

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

Uédson Alexandre do Nascimento

BLENDAS PEAD/m-PELBD MODIFICADAS COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Campina Grande
Fevereiro/2016

Uédson Alexandre do Nascimento

BLENDAS PEAD/m-PELBD MODIFICADA COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadora: Prof.^a Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande
Fevereiro/2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N244b Nascimento, Uédson Alexandre do.
Blendas PEAD/m-PELBD modificada com argila organofílica /
Uédson Alexandre do Nascimento. – Campina Grande, 2016.
88 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e
Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva".
Referências.

1. Polietileno - Blendas. 2. Blenda Polimérica. 3. PEAD.
4. m-PELBD. 5. Argila Organofílica. I. Silva, Suédina Maria de
Lima. II. Título.

CDU 678.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFPB (1992).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2009)

Uédson Alexandre do Nascimento

BLENDAS PEAD/m-PELBD MODIFICADA COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Aprovado em: 26/02/2016

Suédina M^a de L. Silva

Prof.^a Dra. Suédina Maria de Lima Silva
Orientadora
UAEMa – UFCG

Edcleide Maria Araújo

Prof.^a Dra. Edcleide Maria Araújo
Examinador Interno
UAEMa – UFCG

Tomás Jeferson Alves de Melo

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
UAEMa – UFCG

Daniela de Lourdes A. C. S. Andrade

Pesquisadora Dra. Daniela de Lourdes A. C. S. Andrade
Examinador Externo
UFCG

Carla Ramalho Costa Braga

Pesquisadora Dra. Carla Ramalho Costa Braga
Examinador Externo
UFCG

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Maria Auxiliadora e à minha filha Mariana, pela dedicação, paciência, compreensão, carinho e amor, que me motivaram para a realização deste sonho.

Aos meus pais, José Alexandre (in memoriam) e Albanita, a todos os meus irmãos e familiares, que me incentivaram, apoiaram e inspiraram nesta caminhada até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me permitiu chegar até aqui, me dando força, saúde e coragem para enfrentar os desafios desta vida.

À orientadora, Prof.^a Dra. Suédina Maria de Lima Silva, fonte de inspiração, profissional competente, pela dedicação e paciência a mim dispensados.

Aos professores que ministraram as aulas deste curso; Edcleide Araújo, Jefferson, Laura Hecker, Marcelo Rabello, Rômulo Navarro, Tomás Jeferson, Walman Castro, pela dedicação, competência e companheirismo.

A todos os colaboradores do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA - UFCG, pela dedicação e auxílio na realização das análises.

Ao LAMMEA, Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da UAEM - UFCG, na pessoa de Daniella Bezerra, pela dedicação e auxílio na execução das análises de MEV.

Ao Eng. Diego Fabrício, então aluno de graduação, e ao Eng. Walber Nascimento, doutorando, pela amizade, dedicação e auxílio, na preparação dos compostos e análises executadas neste trabalho.

Aos amigos Alexandre Markan, Olindo Ribeiro e Pedro Sanches, da empresa Alpha Plast de Pernambuco, pela colaboração na permissão para conhecer um pouco do processo produtivo da empresa e pela cessão de amostras de resinas de PEAD.

RESUMO

Neste trabalho, blendas de polietileno de alta densidade com polietileno linear de baixa densidade metalocênico, PEAD/m-PELBD, foram preparadas empregando uma extrusora dupla rosca, cônica, contrarotacional interpenetrante e os efeitos do tipo e do teor do m-PELBD nas propriedades de impacto e de tração foram estudados. A blenda PEAD/m-PELBD com melhor relação de propriedades, tenacidade/rigidez, foi modificada com argila montmorilonita organofílica comercial Cloisite 20A, nos teores de 1, 3, 5 e 10 pcr, visando à obtenção de um híbrido com propriedades comparáveis, particularmente, em processamento e tenacidade/rigidez, às da resina de PEAD importada, PEAD Dowlex IP-10262, utilizada para fabricação de embalagens injetadas para o envase e transporte de produtos químicos perigosos. De acordo com os resultados da caracterização mecânica (impacto e tração), ficou evidenciado que o tipo e o teor de m-PELBD influenciaram nestas propriedades. Dentre os m-PELBDs estudados, Flexus 7200 e Flexus 9200, o Flexus 7200 resultou na melhor relação de propriedades e dentre os teores avaliados (10, 17 e 25%), o teor de 17% foi mais efetivo. A blenda PEAD/17% m-PELBD, blenda 7217, apresentou resistência à tração no escoamento comparável a da resina importada; resistência ao impacto 57,7% superior e módulo elástico 23,6% inferior. Como a rigidez da blenda 7217 foi inferior à da resina importada, a mesma foi modificada com a argila Cloisite 20A. De acordo com os dados de difratometria de raios X (DRX), a incorporação da argila à blenda 7217, em todos os teores estudados, não resultou na formação de nanocompósitos. Apesar disso, as propriedades de cristalinidade (determinada por calorimetria exploratória diferencial – DSC) e de estabilidade térmica (determinada por termogravimetria - TGA) da blenda 7217 modificada com 10 pcr de argila (7217AO-10), foram superiores as da blenda pura. A resistência à tração foi mantida, a resistência ao impacto diminuiu e o módulo elástico aumentou, em relação a blenda pura. Em comparação com a resina importada, a resistência à tração do híbrido 7217AO-10 foi 8% superior, a resistência ao impacto foi 12% inferior e o módulo elástico 7% inferior. De forma geral, a blenda 7217, modificada com 10 pcr de argila, apresentou processabilidade e propriedades mecânicas comparáveis as da resina importada (PEAD Dowlex IP-10262).

Palavras-chave: Blenda Polimérica. PEAD. m-PELBD. Argila Organofílica.

ABSTRACT

Blends of high density polyethylene with metallocene linear low density polyethylene, HDPE/m-LLDPE, were prepared by melt compounding in a twin-screw extruder. The m-LLDPE type and content effects on impact and tensile properties were studied. According to the results, these parameters influenced the properties of m-LLDPE. The blend prepared with m-LLDPE Flexus 7200 with the 17% concentration (7217 blend) showed the best properties. However, their hardness was lower than the HDPE Dowlex IP-10262 resin, used for dangerous chemicals transport containers manufacture. The 7217 blend was modified with organophilic montmorillonite (Cloisite 20A organoclay). The diffraction X-ray data (XRD) showed that the 7217 blend modification, with organoclay, on all studied concentrations, did not result in nanocomposites. Nevertheless, the crystallinity properties (determined by differential scanning calorimetry – DSC) and thermal stability (determined by thermogravimetric analysis – TGA) of the 7217 blend, modified with 10 phr of organoclay (7217AO-10) were higher than the pure blend. In addition, the modified blend showed decreased impact resistance, increased elastic modulus and the same tensile strength. As compared to Dowlex IP-10262 HDPE, the tensile strength of 7217AO-10 hybrid was 8% higher, the impact strength was 12% lower and the elastic modulus was 7% lower. In general, the processability and mechanical properties of 7217 blend, modified with 10phr of Cloisite 20A, were similar to that HDPE Dowlex IP-10262. Therefore, this hybrid has great use potencial for dangerous chemicals transport containers manufacture, replacing the HDPE Dowlex IP-10262 resin.

Keywords: Polymer blend. HDPE. m-LLDPE. Organoclay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da cadeia molecular do (a) PEAD, (b) PEBD e (c) PELBD. Adaptado de: (Peacock, 2000; Cheng <i>et al.</i> , 2011).	20
Figura 2 - Diagrama típico propriedade versus composição em misturas poliméricas binárias. Fonte: (Mano, 2000).	28
Figura 3 - Estrutura de duas lamelas da montmorilonita (Ray e Okamoto, 2003)	36
Figura 4 - Microestrutura de compósitos, (a) Fase separada (microcompósito), (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. Adaptado de: (Hussain <i>et al.</i> , 2006; Mittal, 2009).	40
Figura 5 - Micrografias de MET de (a) nanocompósito esfoliado, (b) nanocompósito intercalado e (c) não-intercalado (fase separada) ou microcompósito. Adaptado de: Mittal (2009).	42
Figura 6 - Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em matriz polimérica com correspondentes resultados de DRX e MET (Paul e Robeson, 2008).	43
Figura 7 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, 2M2HT, usado na modificação orgânica da Cloisite 20A. Adaptado de: http://www.scprod.com/product_bulletins.asp	53
Figura 8 - Estrutura Molecular do PEAD-g-MA. Adaptado de: (Passador, F. R <i>et al.</i> , 2012).	53
Figura 9 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 na resistência ao impacto Izod do PEAD JV060U (PEAD).	60
Figura 10 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 na resistência à tração no escoamento do PEAD JV060U (PEAD).	61
Figura 11 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 no módulo elástico na tração do PEAD JV060U (PEAD).	62
Figura 12 – Difractogramas da argila Cloisite 20A, da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 2 a 30°	63
Figura 13 - Difractogramas da argila Cloisite 20A, da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 2 a 12°	65

Figura 14 - Difractogramas da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 14 a 30°.	66
Figura 15 –Curvas DSC de fusão (a) e de cristalização (b) da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A.	67
Figura 16 – Cristalização relativa da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A.	68
Figura 17 - Temperatura de decomposição térmicas dos híbridos.	69
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos, na região próximo ao vértice do entalhe do corpo de prova de impacto (aumento 2000x): (a) Blenda 7217 (b) Híbrido 7217AO-1 (c) Híbrido 7217AO-3 (d) Híbrido 7217AO-5 (e) Híbrido 7217AO-10.	72
Figura 19 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A na resistência ao impacto Izod da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).	73
Figura 20 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A na resistência à tração no escoamento da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).	75
Figura 21 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A no módulo elástico da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de controle e de referência do PEAD JV060U (Braskem, 2013a).....	49
Tabela 2 - Propriedades de controle e de referência do m-PELBD Flexus 9200 (Braskem, 2013c).....	50
Tabela 3 - Propriedades de controle e de referência do m-PELBD Flexus 7200 (Braskem, 2013b).....	51
Tabela 4 - Propriedades de controle e de referência do PEAD Dowlex IP-10262.	52
Tabela 5 – Nomenclatura das blendas PEAD/m-PELBD preparadas.	55
Tabela 6 – Nomenclatura dos híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT preparados.	55
Tabela 7 – Resultados de DRX da argila C20A e dos híbridos.....	64
Tabela 8 – Resultados de Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c), Entalpia de Fusão Cristalina (ΔH_m), Entalpia de Cristalização (ΔH_c) e Grau de Cristalização (X_c).	67
Tabela 9 - Resultados de temperatura de início de decomposição térmica, temperatura máxima e com 10% e 50% de perda de massa.....	70
Tabela 10 - Condição de Injeção dos Corpos de Prova.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATG - Análise Termogravimétrica
BC – Concentração de Ramificação (Branch Content)
C20A – Argila Organofílica Cloisite 20A
CD – Distribuição da Composição (Composition Distribution)
CTC - Capacidade de Troca de Cátions
DMA – Análise Dinâmico-Mecânica
DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DRI - Índice Dow de Reologia
DRX – Difractometria de Raios X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
E-BA-MAH - Terpolímero Etileno - Butil Acrilato – Anidrido Maleico
E-MA-GMA – Etileno - Acrilato de Metila - Metacrilato de Glicidila
E-MA-GMA - Terpolímero Etileno - Acrilato de Metila - Glicidil Metacrilato
EOC - Elastômeros Metalocênicos à base de Etileno/1-octeno
EPDM - Copolímero Etileno/Propileno/Dieno
EPR - Borracha Etileno/Propileno
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
HBPE - Polietilenos Lineares de Cadeias Levemente (slightly long-chain branched Polyethylene)
High-BC - Alta Concentração de Ramificações
I.F. – Índice de Fluidez
IBCs - Contentores Intermediários para Granéis
IPN - Reticulados Poliméricos Interpenetrantes
LCB - Ramificações de Cadeias Longas (Long Chain Branches)
Low-BC - Baixa Concentração de Ramificações
MA – Anidrido Maleico (Maleic Anhydride)
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI - Índice de Fluidez (Melt Flow Index)
MMT - Montmorilonita
 M_n – Massa Molar Numérica Média

m-PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade obtido pelo processo metalocênico

M_w – Massa Molar Ponderal Média

MWD – Distribuição de Massa Molar (Molecular Weight Distribution)

NC - Nanocompósitos

OMMT - Montmorilonita Organofílica

PE - Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEAD-g-MA – Polietileno de Alta Densidade Graftizado com Anidrido Maleico

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEBD-g-MA - Polietileno de Baixa Densidade Graftizado com Anidrido Maleico

PE-g-MA – Polietileno Graftizado com Anidrido Maleico

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PELBD-g-MA – Polietileno Linear de Baixa Densidade Graftizado com Anidrido Maleico

PEUAPM - Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PEUBD - Polietileno de Ultra Baixa Densidade

PNCs – Nanocompósitos Poliméricos (Polymeric Nanocomposites)

PP – Polipropileno

PP-g-MA – Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico

RFTA – Resistência ao Fissuramento Sob Tensão Ambiental

SCB - Ramificações de Cadeias Curtas (Short Chain Branches)

SCG - Lento Crescimento da Fissura (Slow Crack Growth)

T - Temperatura Absoluta

T_g - Transição Vítreia

T_m - Temperatura de Fusão

ZN-PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade obtido pelo processo Ziegler-Natta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Polietileno.....	19
2.1.1	Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	20
2.1.2	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	21
2.1.3	Polietileno Linear de Baixa Densidade Ziegler-Natta (ZN-PELBD).....	22
2.1.4	Polietileno Linear de Baixa Densidade Metallocênico (m-PELBD).....	23
2.2	Blendas Poliméricas.....	24
2.2.1	Miscibilidade de Blendas Poliméricas.....	25
2.2.2	Compatibilidade de Blendas Poliméricas.....	27
2.2.3	Blendas Poliméricas PEAD/PELBD.....	29
2.3	Estrutura e Propriedades de Silicatos em Camadas	34
2.4	Nanocompósitos Poliméricos	37
2.4.1	Estrutura e Caracterização de Nanocompósitos	39
2.4.2	Preparação de Nanocompósitos.....	43
2.4.3	Nanocompósitos de PEAD/PELBD/argila organofílica	44
3	MATERIAIS E MÉTODO.....	49
3.1	Materiais.....	49
3.1.1	Polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U	49
3.1.2	Polietileno linear de baixa densidade (m-PELBD) Flexus 9200.....	50
3.1.3	Polietileno linear de baixa densidade (m-PELBD) Flexus 7200.....	50
3.1.4	Polietileno linear de alta densidade (PEAD) Dowlex IP-10262.....	51
3.1.5	Argila Organofílica Cloisite 20A (C20A).....	52
3.1.6	Agente Compatibilizante Polybond 3009	53
3.2	Métodos	53
3.2.1	Preparação das Blendas PEAD/m-PELBD.....	53
3.2.2	Preparação do Concentrado de Argila.....	54
3.2.3	Preparação dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A	54
3.2.4	Caracterização das Amostras.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização das Blendas PEAD/m-PELBD.....	59
4.1.1	Influência da Concentração do m-PELBD na Resistência ao Impacto Izod do PEAD.....	59
4.1.2	Influência da Concentração do m-PELBD nas Propriedades Tênséis do PEAD. 60	

4.2	Caracterização dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT	63
4.2.1	Difratometria de Raios X (DRX) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT	63
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A	66
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A	69
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A	70
4.2.5	Propriedades Mecânicas dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A	72
5	CONCLUSÕES	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos polímeros mais utilizados para a produção de embalagens para envase de produtos químicos perigosos, devido a sua excelente resistência química, propriedades de tração e dureza (Coutinho *et al.*, 2003; Vasile e Pascu, 2005). No entanto, muitas vezes não pode ser utilizado na forma original, pois embora apresente boas propriedades de resistência à tração e ductilidade a temperatura ambiente, sob condições severas de alta pressão, baixa temperatura e altas velocidades de deformação, torna-se quebradiço (Guimarães *et al.*, 2002), o que limita seu uso, para tal aplicação na forma não modificada.

Para melhorar sua resistência ao impacto (tenacidade) a baixas temperaturas, o PEAD é frequentemente misturado com elastômeros, formando uma blenda polimérica heterogênea, como por exemplo, elastômeros metalocênicos à base de etileno/1-octeno (EOC), copolímero etileno/propileno/dieno (EPDM) e borracha etileno/propileno (EPR) (Greco *et al.*, 1987; Bartczak *et al.*, 1999; Guimarães *et al.*, 2002; Farah *et al.*, 2003; Adhikari *et al.*, 2007; Adhikari, 2013; Stelescu *et al.*, 2013). A tenacificação do PEAD com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) também tem sido conduzida por vários pesquisadores (Gupta *et al.*, 1992; 1994; Alamo *et al.*, 1997; Zhao *et al.*, 1997; Lee e Jho, 1998; Rana, 1998; Schellenberg e Fienhold, 1998; Bischel *et al.*, 2000; Choi, 2000; Liu *et al.*, 2002; Hussein, 2003; 2004; 2005; Hameed e Hussein, 2006; 2007; Liang *et al.*, 2008; Munaro e Akcelrud, 2008; Al-Shamrani, 2010).

As vantagens das misturas de PEAD/PELBD incluem, por exemplo, as melhorias na resistência ao impacto a baixas temperaturas, propriedades ópticas, propriedades reológicas e o comportamento mecânico global (Hussein, 2003; Hameed e Hussein, 2006; Munaro e Akcelrud, 2008). Contudo, a maioria dos estudos que tratam de blendas de PEAD/PELBD empregam o PELBD preparado com catalisador Ziegler-Natta (ZN-PELBD) (Gupta *et al.*, 1992; 1994; Alamo *et al.*, 1997; Zhao *et al.*, 1997; Lee e Jho, 1998; Rana, 1998; Schellenberg e Fienhold, 1998; Choi, 2000; Abu-Sharkh *et al.*, 2004; Liang *et al.*, 2008; Munaro e Akcelrud, 2008). Um número menor de estudos têm feito uso de PELBD produzidos com catalisadores metalocênicos (m-PELBD) para preparar blendas com PEAD (Gupta *et*

al., 1994; Lee e Jho, 1998; Liu *et al.*, 2002; Hussein, 2003; 2004; 2005; Hameed e Hussein, 2006; 2007; Al-Shamrani, 2010).

Os catalisadores Ziegler-Natta são conhecidos pela sua heterogeneidade estrutural, produzindo polímeros com quantidades substanciais tanto de baixo quanto de alto grau de comonômero incorporado. Por outro lado, os catalisadores metalocênicos, catalisadores de sítio único, produzem polímeros com distribuição de ramificações quase uniforme. Assim, o problema com a incorporação de comonômeros heterogêneos e frações de baixa e de alta massa molar é significativamente reduzido (Tanem e Stori, 2001; Zhang *et al.*, 2001; Abu-Sharkh *et al.*, 2004).

Mesmo que misturas de PEAD com m-PELBD resultem em melhoria na processabilidade e aumento da tenacidade do PEAD, a incorporação de m-PELBD ao PEAD provoca queda na rigidez do mesmo (redução do módulo elástico), limitando o emprego deste tipo de blenda (PEAD/m-PELBD) na preparação de embalagens para envase e transporte de produtos químicos perigosos, que atendam aos requisitos da norma ANTT 420 (Anexo I). Uma alternativa de fácil aplicação técnica e de custo competitivo, se comparado ao emprego de uma resina de referência importada, é a incorporação de argila organofílica a esta blenda, visando preparar uma formulação com boa processabilidade e um boa relação de propriedades (tenacidade/rigidez).

Embora estudos sobre sistemas híbridos PEAD/PELBD/argila organofílica tenham sido realizados (Bonilla-Blancas *et al.*, 2008; Morales *et al.*, 2010; Passador *et al.*, 2012; Passador *et al.*, 2012; Wolski, 2012; Passador *et al.*, 2013; Richart, 2013; Passador *et al.*, 2014) nestas pesquisas o efeito da argila organofílica nas propriedades de tenacidade/rigidez de blendas PEAD/m-PELBD não foi avaliado. Além disso, as propriedades finais dos produtos obtidos a partir de híbridos PEAD/m-PELBD/argila organofílica estão intimamente relacionadas à morfologia desses materiais desenvolvida durante o processamento, a qual é afetada pelos parâmetros moleculares do m-PELBD como quantidade de ramificação, tipo de ramificação, distribuição de composição, massa molar relativa e distribuição de massa molar; tipo e teor de argila organofílica; condições de processamento e sequência de mistura dos componentes constituintes do sistema. Neste sentido, uma melhor compreensão destes fatores pode motivar a formulação de novos materiais para o envase e transporte de produtos químicos perigosos.

Neste trabalho, blendas de PEAD/m-PELBD foram preparadas empregando uma extrusora dupla rosca, cônica, contrarrotacional interpenetrante e os efeitos do tipo e do teor de m-PELBD nas propriedades de impacto e de tração foram estudados. Outro objetivo foi modificar a blenda PEAD/m-PELBD, que apresentou melhor relação de propriedades de tração e de impacto, com argila montmorilonita organofílica comercial visando a obtenção de uma blenda otimizada com propriedades comparáveis, particularmente, em processamento e tenacidade/rigidez, a uma resina de referência importada, usualmente utilizada para fabricação de embalagens injetadas para o envase e transporte de produtos químicos perigosos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Os polietilenos podem ser classificados pela densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Também podem ser classificados como polietilenos lineares e ramificados. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos (Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003).

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)

A Figura 1 ilustra uma representação esquemática dos três tipos mais comercializados de polietilenos (PEAD, PEBD e PELBD).

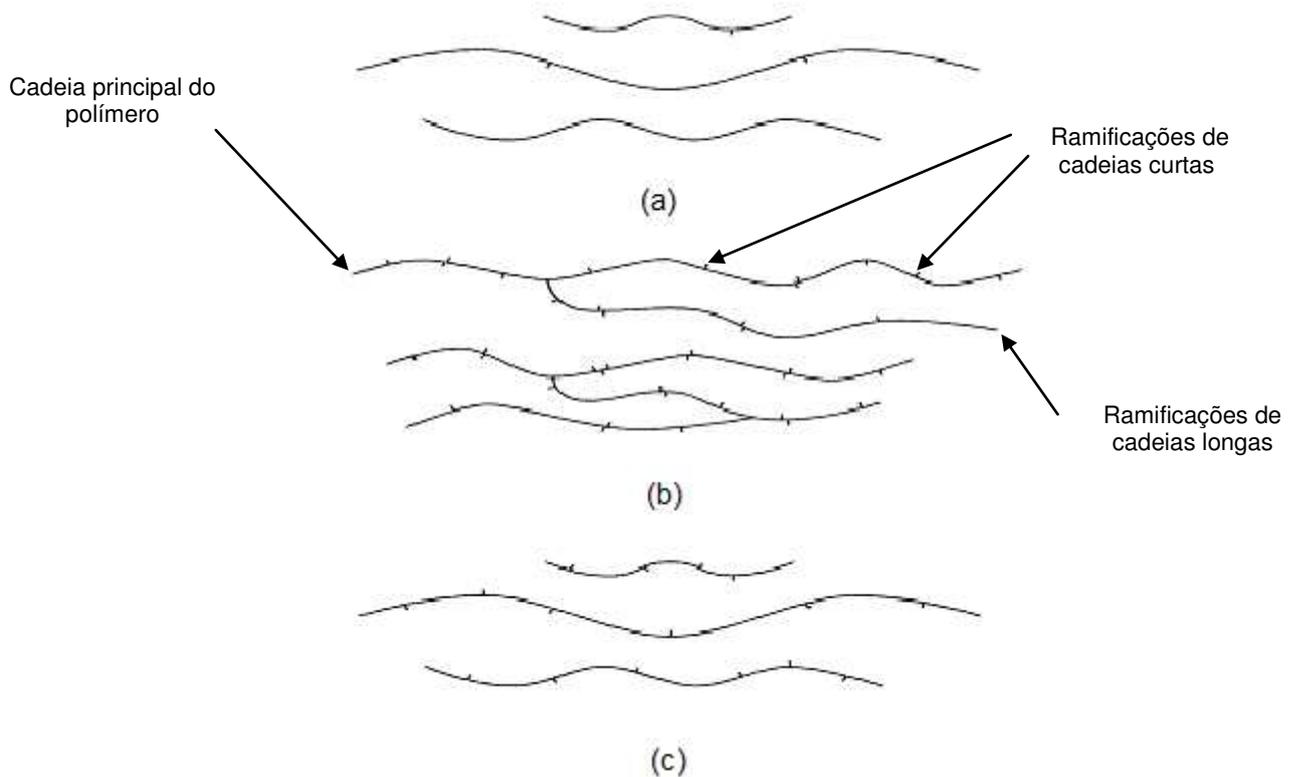


Figura 1 - Representação esquemática da cadeia molecular do (a) PEAD, (b) PEBD e (c) PELBD. Adaptado de: (Peacock, 2000; Cheng *et al.*, 2011).

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD é um polímero essencialmente linear, altamente cristalino (75 a 95%), com densidade variando entre $0,941\text{g/cm}^3$ e $0,970\text{g/cm}^3$. É um material versátil que oferece uma elevada relação de custo/benefício em comparação com outros polímeros e materiais alternativos, tais como vidro, metal ou papel. Pode ser processado por injeção, extrusão, compressão, rotomoldagem, termoformagem, etc., para fabricação de caixas, engradados, paletes, baldes, bacias, brinquedos, tampas, frascos, potes, etc. (Peacock, 2000; Vasile e Pascu, 2005; Malpass, 2010).

De acordo com os três parâmetros básicos (massa molar, distribuição de massa molar e cristalinidade), as resinas de PEAD podem ser ou não adequadas para cada processo de transformação. Para o caso de resinas para o processo de injeção, a massa molar deve ser baixa, para favorecer o preenchimento da cavidade do molde, e a distribuição de massa molar deve ser estreita para evitar problemas de empenamento e contração das peças (Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003).

O PEAD apresenta aspecto de cera, inércia química, rigidez, dureza, resistência mecânica, ponto de amolecimento relativamente alto, excelentes propriedades de isolamento elétrico (apolar), ótima barreira ao vapor d'água, estabilidade dimensional, resistência à esterilização, fácil processabilidade e extraordinária reciclabilidade. Na medida em que a massa molar aumenta, melhorias na resistência ao impacto e ao fissuramento sob tensão ambiental são obtidas. O PEAD é estável às soluções aquosas de ácidos e alcoóis e instável ao ácido nítrico e sulfúrico concentrados, ao tetracloreto de carbono e ao bissulfeto de carbono, dentre outros (Peacock, 2000; Vasile e Pascu, 2005).

Quanto à utilização ou não de comonômeros (propeno e buteno), os PEADs podem ser classificados em homopolímeros e copolímeros. Os homopolímeros apresentam maior rigidez e menor resistência mecânica e não empregam comonômeros no processo de polimerização. Por outro lado, os copolímeros são produzidos na presença de pequenas concentrações de comonômeros (por exemplo, propeno e 1-buteno) e são mais flexíveis e mais resistentes ao fissuramento sob tensão ambiental e ao impacto do que os homopolímeros (Peacock, 2000).

2.1.2 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é assim chamado porque contém concentrações significativas de ramificações que dificultam o processo de cristalização, resultando em densidades relativamente baixas (Peacock, 2000; Ram, 2013). O PEBD é produzido sob alta pressão e alta temperatura via processo de iniciação por radicais livres (tais como peróxidos e oxigênio) e contém algumas ramificações de cadeias longas, que podem ser tão longas quanto à cadeia principal, e por ramificações de cadeias curtas que consistem principalmente de grupos n-butila e etila (Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003). As numerosas ramificações características do polietileno de baixa densidade inibem a sua capacidade para cristalizar, reduzindo a densidade da resina em relação ao polietileno de alta densidade. As resinas de polietileno de baixa densidade têm tipicamente densidades no intervalo de 0,900-0,940 g/cm³ (Peacock, 2000).

Os PEBDs são produzidos pela tecnologia de processo tubular ou reator autoclave com agitação. Pelo processo autoclave, podem-se produzir resinas de PEBD tendo uma ampla faixa de distribuição de massa molar e menor concentração de cadeias longas, em comparação com o processo tubular. As ramificações de cadeias longas têm uma forte influência na distribuição de massa molar e conseqüentemente nas propriedades das resinas, tais como processabilidade, resistência do fundido e propriedades ópticas do filme. As ramificações de cadeias curtas perturbam o empacotamento das cadeias e são as principais responsáveis pela redução da temperatura de fusão e da densidade dos cristais (Peacock, 2000; Ram, 2013).

Os PEBDs estão comercialmente disponíveis em uma ampla variedade de massa molar, distribuição de massa molar, concentração de ramificações de cadeia curta e de cadeia longa, e faixa de densidade. Suas propriedades térmicas e mecânicas são fortemente dependentes da massa molar, distribuição da massa molar, concentração das ramificações e densidade (Peacock, 2000).

2.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade Ziegler-Natta (ZN-PELBD)

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é o nome genérico para copolímeros de etileno com uma α -olefina. Os comonômeros mais frequentemente usados são o 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Os PELBDs preparados pelo processo catalítico convencional Ziegler-Natta (ZN-PELBD), exibem alta heterogeneidade na distribuição intermolecular de comonômeros, ao longo da cadeia molecular do polímero. As ramificações estão, preferencialmente, localizadas nas cadeias moleculares de menor tamanho. As resinas de PELBD também podem conter pequenos níveis de ramificações de cadeias longas, mas não no mesmo nível de ramificação encontrada em um PEBD. Assim, um PELBD comporta-se como se fosse uma mistura de moléculas lineares de mais alta massa molar e moléculas de baixa massa molar ramificadas. As ramificações impedem a cristalização, em certa medida, reduzindo a densidade em relação ao PEAD. O resultado é uma faixa de densidades variando de cerca 0,900-0,940 g/cm³. Um típico intervalo médio de ramificações ao longo da cadeia principal situa-se na faixa 25-100 CH₃/1000 C (átomos de carbono) (Ram, 1997; Mark, 1999; Peacock, 2000).

O PELBD difere do PEBD, principalmente pela falta de ramificações de cadeia longa e por uma distribuição de massa molar mais estreita. Os PELBDs estão comercialmente disponíveis em uma ampla variedade de índices de fluidez (IF) e faixas de densidade (Harper, 2000; Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003). As propriedades dos PELBDs são dependentes da massa molar, distribuição de massa molar, tipo e concentração de comonômero. Os PELBDs são materiais de baixo custo, possuem flexibilidade, alta resistência ao impacto, baixa temperatura de fratura frágil, boa resistência química a ácidos e solventes aquosos, boas propriedades dielétricas, boa soldabilidade e melhores propriedades térmicas, resistência ao fissuramento sob tensão ambiental e propriedades de barreira ao vapor d'água, quando comparados aos PEBDs. Algumas limitações de uso incluem a baixa resistência a agentes oxidantes; alifáticos, aromáticos e líquidos polares e solventes clorados. Quando comparados aos PEBDs, os PELBDs são relativamente mais difíceis de processar por extrusão, devido à sua mais estreita distribuição de massa molar e possuem propriedade ótica de transparência inferior (Coutinho *et al.*, 2003).

2.1.4 Polietileno Linear de Baixa Densidade Metalocênico (m-PELBD)

A tecnologia catalítica de polimerização metalocênica está baseada, principalmente, no grupo IV dos metais de transição (principalmente titânio e zircônio, rodeado por um par de moléculas cíclicas de alquila) e requer um coativador que, tipicamente, é um metil-aluminoxano, mas certos ácidos contendo ânions não coordenados também funcionam bem. (Brydson, 1999; Mark, 1999; Kaminsky, 2001). Esta família de copolímeros poliolefínicos apresenta uma significativa diferença da microestrutura de cadeia, quando comparado ao PELBD convencional (ZN-PELBD). As características catalíticas de sítio único dos metallocenos são conhecidas por produzirem materiais tendo uma distribuição mais estreita de massa molar ($M_w/M_n \sim 2,0$), com uma distribuição essencialmente aleatória de comonômeros e estreita distribuição da composição. Os comonômeros mais frequentemente usados comercialmente são o 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Quando comparados aos ZN-PELBDs, os m-PELBDs são relativamente mais difíceis de processar devido a sua estreita distribuição de massa molar. O m-PELBD

copolímero baseado em comonômero 1-octeno, apresenta melhor processabilidade devido à sua mais longa ramificação de cadeia. As mais longas ramificações de cadeia são também responsáveis pela melhor resistência do fundido para os m-PELBDs. Além da massa molar e distribuição da massa molar, as propriedades térmicas e mecânicas dos m-PELBDs dependem do tipo e concentração de comonômero e distribuição da composição. Os m-PELBDs estão comercialmente disponíveis em uma ampla faixa de índices de fluidez e densidades (Brydson, 1999; Mark, 1999; Coutinho *et al.*, 2003).

2.2 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou copolímeros, nas quais o conteúdo de um dos componentes é maior que 2% em massa (Utracki, 1998). As blendas poliméricas constituem cerca de 36% em massa do consumo total dos polímeros e seu consumo continua a aumentar. Cerca de 65% das misturas e blendas poliméricas são produzidas por fabricantes de polímeros, 25% por empresas de composição e os 10% restantes pelos transformadores (Utracki, 2002).

As razões para aplicação de uma blenda polimérica variam desde a modificação de uma resina específica para melhoria de propriedades como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, resistência química, propriedades de barreira, resistência à abrasão, retardância de chama, ou melhoria na processabilidade, redução de custos em substituição a resinas de engenharia, dentre outras (Harper, 2000; Utracki e Wilkie, 2014).

Blendas poliméricas podem ser obtidas por três processos básicos (Utracki e Wilkie, 2014):

- Solução – Dissolução dos polímeros, separadamente, em um solvente comum e posterior mistura em proporções desejadas, seguida pela evaporação do solvente.
- Reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) - Dois polímeros são reticulados em presença um do outro, sem que haja qualquer reação química entre eles.

- Mistura mecânica - As misturas mecânicas (blenda mecânica) em geral são obtidas a partir de polímeros total ou parcialmente fundidos, sob cisalhamento.

2.2.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são materiais que oferecem uma combinação atraente ou equilíbrio de propriedades, muitas vezes não disponíveis em um único polímero; no entanto, a maioria dos pares de polímero são termodinamicamente imiscíveis, e exibem, frequentemente, uma morfologia de fase instável durante o processo de fusão, resultando em um material com baixo desempenho mecânico. A imiscibilidade resulta do fato de que a mistura entre os segmentos de dois polímeros é energeticamente desfavorável e a entropia da mistura é demasiado pequeno para alcançar força motriz suficiente para miscibilidade (Utracki e Favis, 1989; Utracki, 1998; Robeson, 2007; Paul e Tiwari, 2014).

A blenda é dita miscível quando se tem uma mistura íntima de segmentos moleculares, não havendo segregação de fases. Ela é caracterizada por uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Entretanto, ter uma única T_g não significa, necessariamente, que a blenda seja miscível, pois as T_g 's dos componentes individuais podem ser muito próximas. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. Os princípios da termodinâmica de soluções para líquidos de baixa massa molar descrevem como ocorrem estas situações de mistura. No caso dos polímeros o único fator que afeta a termodinâmica das misturas, comparados a outros sistemas, é a elevada massa molar dos componentes (Paul e Newman, 1978; Harper, 2000; Goh, 2014).

As blendas poliméricas (assim como misturas de baixa massa molar) podem apresentar miscibilidade ou separação de fase em vários níveis de mistura entre seus extremos (por exemplo, miscibilidade). O comportamento termodinâmico de equilíbrio de fases em misturas é governado pela energia livre de mistura, através da equação de Energia Livre de Gibbs (Robeson, 2007; Goh, 2014):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔG_m é a energia livre de mistura, ΔH_m é a entalpia de mistura (calor da mistura), T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a entropia de mistura. Para que ocorra a miscibilidade, ΔG_m deve ser menor do que zero.

Analisando a equação da energia livre (ΔG_m) é possível obter três situações para sistemas poliméricos: $\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível, havendo duas ou mais fases presentes; $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico; $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, constituído por uma única fase. Por conseguinte, a formação de uma mistura de polímeros miscível requer interações específicas atraentes (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, e transferência de carga) entre os dois polímeros constitutivos (Robeson, 2007; Goh, 2014).

A miscibilidade de uma blenda polimérica é geralmente determinada através do estudo do comportamento óptico, morfológica e de transição vítrea da blenda. Quando dois polímeros amorfos com diferentes índices de refração se misturam intimamente para formar uma blenda miscível, o índice de refração da blenda é uniforme e a blenda aparece transparente. Por outro lado, quando os dois polímeros não se misturam intimamente, a blenda resultante é opaca. Deve ser alertado que uma blenda imiscível, de duas fases, pode aparecer transparente se os índices de refração dos dois polímeros forem muito próximos ou se o tamanho do domínio for menor do que o comprimento de onda da luz visível. Para uma blenda contendo um polímero cristalizável, a blenda pode ser opaca, mesmo quando as fases amorfas dos dois polímeros se misturarem intimamente (Goh, 2014).

O comportamento de miscibilidade de blendas poliméricas pode ser determinado por várias técnicas. Temperatura de transição vítrea (T_g) à base de análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), técnicas espectroscópicas tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência, técnicas de espalhamento de luz tais como espalhamento de luz a baixos ângulos (SAXS), determinação da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), etc., são técnicas comumente usadas para os estudos de miscibilidade em blendas poliméricas. Cada método tem seu próprio padrão e sensibilidade (Xavier, 2014).

A determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g 's), pelas técnicas termoanalíticas (DSC e DMA), é um método muito utilizado para determinar a miscibilidade de blendas poliméricas. A existência de uma única T_g indica a mistura íntima dos dois polímeros numa escala de cerca de 10-30 nm. O aparecimento de duas T_g 's indica uma blenda imiscível de duas fases. Para uma mistura de dois polímeros com valores de T_g 's suficientemente próximos (diferença inferior a 10-15 °C), muitas vezes é difícil determinar se o valor único de transição vítrea observado é realmente uma transição vítrea ou duas transições vítreas sobrepostas. Neste tipo de situação, o exame da entalpia da mistura após recozimento oferece um modo para determinar a miscibilidade. Um critério mais rigoroso para determinar a miscibilidade de blendas é baseado na espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Se duas cadeias de polímero se misturam intimamente em uma blenda, difusão de spin ocorre rapidamente entre os componentes quimicamente diferentes, e assim, valores únicos de tempos de relaxação $T_1(H)$ e $T_{1\rho}(H)$ são obtidos. Um valor único de $T_{1\rho}(H)$ indica uma mistura para uma escala de cerca de 1-3 nm, ao passo que um valor único $T_1(H)$ mistura para uma escala de cerca de 20-30 nm (Takegoshi, 1995; Goh, 2014).

2.2.2 Compatibilidade de Blendas Poliméricas

Mistura de dois polímeros geralmente resulta num sistema imiscível, caracterizado por fraca aderência entre as fases. Estas blendas têm domínios de fase dispersa de grande tamanho e fraca adesão entre elas. Como resultado, seu desempenho é pobre e irreprodutível. Em particular, a resistência ao impacto, tensão máxima na ruptura, e a resistência ao escoamento são afetados. Um método comum para melhorar a interação entre os dois componentes em uma mistura é adicionar um terceiro componente à blenda que vai ter uma interação favorável com os polímeros precursores. Este terceiro componente, muitas vezes chamado de compatibilizante, vai influenciar favoravelmente o sistema de mistura, por alterar potencialmente a janela de miscibilidade, fortalecendo os domínios de fases separadas, ou por afetar a cinética da separação de fases, causando, assim, uma alteração na morfologia das fases separadas (Ajji, 2014; Xavier, 2014).

Blendas compatíveis são misturas de polímeros com fracas forças de repulsão entre as fases. Compatibilização é referida a qualquer método físico ou químico que resulte na estabilização da morfologia e propriedades das blendas poliméricas. As blendas poliméricas são usadas para alterar impacto ou propriedades de flexão, resistência química e capacidade de impressão, por exemplo. Algumas propriedades de blendas compatibilizadas são superiores aquelas dos componentes individuais. Compatibilizantes agem através de uma reação química (compatibilização reativa) ou através de forças intermoleculares de atração como de van der Waals, ligações de hidrogênio, com base na polaridade dos materiais (compatibilização não reativa). Assim, um sistema é dito compatível quando as propriedades desejadas são obtidas no produto final e, além disso, é viável do ponto de vista tecnológico. Um sistema é incompatível quando as propriedades da blenda são inferiores aos valores desejados. A Figura 2 ilustra estas correlações (Utracki, 1998; Harper, 2000; Xavier, 2014).

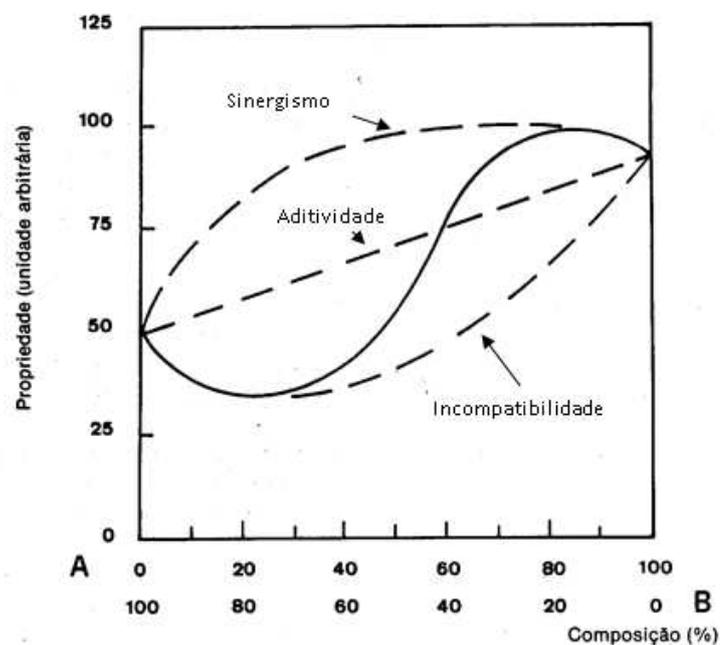


Figura 2 - Diagrama típico propriedade versus composição em misturas poliméricas binárias. Fonte: (Mano, 2000).

Nas blendas poliméricas constituídas por polímeros termodinamicamente imiscíveis, cada fase é separada por uma interface ou interfase. As blendas poliméricas têm sido usadas para tenacificação de plásticos frágeis. Entretanto, se a morfologia e as interfaces entre os dois polímeros não forem bem controladas,

vários problemas poderão surgir (Paul e Newman, 1978; Harper, 2000). Quando ocorre fraca adesão entre as fases o desempenho da blenda é prejudicado.

As propriedades de uma blenda podem ser descritas como:

$$P = P_1 C_1 + P_2 C_2 + IP_1 P_2 \quad (2)$$

Onde:

P = valor da propriedade da blenda

P_1 e P_2 = valores das propriedades dos componentes individuais

C_1 e C_2 = concentração dos elementos

I = coeficiente de interação

2.2.3 Blendas Poliméricas PEAD/PELBD

Gupta *et al.* (1992) avaliaram o comportamento de cristalização de blendas de PEAD/PELBD preparadas por fusão em extrusora monorosca. Os resultados de DSC e difratometria de raios X mostraram que co-cristalização do PEAD e PELBD ocorreu em todas as composições da blenda preparada. As evidências para co-cristalização foram visíveis com o surgimento de pico único de cristalização e fusão nas curvas de DSC e ausência de alargamento do pico nos difratogramas. O efeito do PELBD no comportamento de cristalização do PEAD foi bastante acentuado quando o PELBD foi empregado no teor de 10%, resultando em uma redução na velocidade de nucleação e aumento na cristalinidade.

Gupta *et al.* (1994) avaliaram o efeito da co-cristalização nos parâmetros cinéticos, particularmente o expoente de Avrami e a energia de ativação, de blendas de PEAD/PELBD. A blenda de PEAD com PELBD produziu um efeito pronunciado nos parâmetros cinéticos de cristalização, expoente de Avrami e energia de ativação. Os dois parâmetros cinéticos estudados para a cristalização do PEAD diminuíram sistematicamente com o aumento da quantidade de PELBD na blenda. De acordo com os autores, isto foi devido ao efeito desestabilizante nos cristalitos promovido pelos grupos pendentes do PELBD que estão presentes em grande quantidade nos contornos dos cristalitos.

Zhao *et al.* (1997) estudaram o efeito do tipo de PELBD, preparado com catalisadores metalocênicos (m-PELBD) e Ziegler-Natta (ZN-PELBD), na cristalinidade do PEAD. Os resultados deste estudo indicaram que o tipo de PELBD afeta a cristalinidade das blendas PEAD/PELBD. A quantidade crítica de ramificações para separar fases cristalinas na blenda de PEAD preparada com m-PELBD é muito menor do que o valor na blenda de PEAD com ZN-PELBD. Isto indica que a miscibilidade dos polietilenos linear e ramificado é afetada não só pela quantidade de ramificações, mas também pela distribuição das ramificações no PELBD.

Lee e Jho (1998) prepararam blendas de PEAD com dois tipos de PELBDs, com diferentes sequências de distribuição de comonômeros, e o efeito da distribuição no comportamento de miscibilidade no estado fundido foi estudado. Diagramas de fase foram construídos baseados no comportamento térmico das blendas resfriadas a partir do fundido. O PELBD preparado com catalisador Ziegler-Natta (ZN-PELBD), que tem maior irregularidade na distribuição de comonômeros, foi mais miscível em mais baixo limite de temperatura crítica de solução quando comparado com o PELBD preparado com catalisador metalocênico (m-PELBD). Isto é explicado, pelos autores, em termos de repulsão no PELBD, que pode ser diluído por PEAD para miscibilidade. Neste caso, as interações repulsivas foram maiores no ZN-PELBD do que no m-PELBD, uma vez que a distribuição de comonômero é mais irregular no ZN-PELBD. O comportamento reológico e a morfologia das blendas também foram examinados e os resultados mostraram boa concordância com o comportamento de fase determinado por análise térmica.

Schellenberg e Fienhold (1998) estudaram o comportamento de blendas de PEAD com outros polietilenos. A influência de produtos químicos na resistência ao fissuramento sob tensão ambiental (RFTA) do polietileno é de grande importância, especialmente com relação à resistência a fluência de tubos e para previsão de propriedades de longa duração. Neste estudo, foi investigado o comportamento de RFTA de PEAD com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com ramificações de cadeias levemente longas. A adição de PELBD melhorou a RFTA, que aumentou com sua concentração na blenda.

Hussein (2003) estudou a miscibilidade de polietilenos lineares de baixa densidade produzidos com catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta (m-PELBD e ZN-PELBD) com polietileno de alta densidade (PEAD). A influência da distribuição

de composição e da quantidade de ramificações na miscibilidade de m-PELBD e ZN-PELBD com PEAD foi investigada com métodos reológicos. A quantidade de ramificação no m-PELBD (13,2 CH₃/1000 C) e no ZN-PELBD (14,5 CH₃/1000 C) de massa molar similar foi emparelhada para estudar uma variável molecular de cada vez. A distribuição de composição não teve influência na miscibilidade das blendas e as mesmas apresentaram-se miscíveis em todas as composições. Por outro lado, a quantidade de ramificações influenciou na miscibilidade das blendas. O aumento na quantidade de ramificação no m-PELBD (42,0 CH₃/1000 C) resultou em um aumento da imiscibilidade das blendas ricas em m-PELBD com PEAD.

Hussein (2004) descreveu sobre as implicações da compatibilidade do fundido nas propriedades térmicas e mecânicas de blendas de m-PELBD e ZN-PELBD com PEAD, estudando a influência da distribuição da composição e da concentração das ramificações do PELBD. A quantidade de ramificação no m-PELBD (13,2 CH₃/1000 C) e no ZN-PELBD (14,5 CH₃/1000 C) de massa molar e distribuição de massa molar similar foi emparelhada para estudar uma variável molecular de cada vez. A pequena quantidade de ramificações no m-PELBD resultou na obtenção de blendas m-PELBD/PEAD compatíveis em todas as composições. As propriedades reológicas, térmicas e mecânicas seguiram a regra da aditividade. Blendas m-PELBD/PEAD incompatíveis foram obtidas quando preparadas com m-PELBD com grande quantidade de ramificações (42,0 CH₃/1000 C). Para estas blendas o alongamento na ruptura e a tensão de ruptura apresentaram valores sinérgicos enquanto o módulo foi menor do que o previsto pela aditividade linear. A distribuição de composição do PELBD não mostrou efeito significativo nas propriedades térmicas, alongamento na ruptura e tensão de ruptura, contudo, resultou em menor módulo para as blendas de PEAD com ZN-PELBD. Para as blendas miscíveis nenhum efeito da quantidade de ramificações e da distribuição de composição foi observado. A quantidade de ramificações no PELBD tem, em geral, uma maior influência nas propriedades das blendas, no estado fundido e sólido, do que a distribuição de composição.

Hussein (2005) avaliou a influência do tipo de comonômero na miscibilidade de blendas m-PELBD/PEAD. Neste estudo foi empregado m-PELBD preparado com buteno e octeno, com massa molar, distribuição de massa molar e quantidade de ramificação muito similar, mantendo o tipo de comonômero como única variável. As medidas reológicas, realizadas na faixa viscoelástica linear, sugeriram não haver

influência significativa do tipo de ramificação na miscibilidade do fundido. O tipo de ramificação teve pouca ou nenhuma influência na miscibilidade do fundido e nas propriedades das blendas no estado sólido. Contudo, as propriedades tênsis das blendas preparadas com elevado teor de PEAD não foram boas, devido à fraca interface entre os componentes da blenda.

Hameed e Hussein (2006) estudaram a influência da massa molar do m-PELBD nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas das blendas m-PELBD/PEAD. A reologia do fundido das blendas revelou forte influência da massa molar na miscibilidade. Blendas preparadas com m-PELBD de baixa massa molar apresentaram miscibilidade em todas as composições estudadas. Por outro lado, as blendas preparadas com m-PELBD de alta massa molar mostraram desvio negativo do log da aditividade sugerindo uma imiscibilidade destas blendas. Os resultados de DSC sugerem que a compatibilidade no estado sólido é independente da massa molar e da quantidade de ramificações. Para todas as blendas estudadas, as preparadas com elevado teor de PEAD mostraram populações de cristais únicos sugerindo elevado grau de co-cristalização, ao passo que as blendas contendo elevado teor de m-PELBD mostraram cristalização separada. As propriedades mecânicas das blendas foram controladas pela compatibilidade e pelas propriedades específicas dos componentes da blenda.

Hameed e Hussein (2007) avaliaram a influência da massa molecular relativa do PELBD, preparado com catalisador metalocênico (m-PELBD) com baixo e alto teor de ramificação, nas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas de dois conjuntos de blenda m-PELBD/PEAD. A massa molar do m-PELBD não afetou a miscibilidade das blendas de m-PELBD/PEAD no estado fundido quando as mesmas foram preparadas com m-PELBD contendo baixo teor de ramificação. Contudo, o alto teor de ramificação no m-PELBD afetou a miscibilidade da blenda m-PELBD/PEAD no estado fundido. Os resultados de DSC sugerem que a compatibilidade no estado sólido é independente de massa molar e da quantidade de ramificação. Para todas as blendas estudadas, as ricas em PEAD apresentaram populações de cristais individuais, sugerindo alto grau de co-cristalização, ao passo que as com alto teor de m-PELBD mostraram cristalização separada. As propriedades mecânicas destas blendas foram fortemente dependentes da compatibilidade da mistura. Em geral, as blendas m-PELBD/PEAD com m-PELBD contendo elevado teor de ramificações mostraram propriedades mecânicas baixas.

Munaro e Akcelrud (2008) prepararam blendas de PEAD com PELBD e PEBD para obtenção de uma formulação adequada para aplicação no setor elétrico (espaçadores e isoladores elétricos). O estudo mostrou que a adição do PELBD e PEBD ao PEAD promove a redução linear da cristalinidade e do tamanho dos cristalitos das blendas. As blendas com PEBD apresentaram separação de fase cristalina e menor rigidez do que as blendas com PELBD. Ensaio mecânicos e térmicos mostraram evidências de co-cristalização nas blendas PEAD/PELBD, fenômeno não observado para as blendas PEAD/PEBD. Os melhores resultados nos ensaios de resistência ao fissuramento sob tensão ambiental foram obtidos com as blendas PEAD/PELBD, fato este atribuído a ocorrência de co-cristalização dos dois polímeros. De acordo com o autor, blendas PEAD/PELBD com concentração de PELBD entre 30 e 50% em massa podem ser adequadas para a aplicação no setor elétrico.

Al-Shamrani (2010) estudou blendas poliméricas binárias de PEAD/PEAD, PEAD/PEBD e PEAD/m-PELBD visando à obtenção de uma blenda otimizada com propriedades comparáveis, particularmente, em processamento e resistência ao fissuramento sob tensão ambiental (RFTA), a uma resina bimodal de referência, usualmente utilizada para fabricação de tubos. Os resultados obtidos revelaram que foram produzidas blendas morfologicamente uniformes, com diferentes graus de compatibilidade, dependendo do tipo e do nível de ramificação dos componentes das blendas. A maioria das blendas produzidas mostrou valores mais elevados de cristalinidade, quando comparado com a resina bimodal de referência. Blendas binárias de PEAD mostraram melhores propriedades de resistência e rigidez, enquanto as blendas contendo m-PELBD mostraram alongamento e tenacidades superiores, comparados com o polímero de referência e outras blendas binárias. Os resultados mais elevados de resistência ao lento crescimento da fissura (SCG) foram alcançados com blendas contendo PEBD e m-PELBD. O autor atribuiu tal fato ao mais elevado teor de ramificações. A resistência total da blenda ao SCG ou tenacidade, foi alcançada com níveis inferiores a 20% em massa de PEBD ou m-PELBD na blenda.

De acordo os estudos descritos acima fica evidenciado que o PELBD influencia no comportamento reológico, térmico e mecânico de blendas de PEAD/PELBD e que este comportamento varia com a quantidade de ramificação, o tipo de ramificação, a distribuição de composição, a massa molar relativa e a

distribuição de massa molar do PELBD. De forma geral, as blendas preparadas com PEAD e PELBD sintetizado com catalisador metalocênico apresentaram melhor comportamento reológico, térmico e mecânico do que as blendas preparadas com PEAD e PELBD sintetizado com catalisador Ziegler-Natta, devido a maior regularidade na distribuição de comonomero no PELBD metalocênico resultar em blenda predominantemente miscível.

Mesmo que blendas de PEAD preparadas com PELBD sintetizado com catalisador metalocênico (m-PELBD) apresentem melhoria na processabilidade e aumento da tenacidade do PEAD, uma questão importante no uso de blendas para preparação de embalagens para envase de produtos químicos perigosos é alcançar o equilíbrio ideal de rigidez e tenacidade. Para resolver este problema, cargas convencionais, tais como carbonato de cálcio (CaCO_3), talco, fibra de vidro curta, ou caulim podem ser adicionadas a blenda PEAD/PELBD para melhorar a sua rigidez; No entanto, devido à baixa razão de aspecto das cargas convencionais, grandes quantidades são necessárias para aumentar significativamente a rigidez, o que pode resultar em má processabilidade, baixa ductilidade, e superfície áspera do produto final (Lee *et al.*, 2005; Paul e Tiwari, 2014). A substituição de tais cargas por nanopartículas com elevada razão de aspecto, tais como silicato em camadas, poderá minimizar esses problemas, assumindo que bons níveis de dispersão dos silicatos podem ser alcançados. Além disso, os silicatos em camadas são produtos relativamente baratos, fáceis de modificar através de processo de organofilização e, portanto, uma rota econômica para modificar blendas poliméricas.

2.3 Estrutura e Propriedades de Silicatos em Camadas

Os silicatos em camadas, comumente utilizados na preparação de nanocompósitos, pertencem à família geral dos silicatos em camadas 2:1 ou filosilicatos. Sua estrutura cristalina consiste de duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada. As camadas são empilhadas e unidas entre si por fracas forças eletrostáticas e de van der Waals, com um espaçamento regular entre elas, chamado espaço intercamada (interlamelar) ou galeria, podendo ser facilmente cisalhadas. Cada camada tem uma espessura em torno de 1 nm e as dimensões

laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros ou mais, dependendo do silicato em camada (Utracki, 2004). A soma da espessura de uma única camada (~ 1 nm) e da galeria representa a unidade de repetição do material multicamada e é denominada de espaçamento basal (distância interplanar basal) (d_{001}).

Substituições isomórficas dentro das camadas, onde, por exemplo, Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} pode ser substituído por Li^+ geram cargas negativas, e as camadas ficam eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados denominados cátions trocáveis (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} .) que são fixados reversivelmente nos espaços entre as camadas (espaços interlamelares) (80 %) e nas superfícies laterais das camadas (20 %) mantendo assim o equilíbrio elétrico. Este tipo de silicato em camada é caracterizado por uma moderada carga superficial conhecida como capacidade de troca de cátions (CTC), e geralmente expressa como meq/100g de material. Esta propriedade (CTC) é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes valores de CTC (Kornmann, 1999; Sinha Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004).

Em dispersão aquosa ou em meio úmido, as montmorilonitas possuem a capacidade de trocar os cátions de sódio, através de reações troca catiônica, sem que isto promova modificação na estrutura cristalina. Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as montmorilonitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos entre outros. Elas substituem os cátions trocáveis formando monocamadas ou bicamadas (De Souza Santos e Santos, 1992).

A montmorilonita (MMT) é o silicato em camadas mais comumente empregado na preparação de nanocompósitos poliméricos. É o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada por: $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água (Utracki, 2004; Paiva *et al.*, 2008; Silva e Ferreira, 2008; Mittal, 2009). Uma representação esquemática da estrutura da montmorilonita está mostrada na Figura 3.

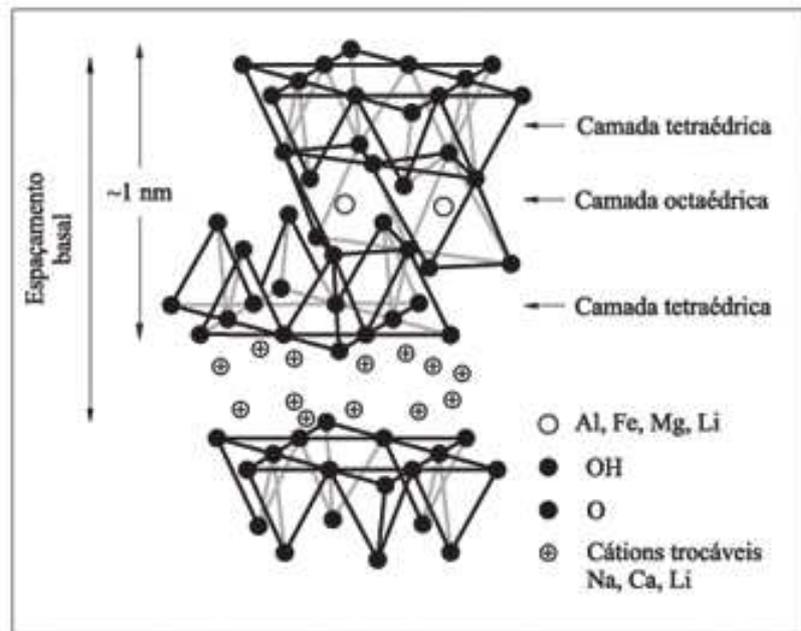


Figura 3 - Estrutura de duas lamelas da montmorilonita (Ray e Okamoto, 2003)

São duas características particulares dos silicatos em camadas que são, geralmente, consideradas para preparação de nanocompósitos poliméricos. A primeira é a capacidade das partículas de silicato se dispersarem em camadas individuais. A segunda característica é a capacidade de modificação química da sua superfície, por reação de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos. Estas duas características são inter-relacionadas uma vez que o grau de dispersão do silicato em camadas em uma matriz polimérica particular depende do cátion interlamelar (Sinha Ray e Okamoto, 2003).

A mistura física de um polímero com silicato em camadas pode não formar um nanocompósito. Esta situação é análoga para blendas poliméricas e, em muitos casos, separação de fases ocorre. Em sistemas imiscíveis, que tipicamente corresponde aos polímeros carregados convencionalmente, a fraca interação física entre componentes orgânico e inorgânico leva a baixas propriedades mecânicas e térmicas. Ao contrário, fortes interações entre o polímero e o silicato em camadas nos nanocompósitos poliméricos, devido à dispersão das fases orgânica e inorgânica em nível nanométrico, exibem propriedades superiores aquelas dos microcompósitos ou dos polímeros carregados convencionalmente (Vaia *et al.*, 1999; Biswas e Ray, 2001).

Uma vez que os silicatos são de natureza hidrofílica e a distância entre as camadas destes silicatos (distância interplanar basal) é muito pequena, é difícil para as cadeias poliméricas hidrofóbicas (principalmente de polímeros apolares) penetrarem entre as suas camadas. Para facilitar a inserção de cadeias poliméricas entre as camadas dos silicatos é comum introduzir modificadores orgânicos para que a superfície do silicato se torne hidrofóbica e a distância interplanar basal aumente. Geralmente, isto pode ser feito por reações de troca iônica com cátions surfactantes como os cátions quaternários de amônio ou de fosfônio. Como uma consequência desta modificação, as argilas são denominadas argilas organofílicas (organoclays) (Utracki, 2004). A parte catiônica das moléculas de sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions trocáveis e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral (Sinha Ray e Okamoto, 2003). Além disso, os cátions alquilamônio ou alquifosfônio podem proporcionar grupos funcionais que podem reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos iniciar a polimerização de monômeros para melhorar a resistência da interface entre a carga inorgânica e o polímero (Krishnamoorti *et al.*, 1996; De Paiva *et al.*, 2008).

2.4 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos (PNCs) são materiais compreendidos como uma matriz polimérica, formada por um único ou por múltiplos componentes, carregada com partículas dispersas onde pelo menos uma dimensão das partículas dispersas está em faixa nanométrica (Giannelis, 1996; Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004; Paul e Robeson, 2008).

As nanopartículas podem ser classificadas, principalmente, como:

- Lamelares
- Fibrilares
- Tubulares
- Esféricas

Para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira, partículas anisométricas, especialmente lamelares, são as preferidas. No entanto, para rigidez

e resistência mecânica, as fibrilares são as mais empregadas, enquanto que para PNCs funcionais (por exemplo, condutividade elétrica, propriedades ópticas) partículas esféricas ou outras têm sido mais utilizadas (Utracki, 2004).

Na ausência de interações antagônicas, tais como as de nanopartículas hidrofílicas numa matriz hidrofóbica, o sistema argila/substância orgânica pode não necessitar de modificação interfacial. Os nanocompósitos poliméricos podem ser utilizados como uma matriz para os sistemas tradicionais multifásicos (blendas, compósitos ou espumas), substituindo os polímeros puros (Utracki, 2004; Thostenson *et al.*, 2005).

Em consequência dos fundamentos descritos, nanocompósitos poliméricos normalmente exigem de 1 a 3 % de nanopartículas em volume. Nanocompósitos poliméricos podem exibir boa transparência, baixa densidade, inflamabilidade reduzida, baixa permeabilidade a gases e melhores propriedades mecânicas. Existem vários métodos de classificação de nanocompósitos poliméricos. Por exemplo, pode-se considerar o número de dimensões das partículas dispersas que estão em escala nanométrica (Giannelis, 1996; Ray e Okamoto, 2003; Paul e Robeson, 2008):

1. Uma dimensão - As nanopartículas estão sob a forma de folhas de um a alguns nanômetros de espessura e de centenas de milhares de nanômetros de comprimento e largura. Portanto, eles podem ser denominados como nanocompósitos poliméricos em camada cristalina (polymer-layered crystal nanocomposites). Estes sistemas são principalmente os de interesse industrial.

2. Duas dimensões - Estas nanopartículas são alongadas, como fibras, nanotubos ou whiskers, por exemplo, os nanotubos de carbono ou whiskers de celulose. Os nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono de parede simples ou de paredes múltiplas têm sido extensivamente estudados. Em baixas concentrações de carga, eles mostram baixa densidade, elevadas propriedades mecânicas e condutividade elétrica.

3. Três dimensões - Tratam-se essencialmente de partículas esféricas isodimensionais, por exemplo, obtidos pelo processo sol-gel e por polimerização promovida diretamente de sua superfície.

Nanocompósitos poliméricos são uma classe industrialmente importante de materiais. Níveis de carga de 2 a 3 % em volume, oferecem um desempenho semelhante aos compósitos poliméricos convencionais, com 30 a 50% em massa de material de reforço. Deve-se considerar que, elevados teores de carga provocam um aumento indesejável da densidade, e com isto geram peças pesadas, redução do fluxo do material fundido, e fragilidade aumentada. Além disso, os compósitos clássicos são opacos e apresentam pior acabamento superficial (Utracki, 2004; Thostenson *et al.*, 2005; Manias *et al.*, 2007).

Nanocompósitos contendo silicatos em camadas oferecem várias vantagens sobre a matriz polimérica ou compósitos clássicos. As principais melhorias observadas são: módulo, resistência ao impacto, resistência ao calor, estabilidade dimensional, propriedades de barreira (para gases e líquidos), retardamento de chama, propriedades ópticas, condutividade iônica, estabilidade térmica, etc. Uma vez que estas vantagens são conseguidas com baixo conteúdo de argila, a densidade permanece praticamente inalterada e o nanocompósito pode ser usado para substituir o polímero puro, em blendas poliméricas, compósitos ou espumas. Efeitos sinérgicos nestas aplicações têm sido relatados (Utracki, 2004; Thostenson *et al.*, 2005; Manias *et al.*, 2007).

2.4.1 Estrutura e Caracterização de Nanocompósitos

A microestrutura dos compósitos gerados devido às interações entre polímero orgânico e as fases da carga inorgânica é classificada como não-intercalada (fase separada - microcompósito), intercalada e esfoliada/delaminada (nanocompósito), como mostrado na Figura 4. A microestrutura do nanocompósito é classificada como esfoliada (Figura 4c), quando as camadas da argila estão completamente delaminadas em seu tamanho nanométrico primário e as camadas estão totalmente afastadas uma das outras de modo que a periodicidade do arranjo das camadas é totalmente perdida. Isto acontece quando as forças eletrostáticas de interação entre as camadas da argila foram completamente superadas pelas cadeias do polímero nos nanocompósitos (Hussain *et al.*, 2006; Paul e Robeson, 2008; Mittal, 2009).

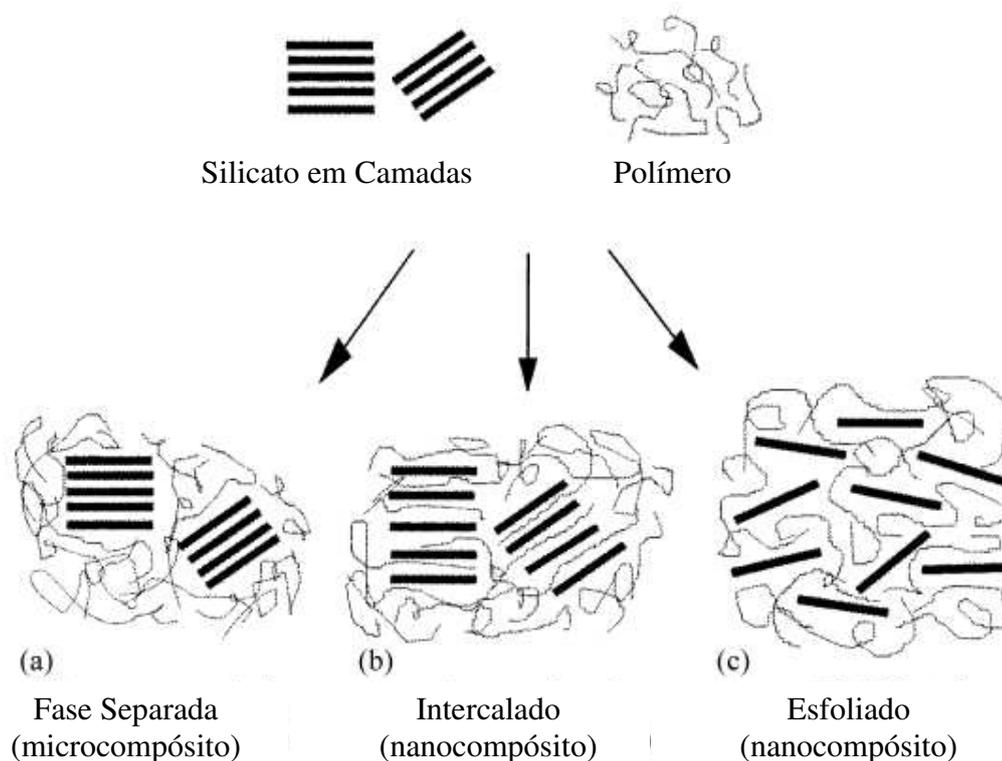


Figura 4 - Microestrutura de compósitos, (a) Fase separada (microcompósito), (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. Adaptado de: (Hussain *et al.*, 2006; Mittal, 2009).

A microestrutura é denominada como intercalada (Figura 4b), quando uma única ou, às vezes, mais de uma cadeia polimérica está intercalada dentro das camadas da argila, mas a periodicidade das camadas da argila ainda permanece intacta. Esta estrutura indica que, embora a estrutura híbrida orgânico-inorgânico esteja formada, as forças eletrostáticas de interação entre as camadas de argila não puderam ser totalmente superadas. Baseado nas interações interfaciais e no modo de mistura das fases orgânica e inorgânica, é possível que ambas as fases não se misturem e daí um microcompósito (Figura 4a) ou compósito não-intercalado é formado (Hussain *et al.*, 2006; Paul e Robeson, 2008; Mittal, 2009).

Devido à sua precisão e fácil operação, a difratometria de raios X (DRX) é uma das mais importantes técnicas utilizadas para a caracterização de microestrutura de nanocompósitos. A técnica de DRX é usada para determinar o percentual de aumento no espaçamento do plano basal da argila, após a modificação superficial, como também após a preparação do compósito. O aumento do espaçamento do plano basal, após a modificação superficial da argila, conduz a informação relativa sobre o alinhamento das moléculas do modificador dentro das

camadas da argila, enquanto que a presença ou ausência de picos de difração do compósito é usada para avaliar a informação sobre a microestrutura dos compósitos. Embora a técnica de DRX também forneça as informações sobre a quantidade de matéria orgânica presente na intercamada da argila, todavia, ela não pode fornecer informações sobre o excesso de moléculas modificadoras presentes na superfície da argila. Esta informação pode ser obtida por análise termogravimétrica (ATG) (Hussain *et al.*, 2006; Paul e Robeson, 2008; Mittal, 2009).

Como mencionado, a intensidade do difratograma de raios X é geralmente tomada como uma medida para classificar a microestrutura do nanocompósito como intercalado ou esfoliado. Contudo, deve ser observado que o sinal de DRX é qualitativo por natureza e é fortemente influenciado pela preparação da amostra, orientação das plaquetas de argila, como também por defeitos presentes na estrutura cristalina das montmorilonitas. Portanto, a classificação da microestrutura apenas baseado na intensidade do sinal de DRX pode conter falhas. Além disso, a presença do sinal de difração, no difratograma do nanocompósito, não significa que 100% da microestrutura está intercalada e é perfeitamente possível ter significativa quantidade de esfoliação presente no nanocompósito. Similarmente, a ausência do sinal de difração no difratograma também não garante a completa esfoliação, como pode-se ter plaquetas pequenas orientadas ou aleatoriamente intercaladas presentes no nanocompósito (Hussain *et al.*, 2006; Paul e Robeson, 2008; Mittal, 2009).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é outro método comumente usado para caracterizar a microestrutura de nanocompósitos. A Figura 5 mostra as várias morfologias obtidas por MET, idealizadas de uma estrutura de nanocompósitos poliméricos. A Figura 5a ilustra uma morfologia esfoliada, onde as linhas pretas são a seção transversal das plaquetas do aluminossilicato. As plaquetas podem ser vistas como únicas e uniformemente dispersas, apesar de estarem completamente desalinhadas. Em muitas ocasiões, uma flexão ou dobramento das plaquetas têm sido observados. A Figura 5b, ilustra uma micrografia com plaquetas intercaladas. A microestrutura representa uma morfologia de camada bem ordenada, consistindo de polímero e camada inorgânica. Esta periodicidade gera um sinal no difratograma de raios X e, portanto, a quantidade de intercalação pode então ser quantificada. A morfologia esfoliada não gera nenhum sinal no difratograma de raios X, devido à perda total da periodicidade e a ausência do pico de difração é

considerado como prova de geração de nanocompósito completamente esfoliado. A Figura 5c, ilustra uma morfologia de microcompósito ou fase separada. Neste caso, a carga não está totalmente intercalada pelas cadeias do polímero e uma espessa carga de tactóides está presente, separada da fase polimérica. Contudo, deve ser registrado que estas classificações de microestrutura de nanocompósitos, como esfoliado e intercalado, não são muito realistas. Na verdade, geralmente, uma mistura de diferentes morfologias está presente. Diferentes graus de intercalação, como também esfoliação, são geralmente observados e, no máximo, somente uma classificação qualitativa de morfologia como mais ou menos intercalado ou esfoliado pode ser produzido (Manias *et al.*, 2007; Mittal, 2009).

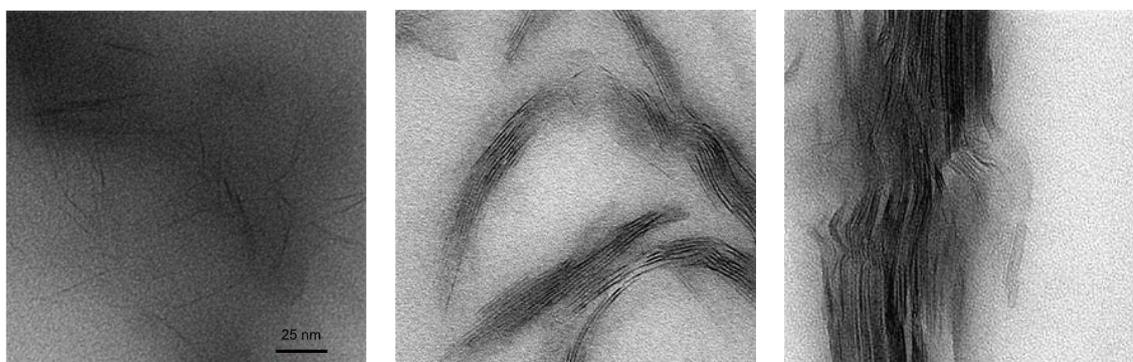


Figura 5 - Micrografias de MET de (a) nanocompósito esfoliado, (b) nanocompósito intercalado e (c) não-intercalado (fase separada) ou microcompósito. Adaptado de: Mittal (2009).

Na Figura 6 está apresentada a ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em matriz polimérica com correspondentes resultados de DRX e MET.

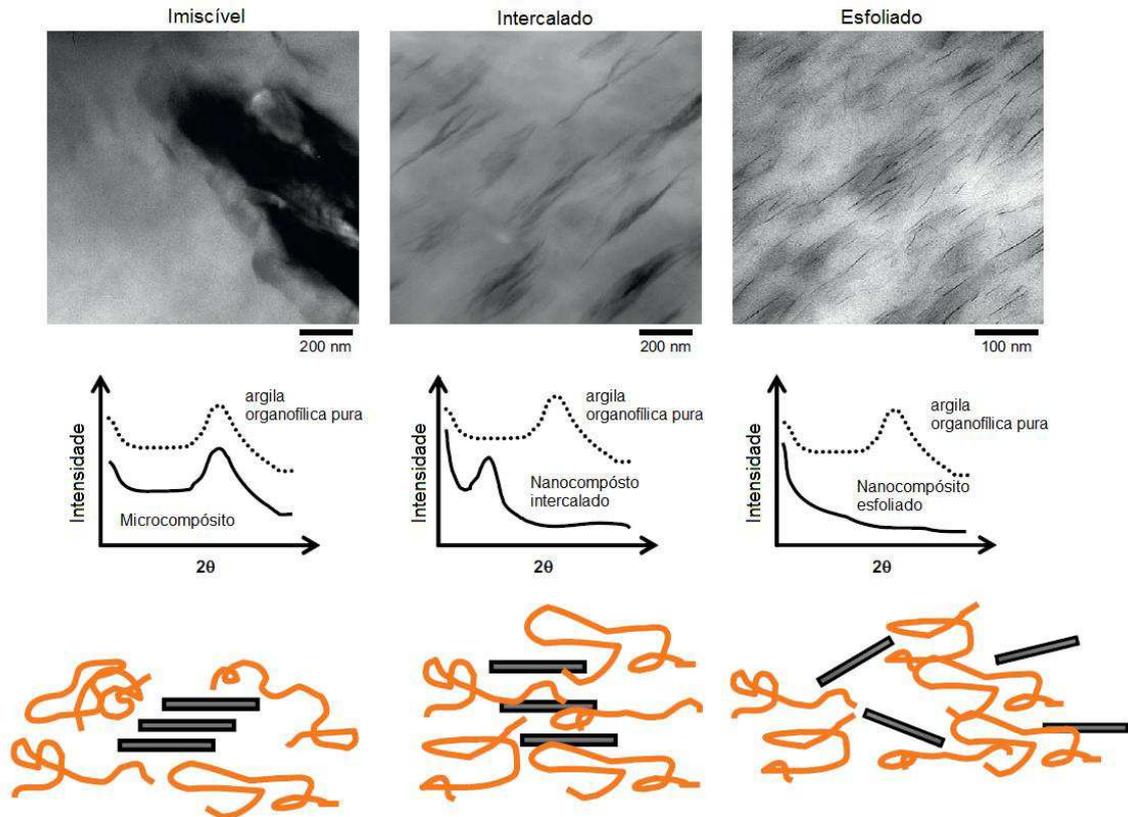


Figura 6 - Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em matriz polimérica com correspondentes resultados de DRX e MET (Paul e Robeson, 2008).

2.4.2 Preparação de Nanocompósitos

São três os métodos mais utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos. O primeiro deles é a polimerização *in situ*, no qual se utiliza um monômero como meio para dispersão da argila e, sob condições adequadas, realiza-se a polimerização entre as camadas da argila. O segundo método é a dispersão por solução. O silicato é esfoliado em camadas únicas usando um solvente no qual o polímero ou pré-polímero é solúvel. O polímero é então adsorvido nas camadas delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura é precipitada), as camadas se reúnem, recheadas com o polímero para formar, no melhor caso, uma estrutura multicamadas ordenada, ou seja, de morfologia intercalada. O terceiro método é de intercalação por fusão. Neste método, o silicato é misturado com a matriz polimérica termoplástica em seu estado fundido. Sob estas condições, o polímero é arrastado para o espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. A força motriz no processo de intercalação por fusão é a contribuição entálpica das interações polímero-argila. A vantagem do

emprego desta técnica é a abolição do uso de solvente (Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004).

O método de intercalação por fusão tornou-se um dos mais atrativos para preparação comercial de nanocompósitos poliméricos. Nesta abordagem, o polímero é primeiramente fundido e a carga é então misturada com o polímero fundido a uma temperatura elevada, sob cisalhamento. Esta técnica tem a vantagem de que nenhum solvente é requerido para a preparação do nanocompósito. O polímero pode intercalar entre as camadas da argila, se a superfície estiver modificada, de maneira que as forças eletrostáticas que mantêm as plaquetas unidas estejam muito fracas. O uso de alta temperatura requerida para alcançar uma mistura homogênea pode, contudo, levar a degradação ocasional do modificador de superfície da argila, exigindo, portanto, cuidados durante o processo de mistura. Para melhorar a interação entre um polímero apolar e a superfície polar do silicato, e diminuir as forças repulsivas entre o polímero e a superfície modificada, uma polarização parcial do polímero pode ser alcançada pelo uso de um agente compatibilizante do polímero com anidrido maleico (por exemplo, PEAD-g-MA, PELBD-g-MA ou PP-g-MA) (Mittal, 2009).

2.4.3 Nanocompósitos de PEAD/PELBD/argila organofílica

Bonilla-Blancas *et al.* (2008) estudaram o efeito do teor de bentonita organofílica (0,5 e 1 pcr) e do tipo e teor de PEBD graftizado com anidrido maleico (PEBD-g-MA) (contendo 0,36; 0,78 e 1,17 % de anidrido maleico) nas propriedades mecânicas e reológicas de blendas de PEAD (25%) com PELBD (42%). O teor de PEBD-g-MA adicionado às blendas foi de 33%. Os nanocompósitos, PEAD/PELBD/PEBD-g-MA/bentonita organofílica, foram preparados em extrusora monorosca de um reômetro de torque Haake. De acordo com os resultados, o teor de argila organofílica, bem como o tipo e teor de PEBD-g-MA, tiveram pouca influência nas propriedades mecânicas e reológicas da blenda PEAD/PELBD. Apenas pequenos aumentos na resistência à tração, módulo de elasticidade e módulo de armazenamento foram conseguidos com a adição de PEBD-g-MA em teor mais elevado, indicando que neste caso a interação polímero-argila foi mais efetiva.

Morales *et al.* (2010) prepararam blendas de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear (PEAD/PELBD) modificadas com argila montmorilonita organofílica comercial (Nanomer 1,44P da Nanocor) e compatibilizadas com PELBD-g-MA, para obter nanocompósitos com melhores propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor d'água. Concentrados de PELBD-g-MA com argila organofílica foram preparados em extrusora dupla rosca co-rotante e em seguida diluídos nas concentrações em massa de 5 e 7,5% de argila em PEAD/PELBD (80/20) diretamente na extrusora balão para confecção de filmes. As propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor d'água e as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes foram determinadas. A permeabilidade ao oxigênio diminuiu significativamente, fato este atribuído ao aumento na cristalinidade da blenda pela presença da argila. Por outro lado, a permeabilidade ao vapor d'água foi pouco influenciada. As propriedades mecânicas e a transparência dos filmes não foram alteradas.

Passador *et al.* (2012) prepararam, em um misturador interno do reômetro de torque, nanocompósitos de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD), na proporção PEAD/PELBD de 75/25, e montmorilonita organofílica (Cloisite 20A) no teor de 2,5% em massa, utilizando, no primeiro estudo, um sistema compatibilizante formado por uma mistura de PEAD-g-MA e PELBD-g-MA, ambos com 1% de anidrido maleico, num teor de 5% em massa e no segundo estudo PELBD-g-MA como compatibilizante. O efeito de cinco sequências de mistura na formação da microestrutura dos nanocompósitos foi estudado. Os resultados evidenciaram a formação de um sistema miscível e ocorrência de co-cristalização entre o PEAD e o PELBD. Dessa forma a sequência de mistura foi utilizada para alcançar o estado intercalado e a melhor dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica. O uso de um sistema compatibilizante composto por mistura de dois agentes enxertados com anidrido maleico, miscíveis com os constituintes da matriz, auxiliou na distribuição da polaridade facilitando a dispersão das nanoargilas por toda a matriz. Os autores concluíram que sequências em que a nanoargila foi primeiramente misturada com constituintes de menor viscosidade e cristalinidade (PELBD e/ou PELBD-g-MA) foram as mais eficazes para a formação da estrutura intercalada nos nanocompósitos, uma vez que, para polímeros semicristalinos, o processo de intercalação deve ocorrer, preferencialmente, na fase amorfa.

Wolski (2012) preparou composições poliméricas de blendas de polietileno com argilomineral para confecção de componentes para o setor elétrico, como espaçadores e isoladores. Foram preparadas formulações com 20%, 30%, 40% e 50% de PELBD em PEAD, com 0,5%, 1%, 2% e 3% de argilomineral (Novaclay®) e 0,5% de antioxidante (Irganox®). Foram testadas a incorporação da argila por mistura mecânica e por solução, sendo a primeira escolhida para a preparação de formulações. O autor observou que, com o aumento da concentração de PELBD, há um aumento da região amorfa e há uma diminuição do tamanho dos cristalitos e da cristalinidade. Os ensaios mecânicos para as formulações com o argilomineral apresentaram diminuição do alongamento e da tensão de ruptura, e houve incremento no módulo de elasticidade para algumas concentrações. A estabilidade à decomposição térmica aumentou com o aumento da concentração do argilomineral, mas houve redução da estabilidade a fotodegradação. A estrutura apresentada pelas blendas foi parcialmente intercalada e as concentrações contendo 30% PELBD, a partir de 1% de argilomineral, e todas as formulações contendo 40% PELBD, podem ser aplicadas no setor elétrico.

Passador *et al.* (2013) prepararam nanocompósitos de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD), com razão de PEAD/PELBD de 75/25 e montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), nos teores de 2,5; 5 e 7,5% em massa, sob fusão em extrusora de dupla-rosca, utilizando PEAD-g-MA como agente compatibilizante. No primeiro estudo avaliaram as propriedades termo-mecânicas e da resistência ao intemperismo e no segundo estudo avaliaram as propriedades térmicas, ópticas e de transporte de gases. Os resultados do primeiro estudo indicam que o agente compatibilizante escolhido, PEAD-g-MA, mostrou-se adequado para o sistema utilizado, com formação de estrutura predominantemente intercalada. Os nanocompósitos apresentaram propriedades térmicas e mecânicas ligeiramente superiores à blenda PEAD/PELBD. A adição de PEAD-g-MA possibilitou maior interação entre a carga e a matriz, e ocorreu diminuição da mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas e conseqüente diminuição da T_g dos nanocompósitos. As diferentes condições de intemperismo, as quais os materiais foram submetidos, influenciaram no comportamento mecânico dos nanocompósitos de blenda PEAD/PELBD. Os tratamentos realizados em estufa com circulação forçada de ar e em água proporcionaram o alívio de tensões residuais presentes no

sistema, enquanto que o tratamento realizado em câmara de envelhecimento acelerado levou à formação de grupos carbonílicos, de pequena massa molar, que diminuíram o grau de cristalinidade e o módulo elástico dos nanocompósitos.

Os resultados do segundo estudo, conduzido por Passador *et al.* (2013), mostraram que a blenda PEAD/PELBD e os nanocompósitos das blendas PEAD/PELBD comportam-se como barreira ao vapor de água e são permeáveis ao CO₂ e O₂. A adição de nanoargila modificou o grau de cristalinidade da matriz polimérica dos nanocompósitos e a diminuição do coeficiente de permeabilidade foi atribuída ao aumento do grau de cristalinidade e do aumento do caminho difusional para as moléculas do gás passarem pelo filme polimérico. Segundo os autores, o caminho difusional mais longo, devido ao aumento da tortuosidade, está relacionado a uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta pela matriz e forte interações na interface.

Passador *et al.* (2013) avaliaram a influência de dois compatibilizantes diferentes e a sua combinação (polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, PEAD-g-MA; polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico, PELBD-g-MA e 50/50 % em massa da mistura destes compatibilizantes) nas propriedades reológicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de PEAD/PELBD/argila, foi avaliada. Os nanocompósitos foram preparados por fusão em um misturador interno do reômetro de torque Haake em duas etapas. Concentrados (compatibilizante/argila organofílica 2:1) foram obtidos e subsequentemente diluídos na matriz de PEAD/PELBD para produzir nanocompósitos com 2,5% em massa de argila organofílica. O PELBD-g-MA, com um elevado índice de fluidez (e, conseqüentemente, baixa viscosidade e cristalinidade) foi considerado um agente de compatibilização eficaz para este sistema. Além disso, os nanocompósitos compatibilizados com o PELBD-g-MA ou mistura de PEAD-g-MA e PELBD-g-MA exibiram melhor dispersão e distribuição da argila com interações fortes entre a matriz e a argila. Estes resultados indicaram que a adição de polietileno enxertado com anidrido maleico facilita tanto a esfoliação e/ou intercalação das argilas quanto a sua adesão à blenda PEAD/PELBD.

Richart (2013) estudou as propriedades físicas e químicas da blenda de PEAD/PELBD com nanopartículas de argila organofílica, incorporadas na forma de pó e de concentrado de carga, em extrusora monorosca e de rosca dupla. Com o objetivo final de obter um sistema adequado para aplicação em componentes para o

setor elétrico, foram preparadas blendas de polietileno com teores de 1,5 % e 3,0 % de argila organofílica, com e sem agente compatibilizante. O processamento do compósito com argila organofílica em extrusora de rosca dupla, com elementos de mistura próprios para preparação de compósitos, mostrou-se mais adequado para obtenção dos mesmos. As composições em que se utilizou a argila em forma de concentrado, nos teores de 1,5% e 3,0%, sem agente compatibilizante, foram as que apresentaram melhor desempenho. De acordo com o autor, os materiais obtidos atendem os requisitos mínimos nas propriedades mecânicas e de resistência à fissuração para produção de acessórios poliméricos, como espaçadores, isoladores e pinos poliméricos, de utilização no setor elétrico.

Passador *et al.* (2014) investigaram o efeito da quantidade de argila organofílica e agente compatibilizante (PELBD-g-MA) nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de uma mistura de polietileno de alta densidade/polietileno linear de baixa densidade (PEAD/PELBD). Os nanocompósitos com 2,5; 5,0 e 7,5% em massa de argila organofílica (Cloisite 20A) foram produzidos por fusão em uma extrusora dupla rosca. O efeito dos dois protocolos de mistura também foi investigado. No primeiro protocolo de mistura, PELBD e PELBD-g-MA foram primeiramente misturados com a argila organofílica e, em seguida, este nanocompósito foi misturado com PEAD, e no segundo protocolo de mistura, PELBD-g-MA foi primeiro misturado com argila organofílica e depois este concentrado foi diluído com PEAD e PELBD. Os resultados mostraram que é necessária a introdução de um compatibilizante para melhorar a dispersão da argila organofílica no nanocompósito. A adição da argila organofílica aumentou a estabilidade térmica e mecânica para todos os nanocompósitos com respeito à blenda. A adição de agente compatibilizante melhorou as interações entre a argila organofílica e a matriz polimérica e inibiu a mobilidade dos segmentos de cadeias de polímero que levaram a um aumento na T_g dos nanocompósitos. A argila organofílica atuou como um agente de nucleação, aumentando a cristalinidade com o aumento do nível de argila organofílica.

De acordo com estes estudos, fica evidenciado que blendas poliméricas PEAD/PELBD modificadas com argila organofílica, podem proporcionar uma via para equilibrar as propriedades quando preparadas usando um protocolo de mistura adequado. No entanto, a melhoria nas propriedades da blenda é muito dependente dos componentes da blenda e do tipo e teor de nanopartícula.

3 MATERIAIS E MÉTODO

3.1 Materiais

3.1.1 Polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U

O polietileno de alta densidade JV060U é um copolímero de buteno-1, com distribuição estreita de massa molar, produzido pela Braskem S.A., com sistema catalítico Ziegler-Natta, originalmente para o processo de moldagem por injeção. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional, boa resistência mecânica e boa resistência ao impacto. Esta resina é aditivada para maior proteção contra degradação à radiação ultravioleta do sol e é indicada para as seguintes aplicações: tampas, baldes industriais, containers, garrafeiras, capacetes de segurança, estrados e paletes e cestos para lixo. Algumas propriedades desta resina, conforme especificação do fabricante estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de controle e de referência do PEAD JV060U (Braskem, 2013a).

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	7,0
Densidade	D 792	g/cm ³	0,957
Propriedades de Referência de Placa ^a			
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	28
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1360
Dureza Shore D	D 2240		65
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	36
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F ₅₀	10
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^c	D 1693	h/F ₅₀	15
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	125
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	71

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 10% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

(c) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

Adaptado de: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos>

3.1.2 Polietileno linear de baixa densidade (m-PELBD) Flexus 9200

O polietileno linear de baixa densidade PELBD Flexus 9200, é um copolímero de hexeno-1, preparado com catalisador metalocênico (m-PELBD), produzido pela Braskem S.A., originalmente para o processo de extrusão de filmes tubulares. O filme produzido com esta resina apresenta excelente resistência ao impacto e à perfuração, além de desempenho de selagem diferenciado em relação aos PELBDs convencionais. Este polímero é aditivado com agente de processamento e antioxidante. É aplicado em sacaria industrial, *liners*, misturas com PEBD e PEAD para embalagens de uso geral. Algumas propriedades desta resina, conforme especificação do fabricante, estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades de controle e de referência do m-PELBD Flexus 9200 (Braskem, 2013c).

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	1,0
Densidade	D 792	g/cm ³	0,917
Propriedades de Referência do Filme ^a			
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	70/60
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	1010/1210
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	150/130
Resistência ao Impacto por Queda de Dardo	D 1709	g/F ₅₀	> 850
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	240/380
Opacidade	D 1003	%	7
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	123

(a) Filme de 25 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão).

3.1.3 Polietileno linear de baixa densidade (m-PELBD) Flexus 7200

O polietileno linear de baixa densidade PELBD Flexus 7200 é um copolímero de hexeno-1, produzido com catalisador metalocênico (m-PELBD), produzido pela Braskem S.A., pelo processo fase gás. Aplicado para extrusão de filmes por matriz plana, apresenta excelente resistência ao impacto e à perfuração, além de desempenho de selagem diferenciado em relação aos PELBDs convencionais. Este polímero é aditivado com antioxidante. É adequado à produção de filmes esticáveis

(stretch) e *liners*, misturas com PEBD e PEAD para embalagens de uso geral. Algumas propriedades desta resina, conforme especificação do fabricante, estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades de controle e de referência do m-PELBD Flexus 7200 (Braskem, 2013b).

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	3,5
Densidade	D 792	g/cm ³	0,918
Propriedades de Referência do Filme ^a			
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	40/30
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	990/1040
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	180/190
Resistência ao Impacto por Queda de Dardo	D 1709	g/F ₅₀	170
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	250/460
Opacidade	D 1003	%	28
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	60

(a) Filme de 25 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão).

3.1.4 Polietileno linear de alta densidade (PEAD) Dowlex IP-10262

A resina Dowlex IP-10262 é uma resina alta densidade, de melhor processabilidade, e com distribuição de massa molar controlada, desenvolvida para produção de recipientes para uso doméstico, alimentício, automotivo, bebidas, restaurante industrial, química etc. Esta versão da resina IP contém estabilizador UV e oferece boa fluidez em baixas temperaturas. Este material é adequado para utilização como matéria-prima para fabricação de embalagens e de equipamentos para contato com alimentos e é a resina usada para fabricação de embalagem de produtos químicos perigosos. Algumas propriedades desta resina, conforme especificação do fabricante, estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades de controle e de referência do PEAD Dowlex IP-10262.

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	9,0
Densidade	D 792	g/cm ³	0,962
Propriedades de Referência de Placa ^a			
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	21
Módulo de Flexão Secante a 2%	D 790	MPa	738
Dureza Shore D	D 2240		-
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	59
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F ₅₀	-
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^c	D 1693	h/F ₅₀	-
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	127
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	-

(1) Valores típicos: Os usuários devem confirmar os resultados através de seus próprios ensaios.

(2) Ensaios mecânicos realizados em corpos de prova conforme norma ASTM. As propriedades físicas são afetadas pelas condições de injeção.

(3) Condições de Injeção: Temperatura: 190 – 290°C; Temperatura do Molde: 10 – 21°C.

Adaptado de: <http://www.dow.com/polyethylene/eu/en/prod/hdpe.htm> em 15/02/2016.

3.1.5 Argila Organofílica Cloisite 20A (C20A)

Foi empregada a argila organofílica Cloisite 20A (C20A) fornecida pela Southern Clay Products/Texas/USA. De acordo com o fornecedor, a Cloisite 20A é uma montmorilonita sódica, modificada quimicamente com o íon quaternário de amônio cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde “T” representa (~65 % de C18, 30 % de C16 e 5 % C14), cuja estrutura química está apresentada na Figura 7. Esta argila, com um tamanho médio de partículas de 13,0 µm, apresenta capacidade de troca de cátions (CTC) de 95 meq/100g de argila e distância interplanar basal (d_{001}) de 2,42 nm (24,2Å). (http://www.Qa\sw.scprod.com/product_bulletins.asp).

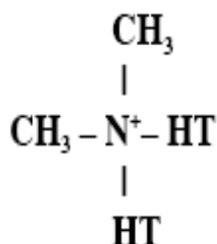


Figura 7 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, 2M2HT, usado na modificação orgânica da Cloisite 20A. Adaptado de: http://www.scprod.com/product_bulletins.asp.

3.1.6 Agente Compatibilizante Polybond 3009

Foi empregado o compatibilizante Polybond 3009 (MFI = 5 g/10min, 1% MA, densidade de 0,95g/cm³, T_m de 127°C), que é um polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico (PEAD-g-MA). A Figura 8 ilustra a estrutura molecular do Polybond 3009.

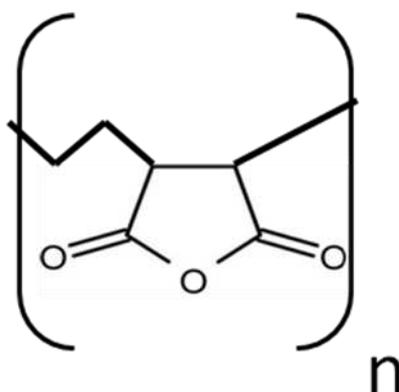


Figura 8 - Estrutura Molecular do PEAD-g-MA. Adaptado de: (Passador, F. R *et al.*, 2012).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das Blendas PEAD/m-PELBD

Inicialmente foram preparadas misturas a frio das blendas de PEAD JV 060U/m-PELBD Flexus 7200 e PEAD JV 060U/m-PELBD Flexus 9200 nas concentrações de 10, 17 e 25% de m-PELBD. Após a mistura a frio, estas composições foram extrusadas em extrusora dupla rosca, cônica, contrarrotacional interpenetrante, modelo TW 100, acoplada a um reômetro de torque System 90 da

Haake-Blücher, com diâmetro nominal de 20 mm e L/D de 25, com velocidade da rosca de 60rpm e operando com 190°C nas primeiras quatro zonas de aquecimento e 200°C na quinta zona. As resinas JV 060U e Dowlex IP-10262 também foram extrusadas puras para servirem como referência. Os extrusados obtidos foram resfriados em banho de água, a temperatura ambiente (25°C ± 5°C), e triturados em moinho de facas para obtenção de grânulos.

Após a extrusão das blendas, estas foram processadas na injetora Fluidmec modelo H30-40, seguindo condições que podem ser vistas na Tabela 10 (Anexo II), onde foram injetados corpos de prova de tração e de impacto.

3.2.2 Preparação do Concentrado de Argila

Inicialmente, ambos os materiais, argila Cloisite 20A e compatibilizante Polybond 3009, foram secados a uma temperatura de 80°C por 24 horas, em estufa a vácuo. Após a etapa de secagem, foi preparado um concentrado de argila Cloisite 20A com o compatibilizante Polybond 3009, empregando o misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de Torque Haake, operando a 190°C e 60rpm por 15 minutos. Primeiramente, adicionou-se o Polybond 3009 e após dois minutos (fusão do Polybond 3009) adicionou-se a argila Cloisite 20A. A proporção de Polybond 3009:Argila Cloisite 20A foi de 70/30 (2,33:1), ou seja, 70% em massa do compatibilizante e 30% em massa de argila. A massa fundida do agente compatibilizante com a argila, foi retirada do misturador e resfriada em um banho de água à temperatura ambiente. Posteriormente, foi triturada em moinho de facas para atingir uma granulometria adequada para serem incorporados à blenda PEAD/m-PELBD, através do processo de extrusão.

3.2.3 Preparação dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A

Antes da preparação dos híbridos em extrusora de dupla rosca, o concentrado de argila Cloisite 20A com agente compatibilizante Polybond 3009, foi secado em estufa a vácuo à temperatura de 80°C por 24 horas. Foram preparados híbridos com 1, 3, 5 e 10 pcr de argila através da diluição do concentrado na mistura PEAD JV 060U/17% m-PELBD Flexus 7200 (Blenda 7217). Esta blenda foi

selecionada por ter apresentado o melhor balanço processabilidade, resistência à tração no escoamento e módulo elástico na tração, para uma mesma faixa de resistência ao impacto, em relação à blenda preparada com m-PELBD Flexus 9200.

A extrusão dos híbridos foi realizada na extrusora dupla rosca operando a 60rpm e 190°C nas primeiras quatro zonas de aquecimento e 200°C na quinta zona. Os extrusados obtidos foram resfriados em banho de água, em temperatura ambiente (25°C ± 5°C), e triturados em moinho de facas em forma de grânulos.

Os híbridos provenientes da extrusão foram secados a 80°C por 24 horas, em estufa a vácuo, e em seguida injetados em máquina injetora Fluidmec modelo H30-40, seguindo condições de processamento que podem ser vistas na Tabela 10 (Anexo II). Estas condições variaram um pouco devido às diferenças entre as composições. Foram injetados corpos de prova de tração (ASTM-D638) e de impacto (ASTM-D256).

As Tabelas 5 e 6, apresentam um resumo das blendas e dos híbridos preparados e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 5 – Nomenclatura das blendas PEAD/m-PELBD preparadas.

Blenda	PEAD JV060U (%)	m-PELBD Flexus 7200 (%)	m-PELBD Flexus 9200 (%)
7210	90	10	-
7217	83	17	-
7225	75	25	-
9210	90	-	10
9217	83	-	17
9225	75	-	25

Tabela 6 – Nomenclatura dos híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT preparados.

Híbrido	PE-g-MA Polybond 3009 (pcr)	Argila Organofílica Cloisite 20A (pcr)
7217AO-1	2,33	1
7217AO-3	6,99	3
7217AO-5	11,65	5
7217AO-10	23,33	10

3.2.4 Caracterização das Amostras

3.2.4.1 Resistência ao Impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto Izod das blendas e dos híbridos foram realizados à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, em um equipamento CEAST RESIL 5,5, seguindo a norma ASTM D-256, no Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG. Foram ensaiados sete corpos de prova entalhados (100 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 3 mm de espessura) para cada composição. Os resultados reportados correspondem à média de cinco corpos de prova, considerando que foram eliminados o maior e o menor resultado entre os sete corpos de prova ensaiados.

3.2.4.2 Propriedades Tênséis

Os ensaios de tração das blendas e dos híbridos foram conduzidos à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, em máquina universal de ensaio de tração EMIC, modelo DL – 100KN, seguindo a norma ASTM D-638, no Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG. Foram ensaiados sete corpos de prova (Tipo II) para cada composição. Os resultados reportados correspondem à média de cinco corpos de prova, considerando que foram eliminados o maior e o menor resultado entre os sete corpos de provas ensaiados.

3.2.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. A argila organofílica (Cloisite 20A) foi ensaiada em um intervalo de 2θ entre 2° e 12° e os híbridos entre 2° e 30° . A velocidade de varredura foi de $2^\circ/\text{min}$. A amostra de argila foi utilizada na forma de pó, com granulometria inferior a $45 \mu\text{m}$, e os híbridos na forma de corpos de prova injetados.

A Lei de Bragg foi empregada para o cálculo da distância interplanar basal (d_{001}) da argila Cloisite 20A pura e incorporada à blenda PEAD/m-PELBD, empregando a Equação 3.

$$n\lambda = 2d_{001}\text{sen}\theta \quad (3)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{001} é a distância interplanar basal e 2θ é o ângulo de difração (Utracki, 2004).

3.2.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC da blenda PEAD/m-PELBD e dos híbridos (PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT), foram conduzidas em aparelho Perkim Elmer, modelo Pyris 6-DSC, operando a uma taxa de 10°C/min, de 30 a 300°C e de 300 a 30°C, sob atmosfera de nitrogênio a 20 mL/min, utilizando panela de alumínio. A quantidade de amostra empregada foi de aproximadamente 5 mg. Esta análise foi conduzida visando avaliar o efeito da concentração da argila e agente compatibilizante na T_m , T_c , grau de cristalinidade e na velocidade de cristalização da blenda 7217 (PEAD com 17% de m-PELBD Flexus 7200). Para o cálculo da cristalinidade (Equação 4), o valor empregado para o $\Delta H_m^\circ = 293$ J/g (Canevarolo Jr, 2004).

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \times 100 \quad (4)$$

Onde X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_m é a entalpia de fusão cristalina da amostra e ΔH_m° é a entalpia de fusão cristalina do PEAD 100% cristalino.

O gráfico de cristalização relativa (X_t) versus temperatura, foi construído a partir dos dados de cristalização não isotérmica obtidos por DSC, pela integração da área abaixo do pico de cristalização.

O grau de cristalinidade relativo, X_t , como uma função da temperatura de cristalização T é definido como (Equação 5):

$$X_t = \int_t^{t_0} \frac{dHc}{dT} dT / \int_{t_0}^{t_\infty} \frac{dHc}{dT} dT \quad (5)$$

3.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 Superscan com voltagem de 10 kV, sob alto vácuo. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram previamente recobertas com ouro antes das análises. Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia das blendas modificadas com argila organofílica.

3.2.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho SHIMADZU TGA S1HA, utilizando cadinho de alumina com uma quantidade de material de aproximadamente 5 mg. As condições operacionais foram: atmosfera de nitrogênio, fluxo 50 mL/min, taxa de 10 °C/min. Foram registradas as perdas de massa numa faixa de temperatura de 30 a 600°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Blendas PEAD/m-PELBD

4.1.1 Influência da Concentração do m-PELBD na Resistência ao Impacto Izod do PEAD.

Os resultados de resistência ao impacto Izod das blendas de PEAD JV060U/m-PELBD Flexus 7200 e PEAD JV060U/ m-PELBD Flexus 9200, estão apresentados na Figura 9. Quando comparadas ao PEAD JV 060U e a resina de referência PEAD Dowlex IP-10262, as blendas apresentaram maiores valores de resistência ao impacto Izod. O aumento foi proporcional ao teor de m-PELBD incorporado. As blendas com 10, 17 e 25% de m-PELBD Flexus 7200, apresentaram aumentos, em relação ao PEAD JV 060U, de 42,8; 71,9 e 221%, respectivamente, e em relação ao PEAD Dowlex IP-10262, de 31,0; 57,7 e 194,6%, respectivamente. Para o m-PELBD Flexus 9200, os aumentos, em relação ao PEAD JV 060U, foram de 40,2; 78,6 e 458%, e em relação ao PEAD Dowlex IP-10262, foram de 28,6, 63,8 e 411,7%.

De acordo com estes resultados (Figura 9) fica evidenciado que os dois tipos de m-PELBDs, m-PELBD Flexus 7200 e m-PELBD Flexus 9200, foram eficientes na tenacificação do PEAD JV060U nos teores estudados. Os dois tipos de m-PELBDs, apresentaram, praticamente, a mesma capacidade para tenacificação do PEAD JV060U, quando incorporados em teores de 10 e 17%. Por outro lado, o m-PELBD Flexus 9200 apresentou uma maior capacidade para tenacificação do PEAD quando empregado no teor 25%. Isto pode ser atribuído ao fato de o m-PELBD Flexus 9200 possuir índice de fluidez mais baixo, quando comparado ao m-PELBD Flexus 7200 (Tabelas 2 e 3), resultante, possivelmente, da maior massa molar do mesmo. De acordo com Hussein (2005), massa molar mais elevada proporciona aumento de regiões amorfas na blenda PEAD/PELBD, elevando com isto a tenacidade da mesma.

Fica evidenciado também que teores de 10 a 17% dos m-PELBDs são suficientes para tenacificar o PEAD JV060U já que as blendas de PEAD/m-PELBD, preparadas com estes teores, apresentaram valores de resistência ao impacto de 28

a 64% superiores aos apresentados pelo PEAD Dowlex IP-10262 (referência), polímero importado, utilizado comercialmente na produção de embalagens para envase de produtos químicos perigosos.

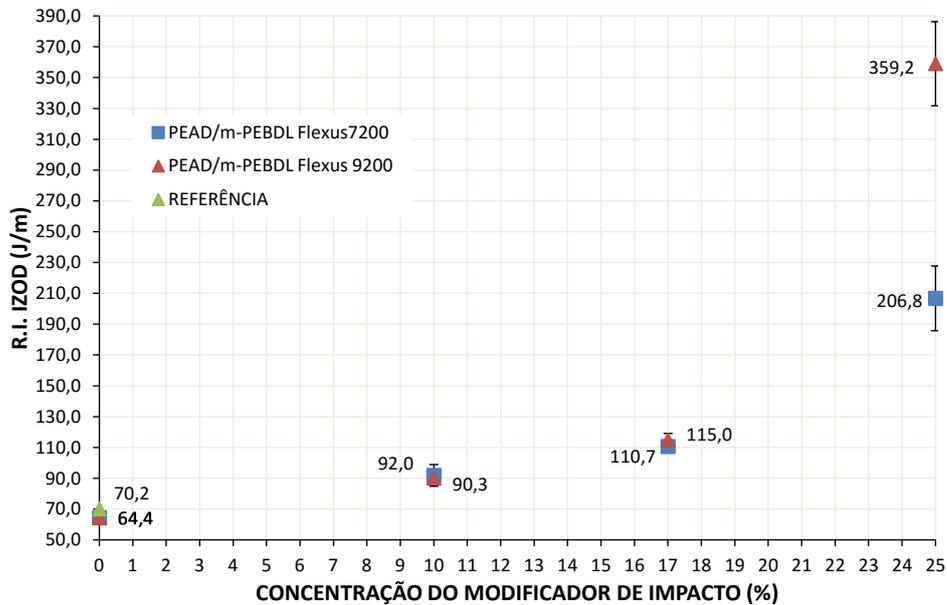


Figura 9 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 na resistência ao impacto Izod do PEAD JV060U (PEAD).

4.1.2 Influência da Concentração do m-PELBD nas Propriedades Tênséis do PEAD.

Os resultados de resistência à tração no escoamento das blendas PEAD JV 060U/m-PELBD, apresentados na Figura 10, mostram o decréscimo nesta propriedade, em comparação ao PEAD JV060U, com o aumento da concentração dos m-PELBDs na blenda, especialmente para as blendas preparadas com o m-PELBD Flexus 9200. Quando 10, 17 e 25% dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 foram incorporados ao PEAD JV060U, as reduções foram, respectivamente, de 9; 15,1 e 25,3%, e de 15,2; 22,5 e 25,3% em relação ao PEAD JV 060U. A menor redução na resistência à tração no escoamento apresentada pela blenda, preparada com m-PELBD Flexus 7200, pode ser atribuída ao fato de o índice de fluidez deste polímero ser mais próximo do apresentado pelo PEAD JV060U. Isto pode ter

contribuído para uma maior interação/miscibilidade dos constituintes, resultando nos maiores valores de resistência.

Apesar de as blendas PEAD JV 060U/m-PELBD terem apresentado valores de resistência à tração no escoamento inferiores aos do PEAD JV060U, os valores ainda foram superiores aos da resina de referência PEAD Dowlex IP-10262, quando as mesmas foram preparadas com m-PELBD Flexus 7200 nos teores de 10 e 17%.

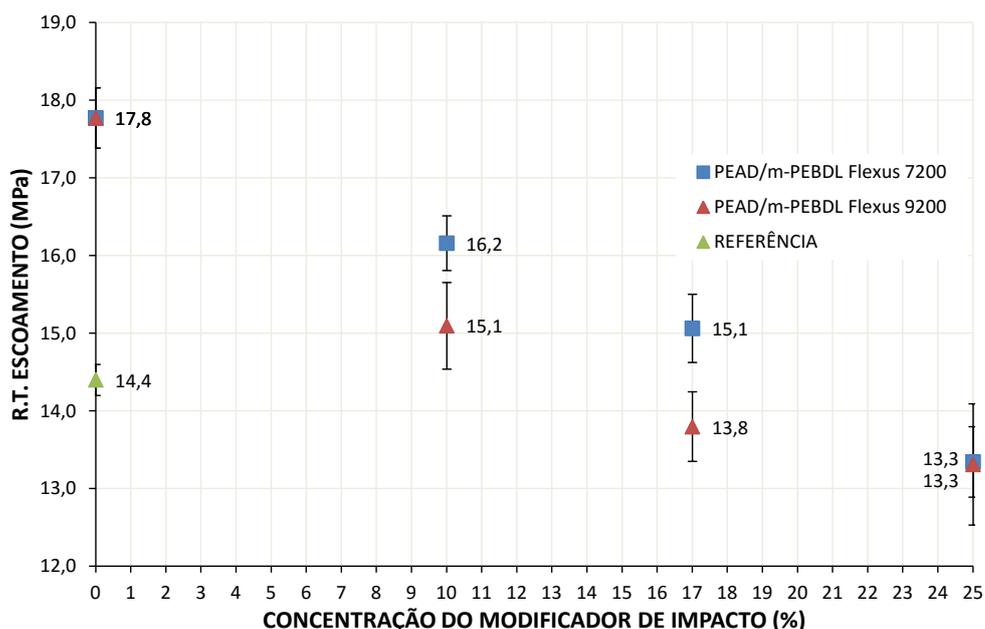


Figura 10 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 na resistência à tração no escoamento do PEAD JV060U (PEAD).

Os resultados do módulo elástico na tração estão apresentados na Figura 11. Observa-se um decréscimo nos valores do módulo elástico das blendas, em relação ao PEAD JV 060U, com o aumento do teor dos m-PELBDs empregados. Para as blendas preparadas com o m-PELBD Flexus 7200, as reduções foram de 7; 9 e 19,7%, em relação ao PEAD JV 060U, e de 21,9; 23,6 e 32,6% em relação ao PEAD Dowlex IP-10262 (referência), para as composições com 10, 17 e 25%, respectivamente. Para as blendas preparadas com o m-PELBD Flexus 9200, as reduções foram de 8; 11,7 e 17,4%, em relação ao PEAD JV 060U, e de 22,7; 25,8 e 30,6% em relação ao PEAD Dowlex IP-10262. Este comportamento era esperado, já que a adição de m-PELBD ao PEAD reduz a cristalinidade da blenda e, conseqüentemente, a sua rigidez. A redução na cristalinidade pode ser atribuída a

redução da mobilidade das cadeias do PEAD pelas cadeias do m-PELBD (Gupta *et al.*, 1992).

Com base nos resultados apresentados, fica comprovado que, para todos os teores de m-PELBDs estudados, as blendas de PEAD/m-PELBD apresentaram valores de módulo elástico inferiores aos apresentados pelo PEAD JV060U e pelo PEAD Dowlex IP-10262 (referência).

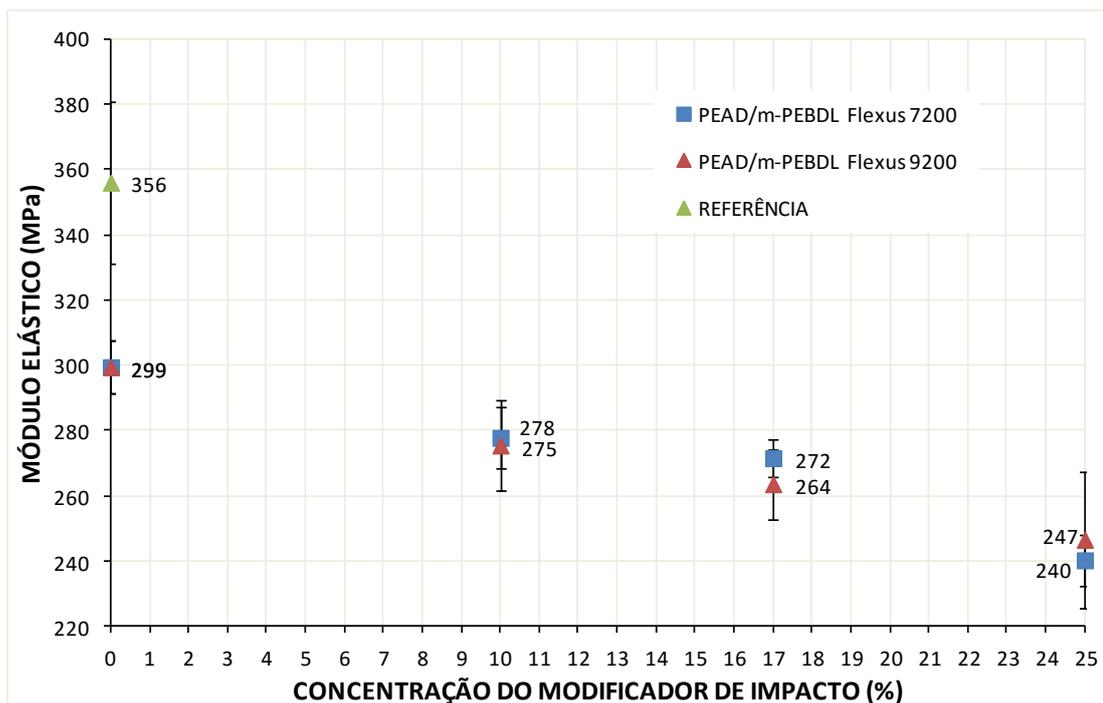


Figura 11 - Efeito da concentração dos m-PELBDs Flexus 7200 e Flexus 9200 no módulo elástico na tração do PEAD JV060U (PEAD).

Ao contrário do observado para resistência ao impacto e para a resistência à tração no escoamento, o módulo elástico na tração das blendas PEAD/m-PELBD preparadas foi inferior ao da resina de referência PEAD Dowlex IP-10262. Portanto, para que a blenda preparada possa ser aplicada na fabricação de embalagem para armazenamento e transporte de produtos químicos perigosos, é importante que tanto os valores de resistência ao impacto e de resistência à tração no escoamento, quanto os valores de módulo elástico, sejam próximos aos apresentados pela resina de referência. Deste modo, na tentativa de aumentar o módulo elástico das blendas preparadas, argila organofílica (OMMT), Cloisite 20A (C20A), foi incorporada a blenda de PEAD JV060U com 17% de m-PELBD Flexus 7200 (blenda 7217), por

terem sido este teor e este tipo de m-PELBD que resultaram na melhor relação resistência ao impacto/resistência à tração no escoamento e na melhor processabilidade quando comparado à blenda preparada com Flexus 9200 (blenda 9217). Visando aumentar a interação da argila com a blenda, utilizou-se como compatibilizante o PEAD-g-MA.

4.2 Caracterização dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT

4.2.1 Difratometria de Raios X (DRX) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/OMMT

A caracterização estrutural dos híbridos preparados por extrusão com a blenda PEAD JV060U/m-PELBD Flexus 7200, razão PEAD/m-PELBD de aproximadamente 5:1 (83% de PEAD e 17% de m-PELBD), contendo 1, 3, 5 e 10 pcr de argila organofílica C20A e compatibilizados com PEAD-g-MA, com razão compatibilizante/argila de 2,33:1, foi realizada através de ensaios de difratometria de raios X de alto ângulo (DRX). Os resultados desta análise são apresentados na Figura 12. Para fins de comparação, são apresentados também os resultados de DRX da argila organofílica Cloisite 20A (C20A) e da blenda PEAD/m-PELBD (7217).

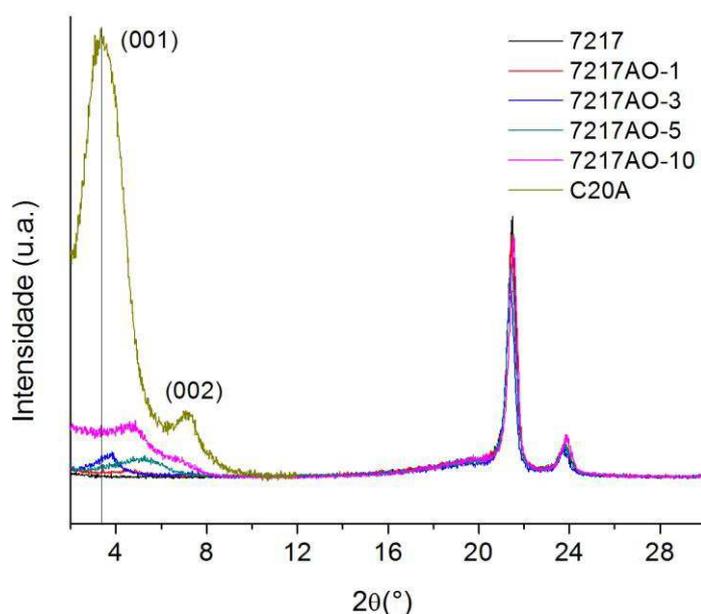


Figura 12 – Difratomogramas da argila Cloisite 20A, da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 2 a 30°.

Os valores dos espaçamentos basais das amostras, calculados através da Lei de Bragg, encontram-se na Tabela 7. A incorporação da argila C20A à blenda de JV060U/m-PELBD Flexus 7200 (7217), nos quatro teores empregados, resultou na formação de microcompósitos, como pode ser observado através do deslocamento do pico de difração (001) característico da nanoargila (em $2\theta = 3,33^\circ$, correspondendo a uma distância basal de 2,65 nm) para ângulos maiores, resultando em valores da distância interplanar basal (d_{001}) menores. A diminuição na distância interplanar basal d_{001} da argila no polímero, em relação à argila não incorporada, pode ser atribuída tanto à ocorrência de degradação do modificador orgânico presente na argila, com perda de massa deste componente e colapsamento das galerias da argila, devido às condições de processamento empregadas (Spencer *et al.*, 2010) quanto ao rearranjo das cadeias do modificador orgânico (Silva *et al.*, 2007). Embora tenham sido formados microcompósitos, nota-se (Figura 12) um alargamento dos picos (001), sugerindo a intercalação de parte das camadas da argila C20A, pelas moléculas do polímero.

Tabela 7 – Resultados de DRX da argila C20A e dos híbridos.

Amostra	2θ	d_{001} (nm)
Cloisite C20A	3,33	2,65
7217AO-1	4,55	1,94
7217AO-3	3,77	2,34
7217AO-5	5,12	1,72
7217AO-10	4,75	1,86

Além do plano (001), pode-se observar um segundo ombro ($2\theta = 7,2^\circ$) para a argila C20A (Figura 12) que pode ser atribuído a distância d_{002} , que é um plano paralelo ao d_{001} (Giannelis, 1996; Utracki, 2004). Nota-se que para os híbridos preparados com 1 e 3 pcr de argila (7217AO-1 e 7217AO-3), este ombro, correspondente ao plano (002), praticamente desapareceu; visto melhor na Figura 13 (ampliação da Figura 12 na região de 2θ variando de 2 a 12°). Isto sugere que moléculas do polímero devem ter sido intercaladas em parte das camadas da argila C20A. Por outro lado, para os híbridos preparados com 5 e 10 pcr de argila (7217AO-5 e 7217AO-10) verifica-se a presença de picos de difração (002) alargados e pouco intensos. Isto indica que, para os híbridos preparados com maiores teores de argila, uma menor parte das camadas da argila C20A deve ter sido intercalada pelas moléculas de polímero. Estas observações corroboram com

os valores de d_{001} apresentados na Tabela 7, onde foram registrados os menores valores de d_{001} para os híbridos com maior teor de argila (7217AO-5 e 7217AO-10).

Uma vez que os híbridos preparados com 5 e 10 pcr de argila apresentaram grau de cristalinidade maior do que os híbridos preparados com 1 e 3 pcr de argila, como visto na Tabela 8, isto pode ter dificultado o processo de intercalação parcial, já que, para polímeros semicristalinos, o processo de intercalação deve ocorrer preferencialmente na fase amorfa (Passador *et al.*, 2012).

Hong e Rhim (2012) estudando nanocompósitos de PELBD com Cloisite 30B e Cloisite 20A, observaram deslocamento do pico de difração (002), em 2θ secundário (d_{002} , $7,3^\circ$), da argila para ângulos menores e atribuíram tal fato a intercalação de parte das camadas da argila C20A, pelas moléculas do polímero.

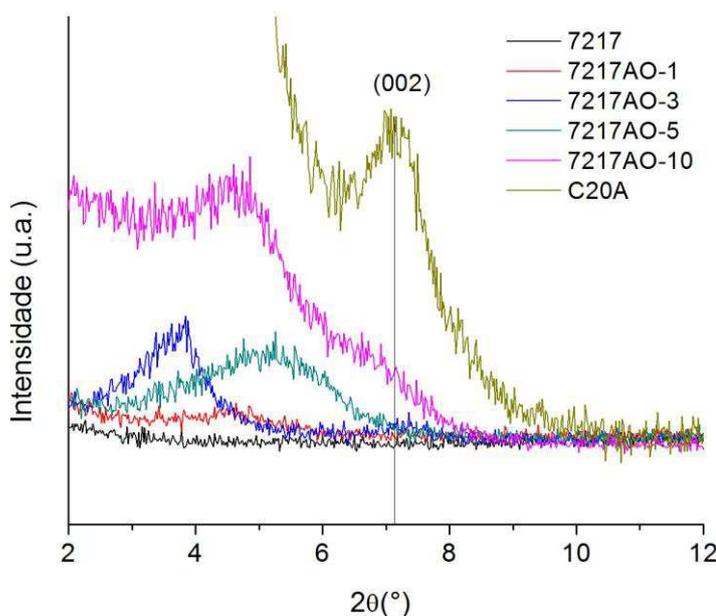


Figura 13 - Difratogramas da argila Cloisite 20A, da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 2 a 12° .

Os padrões de difração de raios X da blenda não modificada (7217) e modificada com 1, 3, 5 e 10 pcr de argila organofílica (7217AO-1, 7217AO-3, 7217AO-5 e 7217AO-10) são mostrados na Figura 14 (ampliação da Figura 12 na região de 2θ variando de 14 a 30°). Observa-se a presença de dois planos cristalográficos bem definidos com máximo em 2θ igual a $21,4^\circ$ (reflexão 110) e $23,8^\circ$ (200), com características semelhantes para todas as amostras estudadas.

Isto indica que a estrutura cristalina da blenda não foi modificada pela incorporação da argila.

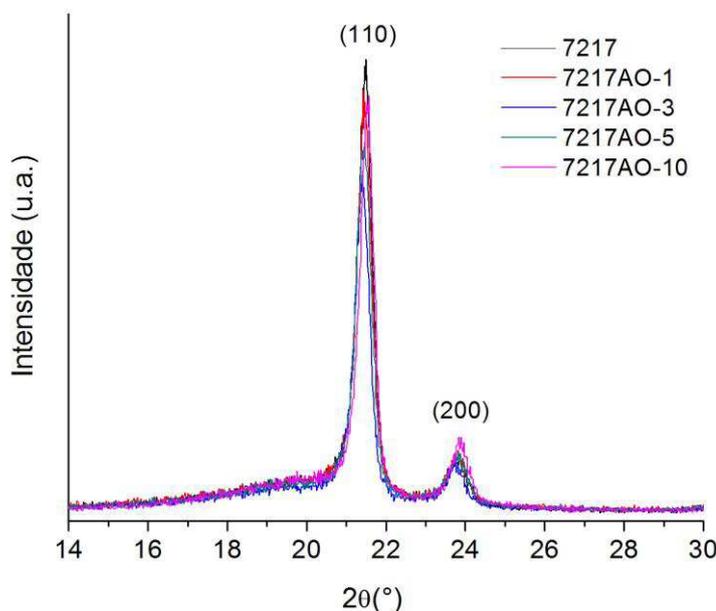


Figura 14 - Difratogramas da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A na faixa de 2θ de 14 a 30°.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A

Os resultados de DSC da blenda não modificada (7217) e modificada com 1, 3, 5 e 10 pcr de argila organofílica (7217AO-1, 7217AO-3, 7217AO-5 e 7217AO-10) são mostrados na Figura 15 e Tabela 8. O surgimento de picos únicos nos termogramas de fusão (Figura 15 a) e de cristalização (Figura 15 b) sugere a miscibilidade dos elementos constituintes no estado fundido, indicando a co-cristalização do PEAD com o PELBD conforme literatura (Lee e Jho, 1998; Choi, 2000; Liu *et al.*, 2002; Munaro e Akcelrud, 2008). Estes dados estão de acordo com os de DRX apresentados previamente.

Sabendo-se que a formação de blends de polietileno, que exibem co-cristalização, depende principalmente do número e do tamanho das ramificações (Fan *et al.*, 2002; Abu-Sharkh *et al.*, 2004; Liang *et al.*, 2008); acredita-se que, neste estudo, o m-PELBD Flexus 7200 tem quantidade de ramificações inferior a 40

ramificações por 1000 átomos de carbono, pois conforme Choi (2000), que utilizou o parâmetro de interação de Flory-Huggins para estudar o efeito do teor de ramificações do PELBD na miscibilidade de blendas PEAD/PELBD, a separação de fases pode ocorrer quando a quantidade de ramificações for igual ou superior a 40 ramificações por 1000 átomos de carbono.

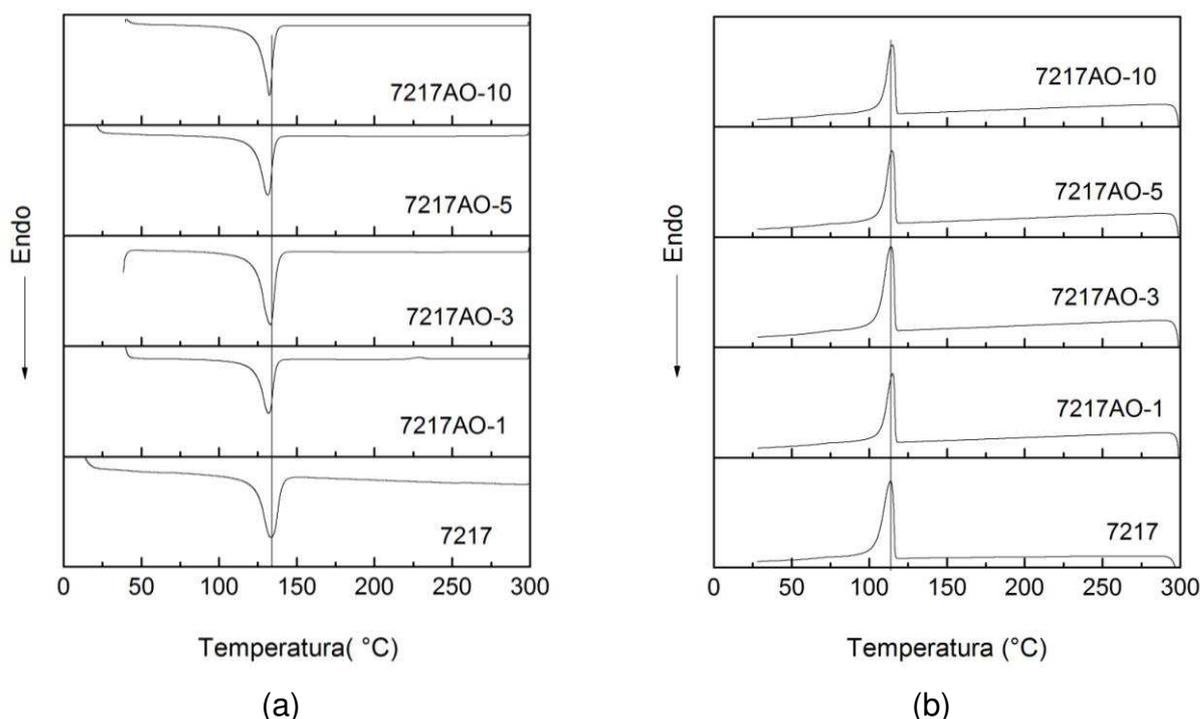


Figura 15 –Curvas DSC de fusão (a) e de cristalização (b) da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A.

Tabela 8 – Resultados de Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c), Entalpia de Fusão Cristalina (ΔH_m), Entalpia de Cristalização (ΔH_c) e Grau de Cristalização (X_c).

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
7217	133,39	113,72	143,1	155,0	48,8
7217AO-1	131,92	115,13	132,8	148,5	45,3
7217AO-3	133,04	114,01	139,7	146,6	47,7
7217AO-5	131,36	114,75	149,6	168,2	51,1
7217AO-10	132,43	114,90	165,9	165,1	56,6

De acordo com os valores de grau de cristalinidade da blenda e dos híbridos (Tabela 8), pode-se observar que a adição da argila à blenda PEAD/m-PELBD

favoreceu ao aumento do mesmo, quando teores acima de 3 pcr de argila foram empregados. É possível que para os híbridos preparados com 5 e 10 pcr de argila, a interação das cadeias poliméricas com a superfície da argila tenha sido menor, já que, em comparação com os teores de 1 e 3 pcr, uma menor parte das camadas da argila C20A deve ter sido intercalada pelas moléculas de polímero, conforme visto nos dados de DRX apresentados previamente, gerando assim uma maior facilidade para a nucleação e/ou crescimento dos cristais da matriz polimérica de PEAD/m-PELBD, devido ao pouco comprometimento na mobilidade macromolecular (Passador *et al.*, 2012; Wolski, 2012).

A Figura 16 apresenta o gráfico de cristalização relativa (X), a partir do qual observa-se que o aumento da concentração da argila Cloisite C20A favoreceu ao aumento da taxa de cristalização da blenda PEAD/m-PELBD, devido, possivelmente, ao efeito nucleante da argila. Este comportamento é interessante do ponto de vista tecnológico e de processamento, porque pode conduzir a uma redução do tempo de ciclo durante o processo de injeção.

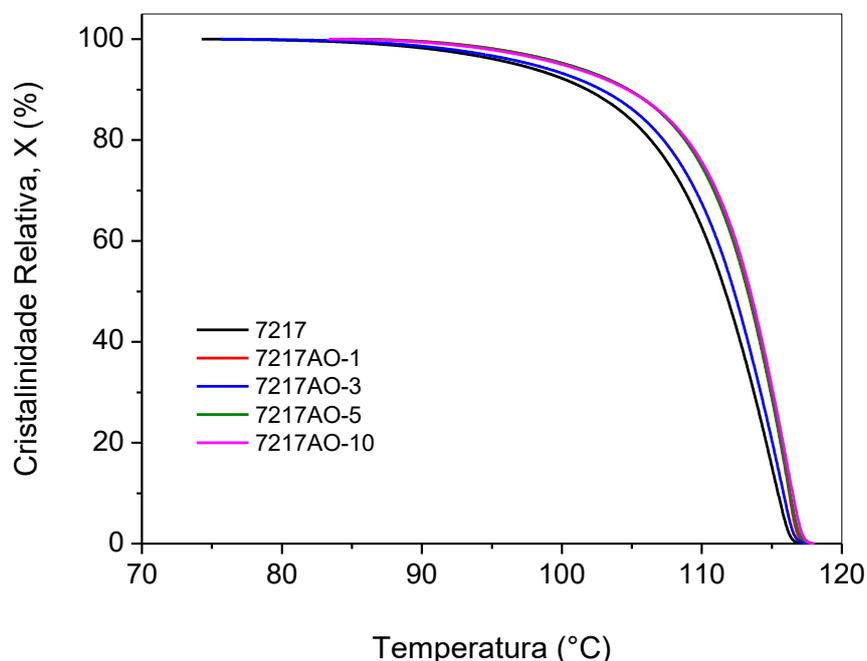


Figura 16 – Cristalização relativa da blenda JV 060U/17% Flexus 7200 (7217) e dos híbridos (7217AO) contendo 1, 3, 5 e 10 pcr da argila organofílica C20A.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A

A Figura 17 apresenta as curvas termogravimétricas dos materiais estudados. Os valores da temperatura de início de decomposição térmica ($T_{\text{início}}$), temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$) e com 10% ($T_{0,1}$) e 50% ($T_{0,5}$) de perda de massa são apresentados na Tabela 9. Observa-se que os maiores teores de argila, especialmente o teor de 10 pcr, resultaram nos maiores valores de temperatura de decomposição térmica, em comparação aos híbridos com menores teores de argila (1 e 3 pcr) e em relação a blenda pura.

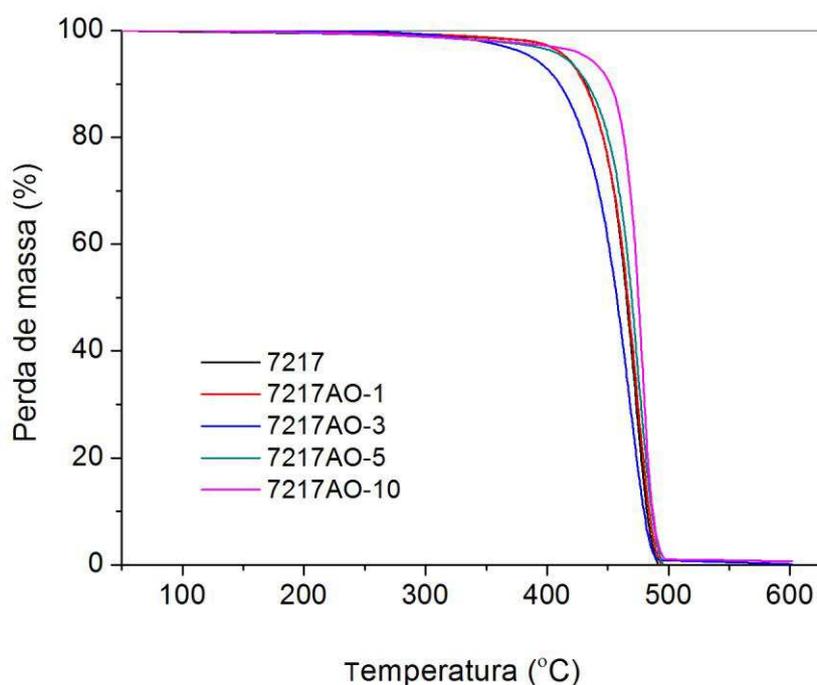


Figura 17 - Temperatura de decomposição térmicas dos híbridos.

De acordo com os dados de DSC, apresentados na seção anterior, o híbrido preparado com 10 pcr de argila apresentou maior valor de grau de cristalinidade, o que pode ter resultado na diminuição da permeabilidade ao oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que causam a degradação do material. Além disso, as camadas de argila proporcionam boa ação de barreira, o que pode melhorar a estabilidade térmica do nanocompósito. Assim, estas duas ações podem ter sido a razão para a maior estabilidade térmica apresentada por este híbrido (7217AO-10).

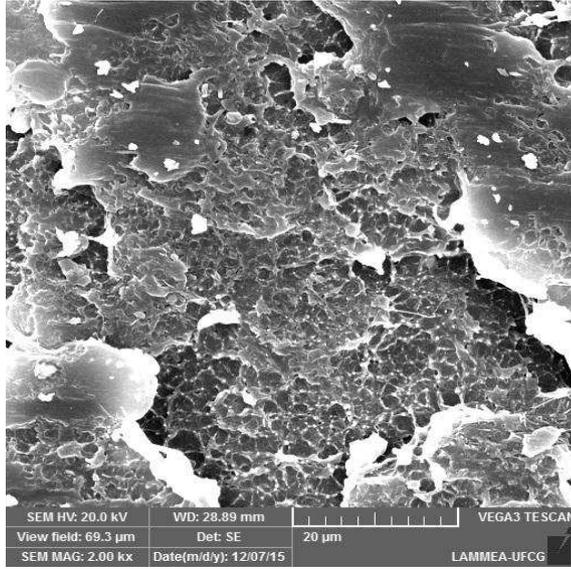
Tabela 9 - Resultados de temperatura de início de decomposição térmica, temperatura máxima e com 10% e 50% de perda de massa.

AMOSTRA	T_{início} decomposição (°C)	T_{0,1} (°C)	T_{0,5} (°C)	T_{max} (°C)
7217	418,3	431,3	465,5	469,9
7217AO-1	422,5	430,7	466,4	469,9
7217AO-3	391,9	410,2	457,4	468,7
7217AO-5	418,3	433,2	469,5	473,0
7217AO-10	443,4	451,8	475,0	479,6

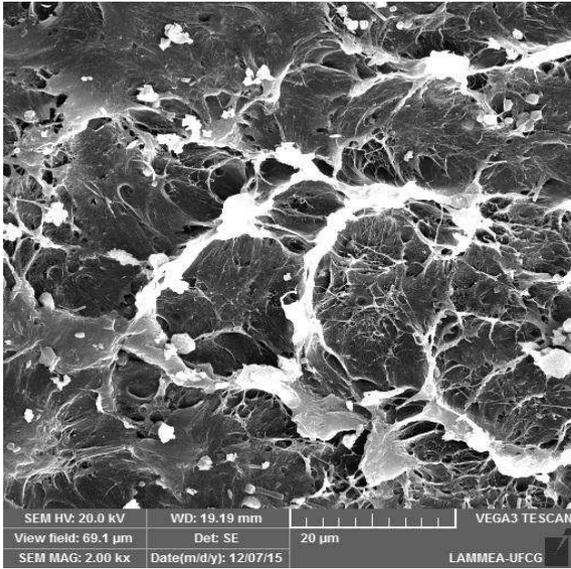
Melhorias na estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos são geralmente atribuídas à criação de um caminho tortuoso, resultante da dispersão da argila e da lenta difusão, pelo material, de substâncias oxidativas (Morawiec *et al.*, 2005). De acordo com Stoeffler *et al.* (2008), o aumento na estabilidade térmica depende não somente da quantidade de argila, mas também da qualidade da dispersão da argila e do tipo de estrutura formada no nanocompósito. Portanto, a incorporação de argila ao polietileno pode resultar tanto no aumento quanto na diminuição da estabilidade térmica do polímero, dependendo da morfologia resultante (Zhao *et al.*, 2005; Minkova *et al.*, 2009; Passador *et al.*, 2012).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A

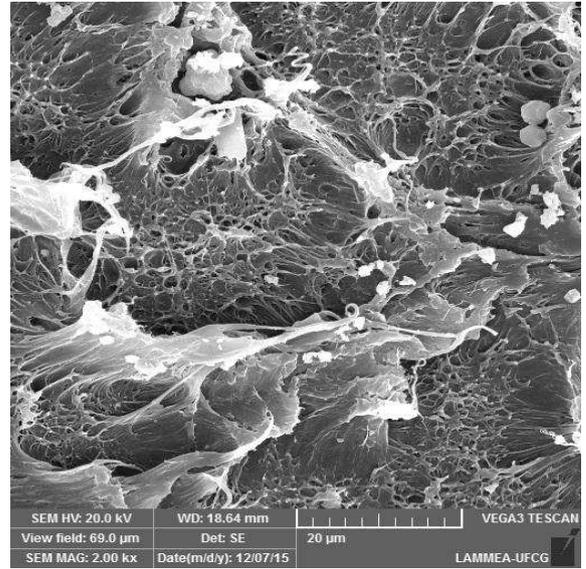
As micrografias, da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto, da blenda não modificada (7217) e modificada com 1, 3, 5 e 10 pcr de argila organofílica (7217AO-1, 7217AO-3, 7217AO-5 e 7217AO-10) são mostradas na Figura 18. Esta análise foi feita visando avaliar a morfologia da blenda e dos híbridos. Observa-se que a superfície de fratura da blenda 7217 apresenta-se macia e com as linhas características de propagação da fratura por impacto. Por outro lado, a superfície de fratura dos híbridos apresenta-se um pouco rugosa e, aqueles com maior teor de carga, apresentam-se com alguns vazios, possivelmente originados pelo arrancamento de partículas de argila durante o ensaio de impacto.



(a)



(b)



(c)

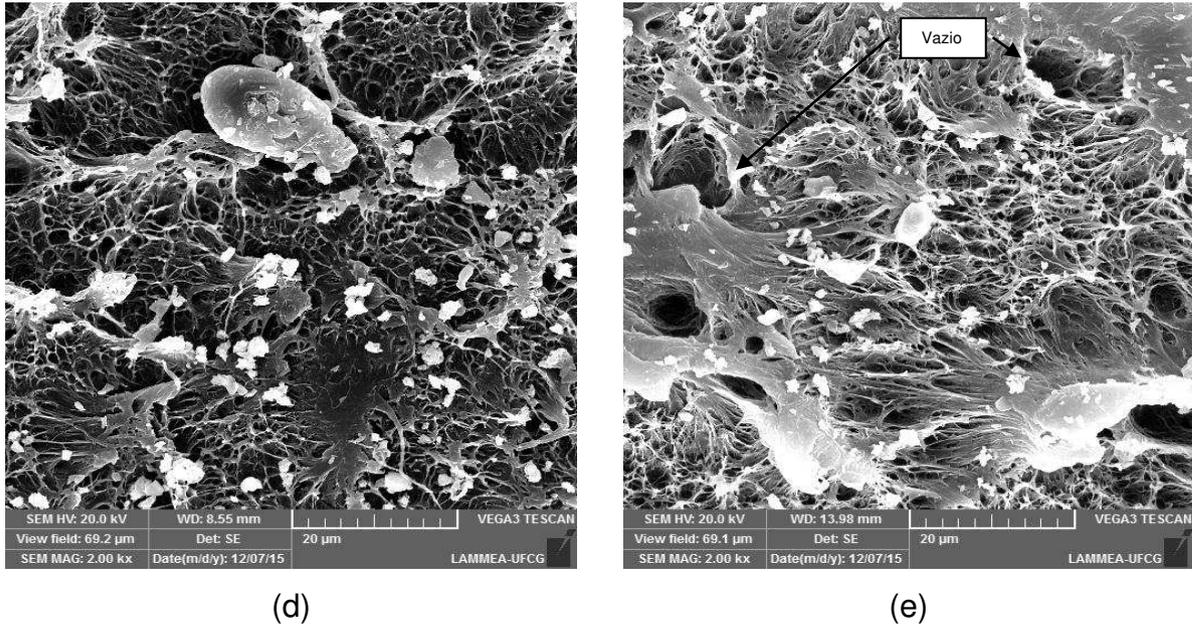


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos, na região próximo ao vértice do entalhe do corpo de prova de impacto (aumento 2000x): (a) Blenda 7217 (b) Híbrido 7217AO-1 (c) Híbrido 7217AO-3 (d) Híbrido 7217AO-5 (e) Híbrido 7217AO-10.

4.2.5 Propriedades Mecânicas dos Híbridos PEAD/m-PELBD/PEAD-g-MA/C20A

4.2.5.1 Efeito da concentração da argila organofílica C20A na Resistência ao Impacto Izod da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

Na Figura 19 são apresentados os valores de resistência ao impacto Izod das blendas PEAD/m-PELBD não modificada e modificada com 1, 3, 5 e 10 pcr de argila organofílica. Para fins de comparação, são apresentados também, os valores de resistência ao impacto do PEAD JV060U e do PEAD Dowlex IP-10262 (referência).

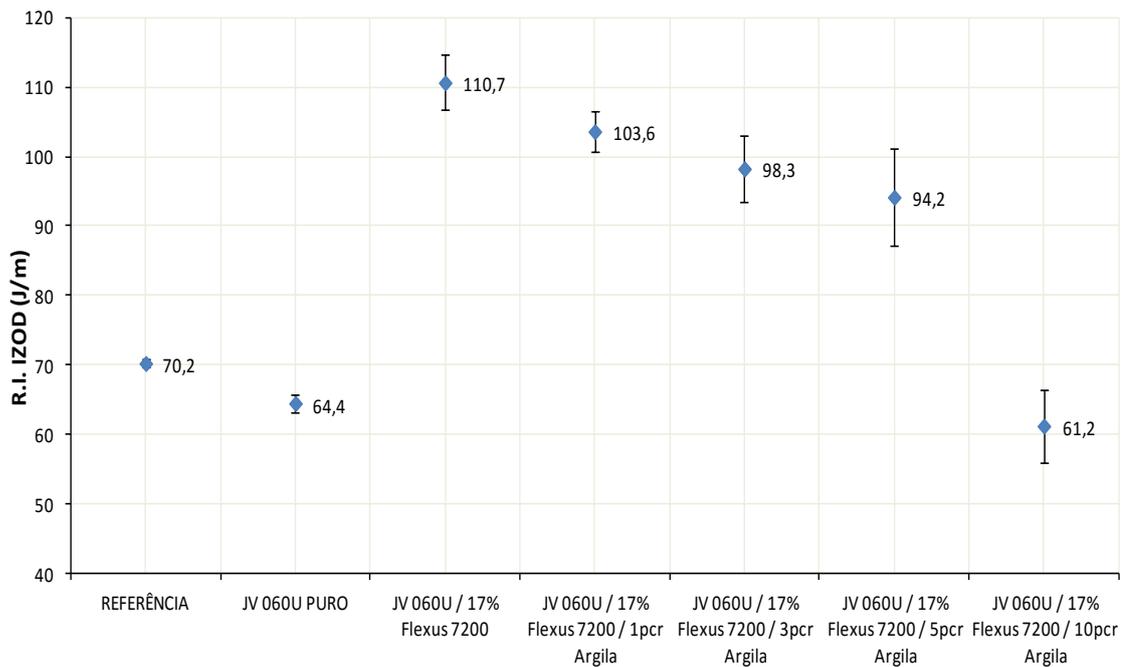


Figura 19 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A na resistência ao impacto Izod da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

Conforme esperado, o aumento da concentração de argila (C20A) provocou queda na resistência ao impacto da blenda. A menor queda apresentada pelos híbridos preparados com teores de 1, 3 e 5 pcr de argila pode ter sido favorecido pela melhor dispersão da argila organofílica na matriz polimérica, com algum grau de intercalação das cadeias poliméricas nas camadas de silicato, conforme dados de DRX. Isto pode ter proporcionado um maior deslizamento das cadeias poliméricas, favorecendo uma maior mobilidade das moléculas do polímero, proporcionando uma maior capacidade de absorção e dissipação da energia de impacto. Hong e Rhim (2012) reportaram que a argila, em baixas concentrações, quando bem dispersa e orientada, pode funcionar como agente deslizante para as macromoléculas.

Para a concentração de 10 pcr da argila, a queda na resistência ao impacto foi mais acentuada. O maior teor de argila resulta em uma maior restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo os mecanismos de absorção e dissipação de energia e, conseqüentemente, a resistência ao impacto. Além disso, maiores teores de argila podem também resultar na maior ocorrência de agregados, os quais atuam como concentradores de tensão, fragilizando o material. Outro fator que pode ter levado a maior queda no valor de resistência ao impacto do híbrido com 10 pcr de argila foi o fato de a argila ter atuado como agente de nucleação para

a blenda PEAD/m-PELBD, aumentando o grau de cristalinidade da mesma, como visto na Tabela 8.

Embora a resistência ao impacto dos híbridos tenha sido inferior ao da blenda pura, os híbridos preparados com 1, 3 e 5 pcr de argila apresentaram resistência ao impacto superior ao da resina de referência. Por outro lado, os híbridos preparados com 10 pcr de argila apresentaram uma queda na resistência ao impacto de, apenas, 13% em relação à resina de referência.

4.2.5.2 Efeito da concentração da argila organofílica C20A na resistência à tração no escoamento da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

A Figura 20, apresenta o efeito da concentração da argila organofílica C20A, na resistência à tração no escoamento da blenda JV 060U/17%Flexus 7200. De acordo com os resultados, os híbridos preparados com 1, 3 e 5 pcr de argila, apresentaram valores de resistência à tração no escoamento inferiores aos da blenda pura (blenda 7217). Por outro lado, os híbridos preparados com 10 pcr de argila apresentaram valores levemente superiores ao da blenda pura. O aumento nas propriedades tênses depende das interações entre as moléculas de polímero e argila, bem como, da morfologia e ordem estrutural do híbrido (Chang e Park, 2001). O híbrido preparado com 10 pcr de argila, apresentou o maior grau de cristalinidade (Tabela 8) e algum grau de interações polímero-argila podem ter contribuído para o aumento da resistência à tração ao escoamento do mesmo.

De acordo com (Chang *et al.*, 2004) dois fatores são essenciais para se alcançar melhores propriedades mecânicas em híbridos poliméricos, são eles: um melhor grau de dispersão da argila no polímero e forte interação entre ambos os componentes polímero e argila.

Em comparação com a resina de referência (PEAD Dowlex IP-10262), o híbrido preparado com 10 pcr de argila (7217AO-10) apresentou valor médio de resistência à tração no escoamento levemente superior.

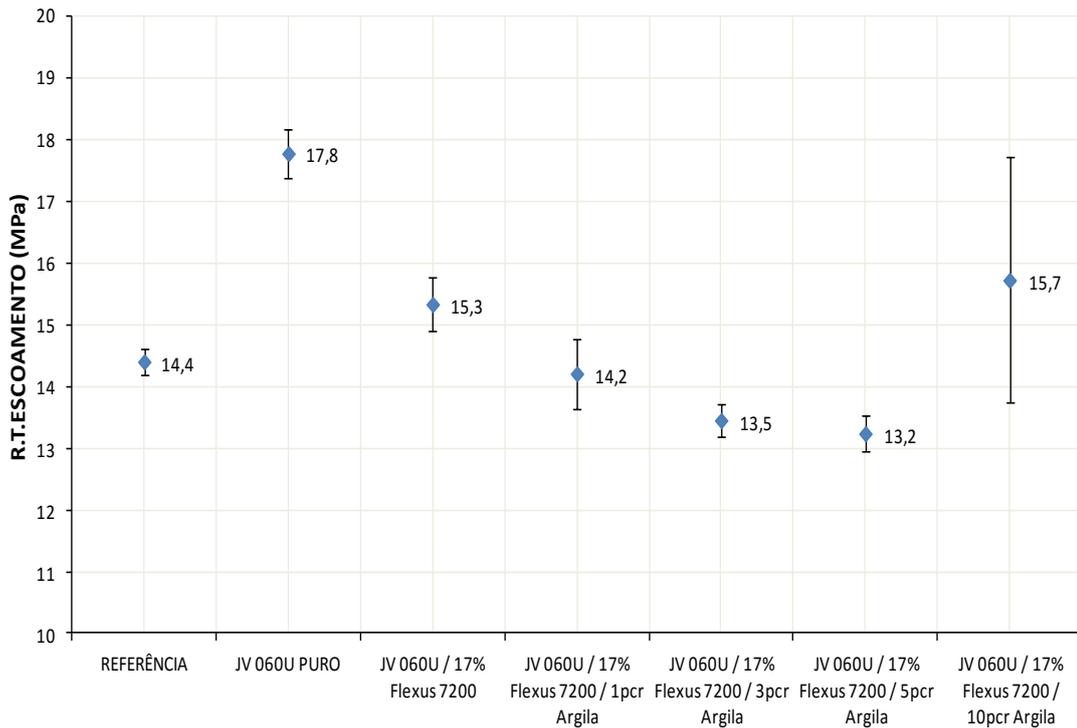


Figura 20 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A na resistência à tração no escoamento da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

4.2.5.3 Efeito da concentração da argila organofílica C20A no módulo elástico na tração da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

A Figura 21 apresenta o efeito da concentração da argila organofílica C20A, no módulo elástico da blenda JV 060U/17%Flexus 7200. De acordo com os resultados, da mesma forma que foi observado para a resistência à tração no escoamento, o módulo de elasticidade apresentado pelos híbridos preparados com 1, 3 e 5 pcr de argila foi inferior ao da blenda pura e para os preparados com 10 pcr de argila foi superior, mostrando que houve um aumento da rigidez da blenda quando da incorporação de 10 pcr de argila. Isto pode ser atribuído ao maior grau de cristalinidade apresentado por este híbrido.

Observa-se ainda que o módulo de elasticidade apresentado pelo híbrido preparado com 10 pcr de argila é muito próximo do apresentado pela resina PEAD Dowlex IP-10262 (referência). De forma geral, a resistência ao impacto, a resistência à tração no escoamento e o módulo elástico do híbrido preparado com 10 pcr de argila foi, respectivamente, 12% inferior, 8% superior e 7% inferior aos

valores apresentados pela resina empregada comercialmente na fabricação de embalagens injetadas para o transporte de produtos químicos perigosos (referência).

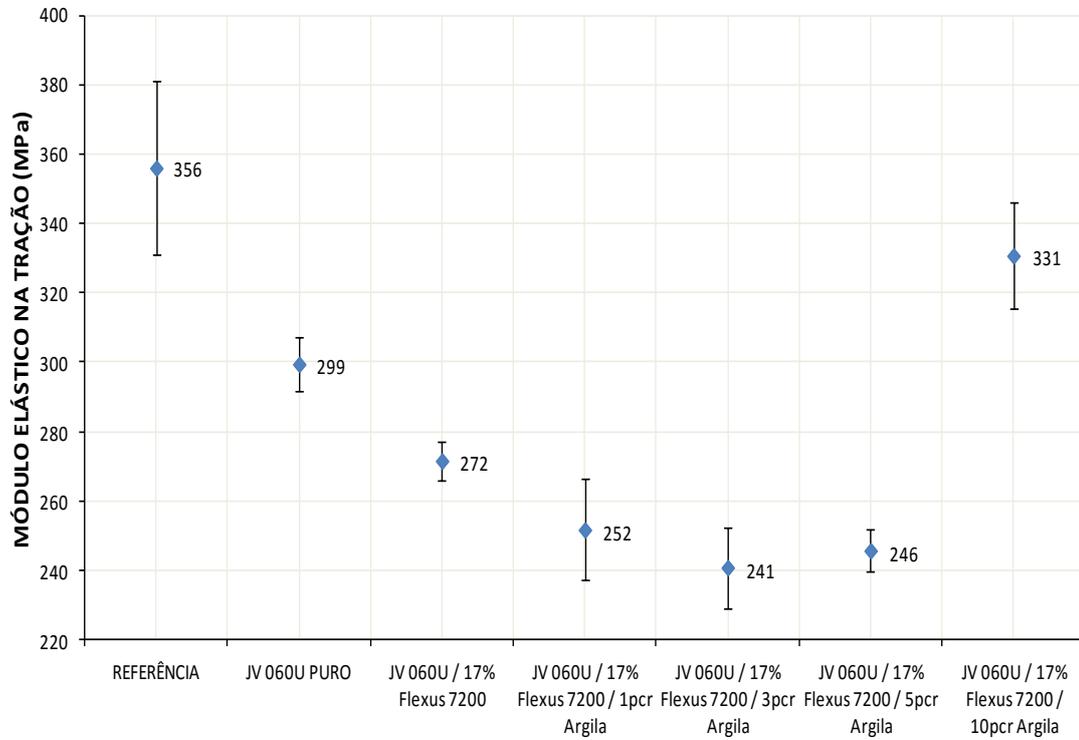


Figura 21 - Efeito da concentração da argila organofílica C20A no módulo elástico da blenda JV 060U/17%Flexus7200 (7217).

5 CONCLUSÕES

Blendas de PEAD/m-PELBD foram preparadas empregando uma extrusora dupla rosca, cônica, contrarrotacional interpenetrante e os efeitos do tipo e do teor de m-PELBD nas propriedades de impacto e de tração foram estudados. De acordo com os resultados, ficou evidenciado que o tipo e o teor do m-PELBD influenciaram nestas propriedades. A blenda preparada com o m-PELBD Flexus 7200, no teor de 17%, blenda 7217, exibiu o melhor balanço de propriedades tenacidade/rigidez. Esta blenda apresentou resistência à tração no escoamento comparável a da resina importada de referência (PEAD Dowlex IP-10262); resistência ao impacto superior (57,7%) e módulo elástico inferior (23,6%). Como a rigidez da blenda 7217 foi inferior a rigidez da resina importada de referência, a mesma foi modificada com a argila Cloisite 20A. De acordo com os dados de difratometria de raios X (DRX), a incorporação da argila, em todos os teores estudados, à blenda 7217, não resultou na formação de nanocompósitos. Apesar disso, as propriedades de cristalinidade e de estabilidade térmica da blenda 7217 modificada com 10 pcr de argila (7217AO-10), foram superiores as da blenda pura. A resistência à tração foi mantida, a resistência ao impacto diminuiu e o módulo elástico aumentou, em relação à blenda pura. Em comparação com a resina de referência importada, a resistência à tração do híbrido 7217AO-10 foi 8% superior, a resistência ao impacto foi 12% inferior e o módulo elástico 7% inferior. De forma geral, a blenda 7217, modificada com 10 pcr de argila Cloisite 20A, apresentou processabilidade e propriedades mecânicas comparáveis as da resina de referência importada (PEAD Dowlex IP-10262). Assim, o híbrido preparado neste estudo tem grande potencial para aplicação na fabricação de embalagens injetadas para o envase e transporte de produtos químicos perigosos, em substituição a resina de referência importada PEAD Dowlex IP-10262.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Empregar técnicas de caracterização reológica, aplicando um reômetro oscilatório dinâmico com placas paralelas, para melhor compreender as condições de dispersão dos compósitos e suas relações com as propriedades finais.
- Estudar o efeito da concentração do PEAD-g-MA na composição dos híbridos, nas razões 3:1, 5:1 e 7:1.
- Estudar o efeito da concentração de um PELBD-g-MA na composição dos híbridos nas razões de 2,33:1, 3:1, 5:1 e 7:1, em substituição ao PEAD-g-MA.
- Estudar o efeito da concentração do PEAD-g-MA nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda PEAD/m-PELBD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-SHARKH, B. F.; GIRI, A. M.; HUSSEIN, I. A. Influence of branch content on the microstructure of blends of linear and octene-branched polyethylene: a MD simulation study. **European polymer journal**, v. 40, n. 6, p. 1177-1182, 2004.
- ADHIKARI, R. Morphology of Ethylene/1-Octene Copolymers and Their Blends with High Density Polyethylene: A Microscopic Evaluation. **Journal of Nepal Chemical Society**, v. 30, p. 5-12, 2013.
- ADHIKARI, R.; GODEHARDT, R.; LEBEK, W.; MICHLER, G. H. Blends of high density polyethylene and ethylene/1-octene copolymers: Structure and properties. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 3, p. 1887-1893, 2007.
- AJJI, A. Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Springer, 2014. p.447-516. ISBN 9400760639.
- AL-SHAMRANI, A. A. **Characterization, optimization and modelling of PE blends for pipe applications**. 2010. 209f. Thesis (Doctor). Department of Materials Loughborough University, Leicestershire, UK.
- ALAMO, R.; GRAESSLEY, W.; KRISHNAMOORTI, R.; LOHSE, D.; LONDONO, J.; MANDELKERN, L.; STEHLING, F.; WIGNALL, G. Small angle neutron scattering investigations of melt miscibility and phase segregation in blends of linear and branched polyethylenes as a function of the branch content. **Macromolecules**, v. 30, n. 3, p. 561-566, 1997.
- BARTCZAK, Z.; ARGON, A.; COHEN, R.; WEINBERG, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers. **Polymer**, v. 40, n. 9, p. 2331-2346, 1999.
- BISCHEL, M.; VANLANDINGHAM, M.; EDULJEE, R.; GILLESPIE JR, J.; SCHULTZ, J. On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 1, p. 221-228, 2000.
- BISWAS, M.; RAY, S. S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. In: (Ed.). **New polymerization techniques and synthetic methodologies**: Springer, 2001. p.167-221. ISBN 3540414355.
- BONILLA-BLANCAS, E.; SANCHEZ-SOLIS, A.; MANERO, O. Polyethylene ternary blends-clay nanocomposites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 28, n. 9, p. 553-576, 2008.
- BRASKEM. **Folha de dados do Polietileno de Alta Densidade JV 060U**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos> 2013a.

_____. **Folha de dados do Polietileno Linerar de Baixa Densidade Flexus 7200.**
Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos>
2013b.

_____. **Folha de dados do Polietileno Linerar de Baixa Densidade Flexus 9200.**
Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos>
2013c.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials.** Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0080514081.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber, São Paulo**, v. 430, n. 2004, 2004.

CHANG, J.-H.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. Poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, v. 45, n. 3, p. 919-926, 2004.

CHANG, J. H.; PARK, D. K. Nanocomposites of poly (ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate) with organoclay. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 21, p. 2581-2588, 2001.

CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 26, n. 4, p. 582-593, 2011.

CHOI, P. Molecular dynamics studies of the thermodynamics of HDPE/butene-based LLDPE blends. **Polymer**, v. 41, n. 24, p. 8741-8747, 2000.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 12// 2008.

DE SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** E. Blucher, 1992.

FAN, Z. J.; WILLIAMS, M. C.; CHOI, P. A molecular dynamics study of the effects of branching characteristics of LDPE on its miscibility with HDPE. **Polymer**, v. 43, n. 4, p. 1497-1502, 2002.

FARAH, M.; BRETAS, R. E.; ROCHA, M. C.; COUTINHO, F.; GUIMARÃES, M. J. O. Reologia de Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Polietileno Elastomérico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 9-9, 2003.

GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced materials**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1996.

GOH, S. H. Miscible Polymer Blends. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Springer, 2014. p.1915-2151. ISBN 9400760639.

GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; YIN, J. Polyolefin blends: 1. Effect of EPR composition on structure, morphology and mechanical properties of HDPE/EPR alloys. **Polymer**, v. 28, n. 11, p. 1922-1928, 1987.

GUIMARÃES, M.; ROCHA, M. C.; COUTINHO, F. M. Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico: 1. propriedades mecânicas e características morfológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 76-84, 2002.

GUPTA, A.; RANA, S.; DEOPURA, B. Crystallization behavior of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend. **Journal of applied polymer science**, v. 44, n. 4, p. 719-726, 1992.

_____. Crystallization kinetics of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend. **Journal of applied polymer science**, v. 51, n. 2, p. 231-239, 1994.

HAMEED, T.; HUSSEIN, I. A. Melt miscibility and mechanical properties of metallocene LLDPE blends with HDPE: Influence of Mw of LLDPE. **Polymer journal**, v. 38, n. 11, p. 1114-1126, 2006.

_____. Melt miscibility and solid-state properties of metallocene LLDPE blends with HDPE: Influence of MM of LLDPE. **Journal of Central South University of Technology**, v. 14, n. 1, p. 183-187, 2007.

HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook: handbook**. McGraw-Hill Professional, 2000. ISBN 0070267146.

HONG, S.-I.; RHIM, J.-W. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. **LWT-Food Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 43-51, 2012.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of composite materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.

HUSSEIN, I. A. Influence of composition distribution and branch content on the miscibility of m-LLDPE and HDPE blends: Rheological investigation. **Macromolecules**, v. 36, n. 6, p. 2024-2031, 2003.

_____. Implications of melt compatibility/incompatibility on thermal and mechanical properties of metallocene and Ziegler–Natta linear low density polyethylene (LLDPE) blends with high density polyethylene (HDPE): influence of composition distribution

and branch content of LLDPE. **Polymer international**, v. 53, n. 9, p. 1327-1335, 2004.

_____. Melt miscibility and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene blends with high-density polyethylene: influence of comonomer type. **Polymer international**, v. 54, n. 9, p. 1330-1336, 2005.

KAMINSKY, W. Olefin polymerization catalyzed by metallocenes. **Advances in Catalysis**, v. 46, p. 89-159, 2001.

KORNMANN, X. Synthesis and Characterization of Thermoset–clay Nanocomposites., Introduction. **Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite**, 1999.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1728-1734, 1996.

LEE, H.-S.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11673-11689, 11/28/ 2005.

LEE, S. Y.; JHO, J. Y. Effect of Comonomer Sequence Distribution of LLDPE on Miscibility of HDPE/LLDPE Blends in the Melt State. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 170-176, 1998.

LIANG, S.; YANG, H.; WANG, K.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights. **Acta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 50-59, 2008.

LIU, C.; WANG, J.; HE, J. Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. **Polymer**, v. 43, n. 13, p. 3811-3818, 2002.

MALPASS, D. B. **Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 1118031792.

MANIAS, E.; POLIZOS, G.; NAKAJIMA, H.; HEIDECKER, M. Fundamentals of polymer nanocomposite technology. **Flame Retardant Polymer Nanocomposites**, p. 31-66, 2007.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Edgard Blücher, 2000. ISBN 8521200609.

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. Oxford university press, 1999. ISBN 0195181018.

MINKOVA, L.; PENEVA, Y.; TASHEV, E.; FILIPPI, S.; PRACELLA, M.; MAGAGNINI, P. Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. **Polymer Testing**, v. 28, n. 5, p. 528-533, 2009.

MITTAL, V. Polymer layered silicate nanocomposites: a review. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 992-1057, 2009.

MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. D.; PERES, L.; ITO, E. N. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL-Avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, óticas e permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 39-45, 2010.

MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 5, p. 1115-1122, 2005.

MUNARO, M.; AKCELRUD, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 43-49, 2008.

PAIVA, L. D.; MORALES, A.; DÍAZ, F. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PASSADOR, F.; RUVOLO-FILHO, A.; PESSAN, L. Influence of blending protocol on the thermal and mechanical properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. PROCEEDINGS OF PPS-29: The 29th International Conference of the Polymer Processing Society-Conference Papers, 2014, AIP Publishing. p.278-281.

PASSADOR, F. R.; BACKES, E. H.; TRAVAIN, D. R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT–Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 521-530, 2013.

PASSADOR, F. R.; RUVOLO-FILHO, A.; PESSAN, L. A. Effect of Blending Protocol on the Rheological Properties and Morphology of HDPE/LLDPE Blend-based Nanocomposites. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 3, p. 378-385, 2012.

PASSADOR, F. R.; RUVOLO-FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Effects of different compatibilizers on the rheological, thermomechanical, and morphological properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1726-1735, 2013.

PASSADOR, F. R.; RUVOLO FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Caracterização estrutural de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT obtidos por diferentes seqüências de mistura. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 357-363, 2012.

PASSADOR, F. R.; TRAVAIN, D. R.; BACKES, E. H.; RUVOLO FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT–Parte II: Avaliação das Propriedades Térmica, Óticas e de Transporte a Gases. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 748-757, 2013.

PAUL, D.; NEWMAN, S. Polymer blends, vol. 1. **Academic, New York**, 1978.

PAUL, D.; ROBESON, L. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PAUL, D.; TIWARI, R. Polymer Blends Containing “Nanoparticles”. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Springer, 2014. p.1485-1557. ISBN 9400760639.

PEACOCK, A. **Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications**. CRC Press, 2000. ISBN 0824795466.

RAM, A. **Fundamentals of polymer Engineering**. Springer Science & Business Media, 1997. ISBN 1489918221.

_____. **Fundamentals of polymer Engineering**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1489918221.

RANA, S. Crystallization of high-density polyethylene–linear low-density polyethylene blend. **Journal of applied polymer science**, v. 69, n. 13, p. 2599-2607, 1998.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

RICHART, F. S. **Influência do processamento na preparação de compósito PEAD/PEBDL/Argila organofílica para utilização em equipamentos para o setor elétrico**. 2013. 120f. Dissertação (Mestre). Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

ROBESON, L. M. Polymer blends. **A Comprehensive Review, Leseprobe**, 2007.

SCHELLENBERG, J.; FIENHOLD, G. Environmental stress cracking resistance of blends of high-density polyethylene with other polyethylenes. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 9, p. 1413-1419, 1998.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008.

SILVA, S.; LÓPEZ-MANCHADO, M.; ARROYO, M. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites. Effect of matrix composition, and organoclay and compatibilizer structure on morphology/properties relationships. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, n. 12, p. 4456-4464, 2007.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

SPENCER, M.; CUI, L.; YOO, Y.; PAUL, D. Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1056-1070, 2010.

STELESCU, D. M.; AIRINEI, A.; HOMOCIANU, M.; FIFERE, N.; TIMPU, D.; AFLORI, M. Structural characteristics of some high density polyethylene/EPDM blends. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 187-196, 4// 2013.

STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P. G.; DENAULT, J. Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 7, p. 1332-1350, 2008.

TAKEGOSHI, K. Miscibility, morphology and molecular motion in polymer blends. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 30, p. 97-130, 1995.

TANEM, B.; STORI, A. Blends of single-site linear and branched polyethylene. I. Thermal characterisation. **Polymer**, v. 42, n. 12, p. 5389-5399, 2001.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T.-W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3, p. 491-516, 2005.

UTRACKI, L.; FAVIS, B. Polymer alloys and blends. **Handbook of Polymer Science and Technology**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.

UTRACKI, L. A. **Commercial polymer blends**. First edition London: Chapman & Hall, 1998. ISBN 1461557895.

_____. **Polymer blends handbook**. Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 9400760655.

_____. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004. ISBN 1859574378.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Springer Reference, 2014. ISBN 9400760655.

VAIA, R. A.; PRICE, G.; RUTH, P. N.; NGUYEN, H. T.; LICHTENHAN, J. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 1, p. 67-92, 1999.

VASILE, C.; PASCU, M. **Practical guide to polyethylene**. iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 1859574939.

WOLSKI, C. M. D. O. **Preparação e caracterização de nanocompósitos para aplicação no Setor Elétrico**. 2012. 83f. Dissertação (Mestre). Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

XAVIER, S. Properties and Performance of Polymer Blends. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Springer, 2014. p.1031-1201. ISBN 9400760639.

ZHANG, M.; LYNCH, D.; WANKE, S. Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers. **Polymer**, v. 42, n. 7, p. 3067-3075, 2001.

ZHAO, C.; QIN, H.; GONG, F.; FENG, M.; ZHANG, S.; YANG, M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 183-189, 1// 2005.

ZHAO, Y.; LIU, S.; YANG, D. Crystallization behavior of blends of high-density polyethylene with novel linear low-density polyethylene. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 198, n. 5, p. 1427-1436, 1997.

ANEXO I

A Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT) é o órgão do governo que estabelece padrões e normas técnicas relativas às operações de transporte terrestre de produtos perigosos, atendendo padrões praticados internacionalmente com base nas recomendações emanadas do Comitê de Peritos das Nações Unidas, no qual o Brasil integra como representante oficial. O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro, é responsável por regulamentar e acompanhar os programas de avaliação da conformidade e fiscalização de embalagens, embalagens grandes, contentores intermediários para graneis (IBCs) e tanques portáteis. Os ensaios realizados para homologação/aprovação das embalagens plásticas são: a) ensaio de queda (-18°C, 1,2 m de altura), b) ensaio de estanqueidade (imersão em água por 5 minutos, sob pressão interna de ar de 0,2 bar), c) ensaio de pressão interna (pressão de no mínimo 1,5 vezes a pressão de vapor, a 55°C, da substância a ser transportada, por 30 minutos), d) ensaio de empilhamento (carga de empilhamento equivalente ao especificado para embalagem, por 28 dias, em temperatura não inferior a 40°C) (ANTT, 2004).

ANEXO II

Tabela 10 - Condição de Injeção dos Corpos de Prova.

COMPOSIÇÕES	JV060U-7200-200g			JV060U-7200-340g			JV060U-7200-500g		
PARÂMETRO	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT
TEMPERATURA DE ZONA(°C)	210	210	210	210	210	210	210	210	210
TEMP. DO MOLDE (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2	28±2	25±2	25±2	25±2	25±2
AQUECIMENTO DO BICO(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
RECALQUE	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2
TEMPO DE INJEÇÃO(s)	4	4	4	4	5	4	4	4	4
PRESSÃO DE INJEÇÃO(%)	50	50	50	50	80	50	50	50	50
FLUXO DE INJEÇÃO(%)	50	50	50	50	20	50	50	50	50
TEMPO DE RESFRIAMENTO(s)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CARGA	67,5	65	66,5	67,5	64,5	67,5	67,5	67,5	67,5
COMPOSIÇÕES	JV060U-9200-200g			JV060U-9200-340g			JV060U-9200-500g		
PARÂMETRO	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT	TRAÇÃO	IMPACTO	HDT
TEMPERATURA DE ZONA(°C)	210	210	210	210	210	210	220	210	210
TEMP. DO MOLDE (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2	28±2	25±2	28±2	28±2	28±2
AQUECIMENTO DO BICO(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
RECALQUE	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2
TEMPO DE INJEÇÃO(s)	4	4	4	4	5	4	2	5	5
PRESSÃO DE INJEÇÃO(%)	50	50	50	50	80	50	60	80	50
FLUXO DE INJEÇÃO(%)	50	50	50	50	20	50	40	40	50
TEMPO DE RESFRIAMENTO(s)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CARGA	67,5	65	66,5	67,5	64,5	67,5	69	65,5	67,5