

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

VINÍCIUS BORTOLOTI RUIZ

Estudo da orientação molecular em filmes bi-orientados de polietileno  
tereftalato

São Carlos

2017

VINÍCIUS BORTOLOTI RUIZ

Estudo da orientação molecular em filmes bi-orientados de polietileno  
tereftalato

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Profa. Dra. Márcia Cristina Branciforti

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

R934e Ruiz, Vinícius Bortoloti  
Estudo da orientação molecular em filmes  
bi-orientados de polietileno tereftalato / Vinícius  
Bortoloti Ruiz; orientadora Márcia Cristina  
Branciforti. São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e  
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Orientação molecular. 2. Polietileno tereftalato  
(PET). 3. Espectroscopia do infravermelho com  
transformada de Fourier (FTIR) polarizado. 4. Extrusão  
plana. I. Título.

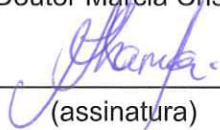


## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Vinicius Bortoloti Ruiz
<b>Título do TCC:</b> Estudo da orientação molecular em filmes bi-orientados de polietileno tereftalato
<b>Data de defesa:</b> 13/11/2017

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Doutor Márcia Cristina Branciforti (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Juliano Marini	Aprovado
Instituição: UFSCar - DEMa	
Pesquisador Joaquim Manoel Justino Netto	Aprovado
Instituição: EESC - SEM	

Presidente da Banca Professor Doutor Márcia Cristina Branciforti

  
(assinatura)

## DEDICATÓRIA

*Ao meu avô, José Ruiz, “In  
Memoriam”, por ter sempre  
apoiado minhas decisões e ter  
proporcionado inspiração para a  
vida.*

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Márcia Cristina Branciforti, que muito me ensinou contribuindo para o meu crescimento científico, apoiando meus questionamentos e busca pelo aprendizado.

À empresa Terphane Ltda. pelo apoio ao desenvolvimento científico e fornecimento de materiais de pesquisa.

À minha família, em especial meus pais, Carmem Silvia Bortoloti e Valdelei Manoel Ruiz, pelo apoio emocional e financeiro durante todos os anos de minha graduação.

A todos os meus professores pela dedicação ao ensino e preparação profissional.

Aos meus amigos pela contribuição para com meu aprendizado e companheirismo ao longo dos anos.

A todos os funcionários e técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP pela atenção e disposição a ajudar no desenvolvimento dos projetos.

## RESUMO

RUIZ, Vinícius B. Estudo da orientação molecular em filmes bi-orientados de polietileno tereftalato. 2017. 34 páginas. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O presente trabalho consiste no estudo da orientação molecular de diferentes filmes bi-orientados de polietileno tereftalato (PET), um polímero termoplástico muito utilizado na indústria de embalagens, frequentemente aplicado em contato com alimentos. Por se apresentar como um polímero semicristalino pode-se observar neste material certo grau de cristalinidade, o qual pode ser resultante da formação de lamelas cristalinas devido à organização das moléculas durante um resfriamento lento ou da orientação molecular das cadeias poliméricas por meio de deformação plástica induzida pelo estiramento. A orientação molecular, por sua vez, tem influência direta em diversas propriedades do polímero, tais como resistência mecânica e à fadiga, expansão térmica, condutividade térmica, temperatura de transição vítrea, solubilidade e permeabilidade, por exemplo. Muitas dessas propriedades são de grande importância na maioria das aplicações do PET, atraindo atenção para o estudo e correlação entre as condições de processamento e orientação molecular resultante nos produtos. Os filmes de PET fornecidos foram produzidos por extrusão plana sob diferentes condições de processamento e espessura. Para a realização do estudo proposto, as amostras preparadas foram submetidas à análise por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) polarizado, que fornece como resultado curvas de absorvância em função do comprimento de onda, indicando as diferentes bandas de absorção do material. Os resultados obtidos foram analisados com o uso das funções orientação molecular do tipo Hermans, que possibilitam a obtenção de um valor indicativo do grau de orientação da amostra. O resultado das análises forneceu então uma base comparativa entre os valores obtidos e os parâmetros de processamento do material, possibilitando a análise do processo e sua influência na orientação molecular, e foi observado que houve uma influência significativa tanto dos parâmetros do processo quanto do tratamento superficial na orientação molecular resultante dos filmes.

Palavras-chave: Orientação molecular; Polietileno tereftalato (PET); Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) polarizado; Extrusão plana.



## ABSTRACT

RUIZ, Vinícius B. Study of molecular orientation of bioriented poly(ethylene terephthalate) films. 2017. 34 pages. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In this work the molecular orientation of many bi-oriented poly(ethylene terephthalate) (PET) films was studied. PET is a thermoplastic polymer widely employed in food packing industries. As a semi-crystalline polymer, it may have some degree of crystallinity, which may be a result of crystalline domain formation due to molecule reorganization during slow cooling or chain orientation due to plastic deformation induced by drawing. Molecular orientation affects directly many polymer properties, such as mechanical strength, fatigue strength, thermal expansion, thermal conductivity, glass transition temperature, solubility and permeability. Many of these properties are very important for most PET applications, pointing to the relevance of the study and correlation of processing conditions and molecular orientation of PET products. The supplied PET films were produced by flat die extrusion under different processing conditions and thickness. The prepared samples were then subjected to polarized Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which shows as output the absorbance versus wavelength curve, in which it is possible to identify the absorption bands of the material. The achieved results were analyzed by using the Hermans orientation functions, which resulted in an indicative value of sample orientation. The analysis results provided a good comparative basis between the obtained values and the material's processing parameters, enabling process analysis and the study of its influence on molecular orientation.

Keywords: Molecular orientation; Poly(ethylene terephthalate) (PET); Polarized Fourier infrared spectroscopy; Flat die extrusion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mero do Polietileno tereftalato (PET).....	3
Figura 2 - Preparação do tereftalato de bis-2-hidroxiethyl por esterificação (A) e transesterificação (B) .....	4
Figura 3 - Policondensação do PET.....	4
Figura 4 - Conformação da fase cristalina da molécula de PET.....	5
Figura 5 - Análise termogravimétrica do PET.....	6
Figura 6 - Código de identificação do PET .....	7
Figura 7 - Zonas e partes funcionais de uma extrusora .....	8
Figura 8: Roscas de extrusoras para a) Poliamida; b) PVC; c) PET.....	9
Figura 9 - Matriz para extrusão de filmes planares.....	10
Figura 10 - Representação gráfica do sistema corona ponta-plano .....	11
Figura 11 - Representação de filmes semicristalinos bi-orientados de PET formando uma rede tridimensional de cadeias interconectando os cristalitos .....	13
Figura 12 - Definição dos eixos da amostra, onde DM indica a direção de máquina, DT a direção transversal e DN a direção normal .....	16
Figura 13 - Definição do eixo c .....	16
Figura 14 - Amostras fornecidas.....	19
Figura 15 - Espectrômetro de infravermelho da marca Varian, modelo 640-IR.....	20
Figura 16 - Polarizador de grade de tálio, KRS-5, da marca Specac.....	21
Figura 17 - Espectro do infravermelho da amostra P12 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	23
Figura 18 - Espectro do infravermelho da amostra P34 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	23
Figura 19 - Espectro do infravermelho da amostra P1 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	24
Figura 20 - Espectro do infravermelho da amostra P2 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	24
Figura 21 - Espectro do infravermelho da amostra P3 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	25
Figura 22 - Espectro do infravermelho da amostra P4 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada) .....	25
Figura 23: Análise da área dos picos da amostra P1 na direção DM.....	26

Figura 24 - Gráfico comparativo dos valores de orientação molecular entre as amostras .....	28
Figura 25 - Comparação da função orientação molecular das amostras P3 e P4 nas direções de máquina e transversal .....	29

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das amostras fornecidas .....	20
Tabela 2 - Análise da área dos picos.....	27
Tabela 3 - Taxa entre os picos das amostras orientadas (R) e não orientadas (R0).....	27
Tabela 4 - Função orientação molecular.....	28

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	–	Intensidade de absorção da radiação para determinada banda
ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DM	–	Direção de máquina
DN	–	Direção normal
DT	–	Direção transversal
FTIR	–	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
NMR	–	Ressonância Magnética Nuclear
PEAD	–	Polietileno de alta densidade
PEBD	–	Polietileno de baixa densidade
PET	–	Polietileno tereftalato
PP	–	Polipropileno
PVC	–	Poli (cloreto de vinila)
RD	–	Razão dicróica
SSP	–	<i>Solid State Polymerization</i> (Polimerização no estado sólido)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a, b, c$ [Å]	–	Parâmetros da rede cristalina (altura, largura e profundidade)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	–	Ângulos da rede cristalina
$\sigma_r$ [MPa]	–	Tensão de ruptura
$\epsilon_r$	–	Elongação na ruptura
$T_m$ [°C]	–	Temperatura de fusão
$T_g$ [°C]	–	Temperatura de transição vítrea
$A_{//}$	–	Intensidade de absorção da radiação para determinada banda na direção da radiação infravermelho polarizada paralela
$A_{\perp}$	–	Intensidade de absorção da radiação para determinada banda na direção da radiação infravermelho polarizada perpendicular
RD	–	Razão dicróica
DM	–	Direção de máquina
DT	–	Direção transversal
DN	–	Direção normal
$f_{cJ}$	–	Função orientação na direção J
$\theta_{cJ}$ [°]	–	Ângulo do eixo $c$ em relação à direção J
$\alpha_m$ [°]	–	Ângulo atribuído ao momento de transição de cada modo vibracional
$R_J$	–	Razão entre dois valores de absorção

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVO .....	2
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1    O Polietileno tereftalato (PET).....	3
3.1.1    Características gerais e propriedades .....	3
3.1.2    Aplicações industriais .....	6
3.2    Extrusão de materiais poliméricos .....	8
3.3    Processo de descarga corona para tratamentos superficiais .....	11
3.4    Orientação molecular .....	12
3.4.1    Definição.....	12
3.4.2    Correlação entre orientação molecular e propriedades .....	14
4- METODOLOGIA.....	19
4.1    Materiais.....	19
4.2    Métodos.....	21
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
6- CONCLUSÕES .....	32
7- REFERÊNCIAS .....	33

## 1- INTRODUÇÃO

O Polietileno tereftalato (PET) é um polímero termoplástico que apresenta inúmeras aplicações no mercado mundial, com grande destaque na indústria de embalagens, devido às suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, podendo ser reciclado e despolimerizado em seus constituintes monoméricos (MACDONALD, 2002).

Algumas das aplicações de destaque desse material incluem a produção de fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro, polímeros de engenharia e filmes bi-orientados, com ampla utilização no mercado de embalagens alimentícias, sendo o filme produzido pelo processo de extrusão plana, onde é estirado em uma ou duas direções para a obtenção das dimensões e propriedades desejadas (MACDONALD, 2002).

Apresentando-se como um polímero semicristalino, o PET pode apresentar em sua estrutura determinado grau de cristalinidade, a qual pode ser resultante da formação de lamelas cristalinas devido à organização das moléculas durante um resfriamento lento ou da deformação plástica induzida pelo estiramento, a qual causa orientação das cadeias poliméricas em uma direção preferencial (MANRICH, 2013).

A orientação molecular de um material, portanto, pode apresentar grande impacto em suas propriedades devido à mudança em sua estrutura. Entre as alterações, pode-se destacar o aumento tanto da resistência à tração quanto da resistência à fadiga na direção de estiramento, aumento do coeficiente de expansão linear no sentido do estiramento e diminuição no sentido perpendicular a ele, aumento da condutividade térmica no sentido da orientação e diminuição no sentido perpendicular a ela e aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição da solubilidade e permeabilidade com o aumento da orientação molecular (MANRICH, 2013). Tais alterações se devem principalmente ao aumento das interações intermoleculares, alteração da morfologia da região cristalina, cristalinidade induzida por estiramento e menor flexibilidade das cadeias na região amorfa.

Devido à ampla aplicação do PET e da grande dependência de suas propriedades com a orientação molecular de suas cadeias poliméricas, o estudo da influência das diferentes condições de processamento na orientação molecular resultante tem se destacado na busca pelas propriedades ideais.



## 2- OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a orientação molecular de filmes de polietileno tereftalato (PET), submetidos a diferentes condições de processamento por meio do uso da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e funções de orientação molecular do tipo Hermans. Pretendeu-se analisar as amostras nas três diferentes direções de processamento (direção de máquina, transversal e normal), determinando-se o grau de orientação em cada uma e analisando-se a influência da técnica e condições de processamento.

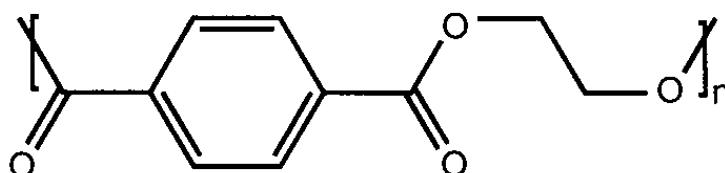
### 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Polietileno tereftalato (PET)

##### 3.1.1 Características gerais e propriedades

O Polietileno tereftalato (PET) consiste em um poliéster termoplástico linear parcialmente aromático obtido por reações de condensação de reagentes bifuncionais, sendo caracterizados pela presença de funções éster (-COO-) ao longo da cadeia. Representado pela unidade repetitiva  $C_{10}H_8O_4$ , este polímero apresenta a unidade repetitiva (mero) descrita na Figura 1:

Figura 1 - Mero do Polietileno tereftalato (PET).

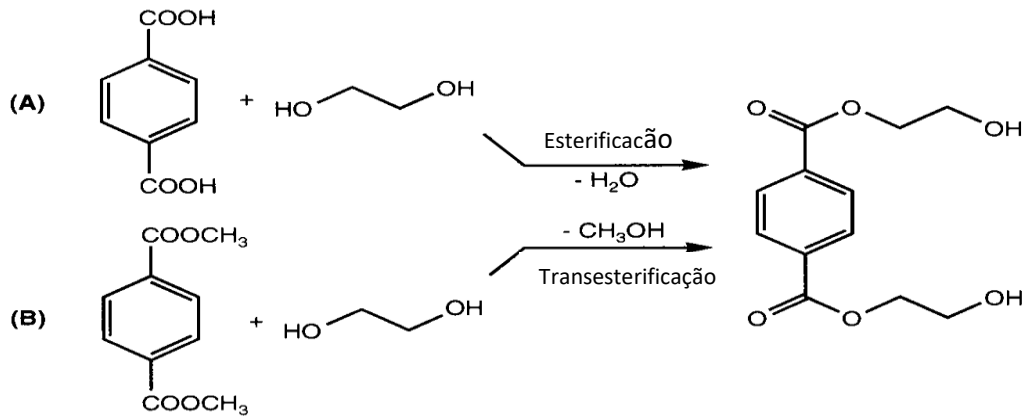


Fonte: Sabu e Visakh (2011).

A síntese deste termoplástico pode ser realizada em dois passos, pré-polimerização e posterior policondensação (SABU e VISAKH, 2011), sendo utilizados dois procedimentos principais para a pré-polimerização do PET no meio industrial, os quais podem ser classificados em reação de esterificação entre o ácido tereftálico e etileno glicol e reação de transesterificação entre dimetil-tereftalato e etileno glicol, representados na Figura 2.

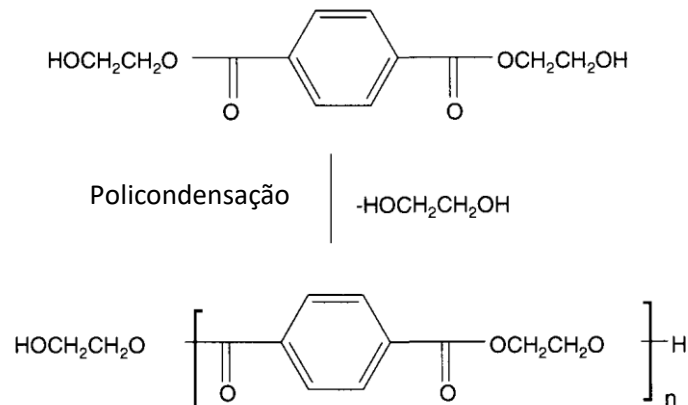
O tereftalato de bis-2-hidroxietil obtido durante a primeira etapa é, então, aquecido a uma temperatura entre 280°C e 300°C no vácuo, resultando na produção de PET e etileno glicol como subproduto, como se observa na Figura 3.

Figura 2 - Preparação do tereftalato de bis-2-hidroxietil por esterificação (A) e transesterificação (B)



Fonte: Adaptado de Sabu e Visakh (2011).

Figura 3 - Policondensação do PET

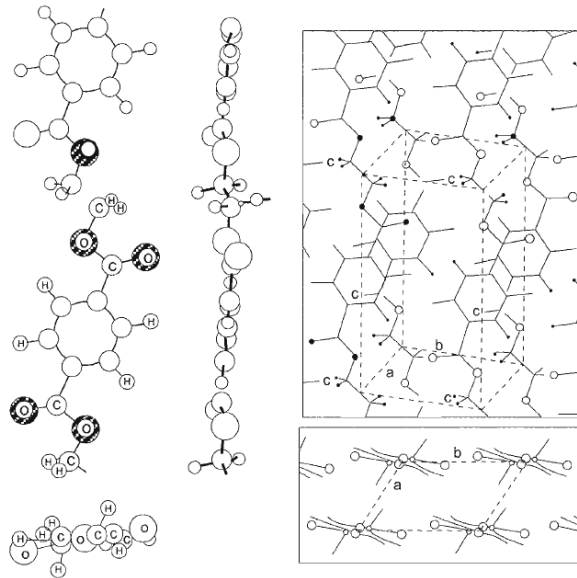


Fonte: Adaptado de Sabu e Visakh (2011).

Uma outra etapa também pode ser utilizada para a obtenção de elevada massa molar, a chamada polimerização no estado sólido (SSP), a qual é realizada a 220-230°C, entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão, por um período entre 10 e 30 horas. A SSP resulta no material com massa molar superior a 30.000 g.mol<sup>-1</sup>, além de aumentar o grau de cristalinidade do material em um intervalo de tempo curto sob alto vácuo ou com um sistema de atmosfera inerte sob agitação, evitando assim o processo de sinterização, no qual as partículas começam a aderir umas às outras, ocorrendo a aderência dos “*flakes*” nas paredes do reator, o que pode danificá-lo (ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

Caracterizado como um polímero semicristalino, durante o empacotamento e crescimento da região cristalina, a qual é representada na Figura 4, o grupo do ácido tereftálico faz um pequeno ângulo com a cadeia polimérica, e a estrutura cristalina resultante consiste em uma célula unitária triclinica, com os parâmetros de rede  $a = 4,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,5^\circ$ ,  $\beta = 118^\circ$  e  $\gamma = 112^\circ$  (CANEVAROLO JR., 2006).

Figura 4 - Conformação da fase cristalina da molécula de PET



Fonte: Canevarolo (2006).

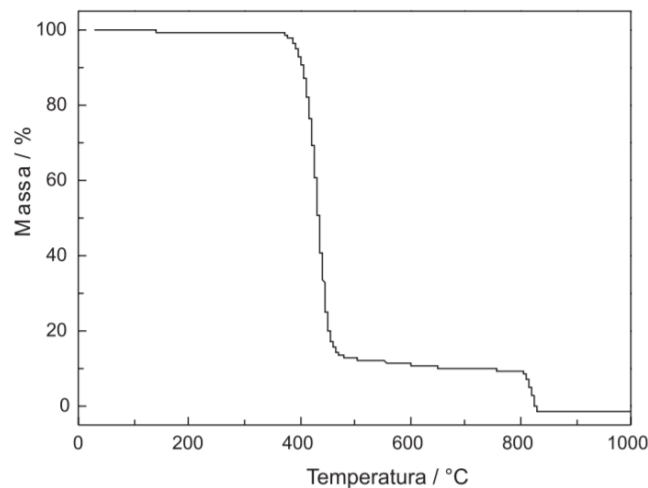
As propriedades mecânicas do PET são intrinsecamente relacionadas à sua estrutura e processamento, sendo possível a obtenção de artigos como filmes amorfos e semicristalinos, filmes orientados, ou fibras, por exemplo.

Filmes orientados por extrusão a uma temperatura próxima a  $250^\circ\text{C}$  por uma matriz plana, resultando em uma estrutura amorfa, atingem uma tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) de cerca de 30 MPa e uma alongação ( $\epsilon_r$ ) de 500%. Quando mono-orientados, os filmes atingem valores elevados de tensão de ruptura, mas o filme se torna bastante frágil. Após bi orientação e tratamento térmico, entretanto, pode-se obter um filme com ótimas propriedades mecânicas, com módulo elástico (E) aproximado de 3 a 4,2 GPa e  $\epsilon_r$  na faixa de 70-130% (SABU e VISAKH, 2011).

Quanto às suas propriedades térmicas, pode-se observar uma estabilidade térmica relativamente alta para o polímero, uma vez que a presença do grupo aromático de benzil confere maior rigidez à cadeia polimérica. Na Figura 5 está representada a curva de análise termogravimétrica do PET obtida com massa de amostra de 7 mg, em cadinho aberto de

alumina, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min<sup>-1</sup>), até 800 °C, quando foi alterada para ar seco (vazão 50 mL min<sup>-1</sup>), onde é possível se observar sua estabilidade térmica até cerca de 350 °C, perdendo grande parte de sua massa a partir de então devido à formação de um resíduo carbonizado. Entre 800 e 840 °C ocorre também a queima deste resíduo (BANNACH *et al.*, 2011).

Figura 5 - Análise termogravimétrica do PET



Fonte: Bannach et al. (2011)

O valor experimental da temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PET comercial se encontra na faixa entre 250°C a 265°C, e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é próxima a 67°C no estado amorfo, 81°C no estado semicristalino e 125°C no estado cristalino e orientado (SABU e VISAKH, 2011).

Outra propriedade que se destaca neste material é sua propriedade de barreira a gases, apresentando baixa permeabilidade a gases e solventes. Como muitas de suas aplicações exigem boas propriedades de barreira, foram desenvolvidos vários meios para se obter melhores resultados, como cristalização, orientação, tratamento superficial, metalização a vácuo, copolimerização e incorporação de partículas nanodispersas (PANG, KOTEK e TONELLI, 2006).

### 3.1.2 Aplicações industriais

Apresentando-se como um dos polímeros mais usados nos dias atuais, o PET é encontrado em aplicações como produção de fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro, filmes bi-orientados e polímeros de engenharia, e seu sucesso pode ser atribuído à ótima relação entre propriedades mecânicas, térmicas e custo de produção. Este polímero é

muito bem aceito para o uso em contato direto com alimentos, pode ser reciclado e também pode ser despolimerizado em seus constituintes monoméricos (MACDONALD, 2002). Estes fatos contribuem para o uso em larga escala do polímero em embalagens, onde se destaca a aplicação como embalagem para bebidas carbonatadas, sendo esta sua principal aplicação no mercado brasileiro (ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

As fibras de PET apresentam alta resistência ao estiramento e contração, resistência a uma grande variedade de produtos químicos, rápida secagem, resistência à abrasão e são facilmente laváveis. A maior parte dessas fibras são usadas em aplicações como roupas e utensílios de casa, como carpetes, lençóis e travesseiros (SABU e VISAKH, 2011).

As garrafas de PET têm substituído o uso das garrafas de vidro na indústria de bebidas em geral por possuir diversas vantagens como menores gastos para sua produção e menor peso. Além disso, como já mencionado, suas boas propriedades de barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono são pontos que garantem vantagens importantes em relação a outros polímeros (SABU e VISAKH, 2011).

Os filmes de PET são produzidos por extrusão e podem apresentar uma grande faixa de espessura, aparência visual de opaca a transparente, com ou sem tratamento superficial para melhorar adesão e facilidade de impressão, por exemplo. Suas aplicações incluem embalagens e aplicações elétricas como capas de fios e cabos e aplicações herméticas em refrigeradores, por exemplo (SABU e VISAKH, 2011).

Apresentando-se como um polímero tradicional no consumo doméstico, os produtos de PET devem possuir um símbolo de identificação de acordo com a norma ABNT NBR 13230:2008, como é representado na Figura 6 (ABNT, 2008). Pesquisas indicam que o PET é um dos materiais mais frequentemente separados e reciclados entre os polímeros constituintes de produtos domésticos, alimentícios e não-alimentícios, em comparação ao Polietileno de alta densidade (PEAD), Poli(cloreto de vinila) (PVC), Polietileno de baixa densidade (PEBD) e Polipropileno (PP), (COLTRO, GASPARINO e QUEIROZ, 2008).

Figura 6 - Código de identificação do PET



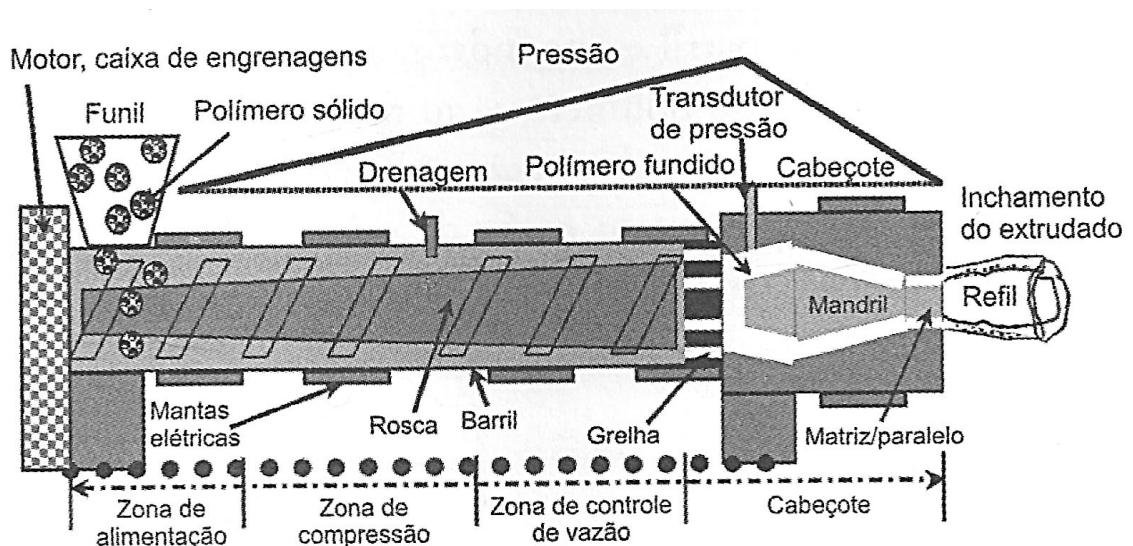
Dentro desta enorme gama de aplicações, foram considerados neste estudo filmes de PET com diferentes espessuras e condições de processamento, os quais são apropriados para uso em contato com alimentos.

### 3.2 Extrusão de materiais poliméricos

Os processos de extrusão e injeção consistem nos principais processos de transformação de termoplásticos. No processo de extrusão, o material é alimentado à extrusora na forma de grãos ou pó, sendo então carregado dentro do barril da máquina, onde é aquecido pelas resistências por meio de condução e também por cisalhamento devido a seu movimento entre o barril e a rosca da máquina. A profundidade do canal da rosca é reduzida ao longo de seu comprimento a fim de promover a compactação do material. Ao final do processo, o fundido passa por uma matriz que lhe confere a forma desejada (MANRICH, 2013).

Há, basicamente, três diferentes zonas principais em uma rosca de extrusão, a zona de alimentação, que tem como função pré-aquecer o material e conduzi-lo às zonas subsequentes; a zona de compressão, onde a profundidade do canal da rosca diminui gradualmente de modo a compactar o material; e a zona de dosagem (ou de controle de vazão), onde o material é homogeneizado de modo que saia da máquina a uma taxa constante e temperatura uniforme. As diferentes zonas podem ser observadas na Figura 7.

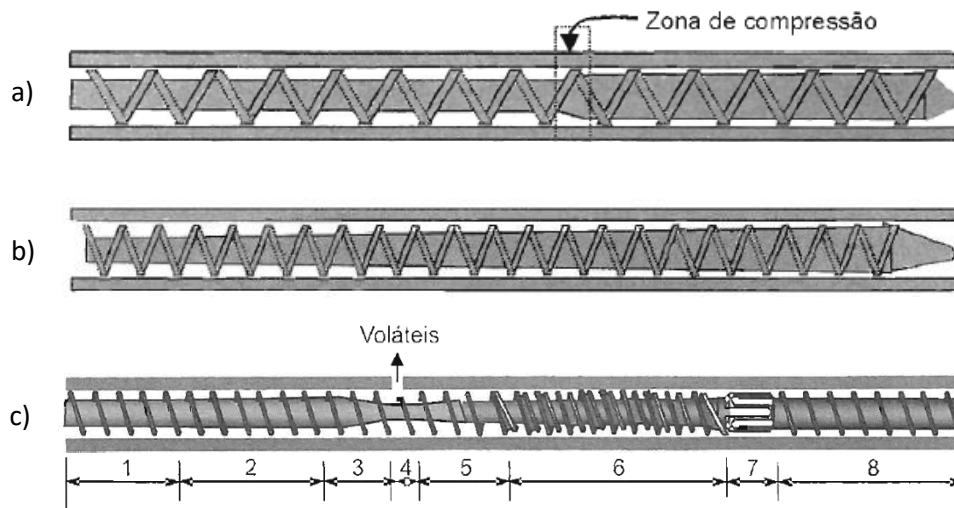
Figura 7 - Zonas e partes funcionais de uma extrusora



Fonte: Manrich (2013).

O tamanho das zonas em uma rosca em particular pode variar bastante de um material para outro. No caso da poliamida, por exemplo, a fusão ocorre rapidamente, não sendo necessária a compressão do fundido por um longo percurso, enquanto que no caso do PVC, que é muito sensível ao calor, é preferida uma zona de compressão que engloba todo o comprimento da rosca (CRAWFORD, 1998). Para o PET, a geometria da rosca é em geral um pouco mais complexa. Comportando-se como um pseudoplástico na faixa de velocidade de extrusão ( $n = 0,5$ ) e apresentando viscosidade relativamente baixa no estado fundido, é indicado o uso de uma rosca com barreira e um cisalhador intensivo, tipo Maddock ou outro, antes da zona de controle de vazão (MANRICH, 2013). Os diferentes perfis de rosca estão representados na Figura 8.

Figura 8: Roscas de extrusoras para a) Poliamida; b) PVC; c) PET.



Fonte: Manrich (2013).

As zonas 1 a 8 do perfil da rosca do PET possuem diferentes características e funções. A zona 1 é a primeira zona de alimentação, com 5 passos; a zona 2 é primeira zona de compressão, com 7 passos; a zona 3 é de descompressão com 2,5 passos; a zona 4 é de degasagem com 1,5 passos; a zona 5 é a segunda zona de alimentação com 3 passos; a zona 6 é de fusão, apresentando uma rosca com barreira e filete primário com 10 passos; a zona 7 é de alto cisalhamento, onde pode ser utilizado o cisalhador do tipo Maddock.; a zona 8 é de controle de vazão com 4 a 8 passos (MANRICH, 2013).

Duas técnicas principais são utilizadas para se produzir filmes orientados, a técnica de filmes planares (*flat films*) e filmes tubulares (*blow films*). Essas técnicas podem utilizar uma única extrusora, caso o filme tenha monocamada, ou mais de uma, no caso de filmes multicamadas.

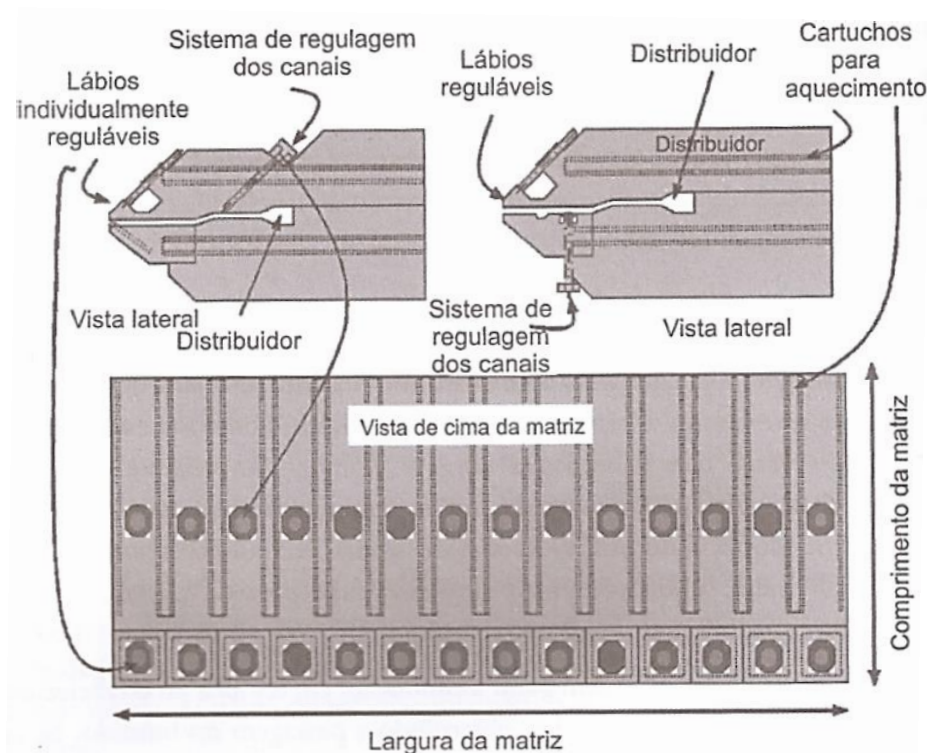


Os filmes planares incluem filmes com espessura inferior a 0,5 mm e podem ser enrolados sem deformação permanente, extrudados através de matriz plana.

Durante o processo de extrusão de filmes planares, o material é continuamente bombeado pela rosca do primeiro estágio, onde é fundido, e passa então por filtros para garantir sua homogeneidade. Por fim, o material é bombeado pela matriz com um rígido controle de vazão para se garantir dimensões uniformes.

No caso de filmes multicamadas, cada material passa por uma extrusora diferente, sendo unidos a partir da matriz. A matriz de extrusão pode variar de um material para outro, espessura, número de camadas e produtividade, por exemplo. A regulagem da espessura dos filmes é realizada por meio do ajuste dos lábios, que pode ser realizado de modo automático. Este sistema de extrusão é representado na Figura 9.

Figura 9 - Matriz para extrusão de filmes planares



Fonte: Manrich (2013).

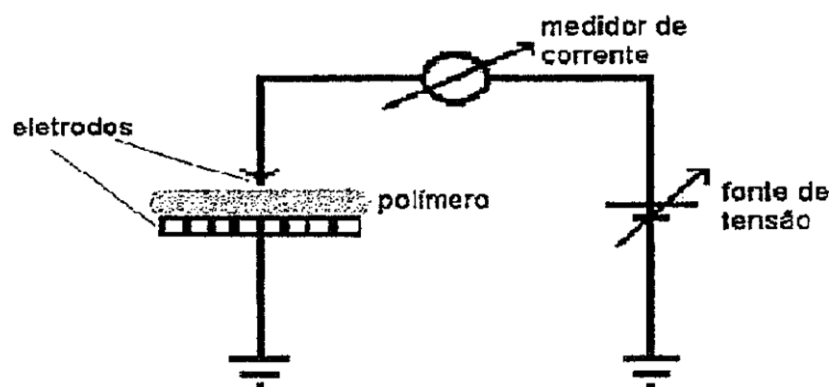
Após extrudado, o polímero é resfriado abaixo da temperatura ideal de estiramento. Posteriormente ao resfriamento, mas antes do estiramento, o filme é reaquecido para se atingir uma temperatura ideal para a orientação molecular, sendo então estirado e resfriado rapidamente.

No caso de filmes bi-orientados, o estiramento é geralmente realizado em duas etapas, as quais são estiramento no sentido longitudinal e estiramento na direção transversal. Primeiramente, é realizado o reaquecimento do filme extrudado e estiramento na direção de máquina com rolos de diferentes velocidades, sendo o filme resfriado ao fim desta etapa. Realiza-se então o reaquecimento e estiramento transversal, que pode ser realizado com o uso de um sistema curvado que prende as laterais do filme e o mesmo passa por uma estufa com temperatura de 5°C a 15°C inferior à etapa anterior para reduzir a relaxação do material. Ao final destas etapas, o filme é liberado do sistema de puxamento transversal e resfriado. Pode-se então realizar um tratamento superficial (se aplicável) e é realizado o corte e reaproveitamento das laterais do filme, que é então bobinado em seu estado final (MANRICH, 2013).

### 3.3 Processo de descarga corona para tratamentos superficiais

As descargas corona são descargas elétricas de baixa intensidade que ocorrem próximas à pressão atmosférica. Este efeito é gerado por campos elétricos fortes associados a fios, agulhas ou cantos pontiagudos em um eletrodo, como representado na Figura 10. As suas aplicações podem ter ênfase nos íons produzidos ou nos elétrons energizados produzindo o plasma. A identidade dos íons depende da polaridade da descarga e das características da mistura gasosa. As energias do elétron dependem das características do gás e do método de geração da descarga corona (CHANG, LAWLESS e YAMAMOTO, 1991).

Figura 10 - Representação gráfica do sistema corona ponta-plano



Fonte: Giordano (2007).

Neste processo, espécies metaestáveis de oxigênio formam ozônio, que é um poderoso agente oxidante, e ligações C-C e C-H na superfície do polímero são rompidas de modo a gerar radicais livres, que reagem com o oxigênio e formam grupos polares como COH, C=O e C-O

que aumentam a energia superficial e, conseqüentemente, as propriedades de adesão. Os parâmetros como tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura devem ser bem controlados para a obtenção das propriedades desejadas (GIORDANO, 2007).

O tratamento superficial por descarga corona é muito utilizado na indústria como tratamento superficial para promover melhor adesão, oferecendo pontos de ancoramento físicos e químicos para tintas, melhor auto adesão e metalização, podendo ainda aumentar a rugosidade da superfície (GIORDANO, 2007).

Este tratamento superficial foi aplicado em dois dos filmes estudados no presente trabalho, o que leva à importância do conhecimento sobre tal técnica.

### 3.4 Orientação molecular

#### 3.4.1 Definição

A orientação molecular define o alinhamento das moléculas em uma direção preferencial, em contraste com o estado emaranhado e distribuição aleatória, ou formação de esferulitos, os quais são os estados preferíveis de menor energia. Ao se orientar as cadeias poliméricas, as mesmas são levadas a um estado de maior energia e sob tensão, permanecendo assim desde que mantidas a baixas temperaturas, o que impede o relaxamento e a movimentação das moléculas (CANEVAROLO JR., 2006).

A orientação molecular de um polímero consiste em um método físico de transformação de polímeros, e pode afetar propriedades mecânicas, ópticas e de transporte do produto. Ao se estirar um polímero em temperaturas abaixo de sua temperatura de fusão ( $T_m$ ), é obtida a movimentação das cadeias da fase amorfa e a reorientação da fase cristalina. A intensidade da variação de propriedades é diretamente dependente do grau de orientação molecular obtido, o que justifica a importância de seu estudo (COLE, *et al.*, 1999; CANEVAROLO JR., 2006).

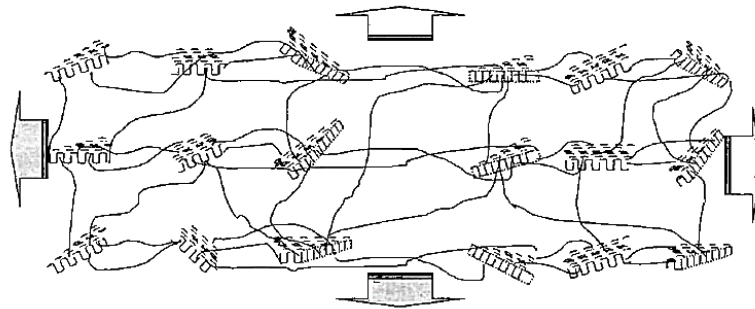
Há três tipos básicos de orientação molecular, uniaxial, uniaxial com manutenção da largura e biaxial (MANRICH, 2013).

O caso de orientação uniaxial é bastante explorado na fabricação de fibras, onde há um grande estiramento na direção de máquina e encolhimento nas outras direções. No caso de filmes, ocorrem as orientações uniaxial com manutenção da largura, onde a largura do filme é mantida fixa durante a orientação no sentido perpendicular, e biaxial, a qual inclui os casos de extrusão plana e por sopro (COLE *et al.*, 1999).

Durante o estiramento a frio de um polímero, ao passo que é aplicada a tensão para estiramento do material, as cadeias amorfas começam a se orientar na direção de aplicação da força e a estrutura cristalina existente se modifica. Segundo o Modelo de Peterlin, as lamelas começam a se inclinar na direção do estiramento até o início do processo de empescoçamento, onde blocos das lamelas se separam da lamela inicial e formam uma estrutura fibrilar composta por cristalitos interligados por moléculas estiradas (CANEVAROLO JR., 2006).

Durante o processo de deformação de polímeros semicristalinos, a orientação das porções amorfas da estrutura molecular faz com que as cadeias moleculares se alinhem e se aproximem umas das outras, promovendo assim a chamada cristalização induzida por estiramento, fazendo com que o material adquira maior grau de cristalinidade após o estiramento. Nos polímeros semicristalinos, os cristais são cisalhados no início do estiramento, sendo subdivididos e orientados na direção do estiramento, ocorrendo em seguida a orientação da região amorfa entre os cristais. Nesse processo, são formadas âncoras entre os cristais que compartilham moléculas ao mesmo tempo que ocorre a orientação e ordenação das moléculas da região amorfa, aumentando ainda mais o grau de cristalinidade e de ancoramento intercristalino, como representado na Figura 12 (MANRICH, 2013).

Figura 11 - Representação de filmes semicristalinos bi-orientados de PET formando uma rede tridimensional de cadeias interconectando os cristalitos



Fonte: Manrich (2013).

Como um polímero muito utilizado na fabricação de filmes e fibras, o PET amorfo apresenta baixa estabilidade dimensional e resistência mecânica, necessitando de estiramento ou recozimento acima de sua temperatura de transição vítrea para diversas de suas aplicações. Apresentando grande impacto na orientação e cristalinidade desse material, parâmetros como as condições e taxa de estiramento, além da temperatura, têm sido estudados desde os anos 1960, com foco no estiramento uniaxial, sendo o estiramento biaxial mais explorado a partir dos anos 1990 (LEE e SUNG, 1993).

A orientação molecular é dependente do histórico do fluxo do polímero fundido e das condições de resfriamento. Além disso, observam-se variações de graus de orientação entre a superfície de filmes orientados e seu interior, ocorrendo em geral maior orientação na região próxima à superfície, comportamento similar ao da taxa de cisalhamento, visto que em uma matriz plana, a taxa de cisalhamento é nula no centro e máxima próxima às paredes (BRANCIFORTI, SILVA e BRETAS, 2006). Este fenômeno, entretanto é mais evidente em produtos de maior espessura como peças produzidas por injeção.

### 3.4.2 Correlação entre orientação molecular e propriedades

Como discutido anteriormente, o estiramento e consequente orientação das cadeias poliméricas podem ter um grande efeito em suas propriedades. As mudanças observadas após o processo de orientação molecular incluem as propriedades térmicas e mecânicas, temperatura de transição vítrea, solubilidade e permeabilidade (MANRICH, 2013).

Quanto às propriedades térmicas, tanto a expansão térmica quanto a condutividade térmica são alteradas. Embora o coeficiente de expansão volumétrica não seja alterado significativamente pela orientação molecular, o coeficiente de expansão linear é aumentado no sentido do estiramento e diminuído no sentido perpendicular a ele. A mesma situação é observada em relação à condutividade térmica, a qual também aumenta na direção da orientação e diminui na direção perpendicular (MANRICH, 2013).

Quanto às propriedades mecânicas, são aumentadas tanto a resistência à tração quanto a resistência à fadiga na direção de estiramento, sendo a rigidez das cadeias, a tendência de cristalinidade e as forças intermoleculares os parâmetros críticos para determinar o grau de aumento dessas propriedades com o estiramento (MANRICH, 2013). A orientação molecular reduz, entretanto a resistência ao rasgo, pois é mais fácil se propagar uma trinca ao longo da orientação, separando as cadeias poliméricas em comparação com o emaranhado de cadeias não-orientadas (CANEVAROLO JR., 2006).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) também aumenta com o aumento da orientação molecular, visto que o grau de liberdade das cadeias diminui devido a mudanças na morfologia dos cristais e menor flexibilidade das cadeias na região amorfa (MANRICH, 2013). O aumento das forças secundárias e cristalinidade resultantes da orientação molecular diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando assim ambos a  $T_g$  e a  $T_m$  (CANEVAROLO JR., 2006).

Tratando-se da permeabilidade e solubilidade, estas diminuem com o aumento da orientação molecular ao passo que as interações intermoleculares aumentam após a orientação.

A orientação molecular e cristalinidade afetam a permeabilidade e solubilidade devido ao fato de o caminho de difusão se tornar mais tortuoso à medida que a cristalinidade e interações moleculares aumentam (MANRICH, 2013).

### 3.4.3 Espectroscopia do infravermelho e a análise da orientação molecular em filmes bi-orientados de PET

A fim de se determinar a orientação molecular obtida, várias técnicas podem ser utilizadas, tais como: difração de raios-X, birrefringência, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (NMR) com  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (BRANCIFORTI, SILVA e BRETAS, 2006). Uma das técnicas mais usadas é a de FTIR, que quantifica diretamente o grau de orientação molecular dos filmes e foi aplicada neste trabalho para se avaliar a orientação molecular de filmes de PET submetidos a diferentes condições de estiramento.

A anisotropia pode ser observada por meio da espectroscopia de infravermelho relacionando-se as áreas das bandas de absorção de um grupo ou elemento químico característico do material nas direções da radiação infravermelho polarizada paralela ( $A_{//}$ ) e perpendicular ( $A_{\perp}$ ) à direção de referência. Essa relação é chamada de Razão Dicroica (RD), e é dada por  $RD = A_{//} / A_{\perp}$ . Quanto maior o valor de RD, maior será a orientação das cadeias na direção da referência, e se  $RD=1$ , as cadeias não apresentam orientação preferencial (CANEVAROLO JR., 2006).

Uma outra forma de se determinar o grau de orientação nas diferentes direções é com a aplicação das funções orientação molecular do tipo Hermans. Definindo-se os eixos da amostra nas direções de máquina (DM), transversal (DT), e normal (DN), como representado na Figura 12, e sendo o sistema de coordenadas molecular ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) escolhido de modo que o eixo  $c$  coincide com o eixo da cadeia molecular, como representado na Figura 13, pode-se definir a orientação molecular do eixo  $c$ , descrita pelas funções orientação molecular do tipo Hermans como mostram as equações 1-3 (COLE, DALY, *et al.*, 1999).

$$f_{cM} = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta_{cM} \rangle - 1) \quad (1)$$

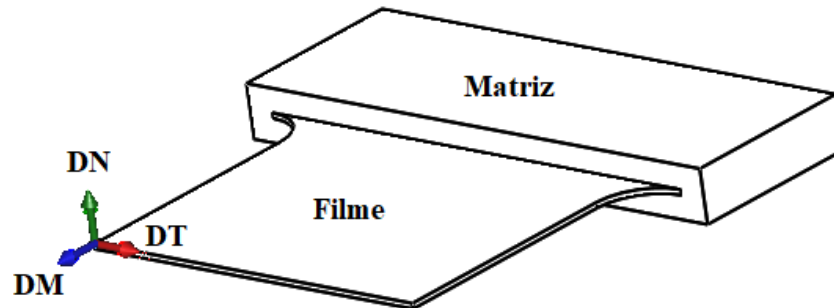
$$f_{cT} = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta_{cT} \rangle - 1) \quad (2)$$

$$f_{cN} = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta_{cN} \rangle - 1) \quad (3)$$

Onde  $f_{cM}$  representa a função orientação na direção DM,  $f_{cT}$  representa a função orientação na direção DT,  $f_{cN}$  representa a função orientação na direção DN,  $\theta_{cM}$  representa o

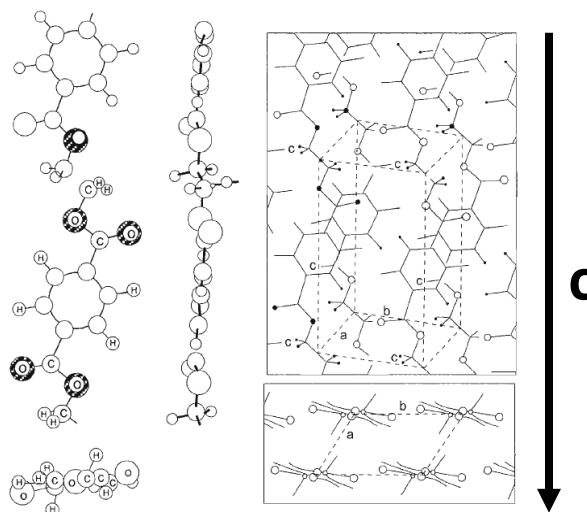
ângulo do eixo  $c$  em relação à direção DM,  $\theta_{cT}$  representa o ângulo do eixo  $c$  em relação à direção DT e  $\theta_{cN}$  representa o ângulo do eixo  $c$  em relação à direção DN.

Figura 12 - Definição dos eixos da amostra, onde DM indica a direção de máquina, DT a direção transversal e DN a direção normal



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Definição do eixo  $c$



Fonte: Adaptado de Canevarolo (2006).

Os valores de  $f$  indicam que os eixos das cadeias poliméricas estão perfeitamente perpendiculares ao eixo de referência quando é obtido um valor de -0,5 e que os eixos das cadeias poliméricas estão perfeitamente paralelos ao eixo de referência quando é obtido um valor de 1.

Na espectroscopia do infravermelho, cada modo vibracional dos grupos possui um momento de transição que pode normalmente ser atribuído a um ângulo  $\alpha_m$  fixado em relação ao eixo da cadeia polimérica. No caso de uma simetria rotacional em relação ao eixo da cadeia, com a amostra sendo analisada em uma direção J, a intensidade de absorção é dada pela Equação 4 (COLE *et al.*, 1999).

$$A_J = A_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta_{cJ} \rangle - 1) (3 \cos^2 \alpha_m - 1) \right\} = A_0 \{ 1 + f_{cJ} (3 \cos^2 \alpha_m - 1) \} \quad (4)$$

Onde  $A_0$  representa a intensidade de absorção que seria observada para uma amostra não orientada,  $\theta_{cJ}$  representa o ângulo entre o eixo da cadeia e a direção de polarização J e  $f_{cJ}$  representa a função orientação na direção J.

Quando as medidas são realizadas nas três direções, DM, DT e DN, obtêm-se as relações apresentadas nas Equações 5-8.

$$A_M = A_0 \{ 1 + f_{cM} (3 \cos^2 \alpha - 1) \} \quad (5)$$

$$A_T = A_0 \{ 1 + f_{cT} (3 \cos^2 \alpha - 1) \} \quad (6)$$

$$A_N = A_0 \{ 1 + f_{cN} (3 \cos^2 \alpha - 1) \} \quad (7)$$

$$A_0 = \frac{1}{3} (A_M + A_T + A_N) \quad (8)$$

No caso de amostras com orientação uniaxial, as equações podem ser simplificadas pelo uso da relação  $f_{cT} = f_{cN} = -\frac{1}{2} f_{cM}$ , que não é válida, entretanto, para o caso de amostras bi-orientadas, onde deve-se medir as intensidades de absorção nas três direções ( $A_M$ ,  $A_T$  e  $A_N$ ), calcular  $A_0$  por meio da Equação 8 e então calcular  $f_{cM}$ ,  $f_{cT}$  e  $f_{cN}$  por meio das Equações 5 a 7.

Devido à dificuldade de obtenção do espectro na direção normal, pode-se utilizar na análise dos filmes uma alternativa para se superar a dependência de  $A_0$  nas propriedades da amostra, utilizando-se a taxa dos picos de duas diferentes bandas do mesmo espectro. Há, porém, alguns requisitos para se poder usar tal aproximação. O primeiro requisito é que as duas bandas escolhidas apresentem valores bem distintos de  $\alpha$ . O segundo requisito é que elas meçam a mesma função de orientação, geralmente a orientação média, visto que se uma banda é muito sensível à orientação da fase amorfa e outra muito sensível à orientação da fase cristalina, por exemplo, os valores de  $f_{cJ}$  no numerador e denominador da Equação 9 a seguir serão diferentes, não permitindo a análise proposta. O último requisito é que a razão  $R_0$  deve ser constante. Desse modo, o seguinte procedimento, descrito pelas equações 9 e 10, pode ser usado (COLE *et al.*, 1999).

$$R_J = \frac{A_{1J}}{A_{2J}} = \frac{A_{10}}{A_{20}} * \left[ \frac{1 + f_{cJ} (3 \cos^2 \alpha_1 - 1)}{1 + f_{cJ} (3 \cos^2 \alpha_2 - 1)} \right] = R_0 * \left[ \frac{1 + f_{cJ} (3 \cos^2 \alpha_1 - 1)}{1 + f_{cJ} (3 \cos^2 \alpha_2 - 1)} \right] \quad (9)$$

Sendo  $R_0 = \frac{A_{10}}{A_{20}}$  a taxa correspondente a uma amostra não orientada.

Isolando-se  $f_{cJ}$ , obtém-se:

$$f_{cJ} = \frac{(R_J - R_0)}{R_0 (3 \cos^2 \alpha_{m1} - 1) - R_J (3 \cos^2 \alpha_{m2} - 1)} \quad (10)$$



Além destas relações, tem-se ainda que a soma das funções orientação nas três direções (da máquina, transversal e normal) é igual a zero, o que permite a obtenção do resultado da orientação molecular de uma das direções com o uso de medidas e cálculos da função orientação das outras duas direções, como mostra a Equação 11.

$$f_{cM} + f_{cT} + f_{cN} = 0 \quad (11)$$

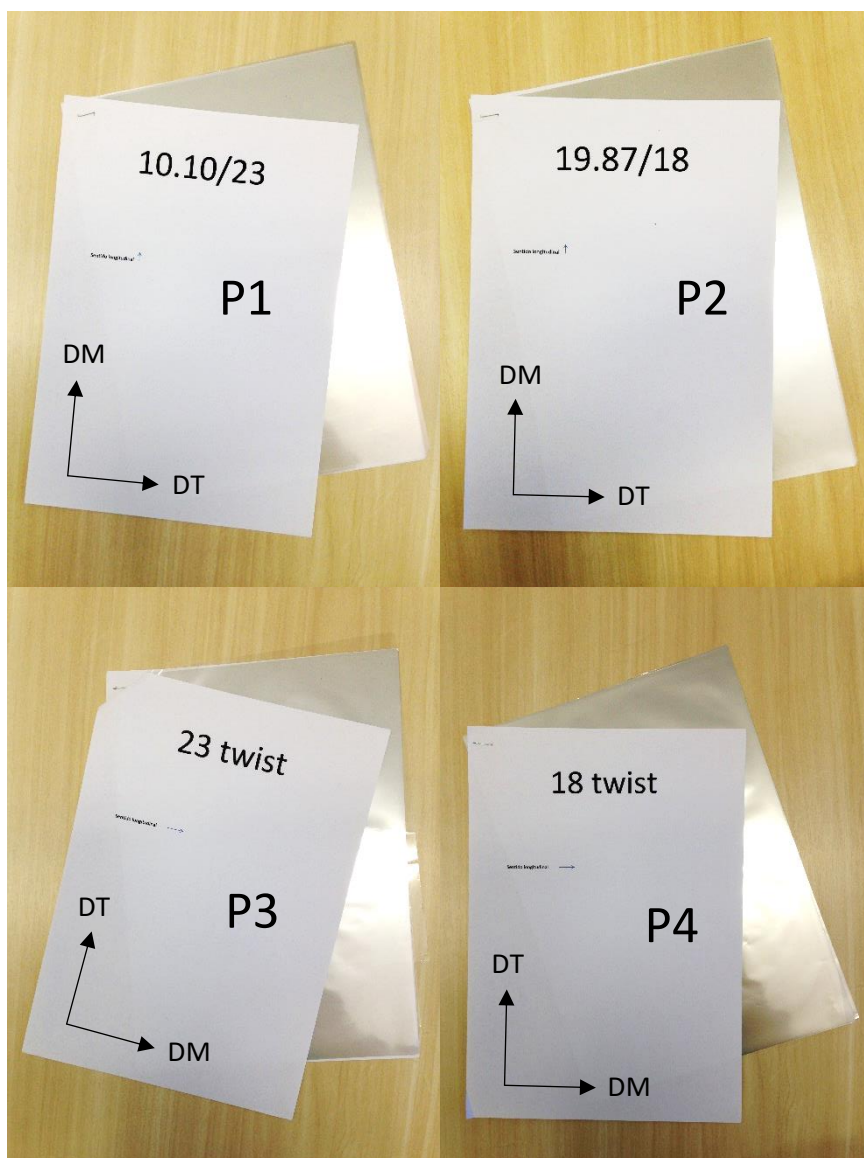
Foram aplicadas neste trabalho, portanto, as Equações 9, 10 e 11, que possibilitam a análise de filmes bi-orientados utilizando-se os resultados obtidos dos espectros nas direções de máquina e transversal.

## 4- METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

As amostras de filmes bi-orientados de PET analisadas foram fornecidas pela empresa Terphane Ltda e foram fabricados pelo processo de extrusão plana. A Figura 14 representa as amostras orientadas fornecidas e a Tabela 1 apresenta as condições de estiramento e a espessura dos filmes para cada uma das 6 amostras analisadas.

Figura 14 - Amostras fornecidas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 – Características das amostras fornecidas

<b>Amostra</b>	<b>Taxa de Estiramento</b>	<b>Temperatura de estiramento</b>	<b>Espessura</b>
<b>P12</b>	Não orientado	-	23µm
<b>P34</b>	Não orientado	-	18µm
<b>P1</b>	3,5 DM e 3,5 DT	230°C	23µm
<b>P2</b>	3,5 DM e 3,5 DT	240°C	18µm
<b>P3</b>	3 DM e 3,5 DT	90°C	23µm
<b>P4</b>	3 DM e 3,5 DT	90°C	18µm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os filmes são compostos de PET homopolímero e monocamada, sendo que os filmes de código P3 e P4 apresentam tratamento químico em uma das superfícies para promover adesão, com espessura aproximada de 1µm, o qual é baseado no tratamento por descarga corona.

O equipamento utilizado para a realização das medidas foi um espectrômetro de infravermelho da marca Varian, modelo 640-IR (Figura 15), equipado com um polarizador de grade de tálio, KRS-5, da marca Specac (Figura 16).

Figura 15 - Espectrômetro de infravermelho da marca Varian, modelo 640-IR



Disponível em: SELECTSCIENCE (2017).

Figura 16 - Polarizador de grade de tálio, KRS-5, da marca Specac



Disponível em: SPECAC (2017).

#### 4.2 Métodos

Inicialmente, os corpos de prova dos filmes de PET com dimensões aproximadas de 40mm de comprimento e 30mm de largura foram devidamente cortados e as seções do processamento, DM (direção da máquina) e DT (direção transversa), foram indicadas. Em seguida, os corpos de prova foram colocados no porta-amostra utilizado no espectrômetro de infravermelho.

As medidas de orientação molecular por dicroísmo no infravermelho polarizado foram realizadas pela obtenção do espectro de absorbância na faixa de comprimento de onda da radiação infravermelho entre 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ , sendo realizadas 32 varreduras. O polarizador foi posicionado a 0° para medidas na direção paralela e a 90° para medidas na direção perpendicular, em relação à direção de referência dos filmes, sendo esta adotada como a direção DM.

Para que fossem obtidos dados que pudessem ser utilizados para fornecer uma análise correta, cuidados como a normalização dos dados foram tomados a partir das bandas de referência de comprimento de onda 794 e 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Este procedimento foi realizado devido ao fato de estes chamados picos de referência não sofrerem alterações com as diferentes condições de processamento.

Para a realização da análise da orientação molecular nas diferentes direções, são necessárias pelo menos duas bandas de absorção de comportamento dicroico oposto. Dessa forma foram selecionados o pico de carbonila em 1729  $\text{cm}^{-1}$  e o pico complexo de éster de grande intensidade na faixa de 1330-1240  $\text{cm}^{-1}$ , visto que enquanto o pico da banda de absorção de 1330-1240  $\text{cm}^{-1}$  apresenta dicroísmo paralelo, a banda de 1729  $\text{cm}^{-1}$  apresenta dicroísmo perpendicular (COLE *et al.*, 1999).

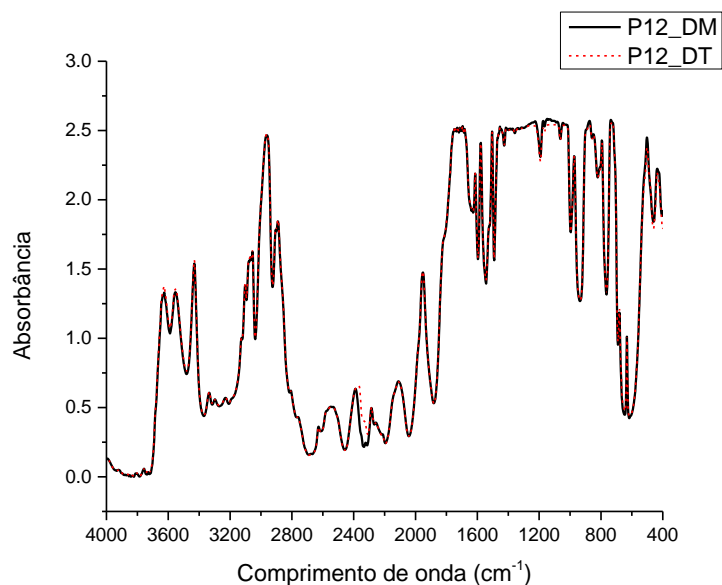
Para a realização dos cálculos, foram utilizados os valores dos ângulos  $\alpha_m$  (ângulo dos grupos funcionais em relação ao eixo da cadeia polimérica) apresentados nas referências consultadas, sendo encontrados os seguintes valores:  $\alpha_m = 45^\circ$  para 1330-1240  $\text{cm}^{-1}$  e  $\alpha_m = 65^\circ$  para 1729  $\text{cm}^{-1}$  (COLE *et al.*, 1999).

Foram calculadas as áreas dos picos respectivos a cada banda de absorção citada nas duas direções (direção de máquina e direção transversal) para cada amostra. A partir dos dados de área dos picos de interesse e de valores de  $\alpha_m$  presentes na bibliografia, foram então realizados os cálculos da função orientação nas diferentes direções, sendo utilizadas as Equações 9, 10 e 11.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

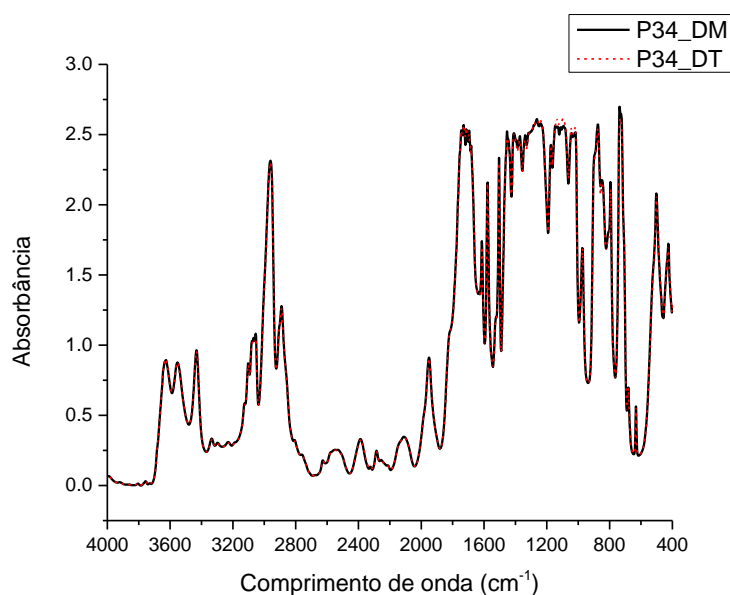
Com a análise no espectrômetro, foram obtidos os espectros de absorvância em função do comprimento de onda de cada amostra nas direções de máquina (representada pela linha preta contínua) e transversal (representada pela linha vermelha tracejada), que podem ser observados nas Figuras 17 a 22.

Figura 17 - Espectro do infravermelho da amostra P12 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



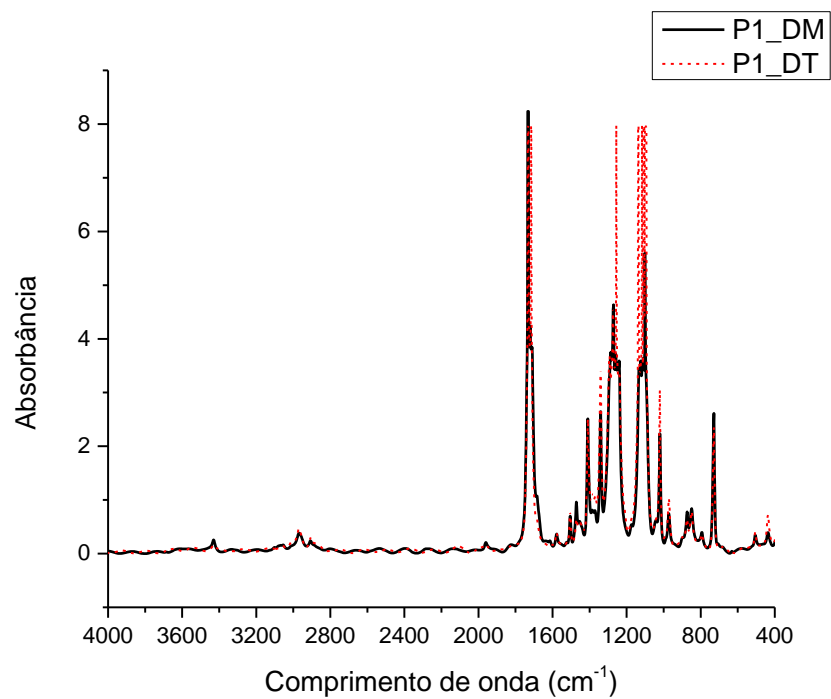
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Espectro do infravermelho da amostra P34 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



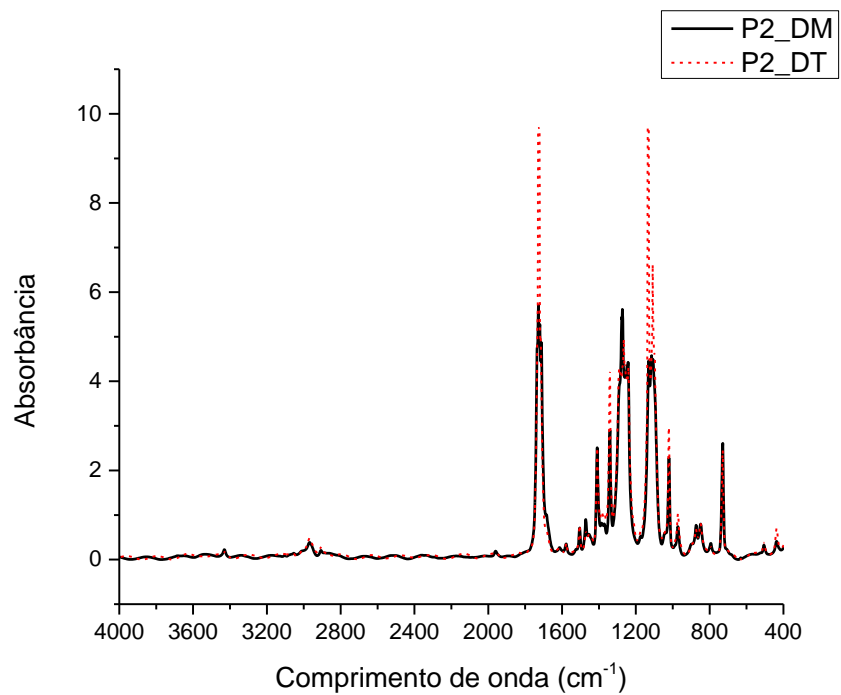
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Espectro do infravermelho da amostra P1 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



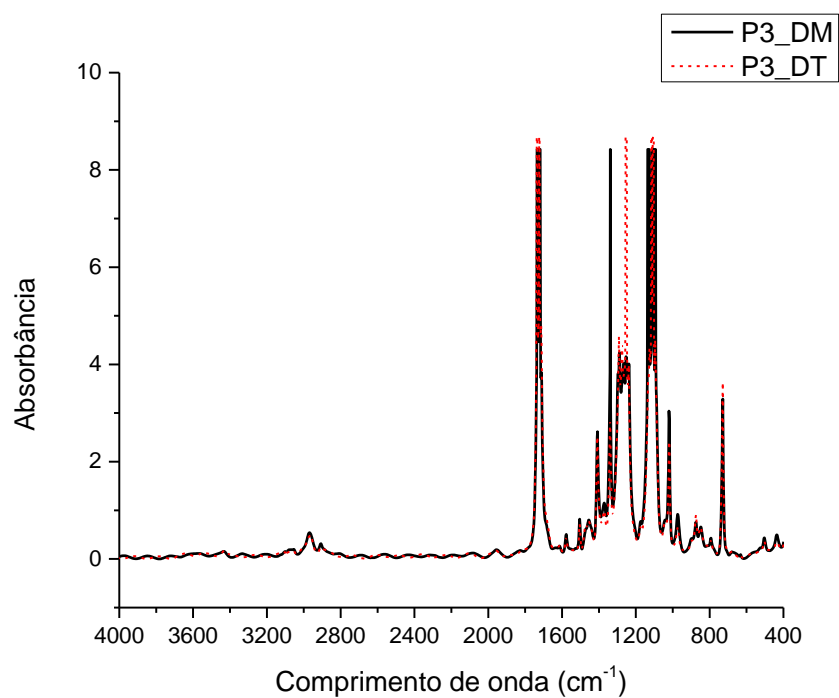
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Espectro do infravermelho da amostra P2 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



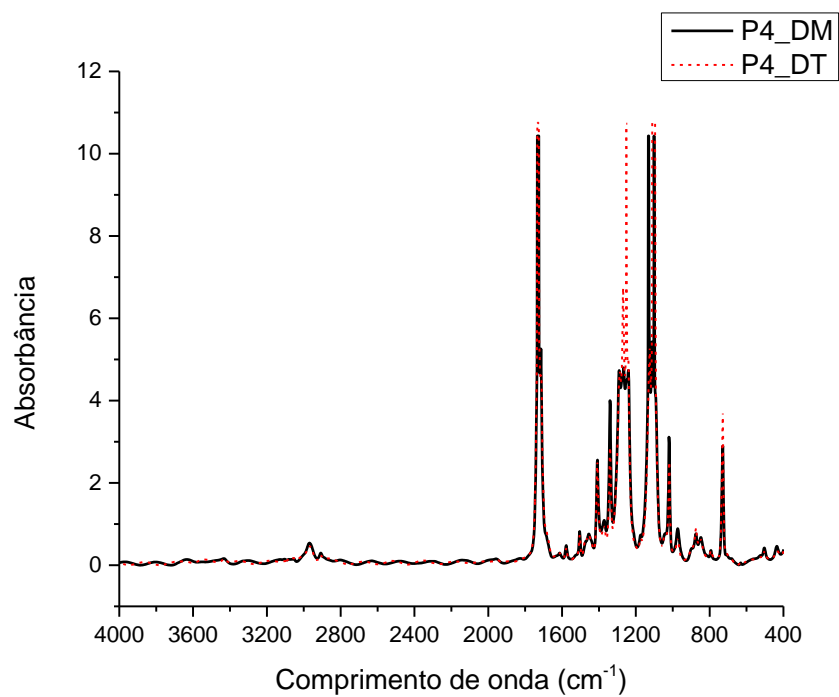
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Espectro do infravermelho da amostra P3 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Espectro do infravermelho da amostra P4 nas direções DM (linha preta contínua) e DT (linha vermelha tracejada)



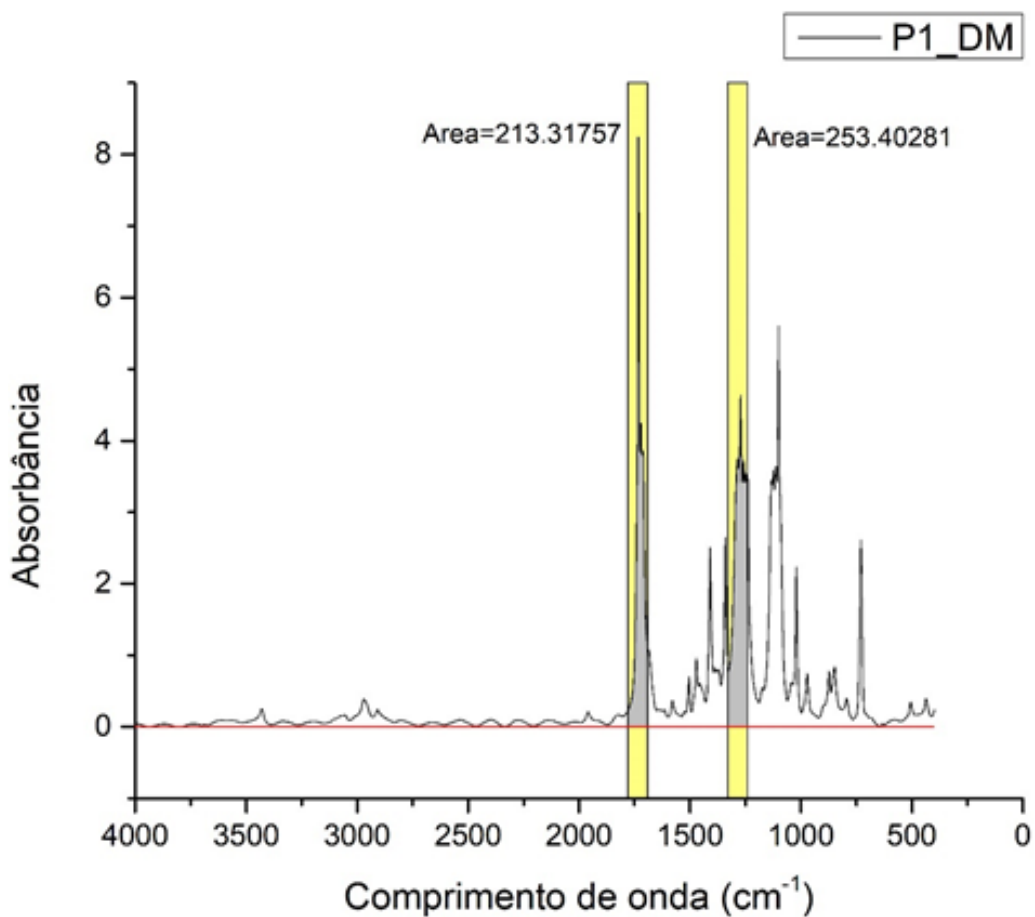
Fonte: Elaborado pelo autor.



A diferença observada na altura dos picos em diferentes bandas de absorção indica uma orientação diferente de uma direção em relação à outra. Como esperado, no caso das amostras não orientadas (P12 e P34), as curvas nas direções DM e DT coincidem. Com a obtenção desses resultados, prosseguiu-se então para a análise quantitativa da orientação molecular dos filmes.

Como mencionado, foram selecionadas as bandas de absorção de 1330-1240  $\text{cm}^{-1}$  e 1729  $\text{cm}^{-1}$  devido à sua intensidade e comportamento dicróico oposto. Dessa forma, foram então realizadas as medições das áreas dos picos com o uso do *software* de análise OriginPro®, conforme o exemplo de medição representado na Figura 23 para a amostra P1 na direção DM, sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 2.

Figura 23: Análise da área dos picos da amostra P1 na direção DM



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Análise da área dos picos

<b>Amostra</b>	<b>direção da medida</b>	<b>Área do pico (1330-1240 CM<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área do pico (1729 cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>P1</b>	DM	253,4	213,3
<b>P1</b>	DT	269,7	208,0
<b>P2</b>	DM	295,1	240,4
<b>P2</b>	DT	293,1	215,1
<b>P3</b>	DM	281,3	249,5
<b>P3</b>	DT	315,3	257,2
<b>P4</b>	DM	315,6	255,9
<b>P4</b>	DT	353,6	275,2
<b>P12</b>	DM	227,8	221,5
<b>P12</b>	DT	227,2	221,7
<b>P34</b>	DM	228,9	211,5
<b>P34</b>	DT	228,8	212,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir destes resultados, foram calculadas as razões de áreas para a aplicação na Equação 10. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Taxa entre os picos das amostras orientadas (R) e não orientadas (R<sub>0</sub>). As taxa das amostras não orientadas estão dispostas lado a lado às respectivas amostras orientadas de mesma espessura.

<b>Amostra</b>	<b>Direção</b>	<b>R (1330-1240/1729)</b>	<b>R<sub>0</sub> (1330-1240/1729)</b>
P1	DM	1,1857	1,0286
P1	DT	1,2964	1,0248
P2	DM	1,3628	1,0286
P2	DT	1,2273	1,0248
P3	DM	1,1274	1,0820
P3	DT	1,2256	1,0790
P4	DM	1,2337	1,0820
P4	DT	1,2850	1,0790

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tais dados foram aplicados às Equações 10 e 11. Os valores da função orientação molecular obtidos foram apresentados na Tabela 4.

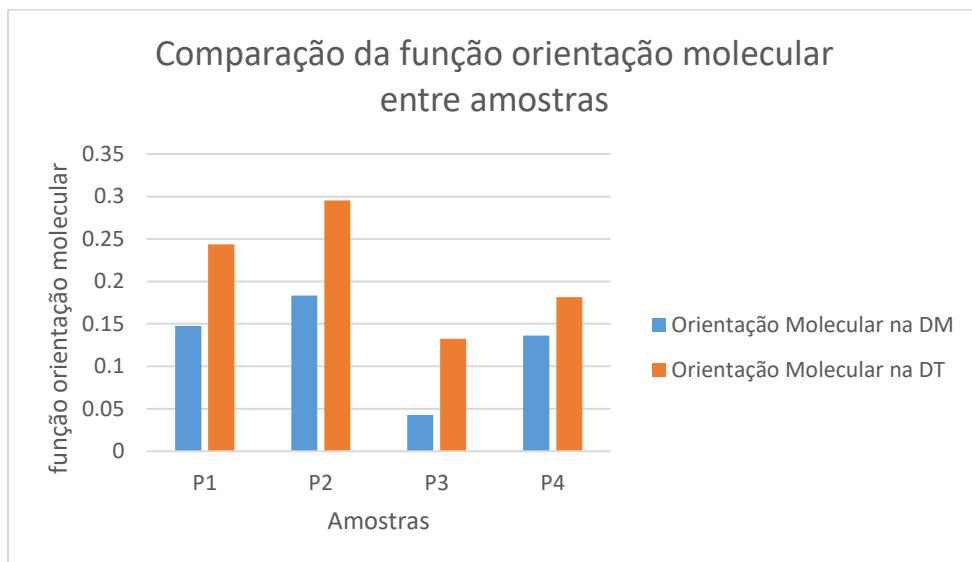
Tabela 4 - Função orientação molecular

Amostra	Direção da amostra	Função orientação molecular ( $f_{cj}$ )
P1	DM	0,148
P1	DT	0,244
P1	DN	-0,391
P2	DM	0,183
P2	DT	0,295
P2	DN	-0,479
P3	DM	0,043
P3	DT	0,132
P3	DN	-0,175
P4	DM	0,136
P4	DT	0,181
P4	DN	-0,318

Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo a proporcionar uma melhor comparação entre os dados obtidos, os resultados de orientação molecular nas direções de máquina e transversal foram representados em um gráfico de barras, como é observado na Figura 24.

Figura 24 - Gráfico comparativo dos valores de orientação molecular entre as amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir destes resultados, pode-se observar que o resultado de  $f_{CN}$ , orientação no sentido da direção normal apresentou valor negativo para todos os casos, o que indica que

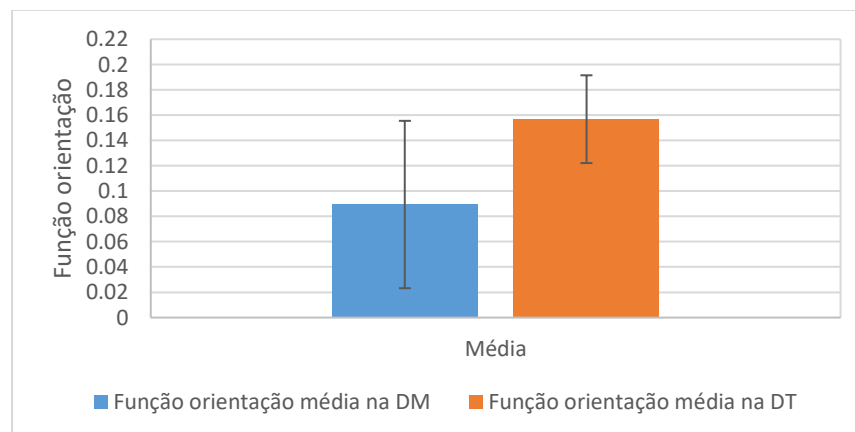
houve pouca ou nenhuma orientação molecular na direção normal para todas as amostras, resultado condizente com o processo de fabricação dos filmes, onde o mesmo é estirado nas direções de máquina e transversal apenas. Em relação às outras direções de estiramento, todas as amostras apresentaram um grau de orientação significativo.

As amostras P1 e P2 apresentaram resultados muito próximos de  $f_{cM}$  e  $f_{cT}$  entre si, sendo que as amostras P3 e P4 também apresentaram resultados próximos.

Observando-se as condições de processamento, apresentadas na Tabela 2, tem-se que as amostras P1, P3 e P12 possuem a mesma espessura (23  $\mu\text{m}$ ), e que as amostras P2, P4 e P34 também possuem a mesma espessura (18  $\mu\text{m}$ ). A temperatura aplicada foi 90 °C para ambos P3 e P4, 230 °C para P1 e 240 °C para P2. O grau de estiramento foi igualmente aplicado nos dois sentidos para P1 e P2 (3,5 vezes da dimensão original), e para as amostras P3 e P4 foi aplicado um grau de estiramento de 3 vezes a dimensão original na direção de máquina e 3,5 vezes a dimensão original na direção transversal.

As amostras P3 e P4 apresentaram resultado esperado em relação às condições de estiramento, visto que foi observado um valor de orientação molecular maior na direção transversal (submetido à maior taxa de estiramento) que na direção de máquina (submetido à menor taxa de estiramento). Considerando-se que normalização dos dados durante a análise havia neutralizado essa diferença de espessura, foram calculados a média e o desvio padrão para se verificar a precisão dos resultados. A análise gráfica, representada na Figura 25, compara a função orientação média na direção de máquina ( $f_{cM} = 0,0894$ ) com a função orientação média na direção transversal ( $f_{cT} = 0,1568$ ), sendo possível se observar uma grande diferença entre os valores, embora o desvio padrão obtido seja grande, alcançando 0,0662 na DM e 0,0347 na DT.

Figura 25 - Comparação da função orientação molecular das amostras P3 e P4 nas direções de máquina e transversal



Fonte: Elaborado pelo autor.

A princípio, poder-se-ia imaginar que as amostras P1 e P2 deveriam apresentar orientação molecular igual em ambas as direções DM e DT uma vez que foi aplicada a mesma taxa de estiramento nas duas direções. Entretanto, essa situação não é observada. Os resultados obtidos apontam para uma maior orientação na direção transversal.

Uma possível explicação para a maior orientação em uma direção em relação à outra refere-se ao processo de fabricação desses filmes. Como o filme é primeiramente puxado na direção de máquina, resfriado e depois sofre um segundo aquecimento na etapa de estiramento transversal, poderia haver um alívio de tensões e parcial reemaranhamento das cadeias poliméricas que foram orientadas na etapa anterior, perdendo assim parte de sua orientação na direção de máquina.

É interessante notar também que as amostras P3 e P4 apresentam menor orientação molecular em ambas as direções quando comparadas às amostras P1 e P2, apesar de serem estiradas com a mesma taxa na direção transversal e com uma diferença de apenas 0,5 na direção de máquina. Esse resultado pode ter ocorrido devido à aplicação do tratamento por descarga corona, que ocorre após a extrusão dos filmes. Sabe-se que este tratamento pode influenciar na morfologia e cristalinidade do material, visto que estudos anteriores relatam uma amorfização posterior à descarga (PINTO, ABREU, *et al.*, 1999). Embora não seja determinado o perfil de toda a área afetada pelo tratamento com os dados presentes, observa-se um possível impacto na orientação molecular média do filme, visto que nesta análise por FTIR a radiação atravessa a amostra, e os resultados apresentam valores inferiores aos esperados.

Quanto às temperaturas de estiramento, pode-se notar que as amostras P1 e P2, estiradas a 230°C e 240°C apresentaram orientação molecular superior às amostras P3 e P4, estiradas a 90°C. Este resultado, entretanto, não corresponde ao esperado visto que as amostras P1 e P2 foram estiradas a temperaturas mais próximas à temperatura de fusão do material. Este comportamento deve-se provavelmente ao fato de o tratamento por descarga corona realizado nas amostras P3 e P4 apresentar uma influência maior que a variação de temperatura de estiramento dos filmes.

Analisando-se ainda a influência da espessura dos filmes, foi observado que quando comparados os filmes P1 e P2, sem tratamento superficial, e P3 e P4, com tratamento superficial, a mesma tendência é observada, de que quanto menor a espessura do filme, maior sua orientação molecular. Esta observação se deve às diferentes taxas de resfriamento devido a espessura. Filmes de menor espessura se resfriam mais rapidamente, enquanto que filmes mais espessos se resfriam mais lentamente, ou seja, há mais tempo para o reemaranhamento das cadeias moleculares posterior ao estiramento.

Como descrito anteriormente, o sistema de coordenadas molecular (a, b, c) foi escolhido de modo que o eixo c coincide com o eixo da cadeia molecular, podendo-se definir a orientação molecular do eixo c,  $f_{cJ}$ , onde “J” representa as direções de máquina, transversal ou normal. Em outras palavras, foi avaliada a orientação do eixo da cadeia molecular em relação à essas três direções distintas de processamento. Desse modo, as amostras que apresentaram valor de orientação mais próximo de 1 em determinada direção devem possuir melhores propriedades mecânicas, aumento do coeficiente de expansão térmica linear, aumento da condutividade térmica, aumento da  $T_g$  e diminuição da permeabilidade e solubilidade na direção analisada. Quanto mais próximo de 1 se encontra o valor de  $f_{cJ}$  em determinada direção, maior a orientação do eixo c nesta direção.

## 6- CONCLUSÕES

A análise dos resultados de orientação molecular dos diferentes filmes de PET propostos foi realizada com sucesso por meio da técnica de FTIR, e os resultados foram condizentes com o esperado em relação a seu processamento.

Quanto às amostras P1 e P2, embora tenham sido estiradas igualmente nas duas direções, foi observada maior orientação molecular na direção transversal, o que é possivelmente resultado da técnica de processamento de extrusão de filmes planares devido às diferentes etapas de aquecimento para realização do estiramento em diferentes direções.

As amostras P3 e P4 foram submetidas às mesmas técnicas de processamento e diferem apenas na espessura, apresentando maior estiramento na direção transversal, resultando em uma maior orientação molecular nesta região assim como esperado.

O tratamento superficial com descarga corona também apresenta possível influência na orientação molecular dos filmes, resultando em valores inferiores de orientação para as amostras submetidas a este tratamento.

Quanto às temperaturas de estiramento, as amostras estiradas a temperaturas mais próximas à temperatura de fusão do material (P1 e P2) não apresentaram orientação molecular superior às outras, como esperado, o que se deve provavelmente ao fato de o tratamento por descarga corona realizado nas amostras P3 e P4 apresentar uma influência maior que a variação de temperatura de estiramento dos filmes.

Os filmes de menor espessura apresentaram maior orientação molecular pois se resfriam mais rapidamente, enquanto que no caso dos filmes mais espessos há mais tempo para o rearmarinhamento das cadeias moleculares posterior ao estiramento.

## 7- REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13230**: 2008– "Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - identificação e simbologia". Rio de Janeiro: [s.n.]. 2008.
- BANNACH, G. et al. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 34, n.10, p. 1825-1829, 2011.
- BRANCIFORTI, M. C.; SILVA, L. B.; BRETAS, R. E. S. Molecular Orientation of Extruded PET/LCP Blend Films. Part I: Polarized Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 2241–2248, 2006.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo - SP: Artliber Editora, 2006.
- CHANG, J. S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. Corona Discharge Processes. **IEEE Transactions on Plasma Science**, p. 1152-1166, 1991.
- COLE, K. C. et al. A new approach to the characterization of molecular orientation in uniaxially and biaxially oriented samples of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, p. 3505–3513, 1999.
- COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. C. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18, n. 2, 2008. 119-125.
- CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. Oxford, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 1998.
- DUCHESNE, C. et al. Molecular Orientation and Relaxation of Poly(ethylene terephthalate) by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, p. 8768-8773, 2002.
- GILES, H. E. J.; WAGNER, E. M. J. M. E. M. I. **Extrusion**: the definitive processing guide and handbook. Norwich, NY, USA: William Andrew, Inc., 2005.
- GIORDANO, J. B. **Tratamento Corona Sobre Superfícies Têxteis**. 2007. Tese de Doutorado em Engenharia Química - **Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, SP, 2007.
- LEE, K. H.; SUNG, C. S. P. Effect of Biaxial Drawing Conditions on Orientation and Structure of Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecules**, 1 Junho 1993. 3289–3294.
- MACDONALD, W. A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, 30 out. 2002. 923-930.
- MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science**, Novembro 2006. 1009-1037.



PINTO, G. V. V. V. et al. Caracterização Físico-Química da Superfície de Filmes de Poli(Tereftalato de Etileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 184-188, Out/Dez 1999.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2009. 121-132.

SABU, T.; VISAKH, P. M. **Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SELECTSCIENCE. Varian 640-IR. **http://www.selectscience.net**, 2017. Disponível em: <<http://www.selectscience.net/products/varian-640-ir/?prodID=81523>>. Acesso em: 20 Novembro 2017.

SELLIN, N. Análise de superfícies de polímeros pós-tratamento corona. 2002. Tese de Doutorado em Engenharia Química - **Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas-SP, 2002.

SPECAC. FTIR Slide Mount Polarizer Rotator. **2017 Specac Limited**, 2017. Disponível em: <<http://www.specac.com/products/polarizers/rotators-holders/slide-mount>>. Acesso em: 20 Novembro 2017.