

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

TENACIFICAÇÃO DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS OLEFÍNICOS
PARA APLICAÇÕES COM REQUISITOS DE TRANSPARÊNCIA ÓTICA

Carolina C. J. R. Bulhões

São Carlos

2011

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

**TENACIFICAÇÃO DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS OLEFÍNICOS
PARA APLICAÇÕES COM REQUISITOS DE TRANSPARÊNCIA ÓTICA**

Carolina C. J. R. Bulhões

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

São Carlos

2011

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

B933tp

Bulhões, Carolina Cerqueira Jordão Ribeiro.
Tenacificação de polipropileno com elastômeros olefínicos
para aplicações com requisitos de transparência ótica /
Carolina Cerqueira Jordão Ribeiro Bulhões. -- São Carlos :
UFSCar, 2011.
122 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2011.

1. Blendas poliméricas. 2. Tenacificação. 3.
Transparência. 4. Polipropileno. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

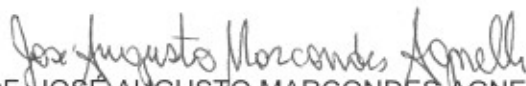
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Carolina C. J. R. Bulhões
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 19 DE JULHO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. ELIAS HAGE JUNIOR
ORIENTADOR

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMa) – UFSCar



PROF. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMa) – UFSCar



PROF. GERSON LUIS MANTOVANI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais – Modalidade Química Universidade Presbiteriana Mackenzie (2001).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram com esse trabalho em especial para meus pais, ao meu orientador Prof. Dr. Elias Hage Junior, aos líderes da área de Pesquisa e Desenvolvimento da Dow Brasil S.A. Marcos França, Carlos Costa, a colega Michelle Holanda. À Antônio Carlos Quental da Petroquímica Quattor S.A por todo o suporte e discussão.

RESUMO

O polipropileno é um polímero bastante versátil porém apresenta deficiência no que tange resistência ao impacto. A tenacificação do polipropileno é obtida através da adição de elastômeros que acaba por reduzir a rigidez da blenda. Muitos estudos já abordaram a eficiência de modificação de impacto diferentes elastômeros normalmente base etileno ou estireno. Os mecanismos de tenacificação também já foram estudados assim como o uso de nucleantes para minimizar o efeito negativo na redução da rigidez da blenda. A morfologia de blendas de polipropileno com elastômeros, geralmente, mostra a presença de duas fases o que acarreta em um prejuízo da transparência da blenda. O polipropileno é um polímero muito utilizado em aplicações onde a resistência ao impacto é importante mas a transparência também como é o caso de embalagens rígidas. Alguns estudos abordaram tenacificação de polipropileno na presença de clarificantes objetivando justamente obter tenacificação e transparência. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a relação tenacificação/ transparência de dois tipos de polipropileno randômicos com o uso de diferentes elastômeros olefínicos, base etileno e base propileno diferenciando-se também por massa molar e densidade. Os teores dos elastômeros avaliados foram de 10% e 20% em massa. Verificou-se que para PP 12, tanto EOC1 como EOC2 apresentaram um excelente balanço tenacidade- rigidez. Na opacidade, esses dois elastômeros prejudicaram a transparência. PAO1 se mostrou com um melhor balanço tenacidade- transparência. Para o PP45 verificou-se EOC2 como o melhor balanço tenacidade-rigidez. Sua transparência foi prejudicada. PAO1 e PAO2 mostraram-se com o melhor balanço tenacidade- transparência.

ABSTRACT

Polypropylene toughness with olefinics elastomers for applications with transparency needed

The polypropylene is a versatile polymer but has lack of impact resistance. The polypropylene toughness is obtained through the addition of elastomers that cause the loss of the blend stiffness. Many studies were performed in order to have the impact modification efficiency for different types of elastomers normally based on ethylene or styrene. The toughness mechanisms were also studied as well as the nucleant uses for minimizing the negative effect on blend stiffness reduction. The polypropylene blend morphology with containing elastomers, normally, presents two phases harming its transparency. Polypropylene is very used for applications where impact resistance is important but also the transparency like rigid packaging. Some studies were about polypropylene toughness in presence of clarifiers trying to get toughness with transparency. This work aims to evaluate the relation between toughness/transparency of two types of random polypropylenes using different types of olefinics elastomers, ethylene based and propylene based with different density and molecular weight. The elastomers were added in different amounts, 10% and 20% wt. For the blends with PP12, EOC1 and EOC2 presented an excellent toughness/ stiffness balance. Regarding haze, these two elastomers reduced the blends transparency. PAO1 showed the best toughness/transparency balance. For the blends with PP45, it was seen that EOC2 had the best toughness/ stiffness balance. However its transparency was reduced. PAO1 e PAO2 showed the best balance toughness/ transparency balance.

PUBLICAÇÕES

- BULHOES, C.; LOTTI, C. Effect of Elastomers type in Stiffness- Impact Balance of Random Polypropylene Copolymer Blends. In: XII International Macromolecular Colloquium and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Gramado, 2010.
- BULHOES, C.; LOTTI, C.; HAGE JR, ELIAS, Avaliação da Influência do Tipo de Elastômero nas Propriedades Mecânicas de Blendas com Polipropileno. In: 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.
- BULHOES, C.; HAGE JR, ELIAS, Estudo da Tenacificação de Polipropileno com Elastômeros Olefínicos e Propriedade Ótica. In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, 2011. (aceito)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Polipropileno [1].....	2
2.1.1 Estruturas e Tipos de Polipropileno.....	3
2.1.2 Cristalização do Polipropileno [1]	6
2.1.3 Agentes Nucleantes para Polipropileno [1]	8
2.2. Elastômeros Poliolefinicos.....	10
2.2.1 Copolímeros Etileno- α - olefinicos tipo Engage™ [21].....	10
2.2.2 Copolímeros Propileno- α - Olefinicos tipo Versify™ [23]	10
2.3 Tenacificação de Termoplásticos.....	11
2.3.1 Fatores que Afetam os Mecanismos de Tenacificação.....	14
2.4 Comportamento Reológico [25].....	17
2.4.1 Fluidos Não- Newtonianos	18
2.4.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório	19
2.4.3 Reometria.....	20
2.3.5 Microrreologia.....	21
2.4 Propriedades Óticas de Sistemas Poliméricos	25
2.4.1 Transparência Ótica	27
2.5 Revisão Bibliográfica	29
2.5.1 Tenacificação de PP com Borrachas ou Copolímeros Olefinicas (EPR, EPDM, EOC, etc).....	30
2.5.2 Modificações da Morfologia Cristalina do PP	38
2.5.3 Influência da Tenacificação na Transparência do PP	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Materiais	47
3.1.1 Preparação de Blendas Poliméricas a Base de PP.....	48
3.2 Métodos de Caracterização das Blendas Poliméricas	49
3.2.1 Caracterização Reológica das Matérias-Primas Poliméricas.....	49
3.2.1.1 Reometria Capilar	50
3.2.1.2 Reometria de Placas Paralelas	50
3.2.2 Propriedades Mecânicas.....	50
3.2.2.1 Ensaio de Tração	50
3.2.2.2 Ensaio de Flexão	51
3.2.2.3 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD.....	51
3.2.3 Propriedades Óticas.....	51
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Caracterização Reológica das Matérias Primas Poliméricas.....	55
4.1.1 Reometria Capilar	55

4.1.2 Reometria de Placas Paralelas.....	57
4.2 Propriedades Mecânicas	60
4.2.1 Ensaio de Tração.....	60
4.2.1.1 Blendas de Elastômeros com PP12	60
4.2.1.2 Blendas de Elastômeros com PP45	65
4.2.2 Ensaio de Flexão	70
4.2.2.1 Blendas de Elastômeros com PP12	70
4.2.2.2 Blendas de Elastômeros com PP45	71
4.2.3. Resistência ao Impacto Izod a 23°C.....	73
4.2.3.1 Blendas de Elastômeros com PP12	73
4.2.3.2 Blendas de Elastômeros com PP45	76
4.2.4. Resistência ao Impacto a -20°C	79
4.2.4.1 Blendas de Elastômeros com PP12	79
4.2.4.2 Blendas de Elastômeros com PP45	80
4.3 Propriedades Óticas	81
4.3.1 Blendas de Elastômeros com PP12	81
4.3.2 Blendas de Elastômeros com PP45	86
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
4.4.1 Blendas de Elastômeros com PP12	90
4.4.2 Blendas de Elastômeros com PP45	96
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	100
4.5.1 Comportamento de Fusão	100
4.5.1.1 Blendas de Elastômeros com PP12	100
4.5.1.2 Blendas de Elastômeros com PP45	103
4.5.1.3 Cristalinidade	106
4.5.2 Comportamento no Resfriamento.....	110
4.5.2.1 Blendas de Elastômeros com PP12	110
4.5.2.2 Blendas de Elastômeros com PP45	113
5 CONCLUSÕES.....	115
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas e óticas de PP/ PELBD com e sem nucleante.	43
Tabela 2.2 - Razão de viscosidade de uma blenda de rPP clarificado (c-rPP) com MFR de 10 e 35 com copolímeros de etileno- α -olefínicos de mesma densidade (0,902 g/cm ³) e distintos índices de fluidez (1,0; 3,0 e 30).....	45
Tabela 3.1 - Materiais utilizados no estudo de blendas de PP/ elastômero contendo nomenclatura do estudo, propriedades e marca/ fornecedor.	47
Tabela 4.1 – Valores de n para os materiais utilizados nas blendas poliméricas.	57
Tabela 4.2 - Dados de viscosidade complexa η^* para 0,1 rad/s e 100 rad/s e suas razões de viscosidade.	58
Tabela 4.3 - Balanço no ganho da tenacidade e perda de tenacidade das blendas com PP12.	75
Tabela 4.4 - Balanço tenacidade – rigidez das blendas com PP45.	78
Tabela 4.5 - Balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP12.	84
Tabela 4.6 - Balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP45.	88
Tabela 4.7 - Tamanho de partícula obtido na observação qualitativa das imagens de MEV para blendas com PP12.....	95
Tabela 4.8 - Tamanho de partícula obtido na observação qualitativa das imagens de MEV para blendas com PP45.....	99
Tabela 4.9 - Dados obtidos na curva de aquecimento do PP45 e suas blendas além das respectivas cristalinidades.....	107
Tabela 4.10 - Dados obtidos na curva de aquecimento do PP12 e suas blendas além das respectivas cristalinidades.	109
Tabela 4.11 - Dados obtidos pela curva de resfriamento de PP12 com os elastômeros.	112
Tabela 4.12 - Dados obtidos pela curva de resfriamento de PP45 com os elastômeros.	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Deformação e orientação de uma gota segundo a teoria de Taylor: (a) fluxo cisalhante; (b) fluxo hiperbólico.....	24
Figura 3.1 - Desenho da rosca utilizada para execução das blendas.....	48
Figura 3.2 - Corpos de prova circulares de espessura 1,5 mm utilizados para obtenção das propriedades óticas.	49
Figura 3.3 - Equipamento para medição de transparência	52
Figura 4.1- Reometria capilar a 230°C dos materiais utilizados nas blendas. ..	56
Figura 4.2 - Viscosidade complexa das matérias-primas utilizadas nas blendas.	58
Figura 4.3 – Viscosidade complexa η^* em função da frequência representada na unidade 1/s, unidade da taxa de cisalhamento.	59
Figura 4.4 - Comparativo da tensão no escoamento do PP12 e suas blendas.....	60
Figura 4.5 - Comparativo do módulo de tração do PP12 e suas blendas.	61
Figura 4.6 - Comparativo da deformação na ruptura do PP12 e suas blendas.	63
Figura 4.7 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas.....	63
Figura 4.8 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas com EOC.	64
Figura 4.9 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas com PAO.	65
Figura 4.10 - Comparativo da tensão no escoamento do PP45 e suas blendas.	66
Figura 4.11 - Comparativo do módulo de tração do PP45 e suas blendas.	66
Figura 4.12 - Comparativo da deformação na ruptura do PP45 e suas blendas.	68
Figura 4.13 - Curva tensão-deformação do PP45 e suas blendas.....	68
Figura 4.14 - Curva tensão-deformação do PP45e suas blendas com EOC.	69
Figura 4.15 - Curva tensão-deformação do PP45 e suas blendas com PAO. ..	69
Figura 4.16 - Comparativo do módulo de flexão do PP12 e suas blendas.....	70
Figura 4.17 - Comparativo da resistência a flexão do PP12 e suas blendas.	71
Figura 4.18 - Comparativo da flexão na ruptura do PP12 e suas blendas.	71
Figura 4.19 - Comparativo do módulo de flexão do PP45 e suas blendas.....	72
Figura 4.20 - Comparativo da resistência a flexão do PP45 e suas blendas.	72
Figura 4.21 - Comparativo da flexão na ruptura do PP12 e suas blendas.	73
Figura 4.22 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod medido a temperatura ambiente (23°C) das blendas de PP12.....	74
Figura 4.23 - Relação de perda de módulo com ganho de tenacidade.....	75
Figura 4.24 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod medido a temperatura ambiente (23°C) das blendas de PP45.....	77
Figura 4.25 - Balanço de perda de módulo com ganho de tenacidade.....	78
Figura 4.26 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod medido a baixa temperatura ambiente (-20°C) das blendas de PP12.....	80
Figura 4.27- Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod medido a baixa temperatura ambiente (-20°C) das blendas de PP45.....	81

Figura 4.28 - Gráfico comparativo da opacidade obtida nas blendas com PP12.	83
Figura 4.29 – Relação tenacidade e opacidade.	83
Figura 4.30 - Gráfico comparativo da transmitância obtida nas blendas com PP12.	84
Figura 4.31 - Relação tenacidade e transmitância.	85
Figura 4.32 - Gráfico comparativo da claridade obtida nas blendas com PP12.	86
Figura 4.33 - Gráfico comparativo da opacidade obtida nas blendas com PP45.	87
Figura 4.34 – Relação tenacidade e opacidade.	87
Figura 4.35 - Gráfico comparativo da transmitância obtida nas blendas com PP45.	88
Figura 4.36 -Gráfico comparativo da claridade obtida nas blendas com PP45.	89
A	90
B	90
Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC2 com A) 10% em peso EOC2; B) 20% em peso EOC2.	90
Figura 4.38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC1 com A) 10% em peso EOC1; B) 20% em peso EOC1.	91
Figura 4.39 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ PAO1 com A) 10% em peso PAO1; B) 20% em peso PAO1.	93
Figura 4.40 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ PAO2 com A) 10% em peso PAO2; B) 20% em peso PAO2.	94
Figura 4.41 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC3 com A) 10% em peso EOC3; B) 20% em peso EOC3.	95
Figura 4.42- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC2; B) 20% EOC2; C) 10% PAO1; D) 20% PAO1; E) 10% PAO2 e F) 20% PAO2	97
Figura 4.43 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC3; B) 20% EOC3.	98
Figura 4.44 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC1; B) 20% EOC1.	99
Figura 4.45 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP12 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base etileno EOC.	101
Figura 4.46 - Curva de aquecimento dos elastômeros	102
Figura 4.47 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP12 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base propileno PAO.	103
Figura 4.48 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP45 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base etileno EOC.	105
Figura 4.49 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP45 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base propileno PAO.	106
Figura 4.50 - Comparativo de cristalinidade do PP45 e suas blendas.	109
Figura 4.51 - Comparativo de cristalinidade do PP12 e suas blendas.	110

Figura 4.52 - Curva de resfriamento de PP12 e suas blendas com EOC.	111
Figura 4.53 - Curva de resfriamento de PP12 e suas blendas com PAO.	112
Figura 4.54 - Curva de resfriamento de PP45 e suas blendas com EOC.	113
Figura 4.55 - Curva de resfriamento de PP45 e suas blendas com PAO.	114

SÍMBOLOS E ABREVIações

β : beta

α : alfa

γ : gama

μ : micron

PP: Polipropileno

hPP: PP homopolímero

iPP: PP isotático

rPP: PP randômico

CGC: Catalisador de geometria restringida

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

MFR: Melt Flow Rate

HDT: heat deflection temperature ou temperatura de deflexão térmica

FDA: Food and Drugs Administration

T_m : Temperatura de fusão

T_c : Temperatura de cristalização

ΔT : Diferença de temperatura

T_{ci} : Temperatura de cristalização isotérmica

T_g : Temperatura de transição vítrea

PELBD: Polietileno linear de baixa densidade

MWD: Molecular weight distribution ou distribuição de massa molar

D_c : tamanho de partícula crítico

HIPS: Poliestireno de alto impacto

ABS: Acrilonitrila- butadieno- estireno

E: Número adimensional

EOC: Copolímero de etileno-octeno

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

ω_i : Fração em peso do componente da blenda

η_i : Viscosidade do componente da blenda

η_b : Viscosidade da blenda

xx

η^* : Viscosidade complexa

1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero bastante versátil porém apresenta deficiência na forma de homopolímero no que tange resistência ao impacto, quando ensaiado com entalhe. A tenacificação do polipropileno pode ser obtida através da adição de elastômeros, porém reduz a rigidez da blenda [1-3]. Muitos estudos já abordaram a eficiência de modificação de impacto do PP através do uso de diferentes elastômeros na forma de copolímeros a base de etileno e propileno ou de estireno e butadieno/butileno [4-16].

Os mecanismos de tenacificação também já foram estudados assim como o uso de nucleantes [16, 17] para minimizar o efeito negativo na redução da rigidez da blenda. A morfologia de blendas de polipropileno com elastômeros, geralmente, mostra a presença de duas fases o que acarreta em um prejuízo da transparência ótica da blenda. O polipropileno é um polímero muito utilizado em aplicações onde a resistência ao impacto é importante mas a transparência também como é o caso de embalagens rígidas. Alguns estudos abordaram tenacificação de polipropileno na presença de clarificantes objetivando justamente obter a otimização da tenacidade e da transparência do PP [18, 19].

Desta forma esse trabalho teve como objetivo avaliar a relação tenacificação/ transparência de polipropileno randômicos com o uso de diferentes tipos de elastômeros olefínicos correlacionando material, morfologia e propriedades.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados os principais conceitos necessários para o entendimento dos objetivos desse trabalho, bem como as motivações científicas e tecnológicas que serão detalhadas durante o desenvolvimento desse projeto.

2.1 Polipropileno [1]

O polipropileno (PP) é um típico termoplástico que apresenta propriedades básicas desejadas que o torna um material bastante versátil para várias aplicações dentre os termoplásticos. Juntamente com essa característica, o fato de apresentar baixa densidade e baixo custo em massa é decisivo para a popularidade desse polímero. O PP é amplamente usado na indústria de plásticos e possui inúmeros tipos destinados a usos específicos. O catalisador usado para sua síntese é constituído de um complexo sistema o qual foi considerado um dos grandes desenvolvimentos tecnológicos em polímeros. Esse sofisticado sistema de catálise fez o processo se tornar simples, econômico, flexível e ambientalmente adequado.

Antes de 1954 o PP existia apenas com baixa massa molar sem propriedades comercialmente interessantes. O polipropileno surgiu como plástico comercial após 1954 quando Giulio Natta juntamente com os pesquisadores de Montecatini produziram uma pequena quantidade de polipropileno estereorregular usando a química do novo catalisador de Ziegler. Essa química de Ziegler-Natta proporcionou toda uma revolução e conseqüente crescimentos nos tipos de produtos, processos e aplicações causando uma verdadeira revolução no PP.

Os primeiros processos do PP usavam catalisadores de baixa atividade e baixa estereoespecificidade obtendo um polipropileno atático. Somente no começo da década de 1970 quando a empresa Solvay desenvolveu uma segunda geração de catalisadores com uma significativa melhora na atividade e estereoespecificidade do catalisador, o processo de síntese melhorou e o

componente atático foi eliminado do PP. Foi somente no final dessa mesma década que aconteceu o grande salto tecnológico para os polímeros com o desenvolvimento dos catalisadores de alta especificidade e rendimento proporcionando um processo mais limpo, mais econômico e, simultaneamente, expandindo a linha de produtos que poderiam ser feitos. Essa terceira geração de catalisadores foi seguida rapidamente por uma quarta geração no início da década de 1980 onde se podia controlar no detalhe a arquitetura da partícula (forma, dimensão, morfologia interna), sua distribuição e as várias fases geradas durante a polimerização. Nessa fase houve um grande investimento em novas plantas de PP.

O crescimento do PP ao longo dos anos deve-se basicamente a sua versatilidade pois pode ser extrudado, facilmente orientado em filmes de alta resistência ou produzir fibras, além de produtos moldados por injeção e termoformagem.

2.1.1 Estruturas e Tipos de Polipropileno

O PP pode ser sintetizado nas configurações isotático, sindiotático ou atático [20].

O termo comercialmente utilizado polipropileno refere-se basicamente ao homopolímero de propileno altamente isotático e é representado como PP. Outros polímeros comerciais relacionados são: copolímero de propileno-etileno e outros copolímeros e terpolímeros com conteúdo elevado de propileno [1]. O polipropileno isotático (iPP) é essencialmente linear, altamente cristalino, com ponto de fusão de aproximadamente 165°C [20]. Sua estrutura cristalina apresenta uma conformação helicoidal devido à presença do – CH₃ pendente na cadeia que impede o empacotamento mais próximo sem uma distorção das cadeias [20].

A resina de polipropileno comercial, comumente polimerizada com catalisador Ziegler-Natta, possui uma alta massa molar assim como uma distribuição de massa molar ampla. A elevada elasticidade do fundido resultante prejudica a processabilidade do polímero, especialmente em

aplicações que envolvem alta velocidade de processo, como em filmes e extrusão de fibras. A distribuição de massa molar do polipropileno produzido em reatores convencionais não pode ser controlada mas depende das condições usadas no controle da massa molar média. Esse controle é dificultado pela adição de terminadores de cadeia e agentes de transferência. Algumas vezes, para melhoria da processabilidade do PP, a massa molar e sua distribuição são modificadas em uma etapa pós-reator através de métodos de degradação para melhorar o controle da reologia [1].

Descrevendo melhor os tipos de PP tem-se primeiramente o polipropileno homopolímero (hPP) que possui somente o propileno como monômero. Na indústria os tipos básicos de homopolímeros de polipropileno variam somente a massa molar, conseqüentemente, o índice de fluidez referido como *melt flow rate* (MFR). Algumas diferenças podem ocorrer no nível de isotaticidade, mas sua importância é pequena. Ademais, aditivos e tratamentos pós-reator podem afetar suas propriedades. Os PPs homopolímeros podem ser moldados por injeção em pequenas peças onde resistência ao impacto a baixa temperatura não é crítica como no caso de tampas de garrafas, brinquedos, potes de utilidade doméstica e pequenas peças automotivas. Porém, grande parte de seu volume de aplicação é na forma de produtos extrudados em filmes não orientados e orientados para a fabricação de fibras, cordas, redes e filmes orientados [1].

Apesar de que para muitas dessas aplicações os tipos gerais de PP são adequados, em alguns casos faz-se necessário a adição de aditivos para controle de deslizamento e anti-bloqueio como no caso de filmes orientados biaxialmente para manter a impressão e possibilitar a laminação. Para outras aplicações como o caso de cordas faz-se necessário a adição de agentes para resistência ultra-violeta. Os PPs homopolímeros que necessitam de claridade moderada ou melhora no brilho são normalmente nucleados para redução do tamanho dos esferulitos, proporcionando melhores propriedades óticas superficiais com uma suave perda na resistência ao impacto. A nucleação proporciona um aumento na rigidez e temperaturas de deflexão (HDT). O

polipropileno altamente estereorregular também pode ser produzido para exibir alta cristalinidade, rigidez e alta temperatura de deflexão [1].

Um outro tipo de polipropileno é chamado copolímero randômico que consiste em um copolímero de propileno com pequenas quantidades de comonômeros, normalmente etileno, inseridos aleatoriamente ao longo da cadeia de PP contendo até 6% em massa, proporcionando uma redução na temperatura de fusão, melhorando propriedades óticas e reduzindo o módulo. Buteno é muitas vezes usado como um termonômero em baixos níveis para ressaltar o efeito do etileno ou então ele pode ser usado no lugar do etileno como um comonômero. Pequenas modificações no processo de produção do PP homopolímero são necessárias para a adição de um comonômero ao propileno durante a polimerização no reator [1].

Copolímeros randômicos de PP são usados em áreas onde é preciso uma melhora nas propriedades óticas e/ou onde haja a necessidade de uma redução da temperatura de fusão. Filmes não orientados para alimentos, potes de utilidade doméstica para conservação de alimentos e uso geral, filmes orientados para camada de selagem, uso médico são as principais aplicações. Para contato com alimentos se faz necessário a aprovação pelo FDA (*Food and Drugs Administration*) para aplicações nos EUA [1].

Copolímeros heterofásicos de PP são matrizes de PP isotático contendo de baixa a substancial quantidade até 20% de comonômero, normalmente etileno, adicionados nas fases finais do processo de polimerização criando uma fase borrachosa de etileno-propileno (EPR), que forma uma fase separada dentro da matriz de homopolímero de PP. As frações, massas molares e conteúdos dos comonômeros de ambas as fases devem ser selecionados e controlados cuidadosamente para produzir um efetivo copolímero de impacto de PP. Uma necessidade crítica é a dimensão da fase dispersa, que depende fortemente da distribuição dos pontos ativos no catalisador e a retenção de sua atividade durante a copolimerização [1]. A principal propriedade para esse polímero é a resistência ao impacto a baixa temperatura com um menor prejuízo em relação ao módulo de flexão ou MFR. Para a produção desse tipo de copolímero é necessário um ou dois reatores para o estágio da

polimerização da fase homo do PP e um ou dois mais reatores para o estágio da copolimerização da fase elastomérica. O monômero é recirculado em cada estágio. Aplicações típicas são peças injetadas para o interior de automóveis, malas de viagens, assentos de carro para crianças, pequenas peças para eletrodomésticos [1].

Uma dificuldade encontrada nos primeiros desenvolvimentos do copolímero heterofásicos de PP, especialmente quando pigmentados, era a tendência ao aparecimento de marcas brancas quando flexionado. Foi descoberto que quando o etileno era adicionado ao reator essa tendência era reduzida. O polietileno cristalino dentro da fase amorfa de EPR modifica o volume de encolhimento durante o resfriamento relativo à fase de homopolímero de PP, reduzindo tensões na interface e à tendência de marcas brancas. Com a terceira geração de catalisadores, MFR até 35 g/10 min estão disponíveis e alguns até 50 e até 75 g/10 min medidos a 230°C com adequado impacto e rigidez, permitindo moldagem de grande peças e paredes finas [1].

2.1.2 Cristalização do Polipropileno [1]

A cristalização dos polímeros ocorre em diferentes estágios sob resfriamento, ou seja: polímero no estado fundido, nucleação, formação de lamelas, crescimento das lamelas, crescimento de esferulitos e aglomeração dos esferulitos. O polímero fundido inicia sua cristalização quando o sistema é resfriado a partir da temperatura de fusão (T_m) e atinge sua taxa máxima na temperatura de cristalização ($T_c \leq T_m$). A diferença $\Delta T = T_c - T_m$ é a medida de superresfriamento que depende da taxa de resfriamento e dos mecanismos de nucleação.

Métodos para avaliação da cristalização em polímeros recaem basicamente sobre duas categorias: informações mensuráveis como a densidade, cristalinidade e diferença de energia térmica ou através da observação direta da microscopia, da taxa de formação de esferulitos e seu consequente crescimento. Dessa forma o mecanismo de cristalização pode ser deduzido.

O processo de cristalização pode ser isotérmico, não isotérmico com taxa de resfriamento constante ou não isotérmico com variação da taxa de resfriamento. Contudo, os polímeros em geral são invariavelmente processados seguindo as condições não isotérmicas variando as taxas de resfriamento.

Para o processo de cristalização isotérmica, o polímero é resfriado rapidamente da sua temperatura de fusão até uma temperatura mantida constante (T_{ci}) que está abaixo da temperatura de fusão, mas acima da temperatura de transição vítrea (T_g). T_{ci} é a temperatura de cristalização isotérmica. Um dos fatores que influencia o tempo necessário para esse processo é o polímero cujo resfriamento está sendo efetuado. Assim, para o polietileno o tempo será impactado diferentemente do que para o polipropileno isotático pois o primeiro possui cristais com duas dimensões enquanto que o segundo possui cristais esferulíticos em três dimensões.

Para o caso de cristalização não isotérmica segundo taxa de resfriamento constante, observa-se que a temperatura de cristalização é sensível à taxa de resfriamento. Temperaturas de cristalização mais baixas são observadas à altas taxas de resfriamento. Para o caso de cristalização não isotérmica com variação na taxa de resfriamento, observa-se que há uma redução no crescimento dos cristais à taxas de resfriamento mais elevadas.

Para o caso de blendas de polipropileno que são imiscíveis, o conceito de cristalização pode ser aplicado, pois a mesma ocorre dentro dos domínios dos polímeros puros componentes da blenda. A presença de partículas de fase dispersa pode afetar fortemente as taxas de cristalização da blenda como um todo. Os mecanismos para as partículas dispersas em blendas poliméricas são diferentes. Por exemplo, em blenda de BPH-poli (acetato de vinila) e poli (vinil fluorídrico)- poli(metacrilato de metila) a presença de fase dispersa modifica as taxas de crescimento dos esferulitos. Em contrapartida, para blendas de iPP, a taxa de crescimento dos esferulitos não é afetada pelas várias quantidades de polietileno e poliestireno, mas a taxa de crescimento global reduz como um resultado da redução da densidade dos pontos de nucleação.

A cristalização global do PP é controlada basicamente por dois fatores: nucleação e crescimento dos esferulitos. Existem três mecanismos para nucleação de polímeros: 1) nucleação homogênea espontânea que ocorre raramente em fundidos homogêneos superresfriados; 2) nucleação induzida por orientação causada pelo alinhamento das macromoléculas e 3) cristalização espontânea. Quando um segundo componente é adicionado ao polipropileno, sua nucleação dependerá de três fatores: 1) auto-germinação (*self-seeding*) que varia com o processo de mistura, 2) movimentação de nucleação para dentro ou fora da matriz de PP e 3) interações na interface. O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) reduz a densidade de nucleação enquanto que o SEBS aumenta.

Para a maioria dos polímeros termoplásticos, a taxa de crescimento dos esferulitos do fundido é linear. A adição de um segundo componente afeta o crescimento dos esferulitos e depende da energia interfacial e do tamanho da partícula. Contudo, a maioria dos polímeros imiscíveis, como os diferentes tipos de polietileno e compatibilizantes, não afetam o crescimento. A taxa de crescimento dos esferulitos depende somente da temperatura, aumentando a temperatura de cristalização reduz-se a taxa de crescimento dos esferulitos.

2.1.3 Agentes Nucleantes para Polipropileno [1]

Em algumas aplicações de PP características como rigidez, transparência e brilho são desejadas. No caso de PP copolímero randômico ou heterofásico que já apresentam excelente resistência ao impacto, a melhoria da transparência é uma propriedade cada vez mais buscada e deve ser considerada em um projeto e/ou desenvolvimento do material. Nesse contexto é que os agentes nucleantes foram desenvolvidos. Os nucleantes são aditivos incorporados ao polipropileno em seu estado fundido que aumentam a taxa de cristalização. Esse processo aumenta a cristalinidade e uma vez que ocorre um aumento no número de núcleos ativos e uma redução de tamanho dos esferulitos no decorrer do resfriamento até a solidificação, obtendo assim como

resultado um PP transparente. Além disso, os agentes nucleantes melhoram as propriedades mecânicas como rigidez, além de reduzir significativamente os ciclos de injeção devido ao incremento da taxa de cristalização.

Os agentes nucleantes para PP podem ser orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos podem ser os fosfatos orgânicos, derivados de sorbitol, carboxilatos de metal aromático. Os derivados de sorbitol estão entre os melhores agentes nucleantes para o polipropileno contribuindo para a transparência sendo muito utilizados em recipientes para alimentos. Suas desvantagens estão na exsudação da resina aderindo às matrizes e demais partes, devido a sua incompatibilidade com PP, e ao desenvolvimento de odor durante a fabricação. O talco é o agente inorgânico mais utilizado. Para obtenção de rigidez e transparência do polipropileno se alcança um máximo em quantidades até 0,3 – 0,5% em massa. Contudo o aumento da adição de talco no conteúdo da blenda proporciona aumento de rigidez e resistência ao calor. Enquanto que os agentes nucleantes orgânicos comumente chamados de clarificantes são utilizados para melhorar rigidez e transparência, os agentes nucleantes inorgânicos são utilizados para melhorar propriedades mecânicas no PP e são muitas vezes usados como aditivos em grande quantidade, resultando em altas temperaturas de cristalização.

Agentes nucleantes poliméricos podem também ser adicionados ao PP. Devido à suas características poliméricas, esses agentes nucleantes quando adicionados ao polipropileno durante sua polimerização podem dispersar melhor e conseqüentemente mostrar um efeito de nucleação melhorado quando comparado aos agentes orgânicos citados anteriormente. O poli (vinil-ciclohexano) é um dos mais utilizados, pois melhora consideravelmente as propriedades óticas do PP.

Fibras de reforço como carbono, aramida, poliéster, celulose e fibra de vidro são também conhecidos como agentes nucleantes do PP. A superfície da fibra em si atua como iniciador da nucleação [1].

2.2. Elastômeros Poliolefínicos

2.2.1 Copolímeros Etileno- α -olefínicos tipo Engage™ [21]

Existe uma classe de poliolefinas produzida através do uso de catalisadores metallocênicos de geometria confinada denominada CGC (Catalisador de Geometria Restringida) que consistem em copolímeros etileno-octeno ou etileno-buteno. Essa classe de poliolefinas exibe estrutura molecular com distribuição de massa molar estreita e uniformidade na distribuição de comonômeros. Seu comportamento quando submetido ao cisalhamento pode ser controlada em um nível desejado através da incorporação seletiva de ramificações (*long chain branching*), mantendo suas excelentes propriedades físicas, distribuição estreita de ramificação curta e distribuição estreita de massa molar [22]. Copolímeros com mais de 20% de octeno ou buteno são elastoméricos e devido a sua similaridade química e fácil processabilidade podem ser usados facilmente como modificador de impacto de poliolefinas como o polietileno e polipropileno [21].

Esses copolímeros etileno-octeno ou etileno-buteno são comercializados pela “The Dow Chemical Company” com o nome comercial de Engage™.

2.2.2 Copolímeros Propileno- α -Olefínicos tipo Versify™ [23]

A “The Dow Chemical Company” desenvolveu uma nova família de catalisadores que permite a copolimerização de propileno com vários comonômeros α -olefínicos possibilitando uma ampla gama de composições na forma isotática com elevada massa molar originando a família de produtos denominada Versify™. Comercialmente essa nova classe de copolímeros é constituída de propileno- α -olefínico e apresenta um interessante balanço de propriedades devido a sua microestrutura. Apresenta também distribuição de massa molar estreita e ampla distribuição de cristalinidade. A microestrutura singular da cadeia permite o uso desse polímero para a fabricação de filmes, fibras e peças moldadas com excelentes propriedades óticas, desempenho de

selagem e *hot tack*, elasticidade, flexibilidade, baixa dureza e adesão à poliolefinas. Sua denominação quanto à plastômeros ou elastômeros deve-se à sua densidade, refletida pelo conteúdo de comonômero. O Versify™ apresenta um comportamento de fusão amplo devido à sua distribuição de cristalinidade mais ampla.

Resumidamente, as principais características do Versify™ são:

- Distribuição de massa molar estreita (MWD): Polidispersão de 2 a 3
- Melt Flow Rate (MFR): 2 a 25 g/10 min medido a 230°C
- Densidade: 0,858 a 0,888 g/cm³
- Conteúdo de Comonômero: 5 a 15%
- Temperatura de transição vítrea: -15 a -35°C
- Temperatura de fusão: 50 a 135°C
- Dureza Shore A: 50 a 75 Shore A
- Módulo de flexão: 10 a 280 Mpa

2.3 Tenacificação de Termoplásticos

A resistência ao impacto é frequentemente um fator decisivo na seleção de um termoplástico para determinada aplicação [2]. Muitas vezes polímeros puros por si só não conseguem atingir essa propriedade a um custo viável. Nesse caso as blendas poliméricas apresentam-se como uma excelente alternativa.

Blendas poliméricas são definidas como materiais poliméricos originados da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Assim, para atingir a resistência ao impacto desejada, muitos termoplásticos tem que ser modificados através da incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz frágil [2]. O processo de modificação de polímeros frágeis para aumentar sua resistência ao impacto é conhecido como tenacificação. Este é um processo que faz com que o polímero matriz absorva grande parte da energia transferida a ele sob qualquer tipo de solicitação mecânica. Ou seja, a tenacificação é a capacidade do material em não deixar que uma falha estrutural o leve à ruptura [2]. Porém, a

adição de elastômeros não só altera a propriedade de resistência ao impacto como também altera outras propriedades como o módulo de elasticidade. Sua adição provoca a queda do módulo original do polímero, alterando sua rigidez devido ao fato do módulo de elasticidade do elastômero ser mais baixo. Assim, deve-se buscar o balanço entre modificação de impacto e rigidez [2].

A imiscibilidade em uma blenda de um termoplástico e um elastômero proporciona a separação de fases que é um requisito importante para uma eficiente tenacificação. A eficiência da dissipação da energia deformacional está relacionada aos mecanismos que ocorrem na interface partícula- matriz .

Os polímeros tenacificados apresentam comportamento mecânico distintos dos polímeros puros, verificando-se que aqueles apresentam menores módulos e tensão de escoamento e maior deformação na ruptura. A baixas deformações, observa-se, em alguns casos, o esbranquiçamento sob tensão, que se torna mais intenso ao longo do ensaio de tração, podendo ou não apresentar empescoçamento [3].

A teoria da tenacificação de plásticos objetiva explicar os fenômenos de escoamento, alta elongação na ruptura, alta energia para fratura sob impacto e esbranquiçamento sob tensão.

Assim, o esbranquiçamento sob tensão observado é devido ao mecanismo de microfibrilamento múltiplo, e a ocorrência do empescoçamento, verificado em muitos polímeros dúteis, ocorre pela contribuição do processo de escoamento por cisalhamento, juntamente com o fenômeno de microfibrilamento múltiplo. Este implica em formação de porosidade, pois as microfissuras consistem em aproximadamente 50% em volume de vazios, resultando em um aumento significativo no volume do polímero tenacificado [3].

O microfibrilamento múltiplo ou crazing é um mecanismo caracterizado pela formação de microfissuras que são regiões onde ocorre interpenetração de vazios e das fibrilas, sendo essa estrutura capaz de sustentar tensões [3]. Os pequenos vazios são gerados quando o polímero é submetido à esforços de tração e são estabilizados por fibrilas fortemente orientadas de material polimérico, que atravessa a fenda criada e previnem que esta se torne maior [2]. As microfissuras são iniciadas, em polímeros homogêneos, em superfícies

de falhas, ranhuras, imperfeições superficiais, ou vazios internos como bolhas de ar, inclusões como impurezas, etc [2]. A presença de partículas de borracha em plásticos tenacificados tende a estimular o desenvolvimento de concentração de tensão na interface matriz-borracha promovendo a iniciação das microfibrilas. Os mecanismos de deformação observados em polímeros tenacificados são os mesmo observados em polímeros puros, sem borracha, porém as partículas de borracha dispersas permitem uma maior concentração de tensão e com a vantagem de estarem distribuídas uniformemente por todo o material, tornando as microfibrilas mais estáveis, podendo absorver altas quantidades de energia deformacional antes de romperem [2].

O escoamento por cisalhamento é o processo onde a maioria dos materiais dúteis alonga quando submetidos à altas deformações nos testes mecânicos. Segmentos de átomos e cadeias escorregam uns sobre os outros em resposta à uma sollicitação de cisalhamento [24]. As partículas de borracha geram concentração de tensões que são importantes para a iniciação das bandas de cisalhamento [2]. As bandas de cisalhamento, que são finas regiões planas de elevada deformação sob cisalhamento, são formadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de deformação, devido a imperfeições internas ou de superfície, ou então à concentração de tensão [3]. A orientação molecular dentro dessas bandas de cisalhamento é aproximadamente paralela à direção da tensão aplicada e, portanto, normal ao plano em que as trincas são formadas. Assim, como as trincas estão normais à orientação das moléculas, a iniciação e propagação dessas trincas são, portanto, inibidas pelas bandas de cisalhamento. Com o aumento do número de bandas de cisalhamento, o comprimento das novas trincas formadas diminui [2].

Acredita-se que em muitos plásticos tencificados com borracha o processo de iniciação dos mecanismos de escoamento e microfibrilamento podem ocorrer através do fenômeno de chamado de cavitação. Nele o estágio inicial de alívio de tensão ocorre através da formação de vazios dentro da partícula elastomérica, quando há a adesão interfacial adequada entre partícula-matriz. A cavitação é um fator que contribue para o alívio e/ou

dispersão de energia fornecida ao sistema polimérico durante sua solicitação mecânica [3].

2.3.1 Fatores que Afetam os Mecanismos de Tenacificação

Uma das razões básicas para o estudo dos mecanismos de deformação em plásticos tenacificados é o entendimento das relações entre estrutura e propriedades mecânicas dos polímeros e a resistência à fratura. Muitas variáveis de estrutura dos polímeros foram identificadas como tendo uma importância nesse aspecto incluindo a fração de partículas de borracha, o tamanho e sua distribuição na matriz, a distância média inter-partículas, a morfologia interna dessas partículas e a adesão partícula-matriz [24].

A transição dútil-frágil ocorre em um tamanho de partícula crítico (d_c) que depende da quantidade de borracha. O tamanho crítico diminui com a redução da quantidade de borracha. No entanto a transição dútil- frágil parece ocorrer a uma distância interpartículas crítica d_c independentemente da quantidade de borracha. Assim, d_c é um fator morfológico crítico para a tenacificação de matrizes dúteis.

A baixas concentrações de fase borrachosa (até 3-5% em volume) as microzonas de material deformado plasticamente em torno das inclusões adjacentes não estão conectadas e o material comporta-se de maneira frágil. No intervalo de 5 a 15% em volume de borracha, aumenta a probabilidade de conexão entre as microzonas de escoamento e o material comporta-se como dútil. Uma queda acentuada na resistência ao escoamento da matriz é verificada quando a distância interpartículas d_c se torna menor que o diâmetro da partícula, provavelmente devido à sobreposição dos campos de tensão locais [3].

Devido às diferenças no comportamento de deformação e tenacidade na fratura da matriz de polímero, o tamanho ótimo para tenacificação de partículas de borrachas difere dependendo da matriz do polímero. Por exemplo, a tenacificação do poliestireno é melhor em partículas maiores (1–2 μm) que podem cavitarem nos campos de tensão mais fracos da fissura enquanto que para

poliamida, o tamanho de partícula mais efetivo é 0,2 a 0,3 μm que cavitam nos campos mais fortes da fissura [24]. Para o caso do polipropileno, o tamanho ótimo de partícula de borracha está entre 0,5 e 1 μm . Em blendas de PP/EPDM o tamanho médio ótimo é de aproximadamente 0,3 μm [2].

As partículas pequenas são incapazes de iniciar efetivamente as microfibrilações, de controlar efetivamente seu crescimento e ineficientes na sua terminação resultando em grandes fissuras. Conseqüentemente, ao invés de ter um material com um grande número de pequenas microfibrilações ter-se-á um pequeno número de grandes microfibrilações e a resistência à fratura é reduzida. Através de um ensaio de tração é possível determinar se o início da microfibrilação é afetado pelo tamanho da partícula, uma vez que a redução da taxa de iniciação leva a um aumento de tensão de escoamento. Uma redução do alongamento na ruptura indica que o tamanho das partículas está ineficiente para o crescimento da microfibrilação [2].

Em materiais relativamente dúteis, o crescimento das microfibrilações é inibido pelo escoamento sob cisalhamento. Assim, o tamanho das partículas pode ser pequeno para controlar diretamente o microfibrilamento mas suficientemente grande para controlá-lo indiretamente para iniciar as bandas de cisalhamento. Isso pode explicar porque o tamanho crítico das partículas diminui com o aumento da ductilidade da matriz. O escoamento sob cisalhamento compensa a formação das microfibrilações e ao mesmo tempo previne que algumas microfibrilações tornem-se muito grandes [2].

Wu [24] teve seu estudo mais focado na distância interpartícula do que no tamanho efetivo da partícula de borracha em polímeros tenacificados, especialmente a poliamida. Essa média distância interpartícula é chamada de espessura de interligação e quando essa distância estivesse abaixo de um valor crítico haveria uma transição frágil-dútil do material. A origem desse efeito se dá com a sobreposição dos campos de tensão das partículas adjacentes. Se a espessura da interligação é menor que o valor crítico, ocorre uma transição de um estado de deformação no plano para um estado de tensão no plano, tornando a blenda tenaz. Caso a espessura de ligação seja maior que o valor crítico, essa transição não ocorre e a blenda fratura fragilmente. Em blendas

preparadas experimentalmente, observa-se uma dispersão dessas distâncias de interligação e trabalha-se, então, com um valor médio para assim compará-lo com o valor crítico e poder estimar se a fratura será dútil ou frágil [2, 3, 24]. O mecanismo de terminação das microfibrilações é prejudicado quando as ligações entre as partículas de borracha e a matriz são fracas, sendo que ao invés de estabilizar as microfibrilações, uma partícula fracamente aderida é deslocada na matriz, forma um vazio na interface e uma trinca pode então ser iniciada. Uma vez que a trinca é iniciada ela pode propagar encontrando outra partícula que também possui fraca adesão, deixando então de atuar como obstáculo, aumentando a possibilidade de uma fratura frágil. A adição de agentes compatibilizantes pode ser uma alternativa para aumentar a adesão interfacial matriz-borracha. Um exemplo é a adição de um copolímero em bloco que pode reduzir a tensão interfacial, promovendo uma melhor adesão entre as fases, conferindo um aumento considerável das propriedades mecânicas [2].

No caso de blendas iPP/ EPR, as partículas de borracha não são muito eficazes no controle do crescimento e terminação das microfibrilações devido à uma pequena adesão entre as fases. As inclusões de borracha atuam como vazios, reduzindo a seção transversal efetiva da matriz, causando concentração localizada da tensão. Isso reduz a tensão necessária para ocorrer fluxo localizado a frio e introduz outros mecanismos de deformação para dissipação de energia mecânica ou alívio de tensões próximo à ponta da trinca. Nesses casos, a distribuição do tamanho da partícula torna-se importante sendo mais vantajoso para o aumento da resistência ao impacto do iPP um grande número de pequenas partículas do que um pequeno número de grandes partículas [3].

As condições de ensaio são também fatores importantes que determinam os mecanismos de tenacificação que atuam no processo. Destaque para a temperatura e a taxa de deformação. Quanto maior a taxa de deformação ou menor a temperatura, maior a possibilidade de fratura frágil [2]. A dependência da temperatura na melhoria da resistência ao impacto se reflete na competição entre iniciação e propagação das trincas e entre microfibrilamento e escoamento por bandas de cisalhamento. Sob baixas

temperaturas, ou seja, abaixo da T_g da borracha, as partículas se encontram em seu estado vítreo sendo incapazes de gerar grande quantidade de microfissuras e a rápida propagação da trinca resulta em baixa resistência ao impacto. Nesse caso, a borracha não é mais eficiente que outras cargas como, por exemplo, esferas de vidros, como agente tenacificador porque não há muita diferença de módulo entre a partícula e a matriz, reduzindo a concentração de tensão. A borracha é capaz de nuclear microfissuras acima de sua T_g podendo-se observar esbranquiçamento na superfície fraturada. Aumentando-se a temperatura, o esbranquiçamento torna-se mais acentuado, havendo maior quantidade de deformação plástica em função da formação de microfissuras e, possivelmente, das bandas de cisalhamento. Em temperaturas mais elevadas ainda não se verifica a fratura completa, sendo os dois mecanismos atuantes para aumento da resistência ao impacto [3].

As diferentes dependências da resistência ao escoamento sob cisalhamento e da tensão para início do microfibrilamento com a temperatura e taxa de deformação refletem na origem da transição frágil-dútil, que é a transição de microfibrilamento múltiplo para escoamento por bandas de cisalhamento. A resistência ao escoamento parece aumentar significativamente com a redução e/ou aumento da taxa de deformação. Assim, o polímero sofre microescoamento ou microfibrilamento se os componentes de tensão impostos superarem as tensões necessárias para que esses mecanismos ocorram [3].

2.4 Comportamento Reológico [25]

A reologia traz como equação constitutiva mais simples para líquidos puramente viscosos onde a tensão é proporcional à taxa de cisalhamento, ou seja:

$$\tau_{ij} = \mu \dot{\gamma}_{ij} \quad (2.1)$$

Onde:

μ = viscosidade Newtoniana ou simplesmente viscosidade;

τ = tensão;

Y = taxa de cisalhamento

Esse parâmetro representa a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material. Quanto maior a viscosidade, maior será a sua resistência ao escoamento. Fluidos que durante o escoamento obedecem a equação 2.3, ou seja, possuem viscosidade constante, são chamados de fluidos Newtonianos. No sistema internacional de unidades (SI), a viscosidade possui unidades Pa.s. Polímeros fundidos e em solução apresentam um comportamento reológico que não obedece a equação 2.1 e, por isso, são chamados de fluidos não-Newtonianos.

2.4.1 Fluidos Não-Newtonianos

Os polímeros fundidos possuem características viscoelásticas, ou seja, apresentam comportamento reológico tanto de sólidos elásticos como de líquidos viscosos. No entanto, em muitas situações durante o processamento de polímeros, suas características viscosas são predominantes e os efeitos de elasticidade na solução do campo de escoamento podem ser desprezados. Dessa forma, é usual em muitos casos utilizar reações constitutivas simplificadas que descrevam apenas o comportamento viscoso do polímero, como é feito, por exemplo, em cálculos analíticos do fluxo de polímeros fundidos em extrusoras.

Experimentalmente é observado que a maioria dos polímeros fundidos somente apresenta comportamento Newtoniano quando as taxas de cisalhamento a ele impostas são muito baixas, ou seja, quando $Y_{ij} \rightarrow 0$. A taxas de cisalhamento intermediárias, a relação entre τ_{ij} e Y_{ij} não é uma constante; essa relação é chamada de viscosidade não-Newtoniana $\eta(Y)$ ou simplesmente η . Para os polímeros fundidos, a viscosidade decresce a medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Quando a taxa de cisalhamento tende a zero tem-se η_0 e quando a taxa tende a infinito tem η_∞ . Na região entre η_0 e η_∞ , a viscosidade pode ser representada pela chamada Lei das Potências, expressa pela relação mostrada na equação 2.2:

$$\eta = mY^{n-1} \quad (2.2)$$

Em que m e n são conhecidos, respectivamente, como consistência e índice da Lei das Potências. O valor de n é uma medida da “pseudoplasticidade” do polímero. Quando $n = 1$, a Equação (2.2) fica equivalente à do fluido Newtoniano, já que a viscosidade torna-se constante. Quando $n < 1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico; quanto mais $n \rightarrow 0$ maior a pseudoplasticidade do polímero.

O valor de n pode ser calculado a partir da inclinação da curva $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$. Na maioria dos polímeros fundidos, porém, $n = n(\dot{\gamma})$. Se a viscosidade do polímero é expressa pela equação (2.2), então a equação reológica de estado para o intervalo entre os patamares Newtonianos a baixas e altas taxas de cisalhamento, ou seja, $\eta_0 < \eta < \eta_\infty$ será:

$$\tau_{ij} = \eta \dot{\gamma}_{ij} = m \dot{\gamma}_{ij}^n \quad (2.3)$$

O comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos e é consequência do desenovelamento e da orientação das macromoléculas, promovida pelas taxas de cisalhamento aplicadas.

2.4.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório

As propriedades reológicas podem ser estudadas em regime permanente de cisalhamento ou de elongação, onde a tensão ou deformação aplicadas ao polímero não variam com o tempo.

Quando a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia com a frequência tem-se as propriedades reológicas em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento. A amplitude da tensão ou deformação de cisalhamento deverá ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. Como os polímeros fundidos são viscoelásticos, ou seja, possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa, e as deformações são de pequena amplitude, as tensões ou deformações irão oscilar com a mesma

frequência ω , mas não estarão em fase com a deformação ou com a tensão, exibindo, então, um comportamento viscoelástico linear. As propriedades em regime oscilatório podem ser obtidas, por exemplo, em um fluxo entre placas paralelas em que uma das placas se movimenta de forma oscilatória. No regime oscilatório, a relação entre a tensão de cisalhamento e deformação é chamada de módulo complexo de cisalhamento G^* .

O módulo de cisalhamento complexo G^* é composto pelo módulo de armazenamento em cisalhamento chamado de G' e está associado à componente em fase com a deformação, ou seja está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em casa ciclo e também é composto pelo módulo de perda em cisalhamento chamado de G'' e está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em casa ciclo. Desta forma:

$$G^* = G' + G'' \quad (2.4)$$

A relação entre G'' e G' é chamada de tangente do ângulo de fase δ ou:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (2.5)$$

No regime oscilatório a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento tem-se a viscosidade complexa η^* .

2.4.3 Reometria

Reometria é a parte da reologia que se preocupa com a definição das geometrias dos equipamentos usados para medir as propriedades reológicas dos polímeros fundidos, ou seja, a relação entre τ_{ij} e $\dot{\gamma}_{ij}$.

Dentre as diferentes geometrias dos equipamentos tem-se a reometria capilar, placas paralelas, cone-placa e cilindro concêntricos.

A reometria capilar é a medida da vazão em um tubo em função da pressão e o fluxo obtido é o fluxo capilar onde um tubo de raio pequeno é utilizado para minimizar os efeitos de aquecimento e presença de gradientes de temperatura por dissipação viscosa, além dos efeitos inerciais. Geralmente as medidas feitas nos reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento

médias a elevadas (acima de 10 s^{-1}); portanto para obter o patamar Newtoniano na curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento é necessário o uso de técnicas de medida como, por exemplo, a reometria de placas paralelas. No entanto, como as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento de polímeros são elevadas, o uso da técnica de medida é bastante útil para avaliar a viscosidade do material durante o processamento.

Na reometria de placas paralelas e cone-placa, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 100 s^{-1}), diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório, entre outras coisas. Assim essas geometrias permitem realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular desse polímero. Como limitações tem-se a impossibilidade de medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características de processos de transformação industrial de polímeros.

2.3.5 Microrreologia

A microrreologia é um ramo da reologia de polímeros que estuda as correlações entre microestrutura e reologia das misturas. Seu objetivo é prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente viscosidade e elasticidade, de um sistema multifásico a partir da descrição detalhada das mudanças que acontecem nos elementos de volume durante o fluxo. Deste modo, a microrreologia tem papel fundamental no estudo de blendas poliméricas não só para entendimento de comportamento de fluxo e processabilidade, mas principalmente permitir a correlação reologia – morfologia que, por sua vez, impactam na performance final do produto [2].

O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas é bastante complexo pois cada fase possui características reológicas próprias gerando dificuldade no processamento das blendas. Assim fica complicado determinar a condição

ideal de processamento desses dois componentes juntos da blenda objetivando um controle da morfologia final através do controle da microrreologia [2].

Segundo Han (Apud Bassani, 1998), em blendas poliméricas imiscíveis, a morfologia pode consistir de uma fase discreta na forma de gotas deformáveis dispersos em uma fase contínua, ou seja, a matriz [2]. A definição sobre qual dos componentes formará cada uma das fases depende de fatores como: composição de cada componente da blenda, massa molar desses componentes, comportamento reológico de cada um deles (razão de viscosidade, razão de elasticidade), tensão interfacial entre as fases, natureza das interações entre os mesmos, presença de agentes compatibilizantes, níveis de tensão de cisalhamento e de taxa de deformação existentes no campo de escoamento cisalhante ou elongacional dos equipamentos de mistura que são determinados pelos métodos de mistura (solução ou mecânica sob fusão), condições de processamento (temperatura, tempo de residência, taxa de cisalhamento, etc), tipo de misturador [2,3]. Esses fatores formam a base das teorias que descrevem a deformação, tamanho e dispersão da fase dispersa [2]. Quando um campo de tensões cisalhantes ou elongacionais ou extensionais está atuando sobre os domínios da fase dispersa, verifica-se uma competição entre forças viscosas e dinâmicas, as quais tendem a deformar as gotas e a tensão interfacial, responsável pela coesão (resistência à deformação) das gotas e manutenção de seu formato esférico. Dessa forma, quando as forças viscosas e dinâmicas superam a tensão interfacial, as gotas deformam-se e eventualmente quebram-se em domínios dispersos. Portanto, o conceito base para a formação da morfologia é que a fase dispersa se distribui em domínios que sofrem deformação e se rompem quando submetidos à tensão de cisalhamento ou elongacional, a qual é contrabalanceada pela tensão interfacial [2].

Taylor [2] foi o primeiro a estudar teoricamente e experimentalmente a deformação e quebra da gota. Ele considerou a deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica, de um líquido Newtoniano dispersa em uma matriz também com comportamento Newtoniano, onde derivou expressões para

fluxos cisalhantes e hiperbólicos. A partir desses estudos percebeu-se que o comportamento das partículas é influenciado principalmente por dois parâmetros:

Razão de viscosidades:

$$p = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (2.6)$$

Número de Weber:

$$We = \frac{\sigma_{12}d}{\nu} \quad (2.7)$$

Onde:

η_1 = viscosidade da fase dispersa

η_2 = viscosidade da matriz

σ_{12} = tensão de cisalhamento

d= diâmetro da fase dispersa

ν = tensão interfacial

Taylor mostrou que sob fluxo de cisalhamento uniforme, as partículas esféricas eram deformadas em elipsóides, devido às forças viscosas, como mostra a Figura 2.1, onde L e B são as dimensões da gota e α é o ângulo de orientação do elipsóide perpendicular à direção do fluxo e esta deformação é resistida pela tensão interfacial [2, 26].

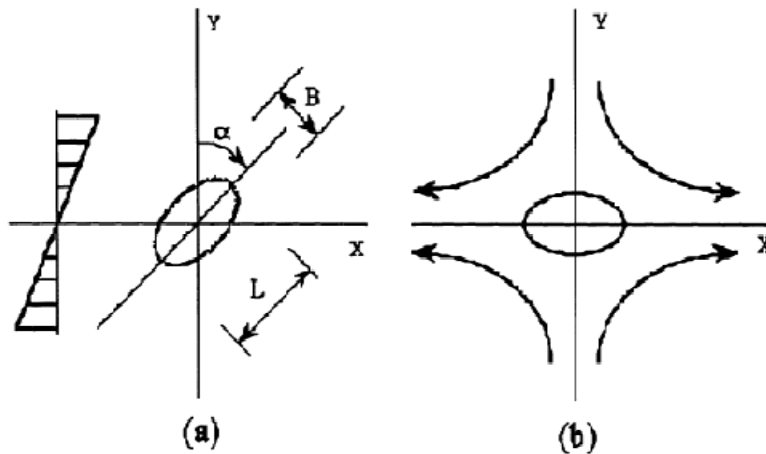


Figura 2.1 – Deformação e orientação de uma gota segundo a teoria de Taylor: (a) fluxo cisalhante; (b) fluxo hiperbólico.

Taylor mostrou que a deformação aparente de uma gota pode ser definida por:

$$D = \frac{(L-B)}{(L+B)} \quad (2.8)$$

Com a deformação da gota mostrou ser dependente tanto da razão de viscosidade, como da tensão de cisalhamento e interfacial, e do número de Weber, Taylor então admite que a deformabilidade D pode ser igual a um número adimensional (E), dado por:

$$D \cong E = \frac{\sigma_{12}d}{\nu} \left[\frac{19p+16}{16p+16} \right] \quad (2.9)$$

Rumscheidt e Mason em 1961 (Apud Bassani, 1998) demonstraram, baseando-se no valor da razão de viscosidades, que em fluxo cisalhante existem quatro regiões de deformabilidade da gota:

- a) para $p > 0,2$, pequenas gotas são desprendidas das duas pontas da gota original que assumiu uma forma sigmoideal (em "S"), durante a mistura;
- b) para $0,2 < p < 0,7$, a relação de Taylor (Equação 2.9) é obedecida;

c) para $0,7 < p < 3,7$, a gota se alongaria em fibrilas (*threads*), que podem romper por mecanismo de instabilidade capilar;

d) para $p > 3,7$, as gotas se deformam em elipsóides, porém não se rompem por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

2.4 Propriedades Óticas de Sistemas Poliméricos

Uma importante consequência da interação de objetos com a luz é nossa habilidade de ver o mundo em que vivemos. O olho e o cérebro fazem um rápido e acurado julgamento das informações recebidas como resultado da refração, reflexão, absorção e espalhamento da luz. A luz que emana de um objeto é caracterizada pelo seu estado de polarização, sua distribuição direcional e da mistura de comprimentos de onda que ela contém. A distribuição direcional determina a transparência, translucidez e brilho do objeto e especificamente com seus aspectos geométricos que devem ser também considerados. A sensação de colorido surge primariamente da diferença de absorção de alguns comprimentos de onda da luz incidente [27].

Com relação aos conceitos de transparência, translucidez e brilho; os dois primeiros estão relacionados a quão nítido é o objeto quando se observa um artigo através dele. Uma amostra transparente é aquela que transmite luz e um objeto é perfeitamente visível quando visto através dela. No outro extremo, um material opaco não transmite luz, e toda a informação de um objeto é totalmente perdida quando observado através dele. Uma amostra translúcida é aquela situada entre esses dois extremos de transmissão de luz [27].

Em muitos casos, os plásticos têm propriedades intermediárias. Como muitos polímeros são semicristalinos o arranjo de seus cristalitos acaba por espalhar a luz. Mesmo polímeros amorfos não estão completamente isentos de sub-estruturas e tipicamente contém pequenas flutuações nos índices de refração e, conseqüentemente, uma certa quantidade de luz é espalhada. Existem também outras fontes menos intrínsecas de heterogeneidade nos plásticos como vazios ou partículas de aditivos, partículas dispersas em uma matriz, como será visto a frente, que causam também espalhamento da luz. A

luz espalhada é simplesmente desviada do feixe principal e redistribuída em diferentes direções. Existe o processo de absorção de certa quantidade de luz onde a energia de luz é convertida em calor. Em geral, o grau de absorção e espalhamento depende do comprimento de onda. A mistura de vários comprimentos de onda reconhecidos como a luz branca pode ser modificada quando atravessa a amostra originando o surgimento das cores. Apesar da maioria dos polímeros não absorver significativamente diferentes comprimentos de onda da luz visível sendo portanto de cores naturais ou com pouca coloração, colorantes são largamente utilizados para dar cor à peça final [27].

A maioria dos polímeros tecnologicamente interessantes são comumente materiais não homogêneos multifásicos. A não homogeneidade ótica se refere a diferença do índice de refração dos diferentes domínios dentro do material. Um material multifásico altamente disperso pode apresentar-se homogêneo no ponto de vista mecânico, mas opaco ou turbido aos olhos, manifestando heterogeneidades óticas na escala do comprimento de onda da luz incidente. Rugosidades superficiais podem também serem uma causa de turbidez no caso em que essa rugosidade seja significativa a escala do comprimento de onda. Portanto, em um material transparente, isto é, óticamente homogêneo, os índices de refração dos domínios são iguais ou seus tamanhos e a rugosidade da superfície seja pequena em comparação ao comprimento de onda usado [27].

Além da composição química, o processamento do material em si pode causar heterogeneidades como quando a deformação não é homogênea ao longo da peça o que causará diferenças nas propriedades mecânicas e óticas. A relação entre condições de processo e rugosidade superficial vem sendo bastante estudada, por exemplo, em processos de extrusão de filmes, onde o fator limitante é a obtenção de um filme transparente algo diretamente relacionado a rugosidade. O fluxo elongacional que está presente em quase todos os processos é particularmente intenso, por exemplo, próximo a superfície do extrudado ou na região frontal do processo de moldagem por injeção. Esse campo de fluxo intenso induz à migração de partículas de cargas e outras fases para a superfície, aumentando a rugosidade. No caso de

injeção, esse fato pode ser somado à outras variáveis como taxa de enchimento do molde, e tem um efeito importante no brilho da peça [27].

2.4.1 Transparência Ótica

Transparência ótica ou transmitância (%) talvez seja um dos parâmetros que mais chamam atenção nas características de plásticos pelo fato de estar relacionado à aparência. A perfeita transparência de um material multifásico é normalmente limitada pela presença de opacidade ou reduzida claridade, que tem origem primariamente nas diferenças de índice de refração das fases do polímero (ou de outras fases no material) e a rugosidade superficial.

Opacidade é a perda de contraste quando observa-se um objeto através de um corpo de prova. Isso significa que a luz vista através do corpo de prova parece vir de uma fonte menos intensa de um fundo iluminado, isso porque o corpo de prova opaco espalhou a luz em várias direções.

A avaliação quantitativa da opacidade pode ser expressa através de opacidade ou *haze* que é definido como a fração de luz transmitida que desvia do feixe transmitido diretamente em um ângulo de mais de $2 \frac{1}{2}^\circ$. O corpo de prova deve ter uma espessura menor ou igual a um fóton para ter caminho livre e estar próximo a transparência, o que implica que qualquer desvio da transparência perfeita é relacionado a eventos isolados de espalhamento. Partículas que são muito grandes, quando comparadas ao comprimento de onda da luz, espalham a luz principalmente em ângulos menores da direção da luz incidente, dentro de $2 \frac{1}{2}^\circ$, conseqüentemente, tem um efeito menor no *haze*. Em contrapartida, heterogeneidades que são partículas muito pequenas comparadas ao comprimento de onda espalham uniformemente a luz em todas as direções, porém as seções transversais de espalhamento são muito pequenas, como por exemplo, esferas de raio $R \ll \lambda$, e, portanto, sua contribuição para o *haze* não é também importante. O tamanho que maximiza o *haze* depende do índice de refração e corresponde ao balanço entre anisotropia de espalhamento e a resistência de espalhamento.

É muito importante considerar a relação que existe entre a microestrutura dos polímeros e a transparência obtida da peça final moldada. Basicamente, os polímeros estão situados em duas categorias no que tange à sua microestrutura: aqueles que suas moléculas são suficientemente regulares para que a cristalização seja possível como polietileno e poliamidas e outros que são amorfos como o poli (metacrilato de metila) e o poliestireno. Já que a morfologia cristalina pode espalhar consideravelmente a passagem da luz, a primeira classe de polímeros é normalmente menos transparente do que a segunda. Contudo os polímeros amorfos não são perfeitamente homogêneos, e uma reprodução de índice de refração ou permissividade ótica em função de posição mostra desvios aleatórios da luz. Assim, a variação da permissividade ótica fornece dados do grau de heterogeneidade desse polímero amorfo. Teorias de espalhamento similares são utilizadas para blendas de polímeros imiscíveis. Para plásticos sólidos, o modelo de partículas esféricas é o mais normalmente utilizado. A exata solução para o espalhamento de luz de uma esfera de qualquer tamanho e seu índice de refração é dada pela Teoria de Mie que consiste de uma série de termos cuja avaliação requer o uso de softwares e forma padrões de relação entre tamanho de esfera / índice de refração e suas características de espalhamento. De forma bem mais aproximada mas muito mais simples e com soluções analíticas mais claras são disponíveis dentro de regiões mais limitadas de tamanho de esfera / índice de refração. Para esferas muito pequenas ($1/20$ de tamanho em relação ao comprimento de onda da luz incidente), a teoria simples de Rayleigh é aplicável. Nesse caso, a relativa distribuição direcional de luz espalhada é independente do tamanho da esfera e do índice de refração e é determinada somente pela relação geométrica entre a direção incidente e espalhada dos raios e o vetor elétrico da radiação incidente. Simples equações relacionam a intensidade da luz espalhada com o tamanho da esfera, seu índice de refração e de suas redondezas e o comprimento de onda da luz .

Haze é reduzido para partículas grandes e muito pequenas relativas ao λ , enquanto que para a transmitância direta o oposto. Por exemplo, para partículas de polibutadieno em poliestireno, o máximo de *haze* obtido é D

~ 2,6 μm , enquanto que para o TiO_2 na mesma matriz o máximo é de $D \sim 0,24 \mu\text{m}$. Teoricamente, para partículas ou domínios homogêneos, se os índices da matriz e dos domínios são iguais, *haze* tende a zero e a transmissão direta a 100%. Contudo, em blendas multicomponentes, os domínios de espalhamento não são necessariamente homogêneos. Na maioria dos casos, além da estrutura interna dos domínios de espalhamento, existe uma interface de compatibilização. Nessas circunstâncias, um pode ter um índice de refração semelhante ao outro o que minimiza o espalhamento, mas não o anula. Por exemplo, um pode minimizar o espalhamento na seção da partícula, que implica na maximização da transmitância direta. Porém, o índice de refração efetivo da partícula que minimiza o *haze* não coincide com aquele que maximiza a transmitância direta. Teoricamente, para partículas do tipo casca-núcleo PMMA-PS com índices de refração com relativa semelhança, a diferença na composição entre transmitância direta máxima e mínimo *haze* pode ser maior ou igual a 2% dependendo do comprimento de onda usado. Uma importante observação é que ao se controlar a morfologia da partícula pode-se chegar a um *haze* bastante baixo equivalente àquele obtido com uma elevada semelhança de índices de partículas homogêneas de mesmo tamanho. Além do espalhamento de luz proporcionado pelo espalhamento do material *bulk* em si, outra possibilidade de haver espalhamento é devido à rugosidade da superfície. Em muitas aplicações essa segunda forma é a mais predominante como é o caso de filmes. Por exemplo, no caso de filmes tubulares de PP ocorre um espalhamento na superfície e Bheda e Spruiell [28] verificaram uma correlação entre a transmitância direta da superfície e a rugosidade da mesma. White et al [29] também chegaram a mesma conclusão. Ambos os grupos de pesquisadores estabeleceram que a rugosidade da superfície está relacionada com o processo de cristalização.

2.5 Revisão Bibliográfica

Nesta secção são apresentados os principais trabalhos já realizados na área de tencificação e que serviram de base para o desenvolvimento desse estudo.

2.5.1 Tenacificação de PP com Borrachas ou Copolímeros Olefínicas (EPR, EPDM, EOC, etc)

Da Silva e colaboradores [4] estudaram blendas de hPP com elastômeros do tipo copolímero etileno-octeno (EOC) e EPDM adicionados em 30%. No estudo reológico, foi observado que o elastômero EOC apresentava menor torque que o EPDM e o mesmo ocorreu para suas blendas. Isso fez os autores concluírem que EOC apresenta melhor processabilidade. Além disso, EOC se apresentou com uma morfologia de distribuição mais regular na matriz de PP o que pode ser relacionado ao comportamento reológico mais similar dos mesmos do que PP/ EPDM. Nas blendas, verificou-se que não houve grandes modificações no comportamento de cristalização da matriz do PP. Contudo os resultados mostraram que as blendas apresentaram graus de cristalinidade menores que o polímero PP puro. A tenacificação traduzida por uma elevada resistência ao impacto foi observada porém acompanhada de decréscimo de tensão na ruptura e Módulo de Young [4].

Em outro estudo, Da Silva e colaboradores [5] estudaram o comportamento reológico de EOC em hPP correlacionando-o com morfologia e propriedades. Tnato nas taxas de cisalhamento da reometria capilar e placas paralelas verificou-se que a viscosidade dos polímeros puros e das blendas PP/EOC caíram com o aumento da taxa de cisalhamento o que indica o comportamento pseudoplástico. Foi verificado que os valores teóricos da Equação 2.10 a seguir, onde w_i e η_i que são respectivamente a fração em peso e a viscosidade de cada componente da blenda e η_b a viscosidade da blenda, e os valores experimentais das blendas PP/EOC com baixos conteúdos de elastômero são similares a todas as taxas de cisalhamento utilizadas.

$$\ln \eta_b = \sum w_i \ln \eta_i \quad (2.10)$$

Isso foi explicado pelos autores que, quando em baixos conteúdos de EOC (5 e 20%), ocorre uma interdifusão instantânea das cadeias dos

polímeros através das interfaces resultando em um aumento da interação dos componentes. Conforme o conteúdo de EOC aumenta começa a ocorrer um desvio negativo pelo princípio da adição. Ocorre então uma separação de fases das blendas. Os mesmos autores comprovaram que as propriedades reológicas das blendas PP/ elastômero podem ser relacionadas com o modo e estado de dispersão de cada componente. O estudo comprovou que o componente em menor quantidade, EOC no caso, segregou em domínios esféricos e o tamanho desses domínios aumentou com o aumento da quantidade de EOC na blenda. Foi verificado que a tenacificação foi acompanhada de redução de módulo de Young, tensão de ruptura e de escoamento mais acentuado conforme o teor de EOC aumentava fenômenos esses atribuídos pelos autores à redução de cristalinidade da blenda e à imiscibilidade dos componentes e conseqüente formação de uma estrutura bifásica. Os mesmos autores observaram, nas análises térmicas por DSC, que a temperatura de fusão do PP e da blenda EOC/ PP ocorre a $\sim 162^{\circ}\text{C}$, o que sugere que a espessura da lamela do cristal é independente dos diferentes conteúdos de EOC na blenda.

Kukaleva e colaboradores [6] analisaram as características morfológicas de blendas de dois diferentes PP homopolímeros com copolímero etileno- α -olefínico (EOC) como modificador de impacto. Foi verificado pelos autores uma redução linear de rigidez e aumento acentuado porém não linear da tenacidade. Os autores puderam concluir baseados nos dados reológicos e de DSC que os componentes das blendas nos dois sistemas estudados aparecem miscíveis nas temperaturas e taxas de cisalhamento usadas no processamento, porém imiscíveis no estado sólido e na proximidade do ponto de fusão do PP. O hPP puro e suas blendas apresentaram uma alta temperatura de cristalização. Esse fato não foi atribuído, pelo autores, ao alto grau de cristalinidade mas sim à alteração da estrutura interna do polipropileno. Essa alteração foi provavelmente obtida devido à incorporação dos agentes nucleantes na composição do PP.

Kukaleva e colaboradores [7] em outro estudo aumentaram gradualmente o conteúdo de EOC em PP com intuito de avaliar o balanço de

propriedades rigidez-tenacidade demonstrando o quanto o conteúdo de elastômero está relacionado com a microestrutura. Os mesmos autores perceberam que a cada aumento do teor de EOC na blenda causava modificações nos valores de módulo de Young, tensão de escoamento, deformação no escoamento e na ruptura, fenômeno esse também verificado por Dumoulin. A resistência ao impacto aumentou suavemente com aumento de EOC de 15 a 25% e depois aumentou drasticamente atingindo um máximo a 40%. Uma mudança estrutural na morfologia da blenda dependendo da composição pode ajudar a explicar esse comportamento. Acima de uma determinada composição verifica-se um tipo de estrutura matriz- fase dispersa. Com o aumento do conteúdo de EOC essa morfologia matriz- fase dispersa modifica para uma estrutura co-contínua. Na razão 60/40, pode-se observar morfologia co-contínua com fases interconectadas e limites de fases difusos. Também é possível obter uma microestrutura intermediária entre as duas anteriormente citadas. Os mesmos autores consideram ainda que existe uma contribuição da parcela de co-continuidade na melhora da tenacidade nas blendas, pois a mesma apresenta uma tenacidade consideravelmente superior comparada a microestrutura matriz- fase dispersa. Uma estrutura única nunca reportada anteriormente denominada pelos autores de "lamelar" foi observada quando o conteúdo de EOC é ainda maior. Os mesmos autores sugeriram estudos mais profundos para melhor entendimento desse tipo de estrutura já que isoladamente a microscopia não é conclusiva. Os mesmos concluem que existe uma enorme gama de possibilidades de obter blendas de PP tenacificado quando a formação da morfologia co-contínua é induzida [17].

Jaziri e colaboradores [8] estudaram blendas de (PP/EPR 78/28), EOC e copolímero funcionalizado com anidrido maleico atuando como compatibilizante (PP-g-MAH). Através da análise de microscopia via MEV os autores verificaram que o material (PP/EPR) apresenta partículas dispersas de EPR nas dimensões de 0,6-1,5 μm . Ao adicionarem o elastômero EOC em 20% em peso verificou-se a fase dispersa de EOC com dimensões de 1,0-1,5 μm . A adesão entre as fases de (PP/EPR) e EOC se deveram às interações entre o etileno presente nas duas fases. A adição do compatibilizante não alterou a morfologia

das fases. As observações concluíram que o PP-g-MAH não se localiza na interface entre as duas fases dispersas mas sim solubilizado inteiramente em (PP/EPR) devido a sua afinidade e compatibilidade química entre PP e PP-g-MAH. PP-g-MAH é mais polar que PP e EPR e possivelmente maior afinidade ao talco que é comumente adicionado à esses tipos de blendas. Nesse caso, essa polaridade ajuda na afinidade atuando na interface (PP/EPR)/ talco.

Blendas de PP com dois tipos de elastômeros (EPR ou EBR) foram avaliadas por Yokohama e colaboradores [9]. Nesse estudo, a morfologia das fases comprovou que o tamanho das partículas decresce com o aumento da massa molar do elastômero. O mesmo é válido para os resultados de resistência ao impacto Izod que aumenta com o aumento da massa molar do elastômero. A maior eficiência do EBR com respeito ao EPR para tenacificar o PP se deve a maior capacidade de induzir o mecanismo de escoamento por cisalhamento dentro da matriz, apesar da menor tendência de cavitação. Tal efeito é atribuído a diferente interação exibida pelo EBR e EPR com a matriz de PP.

O estudo de blendas de PP com EPR foram comumente realizados no passado e Petrovic e colaboradores [10] adicionaram a esse estudo *masterbatches* de EPR em PE. Foi observado que *masterbatch* EPR em PE foi muito mais eficiente para a melhoria da propriedade de impacto em blendas de PP/EPR que o EPR puro. Isso foi atribuído à específica morfologia das partículas de borracha dispersas. A morfologia com o *masterbatch* disperso na matriz de PP foi similar às blendas com PP/ EPR, porém apresentou uma característica interessante onde o PE ficou no núcleo recoberto pelo elastômero que formou uma casca, essa em contato com a matriz. A adição de PE tem um efeito significativo no alongamento à ruptura, mas não teve efeito nas demais propriedades mecânicas e reológicas.

Zebarjad e colaboradores [11] investigaram o mecanismo de fratura de blendas de EPR/PP segundo testes de impacto. A função do tamanho de partícula nas propriedades de impacto do PP também foram esclarecidas. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto aumenta com o conteúdo de EPR e com a temperatura do teste, mostrando uma temperatura de

transição frágil-dútil (BDTT). O comportamento de impacto da blenda PP/borracha pode ser explicado pela teoria de escoamento dilatacional (*dilatational yielding theory*) e pelo efeito de distância interpartícula. Ademais, o mecanismo de fratura principal está relacionado com a formação de bandas de fissura que foram identificadas como bandas dilatacionais localizadas seguindo a cavitação e descolamento das partículas de borracha. O efeito das propriedades das partículas de borracha e a distância interpartícula na estabilidade da propagação da banda dilatacional e no conseqüente desenvolvimento de uma zona plástica espalhada capaz de efetivamente proteger a ponta da trinca vem sendo discutido em relação ao modelo previamente proposto por Lazzeri.

Kontopoulou e colaboradores [12] referenciam em seu estudo a possibilidade da utilização de EOC como modificadores de impacto de PP de baixa massa molar uma vez que os antes comumente utilizados EPDM apresentam alta massa molar, dificultando sua utilização em PP menos viscosos. O elastômero etileno-octeno apresentou um *shear thinning* mais proeminente devido à presença de ramificações longas. Essas ramificações longas também resultaram em maior elasticidade para o elastômero octeno. A temperatura de fusão do PP permaneceu praticamente inalterada, independentemente do conteúdo de elastômero adicionado, no caso o estudo adicionou de 10 a 70% de elastômero, indicando ausência de qualquer interação como por exemplo uma co-cristalização dentro da fase de PP. Na análise da morfologia das blendas, verificou-se que devido à alta razão de viscosidade entre os componentes das blendas (9,2 para PP/EBC e 5,6 para PP/EOC calculado para 100 s^{-1}) não houve evidência de coalescência conforme o conteúdo de EC aumentava. As imagens demonstram partículas uniformes, bem distribuídas com tamanho médio de 1,3 a 2 μm . Os autores também comentam que o tamanho das partículas obtido nesse estudo apresenta valores médios maiores do que de estudos prévios para esse sistema com razões de viscosidade baixa. Foi verificado inversão de fase quando o conteúdo de EBC ultrapassou 50% e EBC passou a ser a fase contínua com 70%. Os mesmos autores comprovam o efeito do aumento do

conteúdo de elastômero nas propriedades mecânicas da blenda com aumento substancial do alongamento na ruptura e na energia absorvida no teste de impacto para a blenda 50/50, não sendo observada fraturas acima dessa composição. Os mesmos autores [12] referenciaram um estudo prévio de Grace que afirma que não existe quebra de partículas em sistemas com razão de viscosidade acima de 3,5 quando submetidos ao cisalhamento. A excelente adesão entre as duas fases pode ser responsável por gerar forças de cisalhamento capazes de deformar as partículas e gerando uma morfologia fina mesmo em altas razões de viscosidade.

Prieto e colaboradores [13] estudaram blendas de dois polipropilenos com massa molar distintas misturados com um copolímero etileno- α -olefínico. Na análise térmica, foi verificado que o polipropileno de MFR 8,5 g/10 min sofreu influência em sua cristalização quando blendado com o elastômero diferentemente do que ocorreu com o polipropileno de MFR 35g/10min. As temperaturas de transição praticamente são inafetadas pela composição da blenda, exceto pela cristalização do PP na blenda do PP2 com alto conteúdo de CEO. Nesse caso, o pico de cristalização para a blenda 25/75 PP2/EOC é consideravelmente inibido pois acontece em uma temperatura bem mais baixa com uma proporção importante cristalizando simultaneamente com o componente CEO, podendo ter ocorrido, inclusive, formação mesomórfica de cristais no PP no lugar da forma α regular. Segundo os mesmos autores [13] existem duas interpretações para a ocorrência desses fenômenos observados na análise das temperaturas de transição dessas blendas e consideram a nucleação homogênea ou heretogênea do polipropileno. A primeira assume que o PELBD dissolve o PP no estado fundido e quando a composição do PP na blenda é baixa esse efeito de diluição atrasa a cristalização do PP e, somente quando a parte de polietileno cristaliza, a concentração de PP nas regiões não cristalinas aumenta suficientemente para ser hábil de cristalizar. Além disso, os cristais de PE podem atuar como agentes nucleantes do PP e vice-versa. A segunda é baseada no fato de blendas imiscíveis de dois componentes serão subdivididas em duas regiões isoladas onde uma fase dispersa de menor tamanho que contém, em média, um número

consideravelmente reduzido de núcleos heterogêneos onde os cristais de PP irão crescer. Na primeira explicação existirá uma dependência do PP da temperatura de cristalização do PE, ou seja, a cristalização do PP ocorre simultaneamente à do PE ou à uma temperatura inferior ao componente de PE. Na segunda explicação a cristalização do PP será mais ou menos independente da cristalização do PE mas, evidentemente, ocorrerá a uma temperatura menor que quando o PP estiver puro. No estudo verifica-se na proporção da blenda 25/75 PP2/CEO, parte do PP cristaliza exotermicamente em uma curva ampla em uma temperatura intermediária ao PP2 puro e o CEO e outra parte cristaliza simultaneamente ao CEO. Assim as suas interpretações podem ter ocorrido nesse caso. Os autores correlacionam esse comportamento à influência da massa molar dos dois polipropilenos utilizados. A massa molar afetará a movimentação e conseqüentemente o efeito de diluição e, também, na distribuição do tamanho de partícula da fase dispersa. Os autores reforçam a influência da massa molar do PP utilizada nas blendas assim como a influência do método de preparação das blendas. Os autores concluem que a cristalinidade total das blendas em questão pode independe da composição porém a taxa de cristalização é reduzida consideravelmente nas blendas contendo PP2 e alto conteúdo de EOC.

Fasce e colaboradores [14] estudaram blendas de hPP com EOC em teores de 10, 20 e 30%. A morfologia da blenda mostrou que a fase elastomérica apresentou-se dispersa em formato esférico na matriz contínua de PP. Os diâmetros médios das partículas foram de 0,36 μm para 10% EOC; 0,44 μm para 20% e 0,50 μm para 30%. Além do aumento de partícula, foi observado que maior o conteúdo de elastômero maior a dispersão de tamanho. Verificou-se que as partículas elastoméricas induzem a um escoamento de grande escala e o aparecimento de uma região de esbranquiçamento quando corpos de prova são tensionados. Nas blendas com 10 e 20% de elastômero também foi observado o empescoamento. A incorporação de elastômero leva a fraturas com deformações maiores e necessidade de mais energia para rompimento. O estudo demonstrou que 20% de EOC parece ser a quantidade mais efetiva. A relação ganho de tenacidade e perda de rigidez foi também

observada pelos autores. Percebe-se que com 30% de elastômero há uma redução de deformação. Os mesmos autores [14] atribuem isso a possíveis interações entre as partículas de elastômero, aumentando a tensão na matriz intersticial de PP e aumentando a probabilidade de defeitos surgirem pelo contato direto entre as partículas. Com base nas evidências experimentais e com uso de diferentes técnicas, vários mecanismos de deformação foram identificados: descolamento da partícula de elastômero, cavitação dessas partícula, microfibrilamento e escoamento por cisalhamento da matriz. Quando o estado de tensão mudou para multiaxial a taxa de deformação aumentou, o escoamento por cisalhamento da matriz de PP tornou-se mais difícil. A adição do compatibilizante entre PP e POEs pode estabilizar a morfologia e melhorar os mecanismos das blendas.

No estudo reológico de blendas de hPP com copolímero etileno-octeno em teores de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30%, McNally e colaboradores [15] observaram que para todas as razões utilizadas, inclusive os polímeros puros, a viscosidade desce com o aumento da taxa de cisalhamento. Observou-se uma queda no módulo de tração, na resistência a ruptura e no módulo de flexão comparado ao PP puro adicionando EOC em teores até 30%. A ótima resistência ao impacto do PP no intervalo de temperatura de -40°C a 23°C foi obtida em blendas de 20 a 30% de EOC. Os autores avaliaram a morfologia das blendas para correlacioná-la com as propriedades mecânicas. Essa análise mostrou que EOC se apresentou em pequenos domínios esféricos em quantidade até 15%. O número de domínios aumenta mas o diâmetro médio da partícula reduz com o aumento do teor de EOC até 15% em massa. Para todas as blendas contendo até 15% em massa o diâmetro da partícula não ultrapassa 1 µm. O menor diâmetro foi verificado com 15% de EOC e estava entre 0,15-0,60 µm. Os diâmetros obtidos nesse estudo corroboram com os obtidos em outros estudos. Conforme a concentração de EOC vai sendo aumentada para 20 e 30% a fase dispersa passa a ter um aspecto mais alongado. Nota-se que foi quando houve essa mudança no aspecto dos domínios elastoméricos que se obteve o valor ótimo de alongamento a ruptura e melhores propriedades de impacto. Poucos domínios foram evidentes quando os teores de EOC eram de

1 e 3% e isso talvez indique um certo grau de miscibilidade entre PP e EOC quando existe pouco conteúdo do elastômero. Observou-se que a cristalinidade das blendas decresceu de 39% a 34% com aumento do teor de EOC para 30%. É difícil de avaliar o significado desse suave decaimento podendo estar relacionado com o erro experimental do equipamento. Análises de DSC Modulado seriam mais indicados para uma melhor conclusão.

2.5.2 Modificações da Morfologia Cristalina do PP

A possibilidade de minimizar a perda de rigidez resultante da adição de elastômeros em PP com intuito de tenacificação através da adição de nucleantes foi abordada por Fanegas e colaboradores [16]. Os agentes nucleantes adicionados ao PP aumentam a cristalinidade e, conseqüentemente, a rigidez, aumentando a taxa de cristalização gerando esferulitos menores com melhoras nas propriedades óticas e mecânicas. Deste modo, os autores estudaram blendas de PP com elastômeros (SEBS e EOC) adicionando um agente nucleante. Módulo de flexão e resistência ao impacto Charpy foram avaliados com intuito de comparar os elastômeros e o uso do nucleante comparando assim o balanço rigidez/ tenacidade. Verificou-se que a resistência a flexão e módulo decaem com o aumento do teor de elastômero. A presença de nucleante em blendas ternárias compensou a perda de rigidez pelo incremento da cristalinidade da matriz, De fato, blendas contendo 10% de elastômero e nucleante apresentaram módulo bem maior que o PP puro. Um crescimento abrupto para as blendas contendo SEBS ocorre com 20% em peso desse elastômero com os corpos de prova não rompendo em teores maiores evidenciando uma transição dúctil-frágil. SEBS demonstra uma melhora mais pronunciada na resistência ao impacto que o EOC, o mesmo ocorrendo na presença de nucleante. A morfologia analisada via MEV demonstrou que as blendas PP/SEBS apresentaram-se com uma fase elastomérica dispersa em domínios esféricos, aparentemente com baixa coalescência e distribuição uniforme com dimensões variando de 1 a 2 μm . Uma fase elastomérica dispersa em domínios esféricos também foi observada

para as blendas PP/EOC porém demonstrando uma maior tendência à coalescência. A média do tamanho dos domínios aumentou conforme aumentou-se o conteúdo de elastômero, de 1 μm para 10%, para 3 μm para 20% e para 6 μm a 30%. Uma fase co-contínua foi observada para teores de EOC maiores que 30%. Esses resultados contradizem o que foi estudado por McNally [25] onde o número de domínios aumentou enquanto a média do diâmetro das partículas reduziu com o aumento do teor de elastômero. A presença de nucleante levou a uma redução do tamanho dos domínios de elastômeros com uma distribuição de tamanho estreita para o SEBS. A média do tamanho do domínio ficou entre 0,6 e 1,4 μm para EOC e 1,3 para SEBS. Os mesmos autores afirmam que blendas de PP com partículas de elastômero menores são normalmente mais tenazes e dúcteis que aquelas com partículas maiores. Como conclusão do estudo, a presença de nucleantes e elastômeros em PP permitem um ótimo balanço entre rigidez e tenacidade.

Razavi e colaboradores [30] estudaram blendas de rPP com m-PELBD obtido pela tecnologia metalocênica com comonômero hexeno com intuito de entender a influência do m-PELBD na cristalização do PP através da observação isotérmica. A taxa de cristalização das blendas ricas em PP se mostraram bastante similares ao PP puro. A taxa de crescimento dos esferulitos foram medidos em diferentes temperaturas e os valores obtidos mostraram que a presença de m-PELBD não afetou a taxa de crescimento dos esferulitos do PP e foram independentes do teor de m-PELBD na blenda. Os mesmos autores afirmam que o PP cristalizou separadamente e não ocorreu miscibilidade entre os dois componentes. O estudo de morfologia mostrou que a densidade de nucleação dos esferulitos de PP reduziu com a adição do m-PELBD que permaneceu em domínios esféricos discretos dispersos pelos esferulitos de PP. Para a blenda 50/50, o tamanho dos domínios esféricos de m-PELBD foi maior e formou concavidades nos limites dos esferulitos do PP. Os resultados não mostraram miscibilidade entre os componentes das blendas.

Blendas de PP com elastômero são blendas muito utilizadas para melhora da tenacidade do PP porém como consequência a queda da rigidez muitas vezes não é desejada. Para compensar essa perda, muitos autores

estudaram blendas de PP/ Elastômero com carga onde várias morfologias podem ser obtidas: estruturas separadas de elastômero e carga na matriz, estrutura núcleo-casca (*core-shell*) onde a carga é encapsulada pelo elastômero e por fim uma estrutura de rede de carga onde a maioria do elastômero é recoberta pelas partículas de carga. Vem sendo comprovado que a tenacidade ótima nesses casos de blendas ternárias é na estrutura núcleo-casca porém a estrutura com os componentes separados apresentam maior módulo. Pensando nessas possibilidades, Bai e colaboradores [17] estudaram blendas de PP com copolímero etileno- α -olefínico e dois tipos de nucleantes, onde um deles favorece a nucleação do PP na forma α (DMDBS) e outro que favorece na forma β (TMB-5) que contribui mais para a resistência ao impacto. Os autores perceberam que nas blendas contendo somente PP e EOC houve maior formação de cristais forma β . O estudo mostrou também que para o nucleante do tipo que induz a forma α de cristais adicionado em teor de 0,2% e baixo teor de EOC de 5% a blenda apresenta uma melhora significativa da resistência ao impacto o que demonstra o efeito sinérgico desses dois componentes. Comparando o nucleante tipo α com o tipo β , verificou-se que com 15% de EOC e mesmo a um baixo teor de 0,05% do nucleante tipo β percebe-se uma melhora drástica na resistência ao impacto da blenda. Porém existe um ponto de saturação para a tenacificação. Ao avaliar o teor de elastômero, percebe-se que a adição de somente 0,1% de nucleante β pode aumentar drasticamente a tenacidade em todo o intervalo de adição do EOC (5 a 30% em peso). Porém acima de 20% de EOC não se percebe contribuições na resistência ao impacto. Pode-se concluir que os nucleantes por si só não melhoram a resistência ao impacto do PP porém atuam sinérgicamente quando adicionados na blenda PP/EOC. Analisando o efeito de composição e teores nas blendas na temperatura de cristalização, pode-se verificar que nas blendas de PP/EOC, o EOC tem um efeito de nucleação na cristalização do PP apesar de após um determinado teor esse efeito se estabiliza. A temperatura de cristalização T_c das blendas binárias é maior do que o PP puro para todo o intervalo de teor elastômero utilizado. A cristalização do PP na blenda PP/EOC acontece na presença na microestrutura do domínio de octeno conforme foi

abordado por Fanegas et al [16]. Os autores também citam também que a boa compatibilidade entre PP e EOC pode reduzir a energia de ativação da nucleação do PP, que resulta na formação de mais núcleos durante a cristalização. Diferentemente do que foi observado com o nucleante α , as blendas de PP/EOC/nucleante β apresentam um T_c bem mais elevado independentemente do teor de EOC. Ou seja, no caso do nucleante α , a presença de EOC previne a ação do mesmo na cristalização do PP. Pela análise de microscopia de luz polarizada, os autores observaram que o PP puro apresenta esferulitos grandes com diâmetro médio de 200 μm . Nas blendas de PP/ EOC os esferulitos são bem menores, cerca de 40 μm , o que prova o efeito de nucleação do EOC no PP. Quando os nucleantes foram adicionados verificou-se esferulitos bem menores, mais homogêneos e uma melhor dispersão demonstrando também o efeito de nucleação dos mesmos. Bai e colaboradores [17] correlacionaram os efeitos de melhor tenacidade ao mecanismo de escoamento por cisalhamento. Segundo esses autores esse mecanismo depende das propriedades da matriz da blenda e portanto também do tamanho dos esferulitos. O escoamento por cisalhamento torna-se mais difícil com o aumento do tamanho dos esferulitos possivelmente devido a dificuldade na propagação de tensão. Nesse estudo, as partículas de EOC atuaram como concentradores de tensão na blenda PP/EOC/nucleante induzindo a um escoamento por cisalhamento da matriz quando submetido a um esforço de impacto. Os nucleantes induziram a formação de pequenos e homogêneos esferulitos na matriz de PP que levou a formação de um campo de tensão ao redor das partículas de EOC and a propagação de tensão na matriz tornou-se mais fácil durante o esforço de impacto melhorando a tenacidade da blenda.

2.5.3 Influência da Tenacificação na Transparência do PP

Wang e colaboradores [18] verificaram que havia muitos estudos que abordavam o ganho de tenacidade e perda de rigidez proveniente das blendas de PP com elastômeros, o uso de aditivos nucleantes em polipropileno com

intuito de melhorar a transparência e, mais ainda, o efeito do nucleante em blendas de PP/ EOC influenciando a cristalização da matriz porém nada sobre o efeito de elastômero e nucleante em PP com relação às propriedades óticas, buscando também resistência ao impacto e rigidez. Os mesmos autores selecionaram PELBD como modificadores de impacto e um copolímero etileno- α -olefínico (EOC) como compatibilizante. A adição de PELBD, agentes nucleantes, e EOC teve uma pequena influência na forma de cristal de PP mas gerou uma mudança na célula unitária do PP. Eles tiveram um efeito na morfologia de fase e morfologia do cristal. O PELBD e os agentes nucleantes levaram a uma morfologia de cristal mais fina o que teve um efeito importante nas propriedades óticas dessas blendas. Foi observado uma morfologia bifásica nas blendas onde EOC melhorou a adesão entre PP e PELBD metalocênico. Depois blendando com PELBD, a opacidade diminuiu, o brilho melhorou e a rigidez diminuiu. PELBD metalocênico melhorou a tenacidade diferentemente do que foi observado com a adição de PELBD produzido pela tecnologia Ziegler-Natta. A adição do agente nucleante reduziu a opacidade, melhorou o brilho e a rigidez porém impactou pouco na tenacidade. O uso do nucleante sorbitol comparado ao breu melhorou as propriedades óticas da blenda. Após a adição do POE em 2,5% como compatibilizante, a tenacidade da blenda melhora significativamente, acompanhada por uma opacidade bem menor, um maior brilho e quase que a mesma rigidez comparada com PP/mPELBD/NA2 onde NA2 foi o Millad 3988. Se a concentração de sorbitol excede 0,25% em peso na blenda PP/PELBD/EOC, as propriedades óticas e mecânicas melhoram consideravelmente e a blenda mostra valores excelentes dessas duas propriedades como mostra na Tabela 2.1 [18].

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas e óticas de PP/ PELBD com e sem nucleante.

	Resistência ao Impacto Izod	Módulo de Flexão	Opacidade	Brilho
	(KJ/ m ²)	(MPa)	(%)	(%)
PP	3	1537	50	97
PP/ mPELBD	5	971	19	119
PP/ mPELBD/ NA1	5	1165	11	127
PP/ mPELBD/ NA2	6	1096	10	131
PP/ zPELBD	3	968	25	116
PP/ zPELBD/ NA1	3	1171	14	124
PP/ mPELBD/ EOC/ NA2	21	1113	10	133

Tenma e colaboradores [19] discutiram a relação entre microestrutura e propriedades óticas de PP contendo clarificante que foi adicionado com objetivo de melhorar transparência. O mecanismo de transparência de peças injetadas de PP/clarificante pelos mesmos autores considerando a estrutura pele-núcleo. Na camada da pele, a pronunciada orientação molecular é detectada baseada nas propriedades dinâmicas e de birrefringência. A orientação uniforme das moléculas de PP seria responsável pela depressão do excesso de espalhamento de luz devido à diferença de polarização, porque o tamanho da flutuação em anisotropia é maior que o comprimento da luz visível. Além disso, esferulitos não foram detectados no núcleo na camada PP/clarificante, enquanto que uma textura aparente de esferulito é observada no PP. Conseqüentemente, PP/ clarificante não tem espalhamento de luz partindo da textura de esferulito. A estrutura congestionada composta de fibras de clarificante no PP, caracterizada por medidas reológicas, inibe o crescimento dos esferulitos, apesar de a textura de esferulito é usualmente detectada na camada central da peça injetada. Ainda mais, o tamanho espacial da flutuação polarizável deveria ser menor que o comprimento de onda da luz visível, que seria responsável pela ocorrência da transparência.

McGirk e colaboradores [31] estudaram o efeito de densidade e reologia de elastômeros poliolefínicos na transparência/ claridade e resistência ao impacto de polipropilenos clarificados. Os mesmos autores afirmaram que se um polipropileno clarificado já está sendo utilizado como matriz, a densidade do elastômero deve ser próxima ao do PP. EOC com densidade de $0,90 \text{ g/cm}^3$ possuem o índice de refração de aproximadamente 1,5 que é próximo do índice do PP, conseqüentemente o espalhamento da luz pela fase elastomérica dispersa é reduzido. Os autores comprovaram que a opacidade foi mais baixa quando o elastômero possuía uma densidade cerca de $0,90 \text{ g/cm}^3$ contudo a impacto Izod teve melhores resultados com densidades de elastômeros mais baixas. Outro ponto interessante observado foi que elastômeros com densidade de $0,902 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez mais alto (30 MI) apresentaram pior opacidade e também resistência ao impacto comparando com um EOC de mesma densidade porém maior massa molar (índice de fluidez 1,0). Os mesmos autores selecionaram um EOC (8450) com densidade de $0,902 \text{ g/cm}^3$ porém com fluidez de 3,0 (medido a 190°C) e blendaram com um rPP clarificado de 10 MFR (medido a 230°C). Altos teores de EOC apresentam alta resistência ao impacto, boa claridade e baixo módulo. Os mesmos autores também estudaram o efeito da adição do elastômero ao PP na presença ou não de clarificante de um polipropileno randômico não clarificado com MFR de 1,9. Foi observado que no elastômero de densidade $0,902 \text{ g/cm}^3$ e 1,0 de índice de fluidez medido a 190°C , quanto maior o seu teor menor a opacidade. Isso pode ser explicado pelo fato de que ao adicionar EOC esse reduz o tamanho dos esferulitos de PP melhorando a opacidade. Também pode-se observar que ao adicionar clarificante a rigidez e tenacidade da blenda melhora provavelmente devido ao fato dos esferulitos estarem menores e melhor dispersos com o uso do clarificante. A importância da microrreologia também foi avaliada nesse estudo. A dispersão do elastômero depende das condições de mistura e razão de viscosidade do elastômero e PP. Verificou-se nesse estudo que a razão de viscosidade teve um efeito na resistência ao impacto e opacidade. Elastômeros de mesma densidade e índices de fluidez distintos

foram utilizados em blendas com rPP clarificados de MFR de 10 e 35. A razão de viscosidade de cada caso está mostrada na Tabela 2.7 [31].

Tabela 2.2 - Razão de viscosidade de uma blenda de rPP clarificado (c-rPP) com MFR de 10 e 35 com copolímeros de etileno- α -olefínicos de mesma densidade ($0,902 \text{ g/cm}^3$) e distintos índices de fluidez (1,0; 3,0 e 30 g/10min).

	$\eta * 0,1$ rad/s	$\eta * 100$ rad/s	Razão Viscosidade com 10 MFR a 100 rad/s	Razão Viscosidade com 35 MFR a 100 rad/s
c-rPP (10 MFR)	27938	4755		
c-rPP (35 MFR)	8544	2940		
8480 (1 MI)	108340	15390	3,2	5,2
8450 (3 MI)	33931	9614	2,0	3,3
8402 (30 MI)	2578	1985	0,4	0,7

Verificou-se razão de viscosidade entre 0,4 e 3,2 para rPP de 10 MFR e os resultados de opacidade e impacto são similares variando a razão de viscosidade. Contudo quando a razão de viscosidade estava entre 0,7 e 5,2 para rPP de 35 MFR obteve-se uma maior opacidade e menor impacto quando a razão de viscosidade era 5,2. Quando 0,7 de razão, obteve-se o melhor impacto e um baixo valor de opacidade. Pode-se concluir que a dispersão do elastômero no PP com 35 MFR é otimizada com o elastômero que trouxe uma razão de viscosidade de 0,7 e uma melhor mistura se faz necessária para o elastômero mais viscoso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são apresentados os materiais que foram selecionados para esse estudo e também as técnicas que serão usadas, definindo o tipo de cada equipamento e o local nos quais os ensaios foram realizados.

3.1 Materiais

Para a realização do estudo foram selecionados dois tipos diferentes de polipropileno randômico fornecidos pela Petroquímica Quattor com Melt Flow Rate (MFR) distintos. Para a seleção dos elastômeros, foram selecionados duas classes distintas de elastômeros olefínicos. Copolímero de etileno- α -olefínico (EOC) onde o comonômero é o octeno com índices de fluidez distintos assim como densidades. Outra classe de elastômero foi o copolímero de propileno α -olefínico (PAO) com MFR e densidades distintas. A seleção dos elastômeros EOC baseou-se em fixar a densidade e variar o índice de fluidez e fixar o índice de fluidez em 30 e variar a densidade.

A nomenclatura utilizada no estudo assim como a relação de cada um dos materiais utilizados está relacionado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Materiais utilizados no estudo de blendas de PP/ elastômero contendo nomenclatura do estudo, propriedades e marca/ fornecedor.

Material	Marca	Densidade	Índice de Fluidez*	Cristalinidade Total	Tg	Vicat	Tm	Módulo Flexão 2%	Módulo Flexão	Fornecedor
		g/cm ³	dg/min	%	°C	°C	°C	MPa	MPa	
PP 12	RP 340 N	0,903	12			132			1250	Petroquímica Quattor S.A.
PP 45	RP 340 S	0,903	45			130			1200	Petroquímica Quattor S.A.
EOC 1	Engage™ 8200	0,87	5	19	-53	37	59	10,8		The Dow Chemical Co.
EOC 2	Engage™ 8407	0,87	30	21	-54		65	10,5		The Dow Chemical Co.
EOC 3	Engage™ 8402	0,902	30	34	-36	72,2	96	72		The Dow Chemical Co.
PAO 1	VE DE 3401.01	0,865	8	6,9	-30		55		20	The Dow Chemical Co.
PAO 2	VE DE 4301.01	0,864	25	12	-27		64		34	The Dow Chemical Co.

* Índice de fluidez para EOC medido a 190°C /2,16kg e para PAO e PP 45 medido a 230 °C /2,16kg

Os elastômero olefínicos descritos acima foram adicionados em teores de 10 e 20%.

3.1.1 Preparação de Blendas Poliméricas a Base de PP

As blendas foram definidas contendo 10% e 20% de cada tipo de elastômero descrito na Tabela 3.1 com cada tipo de polipropileno.

As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca Werner-Pfleiderer ZSK30 com 30 mm de diâmetro de roscas. O perfil de temperatura utilizado foi 225°C / 225°C / 230°C / 230°C / 230°C / 230°C / 225°C. Temperatura de massa foi de 220°C, rotação da rosca de 200 rpm. Além das blendas dos dois PPs com todos os elastômeros nos teores de 10% e 20%, foram processados também na blendas os PPs puros para que fossem submetidos às mesmas condições de calor e cisalhamento. O perfil de rosca utilizado está indicado na Figura 3.1.

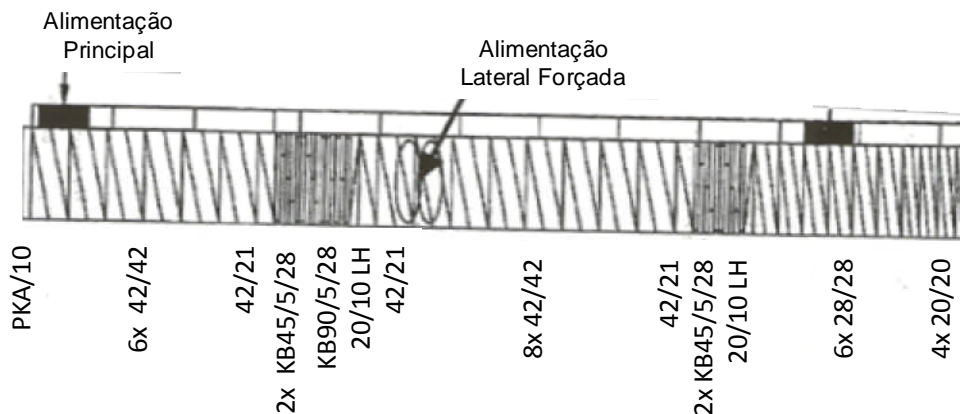


Figura 3.1 - Desenho da rosca utilizada para execução das blendas.

Os corpos de prova para tração, flexão e impacto foram injetados em uma injetora ARBURG 270V com diâmetro de rosca de 25 mm, força de fechamento de 30 t, vazão de 35 cm³/s, perfil de temperatura 215°C/ 225°C/ 230°C/ 235°C/ 240°C, pressão de injeção de 450 a 550 bar, velocidade de dosagem de 12 m/min, velocidade de empacotamento de 320 a 420 bar/s,

contra-pressão de 50 a 65 bar, temperatura do molde de 60°C e tempo de resfriamento de 28s. Os corpos de prova possuíam espessura de 3,16 mm.

Os discos para medição de transparência foram injetados em uma Injetora Battenfeld TM 750/210 com 30 mm de diâmetro de rosca e força de fechamento de 75 t, perfil de temperatura de 195°C / 210°C / 210°C / 210°C, pressão de injeção de 60 bar, pressão de recalque de 45 bar, contra-pressão de 10 bar, velocidade de injeção de 15 m/s, tempo de resfriamento de 20s e temperatura do molde de 60°C. Os corpos de prova circulares possuíam espessura de 1,5 mm como mostra a Figura 3.2.

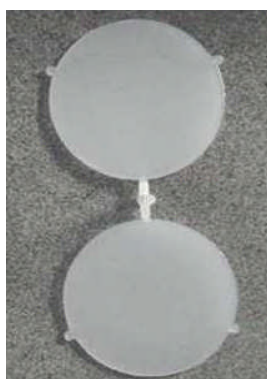


Figura 3.2 - Corpos de prova circulares de espessura 1,5 mm utilizados para obtenção das propriedades óticas.

Os PPs puros também foram injetados para ensaios mecânicos e óticos.

3.2 Métodos de Caracterização das Blendas Poliméricas

Nesta seção serão apresentadas as técnicas que foram usadas nesse trabalho, divididas em caracterização reológica das matérias primas poliméricas, propriedades mecânicas incluindo tração, flexão, resistência ao impacto Izod a 23°C e a -20°C, propriedades óticas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas.

3.2.1 Caracterização Reológica das Matérias-Primas Poliméricas

3.2.1.1 Reometria Capilar

Para a caracterização reológica através da reometria capilar foi utilizado um Reômetro Capilar Rosand Modelo RH 2000. A medida foi realizada a 190°C ajustada com cabeçote de entrada (180°) de comprimento 16 mm e diâmetro de 1 mm. A taxa de cisalhamento aparente variou em um intervalo de 160 a 6300 s⁻¹. A correção de Rabinowitsch foi aplicada devido ao efeito de *shear thinning*. Foram reportados a taxa de cisalhamento corrigida e a viscosidade de cisalhamento.

3.2.1.2 Reometria de Placas Paralelas

Foi também realizada a caracterização reológica através da reologia de placas paralelas utilizando um reômetro TA Instruments Advanced Rheometric Expansion System (ARES – Modelo LS).

Os pellets foram comprimidos em uma placa circular de 3 mm de espessura e 25,4 mm de diâmetro a 177°C por 5 minutos a 103,4 bar em atmosfera de nitrogênio.

A medida foi realizada a 190°C em um intervalo de taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 rad/s. A amplitude de deformação aplicada foi de 10%. Dados de viscosidade dinâmica η^* foram calculados.

3.2.2 Propriedades Mecânicas

Foi utilizado o equipamento Instron para os testes de tração e flexão.

3.2.2.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado segundo norma ASTM D638 com velocidade de 50 mm/min e célula de carga de 50 kgN. O ensaio foi realizado em 5 corpos de prova por blenda.

3.2.2.2 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão foi realizado segundo norma ASTM D790 com velocidade de 1,5 mm/min e span de 54 mm. O ensaio foi realizado em 5 corpos de prova por blenda.

3.2.2.3 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD

O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foi realizado segundo norma ASTM D256. O entalhe foi realizado em uma entalhadeira CEAST. O valor da energia em Joule (J) utilizada para romper o corpo de prova era indicada no visor. A esse valor substaría-se o valor da resistência do ar com a movimentação do martelo. O cálculo da energia em J/m era realizado em função da espessura do corpo de prova.

A medida de resistência ao impacto a -20°C foi realizada com o uso de uma câmara fria resfriada com nitrogênio líquido. Devido ao tempo da movimentação do corpo de prova até o seu rompimento, a câmara foi colocada a $-22,5^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Propriedades Óticas

As propriedades óticas foram realizadas em equipamento Haze-gard (BYK-Gardner) mostrado na Figura 3.3 segundo Norma ASTM D1003 em corpo de prova circular com diâmetro de 1,5 mm.

Foram obtidos valores de transmitância total (razão entre a luz transmitida e a luz incidente), opacidade (porcentagem de luz que passa e é desviada do raio incidente em mais de $2,5^{\circ}\text{C}$) e claridade. O ensaio foi realizado em 5 corpos de prova por blenda.



Figura 3.3 - Equipamento para medição de transparência

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia foi realizada em um microscópio Philips FEG XL30 utilizando 5.0 kv.

Os corpos de prova foram entalhados e imersos por 10 minutos em nitrogênio líquido e, sem seguida, fraturados. Os corpos de prova foram então recobertos com uma fina camada de ouro (6 a 10 nm).

3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A preparação das amostras foi dada primeiramente através da prensagem a 175 °C de cerca de 2 g de grãos de cada material a fim de se produzir um filme espesso (aprox. 500 μm). Corpos-de-prova com cerca de 5 a 10 mg são cortados e transferidos para uma panela padrão de alumínio. As amostras foram continuamente purgadas com 50 mL/min de N_2 .

As análises de DSC foram realizadas no calorímetro DSC Q-1000 (TA Instruments) por fluxo de calor. As curvas foram construídas seguindo-se as seguintes etapas de aquecimento e resfriamento:

- i) Rampa de aquecimento a 10 °C min⁻¹ da T_{amb} até 180 °C
- ii) Isoterma de estabilização térmica por 3 minutos a 180 °C
- iii) Rampa de resfriamento a 10 °C min⁻¹ até -30 °C
- iv) Isotérmica de estabilização térmica por 3 min a -30 °C
- v) Rampa de aquecimento a 10 °C min⁻¹ até 200 °C

Os valores de entalpias e temperaturas de fusão foram obtidos seguindo o procedimento de marcação de início em -30°C até o final do último pico de cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados desse estudo foram organizados de maneira a entender primeiramente o comportamento reológico dos materiais que foram utilizados uma vez que sua reologia irá afetar diretamente a morfologia das blendas e, conseqüentemente, suas propriedades.

Em seguida, foram avaliados os resultados de tração, flexão, resistência ao impacto Izod a temperatura ambiente (23°C) e a -20°C e propriedades óticas. A morfologia das blendas por MEV é mostrada em seguida correlacionando-a com suas propriedades e características reológicas.

A análise de calorimetria exploratória diferencial é por fim abordada com intuito de avaliar aspectos de miscibilidade e cristalização da diferentes blendas desse estudo.

Foram utilizadas para os materiais do trabalho a sigla indicada na Tabela 3.1.

4.1 Caracterização Reológica das Matérias Primas Poliméricas

4.1.1 Reometria Capilar

Através da reometria capilar foi verificado o mesmo comportamento visto por Da Silva e colaboradores [5] onde a viscosidade dos polímeros puros (PP, EOC e PAO) caem com o aumento da taxa de cisalhamento comportamento esse característico de um fluido pseudoplástico. Esse comportamento é mostrado na Figura 4.1.

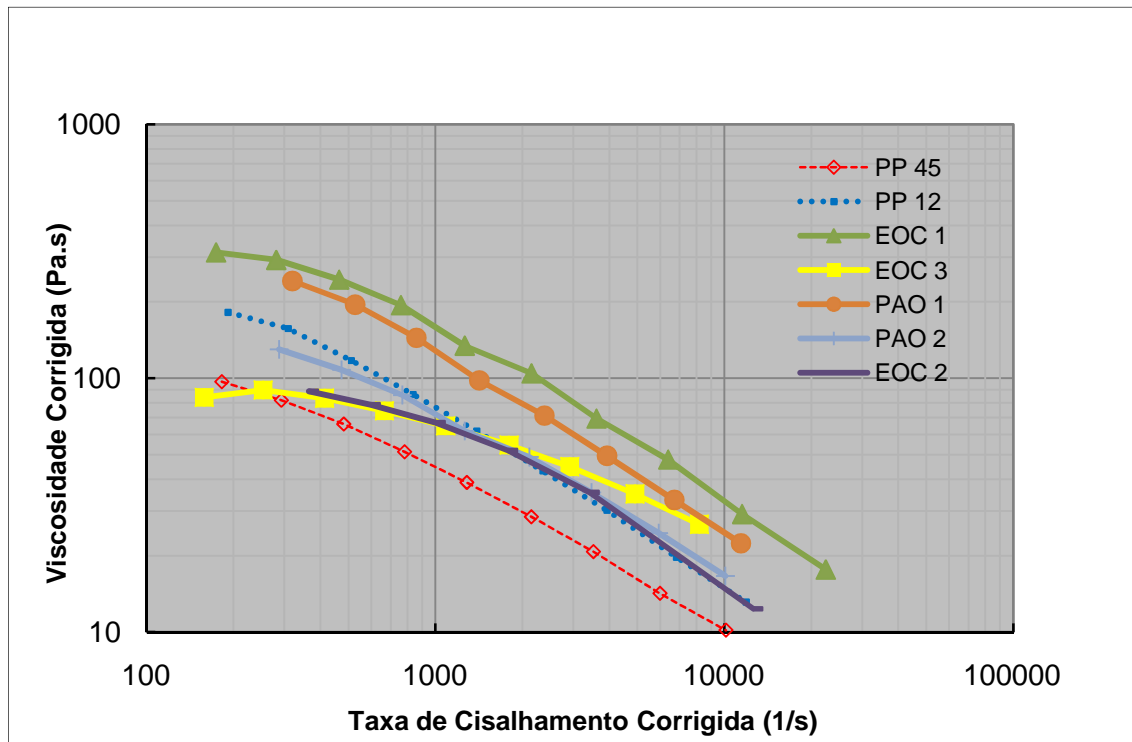


Figura 4.1- Reometria capilar a 230°C dos materiais utilizados nas blendas.

Não foi realizado o estudo reológico das blendas. Conforme citado anteriormente, Da Silva e colaboradores [5] em seu estudo verificaram que para baixos teores de EOC (5% e 20% em peso) pode-se prever a viscosidade da blenda através da equação 2.10 ($\ln \eta_b = \sum w_i \ln \eta_i$) que é função do teor de cada componente e suas respectivas viscosidades.

Pode-se comprovar que o material selecionado que possui menor índice de fluidez (EOC1) e, portanto mais viscoso, apresentou-se também mais viscoso que os demais materiais sob toda a faixa de taxa de cisalhamento do reômetro capilar.

Os materiais PP12 e PAO2 na reometria capilar apresentaram um comportamento reológico bastante similar. Diferentemente através de MFR observa-se 12 e 25 dg/min a 230°C respectivamente, valores esses relativamente distintos.

O PP45 apresentou-se praticamente com a menor viscosidade sob toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada na reometria capilar.

Os materiais EOC2 e EOC3, apesar de possuírem o mesmo índice de fluidez medido a 190°C (30 dg/min) apresentaram um comportamento distinto na reometria capilar. Na faixa de taxa de cisalhamento característica para extrusão (10^2 a 10^3 s⁻¹) o comportamento reológico é similar. Contudo em taxas de cisalhamento mais elevadas, características da injeção (10^3 a 10^4 s⁻¹), EOC3 possui maior viscosidade que EOC2. Pode-se verificar que há uma diferença no valor n , que é uma medida da “pseudoplasticidade”, variável essa da Lei das Potências conforme indica a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de n para os materiais utilizados nas blendas poliméricas.

Materiais	n
PP12	0,25
PP45	0,32
EOC1	0,21
EOC2	0,26
EOC3	0,49
PAO1	0,26
PAO2	0,29

Dentre a classe de PPs, o PP12 é mais pseudopástico que o PP45. Na classe dos elastômeros, EOC1 é o mais pseudoplástico.

4.1.2 Reometria de Placas Paralelas

A viscosidade complexa η^* é obtida através da reometria de fluxo oscilatório medida no intervalo de frequência de 1 rad/s a 100 rad/s. A relação da viscosidade complexa a 100 rad/s dos componentes da blendas é, muitas vezes, uma importante variável a ser correlacionada com as propriedades e morfologia das blendas como foi realizado por McGirk e colaboradores [31].

Na Tabela 4.2, pode-se observar a viscosidade complexa dos PPs e elastômeros utilizados medida a 0,1 rad/s e a 100 rad/s e as respectivas razões de viscosidade.

Tabela 4.2 - Dados de viscosidade complexa η^* para 0,1 rad/s e 100 rad/s e suas razões de viscosidade.

Materiais	η^*		EOC/PP12 ou PAO/PP12 a 100 rad/s	EOC/PP45 ou PAO/PP45 a 100 rad/s PP45
	0,1 rad/s	100 rad/s		
PP12	2236	433		
PP45	551	197		
EOC1	1744	700	1,6	3,6
EOC2	243	193	0,4	1,0
EOC3	248	188	0,4	1,0
PAO1	2279	705	1,6	3,6
PAO2	665	323	0,7	1,6

A viscosidade complexa η^* em função da frequência para cada material é mostrada na Figura 4.2.

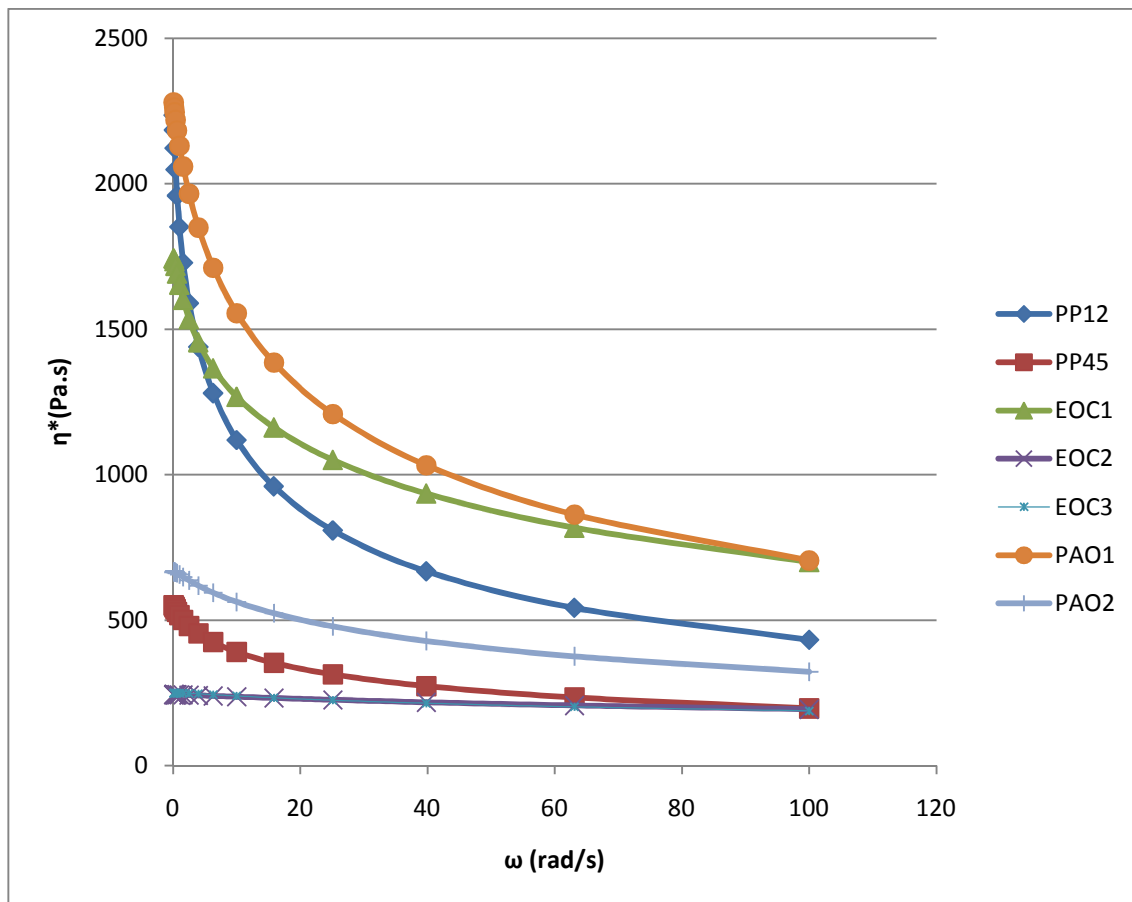


Figura 4.2 - Viscosidade complexa das matérias-primas utilizadas nas blendas.

A viscosidade complexa foi obtida a 190°C em um intervalo de taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 rad/s com amplitude de deformação de 10%.

Nas condições desse ensaio o elastômero PAO1 mostrou-se o mais viscoso sobre toda a faixa seguido pelo EOC1 e PP12. Os três com decaimento mais acentuado conforme aumento do cisalhamento. EOC2 e EOC3 apresentaram-se com viscosidade complexa praticamente constante na faixa do ensaio.

Na reometria capilar foi visto que apesar de PP12 (MFR de 12) e PAO2 (MFR de 25) apresentarem, em elevadas taxas de cisalhamento, comportamentos similares, verificamos que na reometria de placas paralelas, em baixas taxas de cisalhamento e frequência, esse comportamento é bastante distinto e PP12 mostra-se com maior viscosidade.

Na Figura 4.3 pode observar a relação da viscosidade complexa η^* com a frequência transformada em 1/s para ser possível uma relação com a reometria capilar.

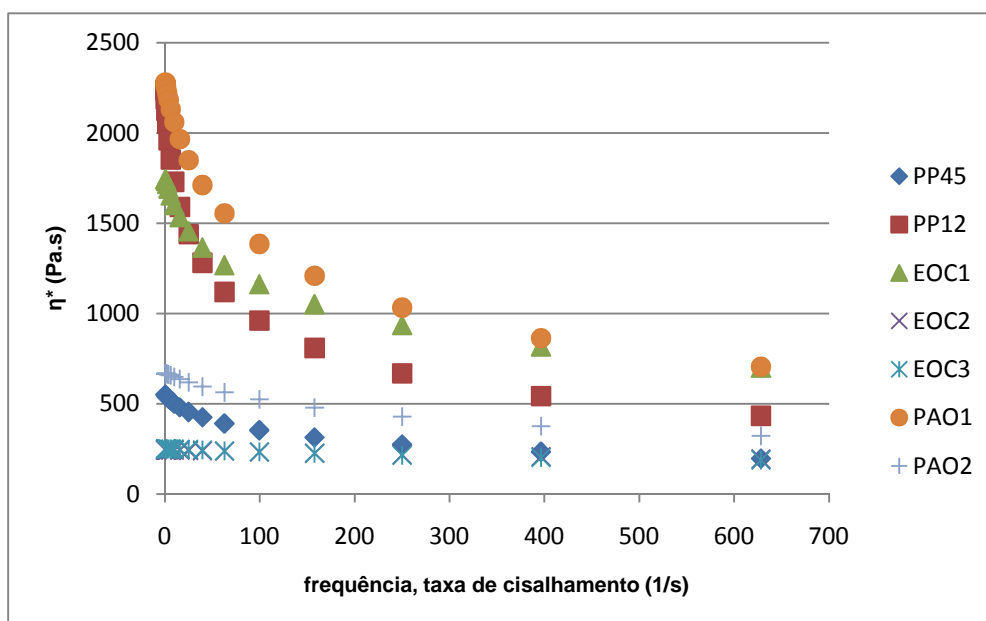


Figura 4.3 – Viscosidade complexa η^* em função da frequência representada na unidade 1/s, unidade da taxa de cisalhamento.

4.2 Propriedades Mecânicas

4.2.1 Ensaio de Tração

4.2.1.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Polímeros tenacificados apresentam comportamento mecânico distintos dos polímeros puros. Como se pode observar na Figura 4.4, a tensão no escoamento do PP12 puro é superior ao obtido em todas as blendas estudadas o que é um comportamento característico da tenacificação. O efeito dos copolímeros na tensão no escoamento parece semelhante independente da origem química do copolímero. Somente o copolímero PAO2 (10%) se mostrou um pouco diferente, pois a variação de desvio padrão é elevada. Esse mesma redução na tensão de escoamento foi verificada em diversos estudos [4, 5].

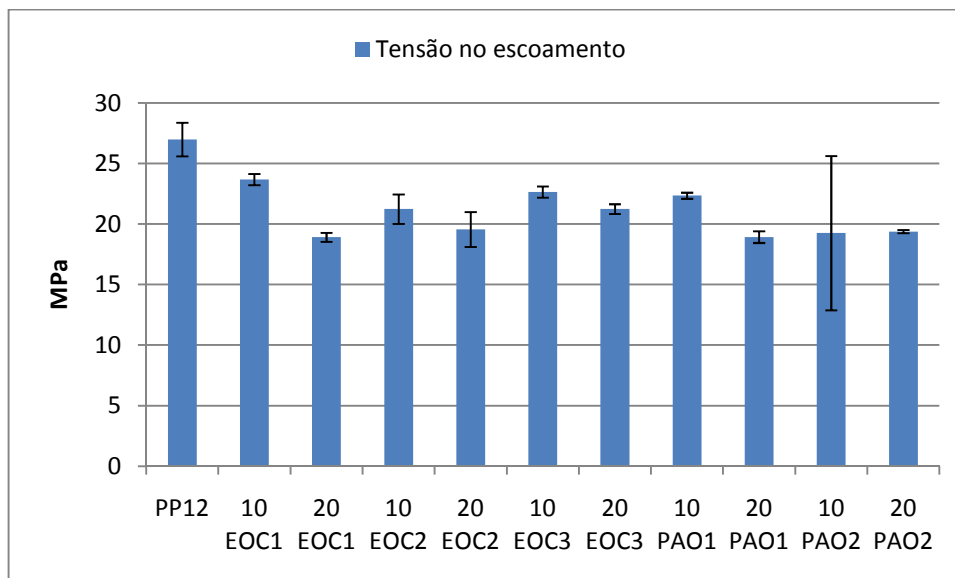


Figura 4.4 - Comparativo da tensão no escoamento do PP12 e suas blendas.

O módulo de tração é uma propriedade importante a ser avaliada nas blendas de PP. Dependendo do tipo de elastômero e de seu teor ocorre redução do módulo em menor ou maior grau. A relação tenacidade/ rigidez é sempre buscada em blendas polímero frágil/ elastômero. Assim, essa redução não é, normalmente, desejada.

Esse comportamento foi verificado em muitos estudos e foi atribuído à redução da cristalinidade das blendas quando um elastômero, no caso dos estudos o EOC, é adicionado [15]. A Figura 4.5 mostra o efeito da adição de 10% e 20% dos diferentes elastômeros na matriz de PP12.

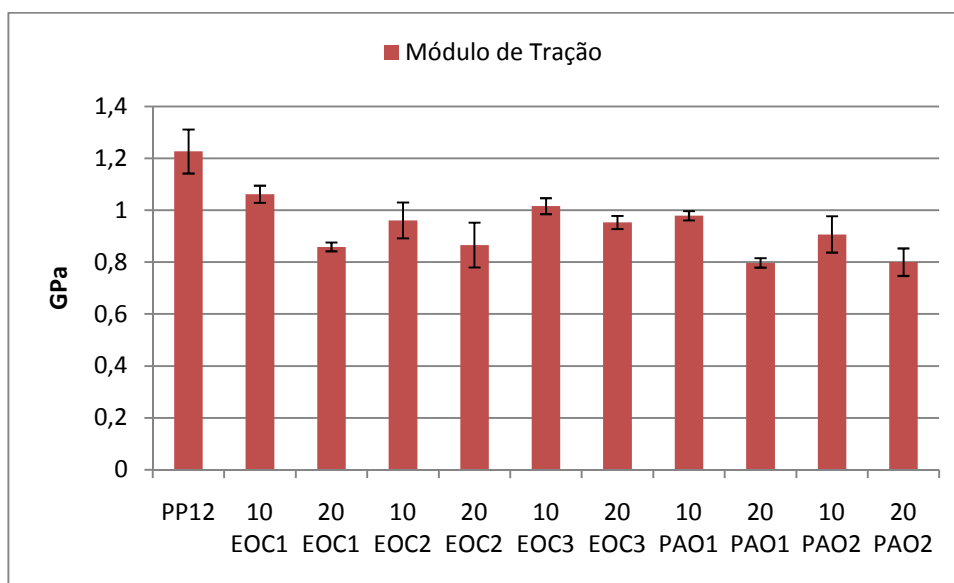


Figura 4.5 - Comparativo do módulo de tração do PP12 e suas blendas.

No caso específico desse estudo verificou-se também foi observada uma queda no módulo quando o elastômero foi adicionado. Além disso, quando se passou de 10% elastômero para 20% a queda foi ainda maior. Pela análise da Figura 4.5 os copolímeros modificadores mostram o efeito muito similar sobre os módulos da blenda, independente da sua origem química. Em teor de 10% em massa, PAO2 reduziu mais o módulo frente ao PP12 puro enquanto que com 20%, PAO1 e PAO2 apresentaram mesmo módulo. Devemos considerar nesse caso que o desvio padrão para 10% de PAO2 foi mais elevado e, portanto, essa diferença pode não ser significativa. Assim como pela morfologia das partículas de elastômero dispersas que serão mostradas adiante, verificamos que há um suave aumento de tamanho de partícula quando o teor de PAO1 passa de 10% a 20%, fenômeno esse que não verificamos com PAO2. O módulo das blendas é afetado, basicamente, pelo módulo de seus componentes. Assim, observando os dados de módulos dos elastômeros puro

fornecidos pelos fabricantes (Tabela 3.1), verificamos PAO1 possui um módulo de flexão mais baixo.

Com os elastômeros base etileno, os módulos de tração das blendas são um pouco mais elevados que os base propileno. Exceção única foi observada para 10% de EOC2 que apresentou um módulo um pouco menor (~2% de diferença) do que o módulo com 10% de PAO1. Essa diferença, provavelmente, contudo, está no erro da medida. Os módulos mais elevados ficaram por conta do elastômero EOC3 o qual possui maior densidade (0,902 g/cm³) e um módulo consideravelmente maior.

Devido a razão de viscosidade elevada (1,62) do EOC1 verificou-se que a passagem de 10% a 20% uma queda bastante acentuada de módulo. Isso foi comprovado pela microscopia onde houve um aumento significativo do tamanho da partícula quando passou-se de 10% de EOC1 para 20% em peso.

Na tenacificação de blendas observa-se, normalmente, um aumento da deformação na ruptura quando o elastômero é adicionado. Nesse estudo, verificamos primeiramente uma variação de resultados relativamente grande como mostra a Figura 4.6. O que realmente pode-se afirmar foi que houve uma maior deformação na ruptura quando 20% do elastômero PAO2 foi adicionado ao PP12. Considerando-se a variação de resultados, pode-se dizer que não houve grandes modificações na deformação na ruptura. Esses grandes desvios padrões apresentados mostram que as misturas são heterogêneas. Como já afirmado nesse trabalho, a redução do alongamento na ruptura das blendas frente ao PP puro é um indicativo que o tamanho das partículas está ineficiente para o crescimento das microfibrilações.

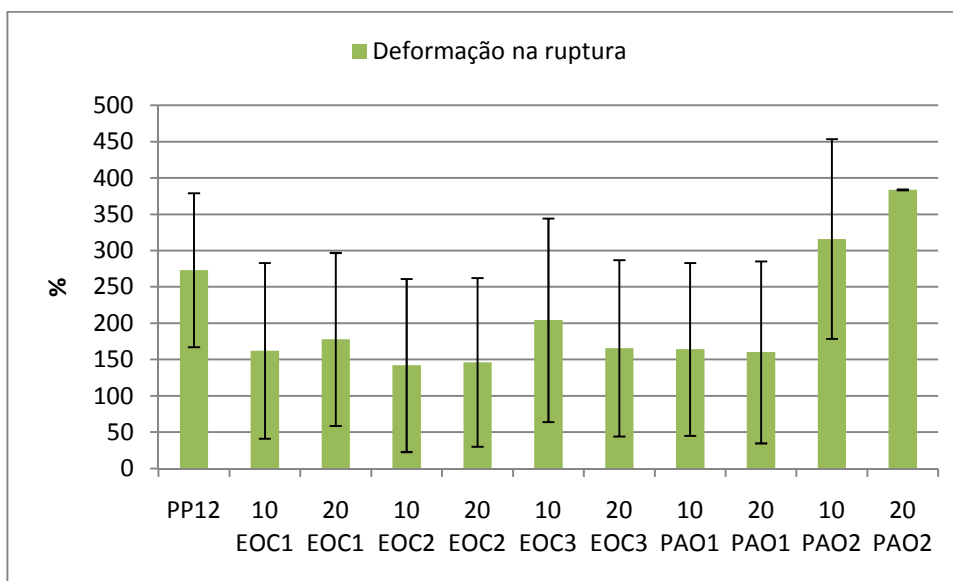


Figura 4.6 - Comparativo da deformação na ruptura do PP12 e suas blendas.

As curvas tensão-deformação são mostradas na figura 4.7 .

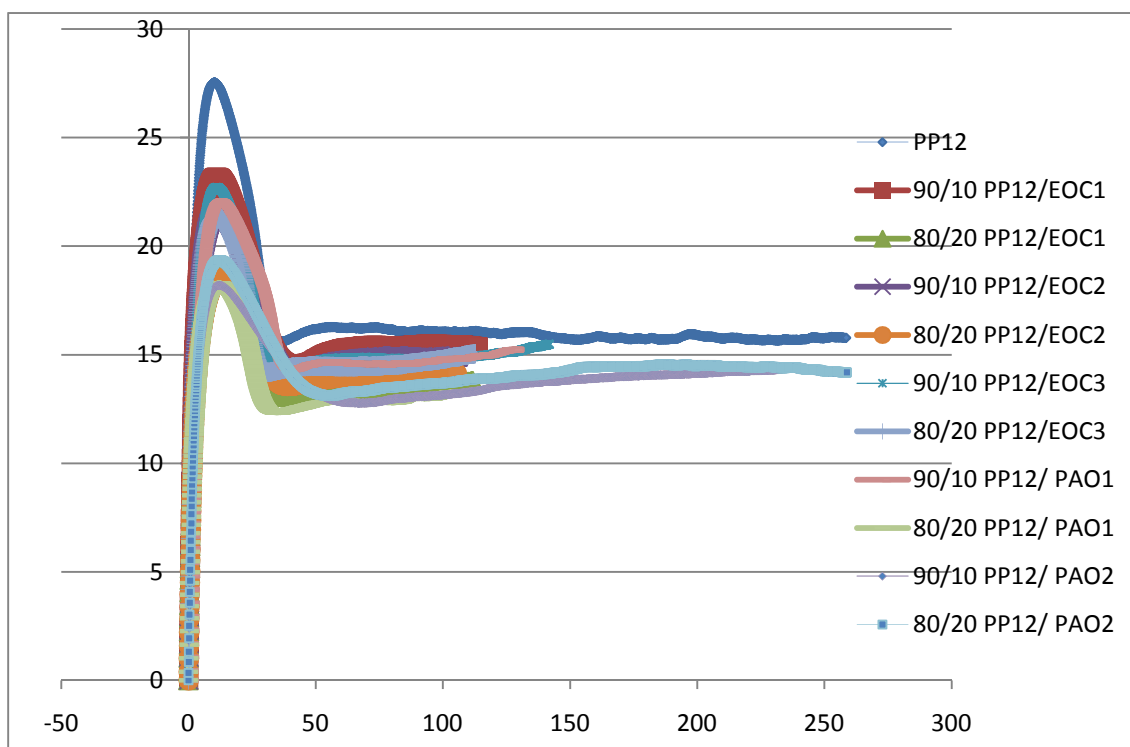


Figura 4.7 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas.

Ao separarmos as blendas dos elastômeros por natureza química, verificamos na Figura 4.8 o comportamento dos diferentes tipos de EOC em

seus diferentes teores. 20% de EOC1 e EOC2 apresentaram menores tensões de escoamento devido à suas densidades mais baixas ($0,87 \text{ g/cm}^3$).

Curiosamente com teor de 10% verificamos que EOC1 e EOC3 apresentam mesmo nível de tensão de escoamento, mais elevado e mais próximo ao PP12 puro.

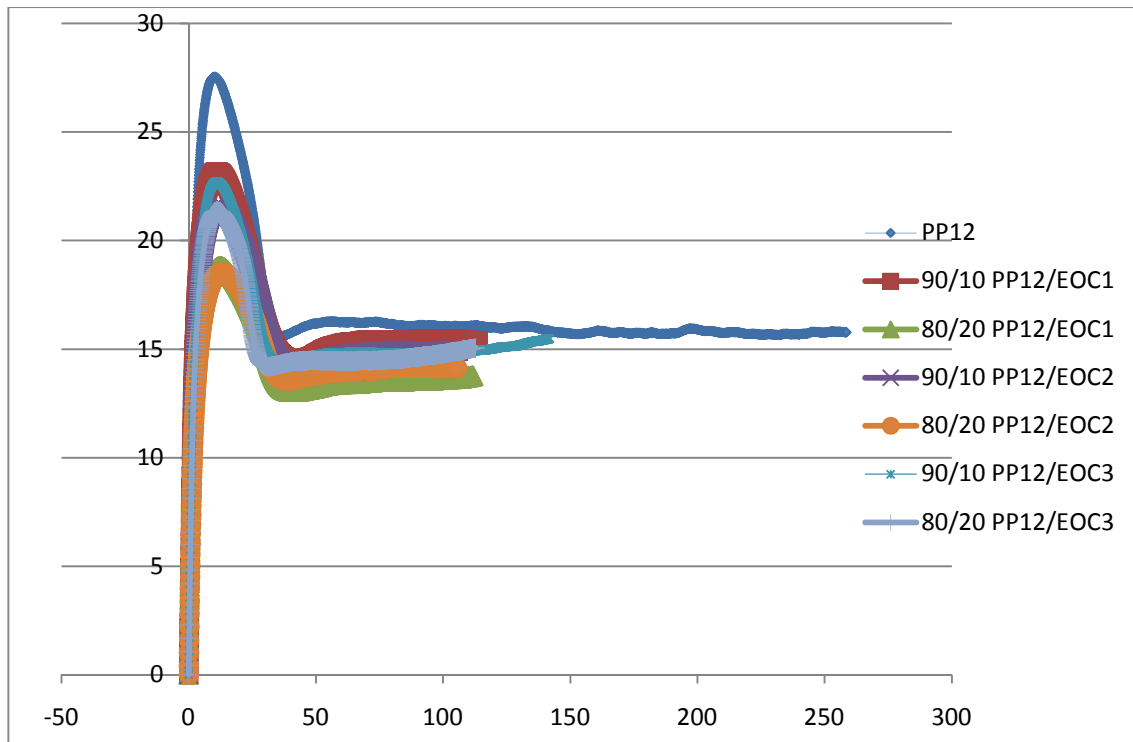


Figura 4.8 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas com EOC.

Na Figura 4.9 temos PP12 puro e elastômeros base propileno.

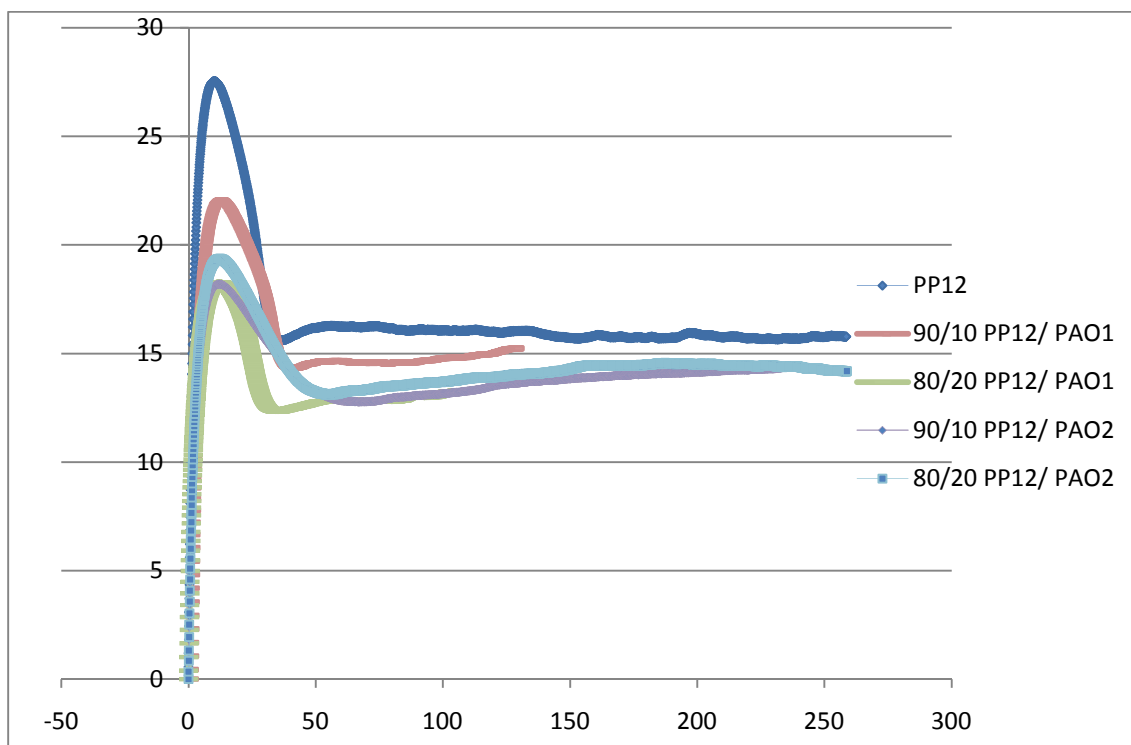


Figura 4.9 - Curva tensão-deformação do PP12 e suas blendas com PAO.

4.2.1.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Como pode-se observar na Figura 4.10, a tensão no escoamento do PP45 puro é superior ao obtido em todas as blendas estudadas o que é um comportamento característico da tenacificação. Os copolímeros E0C3 e PAO2 reduziram menos a tensão no escoamento para 10% em massa. Esses apresentando segundo Tabela 3.1 módulos maiores em relação aos elastômeros da mesma natureza química.

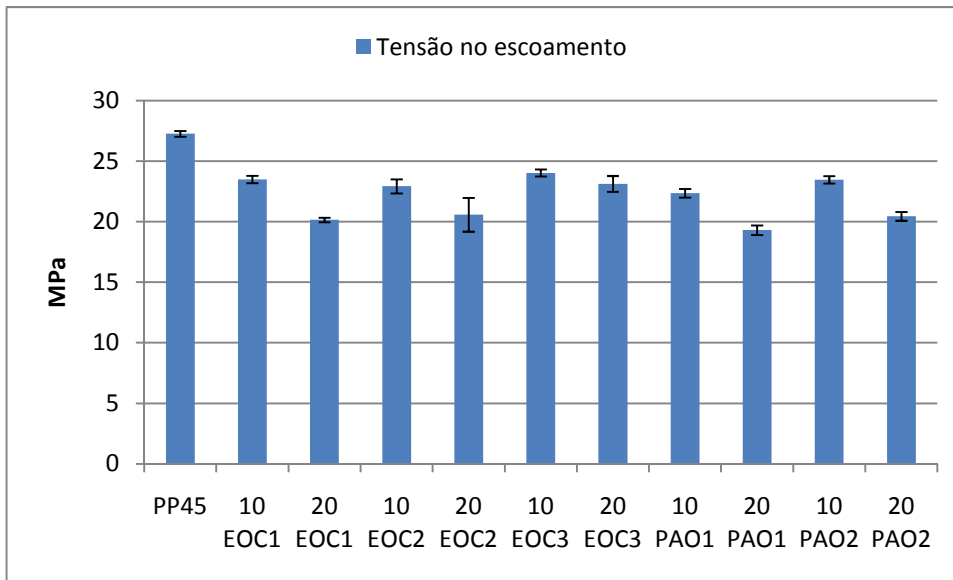


Figura 4.10 - Comparativo da tensão no escoamento do PP45 e suas blendas.

O módulo de tração é uma propriedade importante a ser avaliada nas blendas de PP. A adição de elastômeros reduz em menor ou maior grau o módulo do PP puro e essa redução não é, normalmente, desejada. A Figura 4.11 mostra o efeito da adição de 10% e 20% dos diferentes elastômeros na matriz de PP45. A tendência de comportamento é semelhante as blendas a base de PP12.

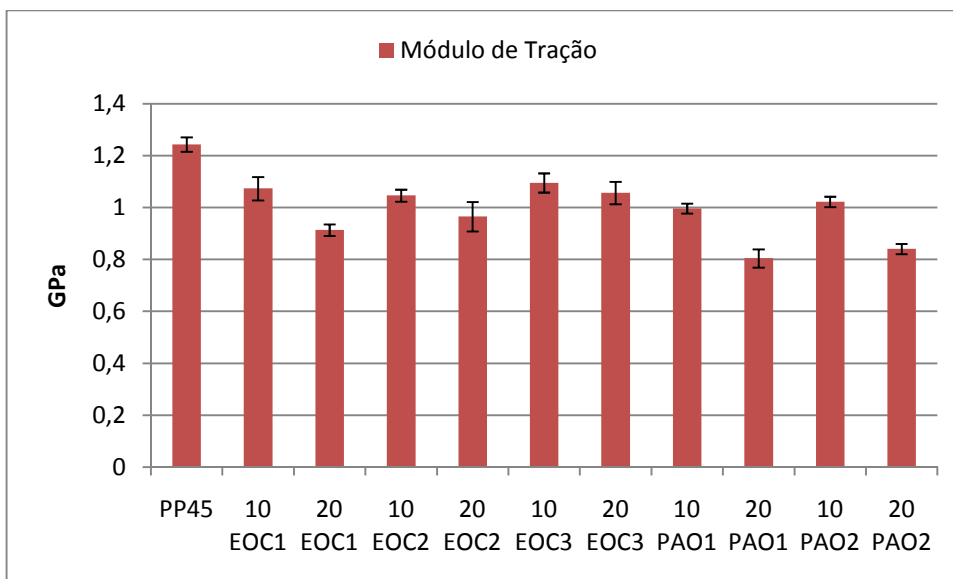


Figura 4.11 - Comparativo do módulo de tração do PP45 e suas blendas.

Comprovadamente pelos resultados desse estudo verificou-se uma queda no módulo quando o elastômero foi adicionado. Além disso, quando se passou de 10% elastômero para 20% a queda foi maior. Devido à mesma natureza química do polipropileno e do elastômero propileno- α -olefínico (PAO), com PP 45 também se observou uma maior queda de módulo. Verificamos influências no módulo muito similares entre PAO1 e PAO2.

Com os elastômeros base etileno, os módulos de tração são um pouco mais elevados que os base propileno. Os módulos mais elevados mais uma vez ficaram por conta do elastômero EOC3 o qual possui maior densidade ($0,902 \text{ g/cm}^3$) e maior módulo.

Curiosamente verificamos que EOC1 apresentou o maior impacto na redução do módulo que os elastômeros base etileno. O fato é que a razão de viscosidade do EOC1 é de 3,56 o maior dentre todos os EOCs. A razão de viscosidade afeta a morfologia das blendas que, por sua vez, afeta indiretamente as propriedades da blenda.

Na tenacificação de polímeros observa-se, normalmente, um aumento da deformação na ruptura quando o elastômero é adicionado. Nesse estudo, verificamos assim como com o PP12 uma variação de resultados relativamente grande como mostra a Figura 4.12. Nas blendas com PP45 fica mais fácil visualizar o incremento na deformação na ruptura com adição do elastômero. Aparentemente o copolímero EOC2 mostrou maior eficiência, comportamento mais dútil.

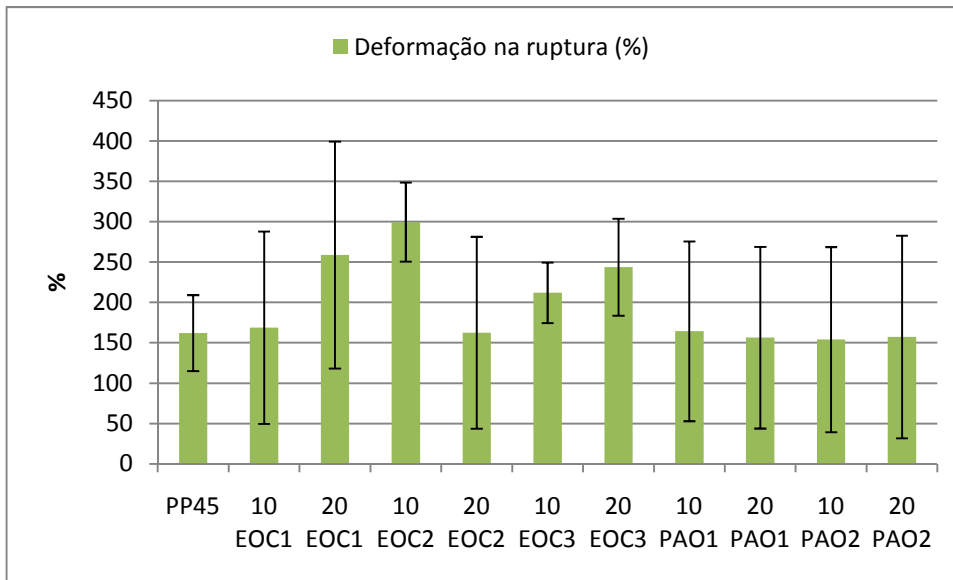


Figura 4.12 - Comparativo da deformação na ruptura do PP45 e suas blendas.

As curvas tensão-deformação são mostradas na Figura 4.13.

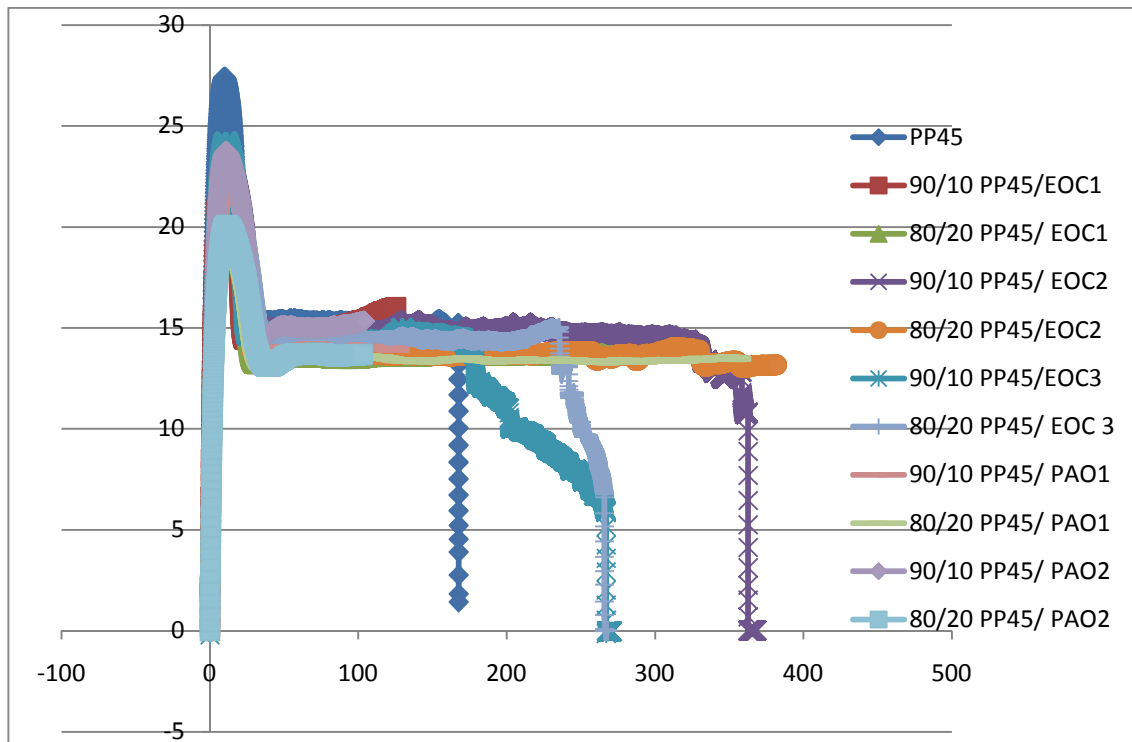


Figura 4.13 - Curva tensão-deformação do PP45 e suas blendas.

Ao se separar as blendas dos elastômeros por natureza química, verificamos na Figura 4.14 o comportamento dos diferentes tipos de EOC em

seus diferentes teores. 20% de EOC1 e EOC2 apresentaram menores tensões de escoamento devido à suas densidades mais baixas ($0,87 \text{ g/cm}^3$).

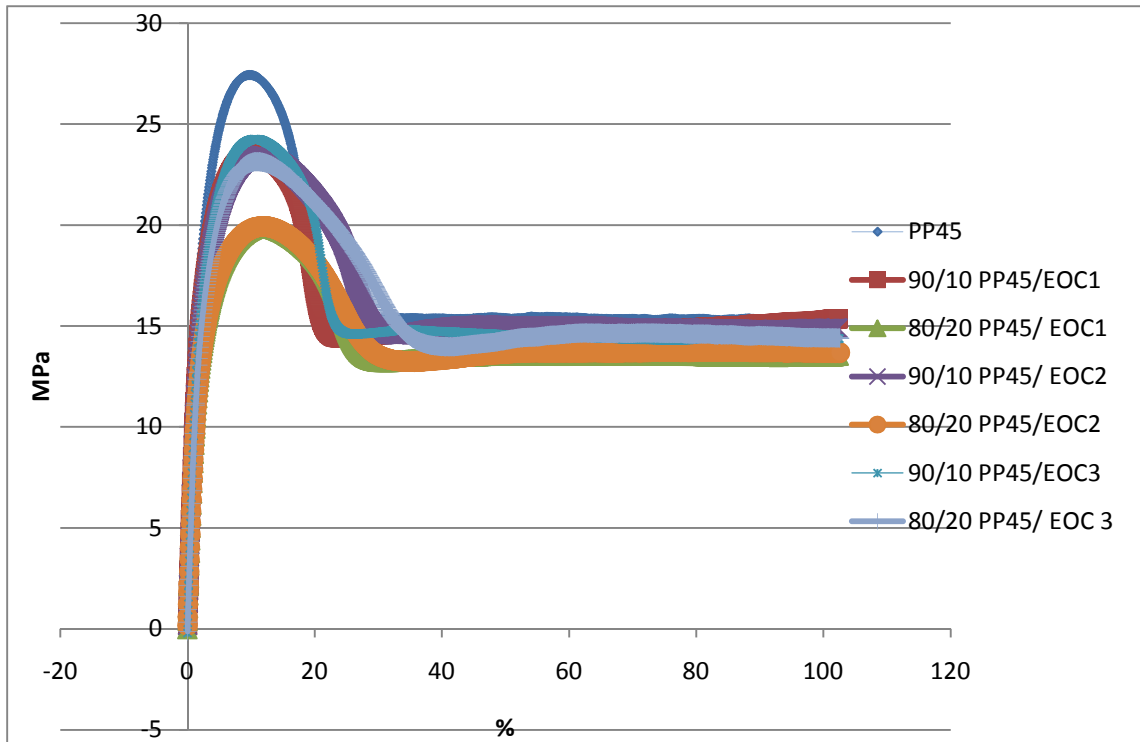


Figura 4.14 - Curva tensão-deformação do PP45 e suas blendas com EOC.

Na Figura 4.15 seguinte temos PP45 puro e elastômeros base propileno.

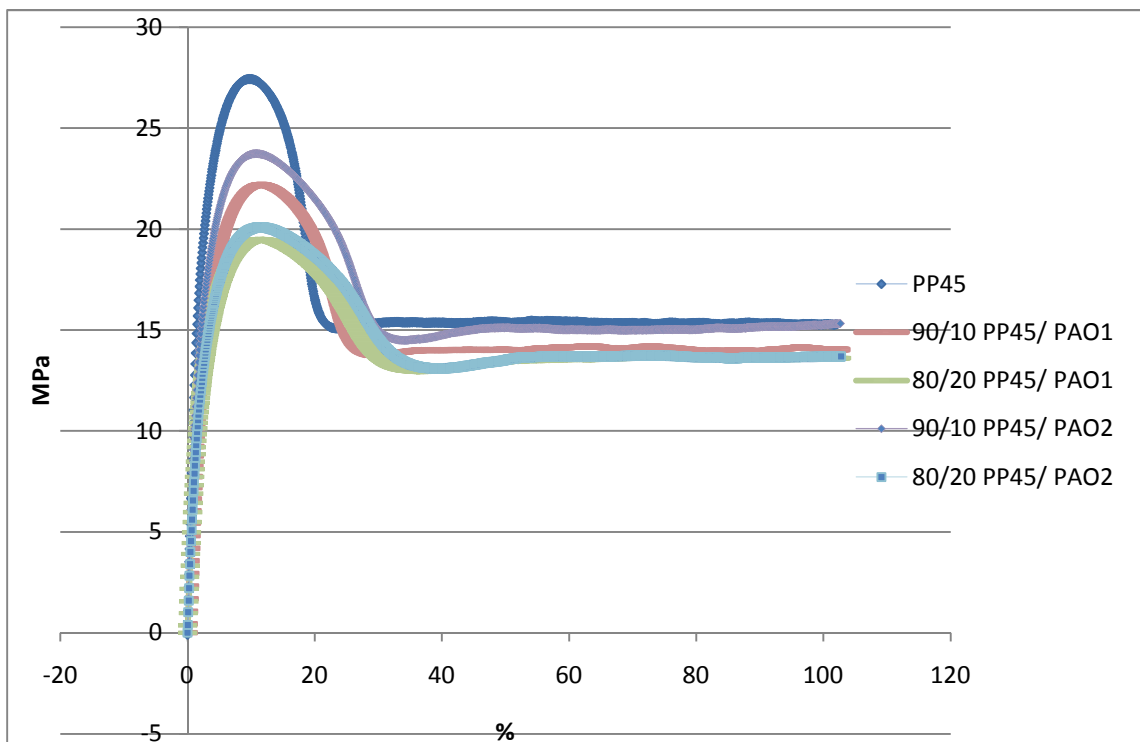


Figura 4.15 - Curva tensão-deformação do PP45 e suas blendas com PAO.

4.2.2 Ensaio de Flexão

4.2.2.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Da mesma forma que verificamos com o módulo de tração verificamos com o módulo de flexão conforme Figura 4.16.

Houve uma redução de módulo de todas as blendas em relação ao PP12 puro. Os valores de módulo sob flexão foram superiores aos obtidos por tração.

O efeito de redução de módulo do PAO1 foi um pouco maior. Para EOC2 observamos um aumento de módulo quando o teor passou de 20% para 10%.

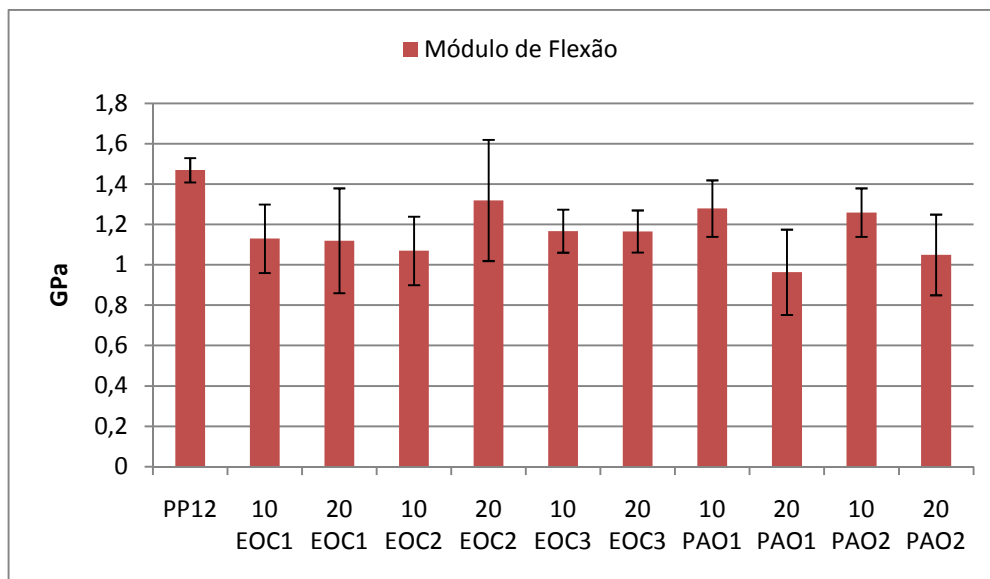


Figura 4.16 - Comparativo do módulo de flexão do PP12 e suas blendas.

Claramente percebe-se que ao avaliar a resistência a flexão, conforme Figura 4.17, que ao adicionarmos mais elastômero essa resistência reduz. Esta é a mesma tendência apresentada para a tensão no escoamento obtido por tração.

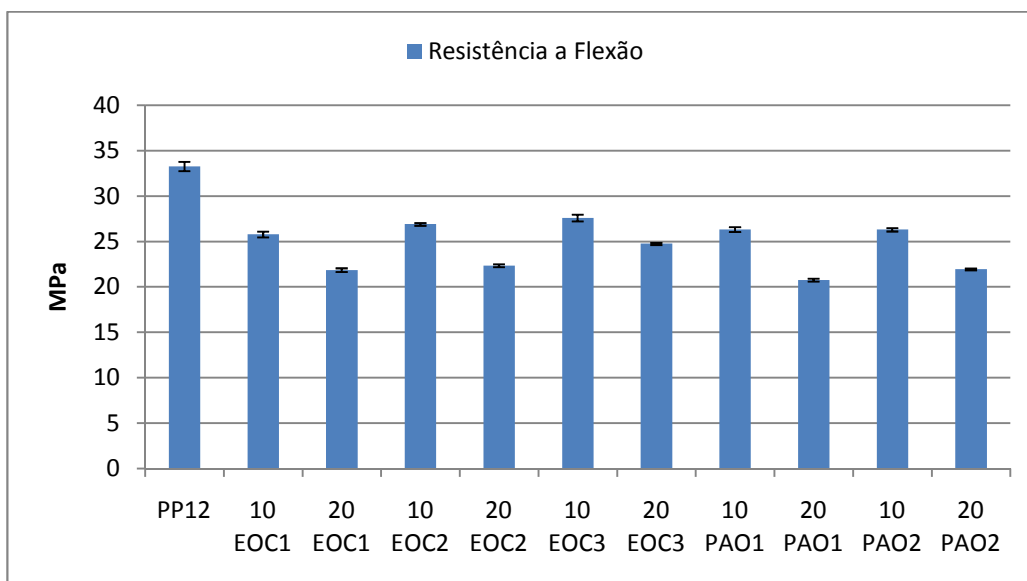


Figura 4.17 - Comparativo da resistência a flexão do PP12 e suas blendas.

O mesmo percebe-se na flexão na ruptura conforme Figura 4.18.

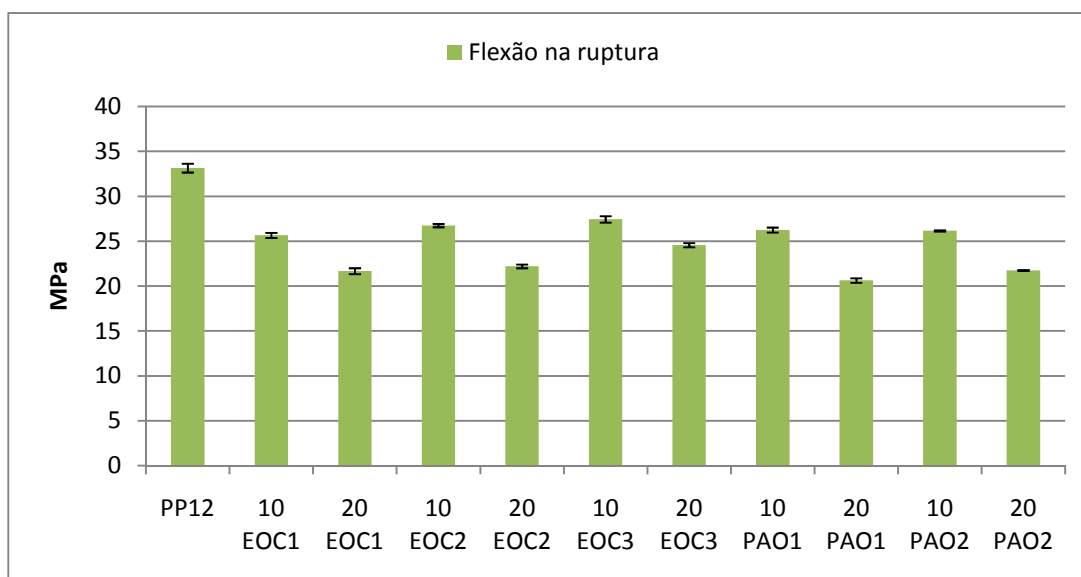


Figura 4.18 - Comparativo da flexão na ruptura do PP12 e suas blendas.

4.2.2.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Da mesma forma que verificamos com o módulo de tração verificamos com o módulo de flexão conforme Figura 4.19. A única exceção foi a adição de 10% em massa do EOC3 onde o módulo de flexão aumentou 5%. Com a passagem de 10% para 20% esse o módulo volta a cair.

A maior redução de módulo foi com a adição de 20% em peso do PAO1 e, para PAO2 houve um suave aumento de módulo quando o teor de elastômero passou de 10% a 20% em peso.

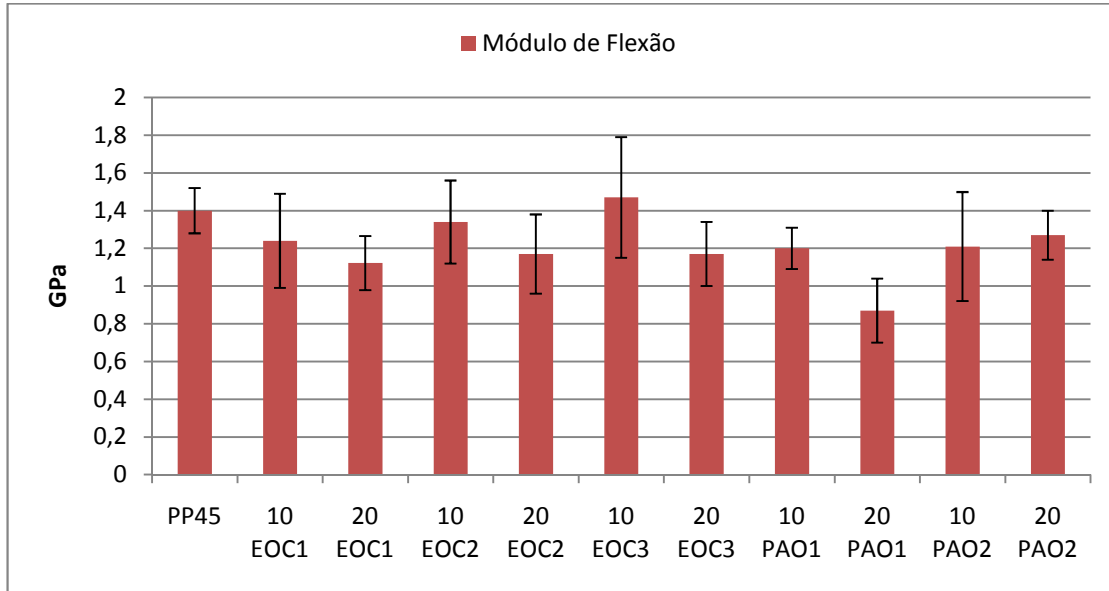


Figura 4.19 - Comparativo do módulo de flexão do PP45 e suas blendas.

Claramente percebe-se que ao avaliar a resistência a flexão, conforme Figura 4.20, que ao adicionarmos mais elastômero essa resistência reduz.

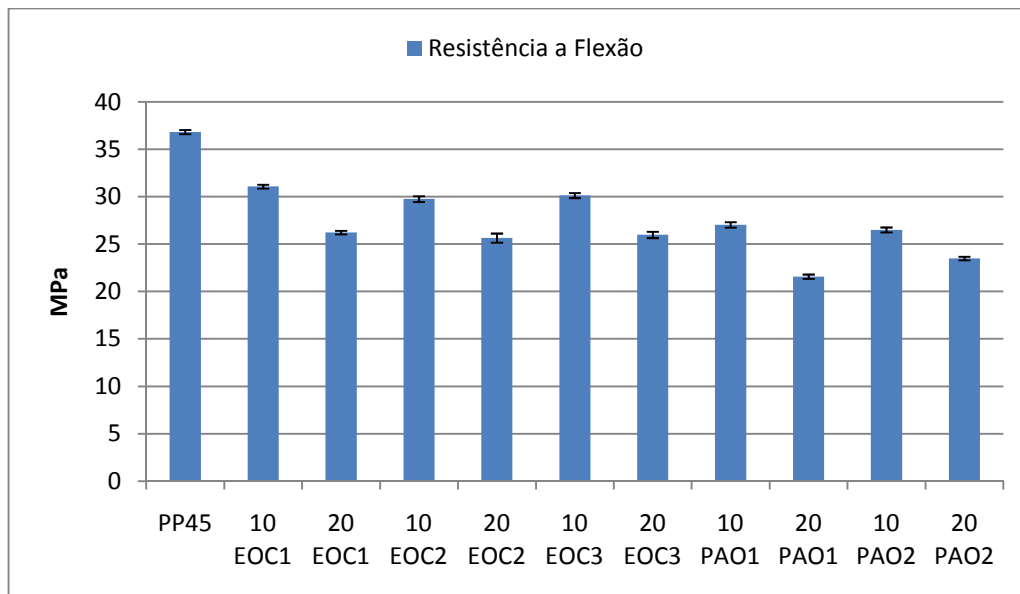


Figura 4.20 - Comparativo da resistência a flexão do PP45 e suas blendas.

O mesmo percebe-se na flexão na ruptura conforme Figura 4.21.

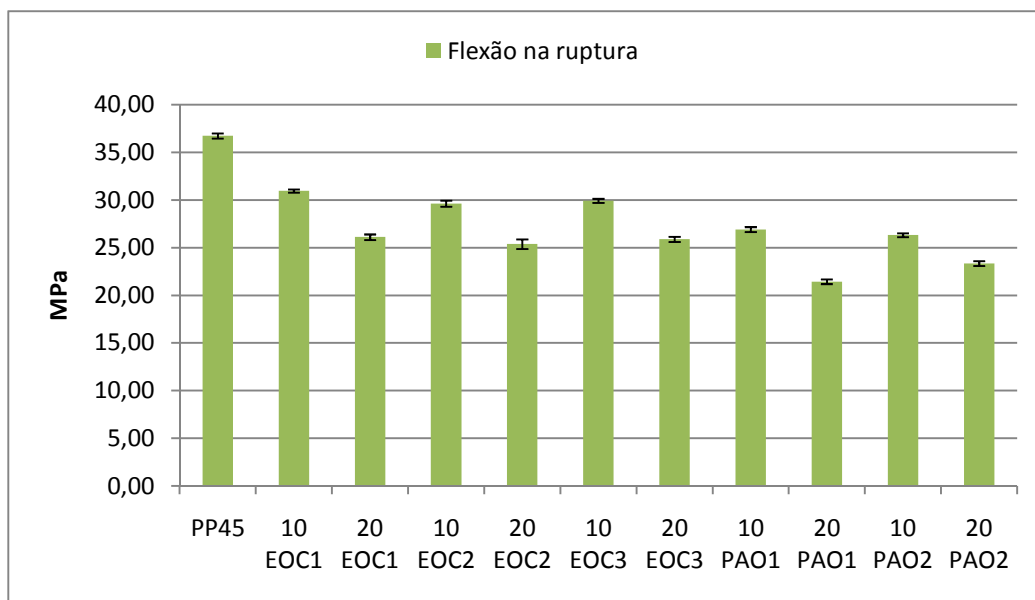


Figura 4.21 - Comparativo da flexão na ruptura do PP12 e suas blendas.

4.2.3. Resistência ao Impacto Izod a 23°C

Foram reportados em diversos estudos prévios que a adição de elastômeros aumentam a resistência ao impacto do polipropileno [6, 7, 9, 12, 15, 16, 18, 31].

4.2.3.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Nas blendas dos elastômeros olefínicos com o PP12, pode-se verificar que a adição de 10% e 20% contribuíram para a melhora da resistência ao impacto considerando o PP puro.

Considerando-se a adição de apenas 10% de elastômero, o elastômero EOC2 mostrou a maior eficiência na resistência ao impacto a temperatura ambiente. O aumento com 10% EOC2 foi em 151% em relação ao PP12 puro seguido pelo EOC1 com aumento de 106%. Dentre os elastômeros com base propileno o PAO1 aumentou a resistência ao impacto do PP12 em 96%.

Os valores obtidos à temperatura ambiente com PP12 e suas blendas está mostrado na Figura 4.22.

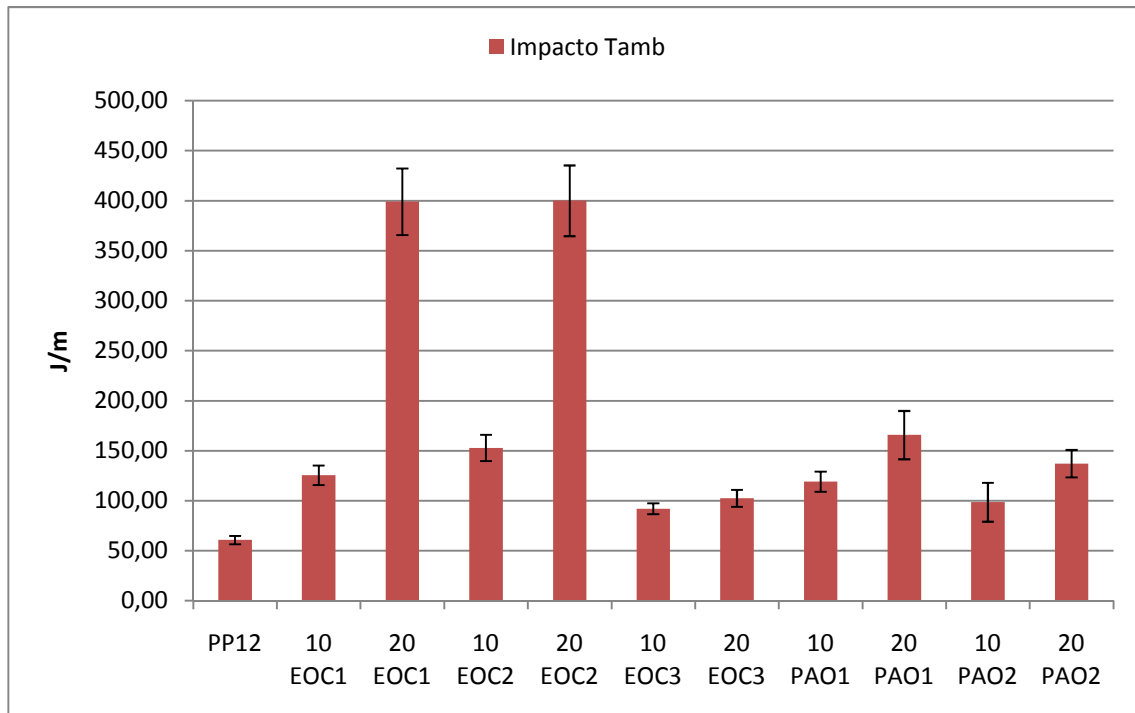


Figura 4.22 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod com entalhe medido a temperatura ambiente (23°C) das blendas de PP12.

Considerando-se a adição de 20% de elastômero, os elastômeros EOC2 e EOC1 mostraram um desempenho como modificadores de impacto muito similares com aumentos em 557% e 556% respectivamente em relação ao PP12 puro. O PAO1, dentre os elastômeros base propileno mais uma vez mostrou-se mais eficiente agora com 20% em peso que o PAO2 aumentando a resistência ao impacto do PP em 172%.

Na Figura 4.23 pode-se verificar a relação de perda de módulo com o ganho de tenacidade.

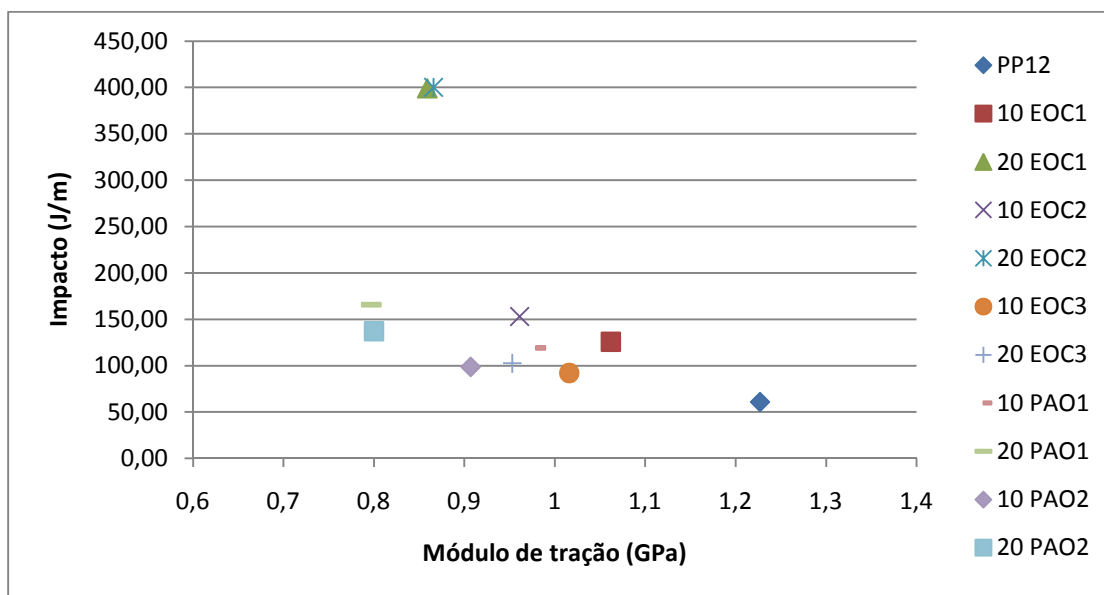


Figura 4.23 - Relação de perda de módulo com ganho de tenacidade.

Esse balanço no ganho da tenacidade e perda de tenacidade pode ser expresso na relação mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Balanço no ganho da tenacidade e perda de tenacidade das blendas com PP12.

	$\Delta I / I_{PP}$	$\Delta M_t / M_{tPP}$	Balanço Tenacidade-Rigidez
PP12	0,0	0,0	
10 EOC1	1,1	0,1	8
20 EOC1	5,6	0,3	19
10 EOC2	1,5	0,2	7
20 EOC2	5,6	0,3	19
10 EOC3	0,5	0,2	3
20 EOC3	0,7	0,2	3
10 PAO1	1,0	0,2	5
20 PAO1	1,7	0,4	5
10 PAO2	0,6	0,3	2
20 PAO2	1,3	0,3	4

Analisando a Tabela 4.3 tem-se que quanto maior que 1 o valor do balanço tenacidade- rigidez, maior a eficiência da tenacificação. Destaque para EOC1 e EOC2 em 20% em massa.

Yokohama e colaboradores [9] afirmam que a resistência ao impacto Izod aumenta com o aumento da massa molar do elastômero. Nesse caso, para os dois melhores resultados EOC1 e EOC2, elastômeros esses que possuem mesma densidade porém massas molares diferentes, não corroboraram com os estudos de Yokohama.

Mc. Girk e colaboradores [31] também realizaram esse comparativo e perceberam que as melhores resistências ao impacto a temperatura ambiente foram obtidas com razões de viscosidade entre 0,4 e 0,7. Os piores valores foram obtidos com razões de viscosidade atingindo 3,2 e 5,2 intervalo esse que não foi obtido nesse estudo. A razão de viscosidade não influencia diretamente a resistência ao impacto das blendas. Porém a mesma influencia a morfologia das blendas, a distância entre as partículas e a partícula de elastômero acaba por despertar os mecanismos de tenacificação. No caso desse estudo, verificou-se que no intervalo de razões de viscosidades dos elastômeros selecionados (0,4 e 0,6) a maior ou menor eficiência não se deveu a maior (1,6) ou menor (0,4) razão de viscosidade.

Aqui deve-se salientar o fato de que apesar dos índices de fluidez do EOC2 e EOC3 serem iguais, a densidade desses dois elastômeros são bastante diferentes onde o EOC 2 possui uma densidade de $0,87 \text{ g/cm}^3$ e o EOC3 $0,902 \text{ g/cm}^3$. Ou seja, nesse caso a variável densidade teve total influência na resistência ao impacto.

No caso dos elastômeros que possuem mesma densidade e razões de viscosidade distintos (EOC1 e EOC2) verificou-se que razões de viscosidade menores, próximas a 1, apresentam melhores resistências ao impacto.

4.2.3.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Nas blendas dos elastômeros olefínicos com o PP45, também pode-se verificar que a adição de 10% e 20% contribuíram para a melhora da resistência ao impacto considerando o PP puro.

Considerando-se a adição de apenas 10% de elastômero, o elastômero EOC2 mostrou a maior eficiência na resistência ao impacto a temperatura

ambiente. O aumento com 10% EOC2 foi em 242% em relação ao PP45 puro seguido pelo PAO1 com aumento em 185% e PAO2 com 174%.

Os valores obtidos à temperatura ambiente com PP45 e suas blendas está mostrado na Figura 4.24.

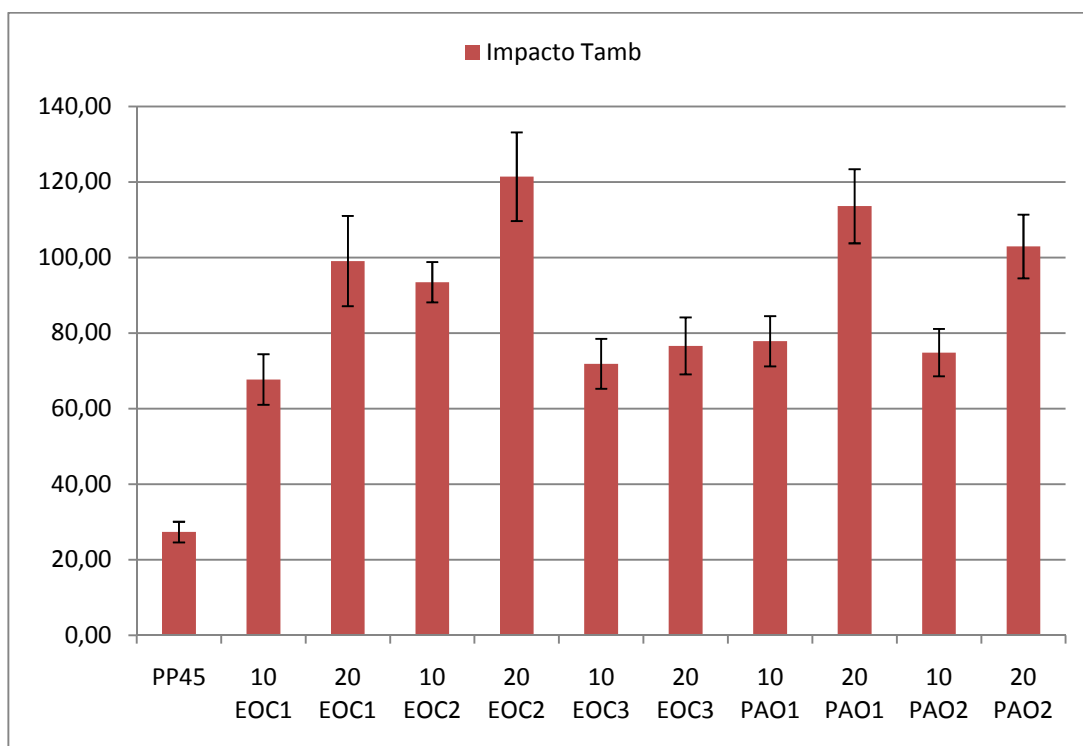


Figura 4.24 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod com entalhe medido a temperatura ambiente (23°C) das blendas de PP45.

Considerando-se a adição de 20% de elastômero, os elastômeros EOC2 mostrou um desempenho excepcional com aumento de resistência ao impacto de 344%. PAO1 e PAO2 apresentaram melhoras de 316% e 277%, respectivamente, em relação ao PP45 puro.

Avaliando a modificação de impacto através da razão de viscosidade do PP45 e dos elastômeros, verificou-se que no intervalo de razões de viscosidades dos elastômeros selecionados (0,98 e 3,58) a maior ou menor eficiência não se deveu a uma maior (3,58) ou menor (0,98) razão de viscosidade.

A relação de perda de módulo com ganho de tenacidade é mostrado na Figura 4.25.

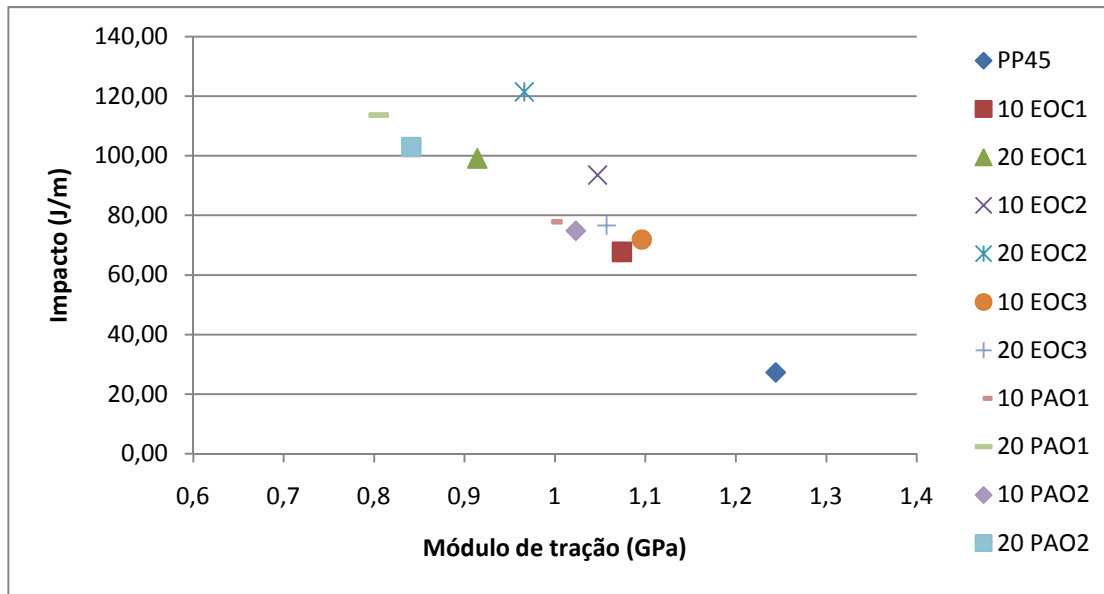


Figura 4.25 - Balanço de perda de módulo com ganho de tenacidade.

No caso dos elastômeros que possuem mesma densidade e razões de viscosidade distintos (EOC 1 e EOC 2) verificou-se que razões de viscosidade menores, próximas a 1, apresentam melhores resistências ao impacto.

Na tabela 4.4, podemos observar o balanço tenacidade – rigidez das blendas com PP45.

Tabela 4.4 - Balanço tenacidade – rigidez das blendas com PP45.

	$\Delta I / IPP$	$\Delta M_t / M_{tPP}$	Balanço Tenacidade-Rigidez
PP45			
10 EOC1	1,5	0,1	10,8
20 EOC1	2,6	0,3	9,9
10 EOC2	2,4	0,2	15,3
20 EOC2	3,4	0,2	15,4
10 EOC3	1,6	0,1	13,7
20 EOC3	1,8	0,2	12,0
10 PAO1	1,8	0,2	9,3
20 PAO1	3,2	0,4	8,9
10 PAO2	1,7	0,2	9,8
20 PAO2	2,8	0,3	8,5

4.2.4. Resistência ao Impacto a -20°C

4.2.4.1 Blendas de Elastômeros com PP12

A avaliação da resistência ao impacto a baixa temperatura (-20°C) trouxe pequenas melhoras no resultado do PP12 puro e somente em alguns casos como mostra a Figura 4.26.

Para a adição de 10% de elastômero no PP12, verificou-se que PAO2 e EOC2 não alteraram o desempenho do PP12. Em contra-partida, os elastômeros EOC1, EOC3 e PAO1 reduziram a resistência ao impacto do PP12 puro. Para adição de 20% em peso de elastômero, verificou-se um aumento aproximadamente 150% para os elastômeros EOC1 e EOC2 e piora de resistência ao impacto para PAO1, PAO2 e EOC3.

Para o caso dos elastômeros base etileno, mais uma vez verificou-se que a situação ótima de resistência ao impacto, agora a baixa temperatura, é elastômero com baixa densidade e razão de viscosidade também baixa que é o caso do EOC2 com razão de 0,45. Contudo se o elastômero que possui uma razão de viscosidade mais elevada (1,62) mas que possui uma densidade baixa contribui, quando adicionado em maiores teores (20%), à melhora na resistência ao impacto a -20°C, que é o caso do EOC1.

Para a temperatura de -20°C, os elastômeros base propileno não apresentaram eficiência na resistência ao impacto provavelmente devido a temperatura de transição vítrea do elastômero que é mais alta que a temperatura em que o teste foi realizado diferentemente dos elastômeros com base etileno.

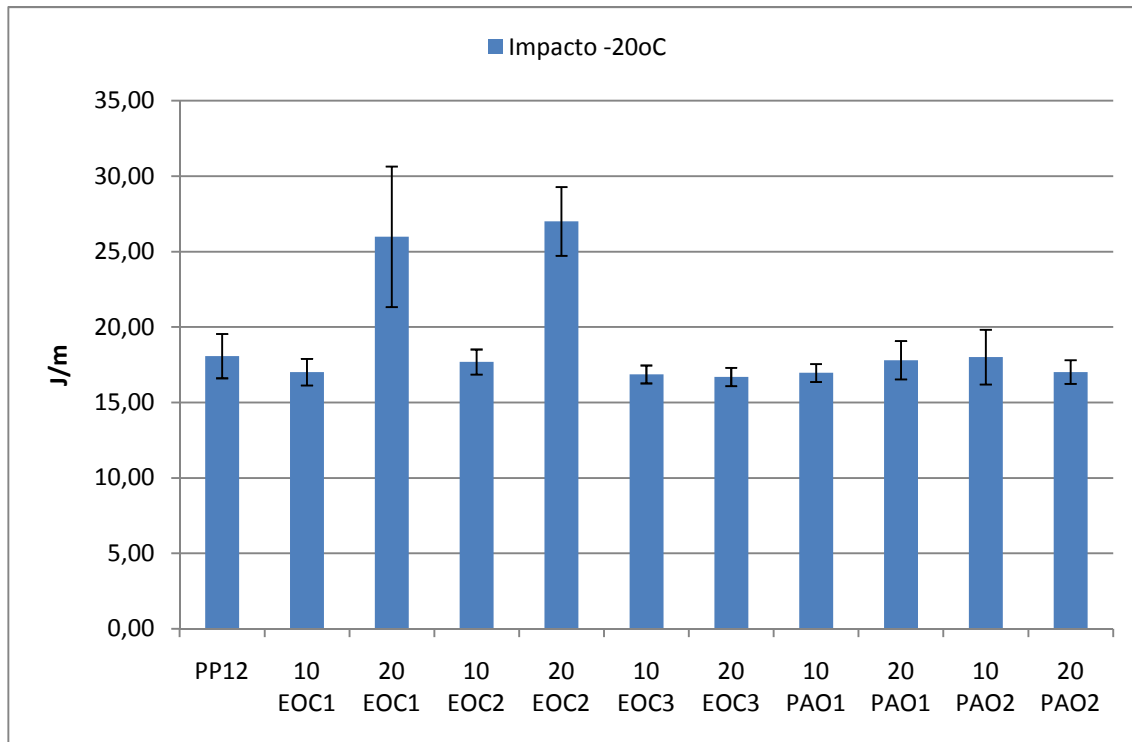


Figura 4.26 - Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod com entalhe medido a baixa temperatura ambiente (-20°C) das blendas de PP12.

4.2.4.2 Blendas de Elastômeros com PP45

A avaliação da resistência ao impacto a baixa temperatura (-20°C) trouxe pequenas melhoras no resultado do PP45 puro e somente em alguns casos como mostra a Figura 4.27.

Para a adição de 10% de elastômero no PP12, verificou-se que todos os elastômeros particularmente não tiveram efeito positivo ou negativo na resistência ao impacto a -20°C do PP 45. Para adição de 20% em peso de elastômero, verificou-se um aumento aproximadamente 158% para EOC 1 e de 121% para EOC2. Os demais elastômeros também não contribuíram positivo ou negativamente à melhora da resistência.

O melhor desempenho nas blendas com PP45 foi do EOC1 que possui uma densidade baixa porém apresenta com PP45 uma razão de viscosidade alta de 3,56. O EOC2 que também possui uma densidade baixa mas apresenta uma razão de viscosidade de 0,98 contribuiu com aumento da resistência ao

impacto a -20°C mas não tanto quanto o EOC1. E curiosamente o EOC1 possui uma T_g de -53°C versus -54°C do EOC2.

Para a temperatura de -20°C , os elastômeros base propileno também não apresentaram eficiência na resistência ao impacto.

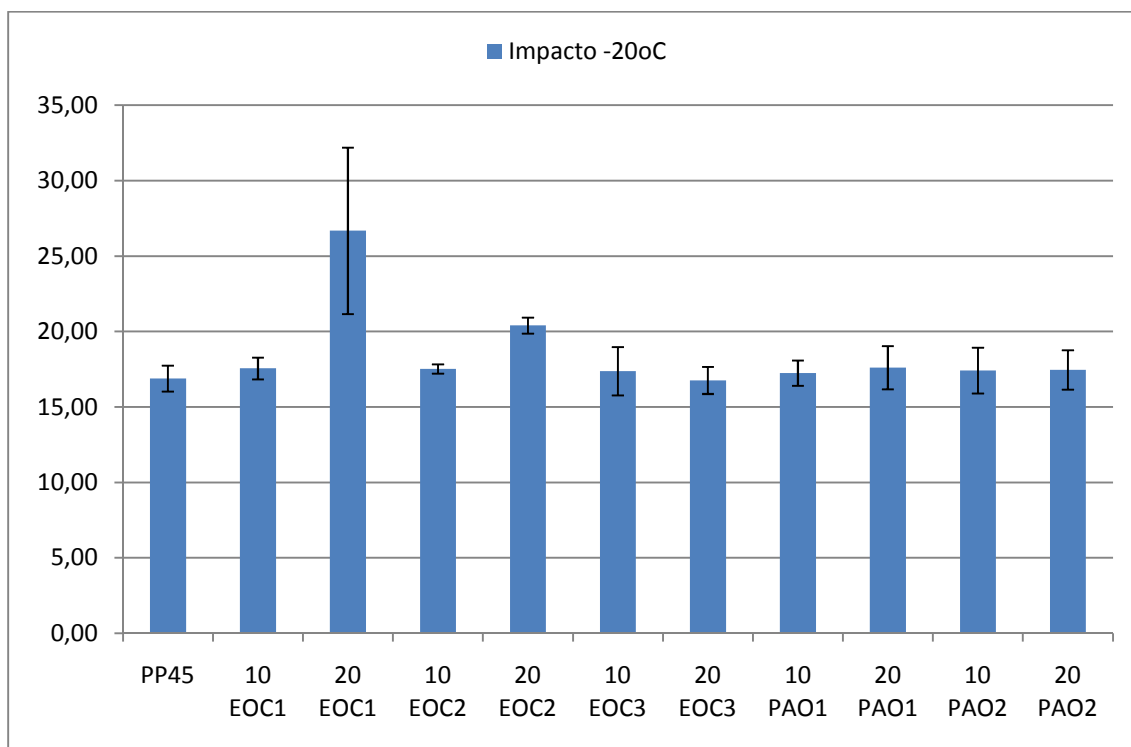


Figura 4.27- Gráfico comparativo da resistência ao impacto Izod com entalhe medido a baixa temperatura ambiente (-20°C) das blendas de PP45.

4.3 Propriedades Óticas

4.3.1 Blendas de Elastômeros com PP12

A adição de elastômero em polipropileno é sempre prejudicial à propriedade ótica da blenda especialmente no que tange a transparência.

Para os elastômeros selecionados nesse estudo nas blendas com o PP12 verificou-se um aumento de opacidade, redução de transparência, para todas elas. Verificou-se que quanto maior o conteúdo de elastômero maior a opacidade da blenda.

Analisando o teor de 10% em peso do elastômero verificamos que o elastômero base etileno EOC3 aumentou em 4% a opacidade da blenda. O

PAO1 aumentou em 18% e PAO2 em 64%. O EOC1 aumentou bastante a opacidade em 175% como se pode verificar na Figura 4.28.

Em teores de 20% em peso, os efeitos de perda de transparência foram bem maiores. Novamente o EOC3 aumentou em 32%, o que foi um valor razoável comparado aos valores de apenas 10% de outros elastômeros. EOC1 aumentou em 316%, o pior dos casos.

Analisando os dados de transparência considerando as razões de viscosidade verificamos que o melhor caso para PP12 foi o EOC3 com razão de viscosidade de 0,43. Esse desempenho corrobora com o estudo de McGirk e colaboradores [31] onde os pesquisadores concluíram que baixo valor de opacidade se obtém com baixa razão de viscosidade. Realmente para o EOC1 que apresenta uma razão de viscosidade 1,62 a opacidade foi a mais elevada entre as blendas. Porém não se pode afirmar o mesmo que McGirk e colaboradores [31] ao se considerar a resistência ao impacto onde EOC1, apesar de razão bastante elevado, contribuiu ao aumento de impacto devido a sua baixa densidade. O PAO1 que possui razão de viscosidade de 1,63 apresentou o segundo melhor desempenho que se refere à transparência contradizendo o que o estudo de McGirk e colaboradores [31] verificaram. PAO1 foi melhor na melhora da resistência ao impacto que PAO2, que possui razão de viscosidade de 0,75 assim como na transparência. Ou seja, dentre os elastômeros base propileno observamos que PAO1 em blenda com PP12 apresenta melhor relação impacto vs. transparência como mostra a Figura 4.29.

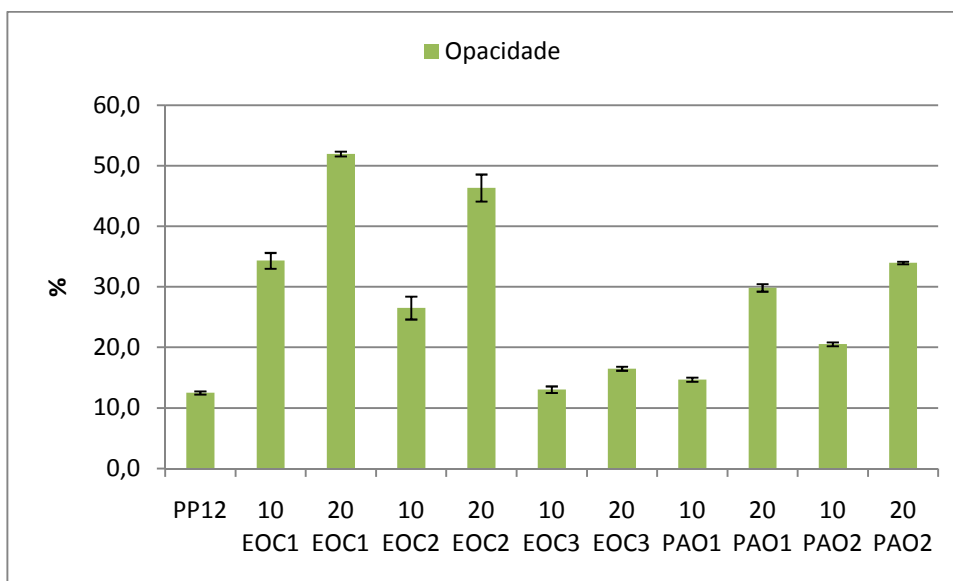


Figura 4.28 - Gráfico comparativo da opacidade obtida nas blendas com PP12.

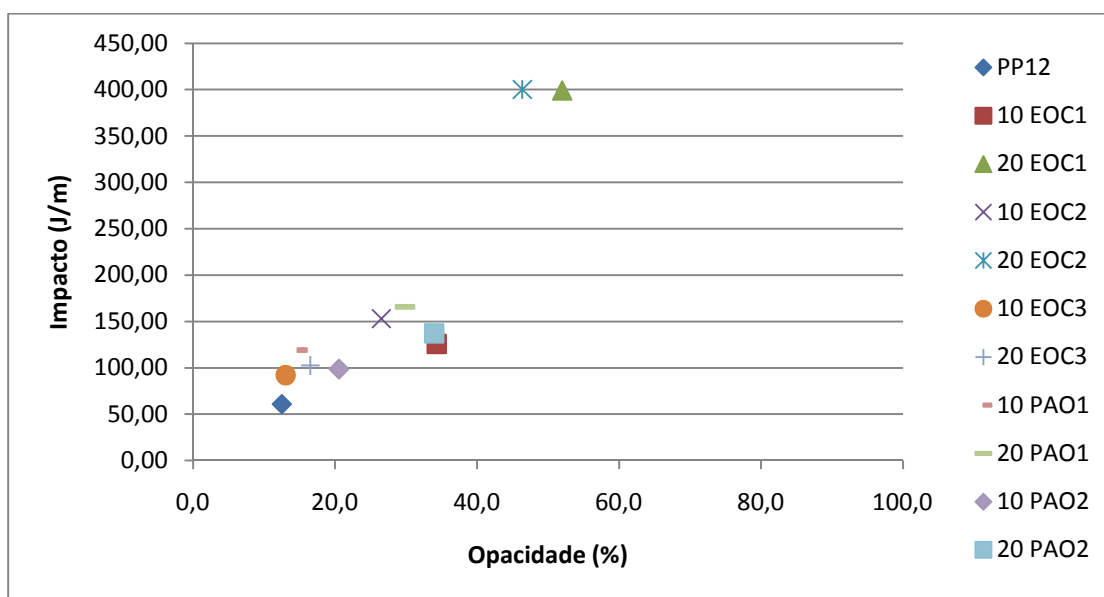


Figura 4.29 – Relação tenacidade e opacidade.

Não se verificou muita variação na transmitância das blendas com PP12 como podemos verificar na Figura 4.30. E, novamente, os elastômeros que mais prejudicaram a transmitância foram EOC1 e EOC2 em teores de 20%.

Na tabela 4.5 pode-se observar o balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP12.

Tabela 4.5 - Balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP12.

	$\Delta I/ IPP$	$\Delta O/OPP$	Balanço Tenacidade- Opacidade
PP12			
10 EOC1	1,1	1,7	0,6
20 EOC1	5,6	3,2	1,8
10 EOC2	1,5	1,1	1,3
20 EOC2	5,6	2,7	2,1
10 EOC3	0,5	0,0	11,7
20 EOC3	0,7	0,3	2,1
10 PAO1	1,0	0,2	5,4
20 PAO1	1,7	1,4	1,2
10 PAO2	0,6	0,6	1,0
20 PAO2	1,3	1,7	0,7

Analisando os dados da Tabela 4.5, quanto maior for o aumento da resistência ao impacto e menor for o $\Delta Op/Opp$ maior será a eficiência, ou seja, quanto mais próximo de zero for $\Delta Op/Opp$ melhor. Nesse caso destaque para 10% de EOC3 e 10% de PAO1. Valores interessantes foram verificados para 20% de EOC2 e EOC3.

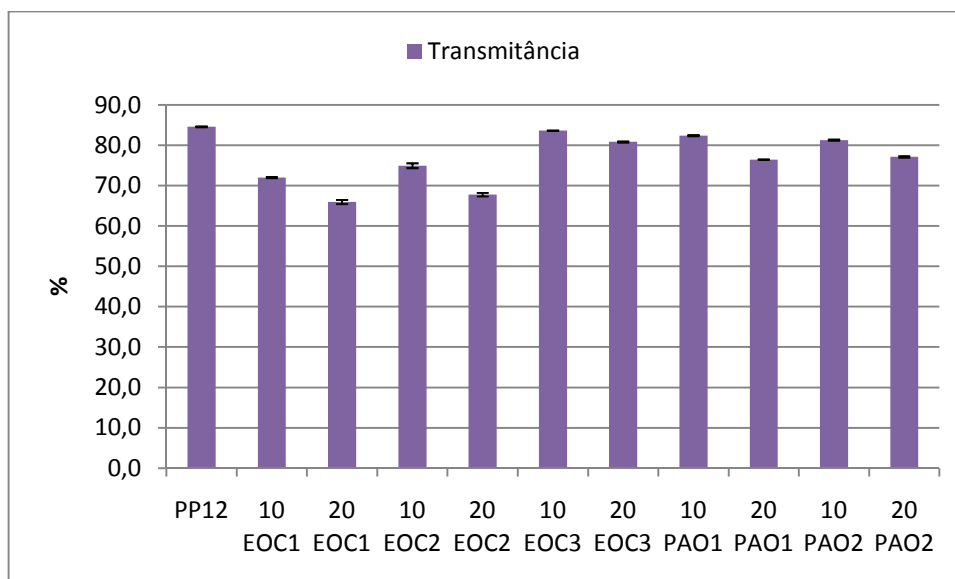


Figura 4.30 - Gráfico comparativo da transmitância obtida nas blendas com PP12.

Na Figura 4.31 observa-se a relação tenacidade e transmitância.

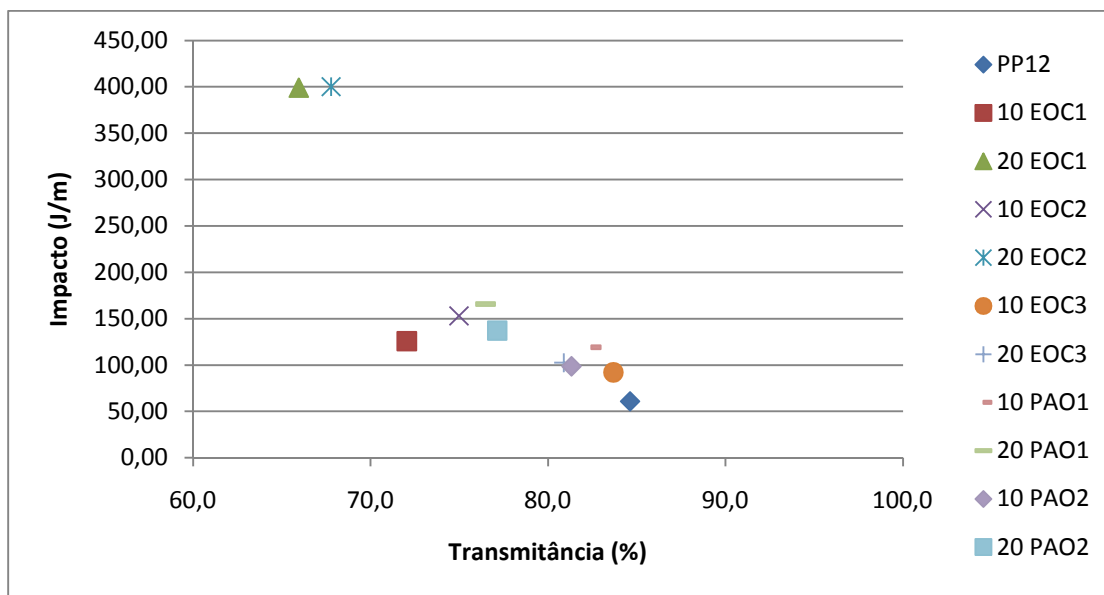


Figura 4.31 - Relação tenacidade e transmitância.

Verificou-se um comportamento bastante interessante no que diz respeito à claridade. Todos os elastômeros base propileno melhoraram a claridade do PP12 puro. Interessantemente, PAO1 em teor de 20% em peso proporcionou a maior melhora. EOC3, apesar de ser base etileno também melhorou bastante a claridade do PP12 onde aumentando o teor de 10% para 20% a claridade teve seu valor aumentado. O mesmo tinha valido para PAO1. Para EOC1 e EOC2, nos casos extremos de prejuízo de claridade, verificou que aumentando de 10% a 20% a claridade cai. O mesmo verificou-se em menor grau para PAO2 como mostra a Figura 4.32.

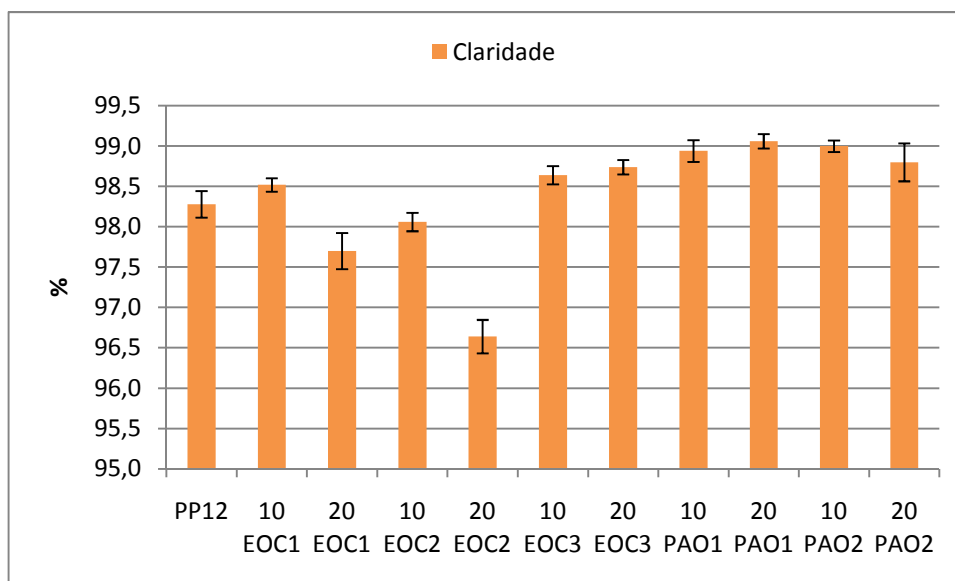


Figura 4.32 - Gráfico comparativo da claridade obtida nas blendas com PP12.

4.3.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Na avaliação opacidade agora nas blendas dos elastômeros o PP45 verificou-se, surpreendentemente, uma redução de 8% da opacidade em relação ao PP45 puro com adição de 10% em peso do EOC3. Continuando analisando quando 10% de elastômero, verificou-se igual de opacidade de 151% para os elastômeros PAO1 e PAO2. EOC2 aumento em 187% e o mais prejudicial em 10% de teor foi o mais uma vez o EOC1 com 308% como mostra a Figura 4.33.

Em teores de 20% em peso, o EOC1 continua sendo o mais prejudicial à opacidade. O EOC3 em teor de 20% praticamente não alterou a opacidade aumentando em 104%. PAO2 apresentou um aumento de 143% enquanto que o PAO1 237%. Aqui podemos avaliar essa diferença baseados na razão de viscosidade. PP45 e PAO2 apresentam uma razão de 1,64 versus 3,58 para PP45 e PAO1. Essa diferença prejudicou a transparência da blenda.

EOC1 e PP45 apresentam uma razão de viscosidade bastante elevada (3,56) e isso impactou negativamente na propriedade ótica de transparência. Dentre densidades iguais e baixas para os elastômeros EOC1 e EOC2, verificou-se que o EOC2 que possui razão de viscosidade de 0,98 prejudica

menos a transparência e contribui melhor ao impacto que EOC1 com 3,56 de razão.

Ao avaliarmos impacto e transparência, EOC3 apesar da transparência muito boa apresenta o pior impacto de todos os elastômeros estudados, verificamos que PAO2 apresenta opacidade razoável assim como resistência ao impacto a temperatura ambiente. Lembrando que PAO2 possui razão de viscosidade de 1,64.

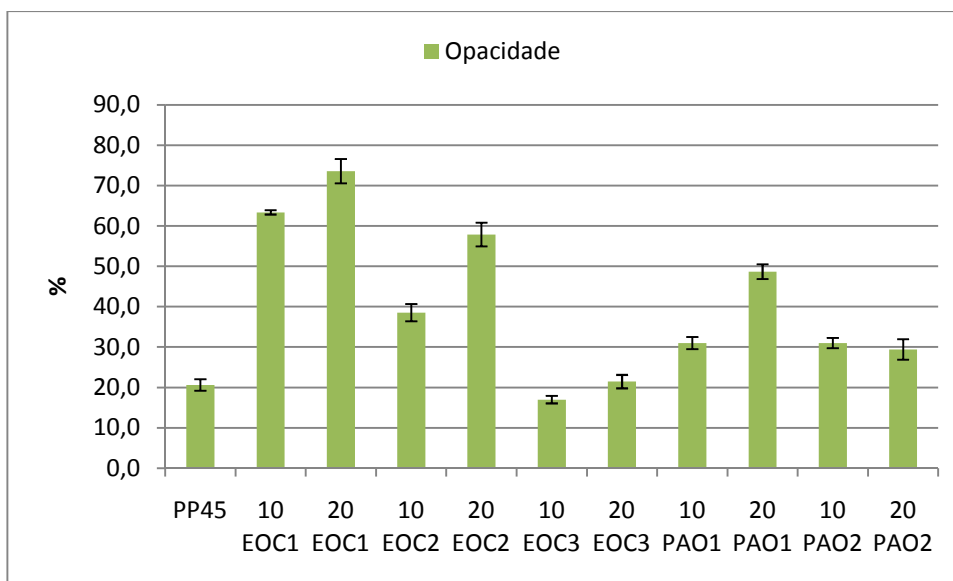


Figura 4.33 - Gráfico comparativo da opacidade obtida nas blendas com PP45.

A Figura 4.34 mostra a relação tenacidade e opacidade.

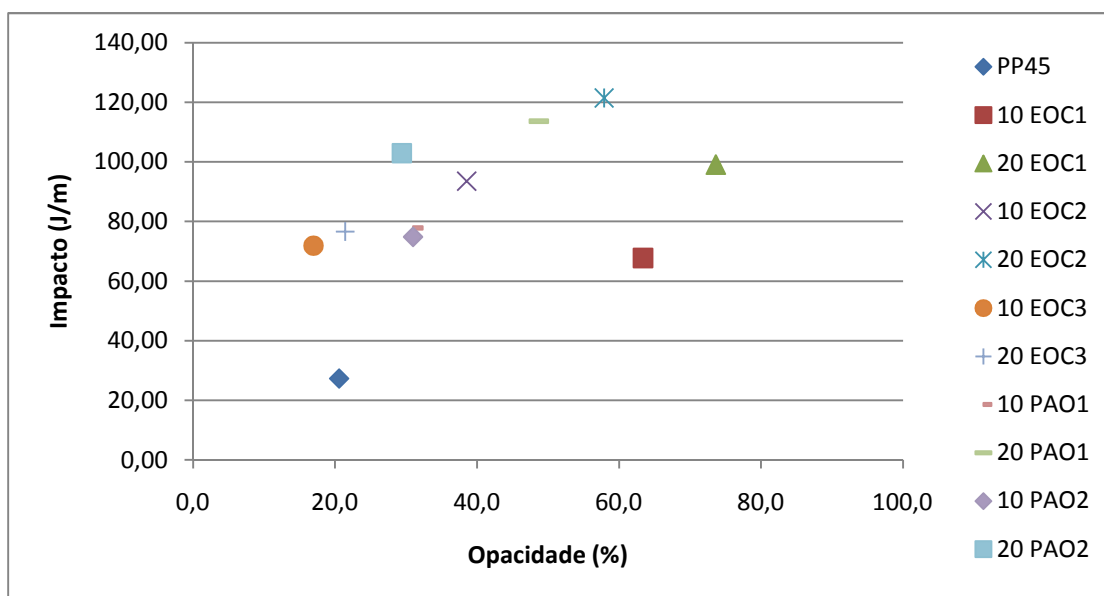


Figura 4.34 – Relação tenacidade e opacidade.

Na tabela 4.6 pode-se observar o balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP45. Destaque para os elastômeros base propileno.

Tabela 4.6 - Balanço tenacidade- opacidade das blendas do PP45.

	$\Delta I/ IPP$	$\Delta O/ OPP$	Balanço Tenacidade- Opacidade
PP45			
10 EOC1	1,5	2,1	0,7
20 EOC1	2,6	2,6	1,0
10 EOC2	2,4	0,9	2,8
20 EOC2	3,4	1,8	1,9
10 EOC3	1,6	-0,2	-9,3
20 EOC3	1,8	0,0	43,3
10 PAO1	1,8	0,5	3,6
20 PAO1	3,2	1,4	2,3
10 PAO2	1,7	0,5	3,4
20 PAO2	2,8	0,4	6,5

Também não verificou-se muita variação na transmitância das blendas com PP45 como podemos verificar na figura 4.35. E, novamente, os elastômeros que mais prejudicaram a transmitância foram EOC1 e EOC2 em teores de 20%.

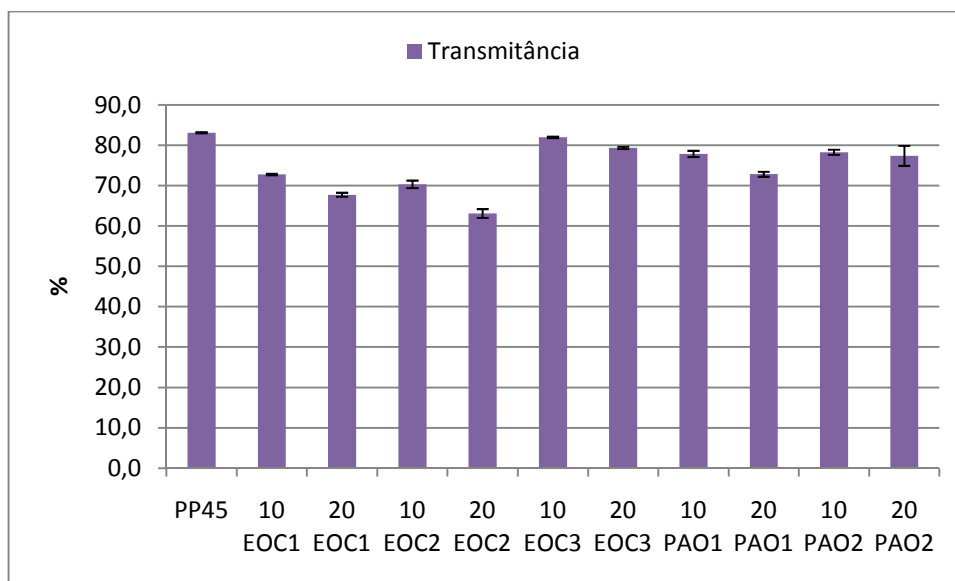


Figura 4.35 - Gráfico comparativo da transmitância obtida nas blendas com PP45.

O mesmo comportamento interessante que vimos nas blendas com PP12 e sua claridade observamos com o PP45. Todos os elastômeros base propileno melhoraram a claridade do PP45 puro. Porém PAO1 e PAO2 em teor de 20% em peso reduziram a claridade diferentemente do que vimos com o PP12. EOC3, apesar de ser base etileno também melhorou a claridade do PP45.

Para EOC1 verificamos que a adição de 10% melhora a claridade do PP45 puro. Porém 20% reduziu a valores inferiores ao PP45 puro. No caso do EOC2, para 10% e 20% ambos são maiores que PP45 puro porém o aumento do teor de elastômero prejudica a claridade como mostra a Figura 4.36.

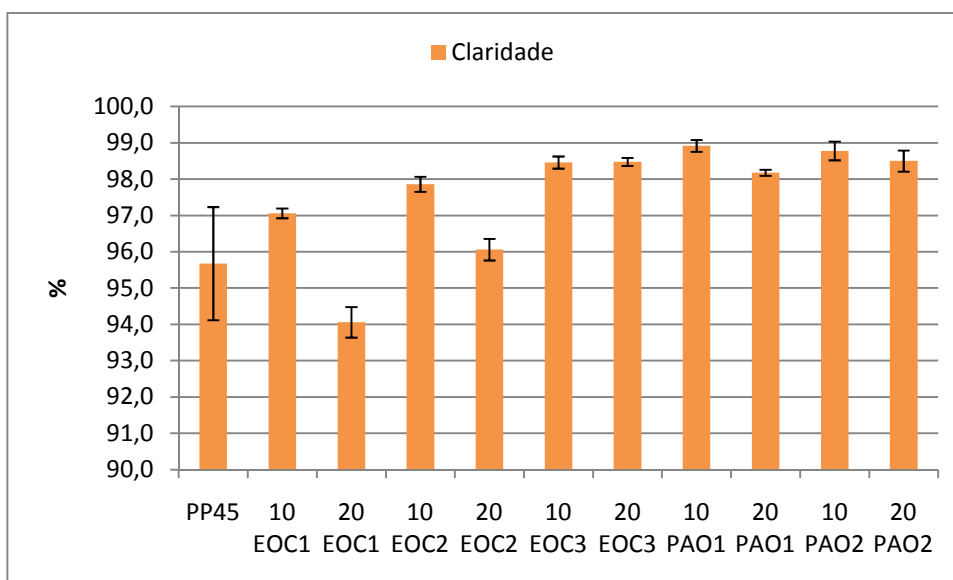


Figura 4.36 -Gráfico comparativo da claridade obtida nas blendas com PP45.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma morfologia de matriz de PP/ partícula de elastômero dispersa que foi bastante relatada em estudos prévios [4, 5, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 30].

4.4.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Baseados nos melhores resultados de resistência ao impacto a temperatura ambiente e, juntamente com a razão de viscosidade de 0,45, verificamos na Figura 4.37 como ficou a dispersão da fase elastomérica EOC2 dispersa na matriz de PP.

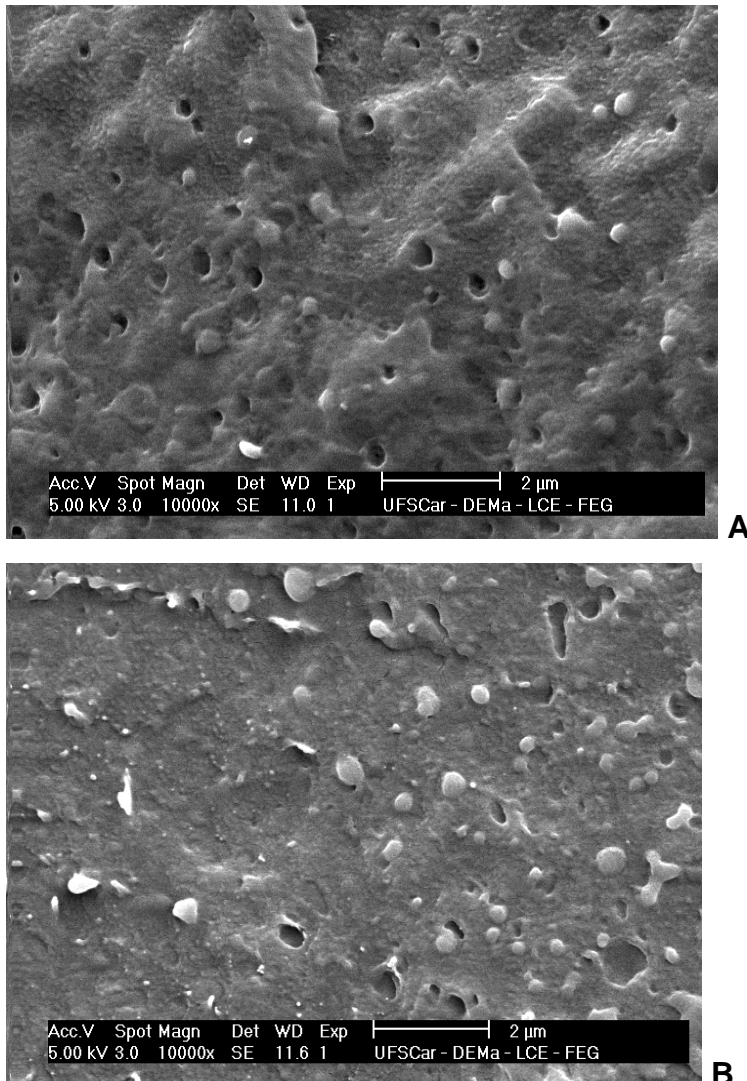
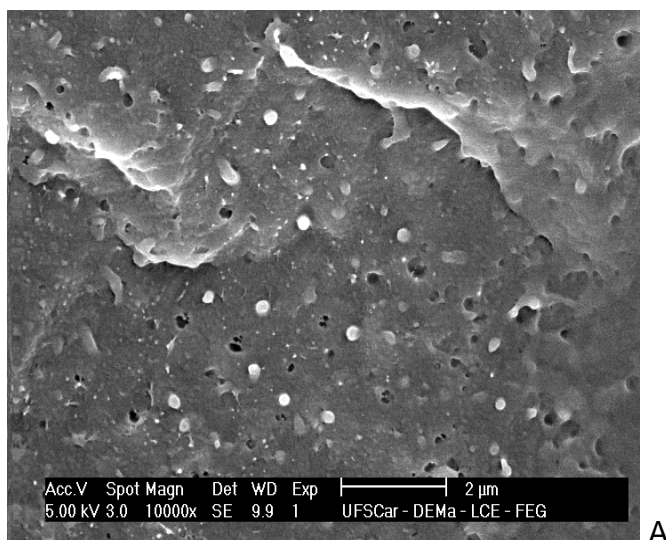


Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC2 com A) 10% em peso EOC2; B) 20% em peso EOC2.

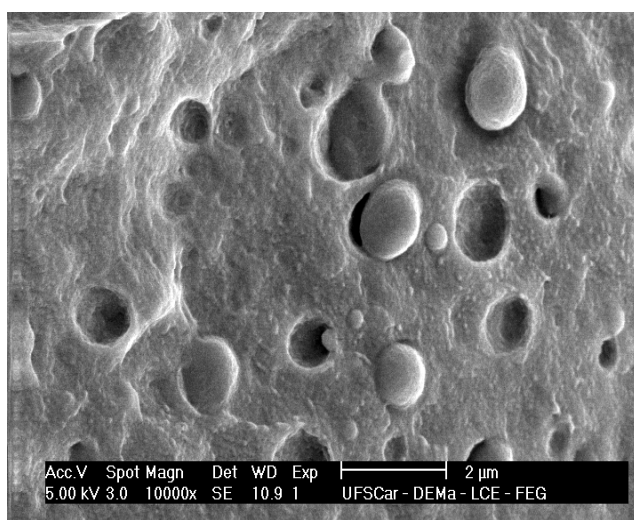
Os resultados obtidos da transparência não foram os ideais para essas blendas. Com uma análise qualitativa do tamanho de partícula que obtivemos para essas duas blendas verificamos que o tamanho não variou muito quando o teor de elastômero passou de 10% de EOC2 para 20%.

Com a Figura 4.38 pode se ter uma idéia de uma média do tamanho das partículas obtida somente pela observação das imagens.

A boa resistência ao impacto do EOC1 no PP12, que apesar de ser o caso extremo de prejuízo à transparência, com razão de viscosidade de 1,62 e mostrado na Figura 4.38.



A



B

Figura 4.38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC1 com A) 10% em peso EOC1; B) 20% em peso EOC1.

As partículas dispersas estavam em tamanho considerado a média dentre todos os tamanhos de todas as blendas estudadas. Contudo quando o teor de elastômero passou a 20% o tamanho da partícula chegou a 1,5 μm , o maior tamanho de partícula que obtivemos nesse estudo.

Nas blendas com elastômeros base propileno, verificou-se uma maior dificuldade de visualizar os elastômeros na matriz de PP como mostra a Figura 4.39. O elastômero PAO1 com razão de viscosidade de 1,63 e melhor resistência ao impacto dentre essa classe, apresentou uma morfologia de fases onde o tamanho de partículas apresentou maior dispersão de tamanhos e, em geral, as partículas eram maiores que com PAO2 conforme as Figuras 4.39 e 4.40. Verificou-se um pequeno aumento de tamanho das partículas quando passou-se de 10% a 20% em teor.

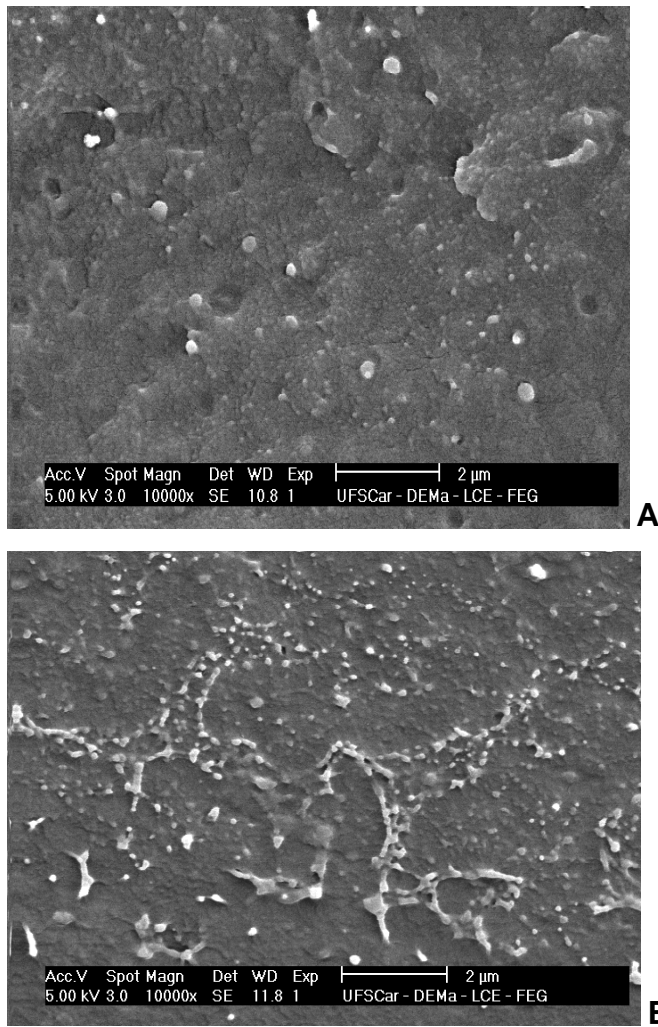


Figura 4.39 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ PAO1 com A) 10% em peso PAO1; B) 20% em peso PAO1.

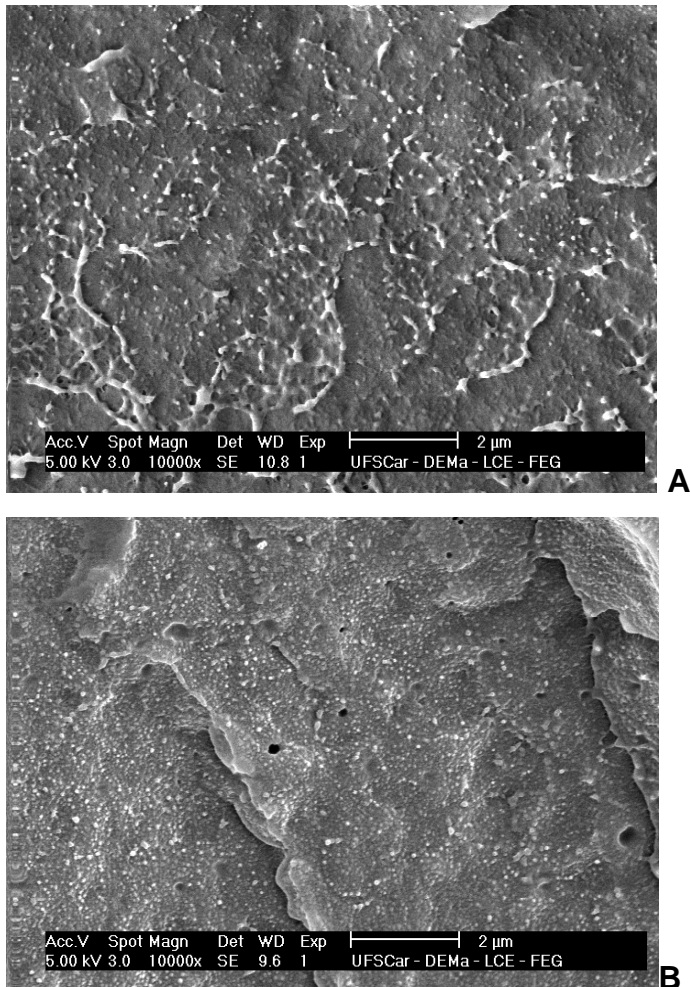


Figura 4.40 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ PAO2 com A) 10% em peso PAO2; B) 20% em peso PAO2.

Para o caso da melhor transparência que pode ser vista na Figura 4.41 obtida nas blendas de EOC3 com PP12, verificou-se uma boa dispersão da fase elastomérica na matriz com um tamanho de partícula que não se diferenciou tanto dos outros elastômeros com, inclusive, evidências de coalescimento. O que se verificou nesse caso foi uma pouca variação do tamanho das partículas.

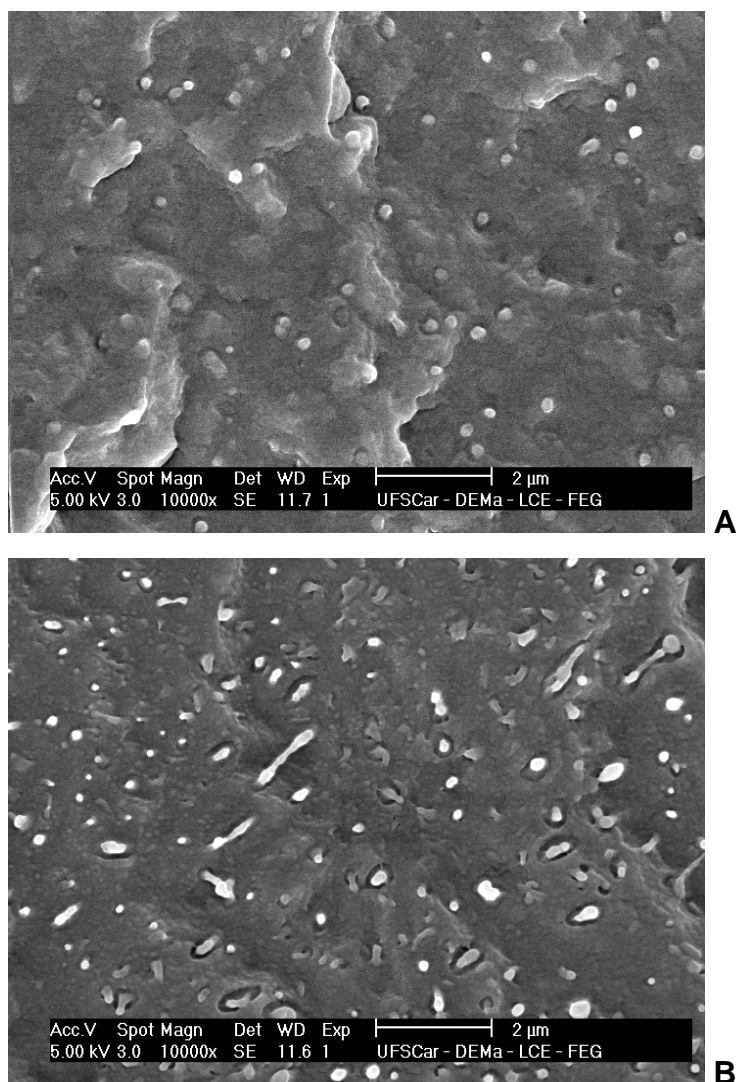


Figura 4.41 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP12/ EOC3 com A) 10% em peso EOC3; B) 20% em peso EOC3.

A Tabela 4.7 mostra tamanhos de partículas obtidos apenas por observação das imagens.

Tabela 4.7 - Tamanho de partícula obtido na observação qualitativa das imagens de MEV para blendas com PP12.

Elastômero	EOC 1	EOC 2	EOC 3	PAO 1	PAO 2
MEV Tamanho de Partícula (nm)					
10% elastômero	310-430	250-450	150-140	140-300	65-120
20% elastômero	1120-1450	100-500	200-280	250-400	65-200

Estudos prévios informam que ocorre um aumento do tamanho dos domínios da fase elastomérica com o aumento de seu teor na blenda [5]. Para esse estudo em particular, observamos que isso foi válido para EOC1, EOC3 e PAO1. EOC1 e PAO1 apresentam uma razão de viscosidade muito similar com o PP12. Contudo isso não é válido para EOC3. No estudo de Fasce e colaboradores [14] foi verificado o mesmo e além disso, observou-se que ocorre uma maior dispersão de tamanho de partícula com aumento de elastômero. Nesse caso uma avaliação mais quantitativa, usando técnicas específicas de medição de tamanho de partículas, fosse mais adequadas para alguma conclusão. De qualquer forma se encontra estudos que afirmam o contrário como o estudo de Mc Nally [15].

Segundo estudo de Yokohama e colaboradores [9] o tamanho das partículas descrece com o aumento da massa molar do elastômero EPR ou EBR. Não foi possível observar esse comportamento com os dados desse estudo.

Esse estudo corroborou com o estudo de Kontopoulou [12] que afirma que à altas razões de viscosidade (9,2 e 5,6 para o caso do estudo) não ocorre o fenômeno de coalescência conforme aumenta-se o conteúdo de elastômero. A coalescência foi verificada nesse estudo e as razões de viscosidade eram baixas comparadas ao estudo de Kontopoulou.

4.4.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Analisando a morfologia das fases segundo a melhor resistência ao impacto a temperatura ambiente observou-se que no caso do EOC2 o aumento no teor de elastômero provocou um aumento do tamanho de partícula devido à coalescência. Verificou-se uma dispersão grande de tamanho de partícula quando o teor de EOC2 passou a 20%.

No caso do PAO1 e PAO2 não observou-se essa relação de aumento de conteúdo de elastômero conduzindo a aumento da partícula.

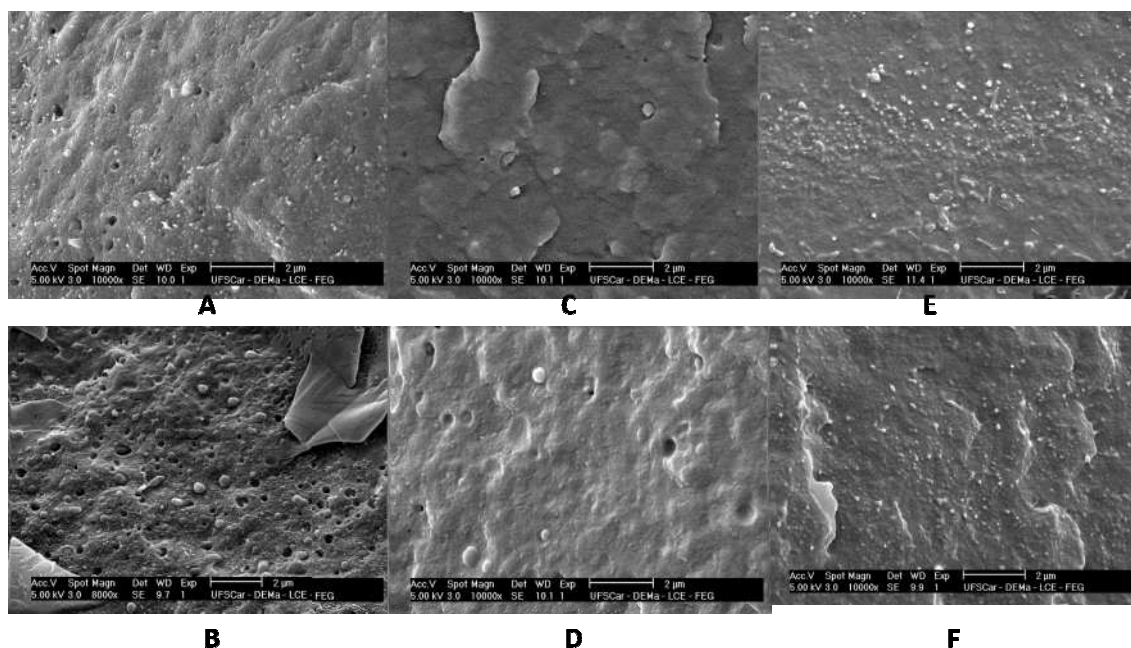


Figura 4.42- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC2; B) 20% EOC2; C) 10% PAO1; D) 20% PAO1; E) 10% PAO2 e F) 20% PAO2 .

Aparentemente percebe-se que PAO1 apresentou uma maior dispersão no tamanho de partículas que PAO2 o que pode-se relacionar à razão de viscosidade maior do PAO1 (3,58) versus PAO2 (1,64). Interessantemente, PAO2 apresentou melhor transparência que PAO1. A Figura 4.42 mostra as imagens.

Apesar do desempenho de resistência ao impacto do elastômero EOC3 não ter sido muito bom comparado aos demais, verificou-se propriedades óticas interessantes, com destaque à transparência. Conforme foi discutido, quando adicionado 10% do EOC3 o valor de opacidade reduziu comparado PP45 puro. Não se pode afirmar que aumentando o teor de elastômero aumentou-se o tamanho de partícula uma vez que a dispersão não se ampliou consideravelmente. Talvez uma coalescência tenha ocorrido como pode-se verificar na Figura 4.43.

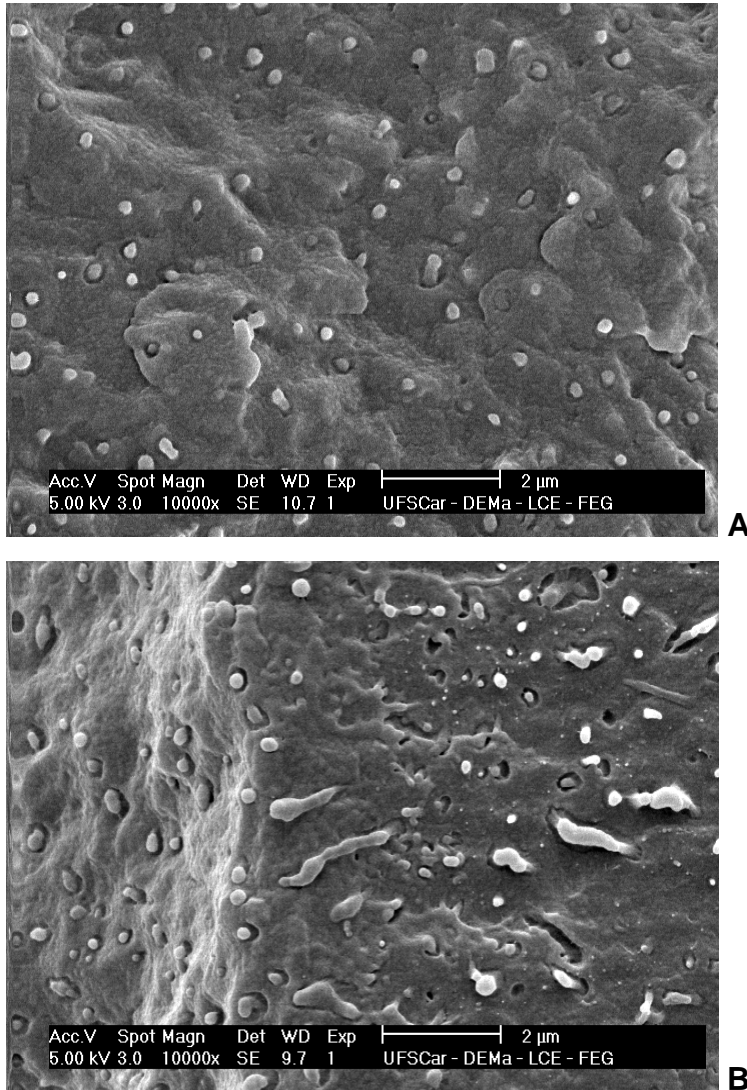


Figura 4.43 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC3; B) 20% EOC3.

Os maiores tamanhos de partículas nas blendas com PP45 foram obtidos com o EOC1 que apresenta razão de viscosidade de 3,56. Verificou-se que com aumento de 10% para 20% no teor em peso do EOC1 as menores partículas coalesceram em partículas maiores. Essa dispersão colabora com uma transparência prejudicada como mostra a Figura 4.44.

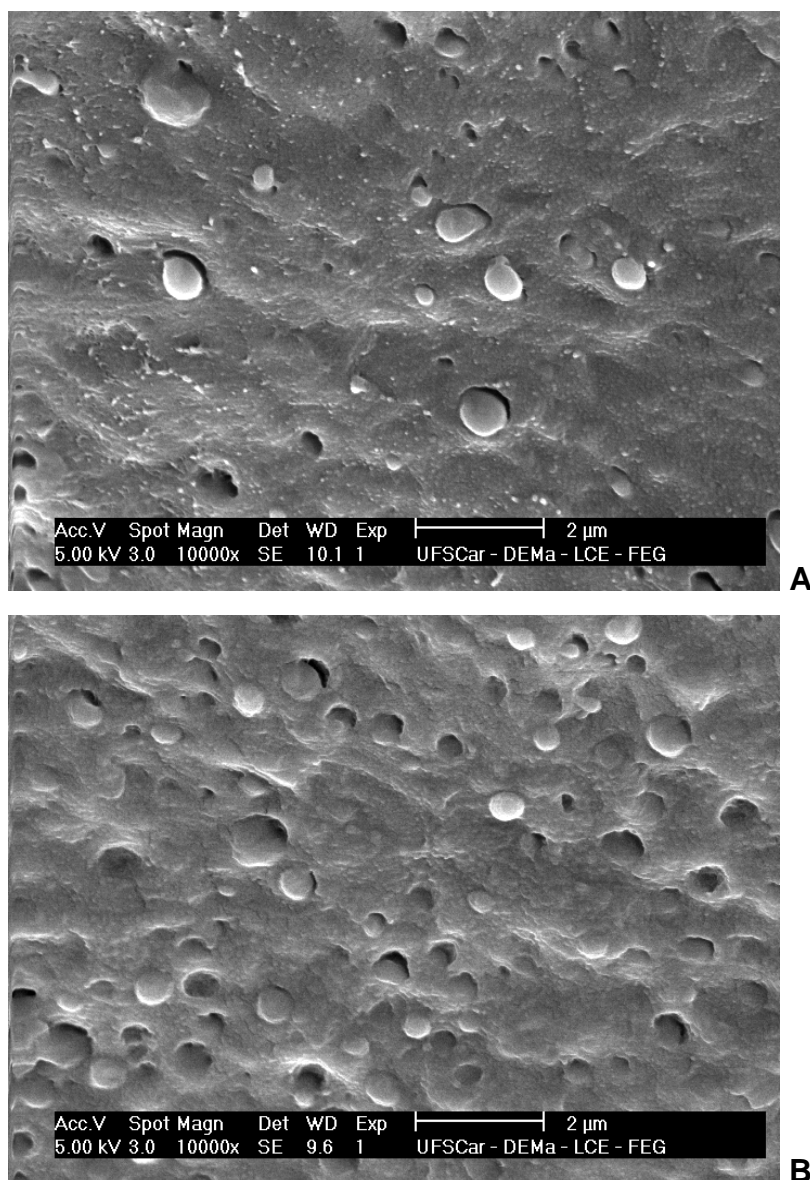


Figura 4.44 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as blendas de PP45 com: A) 10% EOC1; B) 20% EOC1.

A Tabela 4.8 mostra tamanhos de partículas obtidos apenas por observação das imagens.

Tabela 4.8 - Tamanho de partícula obtido na observação qualitativa das imagens de MEV para blendas com PP45.

Elastômero	EOC 1	EOC 2	EOC 3	PAO 1	PAO 2
MEV Tamanho de Partícula (nm)					
10% elastômero	260 - 650	100 - 280	200-260	140-370	178-206
20% elastômero	450 - 650	160-750	150-200	160-370	94-180

Baseados também na afirmativa de estudos prévios que informam que ocorre um aumento do tamanho dos domínios da fase elastomérica com o aumento de seu teor na blenda [5] temos que para o caso de blendas com PP45 só se observou aumento para EOC2.

Segundo estudo de Yokohama e colaboradores [9] o tamanho das partículas descrece com o aumento da massa molar do elastômero EPR ou EBR. Não foi possível observar esse comportamento com os dados desse estudo.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.5.1 Comportamento de Fusão

Foram analisados os comportamentos de fusão dos polipropilenos puros e suas blendas com intuito de verificar se há alguma modificação quando o elastômero adicionado em 10% e 20% ao PP.

4.5.1.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Na Figura 4.45 verificamos o comparativo do PP12 puro e suas blendas com os elastômeros EOC durante o aquecimento. Com a curva de PP12 puro também verificamos os dois picos característicos de um polipropileno randômico uma vez que contém uma parcela de comonômero.

Verificou-se com PP 12 o mesmo que verificamos com PP45, ou seja, comportamento muito similar do EOC1 e EOC2 quando são adicionados ao PP45. Ocorre um leve pico à ~ 66°C tanto com 10% quanto com 20%. EOC1 e EOC2 possuem a mesma densidade e, conseqüentemente, o mesmo conteúdo de comonômero octeno. Com o elastômero EOC3 verifica-se um pico a ~101°C em menor grau quando seu teor é 10% e em maior grau quando seu teor é 20%. O EOC3 possui densidade maior que EOC1 e EOC2, menor conteúdo de octeno e portanto maior conteúdo de etileno o que “diferencia”

mais o elastômero do polipropileno e tem-se destacado suas curvas de fusão. Uma das hipóteses para esses fracionamentos é que para EOC1 e EOC2 tem-se mais um indício de maior miscibilidade, nesses teores, com o PP12 do que EOC3. Verifica-se o mesmo abaulamento verificado com PP45 agora com PP12 quando o teor de EOC3 passa de 10% para 20%.

Na Figura 4.46 tem-se o comportamento de fusão dos elastômeros puros. Pode-se observar uma comportamento bastante distinto do EOC3 que acabou se mostrando também nas blendas. O EOC3 é o elastômero mais cristalino de todos os utilizados nesse estudo.

Em seguida temos as curvas de aquecimento do PP12 com os elastômeros base propileno (PAO1 e PAO2) nos teores de 10% e 20% em peso como mostra a Figura 4.47.

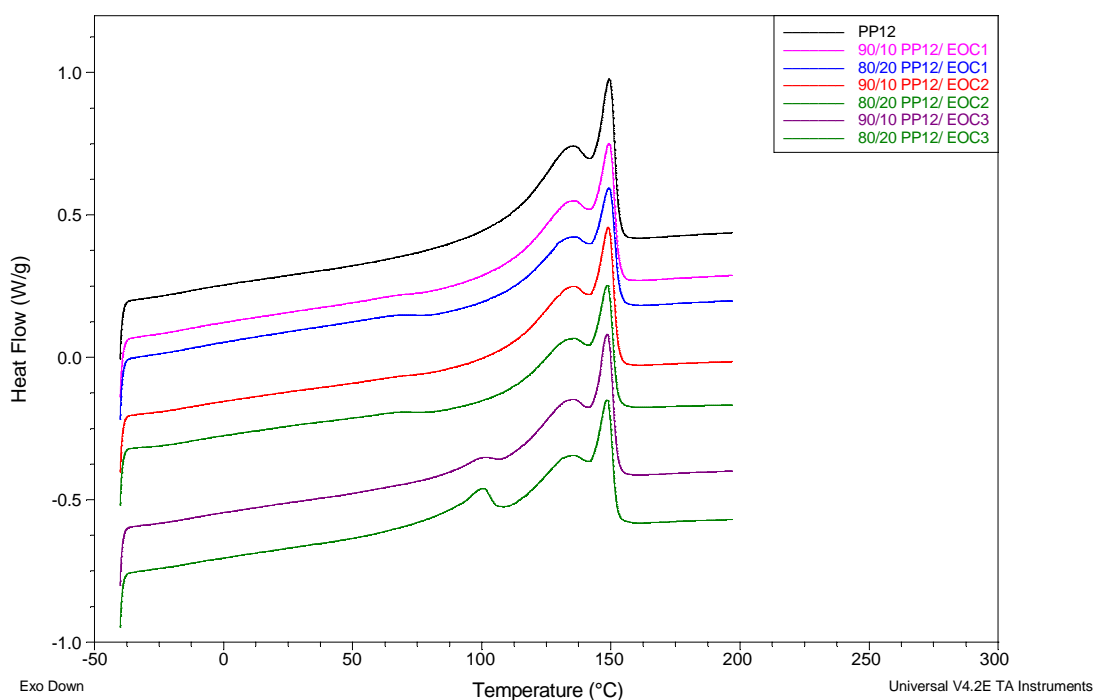


Figura 4.45 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP12 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base etileno EOC.

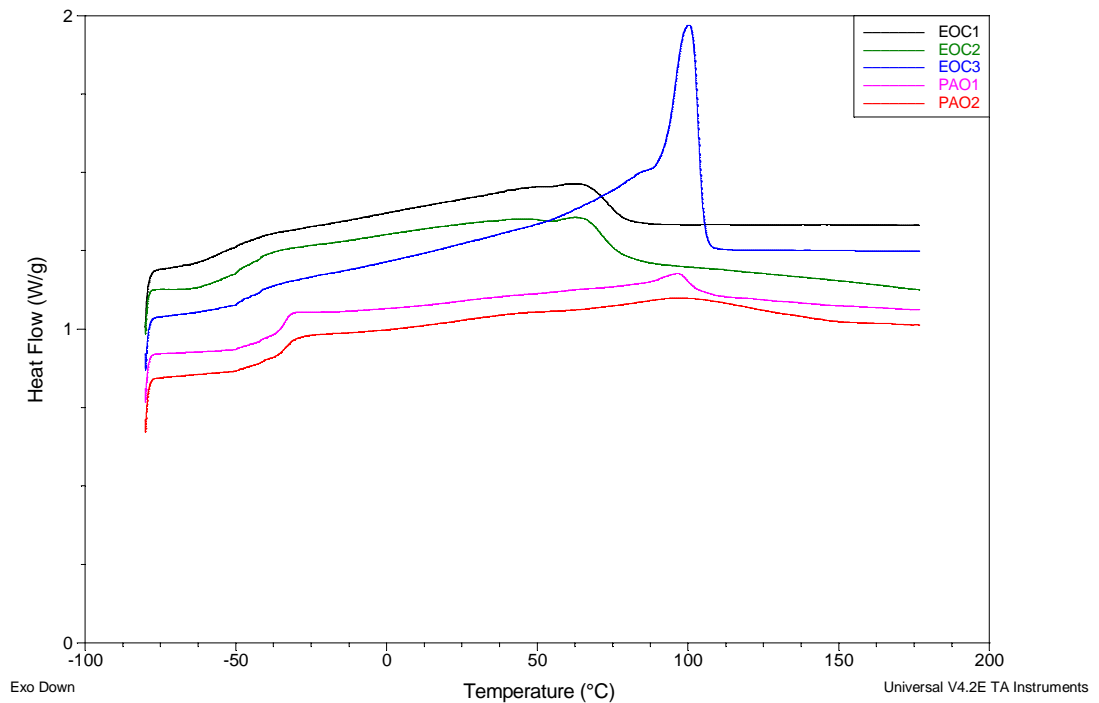


Figura 4.46 - Curva de aquecimento dos elastômeros

Também verificou-se que as curvas de aquecimento do PP12 puro e de suas blendas com elastômeros base propileno PAO1 e PAO2 nos teores de 10% e 20% em peso são muito similares. Apenas observamos para o elastômero PAO1 em teor mais alto de 20% um pequeno pico a 101°C. Essa similaridade da curva é um indício de que PP45 e PAO1 e PAO2 possam ser miscíveis ou parcialmente miscíveis no teor utilizado nesse estudo. Estudos de miscibilidade mais aprofundados devem ser conduzidos para esclarecimento.

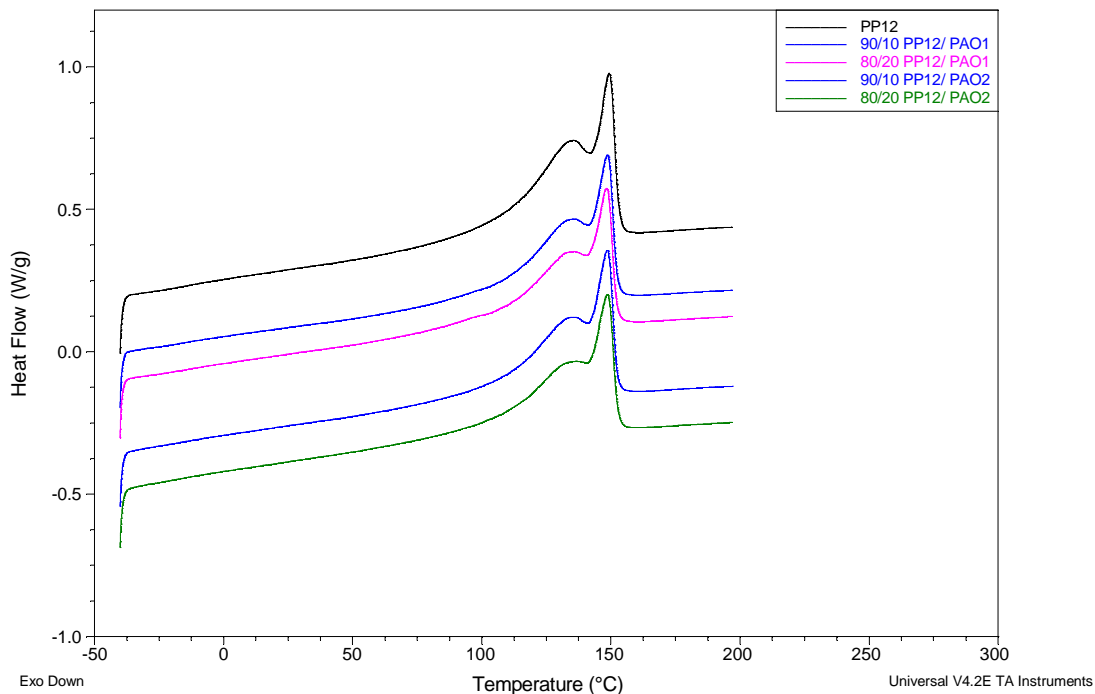


Figura 4.47 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP12 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base propileno PAO.

4.5.1.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Foram analisados os comportamentos de fusão dos polipropilenos puros e suas blendas com intuito de verificar se há alguma modificação quando o elastômero adicionado em 10% e 20% ao PP.

Na Figura 4.48 verificamos o comparativo do PP45 puro e suas blendas com os elastômeros EOC durante o aquecimento. Com a curva de PP45 puro verificamos os dois picos característicos de um polipropileno randômico uma vez que contém uma parcela de comonômero.

Verificou-se um comportamento muito similar do EOC1 e EOC2 quando são adicionados ao PP45. Ocorre um leve pico à ~ 66°C tanto com 10% quanto com 20%. EOC1 e EOC2 possuem a mesma densidade e,

conseqüentemente, o mesmo conteúdo de comonômero octeno. Com o elastômero EOC3 verificou-se um pico a $\sim 101^{\circ}\text{C}$ em menor grau quando seu teor é 10% e em maior grau quando seu teor é 20%. O EOC3 possui densidade maior que EOC1 e EOC2, menor conteúdo de octeno e portanto maior conteúdo de etileno o que “diferencia” mais o elastômero do polipropileno e tem-se destacado suas curvas de fusão. Uma das hipóteses para esses fracionamentos é que para EOC1 e EOC2 tem-se uma maior miscibilidade, nesses teores, com o PP45 do que EOC3. De qualquer forma, a presença dos picos a 66°C e 101°C indicam a presença da porção cristalina do EOC [4].

O abaulamento da curva de EOC3 quando o teor de elastômero passa de 10% a 20% reflete, conforme discutido por McNally e colaboradores [15], a distribuição do tamanho do cristal e sua perfeição como uma consequência do rompimento da morfologia do cristal de PP pelo EOC.

As curvas de aquecimento com os conteúdos estudados de EOC (10 e 20%) assemelham-se aos estudos prévios realizados por exemplo por Da Silva [5] onde em baixos teores em peso os picos de elastômeros se destacam do pico do polipropileno que, no caso de Da Silva et al, era homopolímero.

Em seguida temos as curvas de aquecimento do PP45 com os elastômeros base propileno (PAO1 e PAO2) nos teores de 10% e 20% em peso como mostra a Figura 4.49.

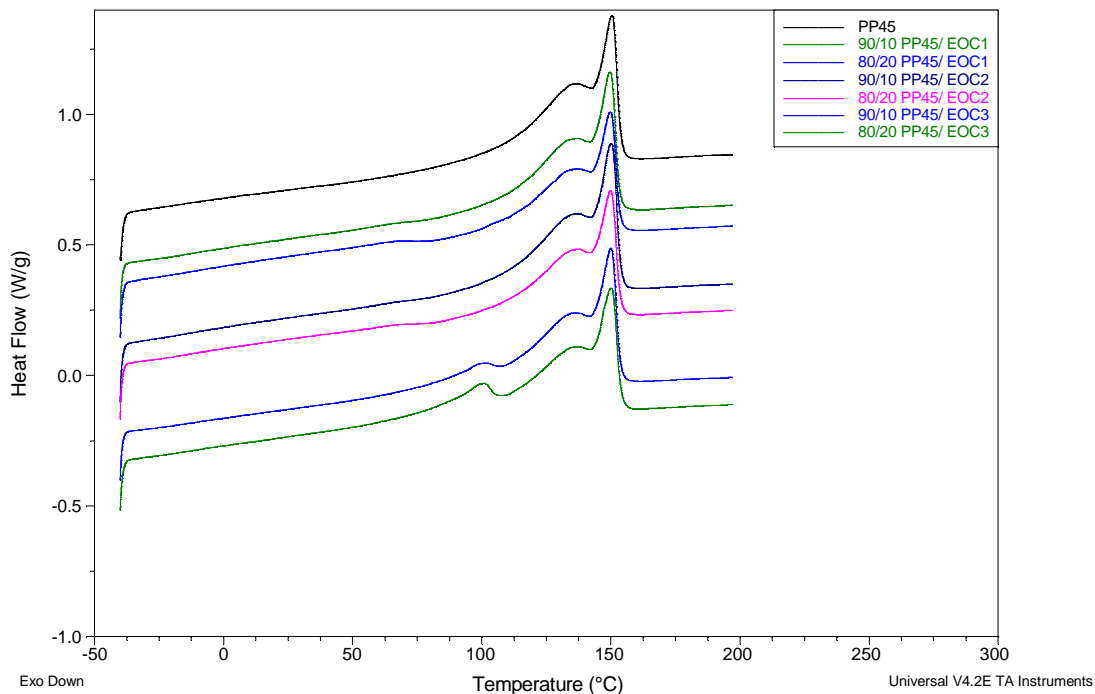


Figura 4.48 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP45 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base etileno EOC.

Verificamos que as curvas de aquecimento do PP45 puro e de suas blendas com elastômeros base propileno PAO1 e PAO2 nos teores de 10% e 20% em peso são muito similares. Apenas observamos para o elastômero PAO1 em teor mais alto de 20% um pequeno pico a 101°C. Essa similaridade da curva é um indício de que PP45 e PAO1 e PAO2 possam ser miscíveis ou parcialmente miscíveis no teor utilizado nesse estudo. Estudos de miscibilidade mais aprofundados devem ser conduzidos para esclarecimento.

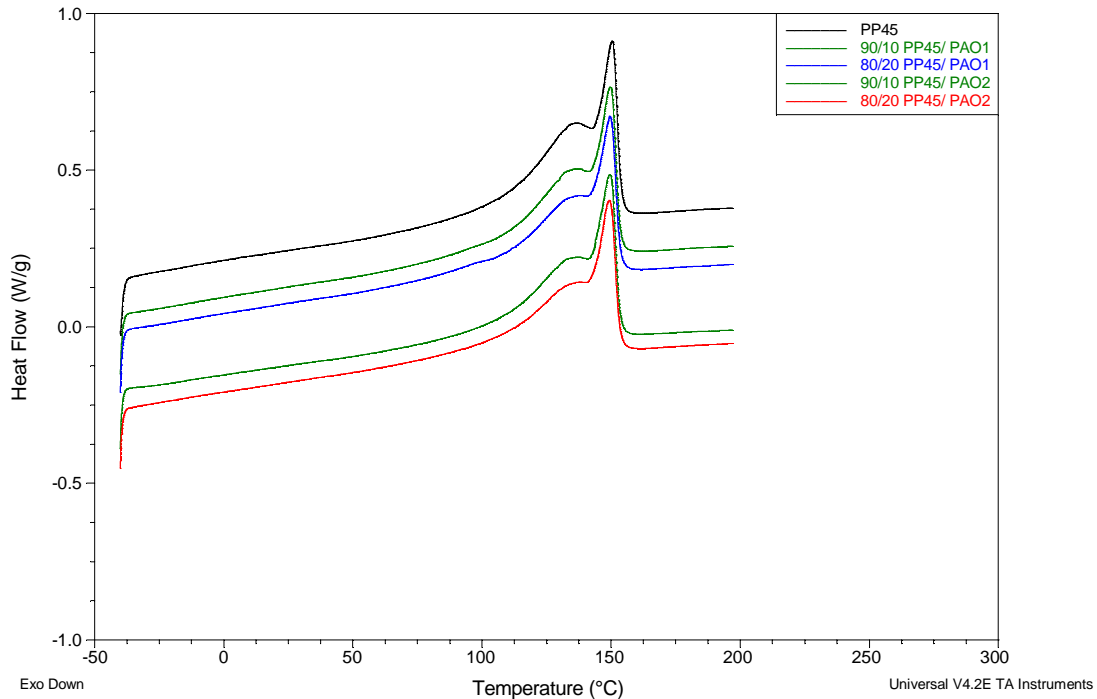


Figura 4.49 - Curva de aquecimento para avaliação do comportamento de fusão do PP45 e suas blendas de 10% e 20% em peso com os elastômeros base propileno PAO.

4.5.1.3 Cristalinidade

A temperatura de fusão e o calor de fusão foram obtidos pelo ciclo de aquecimento do DSC. O percentual de cristalinidade foi também calculado utilizando o valor de $\Delta H_f = 209$ J/g para 100% do PP homopolímero puro [4, 5, 7] e depois corrigido para o percentual correspondente de PP na blenda. O mesmo foi feito com o valor de ΔH . Todos os dados estão indicados nas Tabelas 4.9 e 4.10 para PP45 e, em seguida, para PP12.

Tabela 4.9 - Dados obtidos na curva de aquecimento do PP45 e suas blendas além das respectivas cristalinidades.

Formulação	ΔH (J/g) PP45	1° pico (°C)	2° pico (°C)	3° pico (°C)	Cristalinidade (%) PP45
PP45	97	150	136		44
90/10 PP45/ EOC1	112	150	135	64	49
80/20 PP45/ EOC1	114	150	136	68	50
90/10 PP45/ EOC2	117	150	137	66	53
80/20 PP45/ EOC2	118	150	137	68	52
90/10 PP45/ EOC3	114	150	134	101	51
80/20 PP45/ EOC3	128	150	135	101	58
90/10 PP45/ PAO1	107	150	134		48
80/20 PP45/ PAO1	114	149	137	97	51
90/10 PP45/ PAO2	102	149	135		45
80/20 PP45/ PAO2	107	149	135		46

Verificou-se que para o PP 45, em geral, o oposto do que foi verificado por Da Silva et al [4] pois as blendas apresentaram graus de cristalinidade maiores que o PP45 puro. Nesse mesmo estudo Da Silva et al comenta que a avaliação do efeito da adição do elastômero na cristalização do PP é complicada devido a sensibilidade da morfologia do PP a temperatura de cristalização. A convencional e mais comum estrutura que o PP cristaliza é a estrutura denominada α ou monoclinica. Outras formas podem ser encontradas como forma β ou hexagonal. Elastômero de polietileno apresenta célula unitária ortorrômbica e a cristalinidade desses elastômeros é afetada pelas sequencias de etileno [4]. Exceções foram verificadas para a Figura 4.50 ilustra essa diferença de cristalinidade. EOC3 é o elastômero utilizado que possui maior densidade e, portanto, menor conteúdo de comonômero octeno. Esse elastômero possui uma cristalinidade naturalmente maior que EOC2 e EOC3 e devido à sua curva de fusão característica seu dado de cristalinidade não foi considerado nessa análise. Outro ponto é que ambos possuem uma razão de viscosidade de ~ 1 em 100 rad/s valor esse obtido em reometria oscilatória. Foram os dois únicos elastômeros que apresentaram valor próximo a um para o PP45. Talvez a viscosidade similar tenha influenciado o processo de cristalização do PP. Prieto et al [13] realizaram estudo onde verificou uma

influência na cristalização do PP pela adição de elastômero correlacionando com diferença de fluidez e, conseqüentemente massas molares, entre PPs e elastômero. Nesse caso razões de viscosidade similares tenham favorecido, talvez pela maior movimentação das cadeias, a cristalização do PP randômico.

Um estudo mais aprofundado no comportamento de cristalização do PP45 e o efeito da adição de EOC3 e EOC2 nessa cristalização deveriam ser feitos para entender o que pode ter ocorrido. Essas diferenças de cristalinidade foram obtidas também no estudo Mc Nally et al [15] e o autor salientou que esse erro pode estar relacionado ao erro de medida do próprio equipamento de DSC.

Destaque pode ser dado aos elastômero PAO onde não se verificou um aumento acentuado da cristalinidade.

Conforme Da Silva et al e McNally et al [5, 15] comentaram em seus estudos, a independência do pico de fusão do PP puro e suas blendas, que também foram verificados nesse estudo tanto com PP45 quanto com PP12, sugere que a espessura da lamela do cristal é independente dos diferentes conteúdos, naturezas químicas, densidades e viscosidades dos elastômeros desse estudo. Segundo Kontopoulou et al [12] comenta que esse é um indício de ausência de qualquer interação como por exemplo co-cristalização dentro da fase de PP. Kontopoulou et al [12] observaram curvas com fracionamentos quando o conteúdo do elastômero EBC foi aumentando. Com a técnica adicional no DSC de auto-nucleação e annealing (SSA) os autores concluíram que não houve miscibilidade entre os componentes e esses deslocamentos ou fracionamentos foram atribuídos à efeitos de nucleação causados pela presença de cristais de PP durante a cristalização da fase do copolímero etileno- α -olefínico ou devido à ampla curva de fusão causada pela diferença de tamanho de cristais com distintos graus de perfeição. Nesse estudo os autores afirmam que os elastômeros prejudicam a cristalinidade da fase de PP.

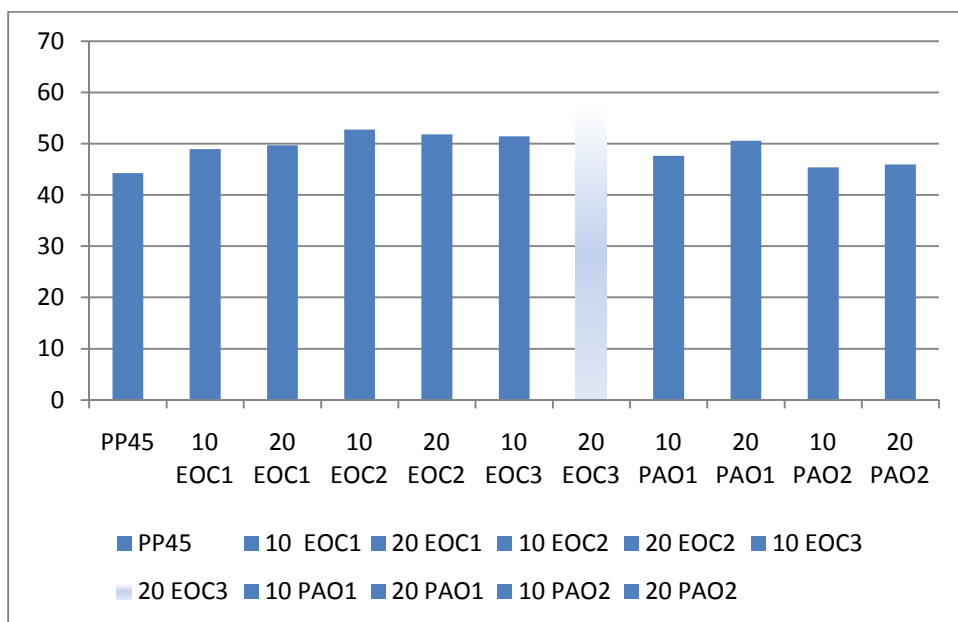


Figura 4.50 - Comparativo de cristalinidade do PP45 e suas blends.

Comportamentos similares foram verificados nas blends com PP12 como é possível verificar na Tabela 4.10 e Figura 4.51. Elastômero com maior densidade (EOC3) também foi excluído dessa análise por possuir uma cristalinidade maior.

Tabela 4.10 - Dados obtidos na curva de aquecimento do PP12 e suas blends além das respectivas cristalinidades.

Formulação	ΔH (J/g) PP12	1° pico (°C)	2° pico (°C)	3° pico (°C)	Cristalinidade (%) PP12
PP12	105	149	135		47
90/10 PP12/ EOC1	107	149	135	68	49
80/20 PP12/ EOC1	114	149	135	69	50
90/10 PP12/ EOC2	107	149	135	65	47
80/20 PP12/ EOC2	109	149	135	66	49
90/10 PP12/ EOC3	110	149	134	99	50
80/20 PP12/ EOC3	126	148	134	101	56
90/10 PP12/ PAO1	103	149	135		45
80/20 PP12/ PAO1	113	148	136	96	50
90/10 PP12/ PAO2	104	149	135		45
80/20 PP12/ PAO2	112	148,58	134,38		50

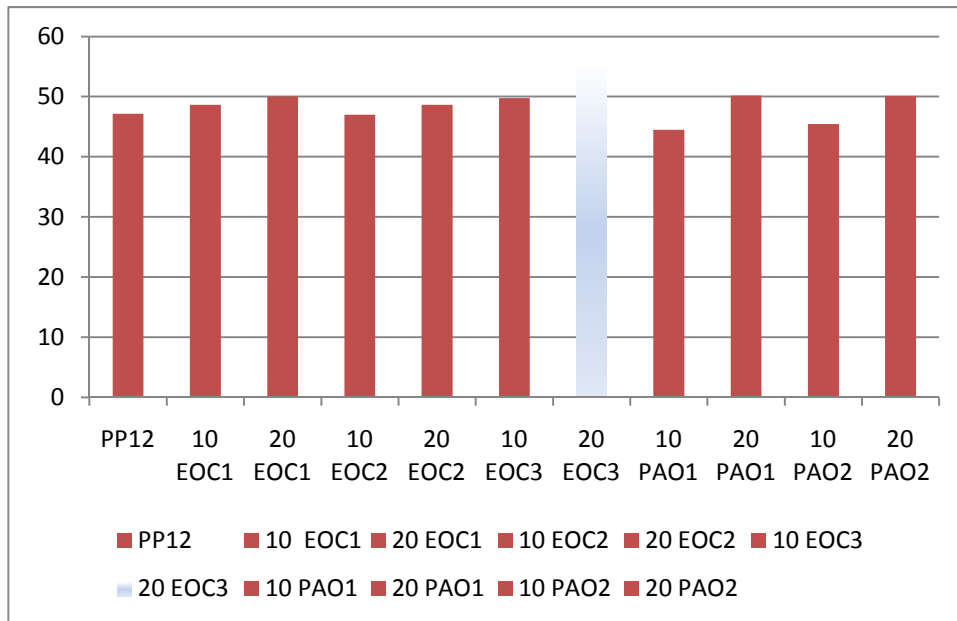


Figura 4.51 - Comparativo de cristalinidade do PP12 e suas blendas.

4.5.2 Comportamento no Resfriamento

Foram analisados os comportamentos de resfriamento e cristalização dos polipropilenos puros e suas blendas com intuito de verificar se há alguma modificação quando o elastômero adicionado em 10% e 20% ao PP.

4.5.2.1 Blendas de Elastômeros com PP12

Com o resfriamento de PP12 puro e suas blendas verificou-se uma pequena redução na temperatura de cristalização T_c de $\sim 4^\circ\text{C}$ para todas as blendas como pode ser verificado na Tabela 4.11 e Figuras 4.52 e 4.53. Prieto et al [13] verificaram uma variação na T_c somente quando o conteúdo de elastômero acima de 25%. Essa variação foi grande de $\sim 40^\circ\text{C}$, dez vezes mais. Não podemos afirmar que essa modificação é tão significativa e nesse estudo não foi analisado um conteúdo tão elevado de elastômero.

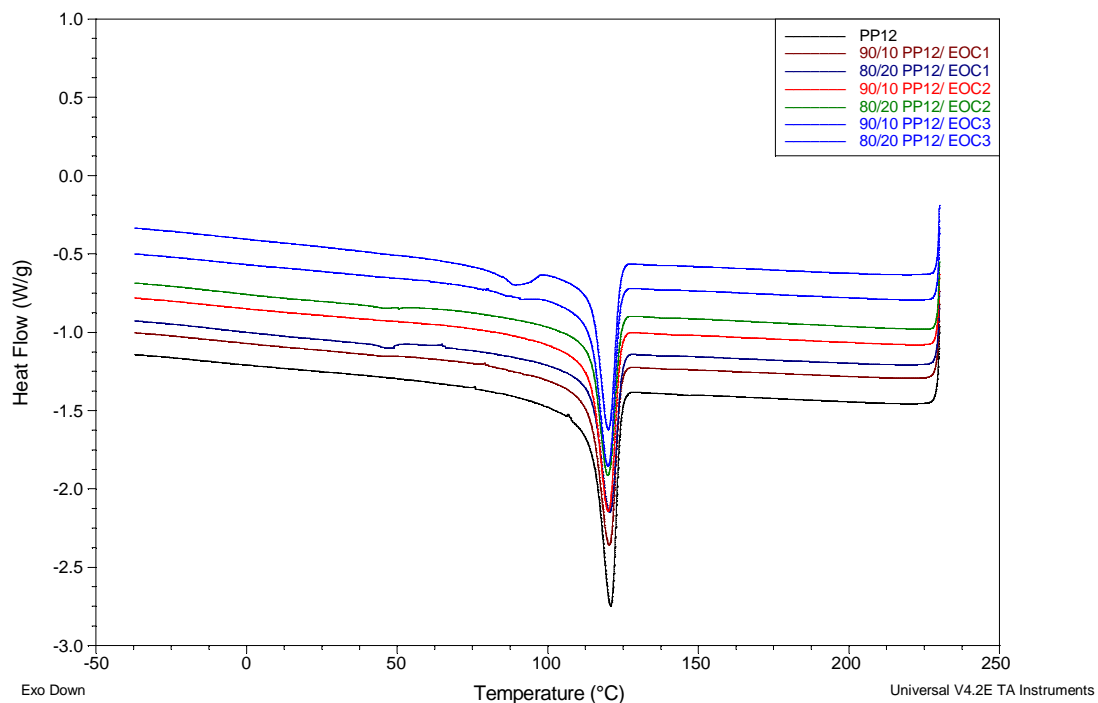


Figura 4.52 - Curva de resfriamento de PP12 e suas blends com EOC.

Curiosamente verificou-se na blenda 80/20 PP12/ EOC3 um evento a $\sim 80^{\circ}\text{C}$ que não foi observado em mais nenhuma outra blenda. Pode ser que tenha havido uma segunda cristalização a uma temperatura mais baixa e que esteja relacionada com a cristalização do EOC3, o elastômero que apresenta maior densidade e, conseqüente, cristalinidade dentre os estudados.

Verificou-se que a T_c das blends apresentaram uma redução de aproximadamente 4°C . Um dos motivos pode ser que o elastômero retarda a cristalização do PP e/ou o coeficiente de transmissão térmica do elastômero é diferente da do PP12 e portanto há um atraso do equipamento de DSC para leitura da temperatura.

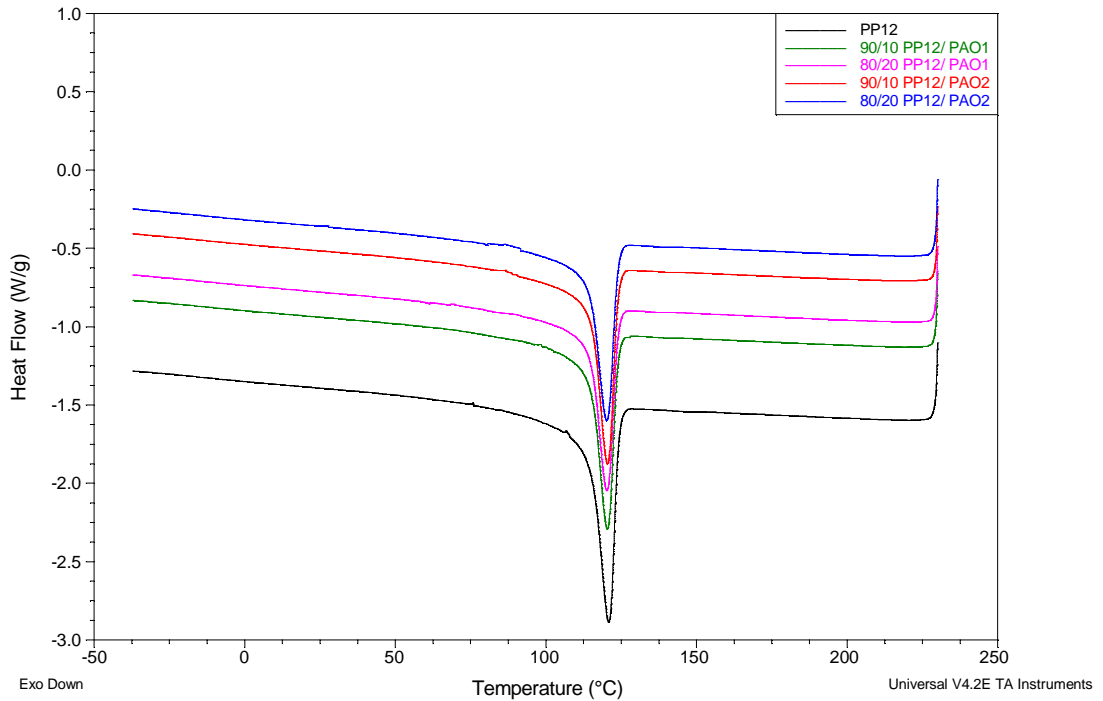


Figura 4.53 - Curva de resfriamento de PP12 e suas blendas com PAO.

Tabela 4.11 - Dados obtidos pela curva de resfriamento de PP12 com os elastômeros.

Formulação	ΔH (J/g) PP12	T_c (°C)
PP12	88,2	124
90/10 PP12/ EOC1	96,6	120
80/20 PP12/ EOC1	100,4	120
90/10 PP12/ EOC2	94,2	120
80/20 PP12/ EOC2	99,9	120
90/10 PP12/ EOC3	99,1	120
80/20 PP12/ EOC3	116,5	120
90/10 PP12/ PAO1	89,5	120
80/20 PP12/ PAO1	101,3	120
90/10 PP12/ PAO2	92,3	120
80/20 PP12/ PAO2	98,2	120

4.5.2.2 Blendas de Elastômeros com PP45

Com o resfriamento de PP45 puro e suas blendas não verificamos praticamente alteração na temperatura de cristalização T_c como pode ser verificado na Tabela 4.12 e Figuras 4.54 e 4.55. Prieto et al [13] verificaram uma variação na T_c somente quando o conteúdo de elastômero acima de 25% . Não foi analisado um conteúdo tão elevado de elastômero para se observar variação de T_c .

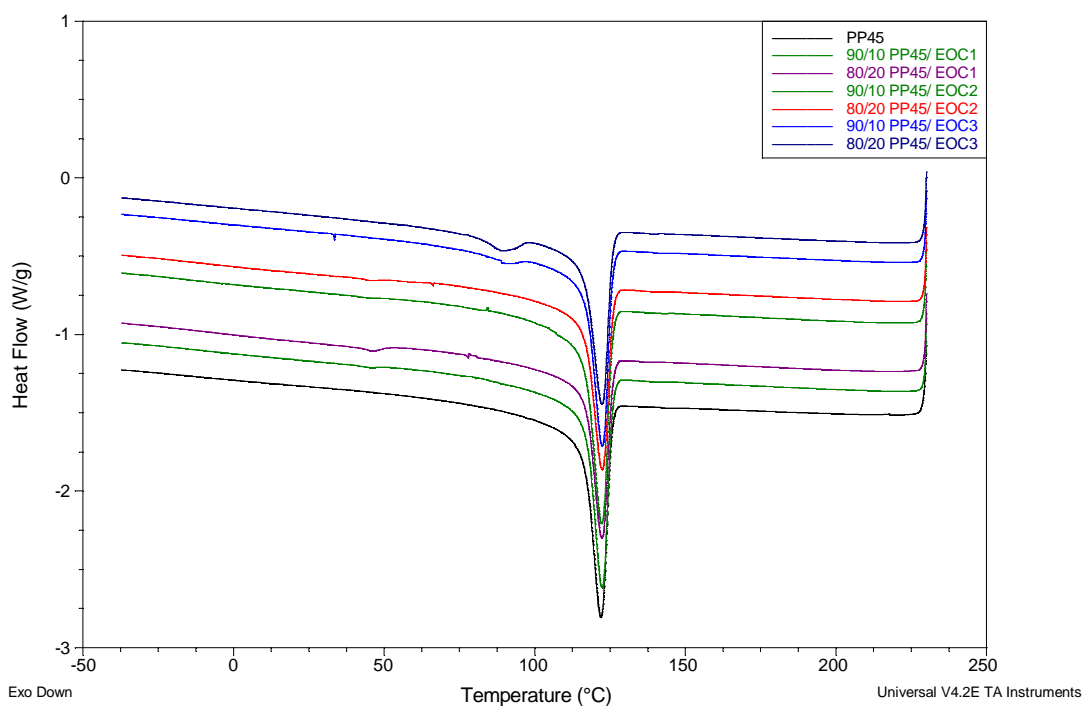


Figura 4.54 - Curva de resfriamento de PP45 e suas blendas com EOC.

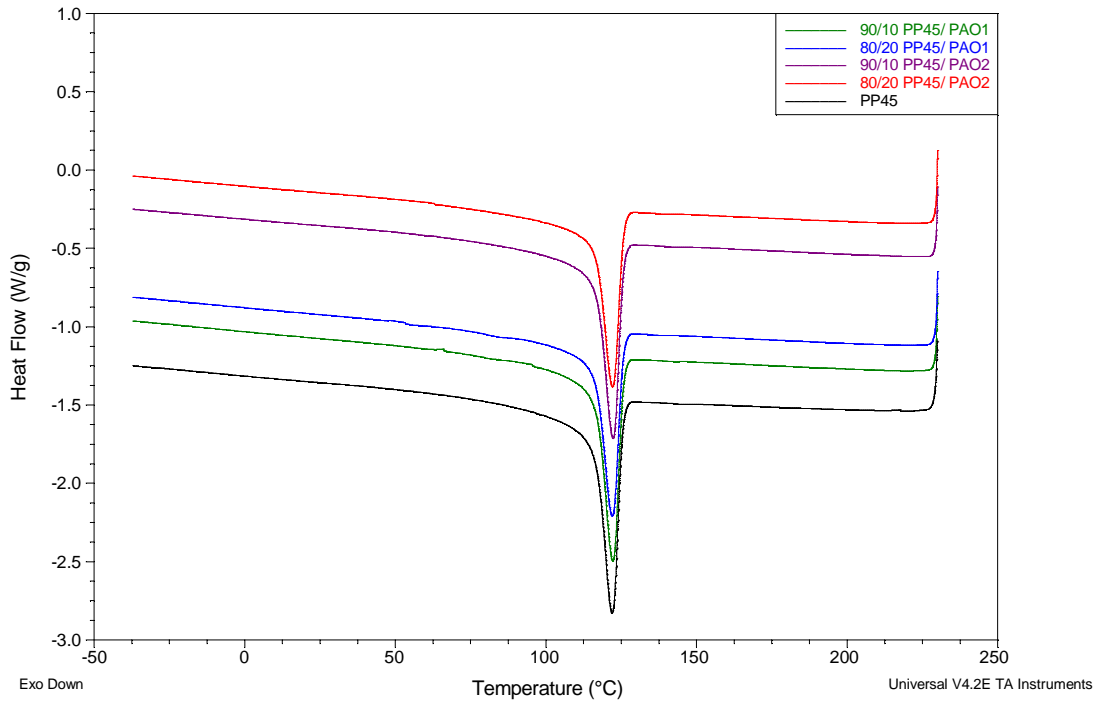


Figura 4.55 - Curva de resfriamento de PP45 e suas blendas com PAO.

Tabela 4.12 - Dados obtidos pela curva de resfriamento de PP45 com os elastômeros.

Formulação	ΔH (J/g) PP12	T_c (°C)
PP45	86,1	122
90/10 PP45/ EOC1	89,5	122
80/20 PP45/ EOC1	83,3	122
90/10 PP45/ EOC2	92,9	122
80/20 PP45/ EOC2	92,0	122
90/10 PP45/ EOC3	93,6	122
80/20 PP45/ EOC3	105,2	122
90/10 PP45/ PAO1	87,1	122
80/20 PP45/ PAO1	96,8	122
90/10 PP45/ PAO2	85,5	122
80/20 PP45/ PAO2	90,1	122

5 CONCLUSÕES

A adição dos elastômeros EOC e PAO aos polipropilenos utilizados nesse estudo melhorou, conforme esperado, a resistência ao impacto dos dois polipropilenos selecionados.

Todos os elastômeros adicionados nos teores de 10% e 20% em peso causaram uma redução do módulo de tração e flexão das blendas, fenômeno esse característico da tenacificação. Isso foi mais significativo para maiores teores de elastômeros e verificou-se que os efeitos de redução do módulo são muito similares independentemente da sua origem química (etileno ou propileno).

Para o balanço resistência ao impacto a temperatura ambiente/transparência, observou-se para o PP12 que os elastômeros mais eficientes na tenacificação (melhoria de mais que 4 vezes) foram aqueles que prejudicaram mais a transparência da blenda (EOC1 e EOC2) nos teores de 20% em massa. Esses dois elastômeros possuem mesma densidade e diferença em massa molar. PAO1 apresentou um bom balanço impacto/transparência onde 10% em teor dobra a resistência ao impacto e, praticamente não altera a transparência do PP12 puro. A razão de viscosidade para o PAO1 e PP12 é de 1,63.

No caso do PP45 não houve nenhum elastômero que se sobressaiu tanto em melhoria de impacto como o que ocorreu com no PP12. Porém, todos os elastômeros foram eficientes na melhoria dessa propriedade. Nesse caso, o PAO2 mostrou ter o melhor balanço apresentando razão de viscosidade de 1,64. Passando de 10% para 20% a resistência ao impacto melhora significativamente enquanto que a opacidade permanece inalterada. Pela microscopia foi possível observar que as partículas de PAO2 estavam finamente distribuídas na matriz de PP45.

No caso dos elastômeros base etileno verificou-se claramente que a densidade mais baixa traz um benefício considerável à resistência ao impacto em relação ao de maior densidade mas o efeito na transparência é oposto. Ou seja, menor densidade, melhor impacto, maior opacidade e maior densidade, pior impacto, melhor opacidade. O estudo de McGirk [31] e colaboradores

mostrou que a melhor transparência pode ser obtida com componentes da blenda com densidades similares. Verificamos que, comparando o EOC1 e EOC2 para PP45, possuem a mesma densidade e massas molares diferentes, a razão de viscosidade mais baixa e próxima de 1 colaborou para um resistência ao impacto maior mas com opacidade menor.

Quando avaliamos a resistência ao impacto a -20°C verificamos que, em geral, não houve melhoras significativas. Destaque apenas para EOC1 e EOC2 no teor de 20% em peso para PP12 e somente EOC1 para PP45. Isso deve-se especialmente à T_g baixa desses dois elastômeros.

A avaliação por calorimetria exploratória diferencial mostrou uma possível miscibilidade dos elastômeros base propileno e uma análise mais aprofundada nesse ponto é recomendada. Verificou-se que os elastômeros contribuíram para uma maior cristalinidade do PP. Pouca alteração foi verificada na temperatura de cristalização das blends.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Esse trabalho levantou algumas questões das quais um maior aprofundamento fosse interessante. Esse é o caso da miscibilidade do elastômero copolímero de propileno no polipropileno randômico. Na avaliação de calorimetria exploratória diferencial verificou-se na curva de fusão da blenda com esse elastômero somente os picos referentes ao polipropileno. A curva desse elastômero puro já é bastante aberta porém, mesmo assim, seria interessante avaliar melhor essa miscibilidade.

Outro ponto que seria interessante uma investigação mais aprofundada é sobre o comportamento da cristalização do PP quando em sistemas com elastômeros (base etileno e base propileno).

No que tange a propriedade ótica versus resistência ao impacto, uma avaliação de sistemas ternários contribuiria. É fato que a modificação de impacto, especialmente a baixas temperaturas, é melhor com os elastômeros base etileno. Contudo esse é o pior caso para a transparência. Um sistema ternário poderia vir a contribuir para obter ambas as propriedades.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BIKALES, N.M., MARK, H.F., GAYLORD, N. G., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology: plastics, resins, rubbers, fibers". New York: John Wiley, 1996.
- 2 BASSANI, A., "Tenacificação de Polipropileno através da adição de SEBS", Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar, Brasil, 1998.
- 3 LOTTI, C., "Tenacificação de PP com borrachas poliolefínicas", Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar, Brasil, 1998.
- 4 DA SILVA, ANA LUCIA N.; TAVARES, ARIA INÊS B.; POLITANO, DANIEL P., COUTINHO, FERNANDA B., "Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene", **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 66, 2005-2014, 1997.
- 5 DA SILVA, ANA LUCIA N.; ROCHA, MARISA C. G.; COUTINHO, FERNANDA M. B.; BRETAS, ROSARIO; SCURACCHIO, CARLOS, "Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/ ethylene- octene copolymer blends", **Applied Polymer Science**, vol. 75, 692-704, 2000.
- 6 KUKALEVA, N.; CSER, F.; JOLLANDS, M; KOSIOR E., "Comparison of structure and properties of conventional and "high-crystallinity" isotactic polypropylenes and their blends with metallocene-catalyzed linear low-density polyethylene. I. Relationships between rheological behavior and thermal and physical properties", **Applied Polymer Science**, 77, 1591-1599, 2000.
- 7 KUKALEVA, N.; JOLLANDS, M; CSER, F.; KOSIOR, E., "Influence of phase structure on impact toughening of isotactic polypropylene by metallocene- catalyzed linear low-density polyethylene", **Applied Polymer Science**, 76, 1011-1018, 2000.

- 8 JAZIRI, M. ; MNIFIF, N. ; MASSARDIER-NAGEOTTE, V. ; PERIER-CAMBY, H., "Rheological, thermal, and morphological properties of blends based on poly(propylene), ethylene propylene rubber, and ethylene-1-octene copolymer that could result from end of life vehicles: effect of maleic anhydride grafted poly(propylene)", **Polymer Engineering Science**, 47, 1009-1015, 2007.
- 9 YOKOYAMA, Y.; RICCO, T., "Toughening of polypropylene by different elastomeric systems", **PII; S0032-3861**; 10358-5; 1997.
- 10 PETROVIC, Z. S.; BUDINSKI-SIMENDIC, J.; DIVJAKOVIC, V.; SKRBIC, Z., "Effect of addition of polyethylene on properties of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends", **Journal of Applied Polymer Science**, 59, 301-310, 1996.
- 11 ZERBAJAD, S. M.; LAZZERI, A.; BAGHERI, R.; SEYED REIHANI, S. M.; FROUNCHI, M., "Fracture mechanism under dynamic loading of elastomer-modified polypropylene", **Materials Letters**, 57, 2733-2741, 2003.
- 12 KOUTOPOULOU, M.; WANG, W.; GOPAKUMAR, T. G.; CHEUNG, C., "Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin copolymer/ polypropylene blends", **Polymer**, 44, 7495-7504, 2003.
- 13 PRIETO, O.; PERENA, J. M.; BENAVENTE, R.; CERRADA, M. L.; PEREZ, E., "Effect of composition and molecular weight on the crystallization behavior of blends of iPP and a metallocenic ethylene/1-octene copolymer", **Macromolecules Chem Phys**, 203, 1844, 2002.
- 14 FASCE, L. A. ; FRONTINI, P. M. ; WONG, S.C. ; MAI, Y. W., "Polypropylene modified with elastomeric metallocene-catalyzed polyolefin blends: fracture behavior and development of damage mechanism", **Journal of Polym Science Part B : Polymer Physics**, 42, 1075-1089, 2004.
- 15 MCNALLY, T.; MCSHANE, P.; NALLY, G.M.; MURPHY, W. R.; COOK, M.; MILLER, A., "Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/ metallocene catalysed ethylene 1-cotene copolymer blends", **Polymer**, 43; 3785 – 3793; 2002.

- 16 FANEGAS, N.; GÓMEZ, M.A.; JIMÉNEZ, I.; MARCO, C.; ELLIS, G.; GARCIA-MARTÍNEZ, J.M., “Optimizing the balance between impact strength and stiffness in polypropylene/ elastomer blends by incorporation of a nucleating agent”, **Polymer Engineering and Science**, 80-87, 2007.
- 17 BAI, H.; WANG.Y. ; SONG, B. ; HAN, L. , “Synergistic toughening effects of nucleating agent and ethylene-octene copolymer on polypropylene”, **Journal of Applied Polymer Science**, 108, 3270-3280, 2008.
- 18 WANG, J.; DOU, Q., “Polypropylene/ linear low-density polyethylene blends: morphology, crystal structure, optical, and mechanical properties”, **Journal of Applied Polymer Science**, 111, 194-202, 2009.
- 19 TENMA, M.; YAMAGUCI, M., “Structure and properties of injection-molded polypropylene with sorbitol- based clarifier”, **Polymer Engineering and Science**, 1441-1446, 2007.
- 20 BILLMEYER, F.; *Textbook of Polymer Science*. John Wiley. 1984
- 21 GUIMARAES, M. J. O. C.; COUTINHO, F. M. B.; ROCHA, M. G. C.; FARAH, M.; BRETAS, R. E. S.; **Polymer Testing** 22, 843-847, 2003
- 22 SILVA, A. L. N.; ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; **Polymer Testing** 21, 289-293, 2002.
- 23 D. SEXTON, P. ANSEMS, L. HAZLITT, “Plastics from Innovation from Dow” *International Polyolefins* 2004.
- 24 BUCKNALL, C. B.; D. R. PAUL; “Polymer Blends Volume 2: Performance”, 1999.
- 25 BRETAS, R.; ÁVILA, M.; “Reologia de Polímeros Fundidos”; Editora EdUFSCar; 2º edição; 2005
- 26 UTRACKI, L. A.; “Polymer Blends Handbook”, 2002.
- 27 MEETEN, G. H.; “Optical Properties of Polymers”, 1986.
- 28 BHEDA, J.; SPRUIELL, J. E.; *Polym. Eng. Sci.*, 26, 736, 1986.
- 29 WHITE, J. L.; MATSUKURA, Y.; KANG, H. J.; YAMANE, H.; *Int. Polym. Proc.*, 1, 83, 1987.
- 30 RAZAVI-NOURI, M.; HAY, J.N. , “Isothermal crystallization and spherulite nucleation in blends of polypropylene with metallocene- prepared polyethylene”, **Polym Int**, 55, 6-11, 2006.

31 Mc GIRD, R. H.; HUGHES, M. M., "Optimized rheology and density of polyolefin elastomers for clarified polypropylene applications", **SPE ANTEC**; Chicago, IL; 2004.