



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mestrado Profissional em Petroquímica e Polímeros

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação da influência da degradação com peróxido nas propriedades de polipropileno randômico com eteno ou buteno

Adriano Xavier Corrêa

Porto Alegre, Março de 2007

**Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Coorientadora: Susana Alcira Liberman - Braskem S.A.**

Declaro que o presente trabalho foi desenvolvido por Adriano Xavier Corrêa a título da dissertação para obtenção do título de Mestre em Química, sendo o mesmo orientado pelo Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e co-orientado pela Dra. Susana Alcira Liberman da Braskem S.A.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu incentivador e orientador Cesar pelo apoio ao longo de todo o trabalho.

Aos colegas do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem meus agradecimentos pela atenção dedicada.

Ao meu pai, pela imensa disposição em ajudar das diversas formas possíveis e a qualquer hora.

Aos meus filhos Gustavo e Vítor, que nem sempre aceitaram a falta de tempo do pai para brincar e se divertir com eles, mas que aprenderam, pelo exemplo, à importância da dedicação para superar os desafios.

E, em especial à minha esposa Ana Izabel que me inspira para eu continuar sempre crescendo profissionalmente e como pessoa.

Agradeço também ao CNPq e a Braskem S.A. pelo suporte financeiro e pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional, científico e pessoal.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	<i>O polipropileno</i>	13
2.1.1	Estereoespecificidade	13
2.1.2	Catalisadores	14
2.1.3	Tecnologias de produção de polipropileno	17
2.1.4	Tipos comerciais de polipropileno	19
2.1.5	Oxidação	21
2.2.	<i>Mecanismo de Degradação por Peróxido</i>	22
2.2.1	Quebra de Cadeia x Ligações Cruzadas (crosslinking) ^[17]	22
2.2.2	Tipos de peróxidos orgânicos	23
2.2.3	Decomposição do peróxido	23
2.3.	<i>Teoria de Cristalização</i>	24
2.3.1	Cristalização	24
2.3.2	Cristalização Isotérmica	26
2.3.3	Influência da cinética de cristalização e cristalinidade nas propriedades do PP	30
2.4.	<i>Influência dos Comonômeros na Cristalinidade</i>	33
2.4.1	Copolímeros de polipropileno	33
2.4.2	Influência do tipo, teor e distribuição de comonômero na cinética de cristalização e propriedades térmicas dos copolímeros de PP	35
2.5.	<i>Reologia de Polímeros</i>	36
2.5.1	Corpos Hookeanos	38
2.5.2	Corpos Newtonianos	38
2.5.3	Materiais não-ideais	38
2.6.	Objetivo	41
3.	EXPERIMENTAL	42
3.1.	Definição e preparação das amostras	42
3.2.	Caracterização estrutural	44
3.2.1	Determinação do Índice de Fluidez (IF) antes e após a degradação	44
3.2.2	Teores de comonômero por FT-IR	44
3.3.	Avaliação de Pesos Moleculares e DPM	45
3.3.1	Determinação de Pesos Moleculares e DPM por GPC	45
3.3.2	Caracterizações Reológicas	46
3.4.	Avaliação da cristalinidade e cinética de cristalização	49
3.4.1	Avaliação da Isotaticidade pela análise de Solúveis em Xileno.	49
3.4.2	Avaliação da cristalinidade da fração isotática por Crystaf	49
3.4.3	DSC (calorimetria diferencial de varredura) – Caracterização e Experimentos não-isotérmicos	50
3.4.4	Cinética de cristalização acoplada ao DSC - Experimento isotérmico	50
3.5.	Avaliação das propriedades mecânicas em placa	51
3.5.1	Módulo de Flexão (rigidez)	51
3.5.2	Resistência ao Impacto (IZOD @ 23°C)	51
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
4.1.	Caracterização estrutural	53
4.1.1	Índice de fluidez (IF) antes e após degradação:	53
4.1.2	Teores de comonômero por FT-IR	54
4.2.	Avaliação de Pesos Moleculares e DPM	55
4.2.1	Efeito da degradação no Mn, Mw, Mz e na DPM por GPC	55
4.2.2	Índice de polidispersão - PI	57
4.2.3	Complância	59
4.2.4	Curvas de viscosidade x cisalhamento	60
4.3.	Avaliação da cristalinidade e cinética de cristalização	65
4.3.1	Avaliação da Isotaticidade pela análise de Solúveis em Xileno	65
4.3.2	Avaliação da cristalinidade da fração isotática por Crystaf	66
4.3.3	DSC	70

4.3.4	Cinética de Cristalização.....	73
4.4.	Avaliação das propriedades mecânicas	Erro! Indicador não definido.
4.4.1	Módulo de Flexão (rigidez).....	79
4.4.2	Resistência ao Impacto	Erro! Indicador não definido.
5.	CONCLUSÕES	82
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
7.	ANEXO 1 – Curvas de GPC.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela I. Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela II. Códigos e condições teóricas para geração das amostras</i>	<i>42</i>
<i>Tabela III. Condições de Extrusão</i>	<i>44</i>
<i>Tabela IV. IF inicial / IF final: Teórico e experimental das amostras geradas (g/10min.)</i>	<i>53</i>
<i>Tabela V. Teor de comonômero incorporado no PP analisado por FTIR.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela VI. Mn, Mw, Mz, Mw/Mn, Mz/Mn e variação (%) destes valores com a degradação</i>	<i>56</i>
<i>Tabela VII. Comparação de Mw/Mn, Mz/Mn, PI e Compliância nas amostras de IF 3</i>	<i>59</i>
<i>Tabela VIII. Análise de Isotaticidade – SX e Solúveis em ODCB.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela IX. Tc, Tm e percentual de cristalinidade obtidos por DSC.</i>	<i>71</i>
<i>Tabela X. Tc, Tm e percentual de cristalinidade obtidos por DSC.</i>	<i>72</i>
<i>Tabela XI. Valores de n e k da equação de Avrami para cristalização isotérmica a 135°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela XII. Valores de n e k da equação de Avrami para isotérmica a 130 e 140°C.....</i>	<i>79</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Configurações estereoquímicas do PP ^[15]	14
Figura 2. Estrutura de um tipo de catalisador metalocênico ^[15]	17
Figura 3. Pico da exoterma de cristalização ^[31]	26
Figura 4. Evolução da cristalização em função do tempo ^[32]	27
Figura 5. Análise das isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami ^[33]	28
Figura 6. Cisalhamento simples ^[38]	37
Figura 7. Perfil de velocidades de fluido Newtoniano entre placas paralelas ^[38]	37
Figura 8. Materiais ideais ^[40]	38
Figura 9. Curva de GPC com indicação de Mn, Mv, Mw e Mz	46
Figura 10. PI – índice de polidispersão obtido por reometria rotacional	47
Figura 11. Gráfico para determinação da compliância das Amostras H3 e H23	48
Figura 12. Gráfico para determinação do PI (índice de polidispersão) da Amostra H2	57
Figura 13. PI – índice de polidispersão obtido por reometria rotacional	58
Figura 14. Comparativo entre os valores de Mw/Mn x PI	58
Figura 15. Avaliação da DPM através da Compliância (Pa ⁻¹)	59
Figura 16. Viscosidade x cisalhamento: (a) H2 a H37 (b) R2 a R37 (c) B2 a B37	61
Figura 17. Viscos. x cisalham.: (a) IF 2 (b) IF 3 (c) IF 3 deg 2 (d) IF 7 deg 2 (e) IF 7 deg 3	64
Figura 18. Crystaf das amostras com IF 3 sem degradar: (a) completa (b) detalhe	67
Figura 19. Crystaf dos homopolímeros: (a) completa (b) detalhe	68
Figura 20. Crystaf do copolímero randômico com 0,3% de eteno	69
Figura 21. Crystaf de copolímero randômico com 0,6% de eteno	69
Figura 22. Crystaf de copolímero randômico com 1,5% de buteno	70
Figura 23. DSC para determinar Tc da amostra B2	70
Figura 24. DSC para determinar Tm e Xc da amostra B2	71
Figura 25. Cinética de cristalização das amostras de homopolímero a 135°C	73
Figura 26. Cinética de cristalização das amostras com 0,3% de eteno a 135°C	73
Figura 27. Cinética de cristalização das amostras com 0,6% de eteno a 135°C	74
Figura 28. Cinética de cristalização das amostras com 1,5% de buteno	74
Figura 29. Cinética de cristalização: (a) IF 2 (b) IF 3 (c) IF 3 deg 2 (d) IF 7 deg 2 (e) IF 7 deg 3	75
Figura 30. Cinética de cristalização de homopolímero em isoterma de 140°C	76
Figura 31. Cinética de cristalização de copolímero de buteno em isoterma de 130°C	77
Figura 32. Gráficos do DSC durante cristalização de amostras em isoterma de 135°C	77
Figura 33. Módulo de Flexão em peças injetadas (MPa)	80
Figura 34. Resistência ao Impacto IZOD a 23°C (J/m)	81

LISTA DE ABREVIATÖES e SÍMBOLOS

τ :	Tensão de cisalhamento
F:	Força
A:	Área
α :	Ângulo de deformação
G:	Módulo de cisalhamento ou rigidez
V:	Velocidade
η :	Viscosidade
γ :	deformação por cisalhamento
$\dot{\gamma}$:	taxa de cisalhamento para corpos newtonianos
η_a :	viscosidade não-newtoniana ou aparente
η^* :	viscosidade complexa
η' :	viscosidade dinâmica
η'' :	viscosidade imaginária
n:	fator de potência
G^* :	módulo complexo
G'' :	módulo de perda ou módulo viscoso
G' :	módulo de armazenamento ou módulo elástico
θ :	coeficiente de tensão interfacial
n:	expoente de Avrami
k:	constante cinética
X_t :	fração de massa cristalizada
PP	polipropileno
iPP	polipropileno isotático
sPP	polipropileno sindiotático
aPP	polipropileno atático
EPR	borracha de propeno e eteno
EPDM	propileno etileno dieno monômero
PET	poli (tereftalato de etileno)
PI	Índice de polidispersão
PM	Peso molecular médio
DPM	Distribuição de peso molecular
IF	Índice de fluidez (g/10min.)
DSC	Calorímetro diferencial de varredura
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tc	Temperatura de cristalização
Tm	Temperatura de fusão
Xc	Grau de cristalinidade
ΔH_F	Variação de entalpia de fusão
GPC	Cromatografia de permeação em gel
Mn	Peso molecular numérico médio
Mw	Peso molecular mássico médio
Mz	Peso molecular ponderal médio
Mv	Peso molecular volumétrico médio

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 50 anos, a química de polímeros tem efetuado importantes avanços no controle de estruturas macromoleculares. Os primeiros objetivos dos químicos eram os de atingir elevados rendimentos e altos pesos moleculares. Fatores tais como a dispersão em composição, a estereoquímica, a seqüência de distribuição e o comprimento de cadeia significavam que o produto resultante não poderia ser somente caracterizado através de propriedades moleculares médias.

Enquanto nos defrontamos com o século XXI, três ações são especialmente importantes na substituição dos materiais complexos de outrora para os definitivamente precisos materiais do futuro. Desenvolvimentos de novos métodos de síntese prometem a obtenção de macromoléculas específicas e únicas. Avanços em instrumentação para medir com precisão propriedades moleculares destas novas substâncias estão em contínuo desenvolvimento. Finalmente, o crescimento significativo de métodos computacionais possibilita a modelagem bastante realística do comportamento de tais moléculas, permitindo a compreensão das relações entre estrutura e propriedades dos novos materiais ^[1].

O polipropileno (PP) é atualmente um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados e continua a apresentar um futuro brilhante face à incrível combinação de performance em custo, excelentes propriedades físicas, adequação aos mais variados processos de transformação e utilização de tecnologias limpas para sua produção ^[2].

O consumo mundial de PP em 2006 foi de aproximadamente 45,1 mil Kt para uma capacidade instalada em torno de 47,5 mil Kt, distribuída em 134 produtores. O crescimento projetado para o período de 2006-2010 é de 5,4% a.a., atingindo uma projeção de consumo de 55,7 mil Kt em 2010 contra uma capacidade instalada de 64,7 mil Kt ^[3].

Possivelmente, o polipropileno é um dos “commodities” mais versáteis entre os polímeros devido as suas excepcionais propriedades, incluindo excelente resistência química e à umidade, razoável ductilidade com boa rigidez e baixa

densidade. Além disso, ele é adequado aos mais variados processos de transformação e tecnologias limpas utilizadas para produção do mesmo, apresentando um custo relativamente baixo ^[2].

Cada sistema catalítico utilizado, associado às condições de polimerização, apresenta uma determinada distribuição de peso molecular e cristalinidade característica. Algumas etapas de processamento dos polímeros como serão abordadas adiante, demandam por produtos com distribuição de peso molecular mais estreita ou com menor cristalinidade.

Algumas formas de alterar esta distribuição de peso molecular e a cristalinidade serão abordadas a seguir.

A utilização de peróxido orgânico durante a granulação do polipropileno para redução de peso molecular é bastante difundida e utilizada hoje em dia também para outros fins. Mais recentemente o peróxido tem sido usado para a funcionalização de poliolefinas ^[4] com monômeros polares e técnica para determinar o grau de degradação gerado pelo peróxido tem sido desenvolvida ^[5]. A boa dispersão do peróxido no polímero é fundamental para uma degradação uniforme, podendo ser obtida através da utilização de solventes ^[6].

Utilizado inicialmente para a obtenção de pesos moleculares baixos de difícil obtenção em reator, o uso de peróxido orgânico na granulação propicia também o estreitamento da distribuição de peso molecular (DPM) ^[2, 11, 12]. Outro efeito notado é a redução da rigidez em função do estreitamento na distribuição do peso molecular, que acarreta uma redução da quantidade de cadeias de alto peso, se comparado a um produto de peso molecular médio similar, porém não degradado ^[12].

O grau de degradação obtido é proporcional ao teor de peróxido utilizado, assim como o aumento da rotação da extrusora ou a redução da temperatura de extrusão (condições que elevam o cisalhamento) também acarretam uma maior degradação no PP ^[13]. A degradação também pode ocorrer pelo aumento da temperatura.

As aplicações principais que utilizam este recurso são Fibras, Filmes e Injeção.

Para fibras a principal característica desejada é o estreitamento da DPM. Por exemplo uma resina para produção de fibras pelo processo “Spunbonded”, no qual se gera o “não-tecido” de PP, necessita um controle da reologia, o qual pode ser obtido através da utilização de peróxido para estreitamento da DPM. Neste processo é possível obter uma maior orientação das fibras na etapa de estiramento, que é realizada em altas velocidades, ou seja, a DPM estreita permite maiores taxas de estiramento, obtendo fibras cada vez mais finas.

A DPM do polipropileno degradado depende basicamente da DPM da resina base e dos índices de fluidez (IF) inicial e final. Quanto maior for a quantidade de peróxido usada, maior será a diferença entre os IF's e mais estreita será a DPM ^[11,12].

O limitante da quantidade de peróxido a ser usada está associada a boa dispersão na mistura com o polímero de modo a não deixar polímeros de alto peso sem ser degradado, o que poderia acarretar a formação de géis (polímeros não fundidos) durante o processamento ^[7]. Esta formação de géis em processo de Fibras pode causar o rompimento das feiras.

Este efeito do estreitamento da DPM na degradação do PP também é obtido mesmo sem o uso de peróxido. Uma degradação por cisalhamento excessivo durante a extrusão também estreita a DPM ^[8].

No segmento de Injeção geralmente é utilizado copolímero heterofásico, sendo necessária fluidez mais elevada para reduzir o ciclo de injeção. Uma das alternativas para se obter maior fluidez neste caso é a utilização de peróxido na etapa de granulação do polímero. O peróxido atua nas duas fases, degradando tanto a fase homopolímero, como a fase borracha (borracha de eteno/propeno – EPR) podendo esta degradação ser evidenciada pela análise da viscosidade das frações antes e após o processamento ^[9].

Já numa avaliação quanto ao comportamento reológico entre homopolímero e copolímero heterofásico degradados, verifica-se que a degradação do copolímero

não ocorre nos mesmos níveis do homopolímero de PP, provavelmente em função da pequena fração de polietileno formada junto com a fração borracha e que se comporta de forma diferente do PP perante a ação do peróxido ^[10].

Em filmes é desejada uma melhora em propriedades óticas, aliada a redução de cristalinidade do material, que pode ser obtida com a adição de comonômeros (eteno, buteno, penteno, etc.) de forma randômica na cadeia do polímero. Esta utilização de comonômeros como eteno ou buteno de forma randômica em polipropileno acarreta alterações principalmente na cristalinidade do material, pela introdução de imperfeições na cadeia. Como conseqüência ocorre alterações nas propriedades mecânicas e óticas se comparadas com o polipropileno homopolímero.

A combinação da adição de comonômeros na polimerização com o uso de peróxido na granulação do polipropileno pode gerar propriedades que atendam a aplicações cada vez mais exigentes no sentido de facilidade de processamento sem perda nas propriedades desejadas no produto final.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da degradação sobre as propriedades do polímero, englobando avaliação sobre a cristalinidade, cinética de cristalização, distribuição de peso molecular e propriedades mecânicas, utilizando diferentes teores de peróxido em polipropileno homopolímero ou copolímeros randômicos de eteno ou buteno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O polipropileno

O polipropileno (PP) é produzido a partir da polimerização do propeno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura. O propeno é um hidrocarboneto insaturado, contendo três átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio ^[14].

2.1.1 Estereoespecificidade

Por meio de catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocenos, a reação de polimerização é altamente estereoespecífica. As moléculas de propeno são adicionadas à cadeia polimérica somente em uma orientação específica, dependente da estrutura química e cristalina do catalisador. A estrutura repetitiva formada na cadeia polimérica é tridimensional. As moléculas de propeno são geralmente adicionadas no encadeamento cabeça-cauda e não nos encadeamentos cauda-cauda ou cabeça-cabeça ^[15,16].

O polipropileno, como mostrado na figura 1, pode ser isotático (iPP), sindiotático (sPP) ou atático (aPP) dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente. Devido à regularidade no arranjo seqüencial o polipropileno isotático possui um alto grau de cristalinidade. As proporções de segmentos iPP, sPP e aPP no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. A grande maioria dos polímeros de PP são predominantemente isotáticos com pequenas quantidades de segmentos atáticos. A quantidade de aPP existente no polipropileno é indicada pelo teor de solúveis em xileno (SX) e pode variar de 1 a 20% em peso ^[15].

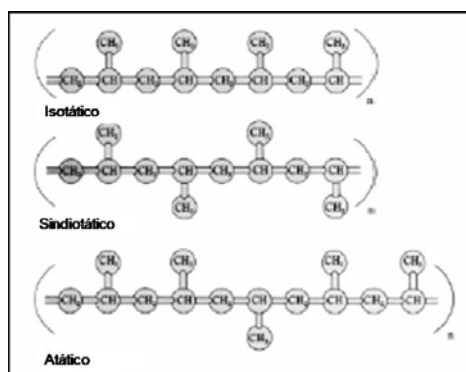


Figura 1. Configurações estereoquímicas do PP [15]

2.1.2 Catalisadores

O desenvolvimento de catalisadores para a polimerização de polipropileno a partir de 1950 tornou possível a produção de polipropilenos estereoespecíficos e conduziu a um rápido crescimento mercadológico desta resina. Esse desenvolvimento continua ocorrendo até os dias atuais.

Os catalisadores utilizados na polimerização de polipropileno são complexos organometálicos de metais de transição. Estes complexos fornecem sítios ativos ou sítios de polimerização onde as reações de polimerização ocorrem [15].

2.1.2.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Um catalisador do tipo Ziegler-Natta (ZN) pode ser definido como um composto de metal de transição que traz consigo uma ligação carbono-metal que é capaz de efetuar uma inserção contínua de unidades olefínicas. Usualmente, mas não necessariamente, o catalisador consiste de dois componentes: um sal de metal de transição (mais freqüentemente um haleto) e um grupo principal alquil metálico (ativador) o qual serve ao propósito de gerar a ligação ativa metal-carbono. Natta, seguindo os passos de Ziegler, descobriu em 1954 a possibilidade de preparar PP altamente isotático com TiCl_4 (catalisador) e AlR_3 (co-catalisador), para o qual alcançou um teor de iPP entre 30 e 40%. Posteriormente verificou que o uso de

TiCl₃ como catalisador e preferivelmente AlR₂Cl como co-catalisador promovia a obtenção de mais altos índices de isotaticidade (entre 80 e 90%).

Os catalisadores de TiCl₃/AlEt₂Cl utilizados nos primeiros processos industriais para a produção de PP apresentavam baixa produtividade e estereoespecificidade, com índice de isotaticidade (II) em torno de 90%. Conseqüentemente a remoção do resíduo catalítico e a separação da fração atática do polímero eram obrigatórios. Os ditos catalisadores de **primeira geração** para PP eram do tipo AA-TiCl₃, onde AA significa Alumínio reduzido e Ativado, e utilizavam AlEt₂Cl como co-catalisador. Tais sistemas foram utilizados por muitas companhias até a metade da década de 70.

Os esforços em aumentar o acesso aos átomos de Ti dos catalisadores de primeira geração conduziram ao desenvolvimento, no início da década de 70, de catalisadores de **segunda geração** de TiCl₃ com maior área superficial do que os usuais AA-TiCl₃, maior produtividade (em torno de cinco vezes mais) e índice de isotaticidade em torno de 95% [2].

Os catalisadores ZN heterogêneos (suportados) foram desenvolvidos nos anos 60, fazendo uso do cloreto de magnésio (MgCl₂) como suporte inerte. Catalisadores heterogêneos estão presentes em uma fase diferente (sólido, líquido ou gás) daquela existente no meio reacional. O uso de um doador de elétrons (doador interno), tal qual uma base de Lewis (tipicamente um éster de ácido benzóico), e de uma segunda base de Lewis como doador externo para o catalisador suportado em MgCl₂ caracterizam os sistemas de **terceira geração**. Tais sistemas aumentaram a atividade catalítica eliminando a necessidade de remoção posterior dos resíduos catalíticos. Entretanto o índice de isotaticidade atingido ainda pressupõe a remoção da fração de polímero atático (entre 5 a 10% do total).

Desenvolvidos no início da década de 80, os sistemas catalíticos de **quarta geração** utilizam novas bases de Lewis (alquilftalatos e alcoxisilanos como doador interno e externo, respectivamente) e aumentaram posteriormente a atividade catalítica e isotaticidade (II entre 95 e 99%), eliminando a necessidade de remoção

da fração atática do polímero. Tais sistemas são atualmente utilizados em processos de produção de polipropileno ^[2,11].

Os sistemas de **quinta geração** foram desenvolvidos na metade da década de 80 e fazem uso de um novo tipo de doador de elétrons: 1,3-diéter. Tais doadores, quando utilizados como componentes internos, possibilitam elevadas atividade catalítica e isotaticidade sem a necessidade de qualquer base de Lewis ^[2].

Como os catalisadores tipo Ziegler-Natta são considerados catalisadores multi-sítios (contém diversos sítios reativos), o PP produzido com tais catalisadores pode possuir moléculas de uma larga faixa de pesos moleculares ^[15].

2.1.2.2 Catalisadores metallocênicos

Catalisadores metallocênicos foram recentemente desenvolvidos para uso industrial e atualmente já se encontram disponíveis no mercado tipos específicos de polipropileno produzidos com tais catalisadores.

Ao contrário dos catalisadores Ziegler-Natta, os catalisadores metallocênicos têm como característica o sítio único – possuem sítios ativos idênticos – e propriedades dos polímeros formados, tais como, peso molecular e estereoestrutura podem ser modeladas para atingir as necessidades das aplicações finais. Polipropileno sindiotático é atualmente produzido com catalisadores metallocênicos, enquanto que a sua produção comercial com catalisador ZN não foi possível.

Os catalisadores metallocênicos são compostos organometálicos com um arranjo espacial semelhante a um sanduíche, consistindo de um metal de transição (ferro, titânio ou zircônio) localizado entre dois compostos orgânicos cíclicos com pelo menos um anel aromático, como o ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu).

Os sistemas catalíticos metallocênicos atuais (figura 2) utilizam o cloreto de zircônio ($ZrCl_2$) como complexo de metal de transição, ciclopentadieno como composto orgânico e um aluminoxano, tal como o metilaluminoxano (MAO), como

cocatalisador. Resinas de PP com variadas microestruturas, pesos moleculares e outras propriedades podem ser produzidas pela variação do metal de transição e compostos orgânicos utilizados no sistema catalítico.

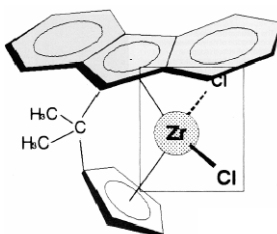


Figura 2. Estrutura de um tipo de catalisador metalocênico [15]

Os processos produtivos de grande escala fazem uso de catalisadores metalocênicos fixados ou suportados em substratos tais como SiO_2 , Al_2O_3 ou MgCl_2 [15].

2.1.3 Tecnologias de produção de polipropileno

A comercialização de catalisadores de quarta geração (catalisadores de alta estereoespecificidade) permitiu o desenvolvimento de processos nos quais a remoção do catalisador e da fração de PP atático não é necessária. Tais processos também eliminaram o uso de solventes de hidrocarbonetos como meio reacional. Assim, os processos atuais de produção de PP utilizam o monômero na fase líquida ou gasosa como meio reacional. Tecnologias tais como Spheripol®, Hypol® ou Novolen® foram desenvolvidas fazendo uso de tais características.

Os processos que utilizam o monômero na fase líquida são usualmente utilizados para a produção de homopolímeros e copolímeros aleatórios de PP. Todavia, não são muito adequados para a produção de copolímeros de impacto (copolímeros heterofásicos) devido à solubilidade da fase borracha no monômero líquido. Conseqüentemente existem processos de tecnologias híbridas, onde ocorre a homopolimerização em fase líquida e a copolimerização em fase gasosa [2].

O processo Spheripol® é um processo no qual o polímero copia a forma do catalisador. Assim, os aglomerados esféricos de partículas de catalisador (diâmetro aproximado de 0,1 mm) atuam como “modelos” para a formação das partículas esféricas de PP, as quais possuem diâmetro aproximado de 1 mm. Em função da morfologia do catalisador são obtidas esferas de polímero densas e microporosas ^[16].

O processo Spheripol® para a produção de copolímeros de impacto é um dos mais usados exemplos de processos híbridos. Neste processo, o sistema catalítico e o monômero são alimentados em um reator tipo “loop” para a homopolimerização. A mistura do PP mais o monômero que deixa o reator são separados posteriormente, visando à recuperação do monômero. As partículas porosas de polímero de PP que deixam os reatores tipo “loop” contêm partículas ativas de catalisador uniformemente dispersas. Assim, a formação da fase borracha de eteno e propeno ocorre nos microporos das esferas de PP homopolímero do primeiro reator, e é feita em um segundo reator fase gás seqüencialmente aos reatores tipo “loop”. No reator fase gás é alimentado tanto o propeno quanto o eteno para a copolimerização, sendo que a concentração de eteno na fase EPR, visando a otimização de propriedades, é de cerca de 50 a 60% molar. Posteriormente, o monômero residual é reciclado e o catalisador é desativado sob vapor d’água ^[2,16].

O processo Hypol® utiliza catalisadores de alta estereoespecificidade em reatores contínuos sob agitação seguidos por uma polimerização em fase gás em um reator de leito fluidizado, visando à produção de copolímeros de impacto ^[2].

O processo Novolen® é um processo de polimerização em fase gás. No primeiro estágio o catalisador e o co-catalisador são alimentados no reator onde também é alimentado o monômero. Para o controle do peso molecular é utilizado hidrogênio. Em um segundo estágio, o etileno e o propeno são copolimerizados nas partículas de polipropileno oriundas do primeiro estágio. No terceiro estágio o propeno residual é separado para recuperação ^[16].

2.1.4 Tipos comerciais de polipropileno

O polipropileno é um polímero semicristalino que pode ser produzido comercialmente em diferentes formas, dependendo das propriedades desejadas.

2.1.4.1 Homopolímeros

Homopolímeros de polipropileno contêm somente propeno na cadeia polimérica e apresentam alta rigidez e resistência, porém baixa resistência ao impacto sob baixas temperaturas e propriedades ópticas não adequadas para algumas aplicações. A temperatura teórica de fusão de um polipropileno homopolímero perfeitamente isotático é de aproximadamente 171°C. As resinas de iPP comercialmente disponíveis possuem temperatura de fusão variando entre 160 e 166°C ^[15].

2.1.4.2 Copolímeros aleatórios (randômicos)

Copolímeros de polipropileno possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. Os copolímeros aleatórios são utilizados em aplicações que requerem excelentes propriedades ópticas ou baixa temperatura de fusão. São produzidos pela adição de um comonômero, tal como o eteno ou, menos comumente, o 1-buteno ou o 1-penteno no reator durante a reação de polimerização.

O comonômero é inserido aleatoriamente ao longo do crescimento da cadeia de propeno, podendo ocorrer a inserção de somente um grupamento de comonômero (inserção única) ou de mais grupamentos deste (inserção múltipla ou seqüencial). Em geral, os copolímeros aleatórios de propeno e eteno possuem cerca de 1 a 7% em peso de eteno, com cerca de 75% de inserção única do grupamento eteno e 25% de inserção múltipla de grupamentos de eteno.

A estrutura dos copolímeros aleatórios é similar à do iPP, porém a regularidade da cadeia é prejudicada pela presença das unidades de comonômero,

o que aumenta a mobilidade da cadeia e reduz a cristalinidade do polímero. Devido a este fato, copolímeros aleatórios possuem menor temperatura de fusão do que os homopolímeros. Os valores de temperatura de fusão podem atingir cerca de 120°C com inserção única de cerca de 7% de eteno em peso ^[15].

2.1.4.3 Copolímeros de impacto

Copolímeros de impacto são utilizados na indústria automotiva e em outras aplicações que requeiram elevada resistência ao impacto, mesmo sob baixas temperaturas.

Os copolímeros de impacto são formados pela adição de borracha de eteno-propeno (EPR), etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno ou plastômeros aos homopolímeros ou copolímeros aleatórios. Os teores de copolímero nos copolímeros de impacto variam de 5 a 25%.

Copolímeros de impacto contendo EPR são produzidos com uso de reatores em cascata. O homopolímero formado no primeiro reator é transferido para um segundo reator onde a copolimerização com eteno ocorre, formando EPR na matriz polimérica.

EPDM, EPR ou polietileno podem ainda ser compostos com o PP homopolímero após a reação para formar blendas de elevada resistência ao impacto.

Os copolímeros utilizados como modificadores de propriedades tais como EPR ou EPDM não são miscíveis na fase homopolimérica do PP. Assim, devido aos altos teores de modificadores de impacto (EPR, EPDM,...) utilizados nos copolímeros de impacto, normalmente é formada uma fase amorfa elastomérica ou fase de borracha. Tal fase está finamente distribuída através da matriz semicristalina homopolimérica. Dessa forma é justificável que ocorra uma separação de fases que implica em domínios de copolímero distribuídos ao longo da matriz homopolimérica. Estes domínios elastoméricos fornecem resistência ao impacto atuando na absorção e redistribuição de energia, o que significa deformação local ao invés de possibilitar a propagação de trincas no material.

A morfologia específica e cristalinidade dos copolímeros de impacto são determinadas pela composição química e quantidade da fase elastomérica, além dos pesos moleculares e viscosidades relativas das fases homopolimérica e elastomérica ^[15].

A relação entre eteno e propeno existente na fase EPR de blendas iPP/EPR afeta as propriedades desta de diferentes maneiras. Altas concentrações de propeno resultam na formação de uma pequena fração de PP cristalino, acarretando uma elevação na temperatura de transição vítrea (T_g) e conseqüentemente reduzindo a resistência ao impacto. Todavia, neste caso haverá uma boa compatibilidade entre as fases da blenda. Com o incremento do teor de eteno na blenda, não há formação de PP cristalino, o que leva à redução da T_g. Se o teor de eteno for ainda incrementado há formação de uma fase cristalina de PE com a conseqüente elevação da resistência ao impacto. Nos mais altos teores de eteno na fase EPR, há uma redução da adesão interfacial e queda da resistência ao impacto da blenda ^[2].

A morfologia da fase elastomérica é afetada pelo processamento no estado fundido e pelas tensões de cisalhamento e de deformação encontradas em processos de moldagem por injeção ^[11].

2.1.5 Oxidação

O polipropileno é extremamente suscetível à oxidação devido à presença do carbono terciário existente na cadeia polimérica. Tal resina sofre oxidação mais rápida e mais facilmente do que os polietilenos e, no caso de a resina não estar adequadamente estabilizada, a cisão oxidativa de cadeias ocorrerá sob condições normais de processamento, reduzindo o peso molecular.

A oxidação polimérica ocorre através de uma reação de radicais livres. Esforços mecânicos, calor ou presença de oxigênio ou resíduos catalíticos resulta em quebra homolítica da ligação covalente C-C ou C-H existente na cadeia polimérica produzindo radicais livres. A redução do peso molecular resultante da cisão de cadeia implica em uma perda gradual das propriedades mecânicas do polímero ^[15].

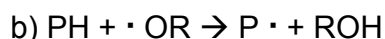
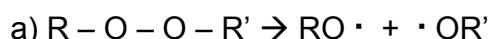
2.2. Mecanismo de Degradação por Peróxido

2.2.1 Quebra de Cadeia x Ligações Cruzadas (crosslinking)^[17]

De um modo geral os macrorradicais poliolefinicos podem participar em dois tipos de reação, com efeitos contrários sobre seu peso molecular. A degradação apenas com a quebra das cadeias propicia a redução do peso molecular, enquanto que a combinação destes radicais livres pode acarretar a elevação do peso molecular.

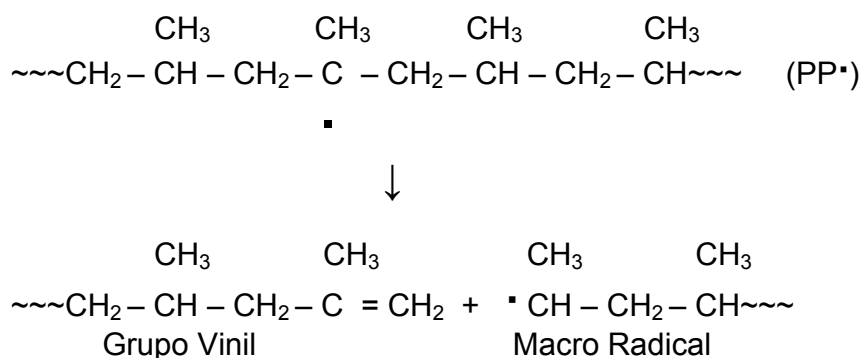
Para o polipropileno a probabilidade dos radicais livres se combinarem é baixa em função da presença do radical metila que gera um impedimento espacial para a aproximação dos macro radicais, tendendo a ocorrer a redução do peso molecular. Já para o polietileno o efeito predominante é a recombinação dos radicais livres, tendendo a ocorrer a elevação do peso molecular.

O mecanismo da degradação com peróxido é descrito a seguir:



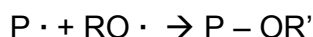
Pelo mecanismo acima se percebe a formação de um álcool, decorrente da decomposição do peróxido. Uma das formas de detectar se uma amostra de polipropileno foi degradada com peróxido é através da caracterização dos voláteis remanescentes no produto, detectando a presença de álcool nestes voláteis (ex.: álcool tercbutílico - TBA).

Após a formação do radical livre, a tendência no polipropileno é a quebra da cadeia, com formação de liga dupla em uma das extremidades, conforme abaixo:

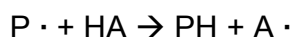


O macro radical de polipropileno formado pode se envolver em diferentes tipos de reações, tais como:

- Combinação com os radicais da decomposição do peróxido (RO·):



- Reação com anti-oxidantes (HA):



2.2.2 Tipos de peróxidos orgânicos

Os peróxidos orgânicos podem ser considerados como derivados dos peróxidos de hidrogênio (H–O–O–H), sendo sua fórmula genérica R1-O-O-R2.

Eles podem ser subdivididos em diversas classes, dependendo da natureza dos radicais orgânicos R1 e R2.

Segue abaixo alguns tipos de peróxidos conforme estes radicais:

- Hidroperóxidos: R-O-O-H
- Alquil / Aril peróxidos: R1-O-O-R2 (onde se encontra o peróxido utilizado neste trabalho: 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (C₁₆H₃₄O₄, PM=290,4))
- Peroxiésteres: R1-CO-O-O-R2
- Peroxicarbonatos: R1-O-CO-O-O-R2

2.2.3 Decomposição do peróxido

Os peróxidos orgânicos tendem a se decompor com a temperatura. Sua velocidade de decomposição é expressa pelo tempo de meia-vida do produto, que varia em função da temperatura. Para evitar esta decomposição durante seu armazenamento, os peróxidos são armazenados em baixas temperaturas. No caso do peróxido utilizado neste experimento é recomendado seu armazenamento abaixo de 40°C. Uma forma de comparar a sensibilidade à decomposição dos peróxidos é indicando a temperatura na qual seu tempo de meia vida é de 1 min.

No caso do Luperox 101 (aqui utilizado) esta temperatura é de 183°C. Com 10 tempos de meia vida 99,9% do peróxido é consumido.

2.3. Teoria de Cristalização

2.3.1 Cristalização

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização definem características importantes como: grau de cristalinidade, dimensões e estrutura dos cristais e da região interfacial (amorfa) e, conseqüentemente, a morfologia do polímero.

Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente, afetando sua aplicação industrial. A história térmica governa a cristalização no processamento do polímero podendo-se obter uma variedade de propriedades finais para um mesmo material.

A transformação de um polímero do estado fundido para um sistema semicristalino não é instantânea, sendo este processo o objeto de estudo da cinética de cristalização.

A cristalização consiste basicamente em duas etapas: nucleação e crescimento da fase cristalina dentro da fase fundida. A nucleação normalmente ocorre pela deposição de uma primeira camada de cadeias dobradas do polímero sobre outras substâncias (nucleação heterogênea) ou sobre os primeiros cristais formados quando a nucleação for homogênea. O crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição sobre esta superfície ^[18]. No início da cristalização, a temperaturas mais altas, os núcleos de cristalização são instáveis e fáceis de desfazerem-se, porém há uma maior mobilidade das cadeias, dependendo da cinética do processo. A temperaturas mais baixas, o processo de cristalização é espontâneo ocorrendo uma alta taxa de nucleação ^[2; 19].

O tamanho do esferulito é resultante da razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação. Um resfriamento rápido gera um maior número de núcleos estáveis para cristalização (maior taxa de nucleação), mas uma menor taxa de crescimento resulta em esferulitos menores. Taxas lentas de resfriamento geram esferulitos maiores e mais perfeitos, pois apesar da menor taxa de nucleação, há maior tempo a temperaturas mais altas, para as cadeias reorganizarem e dobrarem-se ordenadamente, obtendo-se assim uma maior cristalinidade.

Ao longo dos anos, várias teorias têm sido desenvolvidas para explicar a cinética de cristalização dos polímeros. Grande parte das teorias foi baseada na teoria de cristalização de Avrami ^[20,21], a qual adapta as equações utilizadas na cristalização de metais e outras substâncias de baixo peso molecular para serem aplicadas no estudo de polímeros, possuindo por isso algumas limitações ^[22].

A teoria desenvolvida por Hoffman e colaboradores, a teoria de nucleação de dobra de cadeia (chain folding), fornece uma explicação da maneira pela qual as estruturas do tipo lamela se formam a partir do estado fundido ^[21,23,24]. Juntas, estas teorias e outras teorias mencionadas a seguir ajudam a compreender os complexos mecanismos envolvidos na cristalização de uma resina polimérica.

Uma teoria bem aceita atualmente é a que reúne os conceitos da teoria de nucleação e crescimento de Hoffman com os conceitos da teoria de reptação de De Gennes ^[25a29]. Segundo esta teoria, a taxa de crescimento das estruturas supermacromoleculares é dependente da diferença entre a temperatura de fusão em equilíbrio (T_m°) do polímero em questão e a temperatura de cristalização (T_c), sendo esta diferença chamada de super-resfriamento (undercooling, ΔT).

Grau de cristalinidade, estrutura da região não-cristalina residual, distribuição da espessura do cristalito, estrutura e teor da região interfacial, estrutura cristalina, estrutura supermolecular, temperatura de fusão podem ser manuseadas para controlar determinadas propriedades específicas dos polímeros tais como: resistência ao impacto, resistência térmica e mecânica, propriedades ópticas, etc. ^[21,30], todas estas propriedades dependem da estrutura e

características morfológicas do polímero, altamente dependentes da cinética de cristalização.

2.3.2 Cristalização Isotérmica

Durante o crescimento do esferulito, o seu raio aumenta linearmente com o tempo, o que significa desenvolvimento de novos cristalitos sobre os já existentes. O crescimento radial linear pode ser acompanhado via microscopia óptica, mas esta é deficiente para analisar o efeito global da cinética de cristalização. A “Overall Crystallization Kinetics” (cinética de cristalização total) pode ser avaliada por meio da técnica de DSC onde uma curva de fluxo de calor *versus* tempo é gerada, como mostra a figura 3, pois a taxa de evolução do calor é proporcional à taxa de evolução da cristalização ^[31].

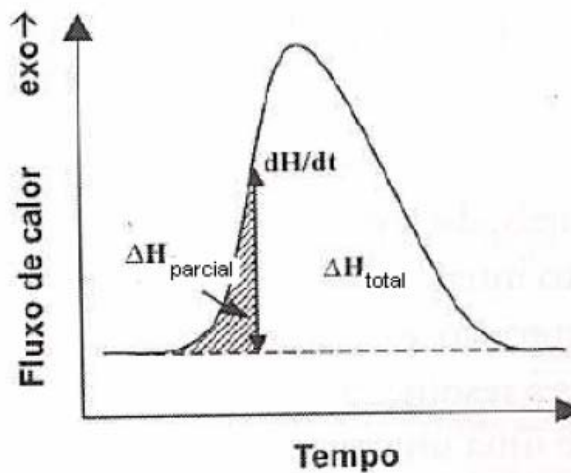


Figura 3. Pico da exoterma de cristalização ^[31]

Assim, a fração de massa cristalizada (X_t) num certo tempo t em relação a massa total cristalizada pode ser obtida pela razão da integral das áreas parciais dos picos exotérmicos e da integral da área total :

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt}$$

(Equação 2.3.1)

onde a variação da entalpia durante um certo intervalo de tempo em relação a variação total da entalpia representa a cristalinidade relativa do polímero.

Vale salientar a diferença entre cristalinidade relativa (X_t) e a cristalinidade (ou grau de cristalinidade (X_c)) de uma amostra, sendo esta obtida pela razão entre o valor de ΔH das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina (ΔH_0):

$$X_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad \text{(Equação 2.3.2)}$$

onde ΔH_0 (PP) = 190J/g [2].

Quando a escala de tempo é apresentada na forma logarítmica, a fração cristalina ou cristalinidade relativa inicialmente é zero, crescendo lentamente nos primeiros momentos de cristalização, seguida de um aceleração e no final da cristalização o processo desacelera, podendo permanecer constante ou evoluindo lentamente com o tempo (figura 4). Este momento final caracteriza a chamada cristalização secundária, onde ocorre um aumento na perfeição dos cristais e um espessamento das lamelas [32].

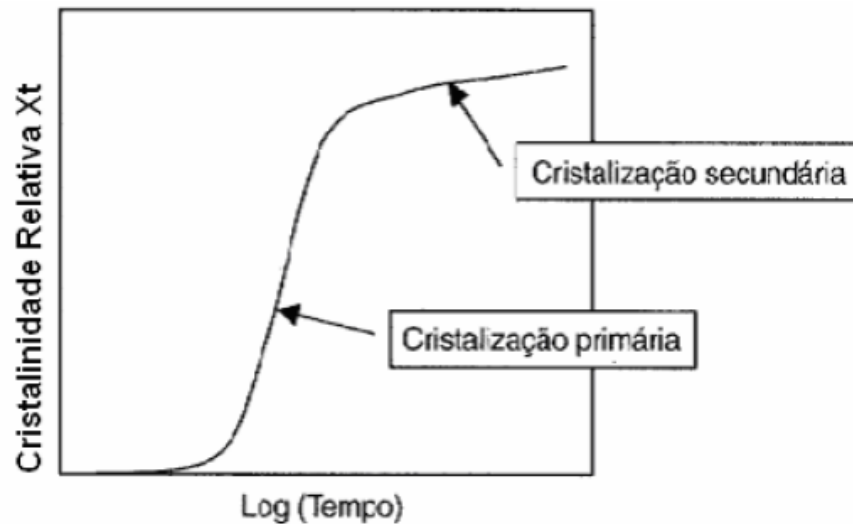


Figura 4. Evolução da cristalização em função do tempo [32]

Dados mais significativos sobre a cinética de cristalização são obtidos aplicando a equação de Avrami [20], segundo a qual a fração a cristalizar é uma exponencial do tempo:

$$(1 - X_t) = \exp(-kt^n) \quad \text{(Equação 2.3.3)}$$

onde k é a constante cinética e n é o expoente de Avrami. A linearização da Equação 2.3.3 leva a um gráfico de $\log(-\ln(1-X_t))$ versus $\log(t)$, que fornece os valores de n e k , respectivamente, pela inclinação e coeficiente linear da reta gerada (figura 5).

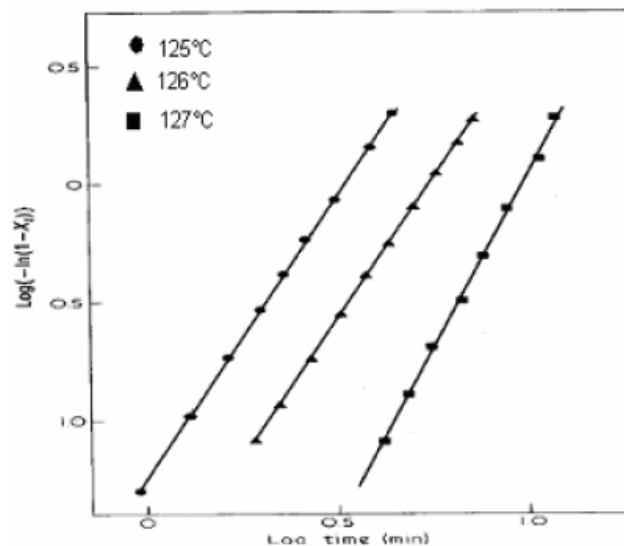


Figura 5. Análise das isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami [33]

O valor de k é influenciado pelas taxas de nucleação e crescimento enquanto que o valor de n corresponde ao tipo de nucleação e crescimento dos cristais, sendo influenciado pelo tipo de nucleação, morfologia dos cristais e ocorrência de cristalização secundária [28]. Os valores de n para cada geometria e tipo de nucleação são apresentados na Tabela I. Dependendo do valor de n , a nucleação pode ser instantânea, onde todos os núcleos surgem simultaneamente, ou homogênea, onde existe uma distribuição do aparecimento dos núcleos ao longo do tempo. A geometria de crescimento pode ser na forma de discos, cilindros ou esferas e o controle do crescimento pode ser por difusão, onde o mais importante é a difusão de moléculas para a superfície, ou por interface, onde o controle é feito pela taxa de fixação de moléculas à superfície do cristal [29].

Tabela I. Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento.

Tipo de Crescimento	Nucleação Homogênea				Nucleação Heterogênea
	Crescimento Linear		Crescimento Controlado por difusão		Crescimento Linear
	Estado de Equilíbrio	t=0 ^a	Estado de Equilíbrio	t=0	
Sheaf-like	6	5	7/2	5/2	$5 \leq n \leq 6$
Tridimensional	4	3	5/2	3/2	$3 \leq n \leq 4$
Bidimensional	3	2	2	1	$2 \leq n \leq 3$
Unidimensional	2	1	3/2	1/2	$1 \leq n \leq 2$

a : todos os núcleos ativados em t=0^[31]

Valores fracionários de n podem ser encontrados, por exemplo, em taxas de crescimento não lineares, quando a concentração de impurezas é alta, levando a expoentes de Avrami fracionários, o que também pode ocorrer em amostras pequenas, pós ou filmes devido à influência das superfícies. Portanto, a dedução de Avrami contém algumas simplificações que não são necessariamente aplicáveis à cristalização de materiais poliméricos. Por exemplo, a taxa de crescimento dos cristais nem sempre é independente do tempo; o número de núcleos pode não crescer continuamente, mas alcançar um nível limitado pela exaustão dos núcleos gerados pelas impurezas (nucleação heterogênea). Além disso, podem ocorrer dois regimes de crescimento, especialmente quando os esferulitos atingem grandes frações do material, e uma vez desenvolvida, a cristalinidade pode sofrer um aperfeiçoamento com o tempo ou temperatura ^[34].

Por isso, a aplicação da teoria de Avrami exige cuidado, mas tem sido tradicionalmente utilizada para se estudar a cinética de cristalização de polímeros puros e blendas. Portanto, a relação de Avrami é válida somente para o início do processo de cristalização.

Deve-se destacar também que a maioria dos trabalhos sobre cinética de cristalização dos polímeros ocorre de forma isotérmica, apesar de em muitos casos as condições experimentais empregadas não atingirem uma taxa suficientemente alta de resfriamento, fazendo com que haja cristalização no resfriamento.

2.3.3 Influência da cinética de cristalização e cristalinidade nas propriedades do PP

O polipropileno isotático (iPP) possui inúmeras aplicações industriais devido, principalmente a sua excelente processabilidade oriunda da flexibilidade do controle da estrutura molecular durante a reação de polimerização, podendo variar a isotaticidade, a distribuição de peso molecular e a copolimerização com outros monômeros. Suas características principais são: alta rigidez, alta resistência à temperatura, translúcido e excelente resistência química. Entretanto, sua aplicação é limitada pela baixa resistência ao impacto devido a sua alta cristalinidade.

A inserção de comonômero nas cadeias do iPP e a variação da taxa de resfriamento permitem que a sua aplicação seja ainda mais ampla.

O tamanho e a porcentagem de cristalitos dentro de um esferulitos, bem como o tamanho de cada esferulito, são altamente dependentes de velocidade de cristalização de cada polímero, da velocidade com que se formam os núcleos, do tipo e do teor de comonômero presente. Esferulitos grandes geram menor resistência ao impacto, para uma massa polimérica com a mesma porcentagem de cristalinidade. Devido à menor quantidade de moléculas interesferulito, isto é, moléculas que cruzam de um lado para outro na interface de dois esferulitos, há diminuição na capacidade da massa de absorver a propagação de uma trinca oriunda de um impacto. Esferulitos pequenos geram maior resistência ao escoamento, menor alongamento e grande tendência de romper durante um estiramento sob tração. O rompimento se dá porque esferulitos pequenos oferecem menor grau de ancoragem estrutural interesferulito, apesar de existirem muitas moléculas cruzando a interface de dois esferulitos ^[35].

Segundo Manrich ^[35], entre as propriedades mais afetadas pela cristalinidade estão:

- Tempo de relaxação: as restrições dos movimentos das cadeias da fase cristalina e da fronteira com a região amorfa aumentam o tempo de relaxação. O tempo de relaxação λ está associado à viscosidade η e ao módulo elástico (E) de um polímero. Quanto menor a viscosidade, menor vai ser o módulo e a relação entre os dois, e nessas condições diminui o tempo para que as moléculas relaxem ou voltem a seu estado estável, após uma solitação.
- Volume específico e coeficiente de expansão térmica: a cristalinidade diminui o volume específico e o coeficiente de expansão térmica na faixa de temperatura onde coexistem as fases cristalina e borrachosa. Abaixo da T_g, esse efeito é muito pequeno.
- Solubilidade: Esta diminui sensivelmente com a presença de cristais no polímero. Na região cristalina a energia livre é mais baixa. Solubilidade ocorre quando $\Delta G < 0$ (energia livre). Polímeros cristalinos necessitam de energia extra para serem solubilizados. A interação de polímeros cristalinos com aditivos, tais como plastificantes, é mais dificultada pelo mesmo princípio. Ao ser plastificado, um polímero perde cristalinidade e diminui a temperatura de transição vítrea (T_g).
- Permeabilidade a gases e a vapores: a cristalinidade reduz a permeabilidade.

- Propriedades Ópticas: polímeros amorfos puros são transparentes e polímeros cristalinos podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, do tamanho dos cristais e da posição relativa entre eles.

Os copolímeros randômicos conferem boa resistência mecânica e rigidez, mantendo também excelentes propriedades óticas, sendo indicados para injeção e sopro de peças que requerem transparência como utilidades domésticas, frascos para cosméticos e produtos de limpeza. Atualmente, o mercado de injeção, seguido do sopro (em concorrência com o PET) e o da termoformagem têm sido bastante explorado. Por sua densidade baixa, os produtos de PP de última geração apresentam alta fluidez sem prejuízo nas propriedades mecânicas, permitindo projetar peças de paredes finas e de ciclos rápidos, gerando peças leves e favorecendo a utilização de equipamentos de menor porte. Injeção de ciclo rápido é a nova tendência de injetoras permitindo rapidez na produção e moldes com múltiplas cavidades.

A evolução das resinas tem contribuído bastante para solucionar a deficiência de soldabilidade antes atribuída ao PP, propiciando substanciais aumentos de produtividade, qualidade da solda e economia no consumo de energia. Com os copolímeros, é possível reduzir significativamente a temperatura de solda.

Agentes nucleantes são utilizados para aumentar o grau de cristalinidade dos polímeros. Com o aumento da cristalinidade é esperado melhorias em propriedades como dureza, módulo de elasticidade, tensão no escoamento e resistência mecânica [32]. Os agentes nucleantes e clarificantes reduzem o tamanho dos cristais de PP, reduzindo a refração da luz ao passar através do plástico, melhorando a sua transparência. Ao aumentar a taxa de resfriamento também se gera cristais menores, influenciando nas propriedades do material assim como os nucleantes e clarificantes.

Para filmes termoencolhíveis, orientação a baixas temperaturas é desejável para garantir alto encolhimento durante a aplicação. Isso pode ser obtido também com copolímeros randômicos, cujo ponto de fusão mais baixo garante estiramento em temperaturas inferiores às convencionais, resultando no encolhimento também em temperaturas menores. Um PP com taticidade mais baixa pode ser orientado em temperaturas mais baixas, ou com utilização de menor energia para estiramento

transversal, parâmetro crítico de processamento, favorecendo o mercado de filmes de PP biorientado (BOPP).

Durante a fase de preenchimento do molde na injeção, também ocorre o início do resfriamento do polímero fundido e, com isso, condições de cristalização são alcançadas. A cristalização normalmente inicia da parede para o centro da espessura. O tamanho e porcentagem de cristais variam de camada para camada na espessura da cavidade. Essa variação na cristalinidade gera propriedades específicas na peça. Formam-se ao longo da espessura, multicamadas com cristalinidade e graus de orientação molecular, variáveis, que geram comportamento (mecânico, por exemplo) parecido com o de um material conjugado (composto de muitas camadas de material de diferentes propriedades) e isso pode ser desejável ou não, tendo em vista que é possível obter um espectro de propriedades em uma só peça ^[35]. Agentes nucleantes favorecem a formação de cristais mais uniformes porque a cristalização ocorre em todos os pontos quase que simultaneamente. A temperatura do molde também é utilizada largamente para controlar a cinética de cristalização, no caso dos polímeros semicristalinos.

Para Manrich, as propriedades de uma peça acabada dependem do tipo do polímero e da sua estrutura, sendo que sua estrutura, por sua vez, depende do arranjo molecular, tanto no nível microscópico, como no macroscópico. Os arranjos moleculares dependem dos parâmetros do processo (T_{inj} , T_{molde} , P_{inj} , P_{rec} , t_{rec} , t_{resfr} , geometria). Essas variáveis alteram a estrutura microscópica cristalina; porcentagem de cristais, tamanho e distribuição de tamanhos de cristais, formato e tipo de cristais; alteram a estrutura macroscópica da orientação molecular (distribuição, direção e quantidade); alteram também as tensões internas localizadas (concentração em pontos, em planos, em linhas e sua distribuição); e finalmente tem influência sobre o encolhimento volumétrico (sua uniformidade ao longo das diferentes direções e regiões da peça).

2.4. Influência dos Comonômeros na Cristalinidade

2.4.1 Copolímeros de polipropileno

PP isotático (iPP) pode ser convenientemente modificado na etapa de polimerização pela inserção de pequenas quantidades de comonômeros (tipicamente, de 0-10% em peso) nas cadeias a fim de diminuir a isotaticidade, obtendo-se segmentos isotáticos curtos de cadeia e, por conseqüência, características físicas diferentes das do homopolímero: temperaturas de fusão mais baixas, úteis na produção de filmes de baixa temperatura de selagem; menor cristalinidade (maior flexibilidade, transparência e claridade); maior resistência ao impacto; entre outras.

Os copolímeros de propileno-eteno ou propileno-buteno com baixos teores de comonômero, estatisticamente adicionados na cadeia do PP, são comumente chamados de copolímero randômico, constituindo parte de uma interessante e importante classe de materiais, formada pelos copolímeros olefínicos, particularmente adequados para filmes e artefatos injetados e soprados, requerendo boa claridade, flexibilidade e resistência mecânica [2].

Processos modernos de polimerização têm permitido a incorporação de altos teores de comonômero e até mesmo mais de um tipo de α -olefina nos copolímeros randômicos [35]. A redução da quantidade e da perfeição dos cristais formados na massa polimérica encontra aplicação na produção de filmes transparentes termoseláveis a baixas temperaturas.

Aditivos clarificantes adicionados aos copolímeros randômicos permitem que sejam atingidas transparência e claridade características de poliestireno ou poli(tereftalato de etileno)(PET).

As propriedades físicas de polímeros semicristalinos dependem de uma série de variáveis tais como: estrutura molecular, peso e distribuição de peso molecular, teor e distribuição de comonômero, grau de cristalinidade e morfologia.

A inserção de comonômero nas cadeias do polímero semicristalino impede o ordenamento eficiente e rápido das moléculas durante a cristalização e, como conseqüência, observa-se a diminuição da cristalinidade, influenciando fortemente as propriedades da resina.

Outro fator determinante nas propriedades é a taxa de resfriamento do polímero, podendo esta aumentar ou diminuir a cristalinidade, modificar a morfologia e influenciar propriedades como: resistência á tração, módulo de elasticidade, alongamento, fluência, resistência ao impacto, rigidez, permeabilidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, resistência à deformação térmica, entre outras.

2.4.2 Influência do tipo, teor e distribuição de comonômero na cinética de cristalização e propriedades térmicas dos copolímeros de PP

Estudo recente ^[37] avaliou a cinética de cristalização e a variação da cristalinidade em amostras de polipropileno com diferentes teores de eteno e buteno.

Diversas técnicas de análise de polímeros foram aplicadas e novos métodos desenvolvidos para que fosse realizada uma investigação de como o comonômero interfere nas cadeias do polipropileno e o quanto ele afeta a cinética de cristalização.

Algumas das conclusões deste trabalho seguem abaixo:

- A cinética de cristalização do iPP é bastante influenciada pelo teor, tipo e distribuição de comonômero.
- A velocidade de cristalização do iPP é diminuída à medida que o teor de comonômero é elevado.
- O aumento do teor de comonômero provoca uma redução das temperaturas de fusão e cristalização, além de uma queda na Entalpia (menor cristalinidade)
- Quanto maior a quantidade de 'defeitos' introduzidos nas cadeias do PP, maior é a dificuldade de empacotamento dessas cadeias, dificultando e retardando o crescimento dos cristais.
- O copolímero propileno/buteno apresenta estrutura cristalina mais ordenada do que o copolímero propileno/eteno, gerando uma maior cristalinidade na amostra.
- A distribuição de comonômero nas cadeias poliméricas é influenciada pelo tipo de α -olefina inserida na polimerização. O buteno tende a formar grande quantidade de longas seqüências isotáticas, gerando cadeias com pouco teor de comonômero, enquanto que o eteno distribui-se de forma mais heterogênea, com cadeias de diferentes cristalinidades. Esta diferença de distribuição reflete fortemente na morfologia do polímero, sendo o buteno responsável por esferulitos grandes e mais perfeitos.
- Teores muito elevados de eteno não afetam tão intensamente como deveriam as T_m 's e T_c 's, sendo possível que haja formação de uma grande fração de segmentos não-cristalizáveis (fração borracha amorfa).

- As técnicas de fracionamento químico, Crystaf e PREP, mostraram-se uma importante ferramenta na análise da distribuição, da cristalinidade e na compreensão da morfologia dos copolímeros.
- O fracionamento térmico mostrou-se um interessante método qualitativo de análise das diferenças de cristalinidade presentes em uma mesma amostra, e com a complementação de outras técnicas é possível fazer uma análise quantitativa.

2.5. Reologia de Polímeros

O estudo da reologia tem como objetivo prever sob regime permanente a força necessária para causar uma dada deformação ou escoamento em um corpo, ou então, prever a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um dado sistema de forças em um corpo. Dessa maneira, o estudo da reologia nos permite analisar quantitativamente o comportamento de um fluido em interação com um sistema de processamento, através da formulação e resolução de equações que descrevem o processo.

A presença de tensão em um corpo produz deformação e esta é descrita em termos de deslocamento entre pontos vizinhos. Como tipos básicos de deformação podem ser citados:

1. Cisalhamento simples, produzido por forças tangenciais à superfície do corpo;
2. Extensão ou alongamento simples, produzido por forças normais à superfície do corpo.

O cisalhamento simples (figura 6) pode ser representado pela equação:

$$\tau = F/A \quad \text{(Equação 2.5.1)}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, F a força paralela à face cisalhada e A é a área onde atua a força F .

O ângulo de deformação α está relacionado com a deformação pela equação:

$$\gamma = \tan\alpha \quad \text{(Equação 2.5.2)}$$

Defini-se como módulo de cisalhamento ou módulo de rigidez (G) a razão entre τ e γ :

$$G = \tau / \gamma$$

(Equação 2.5.3)

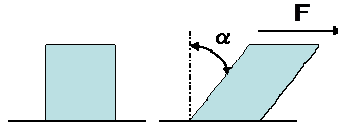


Figura 6. Cisalhamento simples ^[38]

A tensão de cisalhamento é melhor compreendida quando é definida em conjunto com a deformação causada pela força tangencial aplicada no material. Se a tensão de cisalhamento for mantida por um tempo t atuando sobre o corpo, poderá ocorrer deformação contínua desse material com uma velocidade constante de deformação e ocorre movimento diferenciado entre as camadas do material. O gradiente de velocidades entre as camadas é chamado de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), pois dá noção da diferença de velocidades existente entre as duas camadas adjacentes (figura 7).

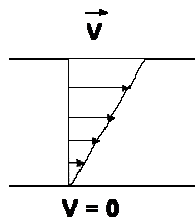


Figura 7. Perfil de velocidades de fluido Newtoniano entre placas paralelas ^[38]

A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é dada pela equação que as relaciona com a viscosidade do material:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

(Equação 2.5.4)

onde η é a viscosidade do material.

A viscosidade de um material é uma medida da resistência que este material oferece à deformação. Portanto, um material de alta viscosidade apresentará maior resistência à deformação ou escoamento. Os materiais podem ser classificados de acordo com as suas reações a deformações e ao escoamento. Os dois casos ideais (figura 8) são aqueles nos quais há um fator de proporcionalidade entre a tensão e a deformação por cisalhamento γ (fluidos Hookeanos) ou há um fator de

proporcionalidade entre a tensão e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (corpos Newtonianos), mantendo-se em ambos os casos o tempo constante [38,39].

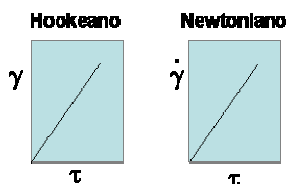


Figura 8. Materiais ideais [40]

2.5.1 Corpos Hookeanos

Corpos Hookeanos (corpos elásticos ideais) comportam-se de acordo com a Lei de Hooke (equação 2.5.3) que estabelece que a deformação por cisalhamento (γ) é diretamente proporcional à tensão aplicada (τ). O fator de proporcionalidade G é também denominado módulo de elasticidade [38,39].

2.5.2 Corpos Newtonianos

Corpos Newtonianos (corpos viscosos ideais) apresentam comportamento deformacional de escoamento descrito pela equação 2.5.4. Considerando duas placas paralelas, uma parada e outra com velocidade V constante, com um fluido existente entre elas, existe uma relação diretamente proporcional entre a taxa e a tensão de cisalhamento para manter constante tal velocidade. O fator desta proporcionalidade é chamado de viscosidade.

A tensão de cisalhamento é a relação entre a força paralela à face cisalhada e a área onde atua a força. O recíproco da viscosidade é conhecido como fluidez. A viscosidade é inversamente proporcional à temperatura para a maioria dos materiais (no caso de gases é diretamente proporcional) [38, 39].

2.5.3 Materiais não-ideais

Materiais não-ideais são aqueles cujo comportamento situa-se entre o dos corpos Hookeanos e Newtonianos. Os materiais não-ideais não têm a curva de fluxo linear, ou seja, a viscosidade não é proporcional entre a tensão e a taxa de

cisalhamento como acontece nos fluídos Newtonianos ou o módulo também não é um fator de proporcionalidade entre a tensão e a deformação por cisalhamento. Assim, a viscosidade é variável e o módulo de elasticidade não é constante. Existem basicamente os seguintes corpos não-newtonianos [38, 39].

1. Corpos independentes do tempo: pseudoplásticos ou dilatantes
2. Corpos dependentes do tempo: tixotrópicos e reopéxicos
3. Corpos viscoelásticos

2.5.3.1 Lei das potências

A lei das potências tem como princípio que a relação funcional entre a tensão e a taxa não é linear.

$$\tau = \eta_a \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{(Equação 2.5.5)}$$

onde η_a é a viscosidade não-newtoniana ou aparente e n é chamado de fator de potência, indicando quando o corpo se afasta do comportamento newtoniano.

Tanto os corpos pseudoplásticos quanto os dilatantes podem seguir a lei das potências. Sendo assim, quando $n > 1$ o corpo é dilatante, quando $n < 1$ é pseudoplástico e quando $n = 1$ é newtoniano [38, 39].

2.5.3.2 Corpos viscoelásticos

Corpos viscoelásticos são corpos não-newtonianos que possuem propriedades deformacionais tanto elásticas quanto viscosas. Ao se tensionar uma substância viscoelástica, a reação da mesma é uma combinação de escoamento de um fluido normal viscoso e uma deformação elástica ou sólido-elástica. A velocidade total de deslocamento para os corpos viscoelásticos é a soma das velocidades de escoamento e de deformação elástica. O resultado final depende da velocidade de aplicação da tensão de cisalhamento. Polímeros ou polímeros em soluções concentradas apresentam tal comportamento.

Enquanto os polímeros elásticos têm total recuperação da deformação os materiais viscosos não a recuperam. Os materiais viscoelásticos, por sua vez, apresentam uma recuperação parcial correspondente à parte elástica que deformou, normalmente dependente do tempo [38,39,41].

O módulo complexo (G^*) é uma medida da resistência à deformação total do material e pode ser representado por:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Equação 2.5.6})$$

onde G'' é o módulo de perda (vinculado com a viscosidade do polímero) e G' é o módulo de armazenamento (vinculado com a elasticidade do polímero). A razão entre os módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') representa uma medida de amortecimento do material e é dada por:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (\text{Equação 2.5.7})$$

Wada e Kasahara ^[13] demonstraram que a resistência ao impacto de muitos materiais plásticos está relacionada com os valores de $\tan \delta$. Assim, a área integrada abaixo das curvas de tal propriedade está diretamente relacionada com a capacidade de absorção de impacto.

Os componentes da viscosidade complexa (η^*) são ^[38,42]:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (\text{Equação 2.5.8})$$

onde η' é a viscosidade dinâmica e representa a energia de dissipação ou perda e η'' é a viscosidade imaginária, que representa a energia de armazenamento.

A disposição do logaritmo do módulo G'' em função do logaritmo do módulo G' ou a disposição do logaritmo do módulo η'' em função do logaritmo do módulo η' é chamada de curva Cole-Cole. As curvas Cole-Cole podem ser utilizadas para avaliação do comportamento reológico de sistemas poliméricos.

As curvas Cole-Cole foram inicialmente desenvolvidas para o estudo de fenômenos dielétricos, mas também podem ser utilizadas para o estudo de fenômenos viscoelásticos, uma vez que estes também possuem uma relação intrínseca entre tempo e energia. Os processos de relaxação durante as transições viscoelásticas são bem enfatizados pelas curvas Cole-Cole. Durante as transições as relaxações ocorrem sempre que as cadeias poliméricas rearranjam-se para adaptarem-se às conformações de menor energia, por exemplo. Tais processos de relaxação são raramente representados somente por um único tempo de relaxação e uma distribuição de tempos de relaxação pode ser necessária para expressar todo o processo que ocorre em um simples polímero. A complexidade dos fenômenos de relaxação pode ser atribuída a fatores tais como diferenças na química e na

estrutura de unidades de segmentos dentro de uma unidade repetitiva do polímero, heterogeneidades devido às deficiências de processamento inerentes (distribuição de peso molecular, por exemplo), e história térmico-mecânica. Quando agentes de reforço são introduzidos na matriz polimérica, a mobilidade das cadeias é restringida tanto pela presença física quanto por qualquer interação química possível entre as fases. Assim, os processos de relaxação são entalpicamente e entropicamente modificados, uma vez que diferentes níveis de energia são necessários para que as transições de fase ocorram. Conseqüentemente, um novo modelo conformacional é imposto às cadeias poliméricas. Os processos de relaxação são menos afetados quando há ausência de adesão entre as fases ^[43].

A literatura ^[44] reporta o uso deste tipo de curvas para confirmar o aumento do peso molecular e formação de ramificações com a incorporação de dianidrido piromelítico (PMDA) em polietileno tereftalato reciclado (R-PET).

A literatura ^[45] também faz referências ao uso de curvas Cole-Cole no estudo de blendas de PP lineares e ramificados de diferentes índices de fluidez. Faz referência ^[46] também ao uso prático de curvas Cole-Cole no estudo de copolímeros de eteno-propeno com diversos graus de ramificação e são demonstradas variações nas formas das curvas em função das modificações da arquitetura molecular dos polímeros.

2.6. Objetivo

Muito já se estudou e muitos trabalhos foram publicados sobre a influência da degradação com peróxido no polipropileno, bem como as alterações neste polímero quando adicionados comonômeros como eteno ou buteno. No entanto, os efeitos decorrentes do uso de peróxido em copolímeros randômicos de PP foram pouco explorados até então.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da degradação sobre as propriedades do polímero, englobando avaliação sobre a cristalinidade, cinética de cristalização, distribuição de peso molecular e propriedades mecânicas, utilizando diferentes teores de peróxido em polipropileno homopolímero ou copolímeros randômicos de eteno ou buteno.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Definição e preparação das amostras

Foram escolhidas amostras de polipropileno com diferentes teores em peso de comonômeros incorporados: eteno com 0,3 e 0,6% e buteno com 1,5%, além do homopolímero como referência. Em termos molares estes valores equivalem a 0,45 e 0,90% molar de eteno e 1,1% molar de buteno.

Os polímeros não degradados possuem Índices de Fluidez (IF's) teóricos iniciais de 2,0 e 3,0 g/10min., sendo então degradados para IF's finais em torno de 3,0 e 7,0 g/10min., conforme tabela II, onde também está definido o código de cada amostra:

Tabela II. Códigos e condições teóricas para geração das amostras

Código	Comonômero	%molar	%peso	IF base	IF final
H2	-	-	-	-	2
H3	-	-	-	-	3
H23	-	-	-	2	3
H27	-	-	-	2	7
H37	-	-	-	3	7
C3	eteno (C2)	0,45	0,3	-	3
C37	eteno (C2)	0,45	0,3	3	7
R2	eteno (C2)	0,90	0,6	-	2
R3	eteno (C2)	0,90	0,6	-	3
R23	eteno (C2)	0,90	0,6	2	3
R27	eteno (C2)	0,90	0,6	2	7
R37	eteno (C2)	0,90	0,6	3	7
B2	buteno (C4)	1,1	1,5	-	2
B3	buteno (C4)	1,1	1,5	-	3
B23	buteno (C4)	1,1	1,5	2	3
B27	buteno (C4)	1,1	1,5	2	7
B37	buteno (C4)	1,1	1,5	3	7

As letras adotadas para os códigos das amostras representam:

H – Homopolímero (HOMO) sem comonômeros;

C – Copolímero randômico (RACO) com 0,3%peso de eteno;

R – Copolímero randômico (RACO) com 0,6%peso de eteno;

B – Copolímero randômico (RACO) com 1,5%peso de buteno.

As amostras com apenas um algarismo no código não foram degradadas e este número indica o IF teórico da amostra.

As amostras com dois algarismos foram degradadas com peróxido Luperox-101 (2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano) durante o processo de granulação dos polímeros e o primeiro algarismo indica o IF teórico da amostra sem degradação e o segundo algarismo indica o IF teórico final após a degradação.

A indicação do IF é só uma referência. Devido às dificuldades para ajustar o IF pelo baixo teor de peróxido necessário na formulação empregada, foram fixados os teores de peróxido conforme a seguir:

60 ppm de peróxido para degradar o polímero de IF 2,0 para 3,0.

150 ppm de IF 2,0 para 7,0 e

120 ppm de IF 3,0 para 7,0.

As amostras foram produzidas em Planta Piloto ou Planta Industrial do Processo Spheripol da Braskem S/A.

Para a granulação as amostras foram aditivadas com formulação básica de antioxidantes primário, secundário e um antiácido, além do peróxido quando necessário. Foram assim adicionados a cada amostra 1500 ppm de Irganox B-215 e 300 ppm de DHT 4A. O Irganox B-215 é uma mistura de dois antioxidantes: Irganox 1010 (antioxidante primário fenólico: Pentaeritritol-tetra-cis[3-(3,5-diterc-butil-4hidroxifenil)] propanato) e Irgafós 168 (antioxidante secundário fosfito: Tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito na proporção de 1:2, respectivamente. Já o DHT 4A (Dihidrotalcita) é um aditivo com função antiácida que também atua na estabilização do sistema. A mistura física dos aditivos com o polímero efetuou-se por meio de um misturador Mecanoplast com tempo de mistura de 60s a 600rpm em sistema inertizado com N₂.

Após a mistura física as amostras passaram pelo processo de extrusão em uma extrusora de rosca simples, Rulli EF-70 L/D 1:25 com diâmetro de rosca 70mm, mantendo sempre o mesmo perfil de temperatura e resfriada em banho de água. O perfil de temperatura utilizado é apresentado na tabela III, sendo que a rotação da rosca foi mantida constante em 130 rpm para cada uma das amostras, o que culminou com uma taxa de produtividade de 120 kg/h.

Tabela III. Condições de Extrusão

	Perfil de Temperaturas [°C]							
	Zona1	Zona2	Zona3	Zona4	Zona5	Filtro	Adaptador	Matriz
Todas amostras	180	185	190	195	200	225	225	230

As caracterizações foram realizadas no produto após granulação (nos grânulos ou “*pellets*”) e em placas injetadas, conforme a análise.

3.2. Caracterização estrutural

3.2.1 Determinação do Índice de Fluidez (IF) antes e após a degradação

Esta é uma análise indireta, que objetiva dar uma idéia do peso molecular médio dos polímeros avaliados. A análise baseia-se na extrusão da amostra através de um orifício de comprimento e diâmetro determinados, sob condições estáveis de temperatura e pressão de extrusão. O resultado depende diretamente da massa de amostra que escoou em um determinado intervalo de tempo.

Para esta análise o equipamento utilizado é um Plastômetro de extrusão da marca CEAST. As medidas foram realizadas conforme norma ASTM (D 1238) para polipropileno, com temperatura controlada em 230°C e com um peso de 2,16 kg.

O resultado é expresso em g de polipropileno (PP) que passam pelo orifício do plastômetro durante 10 minutos. (g/10’).

3.2.2 Teores de comonômero por FT-IR

Os teores dos comonômeros eteno e buteno em copolímero semicristalino de propeno-eteno ou propeno-buteno do tipo randômico foram determinados utilizando a técnica de Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR).

Para a análise, é necessário gerar um filme polimérico prensado, de espessura variável de acordo com o teor de comonômero total. Os filmes foram gerados a partir de esferas das amostras, visto que, aditivos, cargas e pigmentos podem interferir na determinação. Para assegurar a homogeneidade do filme, as amostras em esferas são quarteadas e prensadas pelo menos 3 vezes.

A faixa do espectro para determinar o teor de eteno em copolímero randômico propeno-eteno fica contida entre as freqüências (comprimentos de onda) 790 a 660

cm⁻¹. O método utilizado (IRP-15.834 da Braskem) prevê uma incerteza de 10% para a faixa de 0,2 a 1,0% em peso de eteno.

Para a determinação do teor de 1-buteno em copolímero randômico de propeno-buteno-1 é considerada a faixa de frequência de 780 a 750 cm⁻¹. O método utilizado (IRP-15.836 da Braskem) prevê uma incerteza de 0,9% para a faixa de 0 a 5% em peso de 1-buteno.

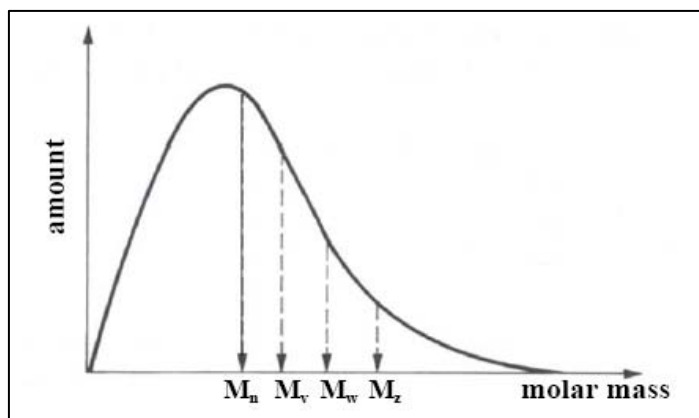
3.3. Avaliação de Pesos Moleculares e DPM

3.3.1 Determinação de Pesos Moleculares e DPM por GPC

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) consiste em injetar uma alíquota da solução diluída do polímero em um conjunto de colunas recheadas com géis porosos, utilizando como fase móvel um solvente apropriado. A base da separação é a difusão das moléculas do polímero, que permeiam pelos poros das partículas de acordo com seu tamanho em solução, ou seja, seu volume hidrodinâmico. Após eluírem das colunas, as moléculas em solução passam por dois detectores, sendo um detector diferencial de índice de refração (RID) combinado com um detector diferencial viscosimétrico (VD), gerando assim dois sinais distintos. O RID expressa a concentração das espécies moleculares eluidas versus o volume de eluição. O VD produz a viscosidade intrínseca das espécies eluidas X volume de eluição. O aparelho utilizado para esta análise é um GPCV 2000 da Waters.

Através da Calibração Universal é obtida uma curva de calibração, utilizando-se padrões monodispersos de poliestireno com pesos moleculares conhecidos, na qual os valores individuais de $[\eta].M$ são correlacionados com os volumes de eluição tornando possível calcular os parâmetros moleculares de uma amostra polimérica.

Da curva do GPC é possível obter os pesos moleculares médios M_n , M_w e M_z :



$$\overline{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

$$\overline{M}_v = \frac{\sum v_i M_i}{\sum v_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

Figura 9. Curva de GPC com indicação de Mn, Mv, Mw e Mz

3.3.2 Caracterizações Reológicas

3.3.2.1 Reometria Rotacional – Curva de Viscosidade x Cisalhamento:

Para este ensaio é feita a varredura de freqüência, na qual se obtém como resultado o gráfico de viscosidade complexa x freqüência.

Os ensaios foram realizados em um reômetro rotacional da Rheometrics (DSR 200) com placas paralelas (25 mm diâmetro).

O reômetro aplica uma tensão pré-determinada, que esteja dentro da região de viscoelasticidade linear, porém esta tensão é aplicada de forma senoidal, ou seja, oscilatória. Isto é feito dentro de uma deformação também fixa. O que varia neste caso é somente a freqüência com que se aplica a tensão. A deformação é coletada na forma oscilatória também.

Para todos os experimentos são confeccionados corpos de prova (pastilhas) nas dimensões das placas do reômetro. As pastilhas foram feitas em uma prensa (molde) a quente, mantida por 10 min na temperatura de 200°C. As pastilhas posteriormente são resfriadas e estão prontas para serem utilizadas no reômetro.

As análises no reômetro, para efeito de comparação, foram realizadas em uma temperatura de 200°C para as resinas de polipropileno avaliadas.

3.3.2.2 Índice de polidispersão – PI reológico

O ensaio realizado para esta análise é o mesmo que gera as curvas de viscosidade x cisalhamento (reômetro rotacional da Rheometrics - DSR 200). O preparo das amostras também segue a metodologia acima. Através da variação da frequência de oscilação das placas paralelas entre 0,01 a 79,5 Hz se obtém as curvas dos módulos elástico G' e viscoso G'' .

O índice de polidispersão ou PI reológico, como também é chamado, é obtido pelo cruzamento dos módulos G' e G'' . Neste ponto (crossover point) se obtém o $G_c = G' = G''$. O cálculo do PI é feito então pela seguinte fórmula:

$$PI = 10^5 / G_c \quad (\text{Equação 3.3.1})$$

A ordem de grandeza do valor obtido fica próximo aos valores obtidos por GPC quando se divide o M_w/M_n , no entanto, apesar de estarem avaliando a DPM, estes valores não devem ser confundidos.

Na figura 10 é dado um exemplo para ilustrar a obtenção do PI. A incerteza da análise é de 3,6%.

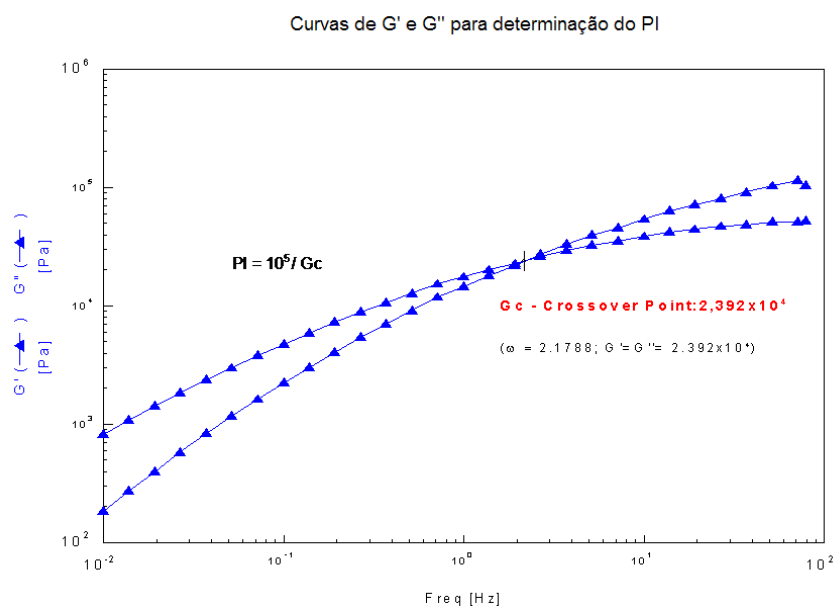


Figura 10. PI – índice de polidispersão obtido por reometria rotacional

A relação entre os módulos tem relação direta com a estrutura, peso molecular e DPM. Por ser um ponto fácil de determinar é muito usado para comparação de DPM entre polímeros.

Esta técnica foi desenvolvida por Zeichner e Patel ^[47] para homopolímeros degradados, no entanto, não significa que ela não sirva para PP randômico ou heterofásico. No caso do polipropileno randômico com baixos teores de comonômero, conforme utilizados neste experimento, a técnica também é válida. Já para o polipropileno copolímero heterofásico, a presença de duas fases causa uma maior interferência nos módulos.

3.3.2.3 Compliância (CREEP)

O ensaio é constituído por duas fases: a zona de escoamento ("CREEP"), em que é aplicada uma tensão ("Stress") constante, e a zona de recuperação ("Recovery") onde o corpo de prova tende a recuperar a forma inicial, retornando tanto mais, quando maior for sua elasticidade. Ao contrário do PI que é um ensaio dinâmico, este é um ensaio estacionário e mais sensível à presença de moléculas de alto peso, pois estas têm grande influência para que o corpo de prova tente retomar a forma inicial.

A determinação da compliância " J_0 " pode ser obtida a partir do gráfico de Compliância x Tempo pelo valor de " J_r " (compliância de recuperação, para tempos longos de recuperação), conforme figura 11. A compliância é a medida da deformação resultante da tensão aplicada, sendo sua unidade de medida [Pa^{-1}].

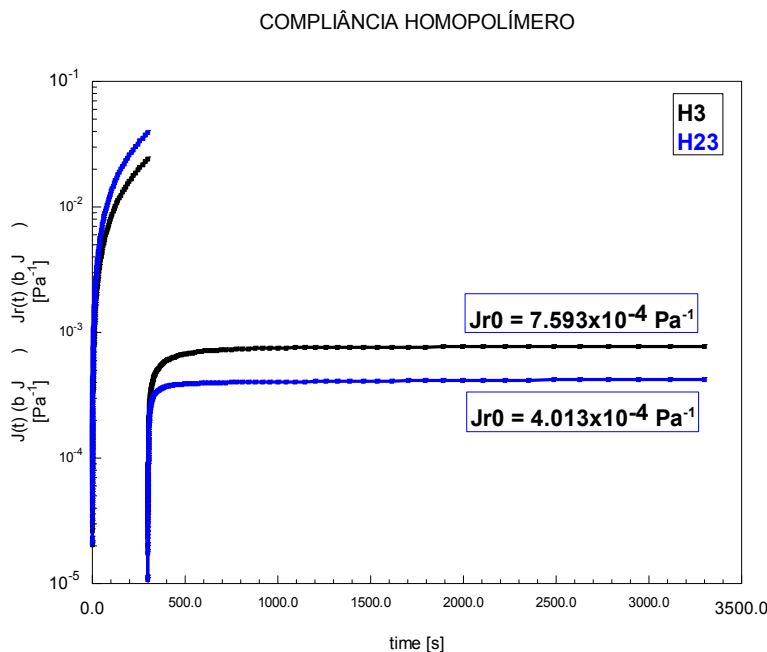


Figura 11. Gráfico para determinação da compliância das Amostras H3 e H23

Na parte inicial do gráfico é aplicada uma tensão. Depois de removida esta tensão é dado um tempo para a amostra atingir o J_r , sendo este então obtido o valor da compliância " J_0 ".

3.4. Avaliação da cristalinidade e cinética de cristalização

3.4.1 Avaliação da Isotaticidade pela análise de Solúveis em Xileno.

Para determinação da fração Solúvel em Xileno, uma quantidade conhecida de amostra é dissolvida em um sistema de refluxo com Xileno, sob agitação a uma temperatura controlada de $135^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Após 30 min. a solução é retirada da manta de aquecimento e colocada em um banho de água a $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ para que o material insolúvel precipite. Filtra e separa-se a fração insolúvel (fração cristalina da amostra) da fração solúvel. Uma alíquota da solução filtrada é evaporada e seu resíduo é quantificado (solúveis totais). Esta fração solúvel em xileno é constituída de material amorfo e oligômeros.

3.4.2 Avaliação da cristalinidade da fração isotática por Crystaf

O CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionation da PolymerChar) baseia-se na relação entre estrutura molecular, cristalinidade e temperatura de dissolução das moléculas poliméricas. O CRYSTAF é uma técnica eficiente para a análise da distribuição do comonômero em polímeros semicristalinos e taticidade no polipropileno.

Em CRYSTAF, a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Pesa-se aproximadamente 270 mg da amostra, coloca-se dentro de um pequeno "reator" de aço inoxidável de 60 ml. Adiciona-se 30 ml de ODCB (1,2-diclorobenzeno) e esta mistura é aquecida até 160°C , permanecendo nesta temperatura por 1h para estabilizar. Após, a temperatura é reduzida até 110°C , estabilizando por mais 1h. Com uma rampa de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o resfriamento é realizado de 110° a 30°C (tempo de aproximadamente 350 min). Neste período são coletadas 36 alíquotas da solução através de um filtro que pega apenas a parte solúvel, ou seja, teremos 36 pontos na curva (resultado).

Até cinco reatores de cristalização podem ser instalados no forno principal, sendo analisados simultaneamente em até 6 horas incluindo as etapas de diluição e limpeza automática dos reatores após o término do experimento.

Durante o ciclo de cristalização é usado um detector Infra-vermelho em conjunto com uma célula de micro-fluxo aquecida para medir a concentração de polímero em solução a cada passagem da amostra.

3.4.3 DSC (*calorimetria diferencial de varredura*) – Caracterização e Experimentos não-isotérmicos

Os experimentos de caracterização e as análises não isotérmicas foram realizados em um equipamento de DSC da TA Instruments MDSC-2920. As amostras com massa na faixa de 5 a 7 mg são seladas em porta-amostra de alumínio e aquecidas até 200°C, mantendo-se nesta temperatura por 5 minutos, e então um outro ciclo de resfriamento e aquecimento a taxas controladas, variando de 0,5 à 20°C.min⁻¹ é realizado, obtendo-se assim as temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c) e as entalpias de fusão (ΔH_f). A temperatura de fusão do primeiro aquecimento normalmente não é utilizada devido à história térmica da amostra. A caracterização foi realizada a uma taxa de 10°C/min.

Neste trabalho, a cristalinidade (X_c) é obtida pela divisão da Entalpia de fusão da amostra com a Entalpia de fusão hipotética de uma amostra 100% cristalina de PP (ΔH_0) = 190 J/g.

3.4.4 Cinética de cristalização acoplada ao DSC - Experimento isotérmico

Os experimentos isotérmicos foram realizados em um equipamento da TA Instruments Q1000, pois este possui um sistema de resfriamento LNCS (Liquid Nitrogen Cooling System), que pode ser acoplado ao DSC, proporcionando uma taxa nominal de resfriamento de até 140°C/min. Da mesma forma com que são preparadas as amostras para caracterização, estas são aquecidas até 200°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos a fim de apagar a história térmica, sendo posteriormente resfriada até a temperatura de isoterma definida (135°C) por um tempo suficiente para que haja a completa cristalização da amostra. A taxa de resfriamento utilizada foi de 130°C/min. (máxima possível proporcionada pelo equipamento para que não haja cristalização durante o resfriamento).

3.5. Avaliação das propriedades mecânicas em placa

3.5.1 Módulo de Flexão (rigidez)

As análises foram realizadas em célula de carga marca INSTRON. O método consiste em submeter uma barra de seção transversal retangular injetada a uma deformação com uma taxa pré-definida. A barra repousa sobre dois suportes e a deformação é aplicada no ponto central, equidistantes entre tais suportes que distam 50 mm um do outro.

Durante a flexão, o corpo de prova é submetido a dois tipos de esforços: tração e compressão. A resposta a essa deformação é mostrada pela carga indicada no equipamento, pela célula de carga. O ensaio é terminado quando ocorre o rompimento das fibras externas ou quando se atinge 5% de deformação.

As propriedades de flexão podem variar com a temperatura e umidade, por isso os corpos de prova são condicionados a (23 ± 2) °C e $(50\pm 5)\%$ de umidade relativa por não menos que 40h antes do teste, que deve ser também realizado sob tais condições.

3.5.2 Resistência ao Impacto (IZOD @ 23°C)

Este método é utilizado para determinar a resistência ao impacto Izod de resinas plásticas utilizando o equipamento CEAST modelo Resil impactor. O método é baseado no procedimento A da norma ASTM D-256.

O resultado é a energia absorvida pelo material quando este sofre o impacto de um pêndulo com velocidade e energia conhecidas. Como resultado do impacto o material pode quebrar totalmente, parcialmente ou, até mesmo, não quebrar.

Os parâmetros que podem interferir nos resultados deste ensaio são a temperatura, o entalhe e a espessura da amostra. O entalhe deve ser feito de modo que a largura remanescente do corpo de prova seja de 10,16 mm ($\pm 0,05$). Este parâmetro é o que causa as maiores diferenças de resultados. A espessura dos corpos de prova pode apresentar pequenas variações, para eliminar este problema faz-se a média das espessuras das amostras que serão analisadas e calcula-se o resultado utilizando esta média. A não observação destes parâmetros irá acarretar resultados errados.

Todos os corpos de prova foram analisados a 23°C e 50% de umidade relativa, tendo sido acondicionados a 23°C (+/-2) e 50% (+/-5) de UR por, no mínimo, 40 horas antes do ensaio.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização estrutural

4.1.1 Índice de fluidez (IF) antes e após degradação:

Os IF's experimentais obtidos para as amostras degradadas e não degradadas estão descritos na Tabela IV, onde consta para cada amostra o IF inicial e o IF final em g/10min. Naturalmente, para as amostras não degradadas estes valores são iguais.

Tabela IV. IF inicial / IF final: Teórico e experimental das amostras geradas (g/10min.)

Código	Teórico		Experimental	
	IF inicial	IF final	IF inicial	IF final
H2	-	2	-	2,1
H3	-	3	-	2,8
H23	2	3	2,1	3,4
H27	2	7	2,1	8,0
H37	3	7	2,8	7,0
C3	-	3	-	3,1
C37	3	7	3,1	7,3
R2	-	2	-	1,7
R3	-	3	-	3,6
R23	2	3	1,7	3,3
R27	2	7	1,7	5,6
R37	3	7	3,6	7,4
B2	-	2	-	2,3
B3	-	3	-	3,4
B23	2	3	2,3	3,5
B27	2	7	2,3	5,7
B37	3	7	3,4	8,0

A dificuldade de obter os IF's adequados (de acordo com planejamento experimental apresentado na seção 3.1.) para as amostras não degradadas é inerente às oscilações em Planta Piloto e a variação entre os IF's analisados no polímero após a polimerização no reator (na forma de esferas) e no polímero *pelletizado* após a granulação.

Para as amostras degradadas, as dificuldades iniciais para o ajuste dos IF's finais teóricos foram causadas pelas pequenas dosagens de peróxido necessárias para atingir o grau de degradação desejado.

A incorporação do eteno distancia as metilas das unidades repetitivas do propeno inseridos na cadeia carbônica, tendendo a gerar mais domínios de polipropileno amorfo. Já o buteno apenas aumenta o tamanho dos substituintes, apresentando ramificações etila ao invés de metila ao longo da cadeia. A incorporação deste comonômero perturba menos a configuração de hélice (espiral) das cadeias de polipropileno cristalino, interferindo menos na redução da cristalinidade do polímero.

Por estas diferenças de estrutura, as comparações entre polímeros com diferentes tipos de comonômeros incorporados devem ser mais cuidadosas, pois mesmo que possuam teores percentuais molares semelhantes, deverão apresentar resultados de cristalinidade distintos.

4.2. Avaliação de Pesos Moleculares e DPM

4.2.1 Efeito da degradação no Mn, Mw, Mz e na DPM por GPC

Com a determinação de Mn, Mw e Mz por GPC é possível se ter uma idéia da distribuição do peso molecular (DPM) através dos valores de Mw/Mn ou Mz/Mn, visto que o Mw e, mais ainda, o Mz apresentam médias deslocadas para mais alto pesos em relação ao Mn.

Na Tabela VI são mostrados os resultados referentes a análise de GPC. A variação percentual apresentada (Dif %) é referente a diferença entre o valor da amostra não degradada e após a degradação. As amostras foram agrupadas pelo tipo de comonômero e feita a comparação entre a amostra não degradada e a mesma amostra após a degradação com os diferentes teores de peróxido, visando confirmar a tendência de redução de PM e, conseqüentemente o estreitamento da DPM causados pela degradação mais acentuada das frações de alto peso molecular (Mw e Mz). Esta tendência se dá pelo fato das moléculas de peróxido ter maior probabilidade de reagir com as moléculas de PP de maior peso do que as moléculas menores.

Tabela VI. Mn, Mw, Mz, Mw/Mn, Mz/Mn e variação (%) destes valores com a degradação

	H3	H37	Dif. (%)		H2	H27	Dif. (%)		H2	H23	Dif. (%)
IF	2,8	7,0			2,1	8,0			2,1	3,4	
GPC Mn	83.950	74.750	-11%		107.400	107.100	0%		107.400	90.320	-16%
GPC Mw	422.200	276.600	-34%		471.100	362.600	-23%		471.100	434.000	-8%
GPC Mz	1.210.000	604.200	-50%		1.255.000	750.300	-40%		1.255.000	1.155.000	-8%
Mw/Mn	5,0	3,7	-26%		4,4	3,4	-23%		4,4	4,8	10%
Mz/Mn	14,4	8,1	-44%		11,7	7,0	-40%		11,7	12,8	9%

	C3	C37	Dif. (%)
IF	3,1	7,3	
GPC Mn	71.540	84.940	19%
GPC Mw	419.800	357.800	-15%
GPC Mz	1.713.000	798.100	-53%
Mw/Mn	5,9	4,2	-28%
Mz/Mn	23,9	9,4	-61%

	R3	R37	Dif. (%)		R2	R27	Dif. (%)		R2	R23	Dif. (%)
IF	3,6	7,4			1,7	5,6			1,7	3,3	
GPC Mn	77.500	69.810	-10%		94.250	116.800	24%		94.250	86.540	-8%
GPC Mw	395.100	252.100	-36%		616.000	484.300	-21%		616.000	405.700	-34%
GPC Mz	1.271.000	563.200	-56%		2.351.000	1.155.000	-51%		2.351.000	1.127.000	-52%
Mw/Mn	5,1	3,6	-29%		6,5	4,1	-37%		6,5	4,7	-28%
Mz/Mn	16,4	8,1	-51%		24,9	9,9	-60%		24,9	13,0	-48%

	B3	B37	Dif. (%)		B2	B27	Dif. (%)		B2	B23	Dif. (%)
IF	3,4	8,0			2,3	5,7			2,3	3,5	
GPC Mn	109.300	86.580	-21%		82.680	95.090	15%		82.680	83.640	1%
GPC Mw	502.900	272.800	-46%		398.900	300.500	-25%		398.900	348.200	-13%
GPC Mz	1.566.000	543.900	-65%		1.173.000	606.800	-48%		1.173.000	876.600	-25%
Mw/Mn	4,6	3,2	-30%		4,8	3,2	-34%		4,8	4,2	-14%
Mz/Mn	14,3	6,3	-56%		14,2	6,4	-55%		14,2	10,5	-26%

Pelos resultados da Tabela VI, com exceção da amostra H23 em relação a H2, pode-se verificar uma queda mais significativa no Mz do que no Mw e em alguns casos até a elevação do Mn em função da quebra das cadeias de maior peso molecular que propiciavam valores maiores de Mw e Mz, conseqüentemente se verifica uma queda mais acentuada na relação Mz/Mn do que o Mw/Mn. Estes resultados confirmam o estreitamento da DPM em função da redução mais acentuada das cadeias de alto peso. A seguir estes resultados são comparados com os resultados de DPM obtidos por reologia.

No Anexo 1, são mostradas as curvas do GPC agrupadas por tipo de comonômero.

4.2.2 Índice de polidispersão - PI

Esta é uma análise mais rápida e mais simples que a análise para determinação da distribuição de peso molecular (DPM) por GPC. Apesar de ter sido desenvolvida para que seus resultados numéricos fossem similares ao Mw/Mn obtido no GPC (valor mais comumente usado para expressar a DPM), estes resultados não devem ser confundidos.

A figura 12 mostra, como exemplo, o gráfico do módulo de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, obtido por reometria rotacional para a amostra H2. O índice de polidispersão PI é determinado pelo ponto de intersecção (crossover point) entre as curvas. O valor do PI é obtido através da divisão de 10^5 pelo módulo obtido neste ponto (G_c).

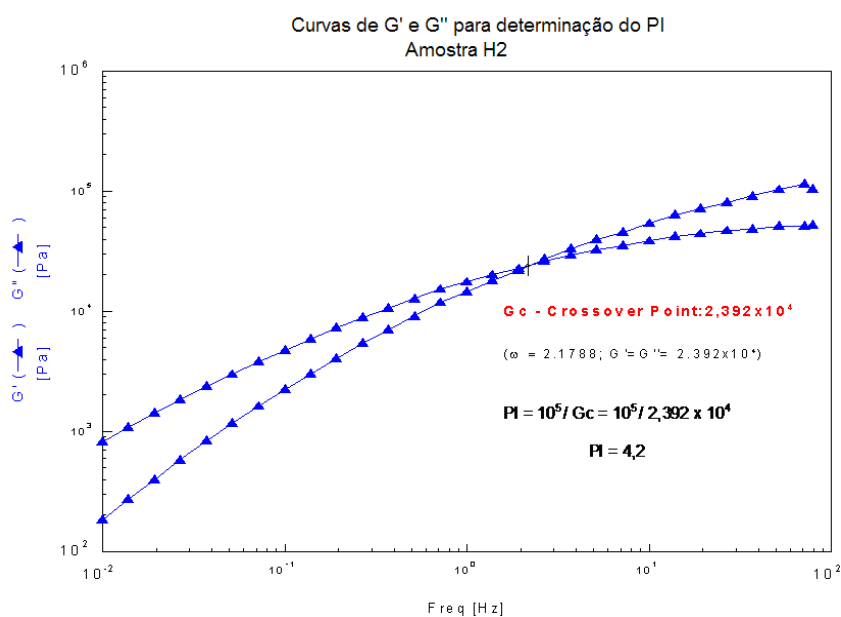


Figura 12. Gráfico para determinação do PI (índice de polidispersão) da Amostra H2

Esta análise é mais indicada para homopolímeros, visto que os comonômeros podem interferir nas curvas dos módulos, alterando o valor de PI obtido. Entretanto, os resultados mostrados na Figura 13 ficaram coerentes com o esperado, ou seja, as amostras degradadas ficaram com PI menor que a mesma amostra sem degradação. Quanto maior a degradação, maior é a queda no resultado do PI. Neste caso, em função dos baixos teores, os comonômeros não interferiram nos resultados.

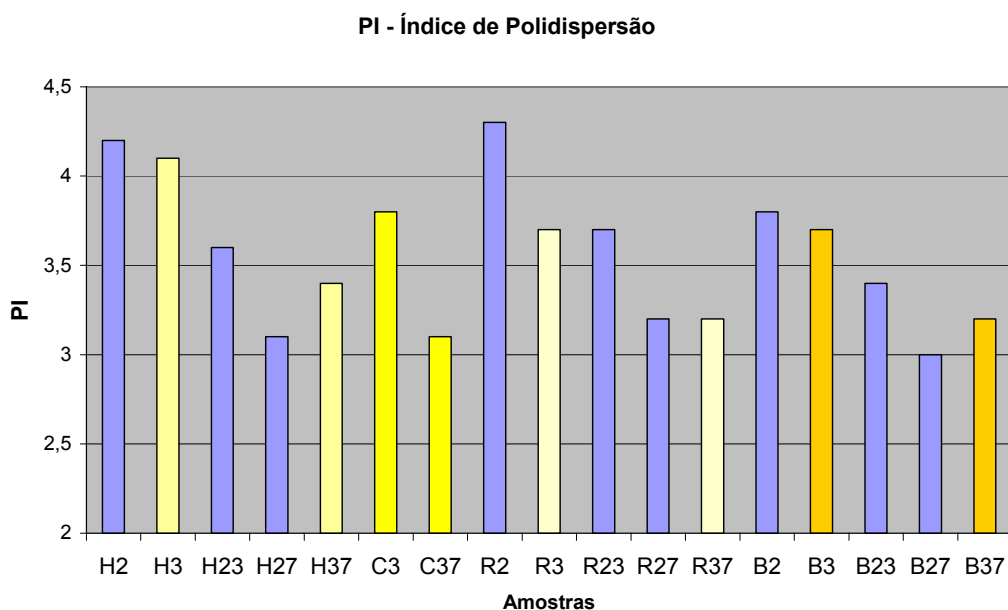


Figura 13. PI – índice de poldispersão obtido por reometria rotacional

Comparando os resultados de PI com os de Mw/Mn obtidos no GPC (figura 14), pode ser notada a coerência entre os valores.

O resultado incoerente da amostra H23 obtido por GPC não se confirmou pela análise do PI. No entanto, os demais resultados mostraram a mesma tendência em relação ao GPC, indicando que o valor de PI é um excelente parâmetro para avaliar a variação da DPM das amostras degradadas.

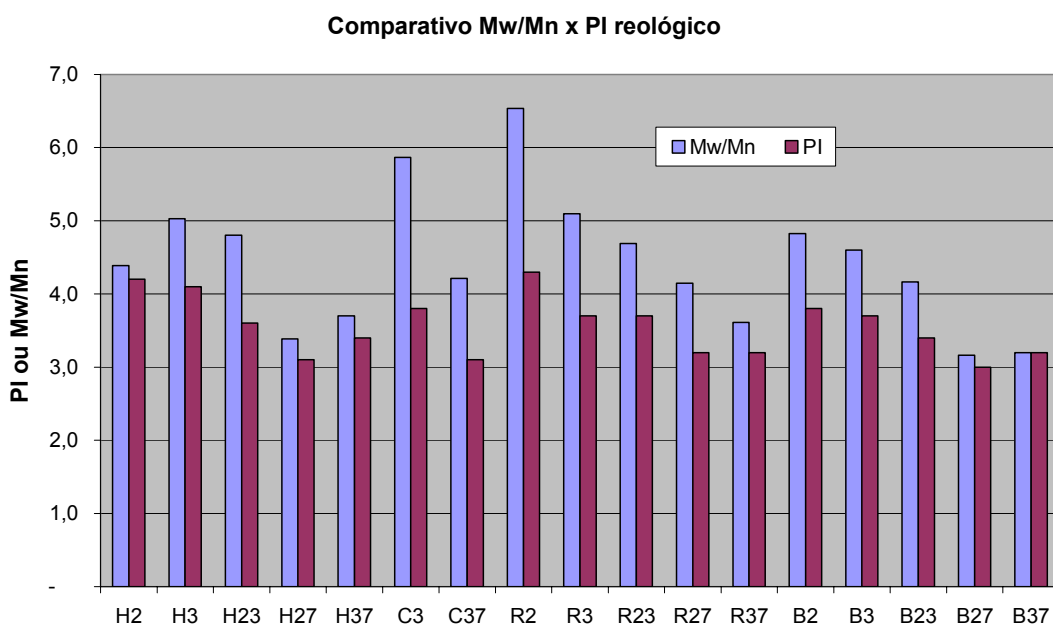


Figura 14. Comparativo entre os valores de Mw/Mn x PI

4.2.3 Compliância

A compliância é uma propriedade válida tanto para homopolímero como para copolímeros e também está associada à DPM, ou seja, quanto maior a compliância maior a DPM.

Os resultados da figura 15 mostram comportamento similar aos obtidos na análise de DPM por PI ou pelo GPC, confirmando a redução das moléculas de alto peso e, conseqüente estreitamento da DPM para todas as amostras degradadas.

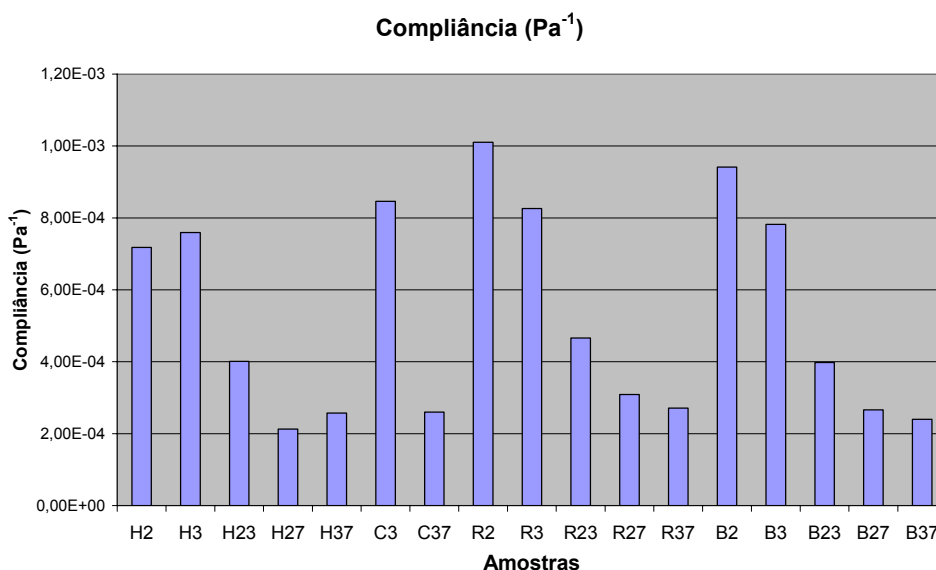


Figura 15. Avaliação da DPM através da Compliância (Pa⁻¹)

Na Tabela VII, no entanto, é possível notar uma diferenciação mais acentuada na compliância entre as amostras de mesmo IF, se comparar as não degradadas (H3, R3 e B3) com as degradadas (H23, R23 e B23), confirmando que a compliância reflete melhor do que o PI e o Mw/Mn quanto a redução das cadeias de alto peso para as amostras degradadas.

Tabela VII. Comparação de Mw/Mn, Mz/Mn, PI e Compliância nas amostras de IF 3

Amostra	IF	Mw/Mn	Mz/Mn	PI	Compliância (Pa ⁻¹)
H3	2,8	5,0	14,4	4,1	7,59E-04
H23	3,4	4,8	12,8	3,6	4,01E-04
Diferença (%)		-4%	-11%	-12%	-47%
R3	3,6	5,1	16,4	3,7	8,26E-04
R23	3,3	4,7	13,0	3,7	4,66E-04
Diferença (%)		-8%	-21%	0%	-44%
B3	3,4	4,6	14,3	3,7	7,82E-04
B23	3,5	4,2	10,5	3,4	3,98E-04
Diferença (%)		-10%	-27%	-8%	-49%

4.2.4 Curvas de viscosidade x cisalhamento

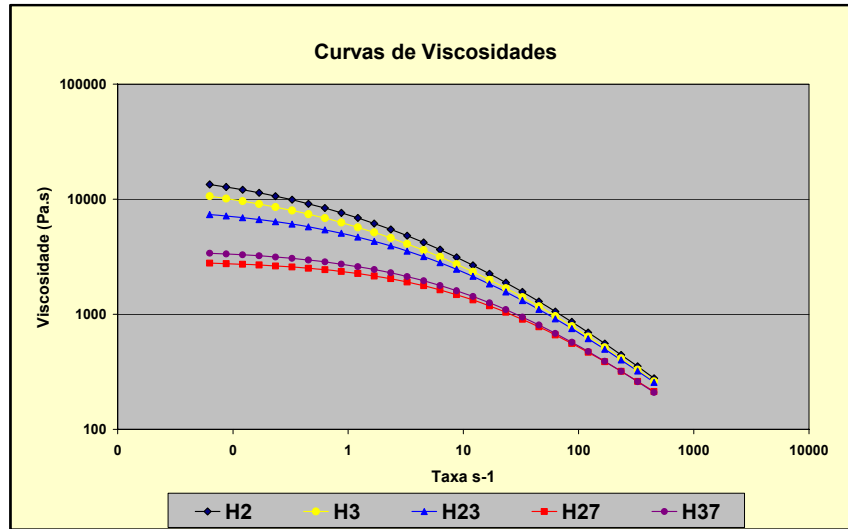
Estas curvas são obtidas no mesmo ensaio que gera as curvas dos módulos viscoso e elástico para obter o PI.

Polímeros com DPM larga apresentam maior viscosidade no estado fundido quando submetidos a baixas taxas de cisalhamento, provavelmente decorrente da menor mobilidade das cadeias de alto peso nesta condição. Com a elevação da taxa de cisalhamento a viscosidade destes polímeros cai mais acentuadamente do que quando comparados à queda da viscosidade dos polímeros de DPM mais estreita. Ou seja, nas condições de processamento (mais cisalhante) o polímero de DPM ampla pode apresentar menor viscosidade e conseqüentemente maior facilidade no processamento (extrusão). Isso pode ser vantajoso para o processo de injeção, com redução de ciclo. No entanto, para processos que necessitam de posterior estiramento, como fibras e BOPP, esta análise só é válida para a etapa de extrusão, pois a facilidade de processamento na etapa de estiragem não está relacionada com a taxa de cisalhamento, que é baixa nesta etapa além do polímero não se encontrar mais no estado fundido.

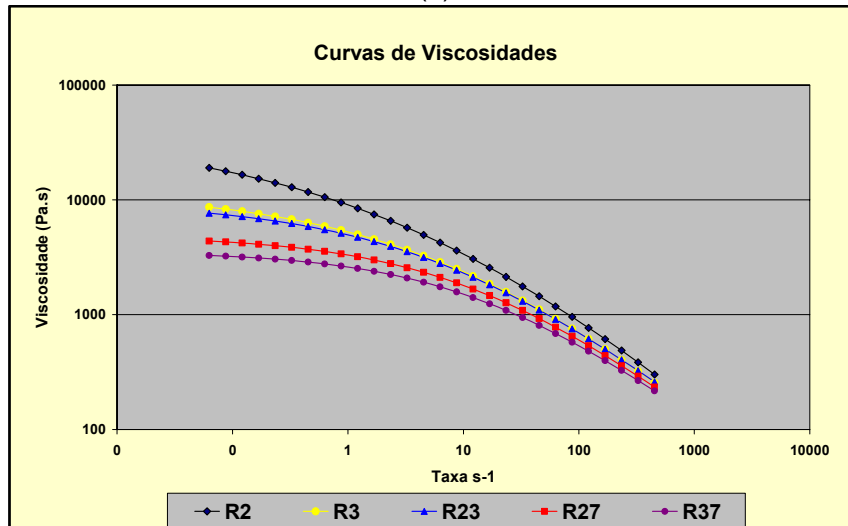
Através dos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento é possível avaliar a DPM pela inclinação da curva e se ter uma noção do IF em função da viscosidade nas baixas taxas de cisalhamento, visto que esta análise é feita praticamente sem cisalhamento. Ou seja, quanto mais baixo for o ponto inicial da curva, menor será a viscosidade e, conseqüentemente, maior a fluidez. No entanto, nas condições de processamento, onde o cisalhamento é maior, o produto pode apresentar comportamento inverso do esperado pelo IF, dependendo da DPM.

Na figura 16 são apresentadas separadamente as curvas de viscosidade obtidas para cada material comparando as amostras não degradadas com as amostras após degradação.

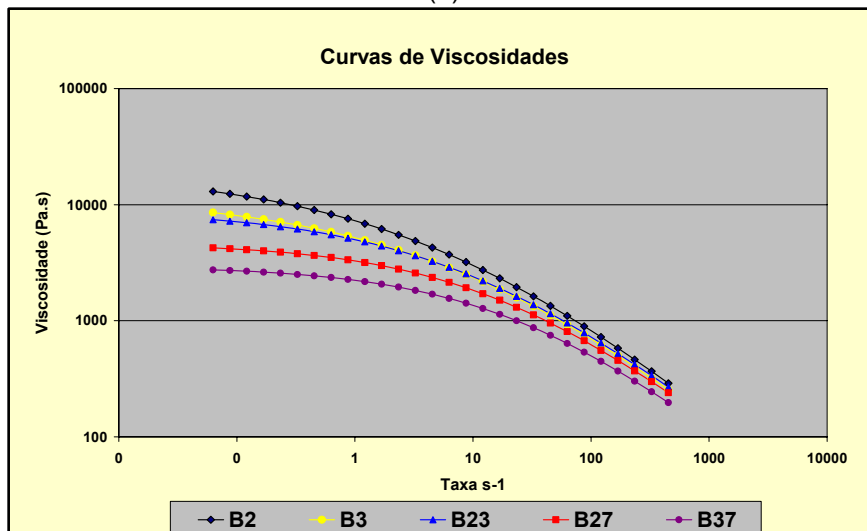
a) entre amostras de mesmo comonomero



(a)



(b)



(c)

Figura 16. Viscosidade x cisalhamento: (a) H2 a H37 (b) R2 a R37 (c) B2 a B37

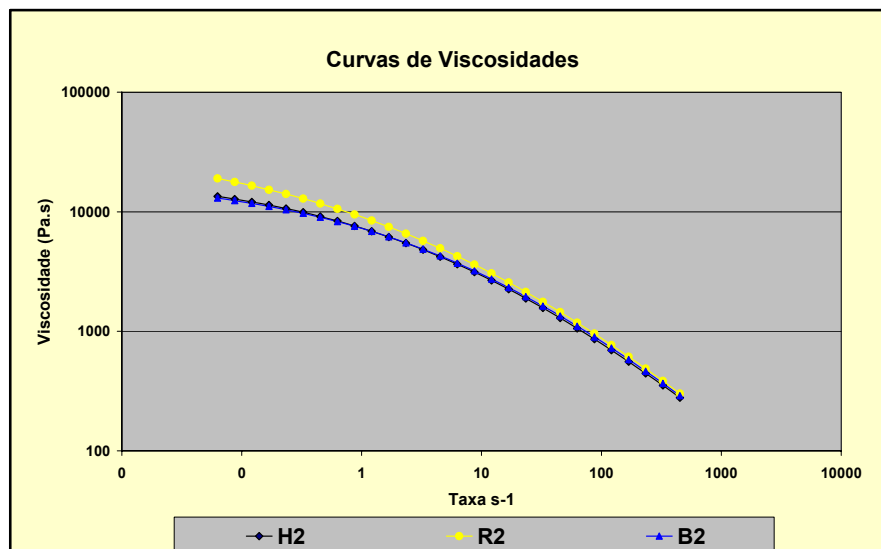
Inicialmente, observa-se que para todas as amostras houve uma diminuição na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento após a degradação. Para altas taxas de cisalhamento não houve diferença significativa.

Entretanto, apesar da pequena quantidade de peróxido (60 ppm) empregada para degradar as amostras de IF 2 para IF 3, é possível notar, mais nitidamente no homopolímero, que as amostras degradadas (curvas azuis) apresentam menor declínio nas curvas a altas taxas de cisalhamento do que as amostras com IF similar, porém sem degradação (curvas amarelas), confirmando a DPM mais estreita.

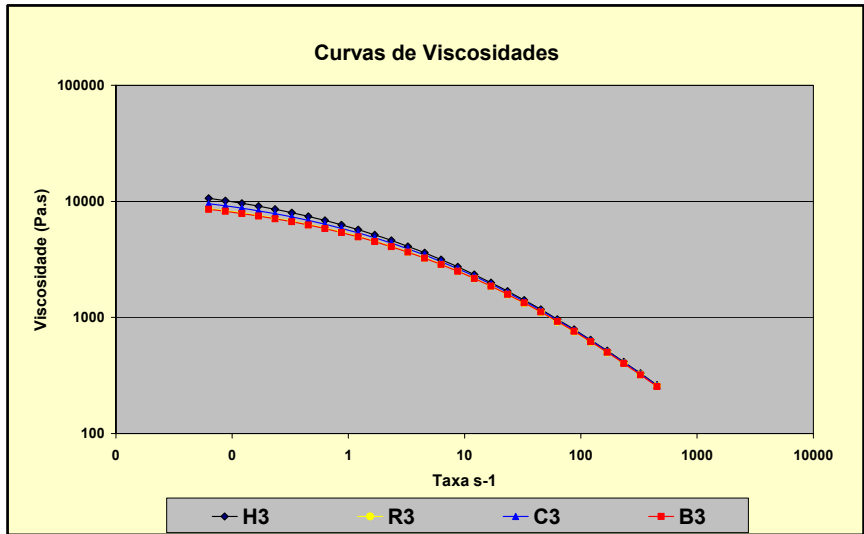
Para as amostras degradadas até IF 7 (curvas vermelhas e roxas) a declividade da curva (viscosidade inicial e final) se mostra menos acentuada, confirmando a DPM ainda mais estreita.

Essas diferenças podem ser visualizadas na figura 17, onde são apresentadas as curvas de viscosidade para as amostras com mesmo índice de fluidez.

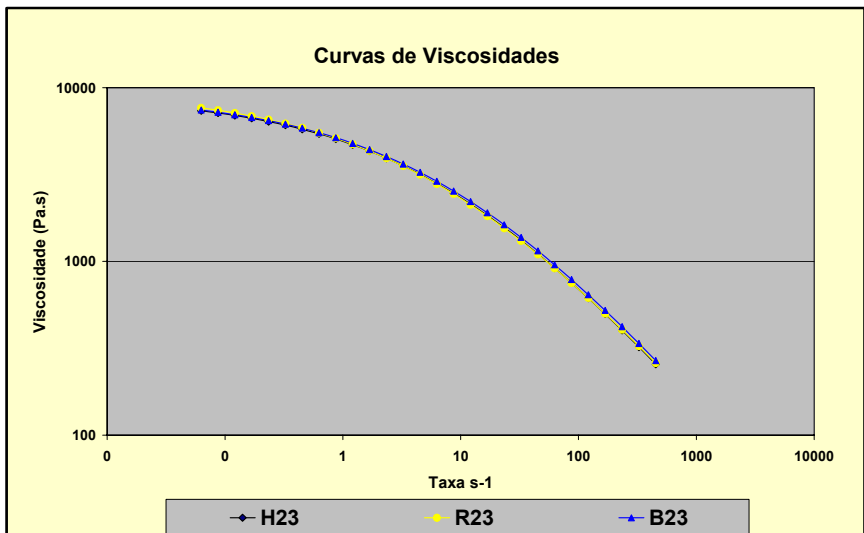
b) entre amostra de mesmo grau de degradação (IFs similares)



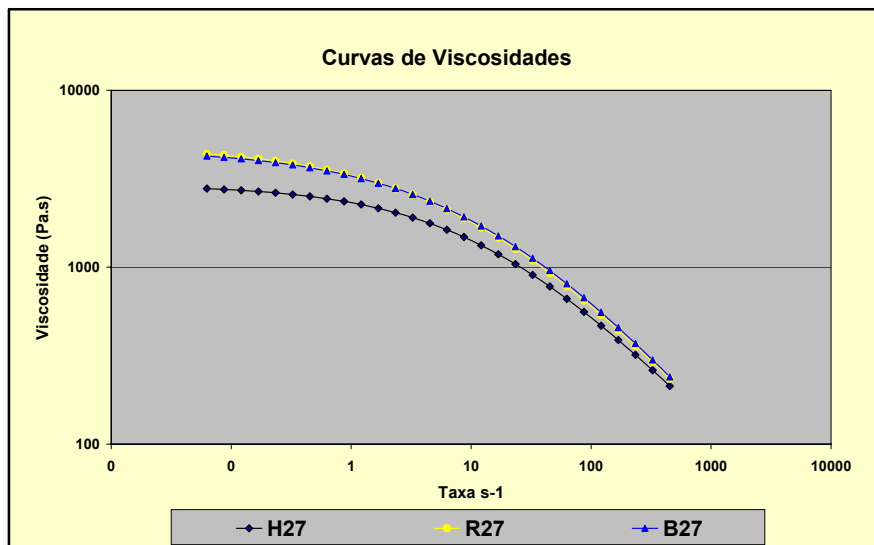
(a)



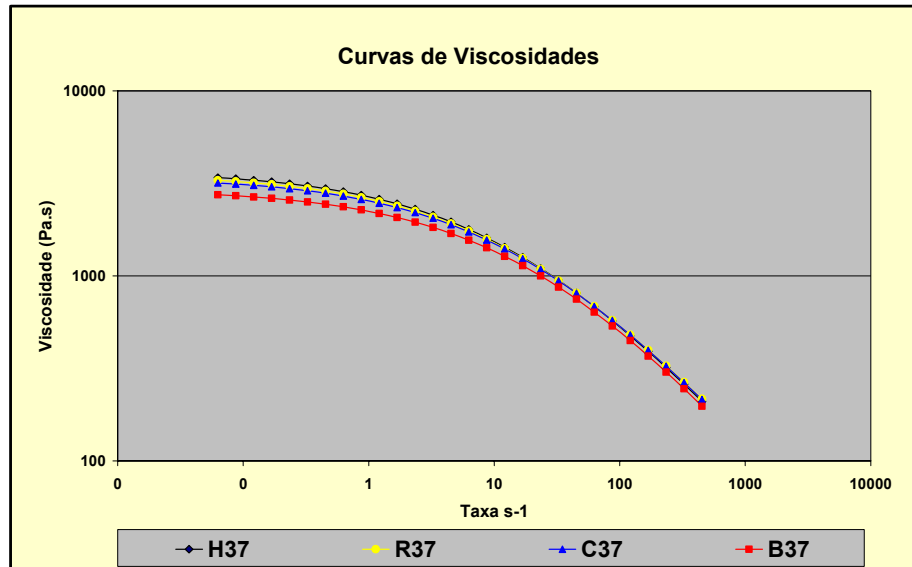
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 17. Viscos. x cisalham.: (a) IF 2 (b) IF 3 (c) IF 3 deg 2 (d) IF 7 deg 2 (e) IF 7 deg 3

Na sobreposição das curvas da figura 17 é possível verificar a similaridade da DPM entre elas. A amostra que se diferencia em relação às demais é a H27 em relação às amostras R27 e B27 na figura 17 (d), mas isto é devido ao seu IF 8 g/10', enquanto as outras ficaram com IF 5,6 e 5,7 g/10' respectivamente.

Fato semelhante ocorreu também com a amostra R2 em relação a H2 e B2 (figura 17 (a)), em função do seu menor IF (1,7 g/10'), enquanto as outras estão com IF 2,1 e 2,3 g/10' respectivamente.

4.3. Avaliação da cristalinidade e cinética de cristalização

4.3.1 Avaliação da Isotaticidade pela análise de Solúveis em Xileno

A Tabela VIII apresenta as análises de solúveis em xileno (SX) e solúveis em orto diclorobenzeno (ODCB) para as amostras. Os teores aqui determinados se referem ao percentual de polímero que não cristalizou após o resfriamento da solução do polímero nestes solventes. A análise de solúveis em xileno foi feita apenas nas amostras originais não degradadas, considerando-se que a imprecisão do método é maior do que as variações que possam ter ocorrido devido à degradação com peróxido.

Tabela VIII. Análise de Isotaticidade – SX e Solúveis em ODCB

Cód.	SX (%)	Solúveis em ODCB (%)
H2	3,30	3,00
H3	3,79	3,80
H23		3,30
H27		3,30
H37		3,90
C3	5,30	4,60
C37		5,70
R2	6,97	6,90
R3	5,05	5,00
R23		7,10
R27		7,10
R37		5,20
B2	4,55	3,70
B3	4,63	3,70
B23		4,00
B27		4,20
B37		4,00

A adição de comonômeros como eteno e buteno no polipropileno de forma randômica tende a elevar a quantidade de polipropileno amorfo, sendo a influência do eteno maior do que do buteno. Estas variações dos teores de solúveis em xileno entre as amostras não degradadas deverão ser consideradas na interpretação dos resultados.

Comparando os resultados de Solúveis em Xileno com os Solúveis em ODCB (1,2-diclorobenzeno) obtido na análise de Crystaf (que, ao seu final, quantifica o material que não cristalizou neste solvente após resfriamento até 30°C) os resultados são em geral muito similares aos de Solúveis em Xileno, se diferenciando

mais na amostra do copolímero randômico de buteno. Estas variações entre os dois métodos podem estar associadas à diferença de solubilidade do copolímero randômico de buteno em relação a cada solvente utilizado. Outro indicativo aparece no gráfico do Crystaf da figura 18, onde se pode notar que a amostra com buteno continua cristalizando em temperaturas mais baixas, enquanto as demais amostras já encerraram a cristalização em temperaturas mais altas.

Pelos resultados de Solúveis em ODCB (dos quais se pode comparar as amostras originais com as degradadas para IF 3 e 7) pode-se observar uma pequena tendência de elevação dos resultados em função da degradação, provavelmente decorrente da quebra de cadeias de baixo peso, que passam a se comportar como oligômeros. Apenas entre as amostras C3 e C37 aparece uma diferença acentuada. No entanto, pelo gráfico do Crystaf na figura 20 esta maior diferença entre as amostras C3 e C37 não se confirma.

4.3.2 Avaliação da cristalinidade da fração isotática por Crystaf

Por esta técnica é possível avaliar o percentual de amostra cristalizada durante o resfriamento da amostra na solução de ODCB (orto diclorobenzeno). Quanto mais deslocada for a curva para baixas temperaturas, mais lenta é a cristalização da amostra nesta solução.

Inicialmente são apresentadas as curvas de Crystaf para as amostras não degradadas com diferentes teores e tipos de comonômeros e IF's semelhantes (figura 18). As diferenças entre as amostras são facilmente detectadas pelo deslocamento para as temperaturas mais baixas dos polímeros com maior teor de comonômeros.

A amostra com buteno, apesar de estar em maior concentração molar que as amostras com eteno, parece perturbar ainda mais a fração que cristaliza, enquanto a perda de cristalinidade causada pela adição de eteno se concentra mais na fração amorfa, elevando os solúveis em ODCB. Isso indica uma influência da ramificação etila proveniente do buteno no processo de cristalização, sem acarretar alteração significativa na conformação espiral do PP.

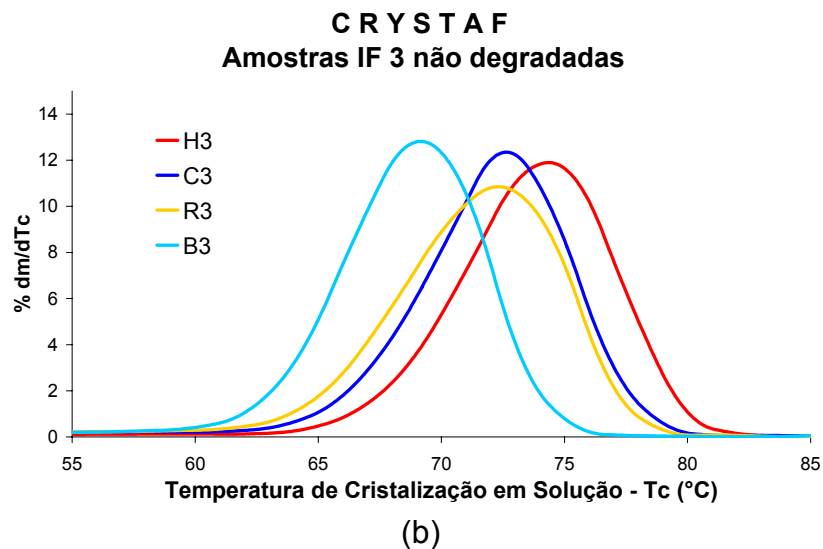
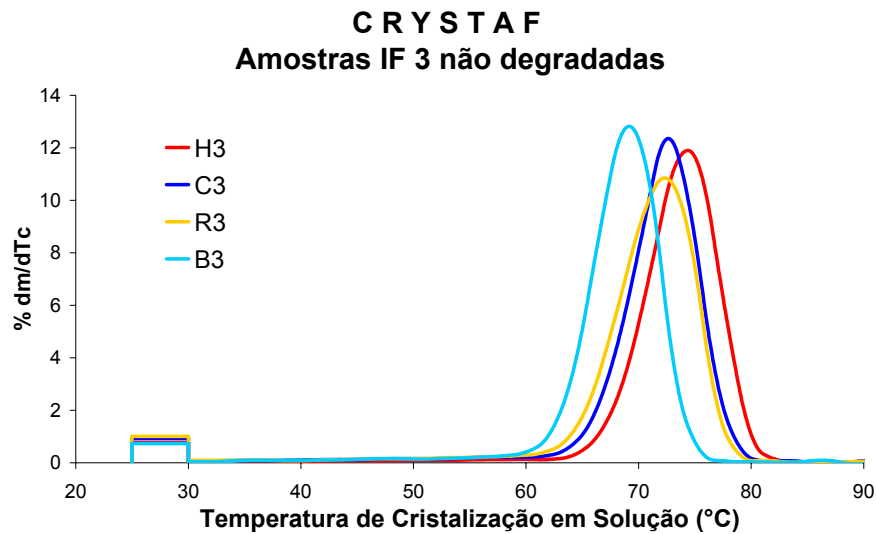


Figura 18. Crystaf das amostras com IF 3 sem degradar: (a) completa (b) detalhe

Na figura 19 são apresentadas as curvas de Crystaf para o polipropileno homopolímero. Estas são tão similares que as amostras H2 e H23 chegaram a se sobrepor, só se distinguindo pelo teor de solúveis em ODCB mostrado na Tabela VIII (3,0 e 3,3% respectivamente).

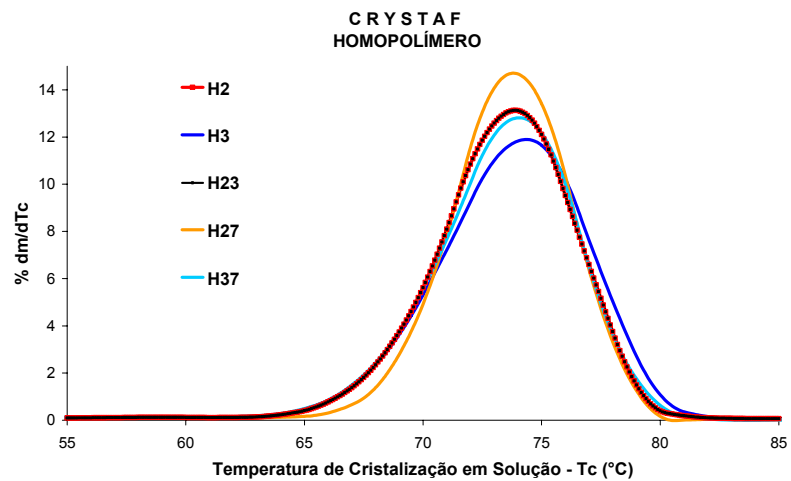
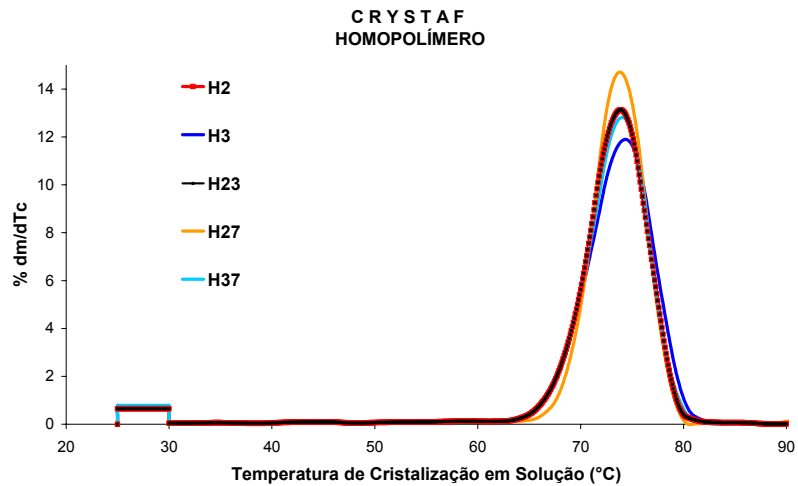


Figura 19. Crystaf dos homopolímeros: (a) completa (b) detalhe

Da mesma forma, para as amostras de copolímero randômico com mesmo teor e tipo de comonômero (figuras 20 a 22) quase não se detecta diferença entre elas, mesmo estreitando a escala de temperatura dos gráficos, detalhando apenas a região entre 55 e 85°C (normalmente a escala varia de 20 a 110°C).

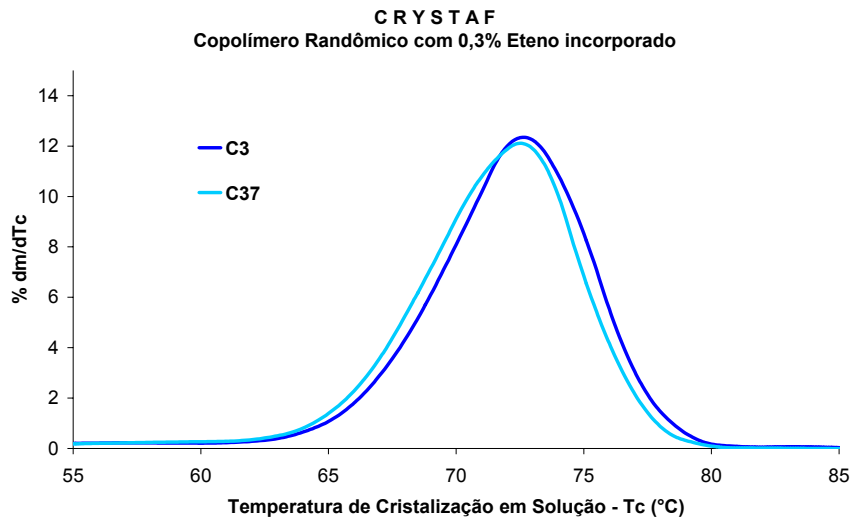


Figura 20. Crystaf do copolímero randômico com 0,3% de eteno

Apesar de aparentar uma pequena redução na temperatura de cristalização da amostra C37 em relação a C3, esta diferença não pode ser considerada significativa.

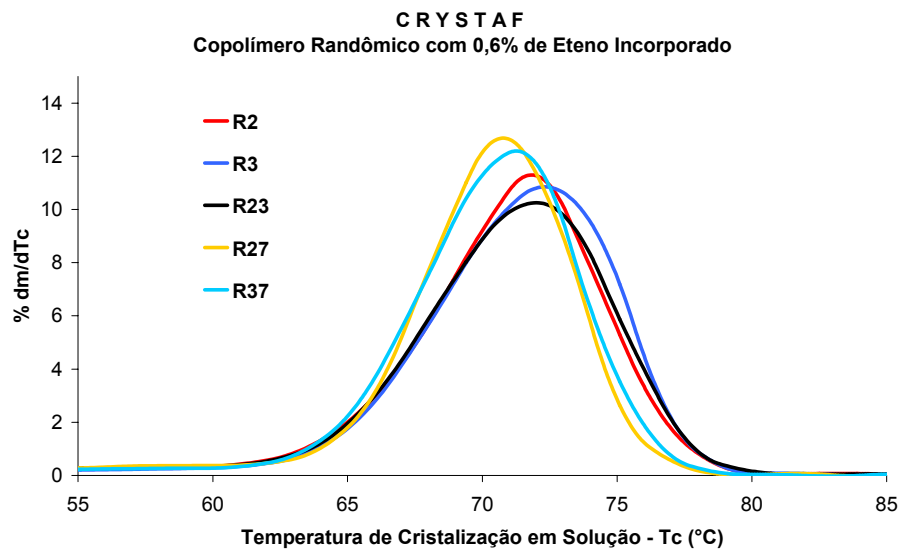


Figura 21. Crystaf de copolímero randômico com 0,6% de eteno

As amostras R27 e R37 (figura 21) aparecem deslocadas em relação às demais, no entanto a amostra R23 (também degradada como as R27 e R37) se assemelha mais as amostras R2 e R3. Estas diferenças apresentadas podem ser consideradas pequenas e estão dentro de oscilações encontradas neste ensaio.

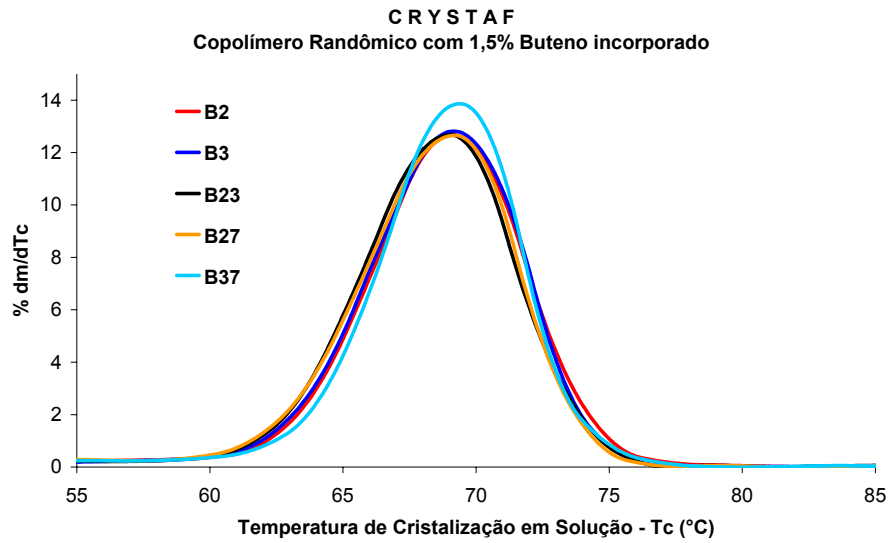


Figura 22. Crystaf de copolímero randômico com 1,5% de buteno

Nas amostras da figura 22 não foi possível detectar diferença entre as amostras degradadas ou não.

4.3.3 DSC

O equipamento de DSC gera as curvas de Tc e Tm conforme exemplo mostrado nas figuras 23 e 24. São utilizados os valores dos picos das curvas para definir o valor da Tc e Tm. A Entalpia é calculada pela integração da área do pico da Tm, sendo este valor dividido por 190 J/g (Entalpia teórica de um PP 100% cristalino) para se obter o percentual de cristalinidade (Xc).

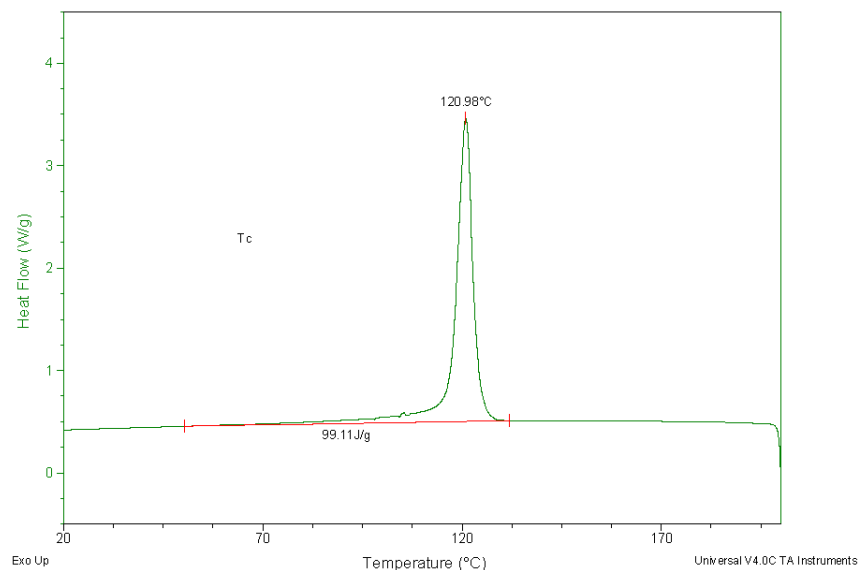


Figura 23. DSC para determinar Tc da amostra B2

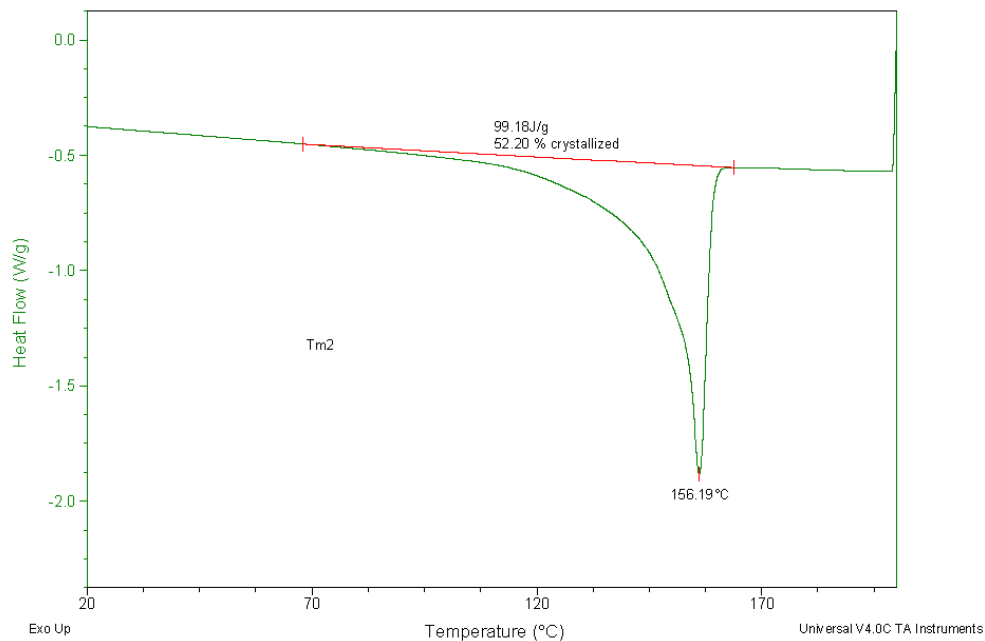


Figura 24. DSC para determinar Tm e Xc da amostra B2

A tabela XI apresenta os resultados de Temperatura de Cristalização (Tc em °C), Temperatura de fusão (Tm em °C) e percentual de cristalinidade (Xc em %) obtidos por DSC.

Tabela IX. Tc, Tm e percentual de cristalinidade obtidos por DSC.

Amostras	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
H2	125,4	164,6	55
H3	125,0	164,4	54
H23	125,8	164,1	56
H27	125,5	163,9	56
H37	125,6	163,8	56
C3	117,3	158,5	53
C37	122,3	160,0	54
R2	120,8	157,8	50
R3	112,1	156,1	51
R23	120,8	158,0	49
R27	120,5	157,5	50
R37	123,4	159,2	54
B2	121,0	156,2	52
B3	121,0	156,1	52
B23	119,3	155,5	51
B27	119,6	155,7	52
B37	119,6	155,7	52

Como esperado os valores de T_c, T_m e X_c são maiores para o homopolímero em relação aos copolímeros, devido a presença de comonômeros que interferem na regularidade da cadeia polimérica.

A avaliação da fração cristalina (X_c) pelo DSC não é muito precisa pela dificuldade em definir os pontos para interpolação da entalpia, mas em geral não se observou variação na cristalinidade em função da degradação. Apenas foi possível notar uma variação em função do tipo e teor de comonômero, diminuindo a cristalinidade de 56% em homopolímero para 54% com 0,3% de eteno (amostras C) e para 50% com 0,6% de eteno (amostras R). Já com buteno a cristalinidade não caiu tanto (52%) apesar de conter um maior teor.

O que se destaca nesses resultados é a menor T_c para as amostras C3 e R3. Este efeito pode ter sido causado pelo fato destas amostras serem originárias da granulação na Planta Industrial, enquanto as demais amostras foram granuladas no equipamento Rulli do laboratório.

Para tentar esclarecer este efeito foi comparada uma amostra similar a C3 não granulada (em formato de esferas) de Planta com a mesma amostra granulada, tanto na Planta Industrial como nas extrusoras rosca simples (Rulli) e rosca dupla (Coperion) do Laboratório. Os resultados obtidos seguem na tabela X.

Tabela X. T_c, T_m e percentual de cristalinidade obtidos por DSC.

Amostra	DSC		
	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
C3b ã granulada (em forma de esferas)	115,5	159,1	47
C3b granulada na Planta Industrial	117,7	159,7	47
C3b Dupla Rosca – Coperion (Lab.)	121,8	160,3	48
C3b Rosca Simples – Rulli (Lab.)	123,9	160,9	49

A principal suspeita do aumento da T_c na granulação recai sobre a eficiência de mistura das amostras na granulação e conseqüentemente uma boa dispersão do aditivo antiácido utilizado DHT-4A (dihidrotalcita) que pode estar agindo como um nucleante quando mal disperso. Nesta avaliação é possível constatar que a granuladora Rulli (que possui rosca simples não sendo tão eficiente na mistura) apresentou T_c mais elevada do que a amostra granulada na Coperion (rosca dupla do Laboratório). Mesmo esta granuladora de dupla rosca do laboratório não

demonstra a mesma eficiência de dispersão como a granuladora da Planta Industrial, que apresentou T_c ainda mais baixa. Já a amostra não granulada, sem o DHT apresentou T_c ainda menor.

4.3.4 Cinética de Cristalização

A cinética de cristalização foi avaliada agrupando as amostras por tipo de polímero (figuras 25 a 28) ou por similaridade quanto à degradação (figura 29). Por esta técnica foi inicialmente avaliado comparativamente o tempo para que toda a amostra cristalize e posteriormente, pela equação de Avrami, foi obtido a constante k que está relacionada a velocidade de crescimento dos esferulitos. Estes tempos e velocidades de cristalização estão associados à temperatura da isoterma utilizada, que no caso foi de 135°C . Na figura 25 observa-se que todas as amostras de homopolímero cristalizaram em torno de 5 min

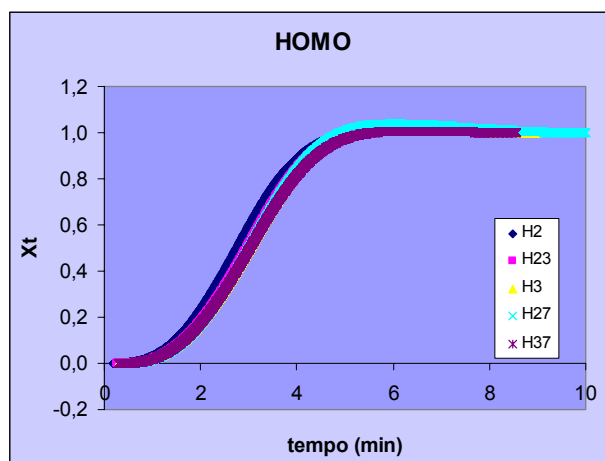


Figura 25. Cinética de cristalização das amostras de homopolímero a 135°C

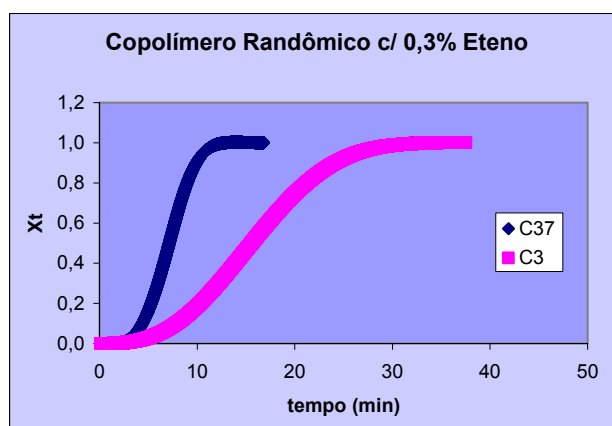


Figura 26. Cinética de cristalização das amostras com 0,3% de eteno a 135°C

Na figura 26 a amostra degradada (C37) cristalizou em torno de 10 min., enquanto a amostra C3 (processada na Planta Industrial) levou cerca de 30 min para cristalizar. As amostras foram reanalisadas em função do comportamento inesperado. No entanto, reproduziram os resultados acima e vieram a confirmar o que havia sido constatado nos resultados de T_c pelo DSC. Em função disso, estas amostras não são representativas para avaliar a influência da degradação na cinética de cristalização.

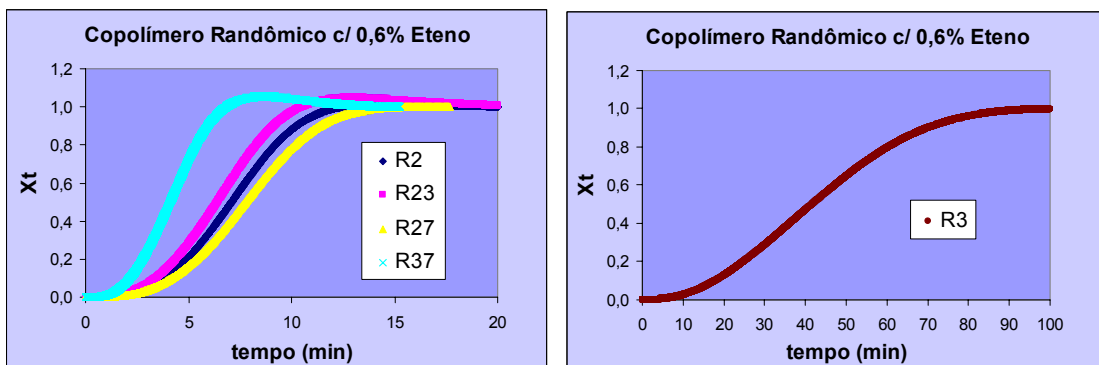


Figura 27. Cinética de cristalização das amostras com 0,6% de eteno a 135°C

Na figura 27 se verifica que, assim como na amostra C3, a amostra R3 (granulada na Planta Industrial) também apresentou maior tempo para cristalizar (cerca de 90 min). Esta amostra foi a que apresentou maior tempo para cristalização, sendo também a que apresentou maior tempo para cristalização, sendo também a que apresentou menor T_c (112°C). Já a amostra R37 teve comportamento similar a C37, cristalizando ainda mais cedo (cerca de 8 min.), indicando novamente algum efeito de nucleação mais acentuado nesta amostra granulada no laboratório.

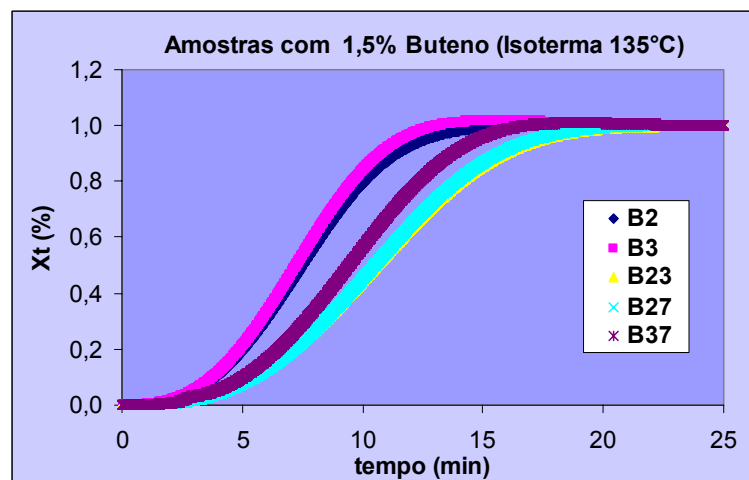


Figura 28. Cinética de cristalização das amostras com 1,5% de buteno

Pela figura 28, as amostras degradadas (B23, B27 e B37) levaram cerca de 23 min. para cristalizar, enquanto que as não degradadas levaram em torno de 14 min. Ou seja, para o copolímero de buteno foi possível notar queda na velocidade de cristalização em função da degradação.

Na figura 29 são comparadas as velocidades de cristalização das amostras semelhantes quanto ao IF e grau de degradação, agrupando os diversos comonômeros em cada gráfico.

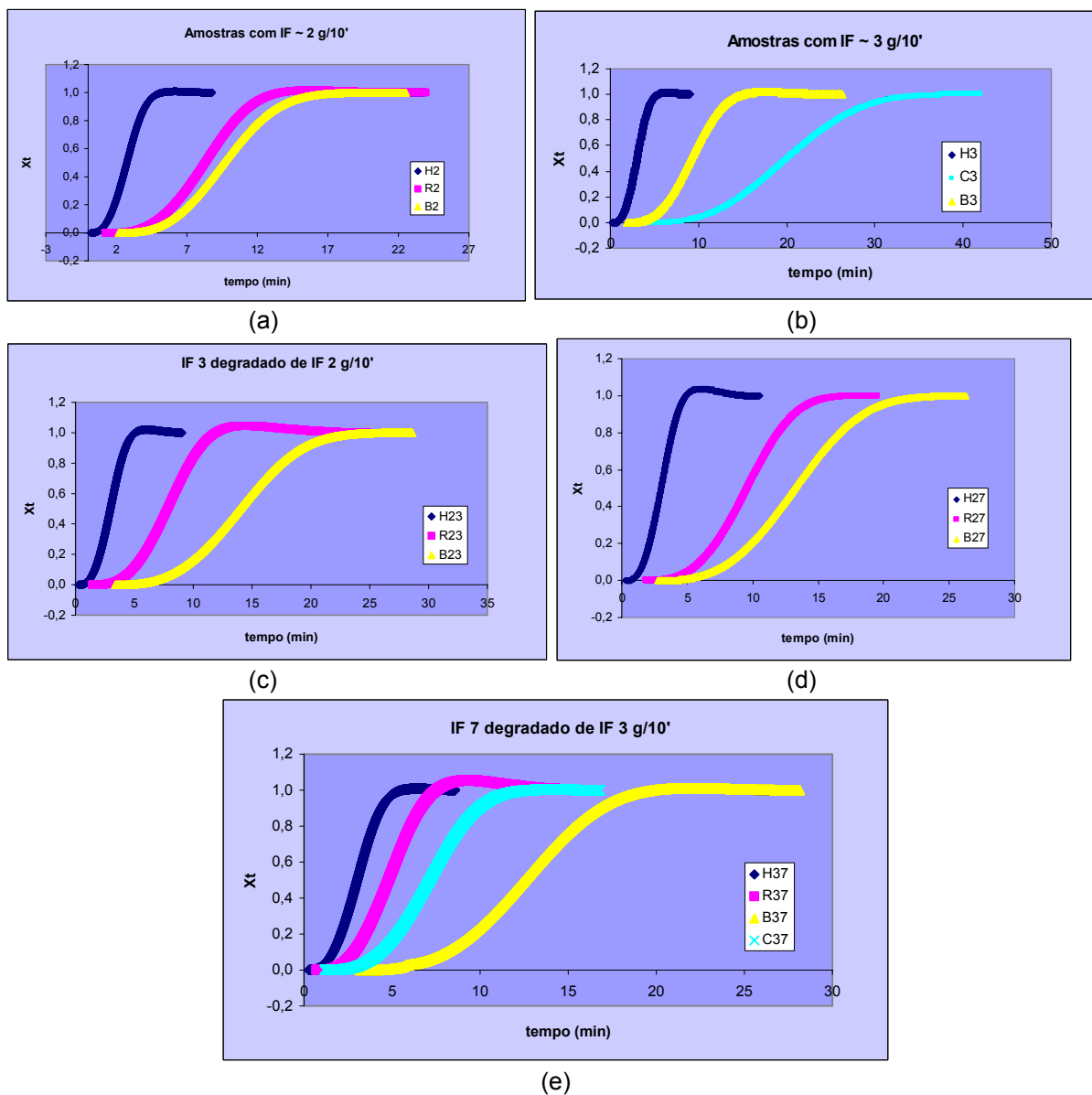


Figura 29. Cinética de cristalização: (a) IF 2 (b) IF 3 (c) IF 3 deg 2 (d) IF 7 deg 2 (e) IF 7 deg 3

Com base nestes resultados constata-se que a adição de comonômero acarreta uma redução na velocidade de cristalização. Já o efeito da degradação não

chegou a afetar na cristalização do homopolímero, mas foi notada a influência sobre o copolímero randômico com buteno, provavelmente em função da maior quantidade de 'defeitos' introduzidos com a quebra das cadeias com o radical etila, dificultando o empacotamento dessas cadeias e retardando o crescimento dos cristais.

Pode-se verificar também que há uma correlação entre a velocidade de cristalização e a T_c , ou seja, quanto menor a T_c encontrada, menor é a velocidade de cristalização da amostra.

Para verificar se a temperatura da isoterma utilizada teve influência sobre os resultados obtidos, foram avaliadas as amostras de homopolímero numa isoterma 5°C acima, ou seja, a 140°C, visando verificar se há um afastamento das curvas de cinética. Já as amostras de copolímero randômico de buteno foram avaliadas numa isoterma 5°C abaixo, ou seja, a 130°C para verificar se houve uma aproximação dos resultados em relação aos obtidos na isoterma de 135°C.

Como era de se esperar houve alteração das velocidades de cristalização, reduzindo a velocidade das amostras de homopolímero e cristalizando mais rapidamente as amostras de copolímero randômico de buteno. No entanto, conforme pode ser verificado nas figuras 30 e 31, se constata que a temperatura da isoterma escolhida não tem influência nos resultados relativos, sendo mantidos os comportamentos das amostras entre si, independente da isoterma utilizada.

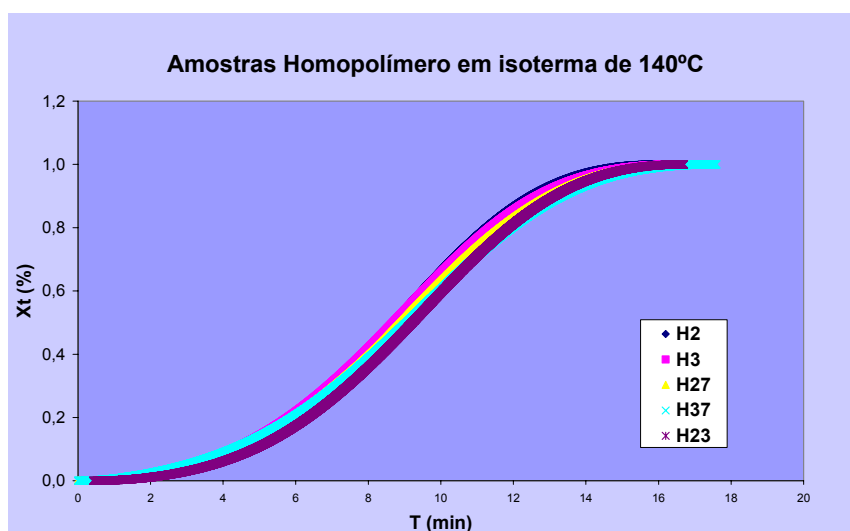


Figura 30. Cinética de cristalização de homopolímero em isoterma de 140°C

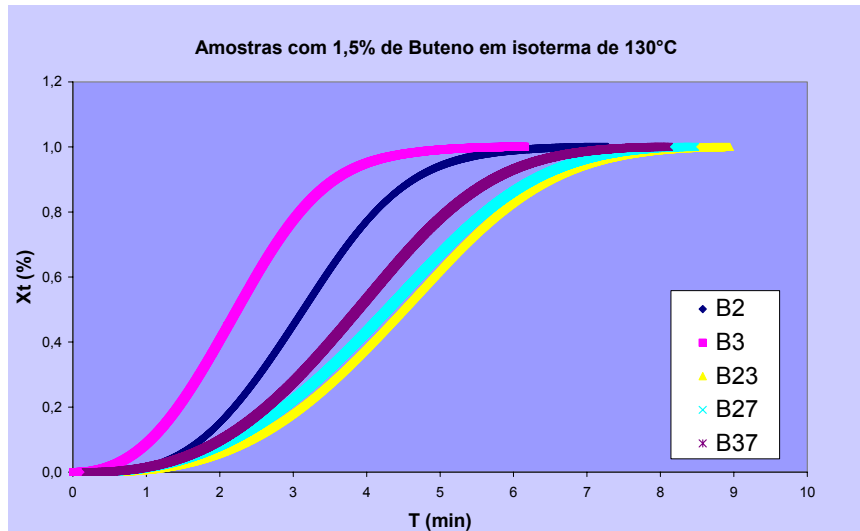


Figura 31. Cinética de cristalização de copolímero de buteno em isoterma de 130°C

Para ilustrar na figura 32 aparece um exemplo como os dados são gerados pelo DSC, sendo necessária sua integração para obter os gráficos conforme mostrados acima.

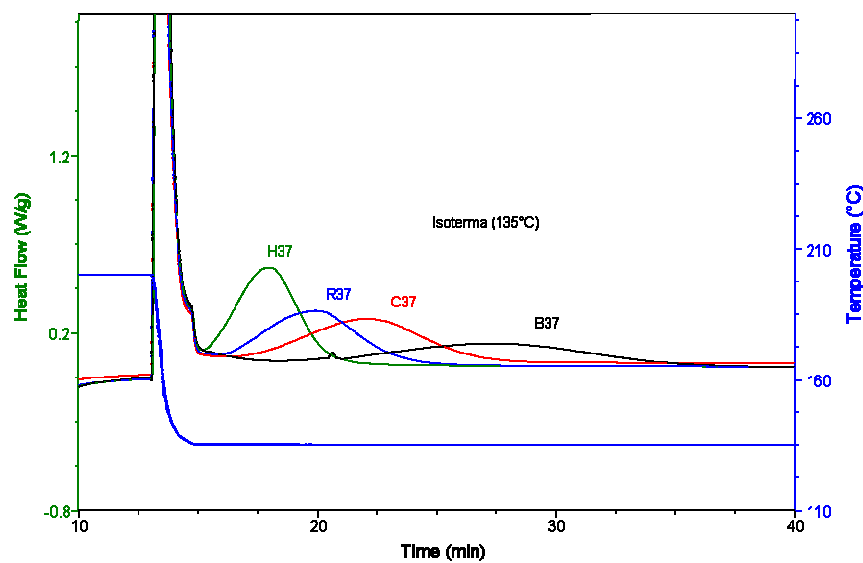


Figura 32. Gráficos do DSC durante cristalização de amostras em isoterma de 135°C

Na tabela IX são apresentados os valores do expoente de Avrami n e da taxa de cristalização k obtidas a partir dos dados de cinética de cristalização isotérmica a 135°C.

Tabela XI. Valores de n e k da equação de Avrami para cristalização isotérmica a 135°C

Código	n	k (x 10 ⁻³)	R ²
H2	3,1	31,2	0,9991
H3	3,3	18,1	0,9993
H23	3,3	20,2	0,9994
H27	3,4	17,7	0,9993
H37	3,2	20,2	0,9996
C3	2,8	0,3	0,9999
C37	3,1	2,5	0,9994
R2	3,1	1,5	0,9998
R3	2,3	0,1	0,9993
R23	3,1	2,4	0,9995
R27	3,1	1,2	0,9996
R37	3,1	9,1	0,9997
B2	2,9	2,0	1,0000
B3	2,9	2,1	0,9998
B23	2,8	0,9	0,9997
B27	2,9	0,7	0,9999
B37	3,1	0,8	0,9993

Observa-se que os valores do coeficiente de Avrami não apresentam variação significativa em relação à degradação e presença de comonômeros. Expoentes “n” entre 2 e 3 são obtidos caracterizando um processo de nucleação homogênea e crescimento bidimensional típico de esferulitos.

Os valores de k estão de acordo com o discutido anteriormente. O homopolímero polipropileno apresenta uma velocidade de cristalização superior aos copolímeros randômicos. As menores velocidades de cristalização observadas para as amostras não degradadas R3 e C3 são causadas pela diferente granulação como já mencionado anteriormente.

Na tabela XII se constata que quando foram alteradas as temperaturas das isotermas de 135 para 140°C para os homopolímeros os valores de k tiveram uma queda e ao reduzir as isotermas dos copolímeros randômicos de buteno de 135 para 130°C os valores de k subiram. No entanto, não foram percebidas variações significativas entre os valores de k para os homopolímeros e se mantiveram as diferenças constatadas no k a 135°C das amostras de copolímero randômico com buteno quando refeito a 130°C.

Tabela XII. Valores de n e k da equação de Avrami para isotérmica a 130 e 140°C

Código	n	K (x 10 ⁻³)	R ²	Temp. Isoterma
H2	2,4	3,4	0,9959	@ 140
H3	2,3	4,3	0,9956	@ 140
H23	2,8	1,4	0,9958	@ 140
H27	2,0	6,1	0,9997	@ 140
H37	1,9	6,5	0,9997	@ 140
B2	3,2	17,9	0,9994	@ 130
B3	2,5	96,1	0,9996	@ 130
B23	3,1	6,8	0,999	@ 130
B27	2,8	12,0	0,9989	@ 130
B37	2,9	13,5	0,9844	@ 130

4.4. Avaliação das propriedades mecânicas

4.4.1 Módulo de Flexão (rigidez)

Conforme dados da figura 33, podemos tirar as seguintes conclusões:

Todas as amostras tiveram redução de rigidez (módulo de flexão) com a degradação;

Quanto maior a degradação, maior a redução da rigidez, ou seja, as amostras degradadas de IF 2 para IF 7 tiveram uma redução na rigidez mais acentuada que as amostras degradadas de IF 2 para 3;

Esta perda de rigidez tem grande influência do PM, pois na comparação ente os produtos não degradados, os de maior PM tendem a apresentar maior rigidez.

No entanto, as amostras com IF similares em torno de 3 apresentaram Módulo de Flexão menor, quando degradadas de IF 2.

As amostras com comonômeros apresentaram rigidez similares, tendo se destacado a maior rigidez apenas no homopolímero (sem comonômero).

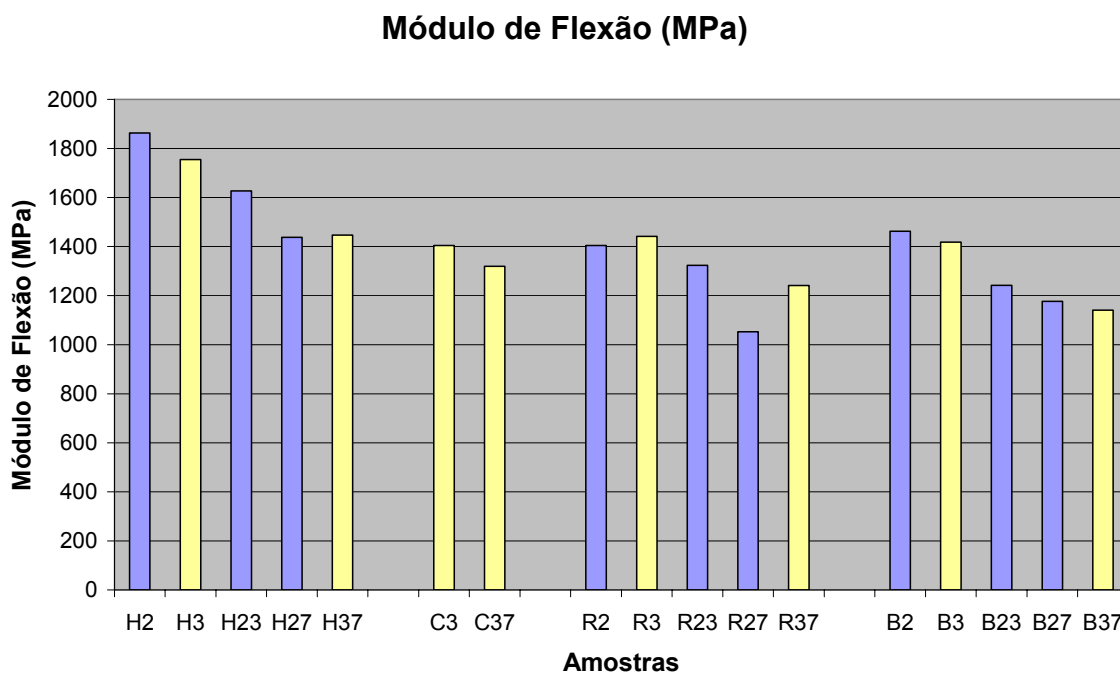


Figura 33. Módulo de Flexão em peças injetadas (MPa)

4.4.2 Resistência ao Impacto

4.4.3

Conforme resultados da figura 34, podemos tirar as seguintes conclusões:

Quanto à degradação:

Todas as amostras reduziram a resistência ao impacto (Izod) com a degradação;

Quanto maior a degradação, maior a redução do Izod, ou seja, as amostras degradadas de IF 2 para IF 7 tiveram uma redução do Izod mais acentuada que as amostras degradadas de IF 2 para 3;

Esta redução no Izod tem grande influência do PM, pois na comparação ente os produtos não degradados, os de maior PM apresentaram maior Izod.

No entanto, as amostras com IF 3 não degradadas apresentaram Izod ligeiramente maiores quando comparadas as de IF 3 degradadas a partir de IF 2.

Quanto ao tipo de comonômero:

Os resultados de Izod a 23°C, quando comparados pela variação do tipo de comonômero, não foram suficientes para confirmar a tendência teórica de elevação

do Izod com o aumento de comonômero, em função do valor elevado do Izod em uma das amostras de homopolímero.

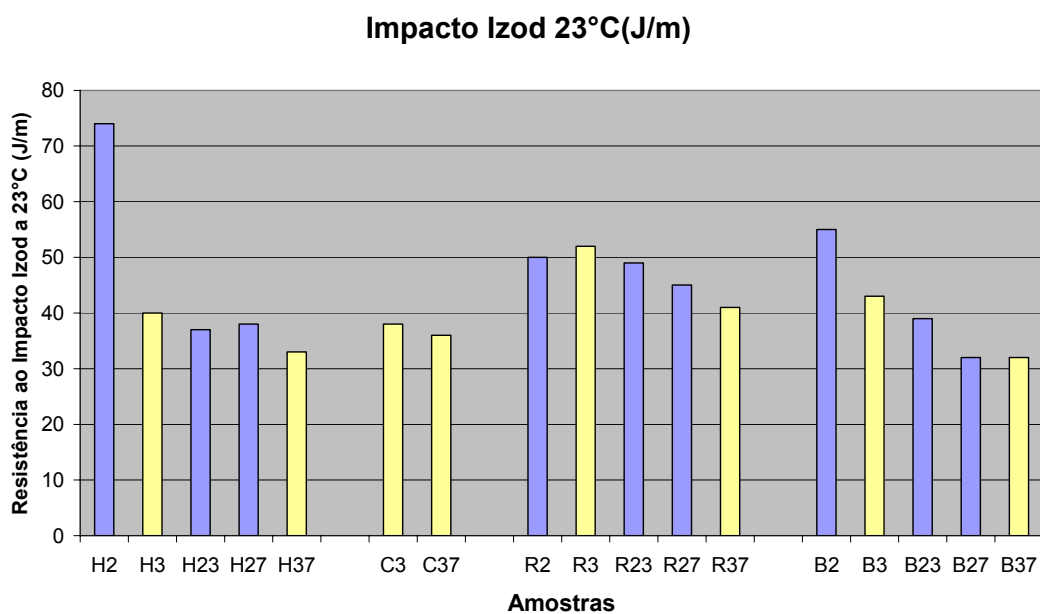


Figura 34. Resistência ao Impacto IZOD a 23°C (J/m)

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foi avaliada a influência do uso de peróxido durante a granulação do polipropileno, quer seja ele homopolímero ou copolímero randômico utilizando como comonômeros eteno em duas concentrações distintas ou ainda buteno apenas em uma concentração maior.

Foram utilizadas várias técnicas analíticas para avaliar a influência do peróxido e dos comonômeros, tanto na distribuição de peso molecular como na cristalinidade do polímero, além de avaliação de suas propriedades mecânicas.

Pelas análises de GPC, PI reológico, Compliância e curvas de viscosidade x cisalhamento foi possível confirmar o estreitamento do peso molecular com o uso do peróxido, independentemente do tipo de comonômero utilizado, tendo se destacado a compliância para melhor avaliar a redução das cadeias de alto peso com a degradação.

Por estas técnicas não ficou evidente a influência dos comonômeros na distribuição de peso molecular.

A técnica de DSC, que avaliou tanto as temperaturas de fusão e de cristalização, como a cinética de cristalização, e o Crystaf permitiram concluir que a utilização de peróxido pouco influencia na cristalinidade de homopolímeros. Porém em copolímeros randômicos de eteno e buteno há uma maior variação na cinética de cristalização, bem como na própria cristalinidade quando estes copolímeros são degradados, sendo notadas estas alterações com maior evidência no copolímero randômico de buteno.

Pôde ser mais evidenciada a influência dos comonômeros tanto na alteração da cinética de cristalização como na cristalinidade das amostras avaliadas.

Uma combinação da redução das moléculas de alto peso molecular obtida com peróxido, aliada à redução da cristalinidade e da velocidade de cristalização obtida pela adição dos comonômeros, permite uma maior facilidade de processamento nas etapas de estiramento. Este requisito tem sido cada vez mais solicitado para processos de Fibra, Ráfia ou BOPP, cujos equipamentos são cada vez mais velozes, demandando modificações nas resinas para atendê-los.

Um cuidado a mais que se deve ter é quanto á extrusora utilizada para a geração das amostras, sendo detectada uma variação acentuada na temperatura de cristalização e conseqüentemente na velocidade de cristalização entre amostras granuladas na extrusora das Plantas Industriais comparadas com as amostras geradas na extrusora do Laboratório. Dependendo do produto a ser desenvolvido se deverá ter esta atenção quando se passa de uma escala laboratorial para escala Industrial, avaliando se não houve alteração na Tc do produto.

Nas propriedades mecânicas foi possível verificar a tendência de redução da rigidez tanto pelo uso do peróxido como pelo uso dos comonômeros. A influência do uso do peróxido nesta propriedade também é notada quando se compara produto degradado com não degradado de mesma fluidez, já que o aumento da fluidez também afeta na queda da rigidez. Já entre os comonômeros utilizados foi possível perceber que o etileno tem maior influência na queda da rigidez apesar de sua menor concentração em relação ao buteno.

Quanto à resistência ao impacto o uso de peróxido tende a piorar esta propriedade, agindo de forma diferente do que os comonômeros, que tendem a elevar a resistência ao impacto. Para esta propriedade a variação do peso molecular médio também afeta o resultado, podendo ser encontradas algumas exceções às tendências percebidas acima.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E. J.; *Materials Science and Technology: a comprehensive treatment - Structure and Properties of Polymers, Vol 12*; Thomas, E. L. (Edt); Vch – Verlags Gessellschaft Mbh, 1993.
- [2] Moore, E.P.Jr.; *Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, applications*; Hanser, 1996.
- [3] *PEPP 2007: Polyethylene – Polypropylene Chain World Congress. Global PE/PP Industry Report* - Maack Business Services.
- [4] D. Braun, S. Richter, G.P. Hellmann, M. Ratzsch. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, 2019 – 2028 (1998)
- [5] A simple way to assess polyolefin degradation induced by peroxide treatment. Myriam Saule, Laurence Moine, *Polymer Testing* 23 (2004) 659 – 664
- [6] Coutinho FMB, Costa THS. *Controlled degradation of polypropylene in solution by organic peroxides*. *Polymer Testing* 13 (4) 363-366 (1994)
- [7] Mitsuyoshi Fujiyama, Hitoshi Inata. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 2111 – 2119 (2002)
- [8] Canevarolo, Sebastião V. (UFSCar). *Polymer Degradation and Stability* 709 (2000) 71 – 76
- [9] Pucci, A.; Lorenzi, D.; Coltelli, M.B.; Polimeni, G.; Passaglia, E.; *Controlled Degradation by Melt Processing with Oxygen or Peroxide of Ethylene/Propylene Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science* 94 (1): 372-381 oct 5 2004
- [10] Berzin, F.; Vergnes, B.; Delamare, L.; *Rheological Behavior of Controlled-Rheology Polypropylenes obtained by Peroxide-Promoted Degradation During Extrusion: Comparison between Homopolymer and Copolymer*. *Journal of Applied Polymer Science* 80 (8): 1243-1252 may 23 2001
- [11] Azizi H, Ghasemi I.; *Investigation on influence of peroxide degradation process on rheological properties of polypropylene*. *Iranian Polymer Journal* 14 (5): 465-471 may 2005
- [12] Rocha MCG, Coutinho FMB, Balke ST.; *A Study of Polypropylene Peroxide Promoted Degradation*; *Polymer Testing* 14 (4): 369-380 1995
- [13] Berzin F, Vergnes B, Canevarolo SV, Machado AV, Covas JA; *Evolution of the peroxide-induced degradation of polypropylene along a twin-screw extruder: Experimental data and theoretical predictions*. *Journal of applied Polymer Science* 99 (5): 2082-2090 MAR 5 2006
- [14] Ram, A.; *Fundamentals of Polymer Engineering*; Springer – Verlag, 1997.
- [15] Maier, C.; Calafut, T.; *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.
- [16] Karger-Kocsis, J.; *Polypropylene: An A-Z Reference*; Kluwer Publishers, Dordrecht, 1999.
- [17] Zweifel, H.; *Plastics Additives Handbook*. Pg. 729-750 - 5th Edition, 2005.

- [18] Ferreira, M.P., *Caracterização e propriedades de blendas de reator de PP, Borracha etileno propileno e polietileno (PP/EPR/PE)*. 2004, Dissertação (mestrado); Pós Graduação em em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre.
- [19] Ojeda, T.; *Copolímero de propeno-etileno com baixas quantidades de etileno: Estrutura, Morfologia e Propriedades*. 1996, Tese (doutorado), Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.
- [20] Avrami, M. *Journal of Chemical Physics*, v.8, p.212, 1940.
- [21] Simanke, A.G. *Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metallocênicos*. 2001, Dissertação (doutorado), Pós-graduação em ciência dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.
- [22] Mandelkern, L.; *Crytallization of Polymers*, 2.ed., v.1, p.9-13, New York: McGraw-Hill, 2002.
- [23] Hoffman, J.D.; Davis, G.; Lauritzen, J.L., *Treatise on Solid State Chemistry*. Plenum Press, v.3, cap. 7, p.497-614-1076
- [24] Lauritzen Jr., J. I., Hoffman, J.D., *J. Apple Phys*, 44(10), 4340, 1973.
- [25] Hoffman, J.D.; *Rule of reptation in the rate of crystallization of PE fraction from the melting. Polymer*, v.2., p. 656 – 670, 1970.
- [26] Hoffman, J.D.; *Surface nucleation theory for chain-folded system with lattice strain: curve edges, Macromolecules*, v.22, 3038-3054, 1989a.
- [27] De Gennes, P.G; *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles; The Journal of Chemical Physics*, v.55, n°2, p.572-579, 1971.
- [28] Di Souza, L.; *Morfologia de filmes de iPP obtidos com cristalização não isotérmica a distintas taxas de resfriamento*. 1996. Dissertação (doutorado); Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos; UFSCAR), São Carlos.
- [29] Wunderlich, B.; *Macromoléculas Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing; V.2*. New York: Academic Press, 1976.
- [30] Mandelkern, L.; *Physical Properties of Polymers*. American Chemical Society Professional Reference Book, 2ªed., 145-200, 1993.
- [31] Mandelkern, L.; *Crytallization of Polymers*, 2.ed., v.2, p.141-227, New York: McGraw-Hill Book Company, 2004.
- [32] Canevarolo, S. V.; *Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Artliber, 2004.
- [33] Supaphol, P. e Spruiell, J.E.; *Kinetics of Non-Isothermal Crystallization of Syndiotatic PP: Avrami, Ozawa and Kissinger Aproaches*. Metallocene Technology, 2004
- [34] Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing; V.2*. New York: Academic Press, 1976.
- [35] Manrich, S.; *Processamento de Termoplásticos*, São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- [36] Galli, P.; Simonazzi, T.; E Del Duca, D.; *Now frontiers in polymer blends: synthesis alloys*. Acta polimérica, v.39, n° ½, pág. 81-90, 1988.

- [37] Da Silva, J. L.; Influência do tipo, teor e distribuição de comonômero na cinética de cristalização e propriedades térmicas dos copolímeros de PP. 2006, Trabalho de Graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre.
- [38] Rohn, C.L.; *Analytical Polymer Rheology: Structure – Processing – Property Relationships*; Hanser, 1995.
- [39] Billmeyer, F.W. Jr.; *Textbook of Polymer Science*; John Wiley, New York, 1984.
- [40] Pessan, L.A.; *Processamento de Termoplásticos, notas de aula*; UFSCar, DEMa, 2004.
- [41] Crawford, R.J.; *Plastics Engineering*; Elsevier, 1998.
- [42] *Rheology Fundamentals*; ChemTec Publishing, 1994.
- [43] Orefice, R.L., Hench, L.L., Brennan, A.B.; *J. Braz. Soc. Mech. Sci.* 2001, 23(1), 1.
- [44] Daver, F., Awaja, F., Kosior, E., Gupta, R., Cser, F.; *ANTEC*. 2004,1, 981
- [45] Jancar, J.; DiAnselmo, A.; DiBenedetto, A.T.; Kucera, J.; *Polymer* 1993, 34, 1684.
- [46] D’Orazio, L.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Polato, F.; *Polymer* 1991, 32, 1186.
- [47] Zeichner, G.R., Patel, P.D., proc. 2nd World Cong; Chem. Eng., 6, 333, 1981.

7. ANEXO 1 – Curvas de GPC

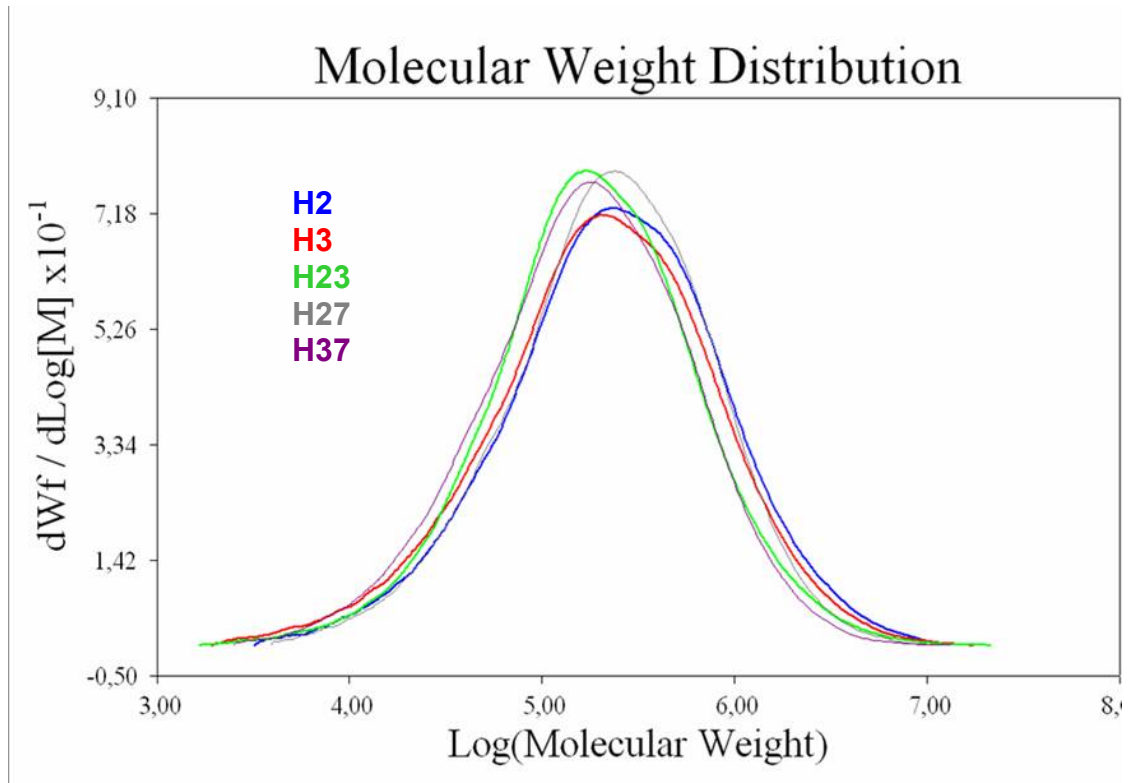


Figura A1- GPC Homopolímero

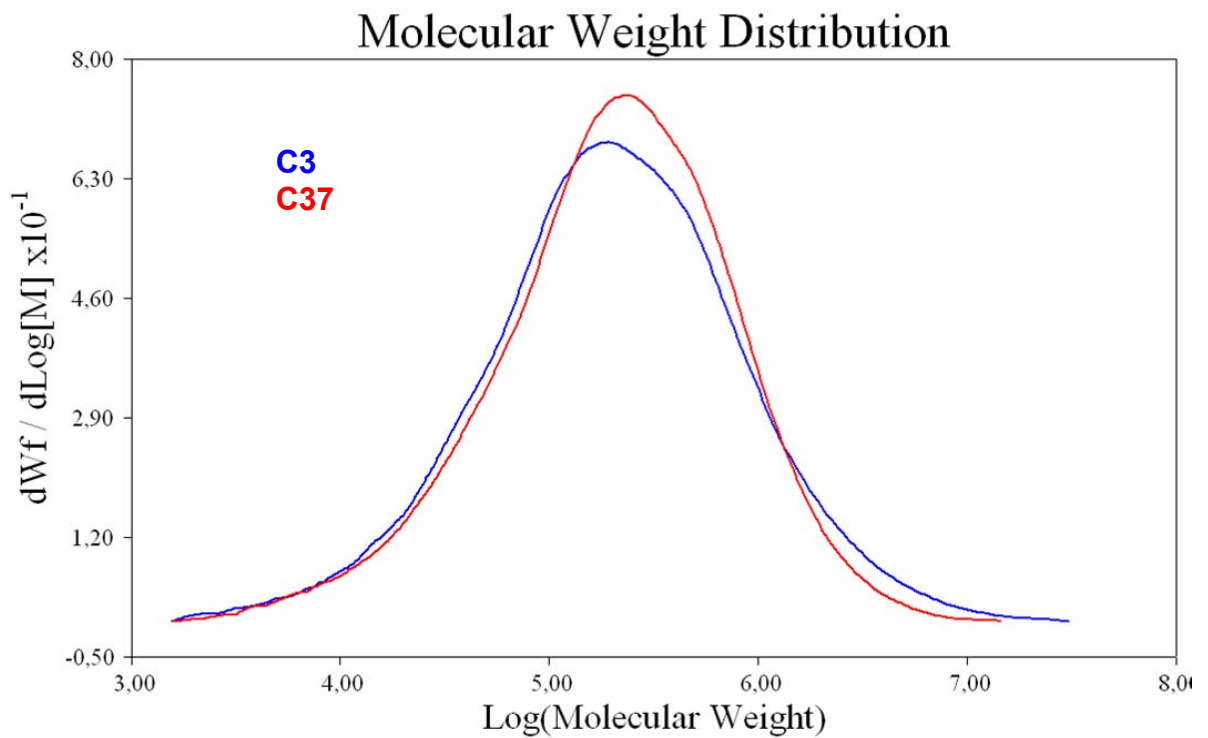


Figura A2- GPC Copolímero randômico c/ 0,3% em peso de Eteno

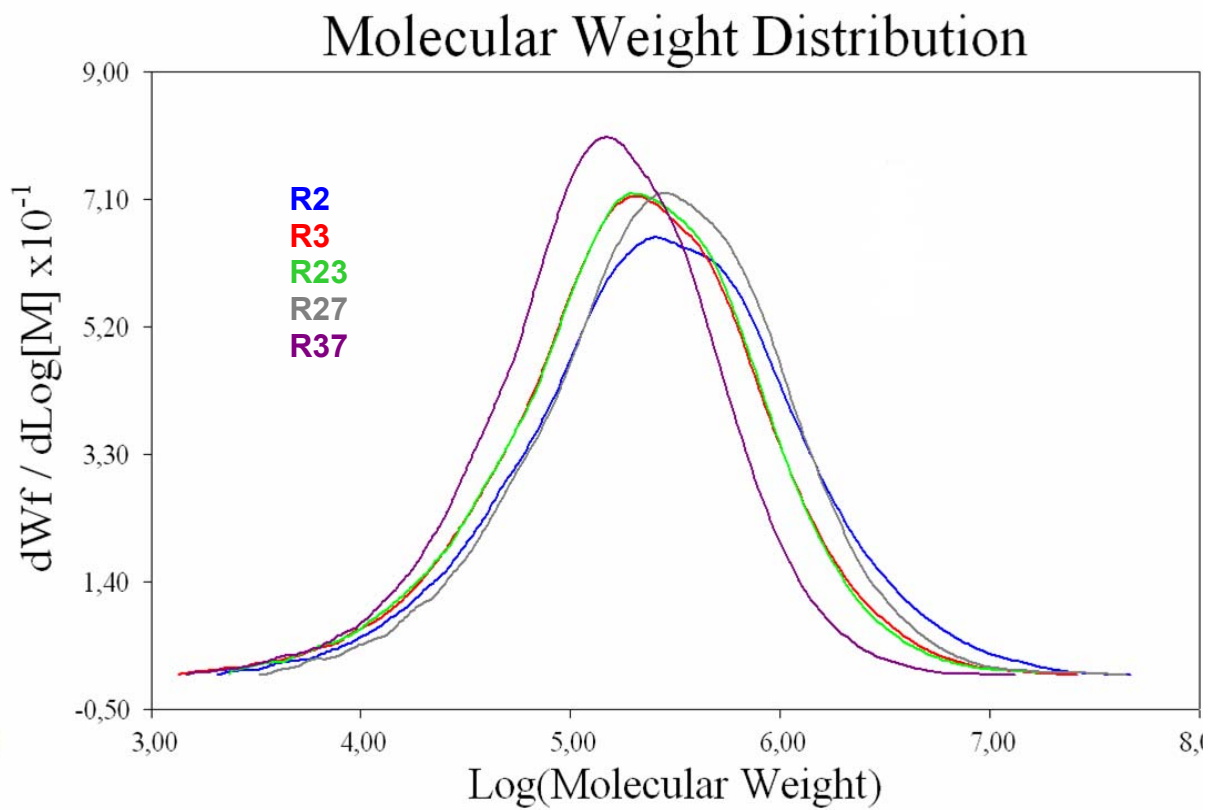


Figura A3- GPC Copolímero randômico c/ 0,6% em peso de Eteno

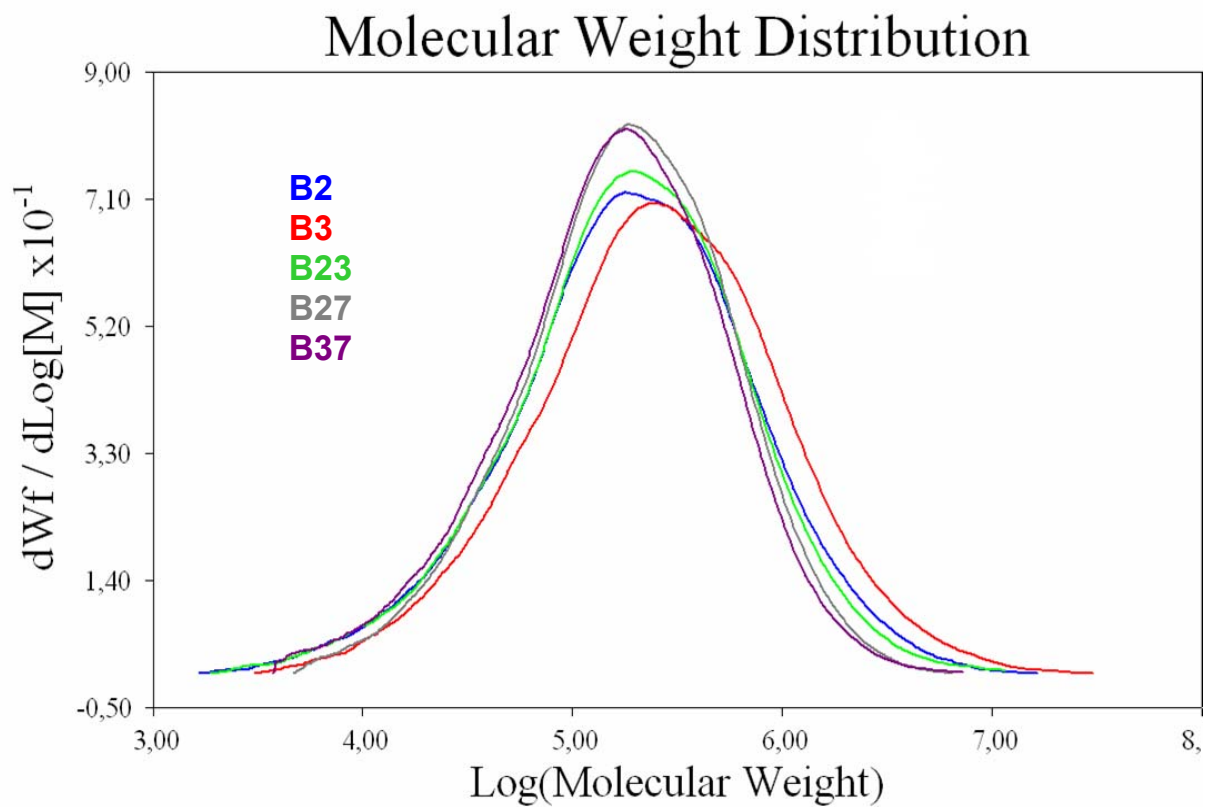


Figura A4- GPC Copolímero randômico c/ 1,5% em peso de Buteno

RODAPÉ

Códigos e condições teóricas para geração das amostras

Código	Comonômero	%molar	%peso	IF base	IF final
H2	-	-	-	-	2
H3	-	-	-	-	3
H23	-	-	-	2	3
H27	-	-	-	2	7
H37	-	-	-	3	7
C3	eteno (C2)	0,45	0,3	-	3
C37	eteno (C2)	0,45	0,3	3	7
R2	eteno (C2)	0,90	0,6	-	2
R3	eteno (C2)	0,90	0,6	-	3
R23	eteno (C2)	0,90	0,6	2	3
R27	eteno (C2)	0,90	0,6	2	7
R37	eteno (C2)	0,90	0,6	3	7
B2	buteno (C4)	1,1	1,5	-	2
B3	buteno (C4)	1,1	1,5	-	3
B23	buteno (C4)	1,1	1,5	2	3
B27	buteno (C4)	1,1	1,5	2	7
B37	buteno (C4)	1,1	1,5	3	7

As letras adotadas para os códigos das amostras representam:

Homopolímero (HOMO) sem comonômeros: H

Copolímero randômico (RACO) com **0,3%peso** de **eteno: C**

Copolímero randômico (RACO) com **0,6%peso** de **eteno: R**

Copolímero randômico (RACO) com **1,5%peso** de **buteno: B**