

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# **PROPRIEDADES DE BLENDA TERNÁRIAS DE POLIPROPILENO**

TESE DE DOUTORADO

Adriana Tedesco

PORTO ALEGRE

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# **PROPRIEDADES DE BLENDA TERNÁRIAS DE POLIPROPILENO**

**Adriana Tedesco**

Tese de Doutorado apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de Doutor em  
Ciências dos Materiais

**Orientadora:**  
Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

**Co-orientador:**  
Dra. Susana A. Liberman

O presente trabalho foi realizado entre maio 2001 e dezembro de 2006, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Profa. Dra. Raquel Santos Mauler e coorientação da Dra. Susana A. Liberman. Parte deste trabalho foi realizado no Centro de Tecnologia da Braskem S.A., sendo que as análises de Espectrofotometria no Infravermelho foram realizadas no SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO).

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Ciência dos Materiais** e aprovada na sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Banca Examinadora:

---

Profa. Dra Bluma Guenther Soares

Instituto de Macromoléculas - Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Dra. Adriane Simanke

Braskem S.A.

---

Prof. Dr. César L. Petzhold

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCS

## AGRADECIMENTOS

- A Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela valorosa orientação, grande incentivo, amizade e compreensão demonstrados ao longo deste percurso.
- A Dra. Susana A. Liberman pela co-orientação.
- A Braskem S.A. pelo fornecimento dos copolímeros estudados neste trabalho.
- Ao Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI/CETEPO) pela utilização do Espectrofotometro no Infravermelho.
- A todas as pessoas do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A., em especial, a Márcia Lopes Pires Ferreira e a Dra. Adriane Simanke, pelo apoio durante o período de realização deste trabalho.
- Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Cesar L. Pezthold, Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo, Profa. Dra. Bluma Guenther Soares e a Dra. Adriane Simanke pela grande contribuição ao trabalho.
- Ao Instituto de Física da UFRGS, em especial ao Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo, ao aluno Marco e a Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela realização das microscopias de força atômica que foram fundamentais neste trabalho.
- As colegas e grandes amigas Laura Berassain Gonella e Patrícia Alves da Silva por toda ajuda e incentivo durante o trabalho.
- A todos os colegas do laboratório K212 pela ajuda no decorrer deste trabalho.
- A todos os colegas do Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI/CETEPO) pela amizade e compreensão durante a realização deste trabalho.
- À minha família, em especial a minha mãe, pelo grande incentivo e apoio de sempre.
- Aos grandes amigos e a todos que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.
- À CAPES pela bolsa de estudos
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

Trabalho apresentado em congresso:

THE INFLUENCE OF THE RATIO EPR: PE IN MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF “IN-SITU” PP HETEROPHASIC COPOLYMERS – 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules – Rio de Janeiro, RJ, 17 a 21 de julho de 2006.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\phi$ : Taxa de Resfriamento
- $\Delta E$ : Energia de Ativação
- $\Delta G$ : Variação da Energia Livre
- $\Delta H$ : Variação da Entalpia
- $\Delta S$ : Variação da Entropia
- co-PE: copolímero de eteno-propeno rico em eteno
- DPM: Distribuição de Peso Molecular
- DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura
- EPDM: Copolímero de Eteno-Propeno-Monômero-Dieno
- EPR: Copolímero de eteno-propeno
- EVA: Polietileno Acetato de Vinila
- FI: Fração Insolúvel
- FTIR: Espectrofotometria no Infravermelho
- G: Taxa de Crescimento do Cristal
- IF: Índice de Fluidez
- m: Expoente de Ozawa
- MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFA: Microscopia de Força Atômica
- m-PE: Polietileno metalocênico
- n: Expoente de Avrami
- NR: Borracha Natural (Natural Rubber)
- PE: Polietileno
- PEAD: Polietileno de alta densidade
- PEBD: Polietileno de baixa densidade

PELBD: Polietileno linear de baixa densidade

PM: Peso Molecular

PP: Polipropileno

SEBS: Copolímero de Estireno-Eteno-Butileno-Estireno

SX: Solúveis em Xileno

$T_c$ : Temperatura de Cristalização

$T_g$ : Temperatura de Transição Vítre

$T_m$  : Temperatura de Fusão

$T_o$ : Temperatura Inicial

PREP: Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura

$X_\infty$ : Cristalinidade Final Absoluta no tempo  $t$

$X_c(t)$ : Cristalinidade Relativa

$X_c$ : Grau de Cristalinidade

$X_t$ : Cristalinidade Absoluta no tempo  $t$

$Z_t$ : Taxa de Cristalização Isotérmica

$Z_T$ : Taxa de Cristalização Não Isotérmica

## RESUMO

Os copolímeros heterofásicos ou blendas de reator formam um sistema bastante complexo constituído de um copolímero randômico de eteno-propeno (EPR), um copolímero de eteno-propeno com diferentes teores e seqüência de propeno, gerando uma fase rica em PE (co-PE), e homopolímero de propileno (PP). Estudaram-se três copolímeros heterofásicos com EPR de diferentes composições e teores diferentes do co-PE. Os copolímeros heterofásicos foram misturados com homopolímero de propileno (PP), com peso molecular similar ao da matriz polimérica, para obter blendas com diferentes proporções e composições de EPR.

As composições das blendas foram determinadas pelas técnicas de fracionamento em xileno, FTIR e DSC. Os resultados da caracterização evidenciaram que as amostras são constituídas por homopolímero de propileno (PP), copolímero de eteno-propeno (borracha EPR) e copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE). A composição da amostra com maior teor de eteno na EPR e do co-PE resultou na formação de co-PE com dois perfis de composição. A morfologia dos sistemas estudados foi avaliada por microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram uma grande distribuição do tamanho das partículas da EPR na matriz e a adição do PP nas amostras resultou no aumento dos domínios da EPR. As amostras com alto teor de co-PE e de eteno na EPR, apresentaram grandes domínios de co-PE no interior das partículas da EPR, interligados através de uma rede. Os domínios de borracha com grande quantidade de co-PE diminuíram a resistência ao impacto e aumentaram o módulo de elasticidade dos copolímeros. Essas alterações nas propriedades também podem estar relacionadas com a formação de fibrilas quando o teor de co-PE é grande e ao fato de que, nesses sistemas, as borrachas contém maior teor de eteno que conferem menor compatibilidade ao sistema. O comportamento térmico das amostras com baixo teor de co-PE e alto de EPR resultou no decréscimo da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do co-PE, devido à sua dificuldade de cristalização, por se encontrar disperso no interior da borracha. A presença da EPR favorece a cristalização do PP em menor tempo devido ao efeito de tensionamento da borracha na matriz. Assim, o aumento do teor da EPR na blenda resulta no decréscimo da energia de ativação ( $\Delta E$ ) do PP. Nas amostras com maior concentração de co-PE e mesmo teor de EPR resultou em  $\Delta E$  maior, devido à alta viscosidade do co-PE, dificultando a cristalização do PP. A adição de PP nas amostras favoreceu a cristalização do co-PE, que pode estar relacionado com a diminuição da restrição do co-PE dentro das partículas da EPR, conforme evidenciado por MFA.

## ABSTRACT

Heterophasic copolymers or reactor blends build a very complex system comprising a random ethene-propene copolymer (EPR), an ethene-propene copolymer rich in ethene and of different propene contents and sequence, and propylene homopolymer (PP). There have been studied three heterophasic copolymers with EPR of various compositions and co-PE contents. The heterophasic copolymers were blended with propylene homopolymer (PP) of a molecular weight similar to that of the polymeric matrix in order for blends with different contents and compositions of EPR to be obtained.

The compositions of the blends were determined through xylene fractioning techniques, FTIR and DSC. The characterization results evidenced that the samples comprise propylene homopolymer (PP), ethene-propene copolymer (EPR rubber), and ethene-propene copolymer rich in ethene (co-PE). The sample with the highest content of ethene in the EPR and of co-PE resulted in the formation of co-PE with two composition profiles. The morphology of the systems studied was evaluated through atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed an broad size distribution of the EPR particles within the matrix, and the addition of PP to the samples caused an increase in the EPR domains. The samples with a high content of co-PE and of ethene in the EPR showed large co-PE domains inside the EPR particles, interconnected through a net. The rubber domains with a large co-PE amount have lowered impact resistance and increased the elasticity module of copolymers. These alterations in properties might also be related to the formation of fibrils when the co-PE content is large and also to the fact that, in these systems, rubbers comprise a higher ethene content, which turns the system less compatible. The thermal behavior of the samples with a low co-PE and a high EPR content was that of a decrease in the crystallization temperature ( $T_c$ ) of the co-PE, due to difficulty in its crystallization, since it is found dispersed inside the rubber. The presence of EPR reduces the time of crystallization of PP due to the tensioning effect of the rubber upon the matrix. Thus, an increase in the blend's EPR content results in a decrease of the PP activation energy ( $\Delta E$ ). In the samples with a higher co-PE concentration and with the same EPR content there was a higher ( $\Delta E$ ) due to co-PE's high viscosity, which hindered PP crystallization. Adding PP to the samples favored co-PE crystallization, which might be related to a decrease in co-PE obstruction within the EPR particles, as evidenced through AFM.

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.....	21
2.1.1 Morfologia dos polímeros semicristalinos.....	22
2.1.1.1 Esferulitos.....	23
2.2 CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	24
2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO.....	28
2.4 POLIPROPILENO.....	31
2.4.1 Cristalinidade e Estereoregularidade.....	31
2.5 TENACIFICAÇÃO DO POLIPROPILENO.....	33
2.5.1 Tenacificação do polipropileno com elastômeros.....	34
2.6 BLENDA DE POLIPROPILENO E BORRACHA EPR.....	36
2.7 BLENDA DE POLIPROPILENO COM OUTROS MATERIAIS.....	38
2.8 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	40
2.9 MICROSCOPIA DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	43
2.9.1 Microscopia Óptica.....	43
2.9.2 Microscopia de Força Atômica.....	44
2.10 FRACIONAMENTO DE BLENDA DE PP.....	47
3. OBJETIVO.....	49
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES.....	49
4.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA.....	50
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA OBTIDAS.....	51
4.3.1 Fracionamento das Bendas.....	51
4.3.2 Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (PREP).....	52
4.3.3 Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR).....	52
4.3.3.1 Preparação das amostras para FTIR.....	52
4.3.3.2 Quantificação do Comonomero.....	53
4.3.4 Índice de Fluidez (IF).....	54

4.3.5	Calorimetria diferencial de Varredura (DSC).....	55
4.3.5.1	Cinética de cristalização não isotérmica.....	55
4.3.6	Microscopia Óptica com luz polarizada.....	56
4.3.6.1	Cinética de cristalização isotérmica.....	56
4.3.7	Preparação dos corpos de prova para Microscopia .....	56
4.3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.3.7.2	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	57
4.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.3.9	Microscopia de Força Atômica(MFA).....	57
4.3.10	Propriedades Mecânicas.....	57
4.3.10.1	Resistência à Tração.....	57
4.3.10.2	Resistência ao Impacto Izod.....	58
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS BLENDS.....	59
5.2	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	62
5.2.1	Microscopia de Força Atômica.....	62
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
5.3	AVALIAÇÃO DAS FRAÇÕES INSOLÚVEIS.....	71
5.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	73
5.4.1	Comportamento Térmico das Blendas.....	74
5.4.1.1	Comportamento Térmico das Blendas.....	77
5.4.1.2	Comportamento Térmico das Frações Insolúveis.....	77
5.4.1.3	Cristalinidade das Blendas e das Frações Insolúveis....	79
5.4.1.4	Comportamento Térmico da EPR.....	80
5.5	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA.....	81
5.5.1	Comportamento Térmico do Homopolímero de Propileno, das Blendas e das Frações obtidas por PREP.....	81
5.5.2	Parâmetros da Cinética de Cristalização Não Isotérmica.....	85
5.5.2.1	Cristalização Não Isotérmica do Homopolímero de Propileno e das Frações obtidas por PREP.....	86
5.5.2.2	Cristalização Não Isotérmica do PP nas Blendas.....	89
5.5.2.3	Energia de Ativação do PP na Cristalização Não Isotérmica das Blendas.....	92

5.5.2.4	Cristalização Não Isotérmica do PP baseada na equação de Avrami.....	94
5.5.2.5	Cristalinidade Relativa do PP nas Blendas e nas Frações Insolúveis.....	99
5.5.2.6	Cristalização Não Isotérmica para o co-PE nas Blendas.....	102
5.5.2.7	Energia de Ativação do co-PE na Cristalização Não Isotérmica das Blendas.....	105
5.5.2.8	Cristalização Não Isotérmica baseada na equação de Avrami para o co-PE.....	106
5.6	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA.....	108
5.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	112
5.7.1	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	112
5.7.2	RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	117
6.	CONCLUSÕES.....	121
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da conformação das cadeias poliméricas no cristal: A representa um polímero amorfo; B representa o polímero semicristalino de cadeia dobrada; C representa a conformação do polímero no cristal com cadeia estendida; D, representa o cristal tipo micela franjada .....	22
Figura 2: Modelo de cristalização segundo a Teoria das Lamelas. O comprimento das cadeias moleculares é maior que a espessura das lamelas, as cadeias dobras de maneira regular sobre si mesmas dentro do cristal, estabelecendo um plano de dobramento.....	23
Figura 3: Representação esquemática dos tipos de esferulitos básicos . Representação bidimensional. A: Crescimento a partir de núcleo heterogêneo; B: Crescimento a partir de estrutura simples.....	24
Figura 4: Morfologia do homopolímero de propileno observado por microscopia óptica de luz polarizada . .....	24
Figura 5: Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) de um núcleo esférico em função do seu raio, mostrando o raio crítico $r^*$ .....	26
Figura 6: Curva de crescimento do raio (R) de um esferulito a taxa (G) e temperatura constantes .....	27
Figura 7: Variação da taxa de nucleação ( $I^*$ ) e de crescimento linear dos cristais (G) como função da temperatura de cristalização.....	27
Figura 8: Gráfico do grau de cristalinidade em função do tempo de cristalização.....	28
Figura 9: Representação esquemática das configurações estereoquímicas do PP: A. Isotático, B. Sindiotático e C. Atático .....	32
Figura 10: Representação da conformação em hélice das cadeias de PP .....	32
Figura 11: Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), termoplásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C) .....	40
Figura 12: Curva típica de tensão <i>versus</i> deformação de um termoplástico: Ponto L representa a tensão no ponto de quebra de um material frágil; o ponto máximo Y é o ponto de escoamento; o ponto B é o ponto de ruptura. A área total embaixo da curva representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura, ou seja, a tenacidade do material.....	41

Figura 13: Representação esquemática do corpo de prova e do comportamento tensão-deformação durante o processo de deformação de um polímero semicristalino .....	42
Figura 14: Imagens de MFA da morfologia cristalina da camada externa da amostra de 60% de PP, 30% de EPR e 10% de talco: (a) 5 x 5 $\mu\text{m}$ , z-range = 300 nm; (b) 1,04 x 1,04 $\mu\text{m}$ , z-range = 400 nm; (c) secção 2D da imagem no eixo perpendicular à orientação das lamelas. ....	45
Figura 15: Morfologia visualizada por MEV e MFA dos diferentes copolímeros com 3,3 mol % de defeitos cristalinos a 125°C: (a – d) imagens de MEV do PE 3,4; PB 3,4; PH 3,5 e PO 2,9, respectivamente; (e – h) imagens de MFA do PE 3,4; PB 3,4; PH 3,5 e PO 2,9, respectivamente.....	46
Figura 16: Fluxograma da técnica de fracionamento em xileno.....	52
Figura 17: Curva de calibração obtida por FTIR para copolímeros semicristalinos de eteno-propeno.....	54
Figura 18: Curva de calibração obtida por FTIR para copolímeros amorfos de eteno-propeno.....	54
Figura 19: Índice de fluidez em relação à quantidade de PP adicionado nas blendas.....	61
Figura 20: Imagens de MFA de contraste de fase das blendas derivadas do C50: (a, b) correspondem a blenda C5025 (EPR = 24,8%; co-PE = 14%; PP = 59%); (c, d) blenda C5015 (EPR = 17,8%; co-PE = 10%; PP = 70%) e (e, f) blenda C5010 (EPR = 11,2%; co-PE = 6%; PP = 81%).....	63
Figura 21: Imagens de MFA das blendas com teor semelhante de EPR nas ampliações de 3,0 $\mu\text{m}$ , 800 nm e 400 nm: (a, d, g) correspondem a blenda C4115; (b, e, h) blenda C5015 e (c, f, i) blenda C5715 respectivamente. ....	64
Figura 22: Imagens de MFA das blendas C5715 e C5705 com maiores teores de eteno na EPR: (a, c, e) correspondem a blenda C5715, com aproximadamente 15% de EPR, nas ampliações de 2,0 $\mu\text{m}$ , 1,3 $\mu\text{m}$ e 800 nm, respectivamente; (b, d, f) blenda C5705, com aproximadamente 5% de EPR, nas ampliações de 2,0 $\mu\text{m}$ , 800 nm e 400 nm, respectivamente.....	65
Figura 23: Imagens de contraste de fase obtidas por MFA de copolímeros heterofásicos de PP: Escala: (a) 30 $\mu\text{m}$ e (b) 10 $\mu\text{m}$ . ....	66
Figura 24: Fotomicrografias das blendas derivadas do copolímero heterofásico C41. (a) C41; .....	67

Figura 25: Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 20% de EPR. (a) C4120;	68
Figura 26: Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 15% de EPR. (a) C4115;	69
Figura 27: Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 20% de EPR que revelam a presença de fibrilas entre a matriz e as partículas dispersas. (a) C4120; (b) C5020 e (c) C57. .....	70
Figura 28: Perfil de composição mássica das frações insolúveis. ....	72
Figura 29: Termogramas de fusão das frações A e B derivadas do fracionamento dos copolímeros heterofásicos C50 e C57.....	73
Figura 30: Termogramas de cristalização das frações A e B derivadas do fracionamento dos copolímeros heterofásicos C50 e C57.....	73
Figura 31: Comportamento térmico do homopolímero de propileno: (a) Termograma de fusão e (b) Termograma de cristalização. ....	74
Figura 32: Termogramas de fusão e de cristalização das blendas: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.....	75
Figura 33: Termogramas de fusão das frações insolúveis: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.....	78
Figura 34: Termogramas de cristalização das frações insolúveis: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.....	78
Figura 35: Comportamento térmico da EPR obtida após fracionamento em xileno: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.....	80
Figura 36: (a) Termogramas de fusão e (b) de cristalização a diferentes taxas de resfriamento do homopolímero de propileno. ....	82
Figura 37: Termogramas de cristalização das frações A (a e c) e B (b e d) dos copolímeros heterofásicos C50 e C57 respectivamente, após diferentes taxas de resfriamento. ....	83
Figura 38: Termogramas de fusão das frações A (a e c) e B (b e d) dos copolímeros heterofásicos C50 e C57 respectivamente, após diferentes taxas de resfriamento. ....	83
Figura 39: Termogramas de fusão das blendas em diferentes taxas de resfriamento: (a) C41, (b) C4120, (c) C4115, (d) C50, (e) C5020, (f) C5015, (g) C57, (h) C5715 e (i) C5705.....	84

Figura 40: Termogramas de cristalização das blendas em diferentes taxas de resfriamento: (a) C41, (b) C4120, (c) C4115, (d) C50, (e) C5020, (f) C5015, (g) C57, (h) C5715 e (i) C5705. ....	85
Figura 41: Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) e em função do tempo (b) do homopolímero de propileno em diferentes taxas de resfriamento. ....	86
Figura 42: Cristalinidade relativa em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento para as frações obtidas por PREP : (a) C50 fração A; (b) C50 fração B, (c) C57 fração A e (d) C57 fração B.....	87
Figura 43: Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) e do tempo (b) em diferentes taxas de resfriamento para a blenda C41.....	91
Figura 44: Relação $\ln(\phi/Tp^2)$ e $1/Tp$ para as blendas derivadas do C41.....	92
Figura 45: Energia de ativação do PP em função do teor de EPR nas blendas. ....	93
Figura 46: Curvas $\ln[-\ln(1-Xc)]$ versus $\ln t$ em diferentes taxas de resfriamento para o homopolímero de propileno.....	94
Figura 47: Relação entre $\ln \phi$ versus $\ln t$ da equação combinada de Avrami-Ozawa para a amostra C41. ....	97
Figura 48: Cristalinidade relativa do PP em função da temperatura nas blendas e nas frações insolúveis (FI): (a) blendas C41, C4120 e C4115 e FI; (b) blendas C50, C5020 e C5015 e FI e (c) blendas C57, C5715 e C5705 e FI.....	99
Figura 49: Cristalinidade relativa do PP em função do tempo nas blendas e nas frações insolúveis: (a) blendas C41, C4120 e C4115 e FI; (b) blendas C50, C5020 e C5015 e FI e (c) blendas C57, C5715 e C5705 e FI. ....	99
Figura 50: Detalhe da cristalinidade relativa do PP em função do tempo nas frações insolúveis: (a) FI C41, C4120 e C4115; (b) FI C50, C5020 e C5015 e (c) FI C57, C5715 e C5705. ....	100
Figura 51: Cristalinidade relativa do PP em função do tempo para as blendas e suas frações insolúveis. (a) blendas com aproximadamente 20% de EPR e (b) 15% de EPR. ....	102
Figura 52: Cristalinidade relativa do co-PE na blenda C41 em função da temperatura (a) e em função do tempo (b) em diferentes taxas de resfriamento. ....	105
Figura 53: Energia de ativação em função do teor de EPR. ....	106
Figura 54: Curvas $\ln[-\ln(1-Xc)]$ versus $\ln t$ para a blenda C41 em diferentes taxas de resfriamento ( $\phi = 1, 2, 4, 6$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).....	106

Figura 55: Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica com luz polarizada de amostras com aproximadamente 15% de EPR a 136°C. Aumento:250x. ....	109
Figura 56: Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica com luz polarizada da blenda C4120 a 138°C mostrando o diâmetro de alguns esferulitos.....	110
Figura 57: Correlação entre raio do esferulito e o tempo de resfriamento. ....	111
Figura 58: Comportamento entre tensão no ponto de escoamento e o teor de EPR nas blendas. ....	114
Figura 59: Comportamento entre deformação no ponto de escoamento e o teor de EPR nas blendas. ....	114
Figura 60: Comportamento entre módulo de elasticidade e o teor de EPR nas blendas. ...	115
Figura 61: Relação Tensão <i>versus</i> Deformação dos copolímeros originais C41 (EPR= 30,5%; co-PE = 8%; PP = 60%), C50 (EPR= 25,8%; co-PE = 15%; PP = 58%) e C57 (EPR= 21,0%; co-PE = 17%; PP= 62%). ....	115
Figura 62: Relação Tensão <i>versus</i> Deformação das blendas com aproximadamente 20% de EPR: C4120 (EPR= 18,0%; co-PE = 4%; PP= 76%), C5020 (EPR= 21,2%; co-PE = 12%; PP= 65%) e C57 (EPR= 21,0%; co-PE = 17%; PP= 62%). ....	116
Figura 63: Relação Tensão <i>versus</i> Deformação das blendas com aproximadamente 15% de EPR: C4115 (EPR= 15,8%; co-PE = 3%; PP= 80%), C5015 (EPR= 17,8%; co-PE = 10%; PP= 70%) e C5715 (EPR= 15,5%; co-PE = 12,2%; PP= 71,6%). ....	116
Figura 64: Resistência ao Impacto Izod em relação ao teor de EPR nas blendas derivadas dos copolímeros heterofásicos: (a) C41, (b) C50 e (c) C57.....	120

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Composição calculada das blendas e a massa de PP adicionado nas diluições ...	51
Tabela II: Materiais de referência utilizados nas curvas de calibração. ....	53
Tabela III: Quantificação das frações obtidas pela técnica de fracionamento das blendas ...	60
Tabela IV: Composição das frações insolúveis e das blendas .....	60
Tabela V: Composição e índice de fluidez das blendas.....	61
Tabela VI: Tamanho médio das cavidades dispersas na matriz obtidos por MEV .....	71
Tabela VII: Caracterização das frações insolúveis dos copolímeros C50 e C57 obtidas por PREP .....	71
Tabela VIII: Comportamento térmico das blendas e das frações insolúveis .....	76
Tabela IX: Entalpia de fusão e cristalinidade das blendas e das frações insolúveis .....	79
Tabela X: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o homopolímero de propileno e para as frações obtidas por PREP. ....	88
Tabela XI: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nas blendas C41, C4120 e C4115. ....	89
Tabela XII: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C50 e C57. ....	90
Tabela XIII: Energia de ativação do PP e coeficiente de correlação para a cristalização não isotérmica das blendas.....	93
Tabela XIV: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C41 e no homopolímero de propileno. ....	95
Tabela XV: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C50 e C57 .....	96
Tabela XVI: Valores de “a” e “F(T)” em diferentes graus de cristalinidade relativa calculada para as amostras. ....	98
Tabela XVII: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP das blendas e de suas frações cristalinas a 10°C/min.....	101
Tabela XVIII: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o co-PE nas blendas C41, C4120 e C4115. ....	103

Tabela XIX: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o co-PE nas blendas derivadas do C50 e C57.....	104
Tabela XX: Energia de ativação e o coeficiente de correlação para a cristalização não isotérmica do co-PE nas blendas.....	105
Tabela XXI: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do co-PE das blendas derivadas do C41 e C50.....	107
Tabela XXII: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do co-PE das blendas derivadas do C57.....	108
Tabela XXIII: Velocidade radial de crescimento dos esferulitos (G) e o desvio encontrado para cada medida.....	111
Tabela XXIV: Comportamento físico-mecânico das blendas com diferentes teores de EPR e co-PE.....	112
Tabela XXV: Propriedades de Impacto Izod das blendas.....	117

# 1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino muito utilizado numa grande variedade de aplicações industriais devido a sua facilidade de processamento, resistência química, baixa densidade e baixo custo. Entretanto, o seu uso como plástico de engenharia tem sido limitado pela baixa resistência ao impacto, principalmente a baixas temperaturas, devido à alta transição vítrea e a cristalinidade relativamente alta. A modificação do PP para obter melhores propriedades de impacto tem sido objeto de muito estudo nas últimas décadas. A incorporação de EPR, EPDM, SEBS, EVA, além de outros, tem sido estudada como modificadores de impacto do PP [1]. A tenacificação do PP pode ser melhorada pela incorporação de uma variedade de elastômeros, pela adição de agente nucleante que reduz a dimensão dos esferulitos ou por copolimerização de propeno com eteno ou outra olefina. Entretanto, a copolimerização com eteno é a mais utilizada e a mais efetiva para melhorar a sua resistência ao impacto [2]. Os copolímeros são muito utilizados na indústria porque são economicamente viáveis e são ferramentas versáteis para a modificação das propriedades e estrutura do polímero [3].

Blendas de PP com melhores propriedades de impacto foram inicialmente desenvolvidas pela mistura no estado fundido do PP com diferentes poliolefinas (PE, EPR e EPDM). Blendas de PP/EPR têm sido particularmente mais efetivas quando produzidas pela polimerização dos monômeros diretamente no reator. Num processo contínuo, o polipropileno isotático é produzido no primeiro estágio e a fase elastomérica do copolímero de eteno-propeno (EPR) é produzida e dispersa na matriz de homopolímero de propileno no segundo estágio. Investigações da composição, da estrutura da cadeia e a morfologia destes materiais mostram que o PP copolímero é um sistema multifásico. Ele consiste em um copolímero randômico de eteno-propeno (EPR), um copolímero de eteno-propeno com diferentes comprimentos de seqüências de PE e PP, gerando uma fase rica em PE e homopolímero de propileno [2, 4]. O processo de síntese destes materiais permite a obtenção de blendas com grandes quantidades de borracha de diferentes composições. Materiais com boa dispersão da borracha são possíveis de se obter com diferentes morfologias nestas blendas de reator, onde as partículas de polietileno são geralmente envolvidas pela EPR. A fase de EPR atua como agente compatibilizante entre o PP e o PE. O tamanho, a forma e o envolvimento das partículas do elastômero variam de acordo com as condições do processo de polimerização destes materiais [4].

A miscibilidade entre PP e PE tem sido estudada, entretanto, há muita controvérsia a respeito deste assunto. A separação de fases tem sido detectada entre PP e PE através de

microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Entretanto, já foi reportado que o PEAD, PEBD e PELBD possuem certa miscibilidade com o PP, devido à similaridade estrutural. Assim, o PE quando presente em baixa concentração, reduz o número e o tamanho das regiões cristalizáveis do PP [5].

Devido à dificuldade de obtenção de materiais com mesma composição de borracha e do copolímero rico em eteno (co-PE), a fim de avaliar a influência do teor e da composição destes componentes, estudaram-se três copolímeros heterofásicos. A partir destes copolímeros, fizeram-se diluições com homopolímero de propileno (PP) para obter blendas de diversas composições e proporções de PP/EPR/PE.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLÍMEROS SEMICRISTALINOS**

A estrutura dos polímeros no estado sólido está relacionada com o modo como as cadeias macromoleculares estão empacotadas e o grau de ordenamento envolvido. No modo ordenado, ocorre o alinhamento de segmentos de cadeia, formando um arranjo tridimensional cristalino, enquanto que o modo desordenado constitui o estado amorfo.

Os cristais das macromoléculas são desenvolvidos diferentemente dos cristais de materiais de baixo peso molecular. Os domínios cristalinos são menores do que os cristais de substâncias de baixo peso molecular e contêm mais imperfeições, além de estarem interligados com regiões amorfas [6, 7].

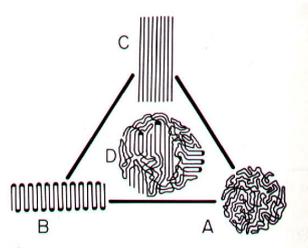
As propriedades destes polímeros semicristalinos dependem de sua estrutura química, peso molecular (PM), distribuição de peso molecular (DPM) e as condições de cristalização. Estas características e o mecanismo envolvido na cristalização são muito importantes nas propriedades do produto final, que por sua vez dependem do tamanho dos cristalitos, do grau de cristalinidade, das regiões interfacial e amorfa e da sua morfologia [6 - 8].

Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos variam, conseqüentemente, influenciando sua utilização industrial e tecnológica. A história térmica a que o material é submetido na fabricação, isto é, a temperatura e a taxa de resfriamento ou a possibilidade de orientação no processo, pode

variar grandemente, dependendo do processo envolvido, gerando grandes alterações nas propriedades finais do produto [9].

### 2.1.1 Morfologia dos Polímeros Semicristalinos

A forma e a estrutura do cristal está baseada no alto grau de regularidade e da simetria de suas faces, portanto, sua morfologia. As possíveis conformações das cadeias poliméricas, entre 50 a 1000 Å são representadas esquematicamente pela Figura 1.

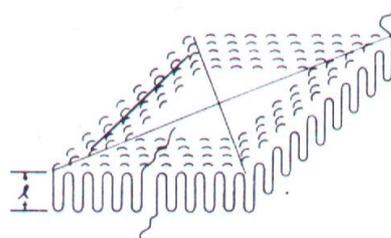


**Figura 1:** Representação esquemática da conformação das cadeias poliméricas no cristal: **A** representa um polímero amorfo; **B** representa o polímero semicristalino de cadeia dobrada; **C** representa a conformação do polímero no cristal com cadeia estendida; **D**, representa o cristal tipo micela franjada [9].

Na Figura 1, A representa um polímero amorfo que na temperatura ambiente (acima da  $T_g$ ) se comporta como uma borracha ou elastômero. B representa o polímero semicristalino de cadeia dobrada com espessura de lamela bem definida na faixa entre 50 e 500 Å. C representa a conformação do polímero no cristal com cadeia estendida. A conformação intermediária, D, representa o cristal tipo micela franjada [6, 7, 9]. Várias teorias já foram propostas para explicar a morfologia dos cristais poliméricos. O modelo mais simples conhecido como *Teoria Miscela Franjada*, surgiu na década de 1920 e permaneceu aceito durante muitos anos. Segundo este modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas onde os cristalitos pequenos, de aproximadamente 100 Å, estão dispersos numa matriz amorfa. Os cristalitos são considerados como constituídos por segmentos moleculares de diferentes cadeias, alinhados paralelamente uns aos outros numa ordem tridimensional. Assim, uma mesma cadeia pode participar de vários cristalitos. Este modelo de morfologia considera que durante a cristalização os segmentos de cadeias localizados nas regiões amorfas ficam tensionados, não podendo cristalizar. À medida que a morfologia polimérica foi sendo estudada, essa teoria foi sendo abandonada, pois se chocava contra evidências de dobramento de cadeias, existência de monocristais poliméricos, além de não explicar a ocorrência de agregados cristalinos maiores, os esferulitos. Este modelo ainda é

considerado válido [6, 7, 9] e utilizado para descrever a morfologia de polímeros que cristalizam em baixos níveis.

A *Teoria das Cadeias Dobradas, Lamelas ou Cristal Único* surgiu na década de 1950, quando se obteve monocristais poliméricos crescidos a partir do resfriamento de soluções diluídas. Esses cristais podem ser vistos por microscopia eletrônica como placas finas chamadas lamelas, com espessura entre 100 e 200 Å e vários microns de dimensões laterais. Estudos de difração eletrônica destes cristais indicaram que as cadeias são orientadas na direção normal à superfície das lamelas. Como o comprimento das cadeias moleculares é muito maior que a espessura das lamelas, conclui-se que as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal. Cada molécula dobra de maneira regular, estabelecendo um plano de dobramento, com espessura  $l$  [6, 7, 9].



**Figura 2:** Modelo de cristalização segundo a Teoria das Lamelas. O comprimento das cadeias moleculares é maior que a espessura das lamelas, as cadeias dobram de maneira regular sobre si mesmas dentro do cristal, estabelecendo um plano de dobramento [7].

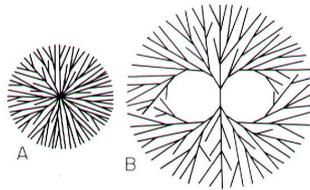
#### 2.1.1.1 Esferulitos

A morfologia dos polímeros cristalizados a partir do estado fundido é caracterizada pela existência dos esferulitos. Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os esferulitos. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, e são tão importantes que sua morfologia interfere diretamente nas propriedades dos materiais. Além dos esferulitos, diferentes formas cristalinas podem ser encontradas como os hedritos e os dentritos, dependendo do peso molecular e condições de cristalização [6, 7, 9].

Os esferulitos são pequenas esferas, com diâmetro normalmente na faixa entre 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ , são característicos de polímeros que cristalizam do estado fundido na ausência de significativa tensão ou fluxo. Entretanto, não aparecem essencialmente em polímeros, sendo encontrados em minerais e substâncias simples que crescem do estado fundido viscoso ou com impurezas [6].

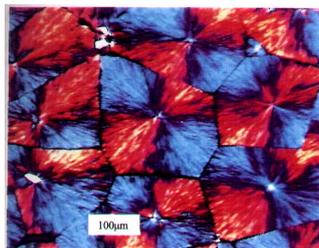
Os esferulitos são cristais esféricos simétricos, que são formados por pequenas subestruturas cristalinas (lamelas) as quais crescem radialmente a partir do centro. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Assim, os esferulitos são considerados como agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir do núcleo, e são interligados por regiões amorfas [6, 7, 9].

O crescimento dos esferulitos pode ocorrer em dois caminhos: o início pode ser um agregado cristalino complexo nucleado heterogeneamente, difundindo muitas subestruturas cristalinas em todas as direções ou pode ser desenvolvido de um pequeno cristal inicial. A Figura 3 ilustra os dois tipos de esferulitos, que diferem no centro [9].



**Figura 3:** Representação esquemática dos tipos de esferulitos básicos [9]. Representação bidimensional. A: Crescimento a partir de núcleo heterogêneo; B: Crescimento a partir de estrutura simples.

Na investigação da morfologia dos esferulitos tem sido utilizado predominantemente o microscópio óptico de luz polarizada (Figura 4). As amostras são cristalizadas a partir de filmes finos para facilitar a observação durante o crescimento. A Cruz de Malta é característica dos esferulitos quando vistos através de polaróides e resulta da natureza birrefringente do cristal polimérico [6].



**Figura 4:** Morfologia do homopolímero de propileno observado por microscopia óptica de luz polarizada [6].

## 2.2. CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Em polímeros com certa regularidade estrutural, existe a possibilidade de organização espacial e formação de regiões cristalinas. Nesta ordenação, as moléculas

assumem estados orientados favorecidos e as cadeias poliméricas se organizam em uma estrutura regular tridimensional (estado cristalino) [6].

Na cristalização ocorrem dois processos básicos que são a iniciação ou nucleação e o crescimento dos cristais. No primeiro, ocorre a nucleação ou a formações dos embriões, que são os primeiros núcleos de onde crescerá todo o cristal. O processo de nucleação pode ser o de uma nucleação homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea ocorre o alinhamento acidental das cadeias no polímero fundido que é resultante de um processo aleatório. Na nucleação heterogênea o alinhamento das cadeias é catalisado pela presença de impurezas ou heterogeneidades. Após a nucleação, ocorre o crescimento destes cristais a partir dos núcleos, com a formação dos cristais e da região cristalina. O tamanho do cristalito depende da temperatura de cristalização e do peso molecular, portanto, uma grande variação de tamanhos pode ser encontrada [7, 9].

A cristalização pode ser monitorada por diversas técnicas e entre as mais utilizadas estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a microscopia óptica de luz polarizada. Na cristalização ocorre a variação do calor latente, assim é possível avaliar o processo através de métodos calorimétricos, como por exemplo, o DSC. Neste método, a amostra fundida pode ser resfriada em diferentes taxas de resfriamento (cristalização não isotérmica) ou ser resfriada rapidamente até uma temperatura selecionada (cristalização isotérmica). Na microscopia óptica de luz polarizada, há a observação da morfologia e a medida da taxa de crescimento dos esferulitos. Etapas de aquecimento e resfriamento são usadas para investigar o crescimento isotérmico por medida direta ou por fotomicrografia [4, 7].

Para que a nucleação aconteça espontaneamente, a variação da energia livre deve ser menor que zero ( $\Delta G < 0$ ), ou seja, no caso da formação de um cristal tem-se que [6, 7, 9].

$$\Delta G_{\text{cristalização}} = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{equação 1})$$

A variação da energia livre total do sistema para a formação de núcleos é:

$$\Delta G_{\text{formação dos núcleos}} = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_d \quad (\text{equação 2})$$

sendo:

$\Delta G_V$  = energia livre para a formação do volume cristalino

$\Delta G_S$  = energia livre para a criação da superfície de contato cristal/fundido

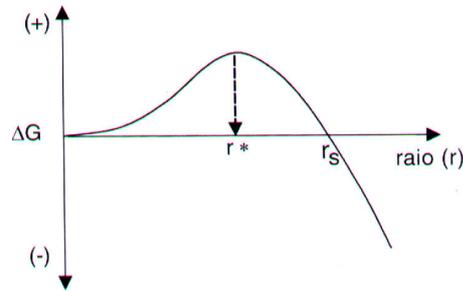
$\Delta G_d$  = energia livre para a deformação elástica das moléculas ( $\cong$  Zero)

Assumindo que o volume ocupado pelo núcleo é esférico, tem-se por considerações geométricas que:

$$\Delta G = (4/3) \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{equação 3})$$

o qual  $r$ : raio do núcleo;  $\Delta g_v = \Delta G/V < 0$ ;  $\gamma$ : energia livre de superfície/ área.

Assim, a curva da variação de energia livre  $\Delta G$  com relação ao raio do núcleo é uma equação de terceiro grau em  $r$ , que tem a forma mostrada na Figura 5.



**Figura 5:** Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) de um núcleo esférico em função do seu raio, mostrando o raio crítico  $r^*$  [7].

A curva é positiva no início, passa por um máximo e depois reduz continuamente, tornando-se negativa. Para que haja estabilidade e crescimento do núcleo é necessário que no instante da nucleação um número suficiente de cadeias próximas se organizem de forma regular, gerando um embrião. O raio do embrião é representado por um raio mínimo  $r^*$  (raio crítico). Valores abaixo deste ( $r_{sc} < r^*$ , chamado de raio subcrítico) geram energias livres positivas, que na tentativa de sua redução, faz decrescer o raio do embrião provocando seu desaparecimento. Alguns poucos núcleos que aparecem com o raio acima do valor crítico  $r^*$  podem reduzir a energia livre, levando ao aumento do seu raio e ao seu crescimento. Núcleos com raios acima de  $r_s$  são estáveis e crescem, gerando cristais. Isto indica que é necessário um número (volume) mínimo crítico de cadeias para que o embrião sobreviva, se transforme em núcleo e cresça [7, 9].

A quantidade de núcleos estáveis formados em um dado intervalo de tempo e em uma dada temperatura pode ser descrito por:

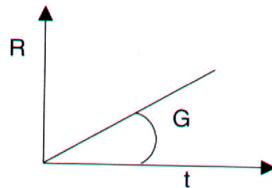
$$I^* = I_0 \exp [ -(\Delta G^* + \Delta G_n) / kT ] = \text{número de núcleos / tempo e volume} \quad (\text{equação 4})$$

Sendo  $I^*$ : taxa de nucleação;  $I_0$ : constante;  $\Delta G^*$ : barreira termodinâmica de energia livre para nucleação;  $\Delta G_n$ : barreira cinética de energia livre para a nucleação.

Acompanhar o crescimento de um dado cristal é muito difícil, mais isto é bastante simplificado se for assumido que a velocidade de crescimento do cristal é a mesma do crescimento do esferulito. Isto pode ser feito por microscopia óptica, acompanhando-se a propagação do crescimento do esferulito. A uma temperatura constante, o raio do esferulito aumenta à uma velocidade constante, dita taxa de crescimento linear  $G$ , ou seja,

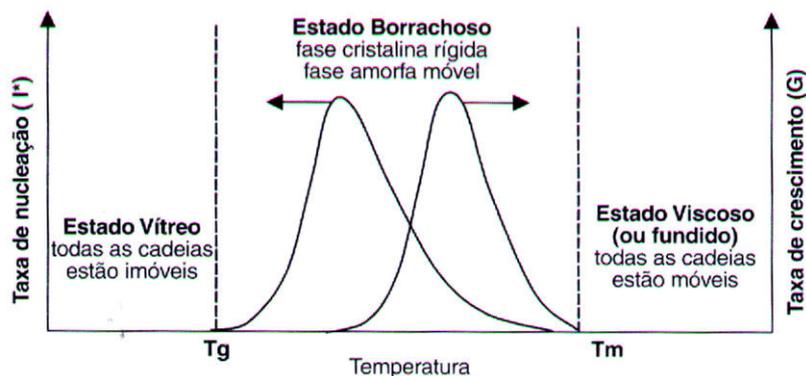
$$R = G t \text{ e } G = f(T) \quad (\text{equação 5})$$

e tem-se que:



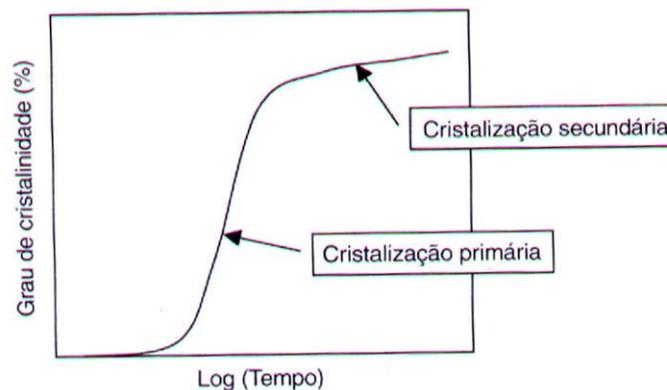
**Figura 6:** Curva de crescimento do raio ( $R$ ) de um esferulito a taxa ( $G$ ) e temperatura constantes [7].

A variação da taxa de nucleação  $I^*$  e de crescimento linear  $G$  dos cristais com a temperatura passa por um máximo entre as temperaturas características  $T_g$  e  $T_m$  do polímero. Isto pode ser ilustrado pela Figura 7. Na temperatura abaixo da  $T_g$ , não existe mobilidade suficiente para o rearranjo das cadeias e a conseqüente nucleação e crescimento. O polímero está no estado vítreo com as cadeias rígidas, imóveis. Para valores de temperatura crescentes, acima da  $T_g$ , a mobilidade aumenta continuamente, facilitando a nucleação e o crescimento. Com o aumento da temperatura, aproximando-se da  $T_m$  a mobilidade aumenta continuamente atingindo valores muito altos, instabilizando e dificultando a formação dos cristais. Evidentemente, acima da  $T_m$  não é possível a presença de cristais, pois o estado é viscoso ou fundido.



**Figura 7:** Variação da taxa de nucleação ( $I^*$ ) e de crescimento linear dos cristais ( $G$ ) como função da temperatura de cristalização [7].

Quando uma massa polimérica, com capacidade de cristalização, é rapidamente resfriada a partir do estado fundido para uma dada temperatura entre a  $T_g$  e a  $T_m$  e mantida constante (temperatura de cristalização isotérmica  $T_c$ ), após algum tempo finito começará a cristalizar. Vários núcleos serão formados de modo aleatório em locais diversos e em tempos diversos [7, 9]. Os núcleos crescem com taxa constante e o resultado total da cristalização é mostrado na Figura 8.



**Figura 8:** Gráfico do grau de cristalinidade em função do tempo de cristalização [7].

Quando a escala de tempo é apresentada de forma logarítmica, a cristalinidade que inicialmente é zero começa a crescer lentamente nos primeiros momentos da cristalização, depois aumenta rapidamente e no final, pode ficar constante ou crescer lentamente. Este último processo caracteriza a cristalização secundária, onde são formados cristais pequenos e imperfeitos próximos às lamelas ou dentro da fase amorfa [7, 9].

## 2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Para quantificar a cristalização de polímeros, a aproximação mais usada para descrever a cinética de cristalização isotérmica é a equação de Avrami [8, 10 - 13].

$$1 - \frac{X_t}{X_\infty} = 1 - Xc(t) = \exp(-Z_t t^n) \quad (\text{equação 6})$$

o qual  $X_t$  e  $X_\infty$  são a cristalinidade absoluta no tempo  $t$  e a cristalinidade final, respectivamente,  $Xc(t)$  a cristalinidade relativa,  $Z_t$  a taxa de cristalização isotérmica (que corresponde ao crescimento e nucleação dos cristais),  $n$  é o expoente de Avrami e  $t$  é o tempo do processo de cristalização. Ambos  $Z_t$  e  $n$  são constantes típicas de uma dada morfologia cristalina, tipo de nucleação e o processo de crescimento dos cristais numa condição particular de cristalização.

O valor de  $n$  representa o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristais, a variação deste valor está relacionada à mudança no mecanismo que governa o processo de cristalização. Dependendo do valor de  $n$ , a nucleação pode ser instantânea, sendo que todos os núcleos aparecem ao mesmo tempo, ou homogênea, na qual existe uma distribuição do aparecimento dos núcleos ao longo do tempo. A geometria do crescimento pode ser na forma de cilindros, discos e esferas e o controle de crescimento pode ser por difusão das moléculas para a superfície ou para a interface do cristal [7, 9].

Alternativamente, a equação 6 pode ser escrita na forma logarítmica:

$$\ln[-\ln(1 - X_c(t))] = \ln Z_t + n \ln(t) \quad (\text{equação 7})$$

Baseada na equação 7, os parâmetros  $Z_t$  e  $n$  podem ser calculados através do gráfico  $\ln[-\ln(1 - X_c(t))]$  versus  $\ln(t)$ .

No estudo da cristalização não isotérmica [8, 10 - 14] usando DSC, a energia liberada durante o processo de cristalização é uma função da temperatura quando comparada em relação ao tempo como no caso da cristalização isotérmica. Conseqüentemente, a cristalinidade relativa como função da temperatura,  $X_c(T)$ , pode ser formulada como:

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\Delta H_c} \quad (\text{equação 8})$$

sendo  $T_0$  e  $T$  a temperatura inicial e a arbitrária, respectivamente, e  $dH_c$  a entalpia de cristalização em uma faixa infinitesimal de temperatura  $dT$ , e  $\Delta H_c$  a entalpia de cristalização para um determinado resfriamento.

Usando as equações 6 e 7 para analisar a cinética de cristalização não isotérmica por DSC, assumindo que a amostra tem a mesma história térmica. Desta forma, a relação entre o tempo de cristalização,  $t$ , e a temperatura,  $T$ , é dada pela seguinte equação:

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad (\text{equação 9})$$

sendo  $\phi$  a taxa de resfriamento. De acordo com a equação 9, o eixo horizontal da temperatura observada no termograma de DSC pode ser transformado em escala de tempo.

Baseado na derivação matemática de Evans, Ozawa estendeu a teoria de Avrami para descrever casos não isotérmicos. Matematicamente, a cristalinidade relativa pode ser escrita como função da taxa de resfriamento [8, 10 – 14] como na equação a seguir:

$$1 - \frac{X_T}{X_\infty} = 1 - X_c(T) = \exp\left(\frac{Z_T}{\phi^m}\right) \quad (\text{equação 10})$$

na qual  $X_T$  é a cristalinidade absoluta desenvolvida na temperatura T,  $X_\infty$  é a cristalinidade absoluta final,  $Z_T$  é a taxa de cristalização não isotérmica,  $m$  é o expoente de Ozawa (que é semelhante ao expoente de Avrami, pois depende do crescimento e do mecanismo de nucleação do cristal).

Análises de cristalização não isotérmica podem ser realizadas através do uso da forma logarítmica da equação 10:

$$\ln[-\ln(1 - X_c(T))] = \ln Z_T - m \ln(\phi) \quad (\text{equação 11})$$

Através do gráfico  $\ln[-\ln(1 - X_c(T))]$  versus  $\ln(\phi)$  para uma temperatura fixa, os parâmetros como  $Z_T$  e  $m$  podem ser determinados.

Combinando a equação de Avrami e Ozawa chega-se a uma nova equação cinética para a cristalização não isotérmica [11].

$$\ln \phi = \ln F(T) - a \ln t \quad (\text{equação 12})$$

sendo  $a = n/m$ ;  $F(T) = [K(T)/Z_T]^{1/m}$  e  $K(T)$  é uma função relacionada à taxa de cristalização total. O significado físico de  $F(T)$  é a taxa de resfriamento necessária para que o sistema medido chegue num mesmo nível de cristalinidade num tempo de 1 min (ou 1 s).

De acordo com esta equação, o gráfico de  $\ln \phi$  versus  $\ln t$  deve ser uma reta. Os parâmetros “a” e “F(T)” podem ser obtidos da inclinação e da intersecção da reta. A equação acima é válida para a cristalização não isotérmica de polímeros, na qual a equação de Ozawa não pode ser aplicada corretamente, devido à cristalização secundária [9].

A cinética de cristalização estuda a passagem do polímero do estado fundido para o cristalino, relacionando a sua capacidade de cristalizar com a morfologia. Do ponto de vista tecnológico, as condições de cristalização não isotérmica estão mais próximas das condições industriais de processamento de polímeros, portanto são de grande importância prática [10, 13, 15]. Ao mesmo tempo, devido a muitos erros na taxa de cristalização das amostras em temperaturas muito altas ou muito baixas de cristalização, as medidas

isotérmicas são muitas vezes restringidas a uma faixa estreita de temperatura. Conseqüentemente, a cristalização não isotérmica é freqüentemente conduzida de forma a complementar os dados isotérmicos [13].

## **2.4.POLIPROPILENO**

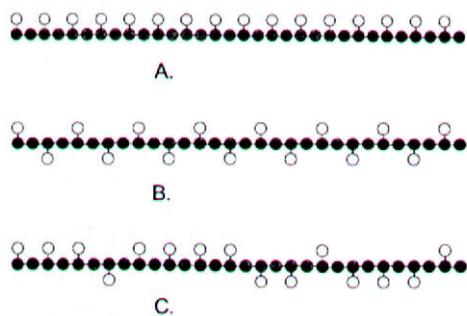
O polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos comerciais devido às superiores propriedades intrínsecas, tais como, alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade. Este material é bastante versátil, pois pode ser misturado com grandes quantidades de cargas, agentes de reforço e outros materiais, aumentando sua faixa de aplicação [16].

Existem três tipos principais de polipropilenos que são o homopolímero, copolímeros randômicos e de impacto (ou heterofásicos) e cada um destes possuem determinadas propriedades para diferentes aplicações. O homopolímero de propileno possui uma estrutura simples e faixa de propriedades estreita, enquanto que o heterofásico exibe uma faixa larga de estrutura e de propriedades, favorecendo um acréscimo no seu campo de aplicação [16].

As principais propriedades do homopolímero de propileno são uma boa rigidez e alta resistência térmica, com limitada resistência ao impacto à baixa temperatura. Os principais fatores estruturais que atuam nestas propriedades são a isotaticidade, peso molecular (PM) e distribuição de peso molecular (DPM), que influenciam a cristalinidade do material. Os copolímeros randômicos são influenciados pelos mesmos três fatores do homopolímero de propileno. Entretanto, a introdução de um comonômero representa uma variável adicional para a determinação das propriedades finais do polímero, melhorando as propriedades ópticas deste pelo decréscimo da cristalinidade. A principal razão para o desenvolvimento de PP heterofásico é a melhora na resistência ao impacto à baixa temperatura. Normalmente, uma fase elastomérica de copolímero de eteno-propeno é dispersa uniformemente na matriz do homopolímero de propileno. A introdução da borracha aumenta a resistência ao impacto, devido ao decréscimo na rigidez, na dureza e na resistência do material [16].

### **2.4.1. Cristalinidade e Estéreoregularidade**

O grau de cristalinidade do homopolímero de propileno é governado pela taticidade das cadeias. A Figura 9 mostra esquematicamente as configurações estereoquímicas do PP.



**Figura 9:** Representação esquemática das configurações estereoquímicas do PP: A. Isotático, B. Sindiotático e C. Atático [16].

O nível de taticidade pode variar consideravelmente no PP. A cristalização das cadeias de PP isotático ou sindiotático pode resultar numa cristalinidade relativamente alta na faixa de 40 à 70%. Uma alta cristalinidade requer alta taticidade, que implica na presença de longas seqüências estereoespecíficas ao longo da cadeia. Quando a taticidade ao longo das cadeias do polímero é reduzida, a cristalinidade diminui.

No estado cristalino, o PP pode existir em três diferentes formas, onde a conformação de cadeia é em hélice (Figura 10). A forma cristalina mais usual é a forma  $\alpha$  ou monoclínica. A forma  $\beta$ , ou hexagonal, é encontrada após cristalização sob tensão ou pela adição de um agente nucleante específico. Esta forma cristalográfica é metaestável e sob condições apropriadas de aquecimento, a forma  $\beta$  pode passar para a forma  $\alpha$ . A forma  $\beta$  apresenta menor grau de ordem no cristal que a  $\alpha$ . A terceira forma polimórfica, a forma  $\gamma$ , é relativamente incomum para amostras de PP isotático em condições típicas de processamento [16].



**Figura 10:** Representação da conformação em hélice das cadeias de PP [16].

Como a cristalinidade, o ponto de fusão dos cristais de forma  $\alpha$  do PP isotático é fortemente dependente da taticidade e da história térmica do material. Os efeitos da história térmica são geralmente observados em polímeros semicristalinos. O ponto de fusão e a natureza da fusão são governados pela distribuição de defeitos nas cadeias poliméricas. O

ponto de fusão de um polímero semicristalino pode diferir de um valor de referência devido a uma variedade de fatores como [16]:

- a) o peso molecular do polímero;
- b) a distribuição de componentes não cristalizáveis ao longo da cadeia polimérica;
- c) interações termodinâmicas específicas na blenda polimérica;
- d) efeitos diluentes;
- e) orientação;
- f) efeitos morfológicos (polimorfismo, defeito na incorporação, na estrutura cristalina, etc.)

Endotermas múltiplas são observadas em uma grande variedade de polímeros semicristalinos. O comportamento de múltipla fusão pode ser devido aos seguintes fatores [16]:

- a) Fusão de cristais de diferentes formas polimórficas (no PP isotático,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ );
- b) Efeitos de reorganização (fusão, recristalização e nova fusão) durante o aquecimento;
- c) Fusão de populações morfológicas de mesma forma cristalográfica, mas diferente no tamanho e na perfeição;
- d) Efeitos de orientação;
- e) Efeitos de segregação (pela taticidade, composição e /ou peso molecular).

No PP isotático muitos destes fatores podem ocorrer, pois o comportamento na cristalização, na fusão e a cristalinidade estão relacionados com as características intrínsecas do polímero, portanto, são importantes métodos para estudar a estrutura da cadeia.

## **2.5 TENACIFICAÇÃO DO POLIPROPILENO**

O polipropileno (PP) é um termoplástico muito utilizado nas indústrias automobilísticas, têxteis e de embalagens, devido a sua boa processabilidade. Entretanto, sua utilização como plástico de engenharia é limitada devido a sua baixa resistência ao impacto, principalmente em baixas temperaturas e na temperatura ambiente. Nos últimos 25

anos muitos estudos têm sido feitos para melhorar a sua resistência ao impacto e aumentar sua faixa de aplicação [1, 2, 4,16].

A mistura de termoplásticos de baixo custo tem sido de muito interesse para aplicações técnicas. Em particular, a mistura de materiais buscando o aumento na resistência ao impacto, combinado com balanço de propriedades como dureza e resistência é alcançado por métodos como a copolimerização ou a modificação com um elastômero [2, 4 ,17].

Um caminho simples, econômico e efetivo para a modificação de polímeros e o desenvolvimento de novos produtos é a mistura de materiais ou a obtenção de compostos carregados. Os métodos para a tenacificação ou o aumento da resistência do PP estão divididos em 4 tipos principais [18].

1. PP carregado com partícula orgânica rígida (ROP - rigid organic particle);
2. PP carregado com partícula inorgânica rígida (RIP - rigid inorganic particle);
3. Blendas de PP com elastômero;
4. Blendas de elastômero com PP carregado com ROP ou RIP.

O efeito da tenacificação de blendas de PP com elastômeros é muito melhor do que de compósitos de PP com ROP ou RIP, entretanto, a dureza e a resistência do material é diminuída [18].

O PP com alta cristalinidade tem baixa ductilidade, conseqüentemente, a adição de uma fase elastomérica melhora esta propriedade. Por outro lado, esta adição ocasiona a diminuição das propriedades como tensão, módulo e a resistência ao escoamento, portanto, deve-se buscar um balanço das propriedades desejadas [4] no material.

### **2.5.1 Tenacificação do Polipropileno com Elastômeros**

Desde a década de 70, tem sido dada muita atenção à modificação do PP com elastômeros devido a sua excelente elasticidade e resistência. Estes estudos estão divididos em 4 áreas que são as seguintes [18]:

1. *Relação estrutura - propriedade de impacto:* As propriedades de blendas poliméricas e seus compósitos dependem principalmente da estrutura morfológica interfacial entre a matriz e as cargas. A morfologia de blendas de PP-elastômero está relacionada com a compatibilidade entre a fase contínua e a fase dispersa. Nas blendas de polímero-

elastômero, as partículas de borracha dispersas na matriz promovem a dissipação da energia desta. A eficiência da tenacificação está correlacionada com a morfologia da fase elastomérica e a estrutura da cadeia da matriz de PP [16, 18].

2. *Efeitos da tenacificação com a quantidade, forma, tamanho, distribuição e dispersão das partículas de elastômeros na matriz:* Estudos mostraram que blendas de PP com pequenas partículas de borracha são resistentes e mais dúcteis do que aquelas com partículas grandes [16 – 18]. Esse efeito foi observado em blendas de PP-EPDM na qual a elongação na ruptura diminuiu com o aumento do tamanho das partículas. Portanto, um importante fator que influencia no comportamento da transição frágil-dúctil de blendas de PP-elastômero é a distribuição ou o tamanho das partículas na blenda. Além disso, a resistência ao impacto das blendas de PP-elastômero aumenta com o acréscimo da concentração do elastômero [16 – 18].

3. *Influência da adesão interfacial e a compatibilidade entre a matriz e a carga:* A adesão interfacial entre a matriz e a carga não afeta apenas a resistência à tração do material, mas também a resistência ao impacto deste. Estudos de PP com pó de borracha (CGR, cryoground rubber) mostraram baixa adesão do pó com a matriz de PP, por serem termodinamicamente incompatíveis. Com a adição do pó de borracha (CGR) na borracha natural (NR- Natural Rubber) formando um masterbatch, a adesão do pó na matriz de PP foi melhorada, aumentando a resistência ao impacto. A compatibilidade entre as duas fases poliméricas não afeta somente a adesão interfacial, mas também o tamanho e a distribuição da fase dispersa, assim como a uniformidade desta fase numa fase contínua. Como resultado, a resistência e a tenacificação da blenda são diretamente influenciadas por estes fatores [18].

4. *Efeitos de processamento e condições de teste na tenacificação:* O efeito do processamento e as condições de moldagem sobre a morfologia são significantivos para os polímeros semicristalinos. Como mencionado anteriormente, o polipropileno é um termoplástico semicristalino e a sua cristalinidade, o tamanho dos cristais e a orientação do material dependem das condições de processamento e influenciam o comportamento mecânico das blendas ou dos compósitos. A adição de uma fase elastomérica no polipropileno pode melhorar a ductilidade deste material [16 – 19]

Termoplásticos tenacificados com elastômeros comercialmente constituem uma importante classe de polímeros, que são caracterizados pela combinação da resistência a fratura e pela rigidez [20]. A resistência do material é uma importante propriedade mecânica e muitas vezes é o fator que decide sua aplicação. O aumento da resistência ao impacto e

da rigidez do PP propicia um aumento na sua faixa de aplicações. A resistência ao impacto do PP tem sido aumentada por materiais modificados com elastômeros. Esta adição provoca variação na cristalinidade, na compatibilidade e na miscibilidade entre a matriz e a carga. Para obter uma boa tenacificação, é necessário melhorar a uniformidade das partículas de elastômero na matriz de PP e a sua adesão interfacial [16, 18]. A incorporação de uma fase elastomérica no PP normalmente é obtida pela copolimerização com eteno ou por mistura mecânica do PP com borracha de eteno-propeno (EPR), ou EPDM (terpolímero de eteno-propeno-dieno) [16, 21], além de outros.

## **2.6 BLENDS DE POLIPROPILENO E BORRACHA EPR**

O polipropileno apresenta temperatura de transição vítrea em torno de 0°C, resultando em comportamento frágil abaixo desta temperatura, além disso, possui ponto de fusão relativamente alto. Para algumas aplicações o homopolímero possui alta rigidez e baixa transparência, portanto para aumentar a faixa de aplicações desta resina é desejável aumentar a sua flexibilidade e a sua transparência. Um menor ponto de fusão melhora a resistência ao impacto a baixas temperaturas, combinado com boa rigidez [16]. Estes objetivos são alcançados através da copolimerização estatística (ou randômica) através da polimerização seqüencial. A copolimerização estatística do propeno com outra olefina, normalmente eteno ou buteno, resulta em um polímero de menor ponto de fusão e maior flexibilidade. A tenacificação do PP através da copolimerização de propeno/eteno resulta em um material bem disperso em uma matriz de PP, mostrando melhora na resistência ao impacto, além de melhora na resistência do material. Assim, a copolimerização gera mudanças na estrutura e na morfologia do polímero, refletindo nas propriedades e, como conseqüência, nas suas aplicações [16].

A polimerização seqüencial é normalmente realizada em duas etapas. Em geral, um homopolímero de propileno ou um copolímero levemente modificado é sintetizado na primeira etapa. Na etapa seguinte, a mistura de eteno e propeno é copolimerizada com o mesmo sistema catalítico, obtendo-se um sistema heterofásico consistindo de uma matriz semicristalina com fase amorfa elastomérica dispersa nesta matriz. As propriedades destes materiais dependem da quantidade relativa da fase elastomérica, da estrutura molecular como a composição e o peso molecular [16].

Para produzir um polímero com características desejadas, uma quantidade apropriada de borracha deve ser produzida na etapa de polimerização, e, conseqüentemente, é necessário o uso de um catalisador que tenha alta atividade residual

depois da etapa da homopolimerização. A borracha fica retida dentro do grânulo e homogeneamente dispersa na matriz do homopolímero. As cavidades internas do grânulo do homopolímero são ocupadas pela borracha em crescimento, no qual, depois das cavidades estarem carregadas pela borracha, ocorre migração desta para a superfície do grânulo. Assim, uma alta porosidade é necessária para suportar uma quantidade de borracha dentro do grânulo e evitar a migração desta para a superfície [16].

A expansão da faixa de aplicações, que torna o PP versátil, se deve ao desenvolvimento tecnológico através do controle do peso molecular, microestruturas estereoespecíficas diferenciadas, além de outros fatores. Portanto, o conhecimento da morfologia do polímero fornece uma ligação entre a estrutura do polímero, o processamento e as propriedades finais do produto [16, 22].

As blendas de PP/EPR, com teor de EPR que varia de 20 a 40% em peso na blenda, têm sido muito utilizadas na indústria automobilística, de eletrodomésticos e em outras aplicações, devido a suas propriedades mecânicas e de processabilidade superiores [16, 19]. Muitos esforços têm sido feitos para melhorar suas propriedades e aumentar seu campo de aplicação.

Nas blendas de PP/EPR e PP/EPR/PE a formação de estruturas fibrilares e as partículas dispersas na matriz, dependem da razão de viscosidades dos domínios da borracha e da matriz de PP, isto é,  $\eta_{EPR}/\eta_{PP}$ , ou  $\eta_{EPR-PE}/\eta_{PP}$ . Devido à formação de estruturas fibrilares, as propriedades mecânicas das blendas, especialmente o módulo de flexão e a resistência ao impacto aumentam, principalmente nas blendas ternárias. Quando  $\eta_{EPR} > \eta_{PP}$ , os domínios dispersos da EPR ficam maiores com a adição de PE, indicando que o PE está preferencialmente no interior dos domínios da borracha, modificando a viscosidade da fase elastomérica. O PE com menor viscosidade que a EPR produz fibrilas bem definidas com grande diâmetro. Os grandes domínios de PE transferem maior tensão de cisalhamento aos domínios da borracha, que estão presos à matriz de PP quando são formadas as fibrilas [17].

Nas blendas de PP/EPR (80/20) quando há um acréscimo da razão de viscosidade  $\eta_{EPR}/\eta_{PP}$  de aproximadamente 0,8 para 1,2, os tamanhos dos domínios da EPR aumentam. Isto resulta no acréscimo do tamanho dos esferulitos e na dureza, módulo e resistência ao escoamento. A resistência ao impacto diminui com o aumento da razão de viscosidade, com um significativo acréscimo no teor de propeno na EPR. Com maior teor de propeno na EPR, a cristalinidade do PP diminui, junto com as propriedades mecânicas, com exceção das de impacto [23].

O aumento da resistência ao impacto em blendas de PP heterofásico foi inicialmente obtido através de mistura no estado fundido de PP com diferentes poliolefinas como o PE ou com copolímeros de eteno-propeno (EPR), EPDM, EBR (eteno-buteno) e SEBS. Particularmente, blendas de PP/EPR têm sido mais efetivas quando produzidas por polimerização diretamente a partir dos monômeros no reator. Assim, é possível gerar materiais com morfologia diferenciada e bem dispersa. Além da fase amorfa de EPR, as partículas modificadas das blendas de reator podem conter também PE cristalino. As lamelas de PE estão geralmente envolvidas pela fase EPR que funciona como um agente compatibilizante entre as fases semicristalinas de PP e PE. O tamanho e a forma das partículas de elastômero variam de acordo com as condições de processo e são parâmetros importantes para as propriedades das blendas de PP/EPR [4, 16].

Nos estudos com blendas de EPR e copolímeros de eteno-propeno (PE cristalino) de várias composições e blendas ternárias destes com PP [19] foi observada uma considerável diferença na fase elastomérica por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão). Na blenda contendo copolímero de eteno-propeno de menor cristalinidade, os cristais do copolímero estão finamente dispersos na fase elastomérica, formando uma estrutura relativamente uniforme. Embora uma estrutura fina periódica é observada dentro da fase elastomérica, esta é muito pequena para uma quantificação precisa. Por outro lado, na blenda com copolímero de eteno-propeno de maior cristalinidade, o copolímero segrega e forma uma estrutura lamelar, formando uma fase elastomérica muito heterogênea. A presença de uma pequena quantidade de cristais do copolímero não afeta a morfologia total, mas afeta fortemente a morfologia dentro da fase elastomérica. Foi evidenciado que os cristais de PE do copolímero com maior temperatura de fusão, foram mais efetivos para enrijecer a fase amorfa e melhorar a dureza da superfície da blenda. Embora tenha sido detectado um efeito considerável dos cristais de PE nas propriedades como rigidez, sua investigação foi limitada a pequenas deformações, isto é, na região de deformação elástica. O comportamento da fratura destas blendas foi fortemente influenciado pelo tamanho dos cristais formados. Pequenos cristais tornaram a blenda mais dúctil, enquanto que cristais maiores tornaram a blenda mais frágil. Estes resultados sugerem que pequenos cristais atuam como pontos de reticulação na EPR, reforçando esta fase. A estrutura formada com estes cristais atuando como pontos de reticulação explica a melhora nas propriedades.

## **2.7 BLENAS DE POLIPROPILENO COM OUTROS MATERIAIS**

Desenvolvimentos na área de catalisadores para a obtenção de copolímeros de eteno e  $\alpha$ -olefinas podem produzir copolímeros de distribuição de peso molecular (DPM)

estreita e homogênea no copolímero. Os copolímeros de eteno-octeno (CEO) tem mostrado melhor tenacificação do que com EPR ou com copolímero de eteno-buteno [1]. Resultados de viscosidade obtidos por reometria capilar, associados com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de análises dinâmico-mecânicas mostram que o PP e o CEO são parcialmente miscíveis em blendas possuindo teor de CEO igual ou menor que 10%. As propriedades mecânicas destas blendas diminuíram em relação ao PP puro quando a quantidade do copolímero foi maior que 30%. Melhores propriedades de impacto foram obtidas com CEO entre 20 e 30%.

A melhora nas propriedades de impacto do PP também tem sido esperada pela mistura com EVA, mesmo sabendo que estas misturas são consideradas imiscíveis [24]. Estudos reportam que acima de 40% de EVA se observa apenas uma única  $T_g$ , indicando compatibilidade, além do decréscimo do ponto de fusão e aumento no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto. Essas modificações nas propriedades ocorrem pelas interações entre as fases e pela mudança na morfologia do sistema. Além disso, a mistura de EVA (28% de acetato de vinila) com copolímero heterofásico de PP (16% de eteno) mostra que ocorre uma mudança gradual levando para uma única  $T_g$ , quando há acréscimo no teor de EVA, além do maior alongamento e na resistência ao impacto deste sistema. A compatibilidade nos sistemas de EVA e copolímeros heterofásicos de PP com diferentes teores de eteno tem sido estudada [24]. As análises térmicas dos copolímeros heterofásicos de PP indicam a formação de cristais defeituosos de PP quando há um acréscimo no teor do copolímero e são observadas fusões múltiplas, proporcional à quantidade do copolímero. O módulo de Young ou de elasticidade decresce com o aumento do teor do copolímero e há um acréscimo no alongamento. Os copolímeros heterofásicos de PP quando misturados com EVA revelam apenas uma  $T_g$  indicando a compatibilidade entre os polímeros. Nas blendas com 20% de EVA, a morfologia muda de domínios esféricos isolados para cavidades interconectadas. Acima de 40% de EVA observa-se à formação de fibras, marcando o início da compatibilidade com melhora na resistência ao impacto.

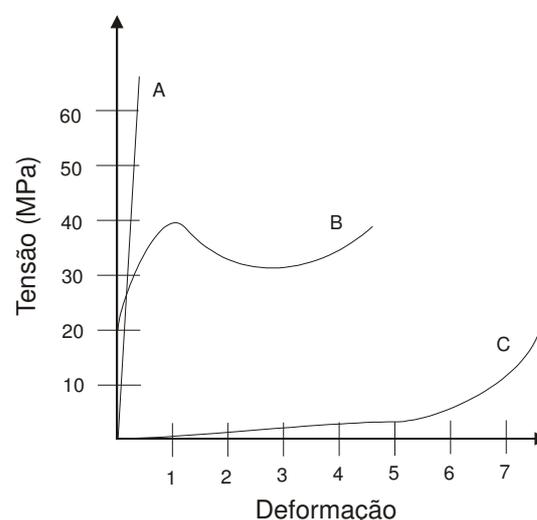
Blendas físicas de borracha natural (NR) e PP, chamadas de borracha natural termoplástica, têm sido investigadas [25]. Esses materiais são usados muitas vezes na indústria automotiva quando é necessário obter um material com resistência ao impacto a baixas temperaturas. Materiais com borracha natural têm vantagens em relação a blendas de PP/EPDM, uma delas é a performance inerente da borracha natural a baixas temperaturas. Além disso, o custo da NR é muito menor do que do EPDM.

O polipropileno e o polietileno são as poliolefinas mais utilizadas e são os maiores constituintes dos rejeitos e sucatas dos produtos termoplásticos. Devido à imiscibilidade do

PP e do PE, duas fases são formadas quando fundidos, e conseqüentemente, há perda nas propriedades mecânicas. Para melhorar as propriedades destes materiais normalmente é utilizado um agente compatibilizante. O EPDM além de ser um modificador de impacto para o PP atua como um agente compatibilizante deste sistema. O compatibilizante durante a mistura fica localizado na interface entre o PP e o PE. A interação entre o PE e o EPDM é importante para as propriedades de impacto das blendas, e esta forma uma estrutura complexa que compatibiliza as blendas de PP/PE, melhorando as propriedades mecânicas destes materiais [26].

## 2.8 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Diversos fatores estruturais e de processamento exercem influências marcantes sobre o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Os resultados obtidos nos ensaios de tensão-deformação são importantes, pois fornecem informações como o módulo de elasticidade (E), a resistência do material, o ponto de escoamento, além de outras. No ensaio, a amostra é deformada sob uma velocidade constante, ao mesmo tempo em que se determina a resistência que a mesma oferece àquela deformação. São encontrados principalmente três tipos diferentes de comportamento de tensão-deformação nos polímeros, como está representado na Figura 11.

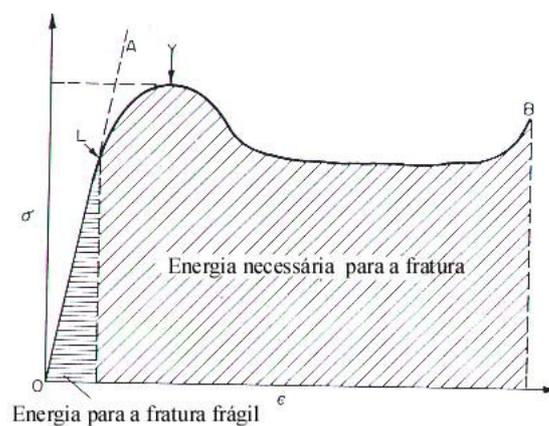


**Figura 11:** Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), termoplásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C) [27].

O comportamento de tensão-deformação apresentado por um polímero frágil (curva A), mostra que a amostra sofre fratura enquanto se deforma elasticamente (fratura frágil). Entretanto, o comportamento apresentado pelo material termoplástico (curva B) evidencia

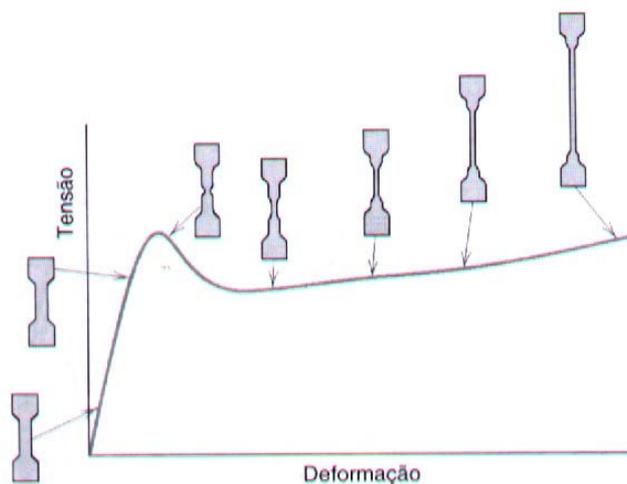
que a deformação inicial é elástica, seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica (fratura dúctil). Já nos materiais com grande elasticidade (elastômeros) a deformação apresentada (curva C) é totalmente elástica [27].

A Figura 12 mostra uma curva típica de tensão *versus* deformação de um termoplástico. O início da curva é linear, onde predomina o comportamento elástico do material, e o módulo de elasticidade é obtido através da inclinação desta curva. O ponto L representa a tensão no ponto de quebra de um material frágil e a área sob a curva até este ponto é proporcional à energia necessária para a fratura frágil. Se o material é resistente não ocorre à fratura, a curva passa por um máximo Y ou ponto de escoamento. Neste ponto inicia-se o processo de deformação plástica do material. A deformação plástica corresponde à região entre o ponto de escoamento Y e o ponto de ruptura B. Este comportamento nem sempre ocorre, pois os polímeros quebradiços rompem antes de atingir o ponto de escoamento. A área total embaixo da curva representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura, ou seja, a tenacidade do material.



**Figura 12:** Curva típica de tensão *versus* deformação de um termoplástico [27]: Ponto L representa a tensão no ponto de quebra de um material frágil; o ponto máximo Y é o ponto de escoamento; o ponto B é o ponto de ruptura. A área total embaixo da curva representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura, ou seja, a tenacidade do material.

O comportamento de tensão-deformação de um material semicristalino sem orientação e a representação esquemática do perfil do seu corpo de prova durante o ensaio são mostrados na Figura 13. No ponto de escoamento ocorre a formação de um pequeno pescoço que se forma na seção útil do corpo de prova. Neste pescoço as cadeias se tornam orientadas, levando ao aumento da resistência neste ponto, onde existe uma resistência à continuidade da deformação. O alongamento do corpo de prova continua pela propagação desse pescoço ao longo da seção útil, que sofre orientação das cadeias.



**Figura 13:** Representação esquemática do corpo de prova e do comportamento tensão-deformação durante o processo de deformação de um polímero semicristalino [27].

As propriedades mecânicas das blendas de PP/EPR mostram que o módulo elástico (ou de Young) não é muito sensível a diferenças estruturais, entretanto, depende da composição da blanda [16]. Como era esperado, o módulo elástico das blendas de PP com elastômeros diminui com o acréscimo no teor de EPR ou de EPDM, como também a resistência à tensão destas blendas [16, 17, 25]. A natureza do elastômero determina o comportamento na deformação das partículas dispersas e sua habilidade em absorver e redistribuir a energia, enquanto que a concentração e o tamanho das partículas definem o mecanismo de fratura [16]. O efeito do teor de elastômero no módulo elástico e na resistência à tensão é sempre acentuado e este efeito é descrito por diferentes modelos. O decréscimo no módulo e na resistência à tensão é aproximadamente 55% para blendas com 40% em volume de elastômero quando comparado com o PP puro [25]. Nas blendas de PP/EPR/PE o decréscimo na resistência à tensão pela presença do elastômero é diminuído pela presença de PE cristalino no interior das partículas da borracha [17].

A tenacificação pela incorporação de EPR ou de EBR (copolímero de eteno-buteno) em blendas constituídas de matriz de PP com talco foi investigada [21]. Observou-se em todas as amostras o “stress whitening” antes do ponto de escoamento, e as amostras com EPR mostraram a formação de pescoço menos acentuada do que as demais amostras. Em geral, os materiais mostraram ponto de escoamento em torno de 7 a 8% de alongamento, no qual o processo de formação do pescoço iniciou e propagou até 50 a 70% de alongamento. As blendas de PP/EBR/talco mostraram maior resistência à tensão e alongamento na ruptura do que as blendas de PP/EPR/talco. Com o aumento do peso molecular do elastômero, no entanto, a resistência à tensão diminuiu e o alongamento na

ruptura teve um acréscimo. Nas blendas com EBR como fase elastomérica o alongamento na ruptura foi mais pronunciado do que com EPR.

## 2.9 MICROSCOPIA DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

### 2.9.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica de luz polarizada é indispensável no estudo de polímeros que cristalizam. Permite analisar a forma e a dimensão dos agregados cristalinos, os esferulitos, além de estabelecer uma relação entre o processamento, a morfologia e as propriedades finais dos produtos, já que as alterações nas variáveis de processamento (temperaturas, velocidades de escoamento, pressões, etc), têm efeitos marcantes na morfologia cristalina. A inclusão de uma placa aquecida com temperatura controlada no microscópio de luz polarizada estende as suas potencialidades, permitindo, entre outras coisas, determinar pontos de fusão ou velocidades de nucleação e de crescimento dos esferulitos, essenciais em estudos de cinética de cristalização [28, 32].

Em blendas de copolímero de eteno-octeno (CEO) e PEAD, com unidades de eteno em ambos os componentes, ocorre à formação de domínios parcialmente miscíveis com porções que co-cristalizam. Neste processo, grandes grupos pendentes do CEO dificultam o crescimento dos esferulitos de PEAD, levando a diferentes morfologias cristalinas. O tamanho dos esferulitos de PEAD diminuem e a estrutura cristalina é mudada de esferulitos tridimensionais para cristais bidimensionais do tipo micela franjada. Nas blendas ternárias de PP/CEO/PEAD com CEO acima de 20%, o PEAD/CEO é rejeitado da fase PP, formando domínios na forma de gotas, que são dispersadas nas regiões intraesferulítica do PP [29].

A microscopia óptica do PP heterofásico de diferentes composições mostra que o número e a dimensão dos esferulitos dependem fortemente da composição da blenda. O aumento no teor de eteno no PP heterofásico aumenta a quantidade dos esferulitos, mas estes são de tamanho reduzido. A estrutura cristalina do PP heterofásico muda com as condições de cristalização e com a composição. A fase cristalina é constituída de cristais de PP na fase  $\alpha$  e  $\beta$  e cristais de PE. A quantidade de cristais  $\beta$  de PP aumenta com o aumento do teor do copolímero de eteno-propeno e a taxa de resfriamento [30, 31].

A densidade de nucleação, a taxa de crescimento dos esferulitos e a taxa de cristalização do PP em blendas com PELBD diminuem significativamente, indicando que o PELBD retarda a cristalização do PP. Este fato pode ser atribuído a várias razões como a diluição do PP pelo PELBD e a alta viscosidade do PELBD que dificulta a mobilidade das cadeias de PP. O PELBD pode interferir na velocidade de difusão dos segmentos das

cadeias de PP, através de sua alta viscosidade. Isto gera diminuição na taxa de crescimento dos esferulitos, que indica possível miscibilidade entre ambos [32].

## 2.9.2 Microscopia de Força Atômica

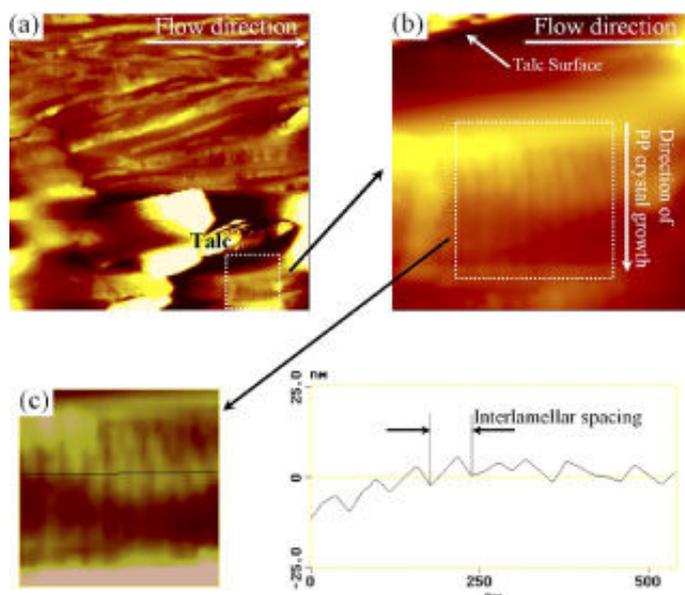
A microscopia de força atômica (MFA) apresenta uma série de vantagens em relação às microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão para o estudo de polímeros, pois dispensa o uso de vácuo ou do recobrimento da amostra. Há a possibilidade de realizar medidas diretas da altura e da rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, obter imagens com resolução atômica. Embora o MFA apresente várias vantagens em relação às microscopias eletrônicas quanto à preparação das amostras e a obtenção das imagens, ela não pode substituir totalmente as microscopias eletrônicas no estudo dos polímeros. Ela deve ser vista como uma técnica complementar, que permite conseguir várias informações sobre as superfícies dos materiais [33, 34].

Na microscopia de força atômica (MFA) as imagens são obtidas através da medida das forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta de extremidade com dimensões atômicas que varre a amostra. As magnitudes relativas dessas forças de interação dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância ponta-superfície, do ambiente onde a imagem está sendo adquirida e do modo de operação do MFA. Quando a ponta se aproxima da amostra, esta é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma série de forças atrativas existentes na região, como forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponta aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns Angstroms. Quando as forças tornam-se positivas, podemos dizer que os átomos da ponta e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar (interação repulsiva) [33].

O uso do MFA para o estudo de polímeros tem se difundido muito [33 – 37], uma vez que o custo e a manutenção do equipamento é bem inferior ao dos microscópios eletrônicos. Além disso, permite obter novas informações sobre a superfície dos polímeros, tais como morfologia, distribuição de fases em blendas e compósitos, conformação de cadeias poliméricas, além de outras. É possível detectar variações entre os diferentes componentes de uma blenda polimérica, pois é possível obter imagens cujo contraste é função da rigidez do polímero. Desta forma, a técnica de MFA pode diferenciar os materiais constituintes da amostra mesmo que não haja diferença na topografia na blenda. O trabalho de Mirabella [34] mostrou o uso de MEV (microscopia eletrônica de varredura), MET

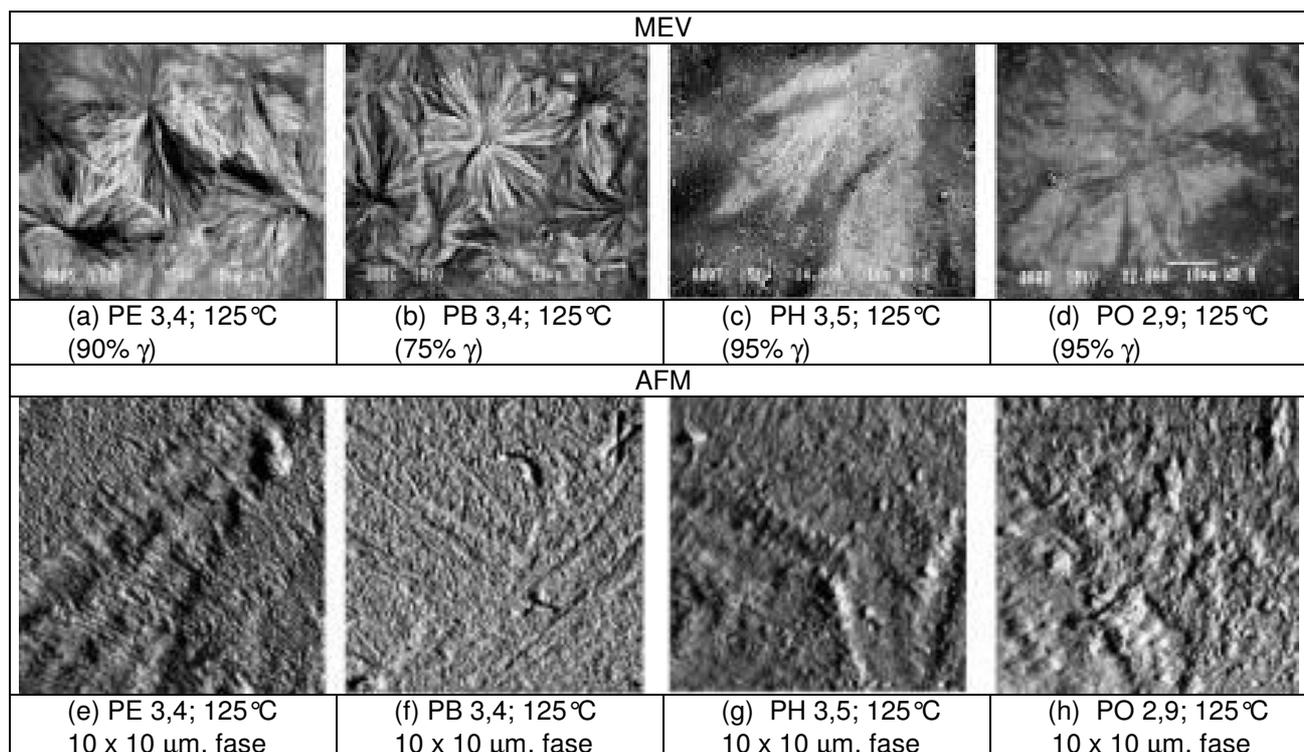
(microscopia eletrônica de transmissão) e MFA como técnicas complementares para a análise de copolímeros heterofásicos de PP. Foi estudado um material constituído de 75% de PP isotático e 25% de copolímero randômico de eteno-propeno (EPR), sendo que a EPR continha 20 a 30% de eteno, não apresentando cristalinidade na fase elastomérica. Na análise por MEV é necessária uma extração da fase elastomérica para a avaliação da estrutura dos domínios e do material cristalino que reside no interior das partículas da borracha. Caso a extração da fase elastomérica não seja completa, ou se houver extração do material cristalino do interior da borracha, a avaliação da morfologia do material será equivocada. Entretanto, a análise por MFA requer apenas o corte da amostra, portanto, a estrutura interna dos domínios é preservada nesta análise. Através desta técnica se observa com detalhes o material cristalino presente no interior das partículas de EPR.

A morfologia cristalina do PP usando MFA e a relação entre a orientação cristalina do PP e a orientação do PP e do talco nas blendas PP/EPR/talco revelam que o talco é orientado na direção do fluxo e paralelo à superfície do material, enquanto que as lamelas do PP são encontradas perpendicular à superfície de clivagem do talco (Figura 14). A orientação das partículas do talco com a forma de disco depende da orientação do fluxo. Num fluxo de cisalhamento, as cargas se dispõem paralelamente às linhas de fluxo, a taxa de cisalhamento é máxima nas paredes do molde, enquanto que a taxa elongacional é máxima no centro do molde. Assim, na camada externa e afastada do núcleo as partículas de talco são orientadas paralelas à direção do fluxo, sendo maior a orientação cristalina. Na camada do núcleo, o talco é orientado randomicamente ou perpendicular à direção do fluxo, portanto, menor grau de orientação [36].



**Figura 14:** Imagens de MFA da morfologia cristalina da camada externa da amostra de 60% de PP, 30% de EPR e 10% de talco [36]: (a) 5 x 5  $\mu\text{m}$ , z-range = 300 nm; (b) 1,04 x 1,04  $\mu\text{m}$ , z-range = 400 nm; (c) secção 2D da imagem no eixo perpendicular à orientação das lamelas.

Materiais baseados em copolímeros randômicos com eteno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno foram sintetizados com catalisador metallocênico [37]. Este levou a uma distribuição randômica do comonômero e estreita distribuição de peso molecular (DPM) do copolímero. Como a fase  $\gamma$  é favorecida no PP isotático com seqüências cristalizáveis curtas, maior teor de fase  $\gamma$  foi encontrada nos copolímeros PP/1-hexeno (PHs) e PP/1-octeno (POs), sendo que a porção não cristalizável foi rejeitada da rede cristalina. Houve uma clara distinção na morfologia entre os copolímeros que parcialmente co-cristalizaram com o PP (eteno e 1-buteno) e os copolímeros com 1-hexeno e 1-octeno que foram rejeitados da estrutura cristalina do PP. O aumento de irregularidades na cadeia polimérica afetou o tamanho e a espessura das lamelas, diminuindo o ponto de fusão dos cristais formados. Além disso, copolímeros com 1-hexeno (PHs) e 1-octeno (POs) possuíram menor regularidade lamelar do que eteno (PEs) e 1-buteno (PBs), que possuíram menor comprimento de seqüência cristalizável. A Figura 15 mostra as imagens de MEV e de MFA de quatro copolímeros com aproximadamente o mesmo número de defeitos, cristalizados à 125°C.



**Figura 15:** Morfologia visualizada por MEV e MFA dos diferentes copolímeros com 3,3 mol % de defeitos cristalinos a 125°C: (a – d) imagens de MEV do PE 3,4; PB 3,4; PH 3,5 e PO 2,9, respectivamente; (e – h) imagens de MFA do PE 3,4; PB 3,4; PH 3,5 e PO 2,9, respectivamente [37].

Na Figura 15 são mostradas as seqüências cristalizáveis curtas de PH e PO dificultando a cristalização e o crescimento lateral das lamelas. As imagens para o copolímero PB 3,4 (copolímero PP/1-buteno com 3,4 mol% de defeitos) mostram esferulitos com uma população relativamente grande de lamelas orientadas radialmente. Este

copolímero exibe maior população de ramificações transversais. Entretanto, a organização irregular da morfologia dos copolímeros PH 3,5 e PO 2,9 só é revelada por MEV.

## 2.10 FRACIONAMENTO DE BLENDS DE PP

A estrutura molecular do PP copolímero, produzido em sistema seqüencial no reator, tem sido pouco reportada na literatura. Este fato é devido à dificuldade de separação dos componentes que formam uma mistura complexa.

O fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (PREP – Preparative Temperature Rising Elution Fractionation) tem sido uma ferramenta apropriada para estudos de heterogeneidade composicional de poliolefinas. Esta técnica atua na habilidade das moléculas com diferente composição de cristalizar em diferentes graus e temperatura. A separação normalmente ocorre pela distribuição do comonômero no polímero, grau de taticidade e comprimento das ramificações que influenciam diretamente na cristalização. Muitos copolímeros de poliolefinas, obtidos com catalisadores heterogêneos, contém larga distribuição de unidades de comonômeros, onde diferentes cadeias moleculares possuem diferentes proporções de cada unidade. Como resultado, cadeias com poucas unidades não cristalizáveis, cristalizam em maior temperatura e com maior grau de cristalinidade, conseqüentemente, elas dissolvem em maior temperatura do que aquelas com maior quantidade de comonômero. Deste modo, elas podem ser separadas por fracionamento por eluição com gradiente de temperatura. O copolímero em bloco de eteno-propeno apresenta heterogeneidade composicional, variando de copolímero amorfo (EPR) até homopolímero de propileno. Este material mostra a existência de copolímero de PP contendo algumas unidades de eteno, longas seqüências de propeno e PE linear. O número médio de seqüências dos comonômeros de propeno e eteno indicam que os componentes do copolímero possuem uma larga distribuição de composição [38].

A cristalização dos polímeros está relacionada, conforme visto anteriormente, com o seu peso molecular, sua distribuição de peso molecular, das condições de cristalização, além de outros fatores. Nos copolímeros de eteno, o tipo de ramificação, o teor desta e o comprimento da seqüência de segmentos de eteno influenciam a cristalização. A estrutura dos copolímeros de eteno com  $\alpha$ -olefinas tem recebido muita atenção a partir da comercialização do polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Este possui distribuição larga de ramificações curtas na cadeia (RCC) e grande DPM. Entretanto, o PELBD apresenta distribuição muito larga de PM e de ramificações curtas na cadeia, relativamente estreita, além de apresentar também, ramificações longas. A técnica de PREP é uma técnica

bastante apropriada para caracterizar a distribuição de ramificações curtas na cadeia do polímero sem interação intermolecular [39]. Baseada na relação solubilidade-temperatura, moléculas com maior RCC são eluídas primeiro a baixa temperatura, enquanto que aquelas com menor teor de RCC são eluídas em maior temperatura. Cada temperatura de eluição está associada com cadeias poliméricas de um grau específico de RCC. A relação entre o grau de RCC e a temperatura de eluição é importante para determinar características moleculares (tipo de ramificação: etila, butila, etc.) e as condições da análise por PREP. Nesta técnica, diversos parâmetros são importantes como o solvente utilizado, pois há diferente interação polímero-solvente, além da diferente dependência da solubilidade com a temperatura.

Diferentes copolímeros heterofásicos de PP são caracterizados através da determinação da composição obtida por PREP e da avaliação estrutural e térmica das frações obtidas. A quantidade de cada componente depende da razão de eteno-propeno usada na etapa de copolimerização. Concentração alta de eteno na alimentação origina uma fase elastomérica rica em eteno, além de uma alta quantidade do copolímero de eteno-propeno. A cristalização do PP e do copolímero de eteno-propeno nas blendas é influenciada pela presença da EPR. A temperatura de cristalização do copolímero de eteno-propeno é atrasada quando este componente estava presente em pequena quantidade [40].

### 3. OBJETIVO

Nas blendas de reator de polipropileno com copolímero de eteno-propeno duas frações são formadas, sendo uma a borracha EPR e a outra, uma fração cristalina rica em eteno. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos teores de EPR e da fração rica em eteno, bem como da composição destes componentes na cristalização, morfologia e nas propriedades finais desses copolímeros heterofásicos através da diluição com homopolímero de propileno para obter blendas de diferentes composições e proporções de PP/EPR/PE.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

Os polímeros utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Copolímeros heterofásicos fornecidos pela Braskem S/A (C41, C50 e C57). Estes materiais são blendas produzidas em reator, compostos basicamente dos componentes: polipropileno (PP) isotático, borracha de eteno-propeno (EPR) e copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE).
- Homopolímero de propileno (PP): fornecido pela Braskem S/A, índice de fluidez 12 g/10 min (230<sup>o</sup>C, 2,16 kg),  $M_n = 36.000$ ,  $M_w = 233.000$ . Este material foi utilizado para diluições dos copolímeros heterofásicos, com o objetivo de obter blendas com diferentes teores de borracha a partir dos copolímeros originais. Este homopolímero utilizado possui peso molecular similar ao da matriz polimérica dos copolímeros, conforme avaliado anteriormente [40, 41].

Os principais reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir:

- Xileno: procedência Nuclear, grau de pureza analítico.
- Acetona: procedência Nuclear, grau de pureza analítico.
- Metanol: procedência Nuclear, grau de pureza analítico.
- N-hexano: procedência Nuclear, grau de pureza analítico.

- Irganox B215: Procedência Ciba, antioxidante constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168 na proporção 1:2.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

Os copolímeros heterofásicos ou blendas de reator formam um sistema bastante complexo constituído de um copolímero randômico de eteno-propeno (EPR), um copolímero de eteno-propeno com diferentes teores e seqüência de PP, gerando uma fase rica em PE (co-PE) e homopolímero de propileno (PP). Portanto, houve o interesse de avaliar a influência da borracha EPR de diferentes composições e concentrações, além da influência da presença do co-PE, que é formado na polimerização destes copolímeros.

Neste trabalho estudaram-se três copolímeros heterofásicos com EPR de diferentes composições e teores diferentes do co-PE. Os copolímeros heterofásicos C41, C50 e C57 foram diluídos com homopolímero de propileno (PP) para obter blendas com diferentes proporções e composições de EPR. Conforme citado anteriormente, utilizou-se o homopolímero de propileno (PP) com IF de 12g/10 min nas diluições dos copolímeros heterofásicos, pois este produto possui peso molecular similar ao da matriz polimérica.

As blendas foram obtidas em extrusora de dupla rosca Haake PolyLab Systems equipada com dois dosadores de sólidos. Para a obtenção das diferentes blendas, a velocidade de adição de cada polímero (homopolímero de propileno e o copolímero heterofásico) na extrusora foi determinada através de curva de calibração dos dosadores de sólidos. Foram feitos alguns testes variando o perfil de temperatura da extrusora e finalmente, utilizou-se o seguinte perfil: 150, 170, 180 e 190 °C. A velocidade de rotação da rosca foi de aproximadamente 50 rpm e utilizou-se atmosfera saturada com gás inerte.

A Tabela I mostra a composição calculada das blendas obtidas a partir da adição de homopolímero de propileno nos copolímeros heterofásicos originais. Os códigos das amostras são representados pela letra **C**, indicando que é um copolímero e os dois números seguintes (**41, 50, 57**) correspondem à quantidade de eteno em peso incorporado na EPR. Os dois últimos números nas blendas originadas pela diluição com homopolímero de propileno (PP) indicam a quantidade calculada de EPR nas amostras. Por exemplo, a blenda C4130 foi obtida a partir do copolímero heterofásico C41 com aproximadamente 40% de eteno na EPR. Para a obtenção da blenda com 30% de EPR (C41**30**), foram alimentados com auxílio dos dosadores de sólidos 9,1% (em peso) de PP e 90,9% (em peso) do C41.

Tabela I: Composição calculada das blendas e a massa de PP adicionado nas diluições

<b>Amostra</b>	<b>m<sub>PP</sub></b> <b>(%g/g)</b>	<b>SX</b> <b>(%g/g)</b>	<b>FI</b> <b>(%g/g)</b>	<b>co-PE</b> <b>(%g/g)</b>	<b>PP</b> <b>(%g/g)</b>
<b>C41</b>	0	32,7	67,3	7,3	60,0
<b>C4130</b>	9,1	29,7	70,3	6,6	63,7
<b>C4125</b>	23,1	25,2	74,8	5,6	69,2
<b>C4120</b>	37,5	20,4	79,6	4,6	75,0
<b>C4115</b>	54,5	14,9	85,1	3,3	81,8
<b>C50</b>	0	26,8	73,2	11,8	61,4
<b>C5025</b>	8,3	24,6	75,4	10,8	64,6
<b>C5020</b>	25,4	20,0	80,0	8,8	71,2
<b>C5015</b>	42,5	15,4	84,6	6,8	77,8
<b>C5010</b>	61,4	10,3	89,7	4,6	85,1
<b>C57</b>	0	20,8	79,2	16,0	63,2
<b>C5718</b>	14,5	17,8	82,2	13,7	68,5
<b>C5715</b>	27,0	15,2	84,8	11,7	73,1
<b>C5710</b>	51,7	10,0	90,0	7,7	82,3
<b>C5705</b>	74,1	5,4	94,6	4,1	90,5

m<sub>PP</sub>: massa calculada de PP a ser adicionada nas blendas em função do teor de EPR desejado;

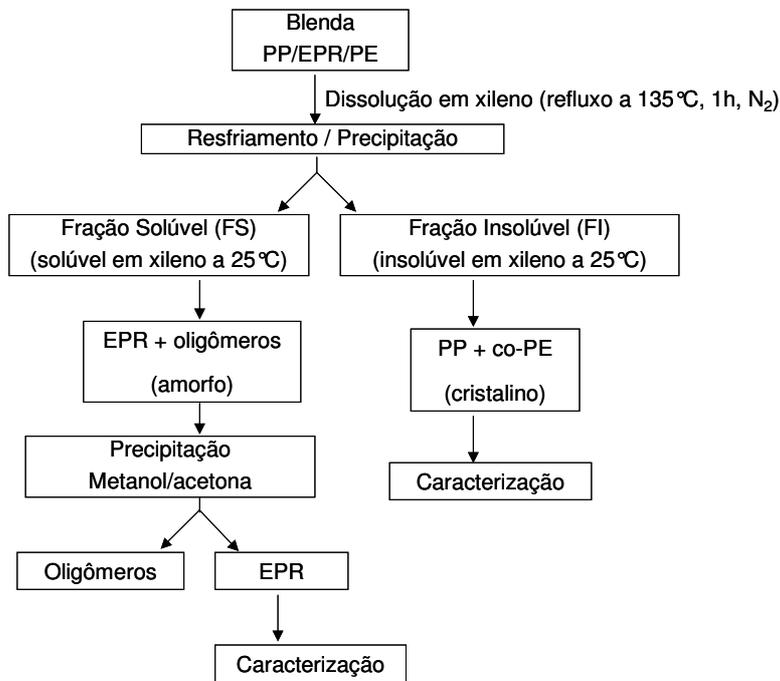
SX: solúveis em xileno, constituída de EPR e oligômeros;

FI = Fração insolúvel, constituída de PP e co-PE.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAZ OBTIDAS

### 4.3.1 Fracionamento das Blendas

A determinação da fração solúvel em xileno à 25°C de cada blenda foi realizada baseada na norma ASTM D 5492-98 (Reapproved 2003). As amostras foram dissolvidas em xileno sob refluxo durante 1 h na temperatura de 135°C, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura de 25°C e filtrou-se a solução obtida em papel filtro quantitativo para a separação das frações solúvel (FS) e insolúvel (FI). A fração solúvel foi precipitada numa solução de acetona/metanol 1:1 para separação dos oligômeros da borracha EPR. Os fracionamentos foram feitos em duplicata.



**Figura 16:** Fluxograma da técnica de fracionamento em xileno.

#### 4.3.2. Fracionamento Preparativo por Eluição com Gradiente de Temperatura (PREP)

A fração insolúvel constituída de PP e do copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE) foi dissolvida em xileno [39, 40], o qual 600 mg da amostra foram dissolvidos à 130°C. Após a dissolução, a amostra foi resfriada a uma taxa de 0,1°C/ min até a temperatura de 30°C. Após a estabilização à 30°C, a temperatura foi elevada até a temperatura que se deseja coletar uma fração, a temperatura foi estabilizada por 30 min e foi feita a coleta da fração. Foram coletadas frações nas temperaturas de 90°C, 95°C, 100°C, 125°C e 130°C. As frações depois de coletadas foram precipitadas em mistura de metanol e acetona, filtradas em filtro de teflon e secas em estufa. As frações foram pesadas para a determinação do percentual mássico e analisadas posteriormente por FTIR e DSC. A análise por PREP foi realizada uma única vez.

#### 4.3.3. Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)

##### 4.3.3.1. Preparação das Amostras para FTIR

As blendas foram analisadas na forma de filmes obtidos numa prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM. As amostras foram fundidas durante 1 min, à 180°C sem pressão, em seguida foi aplicada uma pressão de 20 tons durante 2 min.

As análises por espectrofotometria no infravermelho dos filmes foram realizadas em um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer Spectrum 1000. O intervalo de varredura das amostras foi de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4500\text{ cm}^{-1}$  e os espectros foram obtidos com uma média de 32 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Cada amostra foi analisada em 5 filmes diferentes.

#### 4.3.3.2 Quantificação do Comonômero

Para a determinação da proporção de propeno e eteno nas amostras foi realizada análise quantitativa por FTIR utilizando uma curva de calibração. Esta relaciona as áreas ou intensidade das bandas de absorção de cada comonômero em relação à quantidade de propeno ou eteno de amostras padrões [42 – 45]. Sabendo que a intensidade das bandas depende da espessura do filme, a área da combinação das bandas de absorção entre  $4482 - 3950\text{ cm}^{-1}$  foi usada como normalização da espessura dos filmes [42, 43].

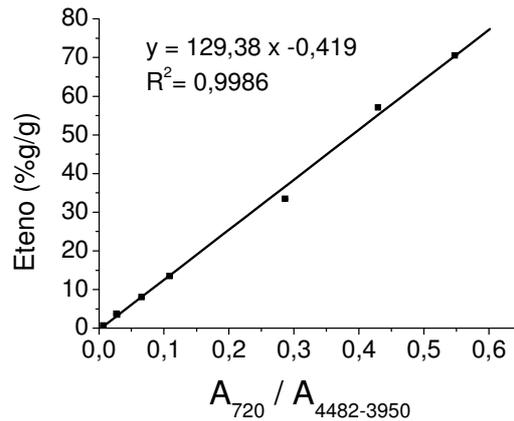
Nas blendas e nas frações insolúveis (FI), a quantidade de eteno foi determinada pela razão  $A_1/A_2$ , sendo  $A_1$  a área referente à absorção em  $720\text{ cm}^{-1}$  das seqüências metilênicas e  $A_2$  a área referente às absorções entre  $4482 - 3950\text{ cm}^{-1}$  da combinação de vibrações axial e angular dos segmentos metilênicos e metílicos da blenda.

A Tabela II mostra a relação dos materiais de referência fornecidos pela Braskem para a obtenção das curvas de calibração.

Tabela II: Materiais de referência utilizados nas curvas de calibração.

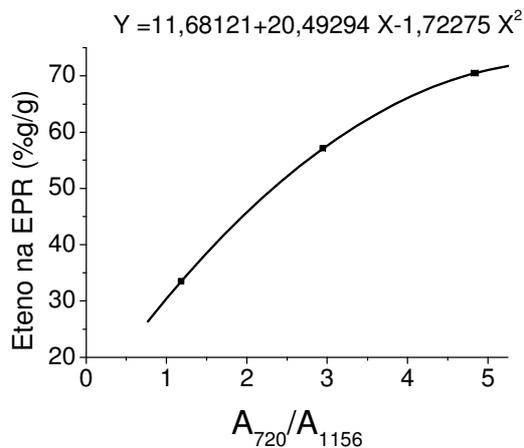
<b>Tipo</b>	<b>Material de referência</b>	<b>Eteno (% g/g)</b>
<b>Copolímero heterofásico</b>	HECO - 4	4,2
	HECO - 9	9,4
	HECO - 16	15,8
	HECO - 35	33,3
	HECO – 41/XS	57,0
	13523/41	70,0

A curva de calibração obtida pela relação  $A_{720}/A_{4482-3950}$  e o teor de eteno dos filmes dos materiais de referência fornecidos pela Braskem e previamente analisados por RMN-C<sup>13</sup> são mostrados na Figura 17.



**Figura 17:** Curva de calibração obtida por FTIR para copolímeros semicristalinos de eteno-propeno.

Na EPR a quantidade de eteno foi determinada utilizando a razão  $A_1/A_3$ , onde  $A_3$  relaciona as seqüências de propeno em  $1156 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 18 mostra esta curva de calibração dos filmes dos materiais de referência fornecidos pela Braskem e previamente analisados por RMN- $C^{13}$ .



**Figura 18:** Curva de calibração obtida por FTIR para copolímeros amorfos de eteno-propeno.

#### 4.3.4 Índice de Fluidez (IF)

Os testes foram realizados num Plastômetro CEAST Melt Flow Junior na temperatura de  $230^\circ\text{C}$  com peso de 2,16 kg segundo a norma ASTM D1238-01<sup>ε1</sup> Procedure A Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

### 4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100, calibrado com índio. Pesou-se entre 5 e 10 mg de amostra (das blendas e das suas frações), na forma de filme que foram colocadas em cápsulas de alumínio e submetidas a aquecimento até 200°C, para eliminar a história térmica, numa velocidade de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram mantidas nesta temperatura durante 5 min e resfriadas a 40°C, na mesma taxa, obtendo-se a temperatura de cristalização ( $T_c$ ). O ciclo foi repetido e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), bem como a entalpia desta transição (entalpia de fusão,  $\Delta H_m$ ) foram obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento. As temperaturas de fusão e de cristalização foram determinadas no máximo de cada pico e os valores de  $\Delta H$  foram obtidos pela integração da área do evento observado.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras foi obtido a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (\text{equação 16})$$

o qual,  $\Delta H_m^\circ$  = valor do calor de fusão da amostra 100% cristalina (tabelado).

$\Delta H_m^\circ$  (PP) = 209,00 J/g [1, 47]

$\Delta H_m^\circ$  (PE) = 286,28 J/g [47]

#### 4.3.5.1 Cinética de Cristalização Não Isotérmica

A cinética de cristalização não isotérmica foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100, calibrado com índio. Pesou-se em torno de 10 mg das amostras, na forma de filme, que foram colocadas em cápsulas de alumínio e submetidas a aquecimento até 200°C, para eliminar a história térmica, numa velocidade de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram mantidas nesta temperatura durante 5 min e resfriadas a 40°C, em diferentes taxas de resfriamento (1, 2, 4, 6 e 10°C/min) obtendo-se a temperatura de cristalização ( $T_c$ ). O ciclo foi repetido e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), bem como a entalpia desta transição (entalpia de fusão,  $\Delta H_m$ ) foram obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento à 10°C/min. As amostras foram avaliadas uma única vez.

### **4.3.6 Microscopia Óptica com Luz Polarizada**

Esta técnica é utilizada no estudo da cristalização de polímeros e permite avaliar a forma e a dimensão dos cristais. O microscópio acoplado a uma placa aquecida com temperatura controlada permite a determinação da velocidade de nucleação e de crescimentos dos cristais.

#### *4.3.6.1 Cinética de Cristalização Isotérmica*

A cinética de cristalização isotérmica do PP foi determinada por microscopia óptica. As análises foram realizadas em um microscópio Leitz utilizando-se um acessório para aquecimento LINCAM Scientific Instruments. Foram utilizados filmes prensados a quente para a avaliação das amostras. As imagens foram obtidas e analisadas através do software Leica Qwin. Os filmes foram aquecidos à 200°C e mantidas nesta temperatura durante 5 min, para apagar a história térmica das amostras. Em seguida, foi selecionada uma temperatura entre a temperatura de cristalização e de fusão das amostras para a realização do teste. A taxa de resfriamento utilizada foi de 130°C/min. As temperaturas selecionadas para a avaliação da cinética isotérmica do PP foram 136°C, 138°C e 140°C. Mediu-se o diâmetro dos esferulitos de PP em função do tempo para as amostras com 15% e 20% de EPR.

A velocidade de crescimento dos esferulitos (G) foi calculada pelo coeficiente angular da curva gerada pela relação do raio do esferulito versus tempo. O experimento foi realizado em duplicata.

### **4.3.7 Preparação dos corpos de prova para Microscopia**

#### *4.3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As amostras foram preparadas a partir de corpos de prova obtidos por injeção, segundo norma ASTM D 256-05 e fraturadas após imersão em nitrogênio líquido. Em seguida, as amostras foram extraídas em n-hexano, durante 10 min na temperatura de 60°C. As superfícies de fratura foram recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

#### *4.3.7.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)*

As amostras foram obtidas por injeção, segundo norma ASTM D638-03, tipo I. Após, foram trimadas com lâmina de vidro à – 80 °C utilizando o ultramicrotomo. As superfícies das amostras foram limpas com acetona com o objetivo de eliminar contaminantes.

#### **4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As superfícies de fratura das amostras foram analisadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20kV. O tratamento das imagens foi realizado com auxílio do software Image Tool for Windows versão 3.00.

#### **4.3.9 Microscopia de Força Atômica (MFA)**

Algumas amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica (MFA) no modo de contato intermitente Tapping Mode<sup>TM</sup> com o objetivo de verificar a dispersão das partículas de EPR e de co-PE na matriz de homopolímero de propileno. Foram utilizados os modos topográfico e de contraste de fase. As varreduras foram analisadas com pontas padrão de Si em um scanner J (varredura horizontal de 1 a 15 µm e deslocamento vertical de até 3 µm). Foi utilizada uma amplitude de oscilação das sondas com um sinal de aproximadamente 3V.

#### **4.3.10 Propriedades Mecânicas**

Os corpos de prova foram obtidos numa injetora Battenfeld Plus 350 com temperatura do molde de 60 °C.

##### *4.3.10.1 Resistência à Tração*

Os testes de tração foram realizados em um equipamento EMIC, com célula de carga de 10.000N e velocidade de 50 mm/min, à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram obtidos segundo a norma ASTM D638-03, tipo I. Os resultados apresentados foram obtidos de uma média de pelo menos 5 corpos de prova.

#### *4.3.10.2 Resistência ao Impacto Izod*

Os testes de impacto Izod foram realizados segundo norma ASTM D 256-05 em equipamento CEAST modelo 6545 a 23°C e a -20°C. Os corpos de prova foram obtidos em forma de barra com espessura de 3 mm e largura de 10 mm, com entalhe realizado em entalhadeira automática (CEAST modelo Notchvis). Foi utilizado martelo de 4J.

Para a realização do ensaio, o corpo de prova foi verticalmente preso pela parte inferior, sofrendo um impacto de martelo em forma de pêndulo. A energia do impacto foi medida automaticamente pelo equipamento utilizado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da Composição das Blendas

Foram estudados três copolímeros heterofásicos (C41, C50 e C57) com diferentes teores de EPR e de copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE). Além disso, a borracha presente em cada um dos copolímeros avaliados apresentou composições diferentes de eteno e propeno. Neste trabalho foram avaliadas a influência da presença da EPR, em diferentes quantidades e composições, e a quantidade do copolímero rico em eteno (co-PE) nas propriedades destes materiais, pois são sistemas bastante diferenciados e pouco estudados na literatura.

A quantificação das frações solúvel (FS) e insolúvel (FI) em xileno das blendas obtidas foi realizada através da técnica de fracionamento em xileno à 25°C. A fração solúvel (FS) em xileno foi separada em EPR (fração amorfa) e oligômeros. Os oligômeros foram quantificados pela diferença entre o valor do total da fração solúvel (FS) em xileno e a quantidade de EPR precipitada. A fração insolúvel (FI) é constituída de PP e do copolímero rico em eteno (co-PE). Os valores obtidos por esta técnica e os valores calculados da FS estão dispostos nas Tabela III a V.

Os valores calculados das frações solúveis ( $FS_c$ ) em xileno são os valores obtidos a partir dos copolímeros originais (C41, C50 e C57) com a adição de diferentes quantidades de PP para gerar as blendas com diferentes teores de EPR. Esses cálculos foram comprovados pelos valores obtidos após o fracionamento.

As quantidades de co-PE e PP presentes nas blendas foram determinadas pelo teor de eteno na fração insolúvel (FI), obtida através da análise por FTIR. Além disso, para o teor de eteno total nas blendas, foi considerado também o teor de eteno na EPR. As composições das frações obtidas estão dispostas na Tabela IV.

Tabela III: Quantificação das frações obtidas pela técnica de fracionamento em xileno das blendas

Amostra	FS <sub>c</sub> (%g/g)	FS <sub>e</sub> (%g/g)	EPR (%g/g)	Oligômeros (%g/g)	FI (%g/g)
Homopolímero de propileno	-	3,8	3,0*	0,8	96,2
C41	32,7	31,7	30,5	1,2	68,3
C4130	29,7	28,9	28,1	0,8	71,1
C4125	25,2	24,6	23,5	1,1	75,4
C4120	20,4	19,1	18,0	1,1	80,9
C4115	14,9	16,7	15,8	0,9	83,3
C50	26,8	26,9	25,8	1,1	73,1
C5025	24,6	26,3	24,8	1,5	73,7
C5020	20,0	22,6	21,2	1,4	77,4
C5015	15,4	19,3	17,8	1,5	80,7
C5010	10,3	12,8	11,2	1,5	87,2
C57	20,8	21,1	21,0	0,1	78,9
C5718	17,8	18,1	16,7	1,4	81,9
C5715	15,2	16,2	15,5	0,7	83,8
C5710	10,0	11,7	10,6	1,1	88,3
C5705	5,4	7,5	6,6	0,9	92,5

FS<sub>c</sub>: fração de solúveis em xileno (EPR + oligômeros), valor calculado a partir da diluição com PP; FS<sub>e</sub>: fração de solúveis em xileno (EPR + oligômeros), valor experimental; Desvio padrão na determinação: FS: ± 0,29; EPR: ± 0,39; Oligômeros: ± 0,11.

\* PP atático. FI = PP e co-PE.

Tabela IV: Composição das frações insolúveis e das blendas

Amostra	Eteno <sub>FI</sub> (%g/g)	Eteno <sub>EPR</sub> (%g/g)	co-PE <sub>Blenda</sub> (%g/g)	PP <sub>Blenda</sub> (%g/g)	Eteno <sub>Blenda</sub> (%g/g)
C41	11,5	40	8	60	20
C4130	10,0		7	64	18
C4125	8,3		6	69	16
C4120	5,4		4	76	11
C4115	4,1		3	80	10
C50	20,6	49	15	58	28
C5025	13,8		14	59	22
C5020	9,6		1	65	18
C5015	7,1		10	70	14
C5010	5,0		6	81	10
C57	21,6	56	17	62	29
C5718	16,9		14	68	23
C5715	14,5		12	72	21
C5710	10,1		9	79	15
C5705	4,9		4	88	8

Eteno<sub>FI</sub> = quantidade de eteno presente na fração insolúvel, obtido por FTIR; Eteno<sub>EPR</sub> = quantidade de eteno presente na EPR, obtido por FTIR; co-PE<sub>Blenda</sub> = quantidade do copolímero rico em eteno (co-PE) presente na blenda; PP<sub>Blenda</sub> = quantidade de PP presente na blenda; Eteno<sub>Blenda</sub> = quantidade total de eteno na blenda. Incerteza do método de FTIR: ± 5%.

Através da diferença de peso entre a fração insolúvel (FI) e a quantidade de co-PE total presente na blenda, foi possível calcular a quantidade de PP total (PP<sub>Blenda</sub>). A Tabela V mostra os valores experimentais obtidos das frações insolúveis, além do índice de fluidez e o teor de EPR destas amostras.

Tabela V: Composição e índice de fluidez das blendas

Amostra	Experimental					
	EPR (%g/g)	FI (%g/g)	Oligômeros (%g/g)	co-PE (%g/g)	PP (%g/g)	IF (g/10min)
PP	3,0*	96,2	0,8	-	100	12,0 ± 0,52
C41	30,5	68,3	1,2	8	60	3,6 ± 0,10
C4130	28,1	71,1	0,8	7	64	3,9 ± 0,10
C4125	23,5	75,4	1,1	6	69	4,6 ± 0,11
C4120	18,0	80,9	1,1	4	76	5,3 ± 0,10
C4115	15,8	83,3	0,9	3	80	6,2 ± 0,11
C50	25,8	73,1	1,1	15	58	5,1 ± 0,10
C5025	24,8	73,7	1,5	14	59	5,4 ± 0,11
C5020	21,2	77,4	1,4	12	65	6,0 ± 0,10
C5015	17,8	80,7	1,5	10	70	6,8 ± 0,12
C5010	11,2	87,2	1,5	6	81	7,7 ± 0,12
C57	21,0	78,9	0,1	17	62	5,3 ± 0,10
C5718	16,7	81,9	1,4	14	68	5,7 ± 0,10
C5715	15,5	83,8	0,7	12	72	6,3 ± 0,11
C5710	10,6	88,3	1,1	9	79	7,3 ± 0,10
C5705	6,6	92,5	0,9	4	88	8,5 ± 0,12

FI: Fração insolúvel (PP + co-PE); IF: índice de fluidez; \* PP atático.

A adição de PP originou blendas com maior índice de fluidez e os resultados obtidos indicaram um comportamento linear como mostra a Figura 19.

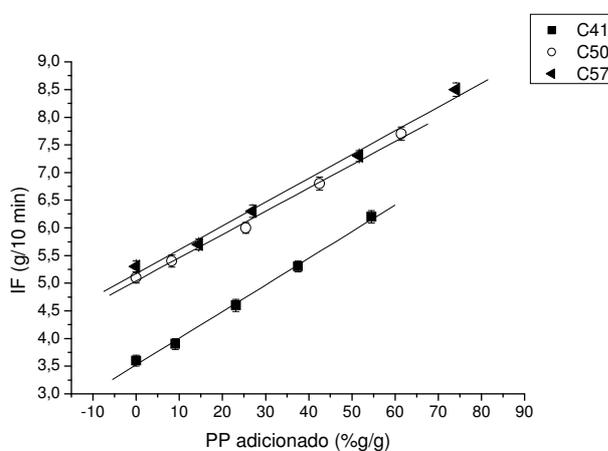


Figura 19: Índice de fluidez em relação à quantidade de PP adicionado nas blendas.

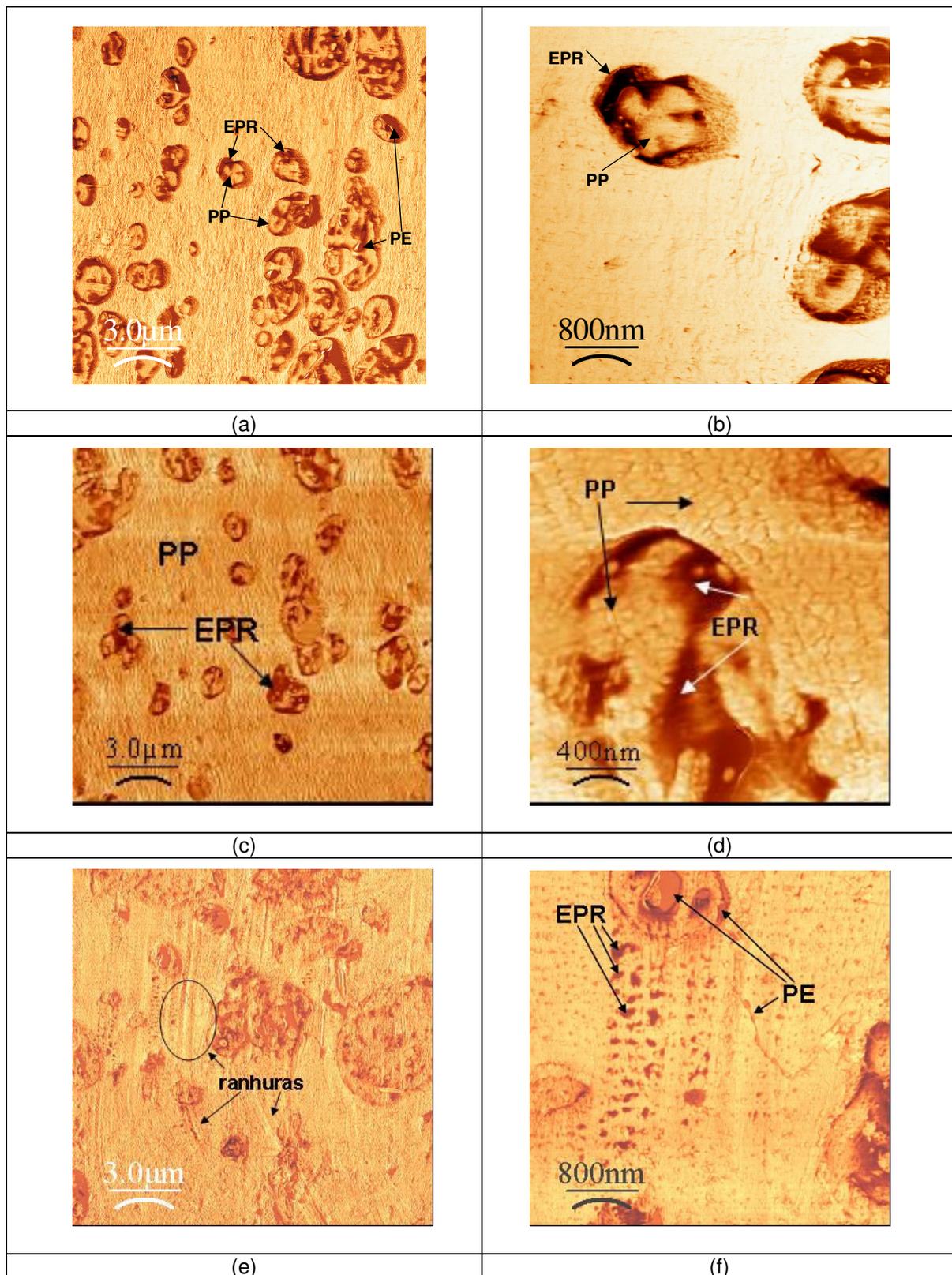
## 5.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA

### 5.2.1 Microscopia de Força Atômica

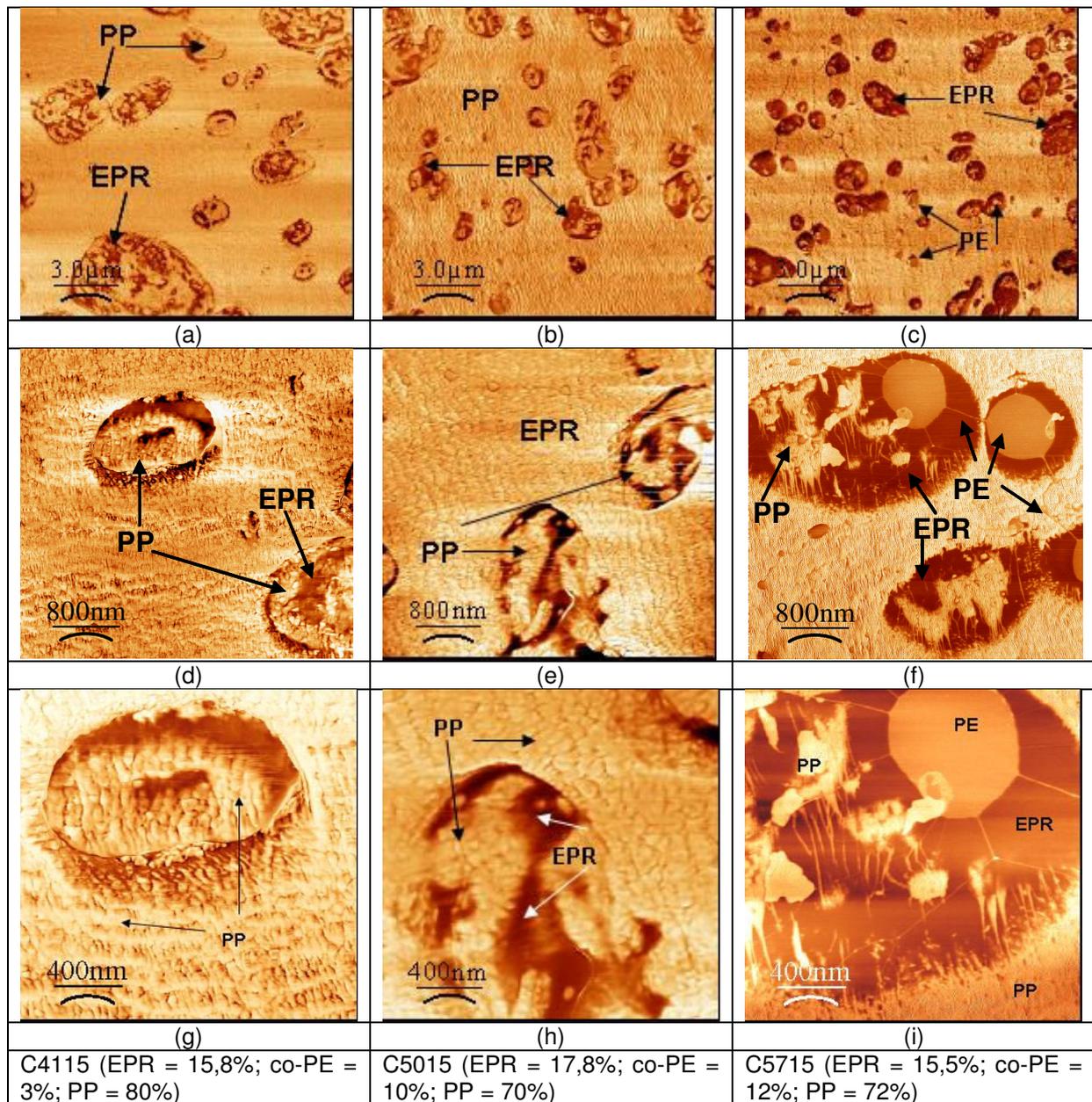
Algumas amostras foram analisadas por microscopia de força atômica (MFA) para avaliar a dispersão das partículas da borracha e do co-PE na matriz de PP. Na MFA foi analisada a imagem de contraste de fase, que se origina pela diferença da rigidez das fases, entre outros parâmetros. Na MFA, foi realizada uma varredura da superfície das amostras para avaliar a morfologia do polímero. Esta técnica analisa a superfície da amostra e fornece informações como a segregação das fases poliméricas. Nestas imagens, a matriz de PP representa a região clara e as regiões escuras correspondem às partículas de EPR.

A Figura 20 mostra as imagens de contraste de fase das blendas derivadas do C50 com diferentes teores de EPR obtidas pela microscopia de força atômica. Em todas as amostras avaliadas houve uma grande distribuição do tamanho das partículas de EPR na matriz. Observaram-se grandes inclusões de PP no interior das partículas da EPR, além disso, notou-se a estrutura lamelar característica do PP. O aumento do teor de PP na blenda não afetou a morfologia esférica das partículas da EPR. Entretanto, o aumento da quantidade de PP resultou em domínios de EPR com dimensões maiores (Figura 20 e). Através da Figura 20 f, observou-se que o aumento no teor de PP favoreceu um espalhamento das partículas da EPR. Notou-se a presença de uma rede constituída por fibrilas de co-PE. Estas fibrilas conectaram as partículas do co-PE entre si no interior dos domínios da EPR e fora destes (Figura 20 f).

A Figura 21 mostra as imagens das blendas com teor semelhante de EPR. A blenda C4115 (Figura 21 a, d, g) que possui EPR mais compatível com a matriz de PP, devido ao seu menor teor de eteno (40%), favoreceu a inserção de maior quantidade de PP nos domínios da borracha. A amostra C5015 com 49% de eteno na EPR (Figura 21 b, e, h) apresentou tamanho de partícula menor do que na C4115. Este comportamento foi devido a menor compatibilidade da EPR com a matriz do que na C4115, dificultando a introdução do PP nas partículas da borracha. Isto pode ser verificado pela maior região escura que está associada à fase elastomérica. A blenda C5715 (Figura 21 c, f, i) contém maior teor de eteno na EPR (56%), resultando em uma menor compatibilidade desta com o PP, que dificulta a inserção deste nas partículas da borracha (Figura 21 f). Além disso, esta amostra possui maior teor de co-PE, que resultou em domínios maiores de co-PE no interior das partículas da EPR. Notou-se também a presença da rede de fibrilas de co-PE como foi evidenciado anteriormente para a amostra C5010 (Figura 20 f).



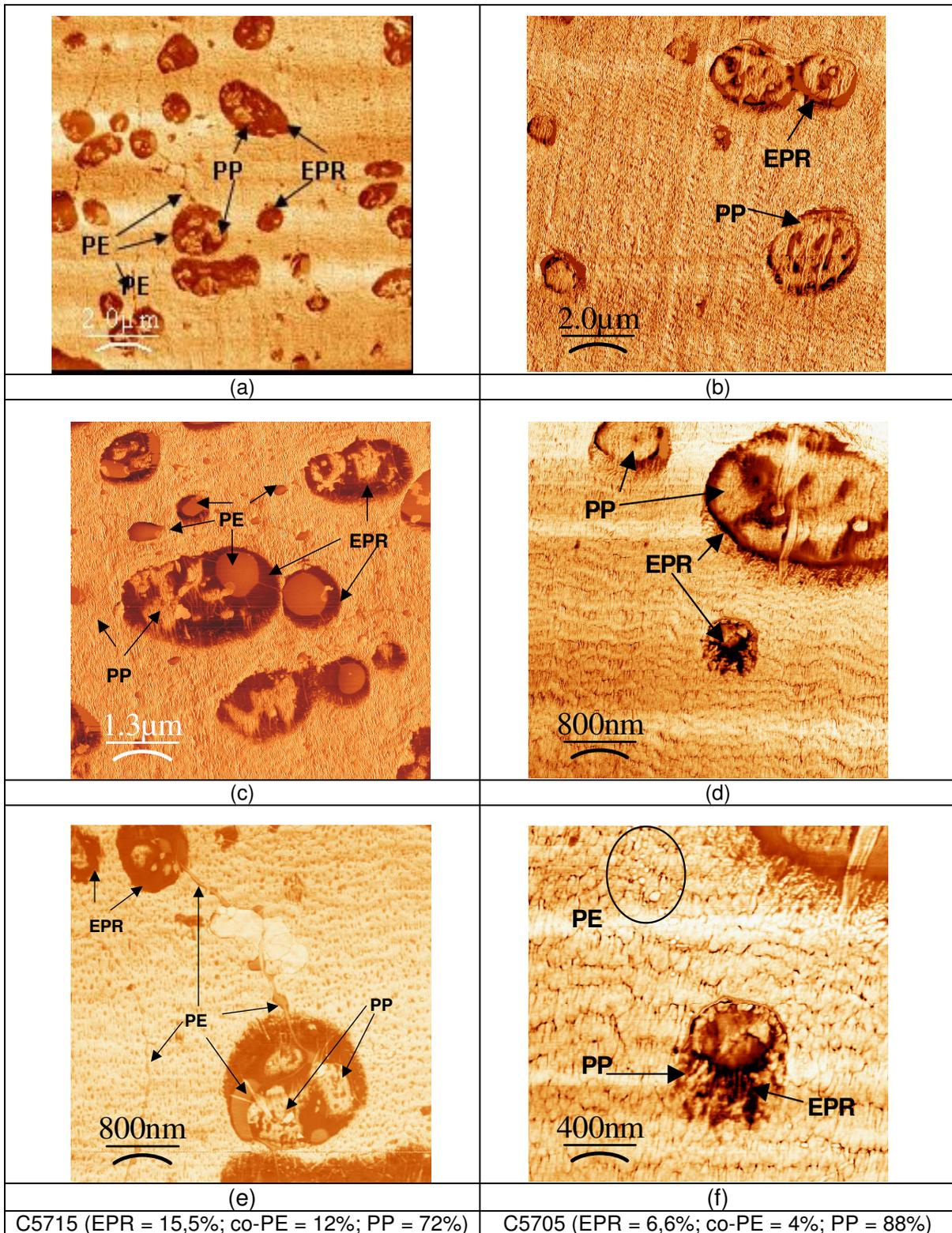
**Figura 20:** Imagens de MFA de contraste de fase das blendas derivadas do C50: (a, b) correspondem a blenda C5025 (EPR = 24,8%; co-PE = 14%; PP = 59%); (c, d) blenda C5015 (EPR = 17,8%; co-PE = 10%; PP = 70%) e (e, f) blenda C5010 (EPR = 11,2%; co-PE = 6%; PP = 81%).



**Figura 21:** Imagens de MFA das blendas com teor semelhante de EPR nas ampliações de 3,0  $\mu\text{m}$ , 800 nm e 400 nm: (a, d, g) correspondem a blenda C4115; (b, e, h) blenda C5015 e (c, f, i) blenda C5715 respectivamente.

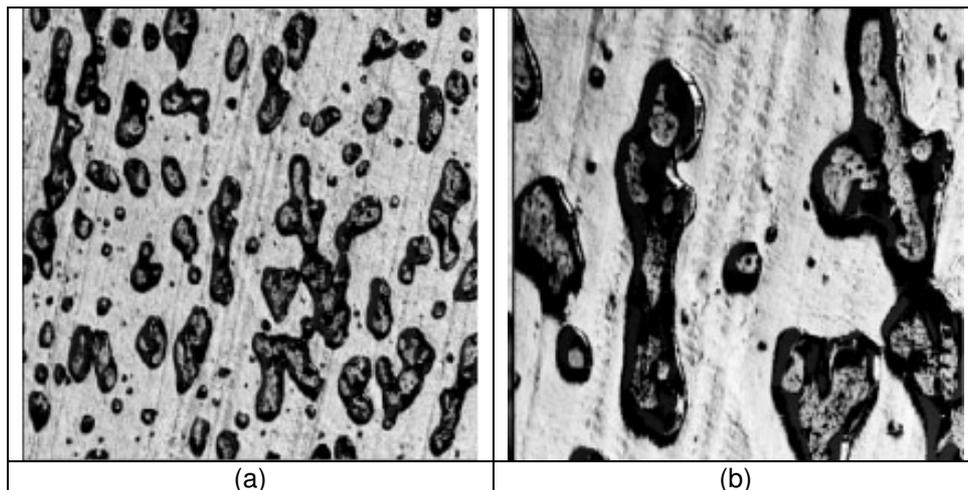
A Figura 22 mostra uma morfologia bastante diferenciada para as amostras com EPR de maior teor de eteno (56%) e maior concentração de co-PE. Conforme observado anteriormente, na blenda C5715 o co-PE formou grandes domínios dentro da EPR, mas também se encontrou disperso na matriz de PP na forma de domínios menores (Figura 22 a, c, e). Notou-se também que as partículas do co-PE ficaram conectadas dentro e fora da EPR através de uma rede. A adição de PP no C5705 (Figura 22 b, d, f) formou pequenas partículas dispersas na matriz (Figura 22 f) que podem ser atribuídas ao co-PE, além de ser observado em pequenos aglomerados junto às partículas de EPR. Observou-se que o

aumento no teor de PP favoreceu uma melhor dispersão das partículas do co-PE, que pode ser visualizado através de pequenas partículas dispersas na matriz (Figura 22 f).



**Figura 22:** Imagens de MFA das blendas C5715 e C5705 com maiores teores de eteno na EPR: (a, c, e) correspondem a blenda C5715, com aproximadamente 15% de EPR, nas ampliações de 2,0 μm, 1,3 μm e 800 nm, respectivamente; (b, d, f) blenda C5705, com aproximadamente 5% de EPR, nas ampliações de 2,0 μm, 800 nm e 400 nm, respectivamente.

Domínios cristalinos de PE presentes no interior das partículas de EPR foram observados por Mirabella [34, 48]. Neste sistema, os copolímeros heterofásicos formaram um sistema com duas fases bem definidas, a matriz de PP e os domínios de EPR com 20 a 30% de eteno. A adição de PEAD nestes copolímeros heterofásicos resultou num sistema de três fases, quando a quantidade de PEAD foi maior que 10% em peso. Houve o desaparecimento progressivo do PEAD do interior das partículas da EPR para a matriz de PP.

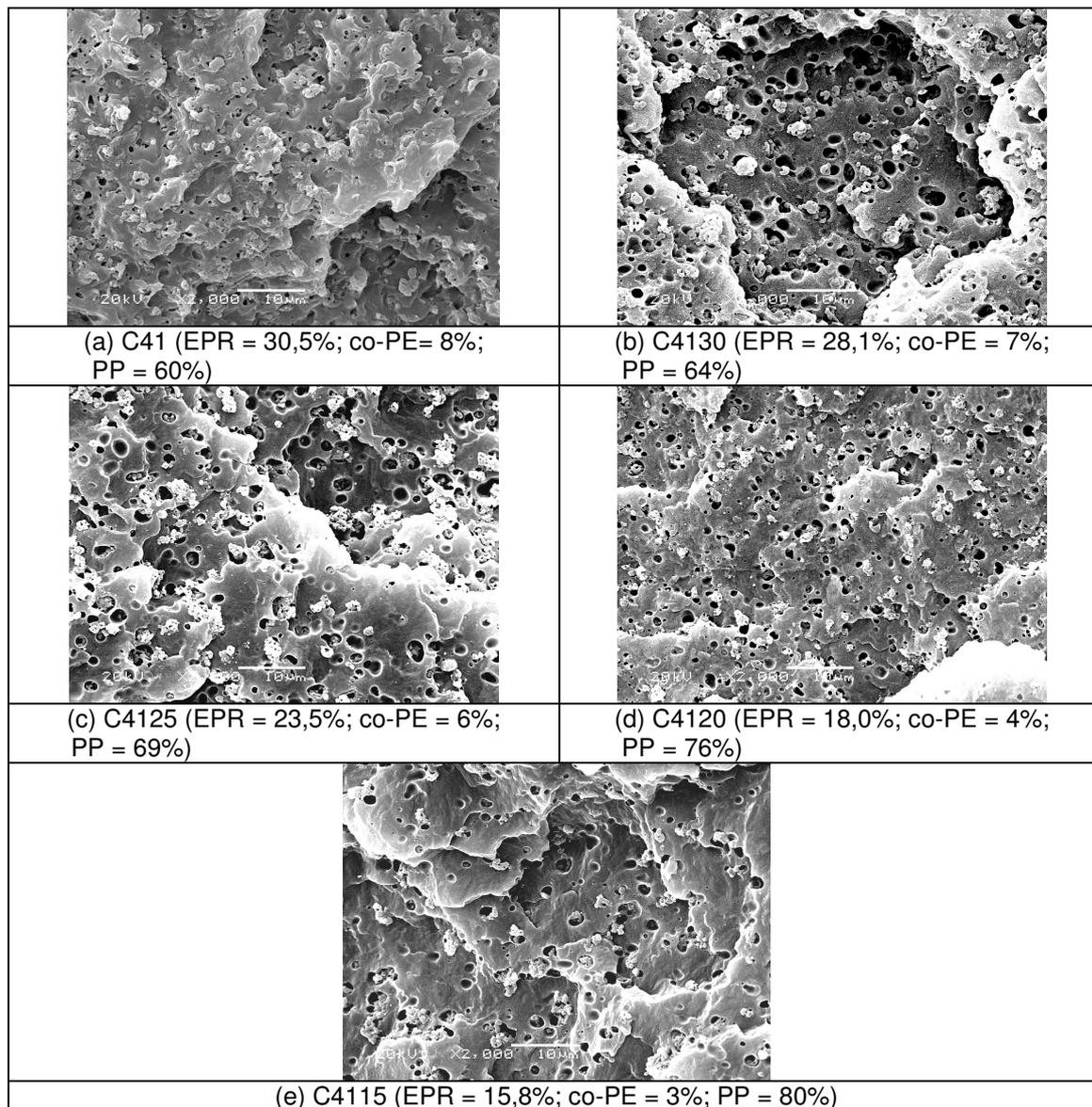


**Figura 23:** Imagens de contraste de fase obtidas por MFA de copolímeros heterofásicos de PP [34]: Escala: (a) 30 $\mu$ m e (b) 10 $\mu$ m.

As imagens de MFA apresentadas neste trabalho mostraram uma morfologia bastante diferenciada dos sistemas avaliados. Além disso, a literatura [33 – 37, 48] não apresenta imagens com o nível de detalhamento apresentado neste trabalho.

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície de fratura das amostras foram observadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados destas análises, após a extração em n-hexano, indicaram um sistema de duas fases bem distintas formadas pela matriz de PP e os domínios de EPR. A Figura 24 mostra a morfologia das blendas derivadas do copolímero heterofásico C41, com EPR de menor teor de eteno (40%).



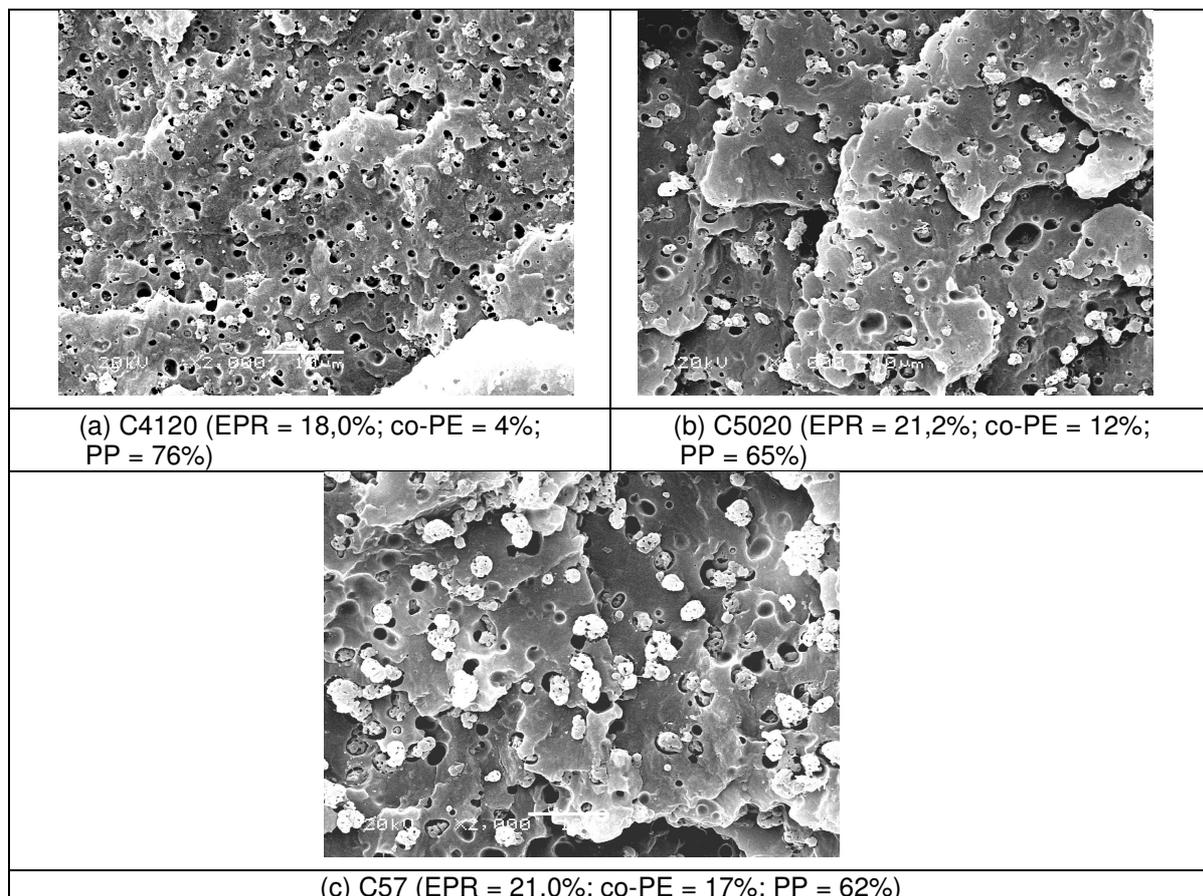
**Figura 24:** Fotomicrografias das blendas derivadas do copolímero heterofásico C41. (a) C41; (b) C4130; (c) C4125; (d) C4120; (e) C4115. Aumento: 2000x.

As fotomicrografias mostraram cavidades na matriz originadas da extração da EPR, que possui a forma arredondada. Observou-se a presença de partículas no interior destas cavidades, que de acordo com os resultados de MFA podem ser co-PE e inclusões de polipropileno nas blendas originadas pela diluição dos copolímeros heterofásicos originais. As cavidades geradas pela extração da EPR aumentaram de tamanho com o acréscimo na quantidade de PP adicionado para a mesma família de amostras. Portanto, o PP influenciou a morfologia destas blendas, favorecendo a formação de domínios maiores de EPR, conforme evidenciado pela MFA. Starke [4] quando estudou materiais similares atribuiu uma morfologia de partículas ricas em PE envolvidas em partículas de EPR. Nas blendas

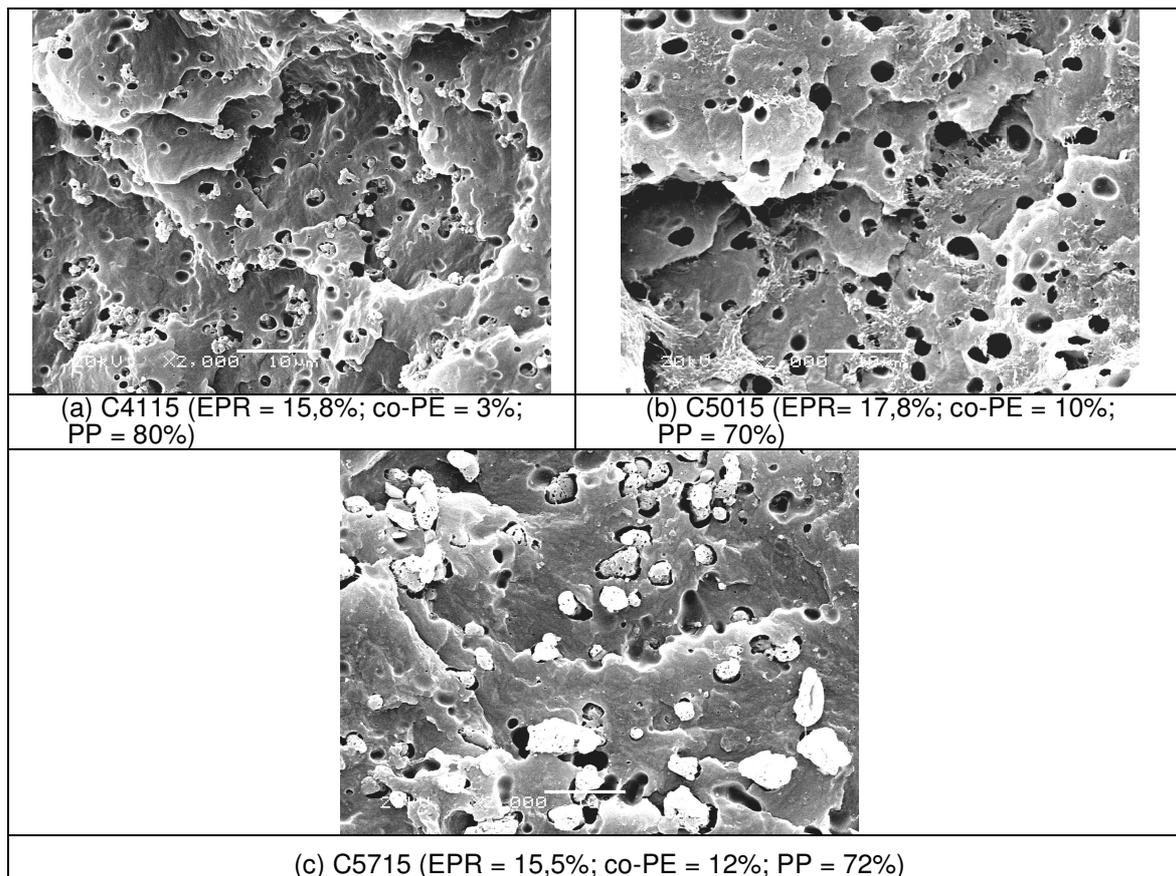
estudadas neste trabalho, o aumento no tamanho das cavidades não poderia ser atribuído a essas inclusões do co-PE, tendo em vista que a relação co-PE/EPR permaneceu constante.

A morfologia das blendas derivadas do copolímero heterofásico C41 foi semelhante à morfologia observada através das fotomicrografias para as demais amostras avaliadas. As imagens de MEV obtidas para as demais amostras estão dispostas nos ANEXOS I e II.

As Figuras 25 e 26 mostram as fotomicrografias das blendas com aproximadamente 20% e 15% de EPR, respectivamente. Nota-se o aumento do tamanho das cavidades dispersas na matriz com o aumento do teor de co-PE e do teor de eteno na EPR. As blendas C57 (Figura 25 c) e C5715 (Figura 26 c) apresentaram partículas grandes dispersas na matriz. Este efeito pode estar relacionado à presença de domínios grandes de co-PE existente no interior das partículas da EPR, que são aumentadas de tamanho pela inserção do PP no seu interior. Isto foi evidenciado pelo acréscimo no tamanho das partículas quando foi aumentado o teor de PP no C5715.



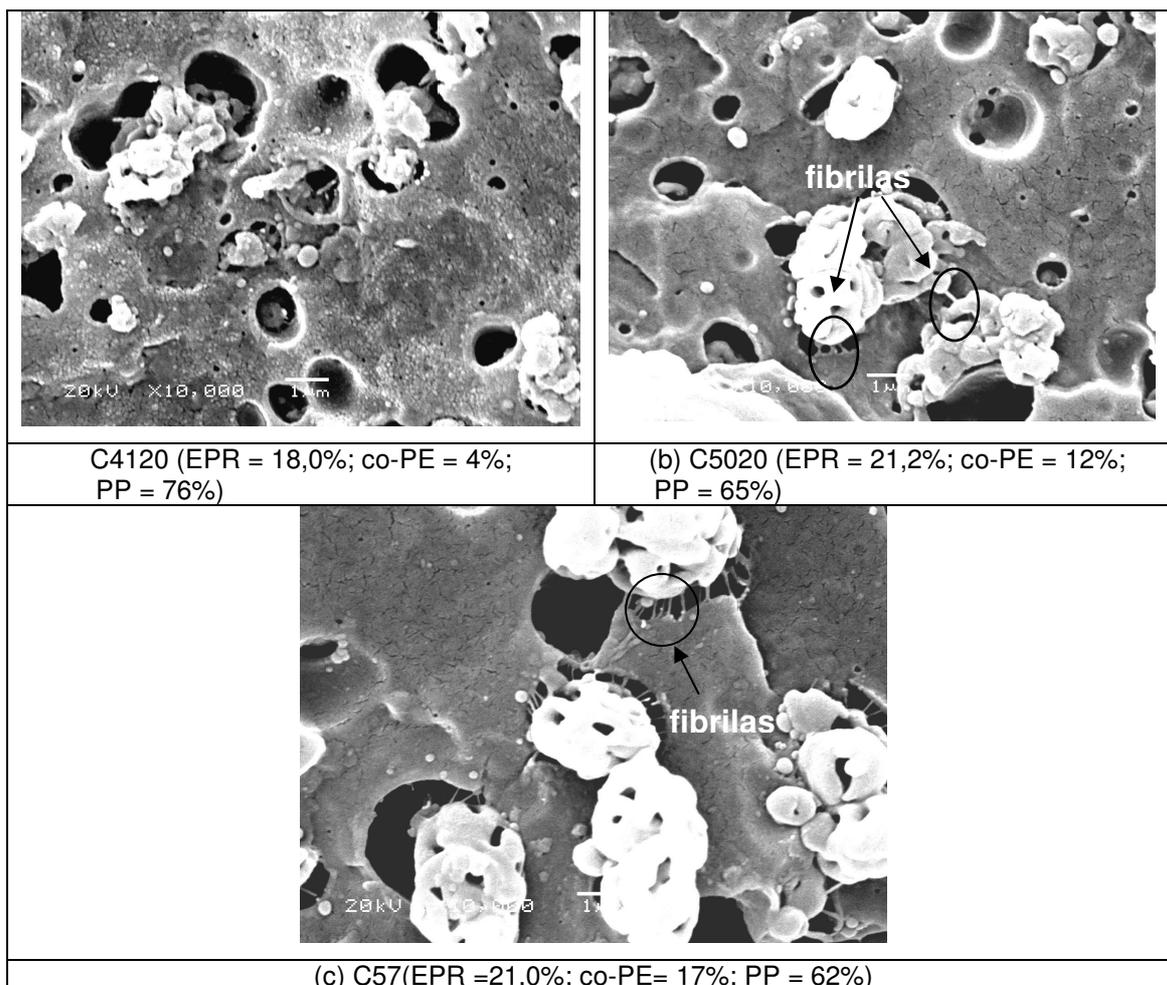
**Figura 25:** Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 20% de EPR. (a) C4120; (b) C5020; (c) C57. Aumento: 2.000x.



**Figura 26:** Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 15% de EPR. (a) C4115; (b) C5015 e (c) C5715. Aumento: 2.000x.

A Figura 27 mostra imagens de MEV com maior ampliação que revelam a presença de grandes partículas que saem do interior das cavidades da matriz, sendo que estas cavidades foram maiores com o aumento do teor de co-PE. O maior tamanho das partículas da EPR na amostra C57 pode ser devido à presença de maior quantidade de co-PE no interior da EPR, que foi evidenciado por MFA, gerando um acréscimo no tamanho das partículas da EPR. Além disso, observou-se a presença de fibrilas entre a matriz e as partículas dispersas (Figuras 27 b e c). Quando estas imagens são ampliadas, percebeu-se a presença de muitas ranhuras na matriz, que de acordo com a MFA, podem ser atribuídas as fibrilas de co-PE.

A MFA se revelou uma ferramenta importante para a caracterização destes materiais, já que a morfologia não é afetada pela preparação da amostra, ao contrário do MEV que neste caso, foi necessário extrair as partículas da EPR, modificando a estrutura da amostra não sendo possível diferenciar o PP e o co-PE.



**Figura 27:** Fotomicrografias das blendas com aproximadamente 20% de EPR que revelam a presença de fibrilas entre a matriz e as partículas dispersas. (a) C4120; (b) C5020 e (c) C57. Aumento: 10.000x.

A Tabela VI mostra o tamanho médio das cavidades encontradas na matriz dos copolímeros originais e das blendas derivadas com aproximadamente 15% e 20% de EPR. Estas cavidades representam o tamanho médio das partículas da EPR dispersas na matriz que foram extraídas para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O tamanho das cavidades da matriz foram obtidos através do software Image Tools for Windows versão 3.00 utilizando as imagens de MEV. Todas as cavidades presentes na imagem analisada fizeram parte da média do tamanho destas cavidades. A partir dos resultados obtidos, observou-se que as partículas de EPR foram menores nas blendas derivadas do C41. Neste caso, o teor de eteno na EPR e de co-PE foram menores do que nas demais blendas avaliadas.

Tabela VI: Tamanho médio das cavidades dispersas na matriz obtidos por MEV

Amostra	EPR (%g/g)	Eteno na EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	Tamanho médio das cavidades ( $\mu\text{m}^2$ )
C41	30,5	40	8	$0,5 \pm 0,1$
C4120	18,0		4	$1,0 \pm 0,5$
C4115	15,8		3	$1,8 \pm 1,0$
C50	25,8	49	15	$3,0 \pm 1,9$
C5020	21,2		7	$2,4 \pm 1,7$
C5015	17,8		6	$2,7 \pm 2,3$
C57	21,0	56	17	$3,2 \pm 2,4$
C5715	15,5		12	$8,7 \pm 7,5$

### 5.3 AVALIAÇÃO DAS FRAÇÕES INSOLÚVEIS

Devido à composição complexa das blendas avaliadas, as frações insolúveis dos copolímeros heterofásicos C50 e C57, com maiores teores de co-PE, foram fracionadas através da análise de fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (PREP) para avaliar sua composição. As frações insolúveis foram separadas em cinco frações de acordo com sua cristalinidade. A quantidade de cada fração e os resultados da caracterização são apresentados na Tabela VII. Nas frações obtidas foram determinadas a composição através de análise por FTIR e as temperaturas de fusão e de cristalização por DSC.

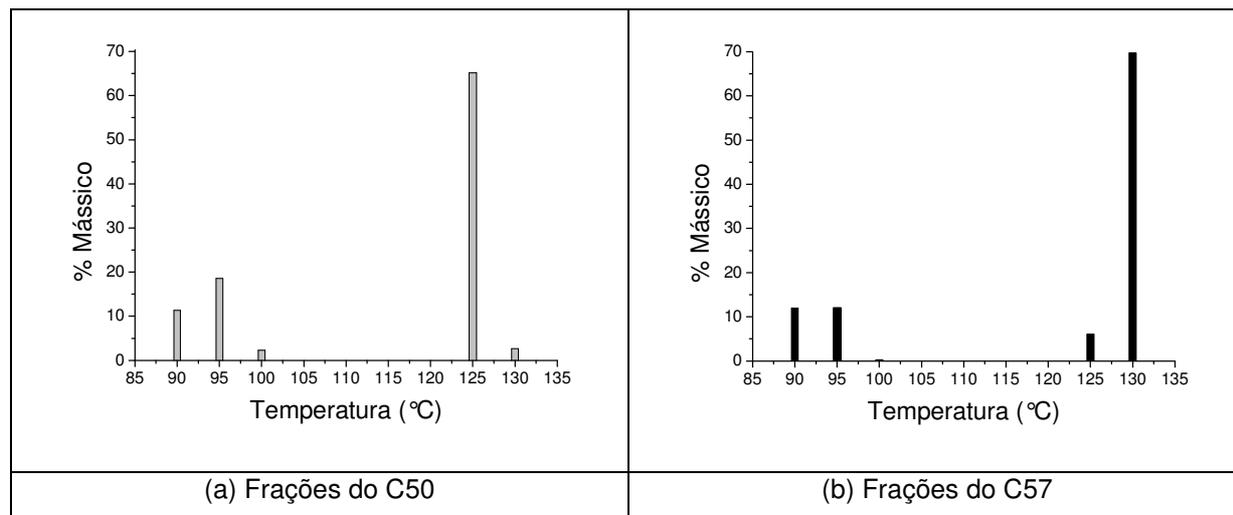
Tabela VII: Caracterização das frações insolúveis dos copolímeros C50 e C57 obtidas por PREP

FI	Fração	Temperatura de eluição ( $^{\circ}\text{C}$ )	% g	Propeno (%g/g)	Eteno (%g/g)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
C50	A	90	11,3	13,6	86,4	108	122 142/150
		95	18,6	6,2	93,8		
		100	2,3	-	NA		
	B	125	65,1	98,5	1,5	119	165
		130	2,7	-	NA		
C57	A	90	12,0	38,7	61,3	104/111	120/126 154/161
		95	12,0	33,8	66,2		
		100	0,3	-	NA		
	B	125	6,1	98,6	1,4	120	165
		130	69,7	-	NA		

NA: não analisado, devido à pequena quantidade de amostra obtida no fracionamento.

$T_c$ : Temperatura de cristalização;  $T_m$ : temperatura de fusão.

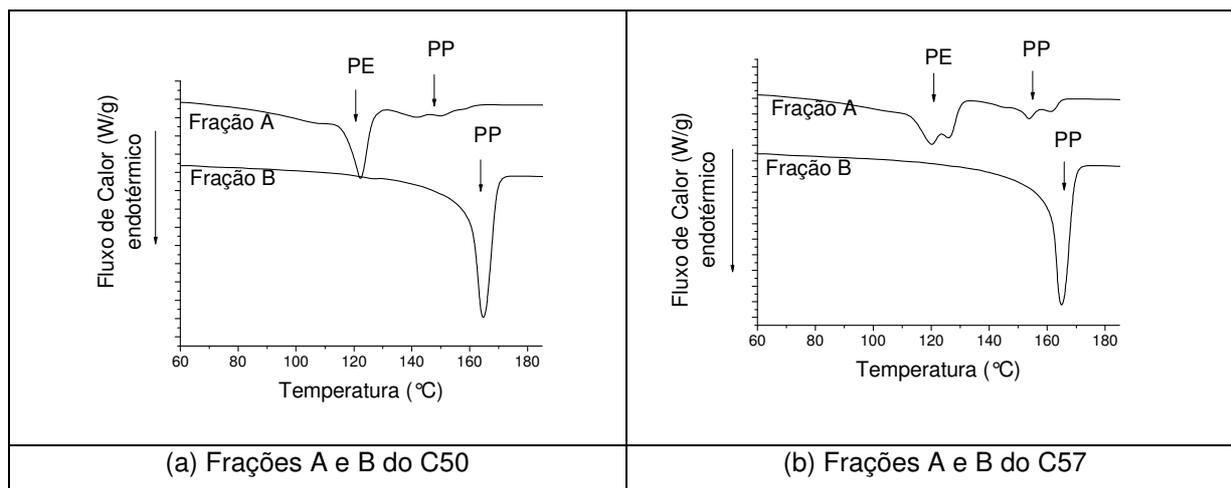
As frações eluídas à temperatura mais alta (125°C e 130°C) foram caracterizadas como polipropileno isotático. As frações eluídas nas temperaturas de 90°C, 95°C e 100°C foram caracterizadas como sendo um copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE). A Figura 28 mostra o perfil de composição mássica das frações insolúveis dos copolímeros heterofásicos C50 e C57. Na Figura 28 b, observou-se uma inversão no teor de PP nas frações à 125°C e à 130°C. Este fato pode estar relacionado ao alto teor do co-PE nesta amostra que não foi facilmente separado. A Tabela VII mostra que houve um menor teor do co-PE no C57 do que no C50 devido à dificuldade de separação nesta amostra.



**Figura 28:** Perfil de composição mássica das frações insolúveis: (a) Frações do C50, (b) Frações do C57

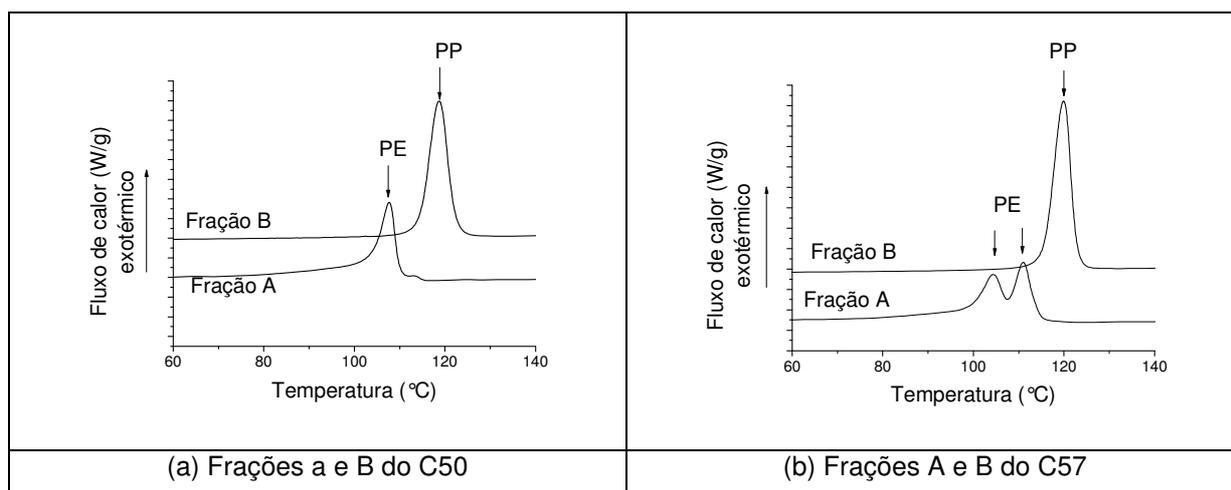
Devido à pequena quantidade de amostra para a caracterização por DSC, as frações com temperatura de eluição até 100°C foram unidas formando uma única fração, que foi denominada de fração A. Pelo mesmo motivo, as frações eluídas acima de 100°C formaram a fração B. Mesmo após a mistura, a quantidade das frações A e B foram pequenas, dificultando uma homogeneização das amostras por fusão. Assim elas foram misturadas no estado sólido.

Os termogramas apresentados na Figura 29 mostram que os picos de fusão das frações de co-PE (fração A) são em geral, alargados. Isto indica uma larga faixa de composição observada nestas frações, evidenciando heterogeneidade de composição deste copolímero rico em eteno (co-PE). Isto foi evidenciado em maior extensão na fração A do C57 (Figura 29 b), através da presença de pico bimodal, mostrando a existência de co-PE's com dois perfis de composição e/ou distribuição de propeno. Nas frações A também foram observadas presença de pico referente à fusão do PP, referente à contaminação da amostra com PP de baixo peso molecular.



**Figura 29:** Termogramas de fusão das frações A e B derivadas do fracionamento dos copolímeros heterofásicos C50 e C57.

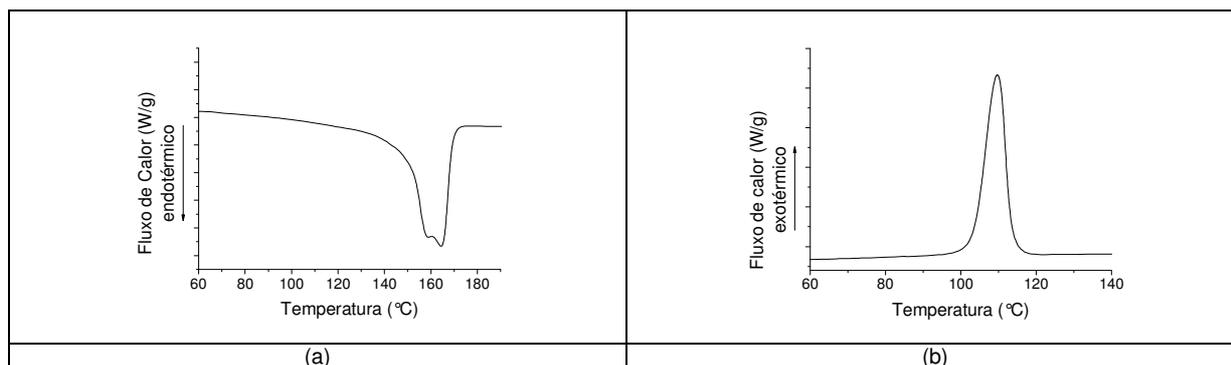
A Figura 30 mostra o comportamento das frações no resfriamento. Na cristalização é evidente também a distinção entre os PE's com composição diferente na amostra C57.



**Figura 30:** Termogramas de cristalização das frações A e B derivadas do fracionamento dos copolímeros heterofásicos C50 e C57.

## 5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Nos termogramas obtidos pela análise de DSC do homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas, observou-se que a fusão do PP apresentou a formação de dois picos no segundo aquecimento, um deles em 159°C e o outro em 164°C. O efeito do duplo pico de fusão do PP tem sido atribuído ao processo de fusão-recristalização do PP, onde o pico endotérmico, em maior temperatura, está relacionado à fusão dos cristais que recristalizam durante o aquecimento [51]. No resfriamento, observou-se um único pico de cristalização em 110°C.



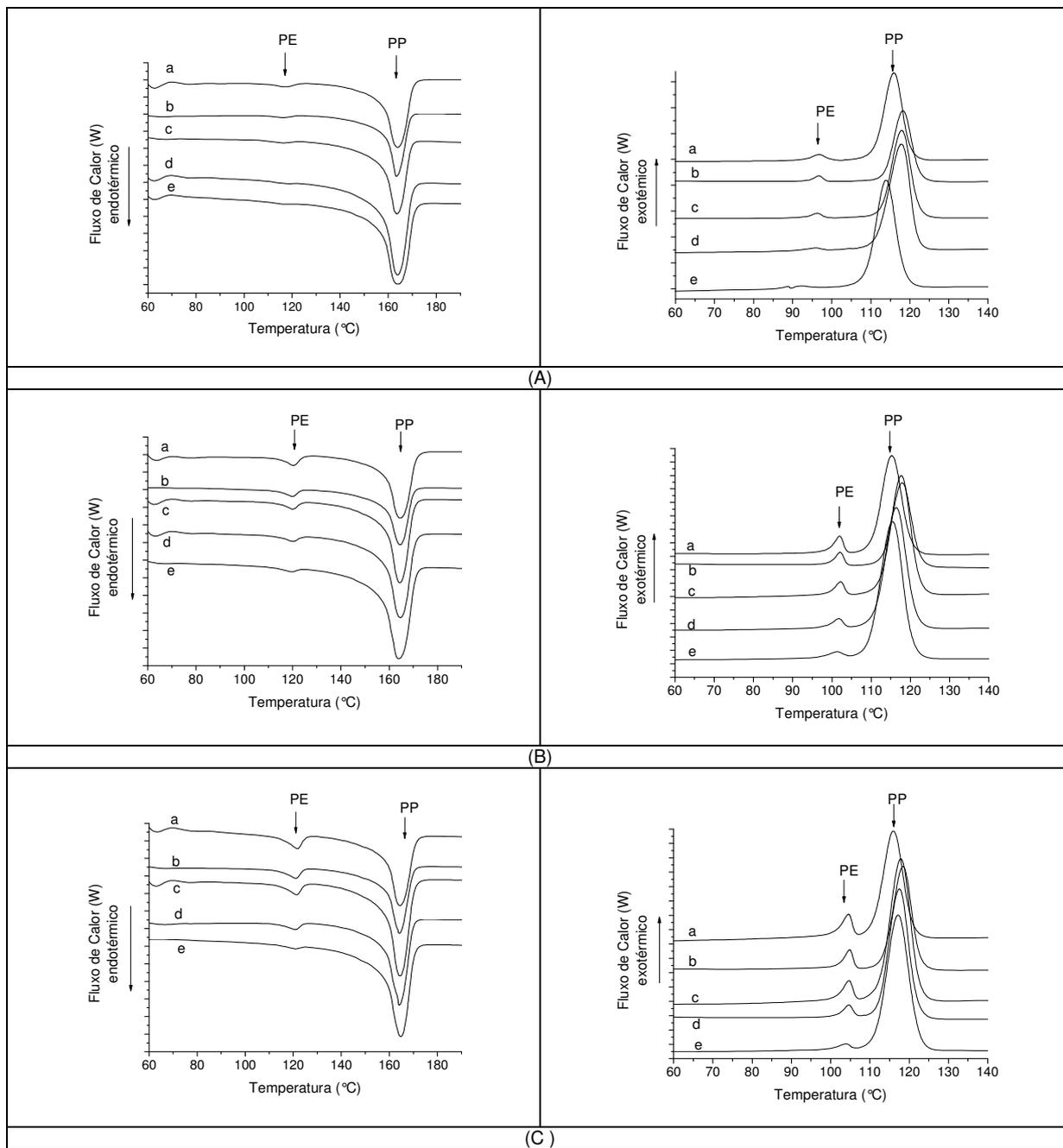
**Figura 31:** Comportamento térmico do homopolímero de propileno: (a) Termograma de fusão e (b) Termograma de cristalização.

#### 5.4.1 Comportamento Térmico das Blendas

Avaliou-se a influência da presença da EPR, em diferentes proporções e composições, além da presença do copolímero rico em eteno (co-PE) nas propriedades térmicas das amostras.

Nos termogramas de fusão e de cristalização é visível a presença dos dois picos em diferentes temperaturas, que são característicos da presença de PP e do co-PE. A Figura 32 mostra os termogramas de fusão e de cristalização das blendas. Todas as amostras apresentaram temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de 164°C, que é característico de fusão da fase  $\alpha$  do PP<sup>16</sup> e em torno de 120°C, atribuído ao co-PE. Deve-se salientar que esta temperatura de fusão para o PE é baixa, já que para o polietileno de alta densidade (PEAD) tende ser em torno de 135°C e para o polietileno de baixa densidade (PEBD), em aproximadamente 125°C. No polietileno linear de baixa densidade (PELBD), a  $T_m$  depende da composição do comonômero, assim, este valor não é fixo.

A Tabela VIII mostra os valores de temperatura de fusão e de cristalização das amostras avaliadas.



**Figura 32:** Termogramas de fusão e de cristalização das blends: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.

Tabela VIII: Comportamento térmico das blendas e das frações insolúveis

Amostra	Blendas							Frações Insolúveis			
	EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	PP (%g/g)	T <sub>m</sub> PE (°C)	T <sub>m</sub> PP (°C)	T <sub>c</sub> PE (°C)	T <sub>c</sub> PP (°C)	T <sub>m</sub> PE (°C)	T <sub>m</sub> PP (°C)	T <sub>c</sub> PE (°C)	T <sub>c</sub> PP (°C)
<b>PP</b>	-	-	100	-	-	-	-	-	159/ 164	-	111
<b>C41</b>	30,5	8	60	117	164	97	116	128	164	107	117
<b>C4130</b>	28,1	7	64	116	164	97	118	119	166	102	116
<b>C4125</b>	23,5	6	69	116	164	96	118	120	164	104	117
<b>C4120</b>	18,0	4	76	116	164	96	118	120	165	104	117
<b>C4115</b>	15,8	3	80	117	164	93	114	121	164	106	117
<b>C50</b>	25,8	15	58	120	165	102	115	129	164	114	119
<b>C5025</b>	24,8	14	59	120	165	102	118	121	165	106	117
<b>C5020</b>	21,2	12	65	120	164	102	118	122	165	108	118
<b>C5015</b>	17,8	10,	70	120	165	102	116	122	164	107	119
<b>C5010</b>	11,2	6	81	120	164	101	116	121	164	107	117
<b>C57</b>	21,0	17	62	122	164	105	116	120/ 128	165	105	118
<b>C5718</b>	16,7	14	68	121	164	105	118	122	165	107	117
<b>C5715</b>	15,5	12	72	121	164	105	118	122	166	107	118
<b>C5710</b>	10,6	9	79	121	164	105	118	122	164	108	116
<b>C5705</b>	6,6	4	88	121	165	104	117	122	166	107	116

T<sub>m</sub> PE: Temperatura de fusão do co-PE; T<sub>m</sub> PP: Temperatura de fusão do PP; T<sub>c</sub> PE: Temperatura de cristalização do co-PE;  
T<sub>c</sub> PP: Temperatura de cristalização do PP. Desvio padrão na determinação da T<sub>m</sub> e da T<sub>c</sub>: ± 2°C.

#### 5.4.1.1 Comportamento Térmico das Blendas

De acordo com os resultados da Tabela VIII, as blendas derivadas do C41 apresentaram os valores de  $T_m$  e  $T_c$  do co-PE menores que o das outras blendas. Neste caso, o teor da fração de co-PE é menor e por microscopia foi observado que o mesmo permaneceu totalmente disperso no interior das partículas da EPR, dificultando a sua cristalização, diminuindo a  $T_c$  e a  $T_m$ .

A diminuição do teor de EPR com o aumento de PP em cada grupo de amostras não originou variação significativa nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) do co-PE, nem do PP. Indicando que estas são independentes da composição da blenda, da estrutura molecular e da composição da EPR. Segundo Yamaguchi [52], a  $T_m$  das blendas são sempre similares aos componentes puros, pois independem das diferenças na EPR, pois a espessura das lamelas é independente da mistura com a fase elastomérica.

Estudos mostram que blendas de copolímeros heterofásicos de PP, produzidos por processo seqüencial com formação de co-PE cristalino apresentam morfologia característica com partículas onde o co-PE forma um núcleo cercado pela borracha que forma um escudo em contato com a matriz, este tipo de morfologia é conhecido por “core-shell” [41, 53]. Entretanto, através da microscopia de força atômica, a morfologia revelada para estas blendas foi bastante diferenciada. Observou-se que a adição de PP originou um aumento nos domínios da EPR, devido à inclusão do PP no interior destas partículas. Além disso, o co-PE formou uma rede através de fibrilas conectando os domínios de EPR nas amostras com maior teor de co-PE.

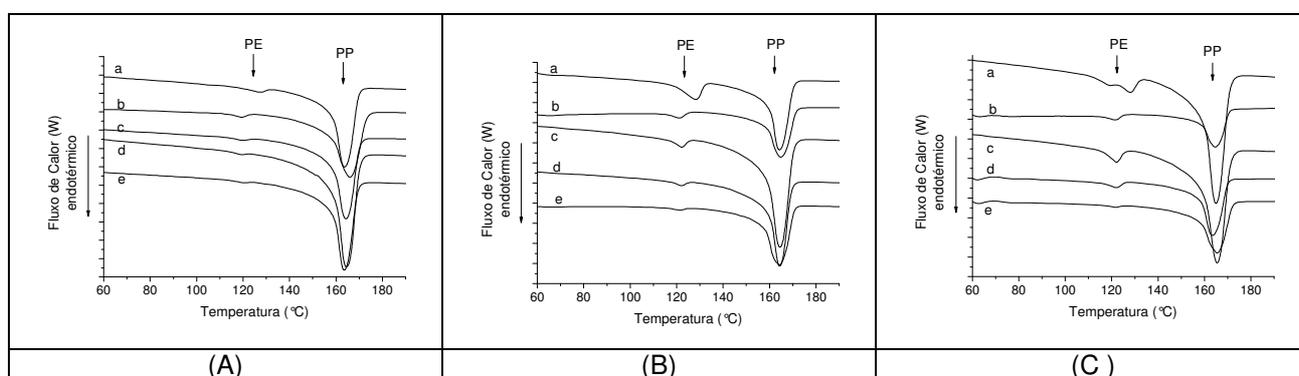
#### 5.4.1.2 Comportamento Térmico das Frações Insolúveis

Na Tabela VIII observou-se que a  $T_m$  do co-PE na fração insolúvel dos copolímeros originais (C41, C50 e C57) foi maior do que nas FI originadas pela diluição com PP. Com a adição do PP, e a conseqüente diminuição do co-PE, ocorreu a formação de cristais de co-PE com menor  $T_m$ . Como mostra as imagens de MFA nas blendas, o PP penetra nos domínios da EPR, dispersando mais o co-PE, portanto, na FI o PP pode estar atuando da mesma forma dificultando a cristalização do co-PE e diminuindo a  $T_m$  deste nas FI das blendas originadas pela diluição em relação à  $T_m$  dos copolímeros originais.

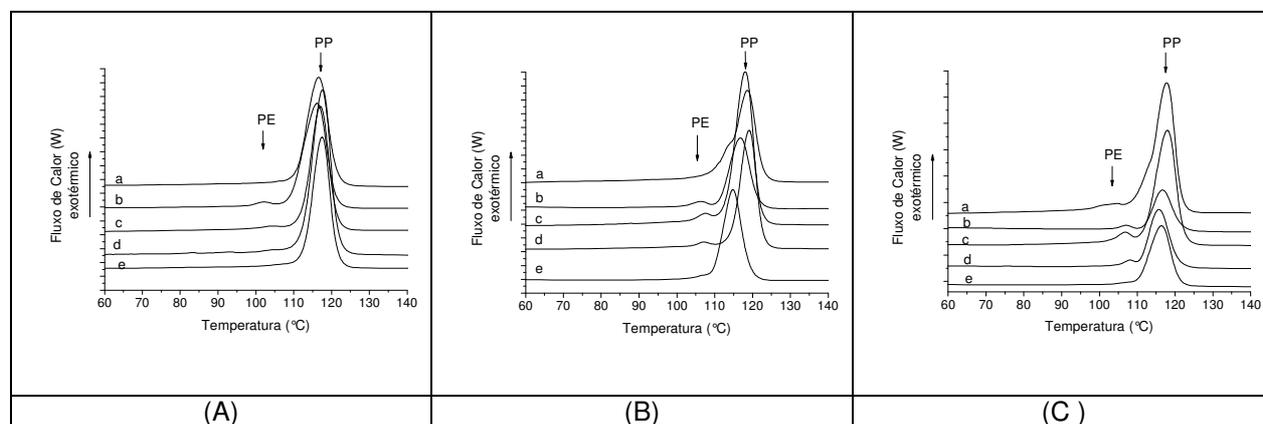
Comparando o comportamento das blendas e das frações insolúveis, notou-se que nas amostras derivadas do C41 houve aumento na  $T_m$  do co-PE na FI. Indicando que na blenda, o co-PE pode estar presente totalmente no interior das partículas de borracha, dificultando sua cristalização. De acordo com a MFA não foi observada a presença de co-PE

disperso na matriz como foi observado para as amostras derivadas do C50 e do C57. Nestas amostras, com maior teor de polietileno, não houve variação significativa na  $T_m$  do co-PE entre as blendas e as frações insolúveis. Esses mesmos efeitos foram observados na  $T_c$ . De acordo com a literatura [26, 41], o co-PE pode envolver as partículas da borracha, não sofrendo restrições da EPR na sua cristalização, como mencionado acima, portanto, sem variação na  $T_c$  e na  $T_m$ . Entretanto, de acordo com a microscopia de força atômica, observou-se que nas amostras derivadas do C50 e do C57, com maiores teores de co-PE, este se encontrou tanto no interior das partículas de EPR, como também fora destes domínios.

As Figuras 33 e 34 mostram os termogramas de fusão e de cristalização das frações insolúveis (FI) obtidas após fracionamento em xileno.



**Figura 33:** Termogramas de fusão das frações insolúveis: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.



**Figura 34:** Termogramas de cristalização das frações insolúveis: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.

Na FI do copolímero original C50 houve um deslocamento da  $T_c$  do co-PE para temperatura maior e essa aparece como um ombro em 114°C no pico de cristalização do PP (Figura 34 B, termograma a).

A fração insolúvel do C57 apresentou dois picos na região de fusão do co-PE (Figura 33 C, termograma a), provavelmente relacionados à existência de copolímeros de eteno-propeno de diferentes composições como confirmado pelo fracionamento por PREP [39].

Nas blendas com menor teor de co-PE (blendas derivadas do C41) a presença da EPR influenciou em maior intensidade o processo de cristalização do co-PE e este comportamento foi reportado na literatura [41].

#### 5.4.1.3 Cristalinidade das Blendas e das Frações Insolúveis

A cristalinidade dos componentes da blenda, bem como das frações insolúveis foram avaliadas para identificar a influência da presença da EPR e do copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE). A Tabela IX mostra os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e do percentual de cristalinidade das blendas e das suas frações insolúveis.

Tabela IX: Entalpia de fusão e cristalinidade das blendas e das frações insolúveis

Amostra	Blendas				Fração Insolúvel			
	$\Delta H$ PE (J/g)	$\Delta H$ PP (J/g)	Xc PE (%)	Xc PP (%)	$\Delta H$ PE (J/g)	$\Delta H$ PP (J/g)	Xc PE (%)	Xc PP (%)
<b>C41</b>	161,4	108,6	56	57	157,0	102,3	55	54
<b>C4130</b>	162,0	108,0	57	57	154,9	101,0	54	53
<b>C4125</b>	159,8	108,3	56	57	157,8	101,8	55	54
<b>C4120</b>	160,5	106,9	56	56	155,3	101,3	54	53
<b>C4115</b>	159,5	106,3	56	56	153,4	102,1	54	54
<b>C50</b>	136,0	103,8	48	55	153,0	113,5	53	60
<b>C5025</b>	134,9	102,0	47	54	152,1	111,8	53	59
<b>C5020</b>	134,2	102,9	47	54	150,9	112,1	53	59
<b>C5015</b>	134,8	102,0	47	54	150,4	112,5	53	59
<b>C5010</b>	134,6	102,9	47	54	152,9	112,9	53	59
<b>C57</b>	120,5	101,0	42	53	122,7	105,3	50	55
<b>C5718</b>	119,0	99,7	42	53	121,1	104,2	50	55
<b>C5715</b>	118,2	99,2	41	52	120,5	104,9	50	55
<b>C5710</b>	117,5	98,7	41	52	122,2	103,5	50	55
<b>C5705</b>	119,7	99,5	42	52	121,6	103,8	50	55

$\Delta H$ : entalpia de fusão, determinada no segundo aquecimento.

Xc: cristalinidade. Incerteza na determinação da cristalinidade: 10%

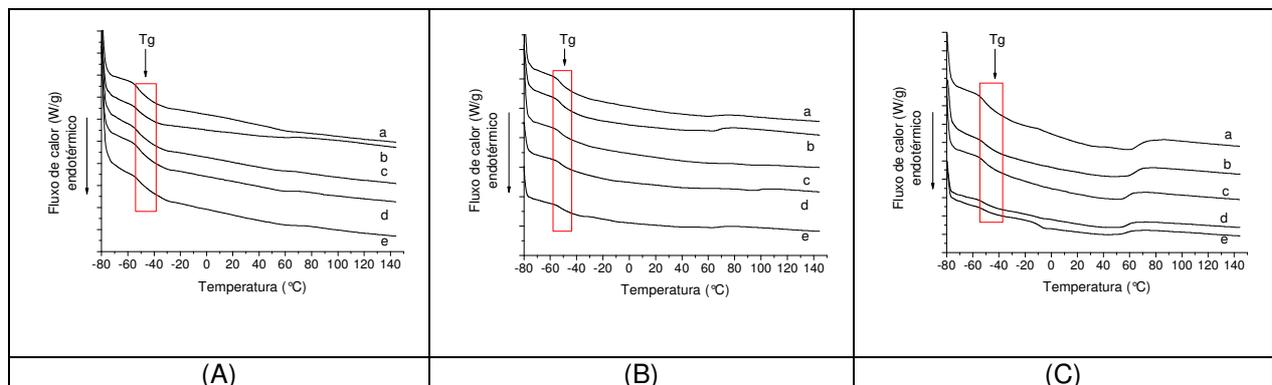
Para um mesmo conjunto de amostras, a cristalinidade do co-PE e do PP não sofreu variação significativa com a adição de PP nas blendas. Também não houve variação significativa entre a cristalinidade das blendas e das frações insolúveis, indicando que os

teores de EPR e de co-PE não interferiram na cristalinidade de um mesmo grupo de amostras. Contudo, observou-se uma tendência da cristalinidade do co-PE nas blendas derivadas do C41 ser um pouco maior que nas demais blendas. As amostras com maior teor de eteno na EPR exibiram menor cristalinidade do co-PE. De acordo com os resultados obtidos por DSC, as blendas derivadas do C57, com EPR de maior teor de eteno, mostraram certa cristalinidade na fase elastomérica. Deste modo apresentaram maior rigidez da EPR, dificultando a mobilidade das cadeias do co-PE, diminuindo sua cristalinidade.

#### 5.4.1.4 Comportamento Térmico da EPR

A adição de polipropileno nas blendas não provocou uma variação significativa na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da EPR. As  $T_g$ 's das blendas derivadas do C41 foi em torno de  $-47^\circ\text{C}$ , nas blendas derivadas do C50 foi de aproximadamente  $-50^\circ\text{C}$  e nas do C57 foi em torno de  $-48^\circ\text{C}$ .

Tendo em vista que o teor de eteno na EPR foi elevado, a presença de cristalinidade desta fração foi avaliada por DSC. A Figura 35 mostra o comportamento da EPR obtida após fracionamento em xileno das blendas avaliadas.



**Figura 35:** Comportamento térmico da EPR obtida após fracionamento em xileno: (A) (a) C41, (b) C4130, (c) C4125, (d) C4120 e (e) C4115; (B) (a) C50, (b) C5025, (c) C5020, (d) C5015 e (e) C5010 e (C) (a) C57, (b) C5718, (c) C5715, (d) C5710 e (e) C5705.

Em todas as amostras houve o aparecimento de um evento alargado, característico de fusão e este foi mais evidente nas amostras derivadas do C57, com maior teor de eteno na EPR. Este comportamento pode ser atribuído à cristalização de seqüências etilênicas mais longas presentes na EPR. Segundo Pizzoli [55] mesmo seqüências curtas de unidades de etileno são capazes de cristalizar, originando sob resfriamento, poucas e pequenas entidades cristalinas quando a amostra é conduzida abaixo da temperatura ambiente. No processo de fusão foi evidenciada uma larga endoterma que ocorreu gradualmente a partir da  $T_g$  até aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , referente a uma grande distribuição de cristais com tamanhos

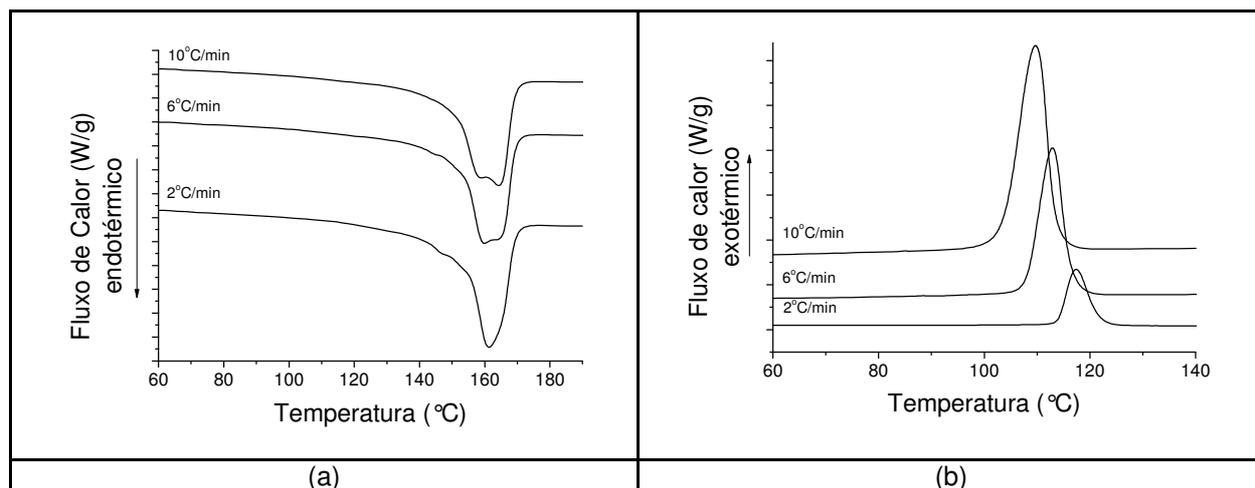
diferentes. A presença de certa quantidade de cristais que fundem abaixo da temperatura ambiente tem sido verificada em EPR com composição em torno de 70% de eteno obtida por diferentes sistemas catalíticos [55].

## **5.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA**

Sabe-se que as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos dependem da morfologia, da estrutura cristalina e do grau de cristalização. O entendimento do comportamento na cristalização de polímeros em relação às aplicações de engenharia leva a necessidade de conhecer como o polímero cristaliza e a sua faixa de cristalização [1]. O comportamento dos polímeros semicristalinos termoplásticos, durante a cristalização não isotérmica a partir do estado fundido, tem sido objeto de grande interesse [10, 12, 14, 15, 31]. Isto porque estas condições estão mais próximas das condições de processamento na indústria. O processamento de termoplásticos sempre implica em resfriamento dentro de um intervalo de temperatura de cristalização. Embora, a análise do processo de cristalização não isotérmica possa ser muito mais complicada do que para condições isotérmicas, devido à contínua mudança nas condições externas como na temperatura de cristalização, este processo pode dar ampla informação sobre a transição cristalina [15]. Analisaram-se algumas amostras durante a cristalização não isotérmica a partir do estado fundido. Avaliou-se o comportamento do copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE) nas frações insolúveis do C50 e C57 e do homopolímero de propileno utilizado nas diluições. As frações obtidas pela técnica de PREP e o homopolímero de propileno foram analisados em três diferentes taxas de resfriamento. Além disso, os copolímeros heterofásicos originais (C41, C50 e C57) e as blendas com teores aproximados de 15% e 20% de EPR foram analisadas para verificar a influência do teor e da composição da EPR, bem como, o teor de co-PE presente nas blendas.

### **5.5.1 Comportamento Térmico do Homopolímero de Propileno, das Blendas e das Frações obtidas por PREP**

Os termogramas de fusão e de cristalização para o homopolímero de propileno nas taxas de resfriamento de 2, 6 e 10 °C/min são mostrados na Figura 36. Observou-se que em maiores taxas de resfriamento ocorre o aparecimento de um duplo pico de fusão do PP (Figura 36 a). Este tem sido atribuído ao processo de fusão-recristalização [51].

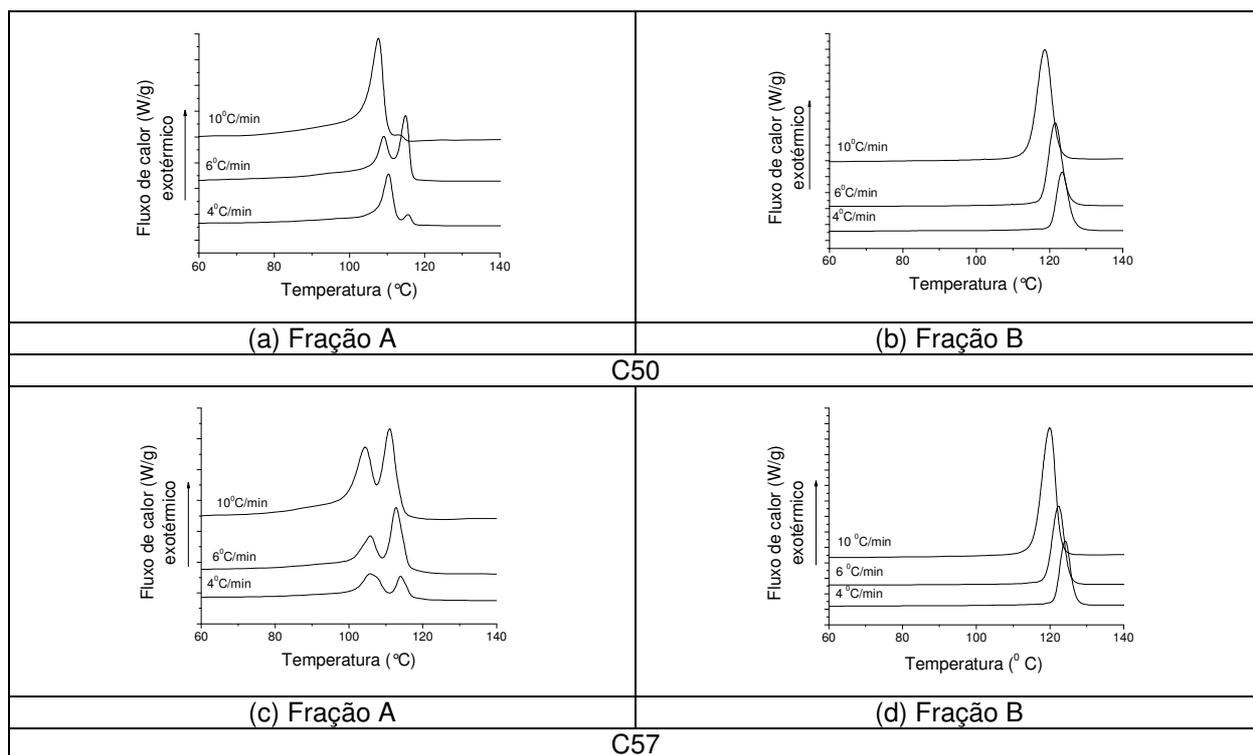


**Figura 36:** (a) Termogramas de fusão e (b) de cristalização a diferentes taxas de resfriamento do homopolímero de propileno.

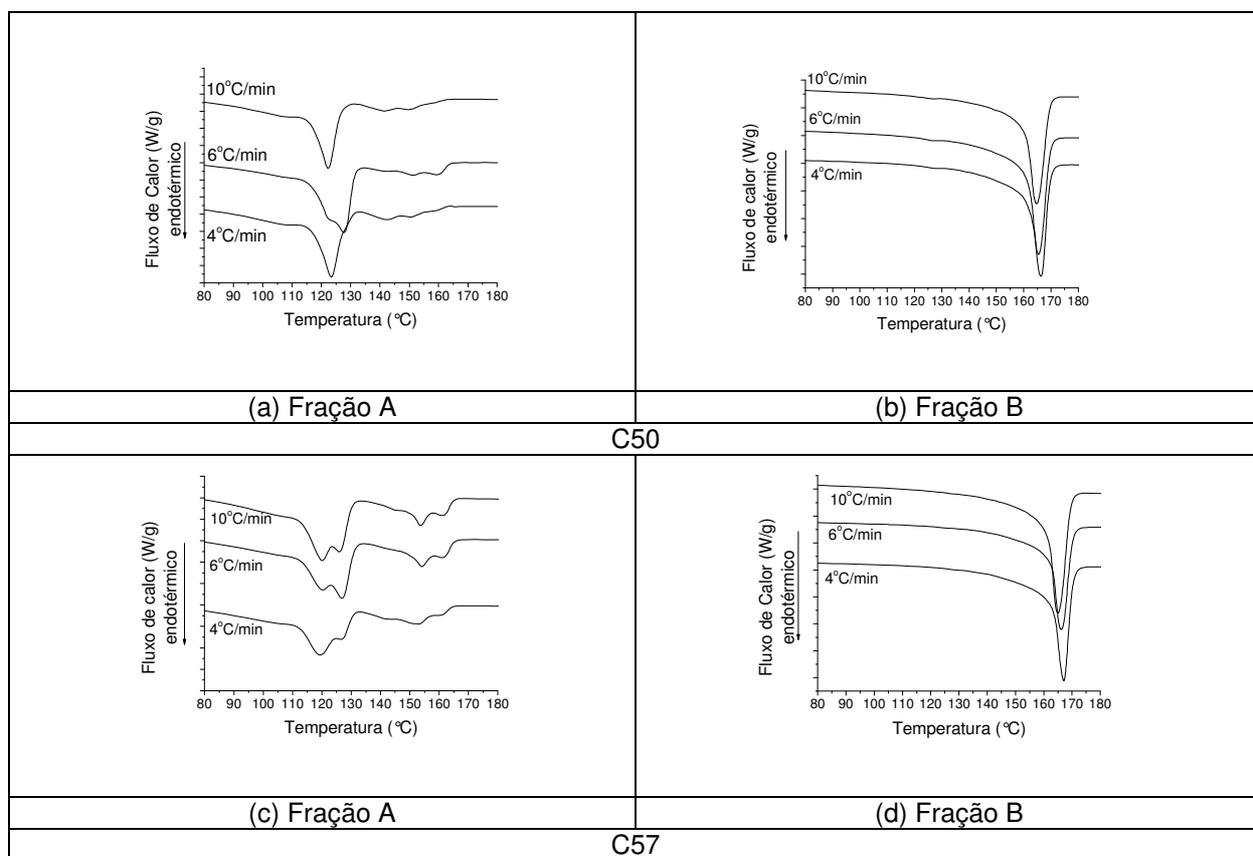
As frações obtidas pela técnica de PREP foram analisadas nas taxas de resfriamento de 4, 6 e 10 °C/min para avaliar o efeito do co-PE nas blendas. Os termogramas de cristalização das frações são mostrados na Figura 37, que revela a presença de dois picos de cristalização em menores taxas de resfriamento para a fração A do C50 (Figura 37 a) que pode ser atribuído a heterogeneidade da amostra, já que não foi realizada uma homogeneização por fusão.

Na fração A do C57 (Figura 37 c), como foi observado anteriormente, nota-se duplo pico de cristalização independente da taxa de resfriamento avaliada. Nota-se que os co-PE's do C50 e do C57 são diferenciados. A fração B dos copolímeros C50 e C57 (Figuras 37 b e 37 d, respectivamente) são bastante similares e características de homopolímero de propileno.

A Figura 38 mostra os termogramas de fusão das frações A e B dos copolímeros C50 e C57. Como visto anteriormente no item 5.3, os picos de fusão das frações A são em geral alargados, indicando larga faixa de composição nestas frações, principalmente no C57. Além disso, nota-se nestas frações a contaminação com PP de baixo peso molecular. Nas frações B dos copolímeros C50 e C57 evidencia-se um único pico de fusão, típico de PP.



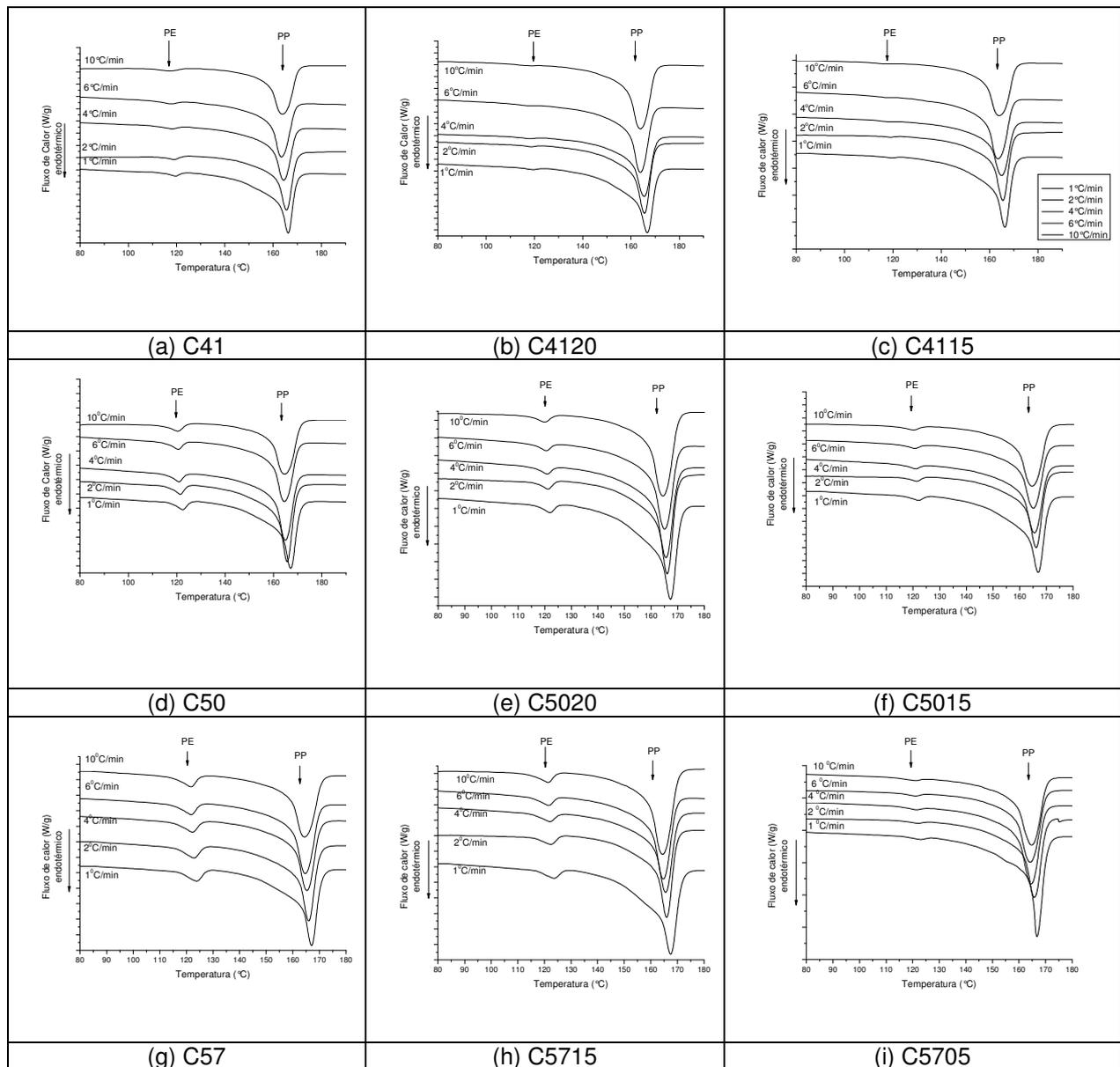
**Figura 37:** Termogramas de cristalização das frações A (a e c) e B (b e d) dos copolímeros heterofásicos C50 e C57 respectivamente, após diferentes taxas de resfriamento.



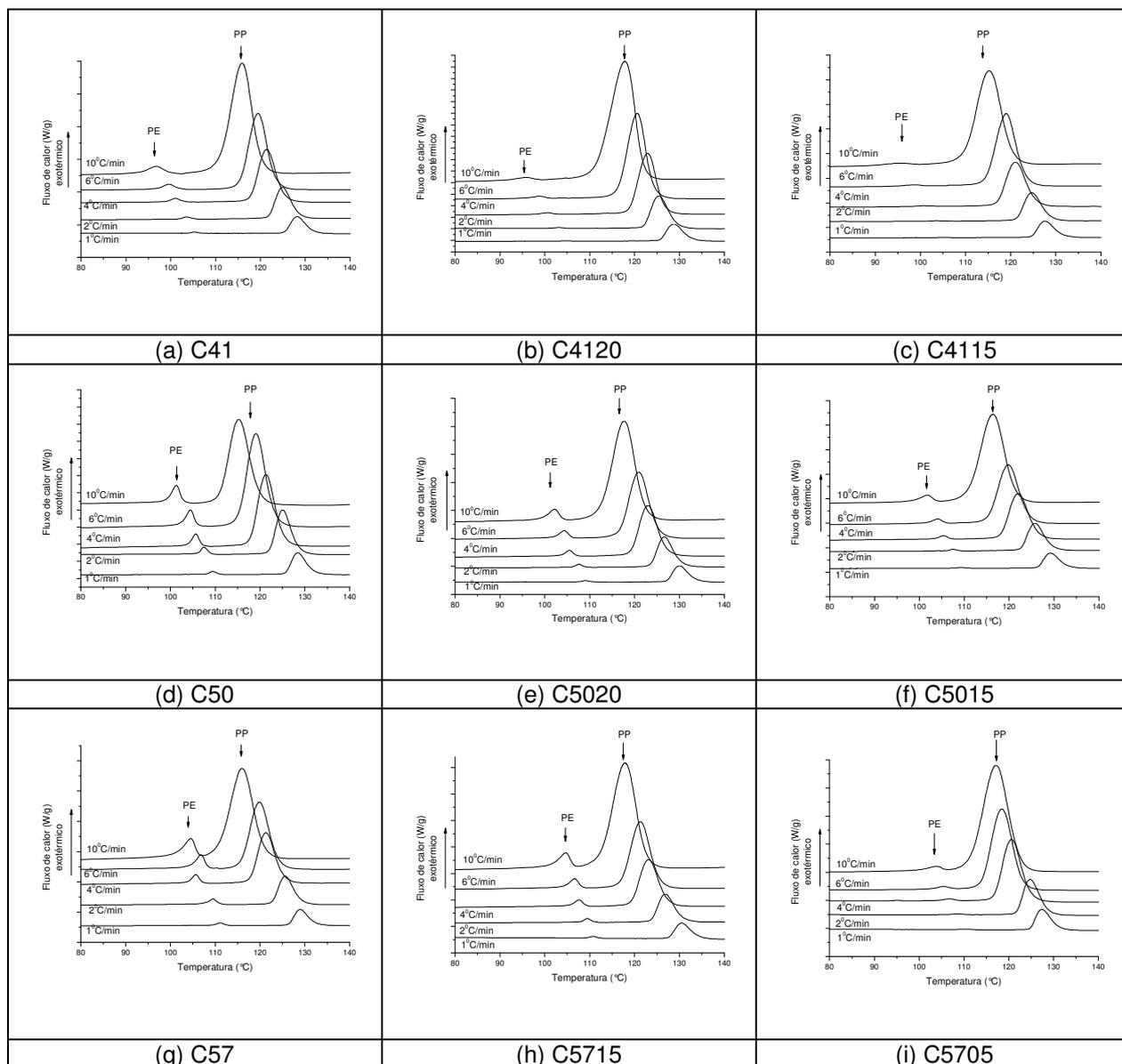
**Figura 38:** Termogramas de fusão das frações A (a e c) e B (b e d) dos copolímeros heterofásicos C50 e C57 respectivamente, após diferentes taxas de resfriamento.

Os termogramas de fusão e de cristalização em diferentes taxas de resfriamento para as blendas originais e com 15% e 20% de EPR são mostrados nas Figuras 39 e 40. Como foi mencionado anteriormente, observou-se tanto para os termogramas de fusão, como para os de cristalização, a presença de dois picos que estão relacionados à presença de PP e de PE nas blendas.

Numa menor taxa de resfriamento, os picos de fusão foram mais estreitos, pois as cadeias poliméricas possuíram tempo suficiente para formar cristais com distribuição de tamanho mais estreita. Entretanto, com o aumento da taxa de resfriamento, os picos foram mais largos devido à heterogeneidade das espessuras lamelares.



**Figura 39:** Termogramas de fusão das blendas em diferentes taxas de resfriamento: (a) C41, (b) C4120, (c) C4115, (d) C50, (e) C5020, (f) C5015, (g) C57, (h) C5715 e (i) C5705.



**Figura 40:** Termogramas de cristalização das blends em diferentes taxas de resfriamento: (a) C41, (b) C4120, (c) C4115, (d) C50, (e) C5020, (f) C5015, (g) C57, (h) C5715 e (i) C5705.

### 5.5.2 Parâmetros da Cinética de Cristalização Não Isotérmica

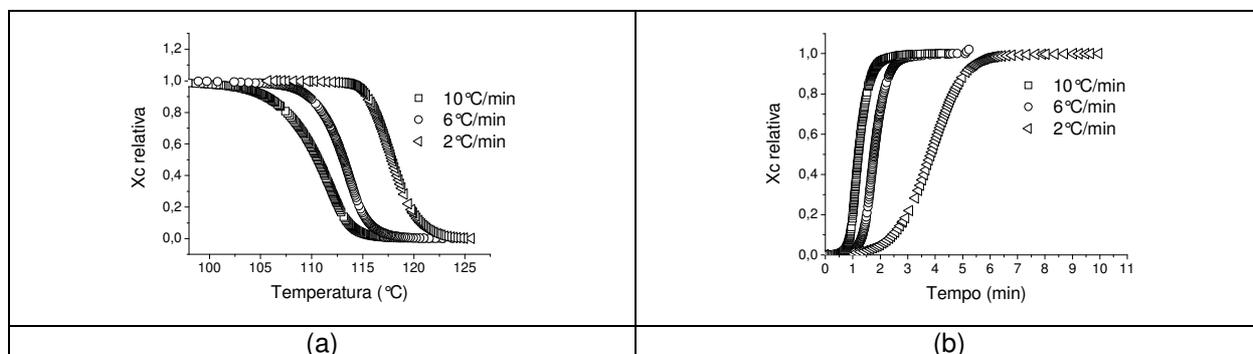
A cinética de cristalização não isotérmica foi realizada por DSC. As amostras constituídas de PP e de co-PE foram analisadas separadamente para a cristalização do PP e em seguida, para o co-PE. Através dos termogramas de cristalização foram obtidos parâmetros como  $T_0$  (temperatura inicial de cristalização),  $T_p$  (temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização),  $T_f$  (temperatura final de cristalização),  $t_c$  (tempo para ocorrer a cristalização),  $t_{1/2}$  (tempo para ocorrer 50% de cristalização) e  $t_{1/2}^{-1}$  (taxa de cristalização, G).

A cinética de cristalização das amostras foi avaliada por três modelos cinéticos diferentes, para determinar o melhor método aplicável ao sistema estudado. A análise dos dados foi feita inicialmente usando o método de Avrami, em seguida utilizou-se o método de Ozawa e por último, a combinação de Avrami-Ozawa. A energia de ativação foi calculada baseada no método Kissinger [7, 13, 26, 66].

### 5.5.2.1 Cristalização Não Isotérmica do Homopolímero de Propileno e das Frações obtidas por PREP

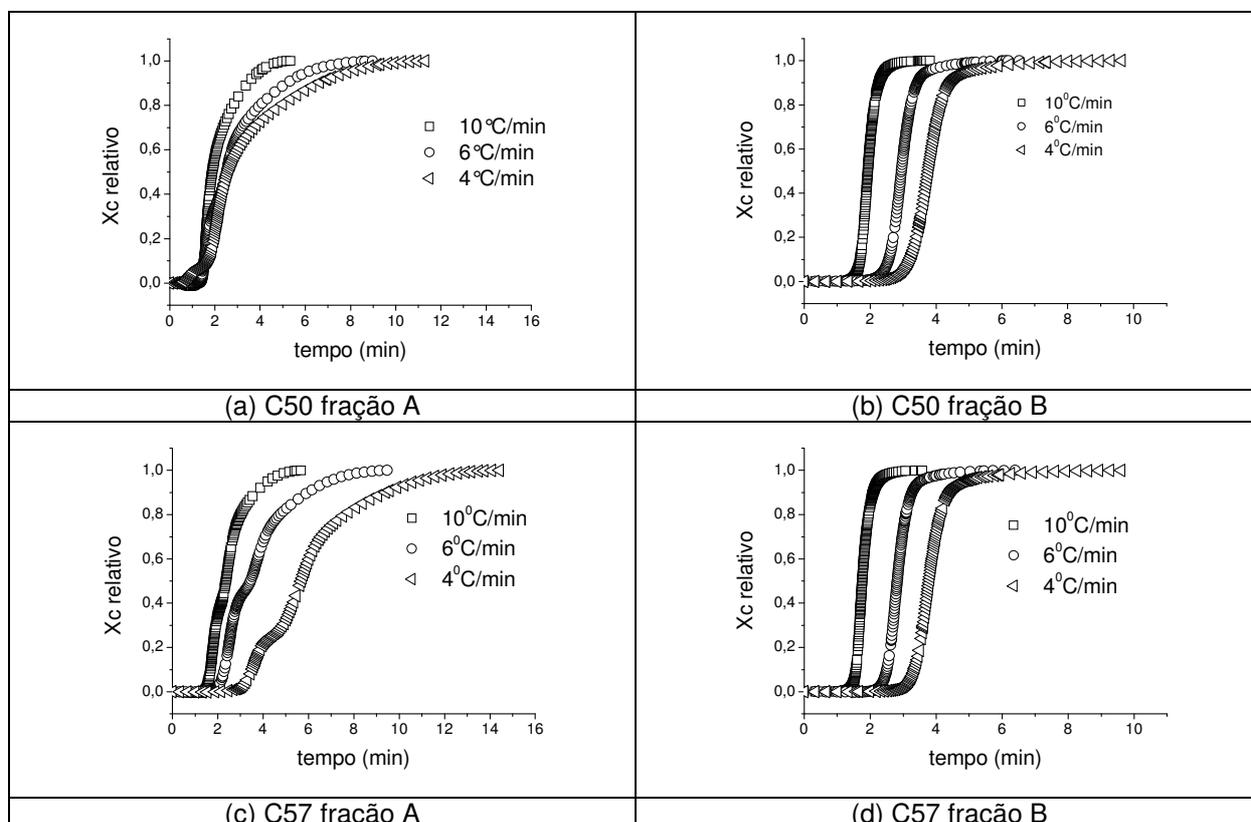
Para avaliar o efeito da diluição com PP nas blendas, foi necessário estudar o comportamento do material puro. O comportamento do homopolímero de propileno foi analisado em três diferentes temperaturas de resfriamento (2, 6 e 10°C/min). Além disso, o comportamento do copolímero de eteno-propeno rico em eteno (co-PE) também foi analisado. Considerou-se que a fração A (frações eluídas até 100°C) foram constituídas predominantemente de co-PE, mas com uma pequena fração de PP.

A Figura 41 mostra o comportamento da cristalinidade relativa em função da temperatura e do tempo para o homopolímero de propileno. Em baixas taxas de resfriamento a cristalização ocorreu em maior temperatura, o  $t_{1/2}$  diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento.



**Figura 41:** Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) e em função do tempo (b) do homopolímero de propileno em diferentes taxas de resfriamento.

A Figura 42 mostra o comportamento da cristalinidade relativa em função do tempo para as frações obtidas por PREP. Todas as curvas da fração B apresentaram aproximadamente a mesma forma sigmoidal. Contudo, nas frações A devido à heterogeneidade das amostras as curvas apresentaram algumas inflexões.



**Figura 42:** Cristalinidade relativa em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento para as frações obtidas por PREP : (a) C50 fração A; (b) C50 fração B, (c) C57 fração A e (d) C57 fração B.

A Tabela X mostra os parâmetros da cristalização não isotérmica para o homopolímero de propileno e para as frações obtidas por PREP. Comparando as frações A, o co-PE da amostra C50 apesar de ter iniciado a cristalização em uma temperatura menor do que no C57, o processo foi um pouco mais rápido indicado pela  $t_c$  e pelo  $t_{1/2}$ . Entretanto, o comportamento da cristalização do PP (fração B) nas duas amostras foi bem semelhante.

Tabela X: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o homopolímero de propileno e para as frações obtidas por PREP.

$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	2	6	10
Homopolímero de propileno	$T_o$ (°C)	126	122	119
	$T_p$ (°C)	118	113	110
	$T_f$ (°C)	112	103	98
	$\Delta T$ (°C)	14	19	21
	$t_c$ (min)	9,96	5,10	4,16
	$t_{1/2}$ (min)	3,87	1,79	1,21
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,26	0,56	0,83

$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	4	6	10
C50 Fração A	$T_o$ (°C)	119	119	117
	$T_p$ (°C)	115/110	115/109	113/108
	$T_f$ (°C)	83	83	72
	$\Delta T$ (°C)	36	36	45
	$t_c$ (min)	11,29	8,98	5,16
	$t_{1/2}$ (min)	2,57	2,44	1,90
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,39	0,41	0,53

C57 Fração A	$T_o$ (°C)	122	121	120
	$T_p$ (°C)	113/106	113/106	111/104
	$T_f$ (°C)	81	84	79
	$\Delta T$ (°C)	41	37	41
	$t_c$ (min)	14,43	9,47	5,67
	$t_{1/2}$ (min)	5,73	3,50	2,36
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,17	0,29	0,42

C50 Fração B	$T_o$ (°C)	130	130	128
	$T_p$ (°C)	123	122	119
	$T_f$ (°C)	117	113	108
	$\Delta T$ (°C)	13	17	20
	$t_c$ (min)	9,64	6,54	3,82
	$t_{1/2}$ (min)	3,78	2,96	1,94
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,26	0,34	0,52

C57 Fração B	$T_o$ (°C)	131	129	128
	$T_p$ (°C)	124	122	120
	$T_f$ (°C)	117	111	108
	$\Delta T$ (°C)	14	18	20
	$t_c$ (min)	9,61	6,40	3,58
	$t_{1/2}$ (min)	3,79	2,82	1,76
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,26	0,35	0,56

$\phi$ : taxa de resfriamento;  $T_o$ : temperatura inicial de cristalização;  $T_p$ : temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização;  $T_f$ : temperatura final de cristalização;  $\Delta T$ : variação da temperatura entre o início e o fim da cristalização;  $t_c$ : tempo para ocorrer à cristalização;  $t_{1/2}$ : tempo para ocorrer 50% de cristalização;  $t_{1/2}^{-1}$ : taxa de cristalização (G).

### 5.5.2.2 Cristalização Não Isotérmica do PP nas Blendas

As Tabelas XI e XII mostram os parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nos copolímeros originais e nas blendas com aproximadamente 15 e 20% de EPR. Os gráficos da cristalinidade relativa em função da temperatura e do tempo em diferentes taxas de resfriamento se encontram nos ANEXOS IV e V.

Tabela XI: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nas blendas C41, C4120 e C4115.

		$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	1	2	4	6	10
<b>C41</b> EPR = 30,5% co-PE = 8%	$T_o$ (°C)	134	131	129	128	125
	$T_p$ (°C)	128	125	121	120	116
	$T_f$ (°C)	123	120	115	112	103
	$\Delta T$ (°C)	11	11	14	16	22
	$t_c$ (min)	13,6	7,5	3,9	3,4	2,2
	$t_{1/2}$ (min)	7,4	3,6	2,0	1,5	0,8
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,14	0,28	0,50	0,65	1,18
	$X_c$ PP (%)	59	56	56	57	57
<b>C4120</b> EPR = 18,0% co-PE = 4%	$T_o$ (°C)	135	133	131	129	126
	$T_p$ (°C)	129	126	123	121	118
	$T_f$ (°C)	124	120	115	111	101
	$\Delta T$ (°C)	11	13	16	18	25
	$t_c$ (min)	16,4	9,2	5,2	3,3	2,3
	$t_{1/2}$ (min)	8,8	3,8	2,2	1,6	0,9
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,11	0,26	0,46	0,61	1,14
	$X_c$ PP (%)	60	57	57	56	56
<b>C4115</b> EPR = 15,8% co-PE = 3%	$T_o$ (°C)	135	131	129	127	125
	$T_p$ (°C)	128	125	121	119	114
	$T_f$ (°C)	123	120	115	112	103
	$\Delta T$ (°C)	12	11	14	15	22
	$t_c$ (min)	20,8	8,8	6,0	3,9	2,4
	$t_{1/2}$ (min)	9,9	3,9	2,5	1,7	1,0
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,10	0,26	0,40	0,59	0,96
	$X_c$ PP (%)	58	56	57	56	56

$\phi$ : taxa de resfriamento;  $T_o$ : temperatura inicial de cristalização;  $T_p$ : temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização;  $T_f$ : temperatura final de cristalização;  $\Delta T$ : variação da temperatura entre o início e o fim da cristalização;  $t_c$ : tempo para ocorrer a cristalização;  $t_{1/2}$ : tempo para ocorrer 50% de cristalização;  $t_{1/2}^{-1}$ : taxa de cristalização (G);  $X_c$  PP: cristalinidade do PP.

Tabela XII: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C50 e C57.

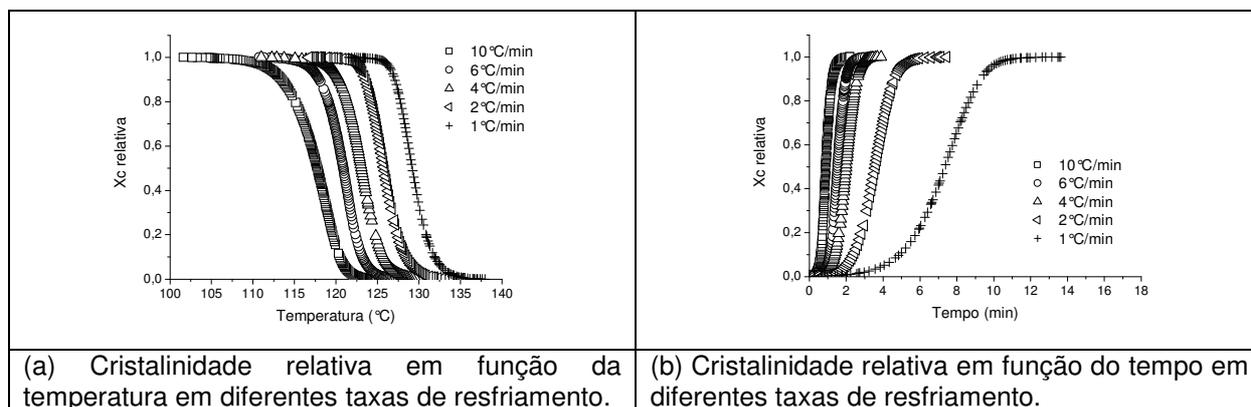
		$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	1	2	4	6	10
C50 EPR = 25,8% co-PE = 15%	$T_o$ (°C)	135	132	129	128	125
	$T_p$ (°C)	128	125	121	119	115
	$T_f$ (°C)	124	120	115	110	106
	$\Delta T$ (°C)	11	12	14	18	19
	$t_c$ (min)	15,0	9,1	4,6	3,1	1,9
	$t_{1/2}$ (min)	8,7	4,7	2,0	1,4	0,9
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,12	0,21	0,50	0,73	1,11
	$X_c$ PP (%)	58	56	57	55	55
C5020 EPR = 21,2% co-PE = 12%	$T_o$ (°C)	136	133	130	129	127
	$T_p$ (°C)	130,0	127	123	121	118
	$T_f$ (°C)	125	122	117	113	107
	$\Delta T$ (°C)	11	11	13	16	20
	$t_c$ (min)	16,9	9,7	5,4	3,8	2,2
	$t_{1/2}$ (min)	9,5	4,8	2,2	1,7	1,0
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,11	0,21	0,45	0,58	1,03
	$X_c$ PP (%)	56	56	55	55	54
C5015 EPR = 17,8% co-PE = 10%	$T_o$ (°C)	136	133	129	128	125
	$T_p$ (°C)	129	126	122	120	116
	$T_f$ (°C)	125	120	115	112	105
	$\Delta T$ (°C)	11	13	14	16	20
	$t_c$ (min)	19,6	10,6	5,1	4,2	2,1
	$t_{1/2}$ (min)	10,3	4,7	2,2	2,1	0,98
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,10	0,21	0,45	0,49	1,02
	$X_c$ PP (%)	56	57	57	54	54
C57 EPR = 21,0% co-PE = 17%	$T_o$ (°C)	136	133	129	128	125
	$T_p$ (°C)	129	126	122	120	116
	$T_f$ (°C)	125	120	115	111	107
	$\Delta T$ (°C)	11	11	14	17	18
	$t_c$ (min)	15,8	9,0	4,0	3,2	1,9
	$t_{1/2}$ (min)	9,2	4,0	2,4	1,7	1,0
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,11	0,25	0,42	0,57	1,01
	$X_c$ PP (%)	56	52	53	52	53
C5715 EPR = 15,5% co-PE = 12%	$T_o$ (°C)	137	135	130	128	127
	$T_p$ (°C)	131	127	123	121	118
	$T_f$ (°C)	126	122	117	113	108
	$\Delta T$ (°C)	11	13	13	15	19
	$t_c$ (min)	16,5	9,5	4,7	3,7	1,9
	$t_{1/2}$ (min)	9,9	4,8	2,4	1,8	1,0
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,10	0,21	0,42	0,56	0,98
	$X_c$ PP (%)	54	52	53	52	52
C5705 EPR = 6,6% co-PE = 4%	$T_o$ (°C)	134	132	129	127	127
	$T_p$ (°C)	127	125	121	119	117
	$T_f$ (°C)	124	120	114	110	108
	$\Delta T$ (°C)	10	12	15	17	19
	$t_c$ (min)	19,6	9,3	5,0	3,9	2,2
	$t_{1/2}$ (min)	12,0	4,8	2,5	1,9	1,2
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,08	0,21	0,41	0,52	0,85
	$X_c$ PP (%)	54	54	53	53	52

Como era esperado, a baixas taxas de resfriamento, a cristalização do PP ocorreu em maior temperatura. O  $t_{1/2}$  diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento e a taxa de cristalização ( $t_{1/2}^{-1}$  ou G) foi proporcional à taxa de resfriamento, portanto as amostras cristalizaram mais rápido quando a taxa de resfriamento foi aumentada.

Observou-se que não houve variação significativa na temperatura inicial de cristalização ( $T_0$ ) do PP nas amostras, quando comparadas para uma mesma taxa de resfriamento. Em geral, não houve uma diferença significativa no tempo de cristalização ( $t_c$ ) e no  $t_{1/2}$  das amostras avaliadas, indicando que a diminuição dos teores da EPR e do co-PE e a composição da EPR não influenciaram estes parâmetros. Entretanto, percebeu-se que em um mesmo grupo de amostras, a adição do PP nas blendas aumentou o tempo de cristalização ( $t_c$ ), que foi mais evidente em menores taxas de resfriamento. Deste modo, a EPR em maior concentração tensiona mais a matriz, favorecendo a cristalização do PP em tempo menor.

Não houve variação significativa na cristalinidade do PP nas diferentes taxas de resfriamento, a diminuição dos teores de EPR e co-PE também não influenciaram este parâmetro. O aumento na cristalinidade observada em menor taxa de resfriamento, foi devido ao maior tempo disponível para a cristalização.

A Figura 43 mostra o comportamento da cristalinidade relativa em função da temperatura e do tempo para a amostra C41, sendo que as demais blendas estão dispostas no ANEXO IV. Todas as curvas apresentaram aproximadamente a mesma forma sigmoidal [12].



**Figura 43:** Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) e do tempo (b) em diferentes taxas de resfriamento para a blenda C41.

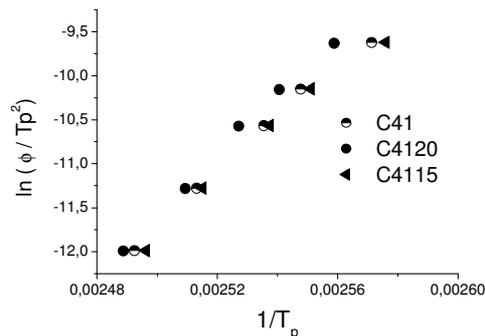
### 5.5.2.3 Energia de Ativação do PP na Cristalização Não Isotérmica das Blendas

Sabendo que a taxa de resfriamento influencia o processo de cristalização não isotérmica, Kissinger [11, 14, 15] propôs que a energia de ativação pode ser calculada pela variação da temperatura do pico de cristalização com a taxa de resfriamento conforme equação 19:

$$\frac{d[\ln(\frac{\phi}{T_p^2})]}{d(\frac{1}{T_p})} = \frac{-\Delta E}{R} \quad (\text{equação 19})$$

o qual:  $\phi$ : taxa de resfriamento,  $T_p$ : temperatura do pico de cristalização,  $\Delta E$ : Energia de ativação,  $R$ : constante dos gases ( $R = 8,31434 \text{ J/gmol K}$ ).

A Figura 44 mostra um exemplo da relação entre  $\ln(\phi/T_p^2)$  e  $1/T_p$  utilizada para o cálculo do  $\Delta E$  do PP para as blendas derivadas do C41.



**Figura 44:** Relação  $\ln(\phi/T_p^2)$  e  $1/T_p$  para as blendas derivadas do C41.

Os valores da energia de ativação ( $\Delta E$ ) do PP nas amostras e o coeficiente de correlação ( $r$ ) são listados na Tabela XIII. A energia de ativação está relacionada com a energia necessária para o transporte de segmentos moleculares do estado fundido para a superfície do cristal em crescimento [11, 14, 15].

Avaliando a energia de ativação para um mesmo grupo de amostras, percebeu-se que a diminuição no teor de EPR originou um aumento no  $\Delta E$  do PP. Este comportamento pode ser atribuído à diminuição no teor da borracha. A EPR provavelmente tensiona a matriz, induzindo a cristalização do PP. Quando ocorreu a diluição, houve diminuição do teor da borracha e o tensionamento da matriz foi diminuído, fazendo com que os valores se aproximassem do valor da energia de ativação do PP puro. Comparando as amostras C4115

e C5715, com diferentes teores de co-PE e mesmo teor de EPR, notou-se que o  $\Delta E$  do PP foi mais alto quando o teor de co-PE foi maior. Portanto, a presença do co-PE no estado fundido, devido a sua alta viscosidade, pode dificultar a cristalização do PP.

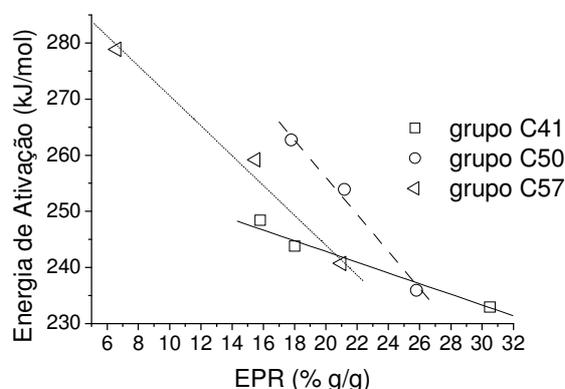
O efeito do teor da EPR na energia de ativação do PP, em amostras com mesmo teor de co-PE (C4120 e C5705), foi similar ao observado anteriormente. Quanto maior o teor de borracha, menor o  $\Delta E$  do PP, pois o co-PE fica encapsulado dentro da EPR.

Tabela XIII: Energia de ativação do PP e coeficiente de correlação para a cristalização não isotérmica das blendas.

Amostra	EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	PP (%g/g)	$\Delta E$ (kJ/mol)	r
<b>Homopolímero de propileno</b>	-	-	100	259	0,995
<b>C41</b>	30,5	8	60	233	0,993
<b>C4120</b>	18,0	4	75	244	0,996
<b>C4115</b>	15,8	3	82	248	0,988
<b>C50</b>	25,8	15	58	236	0,992
<b>C5020</b>	21,2	12	65	253	0,996
<b>C5015</b>	17,8	10	70	263	0,996
<b>C57</b>	21,0	17	63	241	0,993
<b>C5715</b>	15,5	12	73	259	0,997
<b>C5705</b>	6,6	4	90	279	0,986

$\Delta E$ : Energia de ativação, r: coeficiente de correlação

A Figura 45 mostra a relação da energia de ativação do PP em função do teor da EPR nas blendas. A diminuição no teor de EPR ocasiona um aumento na energia de ativação do PP, que foi menos significativa nas blendas derivadas do C41. Isto porque a EPR é mais compatível com a matriz de PP nessas blendas, devido ao menor teor de eteno na EPR. Sendo a EPR mais compatível, esta continua tensionando a matriz mesmo em menor concentração, favorecendo a cristalização do PP.



**Figura 45:** Energia de ativação do PP em função do teor de EPR nas blendas

#### 5.5.2.4. Cristalização Não Isotérmica do PP baseada na Equação de Avrami

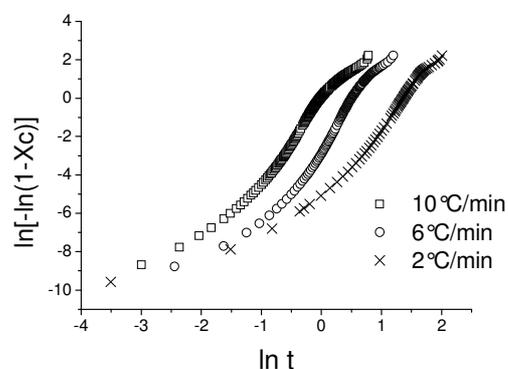
Nos processos de cristalização não isotérmica, os parâmetros  $Z_t$  e  $n$  da equação de Avrami não podem ser relacionados através de seu significado físico diretamente [10 – 12, 14]. Lembrando que  $Z_t$  indica a taxa de cristalização isotérmica que corresponde ao crescimento e nucleação dos cristais e  $n$  é o expoente de Avrami, que representa o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais, a variação deste valor está relacionada à mudança no mecanismo que governa o processo de cristalização.

Na cristalização não isotérmica a taxa de cristalização de Avrami  $Z_t(T)$  deve ser corrigida, pois a temperatura muda constantemente durante a medida [10, 11, 14]. Portanto, o parâmetro que caracteriza a cristalização não isotérmica tem sido definido como:

$$\log Z_c = \log Z_t / \phi \quad (\text{equação 20})$$

sendo  $\phi$  a taxa de resfriamento. Os valores do expoente de Avrami ( $n$ ) e os parâmetros  $Z_t$  e  $Z_c$  podem ser determinados pela relação  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$ , sendo que  $n$  é determinado pela inclinação e  $Z_t$  pela intersecção da reta, conforme a equação 7. Para a determinação de  $n$  e de  $Z_t$  foi utilizada a região linear do gráfico  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$ .

A Figura 46 mostra o gráfico de  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  em função de  $\ln t$  para o homopolímero de propileno, os gráficos das demais amostras se encontram no ANEXO VI.



**Figura 46:** Curvas  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$  em diferentes taxas de resfriamento para o homopolímero de propileno.

Os valores dos parâmetros de Avrami não foram calculados para os copolímeros de eteno-propeno rico em eteno (co-PE), obtidos pela técnica de PREP, devido à complexidade do sistema e a heterogeneidade das amostras, principalmente das frações A.

Os valores dos parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do PP para os copolímeros heterofásicos originais, para as blendas com 15% e 20% de EPR e para o homopolímero de propileno são mostrados nas Tabelas XIV e XV.

Tabela XIV: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C41 e no homopolímero de propileno.

Amostra	$\phi$ (°C/min)	n	$Z_t$ (min <sup>-1</sup> )	$Z_c$ (min <sup>-1</sup> )	r
<b>Homopolímero de propileno</b>	2	4,6	7,538	1,974	0,995
	6	4,4	6,899	1,379	0,996
	10	4,2	5,053	1,176	0,996
<b>C41</b> EPR = 30,5% co-PE = 8%	1	4,8	4,7E-05	4,7E-05	0,998
	2	4,3	2,8E-03	5,3E-02	0,995
	4	4,7	2,7E-02	0,40	0,996
	6	5,3	6,3E-02	0,63	0,996
	10	4,8	1,08	1,008	0,996
<b>C4120</b> EPR = 18,0% co-PE = 4%	1	5,0	1,6E-05	1,6E-05	0,995
	2	5,1	2,7E-04	1,6E-02	0,994
	4	4,7	1,6E-02	0,35	0,996
	6	6,4	2,8E-02	0,55	0,995
	10	4,9	0,63	0,99	0,994
<b>C4115</b> EPR = 15,8% co-PE = 3%	1	5,6	1,8E-06	1,8E-06	0,996
	2	4,5	1,7E-03	4,1E-02	0,999
	4	5,4	4,8E-03	0,26	0,998
	6	5,8	3,1E-02	0,56	0,998
	10	5,1	0,53	0,94	0,995

$\phi$ : taxa de resfriamento, n: expoente da equação de Avrami,  $Z_t$ : taxa de cristalização isotérmica,  $Z_c$ : taxa de cristalização corrigida para cristalização não-isotérmica.

O valor de  $Z_t$  é fortemente dependente da taxa de resfriamento e aumenta quando esta aumenta, portanto,  $Z_c$  também aumenta com a taxa de resfriamento. Isto pode ser atribuído ao fato de que em altas taxas de resfriamento a cristalização ocorre em menor temperatura e conseqüentemente, em taxas mais rápidas.

Conforme a Tabela XIV, observa-se que o homopolímero de propileno possui um valor médio de n de 4,4. Este resultado está de acordo com Jain [11] o qual corresponde ao crescimento tridimensional esférico dos cristais.

Comparando-se as amostras C41, C4120 e C4115, observou-se que a amostra C41, com maiores teores de EPR e de co-PE, apresentou maiores valores de  $Z_t$  e  $Z_c$ , portanto, maiores taxas de cristalização. Este fato pode estar relacionado com o maior teor de EPR, conforme foi evidenciado anteriormente pela energia de ativação.

Os altos valores de n (maiores de 4) indicam mecanismos de cristalização bastante complexos [14]. Os valores do expoente de Avrami (n) no C41 variou entre 4,3 e 5,3, no C4120, n variou entre 4,7 e 6,4, enquanto que a variação do C4115 foi de 4,5 a 5,8. Não foi observada uma tendência nos valores de n com a adição do PP nas blendas, indicando que a equação de Avrami não é adequada para este sistema. Comportamento semelhante foi

observado para as blendas derivadas do C50 e C57. Outro fato indicando que a equação de Avrami não descreve os sistemas estudados é a linearidade ruim dos gráficos obtidos conforme verificado no ANEXO VI.

Comparando as blendas com aproximadamente 20% de EPR (C4120, C5020 e C57), observou-se que os valores de  $Z_t$  e  $Z_c$  foram menores na amostra C57. Este fato pode estar relacionado com o maior teor de co-PE presente nesta amostra. Durante a cristalização do PP, o co-PE e a EPR, que possuem alta viscosidade, podem interferir na difusão das cadeias do PP, diminuindo a mobilidade destas cadeias para a formação dos cristais. As amostras com aproximadamente 15% de EPR (C4115, C5015 e C5715), não apresentaram nenhuma tendência nos valores de  $Z_t$  e  $Z_c$ .

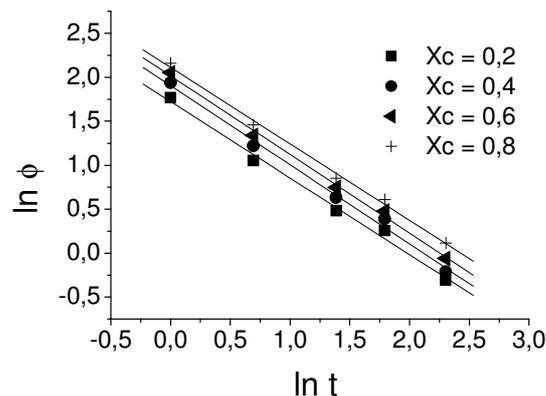
Tabela XV: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do PP nas blendas derivadas do C50 e C57

Amostra	$\phi$ (°C/min)	n	$Z_t$ (min <sup>-1</sup> )	$Z_c$ (min <sup>-1</sup> )	r
<b>C50</b> EPR = 25,8% co-PE = 15%	1	5,6	3,7E-06	3,7E-06	0,998
	2	5,9	8,0E-05	9,0E-03	0,997
	4	4,6	2,9E-02	0,41	0,998
	6	4,5	0,16	0,74	0,997
	10	4,1	0,97	0,99	0,997
<b>C5020</b> EPR = 21,2% co-PE = 12%	1	5,7	1,8E-06	1,8E-06	0,997
	2	5,9	7,3E-05	8,5E-3	0,999
	4	5,2	1,1E-02	0,32	0,999
	6	5,8	3,0E-02	0,56	0,999
	10	5,0	0,76	0,97	0,998
<b>C5015</b> EPR = 17,8% co-PE = 10%	1	5,7	1,1E-06	1,1E-06	0,995
	2	5,3	1,8E-04	1,3E-02	0,996
	4	4,7	1,6E-02	0,35	0,998
	6	4,7	7,3E-02	0,65	0,996
	10	4,5	0,68	0,96	0,996
<b>C57</b> EPR = 21,0% co-PE = 17%	1	6,1	5,2E-07	5,2E-07	0,994
	2	6,0	5,2E-05	7,2E-03	0,997
	4	5,7	3,9E-03	0,25	0,998
	6	5,9	2,4E-02	0,54	0,997
	10	5,3	0,48	0,93	0,996
<b>C5715</b> EPR = 15,5% co-PE = 12%	1	5,9	1,14E-06	1,14E-06	0,998
	2	5,7	9E-05	0,009487	0,997
	4	5,4	6,3E-03	0,28	0,999
	6	6,0	1,8E-02	0,51	0,996
	10	4,5	0,89	0,99	0,994
<b>C5705</b> EPR = 6,6% co-PE = 4%	1	7,5	5,72E-09	5,72E-09	0,998
	2	5,8	7,53E-05	8,7E-03	0,997
	4	5,5	4,7E-03	0,26	0,998
	6	5,5	4,2E-02	0,59	0,997
	10	5,7	0,24	0,87	0,995

$\phi$  : Taxa de resfriamento, n: expoente da equação de Avrami,  $Z_t$ : taxa de cristalização isotérmica,  $Z_c$ : taxa de cristalização corrigida para cristalização não isotérmica.

Sabendo que o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) está relacionado à taxa de resfriamento ( $\phi$ ) e ao tempo ( $t$ ) (ou temperatura,  $T$ ) de cristalização, pode-se definir a relação entre  $\phi$  e o tempo  $t$  em uma determinada cristalinidade relativa ( $X_c$ ). Utilizando a equação combinada de Avrami-Ozawa (equação 12), “ $F(T)$ ” e “ $a$ ” podem ser determinados a partir da intersecção e da inclinação da reta do logaritmo da taxa de resfriamento ( $\ln \phi$ ) *versus* o logaritmo do tempo de cristalização ( $\ln t$ ), em diferentes cristalinidades relativas ( $X_c = 0,2; 0,4; 0,6$  e  $0,8$ , respectivamente). Como já foi mencionado, “ $F(T)$ ” é a taxa de resfriamento necessária para o sistema medido chegar a um certo grau de cristalinidade num tempo de 1 min (ou 1 s). “ $a$ ” é a razão entre o expoente de Avrami e Ozawa ( $a = n/m$ ), sendo que  $m$  depende do tipo de nucleação e do mecanismo de crescimento dos cristais [12].

A Figura 47 mostra a relação de  $\ln \phi$  em função de  $\ln t$  da equação combinada de Avrami-Ozawa em diferentes cristalinidades relativas ( $X_c$ ) para a blenda C41. Os gráficos para as demais amostras estão dispostos no ANEXO VII.



**Figura 47:** Relação entre  $\ln \phi$  *versus*  $\ln t$  da equação combinada de Avrami-Ozawa para a amostra C41.

Os valores da inclinação “ $-a$ ” e da intersecção “ $F(T)$ ” para cada cristalinidade particular são listados na Tabela XVI. Observou-se linearidade muito boa ( $r > 0,998$ ) entre  $\ln \phi$  *versus*  $\ln t$ , indicando que a equação combinada de Avrami-Ozawa descreveu a cinética de cristalização não isotérmica destes sistemas para a cristalização do PP.

Através dos resultados obtidos na Tabela XVI, “ $F(T)$ ” aumentou com a cristalinidade relativa e não houve variação significativa no valor de “ $a$ ” nas amostras avaliadas. Na maior parte dos casos “ $a$ ” foi sempre menor que 1, significando que o expoente de Avrami,  $n$ , foi normalmente menor que o expoente  $m$  de Ozawa.

Num certo grau de cristalinidade, um maior valor de  $F(T)$  indica que é necessária uma maior taxa de resfriamento para alcançar este grau de cristalinidade numa unidade de tempo.

Isto está relacionado com a dificuldade no processo de cristalização para um material particular [11].

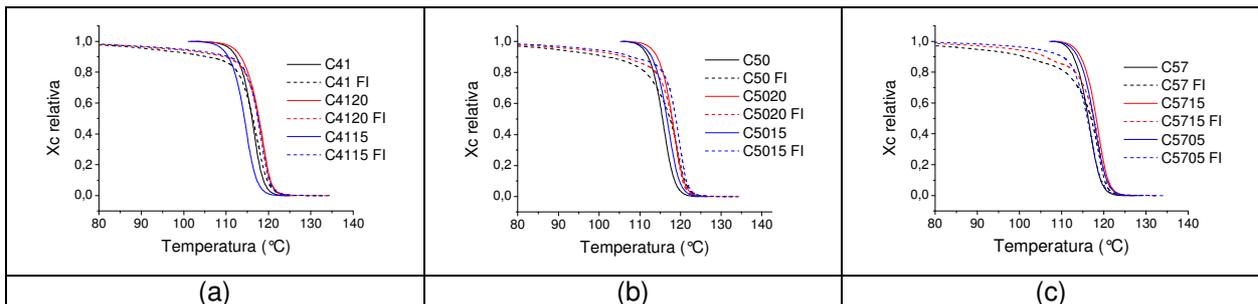
Comparando os copolímeros originais (C41, C50 e C57), observou-se que a amostra C41 apresentou menores valores de F(T), indicando maior facilidade de cristalização. Isto pode estar relacionado com o maior teor de EPR, que induz a cristalização do PP, pelo tensionamento da matriz. Por outro lado, a amostra C57 com maior teor de co-PE e menor quantidade de EPR, apresentou maior dificuldade de cristalização do PP. A adição de PP em cada grupo de amostras gerou maior dificuldade de cristalização, devido ao menor teor de EPR nestas amostras.

Tabela XVI: Valores de “a” e “F(T)” em diferentes graus de cristalinidade relativa calculada para as amostras.

		<b>Cristalinidade</b>			
<b>Amostra</b>		<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>
<b>Homopolímero de propileno</b>	a	0,73	0,71	0,73	0,70
	F(T)	1,65	1,78	1,92	2,02
<b>C41</b>	a	0,87	0,90	0,90	0,87
	F(T)	1,72	1,91	2,02	2,11
<b>C4120</b>	a	1,00	1,00	0,98	0,94
	F(T)	2,00	2,14	2,23	2,32
<b>C4115</b>	a	0,95	0,94	0,95	0,92
	F(T)	1,99	2,13	2,24	2,33
<b>C50</b>	a	1,04	1,02	1,0	0,97
	F(T)	1,99	2,12	2,21	2,29
<b>C5020</b>	a	1,0	0,99	0,97	0,95
	F(T)	2,06	2,19	2,28	2,37
<b>C5015</b>	a	0,99	0,99	0,98	0,95
	F(T)	2,10	2,24	2,33	2,41
<b>C57</b>	a	0,99	0,98	0,97	0,95
	F(T)	2,13	2,24	2,32	2,40
<b>C5715</b>	a	1,02	1,02	0,99	0,97
	F(T)	2,11	2,25	2,32	2,41
<b>C5705</b>	a	1,04	1,02	1,00	0,98
	F(T)	2,22	2,33	2,40	2,48

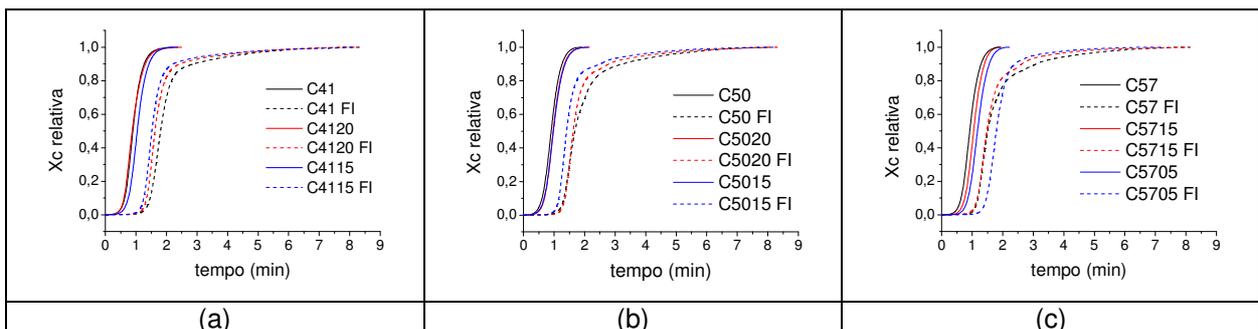
### 5.5.2.5 Cristalinidade Relativa do PP nas Blendas e nas Frações Insolúveis

Esta seção avaliou o comportamento da cristalização não isotérmica do PP nos copolímeros originais, nas blendas com 15 e 20% de EPR e nas suas frações insolúveis (FI) a 10°C/min. O comportamento da cristalinidade relativa em função da temperatura das blendas e das frações insolúveis é mostrado na Figura 48. Observou-se que a cristalização do PP ocorreu em menor faixa de temperatura nas blendas do que nas FI. Isto pode estar relacionado com o fato do co-PE se encontrar no interior das partículas da EPR, não interferindo na cristalização do PP.



**Figura 48:** Cristalinidade relativa do PP em função da temperatura nas blendas e nas frações insolúveis (FI): (a) blendas C41, C4120 e C4115 e FI; (b) blendas C50, C5020 e C5015 e FI e (c) blendas C57, C5715 e C5705 e FI.

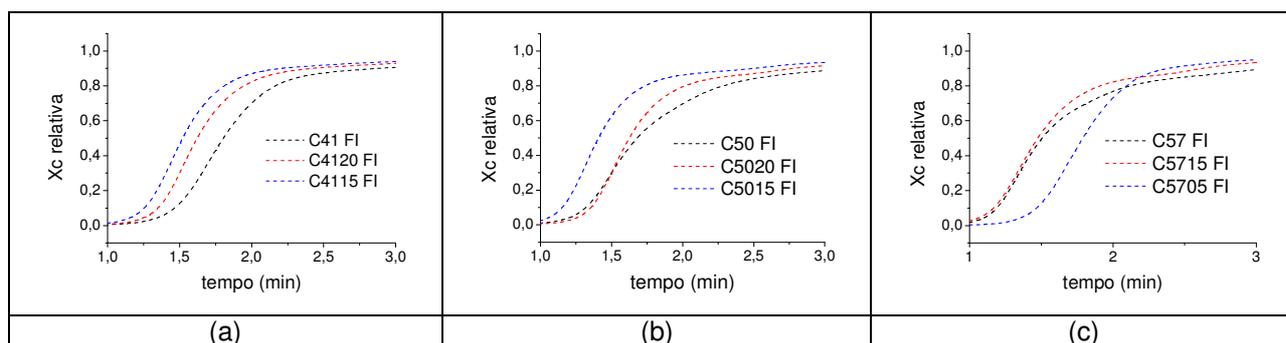
Nas frações insolúveis a presença do co-PE interferiu no estágio final da cristalização do PP, tornando-a mais difícil (Figuras 48 e 49). A presença da EPR diminuiu o tempo de cristalização do PP provavelmente devido à ausência do co-PE durante o processo de cristalização.



**Figura 49:** Cristalinidade relativa do PP em função do tempo nas blendas e nas frações insolúveis: (a) blendas C41, C4120 e C4115 e FI; (b) blendas C50, C5020 e C5015 e FI e (c) blendas C57, C5715 e C5705 e FI.

A Figura 50 mostra a cristalização relativa do PP em função do tempo nas frações insolúveis (FI) de cada grupo de amostras (C41, C50 e C57). A Figura 50a revela o comportamento das frações insolúveis das amostras C41, C4120 e C4115, indicando que no C41 a cristalização do PP foi levemente retardada em relação às demais frações insolúveis

desta família de amostras. Isto pode estar relacionado com o maior teor de co-PE nesta fração (C41 FI), que dificulta a cristalização do PP. As frações insolúveis derivadas do C50 são mostradas na Figura 50b. Observa-se que a fração insolúvel do C5015 apresenta cristalização do PP mais lenta do que as demais FI deste grupo de amostras. Além disso, nota-se que a cristalização do PP no C50 FI e no C5020 FI ocorre em tempos similares em parte do processo de cristalização. Em seguida, ocorre atraso na cristalização do PP na FI do C50 apenas no final da cristalização deste. As frações insolúveis derivadas do C57 que apresentam maior teor de co-PE são mostradas na Figura 50c. Nota-se que houve maior dificuldade de cristalização na FI do C5705.



**Figura 50:** Detalhe da cristalinidade relativa do PP em função do tempo nas frações insolúveis: (a) FI C41, C4120 e C4115; (b) FI C50, C5020 e C5015 e (c) FI C57, C5715 e C5705.

A Tabela XVII mostra os parâmetros da cristalização não isotérmica do PP nas blendas e nas suas frações insolúveis. Comparando a temperatura de cristalização do PP nas blendas e nas FI, observou-se que não houve variação significativa na temperatura inicial de cristalização.

Para um mesmo conjunto de amostras, os parâmetros como  $t_c$ ,  $t_{1/2}$  e a taxa de cristalização não foram influenciados de maneira significativa pelo teor de EPR. Observou-se maior taxa de cristalização na amostra C41, devido ao maior teor de EPR. O tempo de cristalização para a maior parte das blendas foi em torno de 2 minutos e para as frações insolúveis, em torno de 8 minutos.

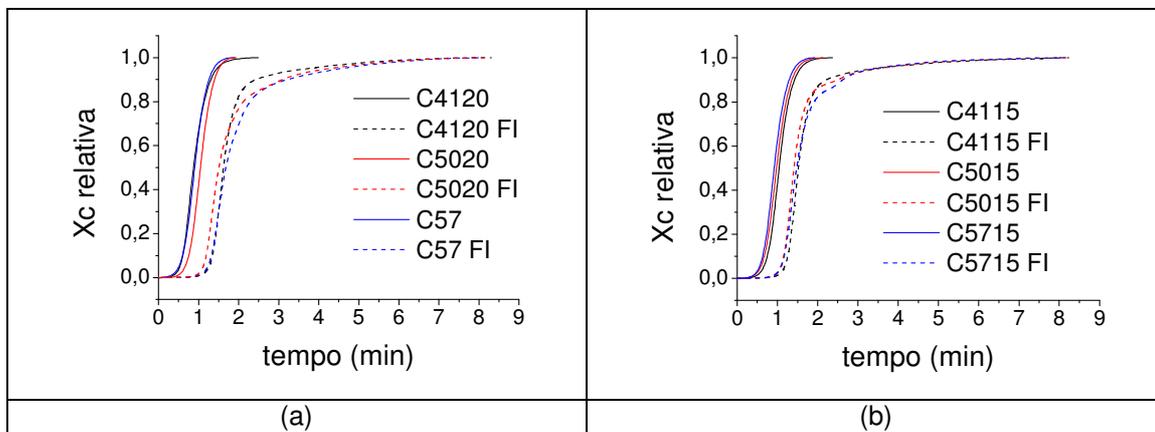
Tabela XVII: Parâmetros da cristalização não isotérmica do PP das blendas e de suas frações cristalinas a 10°C/min

Amostra	EPR (%g/g)	PE (%g/g)	$\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$							
			T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	$\Delta T$ (°C)	t <sub>c</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> <sup>-1</sup> (min <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> PP (%)
<b>C41</b>	30,5	8	125	116	107	18	2,2	0,8	1,25	57
<b>C41 FI</b>	-		125	117	108	17	8,3	1,8	0,56	54
<b>C4120</b>	18,0	4	126	118	107	19	2,3	0,9	1,11	56
<b>C4120 FI</b>			124	117	108	15	8,3	1,6	0,63	53
<b>C4115</b>	15,8	3	125	114	105	20	2,4	1,0	1,0	56
<b>C4115 FI</b>			125	117	107	18	8,2	1,5	0,67	54
<b>C50</b>	25,8	15	125	115	108	17	1,9	0,9	1,11	55
<b>C50 FI</b>			126	119	106	20	8,2	1,7	0,59	60
<b>C5020</b>	21,2	12	127	118	109	18	2,2	1,0	1,0	54
<b>C5020 FI</b>			126	118	110	16	8,4	1,6	0,63	59
<b>C5015</b>	17,8	10	125	116	106	20	2,1	1,0	1,0	54
<b>C5015 FI</b>			126	119	111	15	8,1	1,4	0,71	59
<b>C57</b>	21,0	17	125	116	107	18	1,9	1,0	1,01	53
<b>C57 FI</b>			126	118	107	19	9,3	1,5	0,67	55
<b>C5715</b>	15,5	12	127	118	108	19	1,9	1,0	0,98	52
<b>C5715 FI</b>			127	118	110	17	8,1	1,5	0,67	55
<b>C5705</b>	6,6	4	127	117	108	19	2,2	1,2	0,85	52
<b>C5705 FI</b>			124	116	109	15	8,1	1,8	0,56	55

$\phi$ : taxa de resfriamento; T<sub>o</sub>: temperatura inicial de cristalização; T<sub>p</sub>: temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização;

T<sub>f</sub>: temperatura final de cristalização;  $\Delta T$ : variação de temperatura entre o início e o fim da cristalização; t<sub>c</sub>: tempo para ocorrer à cristalização; t<sub>1/2</sub>: tempo para ocorrer 50% de cristalização; t<sub>1/2</sub><sup>-1</sup>: taxa de cristalização (G); X<sub>c</sub> PP: cristalinidade do PP.

Conforme mostra a Figura 51 não houve variação significativa no tempo de cristalização ( $t_c$ ) e no  $t_{1/2}$  nas blendas com teores aproximados de EPR e nas suas frações insolúveis, indicando que a composição da EPR e o teor de co-PE não influenciaram estes valores.



**Figura 51:** Cristalinidade relativa do PP em função do tempo para as blendas e suas frações insolúveis. (a) blendas com aproximadamente 20% de EPR e (b) 15% de EPR.

#### 5.5.2.6 Cristalização Não Isotérmica para o co-PE nas Blendas

Nesta seção foi avaliada a cinética de cristalização não isotérmica para o co-PE nos copolímeros originais e nas blendas com 15% e 20% de EPR. As Tabelas XVIII e XIX mostram os parâmetros obtidos para as amostras avaliadas.

Como foi observada anteriormente para o PP, a cristalização do co-PE iniciou em maior temperatura em menores taxas de resfriamento e o  $t_{1/2}$  diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento. Observou-se que em geral não houve variação significativa na temperatura inicial de cristalização ( $T_o$ ), nem no tempo de cristalização ( $t_c$ ) e no  $t_{1/2}$  para as amostras avaliadas, quando comparadas em uma mesma taxa de resfriamento. Este comportamento indica que a diminuição dos teores de EPR e co-PE não influenciaram estes parâmetros.

A temperatura inicial ( $T_o$ ) e a temperatura do pico ( $T_p$ ) de cristalização do co-PE nas amostras C41, C4120 e C4115 foram menores do que as demais blendas avaliadas. O menor teor de co-PE presente nestas blendas dificulta sua cristalização, pois este deve permanecer no interior das partículas de borracha, baixando sua temperatura de cristalização.

Tabela XVIII: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o co-PE nas blendas C41, C4120 e C4115.

		$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	1	2	4	6	10
<b>C41</b> EPR = 30,5% PE = 8%	$T_o$ (°C)	108	106	105	103	102
	$T_p$ (°C)	105	103	101	100	97
	$T_f$ (°C)	103	101	97	96	90
	$\Delta T$ (°C)	5	5	8	7	12
	$t_c$ (min)	6,8	3,8	3,3	2,6	1,6
	$t_{1/2}$ (min)	3,2	2,1	1,1	1,0	0,6
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,31	0,48	0,91	1,00	2,00
	$X_c$ PE (%)	58	58	57	56	56
<b>C4120</b> EPR = 18,0% PE = 4%	$T_o$ (°C)	107	105	104	101	100
	$T_p$ (°C)	105	103	101	99	96
	$T_f$ (°C)	103	100	98	94	86
	$\Delta T$ (°C)	4	5	6	7	13
	$t_c$ (min)	6,1	3,3	3,0	2,2	1,2
	$t_{1/2}$ (min)	3,2	2,1	1,2	0,6	0,4
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,31	0,48	0,88	1,67	2,5
	$X_c$ PE (%)	59	58	57	57	56
<b>C4115</b> EPR = 15,8% PE = 3%	$T_o$ (°C)	108	107	106	102	100
	$T_p$ (°C)	104	103	101	99	93
	$T_f$ (°C)	102	100	98	94	88
	$\Delta T$ (°C)	6	7	8	8	12
	$t_c$ (min)	6,0	3,6	2,6	2,2	1,2
	$t_{1/2}$ (min)	2,9	2,2	1,1	0,9	0,4
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,34	0,45	0,91	1,11	2,5
	$X_c$ PE (%)	58	57	56	56	56

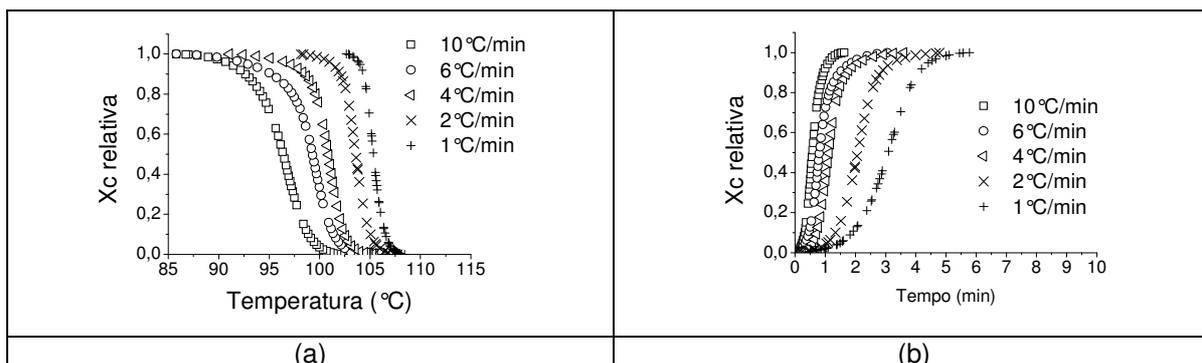
$\phi$ : taxa de resfriamento;  $T_o$ : temperatura inicial de cristalização;  $T_p$ : temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização;  $T_f$ : temperatura final de cristalização;  $\Delta T$ : variação de temperatura entre o início e o fim da cristalização;  $t_c$ : tempo para ocorrer à cristalização;  $t_{1/2}$ : tempo para ocorrer 50% de cristalização;  $t_{1/2}^{-1}$ : taxa de cristalização (G);  $X_c$  PE: cristalinidade do co-PE.

Observou-se que em geral, os copolímeros originais possuíam  $t_c$  levemente maior do que nas blendas, indicando que a diluição com PP favoreceu a cristalização do co-PE em menor tempo. Este fato pode estar relacionado com a diminuição da restrição do co-PE dentro da EPR quando se adiciona o PP, conforme evidenciado por MFA.

A Figura 52 mostra o comportamento da cristalinidade relativa do co-PE na blenda C41 em função da temperatura e do tempo. Os gráficos da cristalinidade relativa das demais amostras em função da temperatura e do tempo em diferentes taxas de resfriamento estão dispostas nos ANEXOS VIII e IX. Todas as curvas apresentaram aproximadamente a mesma forma sigmoide.

Tabela XIX: Parâmetros da cristalização não isotérmica para o co-PE nas blendas derivadas do C50 e C57.

		$\phi$ (°C/min)				
Amostra	Parâmetros	1	2	4	6	10
<b>C50</b> EPR =25,8% PE = 15%	$T_o$ (°C)	112	110	108	107	105
	$T_p$ (°C)	109	107	105	104	102
	$T_f$ (°C)	107	105	103	100	96
	$\Delta T$ (°C)	5	5	5	7	9
	$t_c$ (min)	7,1	4,3	2,9	2,5	1,0
	$t_{1/2}$ (min)	3,0	1,9	1,1	0,7	0,3
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,33	0,52	0,91	1,43	2,50
	$X_c$ PE (%)	50	50	47	48	48
<b>C5020</b> EPR =21,2% PE = 12%	$T_o$ (°C)	110	110	108	107	105
	$T_p$ (°C)	109	108	105	104	102
	$T_f$ (°C)	107	106	103	100	97
	$\Delta T$ (°C)	3	4	5	7	8
	$t_c$ (min)	5,4	3,9	2,8	2,0	1,02
	$t_{1/2}$ (min)	2,9	1,6	1,0	0,7	0,5
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,34	0,62	1,00	1,43	2,00
	$X_c$ PE (%)	49	48	47	47	47
<b>C5015</b> EPR =17,8% PE = 10%	$T_o$ (°C)	111	110	108	107	104
	$T_p$ (°C)	109	107	105	104	102
	$T_f$ (°C)	107	105	103	100	96
	$\Delta T$ (°C)	4	5	5	7	8
	$t_c$ (min)	5,8	3,0	2,3	1,8	1,0
	$t_{1/2}$ (min)	2,7	1,6	1,0	0,7	0,4
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,37	0,62	1,00	1,43	2,50
	$X_c$ PE (%)	49	50	48	48	47
<b>C57</b> EPR = 21,0% PE = 17%	$T_o$ (°C)	114	113	108	109	107
	$T_p$ (°C)	111	109	105	107	104
	$T_f$ (°C)	109	107	103	102	96
	$\Delta T$ (°C)	5	6	5	7	11
	$t_c$ (min)	12,8	6,7	4,0	2,3	1,7
	$t_{1/2}$ (min)	4,5	2,3	0,9	0,5	0,3
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,22	0,44	1,11	2,00	3,33
	$X_c$ PE (%)	45	44	45	43	42
<b>C5715</b> EPR = 15,5% PE = 12%	$T_o$ (°C)	113	112	110	109	107
	$T_p$ (°C)	110	109	107	106	104
	$T_f$ (°C)	108	107	104	102	98
	$\Delta T$ (°C)	5	5,0	6	7	11,2
	$t_c$ (min)	8,0	5,0	2,5	2,0	1,3
	$t_{1/2}$ (min)	4,6	2,5	0,8	0,6	0,3
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,22	0,40	1,25	1,67	3,33
	$X_c$ PE (%)	44	44	41	43	41
<b>C5705</b> EPR = 6,6% PE = 4%	$T_o$ (°C)	112	111	110	109	106
	$T_p$ (°C)	110	109	107	105	103
	$T_f$ (°C)	108	107	104	101	99
	$\Delta T$ (°C)	4	4	6	8	7
	$t_c$ (min)	8,6	5,9	2,5	1,8	1,0
	$t_{1/2}$ (min)	4,1	2,2	1,0	0,5	0,32
	$t_{1/2}^{-1}$ (min <sup>-1</sup> )	0,24	0,45	1,00	2,00	3,12
	$X_c$ PE (%)	44	44	41	41	42



**Figura 52:** Cristalinidade relativa do co-PE na blenda C41 em função da temperatura (a) e em função do tempo (b) em diferentes taxas de resfriamento.

### 5.5.2.7 Energia de Ativação do co-PE na Cristalização Não Isotérmica das Blendas

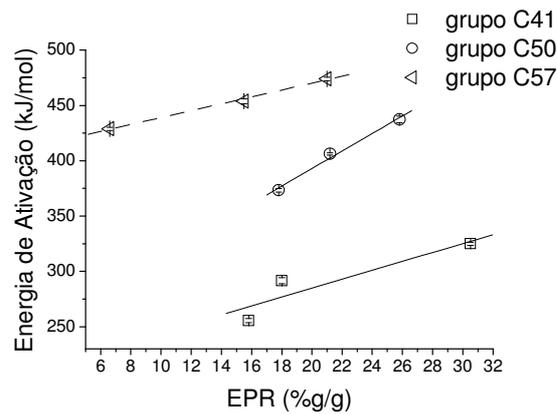
Os valores de energia de ativação ( $\Delta E$ ) do co-PE das amostras e o coeficiente de correlação ( $r$ ) são listados na Tabela XX. Comparando a energia de ativação dos três copolímeros originais, notou-se que quanto maior o teor de co-PE na blenda, maior foi o  $\Delta E$  (C57 > C50 > C41). De acordo com as imagens de microscopia de força atômica (MFA) nas amostras com maior teor do co-PE, este sai do interior das partículas da borracha em forma de filamentos conectando os seus domínios, dificultando a cristalização do PE.

Tabela XX: Energia de ativação e o coeficiente de correlação para a cristalização não isotérmica do co-PE nas blendas.

Amostra	EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	PP (%g/g)	$\Delta E$ (kJ/mol)	r
<b>Homopolímero de propileno</b>	-	-	100	259	0,995
<b>C41</b>	30,5	8	60	325	0,977
<b>C4120</b>	18,0	4	75	292	0,969
<b>C4115</b>	15,8	3	82	256	0,917
<b>C50</b>	25,8	15	58	437	0,982
<b>C5020</b>	21,2	12	65	406	0,984
<b>C5015</b>	17,8	10	70	373	0,985
<b>C57</b>	21,0	17	63	474	0,978
<b>C5715</b>	15,5	12	73	454	0,980
<b>C5705</b>	6,6	4	90	429	0,990

$\Delta E$ : Energia de ativação,  $r$ : coeficiente de correlação

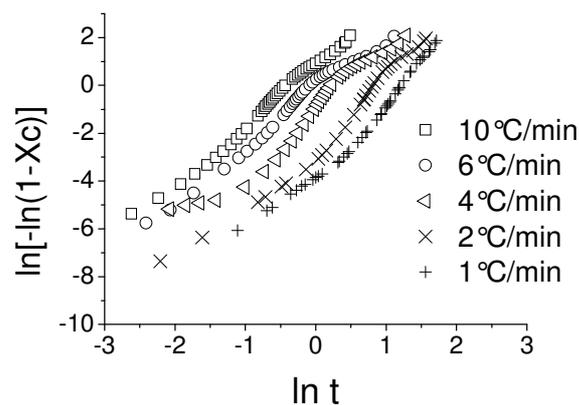
A Figura 53 mostra a relação da energia de ativação do co-PE em função do teor da EPR nas blendas. A diminuição no teor de EPR ocasiona uma diminuição na energia de ativação. Para cada grupo de amostras, observou-se que a adição do PP favoreceu a cristalização do co-PE, diminuindo o  $\Delta E$ . Isto pode estar relacionado com a diminuição da restrição do co-PE dentro da EPR quando se adiciona o PP, conforme evidenciado por MFA.



**Figura 53:** Energia de ativação em função do teor de EPR.

#### 5.5.2.8 Cristalização Não Isotérmica baseada na Equação de Avrami para o co-PE

A Figura 54 mostra os gráficos de  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  em função de  $\ln t$  para a amostra C41, enquanto que para as demais amostras os gráficos estão dispostos no ANEXO X. As curvas apresentaram um comportamento similar ao do PP, visto anteriormente.



**Figura 54:** Curvas  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$  para a blenda C41 em diferentes taxas de resfriamento ( $\phi = 1, 2, 4, 6$  e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Os valores dos parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica para o co-PE são mostrados nas Tabelas XXI e XXII.

Tabela XXI: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do co-PE das blendas derivadas do C41 e C50.

Amostra	$\phi$ (°C/min)	n	$Z_t$	$Z_c$	r
<b>C41</b> EPR = 30,5% PE = 8%	1	3,8	9,5E-03	9,5E-03	0,996
	2	4,0	3,5E-02	0,19	0,996
	4	3,9	0,40	0,80	0,996
	6	2,9	1,16	1,03	0,993
	10	2,8	2,95	1,11	0,994
<b>C4120</b> EPR = 18,0% PE = 4%	1	3,3	1,5E-02	1,5E-02	0,999
	2	2,9	0,23	0,48	0,998
	4	3,7	0,36	0,77	0,991
	6	2,2	2,58	1,17	0,995
	10	2,6	5,46	1,19	0,996
<b>C4115</b> EPR = 15,8% PE = 3%	1	2,5	5,7E-02	5,7E-02	0,999
	2	3,9	3,9E-02	0,20	0,996
	4	2,9	0,38	0,78	0,996
	6	3,0	0,98	0,99	0,997
	10	2,1	4,05	1,15	0,999
<b>C50</b> EPR =25,8% PE = 15%	1	3,9	7,2E-03	7,2E-03	0,995
	2	4,3	2,0E-02	0,14	0,989
	4	4,0	0,32	0,75	0,985
	6	3,2	2,36	1,15	0,981
	10	3,3	25,65	1,38	0,990
<b>C5020</b> EPR =21,2% PE = 12%	1	3,7	1,6E-02	1,6E-02	0,997
	2	4,1	8,8E-02	0,30	0,998
	4	3,5	0,73	0,93	0,988
	6	3,8	2,09	1,13	0,985
	10	3,4	24,13	1,37	0,990
<b>C5015</b> EPR =17,8% PE = 10%	1	2,9	4,0E-02	4,0E-02	0,996
	2	3,8	0,14	0,37	0,997
	4	3,9	1,26	1,06	0,992
	6	3,1	4,06	1,26	0,993
	10	2,8	13,56	1,30	0,994

Tabela XXII: Parâmetros de Avrami obtidos durante a cristalização não isotérmica do co-PE das blendas derivadas do C57.

Amostra	$\phi$ (°C/min)	n	$Z_t$	$Z_c$	r
<b>C57</b> EPR = 21,0% PE = 17%	1	4,5	7,0E-04	7,0E-04	0,982
	2	4,3	9,1E-03	9,5E-02	0,995
	4	3,6	0,87	0,97	0,989
	6	3,4	5,19	1,32	0,989
	10	3,2	28,63	1,40	0,992
<b>C5715</b> EPR = 15,5% PE = 12%	1	5,3	3,5E-04	3,5E-04	0,993
	2	3,9	6,1E-02	0,25	0,989
	4	3,6	1,23	1,05	0,993
	6	4,1	4,34	1,28	0,992
	10	3,2	23,61	1,37	0,992
<b>C5705</b> EPR = 6,6% PE = 4%	1	4,6	5,2 E-04	5,2 E-04	0,989
	2	4,4	1,1E-02	0,11	0,983
	4	2,6	0,92	0,98	0,990
	6	2,2	3,17	1,21	0,994
	10	2,6	13,08	1,29	0,990

Os valores de  $Z_t$  e  $Z_c$  aumentaram com a taxa de resfriamento conforme era esperado.

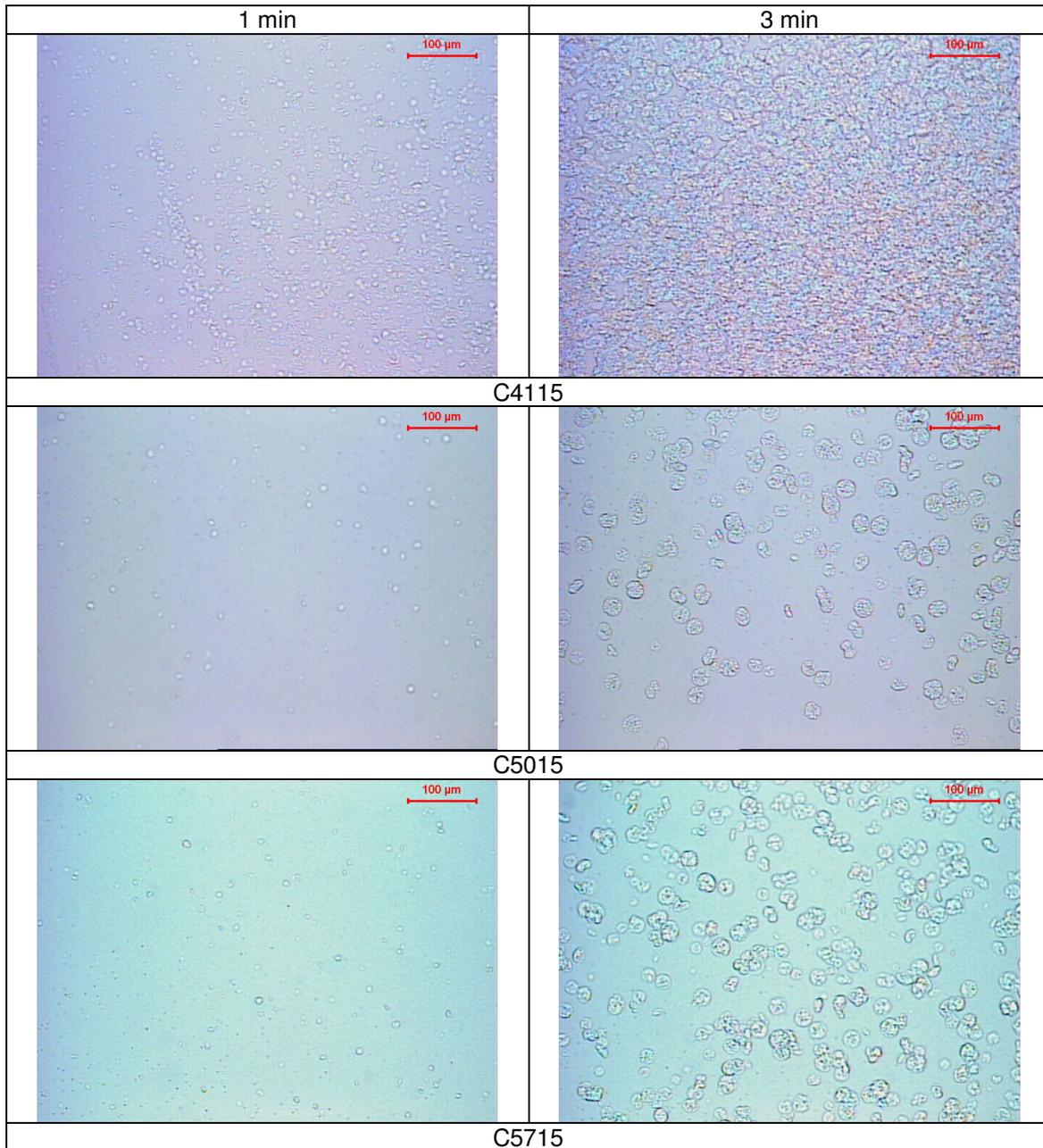
Em geral, não houve diferença significativa nos valores de  $Z_t$  e  $Z_c$  do co-PE nas amostras avaliadas com a adição de PP.

Os valores do expoente de Avrami (n) no C41 variou entre 4,0 e 2,8, no C4120, n variou entre 3,7 e 2,2, enquanto que a variação do C4115 foi de 3,9 a 2,5. Não foi observada uma tendência nos valores de n com a adição do PP nas blendas, indicando que a equação de Avrami não é adequada para este sistema. Comportamento semelhante foi observado para as blendas derivadas do C50 e C57. Outro fato indicando que a equação de Avrami não descreve os sistemas estudados é a linearidade ruim dos gráficos obtidos conforme verificado no ANEXO X.

## 5.6. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA

A cinética de cristalização isotérmica das blendas com aproximadamente 15% e 20% de EPR foi avaliada através da microscopia óptica. As amostras foram aquecidas até 200°C e resfriadas rapidamente até a temperatura desejada. A Figura 55 mostra

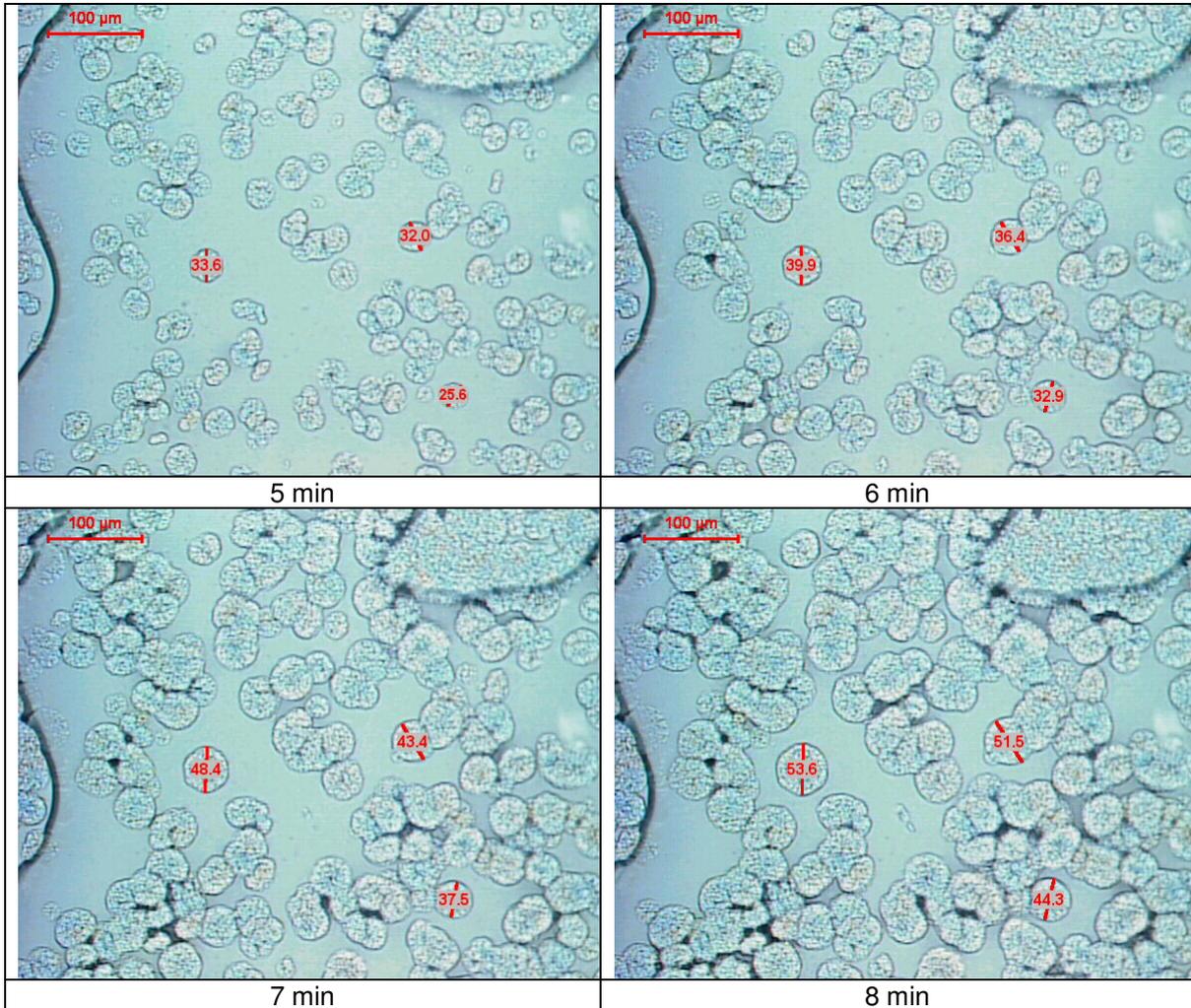
algumas fotomicrografias do crescimento dos esferulitos de PP das amostras com 15% de EPR na temperatura de 136 °C.



**Figura 55:** Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica com luz polarizada das amostras com aproximadamente 15% de EPR a 136 °C. Aumento:250x.

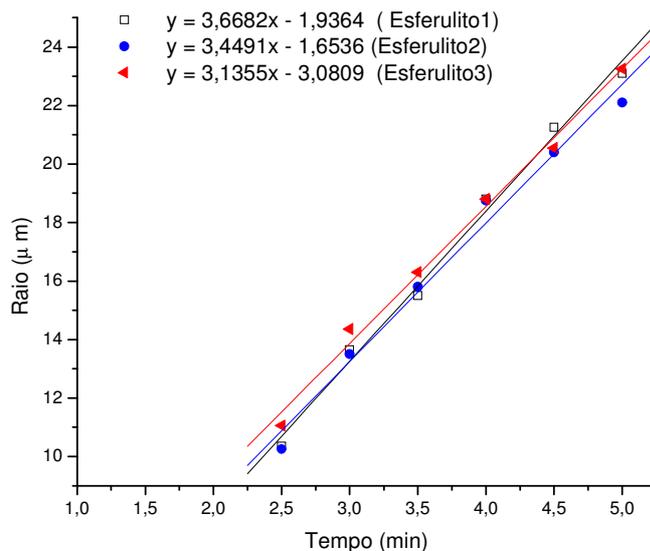
Observou-se que a blenda C4115 apresentou um maior número de núcleos de cristalização e com tamanhos menores do que nas blendas C5015 e C5715. Isto pode ser explicado pela maior compatibilidade da EPR, que possui menor teor de eteno, portanto, tensiona mais a matriz, favorecendo a formação de maior número de núcleos de cristalização. Este comportamento também foi observado para as blendas com 20% de EPR.

Através da microscopia óptica foi possível medir o diâmetro dos esferulitos de PP em função do tempo. O tempo de cristalização variou entre 6 e 8 minutos, que foi o tempo suficiente para medir o tamanho dos esferulitos. A Figura 56 mostra algumas fotomicrografias do crescimento dos esferulitos de PP à 138°C da blenda C4120.



**Figura 56:** Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica com luz polarizada da blenda C4120 a 138°C mostrando o diâmetro de alguns esferulitos.

Com os resultados obtidos dos diâmetros dos esferulitos foi possível obter a velocidade radial de seu crescimento. A velocidade radial de crescimento dos esferulitos (G) do PP foi obtida pelo coeficiente angular da curva gerada pela relação do raio do esferulito *versus* tempo, conforme mostra a equação 5. A Figura 57 mostra um exemplo do cálculo de G para a blenda C4120 à 138°C. Em cada blenda, foi analisado três esferulitos, em cada condição, a análise foi feita em duplicata para avaliar o desvio de cada medida.



**Figura 57:** Correlação entre raio do esferulito e o tempo de resfriamento.

Os gráficos do raio dos esferulitos em relação ao tempo de resfriamento apresentaram um comportamento linear nas temperaturas de cristalização avaliadas (136 °C, 138 °C e 140 °C). A Tabela XXIII mostra os valores de G e o desvio encontrado para cada medida. Esses valores não tiveram uma variação significativa nas blendas com 15% e 20% de EPR mesmo possuindo diferentes teores de co-PE, indicando que tanto a EPR, como o co-PE não influenciaram o crescimento dos esferulitos no PP. Estes resultados estão de acordo com a cinética de cristalização não isotérmica para a cristalização do PP.

Tabela XXIII: Velocidade radial de crescimento dos esferulitos (G) de PP e o desvio encontrado para cada medida.

Isoterma		136 °C	138 °C	140 °C
Amostra	EPR (%g/g)	G(μm/min)		
C4120	18,0	2,1 ± 0,0	3,4 ± 0,3	4,8 ± 0,2
C5020	21,2	2,0 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,1 ± 0,2
C57	21,0	2,0 ± 0,1	3,4 ± 0,2	4,3 ± 0,3
C4115	15,8	1,7 ± 0,1	-	-
C5015	17,8	1,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1	4,3 ± 0,1
C5715	15,5	1,9 ± 0,1	3,4 ± 0,2	4,4 ± 0,2

## 5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas são parâmetros ou características do material que determinam sua resposta quando submetido a um determinado esforço mecânico. A natureza dessa resposta depende da temperatura, da estrutura do material, bem como do peso molecular, das condições de ensaio e da preparação da amostra.

### 5.7.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os resultados obtidos da resistência à tração das blendas com diferentes teores de EPR e de co-PE são mostrados a seguir.

Tabela XXIV: Comportamento físico-mecânico das blendas com diferentes teores de EPR e de co-PE.

Amostra	EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	Eteno na EPR (%g/g)	Tensão no Ponto de escoamento (MPa)	Deformação no Ponto de escoamento (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PP	-	-	-	33 <sup>(a)</sup>	13 <sup>(a)</sup>	-	-	-
C41	30,5	8	40	12,63 ± 1,37	16,81 ± 2,88	13,01 ± 0,89	975 ± 58	200 ± 26
C4130	28,1	7		17,38 ± 0,20	19,50 ± 0,86	14,95 ± 0,54	844 ± 53	151 ± 22
C4125	23,5	6		19,64 ± 0,14	20,11 ± 1,46	15,86 ± 0,85	878 ± 38	154 ± 29
C4120	18,0	4		24,98 ± 0,27	16,75 ± 0,54	16,12 ± 0,56	246 ± 71	257 ± 41
C4115	15,8	3		26,72 ± 0,33	16,52 ± 0,36	16,85 ± 0,33	211 ± 36	280 ± 16

C50	25,8	15	49	18,11 ± 0,44	15,19 ± 1,11	14,07 ± 0,41	120 ± 12	193 ± 7
C5025	24,8	14		17,76 ± 0,08	16,89 ± 0,66	13,38 ± 0,11	163 ± 12	188 ± 22
C5020	21,2	12		22,05 ± 0,26	14,60 ± 0,48	16,88 ± 0,26	209 ± 43	240 ± 17
C5015	17,8	10		24,95 ± 0,42	15,57 ± 0,86	17,98 ± 0,22	173 ± 9	242 ± 10
C5010	11,2	6		18,57 ± 0,08	13,60 ± 1,36	15,63 ± 0,23	69 ± 9	207 ± 14

C57	21,0	17	56	18,51 ± 0,19	11,22 ± 0,38	16,22 ± 0,15	43 ± 2	215 ± 31
C5718	16,7	14		26,38 ± 0,39	19,08 ± 1,57	16,64 ± 0,29	394 ± 102	297 ± 26
C5715	15,5	12		22,67 ± 0,48	12,60 ± 0,66	18,47 ± 0,78	70 ± 14	257 ± 65
C5710	10,6	9		23,72 ± 0,15	14,33 ± 0,46	16,41 ± 0,29	91 ± 7	332 ± 8
C5705	6,6	4		28,63 ± 0,33	17,37 ± 0,48	16,84 ± 0,85	139 ± 19	371 ± 18

<sup>(a)</sup> Dados retirados de literatura técnica [103] para o homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas.

De acordo com dados obtidos da literatura técnica [103], o homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas apresentou maior tensão no ponto de escoamento em relação às blendas avaliadas. Este comportamento era esperado já que as blendas são constituídas de uma fase elastomérica, que origina diminuição na tensão no ponto de escoamento.

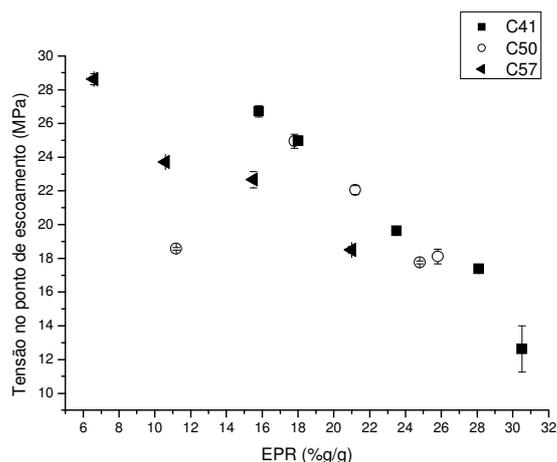
Na maior parte dos casos, observou-se um decréscimo na resistência à tensão depois do ponto de escoamento, o que indica o início do processo de deformação plástica do material. A partir do ponto de escoamento ocorre a formação de pescoço no corpo de prova e este comportamento foi evidenciado nas amostras.

Comparando as amostras com aproximadamente 20% de EPR (C4120, C5020 e C57) observou-se que a blenda C4120 apresentou maior tensão e deformação no ponto de escoamento. De acordo com a microscopia óptica, as amostras C4120 e C4115 apresentaram maior número de cristais e estes de menor tamanho, que conferem maior resistência ao material. Não houve variação significativa na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade destes materiais. A amostra C57 apresentou menor deformação na ruptura, que pode ser atribuído a maior cristalinidade observada na EPR, que origina domínios mais rígidos, além da existência de grandes inclusões de co-PE na EPR nesta blenda. Comportamento similar foi observado nas amostras com aproximadamente 15% de EPR (C4115, C5015 e C5715).

A menor deformação na ruptura apresentada pelas amostras derivadas do C57 pode ser atribuída também a aspectos morfológicos observados por MFA. De acordo com os resultados (Figuras 21 c, f, i, 22 a-e) na amostra C5715 com alto teor de co-PE observou-se a presença de uma rede conectando os domínios de EPR e de co-PE através de fibrilas. Esta rede pode atuar diminuindo a deformação nestas amostras.

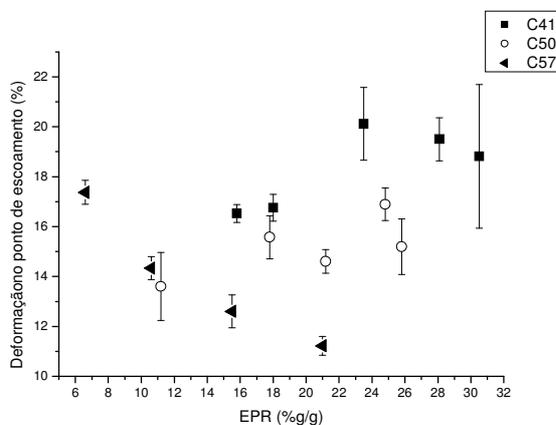
As amostras C4120 e C5705 contém o mesmo teor de co-PE. Nos resultados obtidos não foi observada uma variação significativa na tensão de ruptura entre estas amostras, entretanto, a blenda C5705 apresentou uma maior tensão no ponto de escoamento, um maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura. Estes efeitos podem estar relacionados com os teores menores de EPR na blenda e esta com maior rigidez, devido a maior cristalinidade, além da presença das fibrilas de co-PE conectando os domínios de EPR.

A Figura 58 mostra a tensão no ponto de escoamento em relação ao teor de EPR nos sistemas avaliados. O aumento no teor de EPR nas blendas originou uma queda na tensão no ponto de escoamento, diminuindo a resistência do material.



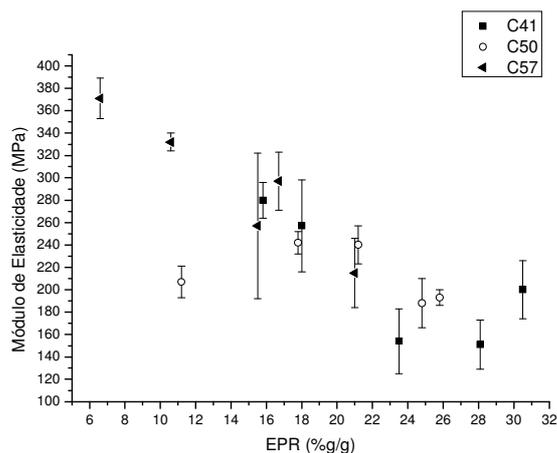
**Figura 58:** Comportamento entre tensão no ponto de escoamento e o teor de EPR nas blendas.

A Figura 59 mostra que o acréscimo no teor de EPR nas blendas originou um pequeno aumento na deformação no ponto de escoamento, com exceção das blendas derivadas do C57. Nesse caso, a diminuição na deformação no ponto de escoamento desta amostra pode estar relacionada com a maior rigidez da EPR, devido a maior cristalinidade, além da formação de uma rede entre os domínios da EPR e do co-PE.



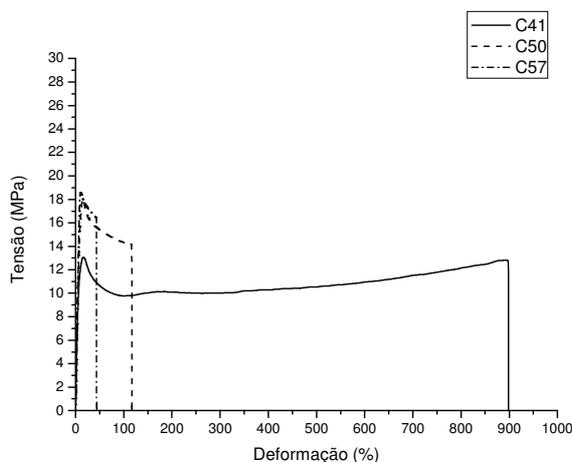
**Figura 59:** Comportamento entre deformação no ponto de escoamento e o teor de EPR nas blendas.

A Figura 60 mostra o comportamento do módulo de elasticidade dos sistemas estudados. Como pode ser observado, houve um decréscimo no módulo de elasticidade com o aumento do teor de EPR para todos os sistemas.



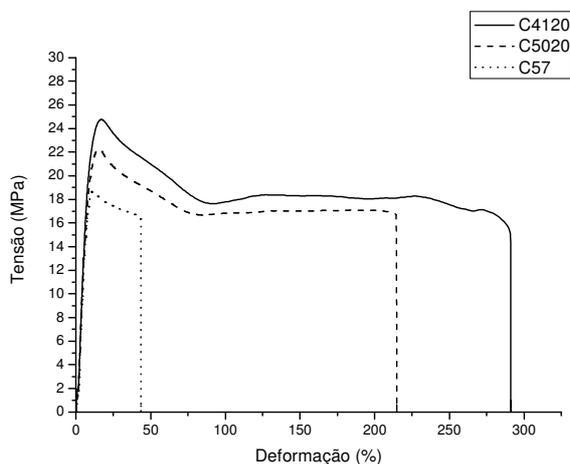
**Figura 60:** Comportamento entre módulo de elasticidade e o teor de EPR nas blendas.

As Figuras 61 a 63 mostram o comportamento físico-mecânico dos copolímeros originais e das suas blendas com valores aproximados de 20% e 15% de EPR, respectivamente. Nos copolímeros originais observou-se que a curva da blenda C41 apresentou menor tensão, tanto no escoamento como na ruptura, e maior deformação. Esta amostra apresentou teor de EPR levemente maior do que as demais blendas, além de menor teor de co-PE, indicando um material menos rígido. A blenda C57 com teor de EPR menor e de co-PE maior, apresentou menor deformação na ruptura, indicando um caráter mais rígido neste material. Esta amostra apresentou EPR com maior teor de eteno apresentando maior cristalinidade, portanto maior rigidez, além de ser observada por MFA, a existência de uma rede entre os domínios de EPR e de co-PE que podem diminuir a deformação nestes materiais.

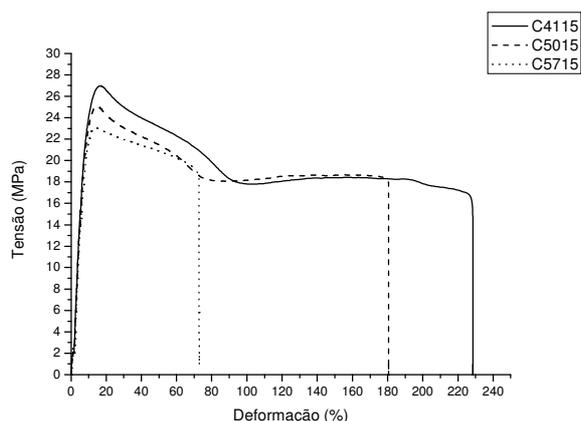


**Figura 61:** Relação Tensão *versus* Deformação dos copolímeros originais C41 (EPR= 30,5%; co-PE = 8%; PP = 60%), C50 (EPR= 25,8%; co-PE = 15%; PP = 58%) e C57 (EPR= 21,0%; co-PE = 17%; PP= 62%).

Com a adição de PP nas blendas e com o conseqüente decréscimo nos teores de EPR e de co-PE, verificou-se o acréscimo na tensão no ponto de escoamento e na ruptura, aumentando a resistência do material. Em geral, houve diminuição na deformação nas blendas. As Figuras 62 e 63 mostram o comportamento das blendas com a diluição.



**Figura 62:** Relação Tensão *versus* Deformação das blendas com aproximadamente 20% de EPR: C4120 (EPR= 18,0%; co-PE = 4%; PP= 76%), C5020 (EPR= 21,2%; co-PE = 12%; PP= 65%) e C57 (EPR= 21,0%; co-PE = 17%; PP= 62%).



**Figura 63:** Relação Tensão *versus* Deformação das blendas com aproximadamente 15% de EPR: C4115 (EPR= 15,8%; co-PE = 3%; PP= 80%), C5015 (EPR= 17,8%; co-PE = 10%; PP= 70%) e C5715 (EPR= 15,5%; co-PE = 12,2%; PP= 71,6%).

## 5.7.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O estudo do comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de enorme importância, devido ao grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações como choques mecânicos em quedas, batidas, etc. Portanto, a resistência ao impacto é freqüentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais.

A avaliação na resistência ao impacto foi determinada a  $-20^{\circ}\text{C}$  e na temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C}$ ). Observou-se que para os sistemas estudados houve um acréscimo na resistência ao impacto à medida que o teor de EPR foi aumentado. Este comportamento foi verificado tanto na temperatura ambiente como a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Estes resultados estão de acordo com a literatura [25, 54], que mostra maior resistência ao impacto de copolímeros heterofásicos do que de PP puro ou de blendas de elastômeros com PP. A Tabela XXV mostra os resultados obtidos das amostras avaliadas e da literatura técnica para o homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas. A Figura 64 mostra a dependência da resistência ao impacto em função do teor de EPR nas blendas na temperatura ambiente e a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Tabela XXV: Propriedades de Impacto Izod das blendas

Amostras	EPR (%g/g)	co-PE (%g/g)	Eteno na EPR (%g/g)	$T= 23 \pm 2^{\circ}\text{C}$		$T= -20 \pm 2^{\circ}\text{C}$	
				Média (J/m)	Desvio	Média (J/m)	Desvio
PP	-	-	-	30 <sup>(a)</sup>	-	-	-
C41	30,5	7,8	40	710 <sub>CP NQ</sub>	13	716 <sub>CP NQ (50%)</sub> 152 <sub>CP Q</sub>	44 16
C4130	28,1	7,1		702 <sub>CP NQ</sub>	15	125	20
C4125	23,5	6,3		684 <sub>CP NQ</sub>	17	74	6
C4120	18,0	4,4		125	11	43	1
C4115	15,8	3,4		73	10	35	5
C50	25,8	15,1		49	678 <sub>CP NQ</sub>	16	110
C5025	24,8	14,5	672 <sub>CP NQ</sub>		11	85	5
C5020	21,2	12,4	205 <sub>CP Q (80%)</sub> 563 <sub>CP NQ (20%)</sub>		29 1	59	3
C5015	17,8	10,4	92		11	40	2
C5010	11,2	6,5	51		3	29	3
C57	21,0	17,0	56		71	5	40
C5718	16,7	13,9		70	9	37	4
C5715	15,5	12,2		64	4	32	5
C5710	10,6	9,0		49	5	29	3
C5705	6,6	4,5		33	3	26	4

<sup>(a)</sup> Dado retirado de literatura técnica [103] para o homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas.

CP Q = corpos de prova que quebram, CP NQ = corpos de prova que não quebram; Eteno na EPR: % g/g de eteno na EPR.

De acordo com o resultado obtido da literatura técnica [103], o homopolímero de propileno utilizado nas diluições das blendas apresentou menor resistência ao impacto do que todas as blendas avaliadas. Este comportamento era esperado já que as blendas são constituídas de uma fase elastomérica, que origina aumento na resistência ao impacto.

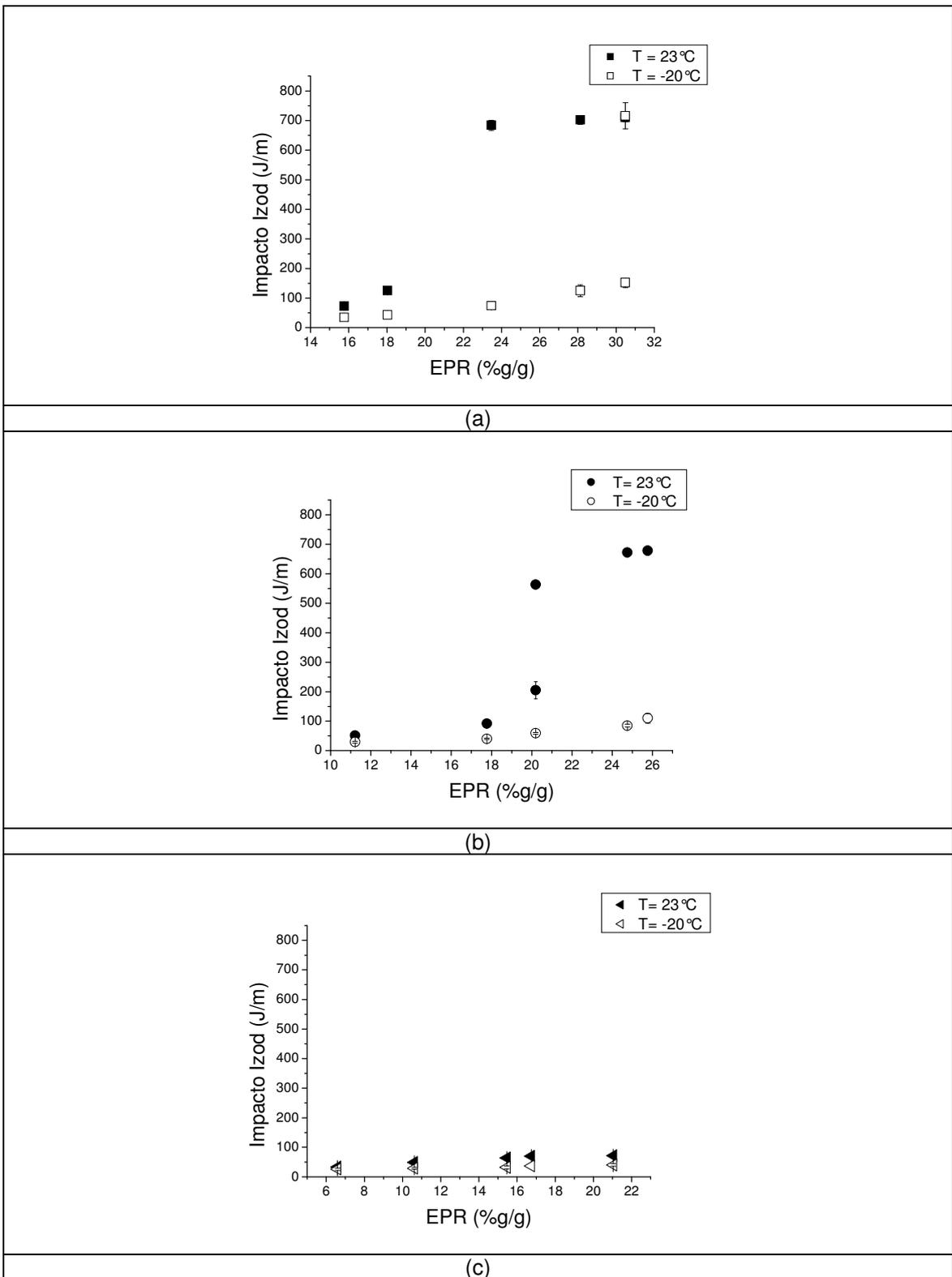
Na temperatura ambiente, as blendas derivadas do C41 e do C50 apresentaram um grande decréscimo na resistência ao impacto quando foi adicionado PP. Ocorreu uma tendência da resistência ao impacto atingir um valor limite nestas amostras. Em baixa temperatura, o decréscimo desta propriedade com o teor de EPR nas blendas foi menor em relação à temperatura ambiente. Ao contrário dos resultados anteriores, não foi observado um grande decréscimo na resistência ao impacto com a adição de PP quando comparados os resultados obtidos na temperatura ambiente e em baixa temperatura para as blendas derivadas do C57. Este efeito está provavelmente relacionado com a maior rigidez desta EPR, devido a maior cristalinidade, além da existência de uma rede entre os domínios da EPR e co-PE observado por MFA.

Comparando o comportamento das blendas com teores aproximados de 20% de EPR (C4120, C5020 e C57), observou-se que na temperatura ambiente houve variação significativa entre os valores encontrados. A blenda C5020 apresentou maior resistência ao impacto, enquanto que a C57, o menor valor desta. Em baixa temperatura foi observado o mesmo comportamento. A menor resistência ao impacto observada nas amostras derivadas do C57 pode ser atribuída a maior cristalinidade observada na EPR, que origina domínios mais rígidos e menos efetivos no controle e propagação de trincas na matriz. Além disso, a dimensão das partículas desempenha um importante papel na resistência ao impacto. Assim, a existência de grandes inclusões de co-PE na EPR nestas blendas tem influência negativa na resistência ao impacto.

Nas blendas com aproximadamente 15% de EPR (C4115, C5015 e C5715), observou-se que não houve variação significativa entre os valores encontrados tanto na temperatura ambiente como a baixa temperatura. Isto pode estar relacionado com o maior teor de PP incorporado nas amostras, que como foi observado por MFA, penetra nos domínios da EPR, diminuindo o efeito concentrador de tensões.

Segundo Nomura [19] o comportamento de fratura das blendas é fortemente influenciado pelo tamanho dos cristais presentes na fase elastomérica. A presença de cristais menores torna as blendas mais dúcteis (maleável), enquanto que os cristais maiores deixam mais frágeis. Nomura e colaboradores [19] propuseram que os cristais menores atuam como pontos de reticulação na fase de EPR, reforçando esta fase.

Entretanto, nas blendas derivadas do C57 foi observado maior teor de eteno na borracha, além de evidências de cristalinidade na fase elastomérica que foi avaliada por DSC. A MFA revelou a presença de grandes domínios de co-PE dentro da EPR conectado com domínios menores deste dispersos na matriz através de fibrilas formando uma rede. Este fato resultou em menor resistência ao impacto e as piores propriedades mecânicas destas amostras.



**Figura 64:** Resistência ao Impacto Izod em relação ao teor de EPR nas blends derivadas dos copolímeros heterofásicos: (a) C41, (b) C50 e (c) C57.

## 6. CONCLUSÕES

O fracionamento dos sistemas estudados (C41, C50 e C57) revelou que os copolímeros são constituídos de homopolímero de propileno e copolímero de eteno-propeno, sendo que este último formou duas frações, uma foi à borracha EPR e a outra, uma fração cristalina rica em eteno (co-PE). À medida que o teor de eteno na borracha aumentou, houve um acréscimo na quantidade da fração de co-PE nas blendas.

A composição do co-PE no copolímero com maior proporção de eteno apresentou a existência de dois PE's com perfis de composição distintos, detectados no fracionamento por PREP.

Verificou-se através de MFA e de MEV que há uma grande distribuição do tamanho das partículas da EPR na matriz. A adição de PP nas amostras resultou no aumento dos domínios da EPR. O comportamento térmico das amostras com baixo teor de co-PE e alto de EPR resultou no decréscimo da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do co-PE, devido à dificuldade da sua cristalização, pois este se encontra disperso no interior da borracha. As amostras com maior teor de co-PE não apresentaram variação significativa nas propriedades térmicas. Provavelmente, porque as partículas do co-PE se encontram dentro e fora dos domínios da EPR e têm forma de uma rede de fibrilas, formando domínios maiores e menos suscetíveis ao efeito da borracha.

A presença da EPR decresce o tempo de cristalização do PP devido ao efeito de tensionamento da borracha na matriz. O aumento do teor da EPR na blenda promove maior tensionamento na matriz, resultando no decréscimo da energia de ativação ( $\Delta E$ ) do PP. Nas amostras com maior concentração de co-PE e mesmo teor de EPR resultou em  $\Delta E$  maior, devido à alta viscosidade do co-PE, dificultando a cristalização do PP pela difusão das fibrilas através da matriz. As blendas com maior teor de co-PE e EPR de maior cristalinidade, apresentaram valor de  $\Delta E$  maior para o co-PE, que pode ser atribuído à menor mobilidade das cadeias deste dentro da EPR. A adição de PP nas amostras favoreceu a cristalização do co-PE, que pode estar relacionado com a diminuição da restrição do co-PE dentro das partículas da EPR, conforme evidenciado por MFA.

As propriedades mecânicas das blendas com o mesmo teor de EPR mostraram que um menor teor de co-PE e a presença da EPR de menor teor de eteno, resultou em acréscimo na tensão e deformação no ponto de escoamento. Este comportamento foi evidenciado através da microscopia óptica, que mostrou a presença de cristais

menores e em maior quantidade. Entretanto, as amostras com alto teor de co-PE e de eteno na EPR, apresentaram menor deformação na ruptura. Este efeito pode estar relacionado ao fato da EPR ser mais cristalina, portanto, mais rígida e também a aspectos morfológicos como a presença de grandes domínios de co-PE no interior das partículas da EPR, interligados através de uma rede. A adição de PP nas blendas resultou em acréscimo na tensão no ponto de escoamento e na ruptura, aumentando a resistência do material e diminuindo sua deformação.

Houve um acréscimo na resistência ao impacto nas blendas à medida que o teor de EPR foi maior, que foi verificado tanto na temperatura ambiente ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ) como a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, nas blendas com aproximadamente 15% de EPR não houve variação significativa na resistência ao impacto. Isto pode estar relacionado com o maior teor de PP incorporado nas amostras, que como foi observado por MFA, que penetra nos domínios da EPR, diminuindo o efeito concentrador de tensões. Domínios de borracha com grande quantidade de PE diminuem a resistência ao impacto e aumentam o módulo de elasticidade dos copolímeros. Essas alterações nas propriedades também podem estar relacionadas com a formação de fibrilas quando o teor de PE é grande e ao fato de que nesses sistemas as borrachas contêm maior teor de eteno que causam o seu enrijecimento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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-octene copolymer blends. **Polymer**, v. 43, p. 3785-3793, 2002.
2. TAN, H.; LI, L.; CHEN, Z.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Phase morphology and impact polypropylene copolymer. **Polymer**, v.46, p. 3522-3527, 2005,.
3. SUÑOL, J.J.; SAURINA, S.; BERLANGA, R.; HERREROS, D.; PAGÈS, P.; CARRASCO, F. Crystallization kinetics of polypropylene-polyethylene based copolymers **J. of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.55, p. 57-65, 1999.
4. STARKE, J.U; MICHLER, G. H.; GRELLMANN, W.; SEIDLER, S.; GAHLEITNER, M.; FIEBIG, J.; NEZBEDOVA, E. Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature. **Polymer**, v.39, n°1, p. 75-82, 1998.
5. SOUZA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of composition on the linear viscoelastic behaviour and mophology of PP/HDPE blends. **Polymer**, v.43, p. 1313-1321, 2002.
6. BASSETT, D.C. Principles of Polymer Morphology. Nova Iorque, Cambridge University Press, 1981.
7. CANEVAROLLO, S.V. Jr.; Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. In: **Comportamento Térmico dos Polímeros**. SP: Editora Artliber, p.127-137, 2004.
8. ACHILIAS, D. S.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; KARAYANNIDIS, G. P. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). **J. Polym. Sci., Part B, Polym Phys.**, v.42, p. 3775-3796, 2004.
9. WUNDERLINCH, B. Macromolecular Physics. Crystal, Morphology, Defects. V.1.Nova Iorque, p.178, 1973.
10. YU, J.; HE, J. Crystallization kinetics of maleic anhydride grafted polypropylene ionomers. **Polymer**, v.41, p.891-898, 2000.

11. JAIN, S.; GOOSSENS, H.; VAN DUIN, M.; LEMSTRA, P. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer**, v.46, p.8805-8818, 2005.
12. LIU, X; WU, Q. Non-isothermal crystallization behaviours of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polym. J.**, v.38, p.1383-1389, 2002.
13. CHENG, S.Z.D.; JIN, S., Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, In: **Applications to Polymers and Plastics**; S.Z.D Cheng editor, Elsevier Science B.V., v. 3, cap.5, p.167, 2002.
14. JOSHI, M.; BUTOLA, B.S. Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p.4953-4968, 2004.
15. LI, J. ZHOU, C.; GANG, W. Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene / montmorillonite nanocomposite. **Polym. Testing**, v.22, p.217-223, 2003.
16. PHILLIPS, R. A.;WOLKOWICZ. Structure and Morphology. In: MOORE, E.P. **Polypropylene Handbook. Polimerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**, New York, Hanser Publishers, p.113-170, 1996.
17. KIM, B.K.; DO, I.H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.60, p.2207-2218, 1996.
18. LIANG, J.Z.; LI, R. K. Y., Rubber toughening polypropylene: a review **J. Appl. Polym. Sci.**, v.77, p. 409-417, 2000.
19. NOMURA, T.; NISHIO, T.; IWANAMI, K.; YOKOMIZO, K.; KITANO, K.; TOKI, S. Characterization of microstructure and fracture behaviour of polypropylene/elastomer blends containing small crystal in elastomeric phase. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.55, p.1307-1315, 1995.
20. HASSAN, A.; WAHIT, M.U.; CHEE, C.Y. Mechanical and Morphological Properties of PP/NR/LLDPE Ternary Blend – Effect of HVA-2. **Polym. Testing**, v. 22, n. 3, p.281-290, 2003.
21. YOKOYAMA, Y.; RICCO, T. Toughening of polypropylene of different elastomeric systems. **Polymer**, v. 39, n.16, p.3675-3681, 1998.
22. HOSIER, I. L.; ALAMO, R. G.; ESTESO, P.; ISASI, J. R.; MANDELKERN, L. Formation of the  $\alpha$  and  $\gamma$  Polymorphs in Random Metallocene-propylene copolymers. Effect of Concentration and Type of Comonomer. **Macromolecules**, p. A-N, 2003.

23. KIM, B.K.; DO, I.H. Effect of Viscosity Ratio, Rubber Composition, and Peroxide/Coagent Treatment in PP/EPR Blends. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.61, p.439-447, 1996.
24. HUERTA-MARTÍNEZ, B.M.; RAMÍREZ-VARGAS, E.; MEDELLÍN-RODRIGUEZ, F.J.; CEDILLO GARCIA, R.. Compatibility Mechanisms Between EVA and Complex Impact Heterophasic PP-EPx Copolymers as a Function of EP Content. **European Polym. J.**, v.41, p.519-525, 2005.
25. VAN DER WAL, A.; NIJHOF, R.; GAYMANS, R. J. Polypropylene- Rubber Blends: 2.The Effect of The Rubber Content on the Deformation and Impact Behaviour. **Polymer**, v. 40, p.6031-6044, 1999.
26. NEDKOV, T.; LEDNICKY, F. Morphologies of Polyethylene-Ethylene /Propylene/Diene Monomer Particles in Polypropylene-Rich Polyolefin Blends: Flake Structure. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 90, n.11, p.3087-3092, 2003.
27. CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Características Mecânicas e Termomecânicas**. RJ, 5° ed.. Editora LTC, p.328, 2002.
28. OLIVEIRA, M. J. **Microscopia Óptica**. In: Canevarolo Jr. S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros; São Paulo: Artliber Editora, p. 148.
29. HA, M. H.; KIM, B .K. Thermal Properties and Crystallization Behaviour of Polyolefin Ternary Blends.**Polymer Eng. Sci**, v.44, n.10, p.1858-1865, 2004.
30. ZHENG, Q.; SHANGGUAN, Y.; YAN, S.; SONG, Y.; PENG, M.; ZHANG, Q. Structure, Morphology and Non-isothermal Crystallization Behaviour of Polypropylene Catalloys. **Polymer**, v. 46, p.3163-3174, 2005.
31. ZHENG, Q.; LIN, Z.; PENG, M. Crystallization and Melting Behaviour of Polypropylene Catalloys. **Polymer International**, v. 53, p.1087-1092, 2001.
32. LI, J.; SHANKS, R. A.; LONG, Y. Miscibility and Crystallization of Polypropylene-Linear Low Density Polyethylene Blends. **Polymer**, v. 42, p.1941-1951, 2001.
33. BERNARDES FILHO, R. MATTOSO, L. H. C. **Microscopia de Força Atômica**. In: Canevarolo Jr. S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros; S.P Artliber Editora, p. 201, 2004.
34. MIRABELLA, F. M.; WEISKETTEL, A. Atomic Force Microscopy: Applications in the Plastics Industry. **Polym. News**, v. 30, p.143-148, 2005.

35. WANG, Y.; NA, B.; FU, Q.; MEN, Y. Shear Induced Shish-Kebab Structure in PP and its Blends with LLDPE. **Polymer**, v.45, p.207-215, 2004.
36. CHOI, W. J.; KIM, S. C. Effects of Talc Orientation and Non-isothermal Crystallization Rate on Crystal Orientation of Polypropylene in Injection-Molded Polypropylene/Ethylene- Propylene Rubber/Talc Blends. **Polymer**, v.45, p. 2393-2401, 2004.
37. HOSIER, I. L.; ALAMO, R. G.; LIN, J. S. Lamellar morphology of Random Metallocene Propylene Copolymers Studied by Atomic Force Microscopy. **Polymer**, v.45, p. 3441-3441, 2004.
38. FENG, Y.; HAY, J.N. The Measurement of Compositional Heterogeneity in a Propylene-Ethylene Block Copolymer. **Polymer**, v.39, n.26, p.6723-6731,1998.
39. WANG, C.; CHU, M.C.; LIN, T.L.; LAI, S.M.; SHIH, H.H.;YANG, J.C. Microstructures of a Highly Short-Chain Branched Polyethylene. **Polymer**, v.42, p.1733-1741,2001.
40. PIRES, M. ; MAULER, R. S.; LIBERMAN, S.A.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 92, p.2155-2162, 2004.
41. FERREIRA, M. P. F.; **Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de Polipropileno, Borracha Etileno- Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE)**, Porto Alegre: UFRGS, 2004, Tese (Mestrado), Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 204.
42. GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L., Polyethylene Characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v.21, p.557-563, 2002.
43. BUCCI, G. SIMONAZZI, T. Contribution to the Study of Ethylene-Propylene Copolymers by Infrared Spectroscopy. Distribution of the Monomeric Units. **J. Polym. Sci, Part C**, v.7, p.203-212, 1964.
44. LUONGO, J.P. Infrared Study of Polypropylene. **J. Appl. Polym. Sci.** v.III, n.9, p.302-309, 1960.
45. MINGOZZI, I.; NASCETTI, S. Chemical Composition Distribution and Molecular Weight Distribution Determination of Ethylene, 1-Butene Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE). **J. Polym. Analysis and Characterization**, v.3, p.59-73,1996.
46. JAMIESON, A. M. Solution Rheology. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2<sup>nd</sup> ed., v. 15 , New York: John Wiley & Sons, p.500-507, 1986.

47. Zimmerman J. "Crystallinity determination". In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2<sup>nd</sup> ed., v. 4 , New York: John Wiley & Sons, p.500-507, 1986.
48. MIRABELLA, F. Jr. **Solving Practical Problems in the Plastics Industry with Atomic Force Microscopy**. [s.l.]
49. HONGJUN, C.; XIAOLIE, L.; XIANGXU, C.; DEZHU, M.; JIANMIN, W.; HONGSHENG, T. Structure and Properties of Impact Copolymer Polypropylene. II. Phase Structure and Crystalline Morphology. **J. Appl. Polym Sci.**, v. 71, p.103-113, 1999.
50. D'ORAZIO, L.; CECCHIN, G. Isotactic Polypropylene/Ethylene-co-Propylene Blends: Effects of Composition on Rheology, Morphology and Properties of Injection Molded Samples. **Polymer**, v. 42, p.2675-2684, 2001.
51. ÁLAMO, R.G.; MANDELKERN, L.; LEHTINEN, A.; PAUKKERI, R. A Morphological Study of a Highly Structurally Regular Isotactic Poly(propylene) Fraction. **Polymer**, v.40, p.3933- 3944, 1999.
52. YAMAGUCHI, S.; MIYATA, H.; NITTA, K. Compatibility of Binary Blends of Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -olefin Copolymer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.62, p.87-97, 1996.
53. ZEBARJAD, S.M.; LAZZERI, A.; BAGHERI, R.; REIHANI, S.M. S.; FROUNCHI, M. Fracture Mechanism Under Dynamic Loading of Elastomer-Modified Polypropylene. **Materials Letters**, v.57, p. 2733-2741, 2003.
54. CANEVAROLO, S.; DE CANDIA, F. Stereoblock Polypropylene/Isotactic Polypropylene Blends. III. Isothermal Crystallization Kinetics of iPP Component. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 57, p. 533-538, 1995.
55. PIZZOLI, M.; RIGHETTI, M.C.; VITALI, M.; FERRARI, P. Presence of Low-Melting Crystallinity in Ethylene-Propylene elastomers. **Polymer**, v.39, n. 6-7, p.1445-1451, 1998.
56. CHRISTOVA, D.; TOULESHKOV, N. Mutual Influence of LDPE and PP in Their Blends During Crystallization. **Macromol. Symp.**, v.181, p. 485-491, 2002.
57. HONGJUN, C.; XIAOLIE, L.; DEZHU, M.; JIANMIN, W.; HONGSHENG, T. Structure and Properties of Impact Copolymer Polypropylene. I. Chain Structure. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 71, p.93-101, 1999.
58. JANG, B.Z.; UHLMANN, D.R.; VANDER SANDE, J.B. Rubber-Toughening in Polypropylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 30,n.6, p.2485-2503, 1985.

59. GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; JINGHUA, Y. Polyolefin Blends: 1. Effect of EPR Composition on Structure, Morphology and Mechanical Properties of HDPE/EPR Alloys. **Polymer**, v.28, p.1922-1928, 1987.
60. GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; JINGHUA, Y. Polyolefin Blends: 2. Effect of EPR Composition on Structure, Morphology and Mechanical Properties of iPP/EPR Alloys. **Polymer**, v.28, p.1929-1936, 1987.
61. CHOUDHARY, V.; VARMA, H.S.; VARMA, I.K. Polyolefin Blends: Effect of EPDM Rubber on Crystallization, Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/EPDM Blends.1. **Polymer**, v.32, n.14, p.2534-2540, 1991.
62. D'ORAZIO, L.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; STICOTTI, G. Polypropylene/ethylene-co-propylene Blends: Influence of Molecular Structure of EPR and Composition on Phase Structure of Isothermally Crystallized Samples. **J. Materials Sci.**, v.26, p.4033-4047, 1991.
63. KOBORI, Y.; AKIBA, I.; AKIYAMA, S. Crystallization in Blends of Isotactic Polypropylene with Polyethylene-b-Poly(Ethylene-co-Butylene)-b-Polyethylene Block Copolymer. **Polymer Bulletin**, v.43, p.285-289, 1999.
64. ZHOU, J.; LI, L.; LU, J. The Influence of Stem Conformation on the Crystallization of Isotactic Polypropylene. **Polymer**, v.47, p.261-264, 2006.
65. NITTA, K.H.; SHIN, Y.W.; HASHIGUCHI, H.; TANIMOTO, S.; TERANO, M. Morphology and Mechanical Properties in the Binary Blends of Isotactic Polypropylene and novel Propylene-co-Olefin Random Copolymers with Isotactic Propylene Sequence 1. Ethylene-Propylene Copolymers. **Polymer**, v.46, p. 965-975, 2005.
66. ISO 11357-7:2002 (E) **Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 7: Determination of Crystallization Kinetics.**
67. HAY, J.N.; MILLS, P.J. The Use of Differential Scanning Calorimetry to Study Polymer Crystallization Kinetics. **Polymer**, v.23, p. 1380-1384, 1982.
68. WONG, A.C.Y.; LAM, F. Study of Selected Thermal Characteristics of Polypropylene/Polyethylene Binary Blends Using DSC and TGA. **Polym. Testing**, v.21, p. 691-696, 2002.
69. WALTER, P.; MÄDER, D.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Novel Polypropylene Materials. **J.M.S. – Pure Appl. Chem.**, v. A36, n.11, p. 1613-1639, 1999.
70. THOMANN, R.; WANG, C.; KRESSLER, J.; MÜLHAUPT, R. On the  $\gamma$  - Phase of Isotactic Polypropylene. **Macromolecules**, v.29, p.8425-8434, 1996.

71. BERTIN, S.; ROBIN, J.J. Study and Characterization of Virgin and Recycled LDPE/PP Blends. **European Polym. J.** v.38, p.2255-2264, 2002.
72. TASHIRO, K.; TADOKORO, H. Crystallization Kinetics. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Supplement Volume, New York: John Wiley & Sons, p.231-261, 1986.
73. SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE Compatibilized Blends. **Polymer**, v.43, p.3959-3967, 2002.
74. RAZAVI-NOURI, M.; HAY, J.N. Phase Separation in Polypropylene and Metallocene Polyethylene Blends. **Polym. Eng. Sci.**, p.889-895, 2006.
75. VAN DER WAL, A.; MULDER, J.J.; ODERKERK, J.; GAYMANS, R.J. Polypropylene-Rubber Blends: 1. The Effect of the Matrix Properties on the Impact Behaviour. **Polymer**, v.39, n. 26, p. 6781-6787, 1998.
76. LI, J.; SHANKS, R. A.; OLLEY, R. H.; GREENWAY, G.R. Miscibility and Isothermal Crystallization of Polypropylene in Polyethylene Melts. **Polymer**, v.42, p.7685-7694, 2001.
77. ZHANG, M.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GAO, J.; HUANG, F.; SONG, Z.; WEI, G.; QIAO, J. The Effect of Elastomeric Nano-Particles on the Mechanical Properties and Crystallization Behaviour of Polypropylene. **Polymer**, v.43, p.5133-5138, 2002.
78. GOIZUETA, G.; CHIBA, T.; INOUE, T. Phase Morphology of Polymer Blends: Scanning Electron Microscope Observation by Backscattering from a Microtomed and Stained Surface. **Polymer**, v.33, n.4, p.886-888, 1992.
79. GOIZUETA, G.; CHIBA, T.; INOUE, T. Phase Morphology of Polymer Blends: 2. SEM Observation by Secondary and Backscattered Electrons from Microtomed and Stained Surface. **Polymer**, v.34, n.2, p.253-256, 1993.
80. NITTA, K.; KAWADA, T.; YAMAHIRO, M.; MORI, H.; TERANO, M. Polypropylene-block-Poly(Ethylene-co-Propylene) Addition to Polypropylene/Poly(Ethylene-co-Propylene) Blends: Morphology and Mechanical Properties. **Polymer**, v.41, p. 6765-6771, 2000.
81. MITCHELL, C.A.; KRISHNAMOORTI, R. Non-Isothermal Crystallization of in Situ Polymerized Poly( $\epsilon$ -caprolactama) Functionalized- SWNT Nanocomposites. **Polymer**, v.46, p. 8796-8804, 2005.

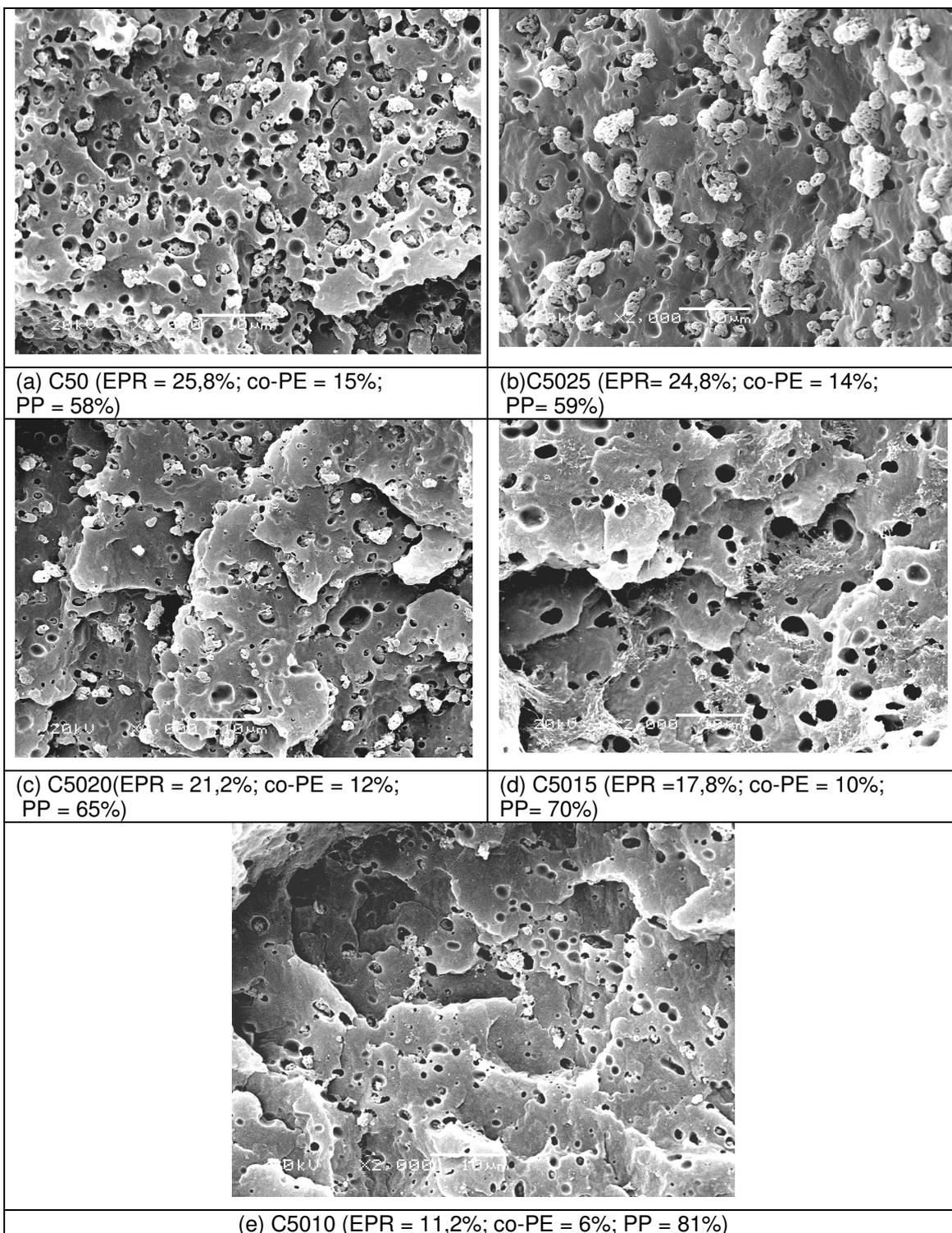
82. HA, M.H.; KIM, B.K. Thermal Properties and Crystallization Behaviour of Polyolefin Ternary Blends. **Polym. Eng. Sci.**, v.44, n.10, p.1858-1865, 2004.
83. BOGOEVA-GACEVA, G.; JANEVSKI, A.; GROZDANOV, A. Crystallization and Melting Behaviour of iPP Studied by DSC. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.67, p. 395-404, 1998.
84. LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.;ZHANG, H. Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone). **Polym. Eng. Sci.**, v.37, n.3, p. 568-575, 1997.
85. BLOM, H.P.; TEH, J.W.; BREMNER, T.; RUDIN, A. Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: Effect of Annealing and of the addition of HDPE. **Polymer**, v.39, n. 17, p. 4011-4022, 1998.
86. MIERAU, U.; VOIGT, D.; BÖHME, F.; BRAUER, E. Investigation of Grafted Impact-Resistant Polypropylene by Temperature Rising elution Fractionation. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.63, p. 283-288, 1997.
87. MIRABELLA, F.M. Impact Polypropylene Copolymers: Fractionation and Structural Characterization. **Polymer**, v.34, n. 8, p. 1729-1735, 1993.
88. GABRIEL, C.; LILGE, D. Comparison of Different Methods for the Investigation of the Short-Chain Branching Distribution of LLDPE. **Polymer**, v.42, p. 297-303, 2001.
89. GRECO, R.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G. Polyolefin Blends: Part 3. Morphology, Thermal Behaviour and Mechanical Properties of iPP/EPR Alloys Crystallized at low Undercoolings. **J. Materials Sci.**, v.23, p.4307-4314, 1988.
90. DOSHEV, P.; LACH, R.; LOHSE, G.; HEUVELSLAND, A.; GRELLMANN, W.; RADUSH, H., J. Fracture Characteristics and Deformation Behaviour of Heterophasic Ethylene-Propylene Copolymers as a Function of the Dispersed Phase Composition. **Polymer**, v.46, p. 9411-9422, 2005.
91. AVALOS, F.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; ARROYO, M. Crystallization kinetics of Polypropylene III. Ternary Composites Based on Polypropylene/Low Density Polyethylene Blend Matrices and Short Glass Fibres. **Polymer**, v.39, n. 24, p. 6173-6178, 1998.
92. AVALOS, F.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; ARROYO, M. Crystallization kinetics of Polypropylene: 1. Effect of Small Additions of Low Density Polyethylene. **Polymer**, v.37, n. 25, p. 5681-5688, 1996.

93. CHOUDHARY, V.; VARMA, H.S.; VARMA, I.K. Polyolefin Blends: Effect of EPDM Rubber on Crystallization, Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/EPDM Blends.1. **Polymer**, v. 32, n. 14, p. 2534-2540, 1991.
94. CHOUDHARY, V.; VARMA, H.S.; VARMA, I.K. Effect of EPDM Rubber on Melt Rheology, Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/HDPE (90/10) Blend.2. **Polymer**, v. 32, n. 14, p. 2541-2545, 1991.
95. XU, J.T.; DING, P.J.; FU, Z.S.; FAN, Z.Q. Study of Crystallization and Melting Behaviour of Polypropylene-block- Polyethylenes Copolymers Fractionated from Polypropylene and Polyethylene Mixtures. **Polym. Int.** v.53, p. 1314-1320, 2004.
96. FLARIS V.; STACHURKI, Z.H. The mechanical Behavior of Blends of Polyethylene, Polypropylene, and an Ethylene-Propylene Block Copolymer at -20°C. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.45, p. 1789-1798, 1992.
97. PRIVALKO, V.P.; DINZHOS, R.V.; PRIVALKO, E.G. Enthalpy Relaxation in the Cooling/Heating Cycles of Polypropylene/Organosilica Nanocomposites I: Non-Isothermal Crystallization. **Thermochimica Acta**, v.432, p.76-82, 2005.
98. HETTEMA, R.; VAN TOL, J.; JANSSEN, LPBM. In-Situ Reactive Blending of Polyethylene and Polypropylene in co-Rotating and Counter-Rotating Extruders. **Polym. Eng. Sci.**, v.39, n.9; p. 1628-1641, 1999.
99. SIEGMANN, A. Crystalline/Crystalline Polymer Blends; Some Structure-Property Relationships. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.24, p. 2333-2345, 1979.
100. VIVILLE, P.; DAOUST, D.; JONAS, A.M.; NYSTEN, B.; LEGRAS, R.; DUPIRE, M.; MICHEL, J.; DEBRAS, G. Characterization of the Molecular Structure of two Highly Isotactic Polypropylenes. **Polymer**, v.42, p. 1953-1967, 2001.
101. ASSUMPTION, H.J.; VERMEULEN, J.P.; JARRETT, W.L.; MATHIAS, L.J.; VAN REENEN, A.J. High Resolution Solution and Solid State NMR Characterization of Ethylene/1-Butene and Ethylene/1-Hexene Copolymers Fractionated by Preparative Temperature Rising Elution Fractionation. **Polymer**, v.47, p.67-74, 2006.
102. BARANOV, A.O.; ERINA, N.A.; MEDINTSEVA, T.I.; KUPTSOV, S.A.; PRUT, E.V. The Influence of the Interphase Layer on the Properties of Isotactic Polypropylene/Ethylene-Propylene Rubber Blends. **Polym Sci.**, series A, v.43, n. 11, p.1177-1183, 2001.

103. Folha de Dados disponível em <  
[http://www.braskem.com.br/site/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/produtos\\_e\\_servicos.aspx](http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/produtos_e_servicos.aspx)> acesso em 05 mar 2007.

## ANEXO I

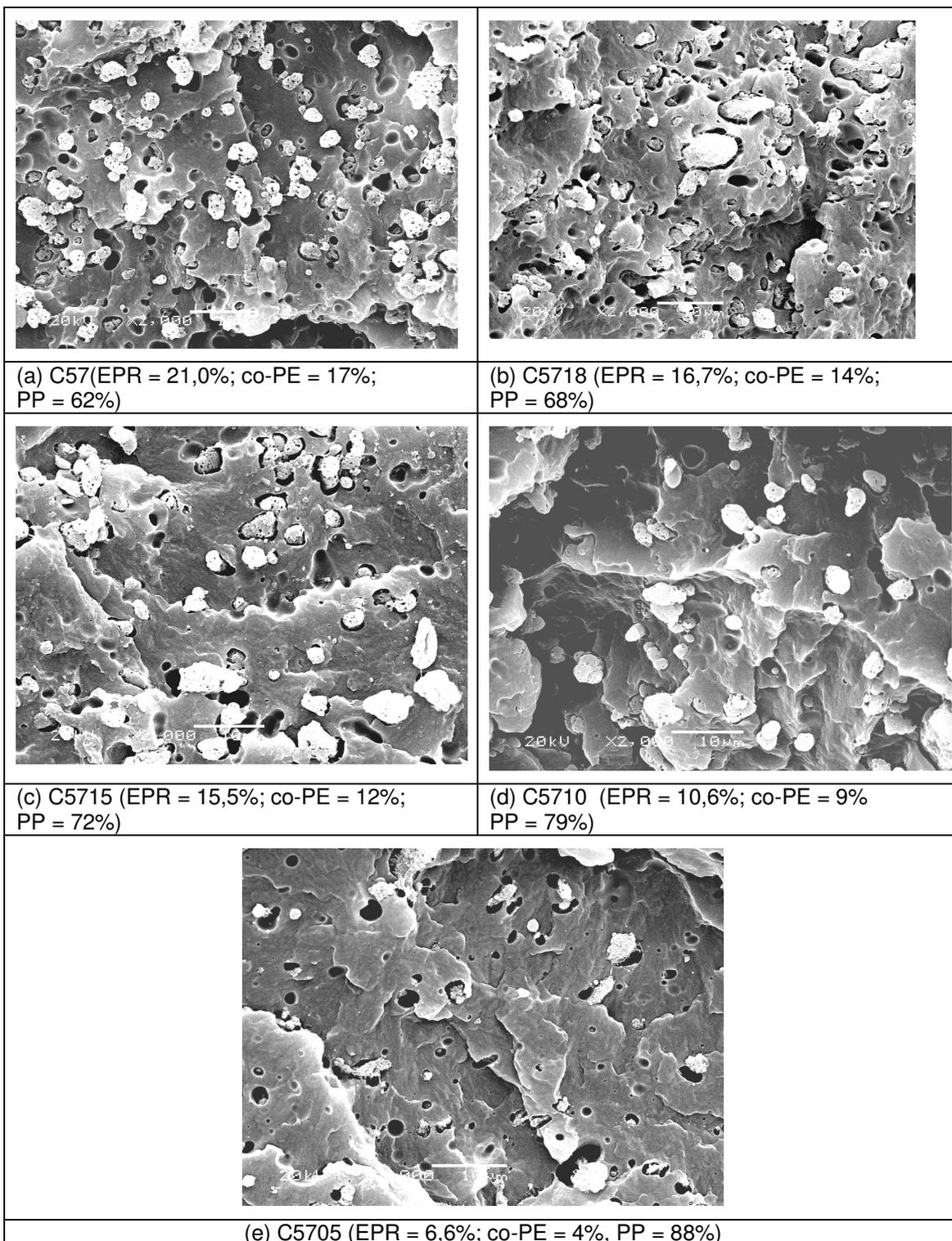
Fotomicrografias das blendas derivadas do copolímero heterofásico C50



Aumento: 2000x.

## ANEXO II

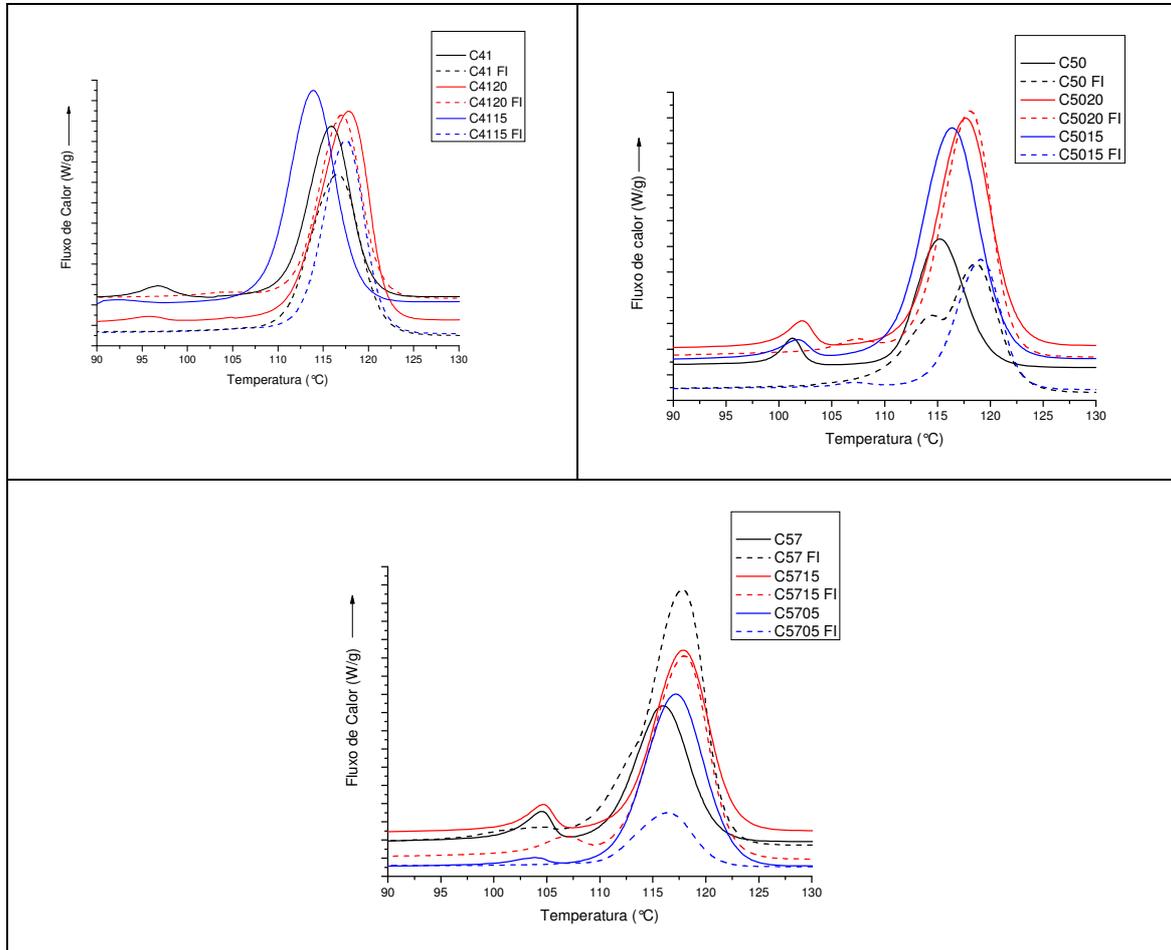
Fotomicrografias das blendas originadas do copolímero heterofásico C57



Aumento: 2000x

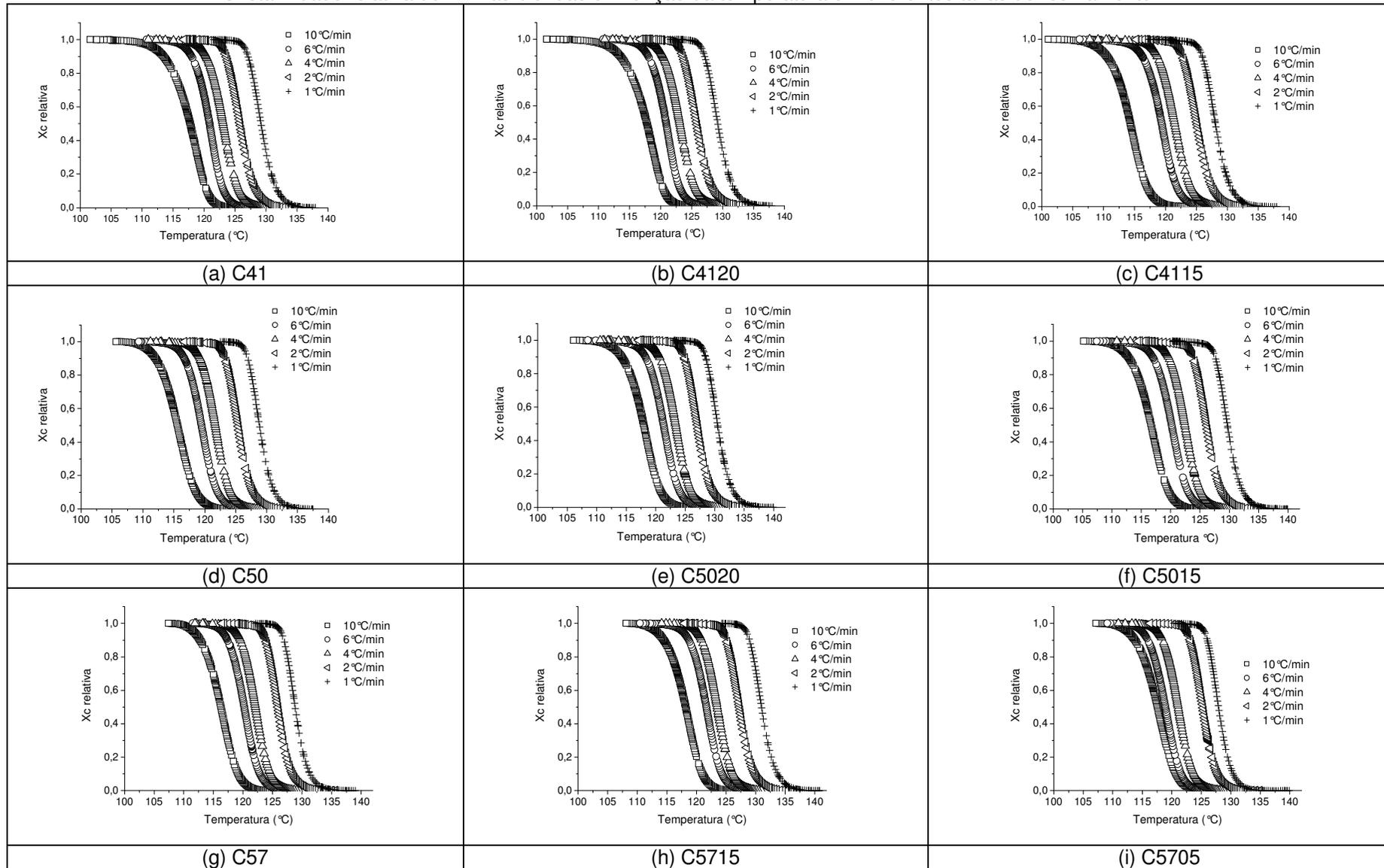
### ANEXO III

Termogramas de cristalização de algumas blendas e de suas frações insolúveis.



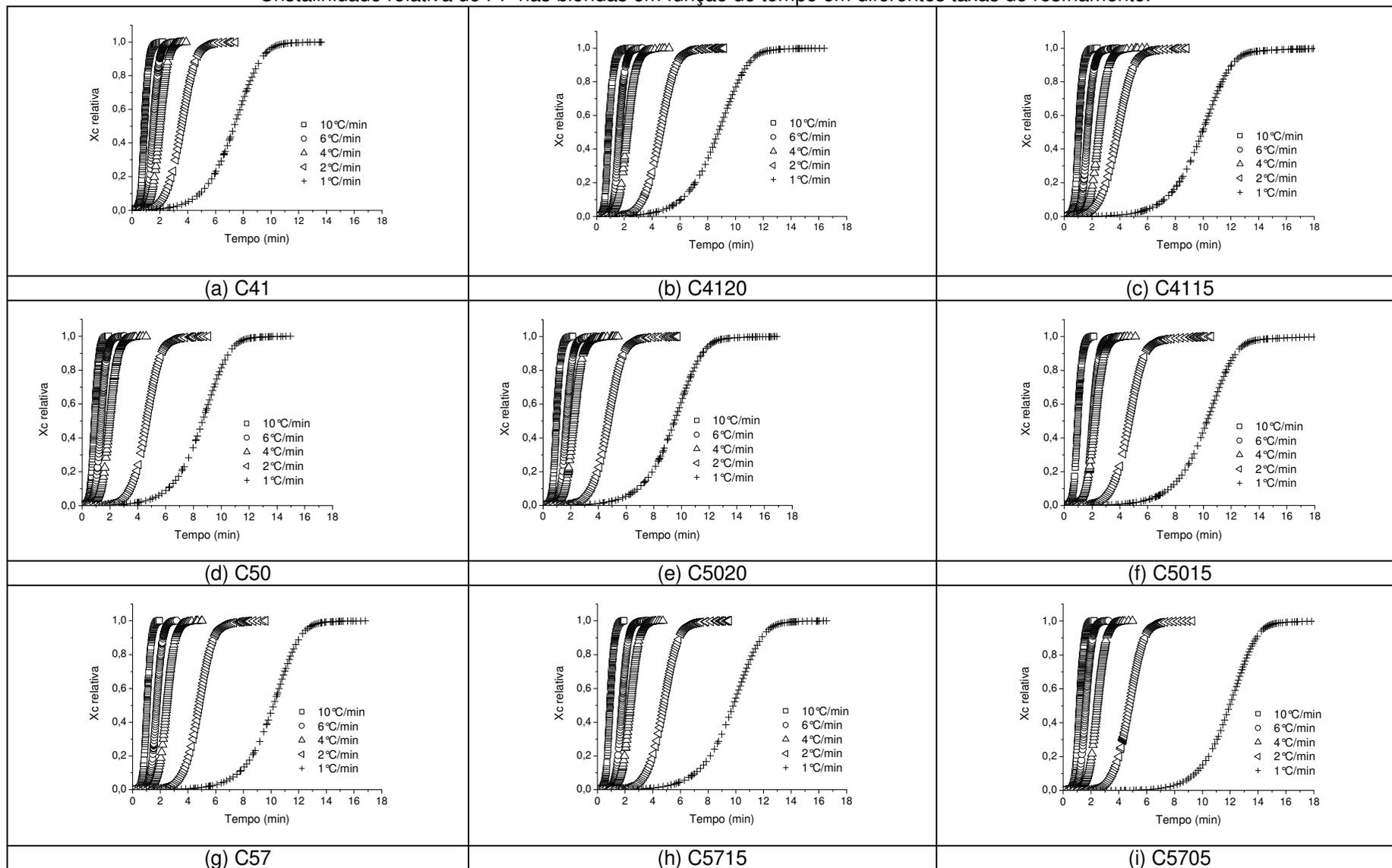
## ANEXO IV

Cristalinidade relativa do PP nas blendas em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamento.



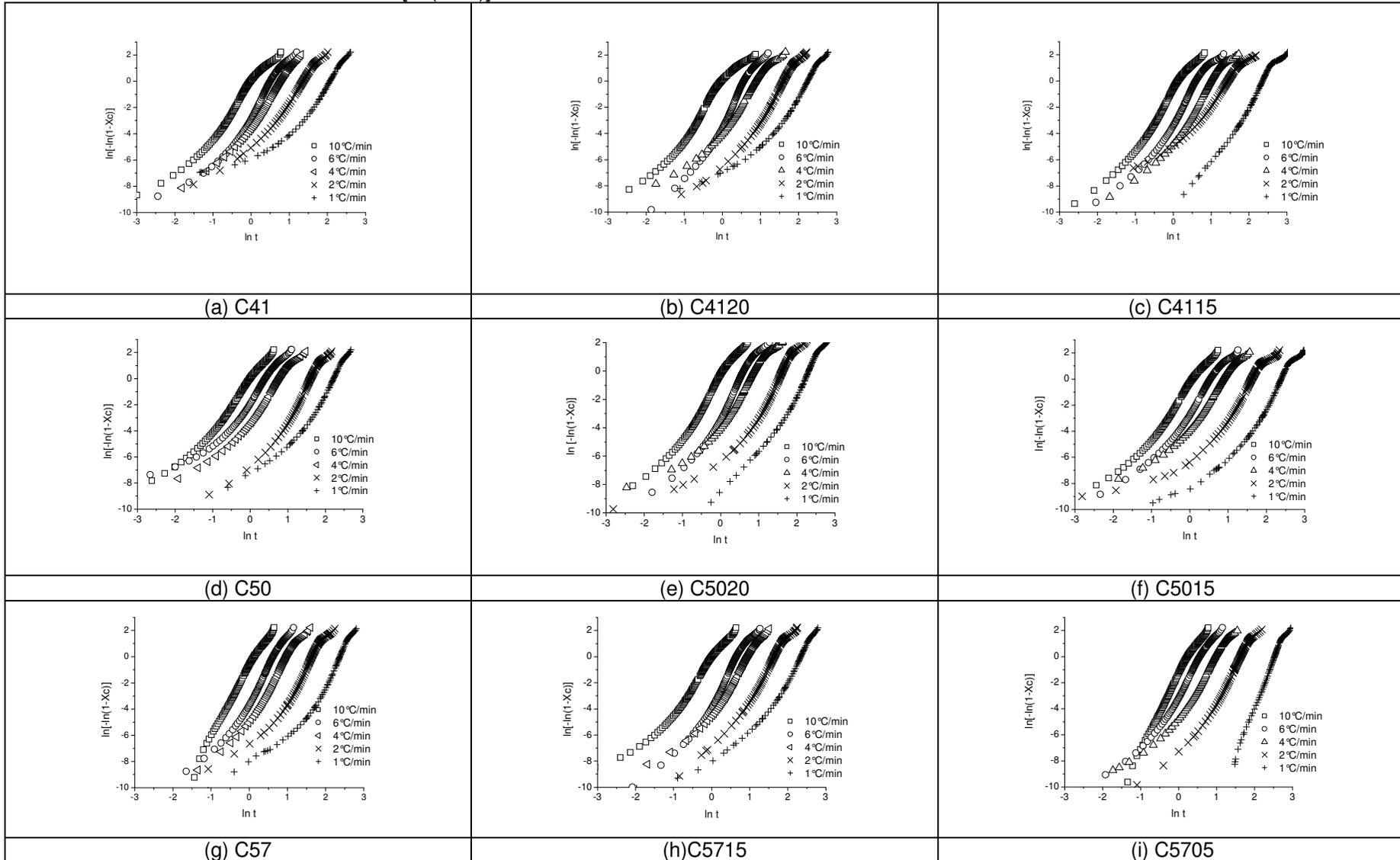
## ANEXO V

Cristalinidade relativa do PP nas blendas em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento.



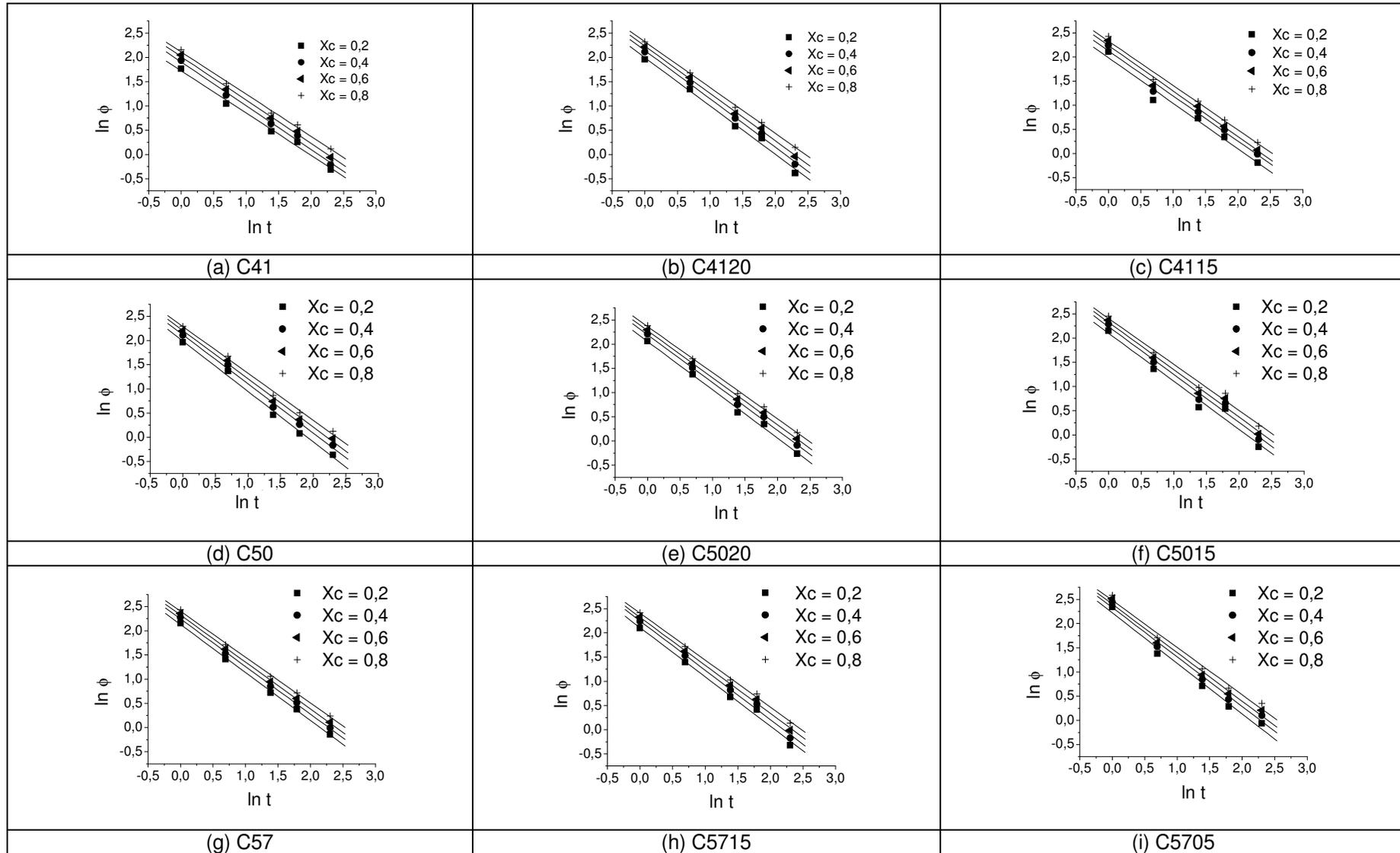
## ANEXO VI

Curvas  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$  do PP nas blendas em diferentes taxas de resfriamento



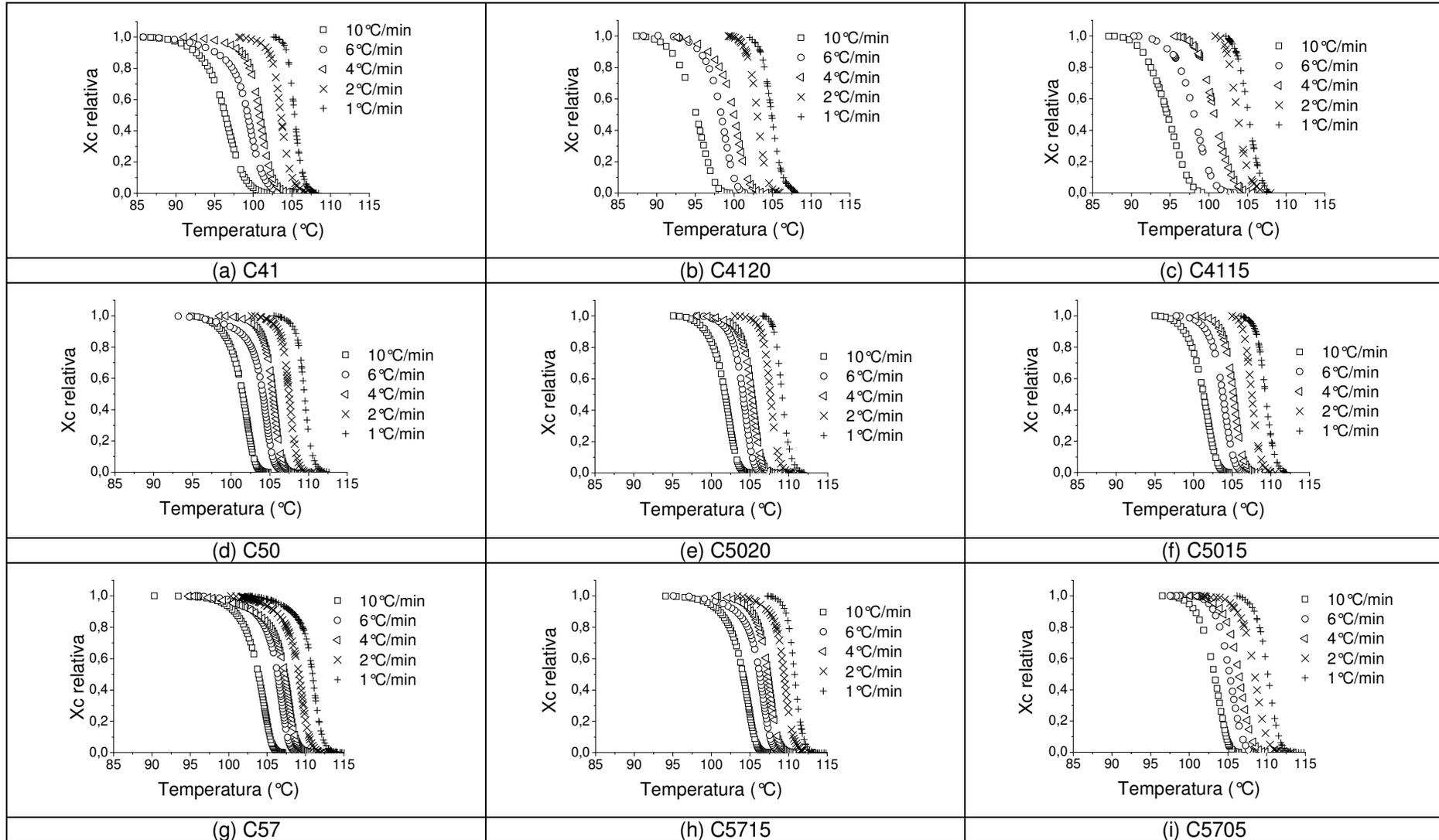
## ANEXO VII

Relação entre  $\ln \phi$  versus  $\ln t$  da equação combinada de Avrami-Ozawa para o PP nas blendas.



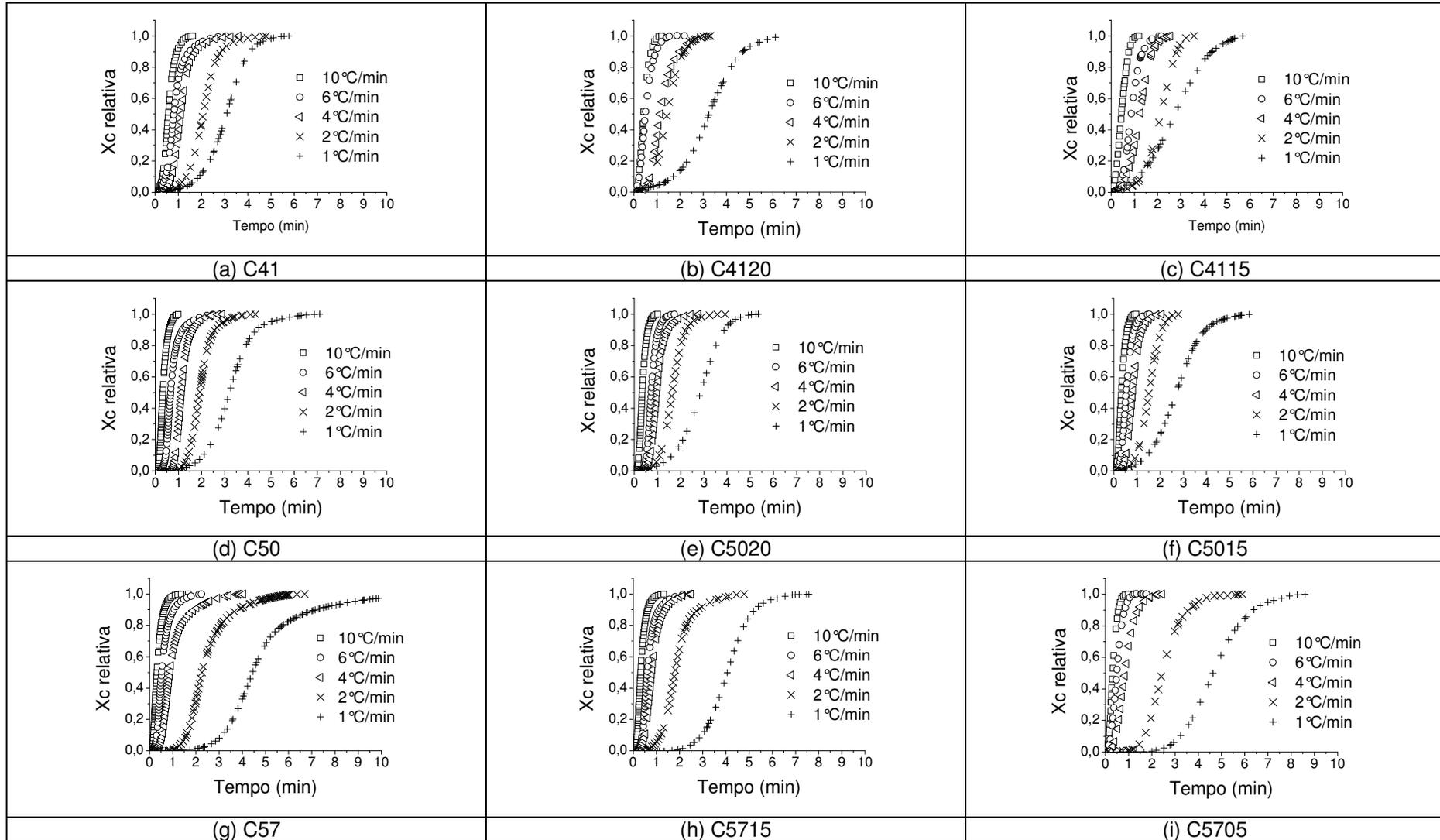
## ANEXO VIII

Cristalinidade relativa do co-PE nas blendas em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamento.



## ANEXO IX

Cristalinidade relativa do co-PE nas blendas em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento.



## ANEXO X

Curvas  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  versus  $\ln t$  do co-PE nas blendas em diferentes taxas de resfriamento

