

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

Blendas de Polipropileno com Elastômeros Termoplásticos tipo SBS e SEBS.

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

Blendas de Polipropileno com Elastômeros Termoplásticos tipo SBS e SEBS.

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Bacharel em Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2004

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Dra. Susana Alcira Liberman

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold - IQ/UFRGS

Profa. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi - IQ/UFRGS

Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda – Braskem S.A.

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

“A mente humana, uma vez deformada por uma nova idéia, jamais recupera suas dimensões originais”

Oliver Wendell Holmes

A meus pais Marlene e Amaury, que são os pilares da minha vida. Com vocês, aprendi o real significado de palavras como amor, carinho, honestidade e perseverança. Amo muito vocês!

Ao meu marido e grande amor Antônio Ricardo, pelo amor, carinho, apoio e compreensão, indispensáveis na minha vida. Te amo muito!

AGRADECIMENTOS

- A profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, por ter me aceito como aluna, acreditado em mim e orientado meu trabalho, sempre com diálogo aberto e franco. Agradeço ainda pelo apoio não profissional, sendo amiga e conselheira valiosa em decisões de natureza diversa;

- A Dra. Susana Liberman pela co-orientação desta dissertação e seu apoio em situações adversas, pelos conselhos, sugestões e críticas construtivas sempre bem vindas;

- A Braskem S. A., pelo fornecimento das matérias primas e por disponibilizar os laboratórios para realização de ensaios nos equipamentos da empresa;

- Ao Prof. Dr. Nilo S.M Cardozo, pela realização da análise de viscosidade complexa dos elastômeros SBS e SEBS.

- Aos verdadeiros pilares da minha vida: meus pais, Amaury e Marlene e meu marido Antônio Ricardo. Agradeço muito por fazerem parte da minha vida.

- Às minhas queridas irmãs, Claudia, Cristiane, Márcia e Andréia, e aos meus grandes amigos, Karen, Paola, Jones, Tatiani e Sandro, que me ajudaram em momentos de tensão e estresse, dando apoio moral e psicológico. Valeu pela força!

- A todos os integrantes do Lapol, professores, colegas da pós-graduação e alunos de iniciação científica, pela convivência amigável, pela troca de idéias, pela palavra de apoio e ânimo em momentos difíceis. Valeu mesmo!

- Ao PPGEM, pela oportunidade na apresentação de trabalhos no VII CBPOL em Minas Gerais

- A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por oportunizar um ensino gratuito e de qualidade tanto em cursos de graduação quanto na pós-graduação.

- A CNPq, por conceder a bolsa de mestrado

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 BLENDA POLIMÉRICAS	5
2.2 MISCIBILIDADE EM BLENDA POLIMÉRICAS.....	9
2.3 BLENDA DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS.....	13
2.4 POLIPROPILENO (PP).....	17
2.4.1 <i>Estrutura molecular e conformação do PP</i>	17
2.4.2 <i>Cristalinidade</i>	20
2.4.3 <i>Copolímeros de Polipropileno</i>	25
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO	27
2.6 ANÁLISE DINÂMICO- MECÂNICA DE POLÍMEROS.....	34
2.7 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPES).....	36
2.7.1 <i>Condições Termodinâmicas para Formação de Domínios</i>	37
2.7.2 <i>Estrutura e Morfologia</i>	39
3 OBJETIVO.....	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 MATÉRIAS PRIMAS	45
4.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA PP/TPE.....	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA PP/TPE	46

4.3.1	<i>Cromatografia de exclusão por tamanho</i>	47
4.3.2	<i>Plastometria</i>	47
4.3.3	<i>Viscosidade complexa</i>	47
4.3.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	48
4.3.5	<i>Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)</i>	49
4.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	49
4.3.7	<i>Ensaio de Tração</i>	49
4.3.8	<i>Módulo de Flexão</i>	50
4.3.9	<i>Resistência ao impacto Izod</i>	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TPE NA FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DO PP.....	54
5.2	COMPORTAMENTO MECÂNICO-DINAMICO DAS BLENDS DE PP/TPE EM FUNÇÃO DO TIPO E TEOR DE TPE	71
5.3	MORFOLOGIA DAS BLENDS PP/TPES E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	79
5.4	BALANÇO ENTRE RESISTÊNCIA AO IMPACTO E RIGIDEZ DAS BLENDS PP/TPE	83
5.5	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO DAS BLENDS PP/TPE	96
5.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
6	CONCLUSÕES	106
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fatores que contribuem para as propriedades finais de uma blenda [13]	6
Figura 2: Blenda polimérica com morfologia dispersa: a) Domínios esféricos de (PC/ABS) [15] e b) domínios alongados de (HPDE/EVA) [17].	7
Figura 3: Blenda polimérica com morfologia estratificada (PC/ABS) [15].	8
Figura 4: Blenda Polimérica com morfologia co-contínua com PP com a) 20, b) 40 e c) 60% de SEBS [10].	9
Figura 5: Representação da morfologia de blendas poliméricas. Sistemas a) miscível b) parcialmente miscível e c) imiscível. [21].	11
Figura 6: Tipos de morfologia exibidos pelo HIPS: a) tipo salame e b) esférica [40]	13
Figura 7: Morfologia de blendas de PP com: a)20% e b) 40%EPDM [54].	15
Figura 8: Morfologia de uma blenda PP/EPR obtida “in situ”, comumente chamada de copolímeros heterofásicos [77]	15
Figura 9: Estereoisômeros do polipropileno. Configurações a) atática, b) sindiotática, c) isotática, d) isobloco e e) estereobloco	18
Figura 10: Conformação helicoidal do polipropileno vista a) lateral e b) superior	19
Figura 11: Representação de uma lamela formada pela justaposição de cadeias de polipropileno isotático [34].....	20
Figura 12: Formação de esferulitos de PP a partir lamelas do estado fundido.[63]	21
Figura 13: Variação da Resistência ao Impacto com a Temperatura conforme o teor de EPR na blenda PP/EPR. [79]......	27
Figura 14: Representação esquemática de uma curva de tensão-deformação para um polímero semicristalino, com a representação dos contornos do corpo de prova durante vários estágios do processo de deformação. [63].....	29
Figura 15: Efeito da taxa de deformação (velocidade de deformação em mm/min) nas curvas de tensão-deformação de um polímero epóxi [68]......	29
Figura 16: Módulo de flexão versus a resistência ao impacto de alguns grades comerciais de polipropileno. [79]	31
Figura 17: Desenhos esquemáticos de a) fendilhamento mostrando microvazios e pontes fibrilares e b) fendilhamento de uma trinca [35]	32
Figura 18: Modelo esquemático dos processos de cavitação em três estágios a) cavitação simples e b) cavitação múltipla [8].	33
Figura 19: Curva de DMA de uma blenda investigada neste trabalho de um copolímero de propileno-etileno com SBS (PPRN/SBS), contendo as curvas de módulo de armazenamento E', módulo de perda E" e tan Delta.	34
Figura 20: Representação da morfologia de copolímeros em bloco, onde a fase rígida encontra-se dispersa na fase contínua elastomérica.....	39
Figura 21: Morfologia dos copolímeros em bloco em função da composição relativa [54]......	40

Figura 22: Estrutura química do copolímero em Bloco tipo SBS	41
Figura 23: Estrutura química do copolímero em Bloco tipo SEBS	42
Figura 24: Fotografia da extrusora de rosca simples Oryzon com cinco diferentes zonas de aquecimento	46
Figura 25: Variação da viscosidade complexa a 200°C com a frequência de cisalhamento do PP-H, PP-R e PP-RN e dos elastômeros SBS e SEBS.....	52
Figura 26: Curvas endotérmicas de DSC do PP-H e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS.....	56
Figura 27: Curvas endotérmicas de DSC do PP-R e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS.....	57
Figura 28: Curvas endotérmicas de DSC do PP-RN e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS.....	58
Figura 29: Curvas exotérmicas de DSC do PP-H, PP-R e PP-RN puros.	61
Figura 30: Curvas exotérmicas do PP-H e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS	62
Figura 31: Curvas exotérmicas do PP-R e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS	64
Figura 32: Curvas exotérmicas do PP-RN e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS.....	65
Figura 33: Variação da cristalinidade do PP na blenda versus o percentual de TPE a) PP-H ; b) PP-R e c) PP-RN.	69
Figura 34: Curvas de módulo de perda dos elastômeros SBS e SEBS desde a região de transição β até a temperatura ambiente.....	72
Figura 35: Curvas do módulo de perda E'' das blendas de PP/SBS. a) PP-H e b) PP-R....	74
Figura 36: Curvas do módulo de perda E'' das blendas PP/SEBS. a) PP-H e b) PP-R.....	77
Figura 37: Morfologia das blendas de PP com 30% de TPE (3000X): (a) PP-H/SEBS (b) PP-H/SBS (c) PP-R/SEBS (d) PP-R/SBS (e) PP-RN/SEBS (f) PP-RN/SBS.....	81
Figura 38: Variação da resistência ao impacto das blendas PP-H/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).	86
Figura 39: Variação da resistência ao impacto das blendas PP-R/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).	88
Figura 40: Resistência ao impacto das blendas PP-RN/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).....	90
Figura 41: Variação do módulo de elasticidade em Flexão das blendas PP/TPE em função da quantidade de TPE	93
Figura 42: Gráfico comparativo entre a resistência ao impacto a 0°C (barras) e o módulo de elasticidade em flexão das blendas PP-H/TPE (a) e PP-R/TPE (b).....	95
Figura 43: Curvas de tensão-deformação do PP-H com SBS e SEBS.....	97
Figura 44: Curvas de tensão-deformação do PP-R com a) SBS e b) SEBS.	99
Figura 45: Curvas de tensão deformação do PP-RN com a) SBS e b) SEBS.....	100
Figura 46: Variação do alongamento na ruptura e do módulo de Young das blendas de PP-H e PP-R em função do teor de SEBS (a) e SBS (b).....	103

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Influência do tipo e teor de um agente nucleante adicionado no polipropileno [59].....	23
Tabela 2: Parâmetro de Solubilidade (δ) de alguns polímeros [84].	38
Tabela 3: Valores de massa molar (M_w), polidispersão (M_w/M_n) índice de fluidez e viscosidade complexa (η^*) a 0,1 Hz polipropilenos e dos TPES.....	53
Tabela 4: Temperaturas de cristalização e fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos polipropilenos e de suas blendas com TPE.	60
Tabela 5: Temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas de PP com SBS. ...	75
Tabela 6: Temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas com SEBS.....	78
Tabela 7: Tamanho médio de partícula dos domínios de TPE nas blendas com PP.....	83
Tabela 8: Módulo de flexão e a resistência ao impacto a 23°C e 0°C dos polipropilenos (PP-H, PP-R e PP-RN) e suas blendas com TPE.	92
Tabela 9: Propriedades mecânicas de tração do PP-H, PP-R e PP-RN e de suas blendas com TPE.....	101

Lista de Abreviaturas e Símbolos

α - Forma cristalina do polipropileno

ABS – Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

AgNu – Agente nucleante

β - Forma cristalina do polipropileno

DBS- Dibenzilideno sorbitol

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

γ - Forma cristalina do polipropileno

δ_i – Parâmetro de solubilidade do polímero i

DMA – Análise Mecânico-Dinâmica

E' - Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

EBR - Borracha de etileno-butileno

EPDM – Copolímero de etileno-co-propileno-co-dieno

EPR – Borracha de etileno-propileno

EVA – Copolímero de Etileno Acetato de Vinila

ΔG_{mist} - Energia livre de mistura de Gibbs

ΔH_{mist} =Entalpia de mistura

HIPS – Poliestireno de alto impacto

ΔH_m – Entalpia de fusão

\overline{M}_n – Massa molar numérica média

\overline{M}_w – Massa molar ponderal

MWD - Índice de polidispersão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

η^* - Viscosidade complexa

PA 6,6 – Poliamida 6,6

PA 6 – Poliamida 6

PB - Polibutadieno

PC – Policarbonato

PCTD – Poli(ciclohexano-1,4-dimetanol)-tereftalato

PEAD – Polietileno de alta densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PI – Poliisopreno

PIB – Poli-iso-butileno

PP- Polipropileno

i-PP – Polipropileno isotático

s-PP – Polipropileno sindiotático

PPE – Poli(3,5-dimetilfenileno éter)

PP-g-PS – PP graftizado com PS

PP-H – Homopolímero de polipropileno isotático

PP-R – Copolímero aleatório de propileno-etileno

PP-RN – Copolímero aleatório de propileno-etileno com agente nucleante

PS – Poliestireno

SBS - Copolímero de estireno-b-butadieno-b-estireno

SBR — Borracha de estireno-co-butadieno

SEBS- Copolímero de estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno

SEBS-MA - SEBS graftizado com anidrido malêico

SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho

SEP- Copolímero de estireno-b-etileno-co-propeno

ΔS_{mist} = Entropia de mistura

$\delta = \tan \delta$ – Razão entre E''/E'

T_c – Temperatura de cristalização

T_m – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

TPES – Elastômeros Termoplásticos

Transição α - Primeiro pico de transição

Transição β - Segundo pico de transição

Transição γ - Terceiro pico de transição

$\chi_{1,2}$ = Parâmetro de interação dos componentes 1 e 2

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas blendas de polipropileno (PP) com elastômeros termoplásticos (TPE) tipo SBS (poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno) e tipo SEBS (poliestireno-bloco-poli(etileno-co-butileno)-bloco-poliestireno) a fim de se avaliar a influência do tipo e concentração de elastômero nas propriedades do polímero final. Foram utilizados como matrizes de polipropileno um homopolímero (PP-H) e um copolímero aleatório de propileno-co-etileno (PP-R). A fim de avaliar o efeito da presença de um agente nucleante na matriz PP-R, algumas blendas de PP-R/TPE foram preparadas utilizando-se dibenzilideno sorbitol (DBS). Os resultados mostraram que o TPE teve efeito nucleante na cristalização do PP, aumentando a temperatura de cristalização (T_c) e estreitando o pico de fusão, sendo que o SBS teve um maior efeito do que o SEBS em ambas matrizes, resultando em maiores valores de T_c . Embora o efeito de nucleação possa mudar a cristalinidade da matriz na blenda, as propriedades mecânicas foram mais suscetíveis às alterações na morfologia ou dispersão do TPE nas matrizes de PP. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as morfologias das blendas com TPE apresentaram-se diferenciadas, dependendo do tipo e principalmente da quantidade adicionada de TPE em cada matriz. Na matriz PP-H observou-se um maior número de domínios de TPE do que nas matrizes PP-R e PP-RN. O tamanho médio dos domínios elastoméricos nas blendas PP/SEBS foram menores e mais bem dispersos do que nas blendas PP/SBS, resultando em um material com melhor resistência ao impacto à baixa temperatura. Ensaio de tensão-deformação mostraram que a adição dos TPES diminui a tensão no escoamento e o módulo de Young para todas matrizes, aumentando o alongamento na ruptura de forma mais significativa no caso das blendas PP-R/TPE. Ambos TPES tiveram igual influência nas propriedades de tração, especialmente com a matriz PP-R, mostrando que ambos elastômeros podem ser usados como modificadores de impacto, em diferentes formulações que atendam aplicações específicas de mercado.

ABSTRACT

Blends of polypropylene and thermoplastic elastomers as SBS (styrene-butadiene-styrene) and SEBS (styrene-ethylene/butylene-styrene) block copolymers were carried out to evaluate the elastomer type and concentration influence on the polymer properties. Polypropylene homopolymer (PP-H) and poly(propylene-co-ethylene) (PP-R) were evaluated as the PP matrix. Was also evaluated the effect of a nucleant addition into the random polypropylene matrix, by using dibenzylidene sorbitol. Results showed that TPES had acted as a nucleation agent rising the crystallization temperature (T_c), and SBS was more effective than SEBS. Although TPE addition had changed matrix crystallinity, their effect on impact resistance is more significant, due to the TPE morphology dispersion in the PP matrix. SEM studies showed that TPE blends morphology depending on TPE type and quantity on the matrix. PP-H showed more domains than the PP-R matrix with and without nucleant agent, despite of TPE type. Rubbery domains on PP/SEBS blends were smaller and better dispersed than PP/SBS ones, resulting in a material with better improvement on Izod Impact resistance at 0°C , due to their more appropriated morphology. Strain-stress measurements showed that TPE addition causes lowering in yield stress and in Young modulus for all blends, with a significant gain in strain deformation especially for PP-R/TPE blends. SBS and SEBS addition had mechanical properties modification at the same extent at room temperature, where SEBS had better performance especially for low temperature application. Both elastomers can be used as impact modifiers, where specific formulations can be done in order to achieve different balance properties, manufacturing articles for a specific application.

1 INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de novos materiais, buscando atender uma demanda de mercado de produtos com propriedades diferenciadas em relação aos convencionais para aplicações cada vez mais específicas. Devido ao baixo custo e boa processabilidade, os polímeros têm tido espaço garantido no desenvolvimento de novos materiais para aplicações inovadoras.

O polipropileno é um dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação do plástico, pois associa um relativo baixo custo com facilidade de processamento, tendo sido utilizado em várias áreas, como na indústria automotiva, no mercado de embalagens e recipientes de uso geral.

O Polipropileno isotático (i-PP) foi produzido primeiramente por Giulio Natta em 1954, sendo um produto que apresentou propriedades diferenciadas daqueles até então utilizados. Grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento na área de catálise e de processos de produção levaram a produção do polipropileno isotático comercial com alto índice de isotaticidade logo após três anos de sua descoberta. Atualmente, é um dos polímeros de *commodity* mais amplamente usados.

O i-PP é um homopolímero de propileno que devido a sua conformação apresenta alto grau de empacotamento de suas cadeias, resultando em um material com alta cristalinidade e com temperatura de fusão em torno de 165°C. Como conseqüência, os produtos manufaturados são rígidos e opacos. A adição de um agente nucleante no polímero modifica a sua cinética de cristalização, aumentando a transparência do material necessária em algumas aplicações no mercado [1].

Através de variações no processo catalítico e de polimerização, podem-se realizar modificações na estrutura do polipropileno, alterando assim as suas propriedades. Pode-se introduzir na cadeia do polipropileno um comonômero, geralmente etileno, obtendo-se um copolímero randômico de etileno-propileno. Os

copolímeros apresentam menor cristalinidade que o homopolímero, com menor temperatura de fusão e cristalização e maior transparência, devido a variações no tamanho dos cristalitos e maior fração amorfa. Os copolímeros de polipropileno são materiais com maior flexibilidade e maior transparência, propriedades desejáveis em produtos obtidos por termoformagem e injeção, sendo de grande importância comercial [2,3].

As aplicações do polipropileno podem ser estendidas e tem sido economicamente viável misturá-lo com um segundo polímero com características diferenciadas, para obtenção de materiais com combinação desejável de propriedades. A mistura de polipropileno com elastômeros tem por objetivo aumentar a ductilidade e resistência ao impacto do primeiro, ampliando ainda mais a utilização deste no mercado [4-11].

Os elastômeros geralmente usados como modificadores de impacto do PP é o copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR). Esses elastômeros adicionados no PP e vulcanizados formam a classe de TPVs. Quando adicionados ao PP e não vulcanizados estes elastômeros são macios e reduzem a resistência das misturas, portanto somente quantidades limitadas podem ser adicionadas para não causar decréscimo significativo das propriedades das blendas.

O copolímero de etileno-propileno (EPR) também é um elastômero normalmente utilizado como modificador de impacto do polipropileno, podendo ser adicionado pós-reator ou *in situ* no processo de polimerização. O EPR no entanto por ser um elastômero flexível, quando adicionado ao PP provoca um decréscimo no módulo e na tensão no escoamento não desejável [7].

Com o advento dos elastômeros termoplásticos (TPES), estes passaram a ser uma opção interessante em detrimento aos convencionais, sendo possível obter blendas com características diferenciadas, uma vez que os TPES combinam as características de processamento dos termoplásticos com as propriedades mecânicas da borracha. Esses permitem uma maior temperatura de trabalho e maior

resistência a solventes que os elastômeros convencionais. Os TPES são copolímeros em bloco, constituído de um bloco central elastomérico, responsável pela flexibilidade do material e cujos blocos extremos são termoplásticos, responsáveis pela rigidez do material. Assim, os TPES são materiais elastoméricos que apresentam maior rigidez que os elastômeros convencionais, e a adição destes em polímeros termoplásticos como PP permitem então tenacificar os mesmos materiais sem perda significativa de módulo elástico.

Atualmente, são produzidas 800 mil toneladas anuais de polipropileno no Brasil, sendo processadas através dos processos de extrusão, sopro, injeção e termoformagem, gerando um volume expressivo de produtos. As blendas de polipropileno com TPES possibilitam que produtos como embalagens de alimentos, potes para freezer, móveis para piscina, pára-choques e painéis de automóveis tenham características melhoradas, como maior resistência ao impacto à temperatura ambiente e à baixa temperatura.

Nesta dissertação, foi estudado o uso de TPES a base de estireno, onde um copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e um copolímero de estireno-(etileno-co-buteno-1)-estireno (SEBS) foram utilizados como modificadores de propriedade do polipropileno. Utilizou-se tipos diferentes de polipropileno como matrizes, sendo um homopolímero (PP-H) e um copolímero de propileno-co-etileno (PP-R), avaliando-se a influência do tipo e concentração do elastômero nas propriedades do polipropileno. A fim de avaliar a existência de efeitos sinérgicos do TPE com um agente nucleante (AgNu), algumas blendas tiveram dibenzilideno sorbitol adicionado à matriz PP-R, constituindo-se na matriz PP-RN. Os elastômeros termoplásticos tem sido utilizados ultimamente em blendas com polímeros termoplásticos visando melhorar sua tenacidade com pouca perda no valor de modulo elástico.

Assim, foram preparadas blendas de polipropileno com os TPES, visando à obtenção de materiais com um balanço de propriedades diferenciadas, devido às particularidades dos copolímeros em bloco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetidas chamados meros, que são ligados entre si por ligação covalente. Apresentam propriedades físicas singulares, que são dependentes de sua natureza química, sua estrutura molecular e sua massa molar, entre outros fatores.

Muitas vezes, é desejável modificar alguma das características apresentadas pelo polímero, para que este possua propriedades específicas para uma determinada aplicação no mercado. Sendo assim, uma alternativa possível para modificação dessas propriedades seria durante a polimerização, alterando a estrutura molecular do polímero. É possível modificar as propriedades dos polímeros em maior grau inserindo-se um ou mais co-monômeros na cadeia principal, formando os copolímeros. Os diferentes meros da cadeia principal podem ainda formar arranjos randômicos, alternados, em blocos e graftizados, apresentando características diferenciadas.

Cada modificação na estrutura reflete-se nas propriedades finais do polímero e, devido à variedade de aplicações comerciais, são produzidos diversos tipos de polímeros, com diferentes características físicas, químicas, térmicas e reológicas. Muitos polímeros são aditivados com cargas, plastificantes, estabilizadores, corantes ou retardantes de chama para atender as necessidades particulares de um produto final ou técnica de processamento [1].

Os polímeros podem ser classificados segundo seu comportamento mecânico em quatro grandes classes: plásticos rígidos, fibras, plásticos flexíveis e elastômeros. Muitas vezes, é desejável um material que apresente um comportamento intermediário entre os existentes. Assim, torna-se uma alternativa viável a mistura de polímeros de diferente natureza, por representar a oportunidade de combinar as propriedades de seus componentes em um só material, sem a necessidade de sintetizar novos polímeros.

2.1 *Blendas Poliméricas*

Blendas poliméricas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros só exista interação intermolecular. A técnica de mistura de dois ou mais polímeros como possibilidade de obtenção de materiais poliméricos com propriedades diferenciadas tem sido amplamente difundida nos últimos 30 anos por ser uma opção de baixo custo de investimento.

Vários trabalhos científicos e patentes têm sido desenvolvidos em blendas de polímeros termoplásticos com elastômeros com o objetivo de se obter produtos com melhores propriedades mecânicas [4-11]. O maior mercado consumidor deste tipo de material é o setor automotivo, o de embalagens e o de utensílios domésticos [3].

As propriedades das blendas poliméricas são determinadas pela morfologia, tamanho, forma e distribuição dos componentes da blenda. A morfologia resultante da mistura de polímeros depende das propriedades interfaciais e reológicas dos componentes, e freqüentemente das condições de processamento [10 -12].

Os fatores físico-químicos que influenciam as propriedades finais de uma blenda durante a sua manufatura desde a mistura dos polímeros no estado fundido está ilustrado na Figura 1 [13].

Desta forma, as propriedades mecânicas de uma blenda são determinadas não somente pelas propriedades de seus componentes, mas também pela morfologia das fases e adesão interfacial entre estas, ambas importantes do ponto de vista de transferência de tensões no material em sua aplicação final. A morfologia das fases é determinada pela história do processamento na qual a blenda foi submetida, onde fatores como o tipo de misturador, razão de mistura e história térmica são significativas, bem como a reologia dos componentes da blenda e a tensão interfacial entre as fases no estado fundido [10-12].

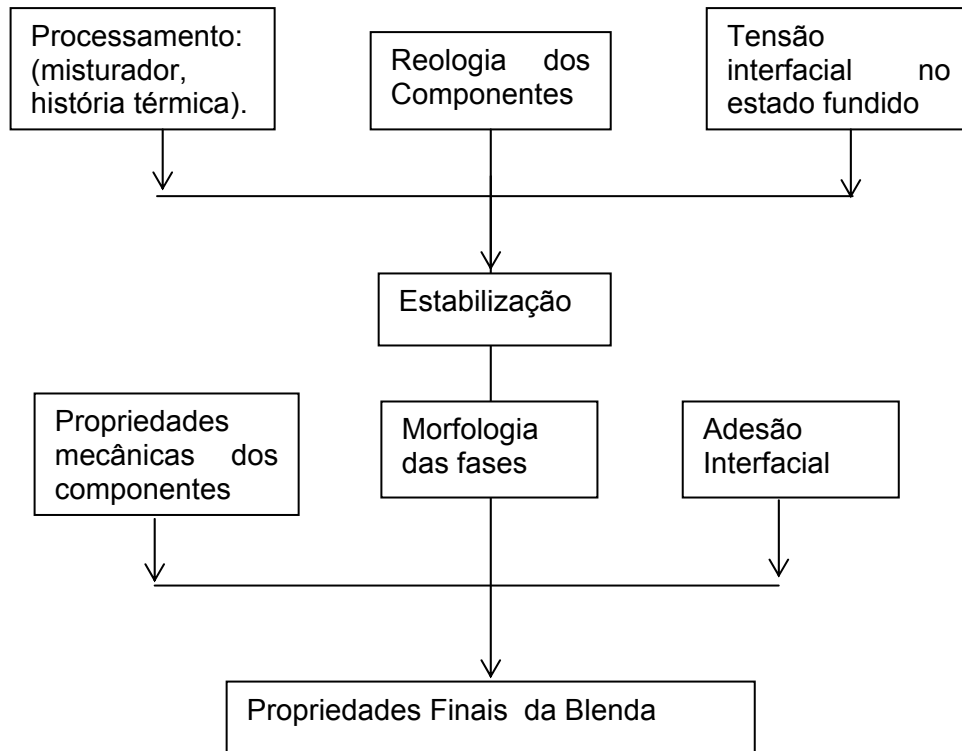


Figura 1: Fatores que contribuem para as propriedades finais de uma blenda [13].

A tensão interfacial é um fator relevante quando se deseja aumentar a tenacidade de um material pela adição de elastômero. Dependendo da dispersão do elastômero na matriz, pode ocorrer a concentração de tensão e enfraquecimento na interface, gerando propriedades mecânicas pobres. Neste caso tem sido comum se melhorar a compatibilidade entre os componentes pela adição de um terceiro componente, conhecido como agente compatibilizante, ou por modificação química dos polímeros *“in situ”*, levando a uma modificação nas interfaces entre os polímeros nas blendas binárias, para *“tailoring”* da estrutura entre as fases, melhorando as propriedades [13,14].

Em alguns casos, a energia interfacial entre dois polímeros não modificados é suficientemente baixa de forma que a dispersão não necessita de agente compatibilizante e pode ser atingida em mistura de polímeros no estado fundido. A mistura de policarbonato (PC) com acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) [15] é um exemplo de um sistema compatível, pois quando misturado no estado fundido, os

componentes ficam bem dispersos com adesão interfacial suficiente a fim de realizar melhora significativa das propriedades [14].

Em geral a morfologia das blendas poliméricas pode apresentar-se de três formas distintas: dispersa, estratificada e co-contínuas [10]. A morfologia dispersa, na qual o componente em menor quantidade forma domínios esféricos na matriz é o tipo mais comum, como os encontrados nas blendas de PC/ABS [15] e em compostos de PA6,6/SEBS-MA com fibra de vidro [16]. Na Figura 2 têm-se exemplos de blendas com morfologia dispersa, sendo uma com domínios esféricos de ABS em blendas com PC (10/90) e a outra com domínios alongados em blendas de HPDE com EVA 70/30 [17].

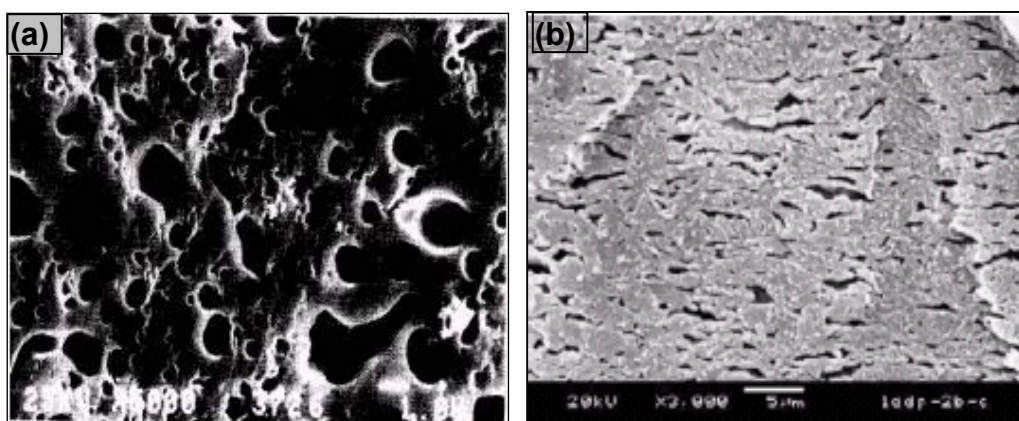


Figura 2: Blenda polimérica com morfologia dispersa: a) Domínios esféricos de (PC/ABS) [15] e b) domínios alongados de (HPDE/EVA) [17].

A morfologia estratificada ou fibrosa é interessante quando se deseja melhorar propriedades de barreira [18], e podem ser obtidas a partir da orientação das cadeias do polímero nos moldes de injeção [15]. A Figura 3 exemplifica o aspecto de uma morfologia estratificada em blendas de (PC/ABS) 60/40 (%p/p).

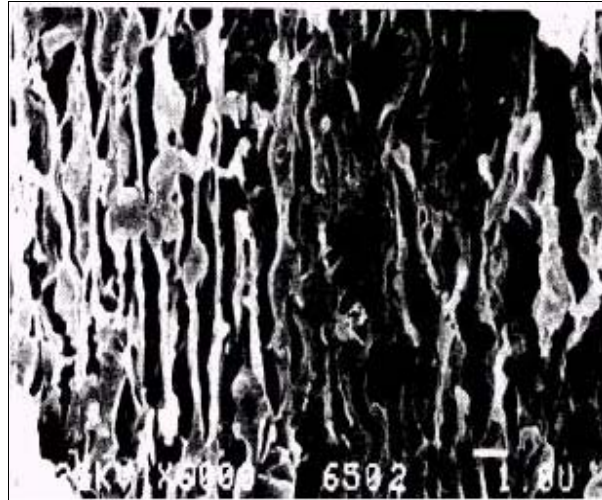


Figura 3: Blenda polimérica com morfologia estratificada (PC/ABS) [15].

A morfologia co-contínua é uma morfologia normalmente observada em blendas de composição equivalente entre os componentes e apresentam estruturas estáveis de forma alongada, cujos domínios não sofrem quebra nem retração, com interconexão entre essas estruturas. São formadas em composições próximas do ponto de inversão de fase, e ambos os componentes contribuem igualmente nas propriedades da blenda em todas as direções. Exemplos de formação de morfologia co-contínua se observa em blendas de PEAD/EVA [17], PE/PS [19] e em blendas de PP/SEBS nas composições de 20-70%SEBS [10]. Teores de SEBS inferiores a 20% apresentam morfologia dispersa, conforme ilustrado na Figura 4.

A maior dificuldade no emprego de blendas poliméricas para aplicações específicas está em adequar fatores como composição da blenda com o processamento, morfologia e adesão entre as fases e obter-se blendas com as propriedades finais desejadas. A correlação entre estes fatores nem sempre é fácil de ser obtida, e deve ser avaliada para cada tipo de mistura polimérica que se deseja utilizar [12, 20].

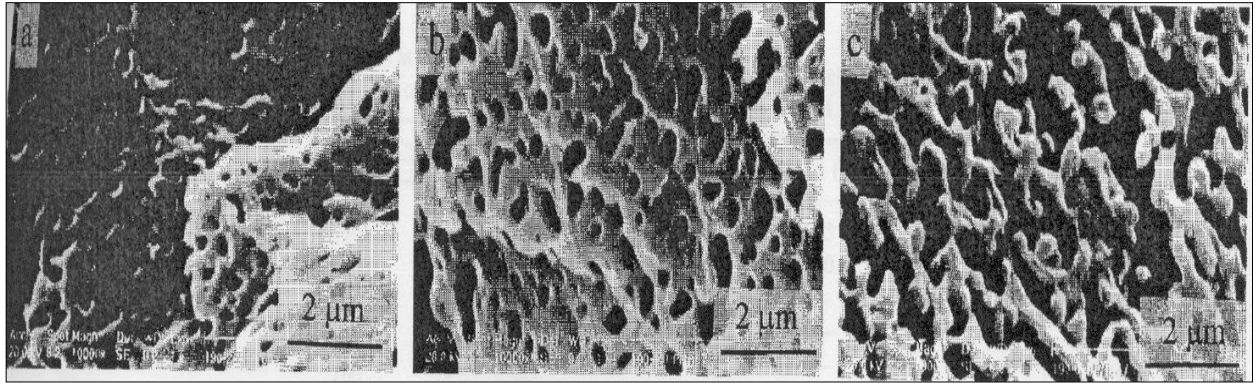


Figura 4: Blenda Polimérica com morfologia co-contínua com PP com a) 20, b) 40 e c) 60% de SEBS [10].

2.2 Miscibilidade em Blendas Poliméricas

A miscibilidade em blendas poliméricas depende de fatores termodinâmicos, e a existência de um estado de equilíbrio no qual os componentes da mistura sejam solúveis um no outro é o que define a miscibilidade. O critério para a miscibilidade entre polímeros é expresso pela equação da energia livre de mistura de Gibbs [21] (ΔG_{mist}), dada pela relação:

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist} \quad (1)$$

onde: ΔH_{mist} é a entalpia de mistura, ΔS_{mist} é a entropia de mistura e T a Temperatura (K) na qual se encontra a mistura.

A condição necessária para que haja miscibilidade é que ΔG_{mist} seja menor que zero e que $\partial^2 G / \partial \phi_i^2$ seja maior do que zero, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. A entropia da mistura (ΔS_{mist}) depende do número de moléculas presentes e está associada ao número de mols do componente i, (n_i) [22] de acordo com a Eq. (2):

$$\frac{\Delta S_{mist}}{R} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \quad (2)$$

onde: R é a constante universal dos gases

Portanto, de acordo com a relação acima, quanto maior a massa molar, menor o número de moléculas, e a entropia do sistema torna-se menor.

Para sistemas poliméricos a variação da entropia de misturas não é significativamente alta e a maior contribuição para a miscibilidade é a influência da entalpia de mistura (ΔH_{mist}) na energia livre. O ΔH_{mist} tende a ser endotérmico e seu valor pode ser obtido por aproximação através do parâmetro de interação (χ_{12}) entre os componentes 1 e 2 através da equação (3) [23]:

$$\chi_{12} = \frac{V_o}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

onde: V_o é o volume molar do solvente e δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade dos polímeros 1 e 2.

Existem duas linhas de raciocínio para explicar a contribuição favorável da ΔH_{mist} no ΔG_{mist} . Na primeira, há de se considerar as interações favoráveis entre os polímeros a serem misturados, mas também devem ser consideradas interações desfavoráveis entre segmentos de cadeia ou blocos diferentes de uma mesma cadeia polimérica. A interação favorável entre cadeias de polímeros diferentes é conhecida, como por exemplo, quando dois polímeros contendo extremidades polares formam ligações intermoleculares tipo dipolo-dipolo [22,23]. Na segunda, considera-se que as interações desfavoráveis entre segmentos de cadeia ou blocos de um mesmo polímero podem facilitar a miscibilidade com outros polímeros. Se um copolímero possui na sua cadeia segmentos de natureza química diferente com uma interação desfavorável entre eles, possivelmente irão favorecer misturas com outros polímeros, minimizando o contato entre seus próprios grupos. Esta abordagem

teórica [24] tem sido utilizada para explicar as janelas de miscibilidade que ocorrem com blendas de copolímeros, que ocorrem numa determinada faixa de composição, cuja expressão da energia livre apresentada na Eq. (1) permite a descrição do fenômeno.

Uma blenda miscível apresenta uma única fase, na qual os segmentos macromoleculares dos componentes estão misturados intimamente; como característica, apresentam uma única transição vítrea. Quando um dos componentes da blenda é um polímero semicristalino, a depressão no ponto de fusão do polímero semicristalino é sinal de miscibilidade, como ocorre em blendas de polipropileno com poliisobutileno e EPDM [25]. Alguns polímeros que quando misturados podem formar blendas totalmente miscíveis, como o policarbonato (PC) e poli(ciclohexano-1,4-dimetanol-tereftalato) (PCTD) [21]. Na Figura 5 tem-se uma representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas no estado sólido de acordo com o seu grau de miscibilidade.

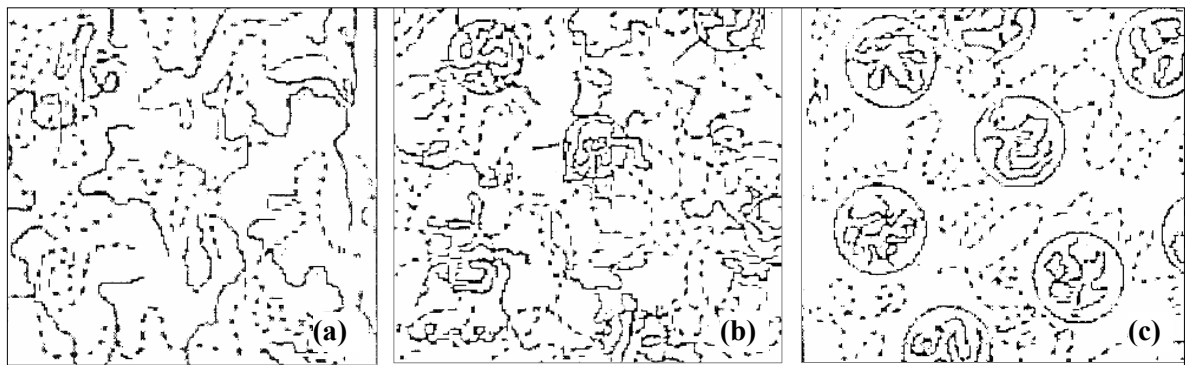


Figura 5: Representação da morfologia de blendas poliméricas. Sistemas a) miscível b) parcialmente miscível e c) imiscível. [21].

A maioria dos polímeros quando misturados são imiscíveis, e os componentes separam-se em duas fases para qualquer temperatura ou composição. Em adição, apresentam morfologia instável e propriedades mecânicas pobres, devido à pouca adesão interfacial entre os polímeros [24]. A interface em sistemas de blendas binárias com mais de uma fase implica na existência de interações de repulsão entre

os componentes. A interface é uma região de alta energia e o sistema tentará reduzir esta energia e conseqüentemente, a área interfacial. Em sistemas imiscíveis, a separação de fase pode levar a um sistema com duas fases compatíveis, onde existe uma boa interação na superfície entre as fases. Esta compatibilidade é observada através da redução da tensão interfacial dos componentes durante as misturas mecânicas, sendo responsável pela morfologia da blenda assumindo importância nas propriedades mecânicas dos polímeros [20,24].

O estudo de meios para aumentar a compatibilidade entre os componentes de uma mistura tem sido feito utilizando-se, por exemplo, copolímeros em bloco ou de enxerto como agente compatibilizante. Blendas de PP/Nylon são compatibilizadas com SBS [26]; compostos de PP/HIPS são compatibilizados com SEBS [27]. A compatibilização de blendas de PP/PS foi objeto de vários estudos. Radojnic [28] utilizou SEP poli(estireno-b-etileno-co-propileno), SEBS, e SBS com compatibilizantes para a blenda PP/PS 70/30%, referindo-se ao SEP como o copolímero testado que causou maior diminuição de tamanho dos domínios dispersos de PS, aumentando a adesão entre as fases. D’Orazio e colaboradores [29] produziram um polímero graftizado PP-g-PS para testar como compatibilizante nas blendas PP/PS, concluindo que a adição de 5 %p/p de PP-g-PS causou maior uniformidade no tamanho dos domínios, com diminuição do tamanho médio da partícula. Xu e Lin [30] realizaram um estudo semelhante, no qual a adição de 10%p/p de PP-g-PS teve um grande efeito compatibilizante na morfologia e nas propriedades mecânicas das blendas de i-PP/i-PS, mostrando a importância da adesão entre as fases de uma blenda não compatível.

Agentes compatibilizantes como copolímeros em bloco, são conhecidos por reduzir a tensão interfacial e, conseqüentemente, aumentar o grau de dispersão nas blendas. A medida da tensão interfacial em sistemas poliméricos é difícil e avaliações através de microscopia eletrônica, raios-X e espalhamento de nêutrons de pequenos ângulos (SANS) têm sido os recursos normalmente utilizados. A quantificação da miscibilidade de sistemas poliméricos tende a ser cada vez mais estudada através do SANS por ser um recurso que calcula o parâmetro de interação (χ_{12}) citado na Eq. (2) desta seção, parâmetro relacionado diretamente com a

entalpia de mistura [31].

2.3 *Blendas de Polipropileno com Elastômeros*

Com o objetivo de aumentar a tenacidade do polipropileno, tem sido utilizada blendas com diferentes tipos de elastômeros [5-11,27-29,32-37]. Os requerimentos básicos para melhorar a resistência ao impacto de plásticos quebradiços foram estabelecidos com o desenvolvimento do HIPS, o poliestireno de alto impacto, formado pela polimerização de estireno na presença de polibutadieno solúvel no monômero, onde é conhecido que partículas de aproximadamente 1 μ m de diâmetro possuem boa adesão à matriz [38]. Os tipos de morfologia do HIPS são encontrados na Figura 6. Blendas de polipropileno com elastômeros seguem considerações similares [39].

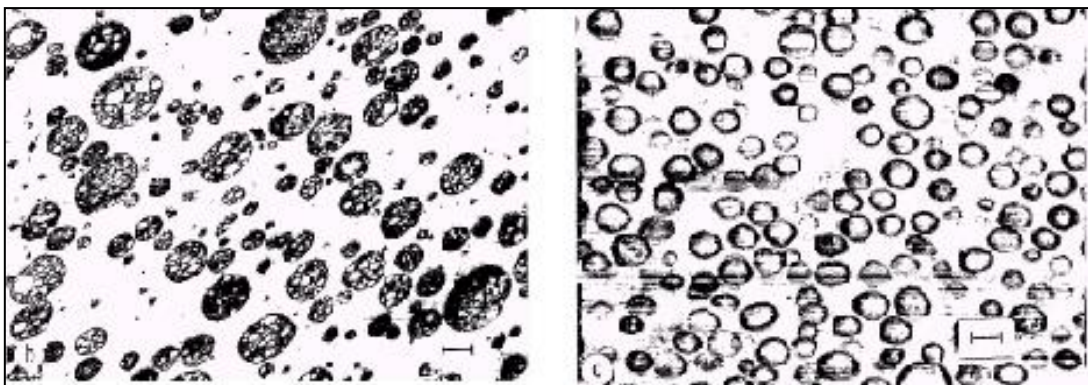


Figura 6: Tipos de morfologia exibidos pelo HIPS: a) tipo salame e b) esférica [40]

Devido às características físico-químicas diferenciadas dos pares de polímeros a serem misturados, blendas de polipropileno com elastômeros são termodinamicamente imiscíveis, exibindo uma morfologia heterofásica. O componente em menor quantidade fica disperso no polímero em maior quantidade e a morfologia de distribuição da fase minoritária na fase majoritária vai depender da composição da blenda, da adesão entre as fases e das propriedades viscoelásticas dos compostos.

A composição da blenda influencia na morfologia devido à existência de situações de miscibilidade entre os componentes para pequenas quantidades de

elastômero adicionadas. Maiores teores de elastômero modificam a morfologia da blenda e alguns estudos mostram que as condições de processamento também modificam a morfologia do material [11,41].

A natureza de adesão entre as fases constituídas é dependente da estrutura química e o peso molecular do tipo de elastômero incorporado. Se o grau de incompatibilidade é alto entre os polímeros misturados, a blenda apresenta baixa adesão entre elas e não apresenta melhora nas propriedades mecânicas [12,24]. A adição de um agente compatibilizante tende a melhorar a adesão entre as fases, pois atua na interface. As blends compatibilizadas em geral apresentam melhor dispersão das fases, trazendo melhoria principalmente nas propriedades mecânicas da mistura.

A morfologia da blenda está diretamente relacionada com as propriedades viscoelásticas dos seus componentes. Quanto mais próxima de um a razão entre as viscosidades dos seus componentes, o elastômero tem distribuição mais homogênea e mais finamente dispersa na matriz [12].

Os elastômeros comumente adicionados ao polipropileno que aumentam a resistência ao impacto do PP são o EPR [6,8, 41-46], EBR [47] e o EPDM [5,7, 48-51]. Mais recentemente, tem-se testado copolímeros de etileno com buteno, hexeno ou octeno [52,53] obtidos por catálise metalocênica, ou copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) [54] como modificadores de impacto.

O EPDM é o elastômero mais adicionado ao PP com aplicação na indústria automobilística [48]. Sua adição origina blends termodinamicamente imiscíveis, com morfologia dispersa, sendo o EPDM o componente em menor quantidade, mas suficiente para melhorar a tenacidade do polipropileno. A Figura 7 ilustra a morfologia de composições de PP com EPDM.

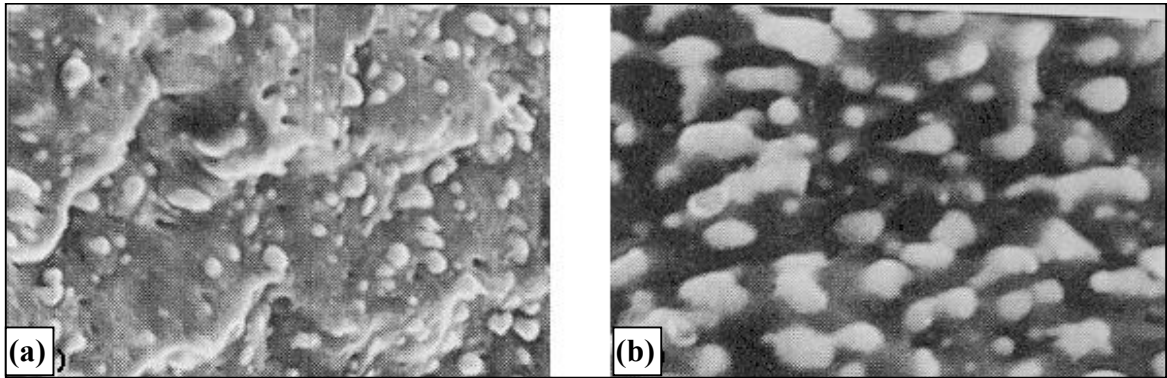


Figura 7: Morfologia de blendas de PP com: a)20% e b) 40%EPDM [55].

Com o desenvolvimento de tecnologia em processos de produção de polímeros, os copolímeros heterofásicos em reator são produzidos através de polimerização seqüencial. Através deste processo, a blenda produzida em reator é composta de uma matriz cristalina de PP com EPR disperso na matriz. Essas blendas produzidas no processo de polimerização são muito utilizadas pelas indústrias de processamento de polímeros. A morfologia típica apresentada pelas blendas PP/EPR está ilustrada na Figura 8.

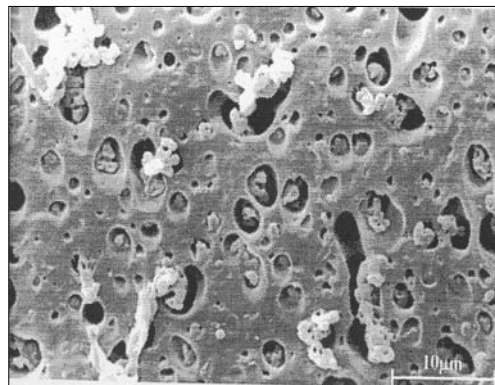


Figura 8: Morfologia de uma blenda PP/EPR obtida “in situ”, comumente chamada de copolímeros heterofásicos [78].

O EPDM e o EPR são elastômeros macios e, quando misturados ao polipropileno, trazem uma redução da rigidez do PP, onde existe uma limitação na quantidade a ser adicionada devido ao decréscimo não desejado da rigidez da blenda.

Com o desenvolvimento da tecnologia de síntese de copolímeros em bloco, diferentes elastômeros termoplásticos foram produzidos. Os copolímeros estirênicos tipo SBS e SEBS são materiais disponíveis no mercado, e a sua mistura com outros polímeros possibilita um balanço de propriedades diferenciado do obtido com os elastômeros convencionais.

Venstra e colaboradores [32] realizaram um estudo de blendas de PP/PS e PELBD/PS com elastômeros termoplásticos sob recozimento, verificando o efeito da viscosidade, tensão interfacial e reticulações físicas sobre a formação de morfologias co-contínuas desses materiais. Observou-se que as morfologias de composição 50%p/p permanecem co-contínuas mesmo sob recozimento, aumentando o tamanho dos domínios. A formação das morfologias co-contínuas depende da tensão interfacial e das viscosidades de ambos componentes, e as reticulações constituem-se em um empecilho para a formação de morfologias co-contínuas.

Gupta e Purwar [33,34,56] estudaram diversas propriedades de blendas de i-PP com SEBS, sendo que o SEBS apresentou melhores propriedades térmicas e de tensão-deformação em relação a outros elastômeros, melhorando a resistência ao impacto do polipropileno principalmente à temperatura ambiente e à -30°C .

Saroop e Mathur [35,36] estudaram blendas de PP e SBS não vulcanizadas e vulcanizadas dinamicamente, comparando suas propriedades mecânicas e térmicas. As propriedades de tensão e de resistência ao impacto são melhoradas com adição de SBS e a vulcanização reticula o elastômero na matriz, melhorando ainda mais as propriedades da blenda.

Plawky e Wenig [57] analisaram a cristalização de blendas de i-PP com PELBD modificada com SEBS através de análise térmica (DTA) e Microscopia Ótica com luz polarizada. Neste caso o SEBS, dependendo da concentração na mistura, aumenta a adesão entre as fases e atua simultaneamente como reforçante.

Stricker e colaboradores [58] realizaram estudo exploratório sobre a influência do tamanho das partículas de SEBS nas propriedades mecânicas de blendas deste com PP, variando-se a massa molar de ambos componentes e determinando valores críticos de tamanho de partícula para transição frágil-dúctil dessas blendas.

Setz e colaboradores [59] avaliaram propriedades mecânicas e morfológicas de blendas de PP com SEBS e SEBS-g-MA, onde foi observado que o SEBS tem melhor adesão interfacial com o i-PP e s-PP, provocando ambos redução do módulo e aumento da resistência ao impacto e alongamento na ruptura.

2.4 Polipropileno (PP)

O polipropileno é uma poliolefina com uma vasta gama de aplicações, favorecida pelo seu baixo custo, facilidade de processamento e possibilidade de modificação. É um termoplástico que tem como característica alta resistência a produtos químicos e à umidade. A facilidade de moldagem tem propiciado seu crescente uso na indústria automobilística, podendo ser reforçado com grande quantidade de cargas e ou elastômeros, modificando suas propriedades originais [3, 60].

2.4.1 Estrutura molecular e conformação do PP

O polipropileno é um polímero semicristalino e apresenta microestruturas diferenciadas dependendo da técnica empregada na sua polimerização. Através da catálise Ziegler-Natta, existem três tipos de microestruturas ou configurações possíveis que o polipropileno pode assumir: isotática, sindiotática e atática [61]. As moléculas de polipropileno isotático (i-PP) apresentam um tipo de regularidade espacial na qual os grupos metílicos laterais situam-se todos no mesmo lado de um plano imaginário ao longo da cadeia polimérica (d ou l). O polipropileno isotático é o principal polímero produzido comercialmente. O polipropileno sindiotático (s-PP) por sua vez resulta da inserção do monômero com configuração alternada ao longo da cadeia polimérica. O polipropileno atático (a-PP) resulta da inserção de monômero

na cadeia sem uma ordem preferencial. Com o desenvolvimento dos catalisadores metalocênicos, as estruturas isobloco e estereobloco também podem ser obtidas para o polipropileno [62]. As configurações possíveis de ser obtidas para o polipropileno estão mostradas esquematicamente na Figura 9.

O polipropileno de maior interesse comercial é obtido através da polimerização por coordenação, utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta, apresentando como características distribuição larga de massas molares e índice de isotaticidade acima de 95%. Os 5% restante da cadeia polimérica são compostos principalmente de cadeias de polipropileno atático.

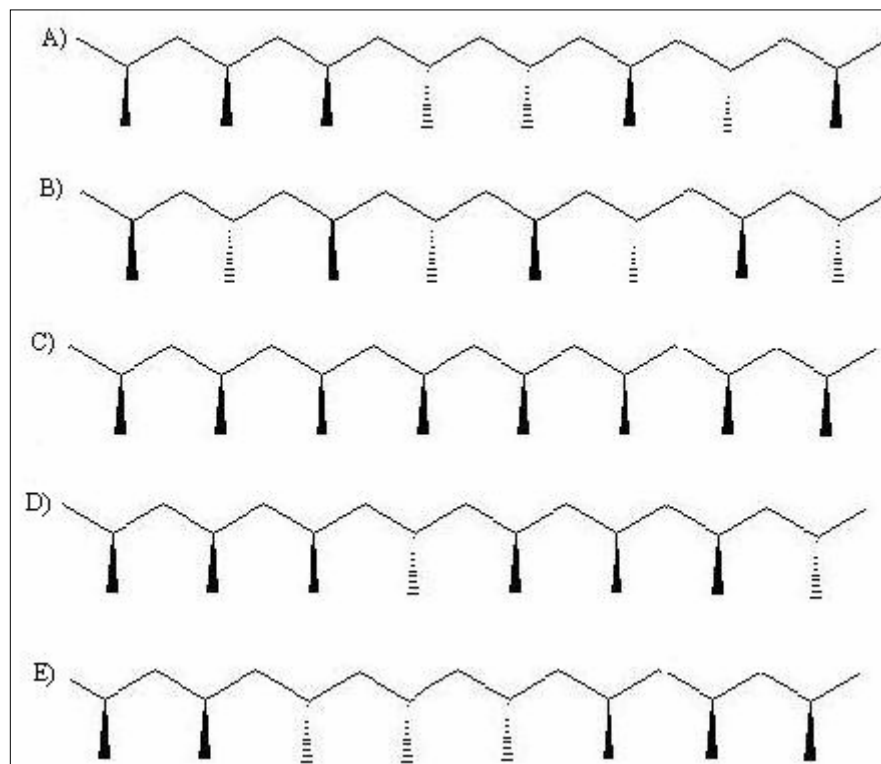


Figura 9: Estereoisômeros do polipropileno. Configurações a) atática, b) sindiotática, c) isotática, d) isobloco e e) estereobloco

No estado cristalino as macromoléculas de polipropileno com configuração isotática (i-PP), devido a presença dos grupos metilas, sofrem rotação ao longo da cadeia assumindo uma estrutura com a conformação estável helicoidal [61] conforme ilustrado na Figura 10. Esta conformação realiza uma volta completa (360°) a cada três unidades monoméricas, com três grupos metilas por passo da hélice (3_1) de maneira que os grupos metílicos laterais ficam o mais afastado possível um dos outros, voltados para o exterior da hélice. A porcentagem de cadeias poliméricas atáticas não se estruturam na forma de hélices, tendo a estrutura muito próxima a um empacotamento aleatório de cadeias amorfas.

O polipropileno apresenta polimorfismo, isto é, no estado cristalino pode existir em diferentes estruturas cristalinas, com diferentes simetrias cristalográficas. Estas formas cristalográficas possuem diferenciação na estrutura da célula unitária, mantendo a conformação das cadeias poliméricas em hélice [63]. O polipropileno isotático pode existir nas seguintes formas cristalinas, α , β e γ . Na forma α a célula unitária é monoclínica, enquanto que a forma β é hexagonal e a forma γ pode apresentar célula unitária triclínica ou ortorrômbica. A forma α é a mais estável termodinamicamente, sendo a estrutura cristalina mais comum na cristalização do polipropileno isotático, sendo descrita a seguir.

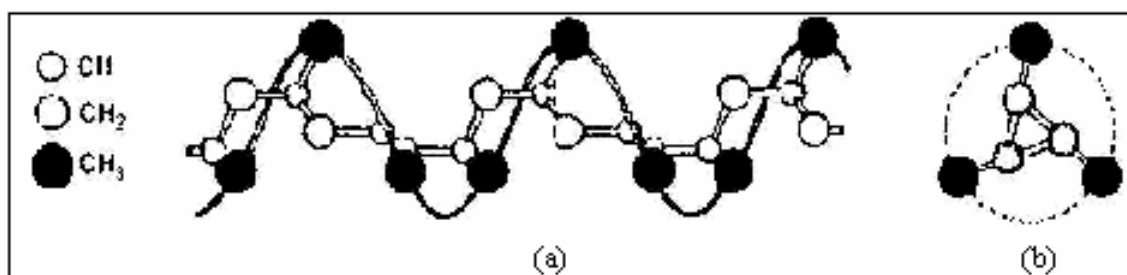


Figura 10: Conformação helicoidal do polipropileno vista a) lateral e b) superior

As cadeias de conformação helicoidal existentes na forma cristalina α do i-PP se doblam de maneira regular no empacotamento e se justapõem gerando estruturas primárias planas denominadas lamelas [63,64], conforme ilustrado na Figura 11.

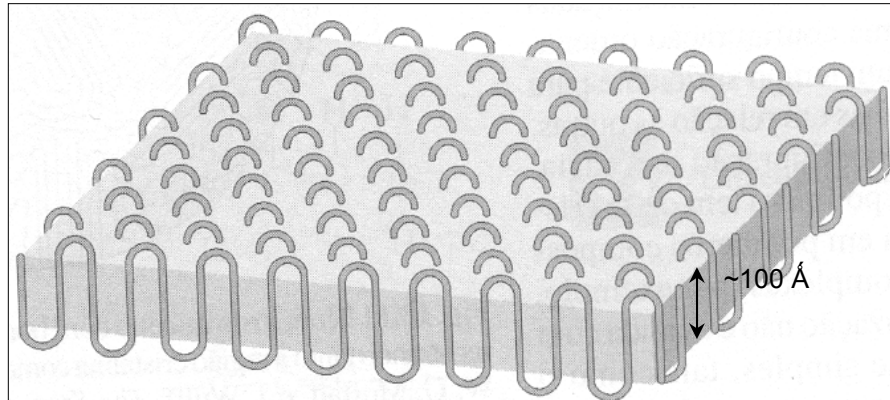


Figura 11: Representação de uma lamela formada pela justaposição de cadeias de polipropileno isotático [34]

2.4.2 Cristalinidade

A temperatura de fusão do cristal está relacionada com espessura de uma lamela pela equação de Thomson-Gibbs [61], disposta na Eq. (4):

$$T_m = T_m^0 \left[\frac{1 - 2 \cdot \sigma_e}{(\Delta H_m^0 \cdot L_p)} \right] \quad (4)$$

onde: T_m = temperatura de fusão do cristal, T_m^0 = temperatura de fusão do cristal sem defeitos de espessura infinita, ΔH_m^0 = entalpia de fusão do cristal de cadeias totalmente estendidas, sem defeitos e σ_e = energia interfacial entre lamelas e região amorfa e L_p = espessura da lamela

Na cristalização a partir do estado fundido, as lamelas crescem a partir de um núcleo de cristalização em todas as direções na forma de feixes, originando estruturas tridimensionais de formato esférico, chamados esferulitos. O crescimento lamelar é inicialmente unidirecional, a partir de um monocristal [64]. A morfologia das

microestruturas lamelares de i-PP foram extensivamente estudadas e correlacionadas com a microestrutura dos esferulitos correspondentes [65-68]. A Figura 12 ilustra esquematicamente o crescimento das lamelas a partir de um núcleo em todas direções levando a formação de um esferulito. A região interlamelar é responsável pela fração amorfa do polímero.

Os esferulitos apresentam diferentes tamanhos e graus de perfeição, e tem o seu volume completamente preenchido com material cristalizado, os cristalitos. A fração amorfa localiza-se na região interlamelar, sendo responsável pela união entre as lamelas. O tamanho final dos esferulitos é uma consequência da razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação, característico do polímero e das condições de cristalização [23].

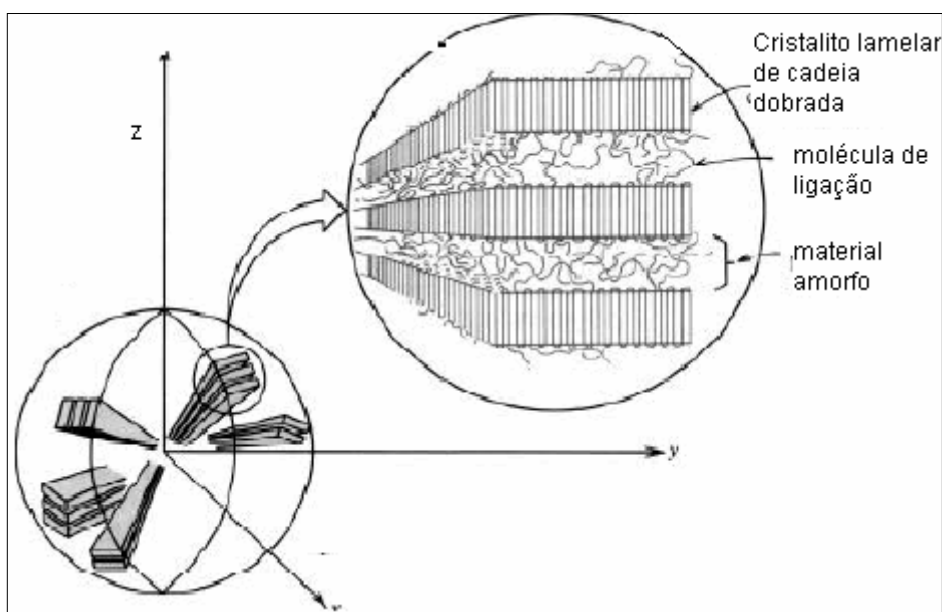


Figura 12: Formação de esferulitos de PP a partir lamelas do estado fundido.[64]

O grau de cristalinidade e as dimensões dos esferulitos afetam de forma direta as características morfológicas do material, que são altamente suscetíveis às condições na qual a cristalização ou solidificação acontece. As características de um artefato ou produto final (mecânicas, óticas e estabilidade dimensional) estão relacionadas com o nível de organização molecular no estado sólido. Assim, a otimização dos processos de transformação para obtenção de artefatos com qualidade superior necessita de uma maior compreensão e modelos para simulação

do processo de cristalização, a fim de se prever as características morfológicas finais.

O processo de cristalização ocorre em temperaturas entre a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea, em uma região de resfriamento metaestável [69]. Nesta condição, predomina o aspecto cinético do processo, pois os núcleos iniciais de cristalização são muito pequenos e fáceis de serem desfeitos. A maioria dos polímeros cristaliza numa faixa de temperatura de aproximadamente 10° abaixo da temperatura de fusão e 30° acima da transição vítrea. Próximo da temperatura de fusão, a taxa de cristalização é muito baixa, uma vez que os núcleos de cristalização se formam e dissociam-se facilmente devido à alta entropia do sistema. Com o abaixamento da temperatura estes se tornam mais estáveis, devido a menor mobilidade de segmentos das cadeias o que favorece a cristalização.

A cristalização do polipropileno pode ser iniciada através da nucleação homogênea e heterogênea [60,69]. A nucleação homogênea é formada através da agregação e orientação espontânea das moléculas no fundido devido às flutuações de temperatura que possibilitam continuamente a formação e desaparecimento dos aglomerados moleculares. A energia necessária para a nucleação é fornecida pelo super-resfriamento, a diferença entre a temperatura de fusão e a de cristalização. A nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois precisa de grandes abaixamentos de temperatura para se atingir a energia de ativação necessária. A nucleação heterogênea é provocada pela presença de partículas de sólidos, tais como aditivos resíduos catalíticos, poeira e ainda regiões ordenadas que não foram destruídas pela fusão atuam como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. Devido a este fato, é usual introduzir substâncias no material que tenham por função atuar como núcleos heterogêneos de cristalização, os chamados agentes nucleantes.

A adição de um agente nucleante modifica a cristalização do PP , gerando um maior número de núcleos formados e um crescimento mais uniforme de cristalitos, aumentando a cristalinidade com diminuição do tamanho dos esferulitos para até

1 μ m [2,67]. Como consequência, as propriedades mecânicas e óticas são modificadas. A redução do tamanho dos esferulitos implica em menor quantidade de luz espalhada, aumentando a transparência e o brilho.

Para um mesmo grau de cristalinidade, a diminuição e homogeneização do tamanho dos esferulitos implicam em um maior número de moléculas de ligação ou “*tie molecules*” com as seguintes consequências nas propriedades mecânicas: maior alongamento, maior módulo de Young e maior resistência ao impacto e resistência tênsil [67]. O tipo e teor de agente nucleante (AgNu) adicionado trazem variações nas propriedades mecânicas do polipropileno. A Tabela 1 mostra algumas propriedades mecânicas do polipropileno sem nucleante e com dois tipos de agente nucleante adicionado [60]. É interessante observar que tanto o AgNu A quanto o AgNu B melhoraram as propriedades mecânicas do PP em relação ao produto puro, mas o nucleante B foi mais efetivo que o nucleante A.

Tabela 1: Influência do tipo e teor de um agente nucleante adicionado no polipropileno [60]

Tipo Nucleante	Sem nucleante	Nucleante A	Nucleante B	
			Aumento do teor de B →	
Resistência Tênsil (Psi)	5220	5440	5500	5640
Elong. no escoamento (%)	5	6	8	5
Módulo (GPa)	2,3	2,4	2,6	2,5
Impacto (Ft.lb/pol)	0,64	0,72	0,90	0,99

O aumento da quantidade de AgNu não é proporcional ao ganho das propriedades mecânicas do material, pois a formulação com maior teor de AgNu B não apresenta uma melhora nos valores das propriedades mecânicas em relação à composição com menor teor adicionado, existindo uma quantidade limite de AgNu a ser adicionado que causa melhora de suas propriedades. A quantidade geralmente utilizada não excede 0,5% p/p de AgNu no PP.

Sterzynsky e colaboradores [2] estudaram os benefícios da adição de um agente nucleante em copolímeros randômicos de propileno, onde foram observadas mudanças na estrutura e conseqüentemente nas propriedades do PP. Foi obtida uma estrutura cristalina mais uniforme, com menor tamanho dos esferulitos, e o PP apresentou maior temperatura de cristalização e maior cristalinidade. Como resultado, produtos obtidos por injeção podem ter diminuição dos ciclos de produção, pois solidificam em temperaturas mais altas, diminuindo o tempo da etapa de resfriamento e apresentam maior estabilidade dimensional dos produtos.

De maneira geral, a cristalização do polipropileno ocorre através da solidificação do material a partir do fundido quando submetido a um gradiente de temperatura. As taxas de resfriamento empregadas influenciam nas propriedades de uma mesma amostra de PP. Utilizando-se baixas taxas de resfriamento, as cadeias de PP isotático dispõem de tempo suficiente para se ordenarem na forma de lamelas e formarem os esferulitos, e a amostra apresenta alta cristalinidade. O uso de taxas maiores de resfriamento, comuns no processamento dos polímeros, modifica a cinética de cristalização, diminuindo a quantidade de cristais formados e gerando uma menor quantidade de material cristalizado.

O estudo da cinética de cristalização dos polímeros é facilitado quando realizado de forma isotérmica. Vários autores estudaram a cinética de cristalização do polipropileno [70-74], realizando simulações da cristalização isotérmica e não isotérmica de polímeros semi-cristalinos baseando-se em modelos matemáticos conhecidos. Os modelos de Avrami [22, 63], Keith e Padden [75] e o de Hoffman [76] são os principais e mais estudados para avaliar a cristalização isotérmica. A teoria de Avrami foi a pioneira na descrição de cristalização, tendo sido originalmente desenvolvida para a área de metalurgia. Na teoria de Keith e Padden a taxa de crescimento dos cristais é avaliada qualitativamente através de dois processos concorrentes: a difusão molecular no polímero fundido até a superfície do cristal e da taxa de nucleação dos cristais. A teoria de Hoffman descreve o movimento de cadeias até a superfície do cristal através de "reptação", segundo a teoria de reptação, e o seu dobramento em lamelas. Conforme o grau de ordem no dobramento e na deposição das cadeias na superfície cristalina em crescimento, são

diferenciados 3 regimes de cristalização.

Dentre os estudos sobre cinética de cristalização do polipropileno, pode-se citar o estudo de Hieber [70], que utiliza a equação de Nakamura para gerar uma relação direta entre as taxas de cristalização de Avrami e Ozawa, comparando informações obtidas por cristalização isotérmica e não isotérmica da cristalização para o i-PP e o PET. Bartczak e Galeski [71] desenvolveram e testaram um método que possibilita estudar a nucleação homogênea na cristalização esferulítica do i-PP e de suas blendas com a-PP. Os resultados obtidos para a nucleação homogênea do iPP estão de acordo com previsões teóricas, ocorrendo uma diminuição da nucleação homogênea nas blendas de i-PP com a-PP.

Ding e Spruiell [72] propuseram uma equação modificada de Avrami para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica desde o início da nucleação até o fim do crescimento dos cristalitos, para poder avaliar a variação da taxa de nucleação com o tempo sob taxas altas de resfriamento. Esta equação possibilita a descrição das características morfológicas da amostra solidificada, avaliando a cristalização pelo número de núcleos por unidade de volume e pela taxa de crescimento dos esferulitos. Coccorullo [73] desenvolveu uma série de experimentos isotérmicos e não-isotérmicos de forma a caracterizar a cinética de cristalização e a morfologia final do i-PP, sob taxas de resfriamento comparáveis às encontradas no processamento, criando um modelo cinético que relacionou características morfológicas finais do PP sólido sob diferentes taxas de resfriamento.

2.4.3 Copolímeros de Polipropileno

Os copolímeros de propileno apresentam uma forma alternativa de modificar as propriedades do polipropileno. A polimerização do propileno com um segundo monômero, normalmente etileno, gera copolímeros que podem ser obtidos com diferentes estruturas e morfologia, exibindo propriedades distintas dependendo do

processo e condições de polimerização realizadas [23].

- Copolimerização randômica [77]: é possível se obter materiais mais flexíveis e com maior transparência através da copolimerização randômica ou estatística de propeno com outra olefina, geralmente etileno. A inclusão de etileno na cadeia de PP produz defeitos cristalinos que dificultam a formação das lamelas durante a cristalização, causando uma redução na espessura das mesmas e a quantidade de cristalitos formados. Este fato resulta num abaixamento da temperatura de fusão, e conseqüentemente aumento da transparência e brilho, desejáveis na confecção de filmes e artigos com melhor aparência.

- Copolímeros não cristalizáveis (EPR): O estudo sobre relação entre estrutura, morfologia e propriedades de copolímeros de propileno-etileno [78] mostrou que os copolímeros randômicos apresentam longos blocos de polipropileno cristalizáveis, separados por unidades isoladas de etileno. Quando se aumenta o teor de etileno, pode-se formar copolímeros com 25 a 30% mol de etileno, modificando suas características estruturais. O comprimento médio dos segmentos polipropilênicos diminui, apresentando segmentos mais curtos de ambos monômeros com elevada alternância, impossibilitando a cristalização dos blocos. Esse copolímero apresenta comportamento elastomérico, sendo denominados de EPR (*Etylene-Propylene Rubber*). A adição de EPR no PP pode aumentar significativamente a resistência ao impacto, dependendo da quantidade adicionada.

-Copolímeros Heterofásicos: é possível se obter um material poliolefínico resistente ao impacto através de polimerização seqüencial. Primeiro, um homopolímero de polipropileno é sintetizado em uma primeira etapa. Em uma segunda etapa, uma mistura de etileno e propileno é copolimerizada no mesmo sistema catalítico, formando a borracha EPR [79]. Através desta técnica, um sistema heterofásico é obtido, consistindo de uma matriz cristalina de polipropileno com um componente amorfo elastomérico disperso nesta. As propriedades de tais materiais dependem da quantidade relativa da fase elastomérica e de sua estrutura molecular, como composição e massa molar [6]. Na Figura 13, observa-se a relação entre o teor de EPR na blenda versus a resistência ao impacto a diferentes temperaturas.

Observa-se que quanto maior a adição de EPR, maior o aumento na resistência ao impacto a baixas temperaturas. A morfologia desses sistemas está ilustrada na Figura 8. [80]

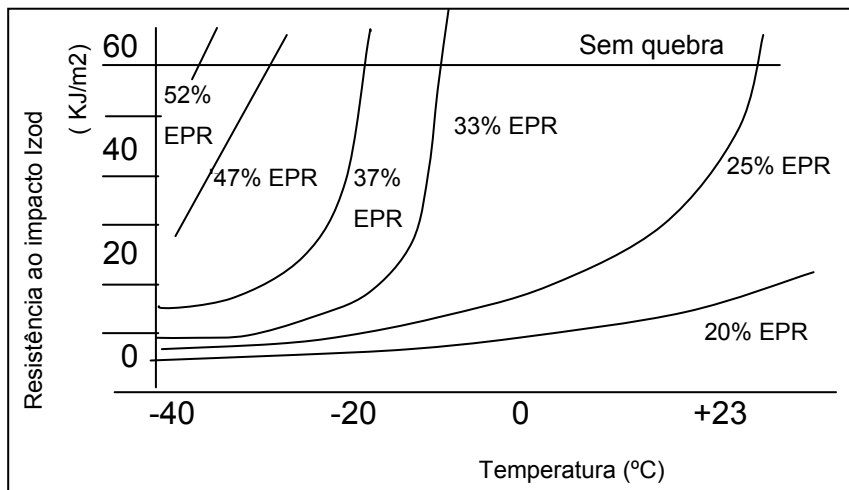


Figura 13: Variação da Resistência ao Impacto com a Temperatura conforme o teor de EPR na blenda PP/EPR. [80].

2.5 Propriedades Mecânicas do Polipropileno

Dentre as propriedades mecânicas do PP, a resistência ao impacto e o comportamento de tensão-deformação merecem destaque dentre os testes de ensaios mecânicos. Os ensaios mecânicos podem ser de curta ou longa duração, onde o ensaio de impacto é considerado de curta duração, pois o PP é submetido a uma solitação em um espaço pequeno de tempo (milissegundos). Já no ensaio de tensão-deformação, a duração da solitação é maior, onde o polímero possui mais tempo para responder a solitação. O ensaio de resistência ao impacto representa a habilidade total de um material em absorver a energia de uma solitação, cuja energia absorvida é a necessária para a quebra de ligações primárias e secundárias [69].

Vários métodos podem ser utilizados para avaliar a resistência ao impacto, onde o principal parâmetro para sua quantificação é a energia de impacto. Métodos de ensaio utilizam o princípio de absorção de energia a partir de uma energia

potencial de um pendulo, como o teste de impacto IZOD ou CHARPY. A diferença entre esses testes é que, na resistência ao impacto Izod a solicitação de impacto do pendulo ocorre em amostras entalhadas de dimensões controladas. A função do entalhe é a de simular uma trinca, comportando-se como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento da energia para a fratura. A fratura se inicia nas vizinhanças da ponta do entalhe, e se propaga através da seção transversal da amostra. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca [69]. O raio da ponta do entalhe influencia na resposta mecânica do material, tendo sido objeto de estudo para blendas de PP/EPDM [81].

Em ensaios de tração, existem dois tipos de fratura: a fratura frágil e a fratura dúctil. Na fratura frágil, ocorre ruptura do material antes deste atingir a deformação plástica, enquanto que na fratura dúctil, a amostra chega a apresentar escoamento e deformação plástica antes de ocorrer a ruptura propriamente dita [69]. No caso de fratura dúctil, a tensão onde ocorre o escoamento (yield point) é mais importante, pois além desse ponto o material polimérico deforma-se irreversivelmente. A Figura 14 ilustra uma curva genérica de tensão-deformação para um polímero semicristalino, com a representação dos contornos do corpo de prova durante vários estágios do processo de deformação [64].

A tenacificação ou mudança de comportamento frágil para dúctil também sofre influência das condições de teste. Pode-se variar a taxa de deformação sobre as curvas de tensão-deformação, influenciando na taxa de escoamento do material. Quanto mais rápido é o movimento de deformação, maior é o módulo. A Figura 15 ilustra as curvas de tensão-deformação de um polímero epóxi de acordo com a taxa de deformação do ensaio [69].

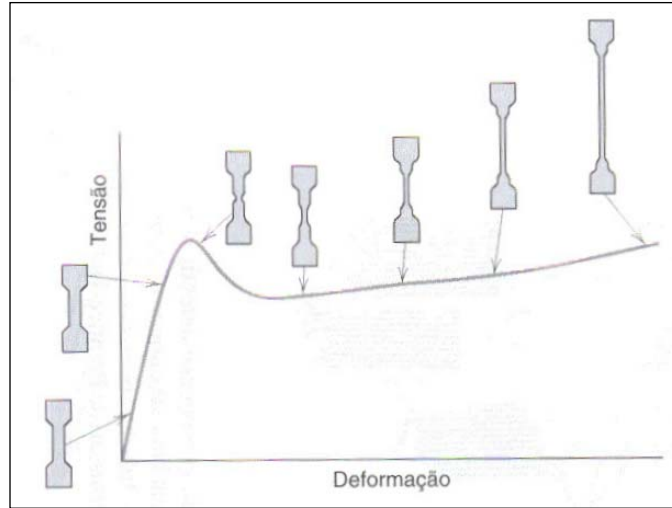


Figura 14: Representação esquemática de uma curva de tensão-deformação para um polímero semicristalino, com a representação dos contornos do corpo de prova durante vários estágios do processo de deformação. [64]

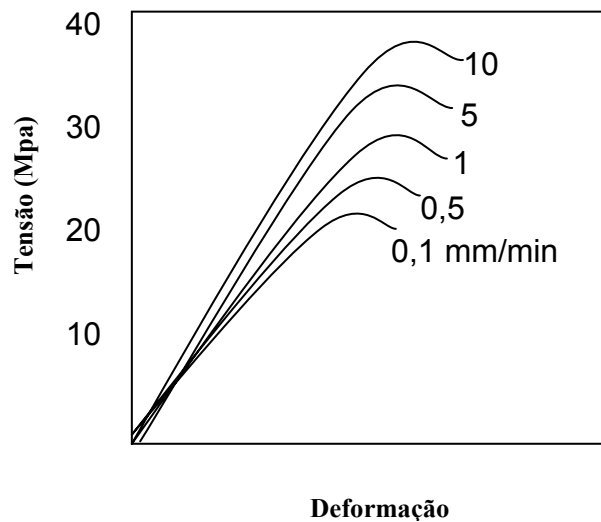


Figura 15: Efeito da taxa de deformação (velocidade de deformação em mm/min) nas curvas de tensão-deformação de um polímero epóxi [69].

O comportamento viscoelástico do polipropileno é responsável por uma fratura frágil nos ensaios de impacto e fratura dúctil nos ensaios de tração, com alongamento na ruptura de 100-700%, dependendo do tipo de PP e das condições de ensaio. Nos ensaios de tração, é proporcionado tempo suficiente para as moléculas e segmentos da fase amorfa relaxarem. A região amorfa é a maior responsável pela capacidade do PP de absorver energia mecânica por deformação elástica e plástica de suas moléculas e segmentos, desde que o ensaio ocorra acima da sua transição vítrea. A deformação elástica tem origem, basicamente na variação de entropia causada pela deformação das moléculas, que, depois de liberada a tensão aplicada, tendem a voltar ao seu estado conformacional mais provável. [23].

O homopolímero de polipropileno isotático apresenta baixa resistência ao impacto devido ao fato de possuir um alto grau de cristalinidade, associado à baixa capacidade da fase amorfa em absorver energia. O copolímero randômico de polipropileno apresenta uma maior habilidade em absorver energia comparativamente ao polipropileno isotático, devido a diminuição da cristalinidade e aumento da fração amorfa [82]. No entanto, ainda que haja uma pequena melhoria na resistência ao impacto, em alguns casos é necessária uma resistência ao impacto ainda maior, sendo necessário tenacificar o polipropileno pela adição de borrachas. A Figura 16 relaciona o módulo de flexão com a resistência ao impacto de alguns tipos comerciais de polipropileno [82]. É possível observar o balanço de propriedades mecânicas de cada tipo de polipropileno, onde a adição de borracha no polipropileno possibilita uma maior resistência ao impacto, onde a energia absorvida no impacto pode aumentar muitas ordens de grandeza nos materiais tenacificados.

A eficiência da tenacificação depende do tipo específico do modificador empregado, e de alguns parâmetros a este relacionado como fração volumétrica, tamanho médio e distribuição de domínios, temperatura de transição vítrea e nível de adesão interfacial.

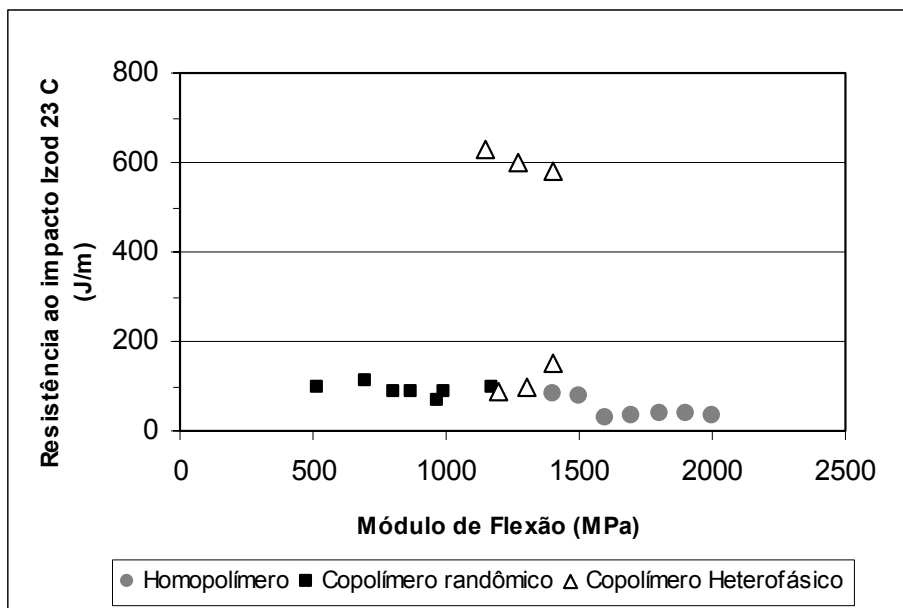


Figura 16: Módulo de flexão versus a resistência ao impacto de alguns grades comerciais de polipropileno. [82]

Vários mecanismos foram propostos para explicar a tenacificação de polímeros. Na teoria de fissuramento “crazing” [14,64,69], propõe-se um processo conjunto de escoamento localizado e de início de fratura. Quando um polímero vítreo é submetido à tração, pequenos microvazios se formam em um plano perpendicular à tensão aplicada, produzindo uma trinca inicial. Se houver coalescência dos microvazios, dá-se início a uma trinca verdadeira, gerando a fratura do polímero. No entanto, esses microvazios são estabilizados por fibrilas de material polimérico orientado, evitando seu aumento. As microfissuras são as regiões onde ocorre interpenetração dos buracos e das fibrilas, sendo esta estrutura capaz de sustentar tensões. A Figura 17 ilustra esquematicamente o processo de fissuramento, mostrando os microvazios formados sob tensão e as pontes fibrilares estabilizadoras e o fendilhamento de uma trinca.

Newman [84] propôs a teoria do escoamento por bandas de cisalhamento também com base na deformação e na absorção de energia. Na blenda tenacificada

ocorre uma concentração de tensões na interface entre as partículas elastoméricas e a matriz vítrea. Essa tensão localizada causa o amolecimento de camadas planas paralelas do polímero formando bandas que fluem por cisalhamento. Essas bandas de cisalhamento também podem ser iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades, devido a imperfeições internas ou da superfície [69,83].

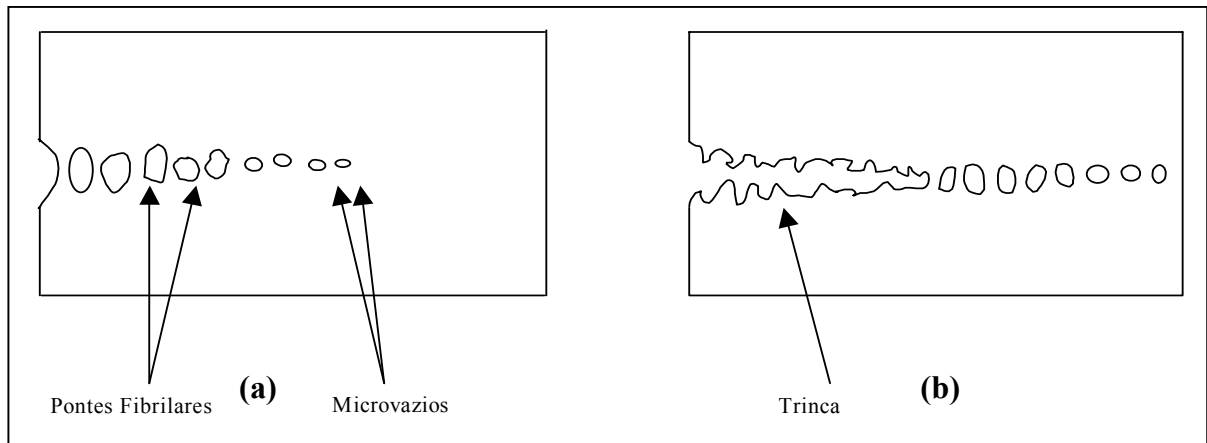


Figura 17: Desenhos esquemáticos de a) fendilhamento mostrando microvazios e pontes fibrilares e b) fendilhamento de uma trinca [64]

Bucknall e co-autores [84] sugeriram que a deformação plástica pode ser causada pelos mecanismos de deformação por cisalhamento “**shear yielding**” e a microcavitação “**crazing**” simultaneamente, onde ambos mecanismos atuam na redução do tamanho da trinca na matriz. Alguns autores [8,9] defendem a formação de vazios “**microvoids**” na interface entre as partículas elastoméricas e a matriz após a concentração de tensão antes da deformação por cisalhamento. A combinação dos três mecanismos possibilita a explicação do comportamento mecânico de alguns polímeros tenacificados.

Kim e colaboradores [8] estudando o comportamento mecânico de diferentes sistemas de PP modificado concluiu dois tipos de mecanismos de deformação mecânica: quando ocorre adesão entre as fases, o processo de deformação predominante é o de microcavitação simples ou múltipla. Quando a adesão entre as fases é muito fraca, como formulações de polímeros com cargas, o processo de deformação predominante é o de separação de fases. A Figura 18 ilustra os

processos de deformação mecânica por microcavitação, existentes em blendas de polipropileno tenacificada pela adição de elastômeros [8] .

O processo de microcavitação simples ou múltipla envolve três estágios: na primeira etapa, ocorre a concentração de tensões na interface entre as partículas dispersas e a matriz, levando a uma perturbação da área de tensão. A concentração de tensão leva ao desenvolvimento de uma deformação triaxial das partículas elastoméricas e a dilatação da matriz. A alongamento das partículas juntamente com a matriz é seguida de uma deformação plástica localizada. No segundo estágio, devido a concentração de tensão, a pressão hidrostática cresce dentro das partículas e inicia-se a formação de vazios através de cavitação dentro das partículas. No terceiro estágio a deformação por cisalhamento é iniciada. A formação de vazios devido à cavitação auxilia a dissipação da tensão triaxial gerada, e após a cavitação, ocorre diminuição local da tensão axial e a resistência ao escoamento é diminuída.

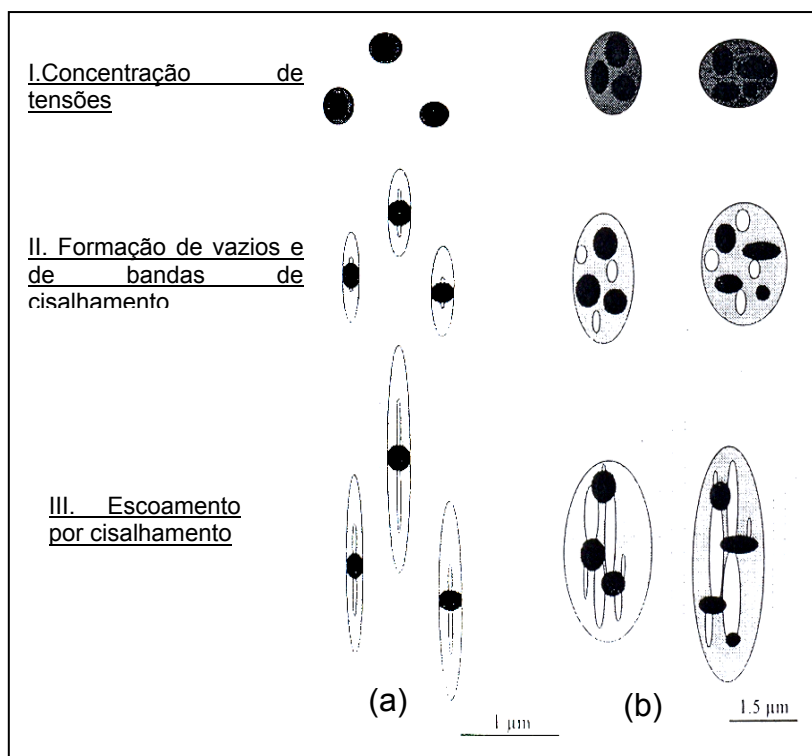


Figura 18: Modelo esquemático dos processos de cavitação em três estágios a) cavitação simples e b) cavitação múltipla [8].

2.6 Análise Dinâmico-Mecânica de Polímeros

Através da análise mecânico-dinâmica, é possível estudar o comportamento viscoelástico de sólidos poliméricos. A análise de DMA aplica uma tensão oscilatória na amostra polimérica enquanto aumenta a temperatura do sistema a uma taxa pré-determinada. As curvas de DMA resultantes fornecem informações sobre a resposta viscosa e elástica do polímero, detectando a relaxação das cadeias poliméricas a nível molecular [85].

A Figura 19 mostra uma curva típica de DMA da blenda de polipropileno com SBS (70/30), onde as curvas de resposta viscosa e elástica estão representadas, assim como o dumping mecânico (tan delta). O módulo de armazenamento E' registra a resposta elástica e o módulo de perda E'' registra a resposta viscosa do material. O dumping mecânico do material é visualizado pela relação entre a resposta viscosa e a resposta elástica, E''/E' , representado pela tan delta.

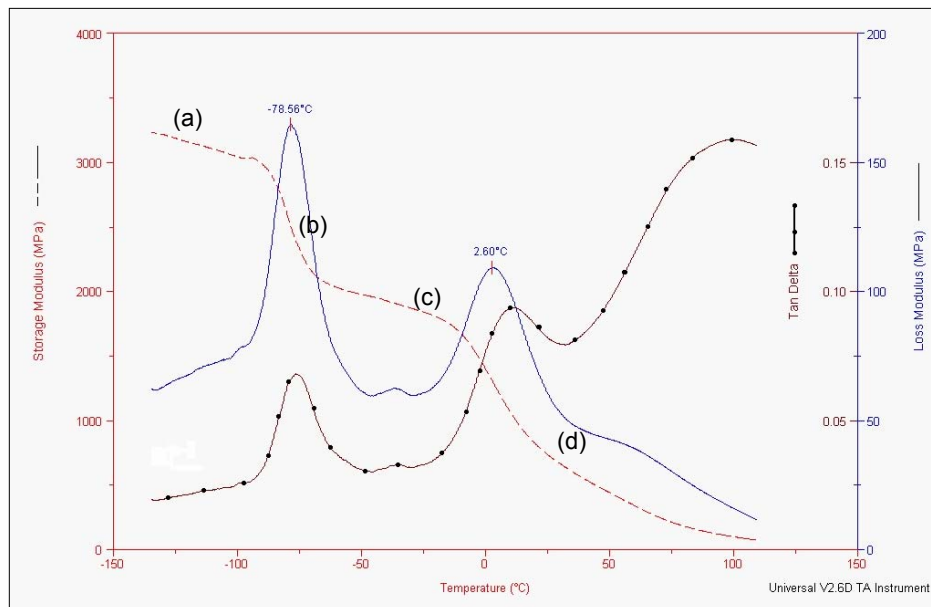


Figura 19: Curva de DMA de uma blenda investigada neste trabalho de um copolímero de propileno-etileno com SBS (PP-RN/SBS), contendo as curvas de módulo de armazenamento E' , módulo de perda E'' e tan Delta.

O módulo elástico apresenta variação sigmoïdal, onde são observadas 4 regiões distintas: a) vítrea, b) de transição, c) elástica e d) fluxo viscoelástico.

Um polímero amorfo apresenta comportamento vítreo em temperaturas abaixo de sua T_g , e quando submetido a um aquecimento, apresenta um aumento no volume específico a uma taxa fixa, atribuído ao início do movimento molecular. Ao atingir uma determinada faixa de temperatura, essa taxa aumenta a ponto de ocorrer uma descontinuidade na curva. As curvas E'' e de $\tan \delta$ apresentam as regiões de transição em valores muito próximos, ambas podendo registrar a transição vítrea dos materiais [87]. Tanto nas curvas de E'' quanto na curva $\tan \delta$, denomina-se α o pico localizado mais à direita, onde os demais existentes mais à esquerda são denominados na ordem por β , γ , δ , etc. A transição vítrea promove uma acentuada mudança das propriedades dos polímeros, onde o polímero passa a assumir um comportamento flexível-elástico. Os rearranjos das conformações co-operativas dos segmentos de cadeia são responsáveis pela transição vítrea, sendo importantes no estudo da estrutura molecular e morfologia dos polímeros.

Em polímeros cristalinos, o aumento da taxa de volume é devido principalmente aos mecanismos de movimentação molecular que ocorrem dentro das regiões amorfas, enquanto as regiões cristalinas permanecem intactas. Quanto maior o grau de cristalinidade, menos perceptível é a transição vítrea, e menor o efeito sobre as propriedades do material.

O i-PP é um polímero semicristalino, e através da curva do módulo de perda observa-se dois picos de transição, uma transição β que é a transição vítrea do material a uma temperatura que apresenta variação entre -4°C até $+15^\circ\text{C}$ [87-90], e um pico de transição α na temperatura de 85°C , que Ferrer [88] atribui à movimentação nas regiões intercristalinas.

O SBS é um polímero amorfo, cuja curva do módulo de perda apresenta dois picos de transição, associados à transição vítrea dos blocos butadiênicos e

estirênicos. Ferrer [88] atribui a transição vítrea dos blocos de PS (α) em torno de +85°C, com a Tg dos blocos de PB (β) situando-se em torno de - 77°C .

O SEBS é um polímero amorfo, obtido através da hidrogenação do SBS. Kato e colaboradores, [90] em estudo sobre tenacificação de PP, determinou a Tg de três tipos diferentes de SEBS. Os valores de Tg dos blocos de estireno situaram em 85 °C, e a tg dos blocos etileno-butileno (EB) situaram-se entre -23 e -32 °C. Yu e colaboradores [52], em estudo sobre olefinas termoplásticas obtidas por polimerização metalocênica como modificadores de PP, determinou a Tg de um copolímero de etileno-butileno, cujo valor situa-se na ordem de -35°C.

A análise dinâmica mecânica das blendas PP/TPE deve ser avaliada com cuidado, pois a mistura de dois ou mais componentes pode gerar deslocamentos das faixas de transição dos componentes puros, podendo inclusive gerar novos picos, devido a combinação complexa do comportamento da deformação de fases diferentes, sem qualquer mudança no comportamento do material. Existem trabalhos específicos no estudo das variações da Tg em blendas com elastômeros [89], onde a depressão da Tg de elastômeros em blendas com polipropileno de diferente estereoregularidade é avaliada através experimentos de DMA e PVT.

2.7 Elastômeros termoplásticos (TPES)

Os elastômeros termoplásticos (TPES) são copolímeros em bloco, cuja característica principal é a de possuir domínios rígidos nas extremidades e um bloco central elastomérico. Apresentam estruturas multifásicas, onde os domínios rígidos agem como pontos de reticulação física, dando uma característica de rigidez ao elastômero. Estes são mais rígidos que os elastômeros não vulcanizados, porém com o aumento da temperatura, os domínios rígidos amolecem, permitindo uma melhor dispersão, podendo ser utilizados em quantidades maiores do que os elastômeros convencionais. Essa estrutura multifásica é responsável pelas características diferenciadas dos TPES, que conseguem combinar as características

de processamento dos termoplásticos, com as propriedades físicas da borracha [91].

2.7.1 Condições Termodinâmicas para Formação de Domínios

Em copolímeros em bloco, a completa miscibilidade dos segmentos acontecerá se a energia livre de mistura (ΔG_M) for negativa, conforme Eq (1) discutida no item 2.2. A condição termodinâmica para formação de domínios multifásicos é:

$$\Delta H_M > T (\Delta S_M) \quad (5)$$

Para copolímeros contendo somente carbono e hidrogênio, não existem interações fortes entre grupos, gerando um valor de ΔH_M usualmente positivo. O valor da entalpia será maior quanto mais diferentes forem as estruturas dos dois componentes que formam a cadeia polimérica [55].

A temperatura e a entropia de mistura do sistema assumem valores sempre positivos. No entanto, com o aumento da massa molecular, o número de arranjos e conformações que os polímeros podem assumir fica extremamente limitado, e assim, o valor de ΔS_M tende a zero. Assim, a condição mostrada na Eq. (3) para a formação de domínios é favorecida por vários fatores, sendo os principais.

- Alto grau de diferenciação na estrutura entre os segmentos
- Segmentos de moléculas com altas massas moleculares
- Temperaturas baixas

A incompatibilidade entre pares poliméricos, necessária para a formação de domínios nos copolímeros em bloco, pode ser avaliada através do parâmetro de solubilidade (δ). O parâmetro de solubilidade rege a separação de fases entre dois segmentos amorfos de alta massa molar, onde quanto mais próximos os valores do parâmetro δ , maior a solubilidade entre os pares poliméricos. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de solubilidade de alguns polímeros de interesse comercial [85].

Tabela 2: Parâmetro de Solubilidade (δ) de alguns polímeros [85].

Polímeros	Parâmetro de solubilidade (δ) (cal/cm^3) ^{1/2}
PS	9,3
PB	8,6
PI	10,0
PP	9,2

Um sistema PS/PB apresenta um diferencial de $(0,7 \text{ cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, podendo apresentar valores ainda maiores dependendo da massa molar dos elementos constituintes e da fração em volume de cada componente na mistura. Dois segmentos de alta massa molar podem produzir sistemas bifásicos mesmo quando a diferença entre o valor do parâmetro de solubilidade entre os pares poliméricos for pequena.

Quando se realiza a mistura de um homopolímero com um copolímero em bloco, se o homopolímero possui estrutura idêntica a de um segmento do copolímero em bloco, pode não haver miscibilidade entre os segmentos do copolímero em bloco com o homopolímero devido a diferença de massa molecular entre estes. Misturas de poliestireno (PS) com copolímeros em bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) [86] apresentaram pouca miscibilidade entre o PS e os blocos de PS do copolímero SBS, identificada através do deslocamento da Tg do PS das blendas em relação ao valor da Tg do homopolímero de estireno. Esta miscibilidade é pequena devido a diferença de tamanho dos segmentos dos blocos de PS do copolímero SBS em relação ao Poliestireno.

Estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por Raios-X de pequenos ângulos (SAXS) [38] mostram a estrutura dos copolímeros em bloco SEBS e sua interface com PS, i-PP e poli(3,5-dimetilfenileno éter), (PPE), onde a adesão entre o PS e o SEBS é mais fraca do que a obtida entre PP e SEBS

e a dos pares PPE e SEBS. A forte adesão entre PP e SEBS é atribuída a miscibilidade do segmento EB do SEBS no PP, e a adesão entre os componentes PPE e SEBS é atribuída à miscibilidade dos segmentos PS no PPE. A fraca adesão obtida entre os componentes PS e SEBS comprovam que a mesma estrutura química presente no homopolímero e no copolímero estirênico não é condição que garanta a miscibilidade entre eles. Para aumentar a miscibilidade entre o par PS e os copolímeros estirênicos pode-se utilizar um PS de massa molar menor do que a do segmento de bloco [92].

2.7.2 Estrutura e Morfologia

A estrutura de um elastômero termoplástico é multifásica, sendo composta de blocos de características bastante distintas. Os blocos dos copolímeros mantêm muitas das propriedades dos respectivos homopolímeros. Os TPES apresentam, por exemplo, dois valores de temperaturas de transição vítrea (T_g), características de cada segmento de bloco presente na molécula. Suas propriedades são dadas em função da estrutura do copolímero em bloco, que pode ser do tipo A-B-A, onde A pode ser qualquer termoplástico, como poliestireno, poliéter, poli(metacrilato de metila) ou o polipropileno. Já o bloco B pode ser qualquer polímero elastomérico, como por exemplo, o poliisopreno, o polibutadieno ou o poliisobutileno [91]. A morfologia de um copolímero em bloco está representada esquematicamente na Figura 20.

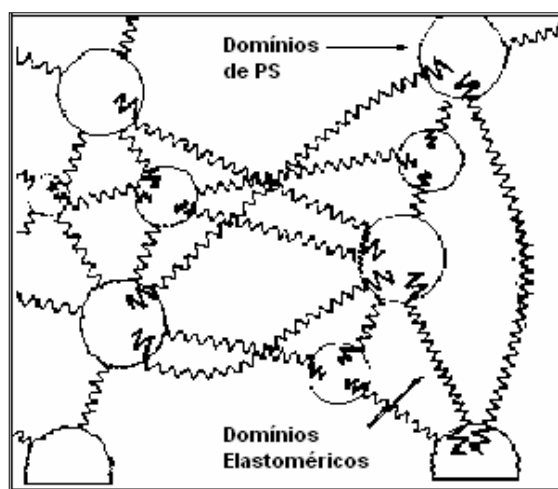


Figura 20: Representação da morfologia de copolímeros em bloco, onde a fase rígida encontra-se dispersa na fase contínua elastomérica.

Os domínios rígidos esféricos ficam dispersos na matriz elastomérica, que é a fase contínua. Os domínios rígidos atuam como pontos de reticulação, formando uma cadeia elastomérica reticulada similar àquela de uma borracha convencional vulcanizada, entretanto, os pontos de reticulação são apenas de origem física. A temperatura ambiente, estes copolímeros apresentam muitas propriedades de uma borracha vulcanizada. Entretanto, quando aquecido, os domínios rígidos amolecem, a cadeia perde sua resistência e eventualmente pode fluir. Quando o copolímero aquecido é resfriado, os domínios A tornam-se rígidos novamente e as propriedades originais são recuperadas. [91-55]

A morfologia que os copolímeros em bloco podem assumir depende da composição relativa dos blocos. As estruturas apresentadas na Figura 21 foram postuladas a partir do comportamento mecânico e reológico de copolímeros estirênicos. O tamanho dos domínios desses copolímeros são muito pequenos para serem observados por luz visível, o motivo pelo qual o material é transparente [55].

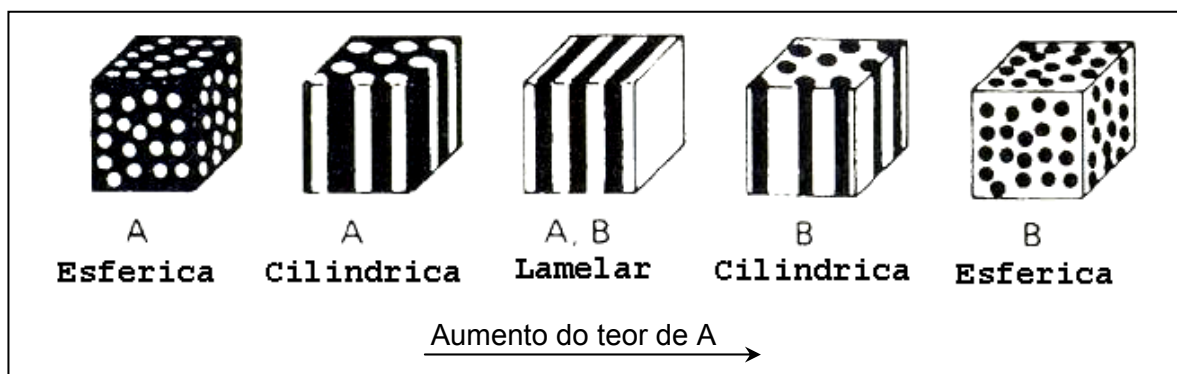


Figura 21: Morfologia dos copolímeros em bloco em função da composição relativa [55].

Quando o conteúdo de estireno (-A) é pequeno a morfologia do bloco é esférica, conforme mostrado acima. No entanto, aumentando o seu teor a morfologia do bloco passa a ser cilíndrica, continuando dispersa na matriz elastomérica, conforme estudo sobre a morfologia cilíndrica do SBS [93]. No momento que a composição relativa de estireno/elastômero é equimolar, o copolímero assume forma de uma lamela, e com o aumento sucessivo de estireno no copolímero, ocorre

inversão de fases, onde o estireno passa a ser a fase contínua e o elastômero a fase dispersa, comprovando que a morfologia dos copolímeros em bloco depende da composição relativa de seus componentes. A composição mais utilizada comercialmente é a que contém 30% de estireno, que possui morfologia esférica.

Dentre os elastômeros termoplásticos, os copolímeros em bloco estirênicos estão entre os mais estudados e são produzidos industrialmente em grande volume [55]. Os copolímeros em bloco SBS, SEBS e SIS são produtos comerciais importantes, sendo os dois primeiros mais utilizados como modificador de impacto em blendas com polipropileno [38-52, 32-36].

O copolímero em bloco SBS, cuja estrutura é mostrada na Figura 22, apresenta duas temperaturas de transição vítrea, uma em -80°C e outra em 95°C , que estão relacionadas com os blocos de PB e PS respectivamente. Os blocos de PS tem massa molar aproximada de 10.000 a 50.000 g/mol e os blocos de PB apresentam massa molar de 30.000 a 100.000 g/mol. Os blocos de polibutadieno presentes no SBS comercial não apresentam mais de 10% p/p de polibutadieno de inserção 1,2 (vinílica), indicado na Figura 22 pelos blocos y.

O SBS pode ser modificado quimicamente pela enxertia de anidrido malêico, onde o SBS-g-AM pode atuar como agente compatibilizante em blendas contendo polímeros polares [94].

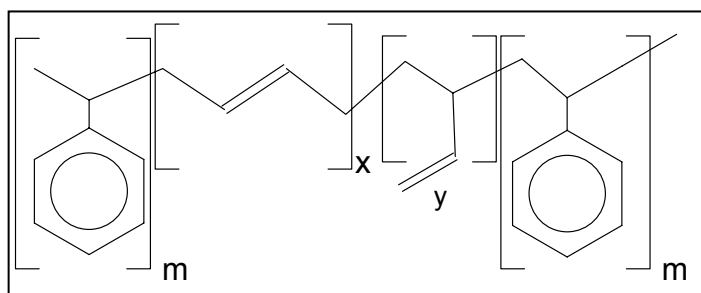


Figura 22: Estrutura química do copolímero em Bloco tipo SBS

O copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um elastômero termoplástico obtido a partir da hidrogenação do SBS e sua estrutura química está representada na Figura 23. Os copolímeros comerciais de SEBS apresentam um número maior de unidades de polibutadieno de inserção 1,2 (vinílicas), que após a hidrogenação tornam-se estruturas com ramificações de etileno-butileno. Devido a hidrogenação este copolímero não apresenta insaturações, sendo mais estável que o SBS a oxidação, não ocorrendo reações de reticulação durante o processamento.

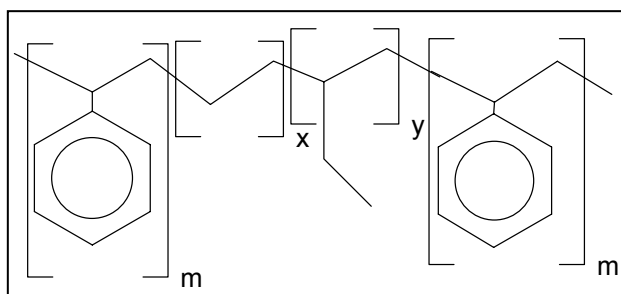


Figura 23: Estrutura química do copolímero em Bloco tipo SEBS

Também é conhecida a capacidade dos TPES como agente compatibilizante em blendas de sistemas imiscíveis. Radonjic [28] utilizou SBS, SEBS e copolímero de estireno-etileno-propeno (SEP) para compatibilizar blendas de PP e PS, com resultados significativos, onde houve redução do tamanho da fase dispersa, e aumento da adesão entre as fases. Dentre os elastômeros testados, o SEP mostrou melhor eficiência no aumento da resistência ao impacto. Wilkinson [95] testou SEBS e SEBS-g-AM como compatibilizante de blendas de PP e PA6, onde a resistência ao impacto da blenda PP/PA6 aumentou de $1,3 \text{ kJ/m}^2$ para $44-100 \text{ kJ/m}^2$ dependendo da quantidade de SEBS.

O SEBS também pode ser modificado quimicamente pela graftização com anidrido malêico, sendo em alguns casos um bom compatibilizante em blendas

contendo polímeros polares. Wong e Mai [42] estudaram a compatibilização de blendas de PP e PA(6,6), onde o SEBS-g-AM aumentou de maneira mais efetiva a tenacidade das blendas comparativamente ao uso de SEBS, obtendo maior adesão entre as fases, com formação de uma morfologia de fases dispersas consistindo de partículas de PA6 encapsuladas com SEBS.

3 OBJETIVO

O objetivo desta dissertação foi avaliar o efeito da natureza química ou tipo de TPE na modificação das propriedades de blendas de PP/TPES. Um homopolímero de polipropileno isotático (PP-H), um copolímero randômico de etileno-propileno (PP-R) e um copolímero randômico de etileno-propileno nucleado (PP-RN) foram utilizados como matrizes poliméricas para avaliar uma maior ou menor compatibilidade entre o PP e os TPES. Os TPES selecionados foram os copolímeros tribloco SBS (poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno) e SEBS (poliestireno-bloco-poli(etileno-co-butileno)-bloco-poliestireno). Buscou-se dessa forma, comparar efeitos simultâneos, ou seja, a natureza química da matriz de polipropileno e tipo e concentração de elastômero nas propriedades mecânicas e térmicas das blendas PP/TPE.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 *Matérias Primas*

Os polímeros utilizados neste trabalho foram um polipropileno isotático (PP-H), um copolímero randômico de propileno-etileno (PP-R), e um copolímero randômico de etileno propileno com agente nucleante (PP-RN), sendo todos tipos comerciais fornecidos pela Braskem S.A. Os polipropilenos apresentam massa molecular ponderal média de 230.000 g/mol, e os copolímeros de propileno-etileno apresentam cerca de 2% de etileno na sua estrutura.

Os elastômeros termoplásticos utilizados foram os copolímeros em bloco poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno (SBS) e o poliestireno-bloco-poli(etileno-co-buteno-1)-bloco-poliestireno (SEBS), ambos comerciais e fornecidos pela Kraton S. A. Esses copolímeros apresentam massa molecular média de 80.000 g/mol e cerca de 30% de estireno na sua estrutura.

4.2 *Preparação das Blendas PP/TPE*

As misturas de PP com os elastômeros termoplásticos SBS e SEBS foram preparadas em uma extrusora de rosca simples marca ORYZON, com diâmetro de rosca de 25mm, L/D =36 com 5 zonas de aquecimento. O seguinte perfil de temperatura foi utilizado na extrusão: 200/220/220/230 e 230°C, sendo a última temperatura da matriz. A rotação do parafuso foi igual a 60 RPM. O extrudado foi resfriado em um sistema de resfriamento com água recirculada e a sua granulação foi feita em processo contínuo em picotador automático acoplado na linha de extrusão. A Figura 24 mostra uma fotografia da extrusora utilizada na preparação das blendas. A mistura física dos grãos de polímeros, previamente a extrusão, foi feita em um misturador de sólidos marca Siemens por 3 min sob a rotação de 1500 rpm para homogeneização das amostras. As blendas de PP/TPES foram preparadas com 5, 10, 15, 20 e 30% p/p de elastômero.



Figura 24: Fotografia da extrusora de rosca simples Oryzon com cinco diferentes zonas de aquecimento .

4.3 Caracterização das blendas PP/TPE

As amostras puras foram caracterizadas quanto as suas massas molares por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e viscosidade complexa por reometria rotacional. As amostras puras e suas blendas foram caracterizadas quanto a sua fluidez em plastômetro, por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por análise mecânico-dinâmica (DMA). Estas foram avaliadas através dos ensaios de tração, módulo de elasticidade em flexão e resistência ao impacto Izod. Também se avaliou a morfologia das blendas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os corpos de prova das amostras para os ensaios mecânicos e MEV foram obtidos por injeção em uma máquina injetora Battenfeld 240.

4.3.1 Cromatografia de exclusão por tamanho

Os polímeros polipropileno (PP-H) e polipropileno randômico (PP-R) assim como os elastômeros SBS e SEBS foram analisados por cromatografia de exclusão por tamanho em um equipamento Waters, modelo 150C, equipado com um detector de índice de refração e detector viscosimétrico e colunas Toso-Haas do tipo mixed, cobrindo a faixa de 1.000 a 8.500.000 de massa molecular. As amostras foram dissolvidas em 1,3,5-triclorobenzeno a 140°C. As massas molares foram obtidas utilizando-se uma curva de calibração universal obtida com padrões de poliestireno, polipropileno e polietileno. Os valores determinados por esta técnica foram massa molar média z (\overline{Mz}), massa molar ponderal média (\overline{Mw}) massa molar numérica média (\overline{Mn}) e polidispersão (MWD) através da relação $\overline{Mw}/\overline{Mn}$.

4.3.2 Plastometria

O índice de fluidez dos polipropilenos e dos TPES usados neste trabalho foi determinado em plastômetro *Tinius Olsen*, modelo 993, conforme ASTM D1238-95. O índice de fluidez corresponde à quantidade de polímero fundido, em gramas, que flui através de um capilar com dimensões padronizadas durante 10 minutos. As cargas e temperaturas utilizadas foram 2,16 Kg a 230°C e 5,0 Kg a 200°C. Foram realizadas 3 análises de cada amostra, e o valor considerado foi o valor médio destas. A reprodutibilidade do método é de 95%.

4.3.3 Reometria Rotacional de Placas Paralelas

As análises de viscosidade complexa a 200°C dos polipropilenos e os TPES foram realizadas em um reômetro Rheometric Scientific ARES. Os polipropilenos tiveram sua viscosidade complexa medida desde a freqüência de 0,01 até 100 Hz, enquanto que os elastômeros, por apresentaram-se muito viscosos, foram avaliados a partir da freqüência de 0,1 Hz até 900 Hz. Os corpos de prova ou pastilhas foram preparados por prensagem a 200°C com pressão de 1 tonelada durante 4 minutos em uma prensa hidráulica Carver.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O percentual de cristalinidade e temperatura de fusão dos polipropilenos e de suas blendas com TPE foram determinadas em um calorímetro da TA Instruments, DSC modelo 2910. Aproximadamente 5mg das amostras foram aquecidas até 200°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos, e então resfriadas a temperatura ambiente a taxa de 10°C/min para obtenção da temperatura de cristalização (T_c). Logo após, foram submetidas ao mesmo programa de aquecimento e os valores da temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_f) foram determinados a partir da segunda corrida. Os valores das T_m e T_c do PP e das blendas com TPE são obtidos através dos mínimos e máximos das curvas de DSC, e os valores das entalpias de fusão dos polímeros são obtidas pela integração das curvas endotérmicas. O percentual de cristalinidade de cada amostra é obtido através de uma relação de proporção a partir da entalpia de fusão, conforme Eq (6).

$$X_{C_{PP}} = \frac{\Delta H_{PP}}{\Delta H_{PP(100\%)}} \quad (6)$$

onde: $\Delta H_{PP(100\%)}$: entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino; ΔH_{PP} : entalpia de fusão do polipropileno e $X_{C_{PP1}}$: percentual de cristalinidade do polipropileno.

O percentual de cristalinidade das amostras foi calculada a partir da entalpia de fusão teórica de um polipropileno 100% cristalino, que tem o valor de 209 J/g [96].

4.3.5 *Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)*

As amostras de polipropileno e suas blendas com TPE tiveram o seu comportamento dinâmico-mecânico avaliadas em um aparelho da TA Instruments, DMA modelo 2980. Os corpos de prova das amostras foram submetidos a um esforço cíclico de flexão utilizando-se o *clamp dual cantilever*, com frequência de 1Hz e amplitude da deformação de 10 μm , e taxa de aquecimento de 5°C/min na faixa de temperatura de -120°C até 100°C. Os corpos de prova obtidos por injeção foram recortados a barras de dimensões de 0,3 x 2 x 5 cm a partir de gravatas das amostras.

4.3.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A morfologia das blendas PP/TPE foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol JSM 5800, utilizando-se de uma voltagem de aceleração de 20kv. Os corpos de prova das amostras obtidos por injeção foram imersos em nitrogênio líquido para fratura criogênica destes, e o TPE presente na superfície fraturada foi seletivamente extraído com Tetrahidrofurano (THF) a 40°C por 30 min. Após, a superfície foi metalizada com ouro em um metalizador marca BAL-TEC SCD 050. O tamanho médio de partícula dos domínios de TPE nas amostras foi determinado utilizando-se o software analisador de imagens Leica.

4.3.7 *Ensaio de Tração*

O comportamento de tensão-deformação das amostras de polipropileno e suas blendas com TPE foi avaliado em 10 corpos de prova obtidos por injeção na forma de gravatas 0,3 x 2 x 12 cm, ensaiados em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 4202, segundo a norma ASTM D 638-95, utilizando-se velocidade de afastamento das garras de 2 mm/min. Nesta técnica, foram determinados os valores de tensão e deformação no escoamento, alongamento e tensão na ruptura e o módulo elástico de Young.

4.3.8 *Módulo de Flexão*

O módulo de elasticidade em flexão de 10 corpos de prova na forma de gravatas 0,3 x 2 x 12 cm das amostras de PP e das blendas PP/TPE foi determinado usando uma máquina universal de ensaios Instron modelo 4466, de acordo com a norma ASTM D 790-95a.

4.3.9 *Resistência ao impacto Izod*

A resistência ao impacto Izod de 10 barras obtidas por injeção de dimensões de 0,3 x 2 x 5 cm foi determinado em uma máquina de impacto CEAST modelo 6845-800 de acordo com norma ASTM D 256. As barras são entalhadas em uma máquina entalhadora marca CEAST modelo 6626, 48 horas antes do ensaio de resistência ao impacto Izod. Este teste é comumente utilizado para medir a rigidez de metais e de polímeros rígidos, pois mede-se a resistência a deformação até 1% do corpo de prova.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foi discutida a eficiência dos elastômeros termoplásticos SBS e SEBS na modificação das propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno. Os copolímeros em bloco SBS e SEBS possuem cerca de 30% p/p de estireno (15% em cada extremidade), e no bloco central possuem 70% p/p de um polímero elastomérico. O SBS tem butadieno no bloco central, e o butadieno obtido apresenta mais de 90% de unidades 1,4, sendo um segmento com poucas ramificações. O SEBS é obtido da hidrogenação de um SBS com mais de 30% de unidades vinílicas (inserção 1,2) de butadieno, obtendo-se no bloco intermediário um polímero etileno-co-butileno, contendo um maior número de ramificações. Variou-se também o tipo de polipropileno para se avaliar a natureza química da matriz, sendo utilizado um homopolímero de polipropileno (PP-H) e um copolímero de propileno-etileno com e sem agente nucleante, (PP-RN) e (PP-R) respectivamente. A existência de uma eventual sinergia entre o TPE e o agente de nucleação (AgNu) foi observada avaliando-se mudanças no comportamento térmico e nas propriedades mecânicas das blendas.

Os polipropilenos PP-H e PP-R diferem na sua composição química, sendo que o PP-H é um homopolímero com alto índice de isotaticidade e alta rigidez. O PP-R e o PP-RN são copolímeros de propileno com etileno, apresentando menor cristalinidade que o PP-H e melhor resistência ao impacto. Ambos possuem o mesmo teor de etileno, sendo que o agente nucleante na matriz PP-RN provoca um aumento na sua cristalinidade. Assim, as matrizes possuem cristalinidade diferente, onde o PP-RN apresenta cristalinidade intermediária entre o PP-R e o PP-H.

A Figura 25 mostra a variação da viscosidade complexa a 200 °C das matrizes e dos elastômeros em função da frequência de cisalhamento (Hz), observando-se similaridade entre as matrizes e entre os elastômeros. Os polipropilenos apresentaram curvas de viscosidade complexa muito similares a 200°C, sobrepondo-se umas às outras. Os elastômeros também apresentaram similaridade quanto às curvas de viscosidade, ocorrendo uma maior variação dos

valores de viscosidade complexa na faixa de freqüência avaliada de 0,1 a 900 Hz.

Partindo-se da curva de viscosidade complexa dos materiais de partida, retirou-se o valor de viscosidade complexa na menor taxa de cisalhamento (0,1 Hz) dos tipos de PP e dos TPES, para comparação relativa da razão de viscosidade entre os pares poliméricos a serem misturados. Usualmente, utiliza-se a medida de viscosidade zero [63], porém devido a grande viscosidade apresentada pelos TPES, esta medida não foi possível de ser realizada.

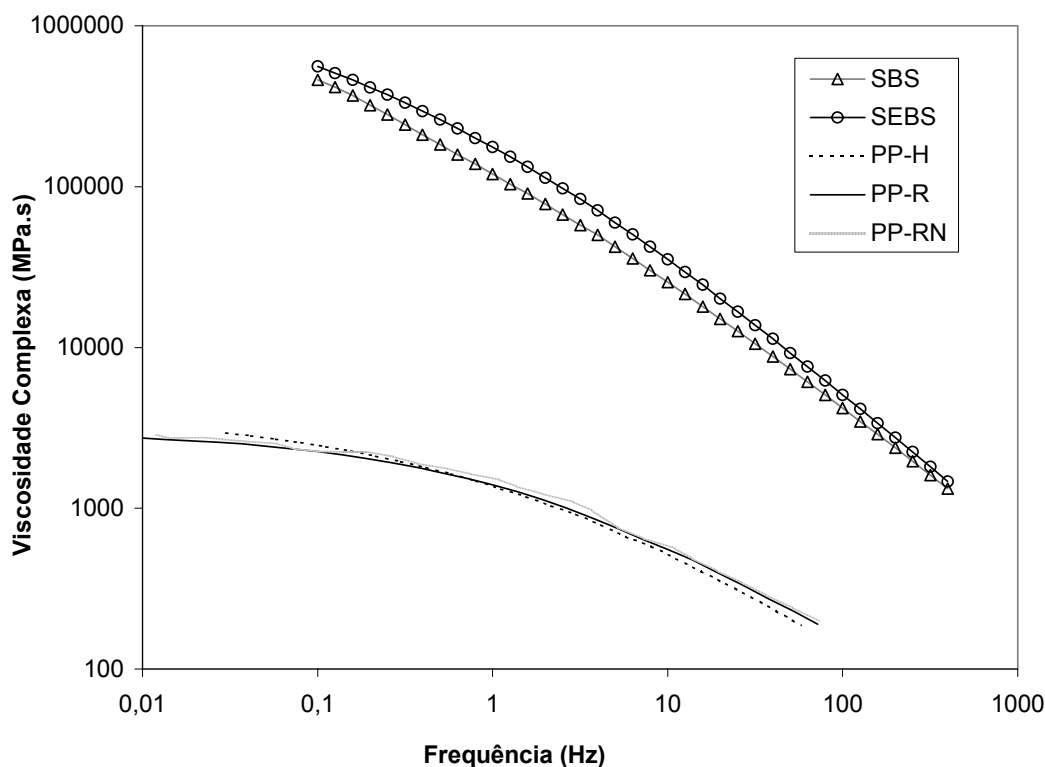


Figura 25: Variação da viscosidade complexa a 200°C com a freqüência de cisalhamento do PP-H, PP-R e PP-RN e dos elastômeros SBS e SEBS.

A Tabela 3 mostra os valores de massa molar (M_w), polidispersão (M_w/M_n) índice de fluidez e viscosidade complexa (η^*) a 0,1 Hz dos polipropilenos e TPES utilizados nesta dissertação.

Os polipropilenos possuem valores de M_w e M_w/M_n e viscosidade de mesma magnitude. Os TPES por sua vez, também apresentam valores de massa molar e de viscosidade de mesma ordem de grandeza, não havendo portanto diferenças na massa molar e viscosidade destes.

Tabela 3: Valores de massa molar (M_w), polidispersão (M_w/M_n) índice de fluidez e viscosidade complexa (η^*) a 0,1 Hz polipropilenos e dos TPES

	POLIPROPILENO			ELASTÔMEROS	
	PP-H	PP-R	PP-RN	SBS	SEBS
IF (g/10min)	11.6 ^a	10.7 ^a	10.7 ^a	>1 ^b	>1 ^b
η^* (10 Hz, Mpa.s)	632	660	662	25.388	35.308
Mn (g/mol)	54.360	62.400	54.980	65.860	67.010
Mw (g/mol)	232.600	250.800	235.000	92.610	72.360
Mz (g/mol)	568.400	615.400	583.000	119.300	77.170
Mw/Mn	4,3	4	4,3	1,4	1,1

a: 230°C e 2,16kg b: 200°C e 5kg

A viscosidade η^* do SEBS é maior do que a do SBS, e as viscosidades de ambos TPES são bem superiores aos valores encontrados para os polipropilenos utilizados. A razão entre as viscosidades do TPE e da matriz de PP η_r ($\eta_{\text{elastômero}}/\eta_{\text{matriz}}$) é em torno de 190 para misturas de SBS/PP, e em torno de 240 para misturas de SEBS/PP. Na literatura sobre blendas, [19,29,43,44,50] costuma-se encontrar valores de η_r aproximadamente igual a 1,0, ou seja matriz e fase dispersa com iguais valores de viscosidade complexa. A razão entre as viscosidades é um parâmetro importante na determinação do processamento do fundido, pois governa a dispersão das partículas elastoméricas na blenda. Se a razão entre as viscosidades η_r é muito alta, o aumento do tamanho da fase dispersa é favorecido devido a aglomeração de partículas [63]. Quando se utiliza uma matriz com viscosidade muito baixa, a habilidade desta em transferir tensões para a fase elastomérica diminui, razão pela qual a grande maioria dos trabalhos utiliza matriz polimérica com alta viscosidade ou baixo índice de fluidez [5,10,11, 56, 88-90, 33-36,54, 97].

Nesta dissertação, utilizou-se PP com baixa viscosidade que corresponde a um maior índice de fluidez, devido ao interesse de estudar tipos de polipropileno que são utilizados para aplicações em injeção e termoformagem. A matriz apresenta um índice de fluidez da ordem de 10 g/min e conseqüentemente, valores de η_r bem superiores aos descritos pela literatura.

O processamento das blendas PP/TPES nas temperaturas de 200-230°C foi idêntico para qualquer tipo de matriz e elastômero, não havendo necessidade de ajuste de parâmetros na extrusora. Nas blendas com 30% de elastômero, foi necessário aumentar o fluxo de água de resfriamento para resfriar o polímero fundido, de maneira a possibilitar o corte da amostra em grânulos logo após a extrusão.

5.1 Avaliação do efeito do TPE na fusão e cristalização do PP

Propriedades térmicas como fusão e cristalização do polipropileno apresentam variações conforme suas características estruturais. A massa molar, a polidispersão e a distribuição de componentes não cristalizáveis ao longo da cadeia são fatores que influenciam grandemente nas propriedades térmicas dos polímeros. O efeito dos TPES no comportamento das blendas foi abordado ou discutido com respeito a sua fusão e cristalização separadamente.

A Figura 26 apresenta curvas endotérmicas de DSC do PP-H e de suas blendas com SBS (a) e SEBS (b) na faixa de temperatura correspondente ao pico de fusão do PP-H.

A adição de TPE na matriz de PP causou uma diminuição da largura do pico de fusão com relação ao PP puro. O efeito foi similar para quantidades de 5 a 30% de ambos TPES, este último não mostrado na Figura 26. A intensidade do pico de fusão diminuiu com o aumento da quantidade de TPE, o que é devido a uma menor quantidade em peso de PP na blenda.

As matrizes PP-R e PP-RN, devido a presença de etileno na cadeia polimérica, apresentaram pico de fusão com formato diferenciado daquele do homopolímero, sendo este mais largo e menos intenso, deslocado para temperaturas inferiores. O alargamento dos picos neste caso é normalmente atribuído a distribuição estatística de unidades etilênicas presentes em diversos teores nas cadeias do copolímero de propileno-etileno (PP-R e PP-RN), o que faz com que os cristais formados apresentem espessuras e graus de perfeição variáveis [46], o que reflete em um abaixamento na temperaturas de fusão, com “ombros” no pico. A Figura 27 apresenta curvas endotérmicas de DSC do PP-R e de suas blendas com TPE na faixa de temperatura correspondente ao pico de fusão da matriz PP-R.

Para as blendas de PP-R com TPE não se observou mudança visível no formato dos picos de fusão provavelmente devido à presença “ombros” na curva do PP-R, associada a presença de etileno na cadeia polimérica que quebra a regularidade da cadeia polimérica e diminui o ponto de fusão.

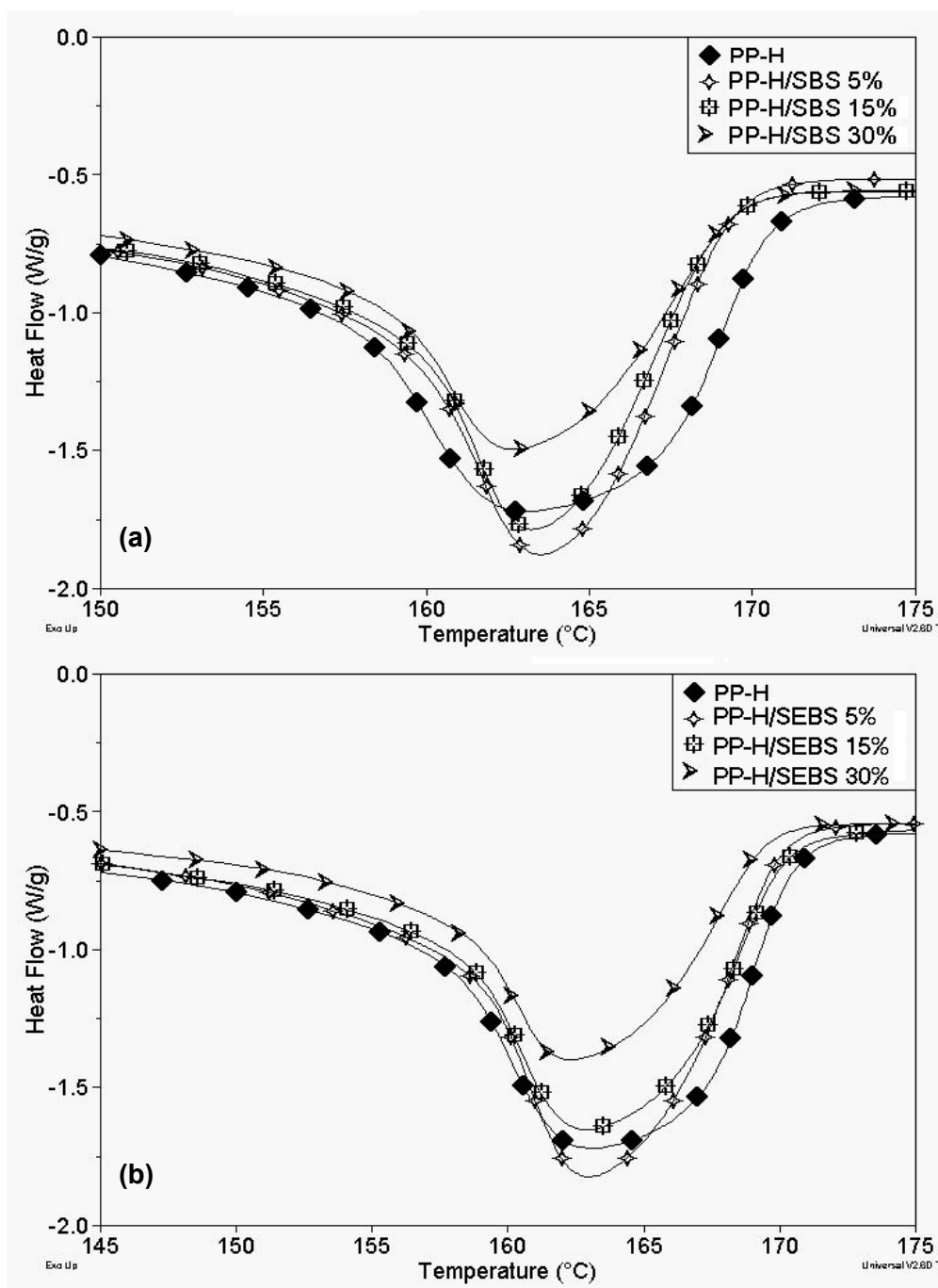


Figura 26: Curvas endotérmicas de DSC do PP-H e de suas blends com a) SBS e b) SEBS

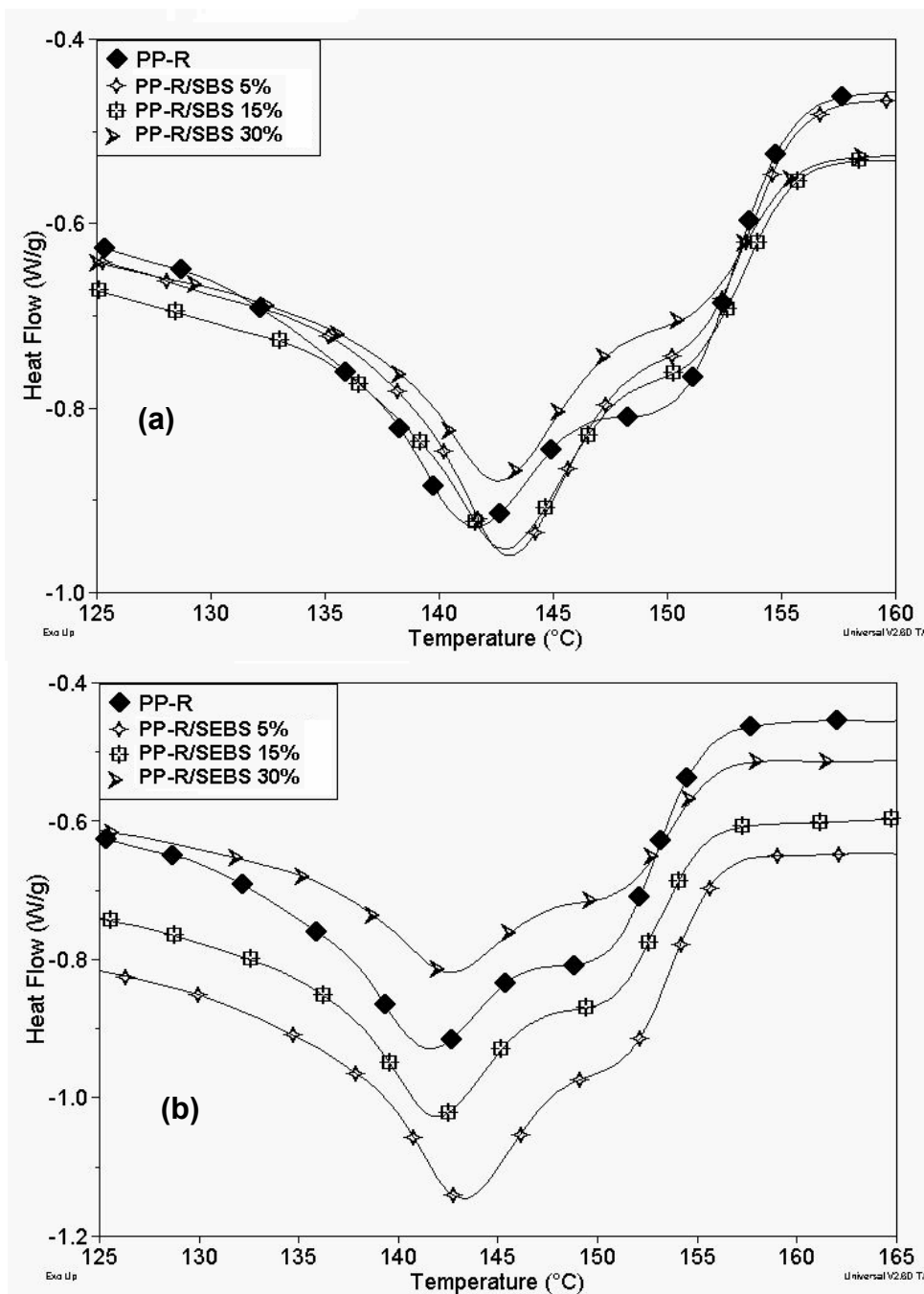


Figura 27: Curvas endotérmicas de DSC do PP-R e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS

Na Figura 28, pode-se observar que a matriz PP-RN apresentou formato mais estreito do que a matriz PP-R, devido a presença do agente nucleante que torna mais homogêneo o tamanho dos esferulitos formados. Foi possível avaliar alterações no formato do pico de fusão da matriz de PP tanto devido a adição do AgNu como do TPE.

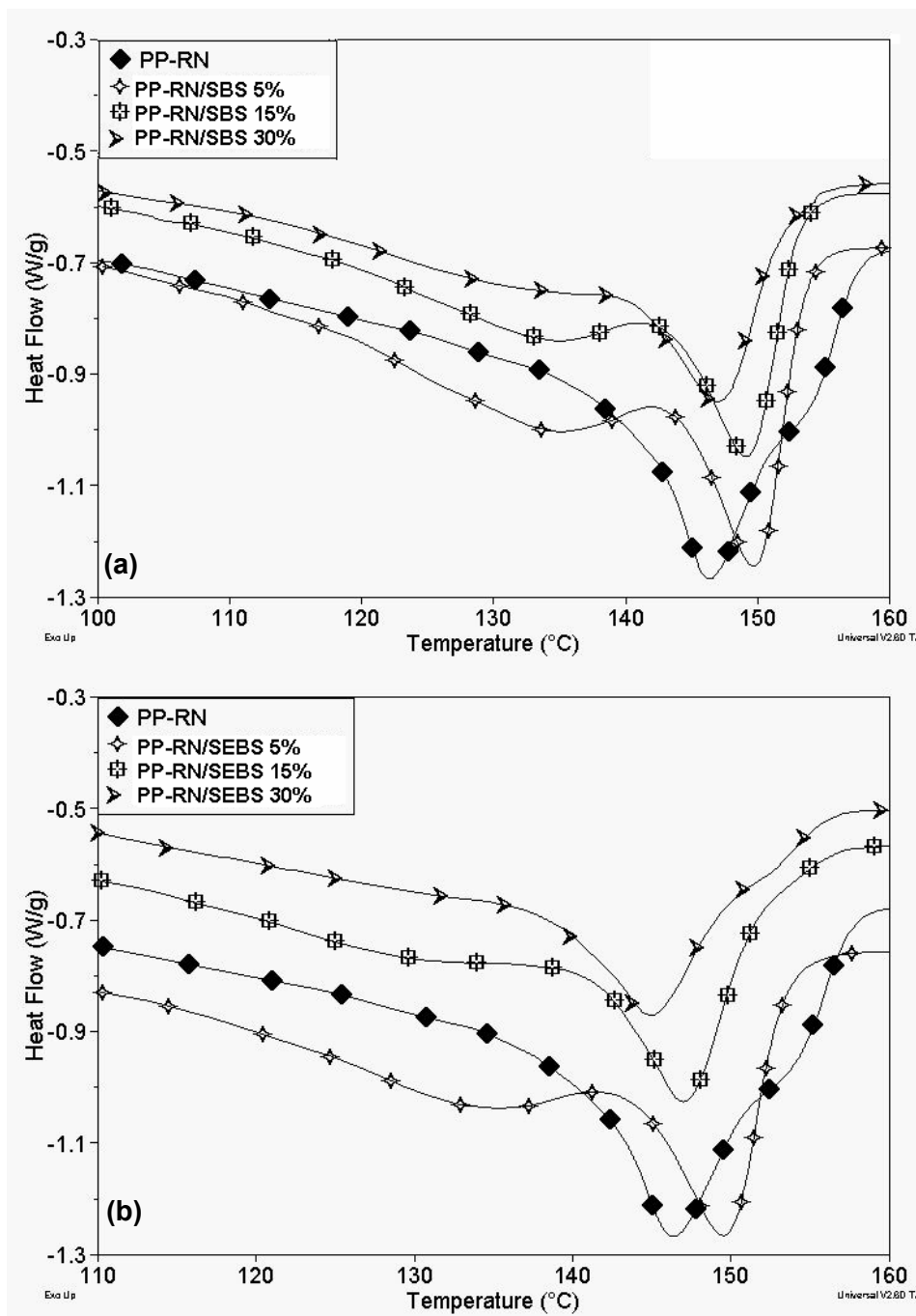


Figura 28: Curvas endotérmicas de DSC do PP-RN e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS

Observa-se que também ocorre estreitamento do pico de fusão da matriz PP-RN com a adição de TPE, sendo que o SBS tem maior efeito que o SEBS. Este maior estreitamento da curva com a adição de SBS mostra que existe uma combinação sinérgica entre o AgNu adicionado na matriz e o SBS sobre a nucleação e conseqüentemente no pico de fusão da blenda.

A Tabela 4 mostra os valores das temperaturas de cristalização e fusão, obtidos pelo valor máximo e mínimo das curvas, a entalpia de fusão, obtida pela integração das curvas, da qual obteve-se o grau de cristalinidade dos polipropilenos e de suas blendas com os TPES.

Observa-se que cada tipo de polipropileno apresenta valores distintos na fusão e na cristalização dos polímeros. As temperaturas de fusão dos polipropilenos PP-H e PP-R foram respectivamente, 163 °C e 142 °C. O percentual de cristalinidade do PP-R é menor, devido o fato da incorporação de etileno na estrutura da cadeia do polipropileno, que causa uma diminuição do tamanho das lamelas e introduz defeitos nos cristalitos [46]. A matriz PP-RN apresenta cristalinidade superior à da matriz PP-R, devido a presença do AgNu que aumenta a cristalinidade da matriz e causa uma elevação nas temperaturas de cristalização e de fusão em relação ao PP-R.

A adição de TPE independentemente do tipo de PP não afetou a temperatura média de fusão do polipropileno, sendo estes resultados similares aos encontrados por Ferrer e colaboradores [88] em estudos com i-PP e SBS e Ghijssels e colaboradores [97] em estudos de i-PP com borracha termoplástica (TR).

A cristalização de um polímero envolve basicamente as etapas de formação do núcleo e do crescimento desses núcleos, e a união dos cristalitos formam os esferulitos. O número e o tamanho de esferulitos formados depende da velocidade de nucleação, onde um maior número de núcleos diminui o tamanho médio dos esferulitos.

Tabela 4: Temperaturas de cristalização e fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos polipropilenos e de suas blendas com TPE.

	T _c (°C)		T _m (°C)		ΔH _f (J/g)		Cristalinidade (%)	
	SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS
PP-H/TPE								
0%	112		163		107		56	
5%	120	116	163	163	112	108	59	57
10%	119	116	164	162	117	111	61	59
20%	117	114	164	164	108	101	58	53
30%	117	115	163	162	106	100	56	53
PP-R/TPE								
0%	95		142		72		38	
5%	103	101	143	143	81	84	43	44
15%	103	99	143	142	76	79	40	41
20%	102	99	144	142	77	78	40	41
30%	102	99	143	143	77	72	40	46
PP-RN/TPE								
0%	107		149		88		46	
5%	120	120	150	150	94	86	50	45
15%	118	118	149	149	87	85	46	45
20%	118	112	149	147	83	83	44	44
30%	113	107	147	143	87	76	46	40

A cristalização do polipropileno ocorre de forma diferenciada de acordo com o tipo. A Figura 29 mostra comparativamente as curvas exotérmicas do PP-H, PP-R e PP-RN, nas quais pode-se verificar as diferenças apresentadas entre elas quanto a faixa e temperatura de cristalização.

Observa-se que os PP's apresentam picos de cristalização com máximos em diferentes temperaturas, de diferentes larguras. A curva de cristalização do PP-H é a que possui formato mais alargado, devido a presença de esferulitos de diferentes tamanhos. Já curva de cristalização do PP-R é mais estreita e deslocada para uma temperatura mais baixa que o PP-H devido a presença de co-monômeros ao longo da cadeia, que produz defeitos nos cristalitos, reduzindo-os em tamanho e quantidade.

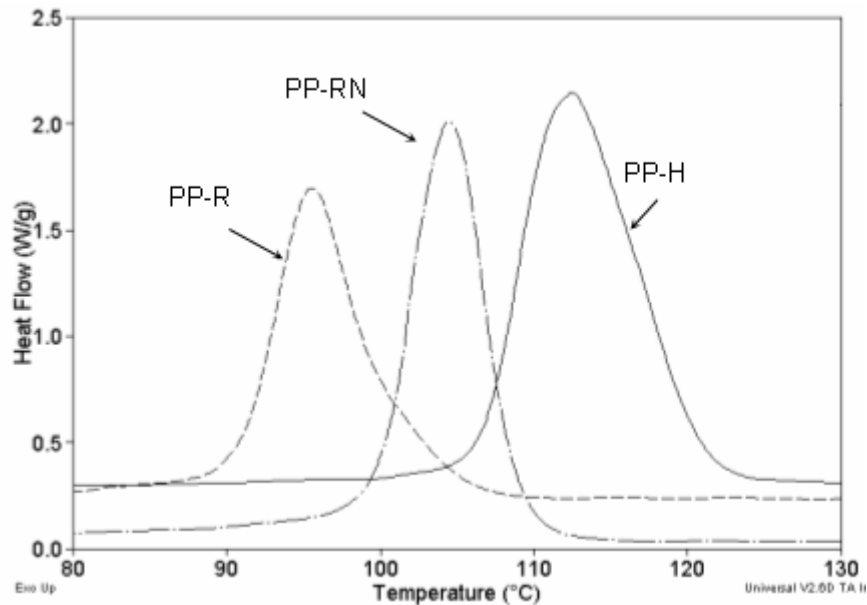


Figura 29: Curvas exotérmicas de DSC do PP-H, PP-R e PP-RN puros.

A curva exotérmica apresentada pelo PP-RN é a que possui forma mais estreita devido à adição do AgNu, que gera núcleos heterogêneos estáveis, aumentando o número de núcleos, desta forma o crescimento destes núcleos é mais homogêneo para a formação dos cristalitos. Quando os cristalitos possuem tamanho e espessura semelhante, a curva de cristalização torna-se por consequência mais estreita.

A adição de TPE no polipropileno modifica a cristalização deste. O efeito nucleante dos TPES na cristalização do PP pode ser facilmente visualizado através do deslocamento diferenciado dos picos de cristalização para valores de temperatura superiores aqueles da matriz de PP. A Figura 30 mostra as curvas exotérmicas na região de cristalização, da matriz PP-H e de suas blends com TPE.

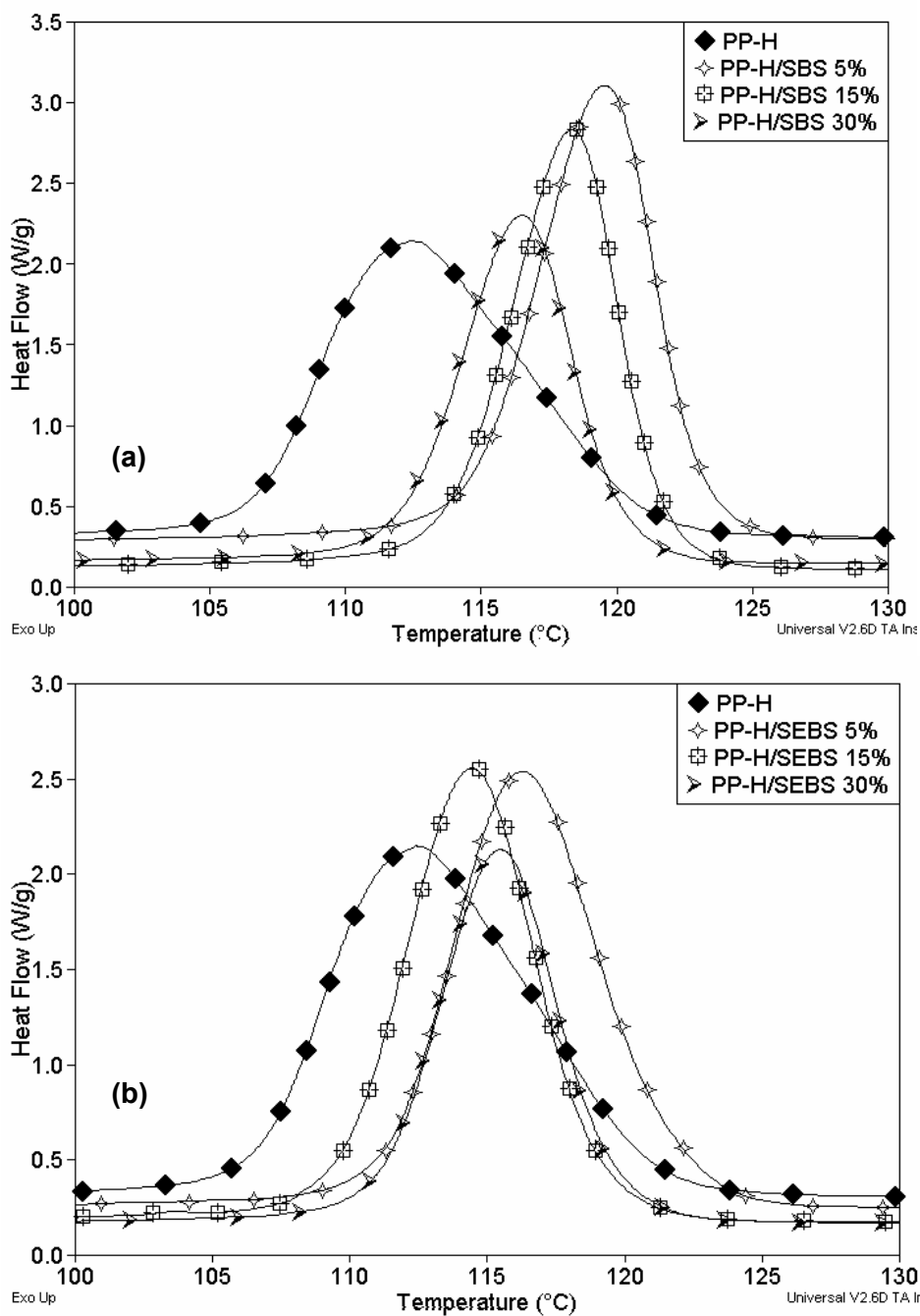


Figura 30: Curvas exotérmicas do PP-H e de suas blends com a) SBS e b) SEBS

A curva exotérmica da matriz PP-H é mais larga do que as demais, cujo máximo situa-se na temperatura de 112°C. A adição de TPE causa um deslocamento da curva para temperaturas mais altas, acompanhado de um estreitamento das curvas. A diminuição da intensidade dos picos se deve a uma

menor quantidade relativa de polipropileno na blenda. O SBS para todos os tipos de PP teve efeito mais pronunciado que o SEBS, com deslocamento da temperatura média de cristalização de 8°C para a composição com PP-H/10%SBS. Em contrapartida a adição de igual quantidade SEBS no PP-H deslocou a Tc somente de 4°C.

A Figura 31 mostra as curvas exotérmicas na região de cristalização da matriz PP-R e de suas blendas com TPE.

A curva exotérmica da matriz PP-R possui máximo na temperatura de 95°C. A adição de TPE desloca a curva para temperaturas mais altas, sendo que o SBS apresenta um efeito mais pronunciado, deslocando até 8°C e causando um estreitamento na curva de cristalização. A adição de SEBS provocou igualmente um deslocamento das curvas, sendo este de até 6°C, no entanto, não se observa estreitamento destas, normalmente típico com a adição de um agente nucleante.

A matriz PP-RN é a que apresenta a curva exotérmica de formato mais estreito, conforme visto na Figura 27. O máximo desta curva situa-se na temperatura de 107°C. Esta temperatura é cerca de 10°C mais elevada que a apresentada para a matriz PP-R, mostrando que a adição do AgNu na matriz atua de forma significativa na cristalização polipropileno.

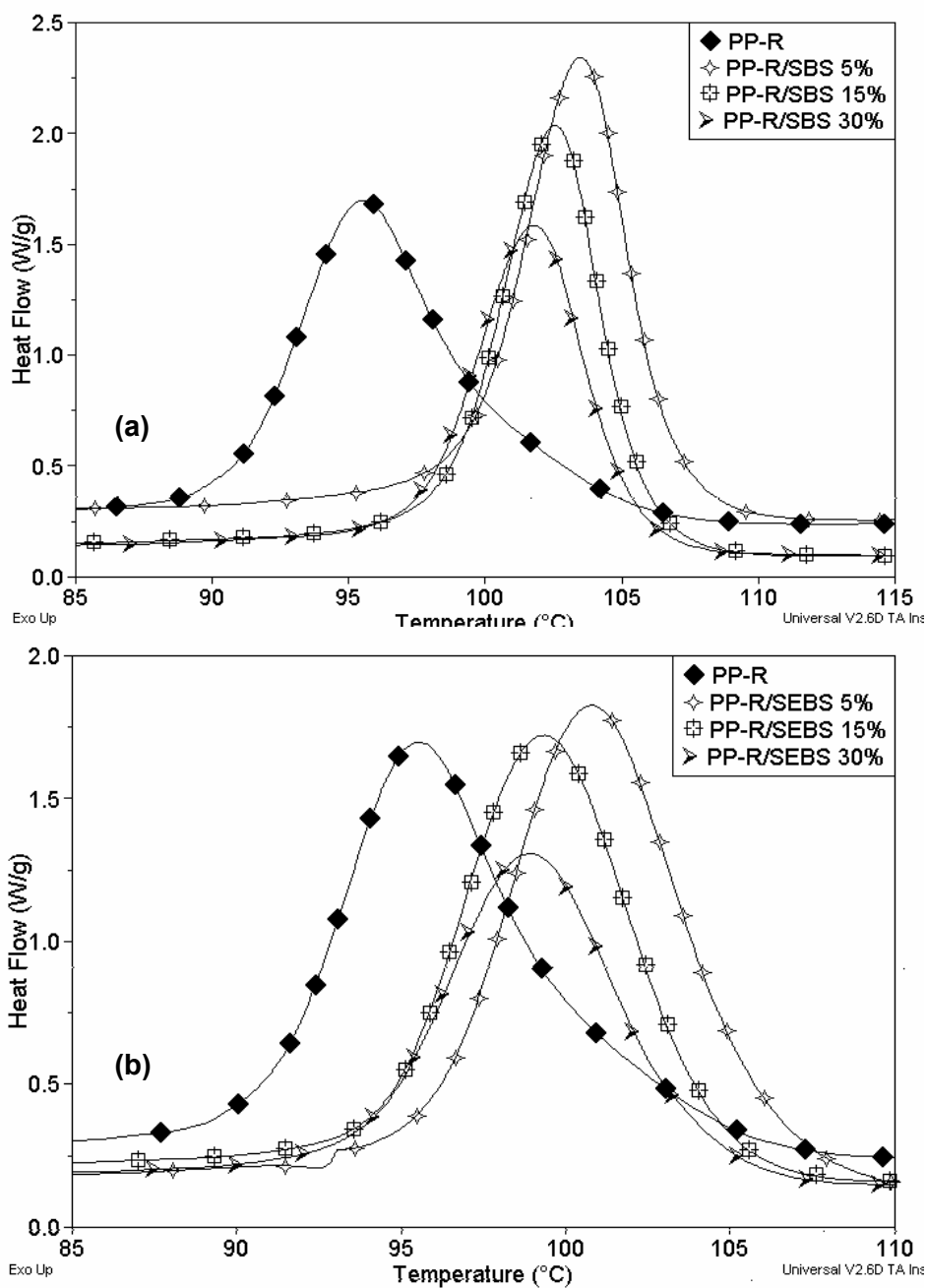


Figura 31: Curvas exotérmicas do PP-R e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS

A Figura 32 mostra as curvas exotérmicas na região de cristalização da matriz PP-RN e de suas blendas com TPE.

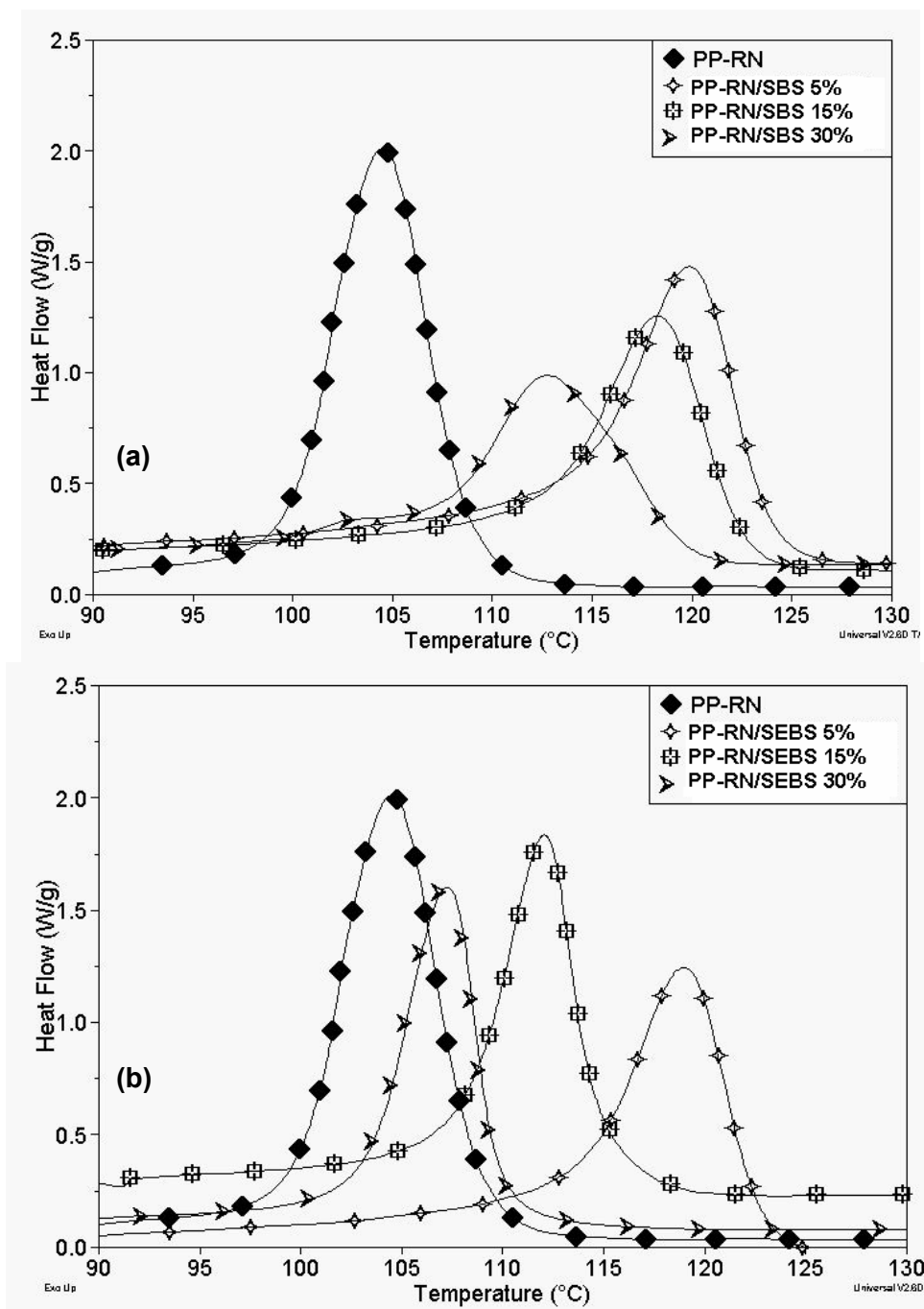


Figura 32: Curvas exotérmicas do PP-RN e de suas blendas com a) SBS e b) SEBS

A adição de TPE no PP-RN desloca a curva de cristalização para temperaturas mais altas, ocorrendo um alargamento do pico de cristalização nas blendas de ambos elastômeros. Nas blendas FR, ocorre uma redução da intensidade da curva de cristalização do polipropileno é proporcional com o aumento

do teor de SBS nas blendas PP/SBS, fato que não ocorre com as blendas de PP/SEBS, que apresentam intensidade da curva de cristalização do PP variada. O alargamento do pico que ocorre nas blendas é devido a existência de SBS na matriz de PP combinada a presença dos TPES, que juntos atuam na cristalização em momentos diferentes, gerando núcleos e taxas de crescimento diferenciados. Dessa forma, os cristalitos formados possuem tamanho e espessura mais heterogêneo, gerando um alargamento da curva de cristalização. um efeito cooperativo entre os dois agentes de nucleação. O SBS apresenta um efeito mais pronunciado, devido ao deslocamento da temperatura de cristalização para valores mais altos do que o SEBS.

Estudando o comportamento térmico das blendas de PP/TPE, avaliando o tipo de matriz e o tipo de TPE adicionado, observou-se que independentemente do tipo de TPE houve um deslocamento das curvas de cristalização para temperaturas mais altas, e um estreitamento nos picos de cristalização para as matrizes PP-H e PP-R, confirmando a existência de um efeito nucleante dos SBS e do SEBS na cristalização do PP. Com a matriz PP-RN ocorre um deslocamento da T_c para valores mais altos, e ocorre um alargamento do pico de cristalização devido ao efeito cooperativo entre o TPE e do AgNu adicionado.

O maior aumento da temperatura de cristalização (T_c) do PP em blendas com TPE foi observado para as blendas com 5%-10% de TPE, sendo que o SBS apresentou efeito mais pronunciado do que o SEBS, ou seja, as blendas com SBS cristalizaram em temperaturas superiores, tendo um efeito mais nucleante que o SEBS.

A entalpia de fusão dos polímeros pode ser correlacionada com o percentual de cristalinidade conforme descrito na Eq. (3) (seção 4.3.3), uma vez que a energia necessária para fundir os cristalitos será tão maior quanto maior a quantidade de esferulitos presentes. A cristalinidade das blendas PP/TPE é relativa a matriz de PP, uma vez que os elastômeros não cristalizam. A entalpia de fusão do polipropileno ($\Delta H_m(PP)$) é obtida através da integração da curva de fusão das blendas, cuja unidade é a de J/g. Uma vez que as blendas possuem uma quantidade de

elastômero não cristalizável, é preciso subtrair a massa de elastômero da massa total da blenda, de forma que a entalpia de fusão corresponda somente a quantidade relativa de PP na amostra. O cálculo realizado para descontar a massa de TPE do valor da entalpia de fusão da amostra foi realizado segundo a Eq. 4.

$$\Delta H_m(PP) = \frac{\Delta H_m(\text{Blenda PP/TPE})}{\%PP \text{ na blenda}} \quad (4)$$

onde: $\Delta H_m(\text{Blenda PP/TPE})$ é a entalpia de fusão obtida pela integração da curva de fusão das blendas PP/TPE; $\%PP \text{ na blenda}$: é o percentual de PP na blenda (% p/p). Incerteza da medida : 2% p/p

A Figura 33 apresenta o percentual de cristalinidade versus o teor de TPE para os três tipos de matriz de PP. Os valores das entalpias de fusão e da cristalinidade do polipropileno corrigidos em relação ao teor de TPE nas blendas estão apresentados na Tabela 3. Os diferentes tipos de polipropileno apresentaram variação do percentual de cristalinidade em relação a cada tipo de TPE adicionado.

O PP-H apresentou um leve aumento da cristalinidade somente com a adição de 10% de SBS, para as demais concentrações de SBS observou-se um valor de cristalinidade em torno de 52%. A adição de SEBS tende a diminuir a cristalinidade do PP-H.

A adição de 5% TPE no PP-R causa um aumento perceptível de até 6% na cristalinidade. Nas blendas com teores acima de 10% de TPE, a cristalinidade mantém um valor médio de 37%.

As blendas PP-RN/TPE apresentaram um aumento da cristalinidade somente com a adição de 5% de SBS, onde teores de 10-20%TPE não alteram significativamente a cristalinidade da matriz, com valores médios de 41%, situando-se próximos ao valor apresentado pelo PP-RN puro. A adição de até 20% de SEBS na blenda não causa variação na cristalinidade, no entanto para a composição de 30%, observa-se um valor de cristalinidade inferior àquela do PP-RN, sugerindo que o SEBS inibe a cristalização do PP, anulando a ação do agente nucleante adicionado na matriz.

Observando os valores apresentados, vemos que para o PP-R e PP-RN a adição de 5% SBS provoca um aumento significativo de até 5% na cristalinidade. Para as blendas com a matriz PP-H, a composição que teve aumento na cristalinidade foi a com 10% de SBS. As composições entre 15%-30% de SBS apresentaram valores de cristalinidade próximos ao das suas matrizes PP-H, PP-R e PP-RN. Para o PP-R, o valor mantém-se superior ao PP-R puro. A adição de SEBS no PP-H, PP-R e PP-RN apresentou menor efeito na cristalinidade, apresentando valores semelhantes ao da matriz até composições com 20% SEBS, e nas composições com 30% apresentou valores inferiores ao da matriz pura. A diminuição da cristalinidade com o teor de SEBS sugere que o SEBS inibe a cristalização do PP, anulando a ação do agente nucleante adicionado na matriz.

Assim, tem-se que o SBS tem um maior efeito nucleante na cristalização do polipropileno, sendo mais efetivo no teor de 10% para PP-H e 5% para PP-R e PP-RN.

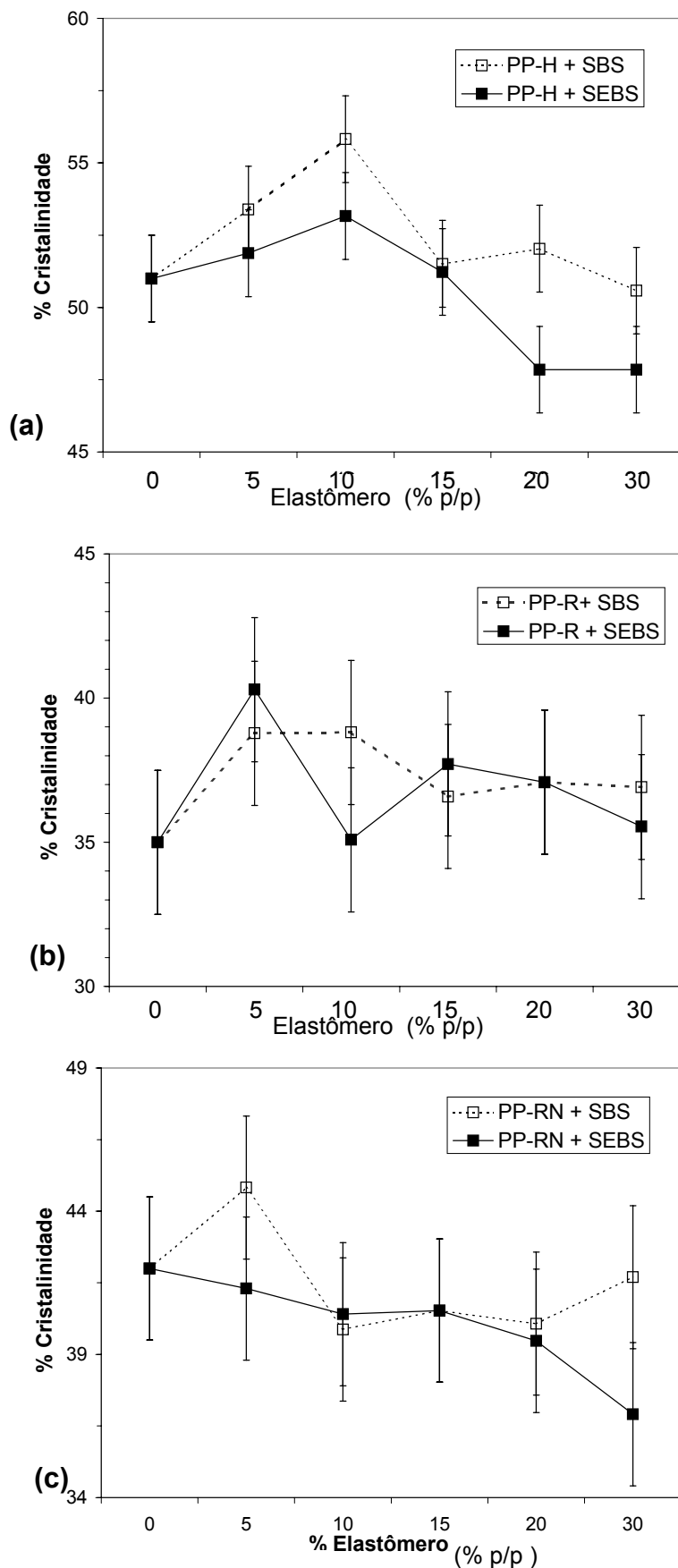


Figura 33: Variação da cristalinidade do PP na blenda versus o percentual de TPE a) PP-H ; b) PP-R e c) PP-RN.

O efeito nucleante do TPE na cristalização do polipropileno pode estar relacionado à estrutura química do TPE. Os blocos estirênicos PS, ($T_g \cong 95^\circ\text{C}$), tem segmentos mais rígidos que os de polipropileno na temperatura cristalização do PP ($T_g \cong 0^\circ\text{C}$). Logo, os domínios de PS na atuam como núcleos e induzem os segmentos das macromoléculas de PP a se organizarem como unidade tridimensional em uma temperatura mais alta que a usual. Os blocos de PS presentes no SBS ou SEBS produzem uma alteração similar na temperatura de cristalização do PP, considerando-se que na faixa de temperatura de cristalização do PP (105 a 125°C) os blocos de PS estão próximos da sua temperatura de transição vítrea (entre 80 a 100°C) e são menos flexíveis do que os segmentos amorfos de PP. As TPES possuem mesmo teor de estireno (aproximadamente 30%), porém o SBS possui maior influencia como agente nucleante, devido a natureza química do bloco intermediário butadiênico como núcleo de cristalização. Os blocos poliolefinicos ou segmentos EB do SEBS possuem uma maior afinidade ou compatibilidade com as macromoléculas de PP. No estado fundido esta afinidade provavelmente dispersa melhor os blocos estirênicos na matriz de PP, afetando em maior grau a mobilidade dos blocos se comparado com os blocos PS no SBS. Setz e colaboradores [59], em estudos sobre blendas de i-PP/SEBS observou que os segmentos EB difundem-se para dentro das macromoléculas de i-PP e se agregam formando micelas. Entretanto, o SEBS poderia dificultar o acesso dos segmentos de PP aos núcleos em crescimento, diminuindo a cristalinidade da matriz. Uma vez que os blocos PB do SBS não apresentam uma boa afinidade com as macromoléculas de PP os segmentos de PS que contém o SBS são menos afetados do que os segmentos de PS que contém o SEBS. Por esta razão, o SBS apresenta menor mobilidade e age de forma mais eficiente como agente nucleante.

Ferrer e colaboradores [88] e Saroop e Mathur [35] não observaram quaisquer alterações tanto nas curvas de fusão, quanto nas curvas de cristalização de blendas de i-PP com SBS em relação à matriz de polipropileno. Talvez seja um fator relacionado ao peso molecular das amostras pura e ou da razão entre suas viscosidades, pois os autores trabalharam com uma razão de viscosidades SBS/PP próximo de 1, enquanto que neste estudo a razão de viscosidade TPE/PP situa-se

entre 200-240.

Plawky e colaboradores [57], em estudo sobre a compatibilização de blendas i-PP/PELBD, observou que o SEBS comparativamente ao EPR atua em menor grau na taxa de nucleação do polipropileno, pois sua adição desloca a T_c em 2,5 K contra 10K provocado pela adição de EPR.

5.2 Comportamento mecânico-dinâmico das blendas de PP/TPE em função do tipo e teor de TPE

A avaliação do comportamento dinâmico-mecânico das blendas PP/TPE foi focalizada na determinação da T_g dos componentes da blenda, sendo de interesse a T_g da fase elastomérica dos copolímeros em bloco, uma vez que esta é responsável pela absorção de impacto.

O valor da T_g pode ser estimado através das curvas do módulo de perda e da $\tan \delta$, que fornecem valores muito próximos para baixas temperaturas, apresentando uma maior divergência nos valores em temperaturas mais altas, devido a dependência da $\tan \delta$ com o módulo de armazenamento E' , onde ambos variam com a temperatura [86]. Apesar da curva da $\tan \delta$ ser convencionalmente a mais utilizada para determinar-se a T_g de um polímero, esta apresenta interferência do valor de E' no resultado, enquanto que a curva de E'' mostra o fenômeno de relaxamento puro. Alguns autores [7,88] tem determinado os valores de T_g a partir da curva do módulo de perda E'' , por se constituir em curvas com picos de maior intensidade, e pequena diferença nos valores apresentados em relação a curva de $\tan \delta$. Neste estudo, a avaliação comparativa da T_g dos componentes da blenda com composições variáveis, foi realizada por convenção pela determinação da T_g a partir das curvas de módulo de perda E'' , devido à calibração do equipamento e ao maior sinal dos picos.

Determinou-se as temperaturas de transição vítrea obtidas do módulo de perda para os polipropilenos e para os elastômeros SBS e SEBS. Os polipropilenos PP-H , PP-R e PP-RN apresentaram suas transições vítreas nas temperaturas de 12, 2 e 3°C, respectivamente. Os copolímeros em bloco SBS e SEBS apresentam duas temperaturas de transição vítrea, onde a transição α ocorre em torno de 85°C [40,88] , relacionada a Tg dos blocos de PS. A transição β , relacionada à transição vítrea da fase elastomérica apresentou um valor de -77°C para o SBS e de -31°C para o SEBS. A Figura 34 mostra as curvas de módulo de perda dos elastômeros SBS e SEBS desde a região de transição β até a temperatura ambiente.

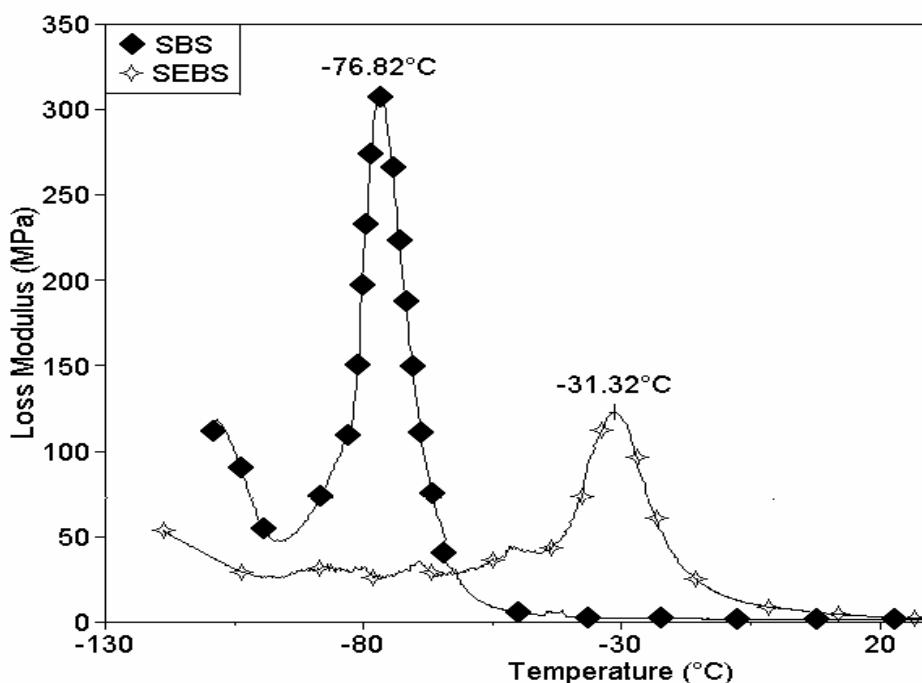


Figura 34: Curvas de módulo de perda dos elastômeros SBS e SEBS desde a região de transição β até a temperatura ambiente

Os valores de transição vítrea obtidos das curvas de módulo de perda para o SBS e SEBS apresentaram valores similares aos encontrados na literatura [38,88,89]. O polipropileno apresenta valores de transição vítrea divergentes, como pode ser verificado na literatura [7,38,56,88,89], cujos valores variam entre -5 e 15 °C, devido ao fato de nesta faixa de temperatura ocorre maior divergência entre os valores obtidos a partir da curva de $\tan \delta$ e da curva de E'' .

As blendas de PP-H/SBS apresentam nas curvas de E'' as regiões de transição refletindo uma combinação dos seus componentes puros, pois as transições do PP-H e do SBS apresentam-se independentes, com valores próximos do encontrado para seus componentes individuais. A Figura 35 apresenta as curvas de módulo de perda para as blendas de PP-H e de PP-R com 10, 20, e 30% de SBS.

O polipropileno apresenta o pico de transição vítrea a 12 °C e uma transição β em uma região de temperatura entre -35 e -10 °C, que diminui na curva de E'' das blendas de PP com TPE. Este patamar de transição anterior a transição vítrea pode ser atribuído ao movimento de 6 átomos pela rotação ao redor de duas ligações da cadeias, em um movimento chamado de eixo da manivela ou Crankshaft. Este movimento ocorre devido a um certo grau de flexibilidade da cadeia, que permite a movimentação local de segmentos de cadeia. A presença de um ombro anterior a transição vítrea foi observado por Choudhury e colaboradores [87], atribuído a presença de cristalitos de tamanhos diferentes no polipropileno. O fato desta região de transição diminuir a adição de TPE é mais um indicativo do efeito nucleante dos TPES na cristalização do PP, que gera uma uniformização no tamanho dos cristalitos.

A intensidade do pico de transição vítrea do PP-H a 12 °C vai diminuindo a medida que aumenta a quantidade de elastômero na blenda, acompanhado de um aumento do pico de transição vítrea do polibutadieno (β). O ombro anterior à transição vítrea desaparece com a adição de borracha.

As blendas com SBS apresentaram a Tg dos blocos de PB até 5 graus mais baixo do que o do componente puro (-77°C), apresentando desvio máximo na composição com 10% de SBS. A Tg do PP-H não apresentou variação significativa no seu valor (até 1,5°C). O fato de os valores da Tg da fase elastomérica do SBS e do PP-H não se aproximarem é um indicativo de imiscibilidade, onde as blendas apresentam duas transições vítreas distintas, relativas ao valor individual apresentado pelos componentes puros.

A intensidade do pico de transição vítrea do PP-R vai diminuindo a medida que aumenta o teor de SBS na blenda, onde o valor da Tg do PP-R e dos blocos de PB não variou significativamente com a adição do SBS.

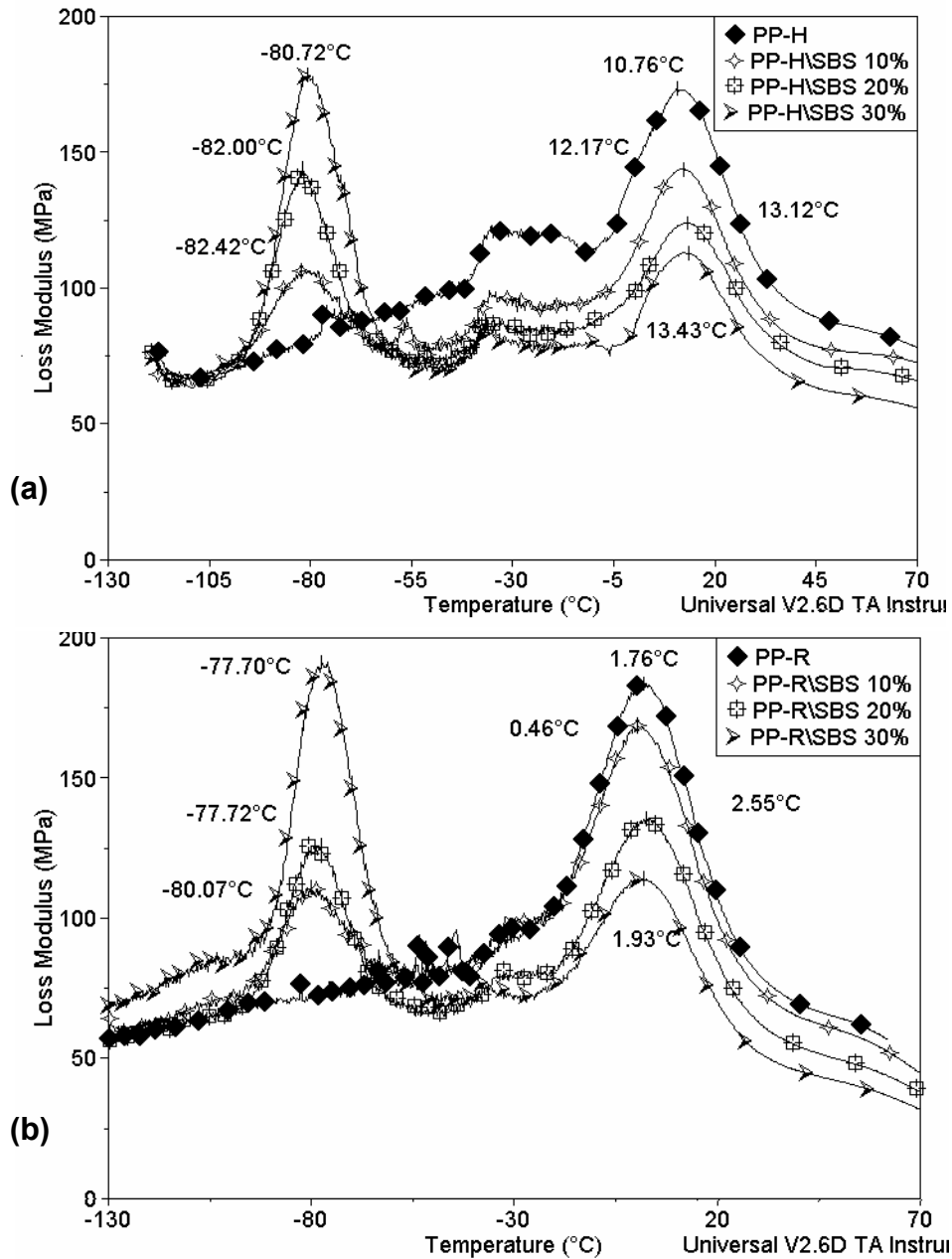


Figura 35: Curvas do módulo de perda E'' das blendas de PP/SBS. a) PP-H e b) PP-R

Tanto nas blendas com PP-H ou PP-R, as composições que apresentam o maior desvio do valor da Tg da fase PB do SBS em relação à Tg da fase elastomérica do SBS puro são as com 10% de SBS. Cabe observar que nas blendas com PP-R, o desvio da Tg da fase elastomérica é menor do que o encontrado nas blendas com PP-H.

Estes resultados estão consistentes com aqueles apresentados por Mader e colaboradores [89], em estudos específicos sobre a diminuição da Tg do SEBS e do copolímero Etileno-Octeno em blendas com PP de diferente estereoregularidade. A cristalinidade da matriz e a composição da blenda foram destacadas como fatores principais no desvio negativo do valor da Tg, onde as blendas com menores teores de elastômero apresentam maior desvio.

A Tabela 5 contém os valores de transição vítrea dos componentes puros e das blendas de PP-R e PP-H com SBS.

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea (Tg) das blendas de PP com SBS.

Teor de SBS (%p/p)	PP-H/SBS		PP-R/SBS	
	Tg (PP-H) (°C)	Tg (PB) (°C)	Tg (PP-R) (°C)	Tg (PB) (°C)
0	13,0	-----	1,8	-----
10	12,2	-82,4	0,5	-80,1
20	13,1	-82,0	2,6	-77,7
30	13,4	-80,7	0,2	-75,3
100	-----	-77,0	-----	-77,0

As blendas de PP-RN com SBS apresentaram a Tg dos blocos butadiênicos na temperatura de -80°C, e a Tg do polipropileno em torno de 3°C. Não houve deslocamento da Tg em relação aos componentes puros, como ocorrido para as

blendas com SEBS. Este resultado caracteriza que a matriz PP-R e a matriz PP-RN apresentam propriedades mecânico-dinâmicas similares.

As blendas de PP com SEBS apresentam uma diminuição da intensidade do pico de transição do PP-H e do PP-R conforme aumenta o teor de SEBS na blenda. O patamar de transição que aparece entre -35 e -10 °C, anterior à transição vítrea presente na curva de E'' do PP-H puro também desaparece com a adição de SEBS. O aumento da intensidade do pico de transição vítrea da fase EB do SEBS não é tão perceptível, pois as curvas de 10 e 20% de SEBS se sobrepõem. Na composição de 30% de SEBS o pico de transição é mais intenso e mais estreito, apresentando-se mais similar ao pico de transição do elastômero puro. A Figura 36 apresenta as curvas de módulo de perda para as blendas de PP-H e PP-R com 10, 20, e 30% de SEBS.

As transições vítreas do PP-H e do PP-R apresentou um deslocamento positivo de até 4°C, maior do que os deslocamentos observados nas blendas de PP/SBS.

As transições vítreas dos blocos EB do SEBS nas blendas com PP-H apresentam um deslocamento variável nos valores em relação ao SEBS puro, assumindo deslocamentos positivos de 9,4 °C e deslocamentos negativos de até -5 °C, conforme o teor de SEBS na blenda. Tanto os desvios negativos quanto os positivos da T_g da fase elastomérica são maiores do que os encontrados para as blendas de PP/SBS.

Na blenda de composição PP-H com 10% de SEBS, o valor da transição vítrea da fase elastomérica não varia significativamente. As composições de PP-H com 20 e 30% de SEBS apresentam um deslocamento negativo da T_g dos blocos EB, com valores de $-40,6$ e $-38,6$ °C respectivamente.

As blendas de PP-R com SEBS apresentam variação na temperatura de transição vítrea dos blocos EB do SEBS. Ocorre deslocamento da T_g para valores ainda menores, constituindo-se em um desvio de até +9,4°C conforme o teor de

SEBS na blenda. Enquanto que a Tg do PP-R assume sempre deslocamento para temperaturas maiores, a Tg dos blocos EB desloca-se para temperaturas menores. A Tabela 6 ilustra os valores de transição vítrea dos componentes puros e das blendas de PP-R e PP-H com SEBS.

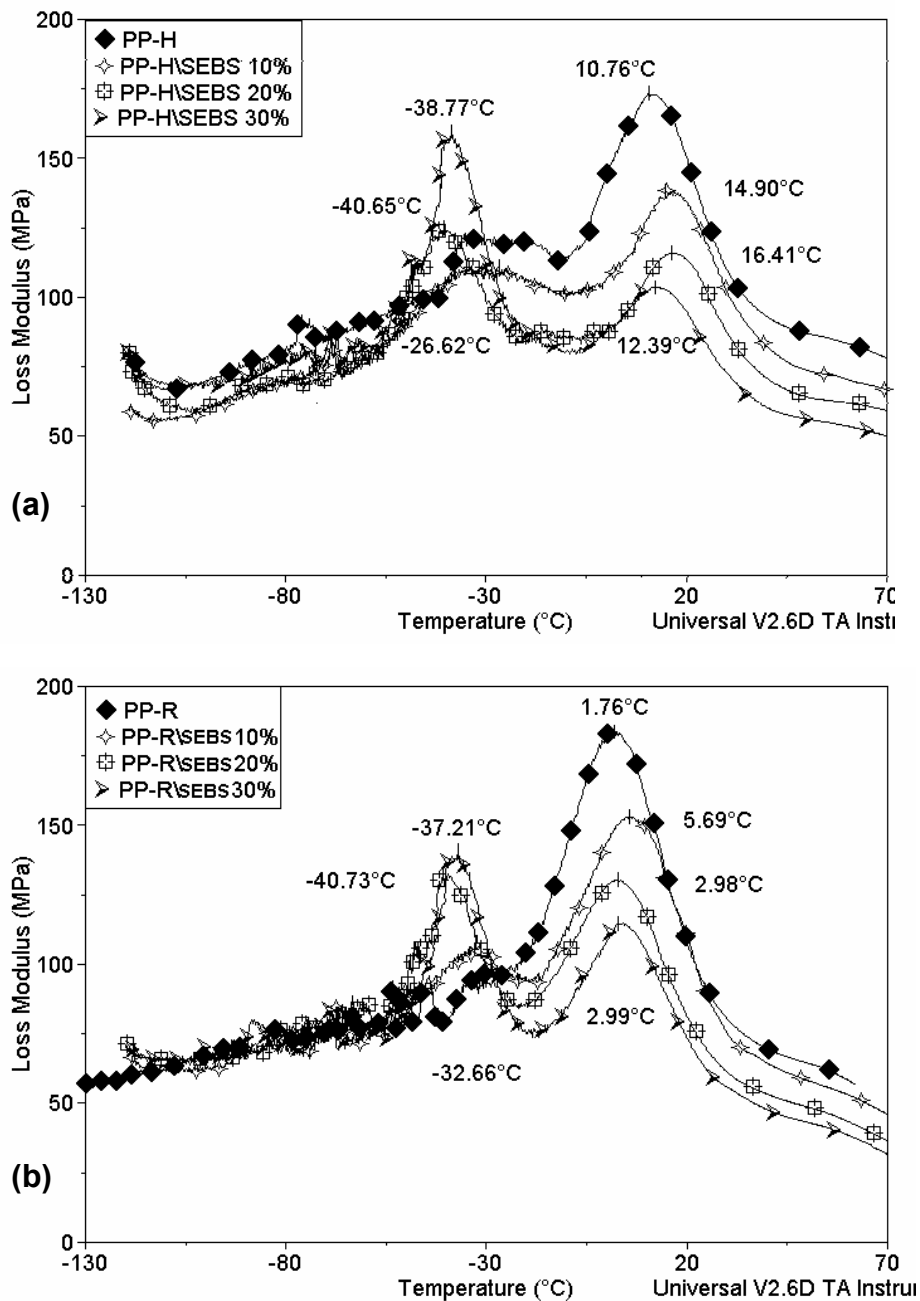


Figura 36: Curvas do módulo de perda E'' das blendas PP/SEBS. a) PP-H e b) PP-R.

Cabe observar que as blendas PP-H/SBS, PP-R/SBS, PP-H/SEBS e PP-R/SEBS apresentaram em quase todas as composições avaliadas um desvio negativo da Tg da fase elastomérica na blanda, ou seja, um deslocamento desta para valores ainda menores que aquela do elastômero puro. Somente a blanda PP-H com 10% de SEBS apresentou desvio positivo da Tg da fase elastomérica, indicando maior compatibilidade interfacial entre os seus componentes.

Tabela 6: Temperatura de transição vítrea (Tg) das blendas com SEBS.

Teor de SEBS (% p/p)	PP-H/SEBS		PP-R/SEBS	
	Tg (PP-H) (°C)	Tg (EB) (°C)	Tg (PP-R) (°C)	Tg (EB) (°C)
0	11,5	-----	1,8	-----
10	16,2	-33,7	5,7	-32,7
20	16,7	-40,6	2,5	-40,7
30	12,9	-38,4	3,7	-37,2
100	-----	-31,3	-----	-31,3

O desvio negativo da Tg da fase elastomérica em blendas de PP com TPE foi observado por certos autores [38,88,98] sendo atribuído à diferença na dilatação do volume específico do elastômero frente a matriz. A diferença na contração do volume entre a matriz e a fase elastomérica dispersa com a diminuição da temperatura leva a um acúmulo de tensão na interface entre estas a partir da Tg do PP. No estado sólido, ao redor da temperatura de cristalização de cada matriz (112 e 95°C, para PP-H e PP-R respectivamente), o elastômero tende a expandir mais seu volume do que o da matriz, e a vizinhança com a matriz força as partículas elastoméricas a ocupar um volume menor do que este ocuparia sob as mesmas condições térmicas na ausência do PP. Se a interação entre a matriz e as partículas

dispersas é forte o suficiente para evitar a formação de vazios, uma tensão térmica induzida se desenvolve na partícula, ocorrendo uma dilatação de volume da fase elastomérica na blenda, e portanto favorecendo uma flexibilização desta em temperaturas inferiores ao do TPE puro. Assim, um desvio negativo da Tg da fase elastomérica oferece evidências da formação ou geração de tensões microscópicas termicamente induzidas. Cabe observar que nestes trabalhos, não ocorre deslocamento da Tg do polipropileno [95], ou não foi estudada a transição vítrea na faixa de temperatura da Tg do polipropileno [88,89].

Gupta e Purwar [56] observaram resultados distintos estudando o comportamento dinâmico mecânico de blendas de i-PP com SEBS, trabalhando com uma razão de viscosidades próxima de um, foi observada uma diminuição no valor da transição vítrea do PP, e nenhum deslocamento da Tg dos blocos EB. A diminuição da Tg do i-PP nas blendas neste caso é atribuída a um efeito do tamanho dos domínios e efeitos interfaciais.

5.3 Morfologia das blendas PP/TPES e tamanho médio de partícula

A morfologia final de uma blenda é dependente da reologia dos seus componentes e a tensão interfacial entre as fases no estado fundido. Para a homogeneidade da blenda, é crucial uma boa interação na interface e estabilização da morfologia durante o processamento, assim como a história térmica do processamento [10-12]. Blendas imiscíveis irão formar domínios de tamanho e forma diferenciados, em virtude da razão entre as viscosidades da matriz e do elastômero, e da quantidade relativa de cada componente na blenda. Dependendo da natureza química dos materiais estudados, as blendas podem ainda apresentar diferenciação na adesão entre as fases.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram obtidas micrografias das blendas de PP/TPE após extração de TPE, na qual é possível observar através das regiões escuras os espaços anteriormente ocupados pelos domínios elastoméricos. As blendas de PP e TPE apresentaram diferenciação na morfologia principalmente àquelas com maiores teores de TPE, cuja distribuição,

forma e tamanho dos domínios variaram conforme o tipo de matriz e o tipo de TPE.

A Figura 37 mostra micrografias das blendas de PP com 30% de TPE. Aquelas com SEBS, (Figuras 37 (a, c, e)) apresentaram domínios menores e mais bem dispersos do que as blendas com SBS , (Figuras 37 (b, d, f)). Observa-se que os domínios de SBS apresentaram maior variação de tamanho conforme o tipo de matriz do que os domínios de SEBS.

A morfologia observada na blenda de PP-H com SBS (Fig. 37 b) apresenta domínios maiores e de formato mais alongado do que a blenda de PP-H com SEBS (Figura 37 a). A blenda PP-H com SBS apresentou ainda um maior grau de coalescência dos domínios, apresentando os maiores domínios dentre todas as blendas estudadas.

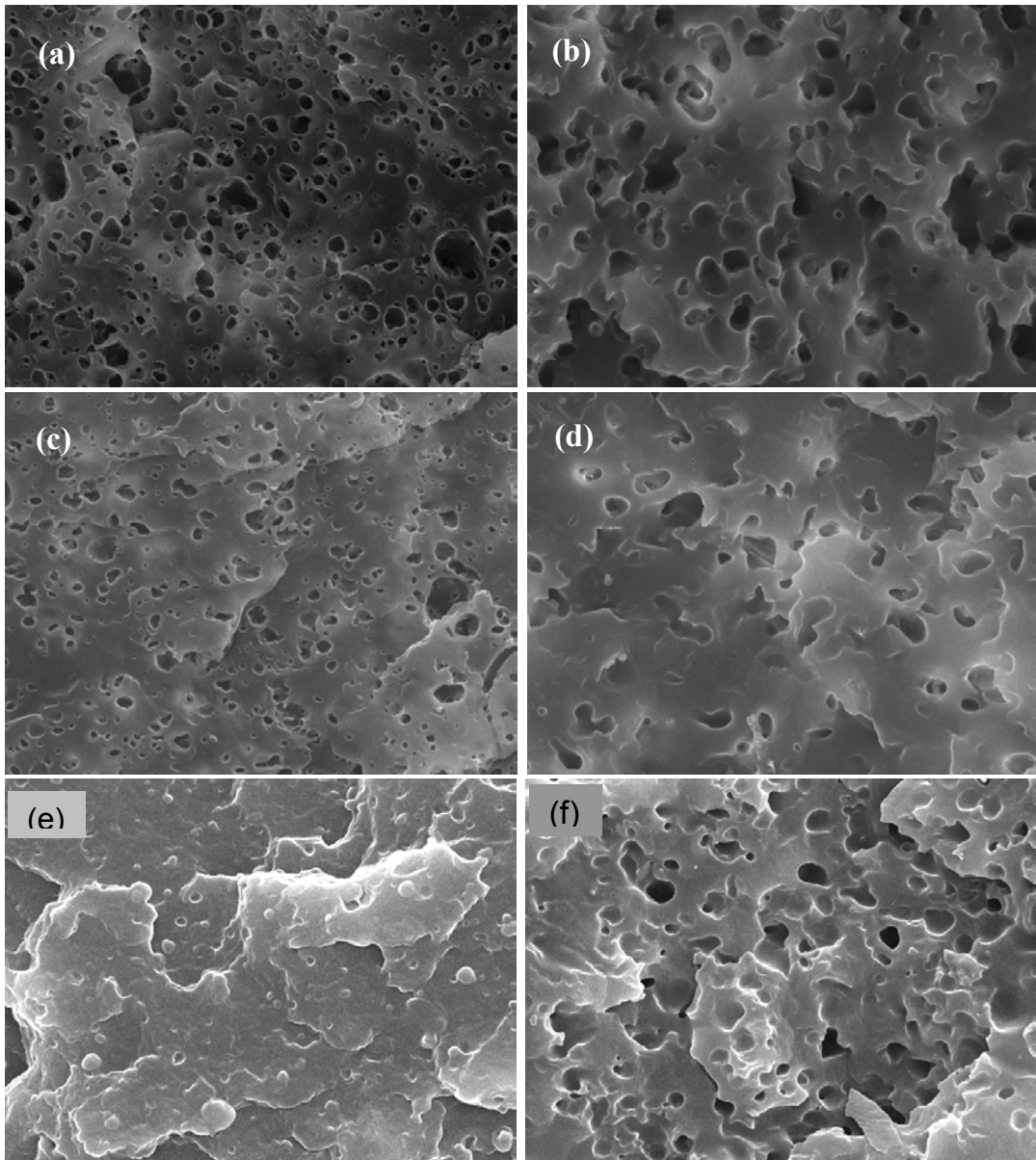


Figura 37: Morfologia das blendas de PP com 30% de TPE (3000X): (a) PP-H/SEBS (b) PP-H/SBS (c) PP-R/SEBS (d) PP-R/SBS (e) PP-RN/SEBS (f) PP-RN/SBS

As micrografias das blendas de PP-R com SEBS e SBS, (Fig. 37 (c) e (d)) apresentam menos domínios do que com a matriz PP-H. Os domínios ovais de SBS na matriz PP-H passam a assumir formato esférico e de distribuição mais homogênea na matriz PP-R, diminuindo o grau de coalescência dos domínios do elastômero.

A blenda de PP-RN com 30% de SEBS (Fig. 37 (e)) apresentou uma morfologia com poucas áreas escuras, indicando que o SEBS não foi extraído da superfície da matriz de forma satisfatória. Apesar disso, é possível observar pequenos domínios esféricos na superfície da amostra. A blenda de PP-RN com SBS (Fig. 37 (f)) apresentou a melhor dispersão dos domínios de SBS.

A análise das micrografias permitiu evidenciar algumas diferenças na morfologia das blendas PP/TPE. Para observar a variação no tamanho dos domínios conforme o teor de TPE adicionado, mediu-se o tamanho médio dos domínios de TPE para algumas das composições, usando o software Leica analisador de imagens. Desta forma, para cada micrografia obtida, determinou-se o tamanho médio dos domínios. A Tabela 7 mostra os valores médios do tamanho de partícula dos domínios conforme o tipo e teor de TPE das blendas com PP-H, PP-R e PP-RN. Nesta medida, os domínios colapsados presentes em algumas micrografias da Figura 37 não foram incluídos na média.

Todas as blendas apresentaram domínios com tamanho de partícula médio entre 1,2 e 2,5 μm . As blendas com SEBS apresentaram domínios menores e menor variação no tamanho médio com o aumento do teor de SEBS. As blendas de PP-H/TPE apresentaram domínios de SEBS e SBS com os maiores valores de tamanho de partícula.

As blendas de PP-R com SBS apresentaram variação no tamanho de partícula dos domínios conforme a concentração de SBS, apresentando maior tamanho de domínios na concentração de 20%. A micrografia de PP-R/30%SBS apresentou muitos domínios coalescentes. Logo, é possível afirmar que o tamanho dos domínios aumenta conforme o teor de SBS, até se aglomerarem formando grandes domínios coalescentes. As blendas de PP-R com SEBS não apresentaram variação significativa no tamanho de partícula com o aumento do teor de SEBS, o que está de acordo com outros trabalhos de blendas de PP/TPE [11,58]. As blendas de PP-R/TPE apresentam domínios menores e uma variação menor no tamanho destes.

Tabela 7: Tamanho médio de partícula dos domínios de TPE nas blendas com PP.

Teor de TPE (%p/p)	Tamanho médio de partícula (μm)					
	PP-H/TPE		PP-R/TPE		PP-RN/TPE	
	SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS
10	$1,2 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,5$	-----	-----
15	-----	-----	-----	-----	$1,4 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,5$
20	$1,7 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,5$
30	$1,6 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,5$

As blendas PP-RN com SBS apresentaram um aumento proporcional no tamanho dos domínios com o teor de SBS, assumindo valores intermediários entre os obtidos para a matriz PP-H e PP-R. Nas blendas com SEBS, ocorre um aumento significativo no tamanho dos domínios com a quantidade de elastômero, atingindo um valor máximo a 20%SEBS. A medida do tamanho dos domínios no teor de 30% não é representativa para comparação, uma vez que a extração da borracha não foi eficiente nesta composição, e apenas alguns domínios puderam ser medidos. No entanto, pode-se concluir que o tamanho dos domínios de SEBS para a matriz PP-RN não é independente do teor de SEBS.

5.4 Balanço entre Resistência ao Impacto e Rigidez das blendas PP/TPE

A Resistência ao Impacto (RI) de um dado polímero é comumente aumentada com a adição de borracha, porém os resultados variam significativamente de acordo com a quantidade de borracha e a morfologia final das blendas. O tamanho dos domínios elastoméricos constitui um fator importante, onde domínios de aproximadamente $1\mu\text{m}$ apresentam melhor adesão e boa dispersão na matriz,

resultando em boa tenacidade.

O comportamento mecânico das blendas PP/TPE foi avaliado através da resistência ao impacto (RI) Izod medida em duas temperaturas diferentes, a temperatura ambiente (23°C) e a baixa temperatura (0°C). Os polipropilenos utilizados PP-H, PP-R e PP-RN apresentam comportamento frágil nas duas temperaturas testadas. Apresentam capacidade de armazenamento de energia diferentes, sendo os valores de 35, 51 e 88 J/m respectivamente na temperatura de 23°C.

A resistência ao impacto está diretamente relacionada com a cristalinidade da matriz polimérica. Quanto mais cristalina a matriz polimérica, menor a resistência ao impacto. Assim, a matriz PP-H é mais cristalina que a matriz PP-R, o que explica os valores maiores de resistência ao impacto da matriz PP-R e de suas blendas frente as blendas PP-H. A presença de DBS na matriz PP-RN faz com que a cristalinidade seja superior a da matriz PP-R, porém, como sua adição também causa diminuição do tamanho dos esferulitos com maior número de *tie molecules*, a resistência ao impacto do PP-RN é maior do que a do PP-R, mesmo possuindo maior cristalinidade.

A adição de TPE aumenta a resistência ao impacto de acordo com a composição da blenda e o tipo de TPE. Na Figura 38, pode-se observar a resistência ao impacto Izod a 23°C e a 0°C de acordo com a quantidade de TPE na blenda de PP-H/TPE.

Pode-se observar que as blendas PP-H/TPE apresentaram mesma tendência com relação ao comportamento ao impacto em ambas temperaturas, onde o aumento do teor de TPE aumenta a sua resistência ao impacto. No teste de impacto a 23°C, as composições com 15% e 20% de TPE apresentaram aumento em torno de duas e três vezes respectivamente em relação ao PP puro. Na blenda de composição PP-H com 30% de TPE o SBS aumentou cerca de 7 vezes e a RI em relação ao PP-H, e com o SEBS não observou-se quebra do corpo de prova. No teste de impacto a 0 °C, o aumento da resistência ao impacto das blendas foi maior

para todas as composições em relação ao teste a temperatura ambiente, onde por exemplo a composição com 20% TPE apresentou um ganho cerca de 3 vezes maior em relação ao PP puro. Nas composições com 30% TPE, o SEBS aumentou cerca de 12 vezes a resistência a impacto do polipropileno, enquanto que o SBS aumentou cerca de 7 vezes.

A diferença na resposta mecânica das blendas de PP-H com 30% de TPE se devem à morfologia apresentada, onde a composição com 30% de SEBS apresentou morfologia com domínios bem dispersos, com valor médio de tamanho de partícula de 1,6 μm . A blenda de composição com 30% de SBS apresentou maior tamanho de partícula da fase dispersa, com valor médio de 2,3 μm .

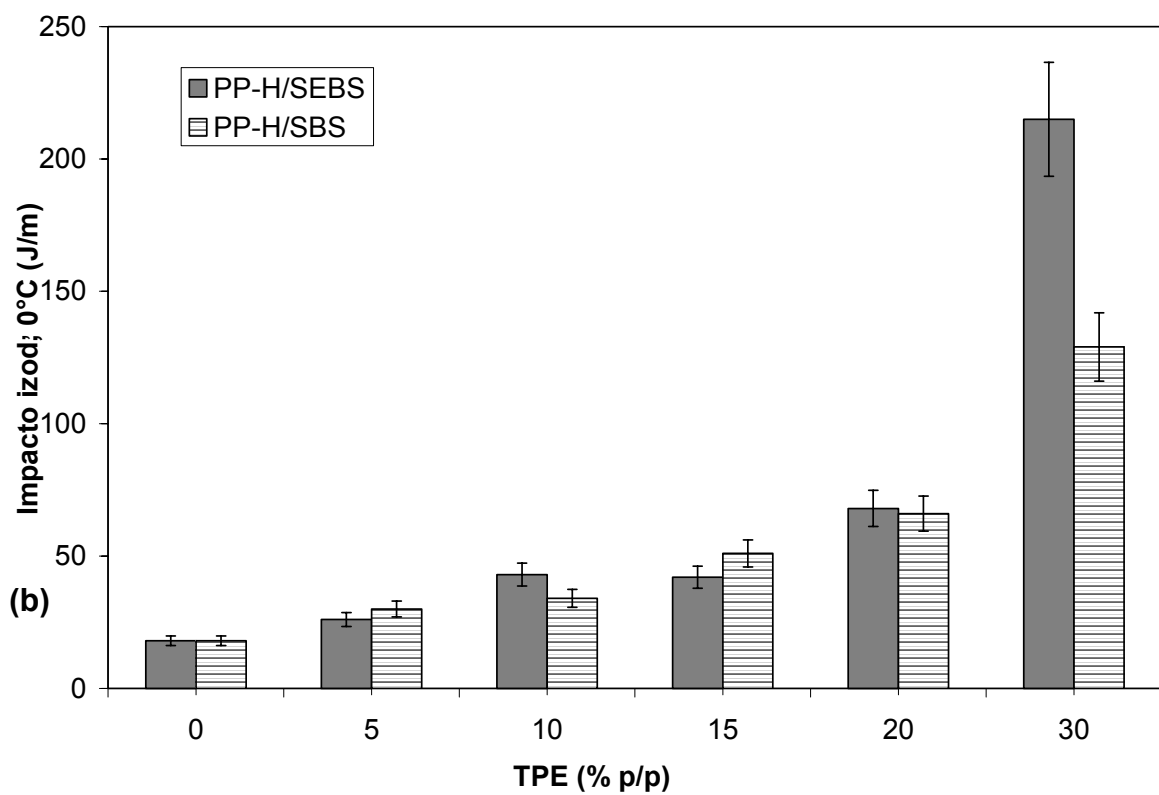
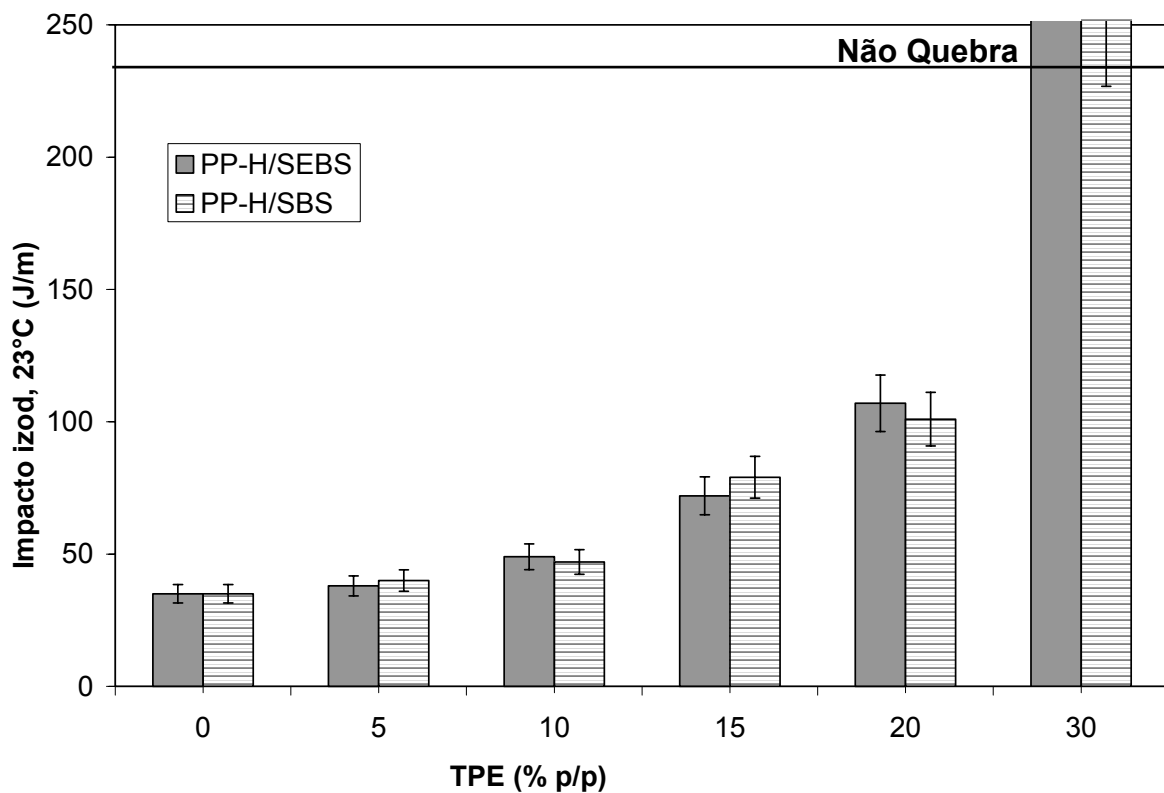


Figura 38: Variação da resistência ao impacto das blendas PP-H/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).

As blendas de PP-R/TPE apresentaram maior resistência ao impacto daquela das blendas de PP-H. Na Figura 39, pode-se observar a resistência ao impacto Izod a 23°C e a 0°C de acordo com a quantidade de TPE das blendas de PP-R/TPE.

Pode-se observar que as blendas PP-R/TPE apresentaram igual tendência no aumento da resistência ao impacto (RI) para ambas temperaturas, até as composições com 15%, onde a resistência ao impacto é o dobro do obtido em relação ao PP puro. As blendas com 20% de SEBS apresentam RI cerca de 3 vezes maiores do que o PP puro, enquanto que com 20% de SBS o impacto é cerca de 2 vezes maior. No entanto, a adição de 30% de TPE no PP aumenta significativamente a RI, não ocorrendo quebra do corpo de prova. No teste de impacto a 0 °C, as blendas de cada composição apresentaram uma tendência semelhante no aumento da RI com o teor de TPE, apresentando uma menor absorção de energia em relação ao teste a temperatura ambiente. O SEBS tenacifica o PP com maior eficiência, pois com a quantidade de 30% de SEBS não houve quebra do corpo de prova, com 30% de SBS ocorre quebra do corpo de prova, porém com um aumento de 9 vezes na Resistência ao impacto do PP.

As blendas de PP-R com 30% de TPE não causam quebra no corpo de prova a 23°C. Novamente, é interessante observar que a morfologia da blenda deve ser a principal responsável pela tenacificação do PP, uma vez que o tamanho de partícula do SBS (1,8 µm) é mais próximo ao obtido para o SEBS (1,4 µm).

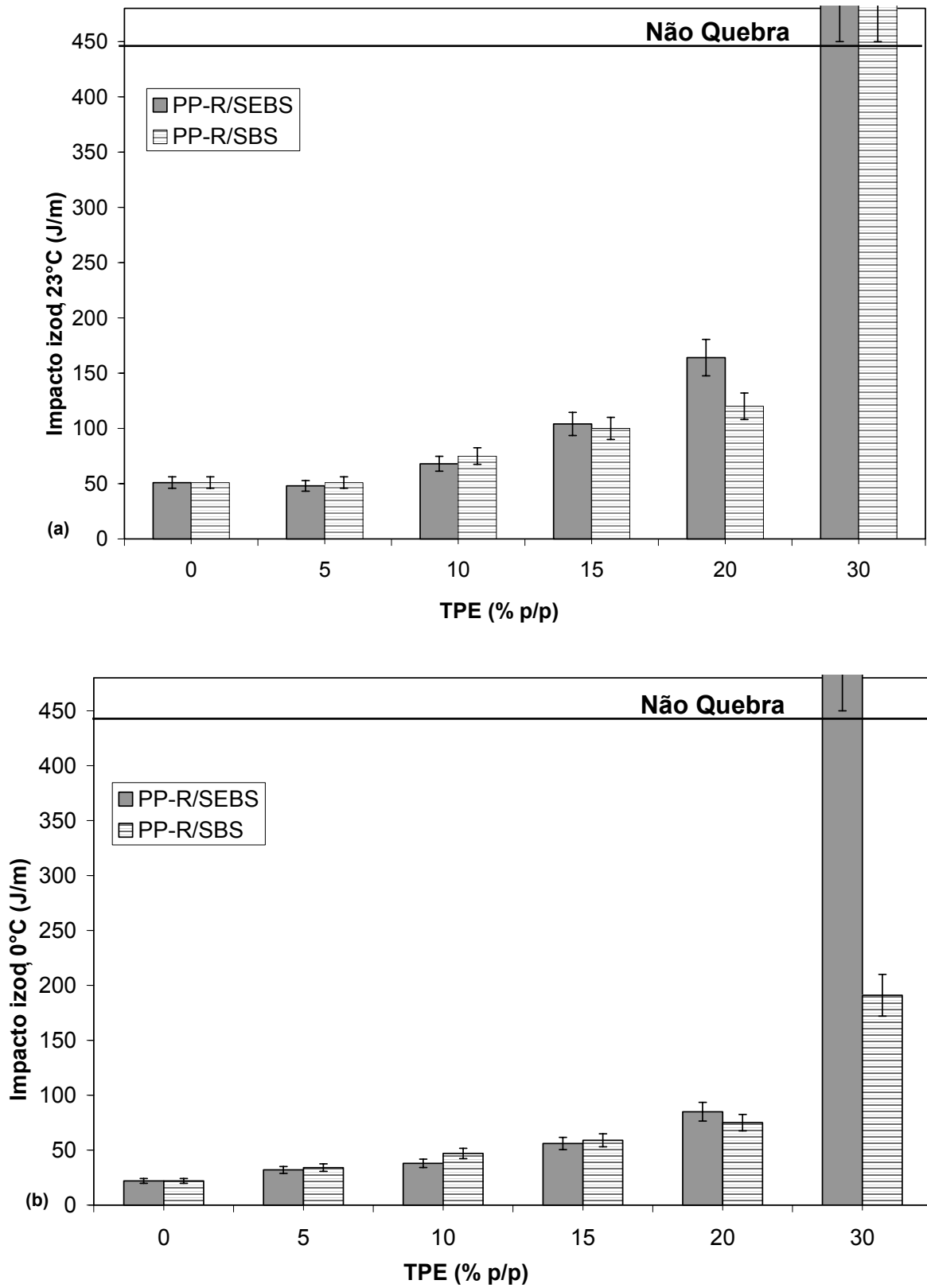


Figura 39: Variação da resistência ao impacto das blendas PP-R/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).

As blendas com o polipropileno nucleado de (PP-RN/TPE) apresentaram menor ganho de resistência ao impacto em relação às blendas com PP-H e PP-R. Na Figura 40, pode-se observar a variação da resistência ao impacto Izod a 23°C e a 0°C em função da quantidade de TPE das blendas de PP-RN/TPE.

As blendas PP-RN/TPE apresentaram diminuição dos valores da resistência ao impacto com a adição de TPE para composições com até 10% deste. O motivo pelo qual isso acontece é que o PP-RN por conter agente nucleante possui cristaltos de PP de menor tamanho que aqueles formados no PP-H e no PP-R, o que implica em um maior número de *tie molecules*, conseqüentemente apresentando maior resistência ao impacto do que o PP-R. Logo, a adição de 5% de TPE é insuficiente para tenacificar o PP, mas altera a cinética de cristalização de forma que o nível organizacional dos esferulitos seja perturbado, gerando esferulitos de tamanho heterogêneo e uma diminuição no número de *tie molecules*, causando uma diminuição na resistência ao impacto.

A blenda PP-RN com 20% de SEBS apresentou valores de resistência ao impacto duas vezes maior que o valor obtido para o PP puro, enquanto que a blenda com SBS de mesma composição não apresenta ganho significativo. No entanto, as composições com 30% de TPE tenacificam o PP de forma bastante efetiva, não ocorrendo quebra do corpo de prova. No teste de impacto a 0 °C, a adição de TPE aumenta proporcionalmente a resistência ao impacto, mostrando que os elastômeros SBS e SEBS são bons tenacificadores do PP em temperaturas mais baixas ou negativas. No entanto, o SEBS tenacifica o PP com maior eficiência do que o SBS, de forma que composições com 30% de TPE, com o SEBS não houve quebra do corpo de prova, e com o SBS a resistência ao impacto do PP da blenda foi somente de 4,5 vezes maior do que aquela do PP puro.

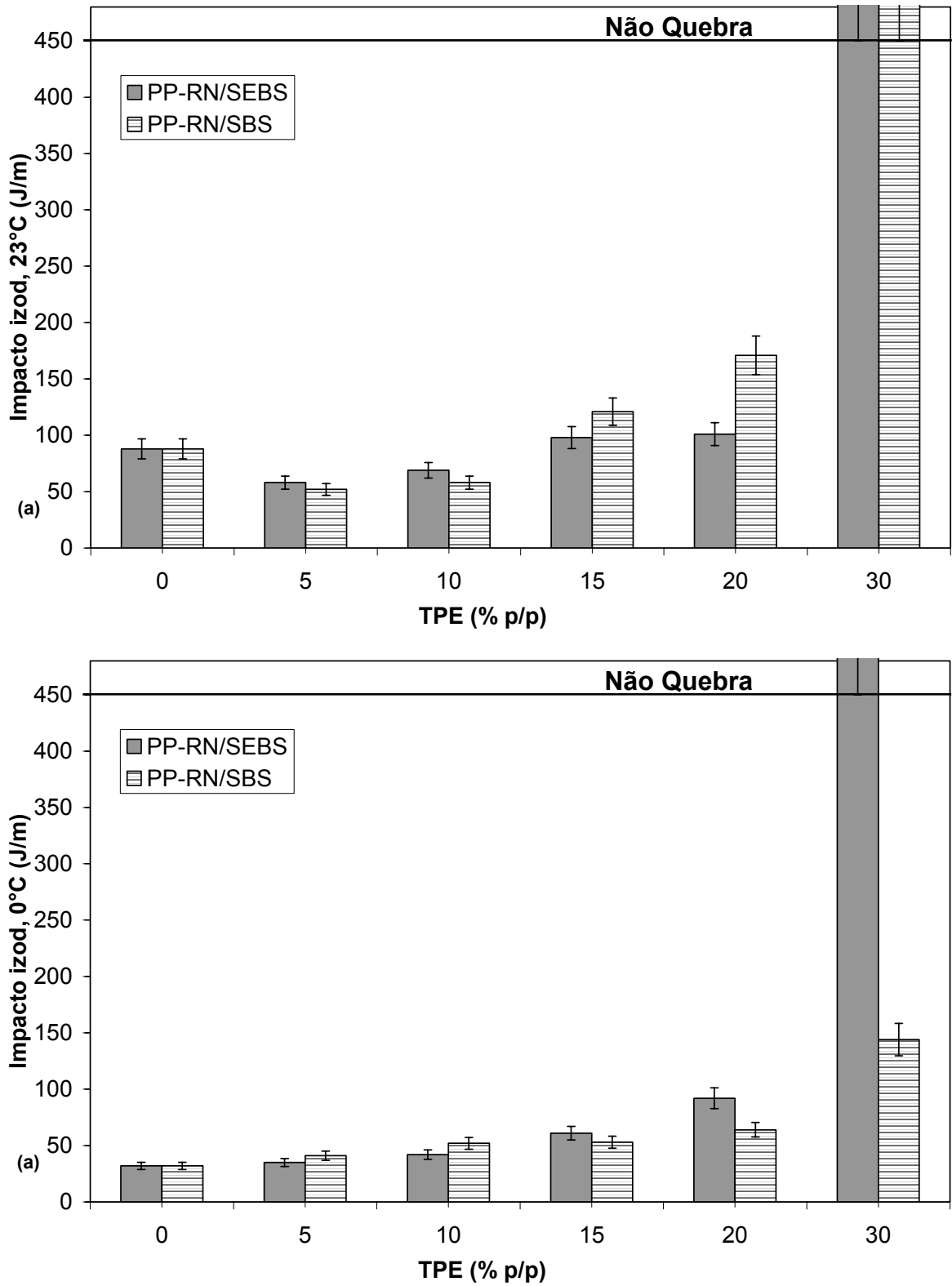


Figura 40: Resistência ao impacto das blendas PP-RN/TPE a 23°C (a) e a 0°C (b).

Com relação aos resultados de resistência ao impacto das blendas, pode-se observar que a eficiência de ambos TPES na tenacificação dos polipropilenos testados foi semelhante para cada temperatura testada o ensaio até as composições com 15%TPE. Acima de 20% de teor de TPE, as blendas passam a assumir um comportamento mais diferenciado em função da morfologia apresentada. Uma vez que as blendas com SEBS apresentam domínios menores e mais dispersos, estas apresentaram maior resistência ao impacto para todas as matrizes de PP testadas. Nos ensaios a baixa temperatura, as diferenças morfológicas ficaram ainda mais evidentes, pois

A morfologia das blendas PP/TPE foi diferenciada, sendo que os domínios ou partículas de SBS apresentaram tamanho de partícula maior do que o valor obtido para o SEBS. Aparentemente, diferenças na morfologia das blendas tiveram maior influencia na resistência ao impacto destas a baixa temperatura, onde as blendas de PP-H, PP-R e PP-RN com o elastômero SEBS apresentaram desempenho superior ao apresentado pelas blendas com o SBS.

O melhor desempenho do SEBS como agente tenacificante foi com as matrizes PP-R e PP-RN, indicando interações positivas na interface entre a matriz e o SEBS, devido a maior similaridade entre os segmentos não cristalizáveis da cadeia de PP com os blocos EB, facilitando a interação de interdifusão entre eles.

A adição de elastômeros em polímeros semicristalinos tem como principal objetivo melhorar a resistência ao impacto dos polímeros, porém como consequência, ocorre uma diminuição na rigidez dos mesmos. Os elastômeros termoplásticos devido a sua estrutura em bloco, com domínios rígidos sugerem que esta perda da rigidez possa ser minimizada. Para avaliar o efeito dos TPES sobre a rigidez dos polipropilenos das misturas avaliou-se comparativamente o módulo de elasticidade em flexão dos polipropilenos PP-H, PP-R e PP-RN e suas blendas com TPE. A Tabela 8 mostra os valores de módulo de elasticidade em flexão e valores de resistência ao impacto Izod, dos PP-H, PP-R e PP-RN e de suas blendas com TPE.

Tabela 8: Módulo de flexão e a resistência ao impacto a 23°C e 0°C dos polipropilenos (PP-H, PP-R e PP-RN) e suas blendas com TPE.

	Teor de TPE (%p/p)	Módulo de Elasticidade em flexão (MPa)		Resistência ao Impacto Izod (J/m)			
				23°C		0°C	
		SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS
PP-H	0	1,6		35		18	
	5	1,5	1,6	40	38	30	26
	10	1,4	1,4	47	49	34	43
	15	1,2	1,3	79	72	51	42
	20	1,1	1,1	101	107	66	68
	30	0,8	0,9	252	nq	129	215
	PP-R	0	0,9		51		22
5		0,9	0,8	51	48	34	32
10		0,8	0,8	75	68	47	38
15		0,7	0,7	100	104	59	56
20		0,7	0,6	109	164	75	85
30		0,5	0,5	nq	nq	191	nq
PP-RN		0	1,1		88		32
	5	1,0	1,1	52	58	41	35
	10	0,9	0,9	58	69	52	42
	15	0,8	0,8	121	98	53	61
	20	0,7	0,7	171	101	64	92
	30	0,6	0,5	nq	nq	144	nq

nq: não quebra do corpo de prova

A rigidez, avaliada pelo valor do módulo de elasticidade em flexão foi diferenciada segundo o tipo de PP. O PP-R apresentou menor rigidez do que o PP-RN e o PP-H, devido a sua menor cristalinidade.

As blendas de PP/TPE apresentaram uma diminuição na rigidez conforme o aumento do teor de elastômero. Para uma melhor avaliação do efeito da concentração de TPE na blenda a Figura 41 mostra a variação do módulo de flexão com a quantidade de TPE adicionada nesta.

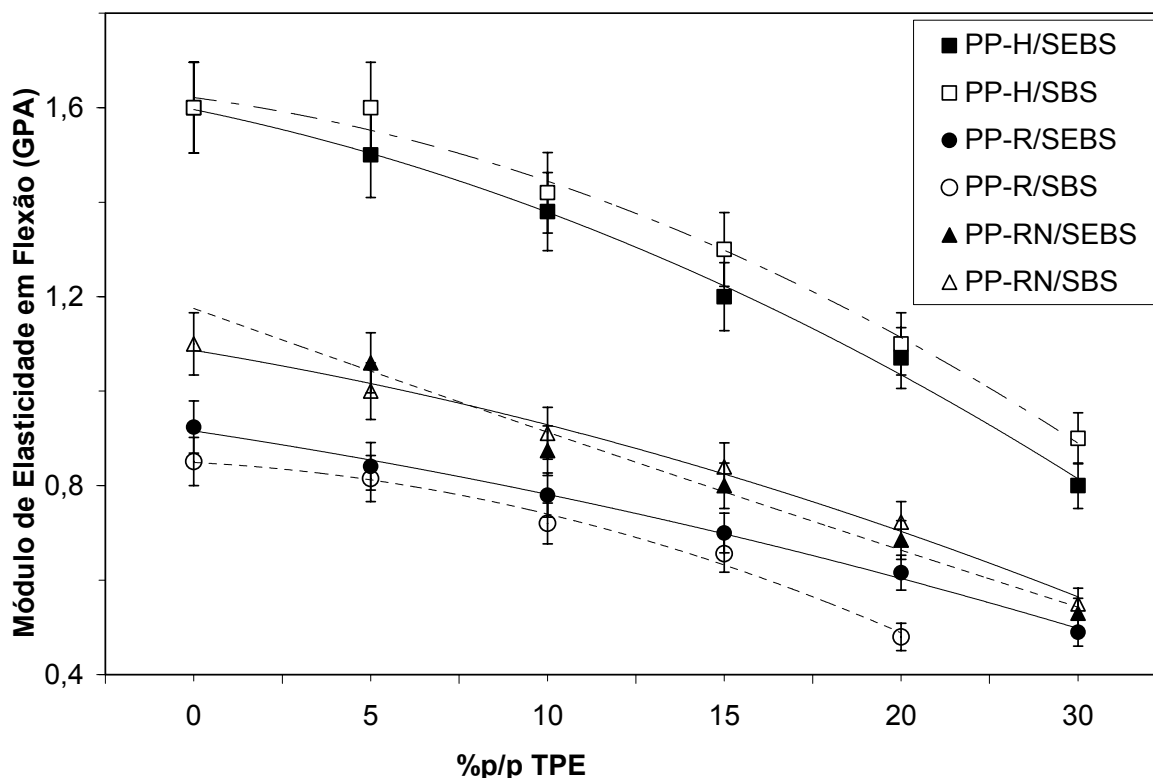


Figura 41: Variação do módulo de elasticidade em Flexão das blendas PP/TPE em função da quantidade de TPE .

Observa-se uma redução na rigidez nas blendas com o aumento da quantidade de TPE, independente do tipo de TPE. Logo, a diferença estrutural entre os elastômeros SEBS e SBS não tem efeito na rigidez das blendas, o que está de acordo com outros trabalhos [34,58], nos quais as propriedades de módulo e tensão no escoamento dependem somente do tipo de polipropileno usado como matriz.

Observou-se que as curvas de módulo versus concentração de TPE para o PP-R e PP-RN apresentaram menor coeficiente angular do que aquelas das blendas de PP-H. Isto pode ser atribuído ao fato de que o PP-R e PP-RN são materiais com

menor cristalinidade. Pode-se observar o balanço de propriedades das blendas PP/TPE através da avaliação da relação existente entre o módulo de elasticidade em flexão e a resistência ao impacto a 0°C.

A Figura 42 mostra concomitantemente a variação da resistência ao impacto a 0°C e o módulo de flexão em função da quantidade de TPE nas blendas de PP-H e PP-R.

Pode-se observar que as blendas PP-H/TPE e PP-R/TPE apresentam igual balanço de propriedades mecânicas para as blendas com composição de até 20% de TPE. Somente para as blendas com composição de 30% de TPE observou-se um balanço de propriedades diferenciado, onde as blendas com SEBS apresentam uma maior eficiência na tenacificação, com rigidez semelhante ao encontrado para as blendas com SBS.

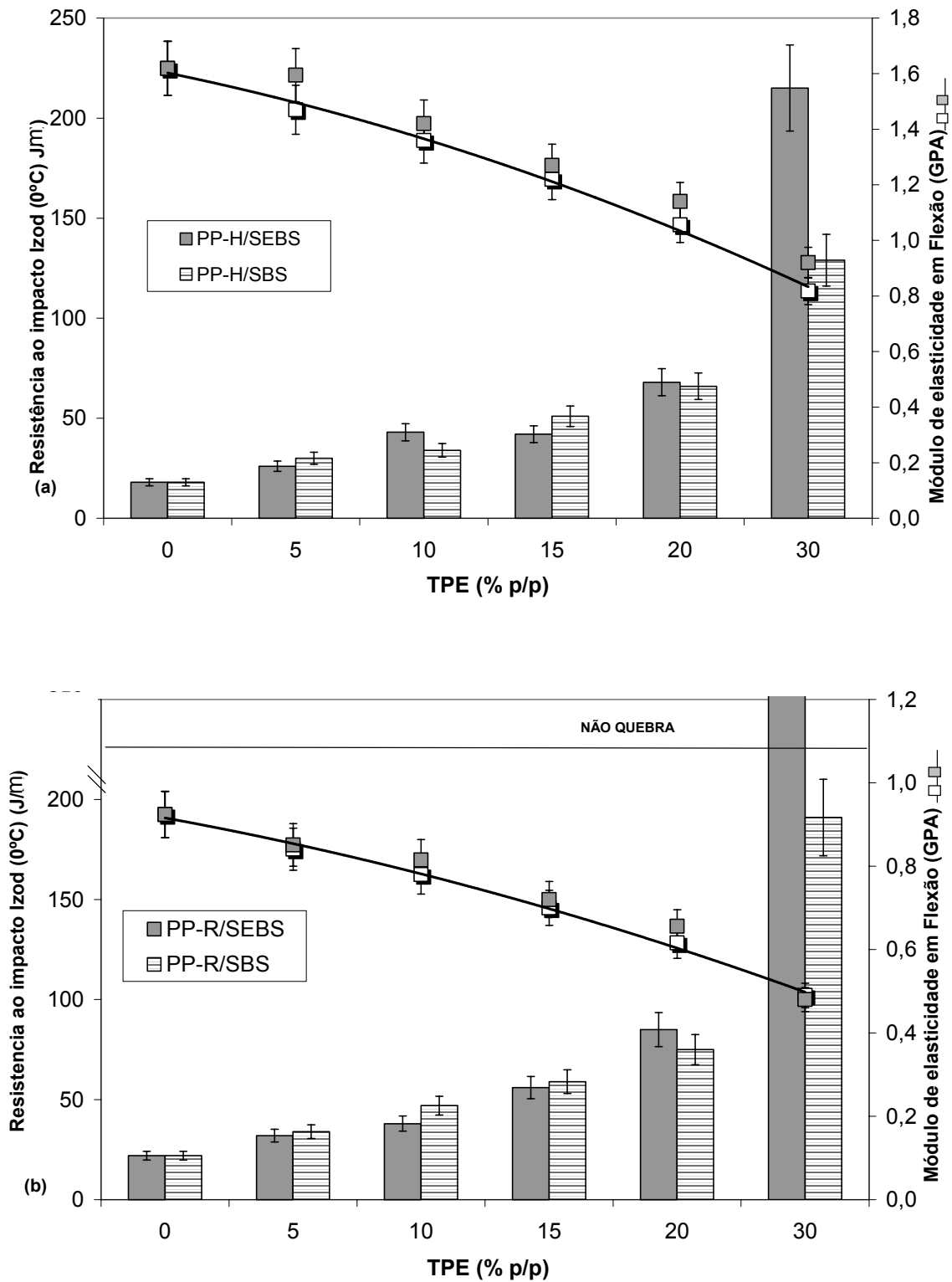


Figura 42: Gráfico comparativo entre a resistência ao impacto a 0°C (barras) e o módulo de elasticidade em flexão das blendas PP-H/TPE (a) e PP-R/TPE (b).

5.5 Avaliação do comportamento tensão-deformação das blendas PP/TPE

Através da avaliação do comportamento da deformação sob tensão dos polipropilenos PP-H, PP-R e PP-RN e de suas blendas com TPE, verificou-se que as propriedades de tração destas apresentaram diferenciações quanto ao tipo de elastômero e matriz de PP. As curvas de tensão-deformação das amostras do PP-H e de suas blendas com TPE estão mostradas na Figura 43, na qual verifica-se que a variação no perfil das curvas foi semelhante independentemente do elastômero utilizado.

A adição progressiva de TPE no PP-H causa redução na tensão no escoamento e um aumento do alongamento na ruptura, proporcional a quantidade adicionada. O patamar de escoamento sofre alteração gradativa de seu formato, passando a assumir formato mais alargado e menos intenso. Estudos de blendas de i-PP com SEBS [33,34] e com SBS [35,36] apontam tendência similar no comportamento tensão-deformação das blendas. Estes revelam que a diminuição dos valores das propriedades avaliadas independe da natureza química do bloco elastomérico, sendo uma consequência da composição relativa do estireno no copolímero e do teor de TPE adicionado. Nesta dissertação, os TPES apresentam 30% de estireno em sua composição, que contribuem para a rigidez do copolímero tribloco, e desta forma, a diminuição da rigidez das blendas se deve somente a quantidade de TPE adicionada. Comparativamente estas são mais rígidas, considerando igual composição do que as obtidas com mesmo teor de elastômeros convencionais, conforme descrito na literatura [52,78].

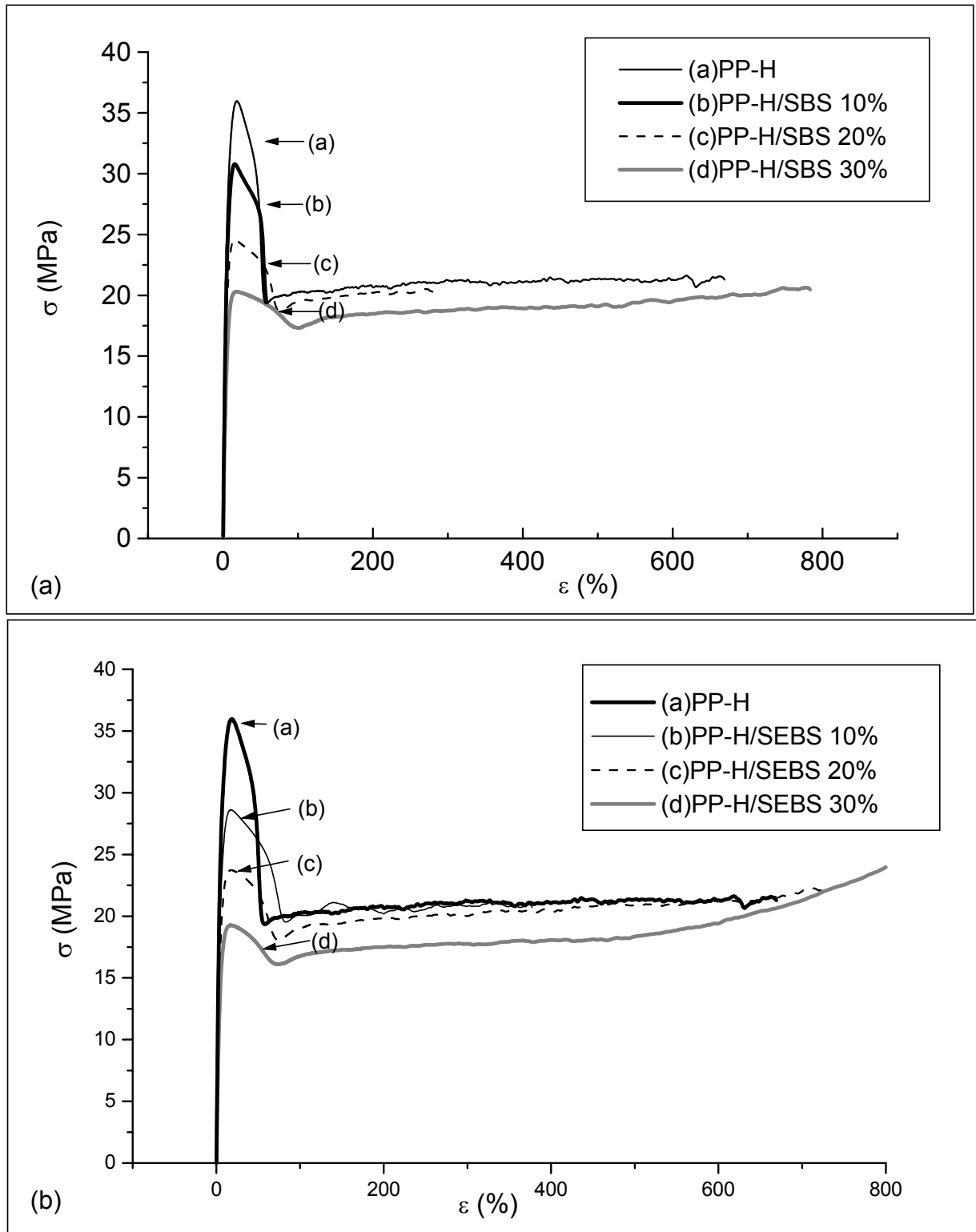


Figura 43: Curvas de tensão-deformação do PP-H com SBS e SEBS.

A adição de TPE no PP-R apresenta algumas diferenciações nas propriedades de tensão-deformação em relação ao PP-H. As curvas de tensão-deformação do PP-R e de suas blendas com TPE estão mostradas na Figura 44.

A adição de 10% de TPE na matriz de PP-R foi suficiente para alongar o corpo de prova até o limite máximo de extensibilidade do equipamento sem a ocorrência de ruptura, indicando que esta quantidade é suficiente para tenacificar o polipropileno quando sujeito a força de tração. As blendas de PP-RN com TPE apresentaram um comportamento tensão-deformação bastante similar ao observado para o PP-R, conforme se observa na Figura 45.

A largura do pico de escoamento tende a um aumento gradativo com o teor de TPE, e nas blendas com SEBS este aumento é mais pronunciado que nas com SBS. A largura do pico de escoamento e a alongamento na ruptura da blenda PP-H com 10% de SBS é inferior aquelas observadas para o PP puro, mostrando uma menor habilidade em suportar uma tensão, possivelmente devido a uma possível cristalização por orientação das cadeias na região de deformação plástica.

Informações quantitativas sobre as propriedades relativas ao teste de tensão-deformação das blendas podem ser obtidas a partir das suas curvas, sendo que o valor do módulo de Young está associado a flexibilidade do material na região de deformação elástica. O escoamento do material pode ser avaliado pelos seus valores de tensão e alongamento, através da largura do pico de escoamento a qual está relacionada com a natureza elastomérica do material. A região de deformação plástica do material avaliada pelos valores de tensão e deformação na ruptura.

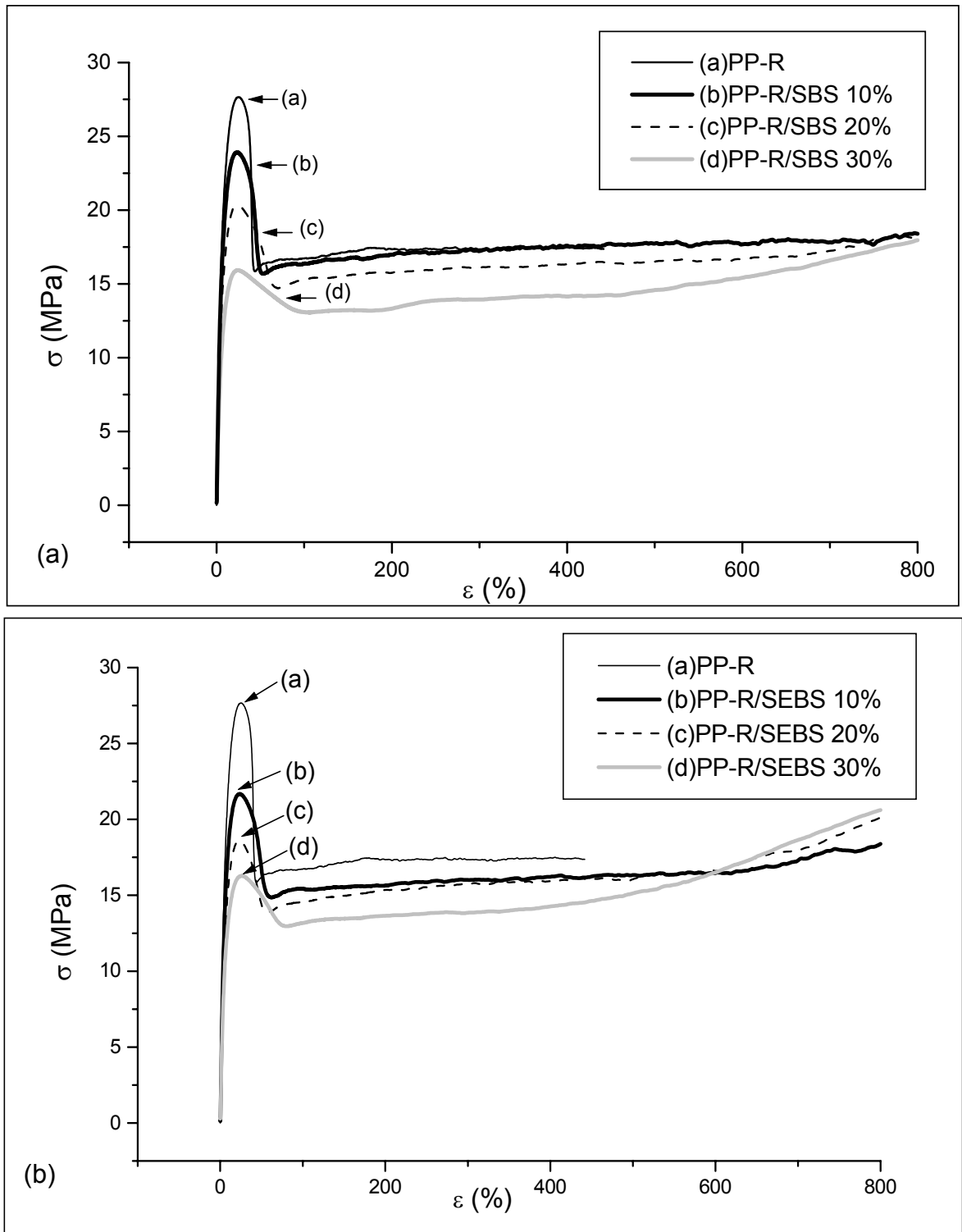


Figura 44: Curvas de tensão-deformação do PP-R com a) SBS e b) SEBS.

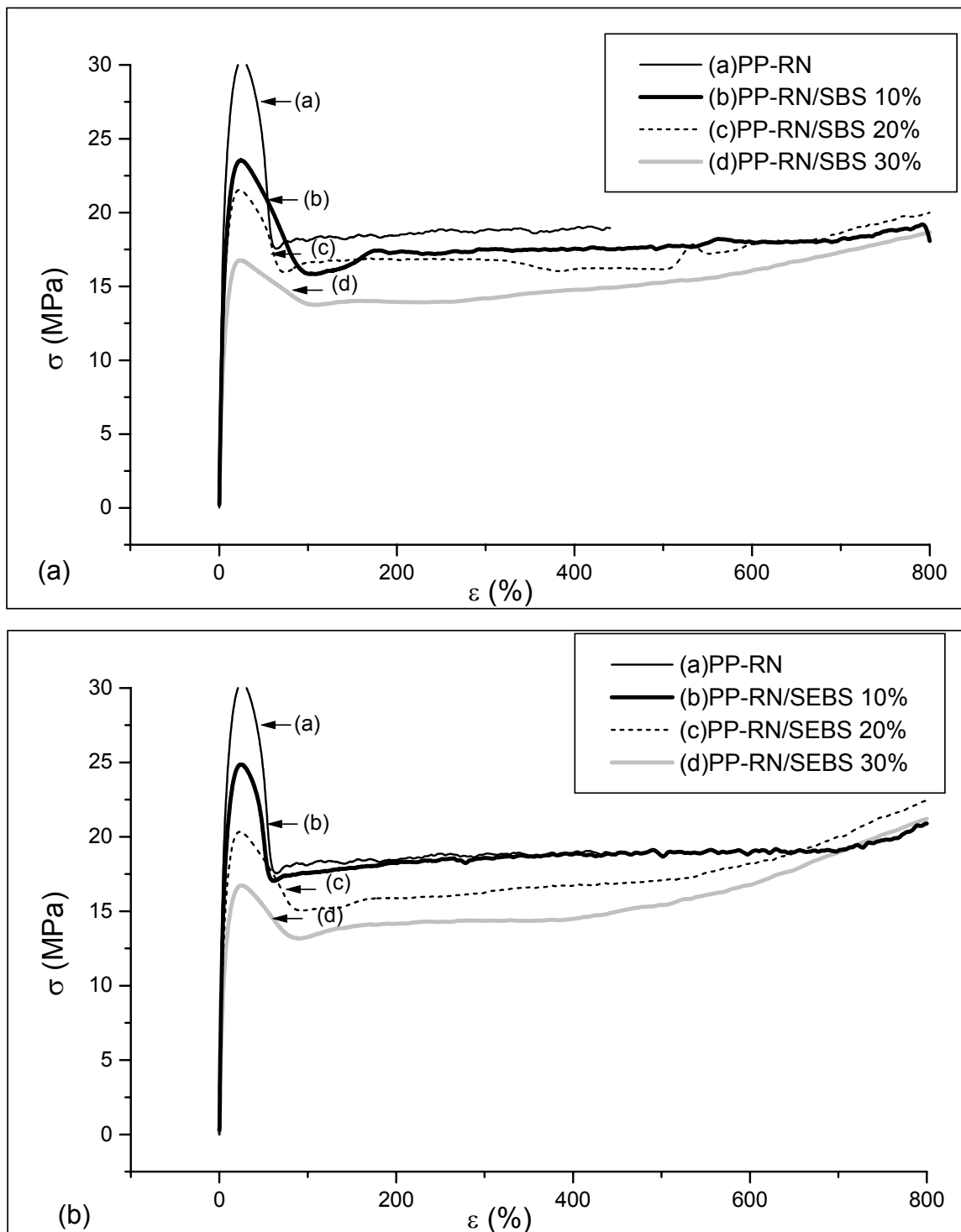


Figura 45: Curvas de tensão deformação do PP-RN com a) SBS e b) SEBS

Estudou-se comparativamente o desempenho mecânico dos TPES para cada tipo de Polipropileno. Na Tabela 9, encontram-se dispostos os dados obtidos das curvas de tensão-deformação para o PP-H e PP-R e para as blendas TPE.

Tabela 9: Propriedades mecânicas de tração do PP-H, PP-R e PP-RN e de suas blendas com TPE

	Teor de TPE (% p/p)	Módulo Young (MPa) ^a		Tensão no escoamento (MPa) ^b		Tensão na Ruptura (MPa) ^c		Alongamento na Ruptura (%) ^d	
		SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS	SEBS	SBS
PP-H	0	1812		36		21		180	
	10	439	427	28	30	20	20	388	87
	20	337	379	23	24	19	21	725	288
	30	237	239	19	20	21	26	872	843
PP-R	0	1138		27		20		441	
	10	200	276	22	24	19	23	> 850 ^e	> 850 ^e
	20	257	270	19	20	22	23	> 850 ^e	> 850 ^e
	30	139	141	16	16	19	21	> 850 ^e	> 850 ^e
PP-RN	0	1370		30		22		437	
	10	324	195	25	24	17	24	> 850 ^e	> 850 ^e
	20	245	331	20	21	22	25	> 850 ^e	> 850 ^e
	30	146	184	17	17	19	22	> 850 ^e	> 850 ^e

Erro da medida a: 6%, b: 5,5%, c: 6,5, d:30%. e: alongou até o fim do teste sem apresentar ruptura

Observou-se que a adição de 10% de TPE no PP-H diminuiu 75% do valor do módulo de Young mostrando um aumento da elasticidade do material. A adição de maiores teores de TPE não muda a ordem de grandeza deste, indicativo da natureza do elastômero, que por possuir domínios rígidos de poliestireno

impede que a rigidez do material caia progressivamente, como observado com os elastômeros convencionais. Os TPES apresentam comportamento igual de tensão-deformação na região de escoamento.

O PP-R e o PP-RN são menos cristalinos do que o PP-H, e portanto apresentam menor tensão no escoamento e módulo de Young, tendo maior alongamento na ruptura. O PP-R apresentou 440% de alongamento na ruptura contra aquela observada de 180% do PP-H. A adição de 10%TPE no PP-R e no PP-RN é suficiente para que o corpo de prova não apresente ruptura até o deslocamento máximo permitido na máquina. A Figura 46 mostra a tendência da alongamento na ruptura e do módulo de Young em função do teor de TPE adicionado no PP-H e no PP-R, utilizando-se os valores especificados na Tabela 9 .

A adição de SEBS (Figura 46a) e de SBS (Figura 46b) no PP-H e do PP-R tem efeito diferenciado no módulo e na alongamento da ruptura tanto devido ao tipo de TPE como o tipo de matriz. Para a matriz PP-R, ambos TPE mostraram um efeito tenacificante, ao passo que para a matriz PP-H, o SEBS mostrou-se mais eficiente do que o SBS na tenacificação, mantendo o módulo na mesma ordem de grandeza, o que pode ser devido a uma maior interação do TPE com a região amorfa do polipropileno. Uma avaliação comparativa permite verificar que a adição de 10% de TPE na matriz PP-R produz resultados de tração similares aos obtidos com a adição de 30% de TPE na matriz PP-H, cujas propriedades de tensão no escoamento e módulo de Young são da mesma ordem de grandeza.

Estes resultados estão consistentes com os descritos na literatura por Gupta e Purwar [33,34] em estudo sobre o comportamento mecânico de blendas de i-PP com SEBS, no qual foi observado um alargamento e redução progressiva do pico do escoamento. Saroop e Mathur [35,36], acharam resultados similares estudando o comportamento de deformação sob tensão de blendas de i-PP com SBS, onde a adição de SBS causa uma diminuição na tensão no escoamento, na resistência a tração e no módulo de tensão, com um aumento gradual na alongamento na ruptura.

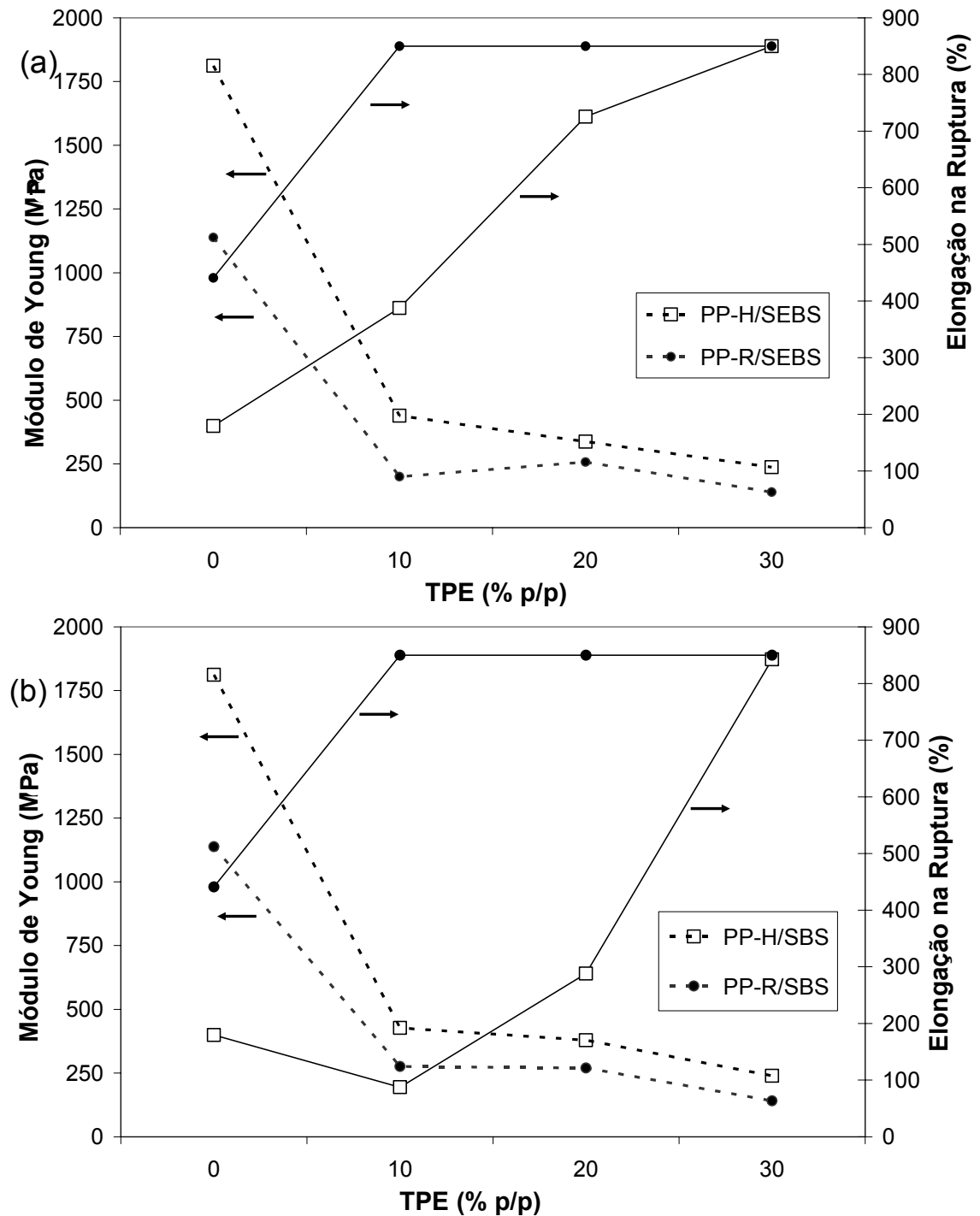


Figura 46: Variação da alongamento na ruptura e do módulo de Young das blendas de PP-H e PP-R em função do teor de SEBS (a) e SBS (b).

5.6 Considerações Finais

Neste estudo, as propriedades das blendas PP/TPE foram avaliadas em função do tipo e teor de TPE através de análise térmica, mecânica e morfológica.

A adição de TPE no PP modifica a cristalização deste, aumentando a temperatura de cristalização, e estreitando o pico de fusão. A adição de 5% a 10% de TPE aumentou levemente o percentual de cristalinidade dos polipropilenos PP-H, PP-R e PP-RN. A adição de SBS apresenta maior elevação no valor da t_c e maior efeito no aumento da cristalinidade do PP do que o SEBS.

Através da análise das curvas de E'' obtidas por DMA, observou-se que as blendas de PP/TPE apresentaram regiões de transição independentes, com valores próximos dos valores dos componentes puros, caracterizando sistemas imiscíveis. Observou-se uma diminuição da T_g da fase elastomérica nas blendas com TPE na maioria das composições.

A morfologia das blendas apresentou diferenças em todas composições estudadas, onde o tipo de PP e de TPE têm influência na distribuição, na forma e no tamanho dos domínios elastoméricos. Na matriz PP-H, o SEBS dispersou-se mais adequadamente, apresentando domínios menores do que o SBS, enquanto que na matriz PP-R e PP-RN o SBS apresentou domínios de tamanho e forma mais similar aos encontrados para o SEBS. As blendas de composição (70/30) de PP-H, PP-R e PP-RN com SEBS, e a de PP-RN com 30% de SBS foram as que apresentaram domínios mais bem distribuídos e de menor tamanho, apresentando melhor resposta mecânica ao impacto em ambas temperaturas.

A resistência ao impacto das blendas aumentou significativamente a partir da quantidade de 15%TPE, observando-se resultados expressivos de tenacificação nas blendas de PP-H, PP-R e PP-RN com 30% de SEBS e a de PP-RN com 30%SEBS, os quais não apresentaram fratura no teste a 23°C. As blendas de PP-R e PP-RN com 30%SEBS tiveram um melhor desempenho do que as demais, pois não apresentaram fratura no teste a 0°C. A rigidez das blendas PP/TPE avaliada pelo módulo de elasticidade em flexão varia conforme o tipo de matriz, tendo maior

diminuição do seu valor para as blendas com PP-H.

As blendas PP/TPE apresentaram uma diminuição da tensão no escoamento e do módulo de Young com o aumento do percentual de elastômero, acompanhados de um aumento da largura do pico de escoamento e da alongamento na ruptura, indicando um aumento da elasticidade da blenda. A diminuição do valor do módulo de Young não é progressiva devido a presença de domínios rígidos no elastômero, que garantem uma rigidez mais elevada do que os elastômeros convencionais. As matrizes PP-R e PP-RN apresentam maior capacidade de deformação com menor teor de TPE, apresentando módulo de Young na mesma ordem de grandeza que os obtidos com a matriz PP-H.

6 CONCLUSÕES

Adicionando-se TPES do tipo SBS e SEBS ao polipropileno, a natureza química do TPE modifica as propriedades das blendas de PP/TPE, em função da variação da cristalização do polipropileno e da morfologia das blendas PP/TPE, provocando um aumento significativo na resistência ao impacto das blendas. Enquanto que o SBS tem maior efeito nucleante que o SEBS, modificando em maior extensão a cristalização do PP, o SEBS tem melhor efeito na morfologia, aumentando a resistência ao impacto com mais eficiência.

As blendas PP/TPE apresentaram aumento na temperatura de cristalização e estreitamento das curvas de fusão do polipropileno, indicando que os elastômeros atuam como agentes nucleantes, acelerando a cristalização do polipropileno na blenda. Este efeito pode estar relacionado à estrutura química dos blocos de TPE, cujos micro-domínios de PS atuam como núcleos e induzem os segmentos das macromoléculas de PP a se organizarem como unidade tridimensional em uma temperatura mais alta que a usual. Devido a maior afinidade do bloco EB com as macromoléculas de PP, o SEBS dispersa melhor os blocos estirênicos na matriz de PP, afetando em maior grau a mobilidade dos blocos, diminuindo o efeito nucleante. Esta melhor dispersão leva a uma morfologia de menor tamanho dos domínios de SEBS na matriz de PP, resultando em uma melhor resistência ao impacto em ambas temperaturas.

Observou-se um efeito cooperativo entre o TPE e o agente nucleante na cristalização do polipropileno, pois as blendas de polipropileno com agente nucleante (PP-RN), que já apresentavam aumento da T_c em relação ao PP-R (sem nucleante), apresentaram aumento da T_c com a adição do TPE. Pelo alargamento da curva de fusão, pode-se inferir que o TPE e o agente nucleante atuam em momentos diferentes da cristalização, na formação dos núcleos e crescimento dos cristalitos, formando esferulitos de tamanho mais heterogêneos.

Pela análise mecânico-dinâmica pode-se observar que as blendas PP/TPE são imiscíveis em todas as composições, observado também pela análise das

micrografias de microscopia eletrônica de varredura, a presença de domínios de TPE na matriz de PP. A blenda de PP-H com 10% de SEBS apresenta um desvio positivo da T_g , indicando maior compatibilidade interfacial que as demais.

Os TPES aumentaram a resistência ao impacto das blendas PP/TPE conforme o teor deste adicionado. Para as blendas PP-R e PP-RN com 30% de SEBS não ocorreu fratura dos corpos de prova em ambas temperaturas (23 e 0°C), evidenciando que o TPE nesta quantidade estabiliza as trincas formadas na matriz do PP na solicitação do ensaio. A rigidez das blendas PP/TPE avaliada pelo módulo de elasticidade em flexão varia conforme o tipo de matriz, tendo maior queda do valor para o PP-H.

As blendas PP-H/TPE apresentaram melhor capacidade de deformação com adição de SEBS, devido a maior similaridade estrutural do bloco elastomérico com a região amorfa do PP-H. As blendas de PP-R e PP-RN com TPE apresentaram melhor capacidade de deformação do que o PP-H com ambos elastômeros, não apresentando ruptura devido a uma natureza mais elastomérica das matrizes. Uma blenda que mostrou bons resultados sinérgicos foi a do PP-R com 10% de SEBS, mostrando ótimo balanço rigidez-impacto.

Os elastômeros SBS e SEBS foram bons agentes tenacificantes do polipropileno, sendo que o SEBS apresenta maior eficiência principalmente quanto a propriedade de resistência ao impacto. Tanto o polipropileno isotático (PP-H) quanto o polipropileno randômico sem e com adição de agente nucleante (PP-R e PP-RN) foram tenacificados pela adição de TPE, podendo estes ser utilizados como modificadores de impacto, tendo menor influencia sobre a diminuição da rigidez da blenda do que os elastômeros convencionais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar blendas ternárias de PP com SEBS e SBS visando obter um materiais que combine sinergicamente as propriedades dos elementos envolvidos

Realizar blendas de PP com SEBS modificado com anidrido malêico ou com agentes de compatibilização visando otimizar o balanço de propriedades obtidas com este elastômero.

Estudar o efeito da adição de pequenos teores de SBS ou SEBS na cristalização do polipropileno em blendas com elastômeros convencionais.

Estudar a influência do teor e tipo de TPE na cristalização do PP através de DSC e microscopia ótica, a fim de avaliar a cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica das blendas PP/TPE.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BECKER, R. F.; BURTON, L.P.J.; AMOS, S. E. Additives IN: **Polypropylene Handbook**, Edited by Moore, E. P. Jr. New York, Hanser Publishers, 114-149, 1996.
2. STERZYNSKY, T. et al. Structure and properties of nucleated random and block copolymers of polypropylene. **Advances In Polymer Technology**, v. 13 n°1, p. 25-36, 1994.
3. ROSENTHAL, D. J; MIKIELSKY, R. (Solvay). The three principal development axes of polypropylene for injection moulding applications .Polypropylene '93, p.III-3-1 a III-3-18, **Maak Business Services**, Zurique, Suíça, 1993.
4. BAUMGARTNER, A. S.; BURR, R. H. Polymer Blends of Olefin Elastomers, Syndiotactic Polypropylene and Styrene-Butadiene-Styrene Copolymers, Method Of Blending, Products Made Therefrom, and Method of Making Products. **US Patent 6 242 532 B1**, 2001.
5. WAL, van der A. et al. Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior **Polymer** 39, 6781-6787, 1998.
6. MIRABELLA Jr F. M. Impact Polypropylene Copolymers: fractionation and structural characterization. **Polymer**, 34,1729-1735, 1993.
7. WAL, van der A. et al. Polypropylene-rubber blends: 2. The Effect of the Rubber Content on the Deformation and Impact Behavior. **Polymer**, 40, 6031-6044, 1999.
8. KIM G. M. et al. Relationship Between Morphology and Micromechanical Toughening Mechanisms in Modified Polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, 60, 1391-1403, 1996.
9. KIM, G. M. et al. Influence of Morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell Particles derived from thermoplastic Elastomers. **Polymers for Advanced Technologies**, v.9, 709-715 (1998).

10. VEENSTRA, H. et al. Co-Continuous Morphologies in Polymer Blends with SEBS Block Copolymers, **Polymer**, 40, 6661-6672, 1999.
11. BASSANI, A.; PESSAN, L. A; HAGE E. Toughening of Polypropylene with Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene Tri Block Copolymer: Effects of Mixing Condition and Elastomer Content. **Journal of Applied Polymer Science**, 82, 2185-2193, 2001.
12. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, 28, 2647-2657, 1995.
13. HOPE P.S e FOLKES M.G. **Polymer Blends And Alloys** Blackie Academic & Professional. 1993. cap. 1, p.1-6. HOPE P.S e FOLKES M.G. cap. 3, p.46-52.
14. PAUL D. R. Interfacial Agents (compatibilizers) for polymer blends IN: NEWMAN, S; PAUL, D.R. **Polymer Blends**, vol 2. cap. 11 p. 35-37. New York, Academic Press, 1978.
15. LEE, M.P.; HILTNER, A; BAER, E. Phase Morphology of Injection-Moulded Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends. **Polymer**, 33, p. 685-697, 1992.
16. TJONG, S.C.; XU, S.A.; MAI, Y.W. Impact Fracture Toughness of Short Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Hybrid Composites Containing Elastomer Particles Using Essential Work of Fracture Concept. **Materials Science and Engineering A347**, p. 338-345, 2003.
17. NA, B., ZHANG, Q. et al. Three-dimensional phase morphologies in PEAD/EVA blends obtained via dynamic injection packing molding. **Polymer**, 44, 5737-5747, 2003.
18. NIR M.B.; RAM, A; MILTZ, J. Polymer Engineering Science v. 35, p.1878, 1995 apud VEENSTRA, H. et al. Co-Continuous Morphologies in Polymer Blends with SEBS Block Copolymers, **Polymer**, 40, 6661-6672, 1999.

19. WILLEMSE R.C. et al. Tensile moduli of co-continuous polymer blends. **Polymer**, 40, 6645–6650, 1999.
20. WU, S. Interfacial Energy, structure and adhesion between polymers IN: NEWMAN, S; PAUL, D.R. **Polymer Blends**, vol 1. cap. 6 p. 244-248. New York, Academic Press, 1978.
21. FOX, D. W.: ALLEN, R, B. Compatibility IN: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed New York, John Wiley, v.3, p.765, 1985.
22. KRAUSE, S. Polymer-Polymer Compatibility in NEWMAN, S; PAUL, D.R. **Polymer Blends**, vol 1. cap. 2 p. 16-20. New York, Academic Press, 1978.
23. COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, Blackie Academic & Professional, 2^a Edição ,1991.
24. UTRACKI, L.A.; WALSH, D.J.; WEISS R.A. Polymer Alloys, Blends and Ionomers in : UTRACKI, L.A.; WEISS R.A. **Multiphase Polymers: Blends and Ionomers**, cap. 1, p. 6-10. American Chemical Society, Washington, DC 1989.
25. MARTUSCELLI, E.; SILVESTRE, C.; BIANCHI, L. Properties of thin films of isotactic polypropylene blended with polyisobutylene and ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers. **Polymer**, 24,1458-1468,1983.
26. CORDELLA, C D. **Funcionalização do copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS) e sua utilização em misturas com Nylon 6**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil, 2000.
27. MELO, T. J. A. et al. Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.10 nº2, 82-89 , 2000.
28. RADONJIC, G. Compatibilization Effects of Styrenic/Rubber Block Copolymers in Polypropylene/Polystyrene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 72, 291-307, 1999.

29. D'ORAZIO, et al. Isotatic Polypropylene/Polystyrene Blends: Effects of the Addition of a Graft Copolymer of Propylene with Styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, 65, 1539-1553, 1997.
30. XU, G.; LIN, S. Diblock Copolymers Compatibilizers for Blends of Isotatic Polystyrene and Isotatic Polypropylene. **Polymer**, 37, 421-427, 1996.
31. LOHSE, J. D. **Polypropylene: An A-Z Reference**. Kluwer Publishers, 1999.
32. VEENSTRA, H.; DAM, V. J.; De BOER, A. P. On the coarsening of co-continuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-links. **Polymer**, 41, 3037-3045, 2000.
33. GUPTA, A. K ; PURWAR, S. N. Crystallization of PP in PP/SEBS Blends and its Correlation with tensile properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 29, 1595, 1984.
34. GUPTA, A. K.; PURWAR, S. N. Tensile Yield Behavior of PP/SEBS Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 29, 3513-3531, 1984.
35. SAROOP, M.; MATHUR, G. N. Studies on dynamically vulcanized polypropylene (PP)/Butadiene styrene block copolymer (SBS) blends: Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 65, 2691-2701, 1997
36. SAROOP, M. e MATHUR, G.N. Studies on dynamically vulcanized polypropylene (PP)/Butadiene styrene block copolymer (SBS) blends: Crystallization and Thermal Behavior **Journal of Applied Polymer Science** 71,151-161,1999.
37. GUIMARÃES, M. J. O. C.; ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 12 n. 2 p 76-84, 2002.

38. HECK, B. et al. SAXS and TEM studies on Poly(styrene)-Block(ethane-co-but-1-ene)-block- poly(styrene) in Bulk and at various Interfaces. **Macromolecules**, **30** (1997) 4559.
39. HODGKINSON, J.M.; SAVADORI, I.; WILLIAMS, J. G. A fracture mechanics analysis of polypropylene/rubber blends. **Journal of Materials Science** v.18, p.2319-2335, 1983.
40. KATIME, I.; QUINTANA, J. R.; PRICE, C. Influence of the Microstructural Morphology on the Mechanical Properties of High Impact Polystyrene. **Materials Letters**, **22** ,297-301, 1995.
41. LONG Y.; SHANKS R. A. PP-Elastomer-Filler Hybrids. I. Processing, Microstructure, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, **61**, 1877-1885,1996.
42. WONG, S. C.; MAI, Y. W. Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends Part II. Toughening mechanisms. **Polymer**, **41**, 5471-5483, 2000.
43. D'ORAZIO L., et al. Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-molded samples. **Polymer**, **32**, 1186-1194, 1991.
44. D'ORAZIO L., et al. melt rheology, phase structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer (iPP/EPR) blends: influence of molecular structure of EPR copolymers. **Polymer**, **34**, 3671-3681, 1993.
45. D'ORAZIO, L.; CECCHIN G. Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of composition on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. **Polymer**, **42** 2675-2684,2001.
46. GRECO, R. C. et al. Polyolefin blends: 2. Effect of EPR composition on structure, morphology and mechanical properties of iPP/EPR alloys. **Polymer**, **28**, 1929- 1936,1987.

47. YOKOYAMA, Y.; RICCO, T. Toughening of polypropylene by different elastomeric systems. **Polymer**, 39, 3675 (1998).
48. JACOBASCH, H.J. et al. The influence of additives on the adhesion behaviour of thermoplastic materials used in the automotive industry. **Progress in Organic Coatings**, 26, 131-143, 1995.
49. CHEN, C. Y. et al. Phase separation behavior in blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene diene terpolymer. **Polymer**, 38, 4433-4438, 1997.
50. KARGER-KOCSIS J.; KALLO, A.; KULEZNEV, V. N. Phase structure of impact-modified polypropylene blends. **Polymer**, 25, 279-286, 1984.
51. CHOUDHARY V.; VARMA H. S.; VARMA I. K. Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. **Polymer**, 32, 2534-2540, 1991.
52. YU, T.C. Plastomer Selection for Polypropylene Modification **ANTEC'95**, 2374-2385, 1995.
53. Mc NALLY, T. et al. Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene 1-octene copolymer blends. **Polymer**, 43, 3785-3793, 2002.
54. GUPTA, A. K.; RATNAM, B. K.; SRINIVASAN, K. R. Impact Toughening of Polypropylene by Ethylene Vinyl Acetate Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, 45, 1303-1312, 1992.
55. HOLDEN, G. et al. **Thermoplastic Elastomers**, 2ª Edição, Hanser Publishers, New York, 1996.
56. GUPTA, A. K e PURWAR, S.N. Dynamic Mechanical and Impact Properties of PP/SEBS blend. **Journal of Applied Polymer Science**, 31, 535-551, 1986.
57. PLAWKY, U.; WENIG, W. Thermal Analysis of the Crystallization Behavior of Compatibilized Polypropylene/Polyethylene Blends. **Journal of Materials Science Letters**, 13, 863-864, 1994.

58. STRICKER, F.; THOMANN, Y.; MÜLHAUPT, R. Influence of rubber particle size on mechanical properties of polypropylene-SEBS blends. **Journal of Applied Polymer Science.**, **68** 1891-1901, 1998.
59. SETZ, S. et al. Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, **59**, 1117-1128, 1996.
60. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo, Artiber, 2000.
61. NATTA, G; CORRADINI, P; GANIS, P. Prediction of the conformation of the chain in the crystallite state of tactic polymers. **Journal of Polymer Science**, **58**, 1191-1199, 1962.
62. KAMINSKY, W. New polymers by metallocene catalysis. **Macromolecular Chemical Physics**, **197**, 3907-3945, 1996.
63. PHILLIPS R. A. e WOLKOWICZ, M. D. Structure and Morphology IN: **Polypropylene Handbook**, Edited by Moore, E. P. Jr. New York, Hanser Publishers, 114-149, 1996.
64. CALLISTER, W. D. Jr, **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 4^a edição. New York, Wiley and Sons, 1997.
65. NORTON, D. R.; KELLER, A. The Spherulitic and Lamellar Morphology of Melt-Crystallized Isotactic Polypropylene. **Polymer**, **26**, 704-716, 1985.
66. BASSETT, D. C.; OLLEY, R H. On The Lamellar Morphology of Isotactic Polypropylene Spherulites. **Polymer** **25**, 935-943, 1984.
67. DOLGOPOLSKY I.; SILBERMAN, A.; KENIG, S. The Effect of Nucleating Agents on the Crystallization Kinetics of Polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, **6**, 653-661, 1995.
68. AWAYA, H. Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from melt. **Polymer** **29**, 591-596, 1988.

69. CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos Polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Artiber, São Paulo, 117-133, 149-156, 2002.
70. HIEBER, C.A. Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate) **Polymer** 36, 1455-1467, 1995.
71. BARTCZAK, Z.; GALESKI, A. Homogeneous nucleation in polypropylene and its blends by small-angle light scattering. **Polymer**, 31, 2027-2038, 1990.
72. DING, Z.; SPRUIELL, J. E. Interpretation of the Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene using a Power Law Nucleation Rate function. **Journal of Polymer Science**, 35 :1077-1093,1997.
73. COCCORULLO, I.; PANTANI, R.; TITOMANLIO, G. Crystallization kinetics and Solidified structure in i-PP under high cooling rates. **Polymer**, 44 307-318, 2003.
74. SUPAPHOL, P. Kinetic of Isothermal Crystallization of Syndiotactic polypropylene : Avrami, Tobim and Malkin analyses. **Antec'2000**.
75. BASSET, D.C. **Principles of Polymer Morphology**. Cambridge Press, Great Britain, 1981. cap. 2, p.28-36.
76. HOFFMANN, D.J.; MILLER, L, R. The reptation concept: Crystal growth rates as a function of molecular weight in PE crystallized from the melt. **Macromolecules**, 21, 3038, 1988.
77. FICKER, K. H.; WALKER, A. D. Random Copolymers with Different alpha olefins made by the UNIPOL™ Polypropylene Process. **s.n.t.**
78. OJEDA, Telmo. **Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades**. Tese de Doutorado. PPGEM/UFRGS, 1996.
79. CECCHIN, G. In situ polyolefin alloys, **Macromolecular Symposia**, 78, 213, 1994.

80. ALBIZZATI, E. et al. Catalysts and Polimerization IN: **Polypropylene Handbook**, Edited by Moore, E. P. Jr. New York, Hanser Publishers, p.93, 1996.
81. HUANG, I. et al. Brittle–ductile transition in PP/EPDM blends: effect of notch radius. **Polymer**, 44, p. 3125-3131, 2003.
82. DUCA, D. D.; MOORE, E. P. Jr. End Use Properties IN: **Polypropylene Handbook**, Edited by Moore, E. P. Jr. New York, Hanser Publishers, p. 237-248, 1996.
83. BRASTOW e CORNELIUSSEN. **Failure of Plastics**. New York: Hanser Publishers, 1986.
84. BUCKNALL, C.B. Fracture Phenomena in Polymer Blends IN: NEWMAN, S; PAUL, D.R. **Polymer Blends**, vol 2, p.91-96. New York, Academic Press, 1978.
85. OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. Polymer-Polymer Miscibility . Ed Academic Press, New York, vol 2, p119-134. 1979. p.54
86. VERONESE, Vinicius Bassanesi. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de Poliestireno (PS) e copolímero em bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**. Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS, 2003.
87. CHOUDHURY, N. R; CHAKI, T. K.; BHOWMICK, A.K. Thermal Characterization of Thermoplastic Elastomeric Natural Rubber-Polypropylene Blends. **Thermochimica Acta**, 176, 149-161, 1991.
88. FERRER, G. G. et al. Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and isotatic polypropylene: Morphology and Thermomechanical Properties, **Polymer International**, 49, 853-859, 2000.

89. MADER, D. et al. Glass Transition Temperature Depression of Elastomers Blended with Poly(propene)s of Different Stereoregularities. **Macromolecules** 32, 1252- 1259, 1999.
90. KATO, K. et al. New Developments in Styrenic Block Copolymers (SEBS) for Polypropylene Modification. **s.n.t.**
91. HOLDEN, G. Elastomers, Thermoplastic IN: **Encyclopedia of polymer science and engineering**, John Wiley and sons, New york, 2 edição , vol 5, 416-430,1985.
92. KRAUSS, G. Block copolymers in blends with other polymer in: NEWMAN, S; PAUL, D.R. **Polymer Blends**, vol. 2, cap.18, p.243-251.
93. SPONTAK, R. J.; WILLIAMS M. C.; AGARD D. A. Three-dimensional study of cylindrical morphology in a styrene-butadiene-styrene block copolymer. **Polymer**, 29 , 387-395, 1988.
94. MAURANO, C.H.F. et al. Functionalization of Styrene-Butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer with malei anhydride. **Polymer Bulletin**, 46, 491-498, 2001.
95. WILKINSON, N. et al. Phase Structure in Polypropylene/PA6/SEBS Blends. **Polymer**,40, 4971-4975, 1999.
96. QUIRK, R. P.; ALSAMARRAIE, M. A. A. **Polymer Handbook**, Immergut, E.H., Ed John Wiley and Sons: New York 1989.
97. GHIJSELS, A.; GROESBEEK, N.; YIP, C. W. Multiple crystallization behavior of polypropylene /thermoplastic rubber blends and its use in assembling blend morphology . **Polymer**, 23 1913-1917, 1982.
98. KIM, J. K.; JUNG, D. S.; KIM, J. Morphology and rheological behavior of mixtures of polystyrene-b-ethylene-co-butylene-styrene) block copolymer and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). **Polymer**, 34, 4613, 1993.