



Estudo comparativo do efeito dos auxiliares de processamento em extrusão de filmes de poliolefinas

Mónica Sofia Oliveira Almeida

Dissertação para obter o grau de mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Professor António Correia Diogo
Engenheira Maria Helena Sousa

Júri

Presidente: Professor João Carlos Bordado
Vogais: Doutora Ana Paula Duarte
Engenheira Maria Helena Sousa

Junho 2016

Agradecimentos

Agradeço ao Doutor Rodrigo Barros, administrador da Isolago, SA pela oportunidade de desenvolver a tese num meio industrial.

À engenheira Maria Helena Sousa pelo apoio e compreensão durante todo o trabalho.

A todos os colaboradores da Isolago, SA que tornaram este trabalho possível.

Ao professor António Correia Diogo pela disponibilidade e orientação ao longo de todas as etapas do trabalho.

Ao professor Manuel Francisco Pereira (Laboratório de Mineralogia e Petrologia) e engenheira Isabel Dias Nogueira (Laboratório de Microscopia Eletrónica) pela disponibilidade e ajuda no manuseamento dos equipamentos.

Aos meus pais e irmã pelo apoio incondicional e motivação desde o início do meu percurso académico.

Às minhas amigas Ana Sofia Almeida e Flávia Ferraz pela força e paciência para ouvir muitos dos meus desabafos.

À minha amiga Rita Moreira por todo o apoio e disponibilidade para fotografar os produtos obtidos durante trabalho.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço à Patrícia Amorim e à Sara Ramalho pelo grande apoio, amizade e força ao longo de todo o percurso académico.

Resumo

Os auxiliares de processamento são utilizados para evitar a formação de instabilidades de escoamento durante a extrusão de poliolefinas, de modo a aumentar a produtividade e a qualidade dos produtos finais.

A presente dissertação apresenta um estudo comparativo de três formulações de auxiliares de processamento, AP-1, AP-2 e AP-3, constituídos por polímeros fluorados, e a caracterização dos defeitos no polímero extrudido, nomeadamente “pele de tubarão” e gel.

De forma a determinar qual formulação funciona melhor, processou-se polietileno linear de baixa densidade contendo auxiliares de processamento, em extrusora de filme e extrusora capilar. Os defeitos observados no filme foram caracterizados por microscopia ótica, microscopia eletrônica e por Análise Dinâmica Mecânica (DMA) em regime dinâmico e em regime transitório.

A composição das formulações utilizadas foi analisada por espectroscopia de infravermelhos. Em particular, verificou-se que a composição de AP-3 difere de AP-1 e AP-2, por ter maior quantidade fluoreto de vinilideno no polímero fluorado.

A determinação da birrefringência no filme com gel, feita por microscopia ótica, permitiu verificar que no defeito as cadeias de polímero estão sob tensão. Através da microscopia eletrônica confirma-se que a estrutura da “pele de tubarão” está associada ao fenómeno de recuperação elástica do polímero. A análise do comportamento reológico dos filmes, realizada através de DMA, mostra que o filme com “pele de tubarão” tem menor resistência à deformação. Por outro lado, os filmes com gel têm maior resistência à deformação, quando comparados com filmes de superfície lisa. Os resultados mostram que a formulação AP-1 é a mais eficiente, seguida pelas formulações AP-2 e AP3.

Palavras-chave: auxiliares de processamento, polímeros fluorados, polietileno linear de baixa densidade, filme e “pele de tubarão”.

Abstract

The polymer processing aids are used to avoid the formation of flow instabilities during the extrusion of polyolefins, this way it increases the productivity and quality of the final products.

This thesis presents a comparative study of three polymer processing aids PPA-1, PPA-2 and PPA-3, made of fluoropolymers; and the characterization of the defects of the extruded polymer, like sharkskin and gel. To determine which formulation works better, linear low density polyethylene was processed, which contains the PPA, in blown film extruder and capillary extruder. The defects observed in the film were characterized by optic microscopy, electronic microscopy and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in a dynamic regime and a transitory regime.

The composition of the formulations used were analysed by infrared spectroscopy. In particular, it was verified that the composition of PPA-3 is different than PPA-1 and PPA-2 because the first has more quantity of vinylidene fluoride on fluoropolymers.

The determination of the birefringence in the film with gel, done by optic microscopy, allowed to verify that in the defect the polymer chains are under pressure. Through electronic microscopy it was confirmed that the structure of "sharkskin" is associated to the phenomenon of elastic recovery of the polymer. The analysis of the rheological behaviour of the films, done by DMA, shows that the film with "sharkskin" has less resistance to deformation. On the other hand, the films with gel have major resistance to deformation, when compared with films with smooth surface. The results show that the formulation PPA-1 is more efficient, thereafter the formulation PPA-2 and PPA-3.

Keywords: Polymer processing aids, fluoropolymers, linear low density polyethylene, film and sharkskin.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de abreviaturas e símbolos.....	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de tabelas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Tipos de polietileno	5
1.2. Extrusão de polímeros.....	8
1.2.1. Extrusão de filme tubular	10
1.2.1.1. Propriedades mecânicas do filme	12
1.2.1.2. Propriedades óticas do filme	15
1.2.2. Extrusão capilar	16
1.2.3. Imperfeições no polímero extrudido.....	16
1.2.3.1. Instabilidades no escoamento.....	16
1.2.3.2. Formações com aspeto gelatinoso e “babas”	20
1.3. Auxiliares de processamento	21
1.3.1. Fluoropolímeros	21
1.3.2. Como atuam.....	22
1.3.3. Vantagens e fatores que afetam a eficiência.....	25
1.3.4. Novas gerações	27
1.3.5. Interação com outros aditivos	28
1.4. Microscopia	28
1.4.1. Microscopia ótica e birrefringência	28
1.4.2. Microscopia eletrónica	31
1.5. DMA	32
1.5.1. Descrição do equipamento e calibração.....	32
1.5.2. Ensaio dinâmico	33
1.5.3. Ensaio de fluência e recuperação elástica	35

1.6. Espectroscopia no infravermelho.....	37
1.6.1. FTIR	37
2. Parte experimental	38
2.1. Extrusão de filme tubular	38
2.1.1. Especificação da extrusora	38
2.1.2. Extrusão com LDPE	39
2.1.2.1. Condições operatórias e material.....	39
2.1.2.2. Resultados e discussão	39
2.1.3. Extrusão com LLDPE puro	40
2.1.3.1. Condições operatórias e material.....	40
2.1.3.2. Resultados e discussão	41
2.1.4. Extrusão de LLDPE com auxiliares de processamento.....	43
2.1.4.1. Condições operatórias e material.....	43
2.1.4.2. Resultados e discussão	44
2.2. Extrusão capilar	48
2.2.1. Especificação da extrusora	48
2.2.2. Extrusão com LDPE puro	49
2.2.2.1. Condições operatórias e material.....	49
2.2.2.2. Resultados e discussão	49
2.2.3. Extrusão com LLDPE puro	50
2.2.3.1. Condições operatórias e material.....	50
2.2.3.2. Resultados e discussão	50
2.2.4. Extrusão de LLDPE com auxiliares de processamento.....	51
2.2.4.1. Condições operatórias e material.....	51
2.2.4.2. Resultados e discussão	51
2.3. Microscópio ótico	54
2.3.1. Especificação do equipamento	54
2.3.2. Dispersão e distribuição das partículas de auxiliares de processo	54
2.3.2.1. Procedimento experimental e material.....	54
2.3.2.2. Resultados e discussão	555
2.3.3. Observação de defeitos nos filmes de polietileno	56

2.3.3.1. Procedimento experimental e material.....	56
2.3.3.2. Resultados e discussão	56
2.3.4. Determinação de birrefringência nos filmes com o defeito gel.....	57
2.3.4.1. Procedimento experimental e material.....	57
2.3.4.2. Resultados e discussão	57
2.4. Microscópio eletrônico	58
2.4.1. Especificação do equipamento e material	58
2.4.2. Resultados e discussão	58
2.5. DMA.....	59
2.5.1. Especificação do equipamento	59
2.5.2. Ensaio dinâmico	60
2.5.2.1. Condições operatórias e material.....	60
2.5.2.2. Resultados e discussão	60
2.5.3. Ensaio de fluência e recuperação elástica	62
2.5.3.1. Condições operatórias e material.....	62
2.5.3.2. Resultados e discussão	63
2.6. FTIR.....	70
2.6.1. Especificação do equipamento	70
2.6.2. Procedimento experimental e material	71
2.6.3. Resultados e discussão	71
3. Conclusões.....	76
4. Referências bibliográficas	80
5. Anexos.....	84
Anexo A – Anexos de ensaios de extrusão de filme e de extrusão capilar	84
Anexo B – Anexos de Microscopia ótica e eletrônica.....	88
Anexo C – Anexos de DMA	89

Lista de abreviaturas e símbolos

A – Amperes

AP – Auxiliar de processamento

AP-1 – Auxiliar de processamento 1

AP-1MB – Auxiliar de processamento 1 em masterbatch

AP-2 – Auxiliar de processamento 2

AP-3 – Auxiliar de processamento 3

DM – Direção longitudinal da máquina

DMA – *Dynamic Mechanical Analyser* ou *Dynamic Mechanical Analysis*; Análise dinâmico-mecânica

DMTA - *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*; Análise térmica dinâmico-mecânica

DT – Direção transversal

E_a – Energia de ativação

E^* - Módulo complexo dinâmico

E' - Módulo elástico ou de armazenamento

E'' - Módulo viscoso ou de perda

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HALS – Hindered Amine Light Stabilizers, Aminas foto-estabilizantes por ação estereoquímica

HDPE – *High Density Polyethylene*, Polietileno de alta densidade

HFP – Hexafluorpropileno

I – Intensidade da corrente no motor

IV - Infravermelho

J_{di} - Susceptibilidade retardada

J_e – Susceptibilidade de equilíbrio

$J_{irrev.}$ – Susceptibilidade irreversível

J_g - Susceptibilidade instantânea

$J(t)$ - Susceptibilidade mecânica dependente do tempo

LDPE - *Low Density Polyethylene*, Polietileno de baixa densidade

LLDPE - *Linear Low Density Polyethylene*, Polietileno linear de baixa densidade

mLLDPE- *Metallocene Linear Low Density Polyethylene*; polietileno linear de baixa densidade produzido via metalocenos

MB – *Masterbatch*, concentrado (de aditivo)

MFI – *Melt flow index*, índice de fluidez

N – Newton, unidade de medida de força

n_1 - Velocidade de rotação do parafuso da extrusora capilar
 n_2 – Velocidade de rotação das engrenagens na bomba de engrenagem (*melt pump/gear pump*) da extrusora capilar
PE – Polietileno
PEG – Polietilenoglicol
PVDF-co-HFP – Copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno
rpm – Rotações por minuto
SEM – *Scanning electron microscopy*, Microscopia eletrônica de varrimento
 t - tempo
 t_0 - Tempo inicial da fluência
 t_1 - Tempo final da fluência
 T – Temperatura
 $\tan \delta$ - Fator de perda
 $T_{máx}$ – Temperatura correspondente ao máximo de $\tan \delta$
 T_g – Temperatura de transição vítrea
UV – Ultravioleta
VDF – Fluoreto de vinilideno

Letras Gregas

α_a – Processo de relaxação na fase amorfa
 α_c – Processo de relaxação na fase cristalina
 β_i - Parâmetro de ajuste
 $\gamma(t)$ – Deformação em função do tempo
 $\gamma(t)_{experim.}$ – Deformação calculada a partir dos valores experimentais do deslocamento
 $\gamma(t)_{fluência}$ – Deformação em função do tempo na fluência
 $\gamma(t)_{recup.}$ - Deformação em função do tempo na recuperação elástica
 $\gamma(t)_{total}$ – Deformação total (soma da deformação na fluência e na recuperação elástica)
 $\dot{\gamma}_p$ – Velocidade de corte na parede
 δ – Diferença de fase
 η – Viscosidade
 λ – Comprimento de onda
 λ_i – Tempo de retardação
 ρ - Densidade
 ρ_0 - Densidade de PE à saída da fieira
 σ_p – Tensão de corte na parede

τ_i – Tempo de relaxação

χ^2 – Distribuição estatística

Δn – Birrefringência

ΔP - Diferença entre a pressão da massa e a pressão exterior

w - Frequência angular de oscilação

Lista de Figuras

Figura 1.1.1. - Região cristalina e amorfa no polietileno.....	6
Figura 1.1.2 - Esferulites (A) e estrutura <i>shish-kebab</i> (B).....	6
Figura 1.1.3 - Ramificações nos diferentes tipos de polietileno.....	7
Figura 1.2.1. - Esquema das zonas da extrusora	10
Figura 1.2.2 - Esquema global de extrusão de filme tubular.	11
Figura 1.2.3 - Fieira anular (A) (alimentação lateral), fieira anular (B) (alimentação base), e fieira espiral na base e anular no topo (C).	11
Figura 1.2.4 - Esquema de extrusão de filme tubular com especificação de variáveis referentes ao balão.....	13
Figura 1.2.5. - Reflexão em superfície muito lisa (A) e em superfície rugosa (B).	15
Figura 1.2.6. - Difusão de luz incidente em filmes, para medição de contraste (A), e medição de nitidez (B).	16
Figura 1.2.7. - Perfil de velocidades do escoamento de polímero no interior e exterior da fieira.	17
Figura 1.2.8 - Variação da tensão de corte e da velocidade de corte na parede, e alterações no extrudido de LLDPE.	20
Figura 1.2.9. - Defeito no filme designado de “olhos de peixe”	20
Figura 1.2.10. - Presença de “ <i>babas</i> ” à saída da fieira capilar.	21
Figura 1.3.1. - Estrutura química do copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno (PVDF-co-HFP).	22
Figura 1.3.2. - Perfil de velocidades do escoamento do polímero no interior e exterior da fieira, com camada de auxiliares de processamento.	23
Figura 1.3.3. - Esquema de formação da camada de auxiliares de processamento.....	24
Figura 1.4.1. - Orientação dos raios em amostra birrefringente com polarizadores cruzados ...	29
Figura 1.4.2. – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy.	30
Figura 1.4.3. – Emissão de elétrons em diferentes espessuras da amostra, em SEM.	32
Figura 1.5.1. – Comportamento da deformação e tensão, no ensaio de fluência e recuperação elástica.	36
Figura 2.1.1. – Parafuso da extrusora de filme.	38
Figura 2.1.2. – Extrusora e fieira de filme tubular.	38
Figura 2.1.3. – Variação de pressão com o tempo a 35,40,45 e 50rpm, em extrusão de filme com LDPE.	40
Figura 2.1.4. – Variação de pressão com o tempo a 35,40,45 e 50rpm, em extrusão de filme com LLDPE.	42
Figura 2.1.5. – Pressão ao longo do tempo para AP-1MB, AP-1, AP-2 e AP-3 em extrusão de filme.	44
Figura 2.1.6. – Percentagem de redução de intensidade em extrusão de filme com AP.....	45
Figura 2.1.7. – Evolução de riscas lisas no filme utilizando AP-1MB.	46

Figura 2.1.8. – “Pele de tubarão” presente em filme de LLDPE.	47
Figura 2.1.9. – Filme de LLDPE após ensaios, com AP-1MB e AP-1.	47
Figura 2.1.10. – Formações com aspeto gelatinoso em filme de PE.	47
Figura 2.1.11. – Formação de “babas” à saída da fieira.	48
Figura 2.2.1. – Extrusora e fieira capilar.	49
Figura 2.2.2. – Redução de intensidade em extrusão em fieira capilar com AP.	52
Figura 2.2.3. – Evolução do melhoramento da superfície do polímero extrudido capilar.	53
Figura 2.2.4. – Presença de “babas” durante a limpeza da extrusora.	53
Figura 2.3.1. – Microscópio ótico da Leitz Orthoplan®.	54
Figura 2.3.2. - Observação ao microscópio ótico de pellets de LDPE puro (a), de gotículas em AP-1MB bem dispersas (b), gotículas mal dispersas em AP-1MB (c), e gotículas de AP-1MB.a (d).	55
Figura 2.3.3. - Observação de defeitos nos filmes de PE no microscópio ótico, em (e) filme de LDPE antes de limpeza, (f) filme de LLDPE com “pele de tubarão”, (g) com gel e (h) após AP.	57
Figura 2.4.1. – Microscópio de SEM JEOL JSM-7001F.	58
Figura 2.4.2. – Filmes de LDPE, LLDPE, LDPE contendo gel e “pele de tubarão” observados em SEM (3500x).	59
Figura 2.5.1. – Equipamento DMA Q800.	60
Figura 2.5.2. - Provete de filme (AP-2) antes e no final do ensaio dinâmico.	61
Figura 2.5.3. - Representação de módulo elástico e viscoso, e $\tan \delta$ com a temperatura para AP-2.	61
Figura 2.5.4. – Provete de filme de gel antes e depois do ensaio de fluência e recuperação. ..	63
Figura 2.5.5. - Deformação em ensaio de fluência e recuperação elástica, em filme de AP-1 a 35°C.	64
Figura 2.5.6. - Deformação em ensaio de fluência e recuperação elástica, em filme de AP-1 a 60°C.	64
Figura 2.5.7. - Ajuste da deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-1 a 35°C.	65
Figura 2.5.8. – Susceptibilidade mecânica ao longo do tempo (escala logarítmica), a 35°C.	70
Figura 2.5.9. – Susceptibilidade mecânica ao longo do tempo (escala logarítmica), a 60°C.	70
Figura 2.6.1. – Espectrómetro de IV e prensa manual da Perkin Elmer®.	71
Figura 2.6.2. – Espectros de IV para AP-1, AP-2 e AP-3, desde 4000 a 400cm ⁻¹	72
Figura 2.6.3. – Espectros de IV para AP-1, AP-2 e AP-3 desde 2000 a 400 cm ⁻¹	72

Lista de tabelas

Tabela 1.1.1. – Propriedades físicas de mecânicas em LDPE, LDPE e HDPE	8
Tabela 2.1.1. – Velocidade de rotação de roldanas, velocidade à saída da fieira e razão de puxo, LDPE	39
Tabela 2.1.2. – Caudal e Intensidade do motor para 35,40,45 e 50 rpm, em extrusão de filme com LDPE.....	40
Tabela 2.1.3. – Velocidade de rotação de roldanas, velocidade à saída da fieira e razão de puxo, LLDPE.....	41
Tabela 2.1.4. – Caudal e intensidade mínima, máxima e mais frequente para 35, 40, 45 e 50rpm, em extrusão de filme com LLDPE.....	42
Tabela 2.1.5. – Tempo de eliminação de “pele de tubarão”, na extrusão de filme.....	46
Tabela 2.2.1. – Condições operatórias para n_2 de 25 rpm na extrusão capilar de LDPE.....	50
Tabela 2.2.2. - Condições operatórias para n_2 de 25 rpm na extrusão capilar de LLDPE.....	50
Tabela 2.2.3. – Tempo de eliminação de “pele de tubarão”, na extrusão capilar.....	52
Tabela 2.5.1. - Energia de ativação aparente e temperatura do máximo de $\tan \delta$, em filmes de LDPE e LLDPE.....	62
Tabela 2.5.2. – Valores de J_{di} , λ_i and β_i , nos ensaios a 35 °C.....	68
Tabela 2.5.3. - Valores de J_{di} , λ_i and β_i , nos ensaios, a 60 °C.....	68
Tabela 2.5.4. – Susceptibilidade de equilíbrio e viscosidade sólida, a 35 °C e 60 °C.....	69
Tabela 2.6.1. – Bandas de absorção e modo de vibração das ligações químicas no espectro de IV, para PEG.	73
Tabela 2.6.2. – Bandas de absorção e modo de vibração das ligações químicas no espectro de IV, para PVDF-co-HFP.....	75

1. Introdução

O escoamento de um termoplástico fundido ao longo de uma fiação plana é estável para valores baixos do gradiente de pressão ou do caudal. À medida que o gradiente de pressão (ou o caudal) aumenta ocorre uma sucessão de instabilidades no escoamento que se manifestam através de alterações no extrudido. A qualidade do extrudido diminui em condições de instabilidade no escoamento, quer no que respeita ao aspeto visual, quer quanto à perda substancial de propriedades, como por exemplo, resistência mecânica.

O facto de o limiar de instabilidade no escoamento ocorrer para valores relativamente baixos do caudal, conduziu à procura e ao desenvolvimento de aditivos usualmente designados por auxiliares de processamento (AP), que aumentem o limiar de instabilidade, tendo como consequência o aumento da produtividade da linha de extrusão [1,2].

A utilização de AP constituídos por polímeros fluorados começou nos anos 60 e teve um desenvolvimento inicial com base essencialmente em estudos de natureza empírica. A classificação das instabilidades de escoamento e o aprofundamento da compreensão dos mecanismos que desencadeiam as instabilidades tornou possível o desenvolvimento de novas e mais eficazes formulações de AP [1,2].

As instabilidades no escoamento são divididas em dois grandes grupos, nos quais as alterações produzidas no extrudido e os mecanismos de formação das instabilidades diferem:

- i) Instabilidades superficiais, que produzem alterações na superfície do extrudido mas preservam o perfil do extrudido;
- ii) Instabilidades em massa ou em volume, que produzem alterações na superfície e no perfil do extrudido.

As instabilidades superficiais podem surgir quando a tensão de corte na parede da fiação ultrapassa um valor crítico da ordem de 0.1 MPa e, identificam-se pela perda de transparência e aparecimento de rugosidade no extrudido à saída da fiação. Inicialmente, a superfície do extrudido torna-se baça, ou seja, há micro-rugosidade superficial e, ao aumentar o caudal aparecem na superfície do extrudido distorções periódicas de pequena amplitude conhecidas por macro-rugosidade superficial, como a “pele de tubarão” ou “casca de laranja” [1,2].

Sabe-se que as instabilidades superficiais têm origem à saída da fiação e o facto de a instabilidade poder ser eliminada por lubrificação apropriada dos lábios da fiação sustenta essa hipótese. Segundo *Hatzikiriakos e Migler* [2] e *Hornung et al.* [3] a origem da “pele de tubarão” está associada à transição do perfil de velocidades paraboloide oblato no interior da fiação, para um perfil de velocidades constante a partir de uma curta distância dos lábios da fiação. A aceleração das camadas superficiais do extrudido pode induzir tensões locais, cuja relaxação gera a rugosidade superficial.

Nas instabilidades em massa, o limiar de instabilidade ocorre para valores de tensão de corte na parede mais elevados, da ordem de grandeza de 0.3 MPa. As instabilidades em massa têm origem nas tensões geradas pela componente extensional do escoamento à entrada da fiação.

As tensões de extensão incompletamente relaxadas à saída da fieira geram flutuações de secção e perfil do extrudido.

As instabilidades em massa por ordem crescente de limiar de tensão são classificadas em: fratura oscilante do fundido (ou “bambu”), super-extrusão e fratura global do fundido.

A fratura oscilante do fundido corresponde ao aparecimento alternado de zonas de forte distorção e de zonas de pequena distorção no extrudido, enquanto a pressão varia entre dois extremos. O aspeto exterior do extrudido faz lembrar a cana de bambu e daí o alcunha. A super-extrusão identifica-se pelo aspeto regular do extrudido à medida que a queda de pressão se torna aparentemente estável. A fratura global do fundido surge quando o extrudido tem distorções de grande amplitude na forma e no perfil do extrudido, enquanto a queda de pressão é mantida estável [2,3].

Na extrusão de um filme tubular e na extrusão capilar de poliolefinas com AP, o aumento do limiar de instabilidade faz com que o aparecimento da “pele de tubarão” seja adiado para valores mais elevados do caudal (na fieira). Tal acontece porque os AP formam um revestimento na parede da fieira, nomeadamente nos lábios da fieira, que permite aumentar a velocidade das camadas superficiais de polímero fundido. Assim, à saída da fieira não há formação de tensões locais na superfície do polímero extrudido, o que evita o aparecimento de rugosidade superficial no extrudido. Consequentemente há diminuição da tensão de corte na parede da fieira e da pressão de processamento à medida que a “pele de tubarão” é eliminada.

Os AP podem impedir ou minimizar o aparecimento de outros defeitos associados à não-homogeneidade do filme tubular extrudido, em particular os defeitos denominados usualmente de géis (formações com aspeto gelatinoso). Por outro lado, os AP também eliminam ou reduzem a formação de babas nos lábios da fieira, quer na extrusora de filme tubular e quer na extrusora capilar.

A eficiência dos AP está relacionada com o tempo de eliminação da “pele de tubarão” e com a redução de pressão. Designa-se aqui por tempo de eliminação da “pele de tubarão” a duração do regime transitório de pele de tubarão antes da estabilização do perfil liso do extrudido. Quanto menor for o tempo de eliminação de “pele de tubarão”, maior será a eficiência. Por outro lado, quanto maior for a redução de pressão e mais rápido ocorrer a estabilização de pressão, maior será a eficiência [2,4].

Ao longo dos anos foram publicados vários estudos sobre a utilização de AP. De acordo com Kharchenko *et al.* [5] o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é de aproximadamente 40 minutos, para um teor de 0.5% de AP no polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Neste caso estima-se que a espessura do revestimento de AP na fieira seja de 25 a 60 nm.

Segundo *Oriani et al.* [5], o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é menor ao utilizar AP com partículas de maiores dimensões (5 a 6 μm), em vez de partículas de menores dimensões (2 a 3 μm). Nos ensaios realizados com partículas de maiores dimensões, a formação do revestimento da parede da fieira ocorreu mais rapidamente, obtendo-se uma espessura de 250 nm, enquanto com o revestimento formado por partículas de menores dimensões obteve-se uma espessura de 150 nm.

Atualmente os AP são constituídos principalmente por polímeros fluorados e por um agente interfacial como polietilenoglicol ou policaprolactona. Os AP podem também conter cargas inorgânicas como carbonato de cálcio, talco e sílica [2] em concentrações reduzidas.

Das últimas formulações de AP desenvolvidas referem-se as formulações investigadas por *Kulikov et al.* [7-9], em que se substituem os polímeros fluorados por copolímero de diisocianatos e polióis, silanóis polimerizados ou ácido cítrico. Não há referência de estas composições serem atualmente utilizadas pela indústria, apesar de ser invocado não terem as desvantagens associadas aos polímeros fluorados, nomeadamente o elevado custo e o impacto negativo no meio ambiente [7-9].

Neste trabalho considera-se a extrusão de filme tubular e extrusão capilar de poliolefinas, nomeadamente de polietileno de baixa densidade (LDPE) e de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).

Hoje em dia, o LLDPE é cada vez mais utilizado como substituinte do LDPE, um vez que o LLDPE apresenta geralmente melhores propriedades mecânicas, como resistência à tração e percentagem de alongamento na rutura, e maior facilidade de processamento.

No caso da extrusão de filme tubular de LLDPE, as instabilidades superficiais para além de diminuírem a qualidade do filme em relação ao aspeto visual também afetam as propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento de rutura, etc.), pelo que o simples aparecimento de micro-rugosidade superficial e de “pele de tubarão” são inaceitáveis. Deste modo, durante o processamento de LLDPE é importante incluir nas formulações a quantidade apropriada de AP para garantir a uniformidade e homogeneidade do filme [1].

A presente dissertação os seguintes objetivos:

- Aumentar o limiar da instabilidade de escoamento na extrusão de LLDPE, utilizando AP de maneira a melhorar a produtividade do equipamento e a qualidade do produto final;
- Compreender e dominar os mecanismos microscópios associados à instabilidade de escoamento;
- Identificar e analisar defeitos que podem existir durante a extrusão: não homogeneidades no polímero extrudido (no filme e extrudido capilar), presença de géis (filme) e formação de babas nos lábios da fieira da extrusora de filme e extrusora capilar;
- Desenvolver métodos de caracterizar e melhorar a qualidade ótica dos filmes;
- Realizar uma análise comparativa da eficiência/eficácia de três formulações de AP, provenientes de fornecedores diferentes, cujos componentes principais são o copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno (PVdF-co-HFP) e o agente interfacial polietilenoglicol.

De modo a validar os objetivos, foi estabelecida uma metodologia envolvendo um conjunto de ensaios experimentais, a saber:

- Ensaios de processamento (extrusão de filme e extrusão capilar), em diferentes condições e utilizando como matérias-primas: LDPE, LLDPE e misturas de LLDPE com AP, para:
 - Análise das diferenças das condições operatórias na extrusão de LDPE e LLDPE;
 - Identificação de quais as formulações de AP que provocam maior diminuição da formação de géis no filme e menor formação de babas;
 - Comparação da eficiência dos AP no processamento de LLDPE, tendo em consideração o tempo de eliminação de “pele de tubarão” e a redução de pressão.

- Ensaios de microscopia ótica para:
 - Avaliação da dispersão e distribuição das partículas de AP na resina hospedeira de LDPE.
 - Caracterização/ identificação dos defeitos no filme: “pele de tubarão”, riscas verticais e géis;
 - Estimação de birrefringência em filmes com gel.

- Ensaios de microscopia eletrónica de varrimento para:
 - Observação das alterações microestruturais provocadas pelos defeitos, comparando filmes com superfície lisa e com defeitos (“pele de tubarão” e géis).

- Ensaios de Análise dinâmico-mecânica (DMA) em regime dinâmico e transitório (fluência/recuperação elástica) para:
 - Caracterização do comportamento reológico dos filmes com e sem defeitos, nomeadamente a resistência à deformação;

- Ensaios de Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) para:
 - Identificação das diferenças na composição entre as formulações de AP.

Não foi possível avaliar qual das formulações de AP provoca uma maior diminuição de géis e de babas, pois a presença de géis foi muito esporádica em todos os ensaios efetuados e a formação de babas foi praticamente eliminada através da limpeza das fieiras, ou melhor, das cabeças de extrusão. No que diz respeito à redução da pressão à entrada na fieira (ou na cabeça de extrusão), apenas foram detetadas variações relevantes na extrusora de filme; na extrusora capilar não se observou redução de pressão significativa. Deste modo, a eficiência dos AP foi avaliada pelo tempo de eliminação de “pele de tubarão” em ambas as extrusoras, uma vez que esta variável é aquela que apresenta maior sensibilidade à presença de AP. Na extrusora de filme, a redução de pressão, à entrada da fieira foi também considerada.

Não foi possível analisar detalhadamente as consequências a nível reológico da inclusão de gel nos filmes, devido ao tamanho reduzido das inclusões e à sua relativa escassa abundância por unidade de área do filme extrudido.

Verificou-se experimentalmente que os filmes com “pele de tubarão” são menos resistentes à rotura e apresentam valores mais elevados de susceptibilidade mecânica, quando comparados com os filmes de LLDPE obtidos em escoamento estável, ou seja, sem pele de tubarão.

1.1. Tipos de polietileno

O polietileno (PE) é formado a partir da polimerização do monómero etileno (C_2H_4), proveniente principalmente da indústria do petróleo. Como o PE é constituído apenas por átomos de carbono e hidrogénio, este pertence à família das poliolefinas [1,10].

Nos dias de hoje o PE é o polímero mais consumido a nível mundial principalmente devido ao seu baixo custo, elevada resistência mecânica, elevada resistência à corrosão, flexibilidade favorável, ótimas propriedades de isolamento e por ser reciclável (termoplástico) [11].

Os três tipos principais de PE utilizados pela indústria são o polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). A procura média anual global destes tipos de PE é de 100 milhões de toneladas e está prevista uma procura de 123 milhões de toneladas em 2018.

Os maiores sectores indústrias finais onde o PE é utilizado incluem a produção de filme tubular, tubagem, moldação por injeção e moldação rotacional. Está previsto um crescimento anual, destes sectores, entre 4.5 e 5% nos próximos quatro anos [12].

Na produção de PE as condições operatórias (nomeadamente a pressão) e os diferentes sistemas catalíticos permitem obter diferentes tipos de PE.

O LDPE é produzido a alta pressão (150-350MPa), por polimerização radicalar, onde são utilizados como iniciadores peróxidos inorgânicos ou oxigénio. O HDPE é obtido a baixas pressões com catalisadores organometálicos no processo de *Ziegler e Natta* (0.2-0.4 MPa), ou catalisadores à base de óxido de crómio no processo de *Phillips* (3-4MPa). O LLDPE é produzido a baixas pressões (0.7-2 MPa), com catalisadores *Ziegler-Natta*.

No início dos anos 90, foi desenvolvido LLDPE produzido via metalocenos (mLLDPE). Os catalisadores metalocenos são mais económicos e eficientes que os catalisadores *Ziegler-Natta*. A distribuição da massa molecular no mLLDPE é mais estreita que nos outros tipos de PE [1,10].

O PE é considerado semi-cristalino, uma vez que ao solidificar forma uma estrutura constituída por regiões cristalinas e amorfas. Na região cristalina, designada de cristalites, as cadeias de polímero dobram-se entre si (aproximadamente 100 átomos de carbono de espessura), organizam-se em camadas e formam uma estrutura tridimensional designada de lamela.

A presença de ramificações nas cadeias de polímero impede a cristalização completa. Assim, os emaranhamentos entre as cadeias são dispostos na região amorfa, onde as cadeias não estão alinhadas [1,11]. Na Figura 1.1.1. é apresentado um esquema das regiões cristalinas e amorfas no PE.

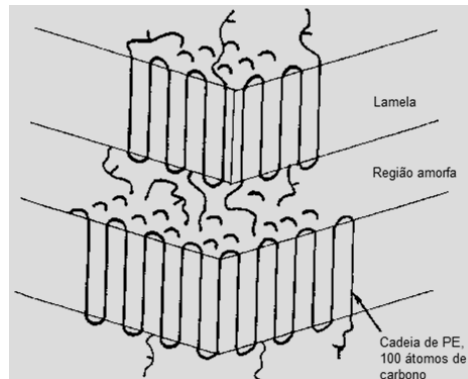


Figura 1.1.1.- Região cristalina e amorfa no polietileno (adaptada de [1]).

De acordo com as condições de cristalização é possível obter diferentes estruturas organizadas no PE. As estruturas mais conhecidas são as esferulites e *shish-kebab*. As esferulites formam-se quando o polímero cristaliza em repouso e definem-se pelo crescimento radial das lamelas. Na Figura 1.1.2 (A) são apresentadas várias esferulites observadas através de um microscópio ótico. As regiões escuras correspondem às lamelas e as regiões claras às regiões amorfas. A estrutura *shish-kebab*, apresentada na Figura 1.1.2. (B), surge normalmente quando a cristalização ocorre sob tensões. A estrutura é constituída por regiões fibrilares, em que o cilindro central é formado por cadeias de polímero estendidas, e regiões lamelares, em que lamelas crescem na lateral do cilindro [1,11].

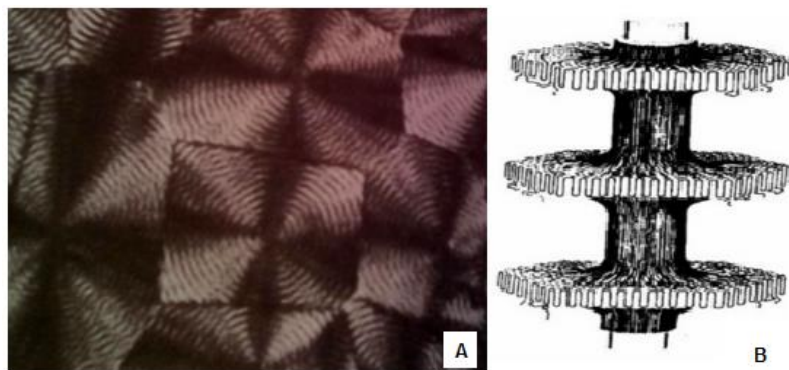


Figura 1.1.2.- Esferulites (A) e estrutura *shish-kebab* (B) (adaptado [13]).

O grau de cristalinidade no PE depende essencialmente das ramificações das cadeias moleculares. Quanto maior for a presença de ramificações, menor será o grau de cristalinidade. Ao contrário de outros polímeros, como o politereftalato de etileno (PET), o grau de cristalização no PE é independente das condições de formações das cristalites. Através da difração de raios X ou da medição da densidade (dilatometria) é possível determinar o grau de cristalinidade do PE [14].

Os três tipos principais de PE são distinguidos pelas diferenças nas ramificações:

- O LDPE apresenta bastantes ramificações com cadeias longas (5 ou mais ramificações longas por 1000 átomos de carbono) e ramificações curtas. Assim, o grau de cristalinidade é relativamente reduzido. A presença de ramificações longas afeta o processamento da resina de LDPE, uma vez que aumenta a viscosidade, o desenvolvimento de tensões normais e o inchamento à saída da fiação.
- O HDPE tem cadeias lineares não ramificadas ou muito pouco ramificadas (1-2 ramificações longas por 1000 átomos de carbono). Assim, o grau de cristalinidade é elevado.
- O LLDPE é um copolímero de etileno com α -olefinas de cadeia curta (6-8 átomos de carbono) o que gera ramificações curtas. O grau de cristalinidade do LLDPE é próximo ao LDPE, no entanto, este tem apenas ramificações curtas. Assim, os problemas de processamento encontrados em LDPE são diminuídos, especialmente quanto à estabilidade dimensional [1,10,11].

Na Figura 1.1.3 são representadas as ramificações nos três tipos principais de PE.

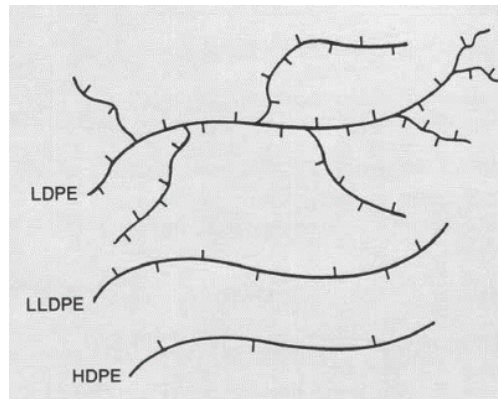


Figura 1.1.3- Ramificações nos diferentes tipos de polietileno [1].

As propriedades mecânicas dos produtos finais estão relacionadas com o tipo de PE. Assim, os vários tipos de PE apresentam aplicações distintas.

As características que se destacam no LDPE são a flexibilidade a baixa temperatura, a reduzida resistência à tração e a reduzida dureza. As principais aplicações do LDPE são sacos, embalagens de alimentos e de produtos farmacêuticos, filmes agrícolas, mangueiras e revestimento de cabos e fios.

O HDPE é caracterizado pela elevada dureza, elevada resistência à tração e elevada resistência a elevadas temperaturas. Este tipo de PE pode ser utilizado em baldes, contentores do lixo, brinquedos, jarros, tanques e revestimento de fios telefónicos [1,10].

Hoje em dia, o LDPE está cada vez mais a ser substituído pelo LLDPE, uma vez que o LLDPE tem menores custos de produção, devido a uma menor pressão, maior facilidade de processamento e propriedades mecânicas mais favoráveis, como a resistência à tração e percentagem de alongamento na rutura.

Na Tabela 1.1.1 são apresentados exemplos de gamas de variação de propriedades físicas e propriedades mecânicas, para os três tipos principais de PE [1,11].

Tabela 1.1.1 – Propriedades físicas de mecânicas em LDPE, LDPE e HDPE [1,11]

Propriedade	LDPE	HDPE	LLDPE
Temperatura de fusão [°C]	110 - 125	130 - 135	120 - 130
Densidade [kg/m ³ (23 °C)]	915 - 930	940 - 970	915 - 940
Resistência à tração [MPa]	6.2 – 17.3	20.0 – 37.3	12.4 – 20.0
Alongamento na rutura [%]	550 - 600	20 - 120	600 - 800
Grau de cristalinidade [%]	50 - 70	60 - 95	-

É de notar que os diferentes tipos de PE podem ter diferentes índices de fluidez (MFI). O MFI define-se como a massa de polímero, em gramas, que flui durante 10 minutos através de uma fieira, com diâmetro e comprimento específicos, quando aplicadas uma pressão e temperatura pré-definidas. Esta característica dá informação sobre a facilidade com que o polímero flui.

O MFI está associado à viscosidade do polímero, uma vez que, quanto maior for a viscosidade, menor será o MFI. A viscosidade do polímero depende da massa molar, da distribuição de massas molares, e do grau e natureza das ramificações das cadeias.

Para as diferentes aplicações do polímero, a gama de MFI recomendada é diferente. Por exemplo, o MFI do PE utilizado na extrusão de filmes deverá ser bastante inferior ao MFI utilizado em injeção [15].

1.2. Extrusão de polímeros

A extrusão é um processo mecânico que consiste em empurrar ou forçar a saída de material através da fieira até ao exterior. É possível fazer extrusão de diversos materiais, como polímeros, metais, cerâmicas e alimentos.

A primeira extrusora fabricada para polímeros termoplásticos foi construída em 1935 na Alemanha. A extrusão é utilizada em vários tipos de processamentos de polímeros, entre os quais, extrusão de filme tubular e de folha, extrusão capilar, moldagem por sopro e extrusão de tubos.

A extrusora de polímeros é constituída por uma tremonha, cilindro, parafuso, filtro, fieira e resistências elétricas.

Na tremonha é depositada a matéria-prima, que pode ser polímero em grãos ou em pó. Acopladas à tremonha podem estar placas vibratórias ou um doseador, que transportam os materiais até ao cilindro. No interior do cilindro há um monofuso, ou seja, um só parafuso ou um multifuso, ou seja, mais de um parafuso. No multifuso a orientação da rotação dos parafusos pode ser corrotativa (com o mesmo sentido) ou contra-rotativa (de sentidos opostos).

O parafuso tem um perfil variável ao longo do comprimento do cilindro. No início do parafuso, o diâmetro interno é inferior ao diâmetro interno da região final, uma vez que a área da secção dos canais do parafuso deve ser maior no início do cilindro, para que o polímero sólido se movimente sem dificuldades [11,15,16].

O filtro localizado após o parafuso recolhe contaminantes como partículas metálicas, aglomerados de polímero não fundido e outras impurezas [15].

As resistências elétricas controlam a temperatura do cilindro e da fieira. A temperatura no início do cilindro deve ser próxima da temperatura de fusão do polímero, e inferior às temperaturas impostas nas regiões finais do cilindro. Assim, evita-se que o polímero sólido adira às superfícies metálicas, do cilindro e do parafuso, no início do processamento, de modo a facilitar o transporte do material sólido. O aquecimento das resistências contribui aproximadamente em 2/3 para o total dos custos de calor [16].

Durante a extrusão ocorre uma sucessão de fenómenos em diferentes zonas da extrusora. Na Figura 1.2.1. são apresentadas as zonas de uma extrusora monofuso, denominadas de zona de alimentação (I), zona de transporte de sólidos (II), zona de atraso (III), zona de fusão (IV), zona de mistura do fundido (V) e zona da fieira (VI).

A zona de alimentação (I) corresponde à queda de grãos de polímero da tremonha para o interior do cilindro por ação da gravidade. Para a alimentação ser eficiente, a densidade aparente das partículas sólidas deve ser elevada, o tamanho das partículas deve ser reduzido em comparação com a área da secção dos canais do parafuso e, deve existir baixo atrito entre as partículas e, entre estas e a superfície metálica da tremonha.

Na zona (II) ocorre o transporte do material sólido por atrito com as superfícies interior do cilindro e do parafuso.

A zona de atraso (III) tem início quando a temperatura da parede do cilindro iguala a temperatura de fusão do material. Junto à parede interior do cilindro forma-se um filme fundido, que vai espessando ao longo do tempo. Quando a espessura do filme fundido iguala o hiato entre o cilindro e o filete do parafuso a zona (III) acaba.

O calor transmitido pela parede do cilindro e o calor dissipado pela força de atrito, entre os grãos de polímero e a parede do cilindro, permitem a fusão do polímero. A dissipação de calor por atrito (granular) e a dissipação de calor viscosa (polímero fundido) correspondem aproximadamente a 1/3 do total dos custos de calor.

Na zona de fusão (IV) o filme de fundido movimenta-se junto da parede do cilindro envolvendo no centro material sólido ou parcialmente solidificado.

Na zona de mistura do fundido (V) há fusão total do material sólido. O polímero fundido sofre mistura distributiva e o escoamento é provocado pelo movimento relativo do parafuso [15,17].

A presença de polímero sólido e/ou fundido nos canais do parafuso desde da zona (III) à zona (V) foi exemplificada no estudo realizado por *Spalding, K.S. et al* [15] na *Dow Chemical Co. USA*. O estudo consistiu em arrefecer o cilindro várias vezes ao longo da extrusão, através de um sistema com água de arrefecimento, para a solidificar o polímero fundido. Assim, é possível o corte de secções do material presente nos canais do parafuso e examinar no exterior.

Por último, o polímero fundido ao entrar na fieira (VI) é sujeito a uma diminuição da área disponível para fluir. O escoamento do polímero fundido ao longo da fieira ocorre devido ao gradiente de pressão. A pressão depende do caudal, da temperatura do polímero fundido, das dimensões e forma da fieira. À saída da fieira a forma do polímero extrudido depende da geometria da fieira [16,17].

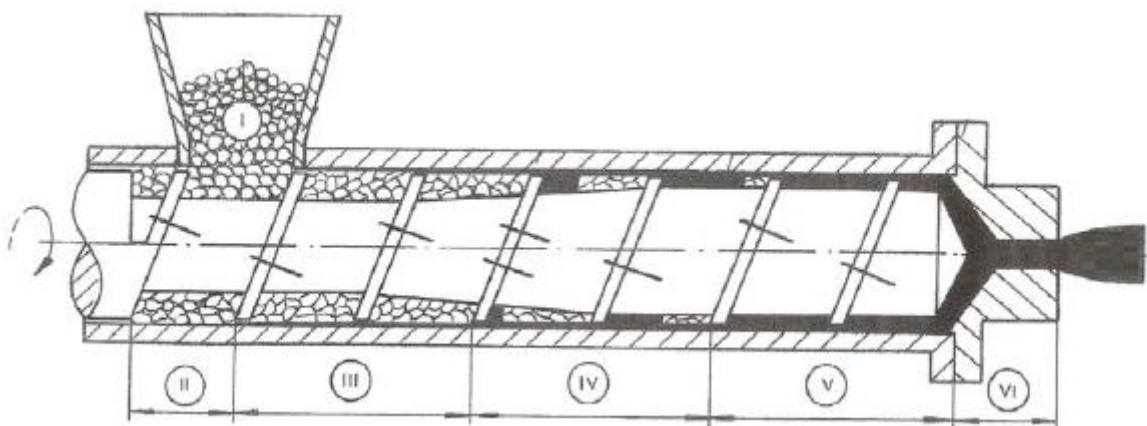


Figura 1.2.1.- Esquema das zonas da extrusora (adaptado de [17])

1.2.1. Extrusão de filme tubular

Na extrusão de filme tubular é necessário uma ou mais extrusoras (processo de co-extrusão) para produzir uma camada de filme ou várias camadas de filme, respetivamente. Na Figura 1.2.2. é apresentado um esquema simples dos elementos (anel de arrefecimento, balão, placas coletoras, roldanas e filme) de extrusão de filme tubular. Entre outras aplicações, o filme pode ser utilizado em sacos, embalagem de bens de consumo e filmes agrícolas, nomeadamente em estufas [18,19].

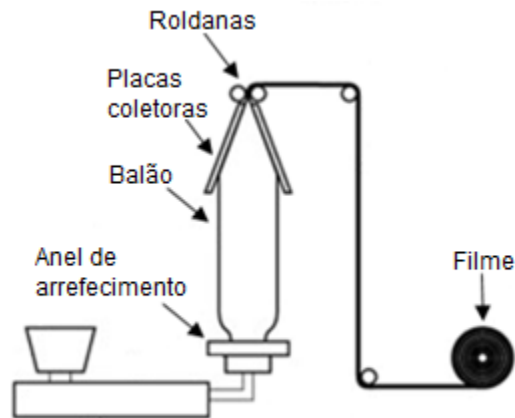


Figura 1.2.2- Esquema global de extrusão de filme tubular (adaptado de [19]).

A fieira de filme tubular é orientada na vertical e permite a entrada de polímero fundido e de ar, pela base ou lateral. A fieira pode apresentar uma forma anular ou espiral na base e anular no topo, de modo a formar um tubo de polímero fundido. O fluxo de ar à saída da fieira expande o tubo de polímero e forma o balão.

A forma espiral permite uma distribuição de polímero fundido mais eficiente, logo há menor deposição de polímero degradado ao longo da fieira, o que permite diminuir defeitos no filme em forma de riscas verticais.

Na Figura 1.2.3. é apresentado: em (A) uma fieira anular com entrada de polímero fundido pela lateral e de ar pela base; em (B) uma fieira anular, com entrada de material pela base e de ar pela lateral; e em (C) uma fieira de forma espiral na base e anular no topo, com entrada de polímero fundido e de ar pela base. São indicados com a numeração 1 o hiato da fieira, 2 os parafusos de centralização (ajustam o tamanho do hiato da fieira), 3 as resistências elétricas, 4 a entrada de ar e 5 a alimentação de polímero fundido [18].

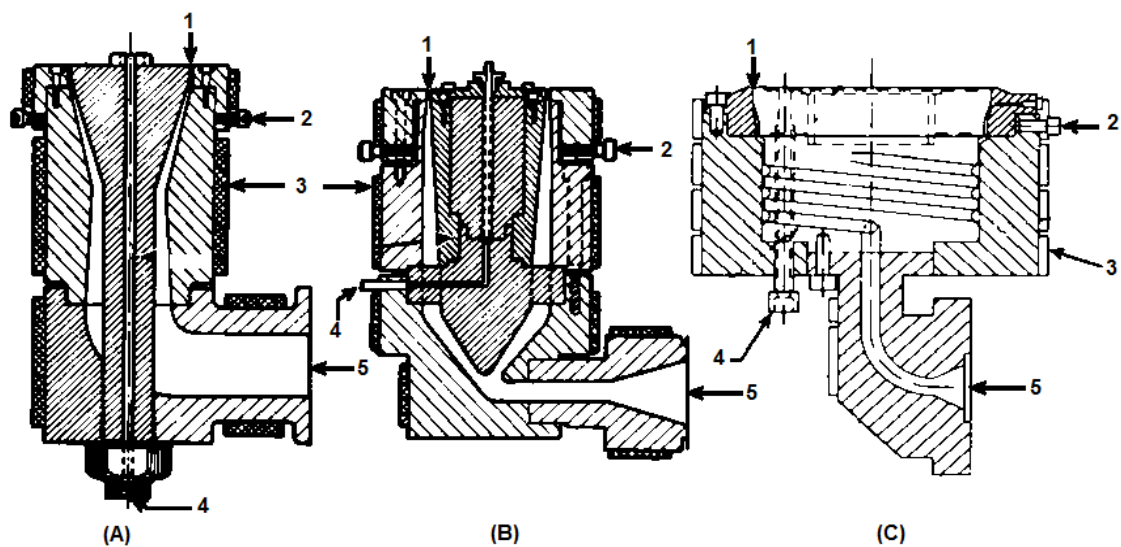


Figura 1.2.3- Fieira anular (A) (alimentação lateral), fieira anular (B) (alimentação base), e fieira espiral na base e anular no topo (C) (adaptada de [18]).

O anel de arrefecimento, localizado no topo da fieira, distribui um caudal de ar (radial e paralelo ao balão) para arrefecer e ajudar a fazer subir uniformemente o balão até às roldanas. A velocidade de ar deve ser elevada, sem deformar o balão, para que o balão tenha um arrefecimento eficiente. Em equipamentos com elevada capacidade de produção, normalmente utiliza-se dois caudais de ar ou dois anéis de arrefecimento, para que o arrefecimento seja mais eficaz.

O balão é verticalmente puxado por duas roldanas. As roldanas são, por norma, de borracha, pois este material permite diminuir o atrito entre o filme e a superfície das roldanas. Deve ter-se em conta a distância entre as roldanas, de modo a evitar que o filme fique enrugado. Antes do balão atravessar as roldanas é achatado entre duas placas coletoras, com ângulo inferior a 45°. No final, o filme tubular é enrolado em uma ou várias roldanas. A espessura e largura do filme dependem da velocidade de rotação do parafuso, do caudal de ar e da velocidade de rotação das roldanas [18].

1.2.1.1. Propriedades mecânicas do filme

As propriedades mecânicas do filme dependem do tipo de PE, das orientações das cadeias de polímero no filme, do arrefecimento do balão e de variáveis específicas da extrusão de filme tubular, como por exemplo razão de sopro e razão de puxo [18].

A orientação das cadeias de polímero no filme resulta da combinação das tensões sofridas pelas cadeias de polímero no interior e à saída da fieira. Ao longo da fieira as cadeias de polímero são sujeitas a tensões de corte na parede. À saída da fieira as cadeias de polímero são submetidas a tensões de relaxação biaxiais, desde a formação do balão até à completa solidificação do balão.

As tensões de relaxação biaxiais orientam as cadeias de polímero na direção transversal do balão (DT) e segundo a direção longitudinal da máquina (DM). A DT está relacionada com o sopro de ar no interior do balão e a DM com a força axial das pelas roldanas [18,20,21].

O balão é sujeito a um gradiente de temperaturas à medida que sobe. Quando atinge uma temperatura inferior à temperatura de fusão do polímero, sob a influência das tensões biaxiais, o polímero começa a solidificar. O local a partir do qual ocorre a solidificação é denominado de linha de névoa ou de resfriamento.

Quanto maior for a temperatura do polímero à saída da fieira, maior será a orientação das cadeias de polímero segundo a direção transversal. A elevadas temperaturas, as cadeias rodam mais facilmente, logo a relaxação molecular é elevada e o balão expande mais facilmente segundo a direção transversal.

Após a linha de névoa considera-se que as cadeias de polímero no balão apenas sofrem orientação na direção longitudinal. Assim, o diâmetro do balão fica constante. Quanto maior for a altura da linha de névoa, maior será o tempo de arrefecimento do balão e menor é a estabilidade do balão. Normalmente ao processar resinas de PE de elevada densidade e grau de cristalização, a altura da linha de névoa é mais elevada, do que com resinas de reduzida densidade e grau de cristalização [18,20,21].

Na Figura 1.2.4. é apresentado um esquema que ilustra as variáveis de formação do balão.

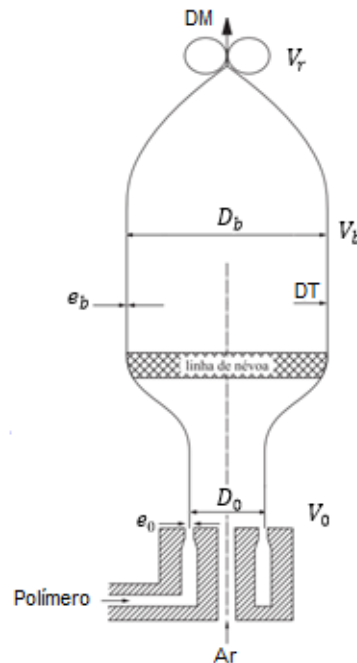


Figura 1.2.4- Esquema de extrusão de filme tubular com especificação de variáveis referentes ao balão (adaptado de [18]).

Fazendo um balanço de massa entre a saída da fiação e um plano perpendicular ao balão, situado após a linha de névoa, resulta a Equação (1.2.1.), onde D_0 é o diâmetro da fiação, e_0 o hiato da fiação, V_0 a velocidade do polímero à saída da fiação, D_b o diâmetro máximo do balão, e_b a espessura do balão V_b a velocidade linear do filme no balão e V_r a velocidade linear do filme das roldanas.

$$\pi D_0 e_0 V_0 \rho_0 = \pi D_b e_b V_b \rho_b \quad (1.2.1)$$

A equação anterior pode escrever-se sob a forma,

$$\frac{D_b V_b \rho_b e_b}{D_0 V_0 \rho_0 e_0} = 1 \quad (1.2.2.)$$

Onde se reconhecem a razão de sopro e a razão de puxo que correspondem a variáveis controladas pelo operador da extrusora de filme. A razão de sopro é controlada pela pressão de ar na fieira e, a razão de puxo é controlada pela velocidade das roldanas.

A razão de sopro é definida por D_b/D_0 e está relacionada com a orientação das cadeias de polímero na direção transversal. Quanto maior for a pressão de ar insuflado, maior será o diâmetro máximo do balão e, conseqüentemente, maior será a orientação na direção transversal. Normalmente o balão tem maior estabilidade dimensional para razões de sopro elevadas (entre 2 e 3), devido ao melhor balanço entre a orientação das cadeias de polímero nas duas direções (DT e DM), o que permite produzir filmes finos. Para produzir filmes de maior espessura é aconselhável utilizar valores de razão de sopro mais baixos, onde há menos orientação na direção transversal.

A razão de puxo é definida por V_b/V_0 e está relacionada com a orientação das cadeias de polímero na direção longitudinal. Quanto maior for a velocidade das roldanas, maior será a velocidade do filme e maior é a orientação das cadeias de polímero segundo a direção longitudinal [18,21].

Na perspectiva do material, é conveniente que o parâmetro relevante para caracterizar o estiramento seja definido para uma quantidade de massa constante. Esse parâmetro é designado por razão de estiramento e o seu valor é dado pela Equação (1.2.3.).

A razão de estiramento e a razão de puxo são aproximadamente iguais se a variação da densidade do material entre a saída da fieira e o plano de referência no balão for desprezável.

No caso dos termoplásticos semi-cristalinos, como é o caso dos polietilenos, essa variação da densidade resulta da soma de duas contribuições. Uma devido à diferença de temperatura entre a saída da fieira e o plano de referência no balão, e outra devido à contração proveniente da cristalização [18,21].

$$\text{Razão de estiramento} = \frac{D_0 e_0}{D_b e_b} = \frac{V_b \rho_b}{V_0 \rho_0} \quad (1.2.3)$$

As propriedades mecânicas, resistência ao impacto, resistência ao rasgamento e resistência à tração são normalmente medidas na direção transversal e longitudinal do filme.

A resistência ao impacto determina a energia necessária para fraturar o filme, normalmente através da queda de um dardo. A resistência ao rasgamento determina a energia necessária para propagar um rasgo no filme, através da quebra das cadeias de polímero. A resistência à tração determina a tensão máxima a que o filme resiste até que as moléculas se quebrem.

Nos casos em que a orientação das cadeias de polímero é maior segundo a DT (como em elevadas razão de sopro), maior é a resistência ao impacto e à tração na DT e, maior a resistência ao rasgamento na DM. Por outro lado, quanto maior for a orientação das cadeias segundo DM (como em elevadas razões de puxo), maior será a resistência ao impacto e à tração na DM e, maior é a resistência ao rasgamento na DT [21].

1.2.1.2. Propriedades óticas do filme

As propriedades óticas dos filmes de PE dependem do modo como a luz se propaga após atingir o filme. Quando a luz atinge um filme pode ser transmitida diretamente (sem mudar de direção), difundida e/ou absorvida.

As propriedades óticas são afetadas principalmente com a presença de irregularidades superficiais no filme, pois a luz muda de direção ao incidir nestas. As irregularidades superficiais podem surgir maioritariamente devido às instabilidades de escoamento do polímero ou devido à presença de heterogeneidades no polímero extrudido, como contaminantes do exterior ou polímero degradado.

As propriedades óticas utilizadas para caracterizar os filmes, não apenas por observação direta do operador, mas também através de equipamentos, são o brilho, o contraste e a nitidez [18].

O brilho é uma característica da superfície e visa avaliar a qualidade da imagem refletida de um objeto nessa mesma superfície. Esta propriedade ótica é medida através da intensidade de luz refletida a partir da superfície da amostra. O ângulo de incidência do feixe de luz na superfície do filme tem grande influência nos resultados. Normalmente faz-se incidir a luz segundo um ângulo de 20, 45, 60 ou 85°. Os ângulos de incidência mais baixos são indicados para aplicar em superfícies muito brilhantes, enquanto os ângulos mais elevados adequam-se a superfícies menos brilhantes. Em filmes de PE normalmente utiliza-se os ângulos de 45 ou 60°.

As características da superfície do filme são determinantes para o valor do brilho. Para filmes com superfície muito lisa a intensidade da luz refletida é muito intensa (Figura 1.2.5. (A)), o que indica que a superfície apresenta muito brilho.

Em filmes com superfície rugosa, a luz incidente é difundida em todas as direções (Figura 1.2.5. (B)), assim a intensidade da luz refletida é reduzida e a superfície apresenta pouco brilho [18,22].

O grau de cristalinidade também afeta o brilho, apesar de não ter tanta influência como a qualidade da superfície. Quanto maior for o tamanho das cristalites menor será o brilho do filme [23].

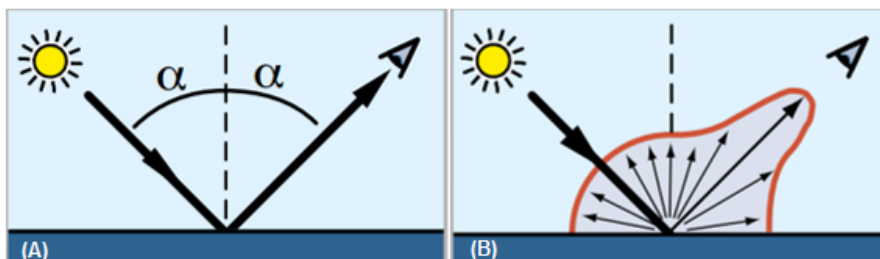


Figura 1.2.5.- Reflexão em superfície muito lisa (A) e em superfície rugosa (B) (adaptada de [22]).

O contraste e a nitidez são duas componentes da transparência (relacionada com a intensidade de radiação que atravessa o filme). A medição destas propriedades óticas distingue-se pela diferente distribuição angular da luz difundida, devido aos diferentes tamanhos das irregularidades [16].

O contraste consiste na capacidade de perceber objetos distintos próximos, observados através do filme. Para analisar o contraste do filme mede-se a intensidade de luz difundida a grandes ângulos (superiores a 2.5°) em relação ao ângulo de incidência, perpendicular ao filme. Na Figura 1.2.6 (A) é apresentado um esquema da difusão de luz a grandes ângulos.

A difusão a grandes ângulos ocorre quando há irregularidades no filme, com tamanho próximo ou inferior a $5\mu\text{m}$. Quanto maior for a intensidade de luz detetada, menor será o contraste. Em relação ao interior do filme, o contraste aumenta com a diminuição do grau de cristalinidade.

A nitidez permite medir a capacidade de transmitir os detalhes do objeto, quando observado através do filme. Pode avaliar-se através da medição da intensidade da luz difundida a pequenos ângulos (inferiores a 2.5°) em relação ao ângulo de incidência, perpendicular ao filme. Na Figura 1.2.6. em (A) é esquematizado a difusão da luz a pequenos ângulos.

A difusão de luz a pequenos ângulos surge quando a luz incide em irregularidades, com tamanho superior a $5\mu\text{m}$. Se a intensidade da luz detetada for reduzida, a nitidez é elevada. Em filmes com elevado grau de cristalinidade a nitidez é reduzida [18,24].

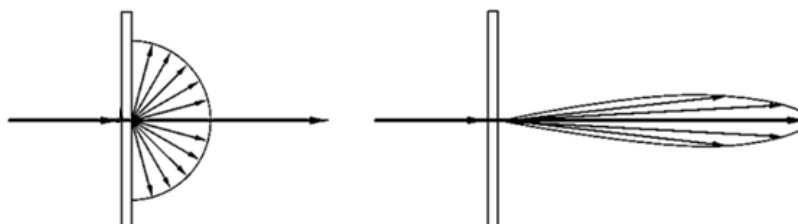


Figura 1.2.6.- Difusão de luz incidente em filmes, para medição de contraste (A), e medição de nitidez (B) (adaptada de [24]).

1.2.2. Extrusão capilar

Ao processar polímeros numa extrusora com feira capilar obtém-se o polímero extrudido na forma de tiras cilíndricas, denominadas usualmente de *esparguete*. O polímero extrudido é posteriormente arrefecido numa passadeira ou numa tina com água. Por fim o polímero pode ser cortado num peletizador para obter o polímero em forma de grãos (pellets) [14].

1.2.3. Imperfeições no polímero extrudido

1.2.3.1. Instabilidades no escoamento

No momento em que, o escoamento de um termoplástico fundido, a tensão de corte na parede da feira ultrapassa o valor crítico, surgem instabilidades no escoamento que podem ser divididas em dois grandes grupos:

- a) Instabilidades superficiais: produzem alterações na superfície do extrudido mas preservam o perfil do extrudido;
- b) Instabilidades em massa ou em volume: produzem alterações na superfície e no perfil do extrudido [2].

a) Instabilidades superficiais:

Geralmente as instabilidades superficiais surgem para valores de tensão de corte crítica na parede da ordem de grandeza de 0.1 MPa [25].

As instabilidades superficiais identificam-se pela perda de transparência e aparecimento de rugosidade na superfície do extrudido à saída da fieira. O primeiro efeito é a diminuição do brilho (micro-rugosidade superficial). Ao aumentar o caudal aparecem distorções periódicas de pequena amplitude, e orientadas perpendicularmente à direção do fluxo, conhecidas por macro-rugosidade superficial, “pele de tubarão” ou “casca de laranja”.

Normalmente, as instabilidades superficiais são apenas detetadas na extrusão de resinas de LLDPE e HDPE [2,3,25].

Os fenómenos associados à formação da “pele de tubarão” são: i) transição do perfil de velocidades parabolóide oblato no interior da fieira para um perfil de velocidades constante no exterior da fieira; ii) falha periódica de adesão entre o polímero fundido e a zona final da fieira e iii) inchamento do polímero extrudido.

O escoamento do polímero fundido no interior da fieira apresenta um perfil de velocidades parabolóide oblato devido à interação com a parede metálica. A velocidade ao centro é máxima e junto à parede é nula. A partir de uma curta distância dos lábios da fieira o polímero extrudido é submetido a um rearranjo no perfil de velocidades. As camadas superficiais aceleram de maneira a ficarem com velocidade igual às camadas interiores do polímero extrudido.

Quando é ultrapassada a tensão de corte crítica na parede, as camadas superficiais à saída da fieira induzem a formação de tensões locais elevadas. A relaxação das tensões locais gera as irregularidades espaciais que dão origem à rugosidade observada.

Na Figura 1.2.7. é apresentado o perfil de velocidades do escoamento de polímero no interior e exterior da fieira.

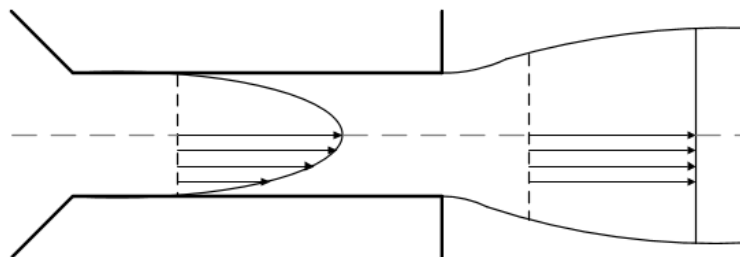


Figura 1.2.7- Perfil de velocidades do escoamento de polímero no interior e exterior da fieira.

A falha de adesão corresponde a uma fenda que se propaga entre a parede interior da fieira e o polímero fundido. A fenda ao atingir os lábios da fieira desvia-se da parede até à superfície do polímero fundido e provoca rutura das camadas superficiais do polímero extrudido.

O inchamento do polímero à saída da fieira está relacionado com o comportamento viscoelástico do PE. Ao entrar na fieira o polímero fundido é sujeito a tensões de corte na parede e armazena energia elástica, o que permite desenrolar e orientar as cadeias de polímero na direção do fluxo. À saída da fieira, as cadeias de polímero relaxam e tendem a voltar ao estado inicial, libertando a energia elástica acumulada ao longo da fieira. A relaxação elástica aumenta o tamanho do polímero extrudido em comparação com as dimensões da saída da fieira [2,3].

b) Instabilidades em massa ou em volume:

Para tensões de corte na parede da fieira mais elevadas surgem as alterações em massa. Neste caso o limiar de instabilidade é da ordem de grandeza de 0.3 MPa [25].

O principal efeito das instabilidades em massa é o aparecimento de variações significativas da secção do extrudido ao longo do tempo, e de oscilações temporais (não-periódicas) do caudal, que refletem o carácter não-estacionário do escoamento.

As instabilidades em massa têm origem nas tensões internas geradas pela componente extensional do escoamento (convergente) à entrada da fieira. Estas estendem-se a toda a secção do fundido, e o tempo de relaxação é superior ao tempo de residência na fieira. Se as tensões de extensão não relaxarem totalmente ao atravessar a fieira originam flutuações no perfil do extrudido. Uma forma de atenuar ou eliminar as instabilidades em massa é aumentar o comprimento da fieira.

Por ordem crescente de limiar de tensão, as instabilidades em massa são divididas em: fratura oscilante do fundido (ou *bambu*), super-extrusão e fratura global do fundido.

A fratura oscilante do fundido caracteriza-se pelo aparecimento alternado de zonas de forte distorção e de zonas de pequena distorção no extrudido, pois o escoamento apresenta zonas sem escorregamento alternadas com zonas com escorregamento. Durante a fratura oscilante do fundido a pressão de processamento oscila entre dois extremos.

A super-extrusão ocorre quando há escorregamento ao longo de todo o comprimento da fieira, assim o polímero extrudido parece regular, suave mas com pequenas cavidades. A queda de pressão durante a super-extrusão torna-se aparentemente estável.

Por fim, para elevadas velocidades de corte na parede surge a fratura global do fundido que é identificada por grandes distorções no perfil do polímero extrudido, enquanto a queda de pressão se mantém estável.

Todas instabilidades em massa podem surgir na extrusão de LLDPE e HDPE, no entanto no processamento de LDPE geralmente só é detetada a fratura global do fundido [2,3,26].

A tensão de corte na parede e a velocidade de corte (ou de deformação) na parede são parâmetros importantes a calcular para determinar o limiar de instabilidade no escoamento. A tensão de corte na parede, σ_p , é definida pela Equação (1.2.5) para a fieira capilar e pela Equação (1.2.6) para a fieira anular. A σ_p depende da diferença entre a pressão de processamento e a pressão exterior (ΔP), do raio (R_f) e do comprimento da fieira (L) e do fator κ , que resulta da razão entre o raio interno e externo da fieira.

A velocidade de corte na parede, $\dot{\gamma}_p$, em fieira capilar é definida pela Equação (1.2.7) e pela Equação (1.2.8.) para a fieira anular. O Q_v corresponde ao caudal volumétrico de saída de polímero e n ao índice de comportamento do polímero [26].

$$\sigma_p = \frac{\Delta P}{2L} R_f \quad (1.2.5)$$

$$\sigma_p = \frac{\Delta P}{2L} R_f \left[\kappa - \frac{1-\kappa^2}{2\kappa \ln(1/\kappa)} \right] \quad (1.2.6)$$

$$\dot{\gamma}_p = \frac{4Q_v}{\pi R^3} \quad (1.2.7)$$

$$\dot{\gamma}_p = \frac{(2+1/n)Q_v}{\pi R_f^3 \left(\frac{1+\kappa}{2}\right) (1-\kappa)^2} \quad (1.2.8)$$

Ao representar a tensão de corte na parede em função da velocidade de corte na parede, é possível obter a curva de fluxo do polímero extrudido. Na Figura 1.2.8. é apresentado a curva de fluxo e imagens de polímero extrudido (LLDPE) apresentando instabilidades no escoamento, numeradas de I a V, correspondendo respectivamente por ordem crescente, a um extrudido estável, seguido de “pele de tubarão”, “bambu”, super-extrusão e fratura global do fundido.

No regime estável, sem instabilidades no escoamento, a variação da tensão de corte na parede com a velocidade de corte na parede é linear. No caso de “bambu” não se observa uma curva, como nos outros regimes, devido à variação de pressão entre dois extremos como referido anteriormente [25].

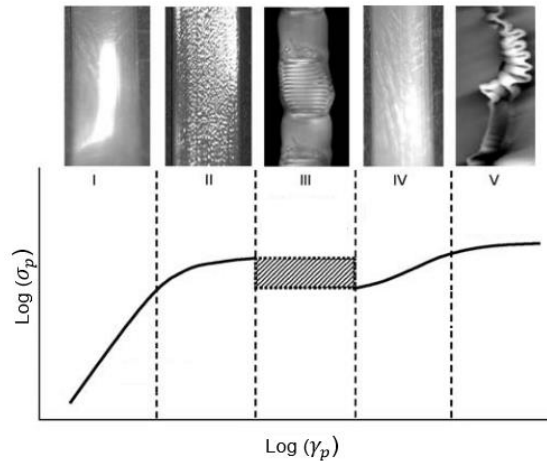


Figura 1.2.8- Variação da tensão de corte e da velocidade de corte na parede, e alterações no extrudido de LLDPE (adaptado de [26]).

1.2.3.2. Formações com aspeto gelatinoso e “babas”

O filme de PE pode apresentar formações com aspeto gelatinoso (designadas usualmente como géis) que afetam a qualidade do filme. Visto que o polímero fundido está sujeito a tensões de corte na parede da fiação, os géis resultantes apresentam, por norma, uma forma elíptica.

Os géis podem ter várias origens, sendo as mais comuns resina de poliolefinas não fundida, frações de polímero com elevada massa molecular, polímero degradado termicamente e contaminantes do exterior (como fibras de roupas e de luvas) [27].

Normalmente, se os géis tiverem origem em polímero degradado termicamente ou em contaminações apresentam um ponto preto no centro, designado comumente de “olhos de peixe”. Na Figura 1.2.9. é apresentado o aspeto deste tipo de defeito.

Os géis podem surgir durante a polimerização (*P-géis*) ou extrusão (*E-géis*) devido a várias causas. Durante a polimerização pode existir degradação térmica de polímero nas zonas de estagnação do reactor ou formação de frações de polímero com elevada massa molecular, devido à falta de manutenção do reactor. Durante a extrusão, os géis podem surgir devido à temperatura elevada ou devido ao elevado tempo de residência na extrusora [28].

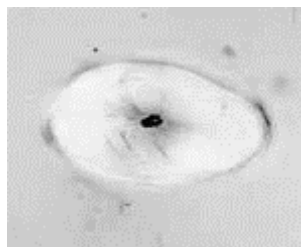


Figura 1.2.9- Defeito no filme designado de “olhos de peixe” [28].

Junto aos lábios da fiação, em todos os processos de extrusão, por vezes formam-se “babas” (*die buildup ou die drool*), que resultam da acumulação de material como polímero degradado, de alguns aditivos, de porções de polímero de menor peso molecular ou de outras contaminações exteriores.

As tensões associadas à aceleração das camadas superficiais do polímero extrudido permitem a separação de material do restante polímero extrudido.

As “babas” provocam imperfeições na superfície do material extrudido e, por vezes, danificam totalmente o produto final. Geralmente é necessário a interrupção do processo de extrusão para se proceder à limpeza das “babas”. Na Figura 1.2.10. é apresentada a presença de “babas” à saída da fiação capilar [4,29].



Figura 1.2.10- Presença de “babas” à saída da fiação capilar [29].

1.3. Auxiliares de processamento

1.3.1. Fluoropolímeros

Foi descoberto acidentalmente, em 1960, na empresa *DuPont* no Canadá, que os polímeros fluorados permitem eliminar a “pele de tubarão”.

Durante a extrusão de LLDPE as imperfeições não apareceram no produto final como era esperado, pois como a extrusora tinha sido mal limpa, continha polímeros fluorados provenientes da extrusão anterior.

Nos anos posteriores, após várias experiências com aditivos, usualmente denominados de auxiliares de processamento (AP) constituídos essencialmente por polímeros fluorados, verificou-se que permitem não só evitar a formação de “pele de tubarão”, mas também diminuir a formação géis e de “babas”.

Os AP utilizados hoje em dia têm maioritariamente na composição polímeros fluorados e um agente interfacial. Podem também conter em concentrações reduzidas cargas inorgânicas, nomeadamente carbonato de cálcio, sílica e talco.

O copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno (PVDF-co-HFP) é o polímero fluorado mais utilizado pela indústria, nos AP. O monómero de fluoreto de vinilideno (VDF) é considerado a fase cristalina do copolímero e o monómero de hexafluorpropileno (HFP) a fase amorfa. O PVDF-co-HFP tem excelente estabilidade química [2,4].

Na Figura 1.3.1 é apresentada a estrutura química do copolímero, onde x corresponde ao número de monómeros de PVDF e y ao número de monómeros de HFP.



Figura 1.3.1- Estrutura química do copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno (PVDF-co-HFP) [2].

O polietilenoglicol (PEG) e os poliésteres biodegradáveis alifáticos, como policaprolactona (PCL), são os agentes interfaciais mais utilizados atualmente.

As partículas de polímeros fluorados são controladas e protegidas pelo agente interfacial. Deste modo, o agente interfacial diminui a quantidade necessária de fluoropolímeros nos AP, a acumulação de fluoropolímeros no interior da extrusora e a presença de carga electrostática na superfície do filme. O tempo necessário para a eliminação das imperfeições no polímero extrudido também diminui [2,4].

1.3.2. Como atuam

Durante o processamento, as partículas de AP revestem a parede interna da fieira e induzem o escorregamento do polímero fundido, para permitir o adiamento do aparecimento das instabilidades no escoamento.

À entrada da fieira as partículas de AP migram do meio do polímero fundido e aderem à parede da fieira, uma vez que o polímero fluorado têm elevada afinidade com material da parede da fieira (aço) e reduzida afinidade com a resina de PE. No caso particular do PVDF-HFP, o monómero de VDF proporciona atração com os óxidos no aço, como resultado do momento dipolar do monómero devido à elevada eletronegatividade dos átomos de flúor em relação aos átomos de hidrogénio [2].

A adesão das partículas de AP à parede da fieira não é uniforme ao longo do processamento. Em primeiro lugar as partículas de AP aderem e migram como faixas ao longo da parede da fieira, dependendo da influência das tensões de corte na parede. À medida que o processamento avança a área da parede revestida aumenta e forma-se uma camada de AP de espessura reduzida.

A camada de AP é dinâmica, uma vez que há abrasão à medida que o polímero fundido flui. Assim, é necessário adicionar AP ao longo de todo processamento para garantir a recobertura da parede da fieira.

Junto à camada de AP, as cadeias superficiais do polímero fundido comportam-se como se tivessem menor viscosidade, ou seja, a densidade de entrelaçamento das cadeias de polímero diminui, o que proporciona escorregamento entre o polímero fundido e a camada de AP. Tal significa que os AP têm um efeito lubrificante.

Quando a parede da fieira é revestida com AP, o perfil de velocidades do escoamento do polímero fundido no interior da fieira (ver Figura 1.3.2.) é diferente do perfil de velocidades do polímero puro (ver Figura 1.2.10.). O escorregamento entre o polímero fundido e a camada de AP permite aproximar a velocidade junto à parede da fieira à velocidade das camadas interiores do polímero fundido. Assim, quando os lábios da fieira estão completamente revestidos por AP, as camadas superficiais do polímero extrudido não necessitam de acelerar excessivamente para acompanharem a velocidade das camadas interiores. Deste modo, não se formam tensões locais elevadas na superfície e o polímero extrudido não apresenta “pele de tubarão”. Isto significa que há adiamento do início da instabilidade de escoamento para caudais mais elevados, ou seja, o limiar de instabilidade aumenta.

De notar, que quando a parede da fieira começa a ficar revestida com AP, a superfície de polímero extrudido apresenta zonas lisas e zonas com imperfeições, uma vez que a lubrificação não é uniforme. Apenas quando os lábios da fieira estão completamente revestidos por AP é que toda superfície do polímero extrudido fica totalmente lisa.

O escorregamento entre o polímero fundido e a camada de AP também permite diminuir a queda de pressão à medida que a parede da fieira é revestida. Assim, a tensão de corte na parede diminui com a utilização de AP [2,4].

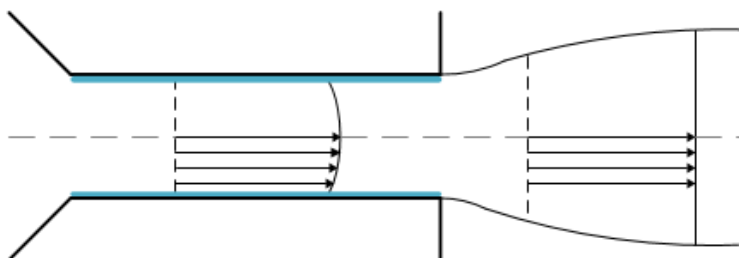


Figura 1.3.2- Perfil de velocidades do escoamento do polímero no interior e exterior da fieira, com camada de auxiliares de processamento.

De acordo com Kharchenko *et al.* [5] é possível estimar a espessura da camada de AP nos lábios da fieira em estado estacionário através de um modelo simples. Para tal é necessário considerar que, se a distância entre a partícula de AP e a parede for igual ou inferior ao raio da partícula (S) (situação (b) e (c) na Figura 1.3.3.) a partícula de AP adere à parede. Caso contrário, situação (a) da Figura 1.3.3., a partícula de AP sai da fieira com o polímero extrudido.

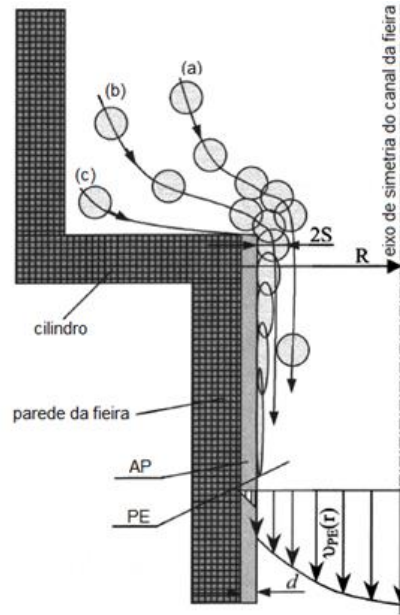


Figura 1.3.3- Esquema de formação da camada de auxiliares de processamento (adaptado de [5]).

O modelo desenvolvido por Kharchenko *et al.* [5] é baseado num balanço de massa entre caudal mássico de entrada de AP que forma a camada ($Q_{entrada}$) e o caudal mássico de saída de AP ($Q_{saída}$). O $Q_{entrada}$ é dado pela Equação (1.3.1) e depende da concentração de AP na resina de PE (C_{AP}), do raio da fiação cilíndrica (R_f), do raio da partícula (S) e da velocidade da resina de PE próxima da parede, $\vartheta_{PE}(r')$ dada pela Equação (1.3.2.), onde $\gamma_{p,PE}$ é a velocidade de corte na parede de PE e V_s a velocidade de escorregamento. O $Q_{saída}$ é apresentado na Equação (1.3.3) onde ρ_{AP} é a densidade mássica do AP e $\vartheta_{AP}(r')$ a velocidade de AP próxima à parede, que depende apenas do primeiro fator da Equação (1.3.2), mas neste caso a velocidade de corte na parede é relativa ao AP, $\gamma_{p,AP}$ [5].

$$Q_{entrada} = \int_0^{2\pi} \int_0^S C_{AP}[\vartheta_{PE}(r')] R_f dr' d\varphi = 2\pi R_f C_{AP} S \left(\frac{\gamma_{p,PE} S}{2} + V_s \right) \quad (1.3.1)$$

$$\vartheta_{PE}(r') = \gamma_{p,PE} r' + V_s \quad (1.3.2)$$

$$Q_{saída} = \int_0^{2\pi} \int_0^d \rho_{AP}[\vartheta_{AP}(r')] dr' R_f d\varphi = R_f \rho_{AP} \gamma_{p,AP} \pi d^2 \quad (1.3.3)$$

A situação de estado estacionário corresponde à completa formação da camada de AP nos lábios da fiação. O fator $\gamma_{p,PE} S/2$ na Equação (1.3.1) neste caso é desprezado pois velocidade de escorregamento é elevada. Por fim ao igualar as Equações (1.3.1) e (1.3.3) resulta a Equação (1.3.4.) que determina a espessura da camada de AP.

$$d = \left(\frac{2C_{AP}SV_s}{\rho_{AP}\gamma_{p,AP}} \right)^{1/2} \quad (1.3.4)$$

Através do modelo, Kharchenko *et al.* [5] determinaram uma espessura da camada de AP nos lábios da feira entre 200 a 400nm, dependendo da velocidade de corte da parede e da concentração de AP na resina de PE.

1.3.3. Vantagens e fatores que afetam a eficiência

As vantagens da utilização de AP estão relacionadas com [18, 2, 4]:

- Processamento:
 - i. Aumento dos limiares das instabilidades de escoamento;
 - ii. Menor temperaturas;
 - iii. Diminuição de pressão.

- Qualidade do polímero extrudido:
 - iv. Superfície lisa e com mais brilho;
 - v. Diminuição de géis e de “babas”;

- i. A principal função dos AP é elevar os limiares das instabilidades do escoamento, possibilitando o aumento da velocidade de rotação do parafuso e do débito mássico da extrusora, sem instabilidade no escoamento, com o conseqüente aumento de produtividade da linha de extrusão. Por outras palavras, os AP permitem aumentar a tensão de corte crítica na parede e a velocidade de corte crítica na parede.

- ii. Quanto maior for a temperatura, menor será a viscosidade de polímero fundido. Como a camada de AP diminui a viscosidade das cadeias de polímero fundido, junto da parede da feira, não é necessário utilizar temperaturas tão elevadas para ter menor viscosidade, conseqüentemente os custos do calor diminuem.

- iii. A pressão de processamento diminui e, conseqüentemente, a intensidade da corrente no motor é reduzida de tal forma que a diminuição do consumo de energia pode atingir valores significativos.

- iv. Se não houver instabilidades de escoamento o polímero extrudido não apresenta imperfeições, pelo que a superfície é lisa e apresenta mais brilho. A utilização de AP também permite perdurar a cor dos produtos.

- v. O escorregamento entre o polímero fundido e a camada de AP permite diminuir a estagnação do processamento e a degradação de polímero no interior da extrusora. Conseqüentemente, os géis no polímero extrudido e a formação de “babas” nos lábios da feira diminuem. Assim, os custos são reduzidos em relação ao material desperdiçado (com defeitos) e à paragem de processamento, pois a necessidade de paragem para limpar as “babas” é reduzida.

A eficiência dos AP dependem de vários fatores, entre os quais [2,4]:

- Dimensões da extrusora e limpeza nomeadamente no cilindro e feira;
 - Mistura com a resina de PE antes de serem depositados na tremonha e durante o transporte ao longo do comprimento do cilindro;
 - Velocidade de corte na parede;
 - Características da resina de PE;
 - Interação com outros aditivos e afinidade com o material da parede da feira;
 - Concentração na resina de PE;
 - Dispersão e distribuição das partículas na resina de PE (hospedeira e final);
- Antes de adicionar os AP em pó à resina de LLDPE é recomendável incorporar os AP numa resina de LDPE (resina hospedeira), para formar um concentrado (*masterbatch*, *MB*), de modo a melhorar a dispersão das partículas de AP na resina de LLDPE durante a extrusão. A concentração de AP no MB deverá ser menor do que 5%, devido à difícil dispersão em resinas de PE, a elevadas concentrações. O valor recomentado é 2% [30].
- No concentrado (a 2%-3%) as partículas são consideradas bem dispersas se forem aproximadamente esféricas e com tamanho igual ou inferior a 50 µm [31].

A eficiência está relacionada com o tempo de eliminação da “pele de tubarão”, desde do início da extrusão com AP, e com redução de pressão. Quanto maior for o tempo de eliminação da “pele de tubarão”, menor será a eficiência. Quanto maior é a redução da pressão e mais rápido ocorrer a estabilização de pressão, maior será a eficiência [2,4].

De acordo com Kharchenko *et al.* [5] o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é de aproximadamente 40 minutos, para uma espessura da camada de AP de 25 a 60 nm e com velocidade de corte na parede de 112.5 s⁻¹.

Segundo Oriani *et al.* [6] as partículas de AP de maiores dimensões (5 a 6 µm) permitem eliminar mais rapidamente a “pele de tubarão” do que as partículas de menores dimensões (2 a 3 µm).

Nos ensaios realizados, as partículas de maiores dimensões formaram a camada de AP com maior espessura (250nm) do que as partículas de menores dimensões (150nm). Mas Oriani *et al.* [6] não aconselham ter partículas demasiado grandes, uma vez que poderão provocar defeitos no produto final.

1.3.4. Novas gerações

De acordo com *Kulikov* [7-9] as duas principais desvantagens do uso dos polímeros fluorados são o elevado custo e a libertação de gases fluorados prejudiciais para o ambiente. Durante a reciclagem de produtos (produzidos utilizando AP) há libertação de gases fluorados, que destroem a camada do ozono e podem ser carcinogénicos. Assim, de modo a evitar as desvantagens dos fluoropolímeros, *Kulikov* desenvolveu ensaios experimentais com diversos componentes diferentes, para comprovar que os fluoropolímeros não são o componente essencial dos AP. Entre os componentes estudados destacam-se os elastómeros termoplásticos (copolímero de diisocianatos e polióis), materiais viscoelásticos de baixo peso molecular (silanóis polimerizados) e misturas de polietileno glicol com ácidos orgânicos (ácido cítrico) e compostos inorgânicos (sílica).

Nos AP desenvolvidos a partir de elastómeros termoplásticos, os diisocianatos são os segmentos rígidos (recomendado diisocianatos de difenilo) e os polióis são os segmentos flexíveis (recomendado usar poliésteres lineares). A migração destes AP, desde o meio do polímero fundido até à parede da extrusora ocorre logo no cilindro (quando o polímero está fundido) e não apenas na fieira [7].

Os AP constituídos por materiais viscoelásticos de baixo peso molecular, como silanóis polimerizados (através de ácido bórico), e sílica ou borato de sódio, são mais estáveis quimicamente a altas temperaturas que os polímeros fluorados. Quando esta geração de AP fica retida no interior da fieira não danifica a superfície do filme [8].

As investigações realizadas com misturas de polietileno glicol, ácidos orgânicos (nomeadamente ácido cítrico) e compostos inorgânicos (como sílica) permitiram obter maior redução da viscosidade aparente e pressão de processamento a menores temperaturas, do que a elevadas temperaturas.

O ácido cítrico forma uma camada tipo gel na parede da fieira com maior espessura do que as camadas formadas por fluoropolímeros, o que permite uma lubrificação mais eficiente. Não há acumulação da nova geração de AP no interior da extrusora e à saída da fieira, pois os constituintes são desintegrados e volatilizados quando expostos a períodos longos ao calor e ao oxigénio, assim os custos da limpeza da extrusora diminuem [9]. Segundo *Kulikov et al.* [9] é necessário investigações teóricas e experimentais mais específicas para otimizar a composição desta nova geração de AP em relação a determinadas resinas de PE e tecnologias de processamento.

Não há referência de estas novas gerações de AP serem atualmente utilizadas pela indústria, apesar destas terem custos reduzidos, não serem prejudiciais para o ambiente e de se sobreporem pela positiva aos polímeros fluorados, em alguns aspetos.

1.3.5. Interação com outros aditivos

Na extrusão por vezes incorporam-se na resina de PE diferentes aditivos de modo a obter o produto final com todas as qualidades pretendidas.

É importante estudar o efeito entre os diferentes aditivos pois a presença de um determinado aditivo pode afetar a eficiência de outros.

Dos aditivos disponíveis no mercado é conhecido que os aditivos do tipo aminas foto-estabilizantes por ação estereoquímica (HALS), aditivos de antibloqueio e pigmentos inorgânicos interagem negativamente com os AP. Os aditivos antioxidantes têm uma interação favorável com os AP. Quando os aditivos interagem negativamente é necessário maior concentração de AP na mistura, para que a eficiência não seja reduzida.

Os aditivos do tipo HALS protegem o polímero da radiação UV. Quando misturados com AP, afetam a ação dos AP na eliminação das instabilidades do escoamento a altas temperaturas de processamento.

Os aditivos antibloqueio previnem a aderência entre os filmes e possibilitam a sua separação. As partículas de AP adsorvem facilmente na superfície dos aditivos antibloqueio. Assim, a migração de AP até à parede da fiação é dificultada. A adsorção ocorre também nos pigmentos inorgânicos. Se há falta de aditivos antioxidantes no processamento de resinas de poliolefinas, surgem com mais frequência resíduos poliméricos degradados junto da parede interna da fiação, o que prejudica a aderência de AP. Portanto a presença de aditivos antioxidantes facilita a eficiência de AP [2].

1.4. Microscopia

1.4.1. Microscopia ótica e birrefringência

O microscópio ótico, de um modo geral, é constituído por uma fonte de luz, um polarizador na base, uma platina (plataforma onde se coloca a amostra), objetivas com diferentes ampliações, um analisador (também designado polarizador, que se encontra no topo) e oculares.

A luz polarizada proveniente do polarizador, ao incidir num material, comporta-se de maneira diferente dependendo do meio ótico, sendo este último classificado como isotrópico ou anisótropico [13].

Os materiais com um meio ótico isotrópico têm em todas as direções as mesmas propriedades óticas. O feixe de luz, ao incidir no material, propaga-se com a mesma velocidade em todas as direções, devido ao facto de o índice de refração ser constante [13].

No meio anisótropo as propriedades óticas do material dependem da direcção. A velocidade de propagação da luz nas diversas direcções é diferente, logo o índice de refração difere com a direcção. Os filmes de PE têm um meio anisótropo. Como o PE é semi-cristalino, as cadeias de

polímero têm diferentes arranjos morfológicos e diferentes intensidades nas ligações da rede cristalina. Assim, o feixe de luz após incidir no PE propaga-se com velocidades diferentes.

O fenômeno de birrefringência é observado em meios anisotrópicos. A birrefringência consiste na refração da luz em duas ondas que vibram em direções perpendiculares e a velocidades diferentes, quando o feixe de luz incide perpendicularmente ao eixo ótico do material.

Os materiais uniaxiais (como o PE) têm apenas um eixo ótico e os materiais biaxiais (menos comuns) têm dois eixos óticos.

Se a direção do campo elétrico da onda refratada vibrar paralelamente à direção do eixo ótico do meio (plano principal), é denominada de onda de raio extraordinário. No caso de a onda vibrar perpendicularmente ao plano principal é designada de onda de raio ordinário.

A birrefringência (Δn) é definida pela diferença entre o índice de refração do raio extraordinário (n_e) e o raio ordinário (n_o). O índice de refração é dado pela razão entre a velocidade de luz no vácuo e a velocidade de luz na amostra.

Ao atingir o analisador, as ondas refratadas combinam os vetores dos raios lento e rápido, originando uma única onda paralela à direção de vibração do analisador [13,32-34]. Na Figura 1.4.1 é apresentado um esquema da orientação das ondas numa amostra birrefringente, com o polarizador e analisador cruzados.

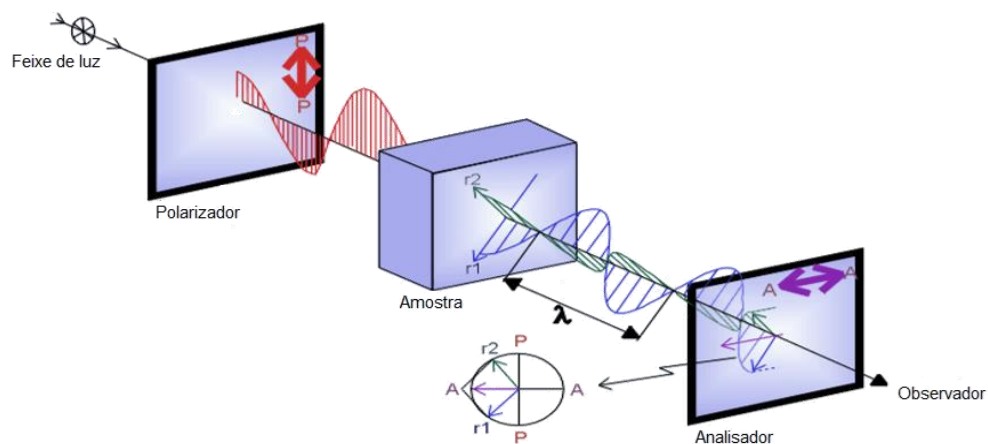


Figura 1.4.1.- Orientação dos raios em amostra birrefringente com polarizadores cruzados (adaptada de [33])

A diferença de fase, δ , entre a onda de raio extraordinário e ordinário é dada pela Equação (1.4.1). Esta depende da espessura da amostra (e), da birrefringência (Δn) e do comprimento de onda da luz incidente (λ).

O atraso entre o raio lento e rápido, que emerge da amostra, é definido pela multiplicação entre a espessura da amostra e a birrefringência.

Pela Equação (1.4.2) é possível obter a intensidade de luz transmitida com polarizadores cruzados numa amostra anisotrópica. I_0 é a intensidade de luz transmitida quando os polarizadores estão paralelos e θ é o ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo do polarizador. Se os raios lento ou rápido forem paralelos aos raios do polarizador ou analisador, o observador vê extinção da luz. Através da Equação (1.4.2), verifica-se que a extinção ocorre quando $\theta = n\pi$, $\delta = 2n\pi$ e $\text{atraso} = n\lambda$ (para n igual a 0,1,2, ...). A intensidade da luz é máxima quando os raios lento e rápido formam um ângulo de 45° com os eixos do polarizador e analisador. Recorrendo novamente à Equação (1.4.2.), verifica-se que a intensidade é máxima quando θ é $n\pi/4$, δ é $n\pi$ e atraso igual a $n\lambda/2$ (para n igual a 1,3,5, ...) [32-34].

$$\delta = \frac{2\pi e \Delta n}{\lambda} \quad (1.4.1)$$

$$I = I_0 \text{sen}^2(2\theta) \text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = I_0 \text{sen}^2(2\theta) \text{sen}^2\left(\frac{\text{atraso}\pi}{\lambda}\right) \quad (1.4.2)$$

Em polarizadores cruzados, as ondas refratadas, ao combinarem os vetores do raio lento e rápido no analisador, originam uma cor de interferência proporcional ao atraso. Através da carta de cores de interferência de *Michel-Lévy* (Figura 1.4.2.) é possível relacionar a espessura da amostra com a birrefringência e o atraso.

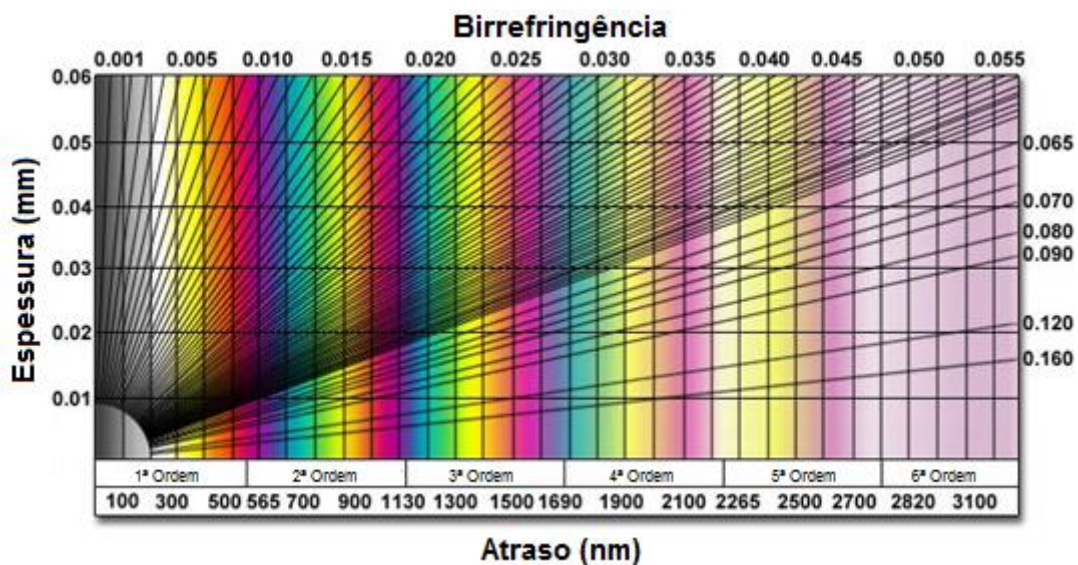


Figura 1.4.2. – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy (adaptada de [34]).

Utilizando o acessório compensador é possível determinar o atraso de modo mais preciso. O compensador (com indicação da direção do raio lento) é introduzido no microscópio ótico numa ranhura na diagonal, acima das objetivas. O raio lento e rápido do compensador estão localizados a 45° dos eixos dos polarizadores.

Os tipos de compensadores mais utilizados são os de *Berek*, *Sénarmont*, *Brace-kohler* e a cunha de quartzo. O manuseamento e o material presente nos diversos tipos de compensadores é diferente. Normalmente, o compensador de *Berek* apresenta uma gama de medição entre 0 e 1100 nm (0 - 20 λ) ou entre 0 e 1640 nm (0 - 3 λ). Por sua vez, o compensador de *Sénarmont* tem uma gama de medição entre 0 e 546 nm (1 - λ) e a cunha de quartzo entre 500 e 200 nm (1-4 λ). Quanto maior for a espessura da cunha, maior será a ordem de polarização da cor de interferência [32, 33].

Em filmes de PE, a medida da birrefringência é importante para avaliar o nível de tensão no material. O nível de tensão está relacionado com o nível de orientação das cadeias poliméricas após o processo de extrusão de filme. Quanto maior for a birrefringência, maior será a tensão das cadeias de polímero no filme.

A equação fundamental da fotoelasticidade (*stress optical law*), Equação (1.4.3), relaciona a anisotropia da tensão com a anisotropia óptica (birrefringência): diferença de tensões principais é diretamente proporcional à birrefringência e o coeficiente de proporcionalidade, C é o coeficiente fotoelástico. Sendo σ_{11} a primeira tensão principal e σ_{22} a segunda tensão principal [34,35] tem-se:

$$\Delta n = C(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (1.4.3)$$

1.4.2. Microscopia eletrónica

A microscopia eletrónica de varrimento é denominada normalmente pela sigla em inglês SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Através de SEM observam-se características morfológicas da superfície do material, a grandes ampliações, normalmente entre 15 a 100000x.

O microscópio gera um feixe de eletrões numa coluna sob vácuo. Posteriormente os eletrões são emitidos para a superfície da amostra, sob a qual há geração de diversos tipos de radiações, entre as quais eletrões secundários, que são excitados através da interação com os eletrões provenientes do feixe de eletrões. Os eletrões secundários originam um sinal eletrónico, através do qual é possível obter a imagem da superfície do material.

Nas zonas de maior espessura da amostra há maior emissão de eletrões, o que na imagem obtida corresponde a áreas mais brilhantes. O oposto acontece nas zonas de menor espessura, sendo emitida menos quantidade de eletrões, o que na imagem corresponde às zonas mais escuras. Na Figura 1.4.3. está esquematizada a excitação dos eletrões secundários tendo em conta a espessura da amostra [11,36].

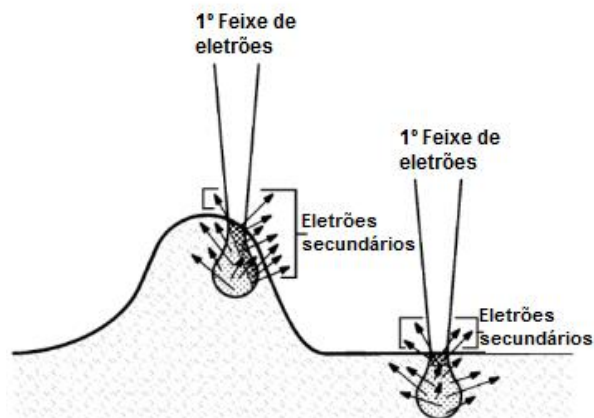


Figura 1.4.3. – Emissão de elétrons em diferentes espessuras da amostra, em SEM [36].

1.5. DMA

1.5.1. Descrição do equipamento e calibração

A análise dinâmico-mecânica, DMA, permite determinar propriedades mecânicas de diversos materiais, como filmes, fibras, massas sólidas, géis e líquidos viscosos, através da alteração das variáveis experimentais: tempo, temperatura, deslocamento, força, tensão e deformação. O equipamento DMA (*Dynamic Mechanical Analyser*) oferece vários modos de deformação da amostra, entre os quais, flexão, compressão, corte e tensão. Cada modo de deformação está relacionado com o tipo de amarra (local onde se instala o provete). A resposta do material ao estímulo mecânico depende do tipo de ensaio [37].

Os ensaios podem ser realizados em diferentes regimes:

Em regime dinâmico:

- Aplicar uma tensão sinusoidal e medir a deformação sinusoidal;
- Aplicar uma deformação sinusoidal e medir a tensão sinusoidal.

Em regime transitório:

- A resposta a um degrau de deformação consiste em aplicar uma deformação constante e medir a tensão em função do tempo (ensaio de relaxação de tensões);
- A resposta do material a um degrau de tensão consiste em aplicar uma tensão constante e medir a deformação em função do tempo. Quando a tensão é removida, é medida a recuperação elástica do material (ensaio de fluência e recuperação elástica);
- Medir as variáveis a partir do arranque do escoamento (ensaio de escoamento).

Em regime permanente:

- Medir a viscosidade em função da velocidade de deformação.

A calibração do equipamento é mais relevante nos sistemas de tensão controlada do que nos sistemas de deformação controlada, uma vez que nos sistemas de tensão controlada a medição da resposta é realizada de modo mais complexo.

O equipamento DMA do modelo Q800 (utilizado no estudo presente) tem sistema de tensão controlada, no qual a deformação é medida no leitor ótico. A leitura ótica é ultra sensível e de alta resolução, baseada em padrões de difração de luz, através de grelhas (uma fixa e outra móvel), enquanto que a medição da resposta nos ensaios de deformação controlada, está relacionada com o motor de alta eficiência, de funcionamento simples.

A calibração do equipamento é dividida em cinco etapas: calibração eletrónica, de posição, de força, dinâmica e de amarra. A calibração eletrónica consiste em calibrar, em toda a gama de frequências do instrumento, a parte eletrónica e o motor. A calibração de posição determina a posição absoluta do braço móvel da amarra, através do leitor ótico.

A calibração de força é dividida em duas fases. A primeira permite medir a força necessária para manter na posição absoluta do braço móvel. Na segunda fase a calibração é semelhante mas com a presença de um peso.

A calibração dinâmica utiliza diversas amostras, com dimensões e dureza conhecidas, para determinar o desempenho dinâmico, aplicando diversas forças e frequências.

A calibração da amarra é dividida nas calibrações da massa, zero e suscetibilidade mecânica. Na calibração da massa, a amarra é pesada de maneira a assegurar a precisão nas medições de força. A determinação do ponto onde o comprimento do provete é zero permite medir os comprimentos precisos do provete, correspondendo à calibração zero. Na última etapa é medida a flexibilidade da amarra de modo a permitir medições quantitativas de módulos e de amortecimentos (suscetibilidade mecânica) [37].

1.5.2. Ensaios dinâmicos

No ensaio dinâmico, ao aplicar uma tensão (ou deformação) sinusoidal, a onda sinusoidal resultante (deformação ou tensão) apresenta um desfasamento em relação à onda sinusoidal aplicada, ao longo de um intervalo de temperaturas. Deste modo, o ensaio pode também ser designado de DMTA, *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*.

O desfasamento é definido pelo ângulo de fase, δ . Para um material viscoelástico, como o caso dos polímeros, o valor de δ varia entre 0 e 90°. Num material perfeitamente elástico o δ é zero e para um material viscoso ideal, δ é 90°.

A tensão em função do tempo, $\sigma(t)$, é descrita pela Equação (1.5.1). σ_0 corresponde à amplitude máxima da tensão sinusoidal e w à frequência angular de oscilação [38].

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad (1.5.1.)$$

A deformação em função do tempo, $\gamma(t)$, é descrita pela Equação (1.5.2). γ é a amplitude máxima da deformação sinusoidal.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(wt) \quad (1.5.2)$$

As medições feitas no ensaio dinâmico estão normalmente relacionadas com o módulo complexo dinâmico $|E^*|$ (Equação (1.5.3)), que engloba a componente elástica e viscosa do material.

O módulo elástico ou de armazenamento, E' , está relacionado com a rigidez do material, uma vez que caracteriza a capacidade do material em armazenar energia. O módulo viscoso ou de perda, E'' , está relacionado com a energia dissipada pelo material, devido à movimentação molecular. A relação entre E'' e E' é obtida através do fator de perda ($\text{Tan } \delta$), definido pela Equação (1.5.4). Este fator indica a capacidade que o material tem em perder energia, para rearranjos moleculares e fricção interna [38].

$$|E^*| = E' + iE'' \quad (1.5.3)$$

$$\text{Tan } \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.5.4)$$

Com o aumento da temperatura, o polímero pode conseguir adquirir energia suficiente para mover as cadeias. Ao representar $\text{tan } \delta$ ou E'' em função da temperatura, é possível identificar as regiões onde ocorrem as movimentação das cadeias de polímero, ou seja as transições de relaxação. Os picos das curvas de $\text{tan } \delta$ ou de E'' definem a temperatura do processo de relaxação.

As relaxações nos polímeros semi-cristalinos são denominadas de α , β , γ etc., por ordem decrescente de temperaturas. No PE a denominação das relaxações e a gama de temperaturas de transição são estabelecidas pelos autores de maneira diferente.

De acordo com Pascu e Vasile [10], a relaxação- α (entre 20 e 120 °C) pode ser dividida em duas relaxações distintas, α_c e α_a . Durante a relaxação- α_c as cadeias movem-se (por movimentos de torção, translação e rotação) na região cristalina. Na relaxação- α_a a movimentação das cadeias ocorre na fase amorfa, junto das superfícies cristalinas.

A relaxação- β (entre -35 e 5 °C) está relacionada com a movimentação das ramificações das cadeias, no interior da fase amorfa.

A relaxação- γ (entre -170 e -114 °C) está relacionada com pequenas movimentações de segmentos curtos de ramificações, na região amorfa. Geralmente nesta gama de temperaturas localiza-se a temperatura de transição vítrea (T_g) do PE (aproximadamente a -120 °C) [10].

A energia necessária para a movimentação das cadeias de polímero é designada de energia de ativação aparente, E_a . Esta corresponde a uma medida da sensibilidade do pico de $\text{Tan } \delta$, que varia com a frequência.

Através da Equação (1.5.5.) é possível determinar a E_a , representando graficamente $\ln w$ vs $1/T_{máx}$. w é a frequência angular, w_0 é o fator pré exponencial ou fator de frequência, R a constante de gases perfeitos e $T_{máx}$ é a temperatura correspondente ao máximo de $\tan \delta$ ou de E'' . Quanto maior for w , maior será $T_{máx}$ [38].

$$\ln w = \ln w_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T_{max}} \quad (1.5.5.)$$

1.5.3. Ensaios de fluência e recuperação elástica

O ensaio de fluência e recuperação elástica é realizado a temperatura constante. Na primeira etapa do ensaio (fluência) é aplicada uma tensão constante ao longo do tempo. Na segunda etapa a tensão é removida.

Durante a fluência num sólido viscoelástico (polímero) ocorre três tipos de deformações, sequenciais:

- Deformação elástica instantânea - afeta as ligações químicas covalentes;
- Deformação elástica retardada - rearranjo configuracional, que se deve ao desenrolar lento das cadeias de polímero (a energia é armazenada no material);
- Deformação viscosa - translação entre as cadeias de polímero provoca grandes deformações no provete (a energia é dissipada) [39].

Quanto maior for a temperatura do ensaio ou a tensão aplicada, maior será a deformação do provete. Para temperaturas inferiores à T_g , a deformação do provete é reduzida, devido à baixa mobilidade das moléculas. Em temperaturas superiores à T_g , o provete deforma mais facilmente [39].

Na segunda etapa, na ausência de tensão, pode ocorrer a deformação do provete devido à recuperação da deformação elástica instantânea e retardada. O tempo de duração da recuperação elástica é normalmente superior à fluência.

Na maioria dos casos, no fim do tempo da recuperação elástica, o provete não retorna às suas dimensões originais, pois a deformação viscosa não é recuperada. Assim, o material fica com uma deformação permanente, uma vez que foi sujeito a uma deformação irreversível.

Na Figura 1.5.1. são apresentados o comportamento da deformação e tensão ao longo do tempo, para um material viscoelástico, no ensaio de fluência e recuperação elástica [39,40].

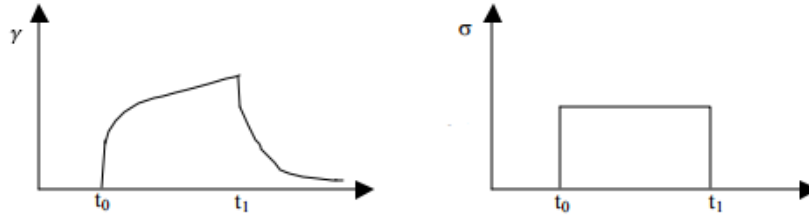


Figura 1.5.1. – Comportamento da deformação e tensão, no ensaio de fluência e recuperação elástica [39].

A susceptibilidade mecânica, $J(t)$, é um parâmetro importante para o estudo do comportamento do material. Quanto maior for maior será a deformação do material. Tal é definido pela Equação (1.5.6.) para a fase de fluência ($t_0 < t < t_1$) e para a fase de recuperação elástica ($t > t_1$). t_0 é o tempo inicial, t_1 o tempo final da fluência, J_g é a susceptibilidade instantânea, J_{di} a susceptibilidade retardada e λ_i o tempo de retardação. O expoente β_i corresponde a um parâmetro de ajuste. O termo (t/η) corresponde à susceptibilidade irreversível ($J_{irrev.}$). Se o material é sólido este termo pode ser desprezável, pois a viscosidade (η) é considerada infinita [39, 40].

$$J(t) = J_g + \sum_i J_{di} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\lambda_i}\right)^{\beta_i}} \right) + \frac{t}{\eta} \quad (1.5.6.)$$

A deformação total em função do tempo, $\gamma(t)$, é definida pela Equação (1.5.7.). Esta última pode ser integrada por partes, originando a Equação (1.5.8.).

Ao aplicar a Equação (1.5.8.) ao tempo de fluência ($t_0 < t < t_1$), obtém-se a deformação na fluência, $\gamma(t)_{fluência}$, dada pela Equação (1.5.9.). Ao aplicar ao tempo da recuperação elástica ($t > t_1$), resulta a deformação na recuperação elástica, $\gamma(t)_{recup.}$, dada pela Equação (1.5.10.).

Ao substituir a Equação (1.5.6.) na Equação (1.5.9.) e na Equação (1.5.10), ficam definidas a deformação na fluência e a deformação na recuperação elástica, pelas Equações (1.5.11) e (1.5.12), respetivamente [39, 40].

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t dt' J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} \quad (1.5.7.)$$

$$\gamma(t) = J(0) \cdot \sigma(t) \int_{-\infty}^t dt' \sigma(t') \frac{dJ(t-t')}{dt'} \quad (1.5.8.)$$

$$\gamma(t)_{fluência} = \sigma_0 J(t-t_0) \quad (1.5.9.)$$

$$\gamma(t)_{recup.} = \sigma_0 [J(t-t_0) - J(t-t_1)] \quad (1.5.10.)$$

$$\gamma(t)_{fluência} = J_g \sigma_0 + \sigma_0 \sum_i J_{di} \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\lambda_i}\right)^{\beta_i}} \right) \quad (1.5.11)$$

$$\gamma(t)_{recup.} = \sigma_0 \left(\sum_i J_{di} e^{\left(\frac{t-t_1}{\lambda_i}\right)^{\beta_i}} - \sum_i J_{di} e^{-\left(\frac{t-t_0}{\lambda_i}\right)^{\beta_i}} \right) \quad (1.5.12)$$

1.6. Espectroscopia no infravermelho

1.6.1. FTIR

A espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se na vibração das ligações químicas entre os átomos das moléculas, para identificar os grupos funcionais das amostras. As ligações químicas entre os átomos das moléculas vibram se ao absorver radiação IV adquirirem alteração rítmica do momento dipolar. Há vários modos de vibração da ligação química. De uma forma geral podem ser classificadas em deformações axiais ou angulares. As deformações axiais correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico. As deformações angulares são no plano ou fora do plano. O modo de vibração *scissor* (em tesoura ou dobramento angular) e o modo de vibração *rocking* (em balanço) correspondem a deformações angulares no plano. O modo de vibração *wagging* (sacudindo) e *twist* (torção) correspondem a deformações fora do plano. Como os modos de vibração das ligações químicas possuem frequências de vibração específicas na região de IV, é possível identificar os modos de vibração no espectro de IV.

O espectro de IV é apresentado em transmitância ou absorvância em função do número de onda. A transmitância é definida pela razão entre a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente. A absorvância corresponde ao logaritmo do inverso da transmitância. Normalmente o espectro de IV é obtido entre a gama de números de onda de 4000 a 400cm⁻¹. A região de 1450 cm⁻¹ a 400cm⁻¹ é considerada a região de “impressão digital”, onde é mais difícil individualizar os picos correspondentes a vibrações específicas. Cada componente tem uma região de “impressão digital” única.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem várias vantagens em relação à espectroscopia convencional. Permite obter os espectros mais rapidamente, ou seja, as informações obtidas para cada frequência são detetadas simultaneamente, o espectrómetro é mecanicamente mais simples e é mais sensível, ou seja, origina menor ruído [41,42].

2. Parte experimental

2.1. Extrusão de filme tubular

2.1.1. Especificação da extrusora

A extrusora de filme utilizada no Laboratório da empresa Isolago S.A. é uma extrusora monofuso da marca *Fivex*.

A temperatura é controlada em 5 zonas da extrusora. As zonas de 1 a 3 localizam-se no cilindro e as zonas 4 e 5 na fieira. Na Tabela A1, do anexo A, são apresentadas as características das resistências elétricas, que permitem o aquecimento do cilindro e da fieira. O sensor de pressão e de temperatura do polímero fundido localizam-se à saída do cilindro.

O parafuso (ver Figura 2.1.1.) tem relação comprimento/diâmetro (L/D) igual a 29. Na Figura A1, do anexo A, representa-se a variação do diâmetro do veio do parafuso, ao longo do comprimento do parafuso. Na Tabela A2, do anexo A, são apresentadas as dimensões aproximadas do diâmetro interno, comprimento do canal e largura do filete do parafuso.

Na Figura 2.1.2. são apresentadas a extrusora e a fieira de filme tubular. A fieira é anular no topo (a-b) e espiral na base (c). O hiato da fieira é 0.1 cm e o diâmetro exterior 3.6 cm. Na Tabela A2, do anexo A, são dadas as dimensões da fieira, representadas de a-e na Figura 2.1.2..

Como a fieira é anular e espiral, com diferentes diâmetros ao longo da altura, o cálculo da tensão de corte na parede e da velocidade de corte na parede torna-se complexo, uma vez que o fluxo de polímero fundido não apresenta um escoamento igual. Assim, não faz sentido calcular estas variáveis para este caso.



Figura 2.1.1. – Parafuso da extrusora de filme.



Figura 2.1.2. – Extrusora e fieira de filme tubular.

2.1.2. Extrusão com LDPE

2.1.2.1. Condições operatórias e material

Na extrusão de filmes com LDPE não se observa “pele de tubarão”. Assim, fizeram-se ensaios com LDPE puro para comparar as condições operatórias com os ensaios realizados com LLDPE puro.

Na extrusora as temperaturas utilizadas foram de 150 °C na zona 1, 160 °C na zona 2 e 170 °C na zona 3, 4 e 5. A velocidade de rotação das roldanas (V_r) permitiu fazer subir o filme a 2.7 m/min.

A resina de LDPE tinha MFI de 0.85 g/10min e densidade mássica de 922 kg/m³.

Foram registados os valores de pressão, temperatura do polímero fundido e intensidade de corrente no motor, para velocidades de rotação do parafuso diferentes (35, 40, 45 e 50 rpm), durante 30 minutos.

2.1.2.2. Resultados e discussão

Calcularam-se as variáveis razão de sopro, razão de puxo e razão de estiramento. Como o diâmetro e espessura do balão não tiveram mudanças significativas, ao longo dos ensaios, considerou-se para os cálculos o diâmetro máximo do balão de 9.0 cm e a espessura do balão de 60 µm. A razão de sopro obtida foi de 2.50. O valor está entre os valores relativos à maior estabilidade dimensional do balão (2 a 3, ver secção 1.2.1.1.). Este facto foi observável durante o ensaio.

Para determinar a razão de puxo foi necessário primeiro calcular a velocidade do polímero à saída da fieira para as velocidades de rotação do parafuso. Na tabela 2.1.1. são apresentados os valores obtidos.

A razão de estiramento estimada foi de 6.98. Verifica-se que a razão de estiramento é próxima da razão de puxo (ver secção 1.2.1.1.).

Tabela 2.1.1. – Velocidade de rotação de roldanas, velocidade à saída da fieira e razão de puxo, LDPE.

Velocidade (rpm)	V_0 (m/min)	Razão de puxo
35	0.399	6.76
40	0.423	6.38
45	0.467	5.78
50	0.522	5.07

Na Figura 2.1.3. é apresentado a variação de pressão com o tempo. A gama de variação da pressão é aproximadamente igual para as diferentes velocidades de rotação do parafuso. No geral a pressão mínima registada foi 35 bar e máxima de 42 bar.

Na Figura A2, do anexo A, é apresentado a variação da temperatura do polímero fundido com a pressão e com o tempo na Figura A3. Verifica-se que o intervalo de variação de temperatura é bastante semelhante em todas as velocidades de rotação do parafuso. A temperatura mínima registada foi de 201 °C e máxima de 225 °C.

É possível considerar que no processamento deste tipo de PE, a pressão e temperatura não são significativamente influenciadas pela velocidade de rotação do monofuso.

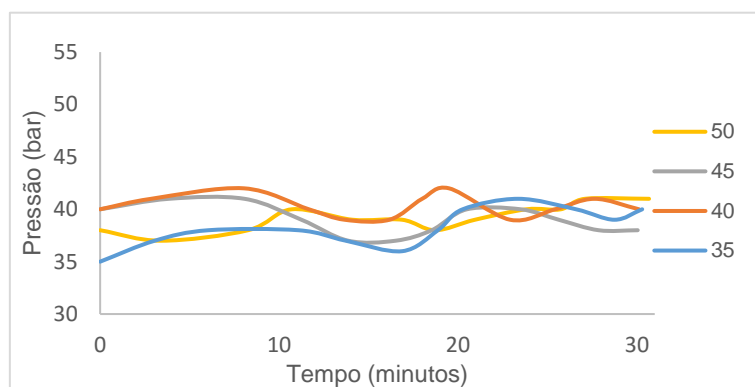


Figura 2.1.3. – Variação de pressão com o tempo a 35,40,45 e 50rpm, em extrusão de filme com LDPE.

Na Tabela 2.1.2. são apresentadas as intensidades de corrente no motor (I), para as diferentes velocidades de rotação do parafuso e os correspondentes caudais mássicos de saída, Q_m . Para cada velocidade de rotação do parafuso a intensidade da corrente no motor apenas varia entre dois valores, durante os 30 minutos. Considera-se que o motor não sofre grande esforço ao processar este polímero.

Tabela 2.1.2. – Caudal e Intensidade do motor para 35,40,45 e 50 rpm, em extrusão de filme com LDPE.

Velocidade (rpm)	Q_m (g/min)	I (Amperes)	
35	40.5	4.7	4.8
40	42.9		
45	47.4	4.8	4.9
50	53.9	4.9	5.0

2.1.3. Extrusão com LLDPE puro

2.1.3.1. Condições operatórias e material

As temperaturas utilizadas na extrusora foram de 150 °C na zona 1, 160 °C na zona 2 e 170 °C na zona 3, 4 e 5. A velocidade de rotação das roldanas permitiu subir filme a 2.7 m/min.

Antes dos ensaios a extrusora de filme foi limpa manualmente na zona do cilindro e na fieira. Como os filmes de LDPE, obtidos nos ensaios anteriores, apresentavam muitas riscas verticais, foi necessário verificar se as riscas tinham origem na sujidade ou em defeitos da fieira.

Neste caso, os ensaios foram realizados durante 60 minutos, uma vez que os valores de pressão e temperatura do polímero fundido apresentaram grande variação com o tempo.

A resina de LLDPE tinha MFI de 1 g/10min e densidade mássica de 918 kg/m³.

Foram registados os valores de pressão, temperatura do polímero fundido e intensidade de corrente no motor para as velocidades de rotação do parafuso de 35, 40, 45 e 50 rpm.

2.1.3.2. Resultados e discussão

Foram calculados os parâmetros razão de sopro, razão de puxo e razão de estiramento. Como ao longo dos ensaios o diâmetro do balão foi praticamente constante, o valor considerado para os cálculos foi de 9.0 cm. A razão de sopro obtida, 2.50, está entre os valores indicados para maior estabilidade dimensional do balão (2 a 3, ver secção 1.2.1.1.), facto observado durante os ensaios.

O filme apresentava espessura variável, uma vez que tinha zonas lisas e zonas com “pele de tubarão”. Assim, para calcular a razão de estiramento, a espessura considerada foi de 7 µm, que corresponde ao valor médio. Deste modo a razão de estiramento estimada foi de 5.71.

As razões de puxo e velocidade de polímero à saída da fiação para cada velocidade de rotação do parafuso são apresentadas na Tabela 2.1.3.. Confirma-se que a razão de estiramento é próxima da razão de puxo, ver secção 1.2.1.1..

Tabela 2.1.3. – Velocidade de rotação de roldanas, velocidade à saída da fiação e razão de puxo, LLDPE.

Velocidade (rpm)	V_0 (m/min)	Razão de puxo
35	0.366	7.38
40	0.419	6.45
45	0.454	5.95
50	0.505	5.35

Na Figura 2.1.4. observa-se diferentes gamas de variação de pressão ao longo do tempo, para as várias velocidades de rotação do parafuso. A gama de variação de pressão é superior aos ensaios com LDPE. No global a pressão mínima ao processar LLDPE puro foi de 37 bar e máxima de 51 bar. Para maiores velocidade de rotação do parafuso, maior foi a pressão registada, exceto a 35 rpm durante os primeiros 30 minutos em que a pressão foi superior a 40 rpm. Possivelmente devido ao mau condicionamento dos grãos de PE no interior do cilindro, ou há existência de grãos mal fundidos na zona final do cilindro, uma vez que estes fatores permitem a instabilidade do processamento e um acréscimo de pressão.

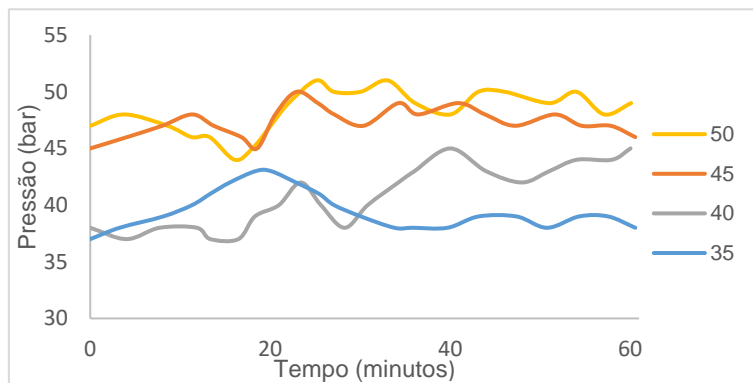


Figura 2.1.4. – Variação de pressão com o tempo a 35,40,45 e 50rpm, em extrusão de filme com LLDPE.

Na Figura A4, do anexo A, observa-se a variação de temperatura do polímero fundido com a pressão e na Figura A5 do anexo A, a variação da temperatura com o tempo. O intervalo de variação da temperatura é semelhante para todas as velocidades de rotação do motor. Ao comparar os valores de temperatura com os valores dos ensaios de extrusão com LDPE, verifica-se que a gama de temperaturas é superior (temperatura mínima de 191 °C e máxima de 232 °C) e a variação ocorre mais rapidamente.

Ao processar LLDPE a intensidade de corrente no motor não varia apenas entre dois valores, como no processamento de LDPE. A variação de intensidade ocorre entre 4 valores para 35, 40 e 45 rpm e 3 valores para 50 rpm. Na Tabela 2.1.4. são apresentados os valores mínimos, máximos e mais frequentes de intensidades, para as várias velocidades do parafuso e os correspondentes caudais mássicos.

Os caudais mássicos de saída ao processar LLDPE são ligeiramente inferiores e as intensidades superiores, aos ensaios de extrusão com LDPE para a mesma velocidade de rotação do parafuso.

Tabela 2.1.4. – Caudal e intensidade mínima, máxima e mais frequente para 35, 40, 45 e 50rpm, em extrusão de filme com LLDPE.

Velocidade (rpm)	Q _m (g/min)	I (Amperes)		
		Mínima	Máxima	Mais frequente
35	36.9	5.7	6	5.7
40	42.3			
45	45.8			5.8
50	50.9	5.8		5.9

2.1.4. Extrusão de LLDPE com auxiliares de processamento

2.1.4.1. Condições operatórias e material

As temperaturas utilizadas na extrusão com AP e LLDPE foram iguais às dos ensaios com PE puro, ou seja, 150 °C na zona 1, 160 °C na zona 3 e 170 °C na zona 3, 4 e 5. A velocidade de rotação das roldanas permitiu fazer subir o filme a 2.7m/min.

De todas as velocidades de rotação do parafuso utilizadas nos ensaios com LLDPE puro (35, 40, 45 e 50 rpm), a 50 rpm a “pele de tubarão” no filme abrangia uma área maior. Assim, esta velocidade foi utilizada nos ensaios com AP. De um lado do filme a “pele de tubarão” encontrava-se a cobrir 100 % da área, mas do lado oposto do filme a “pele de tubarão” encontrava-se dispersa, ou seja, havia algumas riscas lisas no filme. Deste modo, a eliminação da “pele de tubarão” foi estudada principalmente relativa ao lado com 100 % de “pele de tubarão”.

A resina de LLDPE tinha MFI de 1 g/10min e a densidade mássica de 918 kg/m³.

Utilizaram-se três formulações de AP em pó, com densidade mássica de 700 kg/m³, provenientes de fornecedores diferentes, contendo principalmente na sua composição PVDF-co-HFP e PEG. Na Tabela A6 do anexo A são apresentadas as características dos auxiliares de processamento.

A formulação de AP atualmente utilizada, pela fábrica Isolago, para produzir o MB (produto vendido) foi designada de auxiliar de processamento 1, AP-1. As outras duas formulações foram designadas de auxiliar de processamento 2, AP-2, e auxiliar de processamento 3, AP-3. Nos ensaios foi também utilizado o MB produzido pela fábrica, designado de AP-1MB, de modo a comparar os resultados quando se incorpora AP na resina de LLDPE de forma diferente. A resina hospedeira de LDPE do MB tinha MFI de 2.5 g/10min e densidade mássica de 921 kg/m³. A concentração de AP no MB era de 2 %.

No início da extrusão é recomendada uma concentração reduzida de AP na resina de LLDPE, cerca de 200 a 400 ppm. Se ao fim de 30 ou 60 minutos, não se observarem zonas do polímero extrudido com superfície lisa, a concentração deve ser aumentada entre 100 a 200 ppm [43].

De modo a ter a concentração de AP entre a gama de valores recomendados, utilizou-se 2 % de MB na mistura com LLDPE, o que corresponde a uma concentração de AP na resina de PE de 367 ppm (0.04 %). Nos ensaios com AP em pó, adicionou-se AP de modo a ficar a 0.04 % na resina de LLDPE.

Antes de cada ensaio com AP e LLDPE, foi extrudido durante 10 minutos LLDPE puro, de maneira a gerar “pele de tubarão”. Aos 10 minutos a alimentação foi mudada de LLDPE puro para LLDPE com AP. O tempo até eliminação completa de “pele de tubarão” foi contabilizado.

Como a “pele de tubarão” na superfície do filme diminui antes de 30 minutos, em todos os ensaios, não foi necessário aumentar a concentração de AP na resina de LLDPE.

Registaram-se a pressão, a intensidade de corrente no motor e a temperatura do polímero fundido, ao longo do tempo, até à eliminação da “pele de tubarão” e estabilização da pressão. Amostras de filme foram recolhidas ao longo dos ensaios.

Depois de cada ensaio, a extrusora foi limpa durante 2 horas com uma mistura de 80 % de MB de carbonato de cálcio (produto produzido pela fábrica Isolago) em LLDPE, de modo a eliminar os AP da parede interna da feira. Para tal, aumentaram-se as temperaturas nas várias zonas da extrusora, 160 °C na zona 1, 170 °C na zona 2 e 200 °C na zona 3, 4 e 5, de modo a facilitar a libertação de AP da parede da feira.

2.1.4.2. Resultados e discussão

A pressão durante o processamento de LLDPE com AP diminuiu ao longo do tempo, à medida que a camada de AP se formou no interior da feira. Na Figura 2.1.5. são apresentadas as curvas de variação de pressão com o tempo, na extrusão de LLDPE com AP. Verifica-se que a pressão diminuiu mais rapidamente com AP-1, como por exemplo, aos 18 minutos a pressão com AP-1 foi de 35 bar, AP-2 de 46 bar e com AP-3 de 47 bar.

A formulação AP-2 foi a segunda a reduzir mais rapidamente a pressão, seguida por AP-3. Ao utilizar-se MB a pressão diminuiu mais lentamente, do que com AP em pó. As percentagens de redução de pressão são semelhantes, sendo de aproximadamente, 24, 19, 25 e 21 % nos ensaios com AP-1MB, AP-1, AP-2 e AP-3, respetivamente.

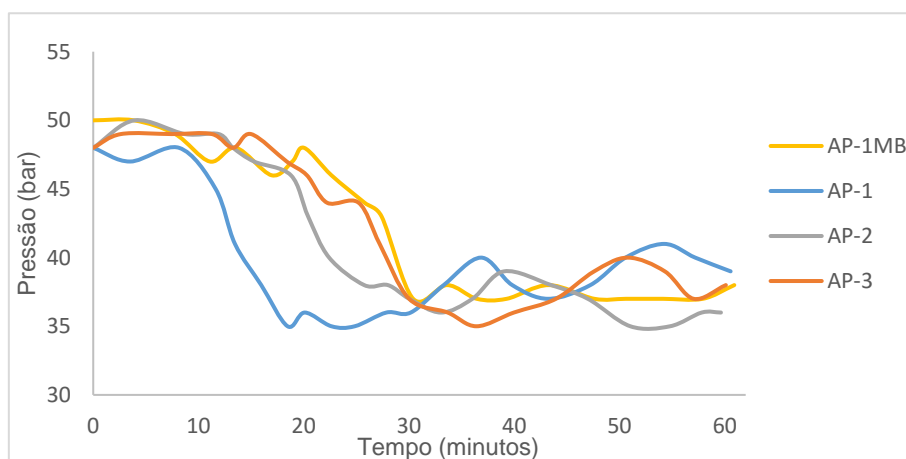


Figura 2.1.5. – Pressão ao longo do tempo para AP-1MB, AP-1, AP-2 e AP-3 em extrusão de filme.

A intensidade de corrente no motor diminuiu à medida que a pressão diminuiu. Através da Figura 2.1.6 verifica-se que a redução de intensidade é semelhante para todas as formulações de AP. Assim, não é possível utilizar estes dados para determinar qual das formulações de AP é a mais favorável na redução de intensidade.

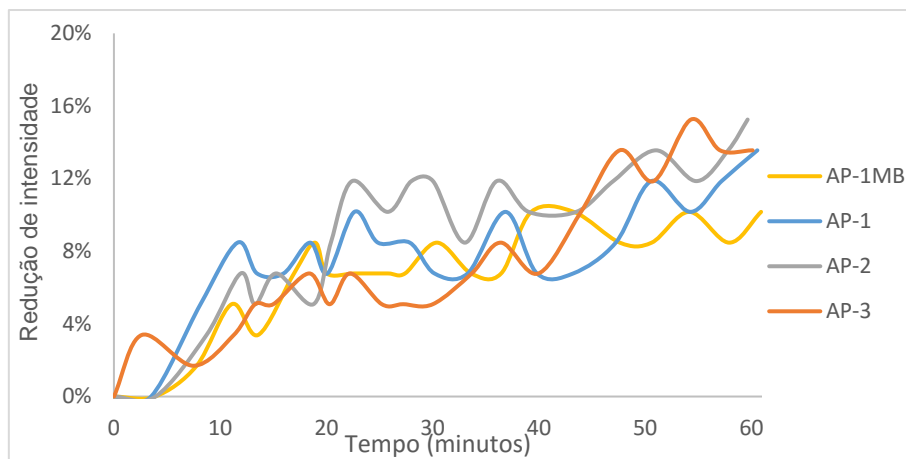


Figura 2.1.6. – Percentagem de redução de intensidade em extrusão de filme com AP.

Na Figura A6, do anexo A, são apresentadas as curvas de variação de temperatura do polímero fundido em função do tempo. A temperatura tem elevada variação em todos os ensaios. No geral a temperatura mínima foi de 183 °C e máxima de 256°C.

A utilização de AP permite aumentar o limiar da instabilidade de escoamento, ou seja, aumenta o caudal crítico, que corresponde ao caudal a partir do qual surge a “pele de tubarão” no filme. Experimentalmente este facto confirmou-se, uma vez que ao processar LLDPE puro a superfície do filme apresentava “pele de tubarão” e quando se adicionou AP ao LLDPE a superfície começou a ficar lisa, para o mesmo caudal de saída, aproximadamente 50.9 g/min, ou seja, 55.5 cm³/min.

Na Tabela 2.1.3. são apresentados os tempos aproximados para eliminação de “pele de tubarão” no filme, para todos os ensaios. O tempo de eliminação é definido como o tempo necessário para obter filme homogéneo (transparente) sem “pele de tubarão”, após o início da extrusão de LLDPE com AP.

Comparando o tempo de eliminação (ver Tabela 2.1.5.) com a diminuição de pressão (ver Figura 2.1.5.) verifica-se que há uma relação entre os dados. Para tempos de eliminação mais longos, mais lenta é a redução de pressão. Se a eliminação de “pele de tubarão” é lenta, significa que o revestimento da parede da feira com AP é lento. Assim, as elevadas tensões de corte na parede persistem por mais tempo e, conseqüentemente, a pressão demora mais tempo a diminuir.

Ao utilizar AP-1 e AP-2, os tempos de eliminação de “pele de tubarão” são muito semelhantes e inferiores aos tempos de eliminação de AP-3 e AP1-MB. Com AP-1MB o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é superior a todos os ensaios, provavelmente devido ao diferente modo de incorporar o AP na resina de LLDPE.

A formulação AP-1, apesar de ter a percentagem de redução de pressão inferior às outras formulações é considerada a formulação mais eficiente, uma vez que é necessário menos tempo para eliminar a “pele de tubarão” e a redução de pressão ocorre mais rapidamente, ou seja, a camada de aditivo forma-se mais rapidamente, devido provavelmente à melhor afinidade de AP com o material da parede da feira.

A formulação AP-2 é considerada a segunda formulação mais eficiente, por ter um tempo de eliminação da “pele de tubarão” próximo de AP-1 e por reduzir a pressão mais rapidamente que AP-3. A formulação AP-3 é considerada a menos eficiente, por ser necessário mais tempo para eliminar a “pele de tubarão” e pela estabilização de pressão mais lenta.

Tabela 2.1.5. – Tempo de eliminação de “pele de tubarão”, na extrusão de filme.

	AP-1MB	AP-1	AP-2	AP-3
Tempo (minutos)	43	22	25	30

Ao longo do tempo observou-se um crescimento, em número e tamanho, de riscas lisas na superfície do filme, orientadas segundo a direção da máquina, devido à aderência de AP na parede metálica da fieira e ao escorregamento entre o polímero fundido e a parede. Na Figura 2.1.7. são apresentados filmes onde é observado o crescimento de riscas lisas, no ensaio com AP-1MB. Em (1) há presença de 100 % de “pele de tubarão”, de (2) a (5) há crescimento da área ocupada pelas riscas lisas e em (6) há completa eliminação da “pele de tubarão”. Nos ensaios com AP em pó observou-se um aspeto idêntico nos filmes.

O crescimento da área ocupada pelas riscas lisas comprova que as partículas de AP não se depositam na parede da fieira de maneira uniforme, ou seja, ao longo da fieira algumas zonas são lubrificadas mais rapidamente que outras. As riscas lisas na superfície do polímero extrudido aumentam com o aumento da deposição de AP na parede da fieira.

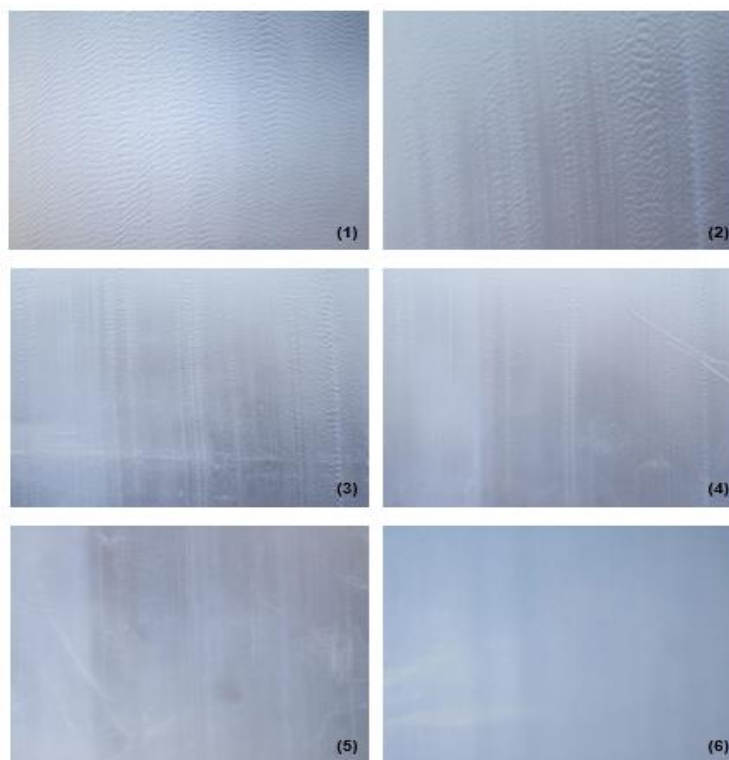


Figura 2.1.7. – Evolução de riscas lisas no filme utilizando AP-1MB (Canon EOS 5D Mark II, EFS 300-700 mm).

Uma das vantagens da utilização de AP na extrusão de filmes de LLDPE é o melhoramento das propriedades óticas. Na Figura 2.1.8. é apresentado um exemplo de filme com “pele de tubarão”, onde são observadas as distorções periódicas na superfície do filme. Na Figura 2.1.9. são apresentados filmes com superfície lisa, obtidos no final do processamento com AP-1MB e AP-1.

Ao utilizar AP em MB, o filme apresenta mais brilho e nitidez, do que o filme obtido com AP em pó. Este facto comprova que ao aplicar AP de forma diferente na resina de LLDPE, em MB ou em pó, causa diferenciação nas propriedades óticas do filme final. Deste modo, confirma-se que é favorável utilizar MB, pois aperfeiçoam-se as propriedades óticas dos filmes.

Não há distinção visível entre as propriedades óticas dos filmes ao utilizar AP em pó de formulações diferentes, uma vez que o brilho e nitidez reduzidos são semelhantes. Na Figura A7, do anexo A, são apresentados os filmes após utilização de AP-2 e AP-3.



Figura 2.1.8. – “Pele de tubarão” presente em filme de LLDPE (Canon EOS 5D Mark II, EFS 300-700 mm).



Figura 2.1.9. – Filme de LLDPE após ensaios, com AP-1MB e AP-1 (Canon EOS 5D Mark II, EFS 300-700 mm).

No filme de PE a observação de formações com aspeto gelatinoso foi muito esporádica. Assim, não foi possível determinar, qual das formulações de AP diminui mais eficazmente estes defeitos. Na Figura 2.1.10. as formações com aspeto gelatinoso correspondem às zonas mais salientes com diferentes formas.



Figura 2.1.10. – Formaões com aspeto gelatinoso em filme de PE (Canon EOS 5D Mark II, EFS 300-700 mm).

Não se observou a presença de “babas” à saída da fieira durante os ensaios. Assim, não foi possível analisar a capacidade de diminuição de formação de “babas” ao processar LLDPE com AP.

Após os ensaios com AP, ao realizar a limpeza com a mistura de PE e carbonato de cálcio foram observadas “babas” (ver Figura 2.1.11) à saída da fieira. Este facto permite verificar que a limpeza ocorreu eficientemente, pois indica que as partículas de AP e outros contaminantes depositados na parede interna da fieira foram removidos. Ou seja, as partículas de carbonato de cálcio migraram facilmente até à parede da fieira e permitiram separar os contaminantes da parede.



Figura 2.1.11. – Formação de “babas” à saída da fieira.

2.2. Extrusão capilar

2.2.1. Especificação da extrusora

A extrusora de fieira capilar (marca *Collin* e modelo FT E20T-MP-IS) utilizada no Laboratório da empresa Isolago S.A. é uma extrusora monofuso e está adaptada para fazer análises utilizando filtros.

A temperatura é controlada no cilindro da zona 1, com temperatura máxima de 40 °C, à zona 5, e na fieira, que corresponde à zona 6. A relação comprimento/diâmetro do parafuso da extrusora é de 25. O sensor de pressão e de temperatura do polímero fundido localizam-se à saída do cilindro.

A bomba de engrenagem (*melt pump/gear pump*), localizada na fieira, controla a pressão e o caudal de saída de modo mais preciso. A velocidade de rotação das engrenagens é designada de n_2 .

As dimensões da fieira não são constantes, no início o diâmetro é de 2 cm e na zona final a fieira apresenta uma pequena curvatura (para baixo) e o diâmetro vai diminuindo até 0.3 cm. Como o tamanho e orientação da fieira mudam ao longo do comprimento, não faz sentido calcular a tensão de corte na parede e a velocidade de corte na parede, uma vez que o fluxo de polímero fundido não é constante.

Na Figura 2.1.1. são apresentadas a extrusora e a fieira capilar. Na Tabela A3, do anexo A, são apresentadas as características técnicas da extrusora.



Figura 2.2.1. – Extrusora e fieira capilar.

2.2.2. Extrusão com LDPE puro

2.2.2.1. Condições operatórias e material

Realizaram-se ensaios com LDPE puro para comparar as condições operatórias com os ensaios de LLDPE puro. As temperaturas utilizadas foram de 40 °C na zona 1, 160°C na zona 2, 200°C na zona 3 e 4, 195 °C na zona 5 e 170 °C na zona 6. As zonas finais tinham temperaturas inferiores à zona 3 e 4, porque ao utilizar 200 °C na zona 5 e 6, nos ensaios com LLDPE, a superfície do extrudido apresentava poucos defeitos.

A resina de LDPE tinha índice de fluidez de 0.85 g/10min e densidade mássica de 922 kg/m³. Foi necessário analisar a conjugação de n_1 (velocidade de rotação do parafuso) com n_2 , uma vez que para alguns casos a extrusora desligava-se ao atingir a pressão mínima, 10 bar, ou a pressão a máxima, superior a 105 bar. De modo a encontrar as melhores condições operatórias, registaram-se a pressão, a temperatura do polímero fundido e intensidade de corrente no motor, para cada n_2 (15, 20, 25 ou 30 rpm) e n_1 até se atingir o máximo de pressão.

2.2.2.2. Resultados e discussão

A temperatura do polímero fundido variou apenas entre 165 e 166 °C, em todos os ensaios.

Os valores de pressão e intensidade para cada n_1 e n_2 encontram-se na Tabela A4, do anexo A. É possível utilizar valores mais elevados de n_1 , sem atingir uma subida repentina de pressão, que provoca a paragem da extrusora, quanto maior for o valor de n_2 .

De todas as condições utilizadas, considera-se que para n_2 de 25 rpm as condições são as mais estáveis e favoráveis para o estudo, pois é possível atingir uma elevada gama de n_1 . Não se escolheu n_2 de 30 rpm, apesar de permitir atingir uma maior gama de n_1 , uma vez que a extrusora estava menos estável, devido ao esforço perceptível pelo ruído sonoro. Na Tabela 2.2.1. são apresentados os valores de pressão, intensidade e caudal mássico, entre n_1 de 35 e 50 rpm para n_2 de 25 rpm.

Tabela 2.2.1. – Condições operatórias para n_2 de 25 rpm na extrusão capilar de LDPE.

n_1 (rpm)	P (bar)	I (A)	I %	Q_m (g/min)
35	14-15	2.4	51	17.1
40	15-16	2.4	51	19.0
45	16	2.5	53	20.0
50	17-18	2.5	53	23.0

2.2.3. Extrusão com LLDPE puro

2.2.3.1. Condições operatórias e material

As temperaturas utilizadas foram de 40 °C na zona 1, 160 °C na zona 2, 200 °C na zona 3 e 4, 195 °C na zona 5 e 170 °C na zona 6.

A resina de LLDPE tinha MFI de 1 g/10min e densidade mássica de 918 kg/m³.

Registaram-se as condições operatórias, temperatura do polímero fundido, a pressão e intensidade de corrente no motor, para diferentes conjugações de n_1 e n_2 .

2.2.3.2. Resultados e discussão

A temperatura do polímero fundido varia entre 164 °C e 166 °C, em todos os ensaios.

Na Tabela A5, do anexo A, são apresentados os resultados das condições operatórias para os diversos n_1 e n_2 . Para maiores valores de n_2 , maior foi a gama de n_1 atingida sem paragem da extrusora.

Como no processamento de LDPE, ao processar LLDPE considera-se que as condições mais estáveis e favoráveis ocorrem para n_2 de 25 rpm. Ao comparar com os ensaios de processamento de LDPE, verifica-se que na extrusão com LLDPE as pressões e intensidades atingidas são superiores, ao passo que o caudal mássico é mais elevado ao processar LDPE, para o mesmo n_1 . Os valores de pressão, intensidade e caudal mássico de saída, entre n_1 de 35 e 50 rpm para n_2 de 25 rpm são apresentados na Tabela 2.2.2..

Tabela 2.2.2. - Condições operatórias para n_2 de 25 rpm na extrusão capilar de LLDPE.

n_1 (rpm)	P (bar)	I (A)	I %	Q_m (g/min)
35	19-20	2.8	59	14.7
40	21-22	2.9	61	16.4
45	23	2.9	61	17.6
50	24-25	3	63	19.5

2.2.4. Extrusão de LLDPE com auxiliares de processamento

2.2.4.1. Condições operatórias e material

As temperaturas consideradas para as várias zonas da extrusora foram 40 °C na zona 1, 160°C na zona 2, 200 °C na zona 3 e 4, 195 °C na zona 5 e 170 °C na zona 6.

Para o estudo da eliminação da “pele de tubarão” utilizou-se n_1 de 50 rpm e n_2 de 25 rpm. Nestas condições o extrudido apresentava “pele de tubarão” em toda a área.

A resina de LLDPE tinha de MFI de 1 g/10min e a densidade mássica de 918 kg/m³.

Utilizaram-se três formulações de AP em pó, AP-1, AP-2 e AP-3, com densidade mássica de 700 kg/m³, provenientes de fornecedores diferentes, constituídos principalmente por PVDF-co-HFP e PEG. A designação AP-1 corresponde à formulação de AP atualmente utilizada pela fábrica Isolago para a produção de MB. As designações AP-2 e AP-3 correspondem às formulações de AP dos outros dois fornecedores. Na Tabela A6 do anexo A são apresentadas as características dos auxiliares de processamento. O MB produzido pela fábrica, designado de AP-1MB, também foi utilizado. A resina hospedeira de LDPE, do MB, tinha MFI de 2.5 g/10min e densidade mássica de 921 kg/m³. A concentração de AP no MB era de 2 %.

No início dos ensaios é recomendado que a concentração de AP seja de 200 a 400 ppm na resina de LLDPE. Se ao fim de 30 ou 60 minutos não se observar zonas do polímero extrudido com superfície lisa, a concentração deve ser aumentada entre 100 a 200 ppm [43].

No ensaio com MB adicionou-se 2 % de AP-1MB à resina de LLDPE, o que corresponde a 367 ppm (0.04 %) de AP na mistura final. Esta concentração encontra-se na gama de concentrações recomendadas. Assim, nos ensaios com AP em pó adicionou-se 0.04 % de AP à resina de LLDPE. Antes da extrusão de LLDPE com AP, foi extrudido LLDPE puro durante 2 minutos, para gerar “pele de tubarão” estável. Após os 2 minutos, processou-se LLDPE com AP e contabilizou-se o tempo que demorou a desaparecer a “pele de tubarão”. Não foi necessário aumentar a concentração de AP, porque observou-se zonas com superfície lisa, no polímero extrudido num tempo inferior a 30 minutos em todos os ensaios.

Registaram-se a temperatura do polímero fundido, a pressão e a intensidade de corrente no motor, ao longo do tempo, até à eliminação da “pele de tubarão” e estabilização da pressão.

Durante os ensaios foram retiradas amostras de polímero extrudido.

Entre cada ensaio a extrusora foi limpa com uma mistura de 80 % MB de carbonato de cálcio (produto produzido pela fábrica Isolago) em LLDPE, durante 90 minutos, com temperaturas de 40 °C na zona 1, 170 °C na zona 2 e 200 °C nas zonas 3, 4, 5 e 6.

2.2.4.2. Resultados e discussão

A temperatura do polímero fundido e a pressão ao longo de todos os ensaios foram praticamente constantes. A temperatura variou apenas entre 164 e 166 °C e a pressão entre 23 e 25 bar.

A pressão não teve uma grande variação, como nos ensaios realizados na extrusora de filme, provavelmente devido à presença da bomba de engrenagem na fiera. Deste modo, os dados de pressão não foram utilizados para comparar a eficiência das formulações de AP.

A intensidade de corrente no motor diminui ao longo do tempo. A redução de intensidade (ver Figura 2.2.2.) é semelhante em todos os ensaios. Assim, não é possível qualificar qual das formulações de AP é mais eficiente, na redução de intensidade.

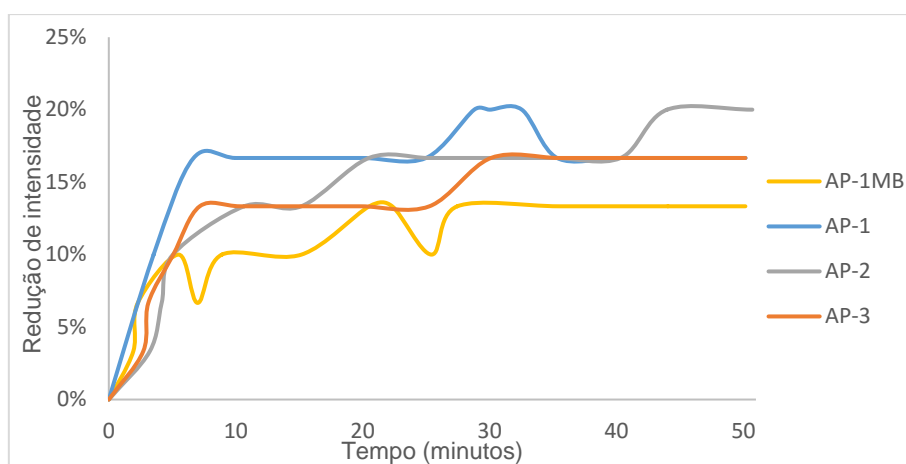


Figura 2.2.2. – Redução de intensidade em extrusão em fiera capilar com AP.

Ao utilizar AP o caudal crítico aumentou, ou seja, com LLDPE puro o extrudido apresentou “pele de tubarão”, contudo ao adicionar AP a “pele de tubarão” desapareceu para o mesmo caudal de saída, aproximadamente de 19.5 g/min, ou seja, 21.2 cm³/min.

Na Tabela 2.2.3. são apresentados os tempos aproximados para eliminação de “pele de tubarão”. O tempo de eliminação de “pele de tubarão” contabiliza o tempo desde o início da extrusão de LLDPE com AP, até obter polímero extrudido sem “pele de tubarão”. Ao utilizar AP-1MB o tempo de eliminação é superior aos outros ensaios, possivelmente devido à diferente forma de incorporar o AP em LLDPE.

Com AP-3 o tempo de eliminação é superior às outras formulações. Assim, AP-3 é considerada a formulação menos eficiente. Possivelmente esta formulação tem menor afinidade com o material da parede da fiera, deste modo a migração até à superfície do polímero fundido é dificultada e o revestimento da parede da fiera ocorre mais lentamente.

Como ao utilizar AP-1 e AP-2 o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é idêntico, não é possível distinguir qual das formulações é a mais favorável apenas com estes dados.

Tabela 2.2.3. – Tempo de eliminação de “pele de tubarão”, na extrusão capilar.

	AP-1MB	AP-1	AP-2	AP-3
Tempo (minutos)	44	32	34	39

Ao longo do tempo observou-se o melhoramento da superfície do polímero extrudido. Foi visível o aparecimento de riscas lisas no polímero extrudido, que resultaram da formação da camada de AP na superfície metálica da fieira e do escorregamento entre o polímero fundido e a parede. Na Figura 2.2.3. é apresentada a evolução do melhoramento da superfície do extrudido ao utilizar AP-1MB. Para todos os ensaios o aspeto dos extrudidos foi semelhante. Em (1) há 100 % de “pele de tubarão”, em (2) a “pele de tubarão” está mais suavizada, em (3) (4) e (5) observa-se o crescimento de riscas lisas e em (6) o polímero extrudido apresenta a superfície completamente lisa.

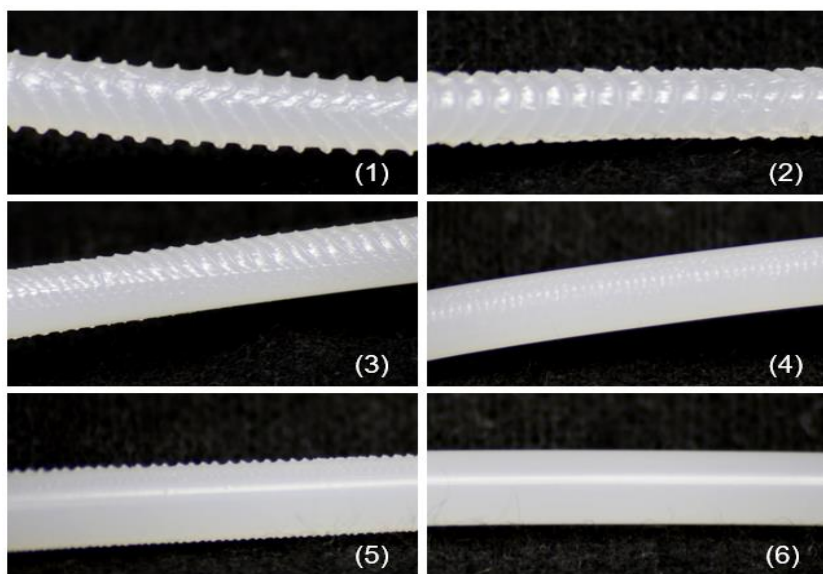


Figura 2.2.3. – Evolução do melhoramento da superfície do polímero extrudido capilar (Canon EOS 5D Mark II, EFS 300-700 mm).

Não se observaram “babas” à saída da fieira, quando se realizaram os ensaios com LLDPE puro e com misturas de LLDPE e AP. Assim, não foi possível analisar a capacidade de diminuir “babas” ao utilizar AP.

Durante a limpeza observaram-se “babas” à saída da fieira, ver Figura 2.2.4.. Este facto comprova que a limpeza foi eficiente, uma vez que quando se formam “babas” significa que foram removidas as contaminações presentes na parede da fieira.



Figura 2.2.4. – Presença de “babas” durante a limpeza da extrusora.

2.3. Microscópio ótico

2.3.1. Especificação do equipamento

O microscópio ótico utilizado é da marca *Leitz Orthoplan*[®] e as fotografias foram registadas através da câmara digital de microscopia da *Motic*[®] (*Moticam 10.0MP*). O *software Motic Images Plus 2.0* permitiu a manipulação das imagens.

Na Figura 2.3.1. são apresentados o microscópio e a câmara inserida na ocular esquerda. Os equipamentos encontram-se no Instituto Superior Técnico, no Laboratório de Mineralogia e Petrologia.



Figura 2.3.1. – Microscópio ótico da Leitz Orthoplan[®].

2.3.2. Dispersão e distribuição das partículas de auxiliares de processo

2.3.2.1. Procedimento experimental e material

Foram cortadas com um bisturi pequenas secções de seis pellets de: resina de LDPE hospedeira de AP-1 (MFI de 2.5 g/10min e densidade mássica de 921 kg/m³); *masterbatch* de AP-1MB (2 % de AP-1 em resina de LDPE) e *masterbatch* de AP-1MB.a. (2 % de AP-1 em resina de LDPE com MFI de 2.15 g/10min e densidade mássica de 922 kg/m³). O *masterbatch* de AP-1MB.a. corresponde a um lote de produção posterior ao AP-1MB.

Numa placa de aquecimento fundiram-se as secções dos pellets entre uma lâmina e uma lamela, para microscopia. Com auxílio de uma rolha de cortiça aplicou-se pressão na lamela, de maneira a dispersar e interligar as secções dos pellets.

Para visualizar a dispersão e a distribuição das partículas de aditivo na resina hospedeira de LDPE, no microscópio ótico, utilizou-se uma ampliação total de 160x (ampliação da ocular de 10x e da objetiva de 16x). O tamanho das partículas foi determinado através da ferramenta do *software Motic Images Plus 2.0*.

2.3.2.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.3.2. em (a) é apresentada a imagem observada no microscópio ótico do LDPE puro. Comparando com as imagens das amostras de AP-1MB em (b) e (c) e AP-1MB.a em (d), verifica-se a presença das partículas de aditivo nas amostras de MB.

A dispersão de partículas está relacionada com o tamanho das partículas na fase dispersa de LDPE. Se as partículas de AP tiverem um tamanho inferior a 50 μm e uma forma aproximadamente esférica, a dispersão é considerada eficiente [31].

Foi determinado o tamanho das partículas e a percentagem do número de partículas em diferentes intervalos de tamanho (μm), para AP-1MB e AP-1MB.a.. Os resultados encontram-se na Tabela B1, do anexo B.

No global, as percentagens do número de partículas são semelhantes nas duas amostras de MB. Como todas as partículas têm tamanho inferior a 50 μm e têm uma forma aproximadamente esférica são consideradas bem dispersas na resina de LDPE.

Na Figura 2.3.2. em (c) algumas partículas de AP têm formas irregulares, assim são consideradas mal dispersas. As amostras de AP-1MB.a. não apresentaram situações de má dispersão.

As partículas de aditivo estão bem distribuídas espacialmente na resina hospedeira de LDPE nas amostras apresentadas na Figura 2.3.2. em (b) e (d), mas a qualidade da distribuição das partículas em (d) é superior à de (b). Em (c) as partículas estão mal distribuídas na resina de LDPE.

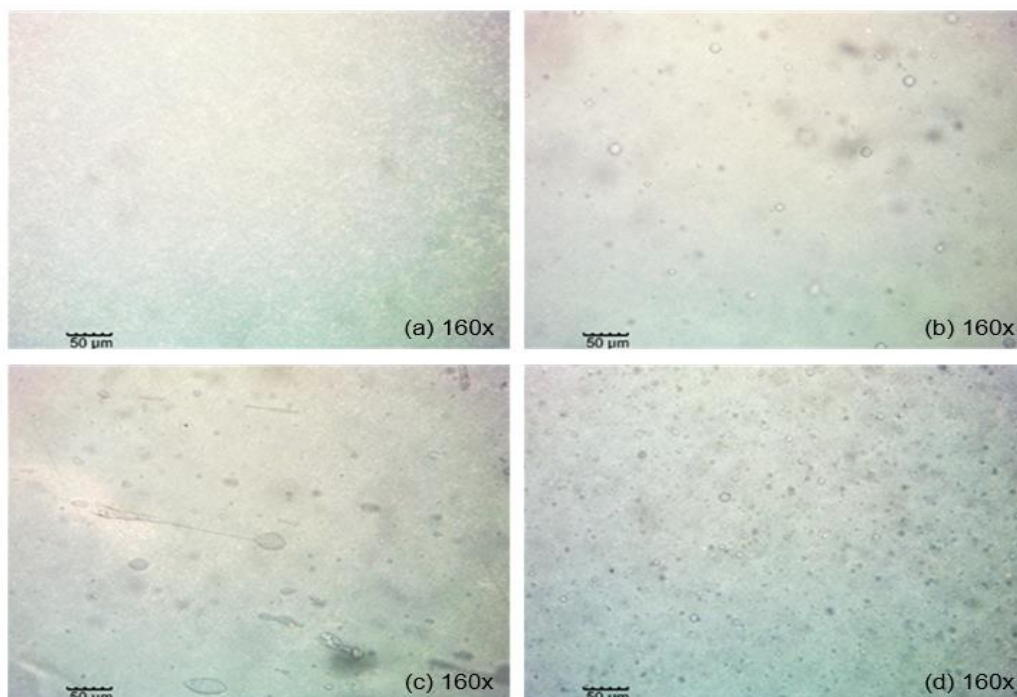


Figura 2.3.2. - Observação ao microscópio ótico de pellets de LDPE puro (a), de gotículas em AP-1MB bem dispersas (b), gotículas mal dispersas em AP-1MB (c), e gotículas de AP-1MB.a (d).

2.3.3. Observação de defeitos nos filmes de polietileno

2.3.3.1. Procedimento experimental e material

As amostras de filme foram cortadas e coladas em lâminas para microscopia. De seguida, as amostras foram dispostas na platina do microscópio perpendicularmente à posição do operador. Os defeitos do filme observados foram: riscas verticais antes e depois da limpeza da extrusora, “pele de tubarão” e gel, com ampliação total de 63x em polarizadores cruzados.

2.3.3.2. Resultados e discussão

Os defeitos nos filmes, riscas verticais, “pele de tubarão” e gel, eram visíveis a olho nu. Com a observação dos filmes ao microscópio ótico, foi possível identificar a forma e o tamanho ou quantidade dos defeitos de modo mais preciso.

Antes da limpeza da extrusora, o filme de LDPE apresentava muitas riscas verticais orientadas segundo a direção do fluxo. Na Figura 2.3.5. em (e) é apresentado a imagem obtida através do microscópio ótico. Após a limpeza da extrusora e o processamento de LLDPE com AP-1MB a quantidade de riscas diminuiu substancialmente, ver Figura 2.3.5. em (h). Deste modo, é possível considerar que as riscas presentes em (e) têm maioritariamente origem na sujidade acumulada (polímero deteriorado e outros contaminantes) na parede da fieira, uma vez que desaparecem bastantes riscas após a limpeza da extrusora. Assim, considera-se que as riscas verticais em (h) surgem principalmente devido à presença de defeitos na superfície metálica da parede interior da fieira.

O defeito “pele de tubarão” caracteriza-se por distorções periódicas orientadas perpendicularmente à direção do fluxo. Este facto é observável na Figura 2.3.3. em (f).

Na Figura 2.3.5. em (g) é apresentado um gel com forma aproximadamente elíptica. Através da cor que o defeito apresenta verifica-se que é constituído polímero, logo não tem origem em contaminações exteriores. Não foi observado o defeito denominado de “olhos de peixe” correspondente a formação de aspeto gelatinoso com ponto preto no centro.

Na Figura B1, do anexo B, são apresentados filmes de LLDPE com “pele de tubarão” mais suavizada (b1) e com riscas na direção diagonal (b2), após limpeza da extrusora. Também são apresentados na Figura B1 em (b3) e (b4) outras formações de aspeto gelatinoso, com formas diferentes do gel apresentado em (g).



Figura 2.3.3. - Observação de defeitos nos filmes de PE no microscópio ótico, em (e) filme de LDPE antes de limpeza, (f) filme de LLDPE com “pele de tubarão”, (g) com gel e (h) após AP.

2.3.4. Determinação de birrefringência nos filmes com o defeito gel

2.3.4.1. Procedimento experimental e material

Secções de filmes de LLDPE com géis foram cortadas e coladas em lâminas para microscopia. Cada amostra de filme foi colocada na platina do microscópio ótico, em polarizadores cruzados, na posição de extinção. Depois rodou-se a platina 45°, de maneira a obter a posição de máxima iluminação e observou-se a cor de interferência.

A birrefringência foi calculada dividindo o atraso pela espessura da amostra de filme. O valor do atraso foi obtido através da carta de cores de interferência de *Michel-Lévy*.

2.3.4.2. Resultados e discussão

Ao observar as amostras de filme com gel na posição de máxima iluminação, verifica-se que na zona do gel a cor de interferência tem um tom de cinzento mais claro, relativamente ao restante filme.

A carta de cores de interferência de *Michel-Lévy* (ver Figura 1.4.2.) mostra que se o tom de cinzento é mais claro a birrefringência é maior. Deste modo, se a zona do gel tem maior birrefringência, significa que as cadeias de polímero no local do gel têm tensão superior ao restante filme, uma vez que quanto maior é a birrefringência, maior é a tensão e, consequentemente, maior é a orientação das cadeias de polímero. Assim, a indicação de maior tensão, sugere uma análise da birrefringência específica no local do gel.

A birrefringência estimada foi de 2.25×10^{-3} , pois considerou-se um atraso de 180 nm e uma espessura do filme de 80 μm . Não foi possível confirmar o resultado da birrefringência, através da utilização de um compensador, como por exemplo o de *Berek*, mas não é certo que esta utilização pudesse melhorar significativamente a estimativa da birrefringência, devido ao tamanho reduzido da inclusão gel.

2.4. Microscópio eletrónico

2.4.1. Especificação do equipamento e material

Nas instalações do *Microlab* (Laboratório de Microscopia Eletrónica) do Instituto Superior Técnico foi utilizado o microscópio eletrónico (JEOL JSM-7001F, Figura 2.1.4.) com resolução de 1.2nm a 15kV.

A engenheira técnica do laboratório preparou as amostras de filmes e manuseou o equipamento. As amostras foram cobertas com uma camada ultrafina de ouro. Foram utilizadas amostras de LDPE e de LLDPE com “pele de tubarão”, gel, e superfície lisa obtida durante a extrusão com AP-1MB.



Figura 2.4.1. – Microscópio de SEM JEOL JSM-7001F.

2.4.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.4.2. são apresentadas as imagens obtidas através de SEM para uma ampliação de 3500x. Na Figura B2, do anexo B, são apresentadas as imagens para a ampliação de 1000x. Ao comparar as imagens de LDPE e de AP-1MB verifica-se que as superfícies são diferenciadas, devido às diferenças microestruturais entre o filme de LDPE e LLDPE, o que era espectável, devido à existência de cadeias longas no LDPE.

Na zona do gel e na “pele de tubarão” observaram-se zonas mais brilhantes. Quando as imagens de SEM apresentam zonas mais brilhantes, significa que há grandes quantidades de eletrões emitidos devido a essa zona ter maior espessura. Tal indica que a superfície do filme é rugosa na presença destes defeitos. Ao comparar as amostras com gel e “pele de tubarão” com a amostra AP-1MB (amostra sem defeitos) observaram-se grandes distinções entre as imagens, associadas às alterações microestruturais.

O filme com “pele de tubarão” apresenta uma estrutura de natureza periódica. A interpretação desta observação, normalmente está associada à recuperação elástica do polímero, após ter sofrido elevadas tensões locais à saída da fiação.

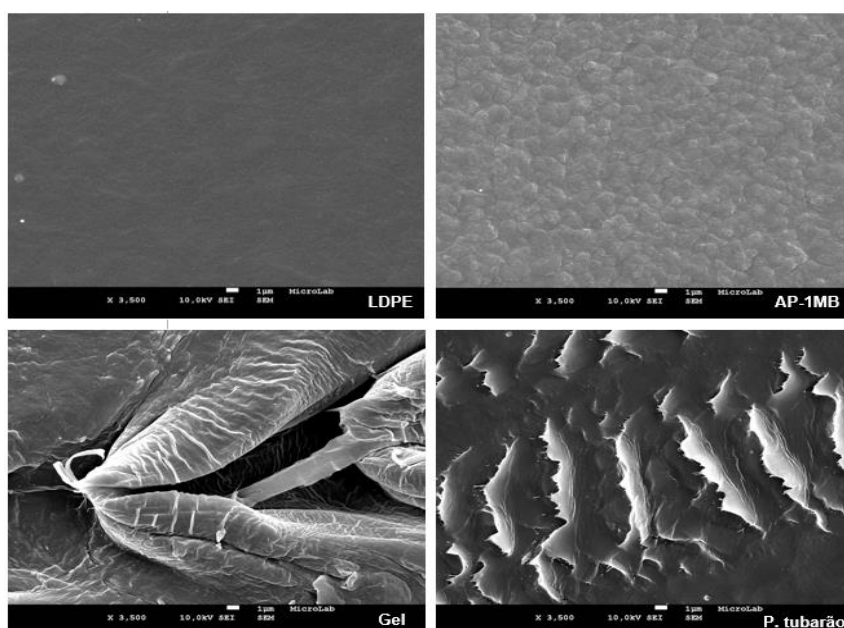


Figura 2.4.2. – Filmes de LDPE, LLDPE, LDPE contendo gel e “pele de tubarão” observados em SEM (3500x).

2.5. DMA

2.5.1. Especificação do equipamento

A análise dinâmico-mecânica foi realizada no equipamento DMA do modelo Q800 da marca *TA Instruments* (Figura 2.5.1.). O equipamento encontra-se no Laboratório de Reologia do Instituto Superior Técnico. No geral, o equipamento é constituído pelo motor com veio linear (aplica a tensão ou força), leitor ótico (mede a deformação), amarra (onde se instala o provete) e pelo forno que abre e fecha automaticamente, que permite controlar a temperatura.

O *software QSeries™* controla os parâmetros dos ensaios. Na Tabela C1, do anexo C, são apresentadas as especificações técnicas do equipamento e os parâmetros típicos para o provete de filme [44].

Utilizaram-se as amarras apropriadas para filmes e fibras. A parte superior da amarra é fixa e a parte inferior é móvel. As dimensões do provete foram medidas, utilizando uma craveira digital da *Mitutoyo Corporation* do modelo CD-10.



Figura 2.5.1. – Equipamento DMA Q800.

2.5.2. Ensaio dinâmicos

2.5.2.1. Condições operatórias e material

Utilizou-se o modo de multifrequências, sob o qual a amostra é deformada amplitude constante segundo uma gama de frequências. Foi imposta a força estática de 0.08N e a amplitude de 15 μ m ao provete. As frequências utilizadas foram de 3, 1, 0.3 e 0.1 Hz.

O material foi aquecido com taxa de aquecimento de 1 °C/min. A temperatura inicial foi a temperatura ambiente, próxima de 25 °C, e a final 100 °C.

Foram utilizadas amostras de filme de LDPE e de LLDPE com superfície lisa e com defeitos “pele de tubarão” e gel. As amostras de filme de superfície lisa foram obtidas após a extrusão com as diferentes formulações de AP, AP-1, AP-2, AP-3. Também foi utilizado uma amostra de filme com superfície lisa obtida ao processar LLDPE sem AP. A amostra é designada de Zona lisa. As dimensões de cada provete de filme são apresentadas na Tabela C2, do anexo C.

Após cada ensaio obtiveram-se os valores de E' , E'' e $\tan \delta$, em função da temperatura, para cada frequência aplicada de modo a poder calcular a E_a .

2.5.2.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.5.2. observa-se a deformação do provete de filme, da amostra AP-2, após o ensaio dinâmico. A deformação de todas as amostras foi idêntica.

Para todas as amostras foram obtidas as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura. O comportamento das curvas foi semelhante em todas as amostras. Na Figura 2.5.3. são apresentadas as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ para a amostra de AP-2. No eixo Y1 (E') e Y4 (E'') a escala é logarítmica, no Y2 ($\tan \delta$) e Y3 (E'') a escala é normal.

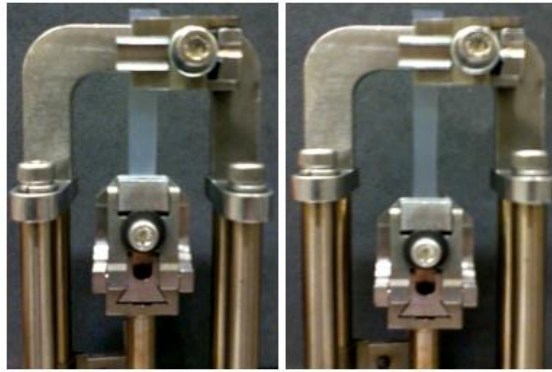


Figura 2.5.2. - Provete de filme (AP-2) antes e no final do ensaio dinâmico.

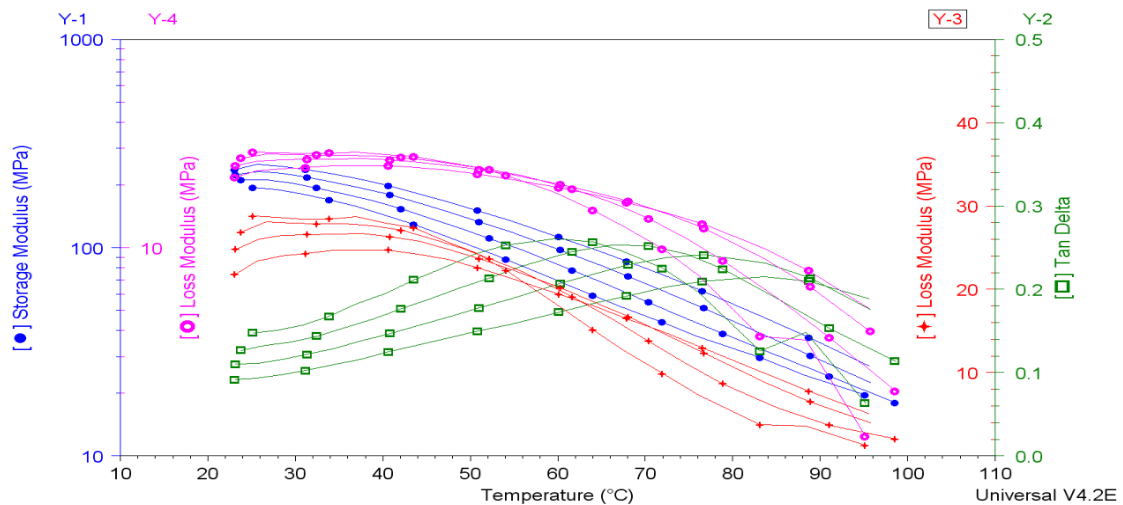


Figura 2.5.3. - Representação de módulo elástico e viscoso, e $\tan \delta$ com a temperatura para AP-2.

Para calcular a energia de ativação aparente E_a , parâmetro utilizado para comparar mobilidade das cadeias de polímero nas amostras de filme, é necessário obter valores precisos de $T_{m\acute{a}x}$. Assim, foram realizadas interpolações polinomiais aos valores de $\tan \delta$ em função da temperatura para cada frequência. Este tratamento de dados foi aplicado para cada amostra de filme. Da Tabela C3 à C10, do anexo C, são apresentados os valores de $\tan \delta$ em função da temperatura de todas as amostras de filme.

De notar, que com a gama de temperaturas utilizadas, 25 a 100 °C, as relaxações do PE serão possivelmente as denominadas de relaxações- α , relativas às movimentações na fase cristalina e na fase amorfa junto das superfícies cristalinas (ver secção 1.5.2.), uma vez que correspondem à gama de temperaturas de 20 a 120 °C.

Na Tabela 2.5.1. são apresentadas as $T_{m\acute{a}x}$ obtidas por interpolação polinomial e as energias de ativação aparentes obtidas a partir do cálculo do declive da reta da Equação (1.5.5.), ver secção 1.5.2., para todas as amostras.

A amostra de filme de LDPE apresenta o valor de E_a superior às amostras de filme de LLDPE. Como o LDPE tem ramificações longas, a movimentação das cadeias é dificultada, devido aos elevados emaranhamentos entre as cadeias. Assim, a energia necessária para a movimentação das cadeias no LDPE é superior ao LLDPE.

A amostra com defeito gel apresenta um valor de E_a superior a todas as amostras de filme de LLDPE, possivelmente porque é mais difícil de movimentar as cadeias na região do gel, ou seja, o gel tem uma maior contribuição para o aumento da E_a , do que o restante filme.

As amostras de filme de AP-1MB, AP-1, AP-2 e Zona lisa têm valores de E_a semelhantes, enquanto a amostra de filme AP-3 tem o valor afastado das outras formulações e aproximado ao valor da amostra de filme com “pele de tubarão”. Como a amostra AP-3 tem o menor valor de E_a , significa que foi necessária menos energia para mover as cadeias de polímero. Não é possível determinar a causa deste facto, particularmente a razão de ser mais fácil de mover do que a amostra de “pele de tubarão”.

Tabela 2.5.1. - Energia de ativação aparente e temperatura do máximo de Tan δ , em filmes de LDPE e LLDPE.

Amostra	AP-1MB	AP-1	AP-2	AP-3	Gel	Zona-lisa	P. tubarão	LDPE
Frequência (Hz)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)							
0.1	62.5	60.2	60.7	64.0	66.7	62.3	60.9	39.4
0.3	72.2	67.9	68.4	72.9	73.3	68.9	70.5	45.4
1	79.7	77.0	77.5	81.5	82.2	78.5	78.7	49.6
3	87	83.0	84.5	90.0	90.0	85.1	85.9	55.0
E_a (kJ/mol)	140.40	144.44	140.38	133.98	148.31	145.46	135.81	189.57

2.5.3. Ensaio de fluência e recuperação elástica

2.5.3.1. Condições operatórias e material

Na primeira fase dos ensaios (fluência) a tensão constante aplicada foi de 3 MPa. A força estática residual (força necessária para o provete ficar esticado) aplicada foi de 0.001 N e a força estática aproximadamente de 1.3 N. A força estática depende das dimensões da amostra, uma vez que resulta da multiplicação da tensão pela largura e espessura do provete. Na segunda fase dos ensaios (recuperação elástica) a tensão foi removida.

Foram feitos ensaios a temperatura constante, 35 e 60 °C, para cada amostra de filme. O tempo de aquecimento foi de 5 minutos. Nos ensaios a 35 °C a fluência durou 180 minutos e a recuperação elástica 300 minutos. Nos ensaios a 60 °C a fluência durou 20 minutos e a recuperação elástica 50 minutos.

Quando se iniciaram os ensaios a 60 °C os provetes tinham comprimentos semelhantes aos provetes dos ensaios a 35 °C, mas com o aumento da temperatura a deformação do filme ocorreu mais rapidamente e atingiu-se uma deformação máxima, no fim do tempo de aquecimento. Assim, foi necessário diminuir o comprimento dos provetes no ensaio a 60 °C.

As amostras utilizadas foram de filme de LDPE e de filmes de LLDPE com superfície lisa e com defeitos, “pele de tubarão” e gel. Os filmes de superfície lisa correspondiam a amostras resultantes da extrusão sem AP (Zona lisa) e da extrusão com AP-1MB, AP-1, AP-2 e AP-3. Na Tabela C11, do anexo C, são apresentadas as dimensões dos provetes de filme.

Dos ensaios os dados obtidos foram: deslocamento, $\Delta l(t)$, deformação, $\gamma(t)$, e susceptibilidade mecânica, $J(t)$, em função do tempo.

2.5.3.2. Resultados e discussão

Ao aplicar uma tensão constante ao filme de polímero, o provete deforma-se. Ao remover a tensão o provete tende a restabelecer as dimensões iniciais, devido à recuperação elástica. Em nenhum dos ensaios realizados a amostra voltou às suas dimensões iniciais, devido ao material ser viscoelástico. Como se pode observar pela Figura 2.5.4., o provete da amostra de filme com gel depois de decorrer o ensaio a 60 °C não recuperou as dimensões iniciais.

Para deformações finitas, como é o caso, existem diversas medidas da deformação. No caso presente considerou-se a deformação de *Hencky* por ser aditiva, ver Equação (2.5.1). A deformação de *Hencky* também é designada por “deformação verdadeira” embora a designação seja incorreta porque é tão verdadeira como outras não-aditivas. Assim, os valores experimentais da deformação experimentais em função do tempo, $\gamma(t)_{\text{experim.}}$, de todas as amostras, foram calculados através da Equação (2.5.1.), utilizando os valores de $\Delta l(t)$ e comprimento inicial do provete, l_0 .

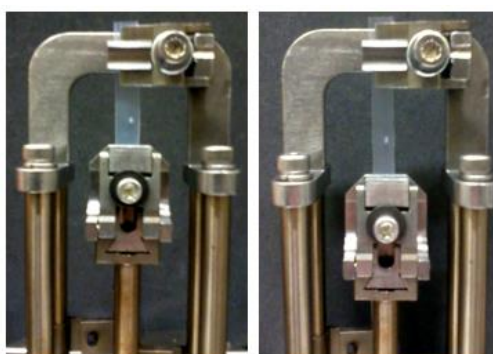


Figura 2.5.4. – Provette de filme de gel antes e depois do ensaio de fluência e recuperação.

$$\gamma(t)_{\text{experim.}} = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l(t)}{l_0}\right) \quad (2.5.1.)$$

Na Figura 2.5.5. e Figura 2.5.6. são apresentadas as curvas da deformação do provete, obtidas através da representação de $\gamma(t)_{\text{experim.}}$ para a amostra de AP-1, nos ensaios a 35 °C e 60 °C respetivamente. Ao comparar com a Figura 1.5.1. (ver secção 1.5.3.) confirma-se a existência de comportamento viscoelástico do filme de PE.

A temperatura tem influência na deformação da amostra. A 35 °C a deformação máxima foi de 0.07 e a 60 °C de 0.16. A temperaturas mais elevadas, a deformação na fluência é superior e ocorre mais rapidamente, uma vez que há maior facilidade no movimento das cadeias de polímero, ao receber mais energia térmica.

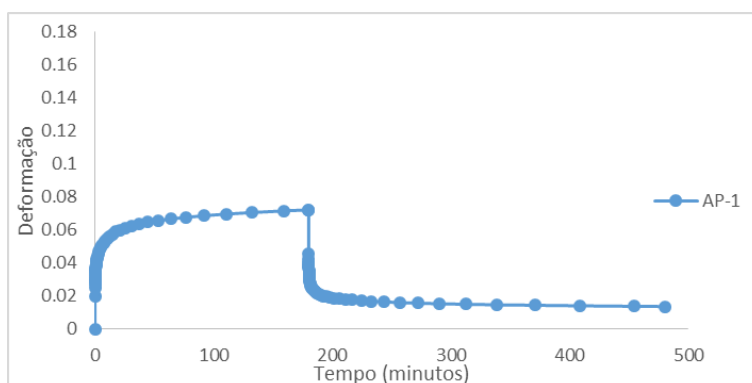


Figura 2.5.5. - Deformação em ensaio de fluência e recuperação elástica, em filme de AP-1 a 35°C.

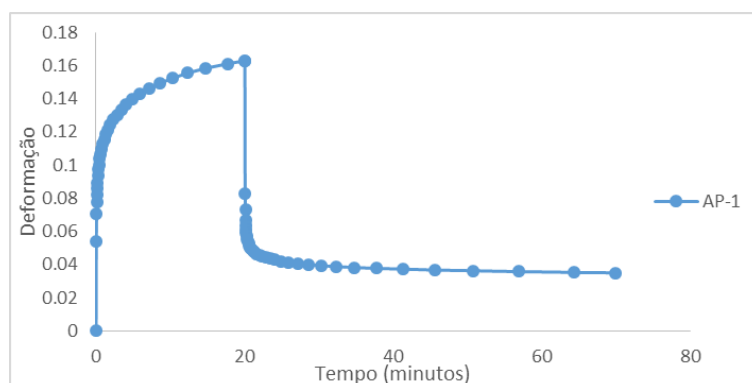


Figura 2.5.6. - Deformação em ensaio de fluência e recuperação elástica, em filme de AP-1 a 60°C.

É expectável a não-validade da sobreposição tempo-temperatura dado o facto de o polietileno ser semi-cristalino, o que é verificado. Assim, uma análise dos resultados experimentais em termos da sobreposição tempo-temperatura-tensão tal como é feito, por exemplo na referência [40], não faz sentido.

Os termoplásticos apresentam uma distribuição de tempos de retardação muito larga, e cuja determinação a partir dos dados experimentais envolve complexidade considerável. Os modelos cooperativos do comportamento viscoelástico fornecem equações de ajustabilidade mais fácil e envolvendo um reduzido número de parâmetros [45]. Assim sendo, os valores de $J(t)$ foram ajustados à Equação (1.5.6), com η infinito, em que o expoente β , ou melhor, $(1-\beta)$ é uma medida do grau de cooperatividade.

Para determinar os parâmetros J_g , J_{di} , λ_i e β_i , da Equação (1.5.6.), foi necessário aproximar os valores de deformação total em função do tempo, $\gamma(t)_{total}$, aos valores de $\gamma(t)_{experim.}$. A deformação total foi definida pelo conjunto dos valores de $\gamma(t)_{fluência}$ calculados pela Equação (1.5.11) e de $\gamma(t)_{recup.}$ calculados pela Equação (1.5.12).

A curva constituída pelos valores de $\gamma(t)_{total}$ foi ajustada aos valores de $\gamma(t)_{experim.}$, através da ferramenta *Solver* do *Microsoft Office Excel*, alterando os parâmetros J_{di} , λ_i e β_i , $i=1$ até $i=3$, de modo a obter a distribuição χ^2 com o menor valor possível.

A distribuição χ^2 é definida pela Equação (2.5.2.), onde E_i é o valor experimental e C_i o valor calculado para um determinado tempo i . Neste caso, E_i corresponde a $\gamma(t)_{experim.}$ e C_i a $\gamma(t)_{total}$. A ordem de grandeza da distribuição χ^2 para todas as amostras foi idêntica, ver Tabela 2.5.2., para ensaios a 35 °C, e Tabela 2.5.3. para ensaios a 60 °C.

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(E_i - C_i)^2}{E_i} \quad (2.5.2.)$$

Na Figura 2.5.7. observa-se o ajuste da curva de $\gamma(t)_{total}$, designada de Total, aos valores de $\gamma(t)_{experim.}$, designados de V.experim., para a amostra de filme de AP-1 a 35 °C. As curvas I, II e III correspondem às deformações retardadas parciais, de $i=1$ até $i=3$.

Da Figura C1 à C7 e da Figura C8 à C15 do anexo C, são apresentadas o ajuste das curvas de $\gamma(t)_{total}$ aos valores de $\gamma(t)_{experim.}$, a 35 °C e a 60 °C, respetivamente, das restantes amostras de filme analisadas.

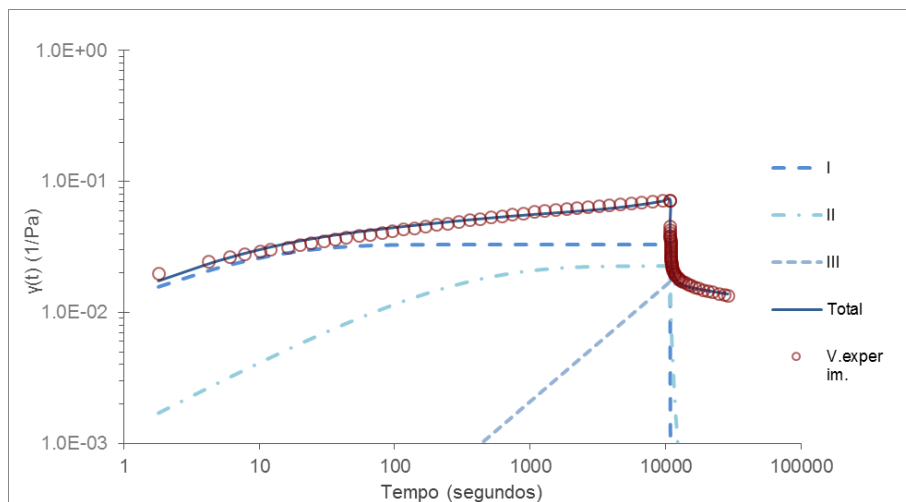


Figura 2.5.7. - Ajuste da deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-1 a 35°C.

Os parâmetros J_{di} , λ_i e β_i , de todas as amostras, são apresentados na Tabela 2.5.2. a 35 °C e na Tabela 2.5.3. a 60 °C. Em todos os ensaios, J_g foi considerado de $1 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. De seguida, é apresentada a interpretação dos parâmetros.

Os valores de λ_1 , λ_2 e λ_3 , a 35 °C e 60 °C, têm uma distribuição relativamente larga. A distribuição larga dos tempos de retardação facilita a interpretação, uma vez que quanto menor for o tempo de retardação, mais rapidamente ocorrem as deformações no provete.

O λ_1 é o tempo mais rápido e possivelmente corresponde à fase amorfa, uma vez que as cadeias de polímero não estão organizadas, o movimento é facilitado, ou seja, demora pouco tempo até surgir deformação na fase amorfa.

O tempo λ_2 possivelmente corresponde ao movimento das cadeias de polímero na fase cristalina. Como o empacotamento ordenado das cadeias de polímero dificulta a movimentação, a deformação da fase cristalina é mais lenta do que na fase amorfa. Pela Figura 2.5.7. verifica-se que as curvas de deformação retardada parciais I e II, relativas a λ_1 e a λ_2 , apresentam uma maior aproximação aos valores experimentais durante a fluência.

O último tempo, λ_3 , como é muito elevado ($\sim 10^7$) pode ser considerado infinito e está possivelmente relacionado com a deformação irreversível do filme de PE. Através Figura 2.5.7. observa-se que a curva III, relativa a λ_3 , ajusta-se aos pontos experimentais apenas na zona final do ensaio. Assim, λ_3 tem influência essencialmente na zona de recuperação elástica. Deste modo, a susceptibilidade mecânica nos tempos finais do ensaio está possivelmente relacionada com a susceptibilidade irreversível, $J_{irrev.}$. Para justificar este facto, começou-se por relacionar a susceptibilidade de equilíbrio com os resultados de J_{d3} .

A susceptibilidade de equilíbrio, J_e , definida pela Equação (2.5.3.) corresponde à susceptibilidade mecânica quando o tempo tende para infinito e está relacionada deformação total máxima recuperável. Na Figura C16, do anexo C, são apresentadas as curvas de $J(t)$ a 35° C e na Figura C17 a 60 °C, para todas as amostras com a representação dos pontos de J_e . Onde se verifica que, J_e é muito elevado em comparação com os valores experimentais de $J(t)$, ou seja, é necessário uma elevada deformação do provete após a remoção de tensão, para que fosse recuperada toda a deformação reversível.

Na Tabela 2.5.4. são apresentados os valores de J_e a 35 °C e 60 °C. Os valores de J_e a 35 °C são próximos de J_{d3} (ver Tabela 2.5.2.) e os valores de J_e a 60 °C são iguais a J_{d3} , ver Tabela 2.5.3.. Assim, considera-se que J_e é aproximadamente igual a J_{d3} . Deste modo, $J(t)$ fica definida pela Equação (2.5.4.) desprezando o expoente β_i .

O termo e^{-t/λ_i} da Equação (2.5.4.) está relacionado com a função e^{-x} . Esta pode ser definida através de uma série infinita (ver Equação (2.5.5.)). Ao substituir a série infinita na Equação (2.5.4) obtém-se a Equação (2.5.6.).

Para os tempos finais do ensaio a susceptibilidade pode ser aproximadamente representada pela Equação (2.5.7.). Ao comparar esta equação com a definição de $J_{irrev.}$, é possível fazer uma aproximação entre os parâmetros das duas equações, ver Equação (2.5.8). Assim, considera-se que a razão λ_3/J_{d3} está relacionada com a viscosidade e neste caso pode ser definida como viscosidade sólida. Na Tabela 2.5.4. são apresentados os valores da viscosidade sólida (muito elevados) para todas as amostras de filme, a 35 °C e 60 °C.

$$J_e = J_g + \sum_i J_{di} \cong J_{d3} \quad (2.5.3.)$$

$$J(t) = J_g + \sum_i J_{di} - \sum_i J_{di} e^{-t/\lambda_i} = J_e - \sum_i J_{di} e^{-t/\lambda_i} \quad (2.5.4)$$

$$e^{-x} = e^{-t/\lambda_i} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-t/\lambda_i)^n}{n!} = -1 - \frac{t}{\lambda_i} + \frac{1}{2!} \frac{t^2}{\lambda_i^2} - \frac{1}{3!} \frac{t^3}{\lambda_i^3} + \frac{1}{4!} \frac{t^4}{\lambda_i^4} + \dots \quad (2.5.5.)$$

$$J(t) = J_e - \sum_i J_{di} \left(-1 - \frac{t}{\lambda_i} + \frac{1}{2!} \frac{t^2}{\lambda_i^2} - \frac{1}{3!} \frac{t^3}{\lambda_i^3} + \frac{1}{4!} \frac{t^4}{\lambda_i^4} + \dots \right) \quad (2.5.6.)$$

$$J(t_{finais}) = J_{d3} \left(1 + 1 + \frac{t}{\lambda_3} - \frac{1}{2!} \frac{t^2}{\lambda_3^2} + \frac{1}{3!} \frac{t^3}{\lambda_3^3} - \frac{1}{4!} \frac{t^4}{\lambda_3^4} + \dots \right) \approx J_{d3} \frac{t}{\lambda_3} \quad (2.5.7.)$$

$$J_{irrev.} = \frac{t}{\eta} \approx \frac{t}{\lambda_3/J_{d3}} \quad (2.5.8)$$

O parâmetro de ajuste β_i pode estar relacionado com a cooperatividade molecular. Segundo *Ngai e Roland* [46], a função de *Kohlrausch* ($\exp -(t/\tau_i)^{\beta_i}$) é aplicada a processos de relaxação de tensões, onde τ_i corresponde ao tempo de relaxação e β_i (≤ 1) ao índice de cooperatividade intermolecular. Os fenômenos cooperativos estão relacionados com o movimento de cadeias, devido à interação com o movimento das cadeias vizinhas. Quanto maior for a compactação das cadeias de polímero e simetria (ou flexibilidade) das cadeias principais do polímero, menor será o grau de cooperatividade. Se existir poucos grupos volumosos e/ou polares nas cadeias de polímero, o grau de cooperatividade é reduzido.

O PE é considerado um dos polímeros com menor cooperatividade intermolecular, uma vez que tem as cadeias principais simétricas e não tem grupos volumosos e/ou polares. Assim, de acordo com *Ngai e Roland* [45] o β_i não está relacionado com a cooperatividade [45].

Não se fizeram ensaios de relaxação de tensão. Contudo esta interpretação teórica do expoente β_i , também pode ser aplicada no caso de ensaios de fluência. Mas como os ensaios foram feitos com PE, não se pode relacionar β_i com índice de cooperatividade molecular. Assim, considera-se que β_i só atua como parâmetro de ajuste.

Os valores de β_i obtidos apresentam ordens de grandeza semelhantes, para cada i ($i=1$ a $i=3$) e temperatura dos ensaios. A utilização do expoente, permitiu um bom ajuste dos valores de $\gamma(t)_{experim.}$ aos valores de $\gamma(t)_{total}$, em todas as amostras, uma vez que no início do tratamento de dados, o ajuste foi feito sem a utilização do expoente β_i e os valores de χ^2 eram superiores aos valores apresentados na Tabela 2.5.2. e Tabela 2.5.3..

Tabela 2.5.2. – Valores de J_{di} , λ_i and β_i , nos ensaios a 35 °C.

AP-1	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	AP-2	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	4.27	1.10x10 ⁻⁵	0.51	1	3.77	9.45x10 ⁻⁶	0.49
2	187.54	7.51x10 ⁻⁶	0.55	2	186.77	6.46x10 ⁻⁶	0.55
3	2.25x10 ⁶	6.64x10 ⁻⁴	0.89	3	2.26x10 ⁶	6.29x10 ⁻⁴	0.90
χ^2	0.014			χ^2	0.011		
AP-3	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	AP-1MB	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	3.67	6.89x10 ⁻⁶	0.46	1	5.14	1.0x10 ⁻⁵	0.43
2	178.99	5.34x10 ⁻⁶	0.55	2	177.90	7.82x10 ⁻⁶	0.48
3	3.01x10 ⁶	4.37x10 ⁻⁴	0.84	3	2.50x10 ⁶	5.46x10 ⁻⁴	0.88
χ^2	0.007			χ^2	0.019		
Zona lisa	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	P.tubarão	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	3.69	1.03x10 ⁻⁵	0.48	1	6.59	3.16x10 ⁻⁶	1.00
2	145.25	7.2x10 ⁻⁶	0.52	2	48.79	2.45x10 ⁻⁵	0.33
3	1.85x10 ⁷	2.86x10 ⁻³	0.84	3	2.06x10 ⁶	1.44x10 ⁻³	1.00
χ^2	0.010			χ^2	0.023		
Gel	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	LDPE	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	5.52	2.28x10 ⁻⁶	1.00	1	4.49	4.62x10 ⁻⁶	1.00
2	49.97	1.67x10 ⁻⁵	0.32	2	167.14	1.02x10 ⁻⁵	0.16
3	2.71x10 ⁶	1.07x10 ⁻³	0.96	3	1.08x10 ⁷	3.26x10 ⁻³	1.00
χ^2	0.012			χ^2	0.012		

Tabela 2.5.3. - Valores de J_{di} , λ_i and β_i , nos ensaios, a 60 °C.

AP-1	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	AP-2	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	5.36	2.01x10 ⁻⁵	1	1	4.99	1.66x10 ⁻⁵	1
2	12.00	2.22x10 ⁻⁵	0.34	2	10.11	1.93x10 ⁻⁵	0.31
3	2.71x10 ⁸	1.78	0.96	3	8.19x10 ⁷	0.45	0.95
χ^2	0.034			χ^2	0.027		
AP-3	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	AP-1MB	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	4.20	3.03x10 ⁻⁵	0.74	1	2.58	3.50x10 ⁻⁵	0.6
2	81.37	5.79x10 ⁻⁶	1.00	2	59.28	2.96x10 ⁻⁶	1.0
3	1.35x10 ⁸	0.61	0.92	3	1.03x10 ⁸	0.81	0.9
χ^2	0.030			χ^2	0.028		
Zona lisa	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	P.tubarão	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	5.13	1.56x10 ⁻⁵	1	1	5.63	3.27x10 ⁻⁵	1
2	10.15	1.86x10 ⁻⁵	0.30	2	13.58	4.05x10 ⁻⁵	0.44
3	8.20x10 ⁷	0.44	0.95	3	5.38x10 ⁷	0.67	0.95
χ^2	0.025			χ^2	0.049		
Gel	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i	LDPE	λ_i (s)	J_{di} (Pa ⁻¹)	β_i
1	5.49	1.19x10 ⁻⁵	1	1	1.91	1.62x10 ⁻⁵	0.62
2	10.94	1.54x10 ⁻⁵	0.28	2	91.31	1.45x10 ⁻⁶	1
3	8.60x10 ⁷	0.42	0.96	3	9.06x10 ⁷	0.11	0.85
χ^2	0.018			χ^2	0.018		

Tabela 2.5.4. – Susceptibilidade de equilíbrio e viscosidade sólida, a 35 °C e 60 °C.

Temperatura	$J_e(\text{Pa}^{-1})$		$\lambda_3/J_{d3}(\text{Pa.s})$	
	35°C	60°C	35°C	60°C
AP-1	6.72×10^{-4}	1.78	3.39×10^9	1.52×10^8
AP-2	6.45×10^{-4}	0.45	3.60×10^9	1.82×10^8
AP-3	4.49×10^{-4}	0.61	6.90×10^9	2.21×10^8
AP-1MB	5.64×10^{-4}	0.81	4.58×10^9	1.27×10^8
Zona lisa	3.27×10^{-4}	0.44	6.48×10^9	1.88×10^8
Pele tubarão	1.46×10^{-3}	0.67	1.44×10^9	8.02×10^7
Gel	1.09×10^{-3}	0.42	2.54×10^9	2.07×10^8
LDPE	3.28×10^{-3}	0.11	3.32×10^9	8.53×10^8

As curvas de $J(t)$ obtidas a 35°C são apresentadas na Figura 2.5.8. e a 60 °C na Figura 2.5.9., para todas as amostras. Verifica-se que a 60 °C a resolução é superior a 35 °C, ou seja, quanto maior é a temperatura dos ensaios, melhor é a distinção do comportamento das curvas e a gama é mais elevada. A temperaturas mais elevadas a deformação do provete é maior e ocorre mais rapidamente, devido ao movimento facilitado das cadeias de polímero. Assim, a interpretação de $J(t)$ é baseada, principalmente nos ensaios a 60 °C.

O filme de LDPE tem valores de $J(t)$ inferiores às amostras de LLDPE. Na Figura 2.5.9. observa-se uma distinção perfeita, mas na Figura 2.5.8. há sobreposição com a curva de AP-3. Como o LDPE apresenta elevados emaranhamentos entre as cadeias, devido às ramificações longas no polímero, a deformação é dificultada. Assim, $J(t)$ tem valores mais reduzidos, uma vez que $J(t)$ aumenta com a deformação.

A amostra de filme com gel a 60 °C tem valores de $J(t)$ mais reduzidos que as amostras de filme de superfície lisa e “pele de tubarão”, possivelmente porque a orientação das cadeias de polímero no gel dificultam a deformação do provete.

Os filmes com “pele de tubarão” apresentam $J(t)$ superior a todas as amostras de filme, a 35 °C e 60 °C. Tal indica que a movimentação das cadeias de polímero é facilitada na presença de “pele de tubarão”, possivelmente devido à organização diferente das cadeias de polímero. Assim, o defeito “pele de tubarão” é considerado a pior condição do ponto de vista mecânico, pois o filme é facilmente deformado.

A situação mais favorável é obter filme com superfície lisa sem utilizar AP, durante o processamento de resinas de LLDPE. Esta condição do ponto de vista mecânico é representada pelo comportamento da curva de $J(t)$ da amostra denominada de Zona lisa. As amostras de filme obtidas com AP são as curvas mais próximas da condição mais favorável, pela seguinte ordem de aproximação: AP-1MB, AP-1, AP-3 e AP-2, a 60 °C. Como de todas as amostras utilizadas, a amostra AP-2 é a que apresenta o comportamento de $J(t)$ idêntico à amostra de filme Zona lisa, considera-se que o filme obtido com AP-2 possivelmente tem as propriedades mecânicas mais favoráveis.

Através dos valores apresentados na Tabela 2.5.2., também é possível verificar que a amostra de AP-2, é a amostra mais próxima da situação mais favorável, uma vez que os valores de λ_2 , λ_3 , J_{d3} e β_i ($i=1$ a $i=3$) são idênticos nas amostras de AP-2 e Zona lisa.

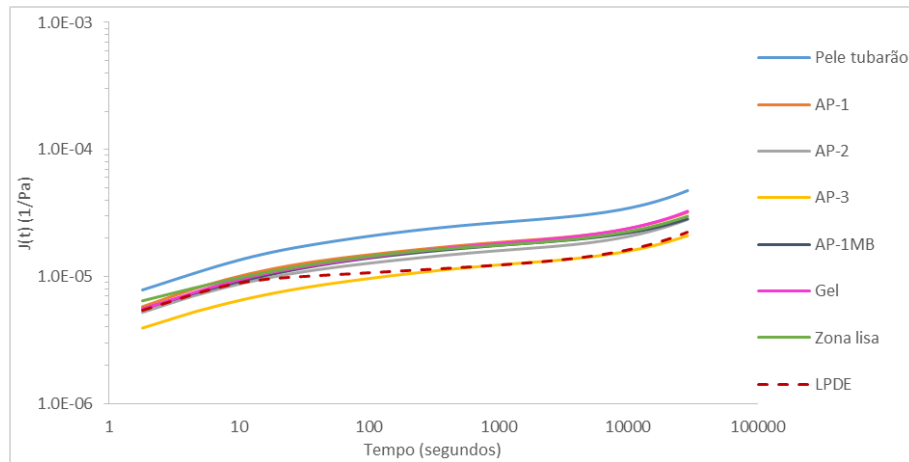


Figura 2.5.8. – Susceptibilidade mecânica ao longo do tempo (escala logarítmica), a 35°C.

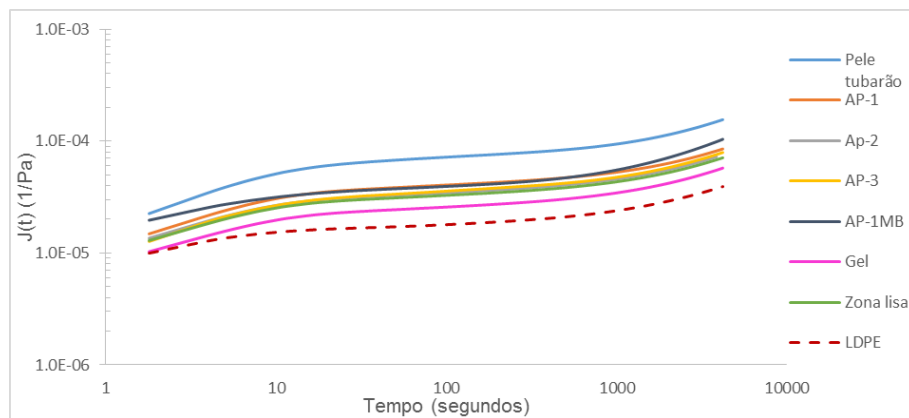


Figura 2.5.9. – Susceptibilidade mecânica ao longo do tempo (escala logarítmica), a 60°C.

2.6. FTIR

2.6.1. Especificação do equipamento

Utilizou-se o espectrómetro de IV com transformada de Fourier da *Perkin Elmer*[®] e do modelo Spectrum 65, com o respetivo *software* para obter os espectros, *Perkin Elmer Spectrum*.

A gama de número de onda utilizada foi desde 4000 a 400 cm^{-1} .

A prensa manual, da *Perkin Elmer*[®], forma a pastilha que contém a amostra. Na Figura 2.6.1. são apresentados os equipamentos, disponíveis no Laboratório de Mineralogia e Petrologia, do Instituto Superior Técnico.



Figura 2.6.1. – Espectrómetro de IV e prensa manual da Perkin Elmer[®].

2.6.2. Procedimento experimental e material

As amostras em pó das três formulações provenientes de fornecedores diferentes (AP-1, AP-2 e AP-3) foram distribuídas em almofarizes, onde foram envolvidas e trituradas com brometo de potássio, que não absorve no IV. Depois, as misturas foram prensadas a 10 toneladas/cm², durante 5 minutos, utilizando a prensa manual para formar uma pastilha translúcida que permite a passagem da radiação IV através da amostra. Por fim, as pastilhas foram introduzidas no espectrómetro de IV e os espectros foram adquiridos.

2.6.3. Resultados e discussão

Na Figura 2.6.2. são apresentados os espectros de IV sobrepostos das três formulações de AP em percentagem de transmitância vs número de onda. Comparando os três espectros, verifica-se que no geral entre 4000 e 2000 cm⁻¹ a localização das bandas de absorção é bastante semelhante. Entre 2000 e 400 cm⁻¹ observa-se uma maior diferença entre as bandas de absorção. Na Figura 2.6.3. são apresentados os espectros em separado, entre 2000 e 400 cm⁻¹, para uma melhor análise das diferenças entre as bandas de absorção.

Como os AP são constituídos por vários componentes, como polímero fluorado, agente interfacial e cargas inorgânicas, há deslocamentos e ausências de bandas de absorção no espectro de AP, em comparação com o espectro dos componentes puros. Assim, a identificação das bandas de absorção não é bem precisa. De acordo com *Ataollahi, N. et al.* [47], se há ausência de bandas de absorção no espectro relativamente aos componentes puros, tal significa que a mistura entre os componentes foi eficiente e não há separação de fases.

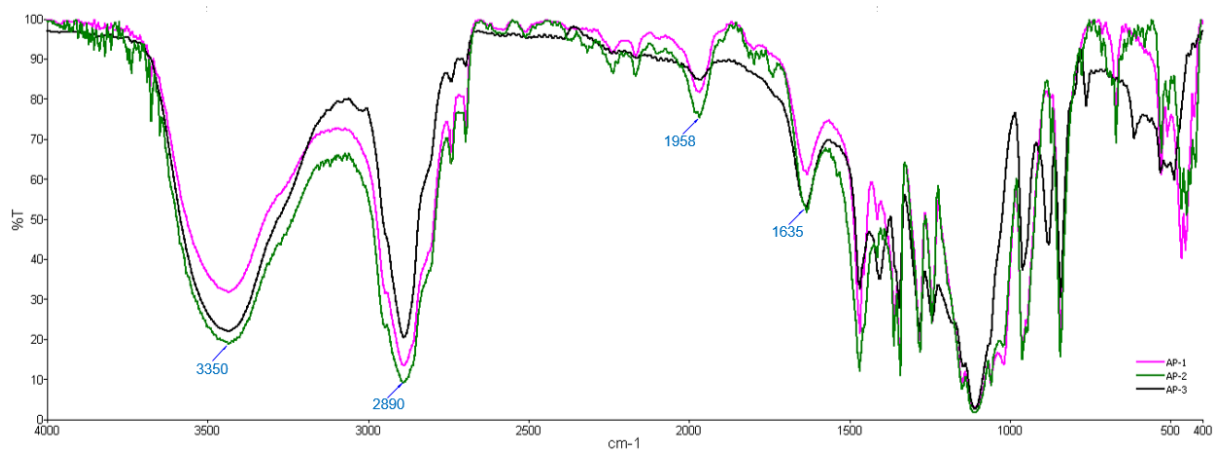


Figura 2.6.2. – Espectros de IV para AP-1, AP-2 e AP-3, desde 4000 a 400cm⁻¹.

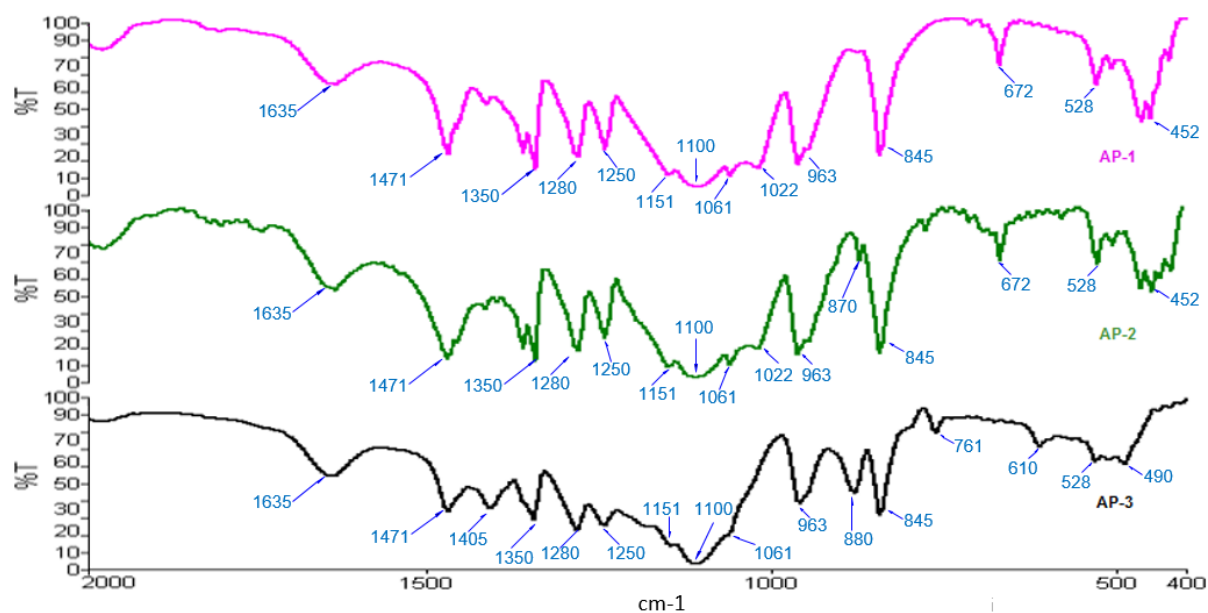


Figura 2.6.3. – Espectros de IV para AP-1, AP-2 e AP-3 desde 2000 a 400 cm⁻¹.

Na análise dos espectros foi desprezada a presença de cargas inorgânicas como de carbonato de cálcio, sílica e talco, pois segundo os fornecedores de AP estes componentes estão em concentrações muito reduzidas. Assim, a análise dos espectros foi apenas relativa aos componentes que estão em maior concentração, ou seja, o agente interfacial, PEG, e o polímero fluorado, PVDF-co-HFP. A interpretação das bandas de absorção relativa a cada um dos componentes principais, é apresentada:

- PEG (H-[O-CH₂-CH₂]_n-OH):

Ao comparar as bandas de absorção dos espectros, com as bandas de absorção de PEG (referidas na literatura) foi possível considerar que algumas bandas correspondem às vibrações das ligações químicas de PEG. Na Tabela 2.6.1. são apresentadas as localizações (cm⁻¹) das bandas de absorção observadas nos espectros e referidas na literatura, com os respectivos modos de vibração das ligações químicas de PEG.

A vibração em modo estiramento é representada por ν , a deformação angular fora do plano por δ_{out} e a deformação angular no plano nomeadamente tesoura é definida por σ . As bandas de absorção a 1958, 1638 e 525 cm⁻¹ referidas na literatura não tinham indicação do modo de vibração da ligação.

Verificou-se que todos os espectros das diferentes formulações de AP apresentam as bandas de absorção relativas ao PEG.

Tabela 2.6.1. – Bandas de absorção e modo de vibração das ligações químicas no espectro de IV, para PEG.

Número de onda (cm ⁻¹)		Modo de vibração
Literatura	Espectros	
3570-3200 [47]	3350	ν (O-H)
2890 [47]	2890	ν (C-H)
1958 [50]	1958	-
1638 [50]	1635	-
1471 [50]	1471	σ (C-H)
1343 [50]	1350	δ_{out} (C-H)
1279 [47]	1280	ν (C-O-H) e ν (O-H)
1240 [50]	1250	ν (C-O-C)
1150 [50]	1151	ν (C-O-C)
1100 e 1094 [47]	1100	ν (C-O-H) e ν (O-H)
970-960 [47]	963	δ_{out} (C-H)
890-800 [46] e 840 [50]	845	ν (C-O)
525 [50]	528	-

Em nenhum dos espectros está presente a banda de absorção a 1730 cm⁻¹, correspondente ao carbonilo (C=O), que surge quando o componente se encontra oxidado. Assim, o PEG presente em todos os AP encontra-se em bom estado, uma vez que não está oxidado.

- PVDF-co-HFP, $-(\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-})_x\text{-(CF}_2\text{-CFCF}_3\text{-})_y\text{-}$:

A interpretação do espectro do PVDF-co-HFP puro é complexa, uma vez que o copolímero tem presente vários átomos de flúor. A vibração em modo estiramento da ligação C-F localiza-se normalmente entre 1150 e 1000 cm^{-1} [46]. Mas quando existe mais do que um átomo de flúor, a forte electronegatividade pode provocar alterações na localização das bandas de absorção vizinhas, nomeadamente nas ligações de C-H, devido à forte atração dos átomos de flúor pelo hidrogénio [46].

No espectro de IV é possível distinguir algumas das bandas de absorção relativas à fase cristalina e amorfa do polímero fluorado. O monómero de VDF está relacionado principalmente com a fase cristalina e o monómero de HFP com a fase amorfa. Também é possível distinguir algumas bandas de absorção relativas às formas cristalinas polimórficas do VDF, como as α e β .

Na Tabela 2.6.2. são apresentadas as localizações (cm^{-1}) das bandas de absorção observadas nos espectros e referidas na literatura, com os correspondentes modos de vibração das ligações em PVDF-co-HFP. A vibração em modo estiramento é representado por ν , e é especificada em alguns casos em estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_a). A deformação angular é definida por δ , e pode ser especificada no modo de vibração *wagging* (w) e *rocking* (ρ). Há bandas de absorção referidas na literatura que não são observadas nos espectros, possivelmente devido ao deslocamento das bandas ou ocultação por parte de outras bandas.

Ao comparar os espectros de AP-1 e AP-2 verifica-se que são idênticos, mas a banda de absorção a 870 cm^{-1} em AP-2 está ausente em AP-1, possivelmente porque está oculta pela banda a 845 cm^{-1} . As bandas de absorção localizadas a 1022 , 672 e 452 cm^{-1} apenas estão presentes nos espectros de AP-1 e AP-2. De notar, que a banda de absorção a 672 cm^{-1} não está referida na literatura, uma vez que possivelmente tem origem no deslocamento da banda de absorção a 615 cm^{-1} .

O espectro de AP-3 apresenta bandas de absorção que estão ausentes nos espectros de AP-1 e AP-2, nomeadamente, as bandas localizadas a 1405 , 761 , 610 e 490 cm^{-1} , estas são consideradas relativas à forma cristalina α . A banda de absorção localizada a 880 cm^{-1} em AP-3 está ausente em AP-1 e em AP-2, mas através da literatura é possível verificar que, a banda a 870 cm^{-1} em AP-2 está relacionada com os mesmos modos de vibração. Como o espectro AP-3 apresenta mais bandas de absorção relativas à fase cristalina do que os espectros de AP-1 e AP-2 pode-se considerar que a formulação AP-3 contém maior quantidade do monómero VDF. Assim, considera-se que a diferença entre os espectros está relacionada com problemas na copolimerização, ou seja, as diferentes proporções dos monómeros, PVDF e HFP, nas formulações de AP dão origem a bandas de absorção diferentes. Desde modo, considera-se que as proporções dos monómeros em AP-1 e AP-2 são idênticas, devido à semelhança da localização das bandas nos espectros, enquanto a formulação AP-3 tem as proporções dos monómeros diferentes de AP-1 e AP-2.

É também possível verificar que, possivelmente, o copolímero é formado em blocos ou por copolimerização alternada, uma vez que as bandas de absorção referentes à fase cristalina aparecem mais ou menos bem definidas nos espectros de AP. Tal significa que o copolímero tem uma disposição organizada dos monómeros de modo a facilitar a cristalização.

Tabela 2.6.2. – Bandas de absorção e modo de vibração das ligações químicas no espectro de IV, para PVDF-co-HFP.

	Número de onda (cm ⁻¹)							Espectros	Modo de vibração
	Coattes, J. [47]	Ataollahi, N. <i>et al.</i> [48]	Sim, L.N. <i>et al.</i> [49]	Blottière, B. [51]	Mago, G. <i>et al.</i> [52]	Arof, A. K. <i>et al.</i> [53]	Shalu <i>et al.</i> [54]		
-	-		450					452	w (CF ₂)
	-	1063	-	-	-	1060	-	1061	v (CF ₂)
	-	-	1069	-	-	-	-	-	δ (CF ₃)
	-	1148	-	-	-	-	-	-	v _s (CF ₂)
	-	1179	1179	-	-	1180	-	-	v _s (CF ₂)
	-	1203	-	-	-	-	-	-	v _a (CF ₂)
	-	1383	-	-	-	-	-	-	w (CH ₂)
	1022	-	-	-	-	-	-	1022	v (C-F)
-	-	2989-2911	-	-	-	-	-	2890	v (CH ₂)
α	-	-	-	-	-	-	489	490	δ (CF ₂)
	-	-	-	530	-	-	534	528	δ (CF ₂)
	-	-	-	615	-	-	614	610	δ (CF ₂)
	-	-	761	763	766	760	762	761	δ (C-C)
	-	-	-	795	796	-	796	-	ρ (CH ₂) e/ou v (CF ₃)
	-	974	986	-	-	-	976	-	v (C-F)
	-	1401	1402	-	-	-	-	1405	w (CH ₂) e/ou v (C-F)
β	-	-	-	509	511	-	-	511	δ (CF ₂)
	-	838	842	840	840	-	840	845	ρ (CH ₂)
Amorfa	-	871	873	-	-	-	880	870/880	v _s (CF ₂) e/ou v _s (C-C)

3. Conclusões

Como foi referido na Introdução, os objetivos deste trabalho eram os seguintes:

- Aumento do limiar da instabilidade de modo a melhorar a produtividade do equipamento de extrusão e a qualidade do produto final;
- Compreender e dominar os mecanismos microscópicos associados à instabilidade de escoamento;
- Desenvolver métodos de caracterizar e melhorar a qualidade ótica dos filmes.
- Realizar uma análise comparativa da eficiência de um conjunto de diferentes formulações de aditivos, designados usualmente por auxiliares de processamento.

Para responder aos objetivos foi delineada uma metodologia envolvendo um conjunto de ensaios experimentais, com LDPE, LLDPE e três formulações diferentes de auxiliares de processamento, a saber:

- Ensaios de processamento (extrusão de filme e extrusão capilar), em diferentes condições e para três formulações diferentes;
- Caracterização dos filmes por microscopia;
- Caracterização dos filmes por SEM;
- DMA em regime dinâmico (DMTA);
- DMA em regime transitório (fluência/recuperação elástica);
- Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR).

Dos resultados obtidos foi possível obter as seguintes conclusões:

Extrusão de filme e extrusão capilar:

- Mostram que a resina de LDPE tem viscosidade inferior à resina de LLDPE, uma vez que apresenta uma menor pressão de processamento. Assim, o LDPE fundido flui mais facilmente ao longo da feira, dando origem a um caudal de saída superior ao caudal de LLDPE.
- As formulações de AP deslocam o início da geração de “pele de tubarão” para velocidades de formação mais elevadas, uma vez que para o mesmo caudal, na extrusão de LLDPE puro observa-se “pele de tubarão” no polímero extrudido, mas na extrusão de LLDPE com AP não se observa “pele de tubarão”. Assim, o limiar da instabilidade do escoamento aumenta com o uso de AP.

As três formulações de AP eliminam a “pele de tubarão” e, permitem quantificar o processo através do tempo de eliminação de “pele de tubarão” e redução de pressão. As formulações de AP em pó correspondem a AP-1, AP-2 e AP-3, enquanto o AP-1 em masterbatch corresponde a AP-1MB.

Na extrusão de filme, a eliminação visual dos defeitos no filme, no ponto de vista ótico, e a estabilização da pressão, são factos que estão relacionados. Em todos os ensaios, após a eliminação da “pele de tubarão”, visualizou-se a estabilização de pressão.

- Comparando o tempo de eliminação de “pele de tubarão” para todas as amostras:
 Na extrusora de filme: AP-1 (22 min.) < AP-2 (25 min.) < AP-3 (30 min.) < AP-1MB (43 min.)
 Na extrusora capilar: AP-1 (32 min.) < AP-2 (34 min.) < AP-3 (39 min.) < AP-1MB (44 min.)
 Através dos dados obtidos, AP-1 é considerada a formulação mais eficiente, uma vez que esta tem o tempo de eliminação de “pele de tubarão” mais curto e a redução de pressão ocorre mais rapidamente. Logo, há menos desperdício de polímero extrudido, sem qualidade, e as extrusoras trabalham em condições favoráveis, com menor pressão, mais rapidamente. A formulação AP-2 é considerada a segunda formulação de maior eficiência, pois apresenta um tempo de eliminação de “pele de tubarão” muito semelhante a AP-1 nas duas extrusoras, e por reduzir a pressão mais rapidamente do que AP-3. A formulação AP-3 é considerada a menos eficiente, pois apresenta um tempo de eliminação mais longo e a redução de pressão é mais lenta, em comparação com as outras formulações.
 Ao aplicar o MB de AP na resina de LLDPE, permitiu obter superiores em termos de tempos de eliminação de “pele de tubarão” e diferenças nas propriedades óticas dos filmes, como maior brilho e nitidez, em relação à utilização de AP em pó. Estas desigualdades nos resultados estão possivelmente relacionadas com as diferentes misturas entre os AP e a resina de LLDPE e, com a dispersão das partículas de AP no polímero fundido.
- Mostrou-se que as “babas” são úteis para a limpeza da fieira. Se as “babas” estão presentes significa que a limpeza tem grande eficiência, pois há eliminação de material acumulado na parede da fieira.

Caracterização por microscopia ótica/eletrônica:

- A utilização do microscópio ótico para observar pellets de MB, permitiu verificar que as partículas de aditivo se encontram bem distribuídas espacialmente e, com boa dispersão na resina de LDPE. Assim, possivelmente, a distribuição e dispersão na resina de PE final serão também de qualidade.
- Ao observar as riscas verticais no filme, antes e depois da limpeza, verifica-se que após a limpeza da extrusora, com formação de “babas”, a maioria das riscas verticais nos filmes são eliminadas. Assim, mostra-se que a presença de riscas verticais no filme está provavelmente associada ao fenómeno precursor de formação de “babas”, ou seja, durante o processamento da resina de PE a acumulação de sujidade na parede interior da fieira, permite formar riscas verticais no filme que são eliminadas quando se observa a presença de “babas”. Comprova-se então que a limpeza regular da extrusora, principalmente na zona da fieira, é importante pois pode comprometer as análises de laboratório e a qualidade dos produtos finais, devido a defeitos que podem ser evitados.

- Em relação às formações com aspeto gelatinoso, verificou-se que não são formações designadas de “olhos de peixe”, ou seja, formações de aspeto gelatinoso com ponto preto no centro. Significa que existiu uma eficiente fusão dos pellets de polímero e escassa presença de polímero degradado termicamente ou de outro tipo de contaminações na extrusão de PE, uma vez que estas são as principais causas da origem de “olhos de peixe”.
- Ao observar os defeitos no filme à escala microscópica, as formações com aspeto gelatinoso sugerem que as cadeias de polímero estão sob tensão. Isto significa que as cadeias na zona do gel estão mais orientadas do que as cadeias no restante filme. Devido à impossibilidade de utilização de um compensador, estimou-se a birrefringência por análise das cores de interferência. Considerou-se um valor de atraso de aproximadamente 180 nm, o que corresponde a uma birrefringência de 2.25×10^{-3} . Não é garantido que, ao utilizar o compensador, o valor da birrefringência fosse mais preciso, pois o gel tem tamanho reduzido.
- Através de microscopia eletrónica de varrimento, comprova-se a presença de fenómenos relativos à recuperação elástica, uma vez que o filme com “pele de tubarão” apresenta uma estrutura de natureza periódica. No filme com a inclusão gel, as alterações microestruturais devem-se, possivelmente, à maior orientação das cadeias de polímero. Visto que estão nessa zona sob tensão. Este facto foi analisado pela birrefringência.

DMA:

- Da análise aos valores de energia de ativação, obtidos dos ensaios dinâmicos, verifica-se que o filme de LDPE tem energia de ativação superior aos filmes de LLDPE, pois como as ramificações são longas, as cadeias de polímero encontram-se mais emaranhadas, sendo necessária mais energia para se movimentarem. Relativamente à amostra de filme com gel, esta apresenta energia de ativação superior a todas as amostras de filme de LLDPE. Como as cadeias de polímero na região do gel estão sob tensão, facto verificado pela birrefringência, provavelmente a tensão dificulta a mobilidade das cadeias nessa região, em relação ao restante filme.

- Nos ensaios de fluência e recuperação elástica:

Verifica-se que os tempos de retardação mais curtos, λ_1, λ_2 , correspondem à movimentação das cadeias de polímero na fase amorfa e cristalina, respectivamente. O tempo de retardação λ_3 está possivelmente relacionado com a deformação irreversível do filme de PE. Mostra-se que a razão entre os parâmetros λ_3 e J_{d3} , definida como viscosidade sólida, está relacionada com a deformação irreversível dos filmes de PE.

De notar, que a elevadas temperaturas a resolução é maior, pois a 60 °C observa-se uma gama e uma distinção entre as curvas de susceptibilidade mecânica, $J(t)$ superior aos ensaios a 35 °C.

O filme de LDPE apresenta $J(t)$ inferior aos filmes de LLDPE. Como $J(t)$ aumenta com a deformação, significa que a presença de ramificações longas no LDPE possibilita uma maior resistência à deformação.

A presença da inclusão gel permite que $J(t)$ seja inferior aos filmes com superfície lisa e com “pele de tubarão”. Como as cadeias de polímero estão mais orientadas na zona do gel (facto observado na birrefringência), estas apresentam uma baixa mobilidade, o que pode dificultar a deformação do filme. Este facto é reforçado pela análise da energia de ativação. A quantificação mais detalhada do efeito da orientação das cadeias de polímero, na zona do gel, em relação às propriedades mecânicas dos filmes, só é possível com um modelo mais detalhado.

O filme com “pele de tubarão” tem $J(t)$ superior a todas as amostras de filme, o que indica que o filme é pouco resistente à deformação.

Verifica-se que de todos os filmes, o produzido com a formulação AP-2 é o que apresenta as propriedades mecânicas mais favoráveis, pois o comportamento de $J(t)$ é idêntico ao filme obtido sem aditivos.

Espectroscopia de infravermelhos:

- Confirma-se a presença de PEG em todas as formulações de AP, uma vez que todos os espectros apresentam bandas de absorção relativas a este componente.
- Relativamente às bandas de absorção de PVdF-co-HFP, verifica-se que as formulações AP-1 e AP-2 apresentam bandas de absorção com intensidades e localização idênticas. Deste modo, considera-se que os monómeros do polímero fluorado estão nas mesmas proporções em ambas as formulações. O espectro de AP-3 apresenta mais bandas de absorção e de maior intensidade relativas ao monómero de VDF, o que indica que os monómeros na formulação de AP-3 estão possivelmente em proporções diferentes nas formulações de AP-1 e AP-2.
- De notar, que há relação entre a análise dos espectros de IV e as eficiências consideradas das formulações de AP. Os espectros de AP-1 e AP-2 são semelhantes e as suas formulações são consideradas as mais eficientes, enquanto a formulação AP-3 é considerada a menos eficiente, apresentando diferenças nas bandas do espectro em relação às outras formulações. Assim, como em AP-3 se observa que o monómero VDF está em maiores proporções, este facto provavelmente permite reduzir ligeiramente a afinidade entre o polímero fluorado e o material da parede da fieira. Deste modo, o tempo de eliminação de “pele de tubarão” é mais longo, dado que demora mais tempo a formar a camada de AP.

4. Referências bibliográficas

- [1] Qenos. (2015). *General Properties – Technical guide*. Acedido a 11 de Dezembro de 2015, em: [http://www.qenos.com/internet/home.nsf/\(LUImages\)/TG1GenProp/\\$File/TG1GenProp.pdf](http://www.qenos.com/internet/home.nsf/(LUImages)/TG1GenProp/$File/TG1GenProp.pdf)
- [2] Hatzikiriakos, S.G. and Migler, K.B. (2005). *Polymer processing instabilities, Control and understanding*. Marcel Dekker. New York.
- [3] Hornung, K., Kulikov, O.L. and Wagner, M.H. (2009). *Novel Processing additives for extrusion and injection of polymers*. Germany.
- [4] Ebnesajjad, S. and Morgan, R.A. (2012). *Fluoropolymer additives*. 1st edition, William Andrew. Waltham.
- [5] Kharchenko, S.B., Migler, K.B. and McGuiggan, P.M. (2003). *Flow induced coating of fluoropolymer additives: development of frustrated total internal reflection imaging*. Journal of Rheology. 47: 1523–1545.
- [6] Bigio, D., Meillon, M.G. and Oriani, S.R.(2006). *Particle size: The revolution in fluoropolymer process aids*. DuPont Performance Elastomers L.L.C.
- [7] Kulikov, O. (2005). Novel processing aid for extrusion of polyethylene. Journal of vinyl & additive technology. 11: 127-131.
- [8] Hornung, K. and Kulikov, O. (2006). Novel processing aid based on modified Silly Putty®. Journal of vinyl & additive technology. 12: 131-142.
- [9] Hornung, K., Kulikov, O., and Wagner M. (2010). Low viscous hydrophilic processing additives for extrusion additives for extrusion of polyethylene at reduced temperatures. Polymer engineering and science. 50: 1236-1252.
- [10] Pascu, M. and Vasile, C. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited. United Kingdom. Shawbury.
- [11] Smith, W.F. (1998). *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 3ª Edição. McFraw Hill de Portugal, Lda. Lisboa.
- [12] The IHS Pricing & Purchasing Service. (2014). *Polyethylene*. Acedido a 10 de Dezembro de 2015, em: https://www.ihc.com/pdf/Scorecard-Polyethylene-Q12014_134809110913052332.pdf
- [13] Merten, G.H. (1986). *Optical properties of polymers*. Elsevier Science Publishers LTD, Barking.
- [14] Diogo, A.C. (2015). *Cristalização-exemplos*. Departamento de Engenharia Química. Instituto Superior Técnico. [15] Chung, C.I. (2010). *Extrusion of Polymers, Theory & Practice*. 2nd Edition, Hanser Publishers. Munich.
- [16] Rawendaal, C. (2013). *Polymer extrusion 5E*. 5th Edition, Hanser Publishers. Munich.
- [17] Diogo, A.C. (2015). *Processamento de polímeros*. Departamento de Engenharia de Materiais. Instituto Superior Técnico.

- [18] Qenos (2015). *Film extrusion and conversion, Technical guide*. Acedido a 11 de Dezembro 2015, em: [http://www.qenos.com/internet/home.nsf/\(LUIImages\)/TG3Film/\\$File/TG3Film.pdf](http://www.qenos.com/internet/home.nsf/(LUIImages)/TG3Film/$File/TG3Film.pdf)
- [19] Industrial extrusion. *Blown film extrusion*. Acedido a 10 de Novembro de 2015, em: http://www.industrialextrusionmachinery.com/plastic_extrusion_blown_film_extrusion.html
- [20] Basso, G. M., Bretas, R. E. e Paulin-Filho, P.I. (2006). *Correlação entre Propriedades Reológicas e Ópticas de Filmes Tubulares de Polietileno Linear de Baixa Densidade com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 16: 149-157.
- [21] Butler, T.I. (2014). *Low-density polyethylene*. Acedido a 6 de Outubro de 2015, no Web site da: Blown Film Tech: film extrusion expert: <http://blownfilmttech.com/ebooks/>
- [22] BKY- Gardner. (2014). Gloss Measurement. Acedido a 16 de Dezembro de 2015, em: http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro_Gloss.pdf
- [23] Ferreira, R.L. e Santana, R.M. (2015). *Estudo comparativo da influência da razão de sopro nas propriedades de filmes tubulares de PEED e PEAD*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 25: 83-93.
- [24] BKY- Gardner. (2014). Introduction to transparency. Acedido a 16 de Dezembro de 2015, em: http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro_Transparency.pdf
- [25] Diogo, A.C. (2015). *Pipe flow*. Departamento de Engenharia de Materiais. Instituto Superior Técnico
- [26] Agassan, J.F., Arda, D.R., Combeaud, C., Mackley, M.R., Meten, A., Munstedt, H., Robert, L. and Vergnes, B. (2006). *Polymer Processing Extrusion Instabilities and Methods for their Elimination or Minimisation*. International Polymer Processing XXI. Carl Hanser Verlag, Munich.
- [27] Campbell, G.A., Kodjie, S.L., Meitin, E. G. and Spalding, M.A.,(2013). *Troubleshooting and mitigating gels in polyolefin film products*. Acedido a 21 de Novembro de 2015, no Web site da: Science technologie and engeneering of polymer extrusion: <http://www.exdiv-spe.com/files/POTMoct2013.pdf>
- [28] Rauwendaal, C. (2002). *Troubleshooter: What's causing your gels?*. Acedido a 21 de Setembro de 2015, no Web site da: Plastics Technology: <http://www.ptonline.com/articles/what-s-causing-your-gels>
- [29] Cinningham, T. and Perdikoulis, J. (2009). *Troubleshooter: Stop Die Buildup*. Acedido a 21 de Setembro de 2015, no Web site da: Plastics Technology: <http://www.ptonline.com/articles/stop-die-buildup>
- [30] Dynamar™. (2000). *Polymer processing additives, Concentrate preparation*. Dyneon A 3M Company.
- [31] Dynamar™ Additive Processing Aids.(2000). *Optical microscopy method for dispersion analysis in polyolefins*. Dyneon A 3M Company.

- [32] Olympus. (2012). *Basic of polarizing microscopy*. Acedido a 26 de Janeiro de 2016, em: http://research.physics.berkeley.edu/yildiz/Teaching/PHYS250/Lecture_PDFs/polarization%20microscopy.pdf
- [33] UNESP. (2015). *Minerologia optica*. Acedido a 27 de Janeiro de 2016, em: <http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/mopolfuncao.html>
- [34] Davidon, M. W., Fellers, T.J., Murphy, D.B. and Spring, K.R. (2004). *Introduction to optical birefringence*. Acedido a 26 de Janeiro de 2016, no web site da: Nikon Microscopy em: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/birefringenceintro.html>
- [35] Óbuda University. (2012). *Stress optics laboratory practice guide*. Acedido a 26 de Janeiro de 2016, em: <http://www.uni-obuda.hu/users/grollerg/Materials%20Science%20lab/Stress%20Optics.pdf>
- [36] Hafner, B. (2007). *Scanning electron microscopy primer*. Acedido a 22 de Março de 2016, no Web site da: University of Minnesota: http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf
- [37] Q Series™. (2004). DMA Dynamic mechanical analyser, Getting started guide. TA Instruments – Waters LLC, New Castle.
- [38] Haines, P. (2002). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge
- [39] University of Minnesota. (2010). *Long term performance polymers*. Acedido a 22 de Fevereiro de 2016, em: <http://www.me.umn.edu/labs/composites/Projects/Polymer%20Heat%20Exchanger/Creep%20description.pdf>
- [40] André, J.R. (2010). *Aplicação do princípio da sobreposição/equivalência tempo-tensão para a fluência não linear do policarbonato*. Revista Iberoamericana de polímeros.11(6): 327-338.
- [41] Faust, B. (1997). *Modern Chemical Techniques*. Unilever
- [42] Clark, J. (2014). *The fingerprint region of an infra-red spectrum*. Acedido a 28 de Março de 2016, em: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/ir/fingerprint.html>
- [43] Dynamar™. (2000). *Polymer processing additives, Evaluation Guidelines*. Dyneon A 3M Company.
- [44] TA Instruments mechanicals analysers. (2004). DMA catalog. TA Instruments – Waters LLC, New Castle.
- [45] Ngai, K.L. (2011). *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. Springer
- [46] Ngai, K. L. and Roland, C. M. (1993). *Chemical Structure and Intermolecular Cooperativity: Dielectric Relaxations Results*. Macromolecules. 26: 6824-6830.
- [47] Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd. 10817-10837.
- [48] Ataollahi, N., Ahmad, A., Hamzah, H., Rahman, M.Y.A. and Mohamed N.S. (2012). *Preparation and Characterization of PVDF-HFP/MG49 Based Polymer Blend Electrolyte*. International Journal of Chemical Science. 7: 6693-6703.

- [49] Sim, L.N., Majid, S.R. and Arof, A.K. (2011). *FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF₃SO₃ salt*. *Vibrational Spectroscopy*. 58: 57-66.
- [50] Abdollahi, Y., Ahmad, M.B., Jahangirian, H., Jazayeri, S.D., Mahdavi, M., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P. and Shameli, K., e (2012). *Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method*. *International Journal of Molecular Sciences*. 13: 6639-6650.
- [51] Blottière, B. (2012). *Ternary Diagrams of Poly(vinylidene fluoride) and Poly[(vinylidene fluoride) cohexafluoropropene] in Propylene Carbonate and Dimethyl Sulfoxide*. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 213: 587-593.
- [52] Mago, G., Kalyon, D.M. and Fisher, F.T. (2008). *Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation*. *Journal of Nanomaterials*. Article ID 759825, 8 pages.
- [53] Arof, A. K., Careem, M. A., Majid, S. R. and Noor, M. M. (2011). Characterisation of plasticised PVDF–HFP polymer electrolytes. Published by Maney Publishing® W.S Maney & Son Limited. 15: 157-160.
- [54] Shalu, Singh, V.K., and Singh, R.K. (2015). *Development of ion conducting polymer gel electrolyte membranes based on polymer PVdF-HFP, BMIMTFSI ionic liquid and the Li-salt with improved electrical, thermal and structural properties*. *Journal of Materials Chemistry C*. 3: 7305-7318.

5. Anexos

Anexo A – Anexos de ensaios de extrusão de filme e de extrusão capilar

Tabela A1 – *Características* das resistências elétricas da extrusora de filme.

Localização (nº de resistências)	Dimensões	Potência elétrica (W)	Tensão elétrica (V)
Cilindro (8)	70x50	550	220
Fieira (3)	110x22	250	220

Tabela A2 – Dimensões do parafuso e fieira da extrusora de filme.

	Parafuso		Fieira
	Diâmetro do veio (cm)		Altura (cm)
Total	-	a	2.6
A	1.7	b	7.1
B	2.1	c	6.9
C	2.3	Total	16.6
D	2.3		Diâmetro (cm)
E	0.4	d	3.4
		e	4.7

Tabela A3- Características técnicas da extrusora de fieira capilar.

Drive power extruder	1.96	kW
Potência elétrica no cilindro	3x800	W
Potência elétrica na fieira	2x1000	W
Pressão mínima	10	bar

Tabela A4 – Condições operatórias na extrusão capilar de LDPE.

n ₂ (rpm)		15		n ₂ (rpm)				20		n ₂ (rpm)				25		n ₂ (rpm)				30			
n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	I (A)	I (%)
15	10-11	2.2	46	20	11-12	2.2	46	20	12	2.2	46	20	12-13	2.2	46	20	12-13	2.2	46	20	12-13	2.2	46
20	12-12	2.2	46	25	12-13	2.3	48	25	12-13	2.3	48	25	12-14	2.3	48	25	12-14	2.3	48	25	12-14	2.3	48
25	98±4	2.3	48	30	13-14	2.3	48	30	13-14	2.3	48	30	14	2.3	48	30	14	2.3	48	30	14	2.3	48
30	Máximo	-	-	35	14-15	2.4	51	35	14-15	2.4	51	35	14-15	2.4	51	35	14-15	2.4	51	35	14-15	2.4	51
				40	16	2.4	51	40	15-16	2.4	51	40	15-16	2.4	51	40	15-16	2.4	51	40	15-16	2.4	51
				45	74±6	2.5	53	45	16	2.5	53	45	16-17	2.5	53	45	16-17	2.5	53	45	16-17	2.5	53
				50	Máximo	-	-	50	17-18	2.5	53	50	16-17	2.5	53	50	16-17	2.5	53	50	16-17	2.5	53
								55	71±6	2.6	55	55	17-18	2.5	54	55	17-18	2.5	54	55	17-18	2.5	54
								60	Máximo	-	-	60	19-20	2.6	55	60	19-20	2.6	55	60	19-20	2.6	55
												65	69±9	2.6	55	65	69±9	2.6	55	65	69±9	2.6	55
												70	Máximo	-	-	70	Máximo	-	-	70	Máximo	-	-

Tabela A5- Condições operatórias na extrusão capilar de LLDPE.

n ₂ (rpm)		15		n ₂ (rpm)		20		n ₂ (rpm)		25		n ₂ (rpm)		30	
n ₁ (rpm)	P (bar)	l (A)	l (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	l (A)	l (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	l (A)	l (%)	n ₁ (rpm)	P (bar)	l (A)	l (%)
20	11-12	2.6	55	20	12-13	2.5	53	20	12	2.5	53	20	12-13	2.5	53
25	14-15	2.7	57	25	15	2.6	55	25	15	2.6	55	25	15	2.6	55
30	17-18	2.8	59	30	17-18	2.7	57	30	17-18	2.7	57	30	17	2.7	57
35	69±5	2.9	61	35	19-20	2.8	59	35	19-20	2.8	59	35	19	2.8	59
40	Máximo	-	-	40	21-22	2.9	61	40	21-22	2.9	61	40	21	2.9	61
				45	34±2	3	63	45	23	2.9	61	45	23	3	63
				50	Máximo	-	-	50	24-25	3	63	50	24-25	3	63
				55	30-31	3.1	65	55	25-26	3.1	65				
				60	Máximo	-	-	60	27	3.1	65				
				65	33	3.2	68								
				70	Máximo	-	-								

Tabela A6 – Propriedades dos auxiliares de processamento AP-1, AP-2 e AP-3.

	Tamanho médio de partículas (µm)	Temperatura de decomposição (°C)
AP-1	300	230
AP-2	2000	341
AP-3	153	300

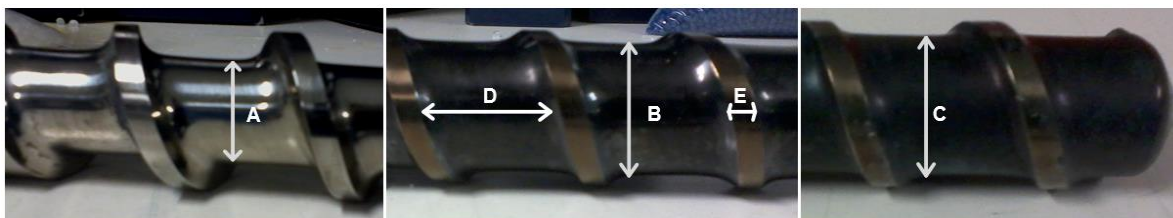


Figura A1 – Diâmetro do veio (A,B e C), comprimento do canal (D) e largura do filete (E), do parafuso da extrusora de filme.

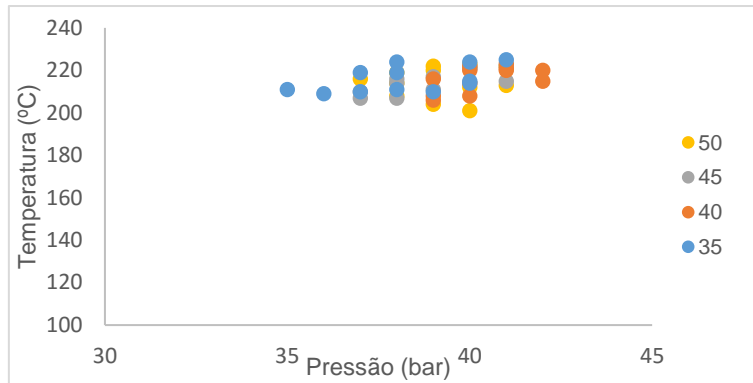


Figura A2 - Temperatura vs pressão, em extrusão de filme (LDPE), a 35,40,45 e 50rpm.

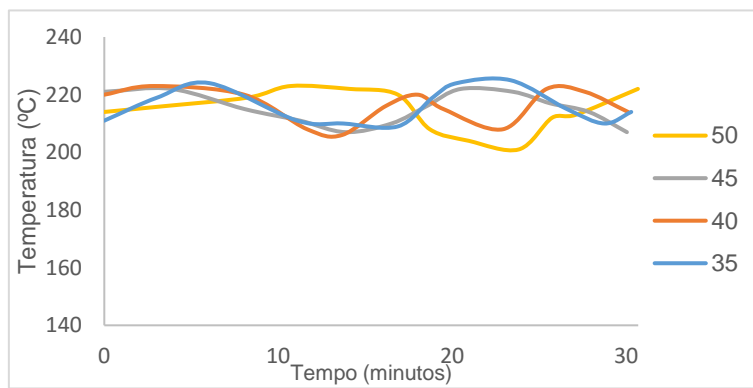


Figura A3 - Temperatura vs tempo, em extrusão de filme (LDPE), a 35,40,45 e 50rpm.

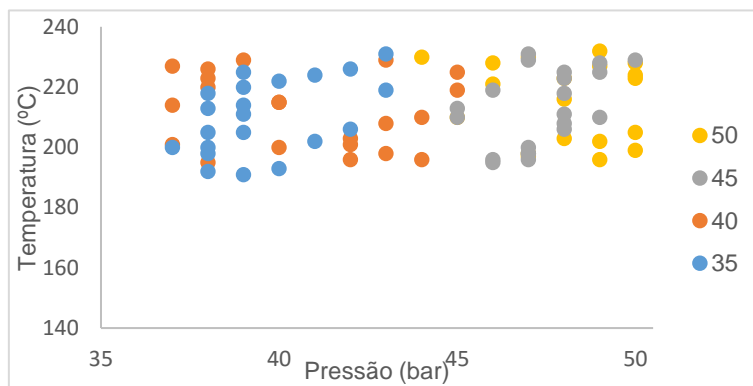


Figura A4 - Temperatura vs pressão, em extrusão de filme (LLDPE), a 35,40,45 e 50rpm.

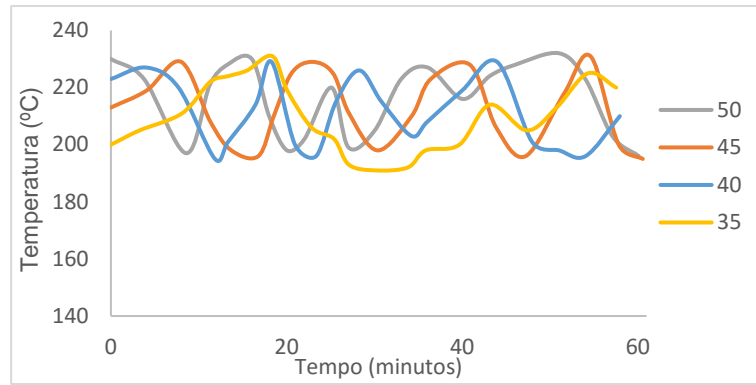


Figura A5 - Temperatura vs tempo, em extrusão de filme (LLDPE), a 35,40,45 e 50rpm.

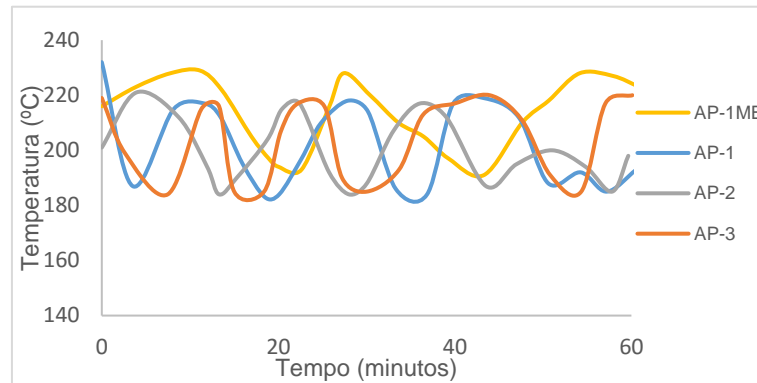


Figura A6 - Temperatura vs tempo, utilizando AP-1MB, AP-1, AP-2 e AP-3, em extrusão de filme.



Figura A7- Filme de LLDPE após ensaios, com AP-2 e AP-3.

Anexo B – Anexos de Microscopia ótica e eletrônica

Tabela B1 – Percentagem de número de partículas em diferentes intervalos de tamanho.

AP-1MB								
% Distri.	5.0	15.0	20.0	20.0	12.5	7.5	2.5	17.5
Tamanho μm	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	>9
AP-1MB.a.								
% Distri.	-	14.2	24.5	36.7	10.2	6.1	6.1	2.0
Tamanho μm	-	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	>9

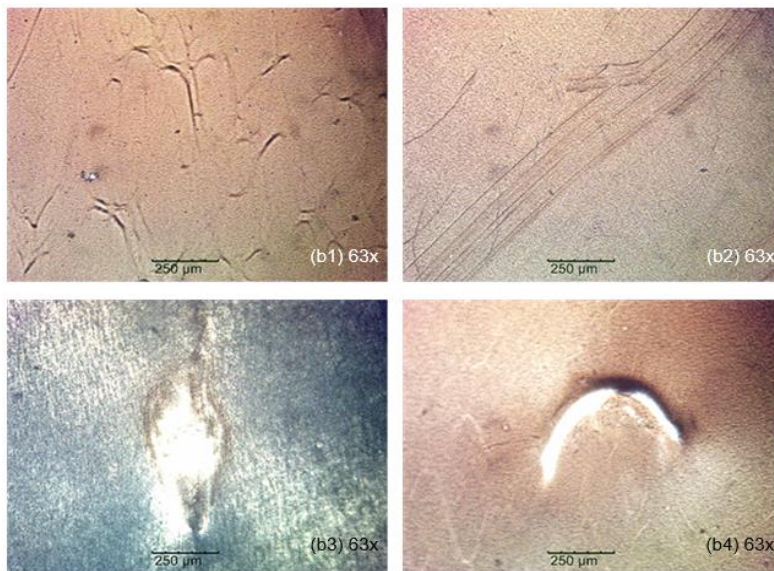


Figura B1- Observação ao microscópio ótico, de pele de tubarão suave (b1), riscas diagonais (após limpeza) (b2), e de géis de formatos diferentes em (b3) e (b4).

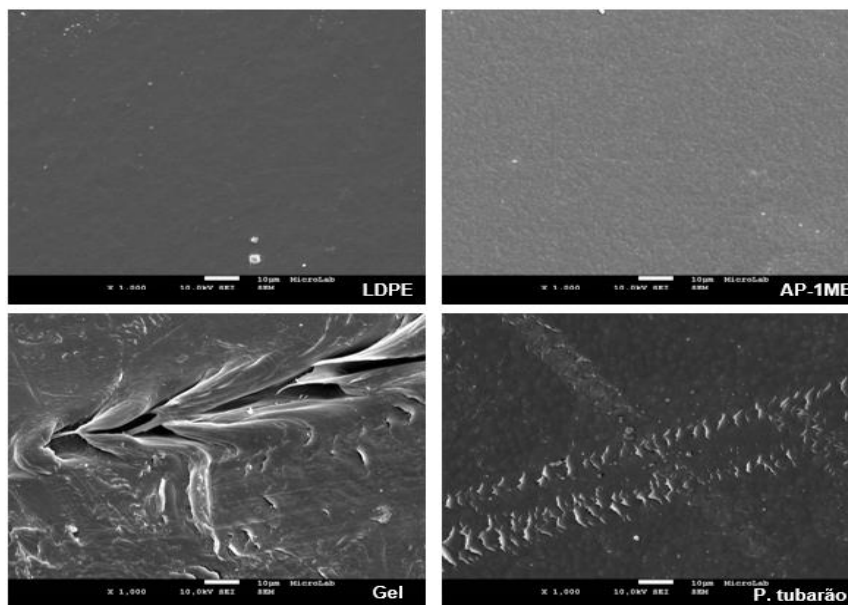


Figura B2 - Filmes de LDPE, LLDPE, LDPE contendo gel e pele de tubarão observados em SEM (1000x).

Anexo C – Anexos de DMA

Tabela C1- Especificações técnicas de DMA Q800 e parâmetros típicos para filme [40].

Força máxima	18 N	Resolução da Tan δ	10^{-5}
Força mínima	10^{-4} N	Frequência	10^{-2} a 200 Hz
Resolução de força	10^{-5} N	Deslocamento dinâmico da amostra	± 0.5 a 10^4 mm
Resolução da extensão	1 nm	Temperatura	-150 a 600°C
Módulos	10^3 a 3×10^{12} Pa	Velocidade de aquecimento	0.1 a 20°C/min
Precisão dos módulos	$\pm 1\%$	Velocidade de arrefecimento	-0.1 a -10°C/min
Sensibilidade da Tan δ	10^{-4}	Estabilidade isotérmica	$\pm 0.1^\circ\text{C}$
Amplitude em filmes	15 a 25 μm	Comprimento de filme	5 a 30 mm
Largura de filme	Até 8 mm	Espessura de filme	Até 2mm

Tabela C2- Dimensões dos provetes de filme nos ensaios dinâmicos de DMA.

Nome	Dimensões (mm)		
	Largura	Comprimento	Espessura
LDPE	5.32	22.10	0.06
Zona lisa	5.48	22.08	0.06
Gel	5.34	22.07	0.08
Pele tubarão	5.47	22.19	0.08
AP-1	5.47	22.10	0.06
AP-2	5.43	22.10	0.06
AP-3	5.46	22.13	0.08
AP-1MB	5.48	22.12	0.06

Tabela C3 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em para AP-1.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
25.21	0.15	23.81	0.13	23.19	0.11	23.13	0.09
27.89	0.15	26.71	0.13	25.75	0.11	25.59	0.09
30.82	0.16	29.61	0.14	28.46	0.12	28.29	0.10
33.91	0.17	32.53	0.14	31.38	0.12	31.21	0.10
37.00	0.18	35.62	0.15	34.47	0.13	34.30	0.11
40.26	0.20	38.73	0.16	37.58	0.14	37.39	0.12
43.55	0.21	42.18	0.18	40.85	0.15	40.68	0.12
47.00	0.23	45.29	0.19	44.14	0.16	43.95	0.13
50.45	0.24	48.90	0.20	47.59	0.17	47.41	0.14
54.09	0.25	52.20	0.21	51.05	0.18	50.86	0.15
59.74	0.26	55.84	0.23	54.69	0.19	54.50	0.16
64.04	0.26	61.66	0.25	60.35	0.21	60.16	0.17
67.51	0.25	66.14	0.25	64.65	0.22	64.46	0.18
72.00	0.23	70.45	0.25	68.12	0.23	67.93	0.19
76.13	0.20	74.76	0.24	72.59	0.24	72.40	0.20
83.15	0.13	78.90	0.22	76.74	0.24	76.55	0.21
88.32	0.15	85.08	0.19	83.76	0.23	83.57	0.21
95.17	0.06	91.09	0.15	88.91	0.21	88.72	0.21
		98.62	0.11	95.78	0.18	95.59	0.19

Tabela C4 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em para AP-2.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
24.99	0.14	23.63	0.12	23.25	0.10	23.23	0.09
27.90	0.14	26.75	0.13	25.57	0.11	25.40	0.09
30.98	0.16	29.60	0.13	28.45	0.11	28.28	0.09
34.25	0.17	32.70	0.14	31.55	0.12	31.38	0.10
37.49	0.18	35.97	0.15	34.82	0.13	34.64	0.11
40.97	0.20	39.26	0.17	38.11	0.14	37.91	0.12
44.27	0.22	42.90	0.18	41.58	0.15	41.39	0.13
47.90	0.23	46.36	0.19	44.88	0.16	44.69	0.14
51.37	0.25	49.66	0.20	48.51	0.17	48.32	0.14
54.65	0.25	53.29	0.22	51.98	0.18	51.79	0.15
58.47	0.26	56.93	0.23	55.27	0.19	55.07	0.16
61.76	0.26	60.22	0.24	59.07	0.20	58.88	0.17
68.61	0.25	63.69	0.25	62.37	0.21	62.18	0.18
72.07	0.23	70.51	0.26	69.22	0.23	69.03	0.20
77.06	0.20	74.00	0.25	72.68	0.24	72.49	0.21
80.87	0.17	78.99	0.23	77.67	0.25	77.48	0.22
88.23	0.16	82.81	0.21	81.49	0.24	81.28	0.22
95.12	0.15	90.19	0.17	88.87	0.22	88.67	0.22
		97.03	0.13	95.71	0.19	95.54	0.20

Tabela C5 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em AP-3.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
25.10	0.13	23.73	0.12	23.39	0.10	23.37	0.09
28.19	0.14	26.84	0.12	25.90	0.11	25.71	0.09
31.44	0.15	29.89	0.13	28.74	0.11	28.57	0.10
34.67	0.17	33.14	0.14	31.99	0.12	31.81	0.10
37.76	0.18	36.38	0.15	35.23	0.12	35.06	0.11
41.19	0.20	39.65	0.16	38.34	0.14	38.16	0.12
44.28	0.21	42.90	0.17	41.76	0.15	41.59	0.12
47.72	0.23	46.01	0.19	44.86	0.15	44.68	0.13
50.99	0.25	49.63	0.20	48.31	0.16	48.14	0.14
54.45	0.25	52.73	0.21	51.58	0.17	51.38	0.15
58.06	0.27	56.52	0.23	55.03	0.18	54.86	0.16
61.87	0.27	59.81	0.24	58.67	0.20	58.47	0.17
65.50	0.27	63.79	0.25	62.47	0.21	62.28	0.18
69.45	0.27	68.06	0.26	66.09	0.22	65.92	0.19
73.93	0.25	72.39	0.27	70.06	0.24	69.87	0.20
78.24	0.22	76.70	0.26	74.54	0.25	74.35	0.21
84.57	0.16	81.18	0.25	78.85	0.26	78.66	0.22
90.61	0.17	86.53	0.22	85.21	0.26	84.99	0.23
96.45	0.09	93.22	0.18	91.23	0.24	91.03	0.24
		98.39	0.15	97.06	0.21	96.87	0.23

Tabela C6 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em AP-1MB.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
25.23	0.15	23.83	0.12	23.21	0.11	23.15	0.10
27.91	0.16	26.73	0.12	25.77	0.12	25.61	0.11
30.84	0.17	29.63	0.13	28.48	0.12	28.31	0.11
33.93	0.18	32.55	0.14	31.40	0.13	31.23	0.11
37.02	0.19	35.64	0.15	34.49	0.14	34.32	0.12
40.28	0.21	38.75	0.16	37.60	0.15	37.41	0.13
43.57	0.22	42.2	0.17	40.87	0.16	40.7	0.14
47.02	0.24	45.31	0.19	44.16	0.17	43.97	0.14
50.47	0.26	48.92	0.20	47.61	0.18	47.43	0.15
54.11	0.27	52.22	0.21	51.07	0.19	50.88	0.16
59.76	0.28	55.86	0.23	54.71	0.20	54.52	0.17
64.06	0.28	61.68	0.24	60.37	0.21	60.18	0.18
67.53	0.28	66.16	0.25	64.67	0.22	64.48	0.19
72.02	0.27	70.47	0.26	68.14	0.23	67.95	0.20
76.15	0.26	74.78	0.27	72.61	0.25	72.42	0.21
83.17	0.24	78.92	0.26	76.76	0.26	76.57	0.22
88.34	0.17	85.1	0.25	83.78	0.26	83.59	0.24
95.19	0.18	91.11	0.22	88.93	0.26	88.74	0.24
96.47	0.10	98.64	0.18	95.80	0.25	95.61	0.22

Tabela C7 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em formação tipo gel.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
25.22	0.14	23.84	0.12	23.33	0.10	23.25	0.08
28.25	0.14	26.89	0.12	25.77	0.10	25.60	0.09
31.01	0.15	29.79	0.13	28.82	0.11	28.65	0.09
33.89	0.16	32.51	0.14	31.54	0.12	31.38	0.10
36.79	0.17	35.58	0.15	34.44	0.12	34.27	0.10
40.04	0.19	38.50	0.16	37.36	0.13	37.19	0.11
43.13	0.20	41.76	0.17	40.61	0.14	40.44	0.12
46.37	0.22	44.85	0.18	43.70	0.15	43.53	0.13
49.48	0.23	48.11	0.19	46.95	0.16	46.78	0.14
52.94	0.24	51.23	0.20	50.08	0.17	49.90	0.14
56.55	0.26	55.01	0.21	53.53	0.18	53.36	0.15
60.20	0.27	58.31	0.23	57.16	0.19	56.97	0.16
63.82	0.27	61.95	0.24	60.81	0.20	60.61	0.17
67.29	0.27	65.92	0.25	64.43	0.21	64.24	0.18
71.94	0.26	70.40	0.26	67.90	0.22	67.71	0.19
76.42	0.24	74.88	0.26	72.55	0.24	72.36	0.20
80.56	0.22	79.17	0.26	77.03	0.25	76.84	0.21
87.24	0.15	83.50	0.24	81.17	0.25	80.98	0.22
93.43	0.16	89.17	0.21	87.85	0.25	87.66	0.23
		95.68	0.18	94.04	0.23	93.85	0.08

Tabela C8 – Temperaturas e Tanδ nas várias frequências em pele de tubarão.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ	T(°C)	Tanδ
25.55	0.15	24.17	0.13	23.54	0.11	23.48	0.09
28.57	0.15	27.20	0.13	26.09	0.11	25.93	0.09
31.46	0.16	30.26	0.14	29.10	0.12	28.95	0.10
34.71	0.18	33.18	0.15	32.03	0.12	31.86	0.10
37.81	0.19	36.43	0.16	35.28	0.13	35.11	0.11
41.24	0.21	39.70	0.17	38.38	0.14	38.21	0.12
44.35	0.22	42.97	0.18	41.83	0.15	41.63	0.13
47.80	0.23	46.25	0.19	44.93	0.16	44.76	0.14
51.42	0.25	49.73	0.21	48.40	0.17	48.21	0.15
54.73	0.26	53.35	0.22	52.03	0.18	51.83	0.15
58.53	0.27	56.99	0.24	55.34	0.19	55.15	0.16
62.34	0.27	60.46	0.25	59.14	0.21	58.95	0.17
66.48	0.26	64.26	0.26	62.95	0.22	62.76	0.18
70.11	0.25	68.72	0.26	67.09	0.23	66.90	0.19
74.09	0.23	72.54	0.26	70.72	0.24	70.53	0.20
78.40	0.20	76.85	0.25	74.70	0.25	74.50	0.21
82.54	0.17	81.00	0.23	79.00	0.25	78.81	0.22
89.72	0.11	85.46	0.21	83.15	0.25	82.96	0.23
94.04	0.11	91.66	0.17	90.33	0.23	90.14	0.23
		97.49	0.14	94.65	0.20	94.46	0.22

Tabela C9 – Temperaturas e Tan δ nas várias frequências em Zona lisa.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ
24.96	0.15	23.68	0.13	23.53	0.11	23.50	0.10
28.30	0.16	26.80	0.14	25.63	0.11	25.45	0.10
31.56	0.17	30.18	0.14	28.87	0.12	28.70	0.10
34.65	0.18	33.28	0.15	32.13	0.13	31.96	0.11
38.10	0.19	36.56	0.16	35.24	0.14	35.05	0.12
41.57	0.21	40.03	0.17	38.71	0.15	38.52	0.12
45.21	0.23	43.66	0.19	42.18	0.16	41.99	0.13
48.50	0.24	47.12	0.20	45.8	0.17	45.61	0.14
51.80	0.25	50.26	0.21	49.11	0.18	48.92	0.15
55.43	0.26	53.89	0.22	52.41	0.19	52.22	0.16
58.90	0.27	57.36	0.24	56.04	0.20	55.85	0.17
62.52	0.27	60.83	0.25	59.51	0.21	59.32	0.17
65.84	0.26	64.46	0.26	63.13	0.22	62.94	0.18
69.97	0.25	68.43	0.26	66.44	0.23	66.25	0.19
74.96	0.22	73.41	0.26	70.58	0.24	70.39	0.20
82.14	0.15	77.23	0.24	75.57	0.25	75.38	0.21
86.80	0.14	84.07	0.21	82.75	0.24	82.56	0.22
90.44	0.12	88.90	0.18	87.41	0.23	87.22	0.22
96.11	0.14	92.20	0.16	91.05	0.22	90.86	0.22

Tabela C10 – Temperaturas e Tan δ nas várias frequências em LDPE.

Frequência (Hz)							
0.1		0.3		1		3	
T (°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ	T(°C)	Tan δ
25.36	0.16	23.94	0.14	23.35	0.13	23.31	0.11
28.04	0.16	26.84	0.15	25.89	0.13	25.74	0.12
31.13	0.17	29.76	0.15	28.60	0.14	28.43	0.12
34.23	0.17	32.85	0.16	31.70	0.14	31.53	0.13
37.68	0.18	35.96	0.17	34.81	0.15	34.62	0.13
41.15	0.18	39.60	0.18	38.28	0.16	38.09	0.14
44.61	0.18	43.23	0.18	41.76	0.17	41.56	0.15
49.09	0.16	47.72	0.18	45.22	0.18	45.03	0.16
52.90	0.14	51.36	0.17	49.70	0.18	49.51	0.16
56.37	0.12	54.82	0.16	53.51	0.18	53.32	0.17
59.82	0.10	58.13	0.14	56.98	0.17	56.78	0.17
63.98	0.08	61.76	0.12	60.43	0.16	60.23	0.16
69.14	0.05	66.07	0.10	64.59	0.14	64.40	0.15
73.80	0.04	71.07	0.08	69.75	0.11	69.56	0.13
78.96	0.03	75.72	0.06	74.41	0.09	74.22	0.11
83.27	0.06	80.88	0.05	79.57	0.07	79.38	0.08
88.43	0.03	85.37	0.05	83.88	0.05	83.69	0.06
92.24	0.02	90.37	0.04	89.05	0.04	88.85	0.04
		94.33	0.05	92.83	0.04	92.64	0.02

Tabela C11 - Dimensões dos provetes de filme nos ensaios de fluência a 35°C e a 60°C.

Nome	Dimensões (mm)		
	Largura	Comprimento	Espessura
35°C			
LDPE	5.34	22.20	0.06
Zona Lisa	5.36	22.11	0.06
Gel	5.33	22.17	0.08
Pele tubarão	5.31	22.14	0.08
AP-1	5.33	22.19	0.06
AP-2	5.34	22.16	0.06
AP-3	5.35	22.18	0.08
AP-1MB	5.32	22.18	0.06
60°C			
LDPE	5.41	18.44	0.06
Zona Lisa	5.43	18.33	0.06
Gel	5.42	18.37	0.08
Pele tubarão	5.42	18.27	0.08
AP-1	5.41	18.27	0.06
AP-2	5.43	18.44	0.06
AP-3	5.43	18.46	0.08
AP-1MB	5.42	18.37	0.06

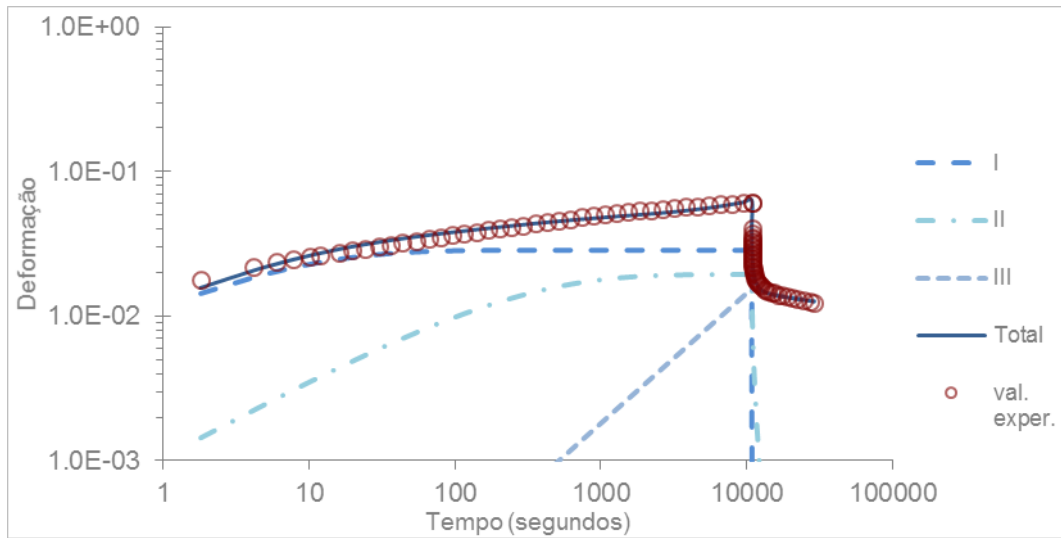


Figura C1- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-2 a 35°C.

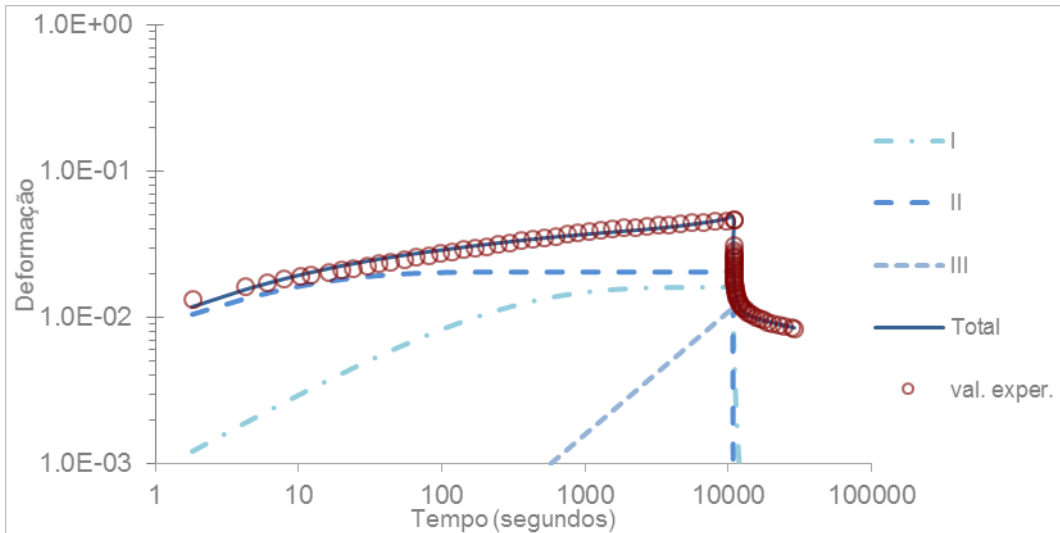


Figura C2- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-3 a 35°C.

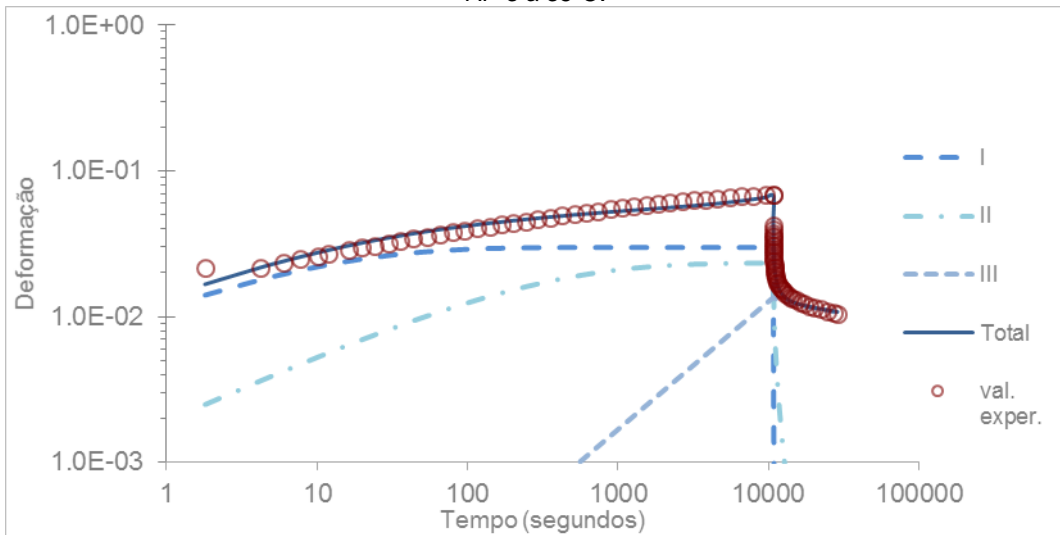


Figura C3- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-1MB a 35°C.

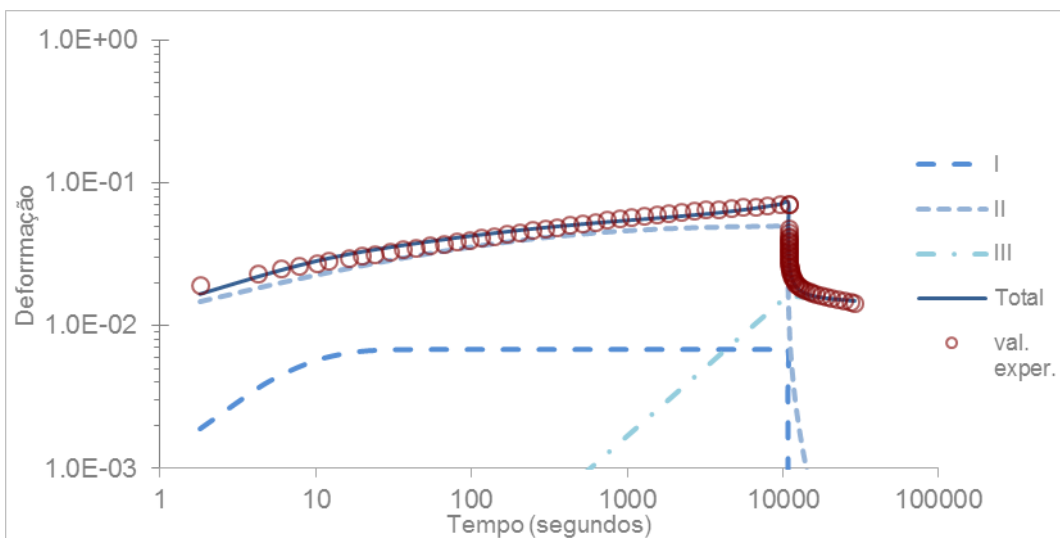


Figura C4- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em Gel a 35°C.

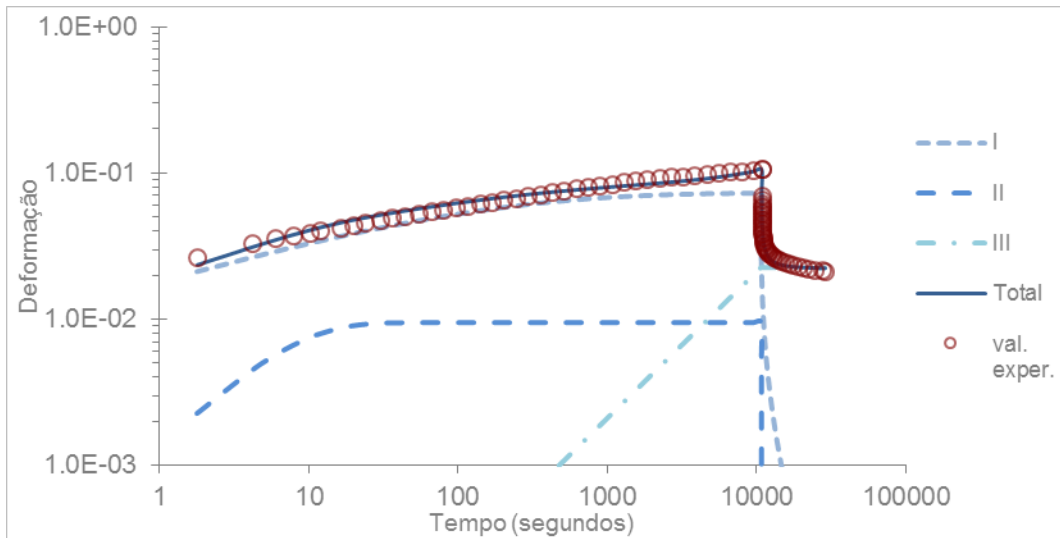


Figura C5- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em pele de tubarão a 35°C.

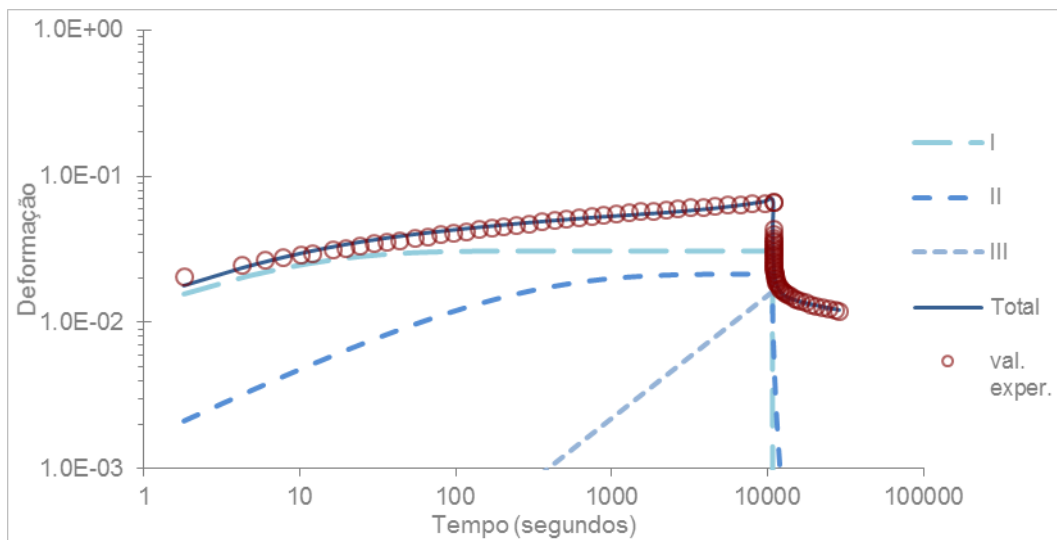


Figura C6- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em Zona lisa a 35°C.

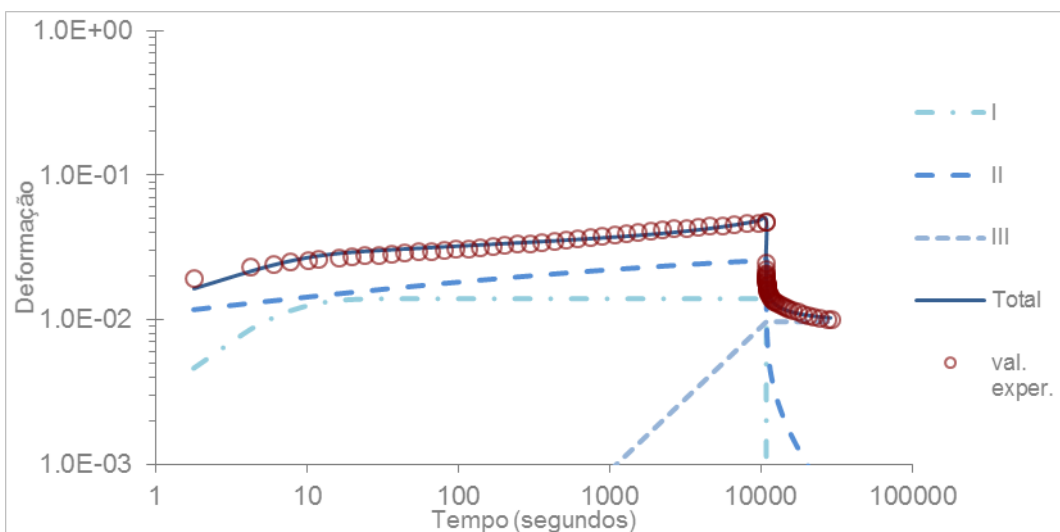


Figura C7- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em LDPE a 35°C.

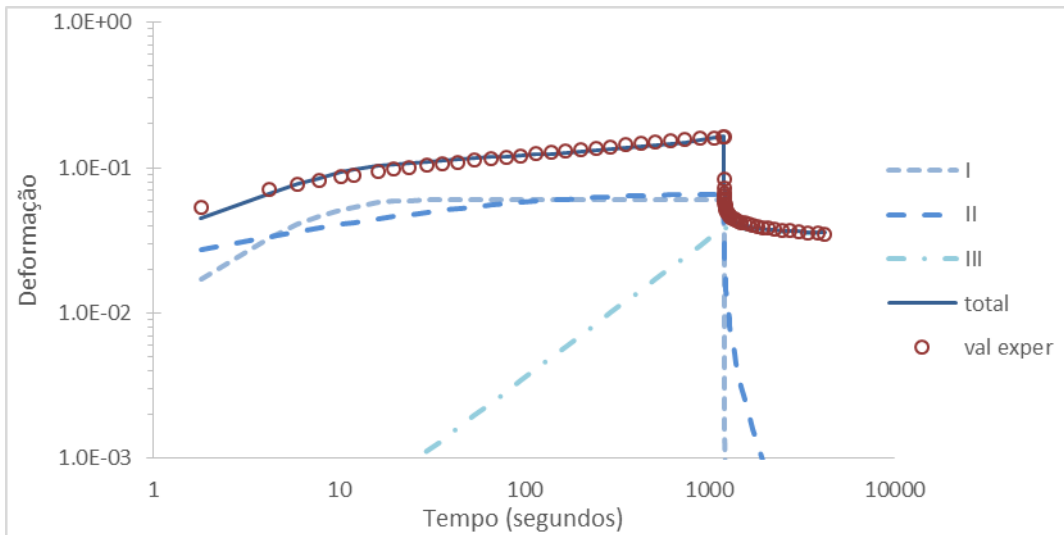


Figura C8 - Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-1 a 60°C.

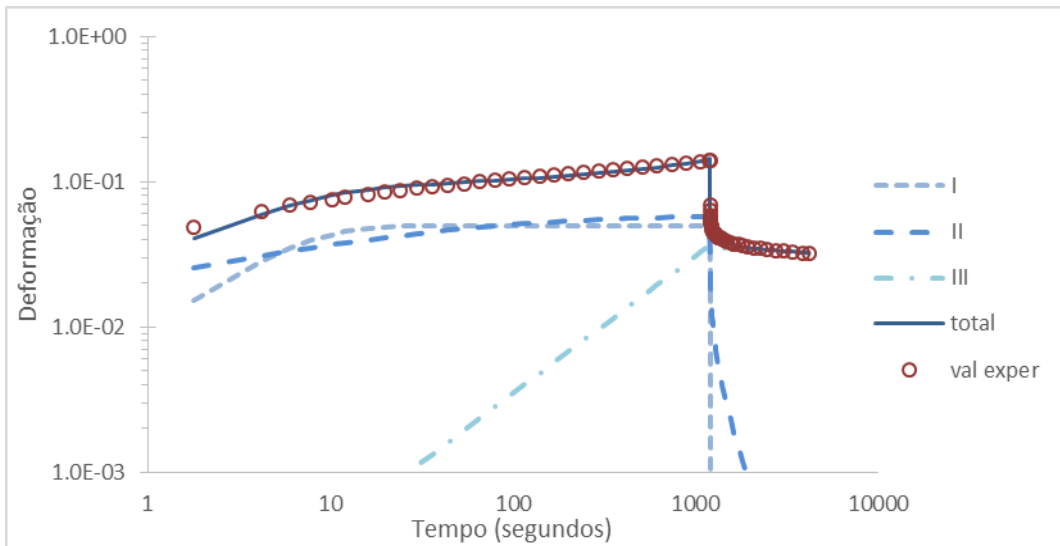


Figura C9- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-2 a 60°C.

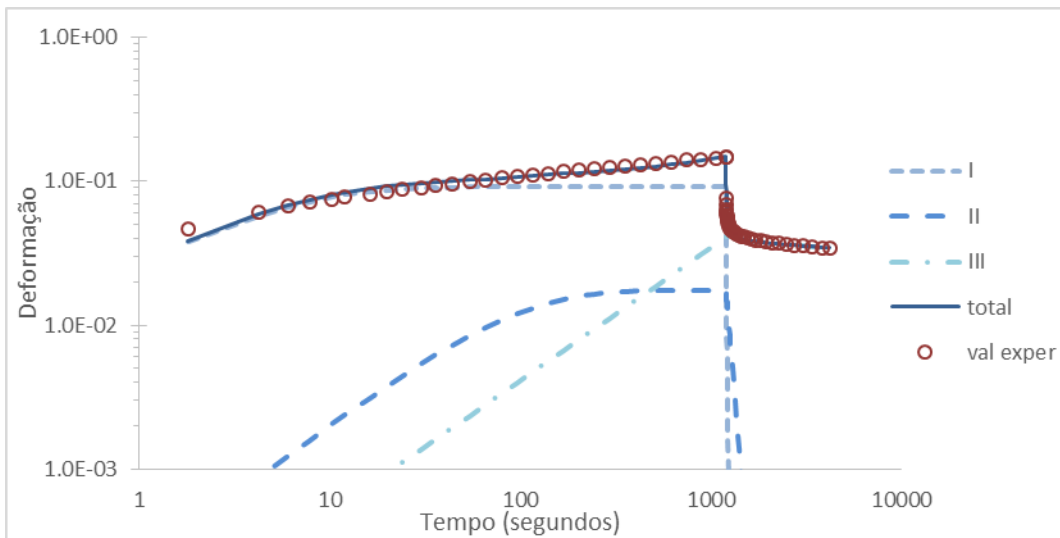


Figura C10- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-3 a 60°C.

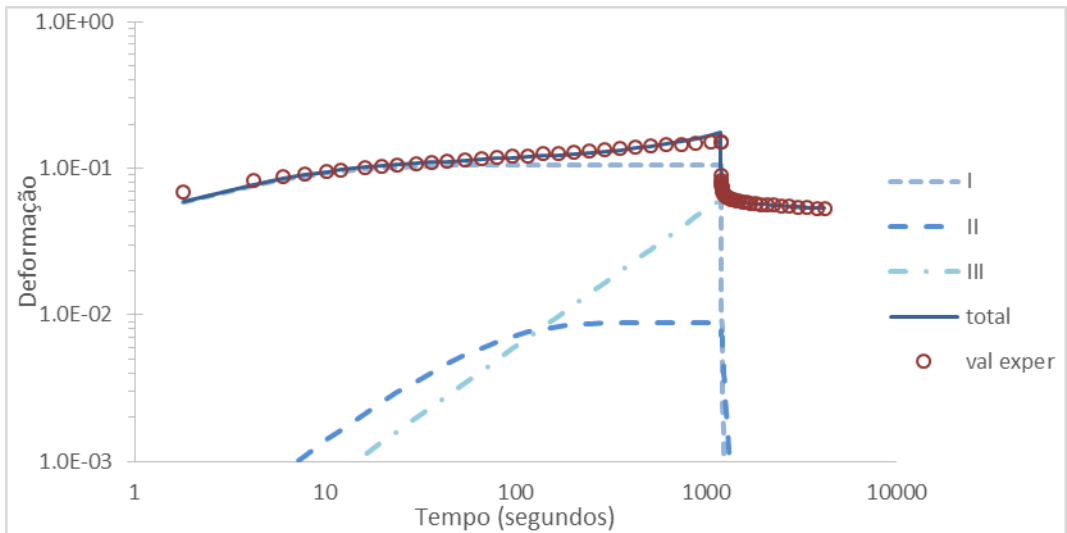


Figura C11- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em AP-1MB a 60°C.

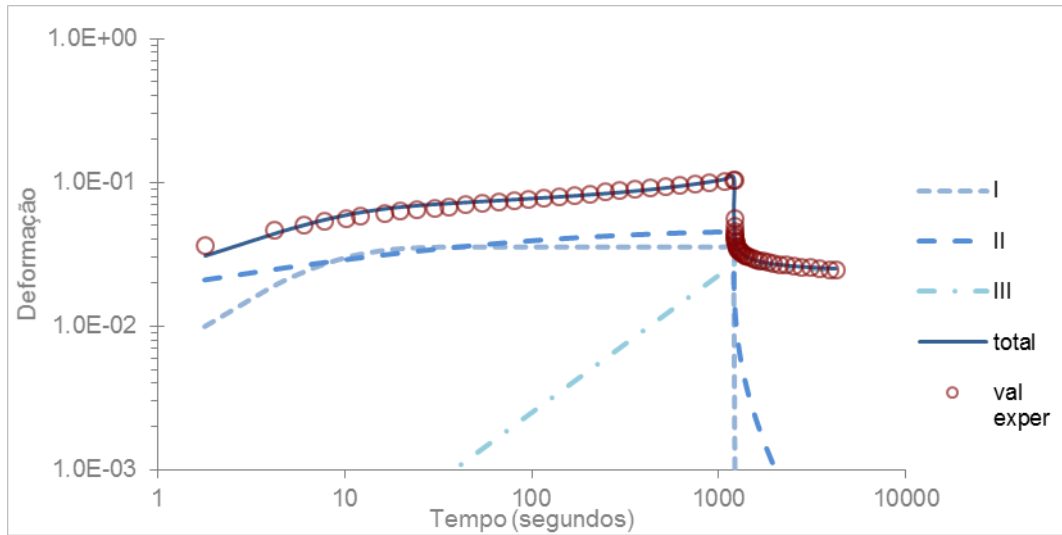


Figura C12- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em Gel a 60°C.

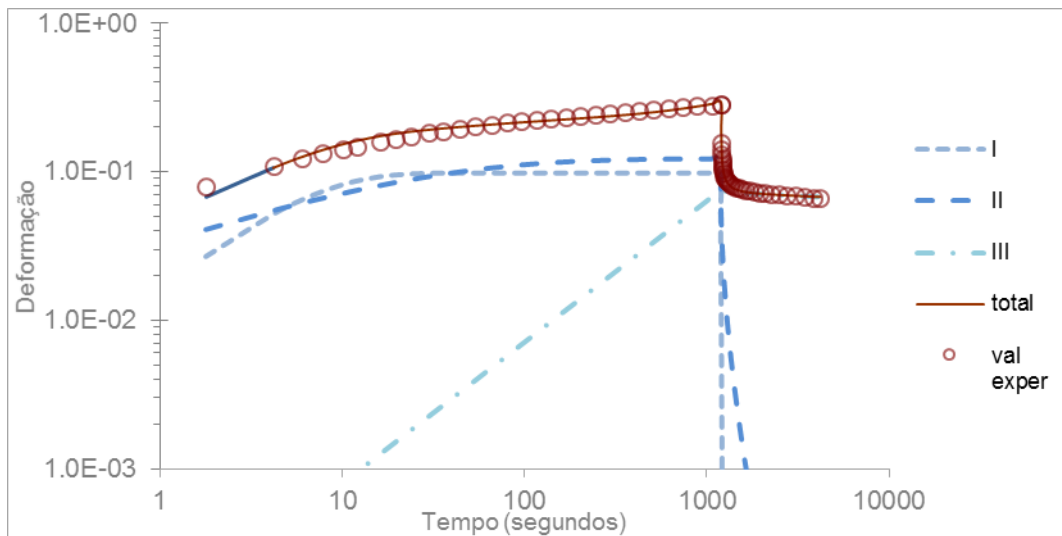


Figura C13 - Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em pele de tubarão a 60°C.

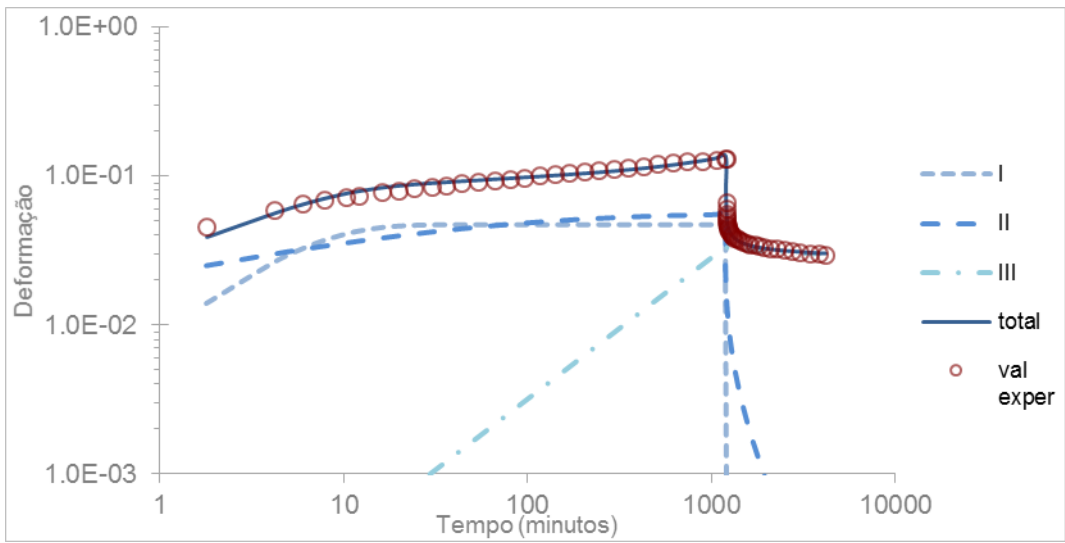


Figura C14- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em Zona lisa a 60°C.

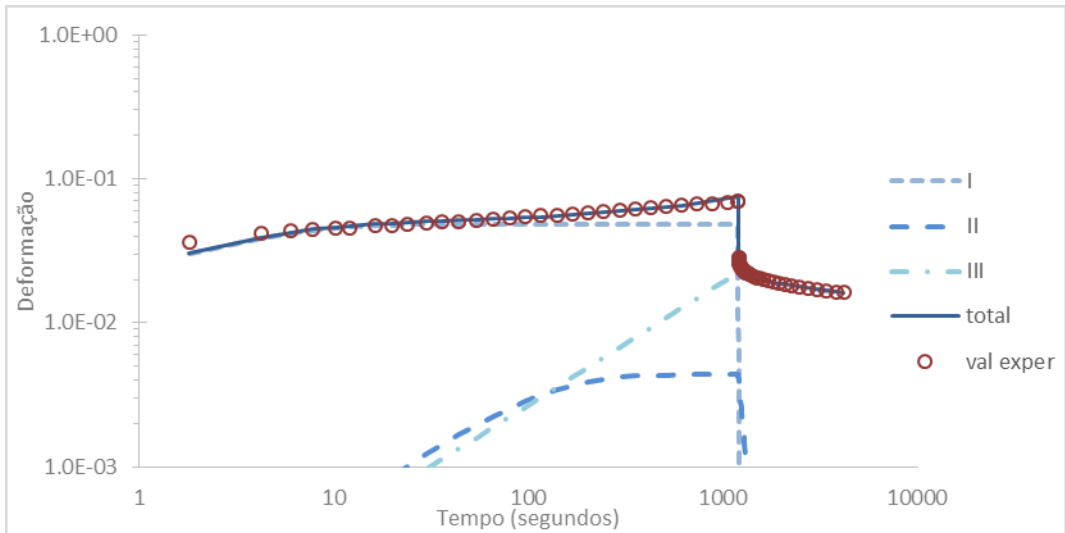


Figura C15- Ajuste de deformação total calculada aos valores experimentais (escala logarítmica) em LDPE a 60°C.

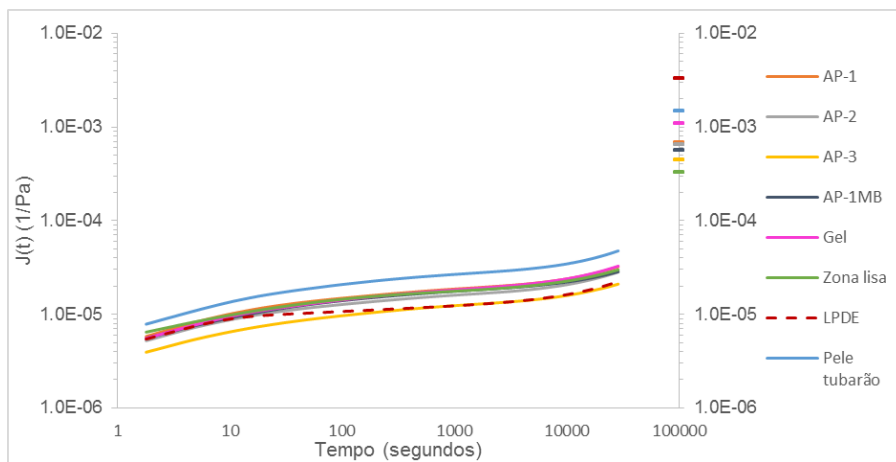


Figura C16 – Susceptibilidade mecânica e de equilíbrio a 35°C.

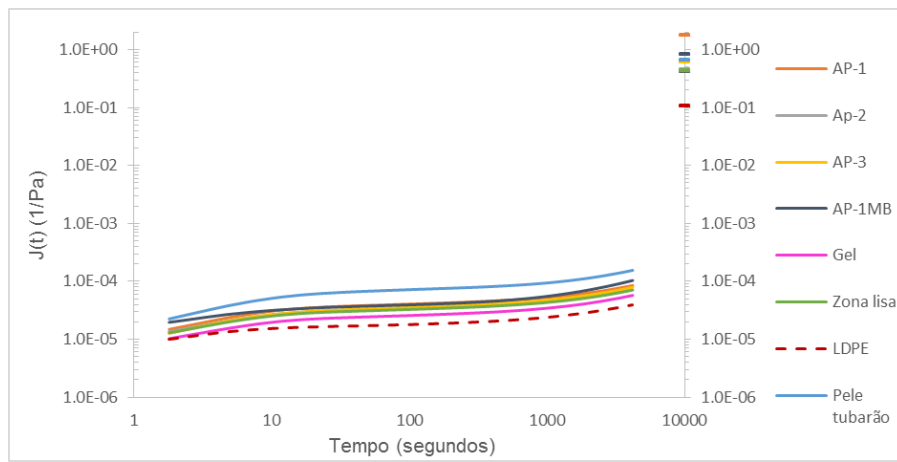


Figura C17- Susceptibilidade mecânica e de equilíbrio a 60°C.