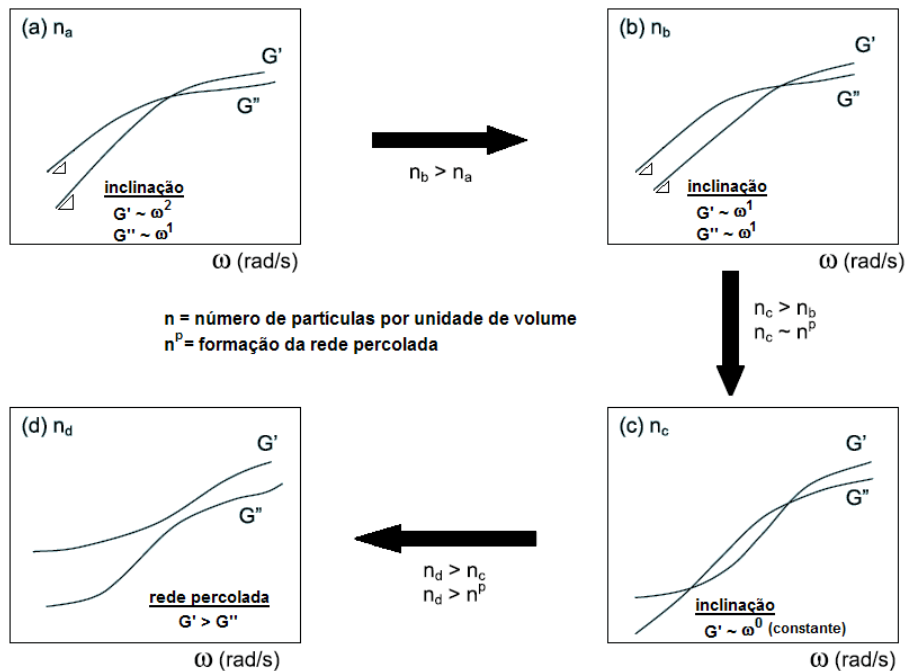


Figura 2.21 Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas [66].

Mais recentemente, Durmus et al. [70] verificaram que o aumento de viscosidade complexa na região de baixas frequências reflete o efeito das interações e, principalmente, da dispersão da argila na matriz, sendo que essa dispersão pode ser quantificada pela inclinação das curvas de viscosidade complexa em função da frequência de oscilação, na zona terminal.

- **Propriedades em Regime Transiente:** em nanocompósitos observa-se a mesma tendência de aumento no pico de *stress overshoot* (crescimento de tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento) com o aumento da taxa de cisalhamento verificada para polímeros puros; porém, a presença de maiores forças atrativas em um nanocompósito esfoliado e disperso faz com que as intensidades dos picos sejam maiores [39]. O comportamento de relaxação de tensão depois de cessado o cisalhamento também é influenciado pela interação polímero-argila. Observa-se um maior tempo de relaxação para o sistema com boa interação.

2.6 Propriedades dos Nanocompósitos

2.6.1 Comportamento Mecânico

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico (módulo elástico, resistência à tração) inferior ao de metais ou cerâmicas. Uma forma de se melhorar esse comportamento é o uso de cargas reforçantes. A produção de nanocompósitos poliméricos tem atraído grande interesse na comunidade científica e também de indústrias, pela possibilidade de se obter aumentos significativos nas propriedades mecânicas, através da adição de pequenos teores de carga.

As teorias utilizadas para se explicar o comportamento micromecânico de compósitos tradicionais mostram uma grande dependência das propriedades mecânicas com as características intrínsecas da matriz e da carga, da fração volumétrica dos constituintes, forma e dispersão da carga e da interface entre os dois materiais. Essas teorias, entretanto, não levam em consideração o tamanho dessas cargas; assim, não descrevem corretamente o comportamento observado em nanocompósitos.

De modo geral, as propriedades dos nanocompósitos são altamente dependentes de suas microestruturas. Para nanocompósitos de epóxi/silicato, Luo e Daniel [71] mostraram que o aumento na rigidez e nas propriedades térmicas é maximizado quando se obtém uma estrutura altamente esfoliada e bem dispersa. Resultados similares foram observados por Zhang et al. [72] para nanocompósitos de PP com argilas lamelares. Os autores mostraram que a presença de uma boa dispersão da argila na matriz polimérica foi refletida em uma melhoria no comportamento mecânico do nanocompósito, mesmo com a presença de uma estrutura esfoliada/intercalada. Masenelli-Varlot et al. [73] estudaram a variação das propriedades mecânicas de nanocompósitos intercalados e esfoliados de poliamida 6 com montmorilonita. Os nanocompósitos intercalados apresentavam concentrações de argila variando de 1,7 a 2,7%; já para os nanocompósitos esfoliados, avaliou-se a faixa de 2,4 a 4,2% de argila. Em testes de baixa deformação, o módulo elástico aumentou

linearmente com o aumento do teor de carga, sem diferenças de comportamento para nanocompósitos intercalados ou esfoliados. Já o comportamento de fratura foi afetado pela presença de estruturas intercaladas ou esfoliadas; para amostras com dispersão e teores de carga semelhantes, o estado esfoliado elevou a tensão na ruptura dos nanocompósitos, enquanto que no intercalado verificou-se uma maior deformação na ruptura.

Jordan et al. [74] avaliaram uma série de trabalhos publicados onde o interesse principal era o comportamento mecânico de nanocompósitos e mostraram a existência de algumas tendências, baseadas na natureza da matriz polimérica (semicristalina ou amorfa) e nas interações entre a matriz e a carga nanométrica. O módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga em todos os casos. Em alguns sistemas, há uma fração volumétrica crítica na qual se verifica aglomeração da carga, com conseqüente queda no valor do módulo. Também há uma tendência no aumento do módulo com a diminuição do tamanho das partículas de carga. As interações entre a matriz e a carga também afetam o comportamento mecânico dos nanocompósitos. Para polímeros altamente cristalizáveis, o aumento no módulo com a diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa é mais pronunciado em sistemas com baixa interação entre a carga e a matriz. Porém, de maneira geral, o módulo elástico não é muito afetado pela natureza da matriz ou pelas interações entre ela e a fase dispersa. Com relação às tensões de escoamento e na ruptura, há uma maior dependência com a morfologia; verifica-se um aumento desses parâmetros (comparados aos valores observados na matriz polimérica pura) quando o sistema apresenta boa interação entre a carga e a matriz polimérica.

2.6.2 Permeabilidade

Uma baixa permeabilidade a gases é um dos principais requisitos para o uso de embalagens flexíveis. A permeação é o processo pelo qual moléculas de um penetrante atravessam uma amostra de um dado material. O transporte

de um penetrante através de uma membrana homogênea, sem a presença de defeitos como trincas ou poros no polímero, ocorre normalmente pelos processos de solubilização do gás nas camadas superficiais, migração para a superfície oposta pela presença de um gradiente de concentração e posterior evaporação para o ambiente. Portanto, a permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos envolve processos distintos, ou seja, a sorção, a difusão e a desorção do penetrante. As propriedades de transporte de um gás, vapor ou líquido em um material polimérico são governadas por vários fatores, alguns dependentes das propriedades das espécies permeantes e das propriedades dos polímeros e outros dependentes do grau de interação entre o polímero e o gás e das condições ambientais [75 – 77]. Entre os fatores que influenciam nas propriedades de transporte, destacam-se:

- Natureza química do polímero e do penetrante: a permeabilidade de moléculas de gás é uma função direta da difusão e da solubilidade, que são fatores influenciados pela natureza química do polímero e do penetrante. Atrações intermoleculares, mobilidade das cadeias e o tamanho do penetrante afetam a difusividade. A condensabilidade do gás, interações gás-polímero e o volume livre na matriz afetam o coeficiente de solubilidade. Para a maioria dos polímeros vítreos, mudanças na difusividade podem resultar em mudanças na permeabilidade. Polímeros com propriedades de barreira tipicamente apresentam em sua estrutura grupos polares que possibilitam fortes interações entre as cadeias, restringindo seus movimentos e, com isso, dificultando a difusão através da matriz polimérica [75, 76].
- Morfologia do polímero: altos graus de cristalinidade e orientação reduzem a difusividade do penetrante no polímero, melhorando significativamente as propriedades de barreira do material. Os coeficientes de permeabilidade, difusão e solubilidade, em geral, apresentam decréscimo acentuado com o aumento da cristalinidade. A região cristalina é considerada impermeável ao penetrante, em relação à

fase amorfa. Dessa forma, em polímeros semicristalinos, a fase cristalina leva a uma redução no volume da fase amorfa e a um aumento na tortuosidade do caminho de difusão do penetrante. O empacotamento mais denso de cadeias nos polímeros semicristalinos reduz a fração de volume livre, reduzindo as propriedades de sorção-difusão do penetrante através do polímero [75, 76].

A permeabilidade de penetrantes através de membranas poliméricas é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade (P), geralmente definido por um fluxo (N) normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura da membrana [76 – 78]:

$$P = \frac{N}{\left[\frac{(p_2 - p_1)}{l} \right]} \quad (2.21)$$

onde p_1 e p_2 são as pressões parciais do penetrante nas regiões anterior e posterior a uma membrana, respectivamente, e l é a espessura.

Matematicamente, o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função de dois parâmetros, os coeficientes de solubilidade (S) e de difusão (D) [76 – 78]:

$$P = D \times S \quad (2.22)$$

onde D caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre os segmentos poliméricos e S é de natureza termodinâmica, sendo determinado pela condensabilidade do gás, interações polímero-gás e também pelo volume livre disponível na matriz polimérica.

A permeabilidade nos nanocompósitos pode sofrer reduções substanciais em relação ao polímero puro devido principalmente a dois fatores: ao elevado fator de forma (superfície interfacial) das camadas da argila (aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material) e a restrição imposta à mobilidade das cadeias pelas lamelas de

argila (as camadas de argila afetam diretamente a difusão dos permeantes na matriz polimérica) [17, 76].

O efeito da tortuosidade na permeabilidade de compósitos, desenvolvido por Nielsen [79], vem sendo aplicado para nanocompósitos, sendo expresso por:

$$P_r = \frac{P_{NC}}{P_p} = \frac{1 - \phi_{NC}}{\tau} \quad (2.23)$$

onde P_r , P_{NC} e P_p são as permeabilidades relativas, do nanocompósito e do polímero puro, respectivamente, ϕ_{NC} é a fração volumétrica de carga e τ é o fator de tortuosidade, dado por:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \quad (2.24)$$

onde d e d' são a distância a ser percorrida pelo penetrante sem e com a presença da carga, respectivamente, L é o comprimento e W a espessura das camadas de argila. Portanto, cargas com elevado fator de forma (L/W) representam um elevado fator de tortuosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do nanocompósito deverá ser menor que a do polímero puro. A Figura 2.22 ilustra o modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.

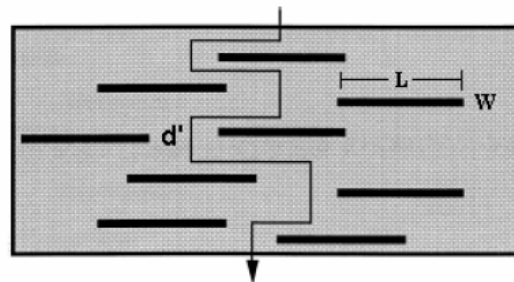


Figura 2.22 Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito [76].

O modelo proposto por Nielsen apresenta algumas limitações, já que foi formulado assumindo-se que as camadas de argila se encontram perfeitamente orientadas, apresentam o mesmo tamanho, a difusividade da matriz não muda pela presença da argila e que não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/argila.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

PEAD (resina de especificação HF 0150, fornecida pela Braskem – Triunfo/RS) foi utilizado como a matriz polimérica para a produção dos filmes tubulares de nanocompósitos. Segundo o fabricante, o material é obtido através do processo Unipol[®], sendo indicado para conformação através de extrusão de filmes tubulares, apresentando boa processabilidade e conferindo aos filmes ótimas resistências à tração, rasgo, impacto e à perfuração. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores das propriedades típicas da resina. A faixa de temperatura de processamento indicada varia de 180°C na zona de alimentação da extrusora até 210°C na zona da matriz [80].

Tabela 3.1 Propriedades típicas da resina de PEAD [80].

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (190°C/5Kg)	D-1238	g/10min	0,45
Índice de Fluidez (190°C/21,6Kg)	D-1238	g/10min	10,0
Densidade	D-1505 / D-792	g/cm ³	0,948

3.1.2 Copolímero de Etileno–Acetato de Vinila (EVA)

Cinco resinas de EVA, com diferentes teores de acetato de vinila (VA) e índice de fluidez (IF), foram utilizadas. As características de cada uma delas, segundo os fabricantes, encontram-se na Tabela 3.2. Evateno 0312-SP e Evateno 8019-PE foram fornecidos pela Braskem – Camaçari/BA [80]; Tritheva

PN2021, pela Petroquímica Triunfo [81]; Elvax 250 e Elvax 420 são resinas produzidas pela Dupont [82].

Tabela 3.2 Propriedades típicas das resinas de EVA.

Material	Nome Comercial	Densidade (g/cm ³)	IF (g/10min) ^c	% VA
EVA 0,3	Evateno 0312-SP	0,929 ^a	0,3	12
EVA 2,1	Tritheva PN2021	0,940 ^a	2,1	19
EVA 8	Evateno 8019-PE	0,940 ^a	8,0	19
EVA 25	Elvax 250	0,921 ^b	25,0	28
EVA 150	Elvax 420	0,937 ^b	150,0	18

^a ASTM D-1505 ^b ASTM D-792 ^c ASTM D-1238 (190°C/2,16Kg)

Essas resinas foram estudadas buscando-se escolher o material que apresentasse melhores interações tanto com a matriz de PEAD quanto com as nanocargas utilizadas.

3.1.3 Argila Organofílica (MMT)

Para a obtenção dos nanocompósitos utilizou-se duas argilas organofílicas comerciais: Cloisite[®] 15A e Cloisite[®] 30B, ambas produzidas pela Southern Clay Products Inc. A **Cloisite[®] 15A (C15A)** é uma montmorilonita natural modificada organicamente com um sal de amônio quaternário. A estrutura química do surfactante usado na modificação pode ser observada na Figura 3.1. A carga desse cátion é contrabalanceada pela presença de ânions cloreto. HT é um grupo alquila longo, de constituição ~ 65% C₁₈, ~ 30% C₁₆ e ~ 5% C₁₄.

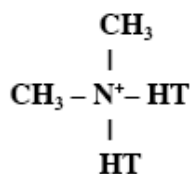


Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite[®] 15A [83].

Segundo o fabricante [83], a concentração do modificador utilizada é de 125meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 43% (por eliminação de água e material orgânico). A densidade aparente é de aproximadamente 0,3g/cm³, com espaçamento basal inicial de 3,15nm (o espaçamento da montmorilonita sem tratamento é de 1,17nm).

A **Cloisite[®] 30B (C30B)** também é uma montmorilonita natural modificada organicamente. O sal de amônio quaternário utilizado no tratamento possui grupamentos polares, como pode ser visto na Figura 3.2. A carga desse cátion é contrabalaneada pela presença de ânions cloreto. T é um grupo alquila longo, de constituição ~ 65% C₁₈, ~ 30% C₁₆ e ~ 5% C₁₄.

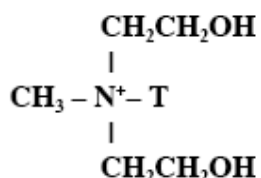


Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite[®] 30B [83].

A concentração do modificador utilizada no tratamento é de 90meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 30% (por eliminação de água e material orgânico). A densidade aparente é de aproximadamente 0,36g/cm³, com espaçamento basal inicial de 1,85nm [83].

Os diferentes tipos de tratamentos empregados levam à produção de argilas com diferentes graus de hidrofobicidade. Dessa forma, a Cloisite[®] 15A,

tratada com surfactante apolar, possui um alto grau de hidrofobicidade, sendo indicada para formação de compostos com polímeros apolares ou com baixa polaridade. Já a Cloisite® 30B, por ser tratada com surfactante polar, apresenta caráter hidrofílico, sendo indicada para a formação de compostos com polímeros polares [83].

3.2 Métodos

3.2.1 Avaliação da estabilidade térmica das argilas por TGA

A estabilidade térmica das argilas foi verificada através de análise termogravimétrica (TGA). Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo HiRes TGA 2950, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 500°C, sob atmosfera de N₂.

3.2.2 Definição das composições para obtenção de filmes tubulares

Para definir as composições a serem conformadas na forma de filmes tubulares estudou-se inicialmente as interações entre o PEAD e os diferentes EVAs analisados, bem como também as interações entre os EVAs e as argilas organofílicas.

3.2.2.1 Blendas PEAD/EVA

Reometria de Torque

O processo de mistura de PEAD com EVA foi estudado através de ensaios de reometria de torque, utilizando um equipamento HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo *cam*, a 225°C. O tempo de mistura utilizado

foi de 5 minutos, a uma rotação de 50rpm. A proporção de PEAD/EVA foi fixada em 84,2/15,8 (em massa), valor correspondente ao teor relativo desses materiais no nanocompósito final a ser conformado na forma de filmes tubulares. O uso dos rotores tipo *cam* (indicado para materiais com características borrachosas) está relacionado com a altíssima elasticidade do PEAD utilizado nesse projeto. Nestas condições, as taxas de cisalhamento impostas durante o processamento estão na faixa entre 5,2 e 43,6s⁻¹.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento de fusão das resinas termoplásticas e das blendas PEAD/EVA foi analisado através de ensaios de DSC, realizados em equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, na faixa de temperatura de -80°C até 200°C.

Caracterização Reológica

O comportamento reológico das matérias-primas e das blendas foi avaliado através de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), em ambiente inerte de nitrogênio, a 225°C, utilizando-se um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25 mm e distância entre as placas de 1 mm.

3.2.2.2 Concentrados e Nanocompósitos de EVA/MMT

Reometria de Torque

Concentrados de EVA e argila organofílica (na proporção de 75/25 em peso) foram produzidos através de mistura no estado fundido em reômetro de

torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, utilizando rotores do tipo *roller*, a 150°C, na rotação de 120 rpm, durante 5 minutos. Nestas condições, as taxas de cisalhamento impostas durante o processamento estão na faixa entre 10,6 e 157,7s⁻¹.

Também foram obtidos nanocompósitos de EVA/C30B a partir da diluição dos concentrados nas respectivas matrizes de EVA, nas mesmas condições operacionais. A mistura de EVA/concentrado foi realizada na proporção de 80/20, levando à obtenção de nanocompósitos de EVA com teores nominais de argila C30B de 5%. Essa diluição na própria resina de EVA foi realizada para avaliar processos de interação química e física entre o modificador orgânico e os grupos polares de acetato de vinila presentes no EVA.

Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Concentrados de EVA/MMT e nanocompósitos de EVA/C30B foram avaliados através de medidas de WAXS para verificação da ocorrência de processos de intercalação e/ou esfoliação. Para tanto, utilizou-se um difratômetro Siemens D5000, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,5458 \text{ \AA}$), operado a 50kV e 30mA. A varredura foi realizada na faixa de 2 θ entre 0,6° e 12°, a uma taxa de 1°/min.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento de fusão das matrizes de EVA e dos seus respectivos nanocompósitos com a argila C30B foi analisado através de ensaios de DSC, realizados em equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, na faixa de temperatura de -80°C até 150°C. Tais ensaios foram realizados para verificar indícios de alteração no comportamento térmico dos nanocompósitos.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Filmes de EVA e dos nanocompósitos EVA/C30B foram analisados através de FTIR para verificar indícios de reações químicas entre as moléculas do surfactante e os grupos polares do EVA. Foram analisados filmes com espessura média de 50 μ m em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. A argila C30B foi prensada na forma de pastilha e sua análise foi realizada em um disco de KBr. Cada espectro obtido corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4 cm^{-1} .

Caracterização Reológica

Visando-se avaliar o estado de dispersão e a influência da argila C30B na viscosidade da matriz de EVA caracterizou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos, através de medidas em reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, em regime dinâmico (oscilatório). Os testes foram realizados a 150°C, usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25 mm, distância entre as placas de 1 mm e atmosfera inerte de nitrogênio. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) dos nanocompósitos e EVAs puros foram avaliados em função da frequência na faixa de 0,01 a 100rad/s, a uma deformação constante de 1% (região viscoelástica linear).

3.2.3 Obtenção dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT

Após o estudo das interações entre PEAD/EVA e EVA/MMT, definiram-se duas composições para a obtenção dos filmes tubulares: PEAD/EVA 8/C15A e PEAD/EVA 25/C30B. O processo de obtenção desses nanocompósitos foi dividido em 2 etapas: produção dos concentrados de EVA/MMT e diluição destes na matriz de PEAD.

3.2.3.1 Obtenção dos concentrados de EVA/MMT

As resinas EVA 8 e EVA 25, inicialmente na forma de grânulos, foram pulverizadas com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems). Os concentrados de EVA 8/C15A e EVA 25/C30B (ambos na proporção de 75/25, em peso) foram produzidos a partir de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada (Werner Pfleider, modelo ZSK 30), com diâmetro de rosca 30mm e comprimento de 1070mm. O perfil de rosca utilizado foi desenvolvido por Isaac [57] e está representado na Figura 3.3.

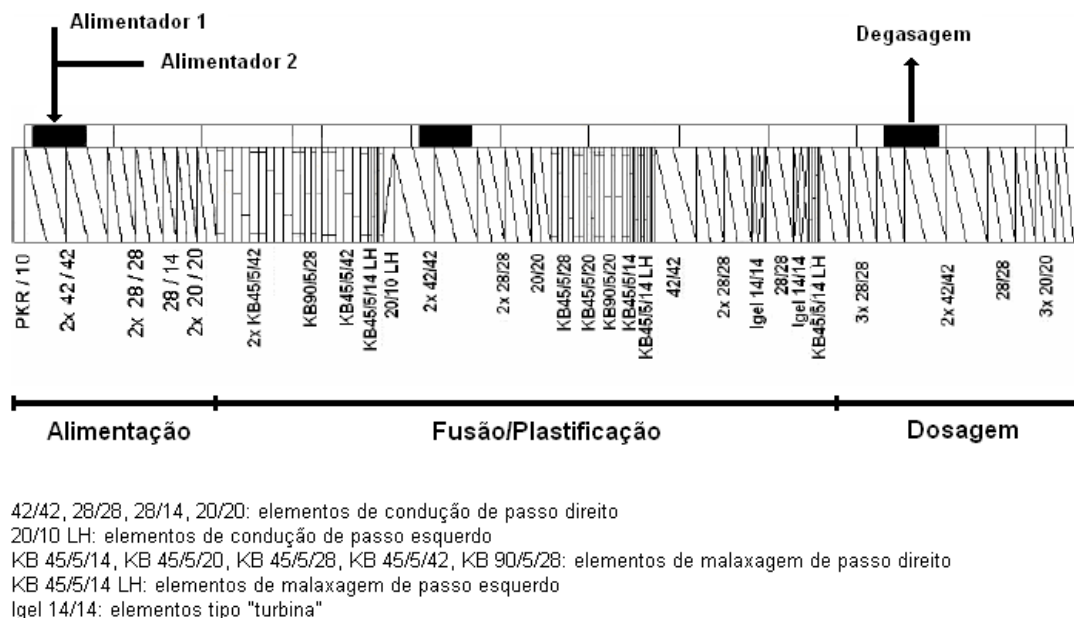


Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados EVA/MMT e nanocompósitos PEAD/EVA/MMT [57].

Primeiramente, os EVAs pulverizados foram misturados com suas respectivas argilas. A alimentação dos materiais na extrusora ocorreu através do alimentador 2 (indicado para materiais na forma de pó). O processo de extrusão dos dois concentrados foi realizado a uma vazão de 2,5Kg/h, com rotação das roscas de 120rpm.

O sistema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas distintas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5, na zona de dosagem; e Z6, na zona da matriz. O perfil de temperatura utilizado foi 110/140/140/140/140/140°C. Para o concentrado EVA 8/C15A o torque médio durante o processo de mistura foi de 60%, com a temperatura da massa (medida na região da matriz) de 148°C; para o concentrado EVA 25/C30B o torque médio variou entre 75 e 80%, com temperatura da massa polimérica fundida de 148°C. O tempo de residência estimado por Isaac [57] para esta vazão e rotação, utilizando-se esse perfil de rosca foi de aproximadamente 100s.

3.2.3.2 Obtenção dos nanocompósitos PEAD/EVA/MMT

Os nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila Organofílica também foram produzidos a partir de mistura no estado fundido, pela diluição dos concentrados de EVA/MMT na matriz de PEAD. A proporção PEAD/concentrado utilizada foi de 80/20 (em massa), levando à obtenção de nanocompósitos com teores nominais de PEAD/EVA/MMT de 80/15/5. A mesma extrusora de rosca dupla utilizada para a produção dos concentrados foi usada neste processo, nas mesmas condições operacionais de vazão e rotação. O perfil de rosca também foi mantido. Inicialmente, misturou-se o PEAD e o concentrado (ambos na forma de grânulos) e a alimentação foi realizada através do alimentador 1. O perfil de temperatura foi definido em 215/225/220/220/215/215°C. Para o nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A o torque médio durante a mistura foi de 60%, com temperatura da massa de 220°C; com relação ao nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B, o torque médio variou entre 50 e 55%, com temperatura da massa de 221°C. As condições de processamento foram iguais às de obtenção dos concentrados, com tempo de residência de aproximadamente 100s.

3.2.4 Obtenção das blendas PEAD/EVA

Blendas PEAD/EVA foram produzidas visando-se entender os efeitos da adição de EVA à matriz de PEAD e servirão de base para comparação com as propriedades observadas nos nanocompósitos. Assim, o processamento das blendas PEAD/EVA 8 e PEAD/EVA 25 foi realizado em extrusora de rosca-dupla, nas mesmas condições de vazão (2,5Kg/h) e rotação (120rpm) utilizadas para a produção dos nanocompósitos. Também foi mantido o perfil de rosca e de temperatura. A alimentação ocorreu através do alimentador 1, com prévia mistura dos grânulos de PEAD com os de EVA. A proporção entre os componentes das blendas PEAD/EVA foi de 84,2/15,8 (em massa), valor correspondente aos teores relativos desses dois componentes nos nanocompósitos. Para a blenda PEAD/EVA 8 o torque médio durante a mistura foi de 65%, com temperatura da massa de 222°C; com relação à blenda PEAD/EVA 25, o torque médio foi de 50%, com temperatura da massa de 222°C.

3.2.5 Extrusão de filmes tubulares

Filmes tubulares de PEAD puro, das blendas PEAD/EVA e dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram produzidos utilizando-se uma extrusora de rosca única acoplada a uma matriz de sopro anelar (fabricada pela Miotto, de escala laboratorial). Utilizou-se uma rosca padrão para extrusão de poliolefinas, com as seguintes características: diâmetro da rosca (D) de 25mm, comprimento (L) de 750mm, ângulo do filete (θ) de 17,7°, distância entre os filetes (W) de 25mm e profundidade do canal na ponteira da rosca (B) de 1,50mm. A matriz anelar utilizada possui um comprimento estendido (L_m) de 640mm, com diâmetro externo da matriz (D_e) de 80mm, diâmetro interno (D_i) igual a 78,4, o que leva a uma espessura (t_1) de 1,6mm e diâmetro médio da matriz (D_{mm}) de 79,2mm. Todos os filmes foram produzidos em condições operacionais constantes: rotação da rosca (N) de 80 rpm e velocidade de

puxamento (V_p) de 1,0m/min. Nestas condições de processamento, a vazão mássica de material é de aproximadamente 48g/min. A velocidade de saída de material na matriz (V_0) foi estimada em 0,25m/min e, dessa forma, a razão de estiramento aplicada aos filmes foi $TUR = 4,0$. Os filmes obtidos possuem uma espessura média de 200 μ m e diâmetro (D_f) de 80mm. Portanto, a razão de sopro foi mantida constante em aproximadamente $BUR = 1$.

O sistema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas distintas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5 e Z6, na região da matriz anelar. O perfil de temperatura utilizado foi 200/220/220/225/225/225°C. A pressão máxima de segurança do equipamento durante operação (P_{max}) foi estimada em 400Kgf/cm² pelo fabricante. Na Tabela 3.3 encontram-se os valores médios de pressão (P_{op}) verificados durante o processamento dos diferentes filmes e também a razão desses valores em relação à P_{max} .

Tabela 3.3 Valores de pressão verificados durante o processamento dos filmes tubulares.

Filme	P_{op} (Kgf/cm ²)	P_{op}/P_{max} (%)
PEAD	360	90,0
Blenda PEAD/EVA 8	350	87,5
Nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A	340	85,0
Blenda PEAD/EVA 25	190	47,5
Nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B	195	48,7

Devido às dimensões e projeto do equipamento e das características dos materiais utilizados, não foi possível observar a posição da linha de neve durante a produção dos filmes tubulares.

3.2.6 Caracterização dos nanocompósitos

3.2.6.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os concentrados de EVA/MMT e nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT obtidos por extrusão de rosca dupla e os filmes tubulares de nanocompósitos foram avaliados através de medidas de WAXS para verificação da ocorrência de processos de intercalação e/ou esfoliação. Para tanto, utilizou-se um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,5458 \text{ \AA}$), operado a 30kV e 10mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre $0,8^\circ$ e 10° .

3.2.6.2 Caracterização Reológica

Reometria Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento das resinas puras, das blendas de PEAD/EVA e nanocompósitos PEAD/EVA/MMT obtidos por extrusão de rosca dupla foi analisado através de ensaios de reometria capilar em um reômetro Instron, modelo 4467. Utilizou-se um capilar de comprimento $L_c = 26,162\text{mm}$ (1,03in) e diâmetro $D_c = 0,762\text{mm}$ (0,03in), ou seja, $L_c/D_c = 33$. Sabe-se que o uso de capilares com $L_c/D_c \geq 20$ atenuam os efeitos de entrada no capilar, notadamente àqueles relacionados à queda de pressão nesta região [25, 45]. Os ensaios foram realizados a 225°C (temperatura máxima à qual os materiais são expostos durante o processamento), varrendo a faixa de taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 3000s^{-1} (definida de acordo com o cisalhamento imposto aos materiais durante o processamento). A partir dos valores obtidos, calculou-se a razão de viscosidades entre a fase dispersa (concentrado de EVA/MMT) e a matriz polimérica (PEAD).

Reometria de Placas Paralelas

O comportamento viscoelástico das resinas puras, blendas PEAD/EVA e nanocompósitos PEAD/EVA/MMT (obtidos por extrusão e conformados na forma de filmes tubulares) foi analisado através de medidas em reômetro de tensão controlada SR-5000, da Rheometric Scientific, em regime dinâmico (oscilatório). Os testes foram realizados a 225°C, usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25mm, distância entre as placas de 1 mm e atmosfera inerte de nitrogênio. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) dos materiais foram avaliados em função da frequência na faixa de 0,01 a 100rad/s. A tensão aplicada em cada ensaio foi definida de acordo com o material, assegurando que os ensaios fossem conduzidos em suas regiões de comportamento viscoelástico linear.

A estabilidade estrutural dos materiais foi avaliada através de ensaios de viscosidade em função do tempo ($\eta^* \times t$), realizadas em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, em regime dinâmico. Os testes foram realizados a 225°C, usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25mm, distância entre as placas de 1 mm e atmosfera inerte de nitrogênio. Foram feitas medidas durante 2000s, a uma frequência de oscilação de 1rad/s.

3.2.6.3 Caracterização Morfológica

Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

A morfologia superficial dos filmes das blendas de PEAD/EVA e dos nanocompósitos foi analisada através de MOLP. Para tanto, utilizou-se um microscópio Leica, modelo DMRXP. As imagens foram capturadas com o auxílio do *software* Image Pro. Utilizou-se um aumento de 50 vezes.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os filmes de PEAD puro, blendas de PEAD/EVA e nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram caracterizados quanto às suas morfologias e rugosidades superficiais através de AFM, em modo contato intermitente (Tapping ModeTM) em um equipamento da Veeco Digital Instruments, modelo MMA FM-2. Uma sonda de silício foi utilizada, com *cantilever* pontiagudo na forma de V e ponta de formato piramidal. As varreduras foram feitas em áreas de (10 μ m x 10 μ m), obtendo-se imagens topográficas das superfícies dos filmes. O cálculo da rugosidade média (RMS) das amostras foi realizado com o auxílio do *software* Nanoscope IIIa, da Veeco Digital Instruments.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Amostras dos nanocompósitos extrudados e dos filmes de nanocompósitos foram fatiadas com o auxílio de um crio-ultra-micrótomo (modelo Reichert Ultracut FC4, da Leica) e observadas por MET (modelo CM 120, fabricado pela Philips e operado a 120KV) para verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas e para avaliar a dispersão da argila organofílica na matriz polimérica. O corte das amostras foi realizado à -55°C. Para visualização, as amostras foram coradas com tetróxido de rutênio (RuO₄) por 2 horas, a 60°C.

3.2.6.4 Caracterização Mecânica

Os filmes de PEAD puro, blendas PEAD/EVA e nanocompósitos PEAD/EVA/MMT foram caracterizados mecanicamente através de ensaios de tração, segundo ASTM D-882. Corpos de prova retangulares (com 25mm de largura e 190mm de comprimento) foram obtidos com o auxílio de um cortador de corpos de prova de filmes, produzido pela Frank Prufgerate GMBH. Os testes foram realizados utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo

5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente, caracterizando as propriedades na ruptura e o módulo elástico (calculado na região de 0,05 a 0,5% de deformação). Foram avaliadas as propriedades nas direções da máquina (DM) e transversal (DT).

3.2.6.5 Permeabilidade

Os filmes de PEAD, blendas PEAD/EVA e nanocompósitos foram caracterizados quanto a suas propriedades de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água. As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) foram determinadas por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM D-3985, em equipamento OXTRAN, modelo ST da MOCON, operando com oxigênio puro como gás permeante à temperatura de 23°C e a seco. As taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foram determinadas em um equipamento com sensor infravermelho PERMATRAN, Modelo W 3/31, da MOCON segundo procedimento descrito na norma ASTM F-1249-01. Os ensaios foram realizados no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL/Campinas).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da estabilidade térmica das argilas por TGA

A estabilidade térmica das nanoargilas (C15A e C30B) durante aquecimento foi avaliada por HiRes TGA (*High Resolution TGA*). O TGA de alta resolução difere do TGA convencional no fato de que a taxa de aquecimento é acoplada à perda de massa, de forma que a temperatura da amostra em análise não é modificada até que ocorra uma completa gaseificação a uma dada temperatura [84]. A decomposição térmica de argilas modificadas organicamente pode ser dividida em quatro regiões distintas [84]:

- Região I: evaporação de água absorvida e produtos gasosos abaixo de 180°C;
- Região II: evaporação de substâncias orgânicas entre 200 e 500°C;
- Região III: de-hidroxilação do alumino-silicato entre 500 e 700°C;
- Região IV: evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais entre 700 e 1000°C.

A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos para a argila organofílica C15A.

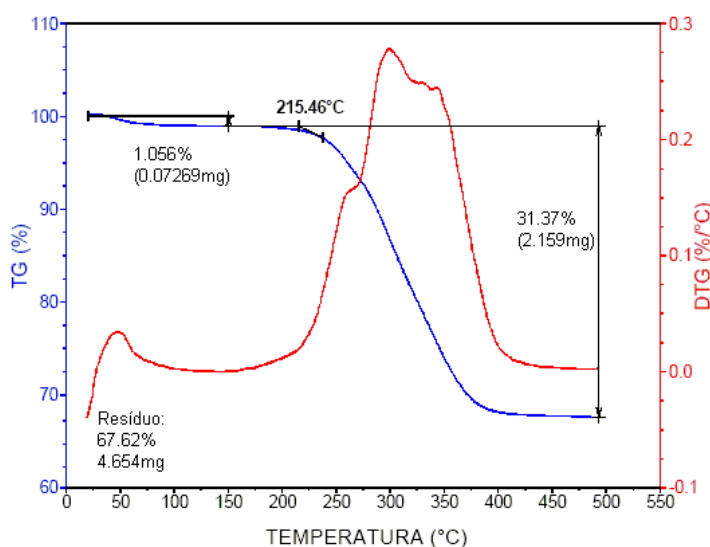


Figura 4.1 Análise termogravimétrica da argila C15A.

Observa-se que após o aquecimento até 150°C, ocorreu uma perda de cerca de 1% de massa da amostra, pela saída principalmente de água absorvida (perda de umidade). Nota-se que o pico de perda de massa associado a esse fenômeno está próximo a 50°C; tal fato é decorrente das características do método de análise empregado, já que a gaseificação ocorre isotermicamente em um HiRes TGA, fornecendo valores de transição inferiores àqueles observados em análises realizadas em TGA convencional. A partir de 215°C começa a ocorrer um processo intensivo de perda de massa, relacionado com a decomposição do surfactante de tratamento da argila e também de outras substâncias orgânicas (impurezas, por exemplo) que possam estar presentes. O valor de perda de umidade está de acordo com aquele especificado pelo fabricante [83]; porém, a quantidade de substâncias orgânicas eliminadas durante o ensaio de TGA (aproximadamente 31,4%) é inferior aos 43% indicado na ficha técnica do produto.

A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos para a argila C30B.

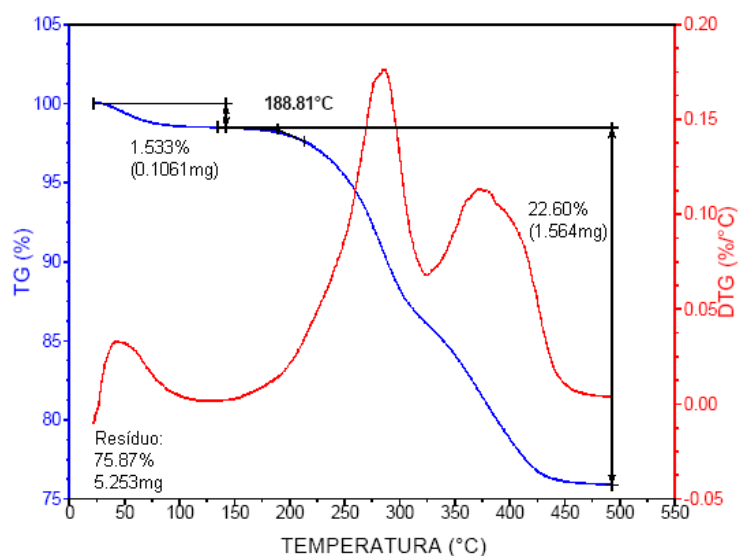


Figura 4.2 Análise termogravimétrica da argila C30B.

Observa-se que após o aquecimento até 150°C, ocorreu uma perda de cerca de 1,5% de massa da amostra, pela saída de água absorvida (perda de umidade). A decomposição de substâncias orgânicas presentes na argila começa a ocorrer de forma intensiva a partir de 189°C; após 450°C, a perda de

massa total é de 22,6%; tal valor também é inferior àquele especificado pelo fabricante (30%).

O processamento de nanocompósitos poliméricos geralmente ocorre em temperaturas superiores a 150°C, próximas aos limites de estabilidade térmica dos modificadores orgânicos. O tipo de sal de amônio quaternário é escolhido para otimizar a compatibilidade com a matriz polimérica; a estabilidade térmica desse modificador é dependente de sua estrutura molecular e determina a estabilidade da argila organofílica. Assim, além de alterar as interações interfaciais, a degradação do modificador orgânico pode ser determinante para a formação da morfologia e, conseqüentemente, das propriedades observadas nos nanocompósitos. Para quantificar a estabilidade térmica de uma argila organofílica geralmente usa-se uma temperatura a uma dada perda de massa ou a temperatura de máxima taxa de perda de massa (no pico de DTG). Entretanto, a sobreposição de eventos pode introduzir grandes incertezas neste procedimento; além disso, a escolha da temperatura no pico de DTG superestima a estabilidade térmica do modificador orgânico, já que se verifica grande perda de massa mesmo antes desta taxa máxima ser alcançada [84].

Evidentemente, apenas o uso de TGA para analisar a estabilidade térmica das argilas organofílicas não permite a obtenção de dados conclusivos, já que argilas são sistemas muito heterogêneos e a identificação química dos voláteis não é possível. De maneira geral, para as argilas analisadas, pode-se inferir que a estabilidade do modificador orgânico da argila C15A é superior ao da argila C30B.

4.2 Definição das composições para obtenção de filmes tubulares

4.2.1 Blendas PEAD/EVA

As interações entre o PEAD e os diferentes EVAs utilizados neste projeto foram avaliadas através de ensaios de reometria de torque (também

utilizada como método de obtenção das blendas), DSC e reometria de placas paralelas.

4.2.1.1 Reometria de Torque

O processo de mistura das blendas PEAD/EVA foi analisado através de reometria de torque. Na Figura 4.3 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo de mistura para o PEAD puro e as blendas.

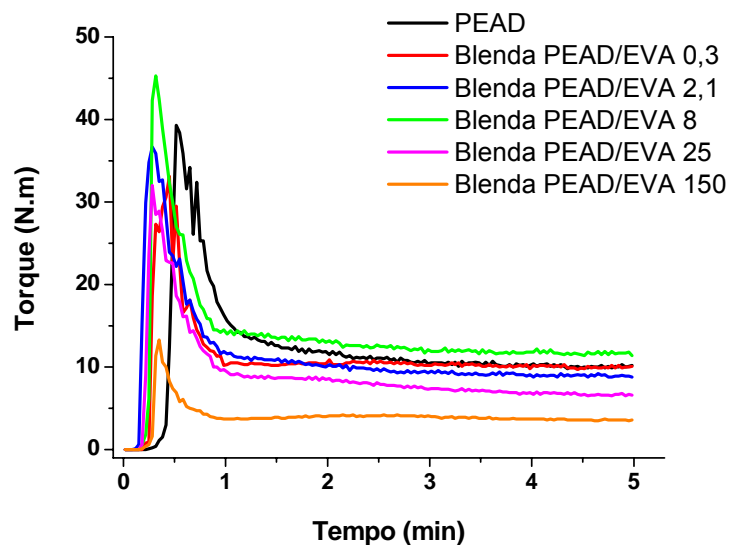


Figura 4.3 Variação do torque durante mistura a 225°C para PEAD puro e blendas PEAD/EVA (84,2/15,8 em massa).

Com relação às blendas PEAD/EVA, misturaram-se previamente as duas resinas e a alimentação na câmara de mistura, dessa forma, ocorreu ao mesmo tempo. Assim, o pico verificado em todas as curvas de torque em função do tempo de mistura está relacionado com a fusão dos grânulos das resinas, por ação de temperatura e atrito. As curvas de variação de temperatura não estão mostradas; o aquecimento viscoso para todas as composições foi de aproximadamente 20°C. Em geral, o comportamento de

todas as curvas foi análogo, verificando-se a presença de um estado de equilíbrio após 2 minutos de mistura; não foram observados quaisquer indícios de reações ou processos de degradação com o aumento do tempo de mistura.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores dos torques de equilíbrio (T_{eq}) monitorados durante o processo de mistura.

Tabela 4.1 Valores de torque de equilíbrio durante mistura das blendas PEAD/EVA (84,2/15,8).

Material	T_{eq} (N.m)
PEAD	10,0
Blenda PEAD/EVA 0,3	10,0
Blenda PEAD/EVA 2,1	8,9
Blenda PEAD/EVA 8	11,5
Blenda PEAD/EVA 25	6,6
Blenda PEAD/EVA 150	3,6

Pode-se observar que, com exceção do EVA 8, a adição de EVA diminuiu o T_{eq} das blendas, quando comparados ao do PEAD puro. Como o torque é proporcional à tensão e o número de rotações (N) é proporcional à taxa de cisalhamento, a diminuição do torque pode ser relacionada com uma diminuição da viscosidade. A diminuição da viscosidade pode ser observada quando plastificantes ou lubrificantes são adicionados à matriz polimérica. Assim, não se pode verificar qualquer indício de incompatibilidade entre os componentes, nas condições de processamento utilizadas. Já um aumento no torque de equilíbrio (e, conseqüentemente da tensão) pode estar relacionado com a presença de uma forte interface entre os dois componentes; assim, o comportamento da blenda PEAD/EVA 8 denota a presença de maiores interações entre os componentes. A presença de interações entre os materiais foi analisada através do comportamento térmico durante aquecimento (por

DSC) e pelo estudo das propriedades reológicas a baixas taxas de cisalhamento em regime permanente das blendas.

4.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.4 apresenta as curvas de DSC durante aquecimento para as resinas puras e blendas PEAD/EVA. Na Tabela 4.2 encontram-se os valores médios de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) das resinas puras e das blendas PEAD/EVA. O valor da T_g do PEAD não pode ser determinado, pois seu valor se encontra abaixo da faixa de temperatura avaliada (os ensaios foram realizados a partir de -80°C).

Tabela 4.2 Valores médios das transições térmicas observadas por DSC para as resinas puras e blendas PEAD/EVA.

Material	T_g EVA ($^\circ\text{C}$)	T_{m1} EVA ($^\circ\text{C}$)	T_{m2} EVA ($^\circ\text{C}$)	T_m PEAD ($^\circ\text{C}$)
PEAD	----	----	----	128,1
EVA 0,3	-23,7	59,0	92,7	----
Blenda PEAD/EVA 0,3	-29,5	63,0	95,3	128,1
EVA 2,1	-23,4	54,8	86,9	----
Blenda PEAD/EVA 2,1	-28,5	48,4	81,6	128,8
EVA 8	-24,7	57,1	86,7	----
Blenda PEAD/EVA 8	-24,3	45,2	82,2	129,6
EVA 25	-27,2	49,7	71,6	----
Blenda PEAD/EVA 25	-25,8	47,4	70,1	128,4
EVA 150	-30,4	52,3	82,7	----
Blenda PEAD/EVA 150	-35,7	44,4	76,9	128,5

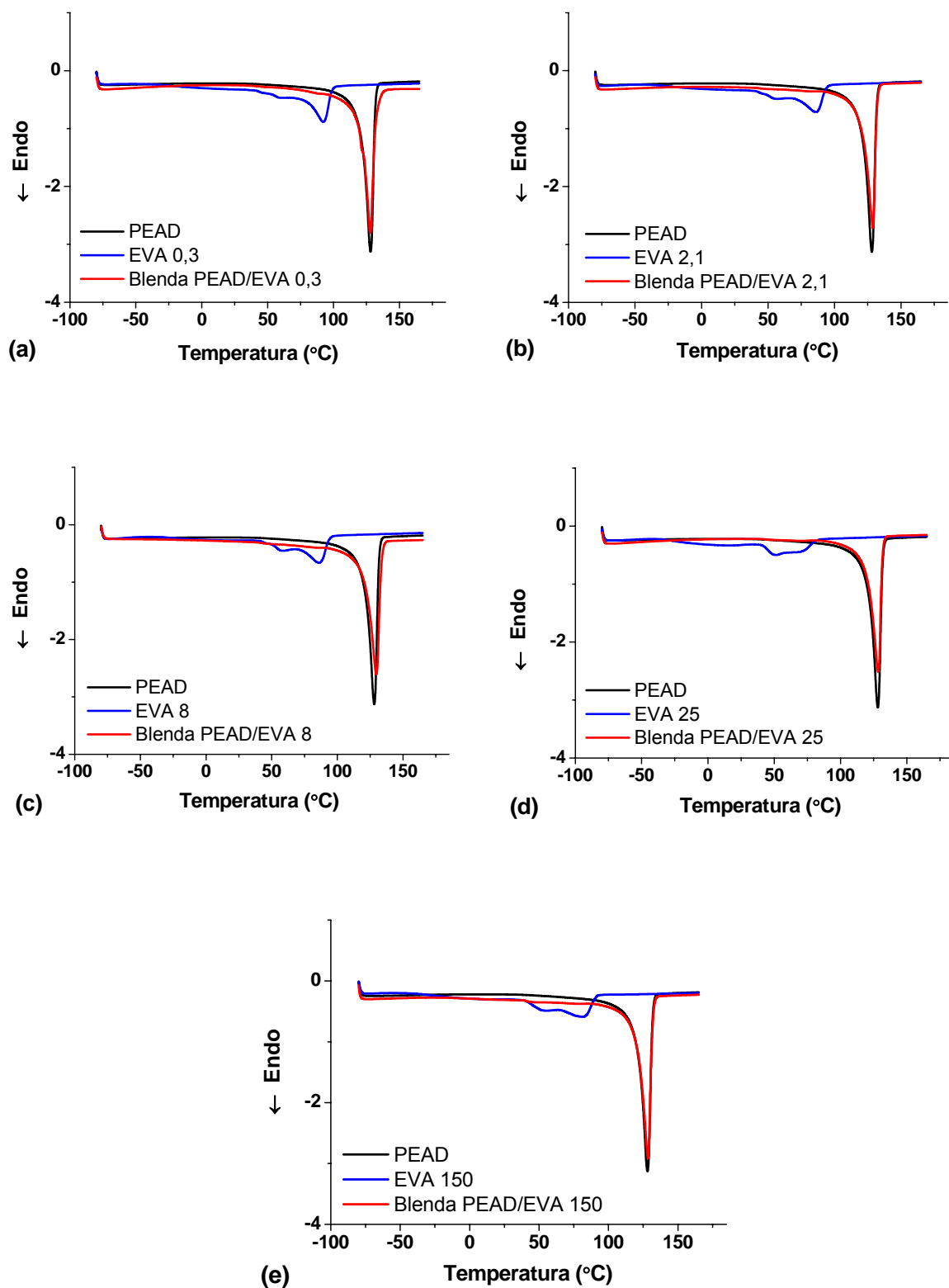


Figura 4.4 Curvas de DSC durante aquecimento para os sistemas (a) PEAD/EVA 0,3; (b) PEAD/EVA 2,1; (c) PEAD/EVA 8; (d) PEAD/EVA 25; (e) PEAD/EVA 150.

A determinação dos valores das transições térmicas foi feita com o auxílio do *software* TA Universal Analysis. Com relação às blendas, as transições relativas à fase EVA são de difícil detecção, já que esse material se encontra diluído na matriz PEAD. Assim, o cálculo dos valores de T_g e T_m foi feito a partir da derivação da curva de fluxo de calor em função da temperatura, determinando-se com mais precisão a presença de pontos de inflexão relacionados com as transições térmicas de primeira e segunda ordem.

A miscibilidade ou grau de interação corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema; se a blenda for miscível, observa-se um deslocamento dos valores de T_g de ambos os componentes, que tendem para um valor único [4]. Com relação aos valores de T_g dos EVAs, percebe-se que, de maneira geral, há um pequeno deslocamento para temperaturas mais baixas quando esse material é misturado com o PEAD, que poderia ser provocado pela plastificação da parte etilênica do EVA por moléculas de PEAD.

O EVA é um copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila; o comportamento térmico dos domínios de acetato de vinila é diferente daquele observado dos domínios de etileno, o que pode ser notado pela presença de dois picos de fusão bem distintos, sendo que o primeiro corresponde à fusão dos domínios de acetato. Verificou-se um deslocamento para temperaturas mais baixas dessas transições, indicando que a presença da fase de PEAD alterou o comportamento de cristalização do EVA, em todas as composições analisadas. Com relação ao PEAD, seu comportamento térmico permaneceu inalterado com a presença da fase EVA, mais uma vez indicando uma baixa interação entre os dois materiais.

4.2.1.3 Comportamento Reológico

Ensaio em regime permanente de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foram realizados para analisar o comportamento reológico das blendas de PEAD/EVA (84,2/15,8), buscando-se verificar a presença de

interações entre as fases. Não foi possível realizar os ensaios relativos às resinas puras EVA 8, EVA 25 e EVA 150 devido às baixíssimas viscosidades apresentadas por esses materiais na temperatura de ensaio (225°C). A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos.

Pode-se observar que o PEAD e o EVA de maior viscosidade (EVA 0,3) apresentam um platô Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento (até 0,016 s⁻¹), comportando-se como um fluido pseudoplástico em taxas maiores. O comportamento Newtoniano é mais pronunciado no EVA 2,1 - onde o platô se estende até 0,06s⁻¹. A adição de EVA à matriz de PEAD não modificou qualitativamente o comportamento do PEAD (apresentando as mesmas regiões de platô Newtoniano e de região de fluido de Lei das Potências); porém ocorreram variações nos valores de η_0 (viscosidade Newtoniana, medida à taxa de cisalhamento zero) e no índice de Lei das Potências (n), o que pode ser indício de que os EVAs apresentam diferentes interações com a matriz de PEAD. A Tabela 4.3 apresenta os valores de η_0 e n para os sistemas estudados.

Tabela 4.3 Valores de η_0 e índice de Lei das Potências para PEAD, EVAs e blendas PEAD/EVA (84,2/15,8).

Material	η_0 (Pa.s)	n
PEAD	125000	0,47
EVA 0,3	85000	0,50
Blenda PEAD/EVA 0,3	110000	0,37
EVA 2,1	3350	0,72
Blenda PEAD/EVA 2,1	124500	0,35
Blenda PEAD/EVA 8	139000	0,33
Blenda PEAD/EVA 25	131000	0,30
Blenda PEAD/EVA 150	79000	0,23

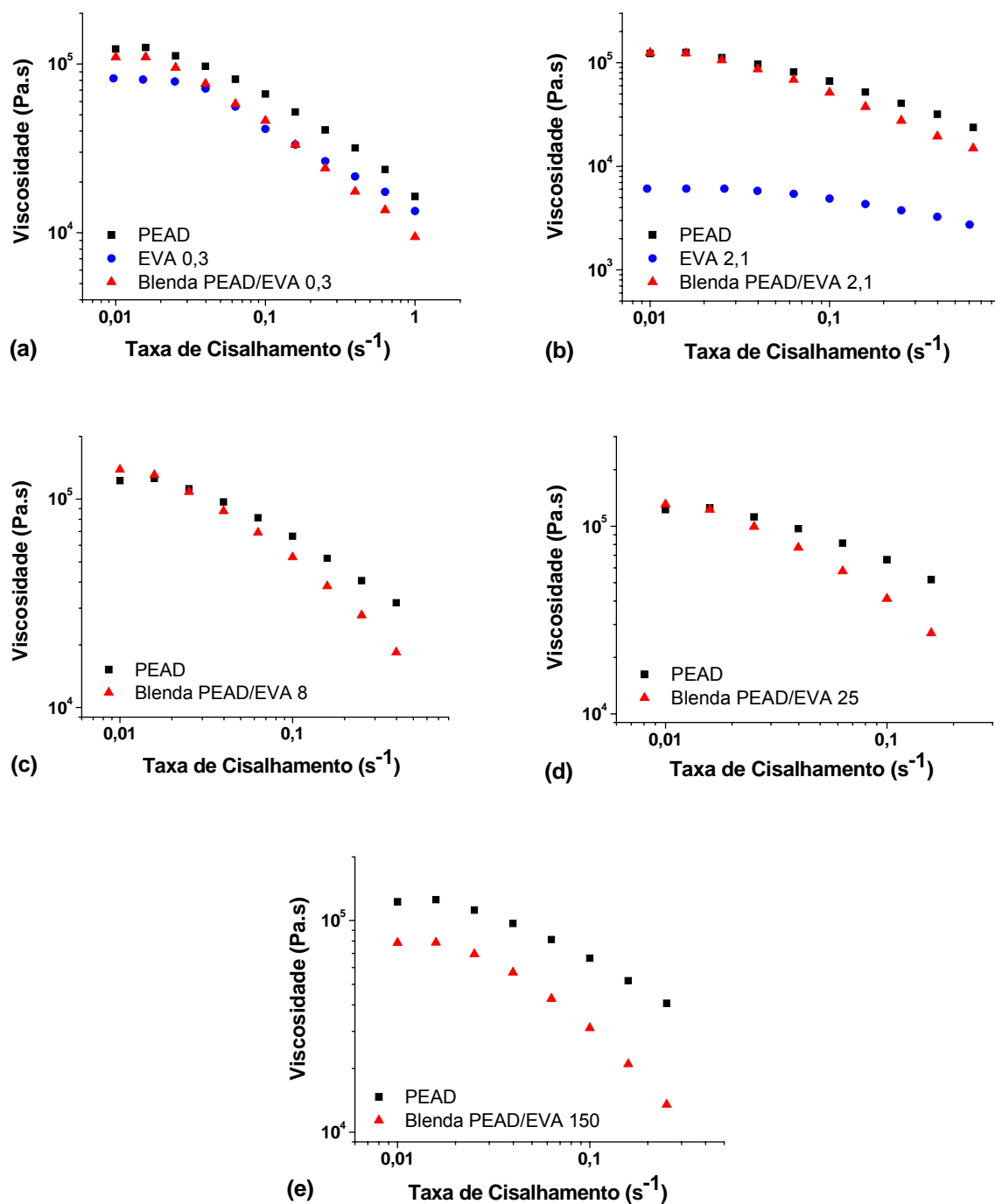


Figura 4.5 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 0,3; (b) PEAD/EVA 2,1; (c) PEAD/EVA 8; (d) PEAD/EVA 25; (e) PEAD/EVA 150, a 225°C.

Os sistemas PEAD/EVA 8 e PEAD/EVA 25 apresentaram um pequeno acréscimo nos valores de η_0 , quando comparados ao PEAD puro, o que pode

ser atribuído a uma melhor interação entre as fases PEAD e EVA, quando comparados com as demais blendas. A diminuição nos valores de índice de Lei das Potências verificada para as blendas pode indicar uma maior dificuldade de processamento dessas blendas, já que durante a extrusão de filmes tubulares os materiais estarão sujeitos a taxas de cisalhamento muito superiores e essas blendas apresentarão, dessa forma, uma viscosidade inferior ao do PEAD puro.

Verificou-se também que os valores das viscosidades a baixas taxas de cisalhamento são proporcionais aos valores de torque de equilíbrio verificados nos ensaios de reometria de torque. Além disso, a viscosidade dos EVAs utilizados são menores que da matriz de PEAD, indicando que, teoricamente, o EVA pode estar bem disperso no PEAD.

Sabe-se que a dispersão da argila organofílica é facilitada quando se utiliza uma matriz de alta viscosidade, já que durante o processo de mistura maiores tensões serão geradas e transmitidas à mesma. Dessa forma, pode-se observar que a dispersão da argila a 225°C será mais difícil numa matriz de PEAD/EVA do que se for realizada no PEAD puro, já que a blenda possuirá viscosidade inferior ao PEAD puro nas taxas de cisalhamento típicas do processo de extrusão de rosca dupla (onde se alcançam taxas acima de 2000 s⁻¹), pois apresentam comportamento mais pseudoplástico. Esse fato é importante para se definir o melhor método de incorporação da argila nos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT.

Portanto, a partir das análises por reometria de torque, DSC e caracterização reológica a baixas taxas de cisalhamento pode-se verificar que as blendas PEAD/EVA são imiscíveis, como esperado [8 - 15]. Além disso, não se verificou indícios de incompatibilidade entre os materiais, sendo que, aparentemente, EVA 8 e EVA 25 apresentam uma melhor interação com a matriz de PEAD; a dispersão da argila pode ser facilitada utilizando-se o PEAD puro como matriz, e não blendas de PEAD/EVA, já que estas possuem viscosidades inferiores ao do PEAD puro na faixa de taxas de cisalhamento típicas da extrusão de rosca-dupla, independentemente do índice de fluidez ou polaridade do EVA.

4.2.2 Concentrados de EVA/MMT

As interações entre os diferentes EVAs e as argilas organofílicas comerciais foram avaliadas através da obtenção, por mistura em reômetro de torque HAAKE, de concentrados de EVA/MMT, na proporção 75/25. A presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas foi verificada através de WAXS.

4.2.2.1 Reometria de Torque

O processo de mistura dos concentrados (*masterbatches* – MB) de EVA/MMT foi analisado através de reometria de torque. Na Figura 4.6 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas durante o processamento dos concentrados de EVA/C15A.

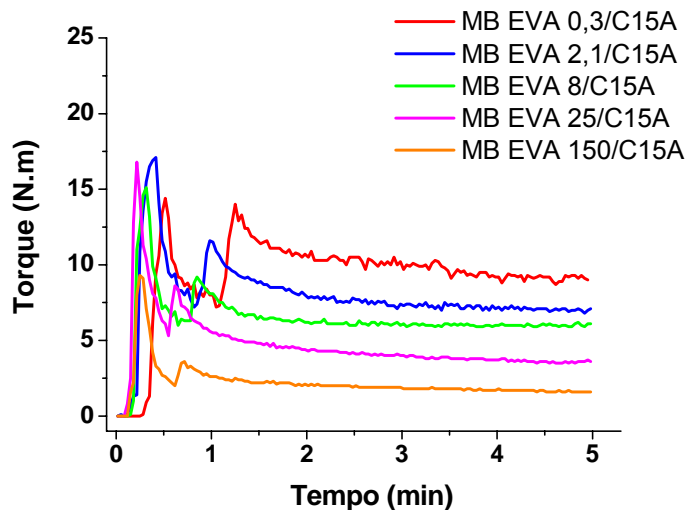


Figura 4.6 Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila C15A (75/25).

Primeiramente alimentou-se o EVA na forma de grânulos na câmara de mistura; após a fusão da resina, seguiu-se a alimentação das argilas

organofílicas. Pode-se observar dois picos de torque durante a mistura de todos os concentrados de EVA/C15A. O primeiro está relacionado com o carregamento da resina na câmara de mistura, seguido de sua fusão e conseqüentemente queda do torque; o segundo pico é atribuído à adição da argila organofílica na câmara de mistura. Com o decorrer do tempo a argila adicionada é incorporada pela matriz de EVA no estado fundido até o equilíbrio do sistema, denotado pela estabilização do torque de mistura. Na Tabela 4.4 encontram-se os valores desses torques de equilíbrio (T_{eq}).

Tabela 4.4 Valores de T_{eq} durante as misturas dos concentrados EVA/C15A.

Concentrado	T_{eq} (N.m)	Concentrado	T_{eq} (N.m)
EVA 0,3/C15A	9,1	EVA 25/C15A	3,7
EVA 2,1/C15A	7,0	EVA 150/C15A	1,6
EVA 8/C15A	6,2		

Com relação aos valores do torque de equilíbrio, eles variam de acordo com o índice de fluidez do EVA utilizado; quanto menor o IF, maior o T_{eq} verificado durante a mistura com a argila organofílica. Tal fato é decorrente da maior viscosidade das resinas com menor índice de fluidez, elevando o nível de torque observado durante o processamento dos concentrados.

Na Figura 4.7 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas durante o processamento dos concentrados de EVA/C30B. Foi utilizada a mesma seqüência de mistura empregada na obtenção dos concentrados EVA/C15A.

Como a taxa de cisalhamento imposta durante o processamento é a mesma em todos os casos (com valores variando entre $10,6$ e $157,7s^{-1}$), esperar-se-ia uma mudança no torque relacionada a um aumento na viscosidade do material em relação ao material puro (pela presença da carga inorgânica), com posterior estabilização desse torque após a adição e mistura dessa carga, como foi observado para os concentrados produzidos com a

argila C15A. No entanto, para os concentrados produzidos com a C30B, observou-se um aumento contínuo do torque durante a mistura, indicando a formação de fortes interações entre os diferentes EVAs e a C30B. Essas interações ocorrem provavelmente entre os grupos acetato presentes na estrutura do EVA e os grupos hidroxila presentes no modificador orgânico da argila C30B, mudando o estado de tensão do sistema e, conseqüentemente, aumentando o torque durante a mistura.

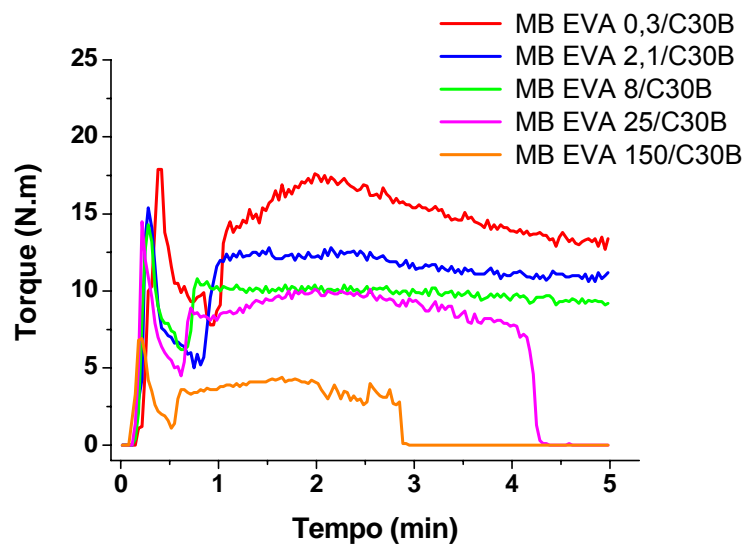


Figura 4.7 Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila C30B (75/25).

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores dos torques de equilíbrio (T_{eq}) verificados durante o processo de mistura dos concentrados de EVA/C30B. Da mesma forma que para os concentrados de EVA/C15A, os valores de T_{eq} para os concentrados EVA/C30B variam de acordo com o índice de fluidez do EVA utilizado; quanto menor o IF, maior o T_{eq} verificado durante a mistura com a argila organofílica, devido a maior viscosidade das resinas com menor índice de fluidez, elevando o nível de torque observado durante o processamento dos concentrados.

Tabela 4.5 Valores de T_{eq} durante as misturas dos concentrados EVA/C30B.

Concentrado	T_{eq} (N.m)	Concentrado	T_{eq} (N.m)
EVA 0,3/C30B	13,2	EVA 25/C30B	7,7
EVA 2,1/C30B	11,0	EVA 150/C30B	2,8
EVA 8/C30B	9,4		

Observou-se também que os valores dos T_{eq} para todos os concentrados de EVA/C30B foram superiores aos valores observados para os concentrados de EVA/C15A, indicando a presença de maiores interações quando se utilizou uma argila tratada com surfactante polar. Na Tabela 4.6 encontram-se os valores das razões de T_{eq} (T_{eq}') entre os concentrados de EVA/C30B e EVA/C15A ($T_{eq}' = \frac{T_{eqC30B}}{T_{eqC15A}}$).

Tabela 4.6 Razões entre os T_{eq} dos concentrados de EVA/C30B e EVA/C15A.

Material	T_{eq}'	Material	T_{eq}'
EVA 0,3	1,5	EVA 25	2,1
EVA 2,1	1,6	EVA 150	1,7
EVA 8	1,5		

Nota-se que a maior relação entre os T_{eq} foi observada para os concentrados de EVA 25, indicando que o nível de interações entre os EVAs e a argila C30B é dependente da polaridade da resina de EVA (no caso, o EVA 25 apresenta a maior polaridade, com 28% VA em sua estrutura química).

Observou-se também que durante a mistura dos concentrados EVA 25/C30B e EVA 150/C30B houve uma queda no torque a partir de 3 minutos, com esse valor tendendo a zero após 4 minutos de mistura. Tal fato foi ocasionado por uma agregação do material nas paredes da câmara de mistura e também nas superfícies dos rotores, gerando um vazio na câmara.

De maneira geral, pode-se concluir que a presença de grupos polares no modificador orgânico da argila C30B leva a uma maior interação desta argila organofílica com o EVA, quando comparado à C15A.

4.2.2.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os resultados das análises por WAXS dos concentrados de EVA com argila C15A encontram-se na Figura 4.8.

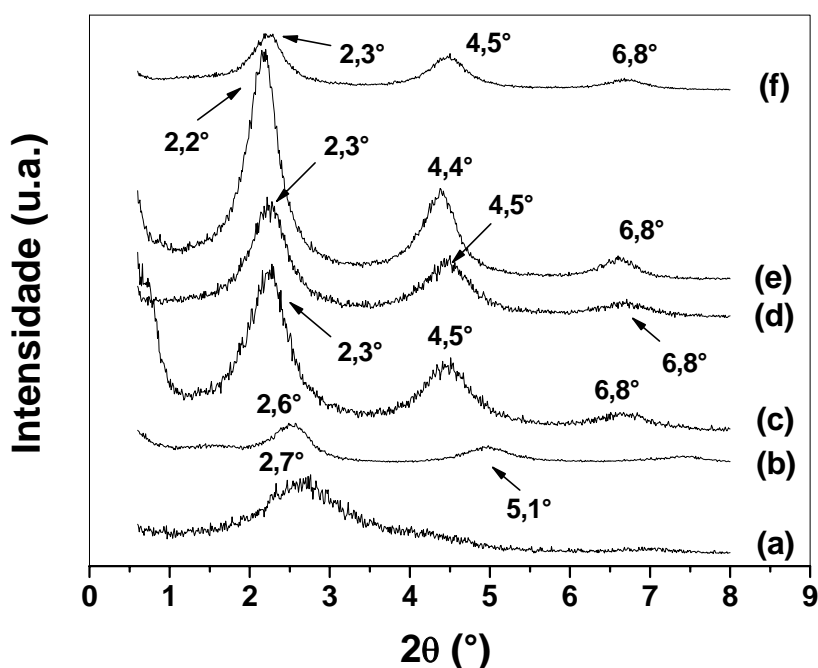


Figura 4.8 Difrátogramas de raios-X da (a) argila C15A e dos concentrados de argila C15A com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C15A de 75/25).

Materiais com regularidade estrutural apresentam picos de difração muito bem definidos. A ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do

deslocamento do pico de difração (001) característico da argila (em $2\theta = 2,7^\circ$) para ângulos menores, já que a intercalação leva a um aumento da distância basal da argila. A esfoliação é caracterizada pela perda de regularidade estrutural da argila, com suas camadas individuais dispersas aleatoriamente pela matriz polimérica. Neste caso, a ausência do pico de difração característico da argila seria um indicativo da presença de uma morfologia esfoliada.

Nota-se a presença de três picos bem definidos em todos os difratogramas dos concentrados de EVA/C15A. O primeiro, mais intenso, está relacionado ao plano (001) da argila e seu deslocamento para ângulos de difração menores corresponde à variação da distância basal devido à intercalação das cadeias poliméricas do EVA entre as camadas do silicato. O segundo pico, presente na região de 2θ próxima a $4,5^\circ$, e o terceiro, presente na região de $6,8^\circ$, possuem valores que são múltiplos daquele verificado para o primeiro pico, estando, portanto, relacionado à mesma família de planos paralelos {001}. A distância entre as camadas de argila (distância basal) pode ser calculada através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Para a realização das análises utilizou-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de $0,15458\text{nm}$. Para $n = 1$, chega-se a seguinte relação para o cálculo das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA/C15A:

$$d_{hkl} = \frac{0,07729}{\text{sen}\theta} \quad (4.2)$$

Os valores das distâncias entre as camadas de argila para os concentrados de EVA/C15A encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA/C15A.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)
C15A	2,7	3,28
MB EVA 0,3/C15A	2,6	3,40
MB EVA 2,1/C15A	2,3	3,85
MB EVA 8/C15A	2,3	3,85
MB EVA 25/C15A	2,2	4,02
MB EVA 150/C15A	2,3	3,85

Os resultados de WAXS sugerem que o processo de intercalação das cadeias poliméricas de EVA entre as camadas da argila C15A ocorreu, sendo um pouco mais acentuado para os EVAs de menor viscosidade (com maior IF). A polaridade da resina (medida pelo teor de acetato de vinila presente na sua estrutura) influencia no processo de intercalação, mas mesmo para resinas com maior polaridade observa-se um pequeno aumento na distância basal da argila; tal fato está relacionado com o modificador orgânico utilizado no tratamento da argila, que possui caráter apolar, levando a uma baixa interação com os grupos acetato dos EVAs.

A Figura 4.9 apresenta os resultados das análises por WAXS dos concentrados de EVA/C30B. A posição dos picos de difração característicos da argila C30B nos compostos com EVA e os respectivos valores de distância basal estão apresentados na Tabela 4.8. Nota-se que para o concentrado com EVA 25 dois picos de difração podem ser observados; esses valores estão indicados na tabela e o pico em valor de 2θ baixo está destacado na Figura 4.9. Para o concentrado de EVA 25/C30B verificou-se um grande deslocamento do pico de difração característico da argila modificada organicamente, de 2θ igual a $4,7^\circ$ para $1,6^\circ$. Tal fato pode ser um indicativo de um processo de intercalação/esfoliação, já que a regularidade estrutural da argila foi muito alterada.

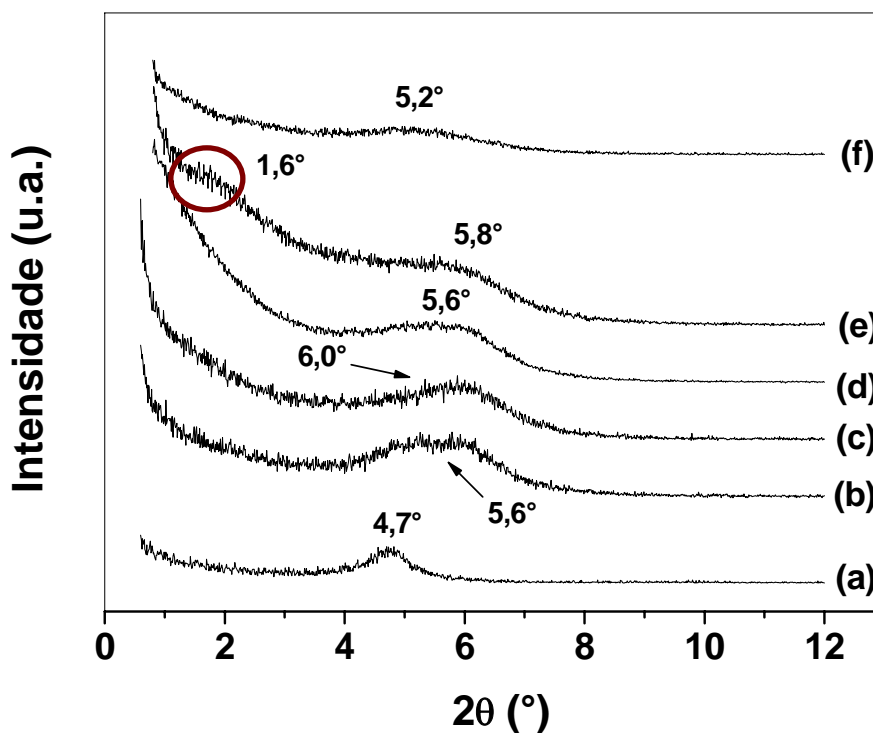


Figura 4.9 Difratoigramas de raios-X da (a) argila C30B e dos concentrados de argila C30B com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C30B de 75/25).

Tabela 4.8 Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA/C30B.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)
C30B	4,7	1,88
MB EVA 0,3/C30B	5,6	1,58
MB EVA 2,1/C30B	6,0	1,48
MB EVA 8/C30B	5,6	1,58
MB EVA 25/C30B	1,6 / 5,8	5,53 / 1,53
MB EVA 150/C30B	----- / 5,2	----- / 1,70

Esses dados confirmam a existência de interações entre os grupamentos polares presentes na matriz e no tratamento orgânico presente na superfície das lamelas da carga inorgânica, o que possibilita a difusão das cadeias poliméricas para a galeria da argila e posterior separação das lamelas. As interações existentes entre o polímero e o surfactante de tratamento da argila são suficientes para suplantarem as interações presentes entre as camadas de silicato e que mantêm a sua organização na forma de pilhas.

Para o concentrado de EVA 150/C30B, o comportamento durante mistura em reômetro de torque também indica a presença de fortes interações entre o EVA e a argila, o que pode estar relacionado a uma possível presença de esfoliação das camadas de argila. Pela análise por WAXS não foi verificado picos de difração em 2θ baixos nesse sistema. Porém, tanto para o concentrado de EVA 25/C30B quanto para o de EVA 150/C30B, observa-se um ombro de baixa intensidade nos difratogramas na região de $2\theta \sim 5,8$ e $5,2$, respectivamente, indicando a presença de uma pequena população de tactóides de argila que não sofreram processo de esfoliação, provavelmente pela perda do surfactante durante o processamento ou mesmo pela presença de pequenas quantidades de argila sem tratamento.

Já para os nanocompósitos produzidos com EVAs de baixo índice de fluidez (EVA 0,3, EVA 2,1 e EVA 8) observou-se apenas um deslocamento do pico de difração da argila tratada organicamente para ângulos maiores (de 2θ igual a $4,7^\circ$ para valores entre $5,5$ e 6°). Esses dados indicam um processo de compressão das camadas de argila durante o processamento, que pode ter ocorrido pela saída das moléculas do surfactante usado na modificação orgânica da argila, apesar da presença de interações, comprovadas pelo comportamento durante a mistura em reômetro de torque. Supõe-se que essa retirada do surfactante pode ocorrer pelas seguintes razões: i) degradação térmica durante o processamento, pelo uso de temperaturas excessivas, superiores à de estabilidade da molécula; ii) pela existência de reações químicas entre os grupos acetato de vinila presentes no EVA e as hidroxilas presentes no surfactante, produzindo, dessa forma uma nova fase no nanocompósito, levando à separação das cadeias do surfactante anteriormente

ligadas à superfície do silicato e iii) saída do surfactante por tensão, já que existem interações entre os grupos polares e uma maior viscosidade da matriz polimérica durante o processamento pode levar à retirada mecânica dessas moléculas, compactando as camadas de silicato. Neste caso, uma baixa polaridade da matriz não parece ser um fator determinante uma vez que o nanocompósito de EVA 150 possui um teor de 18% de acetato de vinila, inferior aos teores presentes nos nanocompósitos de EVA 2,1 e EVA 8 (ambos com 19%VA).

A decomposição de substâncias orgânicas presentes na argila C30B (inclusive do modificador orgânico, portanto) começa a ocorrer de forma intensiva a partir de 189°C, como verificado na Figura 4.2; para a produção dos concentrados de EVA/C30B através de reometria de torque, utilizou-se uma temperatura de processo constante, de 150°C, inferior a esse limite. Considerando o aquecimento viscoso durante o processamento, em nenhum caso observou-se um acréscimo na temperatura na massa polimérica acima de 30°C (sendo que o maior aquecimento foi verificado durante o processamento do concentrado de EVA 0,3/C30B, onde a temperatura máxima da massa polimérica fundida foi de 178°C). Ou seja, não se alcançou temperaturas acima do limite de estabilidade do surfactante. Assim, a degradação térmica das moléculas do surfactante não parece ser o fator responsável pelo comportamento anômalo observado na análise de WAXS dos concentrados de EVA de alta viscosidade.

Para avaliar as hipóteses de presença de reações químicas e de saída do surfactante por tensão foram avaliados os comportamentos desses materiais através de DSC, FTIR e medidas reológicas. A realização dos ensaios de FTIR e de caracterização reológica só foi possível através da diluição desses concentrados na própria resina de EVA empregada na produção de cada concentrado, já que os concentrados apresentavam altíssima viscosidade, dificultando a caracterização; com isso, buscou-se a manutenção das interações específicas entre esses dois materiais e também o uso de temperaturas de processamento suficientemente baixas para não se alcançar a temperatura de início de degradação do surfactante.

4.2.3 Nanocompósitos de EVA/C30B

4.2.3.1 Reometria de Torque

Na Figura 4.10 estão representadas as curvas de torque em função do tempo de mistura para os nanocompósitos de EVA/C30B, obtidos através da diluição dos concentrados de EVA/C30B (75/25) nas respectivas matrizes de EVA.

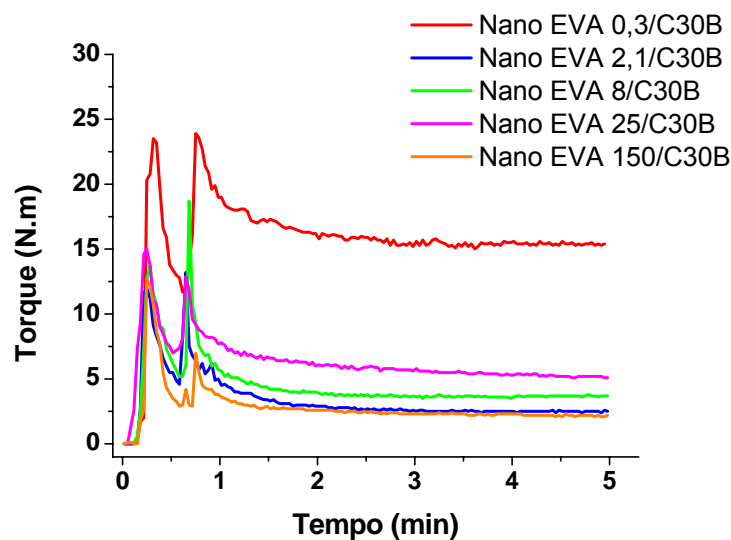


Figura 4.10 Variação do torque durante mistura a 150°C para os nanocompósitos de EVA com argila C30B (proporção EVA/C30B de 95/5).

Os dois picos de torque em todas as misturas estão relacionados com o método de alimentação utilizado, que seguiu os mesmos procedimentos adotados durante a produção dos concentrados de EVA/MMT. No caso desse processo de diluição no próprio EVA, nota-se que para todos os nanocompósitos o comportamento foi o mesmo, com estabilização do torque após a incorporação do concentrado de argila, não havendo indícios de reações e/ou degradação durante o processamento. Deve-se ressaltar dois

comportamentos: o do nanocompósito de EVA 25/C30B, onde verificou-se um torque de equilíbrio superior aos de outros sistemas com EVAs de maior viscosidade (EVA 2,1 e EVA8), o que indica a presença de fortes interações nesse nanocompósito, principalmente pela sua maior polaridade e também o comportamento do nanocompósito de EVA 0,3/C30B, onde o torque de equilíbrio foi bem superior aos demais sistemas, por ser o EVA de menor índice de fluidez utilizado e, portanto, o de maior viscosidade. Na Tabela 4.9 encontram-se os valores dos torques de equilíbrio (T_{eq}) verificados durante o processo de mistura.

Tabela 4.9 Valores de T_{eq} durante as misturas dos nanocompósitos EVA/C30B.

Nanocompósito	T_{eq} (N.m)	Nanocompósito	T_{eq} (N.m)
EVA 0,3/C30B	15,4	EVA 25/C30B	5,2
EVA 2,1/C30B	2,5	EVA 150/C30B	2,2
EVA 8/C30B	3,7		

Comparando-se com os valores de T_{eq} observados durante a obtenção dos concentrados (Tabela 4.5), nota-se uma diminuição nos valores de T_{eq} dos nanocompósitos, como esperado, já que o comportamento do EVA puro se torna predominante com a diluição, uma vez que a concentração de argila é reduzida para 5% em peso; a única exceção foi o comportamento do EVA 0,3. Era esperado, dessa forma, que o torque de equilíbrio seguisse uma tendência de variação de acordo com o índice de fluidez do EVA utilizado, ou seja, quanto menor o IF, maior seria o torque de equilíbrio. Porém, essa tendência não foi observada; para o nanocompósito de EVA 25/C30B, o T_{eq} foi superior a todos os demais sistemas (com exceção do nanocompósito de EVA 0,3/C30B), indicando, dessa forma, a presença de maiores interações nesse sistema. O comportamento observado para o nanocompósito de EVA 0,3/C30B deve estar relacionado com as altas viscosidades e elasticidades da resina pura na temperatura de processo (150°C) e não à presença de maiores interações.

4.2.3.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

A Figura 4.11 apresenta os resultados das análises por WAXS dos nanocompósitos de EVA/C30B. Os valores dos espaçamentos basais da argila nos nanocompósitos calculados pela equação 4.2 estão apresentados na Tabela 4.10. Pode-se notar que o comportamento observado nos difratogramas dos concentrados (Figura 4.9) foi mantido após a diluição. Os picos de difração observados para os nanocompósitos de EVA de alta viscosidade praticamente mantiveram-se inalterados; já para o nanocompósito de EVA 25, o processo de intercalação/esfoliação foi ainda mais intensivo, já que o pico observado a $1,6^\circ$ no concentrado não está mais presente no difratograma do nanocompósito. Também verificou-se a presença de ombros de baixa intensidade na região próxima de 6° para os nanocompósitos com EVA 25 e 150.

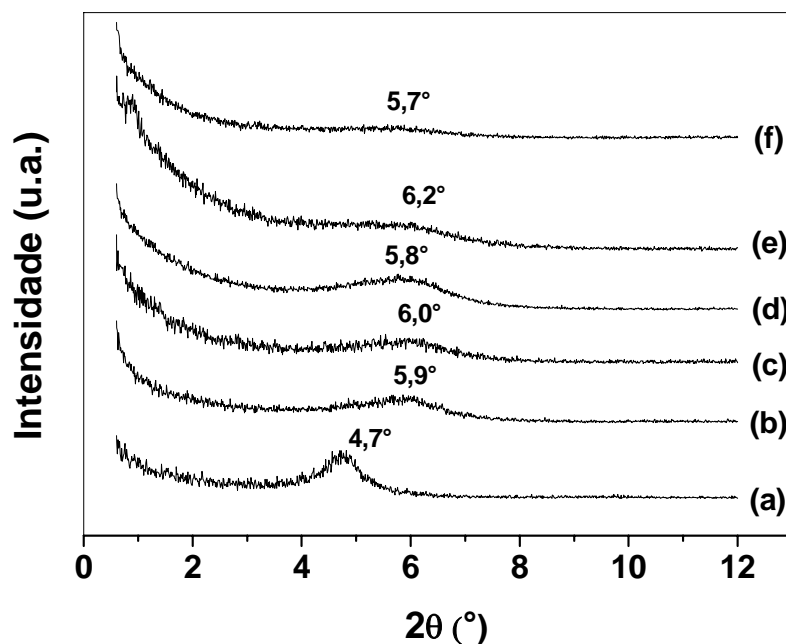


Figura 4.11 Difratogramas de raios-X da (a) argila C30B e dos nanocompósitos de argila C30B com (b) EVA 0,3; (c) EVA 2,1; (d) EVA 8; (e) EVA 25; (f) EVA 150 (proporção EVA/C30B de 95/5).

Tabela 4.10 Valores das distâncias basais da argila nos nanocompósitos de EVA/C30B (95/5).

Material	2 θ (°)	d _{hkl} (nm)
C30B	4,7	1,88
Nano EVA 0,3/C30B	5,9	1,50
Nano EVA 2,1/C30B	6,0	1,48
Nano EVA 8/C30B	5,8	1,52
Nano EVA 25/C30B	----- / 6,2	----- / 1,43
Nano EVA 150/C30B	----- / 5,7	----- / 1,55

De maneira geral, a diluição (e, portanto, um maior tempo sob cisalhamento e temperatura) não levou a alterações significativas nas distâncias basais da argila nos nanocompósitos. A única exceção foi o nanocompósito de EVA 25/C30B, mais uma vez demonstrando que uma maior polaridade da matriz leva à presença de maiores interações com a argila C30B, tratada com modificador orgânico polar.

4.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.12 apresenta as curvas de DSC durante aquecimento para os EVAs puros e respectivos nanocompósitos com a argila C30B.

Na Tabela 4.11 encontram-se os valores médios de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) dos EVAs e de seus nanocompósitos com C30B.

Observou-se que não houve indícios de qualquer alteração relativa à presença de uma nova fase nas curvas de DSC durante aquecimento dos nanocompósitos, não importando a viscosidade ou a polaridade da matriz

polimérica. As mudanças no comportamento do nanocompósito, quando comparado ao EVA puro, estão relacionadas à presença da carga nanométrica.

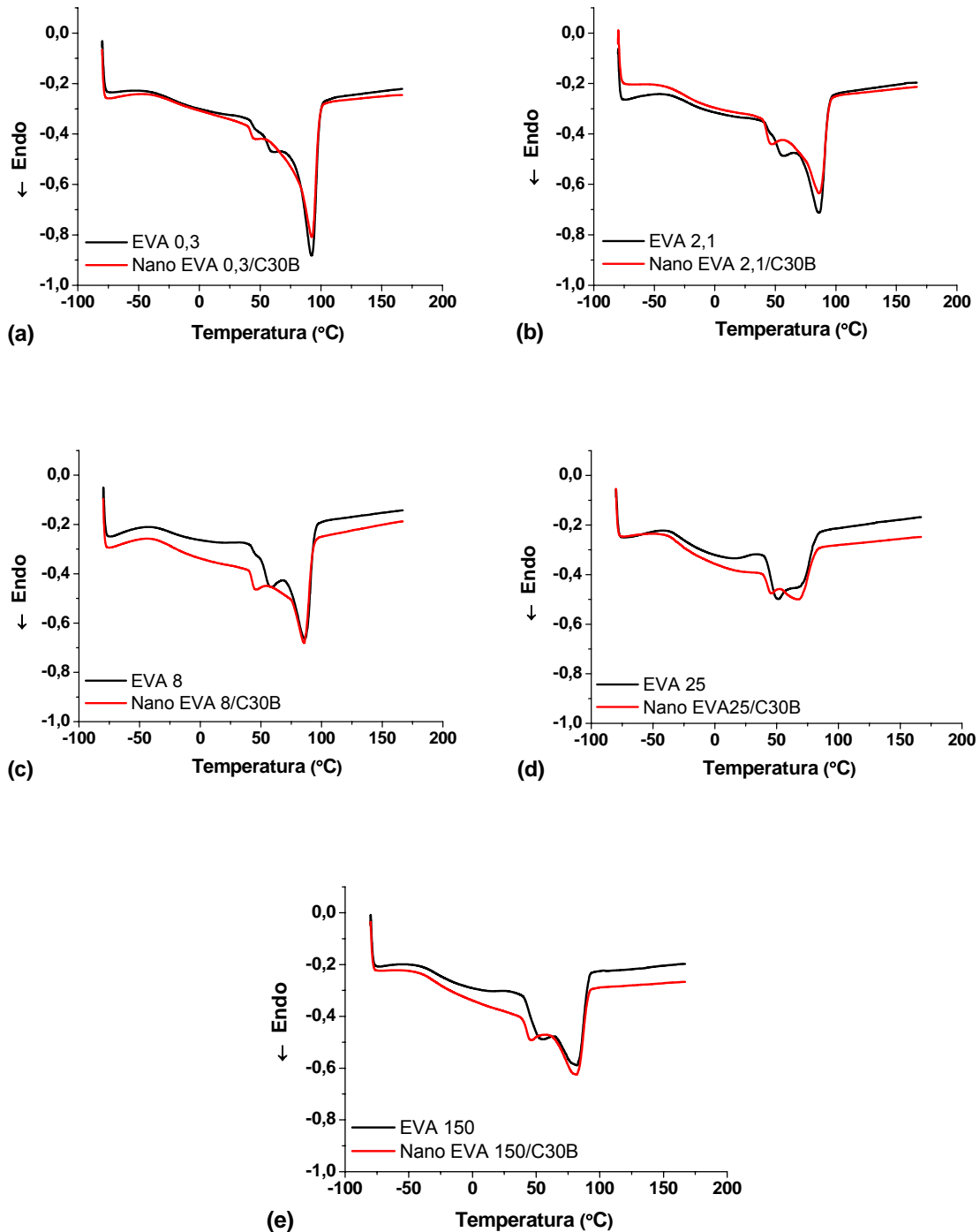


Figura 4.12 Curvas de DSC durante aquecimento para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B; (b) EVA 2,1/C30B; (c) EVA 8/C30B; (d) EVA 25/C30B; (e) EVA 150/C30B (proporção EVA/C30B de 95/5).

Tabela 4.11 Valores médios das transições térmicas observadas por DSC para os EVAs puros e nanocompósitos com C30B.

Material	T_g EVA (°C)	T_{m1} EVA (°C)	T_{m2} EVA (°C)
EVA 0,3	-23,7	59,0	92,7
Nano EVA 0,3/C30B	-23,0	44,7	92,8
EVA 2,1	-23,4	54,8	86,9
Nano EVA 2,1/C30B	-25,4	45,6	86,6
EVA 8	-24,7	57,1	86,7
Nano EVA 8/C30B	-23,8	45,1	86,1
EVA 25	-27,2	49,7	71,6
Nano EVA 25/C30B	-26,8	45,0	69,0
EVA 150	-30,4	52,3	82,7
Nano EVA 150/C30B	-32,3	45,3	82,1

Nota-se que a adição de argila leva à fusão em temperaturas menores dos domínios de acetato de vinila, em todos os nanocompósitos, mas não altera o comportamento de fusão dos domínios de etileno. Tal mudança indica que as interações entre a matriz e a carga ocorrem apenas nos domínios polares da matriz. Dessa forma, a presença de argila modifica a estrutura cristalina dos domínios de acetato de vinila, variando sua temperatura de fusão. Possivelmente, a presença da argila altera a cinética de cristalização dos domínios de acetato, aumentando sua velocidade e, conseqüentemente, diminuindo a perfeição dos cristais, resultando numa fusão a menores temperaturas quando comparadas às matrizes puras.

4.2.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A existência de reações químicas entre os grupos acetato dos EVAs e os grupos hidroxila presentes no surfactante também foi analisada por FTIR. Os espectros obtidos para os nanocompósitos com argila C30B dos EVAs 2,1, 8 e 25 encontram-se na Figura 4.13.

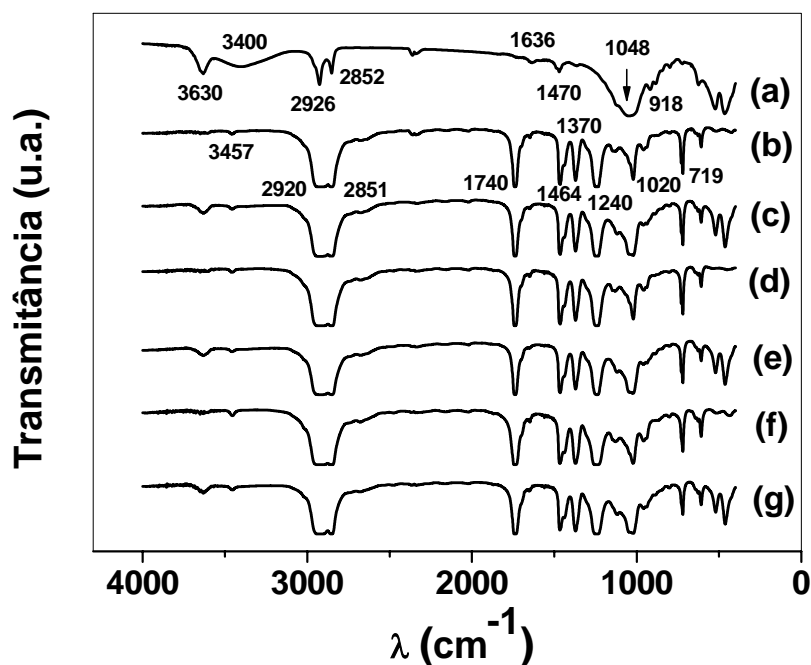


Figura 4.13 Espectros de infravermelho de (a) C30B, (b) EVA 2,1, (c) nanocompósito EVA 2,1/C30B, (d) EVA 8, (e) nanocompósito EVA 8/C30B, (f) EVA 25 e (g) nanocompósito EVA 25/C30B.

Com relação à argila C30B (Figura 4.13.a) as bandas em 3630 e 3400 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações O-H do silicato e de água, respectivamente; em 1636 cm^{-1} está presente a banda relacionada à deformação das ligações O-H, em 1048 cm^{-1} ao estiramento das ligações Si-O-Si do silicato e em 918 cm^{-1} à deformação das ligações Al-OH-Al do aluminato.

Todas estas bandas estão relacionadas às ligações presentes na montmorilonita. As bandas em 2926, 2852 e 1470 cm^{-1} correspondem às vibrações das ligações C-H dos grupos metílenos presentes na estrutura química do surfactante.

Com relação ao EVA, a banda em 3457 cm^{-1} corresponde à ressonância das ligações C=O, as bandas em 2920 e 2851 cm^{-1} às deformações axiais de C-H alifáticos (metileno), em 1740 cm^{-1} à deformação axial das ligações C=O, em 1464 e 1370 cm^{-1} à deformação angular das ligações C-H, em 1240 cm^{-1} à deformação axial de O-C(O)-C; a banda em 1020 cm^{-1} está relacionada à deformação axial de C-O-C e em 719 cm^{-1} à deformação angular assimétrica de pelo menos 4 grupos metílenos consecutivos.

Pode-se notar que as diferenças entre os espectros das matrizes (EVAs puros) e dos nanocompósitos são devido apenas à adição da nanoargila. Não há evidência de reações detectáveis por FTIR. Uma possibilidade seria a ocorrência de reações entre os grupos carbonila presente no acetato (banda a 1740 cm^{-1}) e as hidroxilas da estrutura do surfactante utilizado na modificação da argila (bandas em 3630 e 3457 cm^{-1}). Mas para todos os nanocompósitos verifica-se um comportamento similar, tanto para aqueles onde não se observou intercalação na argila (casos dos nanocompósitos de EVA 2,1 e EVA 8) quanto para o de estrutura intercalada/esfoliada (nanocompósito de EVA 25). Na Figura 4.14 há um aumento da região característica da hidroxila.

Pode-se notar que não há diferenças significativas na posição e intensidade das bandas relacionadas à hidroxila. Dessa forma, através da análise por FTIR pode-se confirmar a presença da argila nos nanocompósitos, mas não houve qualquer indicação da presença de reações químicas primárias entre os grupos funcionais presentes na estrutura do EVA e àqueles presentes no modificador orgânico da argila. Mas este resultado não exclui a possibilidade de formação de interações fortes (como pontes de hidrogênio ou forças de dipolo) entre os grupos acetato e hidroxilas do EVA e surfactante, respectivamente.

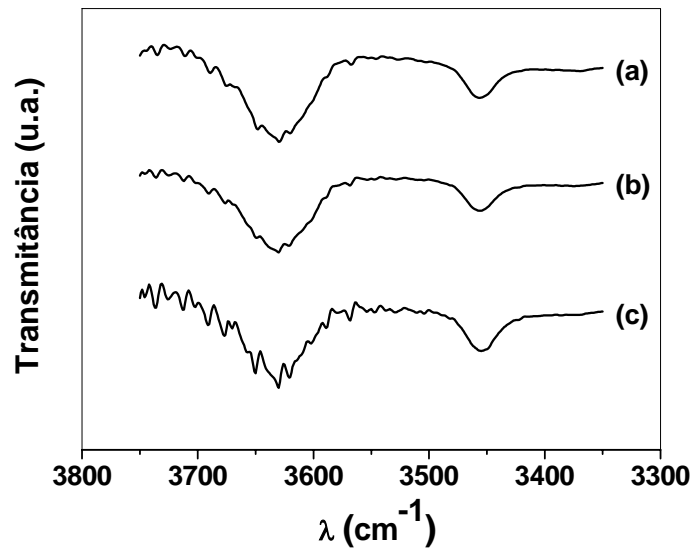


Figura 4.14 Espectros de infravermelho na região entre 3800 e 3300 cm^{-1} de (a) nanocompósito EVA 2,1/C30B, (b) nanocompósito EVA 8/C30B e (c) nanocompósito EVA 25/C30B.

4.2.3.5 Caracterização Reológica

Os resultados da caracterização reológica em regime dinâmico das matrizes e dos nanocompósitos encontram-se na Figura 4.15. Nos nanocompósitos com C30B, verifica-se uma grande mudança reológica dependendo da viscosidade da matriz. Para os EVAs de alta viscosidade (EVA 0,3 e EVA 2,1), verifica-se que G' dos nanocompósitos é maior que o da matriz, mas o comportamento tipo-líquido do sistema ainda é mantido (já que na zona terminal $G' \sim \omega^2$). Um comportamento análogo é verificado para o nanocompósito com EVA 8, de média viscosidade, embora haja um desvio maior do comportamento tipicamente de líquido, já que a G' passa a ser diretamente proporcional à frequência ($G' \sim \omega^1$). Por outro lado, os nanocompósitos com EVA 25 e EVA 150, de baixa viscosidade, apresentaram um comportamento tendendo ao tipo pseudo-sólido em baixas frequências, onde G' seria independente da frequência ($G' \sim \omega^0$).

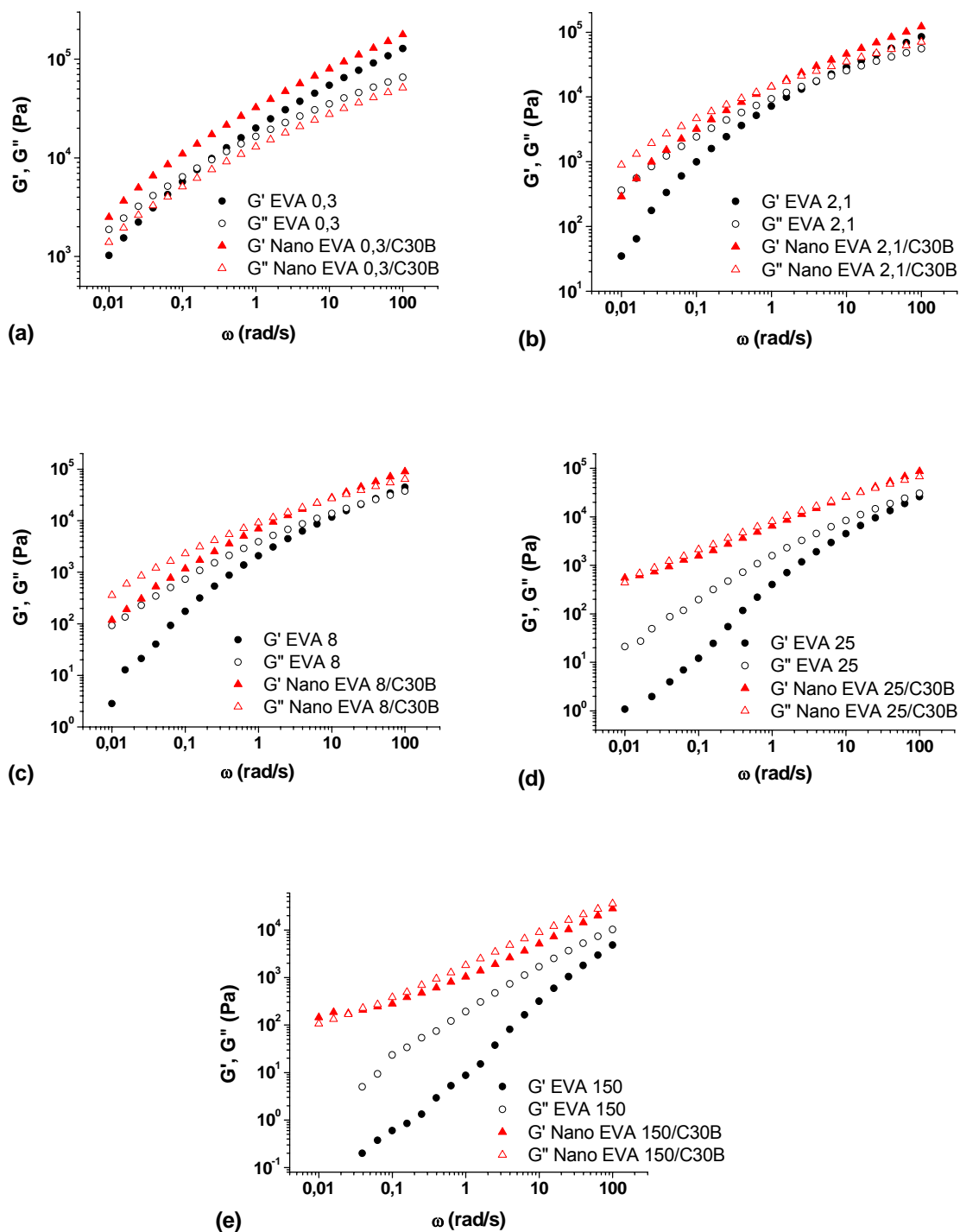


Figura 4.15 G' e G'' em função da frequência para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B, (b) EVA 2,1/C30B, (c) EVA 8/C30B, (d) EVA 25/C30B e (e) EVA 150/C30B.

O grande incremento no valor de G' em toda a faixa de frequência dos nanocompósitos de EVA 25 e EVA 150 com a argila C30B sugerem fortes interações entre a argila e a matriz além de boa dispersão, apesar de ainda não ter sido formada uma rede percolada, já que os valores de G' não são superiores aos de G'' , provavelmente por não ter se alcançado a concentração crítica de partículas para percolação destes sistemas [65].

Sabe-se que a presença de cargas com dimensões nanométricas pode levar a um aumento na viscosidade à taxa de cisalhamento zero (viscosidade Newtoniana, η_0), além de uma maior pseudoplasticidade quando o nanocompósito apresenta uma estrutura intercalada e/ou esfoliada e com boa dispersão, podendo-se verificar a presença de um comportamento pseudo-sólido [39, 43, 65]. Alguns autores [64, 69] têm usado as curvas de viscosidade complexa em função da frequência para explicar o comportamento pseudoplástico de nanocompósitos em função da morfologia intercalada e/ou esfoliada. Mais recentemente, Durmus et al. [70] verificaram que o aumento de viscosidade complexa na região de baixas frequências reflete o efeito das interações e da dispersão da argila na matriz. A Figura 4.16 apresenta os resultados de viscosidade complexa em função da frequência para os nanocompósitos de EVA/C30B.

Para as curvas de viscosidade em função da frequência, na região pseudoplástica, a expressão de lei de potências pode ser escrito como:

$$\eta^* = k.\omega^{n'} \quad (4.3)$$

onde η^* é a viscosidade complexa, k é um fator pré-exponencial específico da amostra, ω é a frequência de oscilação em uma dada faixa de frequências e n' é o expoente de pseudoplasticidade. O valor de n' é uma medida semi-quantitativa da dispersão da argila na fase polimérica e pode ser obtido diretamente pela inclinação da reta obtida pelo gráfico de $\log(\eta^*)$ em função de $\log(\omega)$ [70].

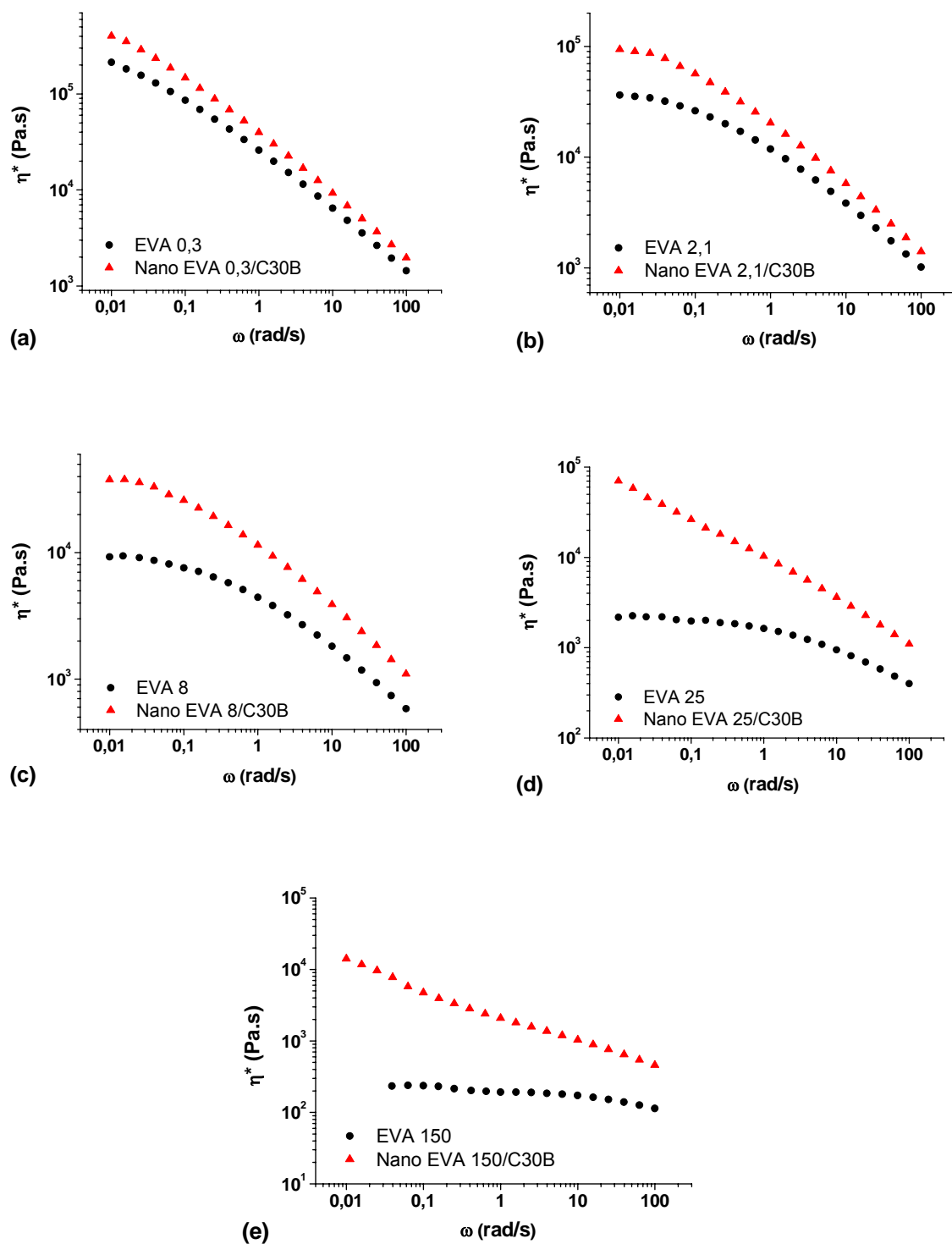


Figura 4.16 Viscosidade complexa em função da frequência para os sistemas (a) EVA 0,3/C30B, (b) EVA 2,1/C30B, (c) EVA 8/C30B, (d) EVA 25/C30B e (e) EVA 150/C30B.

Os nanocompósitos produzidos com a argila C30B apresentaram sempre viscosidade maior que suas matrizes. Além disso, especificamente os nanocompósitos das matrizes EVA 25 e EVA 150 apresentaram pseudoplasticidade em baixas frequências, característico de um comportamento pseudo-sólido, em contraposição ao comportamento Newtoniano apresentado por suas matrizes na mesma faixa de frequência. No entanto, nesta condição de mistura não foi formada uma rede percolada.

A avaliação da qualidade de dispersão dos nanocompósitos, através do expoente de pseudoplasticidade obtido segundo a equação 4.3, foi feita na faixa de frequências de 0,01 a 0,02512 rad/s devido à pequena extensão do platô Newtoniano das matrizes de EVA de baixo IF. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

De um modo geral, pode-se comparar os valores de expoente de pseudoplasticidade (n') para diferentes nanocompósitos preparados nas mesmas condições de processamento e teores de argila para se entender como varia a dispersão da argila dependendo das interações com a matriz polimérica e/ou presença de compatibilizantes [70]. Um maior valor de n' estaria associado a um comportamento pseudoplástico mais acentuado e a uma melhor dispersão do sistema. Nos sistemas EVA/C30B há uma tendência de maior pseudoplasticidade mesmo nos sistemas com matrizes de alta viscosidade, sendo que a maior pseudoplasticidade é verificada para os sistemas com as matrizes de baixa viscosidade, EVA 25 e EVA 150. Espera-se, portanto, que estes sejam os sistemas com melhor dispersão.

Os resultados da caracterização reológica dos nanocompósitos indicam que a presença de uma boa dispersão no sistema não é garantia da presença de uma morfologia esfoliada, fundamental para a obtenção de boas propriedades. A obtenção desta morfologia esfoliada depende não somente da polaridade da matriz, mas também de sua viscosidade, pois esta irá determinar o grau de mobilidade das cadeias poliméricas durante a difusão para entre as lamelas da argila e o nível de tensões de cisalhamento, que favorecerão a separação das lamelas e sua dispersão.

Tabela 4.12 Expoente de pseudoplasticidade (n') e coeficiente de correlação linear (R^2) para os nanocompósitos de EVA/C30B.

Material	- n'	R^2
EVA 0,3	0,28	0,98
Nano EVA 0,3/C30B	0,36	0,99
EVA 2,1	0,02	0,22
Nano EVA 2,1/C30B	0,08	0,98
EVA 8	0,02	0,30
Nano EVA 8/C30B	0,06	0,68
EVA 25	0,02	0,13
Nano EVA 25/C30B	0,46	0,99
EVA 150	0,05	0,85
Nano EVA 150/C30B	0,41	0,99

Verificou-se também que a viscosidade e a elasticidade dos EVAs de baixo IF (EVA 0,3; EVA 2,1 e EVA 8) são muito superiores aos valores obtidos para as matrizes de EVA 25 e EVA 150. Como as condições de processamento não foram severas (principalmente com relação à temperatura de mistura) e não foram obtidos indícios claros de reações químicas entre os grupos polares da matriz de EVA e as moléculas do modificador orgânico da argila, supõe-se que o deslocamento para maiores ângulos dos picos de difração da argila nos nanocompósitos de EVA de alta viscosidade pode estar relacionado a um processo físico de retirada do surfactante da superfície do silicato, provavelmente pela formação de ligações químicas secundárias, como pontes de hidrogênio ou dipolo-dipolo entre os grupos acetato do EVA e as hidroxilas do modificador orgânico da argila organofílica. Mesmo durante a obtenção dos concentrados de EVAs de alta viscosidade com argila C30B verificou-se a presença de interações (denotadas principalmente pelo maior torque de equilíbrio desses concentrados quando comparados aos valores verificados

para seus respectivos concentrados com argila C15A); como a viscosidade dessas matrizes de EVA nas condições de processamento foi alta, verificou-se uma maior tensão interna nos sistemas durante a mistura, o que pôde ter levado à retirada mecânica das moléculas do surfactante da superfície das camadas de argila. Sem a presença do modificador orgânico e pela maior viscosidade da matriz, as cadeias poliméricas desses EVAs não apresentaram mobilidade suficiente para se difundir para os espaços entre as camadas da argila que, pela própria interação argila-argila e pelo nível de tensões a que foram submetidas, tiveram seus espaçamentos basais diminuídos, levando também à sua aglomeração na forma de tactóides compactos.

4.3 Obtenção dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT

A partir dos resultados obtidos anteriormente, com relação às interações entre as fases PEAD/EVA e EVA/MMT, definiram-se duas composições a serem conformadas na forma de filmes tubulares:

- Nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A: durante a caracterização por reometria de torque e de placas paralelas, a blenda PEAD/EVA 8 apresentou indícios de maior compatibilidade, quando comparada as outras blendas com EVA. Um outro fator importante para a escolha desse sistema foi a maior estabilidade térmica da argila C15A, observada por TGA. Os resultados obtidos nas análises de interação entre EVA e argila mostraram que para a argila C15A o processo de intercalação é restrito, com aumento do espaçamento basal muito semelhante para todos os concentrados com EVA, independentemente da viscosidade e da polaridade da resina utilizada. Neste caso, escolheu-se o sistema onde se verificou melhores interações entre PEAD/EVA.

- Nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B: neste caso escolheu-se pelo EVA que apresentou as melhores evidências de interação com a argila organofílica C30B, com grande aumento no torque durante a mistura pela presença de estruturas intercaladas/esfoliadas. Além disso, os resultados relativos à blenda PEAD/EVA 25 sugeriram boa interação, sem indícios de incompatibilidade entre as duas resinas. Apesar do EVA 150 ter apresentado boas interações com a argila C30B, sua baixa viscosidade dificultou o processamento de sua blenda com o PEAD (na extrusora de rosca dupla, a 225°C), sendo descartado o seu uso neste projeto.

Através de mistura no estado fundido por extrusão de rosca dupla foram obtidos concentrados de EVA/MMT (75/25), nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT, na proporção nominal de 80/15/5 e também blendas de PEAD/EVA, na proporção 84,2/15,8, correspondente ao teor relativo desses materiais nos nanocompósitos. PEAD puro, blendas de PEAD/EVA e nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram conformados na forma de filmes tubulares e caracterizados buscando-se avaliar a influência da argila nanométrica nas propriedades dos filmes.

4.4 Obtenção dos filmes tubulares

Primeiramente, buscou-se conhecer as condições operacionais do equipamento utilizado para a obtenção dos filmes tubulares (extrusora de rosca única acoplada a uma matriz de sopro anelar, da Miotto).

Foram feitos ensaios para determinação das faixas de variação possíveis de serem aplicadas em cada parâmetro típico deste processo. Para tanto, utilizou-se a resina de PEAD (HF 0150) sem a incorporação de qualquer aditivo ou carga. Os resultados obtidos foram:

- Vazão (Q): é determinada fundamentalmente pelo número de rotações da rosca (N), podendo ser variada na faixa entre 10 até 100 rpm, para o PEAD utilizado nesse estudo; acima desse valor, a pressão desenvolvida atinge o valor crítico máximo especificado para a máquina.
- Posição da linha de neve (Z): devido às dimensões e projeto do equipamento e das características da resina, não foi possível observar a posição da linha de neve. Assim, tal parâmetro não pôde ser medido durante a obtenção dos filmes tubulares neste projeto.
- Razão de Sopro (BUR): devido às dimensões e projeto do equipamento e da não observação da posição da linha de neve, a faixa de valores possíveis de serem obtidos para a resina de PEAD foi estimada entre 0,8 e 1,6. $BUR < 1$ indica que o diâmetro do filme obtido é menor que o diâmetro médio da matriz. BUR é uma relação entre o raio do filme (R_f) e o raio inicial (R_i); desprezando-se a influência do inchamento do extrudado (B), nota-se que R_f é determinado pela quantidade de ar injetado para formação da bolha (Q_{ar}), da velocidade de puxamento dos rolos de colapsagem (V_p) e da vazão de material utilizada (Q); R_i pode ser considerado constante (valor médio do raio da matriz anelar).
- Razão de Estiramento (TUR): pode ser variada em ampla faixa; é a relação entre a velocidade de puxamento dos rolos de colapsagem (V_p), que no caso não depende de nenhuma outra variável de processo, e da velocidade de saída do material polimérico da matriz anelar (V_0), que é determinada pela vazão (Q) do material.

Um dos objetivos iniciais do projeto era o de avaliar a influência dos parâmetros de processo na morfologia e nas propriedades dos filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD. Como há a necessidade de manutenção da

espessura dos filmes constante para uma correta avaliação das correlações processamento-estrutura-propriedades, foram realizados testes buscando-se entender a dependência entre as condições de processamento. Para tanto, manteve-se o uso do PEAD puro, produzindo filmes com espessura constante de 50 μ m. Duas metodologias foram empregadas:

- Manutenção de BUR constante (BUR = 1), com variação da velocidade de puxamento (V_p);
- Manutenção da velocidade de puxamento constante ($V_p = 2,5\text{m/min}$), com variação do BUR.

Os dados obtidos encontram-se nas Tabelas 4.13 e 4.14. N é o número de rotação da rosca, Q é a vazão volumétrica de material, V_0 é a velocidade de saída de material na matriz anelar, V_p é a velocidade de puxamento. A vazão volumétrica foi calculada a partir da vazão mássica de material. Coletaram-se, para cada condição de operação estudada, amostras dos filmes produzidos durante o tempo fixo de 1 minuto; mediu-se a massa de cada amostra, obtendo-se valores de vazão em g/min, que posteriormente foram transformados em m^3/min através do conhecimento da densidade do PEAD. A velocidade de saída do material na matriz anelar (V_0) foi calculada através da relação:

$$Q = V_0 \cdot A_t \quad (4.4)$$

onde A_t é a área transversal ao fluxo de material. Para o caso da matriz anelar da extrusora em questão, tem-se que:

$$A_t = \frac{\pi}{4} (D_e^2 - D_i^2) = \frac{\pi}{4} \left[(80 \times 10^{-3})^2 - (78,4 \times 10^{-3})^2 \right] = 1,99 \times 10^{-4} \text{m}^2 \quad (4.5)$$

onde D_e é o diâmetro externo e D_i o diâmetro interno da matriz.

Tabela 4.13 Dados dos ensaios realizados a BUR = constante = 1.

Ensaio	N (rpm)	Q (x 10 ⁻⁶ m ³ /min)	V ₀ (m/min)	V _p (m/min)	TUR	BUR
1	25	17,5	0,088	1,5	17	1,0
2	50	34,2	0,172	3,0	17,5	1,0
3	75	52,5	0,264	4,5	17	1,0
4	100	70,1	0,350	6,0	17,2	1,0

Observou-se que ao manter BUR constante (Tabela 4.13), o aumento da velocidade de puxamento tem que ser compensada por um aumento na vazão de material para que a espessura do filme seja mantida constante. Porém, com o aumento da vazão, aumenta-se também a velocidade de saída do material na matriz, resultando em valores de TUR constantes (aumenta-se tanto V_p quanto V₀).

Tabela 4.14 Dados dos ensaios realizados a V_p = constante = 2,5 m/min.

Ensaio	N (rpm)	Q (x 10 ⁻⁶ m ³ /min)	V ₀ (m/min)	V _p (m/min)	TUR	BUR
5	40	27,2	0,137	2,5	18,2	1,0
6	50	34,7	0,174	2,5	14,4	1,2
7	60	40,7	0,205	2,5	12,2	1,4

No caso em que se variou BUR (Tabela 4.14) mantendo-se a velocidade de puxamento constante, o aumento de BUR teve que ser compensado com o aumento da vazão, que por sua vez resultou num aumento na velocidade de saída do material e, conseqüentemente, numa diminuição em TUR. Ou seja, ao

se tentar manter TUR constante, seu valor foi alterado pela necessidade do aumento na vazão.

A espessura do filme depende principalmente da vazão utilizada, BUR, TUR e inchamento do extrudado (B). Como BUR e TUR também dependem da vazão, chega-se a uma situação onde a influência de uma única variável do processo de sopro propriamente dito não pode ser obtida experimentalmente sem que algum outro parâmetro também seja variado. Dessa forma, comprovou-se a extrema dependência entre as variáveis do sopro propriamente ditas, que pode ser resumida por:

$$\text{Espessura} = f(\text{TUR}, \text{BUR}, Q, B)$$

$$Q = f(N)$$

$$\text{BUR} = \frac{R_f}{R_i} \left\{ \begin{array}{l} R_f = f(Q_{ar}, V_p, Q, B) \\ R_i = cte \end{array} \right.$$

$$\text{TUR} = \frac{V_p}{V_0} \left\{ \begin{array}{l} V_p = f(V_p) \\ V_0 = f(Q) \end{array} \right.$$

Esses estudos iniciais possibilitaram também verificar a boa processabilidade da resina de PEAD, já que foram observadas bolhas estáveis e boa regularidade dimensional dos filmes em todas as condições avaliadas. Na Figura 4.17 são apresentadas fotografias dos filmes de PEAD puro produzidos em diferentes condições de processamento.



Figura 4.17 Filmes de PEAD (50 μ m de espessura) obtidos em diferentes condições de processamento: (a) 70 rpm / BUR = 1,6 / TUR = 11; (b) 80 rpm / BUR = 1,2 / TUR = 14,5; (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.

As condições de processamento utilizadas neste projeto foram definidas de acordo com o comportamento observado durante a conformação dos filmes tubulares das blendas de PEAD/EVA. Apesar de não terem sido verificados indícios de incompatibilidade entre as fases de PEAD e EVA nos estudos realizados nas blendas produzidas por reometria de torque, o processo de extrusão-sopro desses materiais apresentou dificuldades; ao testar condições mais severas de processamento (aumentando-se TUR e BUR, por exemplo), os materiais apresentaram um comportamento de separação de fases, impossibilitando a obtenção de filmes tubulares. Mesmo em condições mais amenas, com baixos TUR e BUR, a estabilidade da bolha formada foi precária, sendo necessário o aumento da vazão de material. A modificação da temperatura de processo não alterou esse comportamento. Na Figura 4.18 são apresentadas fotografias dos filmes das blendas PEAD/EVA.

Para os filmes de nanocompósitos, verificou-se uma grande melhoria na processabilidade com a adição da argila, quando comparado ao comportamento das blendas PEAD/EVA. Tanto para o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A quanto para o de PEAD/EVA 25/C30B, a presença da nanocarga aparentemente levou a uma maior compatibilidade nos sistemas, já que bolhas estáveis e filmes com regularidade dimensional foram produzidos em uma ampla faixa de condições operacionais. Os nanocompósitos

apresentaram dificuldade de conformação apenas em condições de sopro mais severas (quando BUR foi aumentado para valores acima de 1,2 ou também pelo aumento de TUR acima de 14). Fotografias dos filmes de nanocompósitos estão apresentadas na Figura 4.19.



Figura 4.18 Filmes das blendas de PEAD/EVA (50 μ m de espessura) obtidos em diferentes condições de processamento. Blenda PEAD/EVA 8: (a) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5; (b) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5. Blenda PEAD/EVA 25: (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5, (d) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.

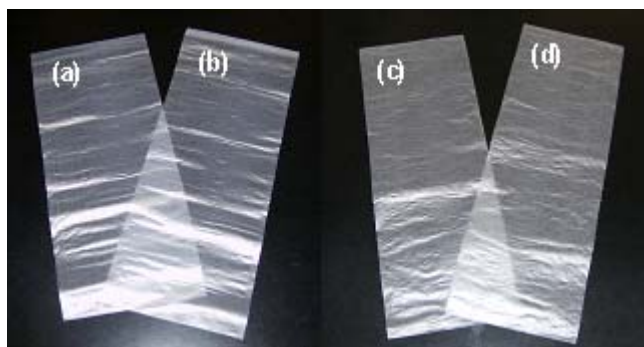


Figura 4.19 Filmes dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT (50 μ m de espessura) obtidos em diferentes condições de processamento. Nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A: (a) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5; (b) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5. Nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B: (c) 65 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5, (d) 40 rpm / BUR = 1,0 / TUR = 18,5.

Como as condições de processamento devem ser constantes para uma correta comparação dos resultados de propriedades (mecânicas, de permeação), como também para não haver diferenças de comportamento de cristalização (que alteraria a morfologia dos filmes), escolheu-se produzir os filmes de nanocompósitos e de PEAD puro apenas na condição onde se verificou estabilidade no processamento das blendas de PEAD/EVA.

Assim, os filmes avaliados neste projeto foram obtidos utilizando-se uma rotação de rosca de 80rpm, com BUR = 1 e TUR = 4, possuindo espessura média de 200 μ m. Na Figura 4.20 são apresentadas fotografias dos filmes do sistemas PEAD/EVA 8/C15A e PEAD/EVA 25/C30B estudados neste projeto.

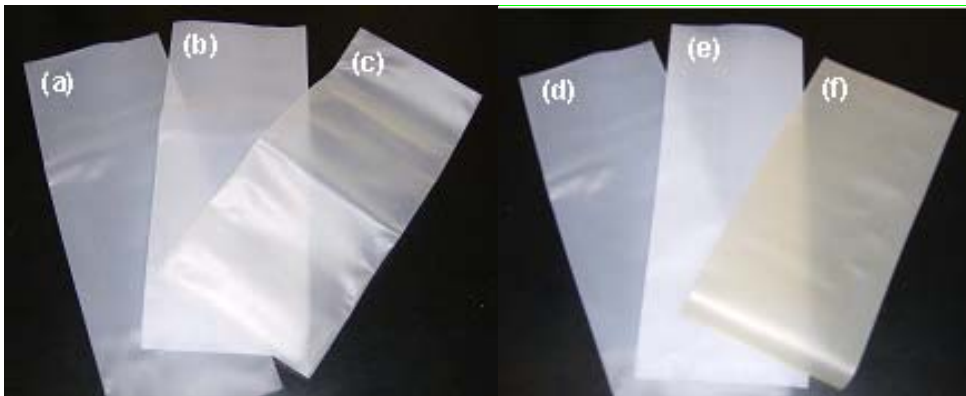


Figura 4.20 Filmes (200 μ m de espessura) de (a) PEAD, (b) Blenda PEAD/EVA 8, (c) Nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A, (d) PEAD, (e) Blenda PEAD/EVA 25 e (f) Nanocompósito PEAD/EVA 25/C30B, produzidos a 80rpm, BUR = 1,0 e TUR = 4,0.

A incompatibilidade das fases PEAD e EVA, nas condições de processamento empregadas, impossibilitou, dessa forma, a obtenção de filmes tubulares a partir de diferentes valores de BUR, TUR e Q. Sabe-se que a compatibilidade de blendas PEAD/EVA é muito dependente da morfologia gerada durante o processamento, sendo maximizada quando se utiliza baixos teores de EVA (até 20%) e razão de viscosidades próximas a 1 [9, 10]. A grande dificuldade, desta forma, são as altíssimas viscosidade e elasticidade do PEAD utilizado neste projeto, já que temperaturas muito altas tem que ser

utilizadas para que este material seja processável (acima de 220°C); nestas temperaturas, os EVAs apresentam viscosidades baixíssimas, levando a obtenção de blendas também com valores muito baixos de razão de viscosidades e, conseqüentemente, diminuindo a compatibilidade entre o PEAD e os EVAs.

4.5 Caracterização dos nanocompósitos e filmes de nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT

4.5.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Concentrados de EVA/MMT, nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT (obtidos por extrusão de rosca dupla) e filmes de nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram caracterizados por WAXS para avaliar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Na Figura 4.21 estão representados os dados obtidos para o sistema PEAD/EVA 8/C15A.

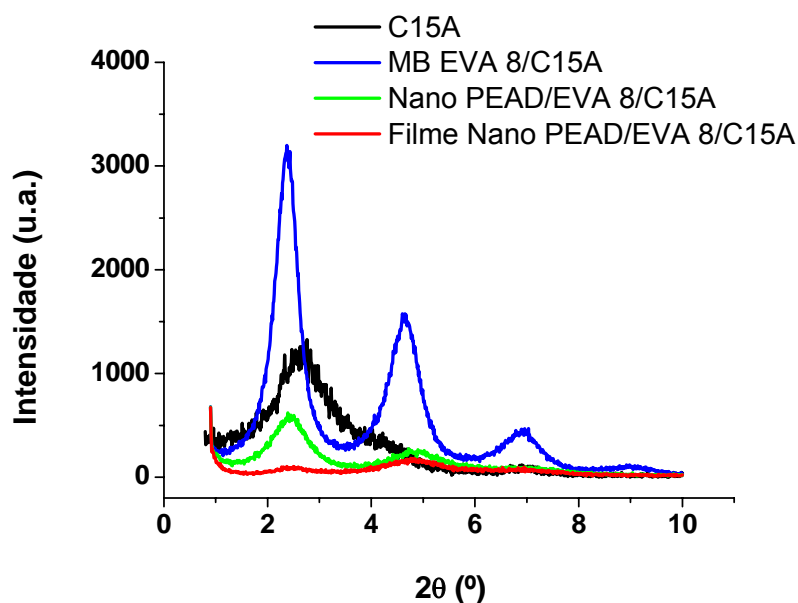


Figura 4.21 Difratogramas de raios-X para o sistema PEAD/EVA 8/C15A.

Os valores da distância basal da argila nas amostras analisadas (e calculadas a partir da equação 4.2) encontram-se na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C15A.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)
C15A	2,7	3,28
MB EVA 8/C15A	2,4	3,70
Nano PEAD/EVA 8/C15A	2,4	3,70
Filme Nano PEAD/EVA 8/C15A	2,4	3,70

Os três picos observados, por possuírem valores de 2θ que são múltiplos daquele verificado para o primeiro pico, referem-se à difração da mesma família de planos {001} da argila organofílica C15A. Assim, o processo de intercalação será analisado levando-se em consideração apenas o deslocamento do primeiro pico de difração (a menores valores de 2θ).

Pode-se observar a ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila C15A. Essa intercalação é restrita, uma vez que o modificador orgânico da argila não possui grupos polares que possam interagir com os grupos acetato presentes na estrutura do EVA 8. Além disso, nota-se que o tempo sob cisalhamento não influencia o processo de intercalação, já que após a obtenção do concentrado o material é exposto a dois processamentos consecutivos, mas mesmo assim o mesmo nível de intercalação é mantido. Isso pode ser indício de que apenas a fase EVA interage com a argila e de que, para o EVA 8, alcançou-se o nível máximo de intercalação possível nessas condições de processamento. Além disso, se ocorreu degradação do modificador orgânico durante o processamento (já que se utilizaram temperaturas superiores a 220°C, sem considerar o aquecimento viscoso), esse processo não levou à compactação das camadas de argila, já que o nível de intercalação foi mantido. A intercalação ocorreu apenas durante a produção do concentrado (realizada a temperaturas inferiores, na faixa de

estabilidade térmica do surfactante) e o aumento posterior da temperatura pode ter levado à degradação do surfactante, porém as cadeias poliméricas já tinham difundido para os espaços entre as camadas de argila, mantendo a estabilidade da estrutura formada, mesmo com o aumento de temperatura e cisalhamento.

Na Figura 4.22 estão representados os dados obtidos para o sistema PEAD/EVA 25/C30B. Os valores da distância basal da argila nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 4.16.

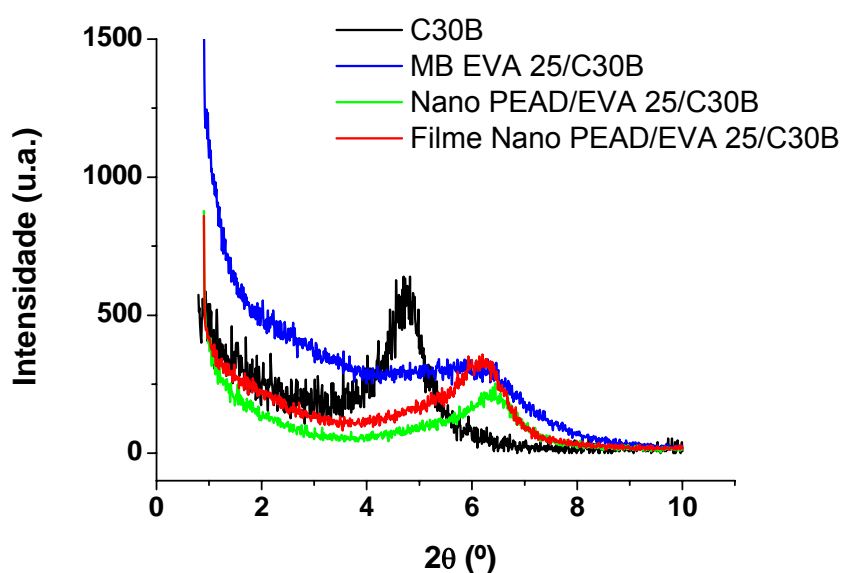


Figura 4.22 Difratomogramas de raios-X para o sistema PEAD/EVA 25/C30B.

Tabela 4.16 Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C30B.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)
C30B	4,7	1,88
MB EVA 25/C30B	6,2	1,43
Nano PEAD/EVA 25/C30B	6,2	1,43
Filme Nano PEAD/EVA 25/C30B	6,4	1,38

Para o concentrado de EVA 25/C30B nota-se a presença de um ombro na região de 2θ próximo a $6,2^\circ$, indicando que parte da argila não sofreu processo de intercalação/esfoliação. Três hipóteses podem ser responsáveis por esse comportamento: a degradação térmica do modificador orgânico em parte da argila organofílica durante o processamento, a presença de argila sem tratamento, em pequena quantidade ou a retirada das moléculas do surfactante por tensão (através da formação de interações fortes entre os grupos acetato do EVA e as hidroxilas do modificador orgânico e posterior retirada das moléculas de surfactante das camadas superficiais da argila pelo aumento da tensão do sistema). Como a temperatura de processo encontra-se abaixo da estabilidade térmica do surfactante, não deve ter ocorrido um processo de degradação intensivo. Esse mesmo concentrado produzido em reometria de torque apresentou um pico em $1,6^\circ$, indicando que a presença de fortes interações levou à obtenção de uma estrutura intercalada, com aumento do espaçamento basal da argila de 1,88 para 5,53nm. Esperava-se que esse comportamento seria observado também para o concentrado produzido por extrusão de rosca dupla, já que o maior cisalhamento imposto ao material durante sua compostagem poderia facilitar o processo de quebra e redução dos tamanhos dos tactóides da argila organofílica e, conseqüentemente, o processo de intercalação e/ou esfoliação. Porém, não foi observado nenhum pico de difração a baixo ângulo e a presença do ombro em $6,2^\circ$ impossibilita a caracterização do sistema como esfoliado. Dessa forma, a caracterização por MET é de fundamental importância para se entender a morfologia formada neste concentrado e, conseqüentemente, no nanocompósito produzido a partir da diluição deste na matriz de PEAD.

Os posteriores processamentos a altas temperaturas (até 225°C) podem ter levado à degradação térmica do modificador orgânico da argila C30B, uma vez que nas curvas de WAXS dos nanocompósitos obtidos por extrusão de rosca dupla e dos filmes de nanocompósitos há uma intensificação e melhor definição do padrão de difração do ombro verificado a $2\theta = 6,2^\circ$ no concentrado.

4.5.2 Caracterização Reológica

4.5.2.1 Reometria Capilar

Ensaio de reometria capilar foram realizados para se verificar o comportamento reológico dos materiais na faixa de cisalhamento na qual eles foram solicitados durante o processamento por extrusão. Sabe-se que a razão de viscosidades (η) é um dos principais parâmetros que influenciam na morfologia de blendas poliméricas [5, 6]. Neste estudo, para os nanocompósitos a matriz polimérica é a fase de PEAD, enquanto que a fase dispersa corresponde ao concentrado de EVA/MMT; para as blendas, a matriz também é o PEAD, enquanto que a fase dispersa é o EVA. Foram avaliados os comportamentos dos polímeros puros, das blendas PEAD/EVA, dos concentrados de EVA/MMT e dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT obtidos por extrusão de rosca dupla. Todos os materiais apresentaram comportamento de fluidos que obedecem a Lei das Potências. Para levar em consideração o perfil de fluxo não-Newtoniano dos polímeros fundidos, o valor da taxa de cisalhamento aparente foi corrigido pelo fator de correção de Rabinowitsch.

Na Figura 4.23 são apresentadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para os materiais analisados.

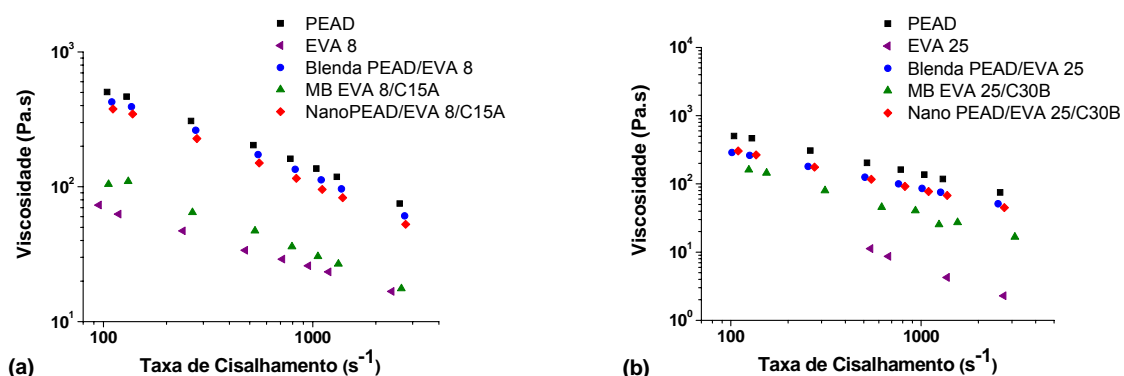


Figura 4.23 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 8/C15A e (b) PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.

Nota-se que todos os materiais apresentam comportamento pseudoplástico a altas taxas de cisalhamento; além disso, a adição de argila leva a um aumento acentuado nos valores de viscosidade dos concentrados, quando comparados aos valores dos EVAs puros. Com relação ao PEAD, a adição dos EVAs e dos concentrados de EVA/MMT pouco influenciaram no comportamento reológico quando comparado à do polímero puro.

Fez-se a regressão linear dos pontos, para cada curva, obtendo-se uma relação entre os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Extrapolou-se o comportamento para valores entre 100 e 5000s^{-1} . Na Figura 4.24 são apresentadas as curvas de variação da razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas e nanocompósitos.

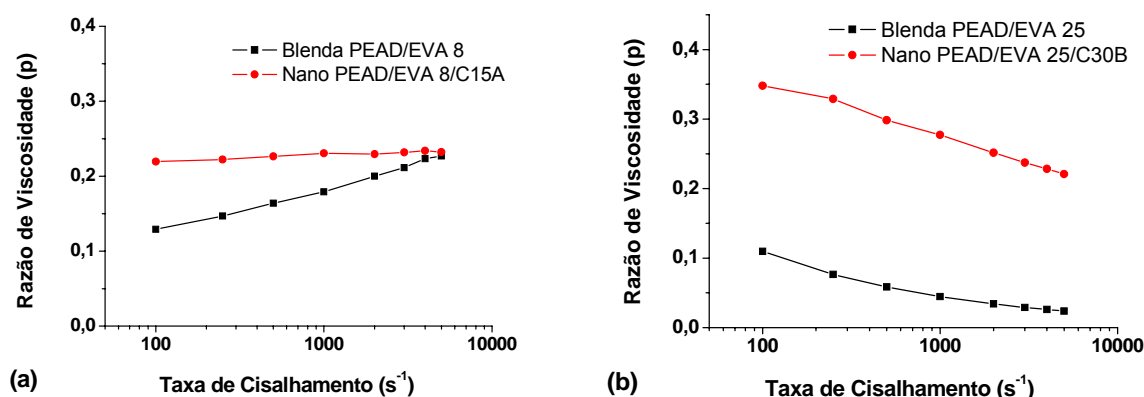


Figura 4.24 Razões de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (a) PEAD/EVA 8/C15A e (b) PEAD/EVA 25/C30B. $T = 225^{\circ}\text{C}$.

As partículas da fase dispersa tendem ao formato elíptico quando se tem baixos valores de p (inferior a unidade), tornando-se esféricas com maiores valores de p (superior a unidade), indicando uma maior dificuldade de deformação das partículas nesta condição. Essa diferença de orientação dos domínios em função de sua viscosidade se dá pelo fato de que a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. Assim, as morfologias das blendas e nanocompósitos devem ser caracterizadas por uma

alta deformação da fase dispersa (sendo que na blenda PEAD/EVA 25 essa deformação deve ser consideravelmente maior, já que para toda a faixa de taxas de cisalhamento analisadas, o valor de p é muito inferior aos demais sistemas). Além dessa deformação, a grande diferença entre a viscosidade da matriz de PEAD com relação às fases dispersas pode ter dificultado ainda mais a distribuição da fase dispersa pela matriz. Portanto, as morfologias das blendas e nanocompósitos devem ser caracterizadas pela presença de uma fase dispersa muito deformada na matriz de PEAD.

4.5.2.2 Reometria de Placas Paralelas

Análise de Dispersão

A resposta viscoelástica dos nanocompósitos depende do grau de dispersão dos agregados. Dessa forma, ensaios de G' , G'' e η^* em função da frequência foram realizados visando-se avaliar o grau de dispersão da argila organofílica nos nanocompósitos e também nos filmes tubulares de nanocompósitos. Na Figura 4.25 são apresentados os resultados de G' e G'' para o sistema PEAD/EVA 8/C15A.

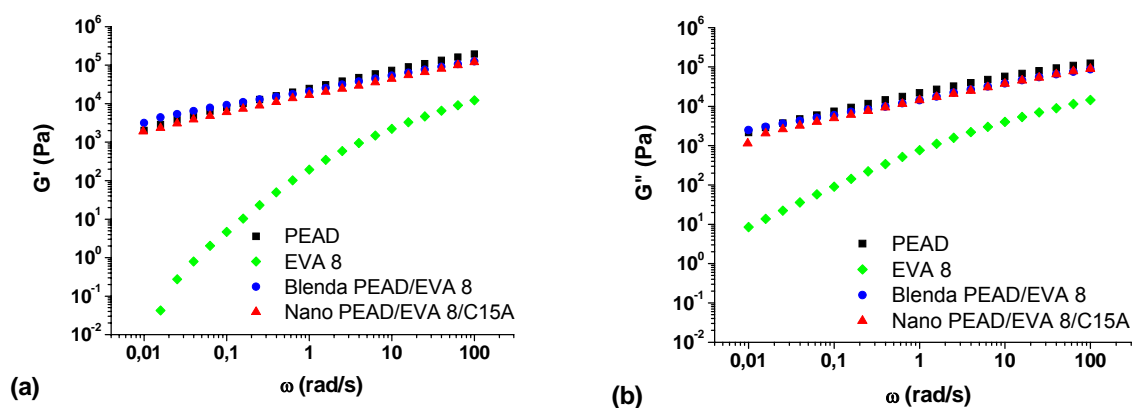


Figura 4.25 Propriedades viscoelásticas do sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) G' e (b) G'' . $T = 225^\circ\text{C}$.

Nota-se que o comportamento característico de polímeros puros, com G' proporcional a ω^2 e G'' a ω^1 , foi observado para o EVA 8; porém, para o PEAD puro, a componente elástica é muito acentuada, apresentando valor um pouco superior ao da componente viscosa em toda a faixa de frequência analisada. Para a blenda PEAD/EVA 8 e o nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A, foi verificado um comportamento muito semelhante ao do PEAD puro. A grande elasticidade do PEAD deve ter dificultado a dispersão do EVA 8 e do concentrado de EVA 8/C15A, já que suas presenças praticamente não alteram o comportamento similar a de um gel apresentado pelo PEAD puro.

Os resultados das análises do comportamento viscoelástico (G' e G'') dos filmes do sistema PEAD/EVA 8/C15A estão mostrados na Figura 4.26.

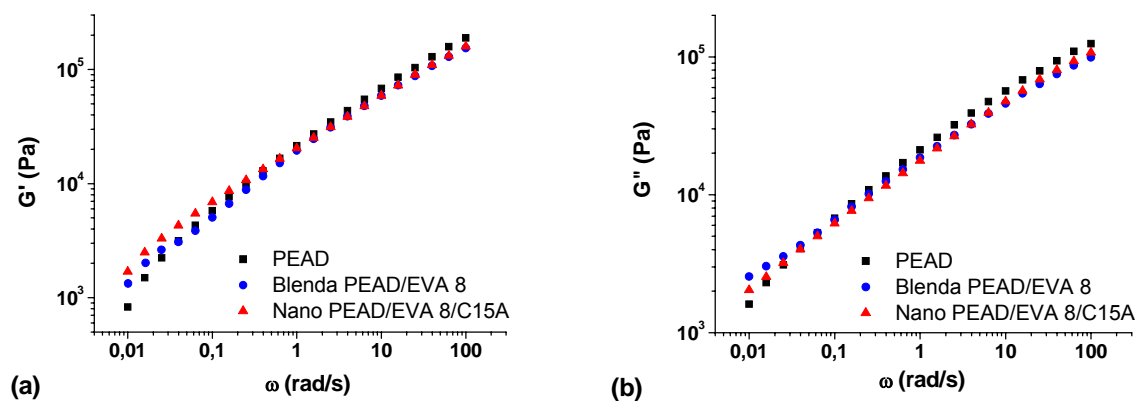


Figura 4.26 Propriedades viscoelásticas dos filmes de PEAD/EVA 8/C15A: (a) G' e (b) G'' . $T = 225^\circ\text{C}$.

Para os filmes, verificou-se uma pequena alteração do comportamento das curvas de G' em função da frequência. Na zona terminal, os valores de G' do filme de nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A se tornaram ligeiramente maiores que àqueles verificados para o PEAD, indicando que o processo de conformação dos filmes tubulares pode ter afetado a morfologia do nanocompósito, já que ele esteve sujeito a um maior tempo sob cisalhamento e também à fluxos alongacionais.

Na Figura 4.27 compara-se o comportamento viscoelástico do nanocompósito e do filme de nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A. Os símbolos preenchidos referem-se aos dados de G' em função de ω e os símbolos abertos aos dados de G'' .

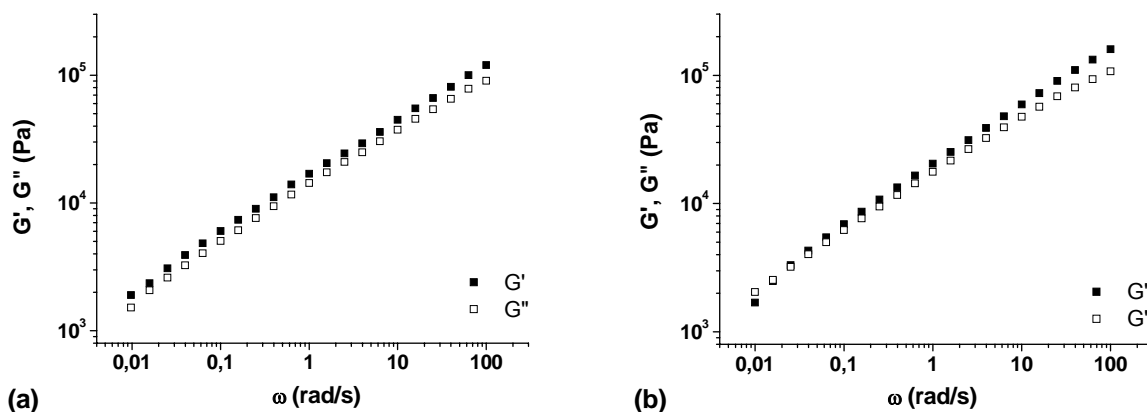


Figura 4.27 G' e G'' para (a) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A e (b) filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A. $T = 225^{\circ}\text{C}$.

Verifica-se que para toda a faixa de freqüências analisadas, os valores de G' do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A são superiores aos valores de G'' , o que poderia indicar a presença de um sistema percolado. Porém, como a inclinação das curvas é proporcional a ω^1 , o comportamento do sistema não pode ser caracterizado com pseudo-sólido, o que pode estar relacionado a um nível de dispersão inadequado da fase dispersa; sem uma boa dispersão, a percolação não pode estar presente. Assim, o comportamento desse nanocompósito é influenciado basicamente pelo comportamento anômalo do PEAD, que possui uma elasticidade muito acentuada, possivelmente pela alta massa molecular e presença de emaranhamento entre as longas cadeias poliméricas. Já para o filme, verifica-se um cruzamento entre os valores de G' e G'' na região de baixas freqüências. Esse comportamento pode estar relacionado com a orientação das cadeias obtidas durante o processo de sopro, o que alteraria o comportamento predominantemente elástico da matriz de PEAD, reduzindo o emaranhamento do sistema.

Na Figura 4.28 são apresentados os resultados de G' e G'' para o sistema PEAD/EVA 25/C30B. Devido à baixíssima viscosidade do EVA 25 na temperatura de ensaio (225°C), os dados referentes a esse polímero puro não foram obtidos (já que estavam abaixo da sensibilidade mínima do equipamento).

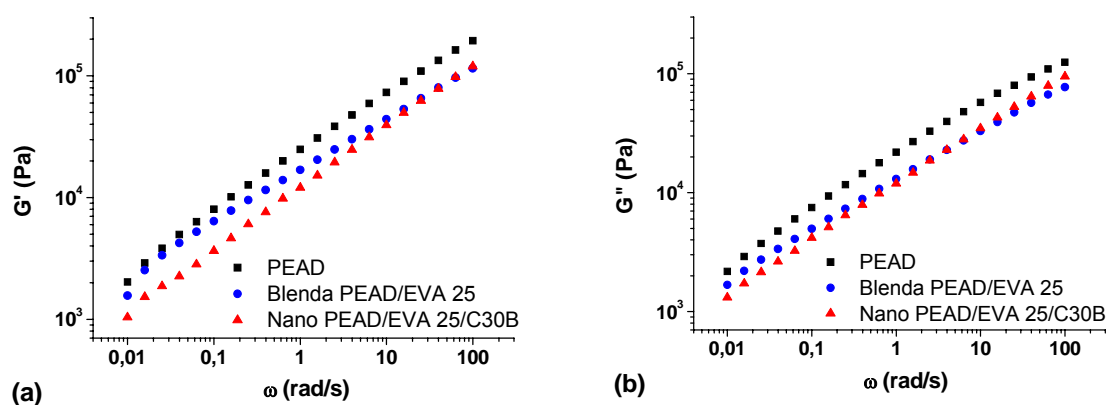


Figura 4.28 Propriedades viscoelásticas do sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) G' e (b) G'' . $T = 225^\circ\text{C}$.

Observa-se que os valores de G' e G'' da blenda e do nanocompósito são inferiores ao do PEAD em toda a faixa de frequência analisada. Tal comportamento é análogo ao de um microcompósito mal disperso; a maior polaridade do EVA 25 e a menor viscosidade do concentrado de EVA 25/C30B levaram a uma baixa interação e pior dispersão no PEAD, quando comparado ao comportamento observado para o sistema de EVA 8 e argila C15A.

Os resultados das análises do comportamento viscoelástico (G' e G'') dos filmes do sistema PEAD/EVA 25/C30B estão mostrados na Figura 4.29. O processamento posterior dos grânulos para a obtenção dos filmes mais uma vez demonstra influenciar no comportamento reológico do nanocompósito; o comportamento do nanocompósito na zona terminal (onde G' e G'' apresentam certa independência da frequência de oscilação) é característica de um pseudo-sólido, indicando que o maior tempo sob cisalhamento e a presença de fluxos elongacionais podem ter levado uma melhor dispersão do concentrado de EVA 25/C30B na matriz de PEAD.

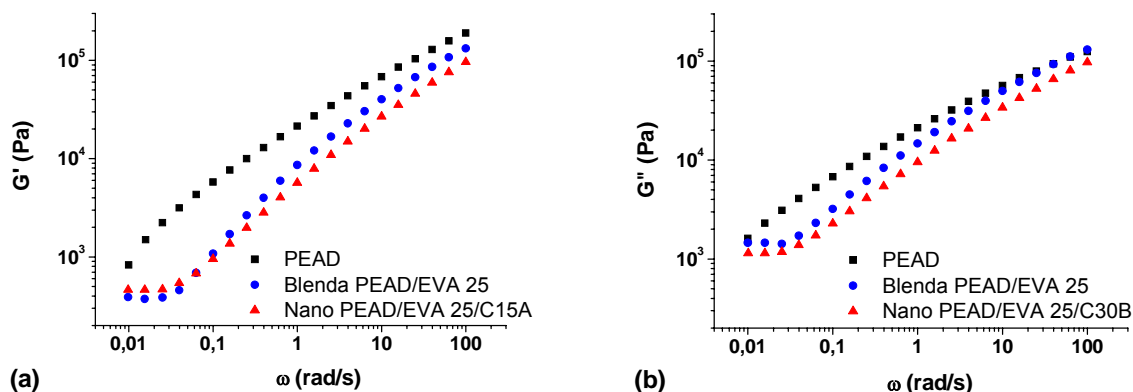


Figura 4.29 Propriedades viscoelásticas dos filmes de PEAD/EVA 25/C30B: (a) G' e (b) G'' . $T = 225^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 4.30 compara-se o comportamento viscoelástico do nanocompósito e do filme de nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B. Os símbolos preenchidos referem-se aos dados de G' em função de ω e os símbolos abertos aos dados de G'' .

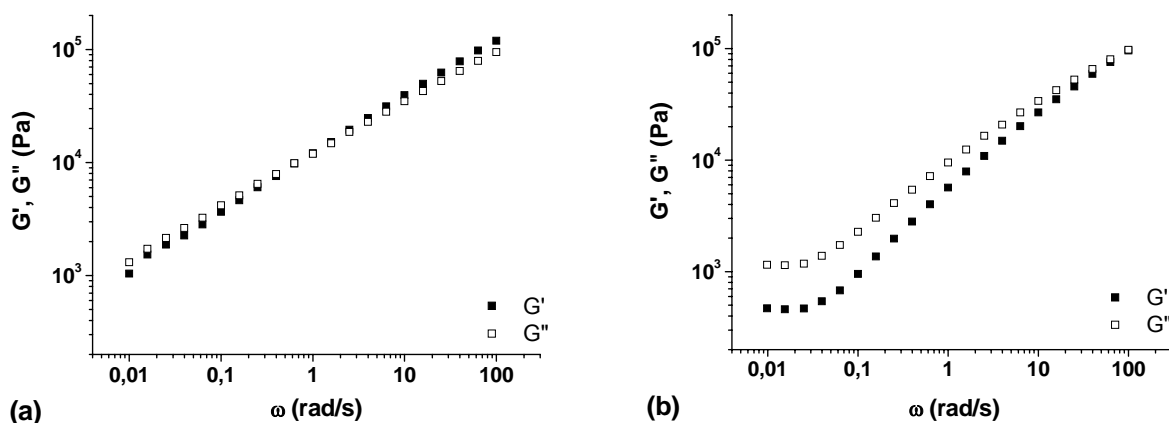


Figura 4.30 G' e G'' para (a) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B e (b) filme do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B. $T = 225^{\circ}\text{C}$.

O comportamento das curvas de G' e G'' do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B mostra um cruzamento na região de 1 rad/s; tal fato é um indicativo de que esse sistema deve possuir uma dispersão pior, quando comparado ao nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (que apresentou $G' > G''$

em toda faixa de ω - Figura 4.27). Com relação ao filme, apesar de apresentar indícios de um comportamento pseudo-sólido, não foi verificada a presença de percolação, já que os valores de G' são inferiores aos valores de G'' em toda a faixa de frequência; mais uma vez, a presença de fluxos elongacionais durante o processamento e, conseqüentemente, de orientação das cadeias poliméricas no filme levou a uma alteração do comportamento predominantemente elástico da matriz de PEAD.

Nas Figuras 4.31 e 4.32 estão apresentados os dados de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência, para os sistemas de PEAD/EVA 8/C15A e PEAD/EVA 25/C30B, respectivamente.

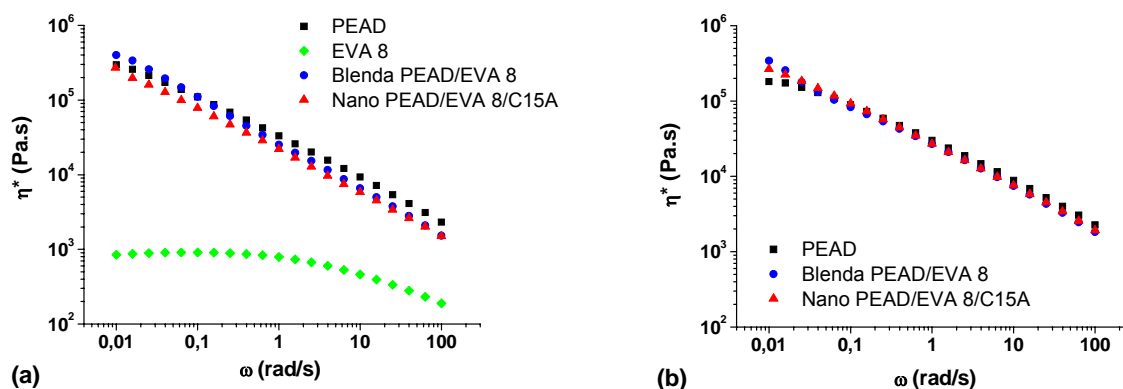


Figura 4.31 Viscosidade complexa em função da frequência para o sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) grânulos e (b) filmes. $T = 225^\circ\text{C}$.

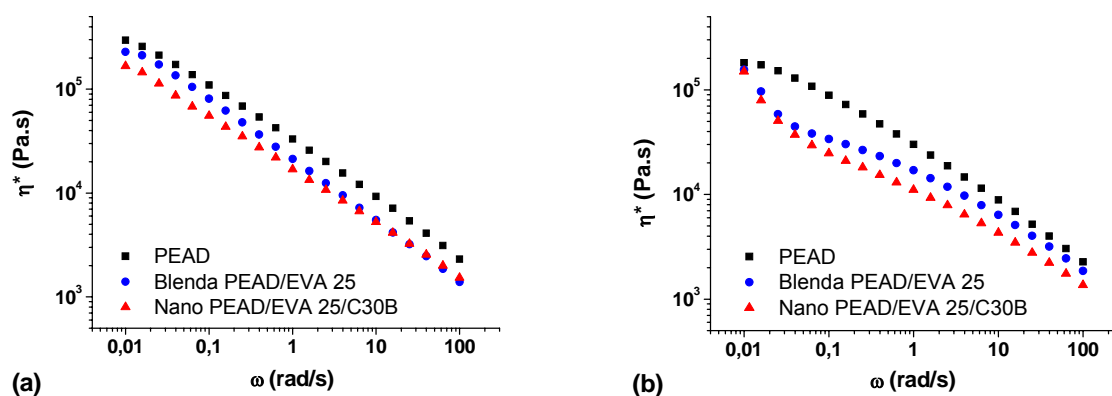


Figura 4.32 Viscosidade complexa em função da frequência para o sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) grânulos e (b) filmes. $T = 225^\circ\text{C}$.

A avaliação da qualidade de dispersão dos nanocompósitos e filmes de nanocompósitos foi feita através do expoente de pseudoplasticidade obtido segundo a equação 4.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 Expoente de pseudoplasticidade (n') e coeficiente de correlação linear (R^2) para os materiais analisados.

Material	-n'	R²
PEAD	0,43	0,99
EVA 8	0,03	0,87
Blenda PEAD/EVA 8	0,57	0,99
Nano PEAD/EVA 8/C15A	0,52	0,99
Blenda PEAD/EVA 25	0,46	0,98
Nano PEAD/EVA 25/C30B	0,50	0,99
Filme PEAD	0,19	0,92
Filme Blenda PEAD/EVA 8	0,70	0,99
Filme Nano PEAD/EVA 8/C15A	0,40	0,99
Filme Blenda PEAD/EVA 25/C30B	1,06	0,99
Filme Nano PEAD/EVA 25/C30B	1,18	0,99

Como mencionado anteriormente, um maior valor de n' estaria associado a um comportamento pseudoplástico mais acentuado e a uma melhor a dispersão do sistema. Assim, pode-se notar que com relação à dispersão dos nanocompósitos, o de PEAD/EVA 8/C15A deve possuir um estado de dispersão ligeiramente superior ao do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B; esse estado de dispersão, porém, não deve ser satisfatório, já que não se verificou um aumento da viscosidade do nanocompósito quando comparado com a matriz de PEAD pura. Com relação aos filmes, o sistema PEAD/EVA 25/C30B parece ser mais afetado pelo processamento, verificando-

se grande mudança no valor do expoente de pseudoplasticidade, quando comparado ao valor do nanocompósito na forma de grânulo.

As grandes viscosidade e elasticidade da matriz de PEAD, aliada a razões de viscosidades baixas entre os concentrados de EVA/MMT e o PEAD, não favoreceram a obtenção de nanocompósitos com morfologia homogênea e bem dispersa; assim, a análise de dispersão dos nanocompósitos e filmes de nanocompósitos através do comportamento reológico foi dificultada. Todas as observações levantadas devem ser comparadas com resultados de avaliação por MET, que permite a observação direta da morfologia e estado de dispersão; para sistemas onde a matriz possui viscosidade e elasticidade relativamente baixas, sabe-se que o comportamento reológico é um indicativo confiável do estado de dispersão dos nanocompósitos [39, 64, 65, 69, 70]. Outro fator que dificulta a análise de dispersão dos filmes de nanocompósitos é a presença de orientação biaxial; durante o ensaio reológico, os filmes acabam sofrendo um processo de relaxação de tensão, o que influencia nos dados medidos.

Análise da Estabilidade Estrutural

Para avaliar a estabilidade estrutural dos nanocompósitos estudados realizaram-se ensaios de viscosidade em função do tempo, em regime dinâmico. Foram avaliados os materiais produzidos durante a extrusão de rosca dupla e também os filmes tubulares. Os dados obtidos com relação ao sistema PEAD/EVA 8/C15A estão apresentados na Figura 4.33.

Pode-se verificar que todos os materiais do sistema PEAD/EVA 8/C15A são estáveis estruturalmente quando solicitados à frequência e amplitude de oscilação constantes, já que não foram verificadas alterações significativas nos valores de viscosidade. As estruturas, tanto dos materiais na forma de grânulos quanto dos filmes, não se mostraram dependentes da frequência ou duração do ensaio reológico.

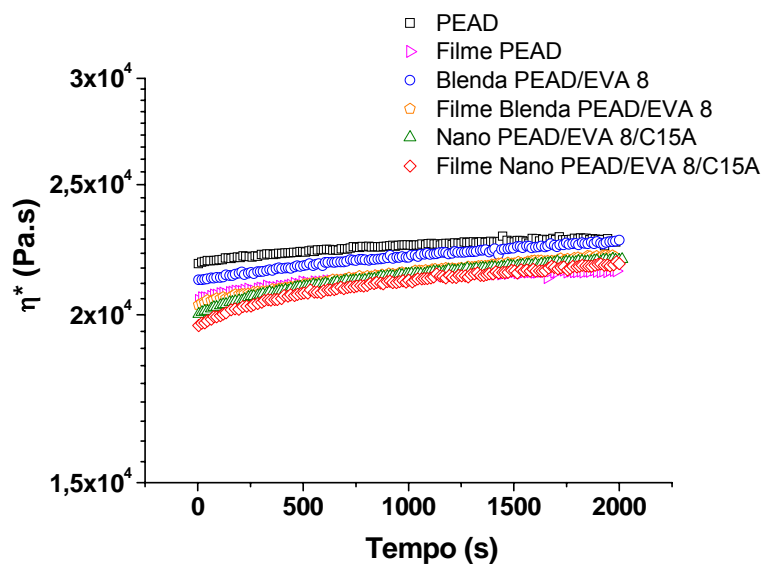


Figura 4.33 Viscosidade em função do tempo para o sistema PEAD/EVA 8/C15A. T = 225°C.

Na Figura 4.34 são apresentados os comportamentos relativos ao sistema PEAD/EVA 25/C30B.

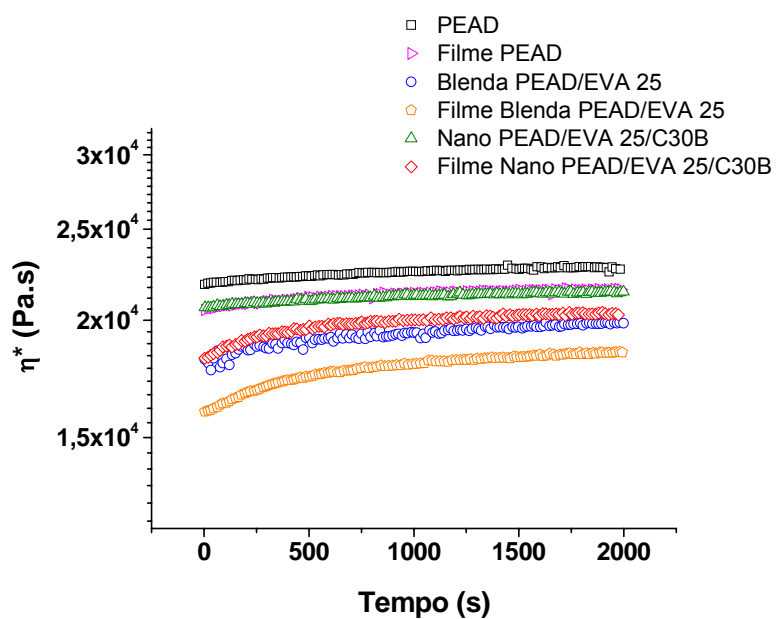


Figura 4.34 Viscosidade em função do tempo para o sistema PEAD/EVA 25/C30B. T = 225°C.

As viscosidades de todos os materiais não apresentaram variação significativa durante o ensaio; assim, suas estruturas podem ser consideradas estáveis nas condições de ensaio utilizadas.

É importante ressaltar que todos os filmes apresentaram viscosidade inferior quando comparado aos valores obtidos para seus respectivos materiais na forma de grânulos. O processo de conformação utilizado leva à orientação biaxial das cadeias poliméricas, o que diminui o nível de interações físicas (enrosocos) entre as moléculas. Assim, a resistência ao fluxo no estado fundido para as amostras na forma de filmes é reduzida. O ligeiro aumento na viscosidade verificada durante a análise para todos os filmes deve estar relacionada à relaxação da estrutura do filme durante o ensaio reológico.

4.5.3 Caracterização Morfológica

4.5.3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

Os filmes das blendas PEAD/EVA e dos nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram observados através de Microscopia Ótica de Luz Polarizada para avaliar suas morfologias superficiais. As micrografias referentes ao sistema PEAD/EVA 8/C15A estão apresentadas na Figura 4.35.

Pode-se observar claramente a presença de uma morfologia mais grosseira na blenda PEAD/EVA 8, o que pode ser um indício de certa incompatibilidade entre as fases, levando à presença de maiores tensões interfaciais. Já para o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, a morfologia observada por MOLP foi mais refinada, indicando que a presença da argila levou à redução das tensões superficiais; aparentemente, a argila pode ter atuado na compatibilização entre as fases de PEAD e EVA 8.

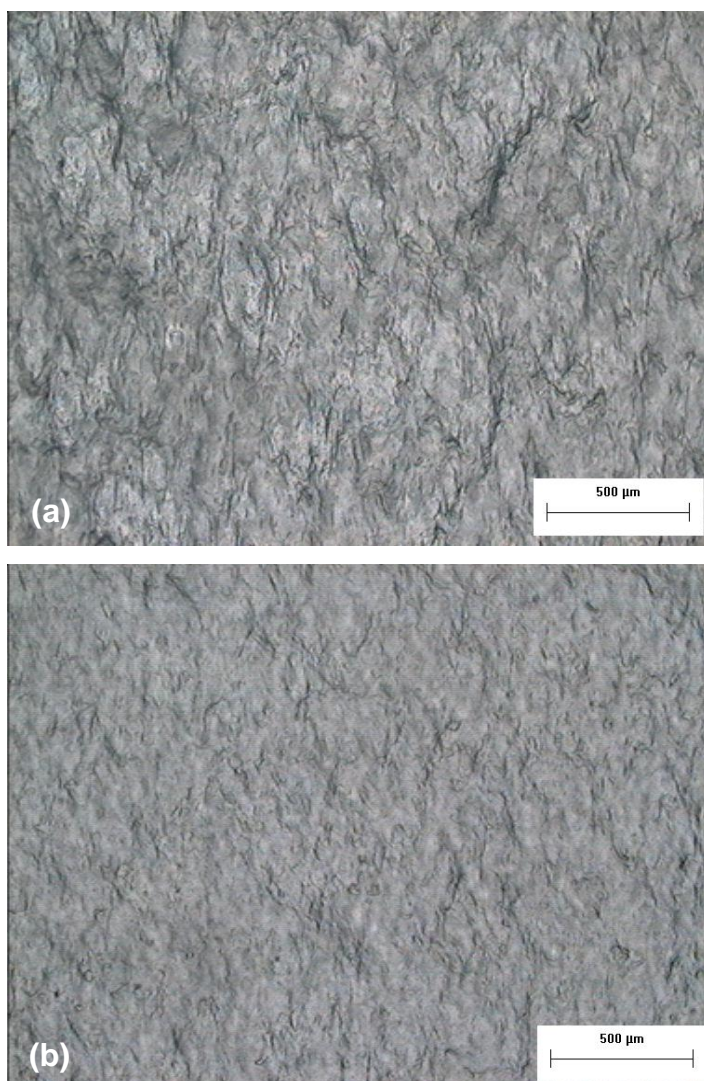


Figura 4.35 Micrografias dos filmes de (a) blenda PEAD/EVA 8 e (b) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A.

As micrografias referentes ao sistema PEAD/EVA 25/C30B estão apresentadas na Figura 4.36.

Pode-se verificar que a morfologia da blenda PEAD/EVA 25 também é grosseira, indicando inclusive uma incompatibilidade maior que àquela verificada para a blenda PEAD/EVA 8. Tal fato pode estar relacionado com a baixíssima viscosidade do EVA 25 na temperatura de processamento utilizada (levando à uma razão de viscosidade baixa, como já avaliado anteriormente) e também ao maior teor de grupos acetato de vinila (28%, ante os 19% presentes no EVA 8), o que gera uma menor afinidade entre as fases PEAD/EVA 25.

Mais uma vez a adição da argila organofílica levou à obtenção de uma morfologia superficial do filme mais refinada; a adição de argila pode ter levado a uma diminuição da tensão superficial, além de uma maior viscosidade do concentrado com relação ao EVA puro; o aumento da razão de viscosidade também é um fator que auxilia para a melhoria da morfologia gerada.

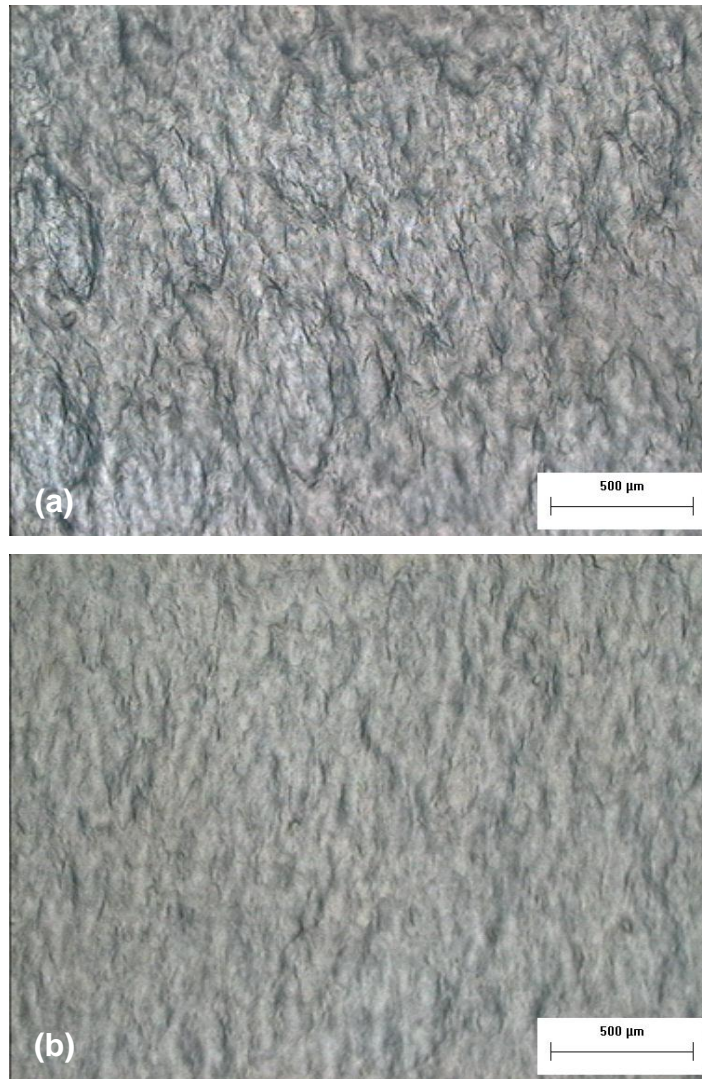


Figura 4.36 Micrografias dos filmes de (a) blenda PEAD/EVA 25 e (b) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B.

Essas observações estão de acordo com o comportamento observado durante o processo de obtenção dos filmes tubulares. Durante o sopro dos filmes das blendas PEAD/EVA, não foi observada uma boa estabilidade da

bolha formada e, ao se tentar aumentar as razões de sopro e de estiramento utilizadas, verificou-se um processo de separação de fases, impedindo a obtenção de filmes em outras condições operacionais. Esse comportamento foi mais acentuado para a blenda PEAD/EVA 25. Já com a adição de argila, os dois nanocompósitos apresentaram uma maior estabilidade durante o processo de sopro, sem observação de separação de fases ao modificar as condições de processo.

4.5.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens topográficas superficiais foram obtidas através da análise dos filmes de PEAD, blendas PEAD/EVA e nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT por microscopia de força atômica (AFM) no modo contato intermitente. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 4.37. Pode-se verificar que a topografia superficial dos filmes foi muito afetada pela presença do EVA e também da argila. Com o auxílio do *software* Nanoscope IIIa, calculou-se a rugosidade superficial média (RMS) dos filmes, cujos valores encontram-se na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Rugosidade superficial média dos filmes.

Filme	RMS (nm)
PEAD	353 ± 3
Blenda PEAD/EVA 8	315 ± 10
Nano PEAD/EVA 8/C15A	161 ± 6
Blenda PEAD/EVA 25	239 ± 11
Nano PEAD/EVA 25/C30B	241 ± 7

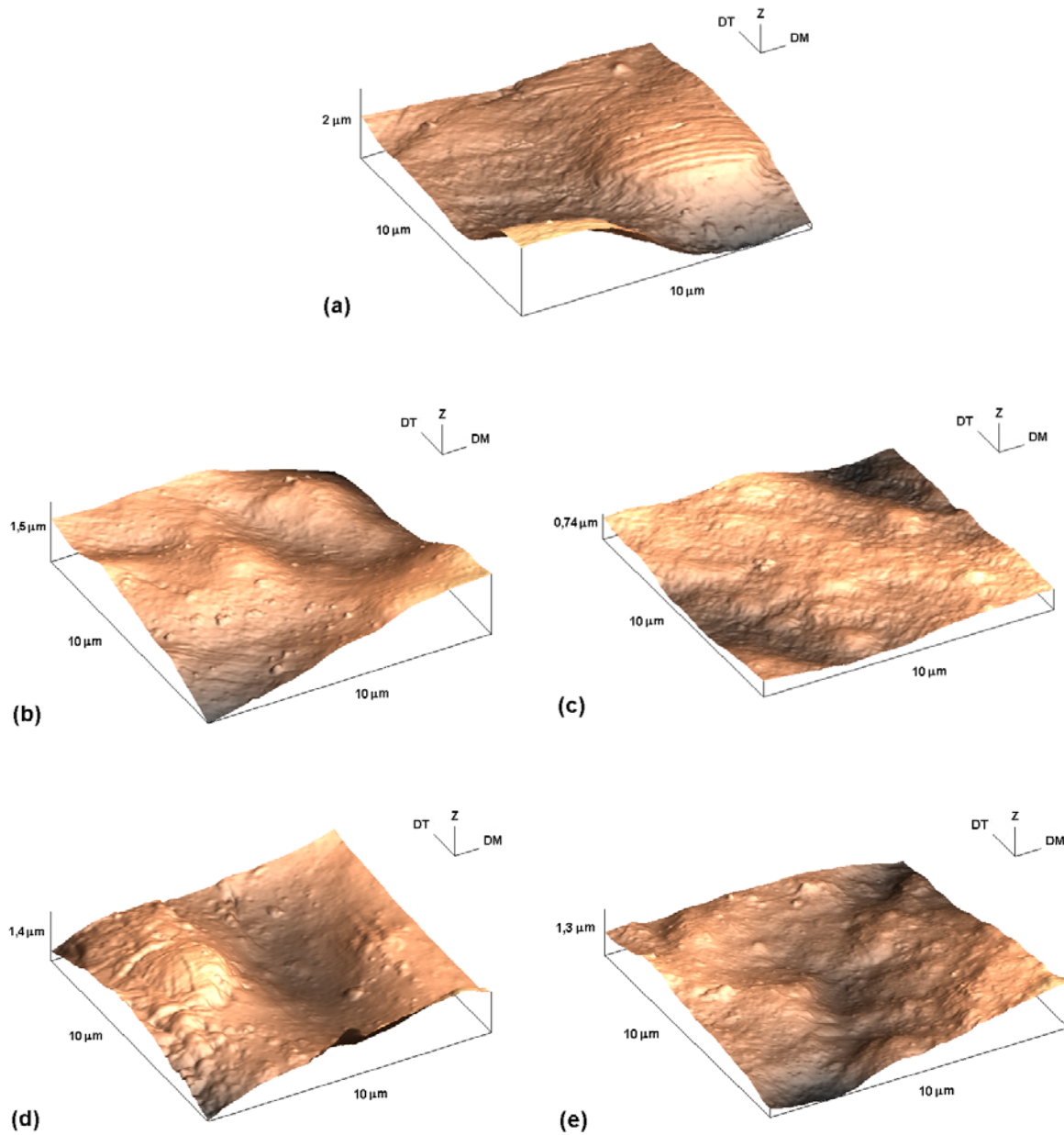


Figura 4.37 Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes de (a) PEAD puro, (b) Blenda PEAD/EVA 8, (c) nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, (d) blenda de PEAD/EVA 25 e (e) nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B.

Para o sistema PEAD/EVA 8/C15A, a adição da argila levou à obtenção de filmes com menores rugosidades superficiais, nas condições de processamento utilizadas, quando comparado às rugosidades dos filmes de

PEAD e da blenda PEAD/EVA 8. Com relação ao sistema PEAD/EVA 25/C30B, a presença da argila aparentemente não foi responsável pela diminuição da rugosidade superficial, já que o valor de rugosidade do nanocompósito foi muito próximo ao da blenda PEAD/EVA 25. Sabe-se que a rugosidade superficial está relacionada com a deformação recuperável do material e também com as propriedades óticas apresentadas pelos filmes [47]. Uma alta rugosidade está relacionada com a presença de esferulitos grandes e grosseiros, gerando uma maior opacidade no filme. Esse padrão de cristalização está presente em materiais com baixa deformação recuperável (γ_r), já que o tempo de relaxação neste caso é curto, o que permite que as moléculas cristalizem rapidamente, sem influência de tensões elongacionais. Esse deve ser o comportamento do filme de PEAD. Para a blenda PEAD/EVA 8, a rugosidade superficial medida foi inferior ao do filme de PEAD, indicando que a presença do EVA (um material de menor cristalinidade e comportamento mais borrachoso) alterou a cinética de cristalização do PEAD; provavelmente, a adição de EVA levou a um aumento da γ_r , resultando em um tempo de relaxação das moléculas mais longo; a cristalização deve ter ocorrido na presença de tensões elongacionais, formando estruturas cristalinas menores, mais finas e orientadas. Com a adição de argila, esse comportamento deve ter sido maximizado, já que a rugosidade do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A foi a menor entre os sistemas avaliados. Para o caso da blenda PEAD/EVA 25, o comportamento observado foi o mesmo da blenda com EVA 8; porém, a adição de argila aparentemente não influenciou a rugosidade do filme.

4.5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e o estado de dispersão da argila nos nanocompósitos e filmes de nanocompósitos foram avaliados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A

A Figura 4.38 apresenta a micrografia obtida analisando-se uma amostra do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A produzido por extrusão de rosca dupla após processo de coramento com RuO_4 , a um aumento de 25000x.

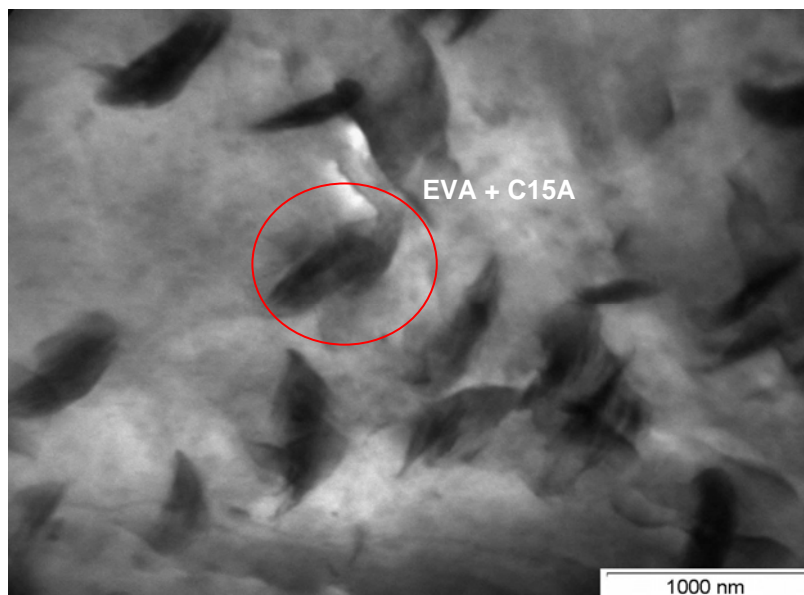


Figura 4.38 Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 25000x.

O coramento com RuO_4 evidencia a presença do EVA (regiões escuras). Pode-se notar que o concentrado de EVA 8/C15A se encontra bem disperso na matriz de PEAD, apresentando uma grande deformação, como esperado, já que a razão de viscosidades na faixa de taxas de cisalhamento presentes durante a extrusão do nanocompósito é baixa (ver Figura 4.24). Observa-se também que a argila está predominantemente presente no EVA, já que não são observadas grandes quantidades do silicato na matriz de PEAD.

Na Figura 4.39 é apresentada uma micrografia de MET (com coramento de RuO_4) de uma região interfacial com um aumento de 66000x. Observa-se que, além de estar predominantemente presente no EVA, a argila migrou para a interface. Tal fato explica a melhor processabilidade observada do nanocompósito quando comparado à blenda; a migração da argila alterou as

interações interfaciais entre o PEAD e o EVA, auxiliando na compatibilização do sistema. Essa migração pode estar relacionada com o tipo de modificação orgânica presente na argila; o surfactante apolar deve apresentar melhores interações com as seqüências etilênicas do EVA e do PEAD.

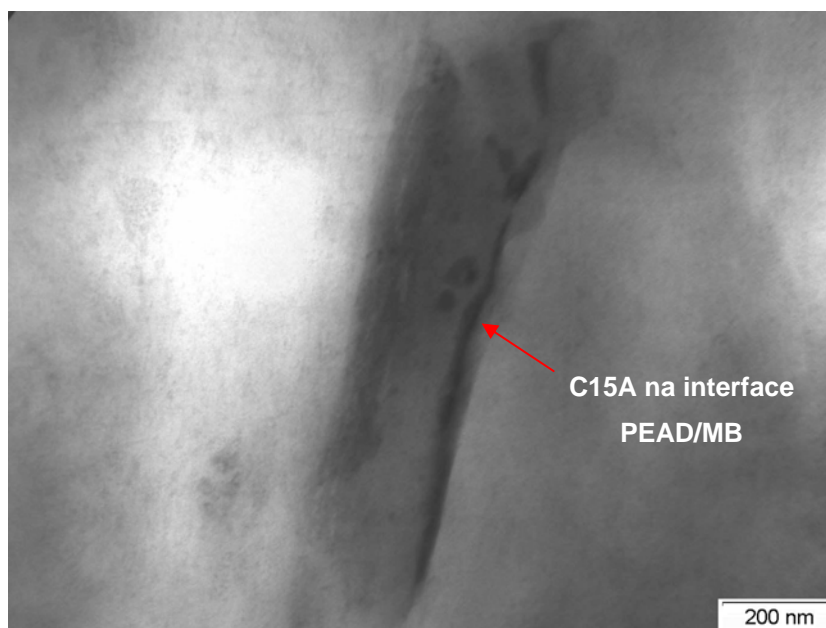


Figura 4.39 Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x.

Buscando-se avaliar o estado de dispersão e intercalação/esfoliação da argila, o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A foi caracterizado através de MET também sem o uso de coramento. Dessa forma, a fase mais escura presente nessas micrografias representa a fase inorgânica de C15A. Na Figura 4.40 são apresentadas micrografias deste nanocompósito com um aumento de 40000x. Nota-se que a argila organofílica C15A encontra-se bem dispersa. Além disso, podem ser observados tanto tactóides de argila quanto estruturas intercaladas e esfoliadas (estas em menor quantidade). Essa morfologia está coerente com os resultados da análise por WAXS deste sistema (Figura 4.21). As camadas de argila esfoliadas encontram-se na fase de PEAD. Provavelmente, durante o processo de mistura na extrusora de rosca dupla, uma pequena parte da argila intercalada no EVA migrou para o PEAD e, devido

a maior viscosidade deste material na temperatura de processamento houve uma maior delaminação das camadas de argila pelo maior estado de tensão e cisalhamento. Esse processo de delaminação pode ser observado na Figura 4.41.

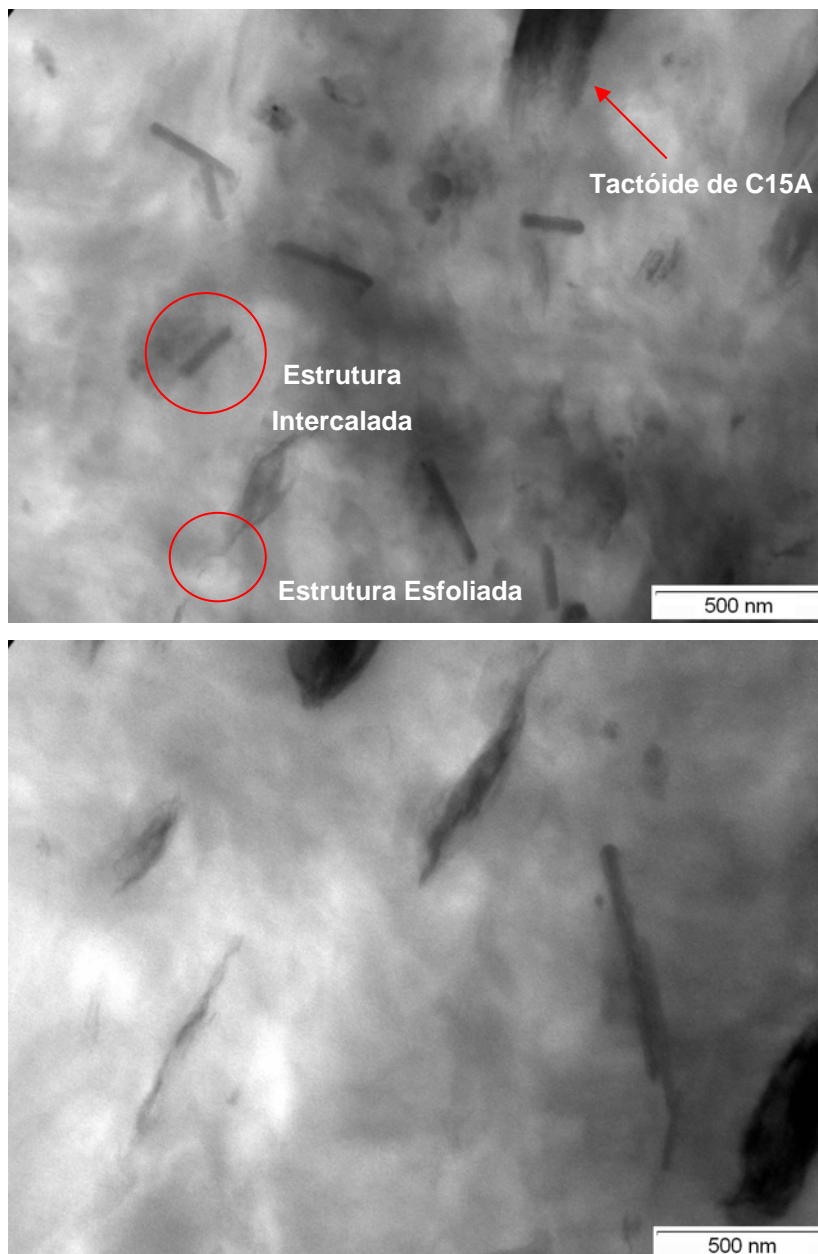


Figura 4.40 Micrografias de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 40000x, sem coramento com RuO_4 .

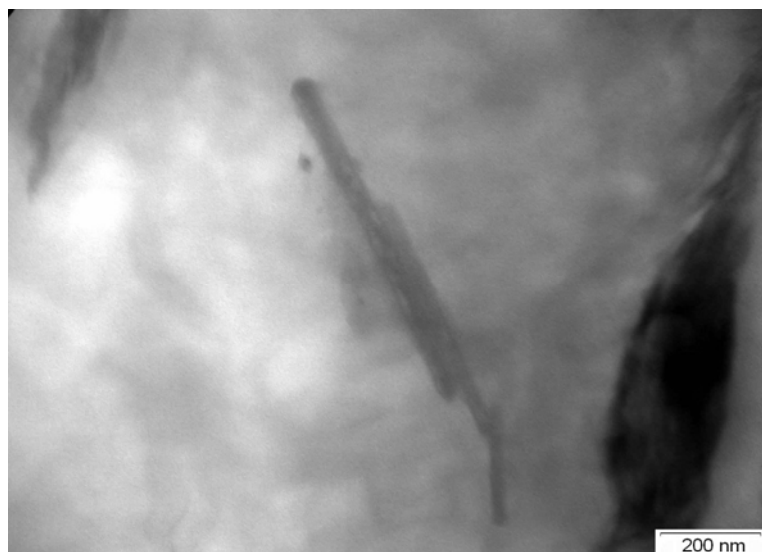


Figura 4.41 Delaminação das camadas da argila organofílica C15A, observada através de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x, sem coramento com RuO_4 .

Avaliou-se também o filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, buscando-se entender a influência do processamento de extrusão de filmes tubulares na morfologia do nanocompósito. Na Figura 4.42 é apresentada uma micrografia do filme, com coramento de RuO_4 , a um aumento de 15000x.

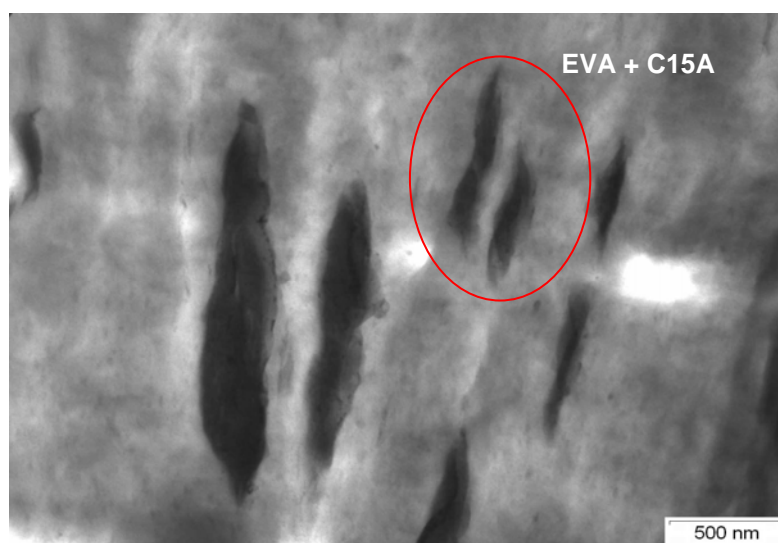


Figura 4.42 Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA8/C15A (80/15/5), com aumento de 15000x.

Pode-se observar que houve uma maior deformação e orientação do concentrado de EVA 8/C15A devido ao processo de extrusão-sopro para obtenção do filme tubular. A localização preferencial da argila no nanocompósito pode ser observada na Figura 4.43, com coramento de RuO_4 e aumento de 66000x.

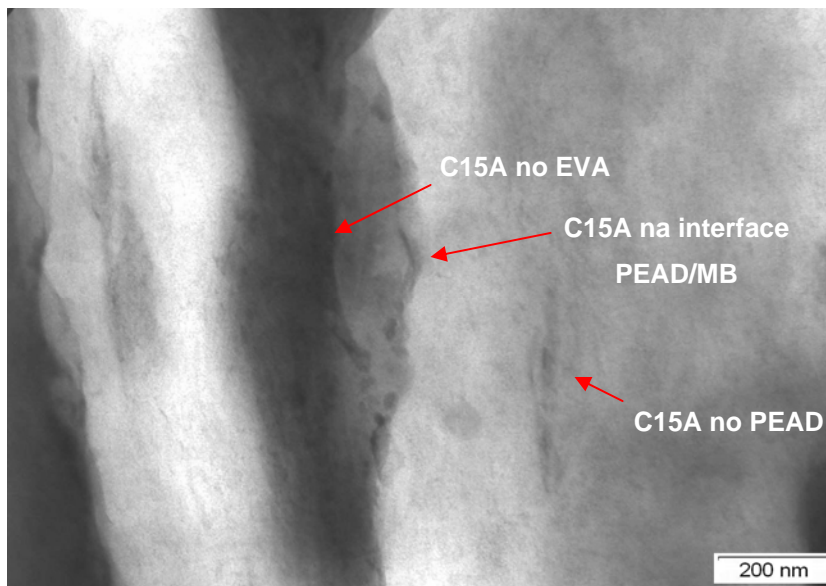


Figura 4.43 Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (80/15/5), com aumento de 66000x.

A argila C15A está majoritariamente presente na fase EVA. Observou-se que a migração para a interface foi mantida, o que auxiliou na compatibilização do sistema. Verifica-se a presença de intercalação entre as camadas de argila presentes na fase EVA, além de camadas de argila com pouca regularidade estrutural na matriz de PEAD. Portanto, o posterior processamento do filme após a obtenção do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A por extrusão de rosca dupla não influenciou no estado de intercalação/esfoliação, resultado coerente com o comportamento observado por WAXS (Figura 4.21). Verificou-se que a presença de fluxo elongacional levou a um maior estado de deformação da fase dispersa, com sua orientação preferencial na direção da máquina.

Nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B

A Figura 4.44 apresenta a micrografia obtida analisando-se uma amostra do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B produzido por extrusão de rosca dupla após processo de coramento por RuO_4 , a um aumento de 31000x.



Figura 4.44 Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 31000x.

Pode-se observar uma maior deformação da fase dispersa (MB EVA 25/C30B) quando comparado ao do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A (Figura 4.38), fato decorrente da menor viscosidade deste MB na faixa de taxas de cisalhamento verificadas durante a obtenção do nanocompósito. Assim, a fase EVA 25/C30B encontra-se deformada e bem dispersa e distribuída na matriz de PEAD.

Na Figura 4.45 apresenta-se uma micrografia deste nanocompósito, também após processo de coramento por RuO_4 , com maior aumento (88000x).

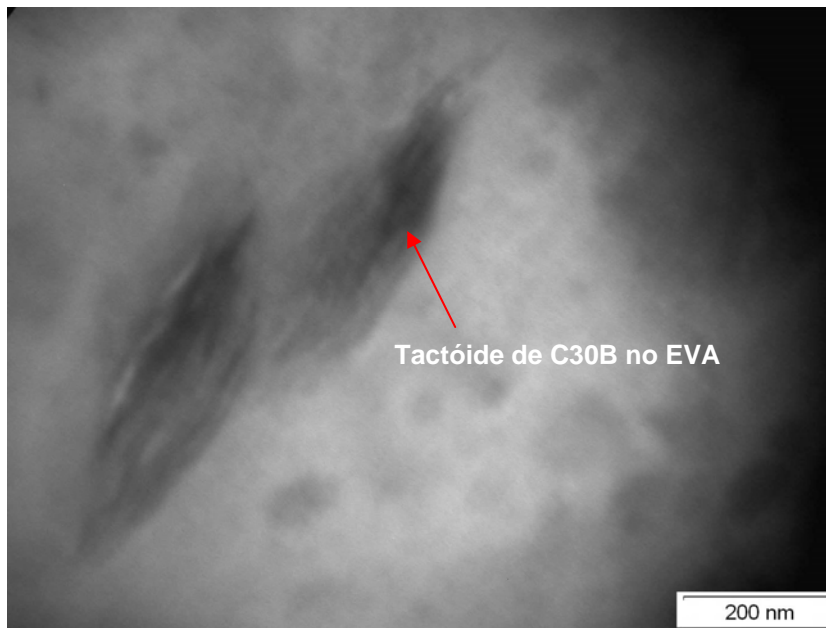


Figura 4.45 Micrografia de MET do grânulo do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 88000x.

A argila C30B encontra-se presente totalmente no EVA. Tal fato é decorrente da maior interação entre os grupos funcionais polares presentes na estrutura do EVA (acetato de vinila) e no surfactante utilizado na modificação da argila (grupos hidroxila) e baixa afinidade com a matriz apolar de PEAD. Nota-se que há presença de grandes tactóides de argila C30B, possivelmente formados através da saída do surfactante por degradação térmica (já que o MB passou por um processamento a temperatura média de 225°C, acima da estabilidade térmica das substâncias orgânicas presentes na C30B verificada por TGA – Figura 4.2) ou retirada mecânica pela presença de um estado de tensão muito alto durante a diluição do MB na matriz de PEAD. A presença destes tactóides está coerente com o comportamento observado por WAXS (Figura 4.22).

Na Figura 4.46 é apresentada a micrografia do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B, com coramento de RuO₄ e aumento de 31000x.

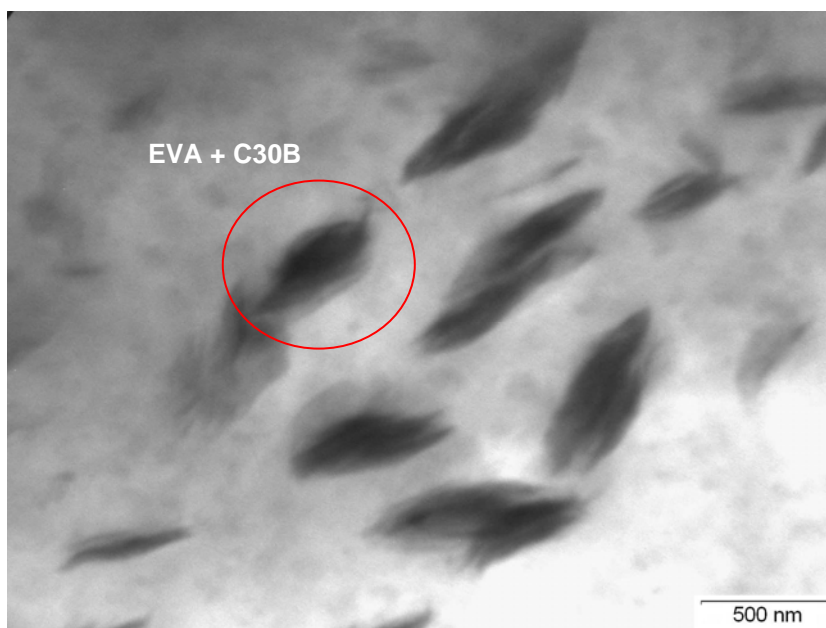


Figura 4.46 Micrografia de MET do filme do nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B (80/15/5), com aumento de 31000x.

Mais uma vez observa-se que a presença de fluxos elongacionais durante a obtenção do filme de nanocompósito leva a uma maior deformação da fase dispersa, que também se encontra orientada preferencialmente na DM. A presença de tactóides de argila no EVA não sofre alterações. De maneira geral, pode-se concluir que mesmo a presença de fortes interações entre o EVA 25 e a argila C30B não foi suficiente para se obter nanocompósitos de PEAD/EVA 25/C30B com estrutura esfoliada, como esperado e sugerido pelo comportamento observado pelo concentrado produzido através de mistura em reômetro de torque HAAKE. Possivelmente, a presença de maiores cisalhamento e temperatura durante o processamento levaram à retirada do modificador orgânico da argila C30B.

4.5.4 Caracterização Mecânica

Os filmes de PEAD, blendas de PEAD/EVA e nanocompósitos de PEAD/EVA/MMT foram caracterizados quanto suas resistências mecânicas

através de ensaios de tração. Os comportamentos de tensão (σ) em função da deformação (ϵ) dos filmes do sistema PEAD/EVA 8/C15A estão apresentados na Figura 4.47. Para o sistema PEAD/EVA 25/C30B, tais comportamentos podem ser observados na Figura 4.48.

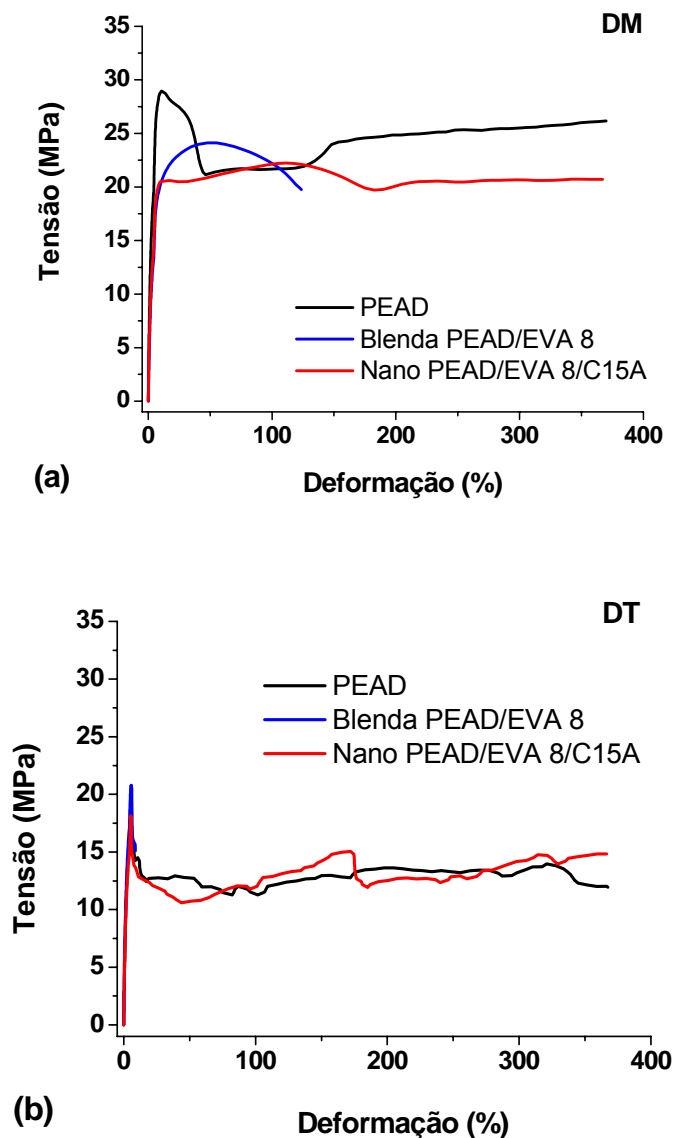
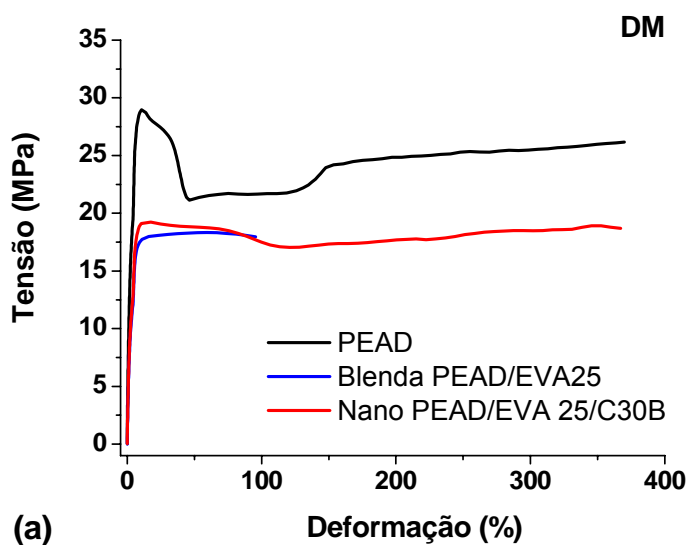
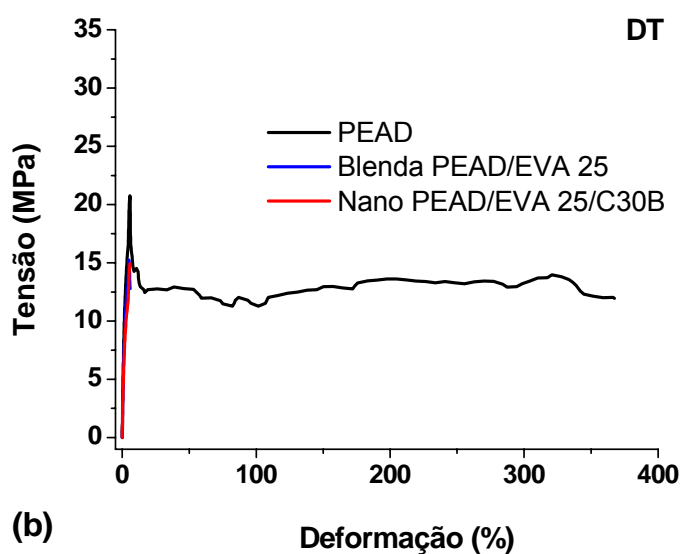


Figura 4.47 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares do sistema PEAD/EVA 8/C15A: (a) direção da máquina – DM e (b) direção transversal – DT.



(a)



(b)

Figura 4.48 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares sistema PEAD/EVA 25/C30B: (a) direção da máquina – DM e (b) direção transversal – DT.

De maneira geral, o filme de PEAD apresenta comportamento dúctil em ambas as direções de ensaio. Em baixas deformações o material apresenta comportamento elástico; após uma determinada tensão (no ponto de escoamento), o material passa a se deformar plasticamente. Durante a

deformação elástica, verifica-se o alinhamento das moléculas das cadeias poliméricas, na direção de aplicação da solicitação. No mecanismo de deformação plástica, inicialmente há o deslizamento e alinhamento das cadeias dos domínios amorfos do polímero; após a orientação da região amorfa, verifica-se o processo de alinhamento das regiões cristalinas; a continuidade da solicitação pode levar à quebra das dobras das cadeias lamelares, havendo separação dos domínios cristalinos. A ruptura é verificada após a orientação máxima das cadeias poliméricas presentes anteriormente na forma de blocos cristalinos [85 - 87]. Os filmes de PEAD não romperam até 360% de deformação.

O comportamento dúctil foi verificado para o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, também nas duas direções de ensaio (não apresentando ruptura até a deformação de 360%). Já com relação ao nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B, na direção DT apresentou comportamento frágil; esse comportamento frágil foi observado, de maneira geral, para as duas blendas analisadas, em ambas as direções de ensaio. Nestes casos, a ruptura ocorreu durante o processo de deformação elástica ou com pouca extensão de deformação plástica.

O módulo elástico (ou módulo de Young - E) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero. Na Tabela 4.19 estão apresentados os valores de módulo elástico na direção da máquina (DM) e na direção transversal (DT) para os diferentes filmes analisados.

Tabela 4.19 Módulo Elástico dos filmes tubulares nas direções DM e DT.

Filme	E (MPa) - DM	E (MPa) - DT
PEAD	776,4 ± 33,5	843,4 ± 33,0
Blenda PEAD/EVA 8	719,2 ± 31,2	925,1 ± 30,3
Nano PEAD/EVA 8/C15A	778,2 ± 37,5	847,4 ± 32,3
Blenda PEAD/EVA 25	599,4 ± 47,8	712,2 ± 19,1
Nano PEAD/EVA 25/C30B	641,3 ± 38,3	647,3 ± 21,9

A adição do EVA levou a uma queda da rigidez da matriz de PEAD; essa queda foi mais pronunciada para a blenda com EVA 25, principalmente devido à maior polaridade do EVA 25; quanto maior o teor de acetato de vinila presente na estrutura do EVA, menor será a compatibilidade com o PEAD e maior será o caráter elastomérico do EVA. Por outro lado, a adição da argila organofílica aumenta a rigidez da fase dispersa, sendo observado um aumento da rigidez do nanocompósito em relação à sua respectiva blenda de PEAD/EVA. Para o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, os valores de módulo elástico nas direções DM e DT foram muito próximos dos valores observados para os filmes de PEAD puro.

Durante o processamento dos filmes tubulares, o polímero está sujeito a uma orientação biaxial na etapa de sopro. No caso das condições utilizadas neste projeto ($BUR = 1$ e $TUR = 4$), o estiramento aplicado na direção da máquina foi 4 vezes superior àquele aplicado na direção transversal; assim, esperava-se que ocorresse um processo de orientação das cadeias poliméricas na DM, resultando numa maior rigidez (e, portanto, num maior valor de módulo elástico) quando o filme fosse avaliado nessa direção. Porém, nota-se claramente que os filmes apresentaram maiores valores de módulo elástico na direção transversal. Tal fato pode estar relacionado com uma orientação preferencial das cadeias poliméricas do PEAD na direção DT. Como esse polímero apresenta altíssimas viscosidade e elasticidade, a taxa de alongação aplicada durante o processamento dos filmes tubulares não deve ter sido suficiente para modificar essa orientação preferencial. Nos nanocompósitos essa avaliação torna-se ainda mais complexa, já que deve-se levar em consideração também a presença de orientação da argila. Para um maior entendimento do comportamento mecânico, seria necessário avaliar através de técnicas como difração no infravermelho e/ou WAXS com figuras de pólo [54, 88] as orientações das cadeias poliméricas e da argila nos filmes.

O comportamento predominantemente frágil do sistema PEAD/EVA 25/C30B está relacionado com a morfologia desses filmes. A baixa interação entre as fases PEAD/EVA 25 e PEAD/MB leva a uma interface ruim na blenda e no nanocompósito. A presença de tensões interfaciais diminui a resistência

do material; a interface é responsável pela transferência de tensões da matriz para a fase dispersa e, dessa forma, uma interface ruim atua como concentrador de tensão, facilitando a ruptura do material durante solicitação.

Por fim, as tensões de escoamento dos nanocompósitos e das blendas foram inferiores ao valor observado para os filmes de PEAD puro, como pode ser visto nas Figuras 4.47 e 4.48. Os valores de tensão de escoamento (σ_y), tensão na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r) encontram-se na Tabelas 4.20 e 4.21, para as direções DM e DT dos filmes tubulares, respectivamente.

Tabela 4.20 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares, na DM.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PEAD	28,9 ± 0,8	não rompe *	não rompe *
Blenda PEAD/EVA 8	24,1 ± 1,7	19,7 ± 1,8	123,6 ± 30,4
Nano PEAD/EVA 8/C15A	20,5 ± 1,0	não rompe *	não rompe *
Blenda PEAD/EVA 25	18,0 ± 0,7	17,7 ± 0,8	94,4 ± 21,6
Nano PEAD/EVA 25/C30B	19,2 ± 0,8	não rompe *	não rompe *

* até 360% de deformação

Tabela 4.21 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares, na DT.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PEAD	14,5 ± 0,6	não rompe *	não rompe *
Blenda PEAD/EVA 8	20,5 ± 0,5	15,3 ± 0,6	8,7 ± 0,7
Nano PEAD/EVA 8/C15A	18,1 ± 1,1	não rompe *	não rompe *
Blenda PEAD/EVA 25	não escoa **	15,2 ± 1,3	4,9 ± 0,7
Nano PEAD/EVA 25/C30B	não escoa **	14,9 ± 0,4	5,8 ± 0,8

* até 360% de deformação

** fratura frágil

O comportamento observado indica a presença de baixas interações entre a matriz de PEAD e as fases dispersas de EVA/MMT. Porém, como se verificou uma melhora do comportamento no escoamento e na ruptura dos nanocompósitos, quando comparados ao das blendas, a argila deve ter atuado melhorando as interações entre PEAD/EVA.

4.5.5 Permeabilidade

Foram avaliadas as propriedades de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio dos filmes tubulares. Uma baixa permeabilidade a gases e vapores é um dos principais requisitos para aplicação de um filme polimérico na área de embalagens flexíveis.

4.5.5.1 Taxa de Permeação ao Vapor d'Água (TPVA)

Na Tabela 4.22 são apresentados os dados relativos à TPVA dos filmes analisados (normalizados pela espessura média dos filmes, em μm).

Tabela 4.22 TPVA dos filmes.

Filme	TPVA ($\text{gH}_2\text{O}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$)/ μm^*
PEAD	$0,004 \pm 0,001$
Blenda PEAD/EVA 8	$0,014 \pm 0,001$
Nano PEAD/EVA 8/C15A	$0,007 \pm 0,001$
Blenda PEAD/EVA 25	$0,017 \pm 0,002$
Nano PEAD/EVA 25/C30B	$0,012 \pm 0,002$

* normalizado pela espessura do filme, em μm .

O EVA é um material polar e de menor cristalinidade que o PEAD. Dessa forma, sua adição modifica o comportamento de permeação a gases do polietileno, já que se obtém uma blenda de PEAD/EVA com menor grau de cristalinidade que o PEAD puro, o que pode se refletir em um aumento na taxa de permeação. No caso das blendas de PEAD/EVA estudadas, as baixas interações interfaciais também podem ser responsáveis pelo grande aumento na taxa de permeação ao vapor d'água, já que a permeação pode ocorrer através da interface. Para a blenda PEAD/EVA 25, a maior polaridade do EVA levou à obtenção de uma morfologia mais grosseira, quando comparada à blenda de PEAD/EVA 8, além de provavelmente aumentar as interações entre a matriz e o permeante, através de atração intermolecular entre as cadeias polares do EVA e as moléculas polares de vapor d'água, o que pode ter facilitado a difusão das moléculas de gás.

A adição da argila organofílica melhorou as características de permeabilidade dos nanocompósitos, quando comparada às das blendas. A argila modificou as interações interfaciais, dificultando a permeação das moléculas de vapor d'água através da interface. Além disso, a fase inorgânica altera o caminho de permeação das moléculas do gás (aumento da tortuosidade), o que também auxilia para uma menor permeação em relação às blendas de PEAD/EVA. Porém, quando se compara os valores obtidos com àqueles do filme de PEAD puro, verifica-se uma maior TPVA nos nanocompósitos.

4.5.5.2 Taxa de Permeação ao Oxigênio (TPO₂)

Na Tabela 4.23 são apresentados os dados relativos à TPO₂ dos filmes analisados (normalizados pela espessura média dos filmes, em μm). A morfologia grosseira e heterogênea também foi responsável pelo aumento da permeação de oxigênio nos filmes das blendas e dos nanocompósitos, quando comparados ao comportamento dos filmes de PEAD puro.

Tabela 4.23 TPO₂ dos filmes.

Filme	TPO ₂ [mL(CNTP)/m ² .dia]/μm*
PEAD	1,1 ± 0,1
Blenda PEAD/EVA 8	2,6 ± 0,1
Nano PEAD/EVA 8/C15A	1,8 ± 0,2
Blenda PEAD/EVA 25	1,8 ± 0,1
Nano PEAD/EVA 25/C30B	1,7 ± 0,1

* normalizado pela espessura do filme, em μm.

Diferentemente do comportamento de TPVA, o sistema PEAD/EVA 25/C30B apresentou menores valores de permeabilidade ao O₂, em relação aos dados verificados para o sistema PEAD/EVA 8/C15A. Tal fato deve estar relacionado à maior polaridade do EVA, resultando em menor interação com as moléculas do permeante, dificultando sua difusão.

5 CONCLUSÕES

Foram obtidos filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila Organofílica, na proporção de 80/15/5. Dois EVAs (com diferentes polaridades e índices de fluidez) foram utilizados, bem como duas argilas tratadas organicamente com diferentes surfactantes (um com características polares e outro apolar).

Verificou-se que as blendas PEAD/EVA são imiscíveis, independentemente da polaridade ou da viscosidade do EVA. Porém, devido as características observadas durante o processamento e na caracterização reológica, há indícios de que o uso de EVAs de menor polaridade e maior viscosidade levam a obtenção de blendas mais compatíveis.

Com relação às interações entre o EVA e a argila organofílica, observou-se um melhor comportamento para os sistemas produzidos com EVAs de baixa viscosidade e/ou alta polaridade, utilizando-se argila tratada organicamente com surfactante polar. Já para os sistemas produzidos com argila tratada com surfactante apolar, as interações não foram afetadas pelas características do EVA, obtendo-se estruturas com níveis parecidos de intercalação, independentemente da polaridade ou viscosidade do EVA.

Dessa forma, foram escolhidos dois sistemas para a obtenção dos filmes tubulares, um onde se verificava melhores interações entre o PEAD e o EVA (PEAD/EVA 8/C15A), e outro onde as interações entre o EVA e a argila eram maximizadas (PEAD/EVA 25/C30B). Para o nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A observou-se a presença de uma estrutura intercalada, enquanto que para o nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B, os resultados de WAXS indicaram a ocorrência de um processo de compactação das camadas de argila.

As razões de viscosidade entre os concentrados de EVA/MMT e a matriz de PEAD apresentaram valores baixos, indicando a formação de uma morfologia caracterizada por uma alta deformação da fase dispersa. Esse comportamento foi influenciado basicamente pela altíssima viscosidade do PEAD utilizado, mesmo a 225°C.

A avaliação da dispersão por medidas reológicas em baixas taxas de cisalhamento foi dificultada pelas altíssimas elasticidade e viscosidade da matriz de PEAD; mostrou-se que o processo de obtenção dos filmes tubulares influencia no estado de dispersão da nanoargila. Além disso, tanto os grânulos quanto os filmes de nanocompósitos apresentaram comportamento estável da viscosidade em função do tempo.

As análises por AFM mostraram uma diminuição da rugosidade com a adição das nanocargas. O melhor resultado foi observado para o nanocompósito PEAD/EVA 8/C15A.

A caracterização por MET dos grânulos mostrou uma tendência de migração da argila C15A para a interface do nanocompósito de PEAD/EVA 8/C15A, com presença de estruturas predominantemente intercaladas. Já para o nanocompósito de PEAD/EVA 25/C30B, tactóides de argila foram observados, apenas no EVA. O processo de obtenção dos filmes não alterou o estado de dispersão e intercalação/esfoliação das argilas, mas afetou a deformação e orientação da fase dispersa.

As propriedades mecânicas e de permeação refletiram a presença da pouca compatibilidade entre o PEAD e os EVAs; assim, o comportamento dos nanocompósitos foram superiores aos de suas respectivas blendas (pelo aumento da compatibilidade pela presença das argilas), porém inferiores quando comparados aos valores observados para o filme de PEAD puro.

Por fim, vale ressaltar que a substituição de agentes compatibilizantes geralmente empregados na produção de nanocompósitos de PE por EVA pode ser viável, desde que se utilizem sistemas mais compatíveis. Essa maior compatibilidade poderia ser alcançada através do uso de EVAs com menores teores de acetato de vinila e com viscosidade mais próxima ao da matriz de PEAD ou ainda modificando o processo de mistura. Porém, deve-se lembrar que uma menor polaridade do EVA pode levar a menores interações com argilas organofílicas tratadas com modificadores orgânicos polares.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a orientação das cadeias poliméricas e da argila organofílica nos filmes tubulares por meio de WAXS com figuras de pólo, correlacionando com os resultados obtidos através das caracterizações mecânicas e do comportamento de permeação.
- Avaliar outros métodos de mistura para a obtenção do nanocompósito de PEAD/EVA/Argila Organofílica.
- Escolher um sistema PEAD/EVA mais compatível, através do uso de um PEAD com maior índice de fluidez (menor viscosidade) ou um EVA com maior viscosidade e menor polaridade (neste caso, as interações do EVA com a argila seriam prejudicadas).
- Para sistemas mais compatíveis, estudar a influência das condições de processo (BUR, TUR, vazão) na morfologia e nas propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Abiplast, 2006.
Disponível em: www.abiplast.org.br (acesso em 28 jan. 08)
- [2] PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [3] HAGE E.; PESSAN L.A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas**. Apostila de curso, UFSCar, 2001.
- [4] PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymers blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [5] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends. Volume 1: formulation**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [6] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171 – 184, 2000.
- [7] KIM, B. K.; DO, I. H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 2207 – 2218, 1996.
- [8] TAKIDIS, G.; BIKIARIS, D. N.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; ACHILIAS, D. S.; SIDERIDOU, I. Compatibility of low-density polyethylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 841 – 852, 2003.

- [9] KHONAKDAR, H. A.; JAFARI, S.H.; YAVARI, A.; ASADINEZHAD, A.; WAGENKNECHT, U. Rheology, morphology and estimation of interfacial tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA blends. **Polymer Bulletin**, v. 54, p. 75 – 84, 2005.
- [10] KHONAKDAR, H. A.; WAGENKNECHT, U.; JAFARI, S.H.; HASSLER, R.; ESLAMI, H. Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 23, p. 307 – 315, 2004.
- [11] JOHN, B.; VARUGHESE, K. T.; OOMMEN, Z.; POTSCHEKE, P.; THOMAS, S. Dynamic mechanical behavior of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: the effects of the blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2083 – 2099, 2003.
- [12] PEÓN, J.; VEGA, J. F.; AROCA, M.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Rheological behaviour of LDPE/EVA-c blends. I. On the effect of vinyl acetate comonomer in EVA copolymers. **Polymer**, v. 42, p. 8093 – 8101, 2001.
- [13] PEÓN, J.; VEGA, J. F.; DEL AMO, B.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Phase morphology and melt viscoelastic properties in blends of ethylene/vinyl acetate copolymer and metallocene-catalysed linear polyethylene. **Polymer**, v.44, p. 2911 – 2918, 2003.
- [14] MOLY, K. A.; BHAGAWAN, S. S.; GROENINCHX, G.; THOMAS, S. Correlation between the morphology and dynamic mechanical properties of ethylene vinyl acetate/linear low-density polyethylene blends: Effects of the blend ratio and compatibilization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4526 – 4538, 2006.

- [15] KHONAKDAR, H. A.; JAFARI, S.H.; HAGHIGHI-ASI, A.; WAGENKNECHT, U.; HAUSSLER, L.; REUTER, U. Thermal and mechanical properties of uncrosslinked and chemically crosslinked polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3261 – 3270, 2007.
- [16] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer – clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [17] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1 – 63, 2000.
- [18] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73 – 197, 2006.
- [19] DELL'ANNO, G. **Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres** – Tese (Tesi di Laurea), Università di Pisa, 2004.
Disponível em: etd.adm.unipi.it (acesso em 12 fev. 07)
- [20] HOTTA, S.; PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. **Polymer**, v. 45, p. 7639 – 7654, 2004.
- [21] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539 – 1641, 2003.
- [22] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929 – 9940, 2001.

- [23] VAIA, R. A.; GIANELLIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically – modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990 – 7999, 1997.
- [24] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [25] SOUZA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
- [26] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Cincinnati: Hanser Publishers, 2001.
- [27] RAUWENDAAL, C. **Mixing in polymer processing**. New York: Marcel Dekker Inc., 1991.
- [28] MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. **Mixing and compounding of polymers – theory and practice**. New York: Hanser Publishers, 1994.
- [29] ZHONG, Y.; DE KEE, D. Morphology and properties of layered silicate – polyethylene nanocomposites blown films. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 469 – 477, 2005.
- [30] DURMUS, A.; WOO, M.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W.; TSAPATIS, M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3737 – 3749, 2007.
- [31] XU, Y.; FANG, Z.; TONG., L. On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3261 – 3270, 2007.

- [32] KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333 – 6338, 1997.
- [33] CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI, I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; HADJICHRISTIDIS, N.; THEOPHILOU, N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. **Polymer**, v. 46, p. 12440 – 12451, 2005.
- [34] PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 288 – 294, 2005.
- [35] CHAUDHARY, D. S.; PRASAD, R.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 433, p. 187 – 195, 2005.
- [36] CHAUDHARY, D. S.; PRASAD, R.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Morphological influence on mechanical characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer-clay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 889 – 897, 2005.
- [37] LEE, H. M.; PARK, B. J.; CHOI, H. J.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Preparation and rheological characteristics of ethylene-vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 46, p. 261 – 273, 2007.
- [38] RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMINO, G.; FALQUI, L. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite

- nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 299 – 304, 2002.
- [39] LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay. **Macromolecules**, v. 36, p. 7165 – 7178, 2003.
- [40] GIANELLI, W.; CAMINO, G.; DINTCHEVA, N. T.; LO VERSO, S.; LA MANTIA, F. P. EVA-montmorillonite nanocomposites: effect of processing conditions. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 238 – 244, 2004.
- [41] ZANETTI, M.; COSTA, L. Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA. **Polymer**, v. 45, p. 4367 – 4373, 2004.
- [42] YANG, H.; SONG, Y.; XU, B.; ZHENG, Q. Preparation of exfoliated low-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites through melt extrusion. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 22, p. 383 – 387, 2006.
- [43] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Influência das características reológicas da matriz na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.
- [44] GUPTA, R. K.; PRASAD, R.; CHAUDHARY, D. S.; KAMAL, M. R.; BHATTACHARYA, S. N. Morphological and mechanical characterisation of HDPE-EVA nanocomposites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 26, p. 805 – 819, 2006.

- [45] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [46] SIDIROPOULOS, V.; WOOD, P. E.; VLACHOPOULOS, J. The aerodynamics of cooling of blown film bubbles. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 18, p. 529 – 538, 1999.
- [47] GUERRINI, L. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 38 – 45, 2004.
- [48] BASSO, G. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre Propriedades Reológicas e Óticas de Filmes Tubulares de LLDPE com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 149 – 157, 2006.
- [49] MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of polymer processing**. New York: McGraw Hill, 1977.
- [50] ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. **Blow molding handbook**. New York: Hanser Publishers, 1989.
- [51] MUSLET, I. A.; KAMAL, M. R. Computer Simulation of the Film Blowing Process Incorporating Crystallization and Viscoelasticity. **Journal of Rheology**, v. 48, p. 525 - 550, 2004.
- [52] FATAHI, S.; AJJI, A.; LAFLEUR, P. G. Correlation between structural parameters and property of PE blown films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 21, p. 281 – 305, 2005.

- [53] GODSHALL, D.; WILKES, G.; KRISHNASWAMY, R. K.; SUKHADIA, A. M. Processing – structure – property investigation of blown HDPE films containing both machine and transverse direction oriented lamellar stacks. **Polymer**, v. 44, p. 5397 – 5406, 2003.
- [54] BRANCIFORTI, M. C.; PIMENTEL, R.; BERNARDI, A.; BRETAS, R. E. S. Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of linear low-density polyethylene / low-density polyethylene blends. I. Crystalline biaxial orientation by IR and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3161 – 3167, 2006.
- [55] MIN, K. D.; KIM, M. Y.; CHOI, K.; LEE, J. H.; LEE, S. Effect of layered silicates on the crystallinity and mechanical properties of HDPE/MMT nanocomposite blown films. **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 101 – 108, 2006.
- [56] SHAH, R. K.; KRISHNASWAMY, R. K.; TAKAHASHI, S.; PAUL, D.R. Blown films of nanocomposites prepared from low density polyethylene and a sodium ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid). **Polymer**, v. 47, p. 6187 – 6201, 2006.
- [57] ISAAC, C. S. **Influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2006.
- [58] ARUNVISUT, S.; PHUMMANEE, S.; SOMWANGTHANAROJ, A. Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay

- nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 2210 – 2217, 2007.
- [59] MORGAN, A. B.; GILMAN, J. F. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329 – 1338, 2003.
- [60] ECKEL, D. F.; BALOGH, M. P.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1110 – 1117, 2004.
- [61] SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758 – 5766, 2005.
- [62] YUDIN, V. E.; DEVOUX, G. M.; OTAIGA, J. V.; SVETTICHNYI, V. M. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 10866 – 10872, 2005.
- [63] LELE, A.; MACKLEY, M.; GALGALI, G.; RAMESH, C. In situ rheo-X-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt. **Journal of Rheology**, v. 46, p. 1091 – 1110, 2002.
- [64] WAGENER, R.; RUSENGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513 – 7518, 2003.
- [65] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Processamento e caracterização de nanocompósitos de PBT/MMT e PTT/MMT. **9º**

Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.

- [66] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641 – 8860, 2005.
- [67] BEATRICE, C. A. G.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Processamento e caracterização reológica de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.
- [68] GU, S. Y.; REN, J.; WANG, Q. F. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2427 – 2434, 2004.
- [69] BELLUCCI, F.; CAMINO, G.; FRACHE, A.; RISTORI, V.; SORRENTINO, L.; IANNACE, S.; BIAN, X.; GUARDASOLE, M; VACCARO, S. **e-polymer**, paper nº. 14, 2006.
Disponível em: www.e-polymer.org (acesso em 28 jan. 08)
- [70] DURMUS, A.; Kasgoz, A.; Macosko, C. W. Linear low density polyethylene/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492 – 4502, 2007.
- [71] LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1607 – 1616, 2003.

- [72] ZHANG, Y. Q.; LEE, J. H.; JANG, H. J.; NAH, C. W. Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. **Composites: Part B – Engineering**, v. 35, p. 133 – 138, 2004.
- [73] MASENELLI-VARLOT, K.; REYNAUD, E.; VIGIER, G.; VARLET, J. Mechanical properties of clay-reinforced polyamide. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 272 – 283, 2002.
- [74] JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1 – 11, 2005.
- [75] KOROS, W. J.; MOADDEB, M. Gas barrier polymer. In: Salamone, J. C. **Polymeric materials encyclopedia**. New York: CRC Press, 1996.
- [76] VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- [77] CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- [78] CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. New York: Oxford, 1992.
- [79] NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymers. **Journal of Macromolecular Science**, v. 5, p. 929 – 942, 1967.
- [80] www.braskem.com.br (acesso em 07 jan. 08)

[81] www.ptriunfo.com.br (acesso em 07 jan. 08)

[82] www2.dupont.com (acesso em 07 jan. 08)

[83] www.nanoclay.com (acesso em 07 jan. 08)

[84] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.

[85] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[86] SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

[87] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

[88] BRANCIFORTI, M. C.; GUERRINI, L. M.; MACHADO, R.; BRETAS, R. E. S. Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of LLDPE/LDPE blends. Part 2: Crystalline and amorphous biaxial orientation by WAXD pole figures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 2760 – 2767, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)