

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PPGE3M

JESUS ROGÉRIO DAMÉ PEREIRA

INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE MODIFICADOR DE IMPACTO NAS
PROPRIEDADES DO COPOLÍMERO RANDÔMICO DE POLIPROPILENO

Porto Alegre

2019

JESUS ROGÉRIO DAMÉ PEREIRA

INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE MODIFICADOR DE IMPACTO NAS
PROPRIEDADES DO COPOLÍMERO RANDÔMICO DE POLIPROPILENO

Trabalho realizado no Departamento de
Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS,
dentro do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia
de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno

Porto Alegre

2019

JESUS ROGÉRIO DAMÉ PEREIRA

INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE MODIFICADOR DE IMPACTO NAS
PROPRIEDADES DO COPOLÍMERO RANDÔMICO DE POLIPROPILENO

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA:

Edison Francisquetti (Doutor) – IFSUL Farroupilha

Paula Cristina Dartora (Doutora) – UFRGS

Vanda Ribeiro (Doutora) – Celanese

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Emídio e Neuza, que sempre serão meus grandes exemplos. À minha orientadora Ruth e à minha Co-Orientadora Carmen, que confiaram no meu trabalho e a minha namorada Flávia que sempre incentiva e apoia meus projetos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Emídio e Neuza, pela dedicação e sacrifício de toda uma vida em prol da minha educação e de meus irmãos. Aos seus exemplos de esforço e superação de obstáculos que inspiram a minha vida e a de muitos.

Às minhas irmãs, Ângela, Rosângela e Liane, pela amizade e atenção que me foram dedicados.

À minha namorada Flavia, grande incentivadora de meus projetos acadêmicos, por toda a compreensão ao longo desse projeto.

À professora Ruth Santana pela confiança, incentivo, companheirismo, dedicando seus ensinamentos e orientação neste trabalho.

À professora Carmen Calcagno pela confiança, incentivo, companheirismo, dedicando seus ensinamentos e co-orientação neste trabalho.

Aos colegas do IFSUL (Eliane Mota e o Professor João Antônio), do LAPOL-UFRGS (Bruno Duarte, Ludmila Araújo, Andrea Bercini, Andrea Bettanin, Rachel Trojano e Márcio Frangipani), da Engenharia Química (Victória Bönmann e João Pessoa), ao meu amigo Alexandre Bastos Cortes, que me auxiliaram de uma forma ou de outra ao longo de minha pesquisa.

*“Faça o teu melhor, na condição que você tem,
enquanto você não tem condições melhores,
para fazer melhor ainda!”*

Mario Sérgio Cortella

TRABALHOS PUBLICADOS

PEREIRA, J. R. D.; SANTANA, R. M. C.; CALCAGNO, C. I. W.; Influência do uso de aditivo modificador de impacto nas propriedades mecânicas do copolímero randômico de polipropileno In: 7º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul – 7º INOVTEC Sapucaia do Sul-Brasil, ISSN 2446-7618, 2018.

RESUMO

O copolímero randômico de polipropileno é um polímero amplamente utilizado na injeção de peças de utilidades domésticas, indicado para injeção de peças que necessitem de ótima transparência e bom balanço de rigidez/impacto. A resistência ao impacto é uma das propriedades mecânicas mais críticas, em aplicações que demandam esse tipo de esforço; para melhorar essa propriedade, geralmente são adicionados elastômeros em mistura física que resolve o problema da fragilidade ao impacto, porém prejudica a transparência das peças moldadas. Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo analisar a influência da adição do aditivo copolímero de propileno-etileno na resistência ao impacto do copolímero randômico de polipropileno. Foram preparados misturas do polipropileno randômico com diferentes percentuais de aditivo, de 1%, 3%, 5%, e 10% e todas as composições foram injetadas para obtenção de corpos de prova. As amostras foram caracterizadas por meio de análises físicas, térmicas, reológicas, morfológicas, mecânicas e ópticas. Resultados do ensaio de tração mostraram uma redução no módulo de Young e na resistência no escoamento com o aumento do percentual de aditivo; porém houve um aumento da resistência ao impacto e melhorou a resistência ao tensofissuramento. Mediante análise visual e de colorimetria das amostras, constatou-se que não houve uma mudança significativa na transparência e cor entre elas. Os resultados demonstram que o teor ótimo do aditivo foi de 10%, apresentando o melhor desempenho mecânico sem prejudicar a transparência e processamento nas amostras estudadas.

Palavras-chave: Polipropileno copolímero; resistência ao impacto; transparência

ABSTRACT

Random polypropylene copolymer is a widely used polymer for the injection of household appliances, suitable for injection of parts that require optimum transparency and good stiffness / impact balance. Impact resistance is one of the most critical mechanical properties in applications that require such stress; To improve this property, elastomers are usually added in a physical blend that solves the problem of impact brittleness but impairs the transparency of molded parts. In this sense, this work aims to analyze the influence of the addition of the propylene-ethylene copolymer additive on the impact resistance of random polypropylene copolymer. Mixtures of random polypropylene with different additive percentages of 1%, 3%, 5%, and 10% were prepared and all compositions were injected to obtain specimens. The samples were characterized by physical, thermal, rheological, morphological, mechanical and optical analysis. Tensile test results showed a reduction in Young's modulus and yield strength with increasing additive percentage; however there was an increase in impact strength and improved tensile strength. Through visual analysis and colorimetry of the samples, it was found that there was no significant change in transparency and color between them. The results show that the optimum content of the additive was 10%, presenting the best mechanical performance without impairing the transparency and processing in the studied samples.

Key words: copolymer polypropylene; impact resistance; transparency

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção mundial de polímeros de 1950 até 2017 (exceto fibras)	16
Figura 2 - Unidade repetitiva do PP	22
Figura 3 - Taticidade do polipropileno	22
Figura 4 - Esquema da estrutura molecular do HPP	23
Figura 5 - Esquema da estrutura molecular do PPR	25
Figura 6 - Esquema da estrutura molecular do IPC	26
Figura 7 - Curva tensão x deformação do PPR obtida no ensaio de tração.....	37
Figura 8 - Representação esquemática: (b) formação de trinca a partir dos (a) microvazios e fibrilas	40
Figura 9 - Ilustração esquemática da ocorrência de microfibrilações.....	40
Figura 10 - Representação esquemática do efeito da adição de borracha (a) e de carga rígida (b) durante a aplicação de esforço de tração	42
Figura 11 - Diagrama da metodologia aplicada no trabalho.....	47
Figura 12 – Fotografia do misturador de polímeros sólidos utilizado	48
Figura 13 - Fotografia dos corpos de prova injetados	49
Figura 14 - Fotografia das placas injetadas.....	51
Figura 15 - Diagrama esquemático com as técnicas aplicadas para análise das propriedades	51
Figura 16 – Fotografia do reômetro Capilar Instron Ceast SR20	54
Figura 17 - Esquema para preparação dos corpos de prova para ensaio de <i>stress cracking</i>	56
Figura 18 - Acondicionamento dos corpos de prova em estufa para ensaio de <i>stress cracking</i>	56
Figura 19 – Regra do trapézio para segmentos diferentes	59
Figura 20 – Corpos de prova usados para ensaio de cor e brilho	60

Figura 21 - Diagrama do espaço de cor CIE L*a*b	61
Figura 22 – Curvas DSC do segundo aquecimento das amostras avaliadas.....	65
Figura 23 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras analisadas	67
Figura 24 - Percentual de corpos de prova fraturados em relação ao tempo do ensaio.....	69
Figura 25 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 0% de AGt....	71
Figura 26 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 1% de AGt....	72
Figura 27 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 3% de AGt....	73
Figura 28 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 5% de AGt....	74
Figura 29 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 10% de AGt..	75
Figura 30 - Resultados de resistência ao impacto das amostras avaliadas	78
Figura 31 - Curvas tensão x deformação dos corpos de prova avaliados.....	79
Figura 32 - Resultados do módulo de Young dos corpos de prova avaliados.....	80
Figura 33 - Resultados de tensão máxima dos corpos de prova ensaiados	81
Figura 34 - Comparação visual da transparência entre dos corpos de prova com diferentes teores de AGt	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do PP	28
Tabela 2 - Proporções mássicas das misturas.....	47
Tabela 3 - Parâmetros de processamento para injeção dos corpos de prova	49
Tabela 4 - Parâmetros de processamento – injeção dos corpos de prova para ensaios de cor e de <i>stress cracking</i>	50
Tabela 5 – Escala das diferenças de cor ΔE^* quando o corpo de prova é comparado com um padrão	61
Tabela 6 – Resultados de densidade e de massa das amostras avaliadas	63
Tabela 7 - Resumo das propriedades térmicas das amostras avaliadas por DSC....	65
Tabela 8 - Dados dos índices de potências	66
Tabela 9 – Tempo decorrido para fraturar 50% dos corpos de prova	69
Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados	77
Tabela 11 - Resultados de cor e brilho das amostras avaliadas	83

LISTA DE SIGLAS

AGt	Agente tenacificante
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
co-PP	Copolímero aleatório de polipropileno
CP	Corpo de prova
DIMP	Laboratório de Desenvolvimento Integrado de Materiais e Produtos
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EOC	Copolímero de etileno-1-octeno
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
EPR	Copolímero aleatório de propileno-etileno
ESC	Environmental stress cracking
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
HPP	Homopolímero de polipropileno
IF	Índice de fluidez
IFSUL	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense
IPC	Copolímero de polipropileno de impacto
IPN	Reticulados poliméricos interpenetrantes
iPP	Polipropileno isotático
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
LATEP	Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OBC	Olefin block copolymer
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
PA	Poliamida
PAE	Elastômero de poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEC	Copolímero aleatório de propileno-etileno
PET	Polietileno tereftalato

POE	Ethylene–octene copolymer
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno
PPB	Polipropileno copolímero em bloco
PPR	Copolímero randômico de polipropileno
PPr	Copolímero randômico de polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
SBR	Borracha de estireno butadieno
SBS	Copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TPE	Elastômero termoplástico
TPX	Poli-4-metil-penteno-1
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Ut	Módulo de tenacidade
β -NA	Borracha de estireno butadieno nanoescalonado específico

SUMÁRIO

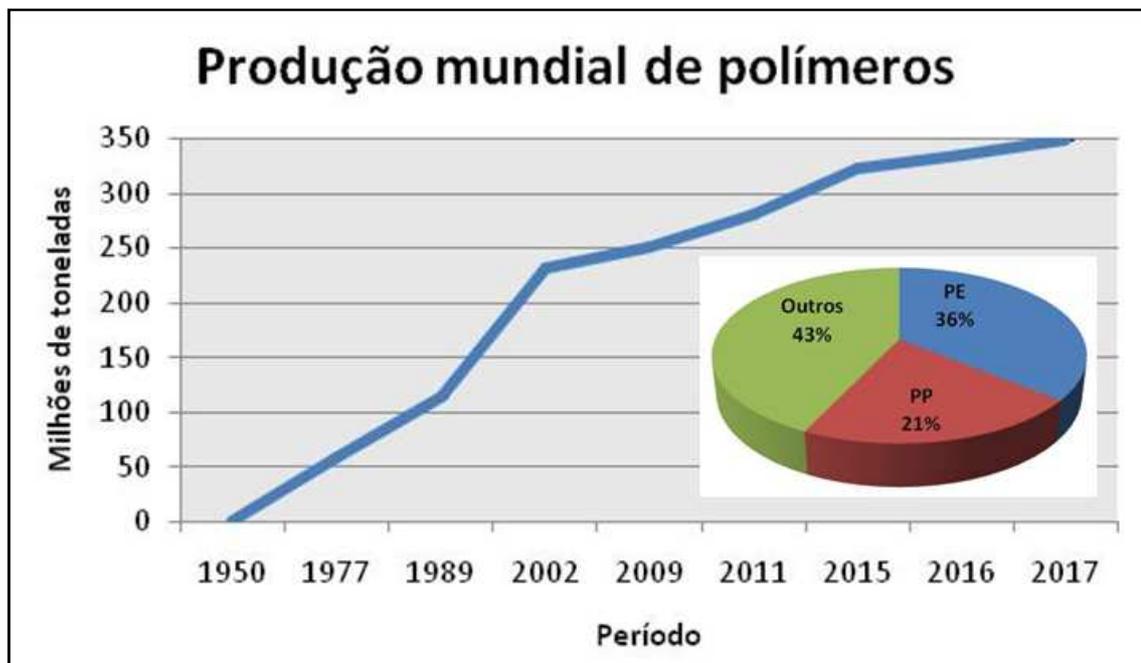
1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	19
3.2	POLIOLEFINAS.....	19
3.3	POLIPROPILENO.....	21
3.4	BLENDAS.....	31
3.4.1	Miscibilidade das blendas.....	32
3.4.2	Compatibilidade de blendas poliméricas	35
3.5	TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS	36
3.5.1	Mecanismos de tenacificação.....	38
3.5.2	Opções para aumento da tenacidade do PP	44
4	EXPERIMENTAL.....	46
4.1	MATERIAIS	46
4.2	METODOLOGIA.....	46
4.2.1	Formulações.....	47
4.2.2	Preparação dos corpos de prova.....	48
4.2.3	Ensaio de caracterização dos corpos de prova	51
4.2.4	Técnicas de caracterização usadas nas amostras	52
4.3	TRATAMENTO DOS DADOS	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	63
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	64

5.3	ANÁLISE DA REOLOGIA.....	66
5.4	ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO.....	68
5.5	ANÁLISE MORFOLÓGICA DA FRATURA.....	70
5.6	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	77
5.6.1	Dureza.....	77
5.6.2	Resistência ao impacto.....	77
5.6.3	Resistência à tração.....	79
5.7	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS.....	83
5.7.1	Cor e brilho.....	83
5.7.2	Transparência/nitidez visual.....	85
6	CONCLUSÃO.....	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros estão presentes nos mais variados tipos de produtos e segmentos de mercado, com características marcantes de leveza, resistência e versatilidade a um baixo custo. É difícil imaginar o mundo sem o uso dos polímeros nos dias de hoje, onde os *smartphones* e computadores só puderam ser concebidos devido à sua existência. O crescimento da produção dos polímeros inicia-se logo depois da segunda guerra mundial, atingindo a marca de quase 350 milhões de toneladas em 2017, conforme mostra a Figura 1 [1-3].

Figura 1 - Produção mundial de polímeros de 1950 até 2017 (exceto fibras)



Fonte: Adaptado de [1]

As poliolefinas correspondem a mais de 57% do total de produção mundial dos polímeros. As de maior importância são o polietileno (PE) com 36% e o polipropileno (PP) com 21% da produção mundial de polímeros. O grupo das poliolefinas faz parte de uma classe de polímeros que se destacam por possuir uma ampla versatilidade em sua aplicação, que, podem variar de embalagens, brinquedos, adesivos, utilidades domésticas, aplicações médicas, até o uso em peças automotivas. Elas oferecem muitos benefícios para a sociedade, seja protegendo ou aumentando o ciclo de vida de produtos, auxiliando na armazenagem e transporte de produtos ou até mesmo reduzindo o consumo de combustível de automóveis por meio da redução de peso dos componentes [1,4-6].

O PP é um polímero semicristalino que apresenta diferentes microestruturas dependendo da técnica que for empregada durante a sua polimerização, tornando-o versátil para as mais variadas aplicações na indústria de transformação de termoplásticos. Ele é amplamente usado nos processos de extrusão de filmes, na injeção de componentes automotivos, utilidades domésticas e na moldagem de embalagens pelo processo de termoformagem. Um dos tipos de PP, o copolímero randômico de polipropileno, é um polímero amplamente utilizado na injeção de utilidades domésticas, indicado para injeção de peças que necessitem de ótima transparência com um bom balanço de rigidez/impacto [1,7-8].

A transparência e a resistência ao impacto são propriedades importantes requeridas quando o PP é aplicado na injeção de utilidades domésticas, fazendo-se necessários a tenacificação deste material. O alto custo atribuído a P&D na síntese de novos polímeros e a diversidade de materiais que podem ser obtidos por meio de blendas poliméricas têm estimulado pesquisadores do meio acadêmico a desenvolver suas pesquisas nessa área [9]. Para melhorar essa propriedade no PP randômico, geralmente são adicionados elastômeros em mistura física que resolve o problema da fragilidade ao impacto, porém prejudica a transparência e o módulo de Young das peças moldadas [10].

Estudos apontam o uso de materiais elastoméricos como tenacificantes no polipropileno, sendo eles, SEBS (Estireno-Etileno-Butileno-Estireno), SBS (copolímeros em bloco de Estireno-Butadieno-Estireno), EVA (Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila), EPDM (Borracha de Etileno-Propileno-Dieno), TPE (Elastômero Termoplástico) e SBR (Borracha de Estireno Butadieno), sendo que todos estes interferem nas propriedades óticas das peças moldadas [9-19]. Outro material usado como agente tenacificante para o PP é o polipropileno copolímero com alto teor em etileno, indicado para aplicações onde se requer melhorias na resistência ao impacto e na tenacidade, sem prejudicar as propriedades óticas do PP [20-21].

Nesse contexto, o presente estudo busca avaliar o efeito da adição de diferentes teores de copolímero de propileno-etileno nas propriedades mecânicas e óticas do copolímero randômico de polipropileno. A análise e discussão dos resultados dos ensaios e análises dos corpos de provas obtidos por processo de injeção servirão como base para definir o teor de mistura que apresenta o melhor balanço entre rigidez/impacto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Aumentar a tenacidade do copolímero randômico de polipropileno com a adição de agente tenacificante, avaliando o efeito sobre as características ópticas e reológicas das amostras injetadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar por diferentes técnicas de caracterização de polímeros a influência da incorporação de diferentes teores de agente tenacificante nas propriedades mecânicas, ópticas, físicas, reológicas, térmicas e morfológicas das amostras;
- Avaliar o efeito da presença de agente tenacificante nas amostras na resistência ao tensofissuramento;
- Determinar o teor ótimo de agente tenacificante, adicionado ao polipropileno copolímero randômico, que apresente o melhor balanço entre rigidez/impacto sem que as características ópticas do material original sejam prejudicadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A seguir, é apresentada uma revisão da bibliografia, que fornece embasamento técnico a este trabalho. Na primeira parte, será apresentada uma visão geral dos polímeros termoplásticos e, em seguida, uma revisão sobre as poliolefinas com ênfase no polipropileno. Posteriormente será exposta uma revisão sobre as blendas, e por fim, será apresentada uma revisão sobre tenacificação de polímeros.

3.1 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Um polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por dezenas ou centenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, que estão ligadas por ligações covalentes. Os polímeros são produzidos por meio de polimerização dos monômeros em diferentes processos industriais. Dependendo da estrutura química, do número médio de meros e do tipo de ligação covalente, os plásticos se dividem nas seguintes classes: plásticos, borrachas e fibras [22].

Ao longo dos últimos anos, uma diversidade de polímeros foi desenvolvida, visando atender as mais diversas necessidades e aplicações. Muitos desses novos polímeros são variações ou melhorias dos já existentes. Os polímeros termoplásticos mais usados, também chamados de poliolefinas, são o polietileno e o polipropileno juntamente com seus copolímeros [22].

3.2 POLIOLEFINAS

As poliolefinas originam-se de monômeros compostos apenas de átomos de carbono e hidrogênio e contem uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Os principais polímeros da classe das poliolefinas são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poli-4-metil-penteno-1 (TPX), polibuteno e o polisobutileno. Os mais comumente usados são o polipropileno e o polietileno, que são subdivididos em vários graus para diferentes aplicações. O elastômero EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno) é outro tipo de poliolefina importante, pois possui aplicações variadas, e são sintetizados usando catalisadores e processos semelhantes aos que são usados para produzir o PP e o PE [5,22-25].

De uma maneira simplificada, são necessários três componentes para compor uma poliolefina: monômero/comonômero, catalisador/sistema iniciador e o reator de polimerização. A arquitetura molecular das poliolefinas é definida de acordo com a forma em que as moléculas de monômero estão conectadas umas nas outras para formar a cadeia do polímero, garantindo uma excelente gama de propriedades e permitindo uma ampla aplicação para esse grupo. O catalisador determina como os monômeros serão ligados na cadeia polimérica, definindo a microestrutura e as propriedades do polímero. Existem basicamente quatro tipos principais de catalisadores de polimerização de poliolefinas: catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores Phillips, catalisadores de metalloceno e catalisadores tardios de metais de transição [5].

As poliolefinas se destacam por possuir uma ampla versatilidade em sua aplicação. Elas oferecem muitos benefícios para a sociedade, prolongando o ciclo de vida de produtos, auxiliando na armazenagem e transporte dos bens de consumo, reduzindo o peso dos componentes automotivos e aeroespaciais, etc. As poliolefinas estão entre os termoplásticos mais importantes devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e ampla gama de propriedades técnicas [4-6].

No caso do polipropileno, este vem apresentando crescimento em sua demanda, o que deve perdurar nos próximos anos, com algo em torno de 4,5% ao ano de incremento em sua demanda. A Ásia, principalmente a China é o maior consumidor mundial do PP. A principal aplicação do polipropileno é no processo de injeção, com destaque para painéis automotivos e bens de consumo [4].

Ainda que o setor das poliolefinas seja bem desenvolvido dentro da indústria mundial, empresas mantêm-se em constante pesquisa e inovação para atender às demandas de seus clientes, por meio de ações para redução de custos com energia e materiais, melhorando o desempenho de seus produtos e incluindo a reciclagem como um fator importante. Muitas empresas estão investindo em pesquisa e desenvolvimento para aperfeiçoar o uso das poliolefinas, tais como a pesquisa de clarificantes para melhorar a transparência dos filmes de PP usados em embalagens, redução de peso em componentes automotivos para redução de consumo de combustível, redução do portfólio de polímeros usados em seus automóveis com foco para o uso das poliolefinas. Existe também um forte compromisso dessas empresas com o uso de materiais reciclados como parte da

matéria prima usada em seus processos de fabricação. Todo esse estudo converge para o estímulo no crescimento da demanda de poliolefinas, sendo que esta vem substituindo outros materiais, inclusive outros polímeros. Em síntese, muita ciência e tecnologia estão envolvidas por trás da aparente simplicidade dos bens de consumo diários de poliolefinas, tornando-a a *commodity* plástica dominante no século XXI [4-6,25].

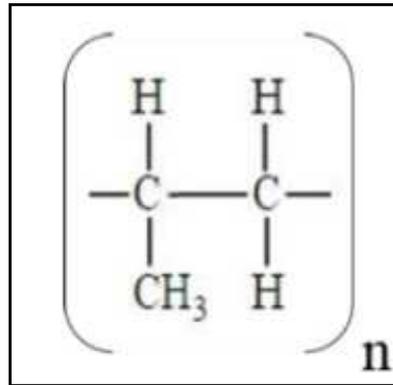
3.3 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero que apresenta diversas propriedades mecânicas, ópticas, físicas, que o torna um material usado para as mais variadas aplicações na indústria de transformação de termoplásticos. O catalisador usado para a síntese do PP é constituído de um complexo sistema e pode ser considerado um dos maiores desenvolvimentos na área de polímeros. O complexo sistema de catálise tornou o processo de produção do PP simples, flexível e economicamente viável [8].

A química do catalisador Ziegler-Natta revolucionou a produção do PP, tornando-o um polímero comercial e economicamente viável. Com o passar dos anos, novas gerações de catalisadores surgiram e promoveram melhorias significativas no processo de síntese dos polímeros, sendo que no final da década de 70 houve um grande salto tecnológico com o surgimento de catalisadores de alto rendimento e especificidade, possibilitando um processo mais limpo e expandindo o portfólio de produtos possíveis de ser produzidos. Na década de 80 surgiu a quarta geração de catalisadores Ziegler-Natta, que possibilitou o controle da arquitetura da partícula, a distribuição e as diversas fases geradas ao longo da polimerização [8].

O polipropileno pode ser homopolímero ou copolímero dependendo da sua composição. Quando é composto de apenas uma unidade de repetição nas moléculas do polímero, o PP é classificado como homopolímero, já quando é composto de duas unidades repetitivas diferentes na molécula de polímero o PP é considerado como copolímero. A Unidade repetitiva do PP apresenta um grupo metil, conforme exemplificado na Figura 2. O PP possui ponto de fusão que varia entre 160 a 166°C, com densidade de 0,90 g/cm³ e temperatura de transição vítrea (T_g) de -20°C [8].

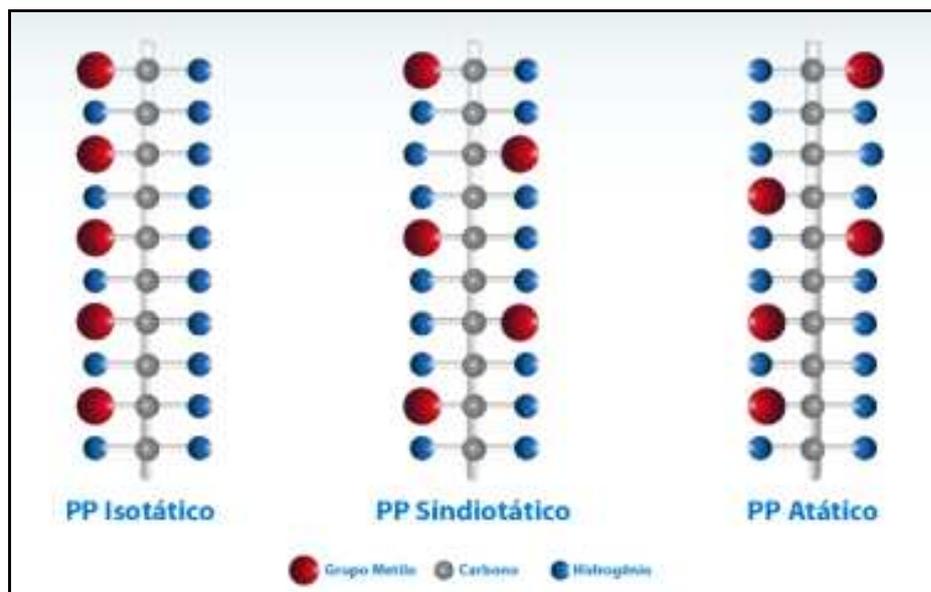
Figura 2 - Unidade repetitiva do PP



Fonte: Adaptado de [8]

Quanto à taticidade, o PP pode ser isotático, sindiotático ou atático. O PP atático é amorfo, já o PP sindiotático e isotático são polímeros semicristalinos [5,22]. A taticidade da cadeia polimérica tem papel fundamental no grau de cristalinidade do PP homopolímero e a capacidade de cristalização da cadeia é um fator crítico na morfologia resultante do PP. A taticidade é uma questão de disposição espacial dos átomos. As cadeias isotáticas resultam da adição de unidades de monômero de propileno. Já as cadeias sindiotáticas resultam da mesma adição de unidades monoméricas, porém os grupos metil possuem uma configuração alternada em relação à cadeia do polímero. As cadeias atáticas não possuem posicionamento consistente dos grupos metila [5,8]. A Figura 3 exemplifica a disposição das unidades monoméricas ao longo da cadeia do PP.

Figura 3 - Taticidade do polipropileno



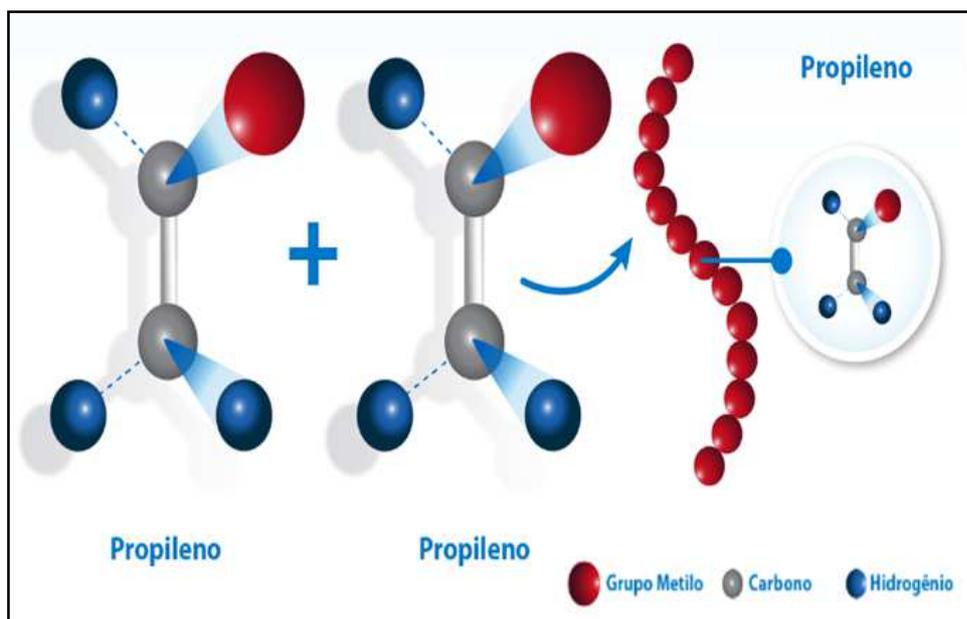
Fonte: Adaptado de [55]

O nível de taticidade pode variar consideravelmente no PP, à medida que a isotaticidade ao longo da cadeia polimérica é reduzida, a cristalinidade diminui. A evolução da tecnologia dos catalisadores permitiu ao longo dos anos um melhor controle sobre a taticidade. O polipropileno isotático (iPP) domina o mercado, devido à facilidade de obtenção nos catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta e Metalloceno que são amplamente difundidos [5,8].

A evolução do crescimento no uso do PP ao longo dos anos pode ser atribuída à sua versatilidade nas diversas aplicações e processos de transformação, bem como a evolução de tecnologia dos catalisadores que tornaram os custos de produção competitivos. O PP é amplamente usado nos processos de extrusão de filmes planos, na injeção de componentes automotivos e utilidades domésticas e na moldagem de embalagens pelo processo de termoformagem. Devido a sua facilidade de processamento e abrangente aplicação, o PP é uma das matérias-primas poliméricas mais comercializadas e aplicadas no mundo [1,8,30].

Basicamente, o PP pode ser classificado em: homopolímero de polipropileno (HPP), sendo também conhecido como polipropileno isotático (iPP), copolímero aleatório de polipropileno (co-PP) e copolímero de polipropileno de impacto (IPC), podendo também ser chamado de polipropileno copolímero em bloco (PPB) [8,30,32-33]. O HPP possui apenas o propileno como seu monômero (Figura 4), sendo a forma mais simples do PP.

Figura 4 - Esquema da estrutura molecular do HPP



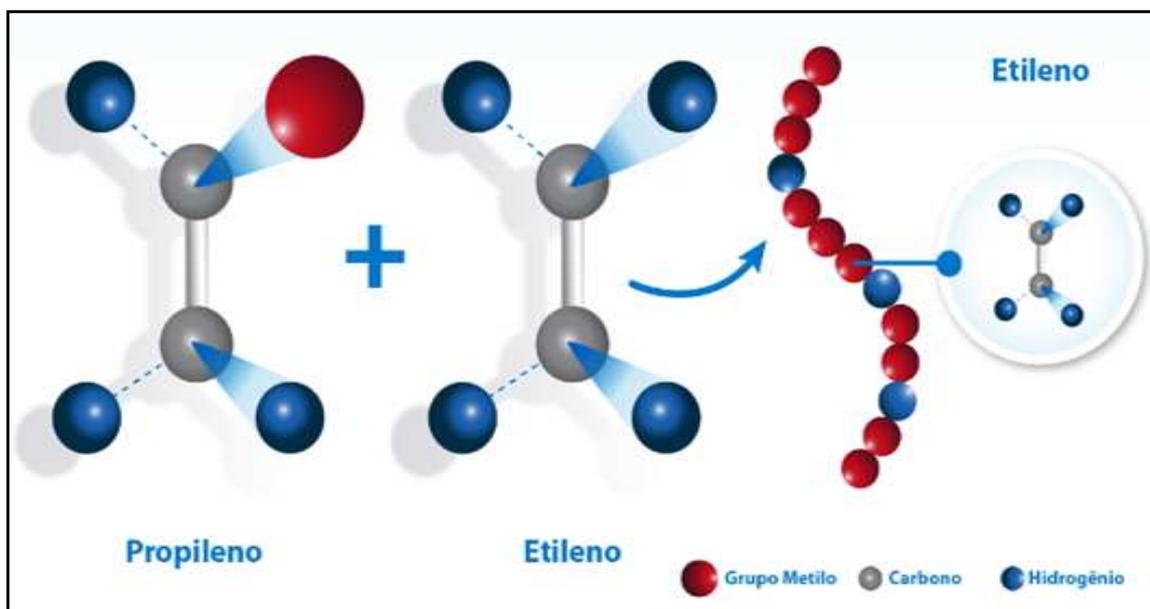
Fonte: Adaptado de [55]

Devido à facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas, o HPP possui um amplo mercado de aplicação na indústria de automóvel, móveis e embalagens. A baixa resistência ao impacto, principalmente à baixa temperatura, restringe bastante o uso do HPP em diversas aplicações que demandam esse tipo de propriedade. Em geral, a copolimerização de propileno com pequena proporção de etileno ou outras α -olefinas é uma forma eficaz de superar essa deficiência da tenacidade ao impacto. Muitos esforços foram feitos para melhorar a resistência ao impacto do HPP, como o surgimento dos copolímeros de propileno [30-36].

Os copolímeros de propileno são produzidos usando pelo menos dois reatores em série com catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta ou metallocênicos. O primeiro reator produz o homopolímero que em seguida é transferido para o reator de copolímero em que ambos os monômeros de etileno e propileno são alimentados para produzir o co-PP. O componente copolímero é amorfo ou tem uma cristalinidade muito baixa, estando disperso na fase polimérica. Mesmo que as duas fases sejam imiscíveis, a fase do copolímero dissipa a energia durante o impacto, aumentando consideravelmente a resistência ao impacto do PP [5,30-33].

O co-PP, também conhecido como copolímero randômico de polipropileno (PPR), é um tipo de copolímero de propileno e etileno obtido da copolimerização aleatória de PP com monômeros de butileno e hexeno. A fração mássica dos comonômeros é em torno de 1 a 7% que, dependendo do catalisador, processo de polimerização e tipo do comonômero, podem estar dispostas em linha ou de forma isolada na cadeia molecular principal [30,37,42]. O PPR possui uma estrutura amorfa-cristalina, sendo que a quantidade da fase cristalina determina a rigidez e resistência ao impacto e a fase amorfa determina as propriedades ópticas [38,41-42]. Devido à copolimerização, a cristalização de seqüências de propileno é rompida pelas unidades de etileno eventualmente incorporadas (Figura 5), o que leva a uma diminuição no total da cristalinidade, rigidez e ponto de fusão do PPR, tornando-o com propriedade de resistência ao impacto levemente superior a do HPP [30,39].

Figura 5 - Esquema da estrutura molecular do PPR



Fonte: Adaptado de [55]

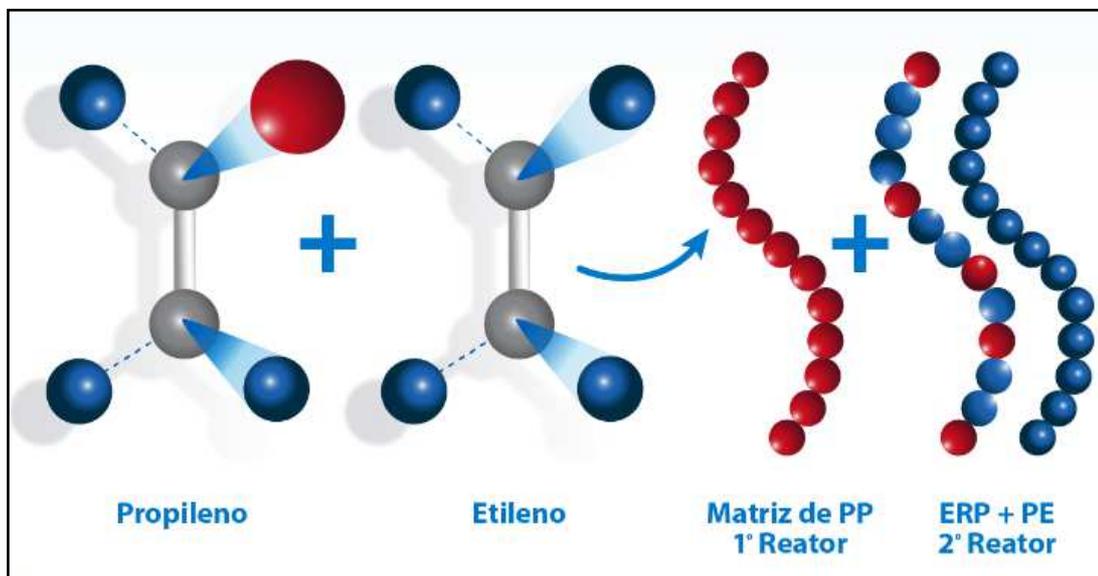
O PPR apresenta propriedades atraentes, como excelente estabilidade térmica, resistência ao envelhecimento e boas propriedades mecânicas, tornando-o adequado para sistemas de tubulação tanto para aplicações domésticas quanto industriais [39-41]. Devido à boa tenacidade, resistência moderada e boa transparência, o PPR é amplamente utilizado em peças de automóveis, embalagens hospitalares, embalagens para alimentos e outros usos industriais [37,41]. O PPR possui propriedades mecânicas e ópticas vantajosas a um baixo custo, quando comparado com materiais como: polietileno tereftalato (PET), poliamida (PA), polioximetileno (POM), policarbonato (PC), tornando-o um material versátil e competitivo, que apresenta uma boa relação custo/desempenho [38].

Constituindo uma importante classe de resinas poliméricas, o PPR possui uma ampla aplicação, entretanto, possui o uso limitado em aplicações que demandam baixas temperaturas (próximas de 0°C) devido a baixa tenacidade à fratura por estar próximo de sua temperatura de transição vítrea (T_g) [34,38,40-42]. Diversos estudos abordam esse tema, onde a adição de diferentes elastômeros ao PPR aumenta significativamente a tenacidade à fratura, porém o inconveniente é que a adição da maioria desses materiais prejudica propriedades mecânicas, como o módulo e a resistência à tração do material. Outro fator crítico é a interferência nas propriedades ópticas, que são muito importantes nas aplicações desse material [12,15-16,19,34,37-38,40]. Tem-se o desafio de encontrar modificadores de impacto que

possam ser adicionados ao PPR com objetivo de melhorar a sua tenacidade, sem prejudicar as propriedades óticas.

O copolímero de polipropileno de impacto (IPC), também chamado de polipropileno copolímero em bloco (PPB), é um dos polímeros heterofásicos comerciais que compreende o domínio de copolímero aleatório de propileno-etileno (EPR) na matriz do HPP (Figura 6). Essa combinação da rigidez do HPP altamente cristalino com a tenacidade da borracha EPR, proporciona ao IPC uma estabilidade nas suas propriedades de rigidez e tenacidade. A excelente resistência ao impacto do IPC ocorre devido ao tamanho e à distribuição das partículas elastoméricas que estão distribuídas na matriz de HPP cristalino [8,32-33].

Figura 6 - Esquema da estrutura molecular do IPC



Fonte: Adaptado de [55]

A excelente propriedade de impacto, principalmente a baixas temperaturas, faz com que o IPC seja útil em muitas aplicações comerciais. Eles são sintetizados em um processo de múltiplos estágios e as moléculas obtidas são muito complexas e incluem copolímeros de propileno e etileno amorfos e semicristalinos com diferentes distribuições de comprimento de monômero e massas molares [43-47]. Ao longo dos últimos anos, diversas pesquisas foram direcionadas ao entendimento da composição, morfologia, estrutura, comportamento de cristalização, propriedades mecânicas e comportamento reológico do IPC, estes apontam as excelentes propriedades, em especial a excelente tenacidade ao impacto, além de demonstrarem a complexidade da composição morfológica desse material [44-51].

O modo de fratura e o comportamento de deformação do IPC vêm sendo estudado principalmente sobre o conteúdo e composição da fase elastomérica. O conteúdo, o peso molecular e a estrutura exata de cada componente dependem de condições específicas de polimerização. A presença de núcleos rígidos nas partículas de borracha é a chave para o equilíbrio entre tenacidade e rigidez do IPC e o etileno contribui para o aumento da capacidade de absorver energia sem se romper [48-50].

O IPC tem como principal área de aplicação a indústria automotiva, onde condições rígidas de processamento e reciclagem são exigidas, fazendo com que o conhecimento da estrutura e propriedades seja muito importante. Por possuir excelente tenacidade e flexibilidade, quando comparado ao HPP, o IPC também é amplamente usado em indústrias de bens de consumo e em tubulações [48,51].

O PP é um polímero amplamente utilizado na injeção de peças para utilidades domésticas, sendo que esse setor representa o terceiro maior segmento, consumindo cerca de 10% do plástico no Brasil [3]. O processo de moldagem por injeção é um dos mais usados para o PP, representando 36% do uso de PP transformado no Brasil [3]. Diante da importância do PP para aplicações em utilidades domésticas, torna-se fundamental o entendimento das propriedades mecânicas e o modo como essas propriedades podem ser avaliadas.

A Tabela 1 mostra um comparativo entre as principais propriedades dos três tipos comerciais de PP de injeção (homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico), com aplicações e índice de fluidez semelhante, disponibilizados nas fichas técnicas do fabricante Braskem na indústria nacional [52]. Ao analisar as propriedades descritas nas fichas técnicas dos polímeros é possível fazer comparativos entre os materiais e, essa análise pode servir como base para a escolha do material mais apropriado para a aplicação demandada. No caso dos tipos de PP expostos na Tabela 1, se a aplicação requerida for um material com maior resistência ao impacto, o material mais indicado será o CP141 desde que a opacidade não seja um limitante na aplicação. Se a opacidade total não for desejada, a escolha seria o RP340S, pois possui maior resistência ao impacto e menor grau de opacidade do que o DP105A.

Tabela 1 - Propriedades típicas do PP

Propriedades típicas		Índice de fluidez (230°C / 2,16kg)	Densidade ¹	Resistência à tração no escoamento ¹	Alongamento no escoamento ¹	Resistência ao Impacto Izod a 23°C ¹	Opacidade ¹	Tipo de polipropileno	Principais aplicações recomendadas pelo fabricante
Método ASTM	D 1238	D 792	D 638	D 638	D 256	D 1003			
Unidade	g/10 min	g/cm ³	MPa	%	J/m	%			
Nome comercial	DP 105A	40	0,905	39	9	27	24	Homopolímero	Utilidades domésticas de parede fina; Injeção de ciclo rápido; embalagens transparentes para alimentos
	RP 340S	45	0,902	31	13	40	18	Copolímero randômico	Injeção de peças com alta transparência; parede fina; recipiente para refrigeração de alimentos
	CP141	43	0,900	26	5	95	-	Copolímero heterofásico	Utilidades domésticas; peças injetadas com parede fina e ciclos rápidos

¹ Amostra de teste preparada a partir de moldagem por injeção, de acordo com ASTM D 410

Fonte: Adaptado de [52]

Propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo de Young, alongação, resistência ao impacto e tenacidade, servem como base para escolher um material para determinada aplicação e também comparar o desempenho mecânico entre diferentes polímeros. Essas propriedades também possuem papel importante na caracterização de materiais que sofreram modificação do polímero base por meio de reforços, cargas, agentes tenacificantes, e outros aditivos [33-41]. Quanto às solicitações mecânicas, que sofrem os artigos moldados, o comportamento de tensão x deformação e a resistência às solicitações de impacto são os mais importantes a serem avaliadas [22,53].

Um dos ensaios mais usados para avaliar o comportamento de tensão x deformação de uma amostra é o ensaio de tração, que avalia e quantifica a resistência mecânica dos polímeros por meio de propriedades como: módulo de Young, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura e tenacidade [33-41]. Para a obtenção das amostras, o processo de injeção de corpos de prova é o mais usual [22,53]. O ensaio de tração fornece dados importantes que servem para identificar e diferenciar as propriedades mecânicas dos diferentes tipos de PP, polímeros modificados e também outros materiais [22,53].

O comportamento mecânico dos polímeros, de forma estática, pode ser visualizado de forma prática ao se observar as curvas de tensão x deformação das amostras ensaiadas. As tensões da curva são calculadas por meio da razão entre a força aplicada e a área da seção transversal do corpo de prova ensaiado. O módulo de Young ou de elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, sendo que quanto menor for o módulo, menor será a rigidez do material. As deformações na ruptura e no escoamento definem o potencial de escoamento das moléculas poliméricas ao longo do estiramento. A tenacidade do material pode ser obtida por meio da integração da área sob a curva tensão x deformação até o ponto de ruptura, e representa a capacidade de deformação do material durante uma solitação mecânica [22,53].

O ensaio de resistência ao impacto é importante para avaliar o comportamento dos polímeros quanto às solitações dinâmicas de impacto, provocadas por choques mecânicos, como quedas e batidas. A habilidade de um material suportar demandas de impacto pode decidir sobre o sucesso ou fracasso de sua aplicação. O principal parâmetro que quantifica a resistência ao impacto é a energia de impacto, sendo usualmente medida por meio do ensaio de impacto do tipo IZOD ou CHARPY. Os corpos de prova usados no ensaio de impacto devem conter um entalhe sempre que for necessário observar a propagação de trincas ou de defeitos. Os entalhes devem seguir os padrões especificados nas normas, a fim de confiar uma reprodutibilidade no ensaio entre amostras [22,53].

Apesar da importância, a resistência ao impacto é uma das propriedades menos confiáveis em um processo de caracterização de materiais, pois os ensaios de impacto utilizados dependem de vários parâmetros, que nem sempre podem ser controlados ao mesmo tempo. Além disso, a resistência ao impacto obtida por meio desse tipo de ensaio não é uma propriedade intrínseca do material, tornando difícil especificar um valor de referência para essa propriedade em diferentes materiais poliméricos [22,53].

O comportamento do PP perante as solitações mecânicas é diretamente afetado por características estruturais como estrutura química, cristalinidade e massa molecular. Além disso, a presença de plastificantes e a adição de aditivos para reforço, ou tenacificação, também possuem um papel importante no comportamento mecânico do polipropileno e outros polímeros [22].

O aumento do grau de cristalinidade de um polímero ocasiona o aumento do módulo elástico, da resistência ao escoamento e da dureza. O módulo elástico do PP aumenta linearmente com a densidade. Variações no método de resfriamento ou de tratamento térmico que de alguma forma proporcionem um aumento na densidade e cristalinidade do material, acarretarão no acréscimo no módulo e na rigidez do polímero [22].

A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) fornecem informações importantes sobre a influência da estrutura química no comportamento mecânico dos materiais. Temperaturas abaixo da T_g do material tornam o polímero frágil, ao passo que polímeros amorfos submetidos a temperaturas entre a sua T_g e (T_f) são dúcteis [22].

De uma forma geral, o aumento da massa molecular de um polímero aumenta a sua T_g . Propriedades como resistência na ruptura, deformação na ruptura e resistência ao impacto são diretamente afetadas pela massa molecular do polímero. O aumento da massa molecular ocasiona um aumento do número de moléculas entre os cristalitos, que provoca um aumento de flexibilidade e tenacidade do polímero. No PP, a dureza e tensão no escoamento aumentam linearmente com o aumento do grau de cristalinidade, mas não sofrem interferência pela variação da massa molecular. O aumento da massa molecular aumenta a deformação na ruptura e a resistência ao impacto no PP [22].

A adição de fibras em polímeros é muito usada com o objetivo de melhorar o seu desempenho mecânico em aplicações onde o polímero puro apresenta risco de falha. Considerando uma uniformidade na distribuição dos esforços e tensões em todos os pontos da matriz polimérica, a presença de uma segunda fase dispersa nessa matriz também estará submetida a esses esforços. Se o módulo de elasticidade dessa segunda fase for maior que o da matriz, o resultado tende ao aumento no módulo de elasticidade e na resistência ao escoamento e ruptura do conjunto [22].

O uso de elastômeros formando uma segunda fase dispersa na matriz é muito comum quando se deseja tenacificar um polímero frágil. O grau de tenacificação de uma blenda de PP pode ser definido pelas características estruturais do elastômero e pelas características morfológicas da blenda. Essa adição de elastômero pode ser

feita no reator de polimerização, no polímero já pronto por meio da extrusão reativa, ou ainda, mais usualmente por meio de blendas em mistura física [22].

3.4 BLENIDAS

Vários polímeros apresentam um comportamento frágil, com baixa resistência ao impacto, que acaba limitando sua aplicação para determinados produtos. Geralmente, uma alternativa economicamente viável é a modificação das propriedades do material por meio de blendas com agentes tenacificantes, que possam trazer melhorias na resistência ao impacto [27-28].

As blendas poliméricas são compostas pela mistura física de dois ou mais materiais, visando obter um material com propriedades diferentes das encontradas no material puro. Em escala microscópica, as blendas podem ser miscíveis, onde apresentam uma única fase, ou imiscíveis, quando apresentam duas ou mais fases [27,29].

A capacidade de combinar diferentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas a um baixo custo, possibilidade de reciclagem e ainda, ajuste de composição na própria mistura, são algumas das vantagens apresentadas pelo uso das blendas. Todas essas possibilidades fazem com que a cada ano aumente o número de estudos nessa área [11-12,27]. As blendas podem ser obtidas de três formas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica fundida [27].

Geralmente desenvolvidos em laboratório, por apresentar baixa produtividade, o processo de produção das blendas por solução envolve a dissolução dos polímeros em solvente e evaporação do solvente para obtenção do filme [27].

As blendas do tipo IPN são obtidas por mistura de polímeros, onde estão na forma de reticulados que interagem entre si sem uma reação química, e formam um único reticulado. Essas blendas são usadas para melhorar a interação entre fases, além de aprimorar a compatibilidade das blendas por solução e as obtidas por mistura mecânica [27,54].

Blendas obtidas pelo processo de mistura mecânica consistem em uma mistura física dos diferentes polímeros e é realizada em misturadores apropriados, com os materiais em formato de grânulos. Essas blendas podem ser processadas por diferentes processos de fabricação, dentre eles o de extrusão e injeção. Durante o

processamento, essa mistura de material funde dentro do cilindro de plastificação, ocorrendo uma completa homogeneização do material [11-12,27].

3.4.1 Miscibilidade das blendas

Em relação à homogeneidade dos componentes em nível molecular as blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Blendas miscíveis geralmente apresentam propriedades mecânicas superiores às de seus componentes isolados. Já os materiais provenientes das blendas com baixa miscibilidade, apresentam fases separadas e suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase [27,54].

Devido a razões termodinâmicas, boa parte das blendas poliméricas é imiscível, podendo ainda apresentar incompatibilidade e baixa adesão entre a matriz e a fase dispersa. Com o uso de agente compatibilizante adequado e uma boa dispersão a adesão das fases pode ser alcançada. Geralmente, o agente compatibilizante usado é um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface da blenda e reduz a tensão interfacial. Este tipo de blenda apresenta uma relação do número de fases com o número de seus componentes e apresentam valores de Tg semelhantes à de seus polímeros base [27,29].

As blendas miscíveis possuem fase única, onde os componentes encontram-se totalmente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, situado entre os valores de Tg dos polímeros individuais. Nessas blendas, a dispersão dos componentes está disposta ao acaso e as interações intermoleculares ocorrem entre os dois componentes da blenda [27,54].

A miscibilidade é uma característica termodinâmica e remete à solubilidade. Seguindo os princípios gerais da termodinâmica, para que ocorra um sistema estável, este deve vir acompanhado de uma diminuição da energia livre de Gibbs da mistura. A Equação 1, também conhecida como equação da energia livre de Gibbs, baseia os aspectos de miscibilidade de um sistema polimérico [27,29,54].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

Onde:

ΔG_m = Energia livre de Gibbs

ΔH_m = Variação da entalpia de mistura

T = temperatura absoluta do sistema

ΔS_m = Variação da entropia de mistura

A termodinâmica estatística utiliza um modelo de rede tridimensional, no qual cada sítio é ocupado por um segmento de cadeia do polímero, que possibilita o cálculo das contribuições da entalpia e da entropia de mistura para a energia livre de Gibbs. A energia de Gibbs é afetada pela composição e pela temperatura do sistema. Para que a miscibilidade ocorra, o valor dessa energia tem que ser menor do que zero ($\Delta G_m < 0$) e ainda, satisfazer a condição abaixo (2), que assegura a estabilidade contra a imiscibilidade das fases [27,29,54].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Onde:

Φ_i = fração de volume de cada componente

∂ = Notação de derivada parcial

T = Temperatura

p = Pressão

Em uma mistura há sempre a tendência de aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Além disso, o fator entrópico pode tender a zero à medida que aumenta a massa molar dos polímeros devido à diminuição do grau de liberdade das moléculas. O fato de a maioria dos pares poliméricos de alta massa molar não formar sistemas miscíveis deve-se à pequena variação de entropia. Essa entropia pode ser expressa na Equação 3 [27,29,54].

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\Phi_1}{X_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{X_2} \right) \ln \Phi_2 \right] \quad (3)$$

Onde:

ΔS_m = Variação da entropia de mistura

R = Constante dos gases

V = Volume da blenda

V_R = Volume de referência (volume molar da menor unidade repetitiva)

Φ_1 e Φ_2 = Fração volumétrica dos polímeros 1 e 2

X_1 e X_2 = Grau de polimerização dos polímeros 1 e 2

A espontaneidade do processo de mistura é determinada pelo fator entálpico (ΔH_m). Matematicamente falando, para que a condição $\Delta G_m < 0$ seja atendida, a entalpia da mistura deve ser negativa, $\Delta H_m < 0$. O valor de ΔH_m será negativo apenas na condição de haver interações específicas entre os dois polímeros da mistura. O valor da variação da entalpia de mistura pode ser expresso como um parâmetro de interação adimensional por segmentos de polímero, X_{ij} , de acordo com a Equação de Van Laar (4), conforme abaixo:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) X_{ij} \Phi_i \Phi_j \quad (4)$$

Onde:

ΔH_m = Variação da entalpia de mistura

R = Constante dos gases

T = Temperatura

V = Volume da blenda

V_R = Volume de referência (volume molar da menor unidade repetitiva)

X_{ij} = Graus de polimerização dos polímeros envolvidos

Φ_1 e Φ_2 = Fração volumétrica

Dessa forma, a Equação da energia livre de Gibbs (5) pode ser escrita conforme abaixo:

$$\Delta G_m = \left(\frac{RTV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\Phi_1}{X_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{X_2} \right) \ln \Phi_2 + X_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right] \quad (5)$$

Onde X_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins que corresponde a mistura dos polímeros 1 e 2.

Se considerarmos que os graus de polimerização X_1 e X_2 descritos no denominador da Equação (5) são grandes, o valor da entropia da mistura será pequeno e, portanto, para $\Delta G_m < 0$, é preciso que a entalpia da mistura seja menor do que zero ou tenha um valor positivo muito pequeno. Isso implica na necessidade de interações intermoleculares favoráveis entre os componentes, tais como forças dipolares, ligações hidrogênio, etc. A equação da energia de Gibbs também mostra que aumento na massa molar direciona o sistema para maior imiscibilidade. Isso acontece porque, quanto maior o número de extremos, maiores são as possibilidades de conformação, aumentando a entropia da configuração, o que favorece a miscibilidade da mistura [27,29,54]. O grau de miscibilidade entre as fases de uma blenda polimérica pode ser avaliado de forma indireta a partir da determinação da temperatura de transição vítrea [35-36,54].

Quando os componentes de uma blenda forem imiscíveis ou incompatíveis, com adesão interfacial fraca, a blenda irá apresentar comportamento frágil. Nesses casos, se faz necessário a modificação do componente disperso ou a adição de um terceiro componente na mistura que promova a compatibilidade entre as duas fases [14,27,54].

3.4.2 Compatibilidade de blendas poliméricas

Os agentes tenacificantes utilizados como modificadores de impacto podem apresentar baixa miscibilidade com a matriz polimérica e também podem ser incompatíveis com as mesmas. Devido a esse fato, vários estudos apontam a incorporação de agentes compatibilizantes, que possibilitam a interação entre as fases da blenda. Essa compatibilização entre as fases da blenda visa à obtenção de melhores propriedades mecânicas, quando comparadas com as blendas que não utilizam agentes compatibilizantes. Um agente compatibilizante adequado pode reduzir a energia interfacial entre as fases, permitir uma melhor dispersão da mistura e melhorar o nível de adesão entre as fases [9-10,27].

Quando a compatibilização entre as fases de uma blenda não é alcançada de forma espontânea, os métodos de compatibilização física e química podem ser usados para obter a compatibilidade entre os componentes da blenda. A compatibilidade de uma blenda polimérica pode ser obtida por meio da funcionalização do polímero, através de grupamentos funcionais da cadeia via

reações químicas. Outra forma é pela adição de agentes compatibilizantes, geralmente copolímeros em bloco ou grafitizado, que promovem a compatibilização e uma regularidade de tamanho da fase dispersa. O uso de agente compatibilizante provoca uma alteração química na interação entre os componentes da blenda, levando à redução do tamanho dos domínios da fase dispersa e uma maior homogeneidade dos materiais na matriz [9,29,54].

Uma das formas de se obter a compatibilidade de blendas é pela adição de copolímeros em bloco ou enxertado. Eles alteram a interface entre os componentes da mistura e estabilizam a sua morfologia. Outra forma de obter a compatibilização de blendas é por meio da extrusão reativa dos componentes em extrusora apropriada, onde ocorre a formação *ex situ* do copolímero em bloco ou enxertado na interface, durante a fusão e mistura dos componentes no processo de extrusão [14,54].

Durante a extrusão reativa, por meio do cisalhamento ocorre a quebra de cadeia e a formação de grupos reativos nos dois polímeros. Eles reagem entre si e como resultado obtém-se um copolímero com melhores propriedades mecânicas. Este método permite produção contínua e flexibilidade na escolha dos componentes da blenda, além de gerar uma estabilização da interface entre os componentes [27,54].

A resistência da interface é dada pelas interações intermoleculares dos componentes do sistema. É fundamental que o agente compatibilizante apresente uma estrutura miscível com pelo menos um dos componentes e que possa reagir com os grupos terminais dos mesmos. Dessa forma o agente irá atuar na interface entre dois polímeros, promovendo a adesão por meio da diminuição da tensão interfacial que existe entre os componentes da blenda. Sendo assim, deve-se buscar um agente compatibilizante apropriado para cada tipo de polímero, de forma que estes possuam grupos que possam fazer ligações com os grupos funcionais dos componentes da blenda [27,54].

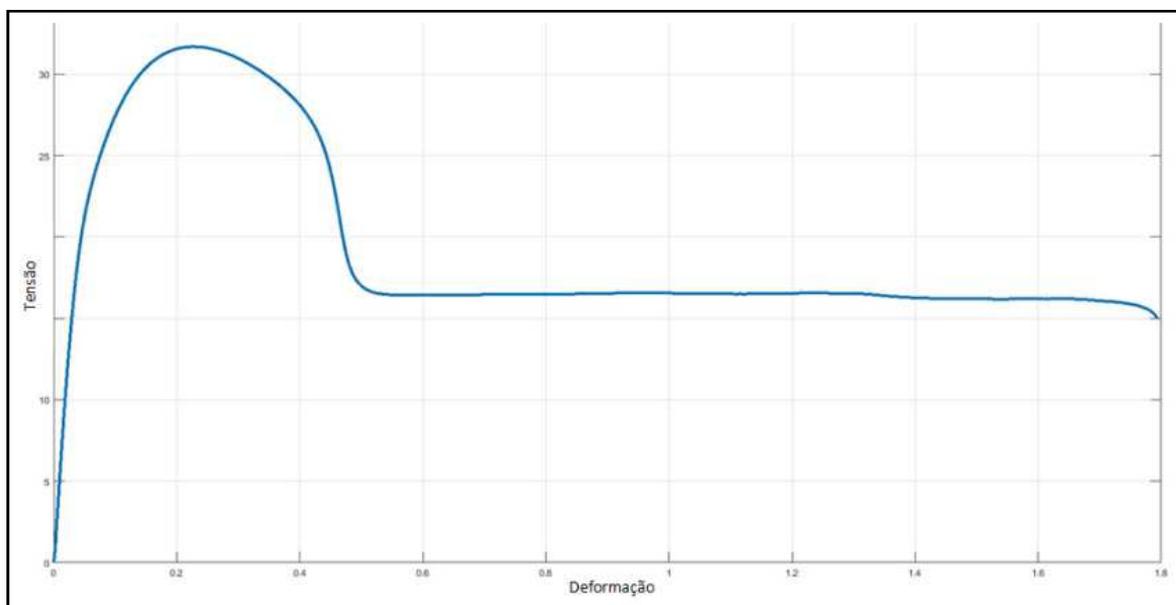
3.5 TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

A resistência ao impacto é uma das limitações encontradas no PPR, sendo uma das propriedades mecânicas mais críticas em aplicações que demandam esse tipo de esforço. Para melhorar essa propriedade, diversos estudos mostram que a

adição de agentes tenacificantes em mistura física, aumenta a tenacidade do material reduzindo a fragilidade [34-36].

A capacidade que um material possui de absorver energia sob deformação durante uma solitação mecânica é chamada de tenacidade. Esta propriedade é quantificada por meio da energia necessária para romper um material e pode ser medida pela obtenção da área total sob a curva de tensão x deformação [27,53]. A Figura 7 apresenta uma curva tensão x deformação obtida no ensaio de tração do PPR [86]. A área sob a curva azul do gráfico indica a tenacidade do material ensaiado.

Figura 7 - Curva tensão x deformação do PPR obtida no ensaio de tração



Fonte: Adaptado de [86]

A incorporação de agentes tenacificantes (AGt) aos polímeros se dá geralmente pelos métodos de adição de partículas de borracha por meio de mistura mecânica ou por polimerização da matriz com adição do componente elastomérico, onde se obtém um copolímero por enxertia (*grafting*) [17,22,27-28].

Comumente dá-se o nome de tenacificação ao método usado para diminuir a fragilidade de polímeros. Um dos grandes desafios da tenacificação de polímeros é melhorar a tenacidade do material sem prejudicar as demais propriedades intrínsecas do material base (resistência à tração, módulo de Young, viscosidade e propriedades ópticas). Com isso, busca-se sempre o equilíbrio entre a rigidez e melhoria de resistência ao impacto do material modificado [10-12,27].

O desempenho mecânico de um polímero tenacificado por meio da adição de agentes tenacificantes está diretamente relacionado com a sua morfologia. A eficiência do agente tenacificante está relacionada com aspectos como: tamanho da partícula do AGt, concentração em massa, grau de adesão entre as fases, capacidade e alteração da Tg da mistura, formação de uma segunda fase dispersa na matriz [28,54].

Em geral, os agentes tenacificantes são borrachas com uma baixa miscibilidade com o polímero da matriz, resultando em uma matriz vítrea com partículas dispersas de borracha. A baixa miscibilidade da mistura propicia uma separação de fases tornando a tenacificação mais eficiente. A função das partículas do AGt é promover e controlar a deformação da matriz, oferecendo um grande número de concentradores de tensão que absorvem a energia de impacto [9-10,28,53-54].

Os mecanismos de deformação e absorção de energia em sistemas tenacificados dependem de características morfológicas da matriz e da fase dispersa, sendo objeto de diversos estudos nos últimos anos [40,54,81-82].

3.5.1 Mecanismos de tenacificação

Para que um material apresente comportamento dúctil é necessário que ocorra uma grande deformação antes de sua fratura. Os polímeros semicristalinos ou vítreos possuem baixa mobilidade molecular, o que dificulta os mecanismos de deformação, que são os responsáveis pela dissipação de energia recebida durante uma sollicitação mecânica. Os materiais possuem falhas internas como vazios e inclusões, que atuam como concentradores de tensão, fazendo com que as trincas se propaguem rapidamente colapsando o material. Com a adição de agentes tenacificantes, criam-se mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia de tensão ao longo da estrutura do material, reduzindo o impacto e a propagação de trincas catastróficas [28-29,54].

Características da mistura como: morfologia resultante, adesão e tensão interfacial das partículas na matriz, tamanho e dispersão das partículas, concentração e compatibilidade do agente tenacificante, são pontos fundamentais para que ocorram os mecanismos de deformação em sistemas tenacificados. Essas características irão impactar nas propriedades mecânicas da mistura [28,54].

A adição de agente tenacificante como fase em uma matriz polimérica possibilita que o material, quando submetido a uma solicitação mecânica esteja sujeito à mecanismos de deformação. O microfibrilamento, a cavitação e o escoamento por cisalhamento, são mecanismos de deformação que absorvem energia, aumentando a tenacidade à fratura do material [9,27-29,54].

3.5.1.1 *Mecanismo de microfibrilamento (crazing)*

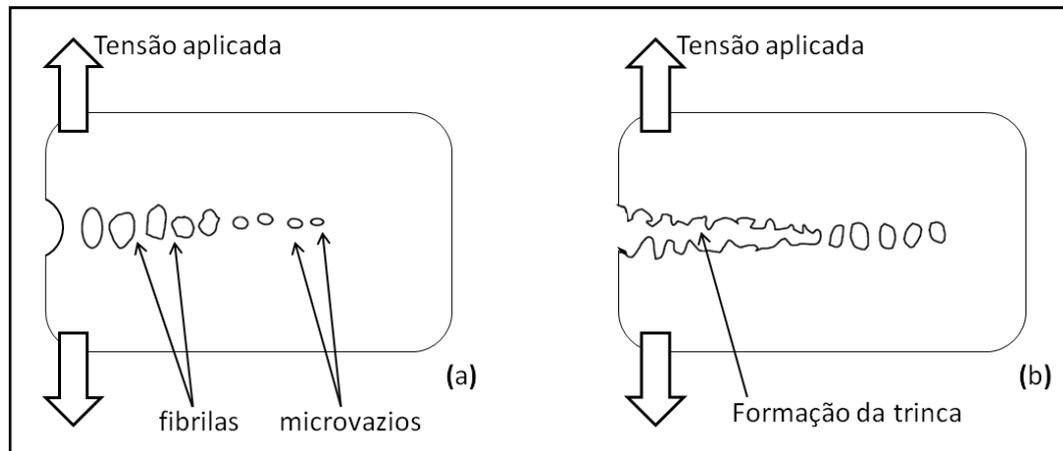
O mecanismo de microfibrilamento se caracteriza pela formação de microfissuras (regiões onde ocorre a interação entre os vazios e as fibrilas). Essas estruturas atuam na sustentação de tensões a que o material é submetido [10,27-28].

Um polímero frágil quando submetido a deformação, sofre a formação de microfissuras no plano perpendicular à tensão aplicada, produzindo uma trinca inicial oriunda de defeitos internos ou de superfície. Parte dessas microfissuras é constituída de vazios chamados de microfibrilações, e outra parte é constituída de polímero altamente orientado (fibrilas) [9,27-29].

O processo de microfibrilamento envolve três etapas básicas: (1) deformação plástica por cisalhamento da vizinhança do defeito concentrador de tensão, levando a um aumento nas tensões laterais; (2) nucleação de vazios, aliviando as tensões tri-axiais; (3) crescimento do vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos nas vizinhanças do vazio [28-29]. Fatores como: trabalho plástico de formação da microfibrilação, trabalho viscoelástico de sua extensão, energia superficial das microfibrilações criadas e a quebra das ligações químicas e das fibrilas contribuem para a energia de fratura do material [28-29].

No processo de microfibrilamento ocorre a dilatação do material, devido à presença de vazios na estrutura. As microfibrilações se propagam de forma perpendicular ao plano da tensão aplicada, produzindo uma trinca inicial que, se houver a conexão dos microvazios, dá início a uma trinca verdadeira, ocasionando a fratura do material. Quando os microvazios são estabilizados pelas fibrilas do material, ocorre a estabilização da trinca, sustentando as tensões aplicadas [9,28-29]. A Figura 8 mostra de forma esquemática a formação de uma trinca a partir de microvazios formados sob tensão.

Figura 8 - Representação esquemática: (b) formação de trinca a partir dos (a) microvazios e fibrilas

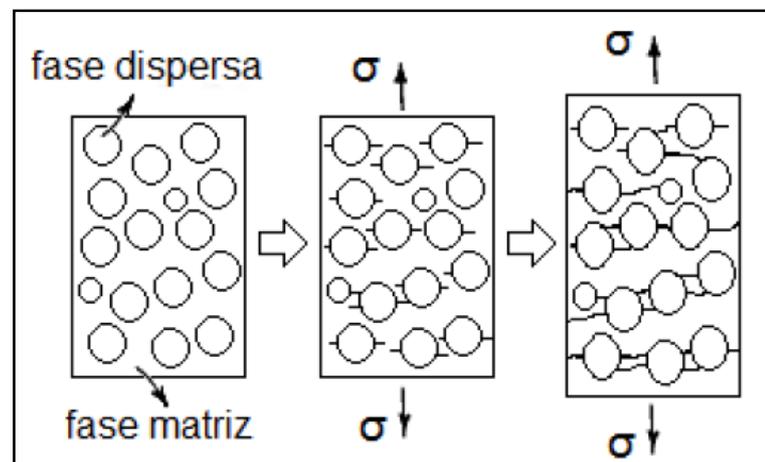


Fonte: Adaptado de [28]

O mecanismo de deformação por microfibrilamento em polímeros frágeis não contribui de forma eficiente para aumentar a tenacidade, uma vez que a concentração de tensões na região das microfibrilações provoca a ruptura das fibrilas formando as trincas que fragilizam o produto [28,54].

A adição de partículas de borracha a um polímero frágil induz o mecanismo de microfibrilamento no material, ocorrendo no entorno dos domínios das partículas. Este mecanismo apresenta a vantagem da distribuição de tensões, possibilitando uma dissipação da energia aplicada, antes da propagação de trincas maiores. O crescimento da fissura é interrompido e reiniciado sempre que encontra outra partícula de borracha [9,27-29,54]. A Figura 9 exemplifica de forma esquemática a ocorrência do mecanismo de microfibrilamento em uma matriz com partículas de borracha.

Figura 9 - Ilustração esquemática da ocorrência de microfibrilações



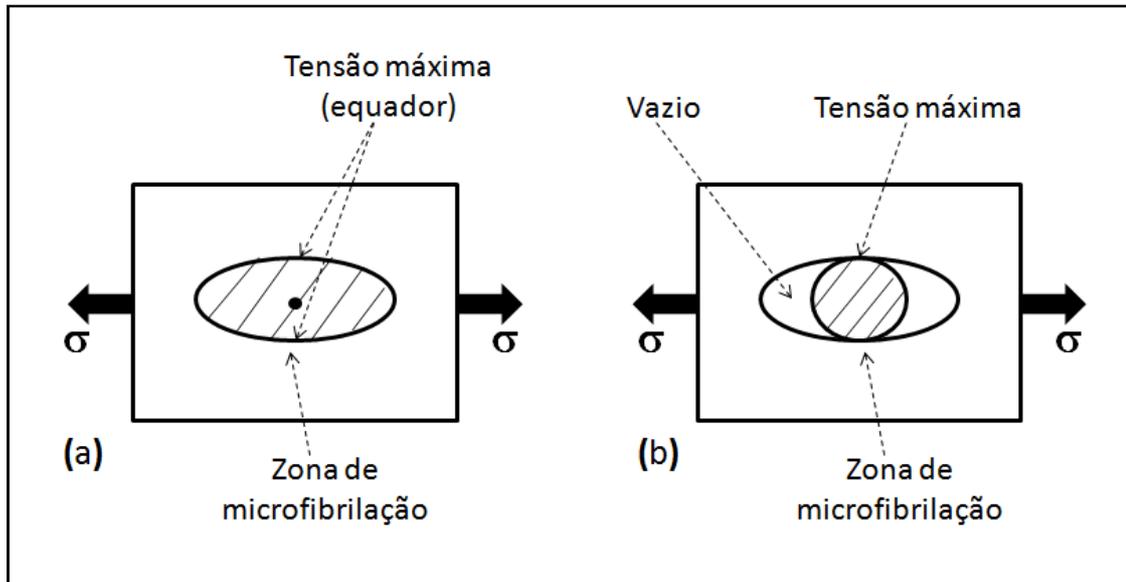
Fonte: Adaptado de [29]

As microfibrilações surgem a partir das partículas de borracha dispersas, sendo uma condição essencial para a tenacificação dos polímeros. É muito importante que exista uma boa adesão entre as fases da mistura, dificultando a formação de trincas entre a matriz e fase dispersa. A concentração e o tamanho das partículas de borracha dispersas na matriz também são fatores importantes na tenacificação do material. Elas permitem uma maior concentração de tensão, tornando as microfibrilas mais estáveis, absorvendo grandes quantidades de energia antes de se romper [10,27-29].

Partículas menores apresentam uma melhor distribuição de tensões aumentando a área superficial das fissuras. Em contrapartida, partículas menores promovem uma redução entre as microfibrilações, podendo potencializar as trincas com mais facilidade. Desta forma, existe um tamanho de partícula ideal a fim de se obter o melhor desempenho na tenacificação por meio do mecanismo de microfibrilamento. O tamanho de partícula ideal deve variar entre 0,1 a 1 μ m, dependendo do tipo da matriz e em função da densidade de emaranhados do polímero [28].

A tenacificação de polímeros frágeis pelo mecanismo de microfibrilamento também pode ocorrer pela adição de partículas rígidas como as cargas, mas o efeito é muito menor do que pela adição de partículas de borracha. O módulo elástico da carga é maior do que o da matriz, fazendo com que ocorra uma diferença de deformação entre a matriz e a carga. Essa diferença no módulo gera vazios na interface matriz-carga que potencializam a fragilização da mistura. No caso da adição de borrachas, a interface entre a matriz e a partícula é mais eficaz, pois não ocorre a formação de vazios, ocorrendo apenas a formação das microfibrilações [28,81-82]. A Figura 10 representa de forma esquemática o efeito da adição da borracha (10a) e da adição de carga rígida (10b) de um polímero frágil submetido a um esforço de tração.

Figura 10 - Representação esquemática do efeito da adição de borracha (a) e de carga rígida (b) durante a aplicação de esforço de tração



Fonte: Adaptado de [28]

De uma forma geral, o mecanismo de microfibrilamento em sistemas tenacificados com borracha, ocorre num plano perpendicular à tensão aplicada e começa na interface borracha-matriz. O sistema quando submetido a uma tensão consideravelmente alta, rompe a estrutura fibrilar e forma uma trinca que pode ou não se propagar quando atingir um tamanho crítico. No estágio inicial da trinca surge o microfibrilamento e as partículas de borracha atuam absorvendo e distribuindo tensão, retardando a fratura [9,27-29,54].

3.5.1.2 Mecanismo de cisalhamento (*shear yielding*)

O processo de deformação por cisalhamento possibilita a dissipação de tensão por meio de fluxo localizado, evitando a formação de trincas. No escoamento por cisalhamento não ocorre variação da densidade durante a deformação. A deformação ocorre nos casos em que a tensão necessária para formar as microfibrilações é maior do que a tensão de escoamento do material. Se o valor destas duas tensões for semelhante, então ocorre a deformação do material pelos dois mecanismos [9,28-29,54].

A adição de agentes tenacificantes em polímeros frágeis aumenta o número de zonas de escoamento, potencializando a energia de fratura quando comparado com o material não tenacificado. Este mecanismo de deformação dissipa a energia

aplicada sem provocar fissuras e é menos danoso para o material do que o microfibrilamento [28].

É comum observar o embranquecimento de polímeros deformados pelo mecanismo de cisalhamento, fato atribuído à cavitação (descolagem) das partículas de borracha, que criam vazios antes do escoamento por cisalhamento. A cavitação das partículas de borracha é um meio secundário de absorção de energia, sendo sua ocorrência um fator essencial na deformação por cisalhamento. O tamanho da partícula afeta diretamente o mecanismo de cisalhamento e a tenacidade obtida. Existe um tamanho crítico de partícula acima do qual o material apresenta comportamento frágil, estando relacionado com a concentração e tipo de agente tenacificante [10,28-29].

Muitas vezes o material se deforma por uma combinação dos mecanismos de microfibrilamento e cisalhamento. Nos casos onde essa combinação ocorre, as bandas de cisalhamento representam barreiras para a propagação de microfibrilações e ocorrência das trincas catastróficas, reduzindo a velocidade da propagação das microfissuras [28].

Também pode ocorrer a interação entre uma microfibrilação e uma banda de cisalhamento pré-existente, onde a microfibrilação continua seu crescimento no interior da banda de cisalhamento ou pode retornar à matriz não deformada. Na ocorrência dos dois mecanismos, ocorre uma sinergia e se obtém uma elevada tenacidade. O sistema predominante de tenacificação dependerá do mecanismo de deformação do polímero base e de variáveis como o tamanho da partícula, dispersão e condições de uso. Polímeros como o polipropileno e a poliamida, exibem o mecanismo de escoamento por cisalhamento [9,28-29].

O mecanismo de escoamento por cisalhamento em sistemas tenacificados, de uma maneira geral, ocorre a partir da interface entre a matriz e a partícula de borracha, formando regiões planas e finas de elevada deformação por cisalhamento, chamadas de bandas de cisalhamento. As bandas de cisalhamento são iniciadas devido à concentração de tensão, imperfeições internas ou de superfície. Por isso, a concentração de tensão originada pelas partículas de borracha é necessária para que sejam iniciadas as bandas de cisalhamento e as microtrincas. O cisalhamento pode ser localizado, dentro de microbandas claramente definidas, que é o caso do

mecanismo de tenacificação por elastômeros, ou pode ocorrer em toda a região tensionada [22,27,54].

3.5.1.3 Resistência ao tensofissuramento (*Stress cracking*)

Environmental stress cracking (ESC) ou tensofissuramento é uma falha de natureza frágil que ocorre freqüentemente em materiais poliméricos que estão sujeitos a tensões e contato com um fluido agressivo, simultaneamente [83]. A ação conjunta da tensão com o agente agressivo pode provocar a ruptura frágil e repentina do produto. A ocorrência de falha depende das características do material, da exposição ao meio agressivo e do tipo de tensão [84].

Polímeros como o polietileno, poliéster e PVC estão sujeitos ao fenômeno de ESC. Dentre os polímeros poliolefínicos, o polipropileno é menos sensível a esse fenômeno quando comparado ao polietileno. O limite de deformação que ativa o fenômeno no PP ainda não é bem conhecido. Os demais termoplásticos, como o PVC, a poliamida e o poliéster, apresentam menor susceptibilidade ao ESC que os polímeros poliolefínicos, mas também podem estar sujeitos ao fenômeno [83-85].

Para prever a ocorrência de ESC, é importante conhecer quais agentes podem ser prejudiciais ao polímero utilizado. Normalmente, o agente agressivo é um fluido que apresenta uma interação intermediária com o polímero [83-85]. O polipropileno é um polímero muito aplicado em utilidades domésticas e que poderá estar sujeito a solicitações mecânicas simultaneamente com agentes químicos de limpeza. O IGEPAL pode ser usado como o agente agressivo em ensaios de resistência ao *stress cracking*, simulando o contato do polímero com produtos químicos de limpeza. O IGEPAL CO 630, Nonilfenoletoxilado ramificado, é um surfactante não-iônico que é amplamente utilizado como umectante em formulações para: limpadores de superfícies, detergentes para roupas, desinfetantes e produtos de limpeza diversos [56].

3.5.2 Opções para aumento da tenacidade do PP

A busca pelo aumento da tenacidade do PP vem sendo objeto de vários estudos de tenacificação com diferentes tipos de materiais ao longo dos anos. As misturas de PP com elastômeros, de uma forma geral, são as mais pesquisadas,

mas existem diversos estudos que abordam outros tipos de agentes tenacificantes [14,18,40-41]. Os agentes tenacificantes geralmente são elastômeros e apresentam uma baixa miscibilidade com o polímero da matriz, dando à blenda um aspecto de uma matriz vítrea com partículas dispersas de borracha [9-16].

Os requisitos básicos para melhorar a resistência ao impacto de polímeros frágeis surgiram com o estudo e desenvolvimento do poliestireno de alto impacto. Este, formado pela polimerização do estireno na presença de polibutadieno solúvel no monômero, onde foi constatado que partículas de aproximadamente 1 μ m de diâmetro fornecem uma boa adesão à matriz [8,22].

Os estudos da eficiência da tenacificação abordam uma série de variáveis como: tipo específico do agente tenacificante usado na mistura, fração volumétrica da mistura, tamanho médio e distribuição das partículas do domínio, temperatura de transição vítrea da mistura, nível de adesão entre a matriz e a fase dispersa, dentre outros [68,70,73,77,79,81].

Os materiais elastoméricos mais comumente adicionados ao PP para aumento de tenacidade são o SEBS [11-12,15-16,37], EPDM [13,16], SBS [9,12,15-16] e OBC [34-36]. Mais recentemente estudos apontam o uso de copolímeros de propileno-etileno denominados EPR [16,20,31,76,82] obtidos com a tecnologia de catalizadores metalocênicos.

4 EXPERIMENTAL

A seqüência de atividades que foram realizadas para a obtenção das informações e resultados será detalhada nesse capítulo.

Inicialmente, são apresentadas informações sobre os materiais utilizados na pesquisa, bem como a composição das misturas com as proporções mássicas. Logo após, é apresentado o método usado para a obtenção dos corpos de prova, seguido da caracterização por meio dos ensaios e por fim a forma como os dados foram tratados para a análise dos resultados.

4.1 MATERIAIS

O polipropileno usado como matriz no experimento foi o copolímero randômico de polipropileno (PPr) (Braskem, IF 87 g/10 min, densidade 0,902 g/cm³) [7]. O agente tenacificante usado neste estudo foi o copolímero de propileno-etileno (AGt) (ExxonMobil, IF 20 g/10 min, densidade 0,862 g/cm³) [21]. Os dois materiais são produtos comerciais disponibilizados em formato de grânulos, apresentando dimensões e formatos semelhantes, que propiciam uma boa homogeneidade na mistura física.

4.2 METODOLOGIA

Para uma maior compreensão da metodologia, a Figura 11 mostra um diagrama exemplificando as etapas do processo.

Figura 11 - Diagrama da metodologia aplicada no trabalho



Fonte: Autor

4.2.1 Formulações

Para composição das amostras realizou-se a mistura física de PPr com o AGt nas proporções mássicas conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Proporções mássicas das misturas

Materiais	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 5	Amostra 10
PPr	100	99	97	95	90
AGt	0	1	3	5	10

Para garantir uma maior homogeneidade nas misturas, cada amostra totalizou 25 kg de material, onde cada proporção foi pesada em balança com precisão de duas casas decimais. As misturas físicas com os dois materiais foram realizadas em misturador para polímeros sólidos, a 80 rpm durante 2 minutos, conforme modelo exemplificado na Figura 12. Posteriormente, as misturas foram retiradas do

equipamento e embaladas em sacos plásticos. Cada embalagem foi identificada com os códigos das amostras.

Figura 12 – Fotografia do misturador de polímeros sólidos utilizado



Fonte: Autor

4.2.2 Preparação dos corpos de prova

Optou-se por injetar diretamente as misturas físicas das diferentes amostras, devido à regularidade da forma física dos componentes da mistura. A mistura física de grãos já é uma prática difundida nas indústrias de transformação de termoplásticos, onde pigmentos e aditivos com baixos teores na mistura são misturados diretamente ao polímero base e em seguida injetados [64,28].

Os corpos de prova foram injetados em um molde de injeção de duas cavidades, com canal frio, ponto de injeção nas extremidades e cavidade com formato padrão do tipo I conforme ASTM D 638 [58]. A máquina usada foi uma injetora Arburg modelo 420 C com 100 toneladas de capacidade de fechamento, rosca universal de 40 mm e capacidade de injeção de 166g de PS, no Laboratório de Processamento de Polímeros do IFSul - Campus Sapucaia do Sul. Os principais parâmetros de processo podem ser observados da Tabela 3.

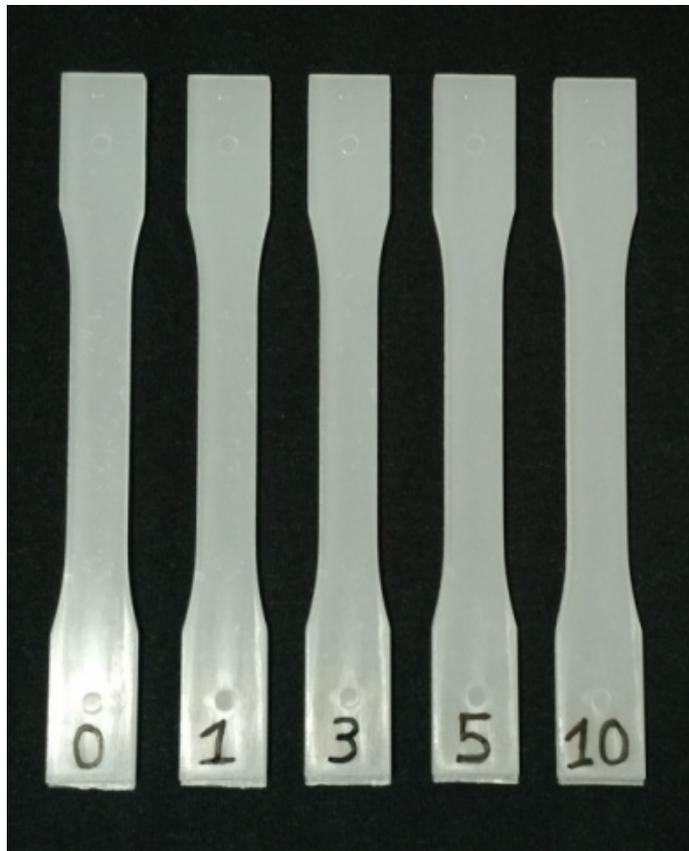
Tabela 3 - Parâmetros de processamento para injeção dos corpos de prova

Parâmetro de processo	Especificação
Temperaturas de processamento	245°C(bico);230°C;240°C;240°C;210°C
Volume de dosagem	39,0 ccm ^[1]
Tempo de resfriamento	20 segundos
Tempo de injeção	0,58 segundos
Velocidades de injeção	V1 = 50,0 ccm/s ^[2] ; V2 = 35,0 ccm/s ^[2]
Pressões de injeção	P1 = 650 bar; P2 = 90 bar
Tempo de recalque	8,1 segundos
Pressão de recalque	25 bar
Tempo de ciclo	35,01 segundos
Temperatura de arrefecimento	9° C ^[3]
Temperatura das cavidades	Cav. fêmea = 18° C; Cav. Macho = 19°C

Nota: [1] Unidade de medição para volume de material indicada no painel da máquina injetora Arburg 420C
 [2] Unidade de medição para velocidade de injeção indicada no painel da máquina injetora Arburg 420C
 [3] Temperatura ambiente proveniente da água de torre de resfriamento

Cada conjunto de corpos de prova foi embalado e identificado separadamente e colocadas em condições de armazenamento por 10 dias. Após esse período, uma parte dos corpos de prova foi separada para os ensaios mecânicos, outra parte foi triturada para ensaios térmicos e reológicos, e o restante foi segregado para demandas extras. A Figura 13 mostra o exemplo dos corpos de prova injetados.

Figura 13 - Fotografia dos corpos de prova injetados



Fonte: Autor

Os corpos de prova, usadas nos ensaios de *stress cracking* e de cor foram injetados em um molde de injeção de duas cavidades, com canal frio e ponto de injeção no centro das cavidades. A máquina usada foi uma injetora Milacron modelo SiB110 com 110 toneladas de capacidade de fechamento, rosca universal de 40 mm e capacidade de injeção de 166g de PS, na fábrica de uma Empresa de transformação de termoplásticos. As peças injetadas que deram origem aos corpos de prova, fazem parte de um produto de uso interno dessa empresa.

Os principais parâmetros de processo podem ser observados da Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento – injeção dos corpos de prova para ensaios de cor e de *stress cracking*

Parâmetro de processo	Especificação
Temperaturas de processamento	240°C(bico); 220°C; 220°C; 200°C
Curso de dosagem	75,0 mm ^[1]
Tempo de resfriamento	18 segundos
Tempo de injeção	0,86 segundos
Velocidades de injeção	V1 = 100,0 mm/s ^[2] ; V2 = 25,0 mm/s ^[2]
Pressão de injeção	P = 493 bar
Tempo de recalque	3,0 segundos
Pressão de recalque	300 bar
Tempo de ciclo	26,58 segundos
Temperatura de arrefecimento	12° C

Nota: [1] Unidade de medição para volume de material indicada no painel da máquina injetora Milacron SiB110

[2] Unidade de medição para velocidade de injeção indicada no painel da máquina injetora Milacron SiB110

Cada conjunto de corpos de prova injetados foi acondicionado, identificado separadamente e deixado em repouso por pelo menos 10 dias. Após esse período, uma parte dessas peças foi separada para o ensaio de cor, e outra parte foi usada para elaborar corpos de prova para ensaio de *stress cracking*, o restante foi armazenado para demandas extras. A Figura 14 mostra as placas moldadas por injeção que também foram usados como corpos de prova injetados para ensaios físicos e de *stress-cracking*.

Figura 14 - Fotografia das placas injetadas

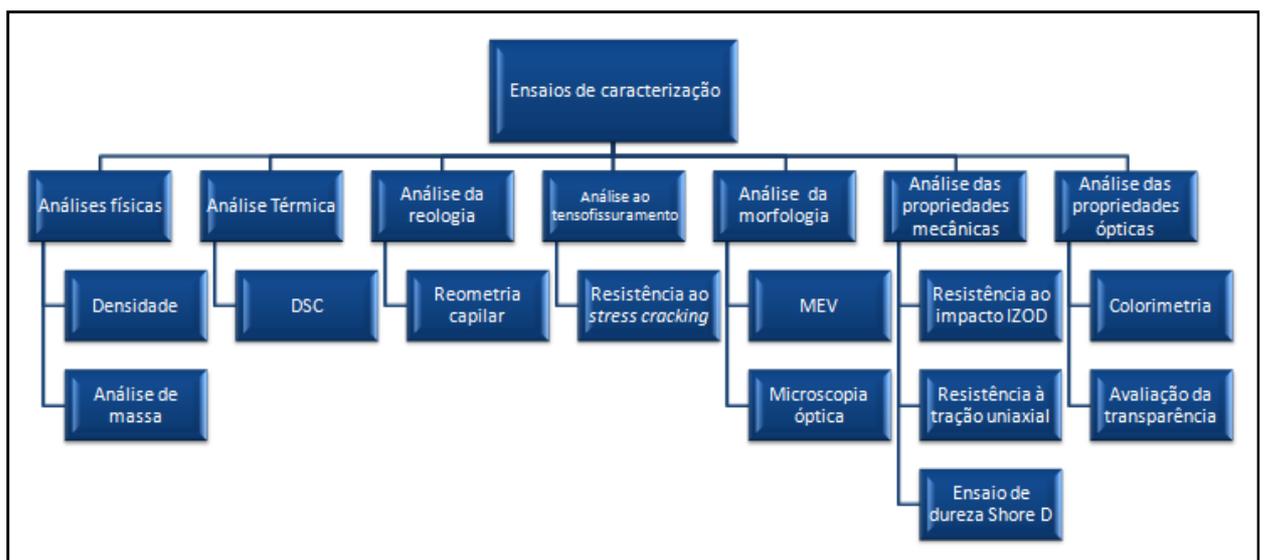


Fonte: Autor

4.2.3 Ensaios de caracterização dos corpos de prova

A caracterização dos corpos de prova e das amostras moídas foi feita por ensaios físicos, térmicos, reológicos, morfológicos e mecânicos, como esquematizado na Figura 15, seguindo métodos normatizados.

Figura 15 - Diagrama esquemático com as técnicas aplicadas para análise das propriedades



Fonte: Autor

4.2.4 Técnicas de caracterização usadas nas amostras

A seguir serão descritas detalhes sobre as técnicas aplicadas para a caracterização dos corpos de prova e das amostras.

4.2.4.1 Densidade pelo método de Arquimedes

A densidade das amostras determinada pelo Método de Arquimedes, tendo como base a norma ASTM D792 [62], foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS. O meio líquido utilizado foi o álcool etílico. As análises foram feitas em triplicata. A densidade do material foi determinada pela Equação 6.

$$\rho = \frac{a}{(a + w - b)} \times 0,7859 \quad (6)$$

Onde:

ρ = Densidade do material, em g/cm³

a = Massa do corpo de prova no ar, em g

b = Massa aparente do corpo de prova e arame imerso no álcool, em g

w = Massa do arame parcialmente imerso no álcool, em g

0,7859 = Densidade do álcool a 23°C [62]

4.2.4.2 Verificação da massa das amostras

As diferentes amostras foram pesadas na balança semi-analítica de precisão, marca MARTE e Modelo AD330 com 0,002 g de resolução, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento Integrado de Materiais e Produtos (DIMP) do IFSul - Campus Sapucaia do Sul. Foram pesados 10 corpos de prova para cada amostra, tomando o cuidado de usar peças de mesma cavidade. Para análise dos dados de massa, montou-se tabela e gráfico com os dados médios obtidos e seu desvio padrão.

4.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os dados para análise da variação da temperatura de fusão e entalpia das amostras foram obtidos por meio do ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Para o ensaio utilizou-se o equipamento da marca TA Instrument, Modelo Q20 do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS, com temperatura ambiente e umidade relativa de 60%. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento partindo da temperatura de 25°C até atingir 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte (nitrogênio) com vazão de 50 ml/min. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado utilizando a Equação 7.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

X_c = Grau de cristalinidade, em %

ΔH_f = entalpia de fusão do PP na amostra, em J/g

ΔH_f° = entalpia de fusão do PP 100% cristalino, valor empírico de 209 J/g [53]

W = fração em massa do PP presente na blenda

Com base nos dados do ensaio, foram geradas curvas sobrepostas de DSC do segundo aquecimento das amostras. Montou-se uma tabela com resumo de propriedades como temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade que serviu como base para análise e interpretação dos resultados.

4.2.4.4 Reometria capilar

As análises de viscosidade das amostras por reometria capilar foram realizadas em um reômetro capilar CEAST SR20 da marca Instron, Figura 16, dotado do software Ceastview 6.01 DN. As dimensões do capilar utilizadas foram $L=20$ mm e $D=1$ mm ($L/D=20$). As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP) da UFRGS.

Figura 16 – Fotografia do reômetro Capilar Instron Ceast SR20



Fonte: Autor

Foram obtidas medidas de viscosidade para 13 taxas de cisalhamento, variando a taxa de cisalhamento a partir de 50 rpm até a fratura do fundido em 2500 rpm. A pressão do transdutor usada foi 140 MPa e a carga do pistão de 20.000 N. O tempo usado no pré-aquecimento e fusão das amostras foi de 20 minutos.

A cada rotação, foi medida a vazão mássica do material, pesando em balança analítica a quantidade de polímero extrudado em um determinado tempo. A taxa de cisalhamento foi calculada por meio do software Statistica (versão Statistica 13), posteriormente, os dados foram tratados e o gráfico que mostra o comportamento da viscosidade em relação às taxas de cisalhamento, foi gerado com o auxílio da ferramenta Excel.

Para verificar o tipo de comportamento do polímero fundido, foi calculado o valor de (n) , que é uma medida da “pseudoplasticidade” do polímero, e comparado com a literatura. O valor de n foi calculado a partir da inclinação da curva log da viscosidade x taxa de cisalhamento. Foram usadas duas equações para o cálculo de (n) . A Equação 8 da Lei das Potências, que é válida no intervalo entre os patamares Newtonianos à baixas e altas taxas de cisalhamento, e a Equação 9 do modelo de *Carreau*, que é mais abrangente, pois permite descrever o comportamento da viscosidade do material a baixas, médias e altas taxas de cisalhamento [78,80].

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (8)$$

Onde:

η = Viscosidade, Pa*s

$\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento, s⁻¹

m = Consistência

n = Índice da Lei das Potências

$$\eta = [1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (9)$$

Onde:

η = Viscosidade, Pa*s

$\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento, s⁻¹

λ_1 = Constante de tempo

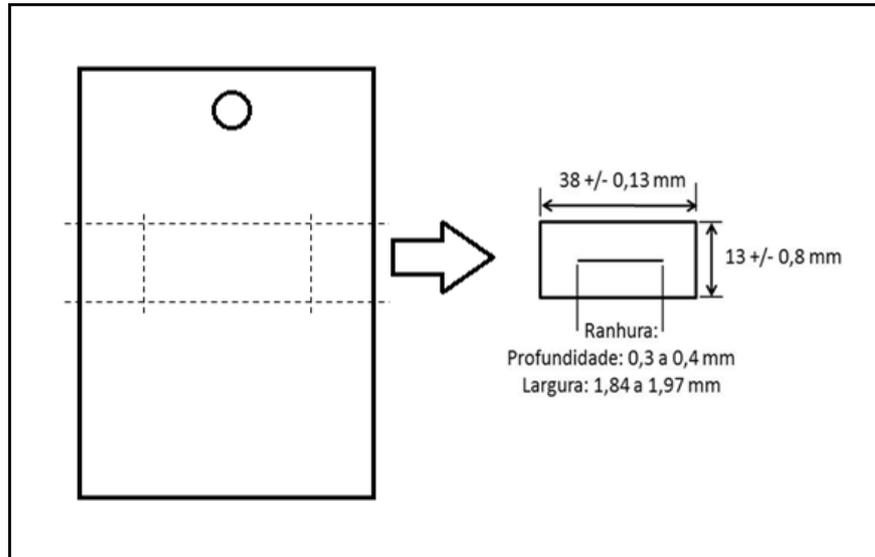
a = Parâmetro adimensional que descreve a região de transição entre $\dot{\gamma}=0$ e a região de Lei das Potências

n = Índice da Lei das Potências

4.2.4.5 Resistência ao *Stress cracking*

O ensaio de resistência ao *stress cracking* teve como base a norma ASTM D1693 [61], com adaptações na temperatura da estufa e reprodução dos esforços mecânicos dos corpos de prova ensaiados. Das peças injetadas, foram recortados os corpos de prova para a realização do ensaio de ESC, onde foram preparados 10 corpos de prova (CP) para cada tipo de amostra. A Figura 17, mostra de forma esquemática à esquerda o CP injetado e à direita o CP usado para o ensaio de ESC de acordo com ASTM D1693 [61].

Figura 17 - Esquema para preparação dos corpos de prova para ensaio de *stress cracking*



Fonte: Autor

A ranhura central do CP foi preparada com o uso de uma lâmina de corte com ajuste de profundidade para que fosse possível ter o controle da profundidade da fenda.

Os corpos de prova foram colocadas em 5 suportes do tipo “U” que posteriormente foram inseridos em um recipiente contendo uma solução composta de água e 10% tensoativo IGEPAL CP-360. O recipiente foi fechado e levado à estufa com temperatura constante de 60°C durante o período de 700 horas. A Figura 18 ilustra, respectivamente, o acondicionamento dos corpos de prova no suporte e o recipiente na estufa.

Figura 18 - Acondicionamento dos corpos de prova em estufa para ensaio de *stress cracking*



Fonte: Autor

A análise de acordo com a norma consiste na observação periódica do surgimento e evolução de fissuras nos CP, levando em conta o período em que esta ocorreu e o percentual de CP fissurados ao longo do ensaio. Foram apresentadas dados sobre o número de CP fraturadas em relação ao número de horas de ensaio.

4.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para essa análise usou-se a superfície de fratura das amostras do ensaio de resistência ao stress cracking. A morfologia dos corpos de prova previamente metalizados em ouro foi analisada por meio de micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6060, do Centro de Microscopia da UFRGS na voltagem de 10,0 kV. Os resultados das imagens foram comparados com a literatura.

4.2.4.7 Microscopia Ótica

As superfícies de fraturas dos corpos de prova do ensaio de stress cracking foram analisadas por microscopia ótica utilizando microscópio ótico digital Modelo USB 1000x com aproximação de imagens em 40x, com a base do microscópio a 2 mm de CP. Os resultados das imagens foram comparados com a literatura.

4.2.4.8 Ensaio de resistência ao impacto IZOD

Foram realizados ensaios de impacto IZOD teste método E com entalhe, de acordo com a ASTM D256 [59], no Laboratório de Processamento de Polímeros do IFSul - Campus Sapucaia do Sul. O primeiro ensaio foi realizado com temperatura dos corpos de prova controlada a 25°C e o segundo ensaio com os corpos de prova a temperatura de 9°C. Em cada ensaio de impacto foram analisados 28 corpos de prova para cada tipo de amostra, utilizando martelo de 10,8J. A resistência ao impacto foi calculada de acordo com a ASTM D256 [59]. Cada conjunto de resultados foi analisado quanto à magnitude do desvio padrão e aplicou-se o método de eliminação dos extremos até obter 5 corpos de prova que melhor representam a média e desvio padrão. O resultado foi obtido pelo cálculo da média das 5 corpos de prova selecionados. Aplicou-se a análise de variância (ANOVA) para identificar se os

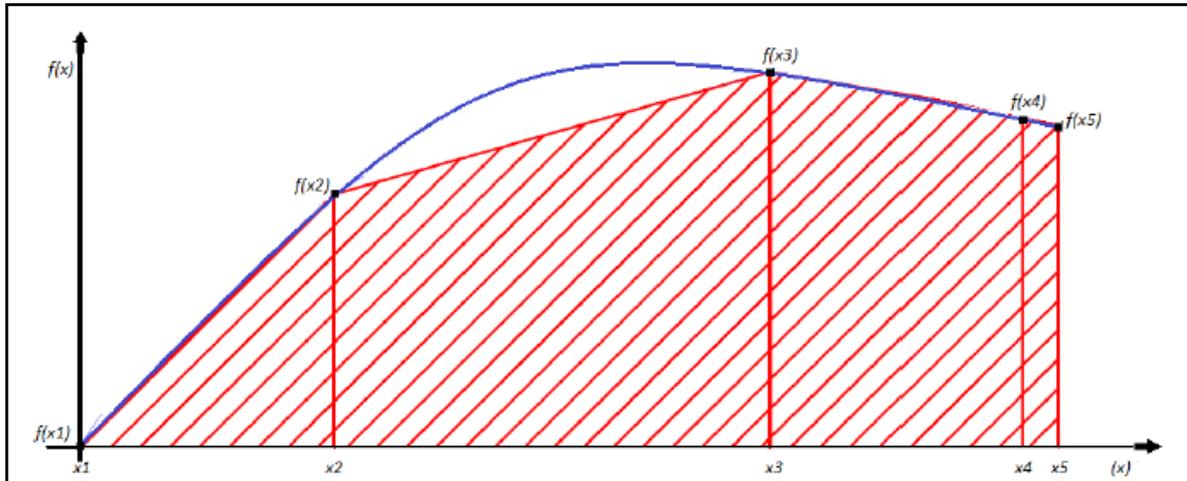
dados possuíam diferenças estatísticas entre os grupos de amostras, com 95% de confiança. Gráficos e tabela foram criados para análise dos resultados.

4.2.4.9 Ensaio de tração

O ensaio de tração uniaxial foi realizado na máquina de ensaios universal INSTRON 3367, de acordo com a ASTM D 638 [58], no Laboratório de Processamento de Polímeros do IFSul - Campus Sapucaia do Sul. O experimento foi realizado com temperatura de 10°C, com célula de carga de 30kN com velocidade de afastamento das garras de 100 mm/min. Nesse ensaio foram coletados dados das propriedades: módulo de Young, resistência máxima na ruptura, tensão no escoamento e alongamento percentual. Foram ensaiados 16 corpos de prova para cada tipo de amostra. Cada conjunto de resultados foi analisado quanto à magnitude do desvio padrão e aplicou-se o método de eliminação dos extremos até obter 5 corpos de prova que melhor representam a média e desvio padrão. O resultado das propriedades foi obtido pelo cálculo da média das 5 corpos de prova selecionados. Foi gerado um gráfico de tensão x deformação para representar de forma visual o comportamento das diferentes amostras ao longo do ensaio de tração. Os dados usados para gerar esse gráfico foram dos corpos de prova que melhor representaram a média de alongamento % para cada teor de AGt.

O módulo de tenacidade (U_t) foi obtido por meio do cálculo da área média sob as curvas tensão x deformação de cada conjunto de amostras. Para calcular as áreas sob as curvas, foi usado o método numérico de integração por aproximação trapezoidal, com auxílio do programa MatLab. A função “trapz”, usada no programa MatLab consiste em aproximar a integral de uma curva pelas áreas dos trapézios descritos sob ela. Os trapézios são determinados por retas $f(x_1)$ até $f(x_2)$ em um passo ‘x1’ até ‘x2’, $f(x_2)$ até $f(x_3)$ em um passo ‘x2’ até ‘x3’ e assim sucessivamente, conforme exemplificado na Figura 19 [87].

Figura 19 – Regra do trapézio para segmentos diferentes



Fonte: Adaptado de [87]

A linha azul representa a curva que descreve a função a que está sendo aplicada a integração, e as regiões grifadas em cor vermelha são as áreas dos trapézios aplicados sob a curva. O resultado da integral é dado pela Equação 10.

$$I = h_1 * \frac{f(x_2) + f(x_1)}{2} + h_2 * \frac{f(x_3) + f(x_2)}{2} + \dots + h_n * \frac{f(x_n) + f(x_{n-1})}{2} \quad (10)$$

Onde h_1 , h_2 , h_n são as bases dos trapézios, que são multiplicadas pelas respectivas alturas médias $f(x)$.

Com os dados de tensão e deformação ponto a ponto obtidos experimentalmente no ensaio de tração, calculou-se a área sob a curva tensão deformação. Os resultados do módulo de tenacidade obtidos no cálculo foram convertidos e a unidade final para essa propriedade foi apresentada em MJ/m³, conforme demonstrado em (11).

$$I = U_t = \text{Tensão (MPa)} \times \text{Deformação} \left(\frac{m}{m}\right) = \frac{MN}{m^2} \times \frac{m}{m} = \frac{MJ}{m^3} \quad (11)$$

4.2.4.10 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado em 5 corpos de prova para cada tipo de amostras injetadas, tendo como base os procedimentos da norma ASTM D2240 [60]. O equipamento utilizado no ensaio foi o medidor de dureza marca Woltest Sd 300, com escala Shore D. Foram realizadas 5 medidas de dureza em triplicata para

cada corpo de prova. Os valores finais foram obtidos pelas médias de cada triplicata e apresentados em tabela.

4.2.4.11 Colorimetria

As análises de brilho e cor foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, modelo Sphere Gloss, da marca BYK, do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS. O ensaio de cor foi realizado conforme o espaço de cores CIEL*a*b, da Comissão Internacional de Iluminação, utilizado para avaliação das cores que correlaciona, de forma consistente, os valores da cor com a percepção visual humana. As análises das diferentes amostras foram realizadas em triplicata, em regiões aleatórias da face dos corpos de prova com 1,4 mm de espessura, conforme Figura 20.

Figura 20 – Corpos de prova usados para ensaio de cor e brilho



Fonte: Autor

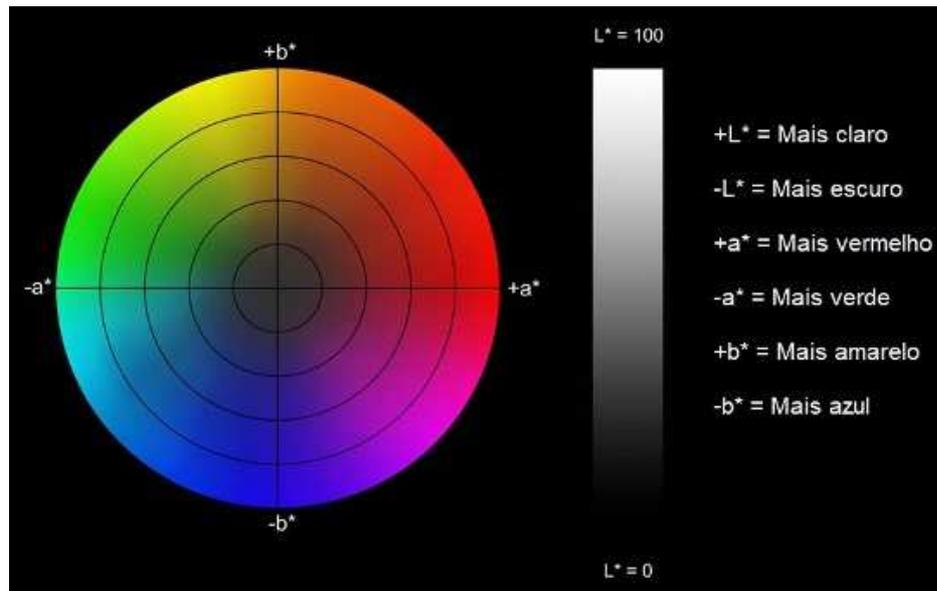
As medições resultaram nos valores de a^* , b^* e L^* , que compõem as variáveis do espaço cromático CIEL*a*b (Figura 21) e também nos valores de G que se refere ao brilho [57]. Os dados auxiliam na avaliação se houve ou não mudanças de coloração e brilho entre os diferentes corpos de prova ensaiados. Podemos designar L^* como a luminosidade, a^* e b^* as coordenadas cromáticas, conforme segue [57]:

L^* = coordenada monocromática (+L indica mais claro e -L indica mais escuro)

a^* = coordenada vermelho/verde (+a indica mais vermelho e -a indica mais verde)

b^* = coordenada amarelo/azul (+b indica mais amarelo e -b indica mais azul)

Figura 21 - Diagrama do espaço de cor CIE L*a*b



Fonte: Adaptado de [57]

Também foram avaliados os valores de ΔE^* (diferença total de cores entre as três coordenadas), calculados de acordo com a Equação 12.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (12)$$

Onde:

ΔL^* = Diferença em mais claro e escuro (+ L^* = mais claro, - L^* = mais escuro);

Δa^* = Diferença em vermelho e verde (+ a^* = mais vermelho, - a^* = mais verde);

Δb^* = Diferença em amarelo e azul (+ b^* = mais amarelo, - b^* = mais azul);

ΔE^* = Diferença total de cor.

Os valores de ΔE^* dos corpos de prova com AGt foram comparados com o corpo de prova padrão sem o agente tenacificante e os resultados foram avaliados de acordo com a escala das diferenças de cor, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Escala das diferenças de cor ΔE^* quando o corpo de prova é comparado com um padrão

Valor de ΔE^*	Escala das diferenças de cor
0 - 1	Diferença praticamente invisível
1 - 2	Diferença muito pequena, apenas perceptível para um olho treinado
2 - 3,5	Diferença média, mas perceptível para um olho não treinado
3,5 - 5	Diferença óbvia
>5	Diferença muito óbvia

Fonte: Adaptado de: [57]

Para análise de cada variável, montou-se uma tabela com os dados médios obtidos da triplicata de cada corpo de prova e seu desvio padrão.

4.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Para os ensaios com dados numéricos, foi calculada a média e o desvio padrão para os conjuntos de dados obtidos. Foi realizada uma comparação dos resultados das propriedades entre os conjuntos estudados, por meio da análise de variância com nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos na análise de variância foram representados nos gráficos e tabelas, por meio de letras minúsculas, indicando se houve ou não, diferença significativa entre os resultados analisados. Amostras com a mesma letra indicam que não possuem diferença significativa no resultado, já amostras com letras diferentes indicam que há diferença significativa entre os resultados apresentados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse estudo, foram preparadas blendas de copolímero randômico de polipropileno com a adição de diferentes percentuais de copolímero de propileno-etileno. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização das diferentes amostras.

5.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

Estudos apontam a importância de estabilidade da massa nos componentes injetados, que devido à grande escala de produção, podem acarretar em diferenças significativas de consumo de matéria prima. A variação de massa depende principalmente das características do material polimérico, do design do molde e das condições de processo [64,65]. Visto que as condições e parâmetros de processo foram mantidos estáveis ao longo da injeção das diferentes amostras, foram realizados ensaios físicos para verificar se houve variação de densidade e de massa das amostras obtidas pelo processo de injeção. A Tabela 6 apresenta os dados de densidade e massa das amostras avaliadas.

Tabela 6 – Resultados de densidade e de massa das amostras avaliadas

Teor de AGt	Densidade (g/cm ³)	Massa (g)
0	0,869 ± 0,001 ^a	7,192 ± 0,006 ^a
1	0,870 ± 0,000 ^a	7,215 ± 0,005 ^a
3	0,869 ± 0,001 ^a	7,202 ± 0,006 ^a
5	0,867 ± 0,001 ^a	7,190 ± 0,006 ^a
10	0,866 ± 0,001 ^a	7,185 ± 0,003 ^a

A Tabela 6 mostra que não ocorreu diferença significativa nos valores de densidade entre as amostras com diferentes teores de AGt quando comparadas com o PPr puro, sugerindo uma boa compatibilidade entre o PPr e o AGt usado nas blendas. Esse resultado é semelhante à pequena diferença entre as densidades teóricas dos materiais usados na blenda, que é de aproximadamente 4% [7,21]. A semelhança de densidade real entre as diferentes amostras, também pode estar relacionada com o controle das variáveis de processo ao longo da injeção de todas as amostras, onde condições de processo como pressão de injeção, recalque, resfriamento podem influenciar na compactação e ocasionar alterações na

densidade [64-67]. Por fim, as densidades das amostras avaliadas são estatisticamente iguais, e nas condições do processo de injeção utilizadas, a adição de até 10% de AGt ao PPr, embora seja um material de menor densidade, não contribuiu para alterar a densidade final da composição.

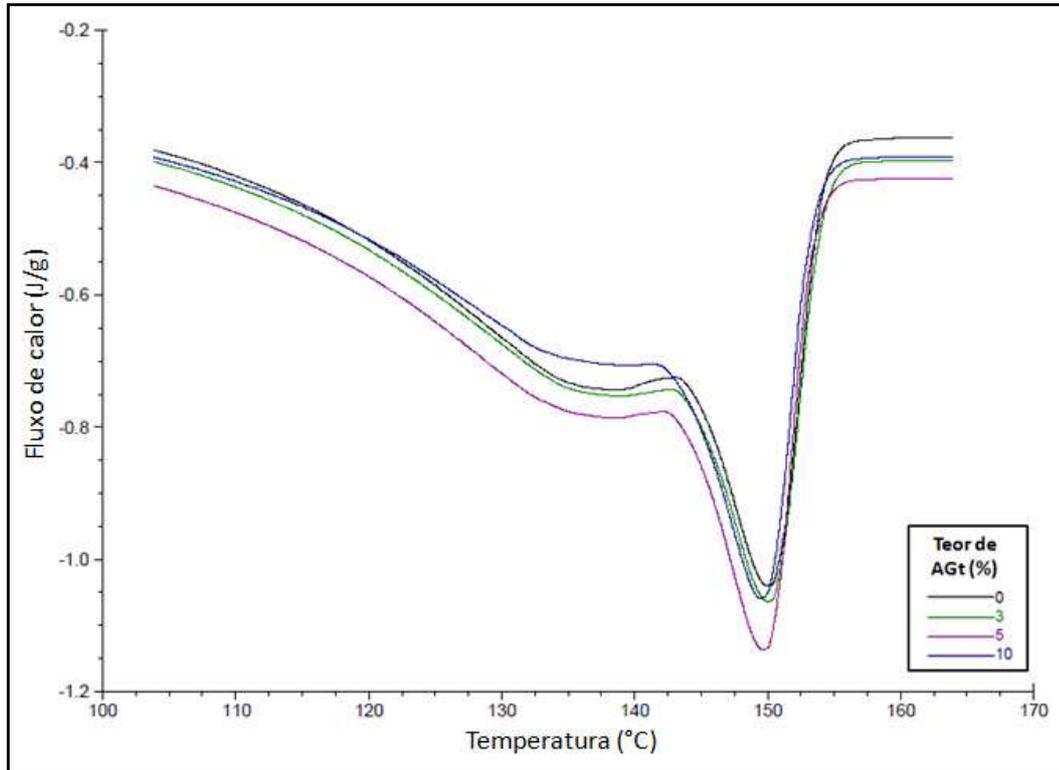
A avaliação da massa das amostras moldadas por injeção é importante, uma vez que está diretamente ligada à quantidade de matéria-prima usada para a obtenção dos produtos [64-66].

Conforme demonstrado na Tabela 6, não foi observada diferença significativa nos valores de massa entre as amostras analisadas, fato esse que pode ser atribuído ao controle das variáveis de manufatura dos corpos de prova, que foi satisfatório e minimizou a ocorrência de variação dos parâmetros e condições de processo, o que também foi observado no estudo de FERNANDES et al. [65]. A semelhança dos valores de massa entre as amostras obtidas pelo processo de injeção, em condições controladas, também foi observada nos estudos de CABREIRA [67] e LINCK [64]. Esses pesquisadores sugerem que estes resultados podem ser atribuídos à pressão presente no processo de injeção (injeção e recalque), que compactam o material dentro da cavidade do molde e evitam a ocorrência de vazios, resultando em peças de melhor estabilidade dimensional e de massa.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas para avaliação das características térmicas das diferentes amostras. Por meio da análise de DSC foram investigados os efeitos da adição de diferentes percentuais de AGt no PPr. A Figura 22 mostra as curvas sobrepostas da análise de DSC para as diferentes amostras, referente ao segundo aquecimento, identificando a presença de evento de primeira ordem correspondente aos picos endotérmicos de fusão.

Figura 22 – Curvas DSC do segundo aquecimento das amostras avaliadas



Fonte: Autor

Pode-se notar que as curvas de DSC são bem semelhantes e apresentam apenas um pico endotérmico para todas as amostras, sendo que a temperatura de fusão não apresentou diferenças significativas. Observa-se uma diferença na amplitude do pico da amostra com 5% de AGt que indica uma alteração no grau de cristalinidade dessa amostra. Estudos mostraram algo semelhante aos resultados desse estudo, em que a fase do AGt pouco influencia no comportamento de fusão do PP [15,35,76-77].

Os resultados das propriedades térmicas das diferentes amostras investigadas estão sintetizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resumo das propriedades térmicas das amostras avaliadas por DSC

Teor de AGt	Resfriamento		2° Aquecimento		
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
0	119,7	100,7	150,0	101,50	48,56
3	119,5	96,36	150,0	95,70	47,21
5	119,7	98,98	149,6	98,98	49,85
10	119,2	87,54	149,5	88,21	46,90

Ao observar a entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (X_c) das diferentes amostras, constata-se que com a adição de 10% de AGt ocorre uma redução não significativa de 0,1% e 3% dessas variáveis respectivamente, mostrando que a incorporação do AGt não influenciou no grau de cristalinidade das misturas. No estudo de ABREU *et al.* [16] foi observado que a adição de diferentes teores de TPE ocasionou um aumento do grau de cristalinidade das amostras quando comparada com o PPr puro, fato esse atribuído a possível atuação do TPE como agente nucleante nas misturas devido a seus blocos de estireno. Resultados da análise de DSC mostram que o grau de cristalinidade entre as amostras não tem variação significativa, corroborando com os dados da densidade entre as amostras, visto que ela está relacionada com o grau de cristalinidade, conforme estudado por LINCK [64].

Os diferentes teores de AGt usados nas misturas não se comportaram como agente de nucleação, pois praticamente não alteraram o grau de cristalinidade e entalpia de fusão das diferentes misturas [12,15-16]. A similaridade dos valores de cristalinidade e densidade das amostras com diferentes teores de AGt sugerem que as blendas pouco foram influenciadas nas propriedades térmicas.

5.3 ANÁLISE DA REOLOGIA

Por meio da análise de reometria capilar foi investigado o comportamento do fluxo e deformação das amostras fundidas. A Tabela 8 apresenta os resultados de índice de potência (n) calculados por meio dos modelos matemáticos de Lei das Potências e *Carreau* com base nos dados das amostras avaliadas.

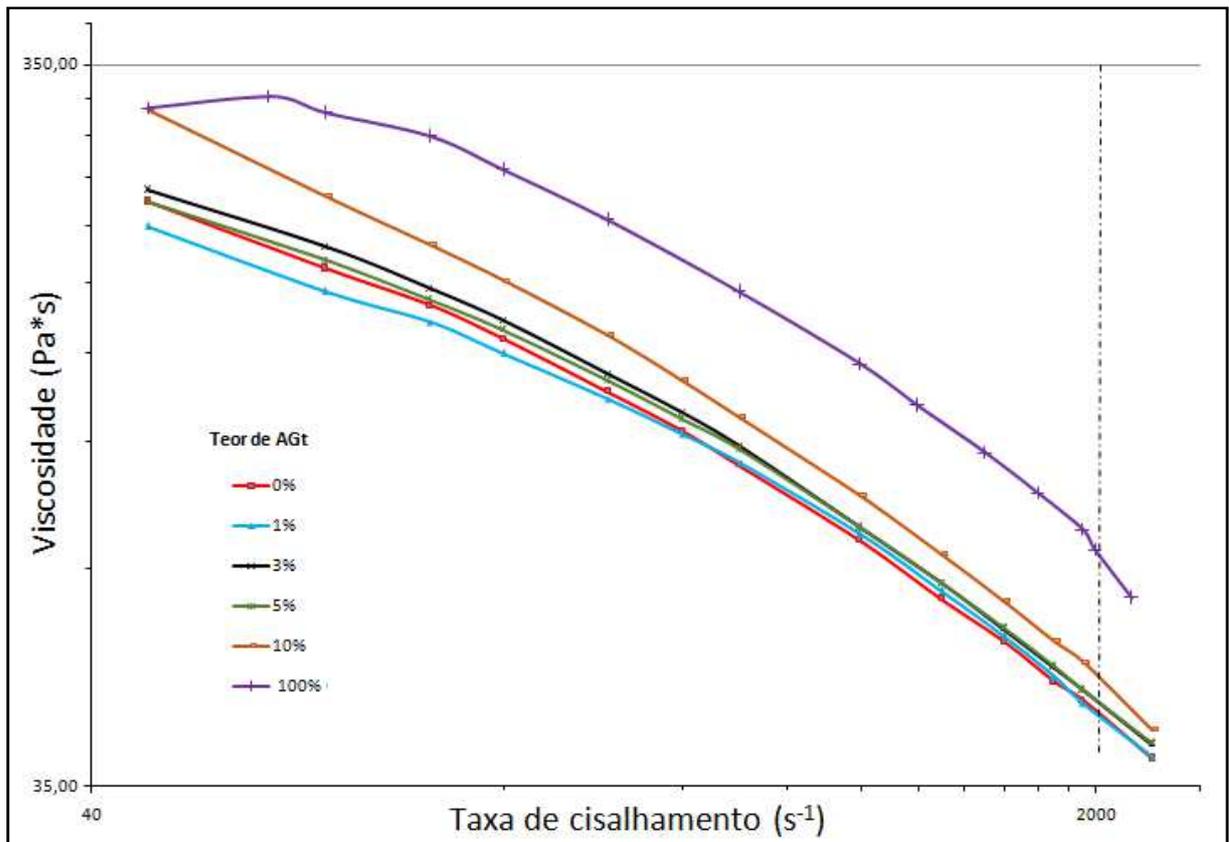
Tabela 8 - Dados dos índices de potências

Teor de AGt	Resultados do índice de potência (n)	
	Modelo de <i>Carreau</i>	Modelo da Lei das potências
0	0,499	0,593
1	0,551	0,628
3	0,482	0,595
5	0,502	0,606
10	0,487	0,546
100	0,398	0,643

Os resultados apresentados sugerem que o aumento da incorporação do AGt ao PPr puro não influencia nos resultados do índice de potência, ou seja, não altera a pseudoplasticidade das amostras pois $n < 1$. Os valores de n das amostras avaliadas estão na faixa de 0,4 a 0,6 e, sendo $n < 1$, evidencia-se a característica pseudoplástica das misturas [78,80].

O comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras analisadas à temperatura constante de 180°C é mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras analisadas



Fonte: Autor

O perfil das curvas apresentado na Figura 23 mostra que com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre a redução na viscosidade em todas as amostras avaliadas. Também é possível observar que não ocorre uma redução significativa nos valores de viscosidade em função da incorporação de até 5% de AGt, ao passo que com a adição de 10% de AGt ocorre um pequeno aumento de viscosidade. Observa-se também, que em taxas de cisalhamento mais elevadas, os valores de viscosidade permanecem praticamente os mesmos entre as diferentes misturas de AGt e PPr, mostrando que os diferentes teores de AGt não influenciam nas

condições de processamento, nos níveis de taxas de cisalhamento usadas nos processos de injeção (de aproximadamente 2000 s⁻¹) [78]. Verificou-se um comportamento pseudoplástico em todas as amostras analisadas, mostrando compatibilidade do AGt com o PP, desempenho esperado para materiais do grupo das poliolefinas com propileno e etileno. Ao avaliar apenas o AGt puro, observa-se que este possui uma maior viscosidade em relação as demais amostras, provavelmente por possuir menor índice de fluidez e maior massa molar que o PPr [7,21], além disso, o AGt apresentou comportamento reológico semelhante ao PPr, conforme observado no perfil das curvas da Figura 23.

Na pesquisa de LIMA et al. [79], foi estudado o comportamento reológico de misturas do EPR com polipropileno. Ao avaliarem o comportamento do EPR adicionado em teor de 30% em massa no PP, observaram que este apresentou comportamento reológico semelhante ao do PP, sugerindo que o EPR possui características satisfatórias para o desenvolvimento de misturas para moldagem por injeção de peças finas e/ou complexas. Os pesquisadores também observaram um comportamento pseudoplástico em todas as amostras avaliadas.

Os resultados obtidos na análise de reometria capilar são bastante úteis para a avaliação do material durante o processamento, já que são obtidas em taxas de cisalhamento de médias a elevadas, sendo similares aos processos de extrusão e injeção [78-80]. Em altas taxas de cisalhamento, foi observado que os valores de viscosidade para as misturas com diferentes teores de AGt apresentam uma menor diferença entre si, quando comparado com menores taxas. Essa semelhança na viscosidade em altas taxas de cisalhamento, entre as diferentes misturas, se mostra importante devido a influencia da viscosidade nas condições de processamento durante o processo de injeção [78].

5.4 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO

O ensaio de resistência ao tensofissuramento (*stress cracking*) foi usado para simular o contato das amostras com substâncias a base de detergentes, avaliando o comportamento das amostras ao tensofissuramento nesse meio. A Tabela 9 apresenta o resultado do ensaio de resistência ao stress cracking, baseado no tempo decorrido para que 50% dos corpos de prova apresentassem fratura.

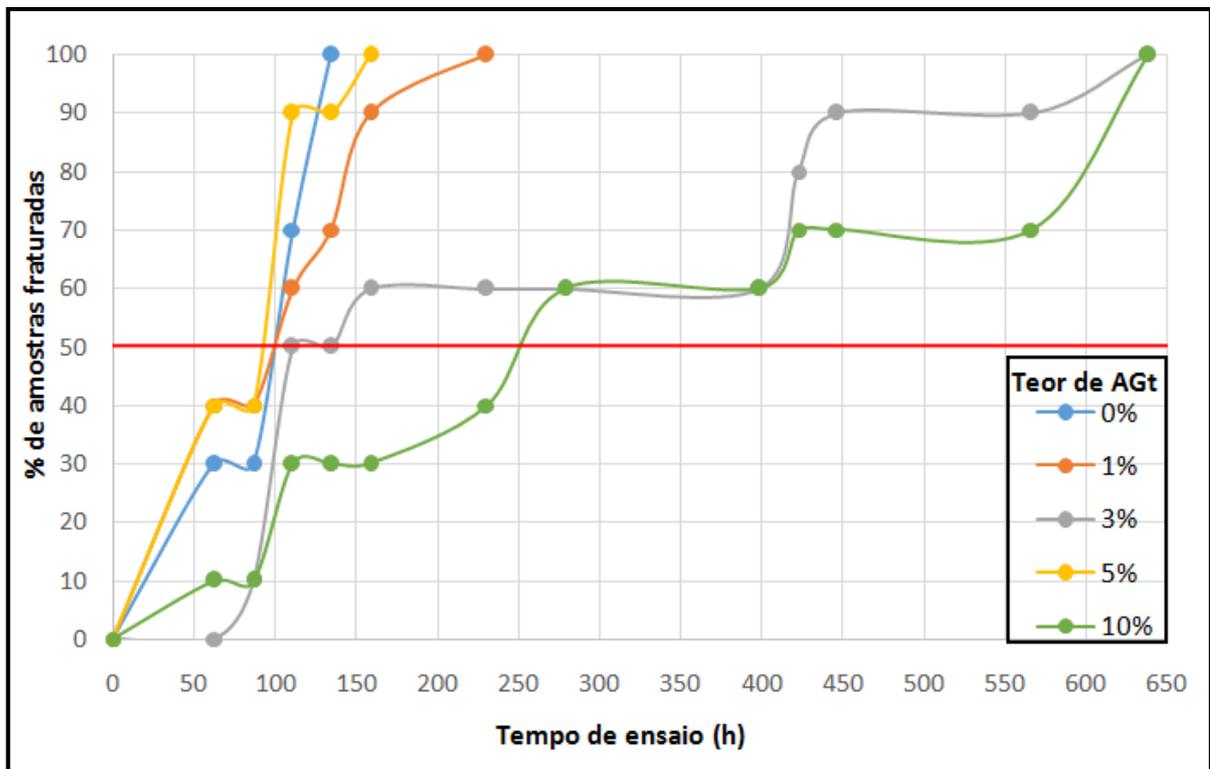
Tabela 9 – Tempo decorrido para fraturar 50% dos corpos de prova

Teor de AGt	Tempo (h)
0	99
1	99
3	111
5	99
10	255

O número de corpos de prova que fraturaram foi monitorado ao longo do tempo de ensaio. Observa-se um ganho significativo de resistência ao tensofissuramento nas amostras com teor 10% de AGt, onde 50% dos corpos de prova resistiram por um maior número de horas sem fraturas.

A Figura 24 representa graficamente o percentual de corpos de prova fraturadas ao longo das horas de ensaio, de acordo com os diferentes teores de AGt.

Figura 24 - Percentual de corpos de prova fraturados em relação ao tempo do ensaio



Fonte: Autor

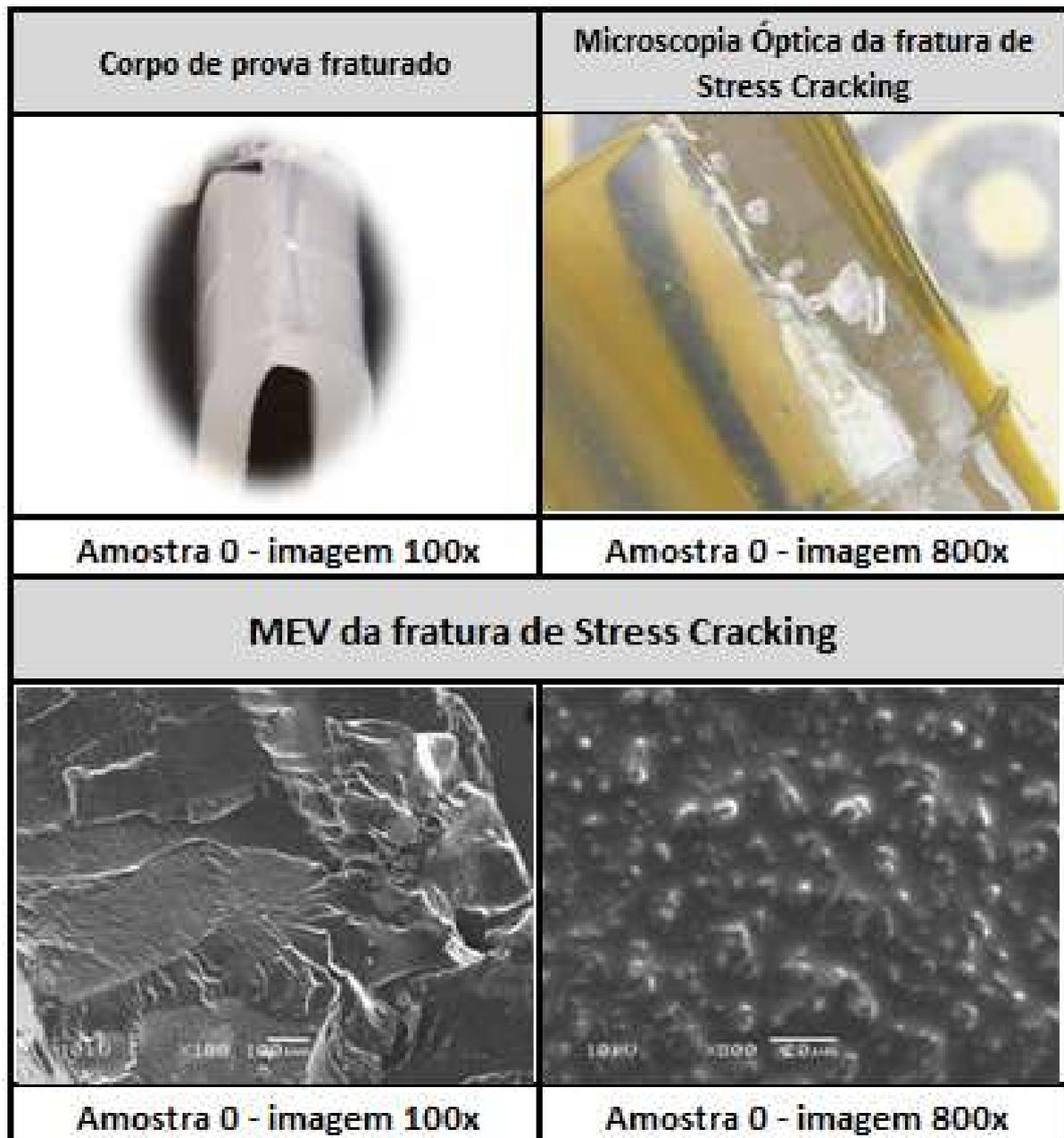
Já nas primeiras horas de ensaio, é possível observar que o conjunto das amostras que contém 3% e 10% de AGt apresenta tendência a uma maior resistência ao stress cracking. Não foi possível observar uma correlação entre o teor de AGt e o tempo de falha das amostras, não sendo possível definir o teor ótimo de AGt para a obtenção de melhores propriedades mecânicas por meio desse ensaio, porém, é possível avaliar que com a adição de 10% do AGt obteve-se o melhor resultado dessa propriedade.

A análise da adição de diferentes teores de AGt ao PPr em relação à resistência ao tensofissuramento das amostras ensaiadas sugere que, as diferentes misturas podem ser usadas para minimizar os danos sofridos por peças submetidas ao estresse mecânico com a presença de substâncias tensoativas, de forma que a performance do produto poderá ser semelhante ou até mesmo superior quando comparado ao PPr puro.

5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DA FRATURA

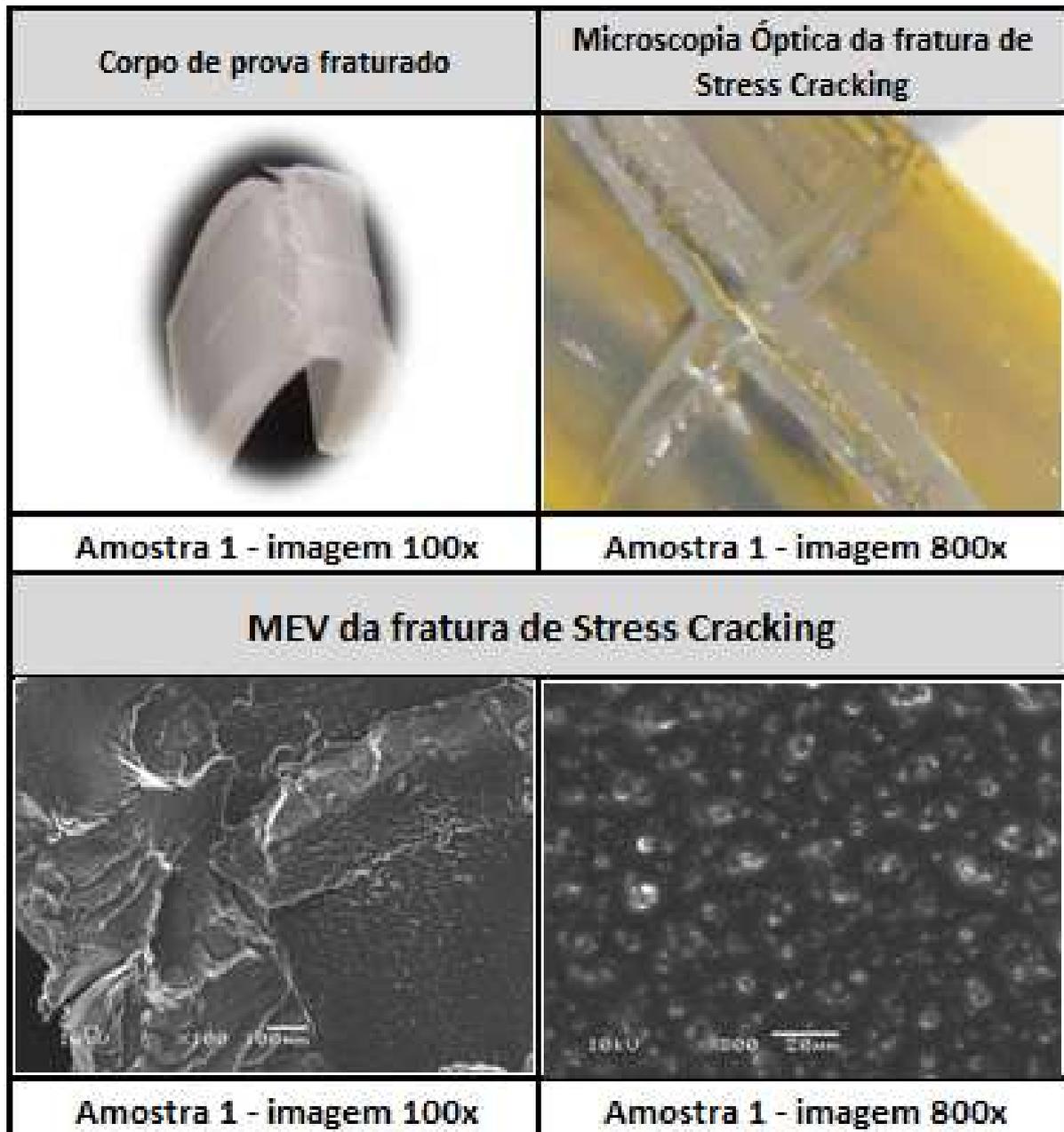
Os mecanismos e as superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao tensofissuramento foram avaliados e discutidos. As imagens de microscopia podem revelar se existe correlação entre os mecanismos de fratura e a microestrutura das amostras. As Figuras de 25 a 29 apresentam um conjunto de imagens obtidas por microscopia óptica e MEV da região de fratura dos corpos de prova que foram submetidas ao ensaio de resistência ao tensofissuramento.

Figura 25 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 0% de AGt



Fonte: Autor

Figura 26 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 1% de AGt

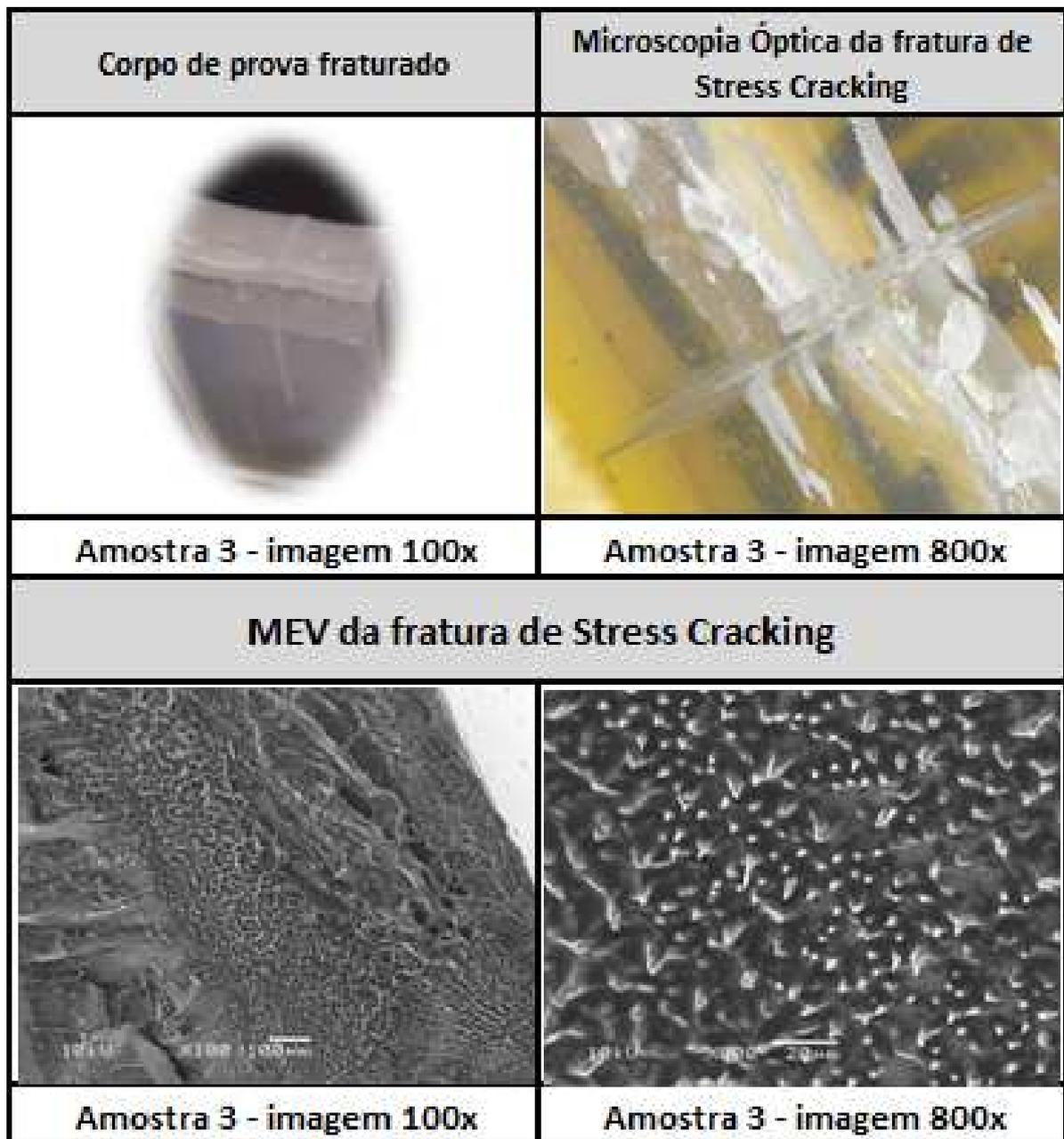


Fonte: Autor

Nas imagens da amostra de PPr sem o AGt (Figura 25) e nas imagens da amostra com a adição de 1% de AGt (Figura 26) é possível observar um tipo de fratura frágil por cisalhamento, comportamento típico apresentado pelo polipropileno [38,41-42]. Essas fraturas mostram que as amostras apresentam alta rigidez, muito provavelmente devido à estrutura cristalina do PPr. As amostras 0 e 1 quando sujeitas a tensões propiciaram o surgimento de fratura frágil devido à concentração de tensões, apresentando a superfície da fratura lisa e plana. Esses acontecimentos

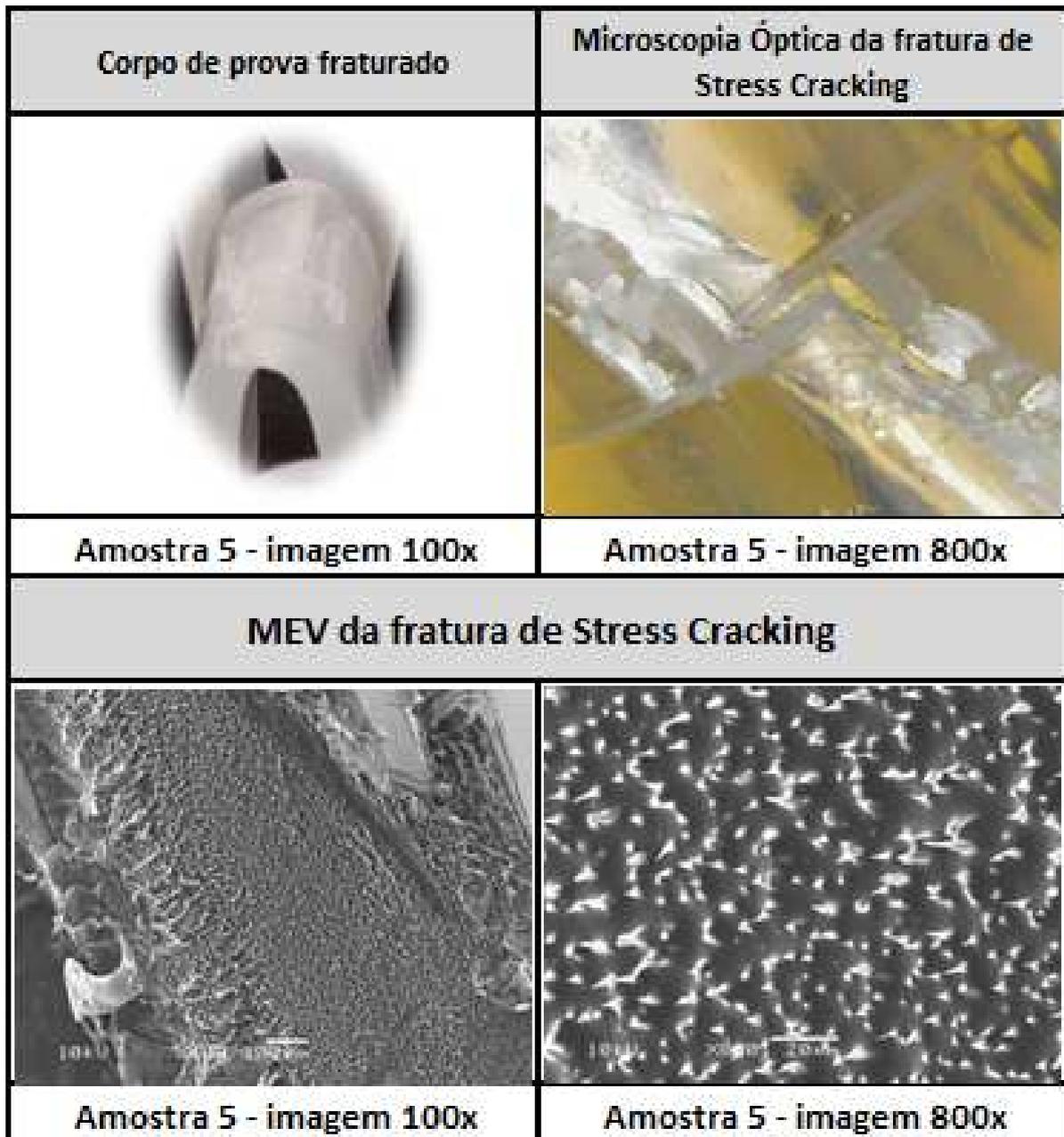
sugerem que a adição de 1% de AGt não teve influência no modo de fratura das amostras quando comparado com o PPr puro [82].

Figura 27 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 3% de AGt



Fonte: Autor

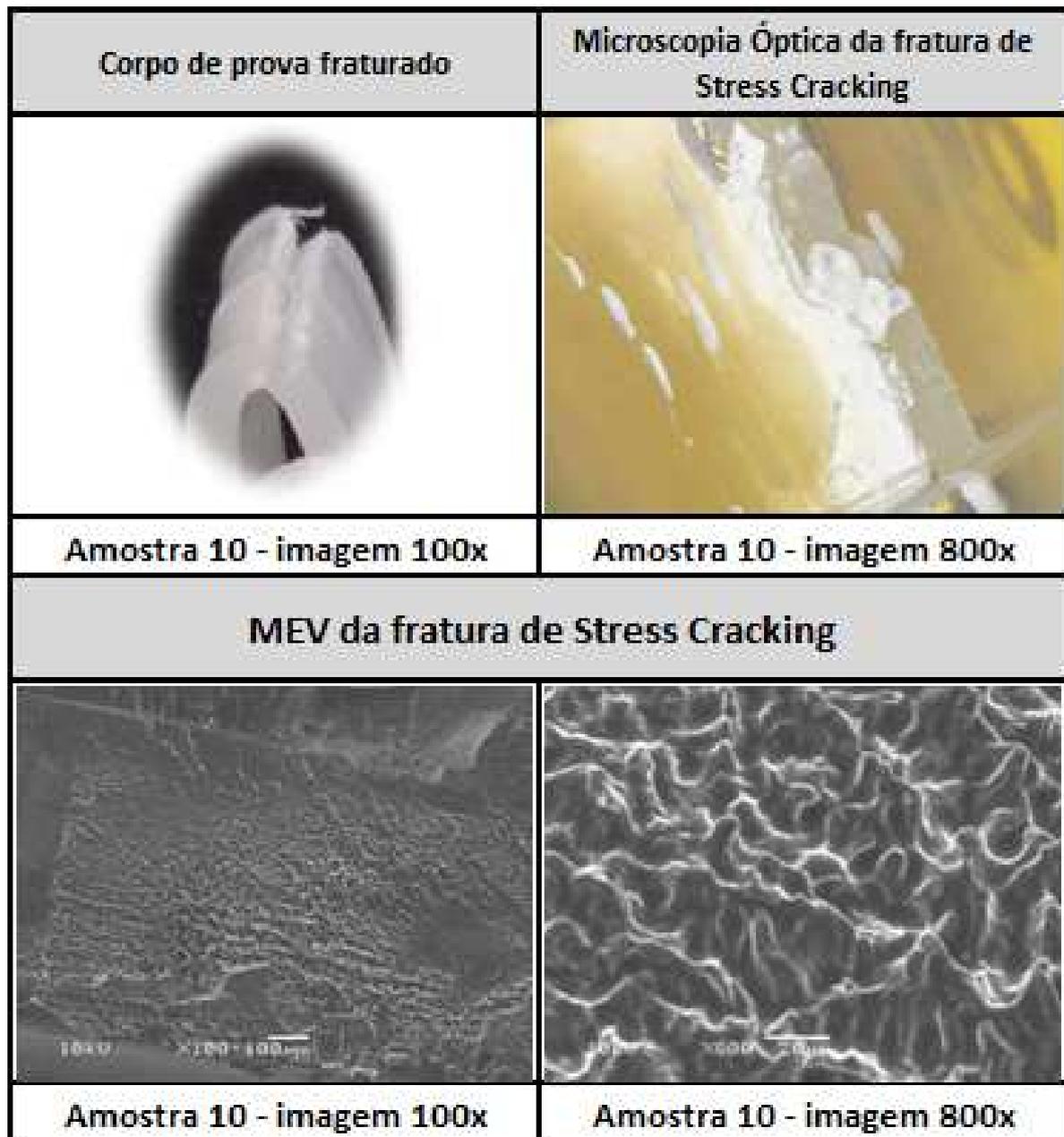
Figura 28 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 5% de AGt



Fonte: Autor

Ao observar as imagens das amostras com 3% de teor em AGt (Figura 27) e com 5% de AGt (Figura 28) é possível notar fraturas do tipo microfibrilamento, apresentando microfissuras com as microfibrilações e a presença de polímero altamente orientado (fibrilas).

Figura 29 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova com 10% de AGt



Fonte: Autor

Ao avaliar as imagens da amostra contendo 10% de AGt (Figura 29) é possível observar fibrilações extensas e o rompimento dúctil entre as partículas, formando fibrilas e vazios. Esse tipo de mecanismo de fratura é comum em sistemas tenacificados com elastômeros, onde ocorre a nucleação de vazios e o estiramento dos ligamentos poliméricos ao redor desses vazios fazendo com que a resistência à fratura seja aumentada [27-29].

Comportamento semelhante foi observado no estudo de TANG e colaboradores [81], que ao avaliar a fratura das amostras com 20% de POE,

observaram uma zona de vazios e fibrilação extensa na região de trinca. Foram observadas também algumas pequenas cavitações atribuídas às possíveis perdas de partículas de POE da matriz do PPr durante a deformação de impacto. Também notaram o rompimento dúctil das ligações entre as partículas, que por sua vez dissipam uma grande quantidade de energia, sugerindo que a mistura de 80/20 de PPr/POE exibe uma excelente resistência ao impacto.

O comportamento da fratura ao impacto das amostras com diferentes teores de copolímero aleatório de propileno-etileno (PEC) adicionados à matriz de IPP foi estudado por LI *et al.* [82]. Na amostra com 10% de PEC adicionado ao IPP foi observado um modo de fratura frágil com concentração de tensão, indicando que esse teor de PEC pouco influencia na resistência ao impacto da blenda. O comportamento de fratura dúctil e fibrilar foi observado somente nas amostras com teores de 20% e 30% de PEC, sendo que o mesmo comportamento foi observado no presente estudo com a adição de 10% de AGt, sugerindo que resultados semelhantes em tenacificação foram obtidos com menor percentual de aditivo.

No presente estudo, observou-se em todas as amostras avaliadas uma superfície de fratura rugosa, além disso, não foi observado desprendimento de partículas entre a matriz e fase, indicando boa adesão entre a matriz de PP e as partículas de AGt. A adição de 1% de AGt não alterou o modo de fratura das amostras quando comparado com o PP virgem. A partir da adição de 3% de AGt observou-se um modo de fratura do tipo microfibrilamento, sendo mais acentuado à medida que o teor de AGt é aumentado. Esse tipo de mecanismo de fratura é comum em sistemas tenacificados, onde ocorre a nucleação de vazios e o estiramento dos ligamentos poliméricos ao redor desses vazios [9,27-29]. Com a adição de 10% de AGt ocorre uma maior deformação plástica da matriz, provavelmente devido ao aumento de partículas elastoméricas, o que manifesta um aparecimento de cavidades nas superfícies fraturadas, sugerindo que essa mistura possui uma maior tenacidade. Esse tipo de deformação é capaz de dissipar grandes quantidades de energia, resultando no aumento da resistência ao impacto, o que poderá ser constatado na análise das propriedades mecânicas [40,81-82].

5.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para avaliar as propriedades mecânicas das amostras, foram realizados ensaios de dureza, resistência ao impacto IZOD e tração.

A Tabela 10 sumariza os dados das principais propriedades mecânicas avaliadas nos ensaios mecânicos.

Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados

Teor de AGt	Dureza (Shore D)	Resistência ao impacto (J/m)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento %	Tenacidade (J/m ³)
0	67,2 ± 0,5 ^a	176 ± 33 ^a	571 ± 15 ^a	31 ± 0,3 ^a	15,5 ± 0,6 ^a	183 ± 12 ^a	34,3 ± 1,9 ^a
1	67,4 ± 0,5 ^a	182 ± 10 ^a	540 ± 30 ^a	31 ± 0,2 ^a	10,7 ± 0,3 ^b	167 ± 10 ^a	32,8 ± 1,7 ^a
3	66,4 ± 0,5 ^a	172 ± 7 ^a	523 ± 21 ^b	30 ± 0,1 ^b	12,6 ± 2,4 ^b	209 ± 19 ^b	38,3 ± 3,4 ^b
5	66,0 ± 0,1 ^a	202 ± 8 ^b	498 ± 8 ^b	29 ± 0,4 ^c	13,0 ± 1,5 ^b	212 ± 22 ^b	38,0 ± 4,1 ^b
10	63,0 ± 0,1 ^a	356 ± 10 ^c	436 ± 5 ^c	26 ± 0,3 ^d	13,5 ± 0,7 ^b	246 ± 13 ^c	41,1 ± 1,9 ^b

5.6.1 Dureza

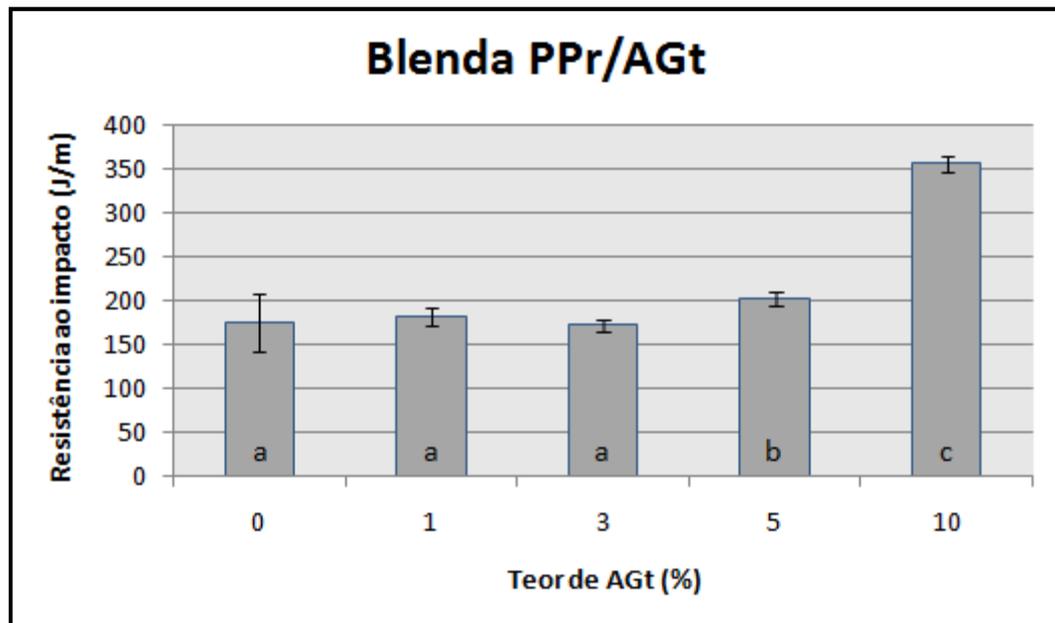
Conforme demonstrado na Tabela 10, a adição de diferentes teores de AGt ao PPr não promoveu diferença significativa na dureza das amostras quando comparada ao PP virgem. A dureza está associada ao grau de cristalinidade do material, que por sua vez está relacionada com a densidade [64]. Por meio dessa análise, é possível traçar uma analogia da semelhança dos valores constatados no ensaio de dureza entre as amostras avaliadas, com os dados de densidade e do grau de cristalinidade das amostras já previamente avaliadas nos ensaios de densidade e DSC, que também não apresentaram diferença significativa entre as amostras.

5.6.2 Resistência ao impacto

O primeiro ensaio foi realizado com temperatura dos corpos de prova controlada a 25°C, porém a essa temperatura não ocorreu o rompimento dos corpos de provas das amostras ensaiadas, não sendo possível diferenciá-los.

Diante deste problema, optou-se então por realizar novo ensaio, com temperatura de 9°C na data do ensaio. A Figura 30 apresenta os resultados de resistência ao impacto para os cinco conjuntos de amostras ensaiadas.

Figura 30 - Resultados de resistência ao impacto das amostras avaliadas



Fonte: Autor

A adição de 1% e 3% de AGt não apresenta influência na resistência ao impacto dos corpos de prova ensaiados. A adição de 5% proporciona um aumento de 12% na resistência ao impacto. No estudo de SILVA e colaboradores [12], com a incorporação de 5% de SBS no PPr, não observaram ganhos de resistência ao impacto das amostras, o mesmo ocorreu com a adição de 5% do aditivo SEBS, indicando que o AGt mostra-se mais eficiente para ganhos em resistência ao impacto quando comparado ao SBS e SEBS.

O melhor resultado no presente estudo foi observado com a adição de 10% de AGt, onde no ensaio de impacto os corpos de prova não romperam mesmo à baixa temperatura. No estudo de ABREU e colaboradores [15], do PPr com blendas de TPE (SEBS e SBS), com a adição de 10% de TPE foi observado um aumento em mais de 46% na resistência ao impacto, porém foi observado o rompimento dos corpos de prova, mostrando que o AGt é mais eficiente que os materiais estudados.

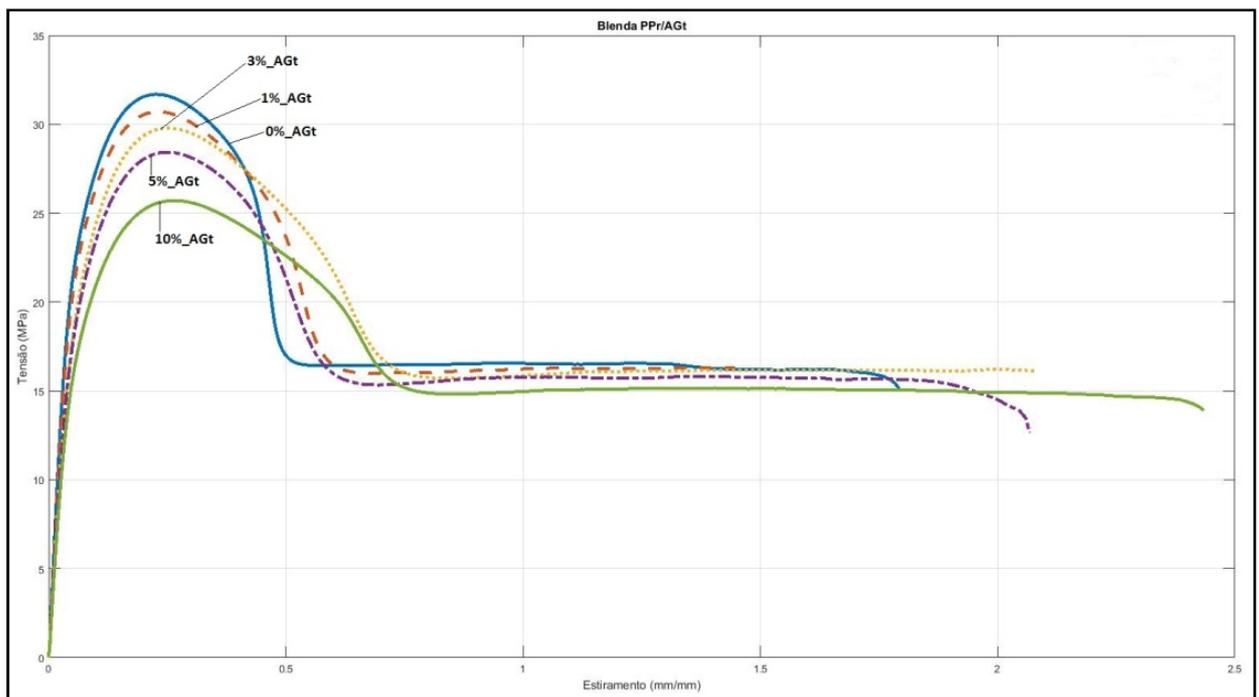
O aumento de resistência ao impacto nas amostras com teores de 5% e 10% de AGt, pode ser atribuído à criação de mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia de tensão ao longo da estrutura do material, reduzindo o dano ao impacto e a propagação de trincas catastróficas. Tais mecanismos foram obtidos por meio da incorporação do AGt, que possui alto teor de etileno com diferentes distribuições de comprimento de monômero e massas molares [43-47]. Os mecanismos de tenacificação foram visualizados na análise de microscopia, onde a

fratura apresenta microfibrilamento, sendo ainda mais acentuado à medida que o teor de AGt é aumentado. Esse tipo de mecanismo de fratura é comum em sistemas tenacificados, onde ocorre a nucleação de vazios e o estiramento dos ligamentos poliméricos ao redor desses vazios, promovendo o aumento da resistência ao impacto [9,27-29]. Por fim, o teor de 10% de AGt adicionado ao PPr se mostrou mais eficaz em relação às outras misturas, dobrando o valor de resistência ao impacto dos corpos de prova, quando comparado ao PPr puro.

5.6.3 Resistência à tração

A Figura 31 apresenta as curvas tensão x deformação das amostras que melhor representaram as médias dos conjuntos dos corpos de prova ensaiados no ensaio de tração.

Figura 31 - Curvas tensão x deformação dos corpos de prova avaliados



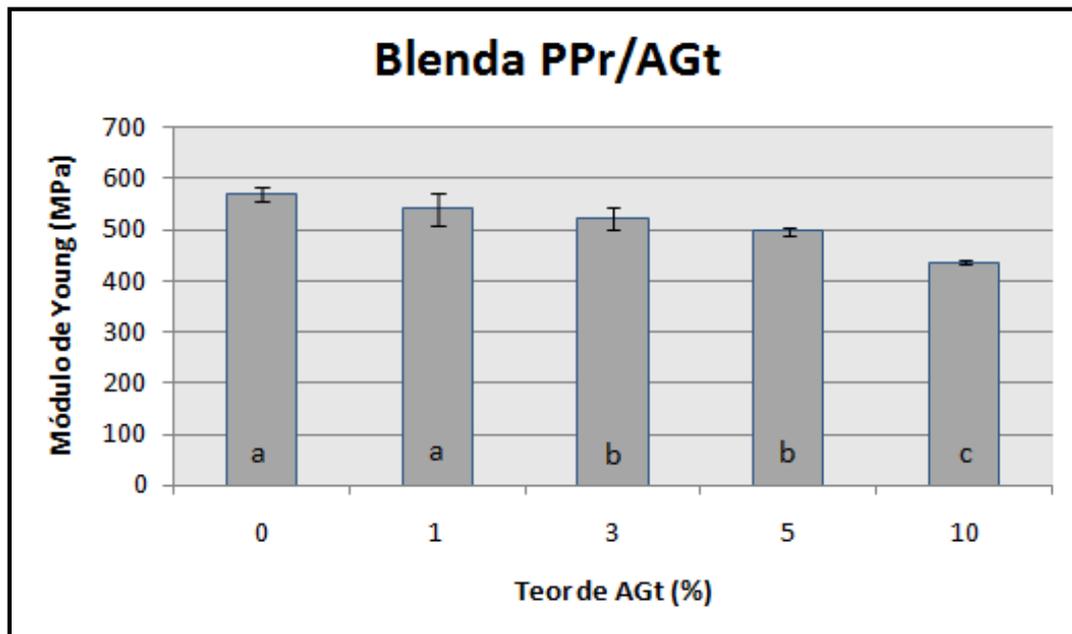
Fonte: Autor

Conforme demonstrado na Figura 31 e na Tabela 10 as amostras com 0% de AGt observou-se o valor de resistência a ruptura superior às demais amostras em que o aditivo foi usado, porém o incremento de AGt em percentuais maiores do que 1% não provoca alterações significativas nessa propriedade. Os menores valores de alongamento foram observados nas amostras com 0% e 1% de AGt, e nas amostras

com 10% de AGt observou-se o maior alongamento de todas os corpos de prova ensaiados. O uso do AGt com teores partir de 3% promove um aumento significativo no alongamento dos corpos de prova.

A Figura 32 apresenta os resultados do módulo de Young obtidos nos cinco conjuntos dos corpos de prova ensaiados.

Figura 32 - Resultados do módulo de Young dos corpos de prova avaliados



Fonte: Autor

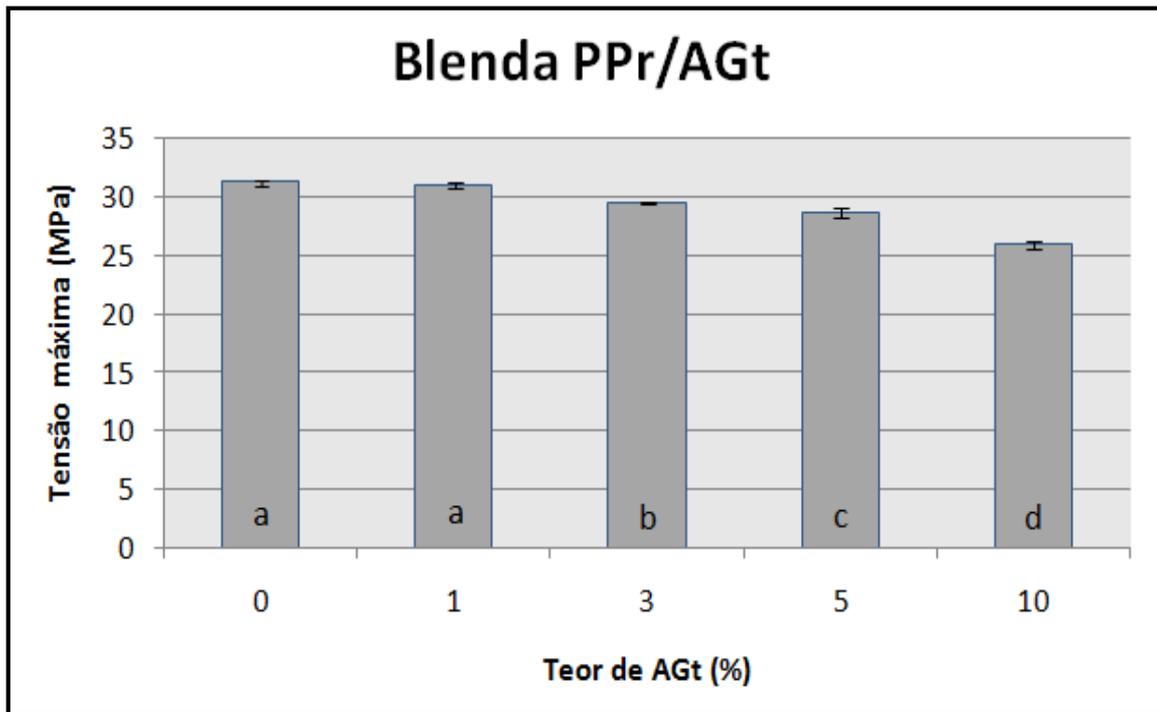
A variação significativa no módulo de Young foi observada a partir da adição de 3% de AGt, onde ocorre uma redução de 8% no valor médio do módulo. Com adição de maiores percentuais de AGt o módulo continua diminuindo, sendo que a queda máxima de 23% no módulo de Young foi observada na amostra com 10% em concentração de AGt. Resultado semelhante foi observado por HANAMOTO et al. [13] no estudo da tenacificação do polipropileno randômico com uso de 10% de EPDM, onde foi observado uma redução de 21% no módulo. GREIN *et al* [19] também estudaram a tenacificação do polipropileno randômico com uso de 20% de SEBS e observaram uma queda de 27% no módulo dessas amostras.

A adição de teores de AGt a partir de 3% reduziu o módulo de Young do PPr, comportamento também observado em outros estudos de sistemas tenacificados, onde constatou-se que à medida em que se aumenta o teor de elastômeros na matriz de PP, este provoca a redução do módulo. O Módulo está diretamente

relacionado com a rigidez do polímero, sendo que quanto menor for o módulo, menor será a rigidez do material ensaiado [13,19,53,54].

A Figura 33 apresenta os resultados de tensão máxima em função do teor do AGt para os cinco conjuntos dos corpos de prova ensaiados. A tensão máxima foi observada no ponto do escoamento.

Figura 33 - Resultados de tensão máxima dos corpos de prova ensaiados



Fonte: Autor

O uso de 1% de AGt não promoveu mudanças significativas nos valores de tensão máxima, ao passo que com adição de 3% de AGt ocorreu uma diminuição de aproximadamente 5% nos valores dessa propriedade. Nas demais amostras sempre foi observado a diminuição da tensão máxima com o aumento de concentração do AGt, atingindo 20% quando o teor de AGt foi de 10%. OLIVEIRA *et al.* [11] avaliaram a influência da adição de 10% de SEBS no polipropileno homopolímero e observaram uma redução de 17% dessa mesma propriedade, algo muito semelhante ao resultado obtido com 10% de AGt no presente estudo. Também observaram que, com a adição de 10% de SEBS foi obtido uma maior resistência ao impacto quando comparado com o PP puro. No presente estudo, com o teor de 10% de AGt foi obtido um aumento semelhante na resistência ao impacto quando comparado ao PPr puro. O AGt quando comparado ao SEBS, mostra eficiência semelhante de tensão máxima quando o teor é de 10%.

ABREU *et al.* [15], ao avaliar a adição de 10% de SEBS no PPr, verificaram uma redução de 23% nos valores de tensão máxima no escoamento, sendo que esses resultados são similares ao do presente estudo, onde a redução foi de aproximadamente 20%. Os pesquisadores observaram que nas amostras com teor de 10% em SEBS o ganho de resistência ao impacto foi de 53%, resultado muito semelhante foi observado nesse estudo em amostras com teor de 10% em AGt adicionado ao PPr.

Conforme mostrado na Tabela 10, as amostras sem o uso do AGt apresentam valor de resistência a ruptura levemente superior as demais amostras em que o aditivo foi usado. O uso de 1% em AGt provoca uma diminuição da resistência à ruptura em 16%. Porém, o incremento de aditivo em maiores teores não provoca alterações significativas nessa propriedade. Resultados semelhantes foram observados por HANAMOTO *et al.* [13], onde com a adição de 20% de EPDM no PPr verificou-se a queda de 23% no valor de resistência à ruptura, já com a adição de 30% do mesmo aditivo não foi observado alteração nessa propriedade. Uma queda de 10% na resistência a ruptura foi observada na pesquisa de ABREU *et al.* [15] com a adição de 10% de SEBS ao PPr, a adição de maiores percentuais de aditivo não apresentaram diferença significativa dessa propriedade. Dessa forma, é possível observar que a quantidade de AGt a partir do teor de 1%, não interferiu nos resultados de resistência à ruptura dos corpos de prova ensaiados.

Na Tabela 10 é possível visualizar os resultados de alongamento percentual para os cinco conjuntos dos corpos de prova. A adição de 1% de AGt não provocou diferença significativa no alongamento % dos corpos de prova ensaiados. O uso de 3% e 5% de AGt provoca um acréscimo semelhante ao alongamento percentual. Com o uso de 10% de AGt observou-se 246% de alongamento na ruptura, sendo este 34% maior quando comparado com as amostras de PP puro. No estudo de OLIVEIRA *et al.* [11] foi avaliado a adição de 10% de SEBS no PPr, onde verificaram um aumento de 40% no valor do alongamento percentual, esse valor está próximo dos 34% do aumento obtido no presente estudo. Nas pesquisas de LIU *et al.* [18] foram observados um alongamento na ruptura superior a 200% em seu estudo com a adição de 10% de PAE (elastômero de poliamida) no PPr, já com a adição de 20% de PAE, o alongamento percentual excedeu os 300%. Essas análises sugerem que

quanto maior for o percentual de agente tenacificante adicionado à blenda, maior será o alongamento percentual das amostras.

A adição de 1% de AGt não foi suficiente para obter ganhos em tenacidade, conforme demonstrado na Tabela 10. A partir de 3% de AGt observa-se um acréscimo de 17% em tenacidade, sendo que esse valor não muda com a adição de maiores percentuais de AGt. Por meio dessa análise, é possível observar que em teores que variam de 3 a 10% de AGt é possível obter os mesmos resultados de tenacidade dos corpos de prova ensaiados.

5.7 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS

A transparência é um fator importante nas peças injetadas em polipropileno randômico, visto que este é um dos principais diferenciais desse material [7]. A adição de misturas e o processamento podem resultar em alteração de brilho, variação de cor e redução na transparência [10,68]. Os ensaios de cor e brilho foram aplicados para avaliar se com a adição de AGt no PPr as amostras sofreriam algum tipo de alteração nas propriedades ópticas. A transparência foi verificada de forma visual, comparando o quanto fica legível a leitura de um texto através dos corpos de prova.

5.7.1 Cor e brilho

A Tabela 11 apresenta os resultados de cor e brilho das amostras avaliadas. Nela estão descritos os valores de variação de cor entre verde-vermelho (a^*), índice de amarelecimento (b^*), luminosidade (L^*), brilho (G) e a variação de cor total em relação à amostra sem AGt (ΔE^*).

Tabela 11 - Resultados de cor e brilho das amostras avaliadas

Teor de AGt	(a^*)	(b^*)	(L^*)	(G)	ΔE^*
0	$-0,31 \pm 0,04^a$	$7,13 \pm 0,12^a$	$83,9 \pm 0,35^a$	$108,7 \pm 4,6^a$	-
1	$-0,31 \pm 0,02^a$	$7,07 \pm 0,07^a$	$83,6 \pm 0,15^a$	$105,9 \pm 2,7^a$	0,25
3	$-0,36 \pm 0,06^a$	$7,02 \pm 0,19^a$	$83,8 \pm 0,14^a$	$102,1 \pm 5,7^a$	0,41
5	$-0,32 \pm 0,03^a$	$7,02 \pm 0,04^a$	$83,8 \pm 0,12^a$	$106,3 \pm 2,9^a$	0,04
10	$-0,30 \pm 0,01^a$	$6,95 \pm 0,13^a$	$83,4 \pm 0,36^a$	$101,4 \pm 1,2^a$	0,42

Não houve diferença significativa de cor, luminosidade e brilho entre os diferentes corpos de prova avaliados. Esse resultado confirma a expectativa de aplicação desse aditivo, que por ser um copolímero de propileno-etileno rico em propileno e alto conteúdo amorfo, que quando misturado ao PPr não altera de forma significativa a transparência, resultado de grande interesse para a aplicação desse material [20-21,69-70]. A literatura técnica do AGt [72], fornecida pelo fabricante, reforça a sinergia entre os dois materiais e demonstra graficamente em seu estudo, que com a adição de até 10% desse material ao PPr não ocorre diferença na transparência do produto e obtêm-se peças com baixo índice de opacidade.

No estudo de GREIN *et al.* [19], foi avaliado a adição de diferentes tipos de agentes tenacificantes no PP. Obtiveram ganhos significativos de resistência ao impacto com a adição de 20% do copolímero de etileno-1-octeno (EOC) à matriz de copolímero randômico de polipropileno. Essa mistura possibilitou combinar o ganho de resistência ao impacto e um nível de transparência próximo ao da matriz de PPr virgem, mostrando que a adição de até 20% de EOC não interfere nas propriedades ópticas da blenda.

Na pesquisa de PETCHWATTANA *et al.* [75], foi investigado a influência da adição de um agente de nucleação β à base de borracha de estireno butadieno nanoescalonado específico (β -NA), nas propriedades do polipropileno isotático (iPP). Eles observaram uma melhoria significativa nas propriedades de impacto das misturas com a adição de teores que variam entre 0,05% e 0,2%, sendo que em maiores teores a resistência ao impacto tende a diminuir. Verificaram também, que as propriedades de cor b^* não sofreram alteração significativa com o aumento do teor de agente, entretanto, as amostras sofreram alteração de luminosidade L^* à medida que o teor de agente foi aumentado, deixando as amostras mais opacas. Tal fato foi atribuído à maior cristalinidade induzida nas amostras de iPP nucleada com β -NA, onde os numerosos cristais finos impediram a transmissão da luz através das amostras.

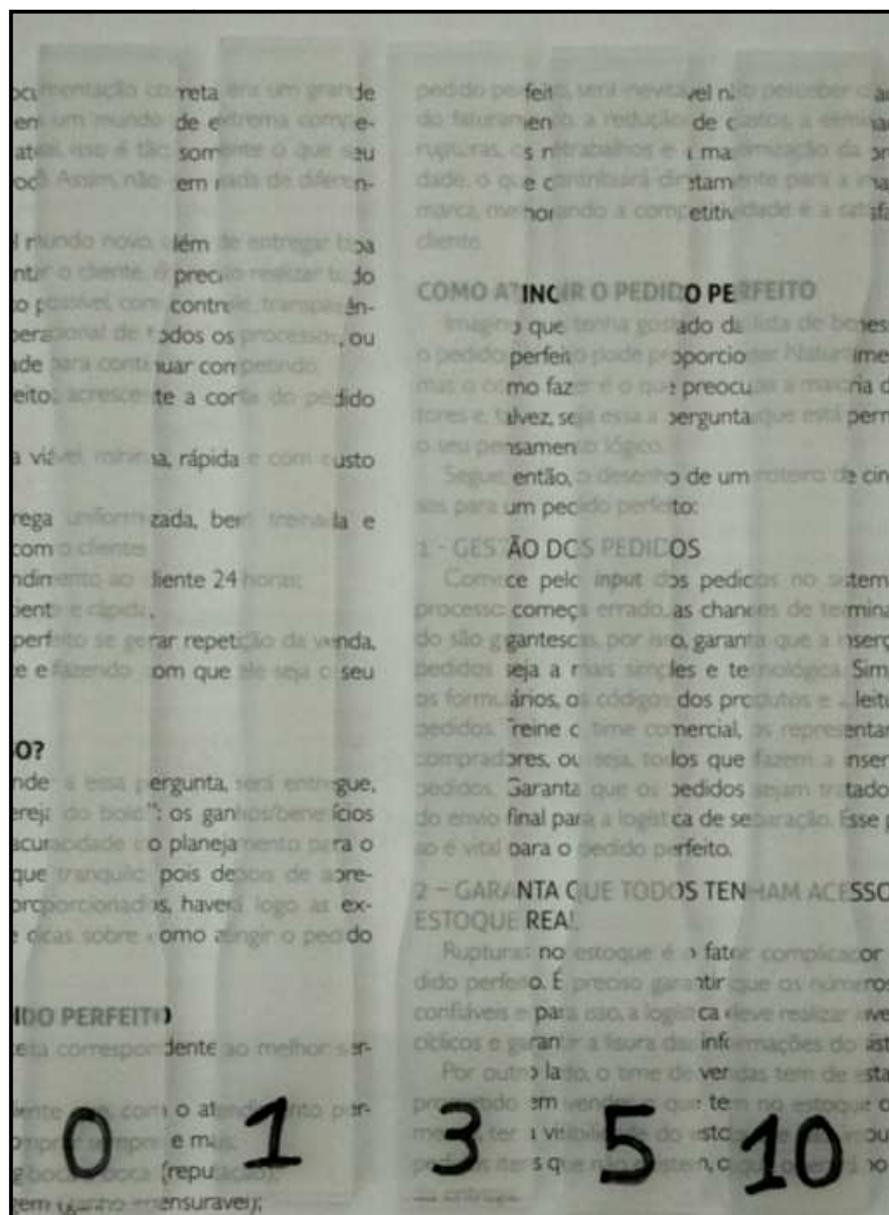
Quanto à diferença total de cor (ΔE^*), ao comparar as amostras com o AGt em relação às amostras sem o AGt, os valores encontrados são <1 , que de acordo com a tabela de escalas de diferenças de cor CIEL*a*b* [57], essa diferença de cor entre os corpos de prova é praticamente imperceptível, resultado que corrobora com os resultados de cor, luminosidade e brilho avaliados, mostrando que a adição de até

10% de AGt não interfere nas propriedades cor e brilho dos corpos de prova injetados.

5.7.2 Transparência/nitidez visual

A Figura 34 apresenta uma comparação visual da transparência entre os corpos de prova injetados com cinco diferentes teores de AGt. Os números nos corpos de prova representam o teor de AGt.

Figura 34 - Comparação visual da transparência entre dos corpos de prova com diferentes teores de AGt



Fonte: Autor

A transparência observada de forma visual está relacionada com a nitidez possível de ver os textos através das amostras avaliadas de forma visual [71-74]. No estudo de KRISTIANSEN *et al.* [73], foi analisado o comportamento de fase do iPP com a adição de diferentes teores de agente clarificante Bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (DMDBS, Millad 3988), e constatado que além do teor de agente usado, as condições de processamento de injeção também podem afetar a transparência e opacidade dos corpos de prova. Informação importante, pois ao processar as amostras para o presente estudo se tomou o cuidado de garantir um padrão nos parâmetros de processo, bem como a taxa de resfriamento dos corpos de prova.

Por meio de análise visual entre os cinco corpos de prova apresentados, não se observou uma mudança perceptível a olho nu na transparência, de forma que comprometesse a capacidade de leitura através dos corpos de prova que variam de 0% a 10% de AGt, reforçando os resultados das análises de cor e brilho citadas anteriormente. Tal fato permite constatar que os diferentes teores de AGt não interferiram na transparência dos corpos de prova moldados pelo processo de injeção.

6 CONCLUSÃO

Os resultados das propriedades físicas mostraram que os diferentes teores de AGt não influenciaram na densidade e massa das amostras injetadas, sugerindo uma boa compatibilidade entre o PPr e o AGt usado em todas as blendas.

Ao avaliar as propriedades térmicas e reológicas, verificou-se que os diferentes teores de AGt usados nas misturas não se comportaram como agente de nucleação, pois praticamente não alteraram o grau de cristalinidade e entalpia de fusão das diferentes misturas, assim como não influenciaram nas propriedades reológicas do fundido à taxas de cisalhamento geralmente usadas no processo de injeção.

As observações de MEV revelaram os mecanismos de fratura, onde foi observado que a tenacidade à fratura foi aprimorada na mistura com 10% de AGt, com uma maior deformação plástica da matriz, provavelmente devido ao aumento de partículas elastoméricas.

Não houve diferença significativa de cor, luminosidade e brilho entre as diferentes amostras avaliadas, confirmando a expectativa de aplicação desse aditivo que quando misturado ao PPr não altera de forma significativa tais propriedades.

No ensaio de resistência ao impacto foi observado que o teor de 10% de AGt adicionado ao PPr se mostrou mais eficaz em relação às outras misturas. Somado a isto, esse teor apresentou a maior resistência ao tensofissuramento das amostras ensaiadas.

A adição de teores de AGt a partir de 3% reduziu o módulo de Young do PPr e não promoveu mudanças significativas nos valores de tensão máxima. O aumento do teor de AGt diminuiu a tensão máxima, atingindo 20% quando o teor de AGt foi de 10%. Por outro lado, o teor de AGt não interferiu nos resultados de resistência à ruptura nas amostras ensaiadas. Com a incorporação de 10% de AGt se obteve o maior valor de alongamento na ruptura. As misturas PPr/AGt exibiram um aumento significativo na tenacidade e ductilidade, mas uma pequena diminuição na rigidez, como resistência à tração e módulo de elasticidade. As medições de impacto indicaram que a resistência ao impacto das misturas aumenta significativamente com o conteúdo de 10% em peso de AGt para obter misturas de polímeros tenacificados. Finalmente, conclui-se que o teor ótimo, que apresentou melhor desempenho mecânico à tração e impacto, foi com 10% de AGt, ressaltando que não houve uma mudança significativa nas propriedades ópticas entre as amostras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Usar maiores teores do AGt e comparar as propriedades das diferentes misturas com as propriedades do polipropileno copolímero heterofásico;
- Extrusar as misturas com os mesmos teores usados nesse estudo, antes de injetar os corpos de provas, avaliando e comparando as propriedades mecânicas entre os dois métodos.

REFERÊNCIAS

- [1] Site: www.plasticseurope.org/en/resources/market-data. Acessado em 07/04/2019;
- [2] GEYER, R; JAMBECK, J, R; LAVENDE, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. SCIENCE ADVANCES RESEARCH ARTICLE, 2017.
- [3] Catálogo ABIPLAST
- [4] Polyolefin futures Magazine - Challenges and opportunities were addressed at the Future of Polyolefins. Conference in Dusseldorf, Germany. https://doi.org/10.1002/cind.823_9.x - Pag 34 a 37. Ano: 2018
- [5] SOARES, J. B. P.; MCKENNA, T. F. L. Polyolefin Reaction Engineering: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012.
- [6] SAUTER, D. W.; TAOUFIK, M.; BOISSON, C. Polyolefins, a Success Story. Journal Polymers. Academic Editor: ZhibinYe. 2017
- [7] Características do polipropileno copolímero randômico. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=383>>. Acesso em: 23/09/2018.
- [8] MOORE Jr, E. P. Polypropylene Handbook. New York: Hanser Publishers, 1996.
- [9] WILHELM, H. M. Modificação do polipropileno com o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno): Tese de Doutorado – UNICAMP – São Paulo; 2000.
- [10] BULHÕES, C. C. J. R. Tenacificação de polipropileno com elastômeros olefínicos para aplicações com requisitos de transparência ótica: Dissertação de Mestrado – UFSCar – São Paulo; 2011.
- [11] OLIVEIRA, C. I.; MONTEIRO, D. S. P.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N. Propriedades mecânicas e morfologia de misturas de polipropileno e elastômero termoplástico. In: I ENCONTRO DE ENGENHARIA, CIÊNCIA DE MATERIAIS E INOVAÇÃO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO – Nova Friburgo. Rio de Janeiro; 2015.
- [12] SILVA, F. O. M.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S. A. Blendas de polipropileno com elastômeros termoplásticos: propriedades mecânicas e térmicas. Porto Alegre - RS: Anais do 7º CBPol, 2003. p. 590-591.
- [13] HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM. Porto Alegre - RS: Anais do 7º CBPol, 2003. p. 712-714.
- [14] PESSAN, C. C.; LAROCCA, N. M.; HAGE, E. J.; PESSAN, L. A. Caracterização de blendas PP/EVA/PP-g-MA através de reometria de torque e análises mecânicas. São Carlos - SP: Anais do 10º CBPol, 2009.
- [15] ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S.A. SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds: Journal of Applied Polymer Science, vol. 95, 2005, p. 254-263.
- [16] ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16 nº 1, 2006. p. 71-78.
- [17] TEDESCO, A. Propriedades de blendas ternárias de polipropileno: Tese de Doutorado – UFRGS – Porto Alegre; 2007.
- [18] LIU, Q.; XU, Y.; ZHANG, H.; LI, Y.; DENG, B. Polypropylene/Polyamide Elastomer Blends: Morphology and Mechanical Property. Journal of Polymer, vol. 38, N°5, 2014, p. 613-619.

- [19] GREIN, C.; GAHLEITNER, M.; BERNREITNER, K. Mechanical and optical effects of elastomer interaction in polypropylene modification: Ethylene-propylene rubber, poly-(ethylene-co-octene) and styrene-butadiene elastomers. *Express Polymer Letters*, vol. 6, N°9, 2012, p. 688-696.
- [20] SVAB, I.; PUSTAK, A.; DENAC, M.; SKAPIN, A. S.; LESKOVAC, M.; MUSIL, V.; SMIT, I. Polypropylene blends with m-EPR copolymers: Mechanical and Rheological Properties. *Journal Acta Chimica*. n°65, 2018, p. 344–353.
- [21] Características do polipropileno copolímero com alto teor de etileno. Disponível em: <<https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/asset/f5c393e4db81327c85257910004ab6b7>>. Acesso em: 03/10/2018.
- [22] CANEVAROLO Jr, S.V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2002.
- [23] MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [24] MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos*. São Paulo: Artliber, 2005.
- [25] OLABISI, O.; ADEWALE, K. *Handbook of thermoplastics*. 2° Ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.
- [26] BIKALES, N.M.; MARK, H.F.; GAYLORD, N.G. *Encyclopedia of polymer Science and Technology*. New York: John Wiley, 1996.
- [27] LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BRASILIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação de polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, vol. 36 n° 1, 2015. p. 67-80.
- [28] RABELO, M.; *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 1999.
- [29] SILVEIRA, E. B. *Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA: Dissertação de Mestrado – USP – São Paulo; 2015.*
- [30] JIN, B.; LI, X.; JIN, M.; MI, D.; WANG, F.; XIA, C.; ZHANG, J. Enhanced Mechanics in Injection Molded Isotactic Polypropylene/Polypropylene Random Copolymer Blends via Introducing Network-like Crystal Structure: *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 34, No. 2, (2016), 164-173.
- [31] LI, R.; ZHANG, X.; ZHAO, Y.; HU, X.; ZHAO, X.; WANG, D. New polypropylene blends toughened by polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloy: Compositional and morphological influence on mechanical properties: *Journal of Polymer*, vol. 50, 2009, p. 5124-5133.
- [32] RUNGSWANG, W.; JARUMANEEROJ, C.; PETCHARAT, N.; SOONTARAMON, S.; RUGMAI, S. Phase-separation of heterophasic polymer in solution: A model case of impact-resistant polypropylene copolymer: *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.45069, 2017.
- [33] MOTSOENENG, T, S.; REENEN, A, J.; LUYT, A, S. Structure and properties of a β -nucleated polypropylene impact copolymer: *Journal of Polymer International*; vol. 64: p. 222–228, 2014, DOI 10.1002/pi.4778.
- [34] REN, Q.; FAN, J.; ZHANG, Q.; YI, J.; FENG, J. Toughened polypropylene random copolymer with olefin block copolymer: *Journal of Materials and Design*; vol. 107: p. 295–301, 2016.
- [35] LIU, G.; ZHANG, X.; LIU, C.; CHEN, H.; WALTON, K.; WANG, D. Morphology and Mechanical Properties of Binary Blends of Polypropylene with Statistical and Block Ethylene-Octene Copolymers: *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 119: P. 3591–3597, DOI 10.1002/app.33035, 2011.

- [36] LIU, G.; ZHANG, X.; LI, X.; CHEN, H.; WALTON, K.; WANG, D. Correlation of Miscibility and Mechanical Properties of Polypropylene/Olefin Block Copolymers: Effect of Chain Composition: *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 125: P.666–675, DOI 10.1002/app.36244, 2012.
- [37] SANDHOLZER, M.; BERNREITNER, K.; KLIMKE, K. Polypropylene and Polypropylene-Elastomer Blends for Medical Packaging: In: *AIP Conference Proceedings 1779* – Published by the American Institute of Physics; DOI 10.1063/1.4965575, 2016.
- [38] LI, Y.; HE, S.; HE, H.; YU, P.; WANG, D. Study on low temperature toughness and crystallization behavior of polypropylene random copolymer: *Journal of Polymer Engineering*; vol. 37: p. 715-727, DOI 10.1515/polyeng-2016-0169, 2017.
- [39] YU, L.; WU, T.; CHEN, T.; YANG, F.; XIANG, M. Polypropylene random copolymer in pipe application: Performance improvement with controlled molecular weight distribution: *Journal Thermochemica Acta*; vol. 578: p. 43-52, DOI 10.1016/j.tca.2013.11.009, 2014.
- [40] TANG, J.; TANG, W.; YUAN, H.; JIN, R. Super-Toughed Polymer Blends Derived from Polypropylene Random Copolymer and Ethylene/Styrene Interpolymer: *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 115: P.190–197, DOI 10.1002/app.31035, 2010.
- [41] LUO, F.; WANG, J.; BAI, H.; WANG, K.; DENG, H.; ZHANG, Q.; CHEN, F.; FU, Q.; NA, B. Synergistic toughening of polypropylene random copolymer at low temperature: β -Modification and annealing: *Journal Materials Science and Engineering A*; Vol. 528: P.7052–7059, DOI 10.1016/j.msea.2011.05.030, 2011.
- [42] ZHENG, H.; ZHENG, F.; CHEN, Z.; KANG, J.; CHEN, J.; CAO, Y.; XIANG, M. Exploring the roles of molecular structure on the β -crystallization of polypropylene random copolymer: *Journal of Polymer Research*; vol. 24: 225. P.01-12, DOI 10.1007/s10965-017-1358-5, 2017.
- [43] GARCIA, M. T. P.; SUAREZ, I.; EXPOSITO, M. T.; COTO, B.; MUNOZ, R. A. G. Influence on properties and phase structure of single gas-phase reactor made impact polypropylene copolymers: *European Polymer Journal*; vol. 106. P.156-168, DOI 10.1016/j.eurpolymj.2018.07.015, 2018.
- [44] CHEN, F.; QIU, B.; SHANGGUAN, Y.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Correlation between impact properties and phase structure in impact polypropylene copolymer: *Journal Materials and Design*; vol. 69. p. 56-63, DOI 10.1016/j.matdes.2014.12.052, 2015.
- [45] ZHANG, C.; SHANGGUAN, Y.; CHEN, R.; WU, Y.; CHEN, F.; ZHENG, Q.; HU, G. Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer: *Journal Polymer*; vol. 51. P.4969-4977, DOI 10.1016/j.polymer.2010.08.021, 2010.
- [46] TAN, H.; LI, L.; CHEN, Z.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer: *Journal Polymer*; vol. 46. P. 3522-3527, DOI 10.1016/j.polymer.2005.02.088, 2005.
- [47] SHANGGUAN, Y.; ZHANG, C.; XIE, Y.; CHEN, R.; JIN, L.; ZHENG, Q. Study on degradation and cross linking of impact polypropylene copolymer by dynamic rheological measurement: *Journal Polymer*; vol. 51. P. 500-506, DOI 10.1016/j.polymer.2009.11.066, 2009.
- [48] JANCAR, J.; TOCHACEK, J. Effect of thermal history on the mechanical properties of three polypropylene impact-copolymers: *Journal Polymer Degradation and Stability*; vol. 96. P.1546-1556, DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.013, 2011.
- [49] TANG, F.; BAO, P.; ROY, A.; WANG, Y.; SU, Z. In-situ spectroscopic and thermal analyses of phase domains in high-impact polypropylene: *Journal Polymer*; vol. 142. P. 155-163, DOI 10.1016/j.polymer.2018.03.037, 2018.

- [50] SUN, D.; HE, P.; WANG, Y.; SHI, X.; YU, W. Abnormal crystallization behavior of high impact polypropylene under shear: *Journal Polymer*; vol. 136. P. 17-26, DOI 10.1016/j.polymer.2017.12.041, 2017.
- [51] ARBEITER, F.; PINTER, G.; FRANK, A. Characterisation of quasi-brittle fatigue crack growth in pipe grade polypropylene block copolymer: *Journal Polymer Testing*; vol. 37. P. 186-192, DOI 10.1016/j.polymertesting.2014.05.016, 2014.
- [52] Site: <http://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/docs/Propriedades.pdf> - Acessado em 03/06/2019;
- [53] CANEVAROLO Jr, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.
- [54] ROCETTO, L. B.; ZENI, M.; BRANDALISE, R, N. Utilização de elastômeros como modificadores de impacto em poliamidas: *Journal Scientia Cum Indústria*; vol. 4. P. 135-147, DOI 10.18226/23185279.v4iss3p135, 2016.
- [55] Site: <http://www.petrocuyo.com.br/tecnologia/polipropileno/natureza> Acessado em 31/07/2019.
- [56] Site: <http://www.solvay.com/en/product/igepal-co-660> Acessado em 31/07/2019.
- [57] Site: <http://www.ctborracha.com/colorimetria/> Acessado em 31/07/2019
- [58] ASTM D 638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
- [59] ASTM D256 – 04 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics
- [60] ASTM D2240 - Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness
- [61] ASTM D1693-01 - Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics
- [62] ASTM D792-01 - Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement
- [63] ASTM D1238 - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer
- [64] LINCK, C; ZUCOLOTTO, I; OLIVEIRA, J. A. P; SANTANA, R. M. C.; Análise da influência da velocidade de injeção no controle geométrico de forma de peças injetadas em Polipropileno (PP). 4º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul (INOVTEC), Sapucaia do Sul, 2015, ISBN: 2446-7618, p. 205 a 216.
- [65] FERNANDES, A. C.; FERREIRA, A. M; JUNKES, P.; MOLINARI, E.; LEITE, J. L.; BECKERT, S. F.; Influência da “velocidade de injeção” e tempo de recalque” nas características de peças injetadas em Polipropileno. 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (COBEF), Caxias do Sul, 2011. Anais do 6º CoBef.
- [66] MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C.; Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. *Carbohydrate Polymers*; vol. 135. p. 79-85, DOI 10.1016/j.carbpol.2015.08.074, 2015.
- [67] CABREIRA, V; SANTANA, R. M. C.; Comparação das propriedades de peças de PLA moldadas por injeção e FDM. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros (14º CBPol), Natal, 2017, Anais do 14º CBPol.
- [68] MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C.; Structure-properties correlation in PP/thermoplastic starch blends containing sustainable compatibilizer agent. *Materials Research Express*; p. 01-28, DOI 10doi.org/10.1088/2053-1591/ab0f73.

- [69] CHUKOV, N. A.; LIGIDOV, M. K.; PAKHOMOV, S. I.; MIKITAIEV, A. K.; Polypropylene Polymer Blends. Russian journal of general chemistry; vol. 59, p. 114-125, DOI: 10.1134/S1070363217090523, 2017.
- [70] LU, Y.; SUN, Y.; LI, L.; MEN, Y.; Influence of propylene-based elastomer on stress-whitening for impact copolymer. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.44747, 2017.
- [71] KRISTIANSEN, M.; WERNER, M.; TERVOORT, T.; SMITH, P.; BLOMENHOFER, M.; SCHMIDT, H. W.; The Binary System Isotactic Polypropylene/ Bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties. Journal Macromolecules; vol 36. p. 5150-5156, DOI: 0.1021/ma030146t, 2003.
- [72] Technical Literature – TL00814: Vistamaxx™ Performance Polymer in Polypropylene Random Copolymer. Disponível em: <https://www.exxonmobilchemical.com>
- [73] KRISTIANSEN, M.; GRESS, A.; SMITH, P.; HANFT, D.; SCHMIDT, H. W.; Phase behavior, nucleation and optical properties of the binary system isotactic polypropylene N,N',N''-tris-isopentyl-1,3,5-benzene-tricarboxamide. Polymer; vol 47. p. 249-253, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.08.053, 2006.
- [74] WANG, J.; DOU, Q.; Polypropylene/Linear Low-Density Polyethylene Blends: Morphology, Crystal Structure, Optical, and Mechanical Properties. Journal of Applied Polymer Science. Vol.111, p. 194-202. DOI 10.1002/app.27769, 2009.
- [75] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; SRIPANYA, P.; Effect of nano-scaled styrene butadiene rubber based nucleating agent on the thermal, crystallization and physical properties of isotactic polypropylene. Journal of Alloys and Compounds. N°582, p. 190-195. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.019, 2013.
- [76] MNIF, N.; MASSARDIER, V.; KALLEL, T.; ELLEUCH, B.; Study of the Modification of the Properties of (PP/EPR) Blends With a View to Preserving Natural Resources When Elaborating New Formulation and Recycling Polymers. Polymer Composites. DOI: 10.1002/pc.20623, 2009.
- [77] ALANALP, M, B.; DURMUS, A.; Quantifying microstructural, thermal, mechanical and solid-state viscoelastic properties of polyolefin blend type thermoplastic elastomer compounds. Polymer, N° 142, p. 267-276. DOI: org/10.1016/j.polymer.2018.03.054, 2018.
- [78] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A.; Reologia dos Polímeros Fundidos. São Carlos: EdUFSCar, 2010.
- [79] LIMA, P.; SILVA, S, P, M.; OLIVEIRA, J.; COSTA, V.; Rheological properties of ground tyre rubber based thermoplastic elastomeric blends. Polymer Testing, N° 45, p. 58-67. DOI: org/ 10.1016/j.polymertesting.2015.05.006, 2015.
- [80] CRUZ, S, A.; FARAH, M.; BRETAS, R, E, S.; ZANIN, M.; Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 18, n°2, p. 144-151, 2008.
- [81] TANG, W.; TANG, J.; YUAN, H.; JIM, R.; Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene Random Copolymer/Poly(ethylene-octene) Blends. Journal of Applied Polymer Science, vol 122, p. 461–468, DOI 10.1002/app.34162, 2011.
- [82] LI, Y.; LI, Y.; HAN, C.; YU, Y.; XIAO, L.; Morphology and properties in the binary blends of polypropylene and propylene–ethylene random copolymers. Polymer Bulletin, vol 76, p. 2851–2866, doi.org/10.1007/s00289-018-2533-5, 2019.
- [83] TEÓFILO, E, T.; RABELLO, M, S.; Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol 8.3, p. 141–147, ISSN 1809-8797, 2013.

- [84] POLKOWSKI, R. D. O.; MELO, P. S.; PISANU, L.; Análise de fissuramento sob tensão (stress cracking) em tubos automotivos fabricados com poliamida 12. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.
- [85] BRIGHT, D. G.; The Environmental Stress Cracking of Polymers Used In Geosynthetic Products. Geosynthetics, Vancouver. p. 925-933, 1993.
- [86] PEREIRA, J. R. D.; SANTANA, R. M. C.; CALCAGNO, C. I. W.; Influência do uso de aditivo modificador de impacto nas propriedades mecânicas do copolímero randômico de polipropileno In: 7º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul – 7º INOVTEC Sapucaia do Sul, ISSN 2446-7618, 2018.
- [87] SERIGHELLI, P. H. G.; TURR, C. J.; JOSE, D. R.; Método numérico para a determinação do módulo de tenacidade de materiais a partir de ensaios de tração In: 9º Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar – 9º MICTI - IFC – Instituto Federal Catarinense – Brusque, ISSN 2316-7165, 2016.