

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

Blenda PP/HIPS: Compatibilização, Propriedades e Processamento por Rotomoldagem

Felipe Bier de Mello

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

Blenda PP/HIPS: Compatibilização, Propriedades e Processamento por Rotomoldagem

Felipe Bier de Mello
Tecnólogo em Polímeros

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2010

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

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Co-Orientador: Prof^a. Dra Cleia de Andrade Salles

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Andrei Zwetsch Cavalheiro (IF-SC)

Prof. Dr. Sônia Marli Bohrz Nachtigall (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Marly Antonia Maldaner Jacobi (IQ/UFRGS)

Prof. Dr.-Ing. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Ao meu filho Davi e esposa Adriana.

Aos meus pais Renato e Marli.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha família, em especial ao filho Davi pela inspiração e à esposa Adriana pela dedicação e compreensão, aos meus pais Renato e Marli pelo incentivo.

À paciência e orientação do professor Sandro e da professora Cléia, que compreenderam a dualidade da vida profissional e acadêmica e sempre me apoiaram ao longo do trabalho.

À UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao CEFET – RS (hoje IFSul), pela qualidade de ensino e estrutura para estudos.

Ao professor Andrei, que através do grupo de Pesquisa GYROS possibilitou meus estudos no processamento por rotomoldagem desde 2002. Aos professores (as) Álvaro e Madalena, do PPGEM, e à professora Marly do Instituto de Química da UFRGS. Aos professores Assis e Zortea, do IFSul.

Aos colegas de sala de aula, em especial ao Heitor, Humberto e Álvaro. Ao bolsista de IC Gabriel, pelo trabalho realizado e toda a equipe do LAPOL.

À equipe do Laboratório de Controle da Qualidade de Polímeros e ao Laboratório de Transformação de Polímeros do IFSul - *Campus Sapucaia do Sul*.

Aos demais colegas e amigos que sempre estiveram ao meu lado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO.....	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Blendas poliméricas.....	18
3.2 Aspectos Tecnológicos sobre a Preparação de Blendas Poliméricas	22
3.3 Polipropileno (PP).....	24
3.3.1 Propriedades de Impacto do Polipropileno.....	27
3.4 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	29
3.5 Blendas de PP/HIPS.....	30
3.6 Rotomoldagem	31
3.6.1 Rotomoldagem do Polipropileno	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais	36
4.1.1 Polipropileno	36
4.1.2 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).....	36
4.1.3 Agentes de Compatibilização	38
4.2 Metodologia	39
4.2.1 Preparação das Blendas	39
4.2.2 Caracterização Mecânica.....	40
4.2.2.1 Fabricação dos Corpos-de-Prova	40
4.2.2.2 Ensaio de Tração.....	42
4.2.2.3 Ensaio de Impacto Izod	42
4.2.3 Caracterização Reológica	43
4.2.3.1 Índice de Fluidez.....	44
4.2.3.2 Reometria Capilar.....	44
4.2.4 Caracterização Morfológica.....	44
4.2.5 Caracterização Térmica	45
4.2.6 Processamento por Rotomoldagem.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 Caracterização dos Materiais	49
5.1.1 Caracterização dos Constituintes das Blendas	49
5.1.2 Caracterização das Blendas com e sem Compatibilizantes.....	52
5.1.2.1 Caracterização Reológica.....	52
5.1.2.2 Caracterização Mecânica	54
5.1.2.3 Caracterização Morfológica	60
5.1.2.4 Caracterização Térmica da Blenda PP/HIPS/SBS 7,5%	64
5.1.3 Produção e Avaliação Preliminar das Peças Rotomoldadas.....	66
6. CONCLUSÕES	70

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8. REFERÊNCIAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Relação de compatibilidade entre os componentes de uma blenda e influência nas propriedades mecânicas [05].	21
Figura 2: Morfologia típica de uma blenda de PP/PS (70/30) processada em uma extrusora monorosca.	24
Figura 3: Efeito da concentração da fase dispersa na morfologia cristalina de blends de PP/PIB de diferentes teores mássicos de PP.	27
Figura 4: Estrutura do HIPS – Matriz de PS com partículas de butadieno formando uma estrutura tipo “salame” [34].	30
Figura 5: Etapas básicas do processamento por rotomoldagem [50].	32
Figura 6: Comparação do comportamento em sinterização entre o PP (a) e o TPO (b) [58].	35
Figura 7: (a) Extrusora monofuso utilizada para processamento das blends, (b) Tanque de resfriamento da linha de extrusão e (c) Picotador mecânico.	40
Figura 8: Prensa mecânica utilizada para a moldagem por compressão de placas para a estampagem de corpos de prova.	41
Figura 9: Placa circular com espessura de 4 mm, molde e gabarito para estampagem de corpos de prova.	42
Figura 10: Máquina de rotomoldagem modelo Shuttle, do Laboratório de Transformação de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul) – (a) forno e sistema de rotação do molde; (b) detalhe do molde cúbico aberto.	46
Figura 11: Exemplos de peças de geometria cúbica produzidas com o conjunto molde e máquina utilizados na realização dos ensaios de moldagem.	48
Figura 12: Curva de Força × Deslocamento em tração para PP (a) e para o HIPS (b).	49
Figura 13: Viscosidade em função da taxa de deformação para a blenda não compatibilizada e compatibilizada com 2,5% (a) e 7,5% (b) de EVA, SBS e SBS.	54
Figura 14: Resultados de módulo de elasticidade médios obtidos.	56
Figura 15: Resultados de tensão de ruptura médios obtidos.	57
Figura 16: Resultados de deformação na ruptura médios obtidos.	59
Figura 17: Resultados de resistência ao impacto médios obtidos.	59
Figura 18: Micrografia de blenda PP/HIPS sem compatibilizante: (a) aumento de 700× e (b) aumento de 2500×.	60
Figura 19: Micrografia da blenda PP/HIPS compatibilizada com EVA: (a) 2,5%, (b) 7,5% – aumento de 700×, e (c) 7,5% - aumento de 1800×.	61
Figura 20: Micrografia das blends PP/HIPS compatibilizadas com (a) SBS 2,5%, (b) SBS 7,5%, (c) SEBS 2,5% e (d) SEBS 7,5% - aumento de 700×.	62
Figura 21: Micrografia das blends PP/HIPS compatibilizadas com: (a) SBS 2,5%, (b) SBS 7,5%, (c) SEBS 2,5% e (d) SEBS 7,5% - aumento de 1800×.	63
Figura 22: Curvas de DSC para PP homopolímero (preto) e blenda PP/HIPS/SBS (vermelho).	65
Figura 23: Distribuição de tamanhos de partículas para os materiais que foram rotomoldados.	66
Figura 24: Perfis de temperatura do ambiente (forno e ambiente de resfriamento) do processo de rotomoldagem das peças em PP puro e blenda PP/HIPS/SBS.	67

Figura 25: Superfície das peças rotomoldadas em PP, evidenciando degradação termo-oxidativa (brilho na superfície interna) (a), e presença de grandes bolhas (processo de densificação) (b).....	68
Figura 26: Mecanismo de fratura apresentado pelas peças rotomoldadas em PP (fratura frágil) e rotomoldadas em PP/HIPS/SBS 7,5% (fratura dúctil).	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do processamento por rotomoldagem [51].	33
Tabela 2: Propriedades do PP homopolímero PH 1310, conforme informações do fornecedor.	37
Tabela 3: Propriedades do poliestireno de alto impacto (HIPS) R805E.	37
Tabela 4: Propriedades mecânicas do copolímero SEBS – Kraton.	38
Tabela 5: Propriedades mecânicas do copolímero SBS – BASF.	39
Tabela 6: Relação do número de corpos de prova ensaiados em tração e impacto.	43
Tabela 7: Características da máquina utilizada nos ensaios de rotomoldagem.	46
Tabela 8: Propriedades mecânicas medidas do PP e do HIPS.	50
Tabela 9: Índice de fluidez do PP e da HIPS, conforme ASTM D1238.	52
Tabela 10: Resultados de índice de fluidez dos constituintes básicos, compatibilizantes e blendas processadas.	52
Tabela 11: Propriedades mecânicas das diferentes blendas PP/HIPS obtidas.	55
Tabela 12: Resumo da estatística F (ANOVA) calculada para a análise de variância das médias de resistência ao impacto das blendas PP/HIPS e PP/HIPS/2,5%SBS.	58
Tabela 13: Propriedades térmicas do PP homopolímero e da blenda PP/HIPS/SBS 7,5% - conforme análise de DSC.	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABS – Copolímero de acrilonitrila – butadieno – estireno
AVM – *grafted* PP - Monômero vinílico-aromático grafitizado em polipropileno
C – Grau de concentração de agente compatibilizante na mistura
Ca – Número capilar
Ca_c – Número capilar crítico
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
E – Módulo de elasticidade
EPDM – Copolímero etileno-propileno-dieno
ESCR – Resistência ao tenso fissuramento ambiental
EVA – Copolímero de etileno-acetato de vinila
HDT – *Temperatura de Deflexão Térmica*
HIPS – Poliestireno de alto impacto
IF – Índice de fluidez
K – Constante de velocidade de mudança de tensão interfacial
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
n – Expoente da equação de Avrami
N_c – Indicador do grau de compatibilidade entre os elementos de uma mistura
P – Pressão
PA6 – Poliamida 6
PEAD – Polietileno da alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear
PEP – Copolímero de propileno-etileno
PC – Policarbonato
PIB – Poliisobutileno
POP – Plastômero poliolefínico
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
r – Tamanho de partícula utilizado para cálculo do número capilar da mistura
S – Área interfacial entre as fases que compõem a mistura
S_i – Resistência ao impacto
SBS – Copolímeros de estireno-butadieno-estireno
SEBS – Copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno
T – Temperatura

T_c – Temperatura de cristalização
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão cristalina
 V – Teor volumétrico de um material na mistura
 $X(t)$ – Fração da fase cristalina em um material em função do tempo
 X_c – Grau de cristalinidade calculado em função da variação da entalpia
 ΔG_m – Variação da energia livre de Gibbs da mistura
 ΔH_m – Variação da entalpia da mistura
 ΔH_f – Variação da entalpia para o polímero que está sendo analisado
 ΔH_o – Variação de entalpia para o polímero 100% cristalino
 ΔS_m – Variação da entropia da mistura
 ΔT – Variação de temperatura
 α e β - Morfologias de cristais formados no polipropileno
 ϕ - Concentração de um segundo componente na mistura
 Γ - Tensão interfacial entre as fases que compõem a mistura
 Γ_o – Tensão interfacial sem a presença de compatibilizante
 Γ_s – Tensão superficial quando ocorre a saturação do agente de compatibilização
 γ - Taxa de cisalhamento
 η_d – Viscosidade da fase dispersa
 η_m – Viscosidade da fase matriz
 η_r – Razão entre as viscosidades das fases da blenda
 κ - Constante de cinética de cristalização de polímeros

RESUMO

Este trabalho de pesquisa focou a investigação das características de blendas poliméricas de PP/HIPS. Inicialmente, a blenda foi processada em extrusora de monorosca sem compatibilizante, tendo sido verificado que esta blenda (80/20 em massa, m/m) era incompatível. Assim, os copolímeros em bloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) e estireno-butadieno-estireno (SBS) e o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) foram testados como compatibilizantes. As blendas compatibilizadas foram preparadas na mesma extrusora, com teor mássico de compatibilizantes de 2,5 e 7,5% do total da blenda. Propriedades reológicas (índice de fluidez e viscosidade), mecânicas (em tração e impacto) e morfológicas (MEV – Microscopia eletrônica de varredura) foram avaliadas. As blendas contendo 7,5% m/m de SEBS, e aquelas com 2,5 e 7,5% m/m de SBS apresentaram um efeito positivo em relação à resistência ao impacto, mas com redução no módulo e na resistência à tração. A reologia da blenda também foi afetada pela presença dos compatibilizantes. Em função dos melhores resultados, a blenda PP/HIPS/ SBS 7,5% m/m foi avaliada quanto às suas propriedades térmicas (por DSC – calorimetria exploratória diferencial), tendo sido observado que a introdução do HIPS na matriz de PP não causou variação na temperatura de fusão cristalina e no grau de cristalinidade do material. Houve também aumento na resistência ao impacto e diminuição no grau de cristalinidade, que poderiam melhorar o desempenho do PP no processamento por rotomoldagem. Para investigar essa hipótese, foram produzidas peças de geometria cúbica pelo processo de rotomoldagem com o PP homopolímero e com a blenda PP/HIPS/SBS 7,5% m/m, as quais foram analisadas quanto à aparência geral e ao comportamento em fratura. Embora as peças rotomoldadas tenham apresentado muitas bolhas e evidências de degradação termo-oxidativa, foi possível notar que o comportamento em fratura passou de frágil, para o PP homopolímero, para dúctil com a blenda PP/HIPS/SBS 7,5% m/m. Esta mudança foi atribuída ao efeito tenacificante da fase HIPS inserida na matriz de PP.

ABSTRACT

This research work focused on the investigation of the characteristics of PP/HIPS polymer blends. The blend (80/20 in weight, wt.%) was first processed in a single screw extruder without compatibilizer and it was found to be incompatible. Thus, styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer (SEBS), styrene-butadiene-styrene (SBS) and ethylene vinyl acetate (EVA) were tested as compatibilizers. The compatibilized blends were prepared in the same extruder, using a compatibilizer weight content of 2.5 or 7.5 wt.% in relation to the total weight of the blend. Rheological (melt flow index and viscosity), mechanical (tensile and impact) and morphological (by SEM) properties of the blends were evaluated. The blends containing 7.5 wt.% of SEBS and those with 2.5 and 7.5 wt.% of SBS showed a positive effect regarding impact strength, although with a decrease in Young's modulus and tensile strength. Rheological characteristics were also affected by the compatibilizers. Thermal properties (by DSC) of the PP/HIPS blend compatibilized with 7.5 wt.% were also evaluated, showing no variation with the introduction of HIPS in the PP matrix regarding melting temperature and crystallinity degree of the material. An increase in impact strength and a decrease in crystallinity degree could improve the performance of PP processed by rotational moulding. To investigate this hypothesis, rotomoulded cubic parts of PP homopolymer and PP/HIPS/SBS 7.5 wt.% were produced and analyzed considering their general aspect and fracture behavior. Although the rotomoulded parts have showed many air bubbles and evidence of thermal degradation, it was possible to notice that the fracture behavior changed from fragile (for the PP homopolymer) to ductile (for the PP/HIPS/SBS 7.5 wt.% blend). This change was credited to the toughening effect of the HIPS phase inserted in the PP matrix.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros, como materiais de engenharia, tiveram um grande desenvolvimento após a Segunda Guerra Mundial. Isto se deve às propriedades apresentadas por estes materiais, como peso reduzido e custos acessíveis de produção e de transformação. Como resultado desta evolução, a produção e o consumo de materiais plásticos anual já alcançavam valores na ordem de 100 milhões de toneladas no início do século XXI. Dentre os diversos desenvolvimentos podem-se citar novos catalisadores e rotas de síntese de polímeros, resinas líquidas, uso de partículas e fibras como materiais de reforço, blendas, substituição de materiais tradicionais como vidro, madeira e aço por polímeros de melhor desempenho, além de processamentos mais eficientes e econômicos.

Embora seja um dos métodos de processamento mais antigos, a rotomoldagem não apresentou a mesma taxa de desenvolvimento e evolução tecnológica que outras técnicas de processamento, como a extrusão e a moldagem por injeção e sopro. Seu potencial quanto à liberdade de projeto de produto e baixo custo de máquina e ferramental ficaram limitados durante décadas pela pouca disponibilidade de materiais, como o caso do polipropileno, que poderiam ser processados, suportando os longos tempos de ciclo de aquecimento e resfriamento. O baixo percentual de utilização do polipropileno (PP) na rotomoldagem quando comparado, por exemplo, à moldagem por injeção, deve-se à sua limitada resistência ao impacto em baixas temperaturas, uma conseqüência do grau de cristalinidade e do tamanho dos cristais resultantes da longa etapa de resfriamento da peça na rotomoldagem.

Alguns esforços têm sido realizados para melhorar o desempenho do PP na rotomoldagem. O uso de cargas e fibras de reforço tem demonstrado pouco efeito devido à segregação que ocorre durante o processamento em função da elevada diferença de densidade entre o polímero e o material de reforço. Também, o uso de elastômeros como tenacificante do PP normalmente interfere negativamente no processamento, pois diminui a taxa de coalescência de partículas durante a etapa de aquecimento devido ao caráter mais elastomérico do material e induz a formação de bolhas de ar na parede da peça, o que resulta em peças com baixas propriedades mecânicas.

Desta forma, o desafio em utilizar o PP na rotomoldagem está em aumentar a sua tenacidade sem interferir significativamente nas suas demais propriedades. Desta forma, uma blenda de PP com algum outro termoplástico com características de tenacificação poderia ser uma alternativa para aumentar a aplicabilidade do PP na rotomoldagem. A lista de termoplásticos que vêm sendo investigados inclui, além do PP, ABS, PC, PA 6 e PS.

Dentre estas blendas com termoplásticos, destaca-se a blenda de PP com poliestireno de alto impacto (HIPS). Alguns trabalhos publicados evidenciam que a introdução do HIPS em uma matriz de PP proporciona um aumento de resistência ao impacto. No entanto, é necessária a introdução de uma terceira fase, isto é, um agente de compatibilização, para melhorar a adesão entre as distintas fases da blenda.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi investigar os aspectos tecnológicos envolvendo a formulação, compatibilização, propriedades e processamento por rotomoldagem de blendas poliméricas de PP/HIPS como materiais de engenharia.

Dentre os objetivos específicos, têm-se:

- Obter blendas de PP/HIPS (80/20 em massa) sem e com a presença de compatibilizantes, por extrusão.
- Avaliar o desempenho de diferentes compatibilizantes, SBS, SEBS e EVA, utilizados a 2,5 e 7,5% em relação à massa da blenda.
- Caracterizar as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas das blendas.
- Correlacionar as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas com a morfologia das blendas.
- Avaliar as características das blendas processadas por rotomoldagem em comparação ao PP homopolímero.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser definidas como misturas de no mínimo dois polímeros e/ou copolímeros, compreendendo mais de 2% em massa de cada componente macromolecular. As blendas poliméricas constituem um total de 36% em peso de todo material polimérico processado no mundo [01]. Isto se deve ao fato de que misturar polímeros é uma forma muito eficiente de se obter sistemas multifásicos com propriedades específicas.

Dentre as vantagens das blendas, pode-se citar a produção de materiais com propriedades específicas e com baixo custo. Além disso, uma crescente pressão com relação à proteção ambiental tem alavancado investigações sobre blendas como uma alternativa em potencial para o problema de descarte de resíduos plásticos [02].

As propriedades das blendas não são somente determinadas pelas propriedades individuais de cada componente, mas também pela interação entre estas fases e pela morfologia resultante desta interação. Desta forma, pode-se ter blendas miscíveis ou imiscíveis. A miscibilidade se caracteriza pela ocorrência de solubilidade termodinâmica, que corresponde à homogeneidade entre fases em uma escala de 5 a 10 nm. A miscibilidade de qualquer mistura é governada pela energia livre de mistura, ΔG_m , que é definida pela Equação (01) [01] [02] [03]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (01)$$

Onde: ΔH_m é a variação de entalpia da mistura, ΔS_m é a variação de entropia da mistura e T é a temperatura absoluta da mistura.

Para que uma mistura polimérica seja miscível em equilíbrio é necessário que o valor da Energia Livre de Gibbs seja negativo (ocorra liberação de energia durante o processo de mistura). Em geral, a entropia de mistura de macromoléculas poliméricas é muito pequena, assim a maioria das misturas de dois polímeros apresenta duas fases. Uma variação negativa da energia livre de mistura não é uma condição

suficiente para que ocorra miscibilidade da blenda. Outro critério importante para a miscibilidade é que:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (02)$$

Onde: ϕ é a concentração do segundo componente da blenda.

Esta condição necessita ser satisfeita para uma grande faixa de concentração de interesse. Do ponto de vista prático, não há um método direto para se medir a variação da energia livre de mistura. No entanto, é comum o uso da medida da T_g (temperatura de transição vítrea) como indicativo de miscibilidade. Caso a mistura polimérica seja miscível, o valor da T_g será único e posicionado entre os valores de T_g dos constituintes da blenda [04]. Por exemplo, blendas de policarbonato e poliestireno (PC/PS) são parcialmente miscíveis em uma determinada faixa de concentração, e a solubilidade máxima mútua entre os constituintes é encontrada em torno de 50/50 em percentual mássico [03].

Blendas imiscíveis podem ser tanto compatíveis quanto incompatíveis. Blendas compatíveis são blendas imiscíveis que apresentam baixa tensão interfacial, alta dispersão e forte adesão entre as fases que as constituem. O resultado de uma blenda compatível é a formação de uma melhor morfologia, onde a fase dispersa da blenda apresenta-se finamente distribuída na fase matriz. Desta forma, a compatibilidade foi definida de uma maneira relativa e relacionada ao tamanho da fase dispersa como mostra a Eq. 03 [05]:

$$N_c = \frac{\text{Tamanho da janela experimental}}{\text{Tamanho médio da fase dispersa}} \quad (03)$$

Com base nesta relação entre o tamanho da janela de observação, que consiste por exemplo na escala de resolução de um ensaio de microscopia, e o tamanho das fases observadas, algumas relações podem ser estabelecidas [06]:

- Quando N_c tende ao ∞ , o sistema é compatível.
- Quando N_c tende a 1, o sistema é semicompatível.
- Quando N_c tende a 0, o sistema é incompatível.

Caso a blenda seja incompatível, ou seja, possua uma morfologia grosseira e apresente propriedades mecânicas pobres, pode-se tentar tornar esta mistura compatível através de mecanismos de compatibilização. Existem dois métodos para a compatibilização de uma blenda. O primeiro envolve a adição de um terceiro componente capaz de reduzir a tensão interfacial entre as fases, aumentando a dispersão. Normalmente um copolímero em bloco é utilizado. Para uma blenda de um polímero A com um polímero B, o copolímero pode ser A-B ou X-Y, onde o bloco X deve ser miscível no polímero A, mas imiscível no polímero B, e vice-versa [07].

O segundo método envolve uma compatibilização reativa, onde é criada uma condição de reação durante o processamento da blenda entre os componentes A e B por um terceiro componente [06]. Este novo componente, denominado de agente de compatibilização, tem a função de diminuir a tensão interfacial entre as fases e promover uma melhor dispersão da fase dispersa na fase matriz, com conseqüente refino da morfologia.

Existe uma relação inversa e exponencial entre a concentração do agente compatibilizante e o diâmetro médio das partículas da fase dispersa de uma blenda. Para baixas concentrações de compatibilizante, ocorre uma rápida diminuição do tamanho médio das partículas. À medida que se aumenta a concentração do agente compatibilizante, atinge-se um valor limite para o tamanho médio destes domínios (Figura 1). Este efeito é observado para diferentes blendas, como no caso de PP/PA [08], por exemplo. Nesta mesma figura é possível observar a influência do grau de compatibilidade nas propriedades dinâmico-mecânicas das blendas.

Termodinamicamente, para sistemas binários de blendas imiscíveis, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) é dada pela Eq. 04 [02]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m + S\Gamma \quad (04)$$

Onde: S é a área interfacial entre as fases que compõem a blenda e Γ é a tensão interfacial.

Com a adição de um agente compatibilizante, o valor da tensão interfacial Γ diminui. Assim, tem-se que:

$$-\frac{d\Gamma}{dC} = K(\Gamma - \Gamma_s) \quad (05)$$

Onde: C é a concentração do agente de compatibilização, Γ_s é a tensão superficial quando ocorre a saturação do compatibilizante e K é uma constante relativa à velocidade de mudança da tensão superficial. Considerando a condição limite (C = 0), então se tem que $\Gamma = \Gamma_0$. Se a equação anterior for integrada, chega-se a:

$$\Gamma = (\Gamma_0 - \Gamma_s) e^{-KC} + \Gamma_s \quad (06)$$

O resultado desta equação significa que a tensão superficial diminui rapidamente com o aumento da quantidade de agente compatibilizante. No entanto, à medida que se atinge a saturação do agente compatibilizante na massa, a tensão superficial entre as fases atinge seu valor mínimo, tornando-se constante [08].

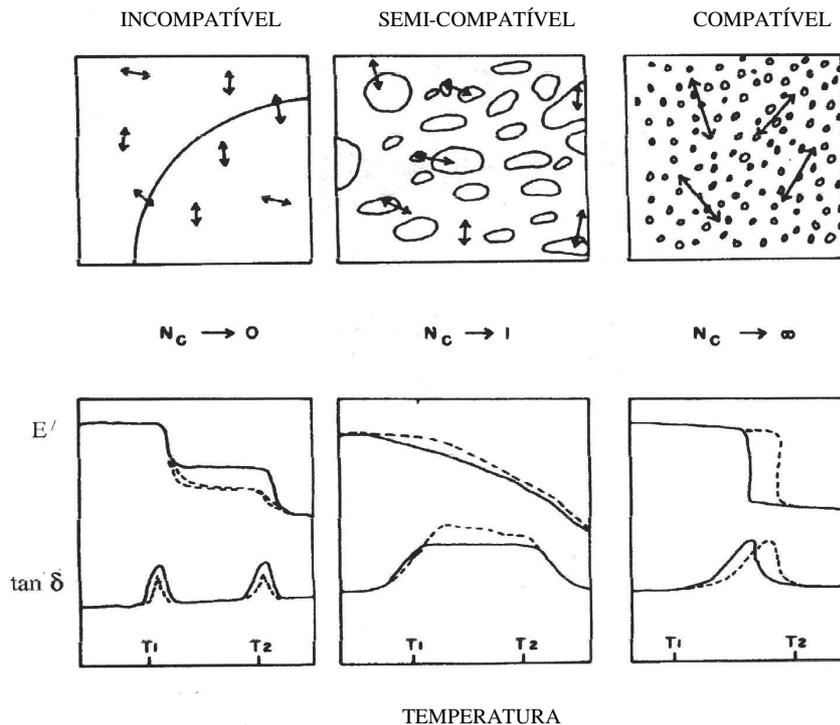


Figura 1: Relação de compatibilidade entre os componentes de uma blenda e influência nas propriedades mecânicas [05].

Com a adição de um agente compatibilizante em uma blenda incompatível, espera-se que a morfologia formada seja mais refinada do que aquela sem a sua

presença, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas e no desempenho da blenda como material de engenharia. Em complemento, é importante citar que a incorporação de compatibilizantes deve ser reprodutível e não sensível a tensões induzidas durante o processamento e a ciclos de reprocessamento [09].

3.2 Aspectos Tecnológicos sobre a Preparação de Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas normalmente são processadas a partir de polímeros em solução ou por extrusão dos polímeros no estado fundido [04]. No caso de polímeros em solução, dois ou mais polímeros são misturados em um meio solvente, com posterior eliminação deste para a formação de uma fase sólida composta por partes dos polímeros participantes da mistura. Já no caso da extrusão, que industrialmente é a rota mais comum, dois ou mais polímeros são misturados pela aplicação de tensões cisalhantes e elongacionais, sob alta temperatura (acima da temperatura de fusão), com posterior resfriamento.

Embora seja o método mais tradicional, as características das misturas extrudadas, bem como as propriedades finais da blenda como morfologia e propriedades mecânicas, são fortemente influenciadas pela configuração do equipamento. Por isto, pode-se esperar que haja diferença nas propriedades de blendas se preparadas em extrusora monorroscas ou em extrusora dupla rosca. Por exemplo, para blendas de poliamida amorfo e SEBS (utilizado como agente tenacificante), o processamento em extrusora dupla rosca resultou em menor tamanho médio e melhor dispersão das partículas de elastômero quando comparada à extrusão simples [10]. Também são importantes as condições de processamento durante a fabricação, ou seja, taxas de deformação e ciclo de aquecimento e de resfriamento.

Basicamente, o processo de mistura de dois ou mais polímeros por extrusão, seja em extrusora monorroscas ou dupla rosca, consiste em dois efeitos simultâneos: distribuição e dispersão das partículas da fase dispersa e coalescência destas partículas [11]. Existem muitos fatores que influenciam a distribuição e a dispersão da fase descontínua em uma matriz polimérica, entre os quais está a razão de viscosidades entre as duas fases, a taxa de cisalhamento aplicada durante o processo de mistura e a tensão interfacial entre as fases [01]. O processo de coalescência das partículas da fase descontínua pode ser dividido em três etapas: a difusão das partículas pela fase matriz, a colisão entre os domínios da fase descontínua e a coalescência propriamente dita.

Um dos fatores importantes neste processo é a razão entre as viscosidades dos polímeros que constituem a blenda, η_r , como mostra a Eq. (07) [12].

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (07)$$

Onde η_d é a viscosidade da fase dispersa e η_m é a viscosidade da fase matriz.

Outro fator importante é o número capilar, Ca , definido pela Eq. (08), que é a razão entre a força viscosa da matriz e a tensão interfacial. Para uma dada combinação matriz e fase dispersa, existe um número capilar crítico, Ca_c , no qual ocorre deformação e rompimento das partículas no campo de fluxo durante o processo de mistura. Desta forma, para que ocorra a formação de uma morfologia adequada, é necessário que este número capilar crítico seja atingido [13].

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma r_0}{\Gamma} \quad (08)$$

Onde: γ é a taxa de cisalhamento aplicada, r_0 é o tamanho da partícula não deformada e Γ é a tensão superficial entre as fases dispersa e matriz.

Em polímeros no estado fundido, as tensões de cisalhamento e superficiais se tornam de mesma ordem de magnitude se o raio do filamento que está sendo deformado for reduzido a 1 μm . Assim, a tensão interfacial tende a reduzir a interface entre as duas fases, minimizando também a relação superfície-volume. Como consequência, pequenas perturbações presentes na interface entre as duas fases começam a aumentar de intensidade, fazendo com que o filamento deformado se rompa, formando pequenas partículas de fase dispersa [04] [12] [13].

A Figura 2 mostra a morfologia típica de uma blenda polimérica obtida por mistura em extrusora monorosca. Neste caso, a blenda utilizada foi de polipropileno e poliestireno (PP/PS), com 70% em massa de PP [14]. Em outras blendas, de polietileno de alta densidade e poliestireno (PEAD/PS, 80/20) foi verificado que o aumento da taxa de cisalhamento provoca uma diminuição do tamanho médio das partículas da fase dispersa, evidenciando o efeito do número capilar crítico [15].

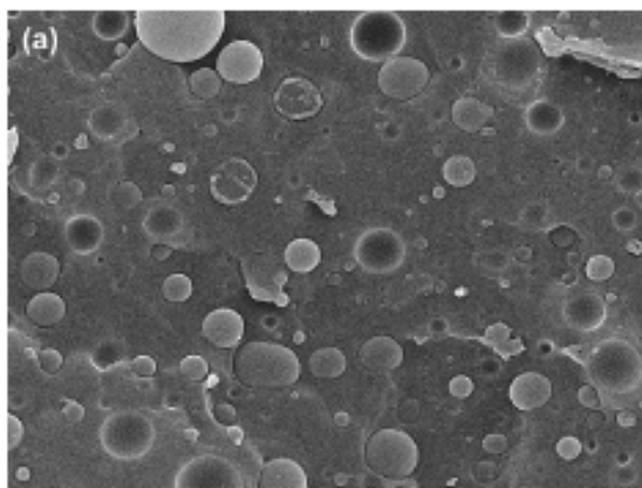


Figura 2: Morfologia típica de uma blenda de PP/PS (70/30) processada em uma extrusora monorosca.

3.3 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um polímero com grande aplicação mundial. Consiste em um material termoplástico de estrutura semi-cristalina, com massa molar entre 80.000 e 500.000 g/mol e densidade em torno de 0,90 g/cm³. Possui temperatura de transição vítrea variando de 4 a 12°C e faixa de temperatura de fusão entre 165 e 175 °C [16]. Grau de cristalinidade, tamanho e forma de esferulitos e estrutura cristalográfica são as variáveis primárias que afetam o comportamento em impacto do polipropileno [17]. A estrutura química da cadeia, a massa molar média e a distribuição de massa molar são variáveis secundárias.

O PP possui algumas limitações, dentre as quais se destaca a sua resistência ao impacto e o seu comportamento em fratura. Outra característica do PP é que ocorre uma mudança no comportamento de fratura de frágil para dúctil quando é testado na faixa de temperatura entre -40°C e 60°C. Isto ocorre porque o PP se torna muito frágil quando a temperatura está abaixo de sua T_g [18]

Quando a temperatura do PP fundido é reduzida abaixo do seu ponto de fusão ocorre cristalização a uma taxa que depende da severidade de resfriamento [17]. A equação (09) demonstra a faixa na qual ocorre a cristalização, a qual corresponde à diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização. Se a taxa de resfriamento aplicada sobre o polímero fundido muito alta, significa que o tempo de

permanência do material nesta faixa é baixo, resultando em um material com baixo grau de cristalinidade. Se o polímero permanecer mais tempo nesta faixa de temperaturas, o mesmo apresentará um maior grau de cristalinidade.

$$\Delta T = T_m - T_c \quad (09)$$

Onde: T_c é a temperatura na qual ocorre a cristalização.

Neste processo de cristalização duas grandezas precisam ser diferenciadas: a taxa de crescimento de um único cristal e a taxa na qual a cristalinidade da massa polimérica aumenta, sendo ambas as grandezas dependentes de ΔT . Considerando primeiramente a taxa de crescimento de um cristal individual, verifica-se que o aumento da energia livre ΔG por unidade de massa na temperatura de fusão é dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T_c \Delta S \quad (10)$$

Assumindo-se que ΔH e ΔS são constantes na faixa de temperatura considerada, tem-se que:

$$\Delta G = \frac{\Delta H(T_m - T_c)}{T_m} \quad (11)$$

Ou:

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} \quad (12)$$

Desta forma, ΔG será maior quanto mais distante T_c for do ponto de fusão, o que tende a produzir um aumento na taxa de cristalização à medida que T_c é reduzida. Por outro lado, há uma tendência oposta a esta que indica que com a redução da temperatura em relação à temperatura de fusão, ocorre uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas. Desta forma, existe um ponto de máximo na taxa de crescimento de cada cristal de PP em qualquer temperatura abaixo da T_m e um máximo correspondente à taxa de aumento de cristalinidade.

No resfriamento a partir do estado fundido, o polímero cristaliza na forma de esferulitos, os quais iniciam crescimento em um núcleo, cuja posição permanece

inalterada, e crescem radialmente, preenchendo o espaço. Este mecanismo é descrito pela equação de Avrami, no caso de uma cristalização isotérmica:

$$X(t) = \exp(-\kappa t^n) \quad (13)$$

Onde: $X(t)$ é a fração cristalina do material cristalizável no tempo t ; κ é a constante cinética que contém as constantes de velocidade de nucleação e crescimento; n é o expoente que varia com o tipo de nucleação e processo de crescimento dos cristais, sendo $1 < n < 4$ [19].

Como a constante κ depende da temperatura, diferentes rotas (i.e. taxas) de resfriamento proporcionam diferentes frações cristalinas mássicas para o mesmo tempo de resfriamento. Isto significa que se dois polipropilenos idênticos, na mesma temperatura no estado fundido, forem resfriados a taxas diferentes, estes terão um grau de cristalinidade distinto. Por exemplo, um aumento da taxa de resfriamento para filmes de PP isotático produzidos a partir de moldagem por compressão, provoca uma diminuição do grau de cristalinidade e produz uma morfologia com esferulitos tanto tipo α quanto tipo β [19]. Da mesma forma, taxas de resfriamento superiores a 20 K/min provocam um aumento percentual de cristais tipo α em relação aos cristais tipo β [20]. Também, cristais do tipo β podem ser formados a partir de uma cristalização não-isotérmica de polipropileno isotático moldado por compressão, sendo que seu teor aumenta em função da pressão de moldagem, que por sua vez acredita-se melhorar a habilidade de nucleação de cristais tipo β .

Com o aumento da taxa de resfriamento do PP isotático, ocorre uma diminuição do tamanho dos esferulitos. Também, estes se tornaram mais perfeitos, o que foi evidenciado pelo aumento da temperatura de fusão de 159 para 165°C e pela diminuição do grau de cristalinidade de 66 para 42% [19][20].

Outro fator que pode afetar o grau de cristalinidade do PP é a deformação por cisalhamento aplicada ao polímero no estado fundido, durante o seu processo de transformação [21]. Em um trabalho encontrado na literatura [22][21] estudou-se o fenômeno da cristalização do PP isotático em função de deformações de cisalhamento, e se verificou que o grau de cristalinidade aumenta com o aumento da deformação por cisalhamento do polímero em virtude do aumento do número de pontos de nucleação induzidos por cisalhamento. Desta forma, é esperado que

diferentes métodos e condições de resfriamento produzam materiais com propriedades diferentes [23].

Blendas de PP com elastômeros são muito utilizadas, onde 5 a 20% de elastômero, em massa, é incorporado por mistura física, promovendo uma melhoria em processabilidade e na resistência ao impacto [24]. No caso de blendas poliméricas termoplásticas, a composição da blenda interfere diretamente na estrutura cristalina (Figura 3). Por exemplo, blendas de PP/poliisobutileno (PIB), com proporções de PIB variando entre 10, 20 e 40% em massa, foram analisadas por microscopia óptica e, embora todas as blendas tenham sido cristalizadas na mesma temperatura, 135°C, estas apresentaram estrutura cristalina muito diferente [25].

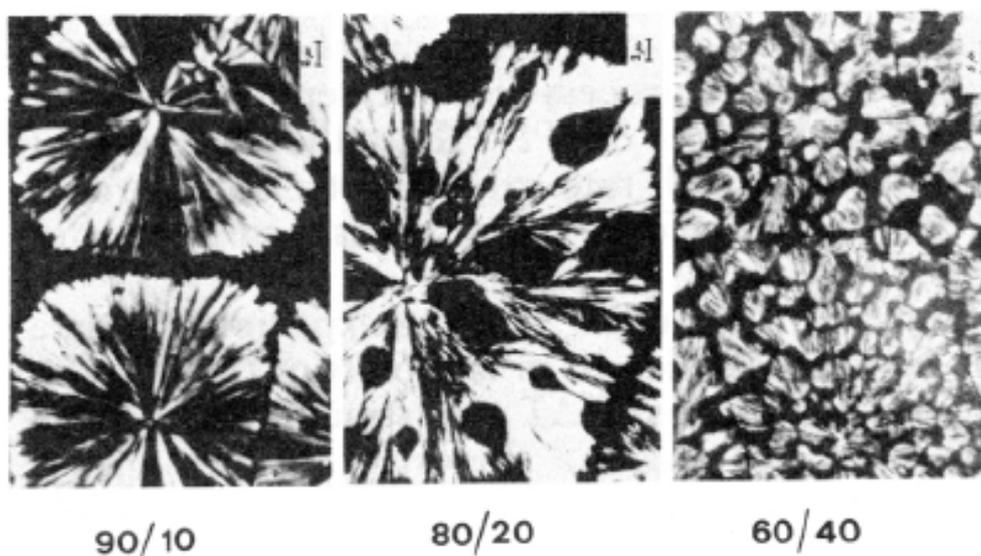


Figura 3: Efeito da concentração da fase dispersa na morfologia cristalina de blendas de PP/PIB de diferentes teores mássicos de PP [25].

A adição de 20% em peso de polietileno de alta densidade (PEAD) em uma matriz de PP, por exemplo, resulta em diminuição do tamanho dos esferulitos formados durante o resfriamento da fase contínua, diminuindo a tendência à fratura quando o material é submetido ao impacto. No entanto, esta blenda não é compatível devido à fraca adesão interfacial entre estes polímeros [26].

3.3.1 Propriedades de Impacto do Polipropileno

A habilidade de um polímero em suportar a energia de um impacto é de grande importância para muitas de suas aplicações práticas. No entanto, em algumas

aplicações, principalmente aquelas cuja rota de processamento envolve baixas taxas de resfriamento (i.e. moldagem por compressão, rotomoldagem), as peças produzidas apresentam baixa resistência ao impacto. Isto acontece porque uma baixa taxa de resfriamento significa aumento do grau de cristalinidade e formação de grandes cristais, os quais não são capazes de suportar altas taxas de impacto. Isto acontece porque cristais maiores produzem um caminho preferencial para a propagação de trincas, facilitando a fratura do polímero e resultando em baixa resistência ao impacto [17]. Já para rotas de processamento que proporcionam altas taxas de resfriamento, tais como moldagem por injeção e sopro, os cristais formados são mais menores e o efeito de propagação de trincas é minimizado.

Uma das formas tradicionais de melhorar o desempenho do PP em solicitações de impacto a baixas temperaturas é a sua mistura com uma fase de características elastoméricas, a qual poderia absorver uma parcela da energia associada com o desenvolvimento de micro-fissuras [27]. Um dos exemplos é a mistura de polipropileno homopolímero com copolímero de PP-PE ou com polietileno de alta densidade (PEAD), que resulta em boas propriedades mecânicas devido à formação de uma morfologia mais fina [17]. Outros exemplos são as utilizações de EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) e EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno). Para este último, mesmo em baixas concentrações de EPDM já ocorre um significativo aumento na resistência ao impacto da blenda e, com 25% em massa de agente tenacificante, ocorre uma transição do mecanismo de fratura de frágil para dúctil em temperatura ambiente [28].

A adição de PEBD em PP isotático foi relatado seguir a lei das misturas, resultando em um aumento da resistência à tração e uma diminuição do alongamento na ruptura para todas as composições estudadas [26]. Já blendas de PE/PP apresentam um melhor desempenho com o uso de compatibilizantes em virtude da maior aderência entre as fases que compõem a blenda, o que pode ser evidenciado pelo aumento da viscosidade das blendas com a introdução dos agentes [29].

A adição de 10% em massa de anidrido maleico enxertado em copolímero de SEBS resultou em boas propriedades mecânicas em blenda de poliamida (PA) e polipropileno, principalmente para altas razões mássicas entre os componentes [30]. Por outro lado, blendas de PA 6 e polipropileno sem compatibilizante demonstraram a formação de uma morfologia grosseira da fase dispersa, prejudicando as propriedades mecânicas [31]. Para este tipo de blenda, o uso de poliolefinas modificadas (anidrido

maleico enxertado em polipropileno) proporciona uma melhor compatibilização entre as fases e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas [32]. A cristalinidade do PP diminui com a adição de PA 6 e a taxa de nucleação do PP diminui rapidamente na região entre 0-10% em massa de PP e, para altos percentuais mássicos de PA 6, a diminuição observada foi menor. No entanto, em blendas de PP/PA 6 (70/30) a taxa de cristalização do PP foi maior quando comparada à taxa de cristalização do PP puro, para a mesma condição experimental. Este efeito foi observado tanto com blendas compatibilizadas com anidrido maleico quanto em blendas sem compatibilizante, embora o efeito tenha sido mais acentuado nesta última [32].

O uso de nanosílica pirolisada como agente de compatibilização para blendas de PP/PS também foi estudado [33]. Em uma blenda PP/PS (70/30), a adição de apenas 3% em massa de nanosílica promoveu uma diminuição do tamanho médio das partículas da fase dispersa da blenda (PS) de 3,5 para aproximadamente 1 μm .

3.4 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

Poliestireno de alto impacto, conhecido popularmente com HIPS (*high impact polystyrene*), é um polímero de estireno contendo butadieno como agente tenacificante. Normalmente, a fase elastomérica forma uma estrutura do tipo “salame”, a qual pode variar em tamanho dependendo das condições de processamento [34][35]. A Figura 4 demonstra a estrutura do HIPS, onde se pode observar a formação das estruturas núcleo-casca.

Em termos de resistência mecânica, verifica-se que o tamanho das partículas da fase butadieno desempenha um papel importante [36]. Por exemplo, em tração, a deformação e a falha do material estão diretamente relacionadas com o tamanho médio da fase borrachosa e da capacidade desta em cavitari. Também, melhores resultados em impacto estão associados à presença de partículas elastoméricas de grande diâmetro e bem distribuídas na matriz de PS [37] [38].

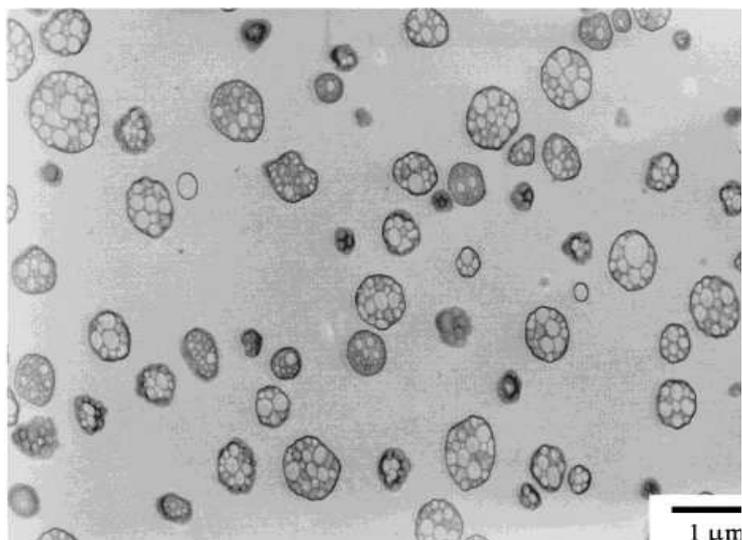


Figura 4: Estrutura do HIPS – Matriz de PS com partículas de butadieno formando uma estrutura tipo “salame” [34].

3.5 Blendas de PP/HIPS

Uma das formas de melhorar o desempenho em impacto do PP é sua mistura com HIPS. No entanto, o sistema PP/HIPS é pouco explorado na literatura e poucos trabalhos são focados nesta blenda [39].

A adição do SEBS (copolímero tribloco estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) em blendas PP/HIPS (70/30) promoveu um leve aumento na resistência à tração e no módulo elástico, além de um aumento significativo no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto das blendas [40]. Também, foi observado que a adição de SEBS promoveu uma redução significativa do tamanho das partículas da fase dispersa, o que indica que o SEBS exerceu um efeito emulsificante e estabilizante na morfologia das blendas investigadas. O SEBS também foi utilizado como compatibilizante para blendas de PP/HIPS de materiais reciclados, apresentando bons resultados em termos de compatibilização [41].

Blendas de PP/PS, que podem ser consideradas quimicamente próximas de blendas de PP/HIPS, são imiscíveis e resultam em separação de fases, com morfologia grosseira, quando são misturados por extrusão. No entanto, com a adição de um copolímero de SBS (etireno-butadieno-estireno) ocorre uma diminuição da tensão interfacial entre as fases PP e PS e conseqüentemente refino da morfologia, através da redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa [39]. Em outro

trabalho, foi relatado que a incorporação de 20% em peso de poliestireno (PS) em uma matriz de polipropileno resultou em uma significativa diminuição na resistência ao impacto para blendas não compatibilizadas, mas esta propriedade pode ser promovida pela incorporação de EVA e SEBS [42]. A incorporação de EVA em uma blenda PP/PS pode resultar também em uma diminuição do diâmetro das partículas de PS na matriz de PP [43].

Outro compatibilizante de blendas de PP/PS é o SEP (copolímero dibloco de poliestireno e polietileno-co-propileno). Para blendas com 2,5 a 10% em massa deste compatibilizante, ocorreu um refino da morfologia (fase dispersa com menores tamanhos de partículas) e melhorias significativas na resistência ao impacto e no alongamento à ruptura [44]. Para a mesma blenda (PP/PS/SEP), foi evidenciado que o aumento do conteúdo de SEP em percentual mássico provocou um aumento da temperatura de transição vítrea da fase PP. Também, testes com monômero vinílico-aromático grafitizado em polipropileno (AVM – *grafted* PP) em blendas de PP/PS demonstraram melhorias em propriedades mecânicas e reológicas, o que sugere efeitos de compatibilização [45].

Outro grupo estudou blendas de PP/PS, em várias faixas de composição e foi verificado que a formação de uma morfologia grosseira ou fina corresponde a um efeito concomitante de dois fenômenos que ocorrem durante o processo de mistura – quebra e coalescência de partículas [46]. Para estas blendas, o melhor compatibilizante relatado foi o SEBS [47] e a adição de 5% em massa de SEBS em blenda de PP/PS (50/50) aumentou significativamente a resistência ao impacto em relação à blenda não compatibilizada, chegando a se comparar à resistência do HIPS. Em outro estudo realizado [48], o SEBS mostrou um melhor desempenho como compatibilizante de blendas de PP/PS do que o SBS. Embora ambos tenham promovido uma diminuição da tensão interfacial entre as fases PP e PS, para altas concentrações de SBS, este tendeu a formar uma terceira fase distinta.

3.6 Rotomoldagem

A moldagem rotacional (ou rotomoldagem) é um processo de transformação de plásticos destinada à produção de peças ocas, pequenas ou grandes, com geometria simples ou complexa. Este método de processamento pode ser dividido em quatro etapas: carregamento do molde com material plástico, ciclo de aquecimento e ciclo de resfriamento (ambos com rotação do molde) e abertura do molde e extração da peça.

Estas quatro etapas estão apresentadas esquematicamente na Figura 5 [49][49].

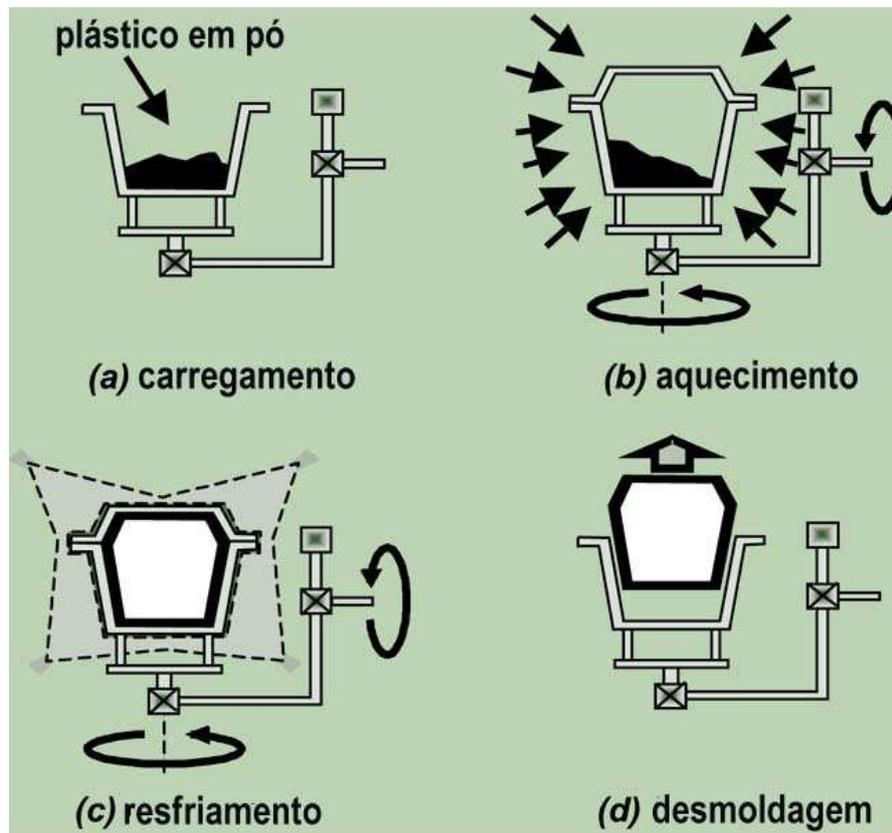


Figura 5: Etapas básicas do processamento por rotomoldagem [49].

As principais características da rotomoldagem são apresentadas na Tabela 1. Pode-se citar três características que distinguem a rotomoldagem dos demais processos de transformação. A primeira é que não há pressão sobre o material fundido durante a moldagem, que ocorre basicamente sem a ação da força centrífuga, assim o produto final é virtualmente livre de tensões residuais de origem mecânica [50]. Outra característica é que o aquecimento do material polimérico é feito por uma fonte externa de calor, sem auxílio da dissipação viscosa de calor decorrente do cisalhamento do material, como ocorre em processos de injeção e extrusão, por exemplo [49]. Também, a fusão do material e a solidificação do moldado ocorrem no mesmo local, ou seja, para a maioria dos materiais, o molde precisa ser aquecido e resfriado a cada ciclo.

Tabela 1: Características do processamento por rotomoldagem [51].

Vantagens	Desvantagens
Liberdade de projeto de peças – geometrias, espessuras, multicamadas, etc.	Produção limitada apenas para baixos volumes.
Maquinário e ferramental de baixo custo quando comparados à moldagem por sopro, injeção ou termoformagem.	Pouca variedade de matérias-primas disponíveis devido aos longos tempos de ciclo.
Baixo nível de tensões no moldado.	Materiais caros em função da necessidade de micronização.
Pouca geração de resíduos industriais.	Necessidade de aditivação para suportar os longos tempos de processamento.
Excelente processo para a produção de peças com inserts metálicos.	Menor precisão dimensional quando comparada à moldagem por sopro, injeção ou termoformagem.

As duas últimas características citadas justificam uma das principais desvantagens da rotomoldagem em relação aos demais processos de transformação. Como há ciclos de aquecimento e resfriamento prolongados dentro do molde, poucos polímeros se adaptam a este método de processamento. De fato, a seqüência de aquecimento e resfriamento caracteriza um longo tempo de ciclo, que pode levar à degradação do material durante o aquecimento e a um alto grau de cristalinidade durante o resfriamento, e isto pode afetar drasticamente o produto, principalmente em termos de resistência mecânica. Um efeito secundário, mas não menos importante é que altos tempos de ciclo resultam em aumento de custos de produção.

Desta forma, polímero que mais se adapta a este tipo de processamento é o polietileno, em especial o de média densidade. Aproximadamente 93,5% dos materiais processados por rotomoldagem no mundo, em 2008, correspondem a grades de polietileno. Isto porque o polietileno rotomoldado, em sua grande maioria PEBDL, atende com satisfação aos requisitos técnicos de produtos [52][53]. Do total processado no mundo, apenas 1% corresponde a PP. O PP pode se tornar um material importante para a rotomoldagem se mais pesquisas forem realizadas e mais experiência em seu processamento for obtida [54].

3.6.1 Rotomoldagem do Polipropileno

O polipropileno é um material de interesse na rotomoldagem por possibilitar uma maior rigidez e resistência térmica quando comparado ao polietileno, bem como boa resistência química e ao tenso-fissuramento ambiental. No entanto este não é muito processado devido a dificuldades encontradas durante a moldagem, relacionadas à janela de processamento estreita e, principalmente, devido às pobres propriedades relacionadas à resistência ao impacto [49].

Estudos relativos ao processamento do polipropileno por rotomoldagem são escassos. No entanto, no material encontrado, normalmente avaliam-se as condições gerais de processamento e as propriedades das peças em função das variáveis de processo. Por exemplo, em um dos trabalhos verificou-se o efeito de agentes de nucleação e da taxa de resfriamento durante a rotomoldagem na microestrutura e nas propriedades das peças [55]. Os resultados indicaram que a ausência de cisalhamento e a baixa taxa de resfriamento promove a formação de esferulitos grosseiros, com isso, peças quebradiças. Também, a mistura do polipropileno com aditivos nucleantes promove uma redução no tamanho dos esferulitos e melhora a resistência ao impacto. Outro estudo observou que o PP e o PE apresentam comportamentos distintos na rotomoldagem em termos de degradação termo-oxidativa, que no PP provoca ruptura de cadeias enquanto no polietileno o efeito dominante é a reticulação das mesmas [56].

Também se sabe que as propriedades de impacto do PP rotomoldado são significativamente influenciadas pelas taxas de aquecimento e resfriamento. Com resfriamento mais lento as propriedades de impacto são deterioradas. Também, o grau de cristalinidade é um fator de maior importância na determinação das propriedades de impacto do que a degradação termo-oxidativa [57].

Estudos realizados com TPO (blenda de PP com Plastômeros Poli-olefínicos (POP) – para termoformagem) demonstraram que este material não apresenta um bom comportamento em sinterização devido à alta elasticidade do fundido, permanecendo distinta a fronteira entre as partículas mesmo após um tempo de aquecimento prolongado, quando comparado à sinterização do polipropileno homopolímero (Figura 6) [58]. Mesmo assim, verificou-se que blendas de PP com plastômeros podem ser rotomoldadas com relativo sucesso, produzindo produtos com boa ductilidade e resistência ao impacto, quando comparados ao PP homopolímero,

sendo que as propriedades mecânicas melhoram com o aumento do teor de plastômero na blenda [58].

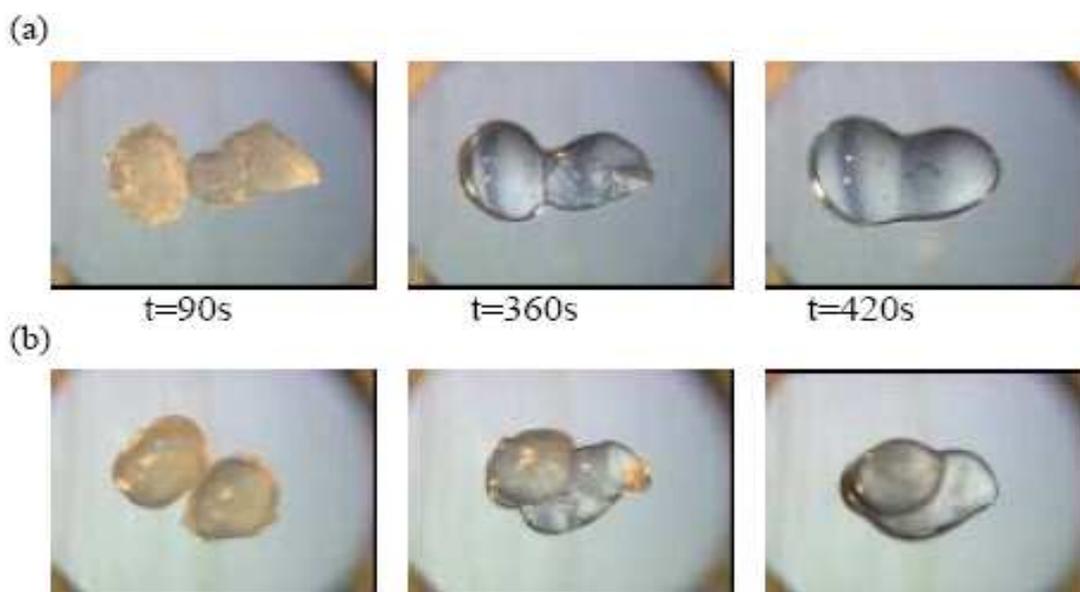


Figura 6: Comparação do comportamento em sinterização entre o PP (a) e o TPO (b) [58].

Do ponto de vista dos produtos termoplásticos é importante pensar na inclusão de fibras ou partículas como um método de melhorar as propriedades de impacto do PP. Entretanto, em Yan et al. [59], o uso de esferas de vidro como reforço em PE rotomoldado não melhorou o desempenho em impacto, embora tenha melhorado significativamente o módulo elástico. O uso de fibras de sisal para o PE rotomoldado também foi testado [60], mas todas as composições apresentaram redução nas propriedades de impacto quando comparados ao PE puro, o que foi atribuído à segregação e conseqüentemente à má dispersão das fibras durante o processamento.

Desta forma, pode-se concluir que o uso de fibras ou partículas de reforço, devido à heterogeneidade gerada, não apresentou bom desempenho em termos de impacto, mesmo para o PE. Também, o desempenho em sinterização, importante para o processamento por rotomoldagem, não foi satisfeito para misturas de PP com alguns plastômeros. Embora exista a possibilidade que uma mistura de PP com um polímero termoplástico, com características tenacificantes, apresente bons resultados em termos de impacto quando submetido ao processamento por rotomoldagem.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas em detalhes as especificações dos materiais utilizados neste estudo, de acordo com as informações dos fornecedores. São abordadas primeiramente as informações relativas aos polímeros básicos utilizados na formulação das blendas, ou seja, polipropileno e poliestireno de alto impacto. Em seguida, serão apresentados os três agentes de compatibilização utilizados, ou seja, SBS, SEBS e EVA. Na seqüência, é apresentada a metodologia relativa à caracterização dos constituintes básicos das blendas, à fabricação das misturas, ao método de compatibilização, à caracterização das blendas produzidas, além das características da rotomoldagem e das peças obtidas.

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno

Neste estudo, foi utilizado um PP homopolímero da Braskem (*grade* PH 1310) específico para moldagem por injeção e extrusão de fibras, com boa estabilidade térmica do fundido, com índice de fluidez de 13 g/10 min e resistência ao impacto Izod de 35 J/m – conforme informações do fornecedor (Tabela 2).

Uma característica do mercado nacional da rotomoldagem é a inexistência de um *grade* de PP comercial específico para a rotomoldagem. Assim, foi escolhido este PP devido ao seu alto índice de fluidez do fundido, pois uma das principais características que o polímero deve atender para o processamento por rotomoldagem é um índice de fluidez entre 4-12 g/10 min [49] [50][51]. Como este PP será misturado com HIPS, o seu índice de fluidez irá diminuir, enquadrando-se nos valores da faixa de referência.

4.1.2 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

O poliestireno de alto-impacto (HIPS) utilizado neste estudo foi o *grade* R805E, da Innova Petroquímica, com índice de fluidez de 4 g/10 min e resistência ao impacto Izod de 125 J/m, tendo como principal característica a resistência térmica. Este HIPS é indicado para processamentos por extrusão, termoformagem e moldagem por injeção,

com temperatura mínima de massa do fundido em torno de 210°C. Possui um teor mássico de polibutadieno de 12%. Na Tabela 3 são apresentados os valores das propriedades deste polímero, de acordo com informações do fornecedor.

Tabela 2: Propriedades do PP homopolímero PH 1310, conforme informações do fornecedor.

Propriedade	Método	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (230 °C/2,16 kg)	D-1238-L	g/10 min	13
Módulo de Flexão Secante 1%	D-790	GPa	1,49
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	36
Alongamento no Escoamento	D-638	%	8,2
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	111
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	35
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455 kPa	D-648	°C	100
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1 kg	D-1525	°C	153

Fonte: Folha de dados PP Homopolímero PH 1310 – Braskem.

Tabela 3: Propriedades do poliestireno de alto impacto (HIPS) R805E.

Propriedade	Método	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (230°C / 3,8 kg)	D-1238-L	g/10 min	4
Resistência à Tração na Ruptura	D-638	MPa	25
Alongamento na Ruptura	D-638	%	55
Módulo de Elasticidade em Tração	D-638	GPa	1,85
Dureza Rockwell	D-785-A	-	-
Resistência ao impacto IZOD	D-256-A	J/m	125
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	98

Fonte: Folha de dados Poliestireno de alto impacto – Innova Petroquímica.

4.1.3 Agentes de Compatibilização

Os agentes de compatibilização estudados para a blenda PP/HIPS foram: SEBS (G1657 – Kraton), SBS (Styroflex 2G66 – BASF) e EVA (HM 2528 – Politen), na proporção de 2,5 e 7,5% do peso total dos constituintes básicos (PP e HIPS). A escolha destes polímeros como compatibilizante foi baseada em estudos já feitos sobre compatibilização de blendas de PP/PS e PP/HIPS.

O SEBS G1657 - Kraton é um copolímero em bloco de estireno-etileno-butadieno-estireno, com características de elastômero termoplástico, o qual pode ser misturado a polímeros termoplásticos para melhorar o desempenho quando submetido ao impacto, tanto à temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas. Sua temperatura de processamento encontra-se na faixa de 190 a 260°C. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades mecânicas do copolímero SEBS.

Tabela 4: Propriedades mecânicas do copolímero SEBS – Kraton.

Propriedade	Unidade	Valor
Dureza	Shore A	47
Resistência à Tração	MPa	23,4
Deformação na Ruptura	%	750
Módulo 300%	GPa	2,41

Fonte: Folha de dados Copolímero SEBS – Kraton.

O SBS (estireno-butadieno-estireno) Styroflex 2G66 – BASF também é um copolímero em bloco e com características de elastômero termoplástico. Possui boa processabilidade e maior polaridade quando comparado ao SEBS, bem como boa compatibilidade com o poliestireno. Pode ser processado por injeção e extrusão em uma faixa de temperatura de 190 a 220°C. A Tabela 5 apresenta algumas propriedades mecânicas do copolímero SBS utilizado.

O EVA HM 2528 – Braskem é um adesivo tipo *hot-melt* com 28% em massa de acetato de vinila, aplicado em moldagem por injeção e extrusão, com alta flexibilidade e resistência à ruptura sob impacto. Possui temperatura de fusão em torno de 75°C,

boa compatibilidade com outros polímeros termoplásticos e a característica de melhorar a resistência ao tenso-fissuramento ambiental (ESCR) e ao impacto.

Tabela 5: Propriedades mecânicas do copolímero SBS – BASF.

Propriedade	Unidade	Valor
Dureza Shore	Shore A	84
Resistência à Tração - ISO 527	MPa	4
Deformação na Ruptura - ISO 527	%	>300
Módulo 300% - ISO 527	MPa	120

Fonte: Folha de dados Copolímero SEBS – Kraton.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação das Blendas

A proporção de PP/HIPS utilizada para a produção de todas as blendas foi de 80/20 (percentual em massa). Inicialmente foi preparada uma mistura PP/HIPS 80/20 sem agente de compatibilização. A mistura inicial dos *pellets* de PP e HIPS foi realizada por tamboreamento a seco durante 10 min. Após isso, a blenda foi processada em extrusora monorosca do Laboratório de Transformação de Polímeros do IF Sul (campus Sapucaia do Sul), com velocidade de rotação de 45 rpm e com 4 zonas de aquecimento. O perfil de temperatura utilizado foi de 160 °C na zona de alimentação (primeira zona) e 200°C nas demais. A Figura 7a demonstra a extrusora monofuso utilizada para a preparação da blenda.

Na matriz da extrusora, foram extrudados 6 filamentos que foram imediatamente resfriados. O resfriamento do extrudado foi realizado por imersão dos filamentos em banho com água circulante à temperatura ambiente (~25°C). Este banho de resfriamento foi realizado em um tanque de aço-inox com 4,5 m de comprimento (Figura 7b). Após o resfriamento, os filamentos passaram por um picotador mecânico (Figura 7c) para produção de *pellets* com aproximadamente 2 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento.

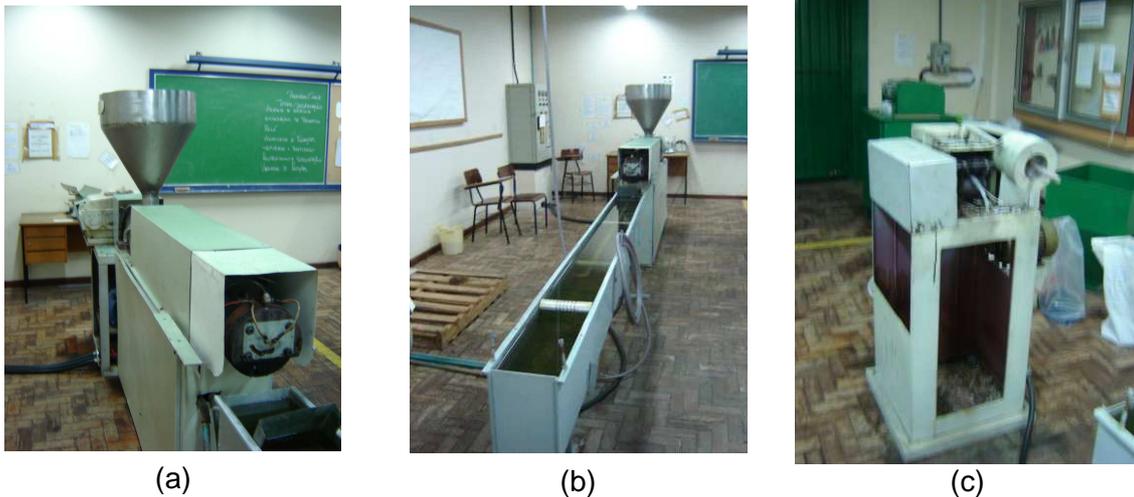


Figura 7: (a) Extrusora monofuso utilizada para processamento das blendas, (b) Tanque de resfriamento da linha de extrusão e (c) Picotador mecânico.

Outras seis composições de blendas foram preparadas, utilizando-se os compatibilizantes SBS, SEBS e EVA, nas proporções de 2,5 e 7,5% em massa sobre a massa total da blenda PP/HIPS. As condições de processamento destas blendas compatibilizadas foram mantidas as mesmas, dentro dos limites de variação inerentes ao processamento.

4.2.2 Caracterização Mecânica

Para a caracterização mecânica das blendas, foram realizados ensaios de resistência à tração e ao impacto no Laboratório de Controle da Qualidade de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul) . Foram ensaiados os materiais constituintes da blenda, PP e HIPS, bem como a blenda não compatibilizada e as seis blendas compatibilizadas com SEBS, SBS e EVA.

4.2.2.1 Fabricação dos Corpos-de-Prova

Os corpos de prova utilizados para os ensaios mecânicos foram confeccionados a partir de chapas circulares de 4 mm de espessura moldadas por compressão. Para a moldagem por compressão foi utilizada uma prensa de placas paralelas da marca Marconi, disponível no Laboratório de Controle da Qualidade de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul), com sistema de aquecimento e resfriamento das placas, de acordo com a norma ASTM D4703-00 – Figura 8 [61].

Para estas moldagens por compressão foi utilizado um molde de aço circular do tipo positivo, pré-aquecido a uma temperatura média de 80°C. Este molde foi alimentado com aproximadamente 70 g de material *peletizado* e colocado na prensa. Foi aplicada sobre o molde uma pressão programada de 3 ton por um intervalo de tempo de 5 min e a uma temperatura de 220°C. O aquecimento do molde foi realizado através de resistências térmicas localizadas nas placas da prensa.



Figura 8: Prensa mecânica utilizada para a moldagem por compressão de placas para a estampagem de corpos de prova.

Após 5 min com a pressão de 3 ton constante, foi realizado o resfriamento. Este resfriamento consistiu na passagem de água à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) através dos dutos da prensa, proporcionando uma taxa média de resfriamento de 10°C/min. O resfriamento foi mantido por 18 min e em seguida o molde foi aberto para extração das peças. Este procedimento foi realizado quatro vezes para cada material, para assim obter seis corpos de prova para ensaios de tração e seis para ensaios de resistência ao impacto (Figura 9).

A partir das chapas moldadas por compressão foram estampados corpos de prova de tração tipo I, atendendo a norma ASTM D 638 - 95 (165 mm de comprimento, 13 mm de largura e 4 mm de espessura), e corpos de prova para ensaios de impacto Izod ASTM D256 – 93a (60,3 mm de comprimento, 12,7 mm de largura, 4 mm de espessura). Esta operação foi realizada em uma prensa estampadora pneumática marca Ceast que opera com ar comprimido de 0 a 6 bar de pressão. Devido à alta resistência dos materiais ao corte foi utilizada a pressão máxima de trabalho.



Figura 9: Placa circular com espessura de 4 mm, molde e gabarito para estampagem de corpos de prova.

4.2.2.2 Ensaio de Tração

Antes dos ensaios mecânicos em tração, os corpos de prova foram condicionados por 48 h em temperatura e umidade controladas, de acordo com norma ASTM D638 [62]. Após este condicionamento, os corpos de prova foram ensaiados em um máquina de ensaio universal marca EMIC modelo DL, a uma velocidade de 10 mm/min e a uma temperatura de 25°C. A curva de força *versus* deslocamento foi gravada. A partir dos resultados, foram calculados os valores de módulo em tração, tensão na ruptura e deformação na ruptura para os materiais PP, HIPS e blendas PP/HIPS sem e com compatibilizantes. Para cada material, foram ensaiados 6 corpos de prova, totalizando 54 corpos de prova. A Tabela 6 apresenta a nomenclatura utilizadas para as amostras, a relação de corpos de prova e os ensaios mecânicos realizados. Os valores obtidos nos ensaios mecânicos foram tratados estatisticamente utilizando-se o procedimento de análise de variância (ANOVA) para comparação das diferenças entre as médias.

4.2.2.3 Ensaio de Impacto Izod

Antes deste ensaio, os corpos de prova foram condicionados por 48 h em temperatura e umidade controladas, de acordo com norma ASTM D256 [63]. Os

corpos de prova foram entalhados em máquina de entalhe manual, e os entalhes produzidos tiveram, em média, 1 mm de profundidade.

Posteriormente, os corpos de prova tipo Izod foram ensaiados em máquina EMIC AIC 1. O ensaio foi feito com um pêndulo de 2,7 J à temperatura de 25°C. Foram calculados os valores da energia de impacto para os materiais PP, HIPS e blendas PP/HIPS sem e com compatibilizantes.

Tabela 6: Relação do número de corpos de prova ensaiados em tração e impacto.

Material	ASTM D638	ASTM D256
PP	6	6
HIPS	6	6
PP/HIPS	6	6
PP/HIPS EVA 2,5%	6	6
PP/HIPS EVA 7,5%	6	6
PP/HIPS SBS 2,5%	6	6
PP/HIPS SBS 7,5%	6	6
PP/HIPS SEBS 2,5%	6	6
PP/HIPS SEBS 7,5%	6	6

4.2.3 Caracterização Reológica

Para a caracterização reológica dos materiais, foram realizados ensaios de índice de fluidez do fundido e de reometria capilar. O índice de fluidez foi avaliado para verificar o enquadramento desta propriedade nas especificações sugeridas para moldagem rotacional, conforme discutido anteriormente.

Os ensaios de reometria foram realizados para se caracterizar a variação da viscosidade dos materiais em função da taxa de cisalhamento aplicada, bem como para verificar a viscosidade sob cisalhamento próximo de zero, que corresponde a outro indicativo da processabilidade do polímero por rotomoldagem – influenciando diretamente o processo de coalescência das partículas de pó. Também, a partir destes

ensaios reológicos foi possível determinar a influência da presença de agentes compatibilizantes nas características de escoamento das misturas.

4.2.3.1 Índice de Fluidez

Foram feitas medidas do índice de fluidez (IF) dos constituintes puros, inclusive dos compatibilizantes, e das blendas formuladas com diferentes composições. Os ensaios foram feitos em um plastômetro extrusor modelo Melt Flow Junior da marca CEAST, do Laboratório de Controle da Qualidade de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul) de acordo com a norma ASTM D1238 [64]. As condições de ensaio utilizadas para os diferentes materiais, temperatura (190, 200, 220 ou 230°C) e peso (2,16 ou 6 kg), variaram conforme necessário.

4.2.3.2 Reometria Capilar

Ensaio de reometria capilar foram realizados, para todas as blendas, em um reômetro capilar da marca KAYENESS, modelo Galaxy III, disponível no Laboratório de Polímeros da UFRGS. Os ensaios ocorreram a uma temperatura de 230°C, variando de 100 a 3000 1/s a taxa de cisalhamento. As medidas de viscosidade observadas foram registradas em função da variação da taxa de cisalhamento.

4.2.4 Caracterização Morfológica

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para todas as composições das blendas, compatibilizadas ou não, para avaliar visualmente as dimensões da fase dispersa (HIPS) na matriz de PP. Estas microscopias foram feitas a partir das superfícies fraturadas por impacto de corpos de prova com entalhe de 1 mm, após serem submetidos a um ataque químico pela imersão em tolueno por 10 min, com temperatura de 30°C. Após, as superfícies foram secas e submetidas ao ensaio. O tolueno é um bom solvente para o HIPS, porém não ataca o PP [65]. Desta forma, foi possível remover as partículas da fase dispersa da blenda, possibilitando a observação dos domínios morfológicos deixados pelo HIPS na matriz de PP. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 6060, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.2.5 Caracterização Térmica

Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados no PP e na blenda PP/HIPS/SBS 7,5% (blenda escolhida para o processamento por rotomoldagem) com o objetivo de verificar a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade, e outras possíveis alterações com a adição do HIPS. O grau de cristalinidade dos materiais foi calculado utilizando a Eq. (14).

$$X_c \% = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times 100\% \quad (14)$$

Onde: ΔH_f corresponde à variação de entalpia para o polímero ensaiado (PP homopolímero ou blenda PP/HIPS/SBS) e ΔH_f^0 é a variação de entalpia para o polímero 100% cristalino, cujo valor considerado como referência foi de

A faixa de temperatura empregada nas corridas de DSC foi de 30 a 297°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizado um equipamento de DSC marca Perkin Elmer, modelo PYRES 01, do Laboratório de Controle da Qualidade de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul).

4.2.6 Processamento por Rotomoldagem

Para a realização da rotomoldagem do PP e da blenda PP/HIPS/SBS 7,5%.foi utilizada uma máquina de laboratório modelo *shuttle* (Figura 10), do Laboratório de Transformação de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul). A máquina utilizada possui sistema de aquecimento por queima de gás GLP, cuja vazão é controlada por válvula reguladora de vazão em função da temperatura do forno. O controle desta temperatura é realizado com auxílio de termopares do tipo J; um dos termopares está conectado diretamente A um controlador de temperatura digital, interligado com a válvula de controle de vazão de gás, enquanto o outro está conectado A um relógio analógico na parte superior do forno. A Tabela 7 mostra as características gerais do equipamento.

O forno é constituído por chapas de aço na superfície externa e por chapas de amianto na parte interna, e entre estes há um enchimento de lã de vidro. O queimador é linear e encontra-se centralizado na base inferior do forno. A refrigeração do molde

pode ser realizada com ar ambiente, ar forçado ou com *spray* d'água. O método com ar forçado consiste em utilizar uma ventoinha (ventilador) industrial como meio para aumentar a velocidade de escoamento do ar junto às superfícies do molde aumentando assim a transferência de calor por convecção. O uso de *spray* d'água aumenta a taxa de retirada de calor por evaporação de água da superfície do molde.

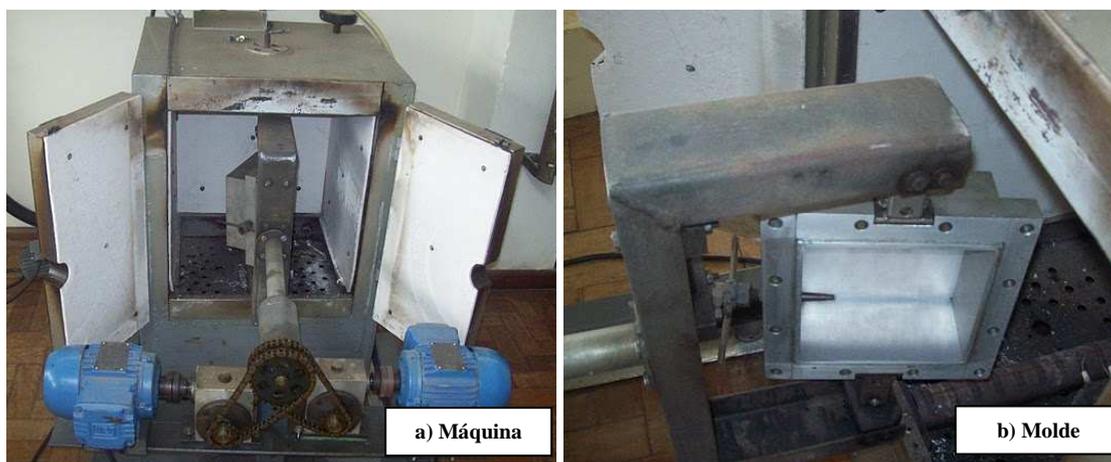


Figura 10: Máquina de rotomoldagem modelo Shuttle, do Laboratório de Transformação de Polímeros do IFSul (campus Sapucaia do Sul) – (a) forno e sistema de rotação do molde; (b) detalhe do molde cúbico aberto.

Tabela 7: Características da máquina utilizada nos ensaios de rotomoldagem.

Características	Especificações
Aquecimento	
Tipo de Forno	Forno de convecção a gás GLP
Temperatura Máxima	400°C
Circulação Forçada de Ar	Não
Resfriamento	
Natural – Temperatura Ambiente	Sim
Ar Forçado – Temperatura Ambiente	Sim
Spray de água	Sim
Capacidade e Programação	
Faixa de Velocidades de Rotação	0 a 30 rpm
Relação de Velocidades entre Eixos	Programável
Inversão do Sentido de Rotação	Sim

Máxima Massa do Molde	10 kg
Velocidade de Rotação do Molde	Programável
Tempo de Forno	Programável
Tempo de Inversão de Sentido de Rotação	Programável

Baseado nos resultados de caracterização das blendas, a composição escolhida para ser rotomoldada foi a PP/HIPS/SBS 7,5%. Também foi processado o PP homopolímero puro para ter-se um comparativo do efeito do HIPS como tenacificante. Antes de serem processados, o PP puro e a blenda PP/HIPS/SBS 7,5% foram micronizados em um moinho de placas paralelas para a obtenção de pós de moldagem. Embora o método mais indicado para a micronização do PP e suas blendas seja a moagem criogênica, o uso de um moinho de placas paralelas, que pode produzir degradação térmica e partículas irregulares, resultou na geração de pós com distribuição de tamanho de partículas típico para a aplicabilidade na rotomoldagem. As análises de tamanho médio de partícula e de distribuição de tamanho das partículas foram realizadas conforme ASTM D1921 [66], por empresa terceirizada.

Nos ensaios de rotomoldagem, foram produzidas três peças cúbicas de PP e três da blenda PP/HIPS/SBS (peças semelhantes àquelas demonstradas na figura 11¹) com espessura de 2,5 mm, utilizando-se um molde cúbico de alumínio fundido, com espessura de parede de 3 mm. A temperatura programada do forno foi de 330°C e o resfriamento foi realizado com ar forçado, com auxílio de uma ventoinha industrial, em uma temperatura ambiente média de 20°C. O tempo do ciclo de aquecimento foi de 40 min e o de resfriamento foi de 20 min, mantido constante para todos os ensaios. As velocidades de rotação dos eixos primário e secundário foram de 12 e 8 rpm, respectivamente, sem a utilização de inversão de rotação durante os ensaios já que a geometria da peça era simples.

Por uma limitação do equipamento de moldagem, não foi possível registrar a temperatura do ar interno ao molde durante os ciclos. Porém, foi possível medir a temperatura da superfície do molde com auxílio de termometria infravermelha (pistola), com medições realizadas em intervalos de 2 min durante os ciclos de aquecimento e

¹ As peças apresentadas na figura 11 são apenas ilustrativas da geometria cúbica obtida, não correspondendo às peças produzidas e utilizadas nos experimentos.

resfriamento. A temperatura do ambiente de aquecimento (forno) e resfriamento (ar ambiente) também foi monitorada com auxílio de termopares.

As peças cúbicas produzidas, 3 em polipropileno e 3 na blenda em escolhida, foram caracterizadas quanto ao tipo de fratura quando submetidas ao ensaio de resistência ao impacto por queda de dardo, em equipamento não instrumentado construído baseado na norma ASTM D3029 [67]. As peças também foram avaliadas quanto à presença de bolhas e ao brilho da superfície interna, que são conseqüência das características de moldagem, relativas aos processos de coalescência e densificação durante a etapa de aquecimento, bem como da ocorrência de degradação termo-oxidativa. Ensaio de tração e de impacto não foram possíveis, pois as placas quadradas extraídas das peças rotomoldadas não suportavam a pressão de estampagem dos corpos de prova.



Figura 11: Exemplos de peças de geometria cúbica produzidas com o conjunto molde e máquina utilizados na realização dos ensaios de moldagem.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, serão apresentados os resultados da caracterização mecânica dos polímeros utilizados no estudo, bem como das blendas preparadas. Em seguida, será discutida a caracterização reológica e térmica. Por final, serão apresentados os resultados dos ensaios de moldagem rotacional, no que diz respeito às condições de processamento, aos aspectos físicos das peças produzidas e ao comportamento em fratura.

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Caracterização dos Constituintes das Blendas

Na Figura 12 são apresentadas curvas típicas obtidas nos ensaios de tração do PP e do HIPS. Os valores das propriedades obtidas nos ensaios mecânicos de tração e ao impacto, para o PP e HIPS, são apresentados na Tabela 8.

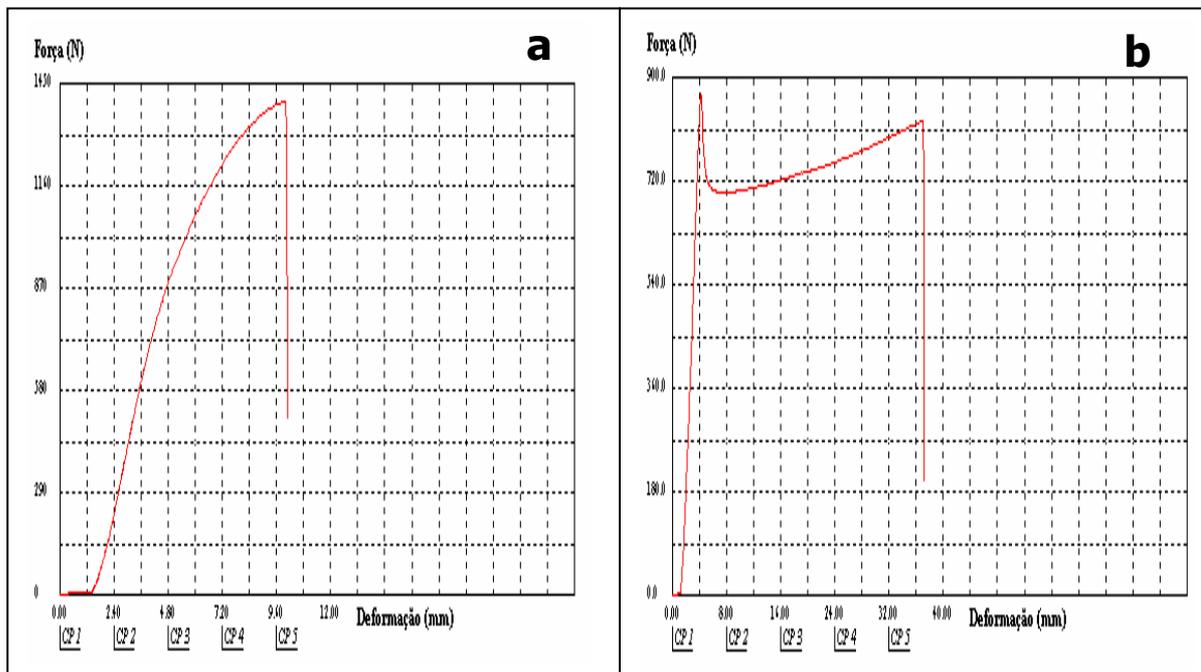


Figura 12: Curva de Força × Deslocamento em tração para PP (a) e para o HIPS (b).

Tabela 8: Propriedades mecânicas medidas do PP e do HIPS.

	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PP	471 (± 12)	33,5 ($\pm 3,8$)	19 (± 4)	13,8 ($\pm 2,0$)
HIPS	377 (± 6)	16,6 ($\pm 0,5$)	77 (± 9)	118,5 ($\pm 5,4$)

Comparando-se as propriedades obtidas nos ensaios mecânicos, verifica-se que estas diferem um pouco em relação aos valores informados pelos fornecedores dos polímeros (Tabelas 2 e 3, para PP e HIPS, respectivamente). Esta diferença pode ser atribuída ao método de fabricação dos corpos de prova, os quais foram obtidos a partir de placas moldadas por compressão. Neste processo, pequenos defeitos estruturais, tais como imperfeições de coalescência na interface entre pellets e microbolhas, podem contribuir também para a dispersão dos resultados. Tradicionalmente, para a produção de corpos de prova para ensaios em tração e de resistência ao impacto, os polímeros são injetados – a partir de uma massa fundida e homogênea, moldam-se os corpos de prova. Também, a moldagem por compressão, devido a sua baixa taxa de resfriamento, tornou o PP mais frágil, alterando seu formato tradicional da curva tensão x deformação, com a perda do escoamento (Figura 12a).

A escolha da produção de corpos de prova por compressão neste trabalho é justificada pela similaridade do método de formação de peças com o processo de moldagem rotacional, através do aquecimento e coalescência das partículas poliméricas. No entanto, este processo de coalescência de partículas induz à formação de defeitos internos às peças, tais como a presença de bolhas e porosidade. Também, o processo de compressão não induz nenhum tipo de orientação molecular no corpo de prova, diferentemente do processo de injeção. Assim, devido à natureza do processo, o processo de moldagem por compressão produz peças com propriedades mecânicas inferiores àquelas moldadas por injeção.

Comparando-se as propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 8, pode-se observar que o HIPS é menos rígido que o PP e apresenta uma maior deformação na ruptura, entre outros fatores, pela contribuição da fase elastomérica do HIPS (butadieno), que apresenta um processo de cavitação quando submetido à tração [37]. Também, verifica-se que o HIPS possui aproximadamente 9 vezes a resistência ao impacto quando comparado ao PP.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, estima-se que a introdução de HIPS em uma matriz de PP proporcionará um aumento na resistência ao impacto quando comparado ao PP homopolímero puro, desde que exista compatibilidade entre estes polímeros. De acordo com lei das misturas, se houver compatibilidade entre as fases, o valor da resistência ao impacto da blenda ($S_{i, BLENDA}$) pode ser estimado por:

$$S_{i, BLENDA} = S_{i, PP} \cdot V_{PP} + S_{i, HIPS} \cdot V_{HIPS} \quad (15)$$

Considerando-se as densidades do PP e do HIPS iguais a 0,905 g/cm³ e 1,04 g/cm³, respectivamente, e utilizando-se os valores da resistência ao impacto encontrados na Tabela 8 na Equação (15) encontra-se $S_{i, BLENDA} = 35,2$ J/m. Assim, se houver compatibilidade no sistema PP/HIPS, o valor da resistência ao impacto da blenda tenderá a ser um pouco maior do que o dobro da resistência ao impacto do PP puro.

No caso do módulo elástico, a mesma regra das misturas poderia ser aplicada, produzindo a Equação (16).

$$\text{Módulo Elástico } E_{BLENDA} = E_{PP} \cdot V_{PP} + E_{HIPS} \cdot V_{HIPS} \quad (16)$$

Substituindo os valores do módulo elástico, mostrados na Tabela 8 e utilizando as mesmas frações volumétricas acima, encontra-se: $E_{BLENDA} = 454$ MPa.

Os resultados de índice de fluidez, bem como as condições dos ensaios, são apresentados na Tabela 9. Como se pode observar, os valores encontrados seguem com boa aproximação os indicados pelos fornecedores dos materiais. Novamente, com base na lei das misturas, pode-se prever que o índice de fluidez das diversas blendas PP/HIPS apresentarão um valor intermediário entre estes dois extremos.

Tabela 9: Índice de fluidez do PP e da HIPS, conforme ASTM D1238.

Polímero	Parâmetros do ensaio (temperatura e massa)	IF (g/10 min)
PP	230 °C e 2,16 kg	12,8
HIPS	200 °C e 5 kg	4,1

5.1.2 Caracterização das Blendas com e sem Compatibilizantes

5.1.2.1 Caracterização Reológica

Na Tabela 10 estão dispostos os resultados de índice de fluidez dos materiais puros e das blendas. A adição de 20% em peso de HIPS ao PP causou uma redução no índice de fluidez, conforme esperado com base na lei das misturas.

Tabela 10: Resultados de índice de fluidez dos constituintes básicos, compatibilizantes e blendas processadas.

Material	Parâmetros (temperatura e massa)	Índice de Fluidez (g/10 min)
PP	230 °C – 2,16 kg	12,9
HIPS	200 °C – 5 kg	4,1
EVA	190 °C – 2,16 kg	25,0
SBS	200 °C – 5 kg	11,7
SEBS	230 °C – 2,16 kg	22,7
PP/HIPS	220 °C – 2,16 kg	10,1
PP/HIPS/EVA 2,5%	220 °C – 2,16 kg	10,0
PP/HIPS/EVA 7,5%	220 °C – 2,16 kg	10,9
PP/HIPS/SBS 2,5%	220 °C – 2,16 kg	9,6
PP/HIPS/SBS 7,5%	220 °C – 2,16 kg	8,3
PP/HIPS/SEBS 2,5%	220 °C – 2,16 kg	9,4
PP/HIPS/SEBS 7,5%	220 °C – 2,16 kg	8,1

No caso das blendas compatibilizadas com 2,5% de EVA, devido ao seu alto índice de fluidez (25 g/10 min) e a possibilidade de ter havido uma fraca adesão entre as fases, a adição deste compatibilizante não afetou significativamente os resultados do IF da blenda, quando comparada ao PP/HIPS sem compatibilizante. No entanto, com o aumento do teor deste compatibilizante para 7,5% há uma tendência de aumento no valor do índice de fluidez da blenda como resultado do efeito deste como uma terceira fase na mistura.

Com relação aos agentes SBS e SEBS, embora tenham IF mais alto do que a blenda PP/HIPS sem compatibilizante, estes promoveram uma redução no IF para suas blendas, especialmente quando o teor destes compatibilizantes foi de 7,5%, provavelmente devido à formação de uma interface de forte adesão entre as fases. Assim, vê-se claramente que o IF não é apenas uma função do IF de cada constituinte e do seu teor volumétrico (i.e. da lei das misturas), mas também da compatibilidade entre os constituintes.

Os ensaios de reometria capilar foram realizados para verificar comportamento reológico da blenda em função da taxa de cisalhamento e também a viscosidade sob cisalhamento zero, que corresponde às condições encontradas no processamento por rotomoldagem (i.e. ausência de cisalhamento). As Figuras 13a e 13b apresentam o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada para as blendas com 2,5 e 7,5% de compatibilizante, respectivamente, e para a blenda não compatibilizada.

Pode-se observar na Figura 13 que todas as blendas apresentaram o mesmo perfil de curva de variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, não importando o teor de compatibilizante. Observa-se também que as blendas compatibilizadas com SEBS e SBS, especialmente para mais baixas taxas de deformação, apresentam uma maior viscosidade. Este efeito está relacionado à viscoelasticidade destes compatibilizantes e pela promoção de uma melhor adesão entre as fases PP e HIPS. Para altas taxas de cisalhamento, este efeito tende a ser desprezível, e todas as blendas apresentam o mesmo valor de viscosidade. Já para o EVA, em função de sua alta fluidez e seu caráter termoplástico, foi verificado que a blenda apresenta uma menor viscosidade quando deformada em baixas tensões de cisalhamento, sendo a sua curva praticamente idêntica à curva da blenda não compatibilizada.

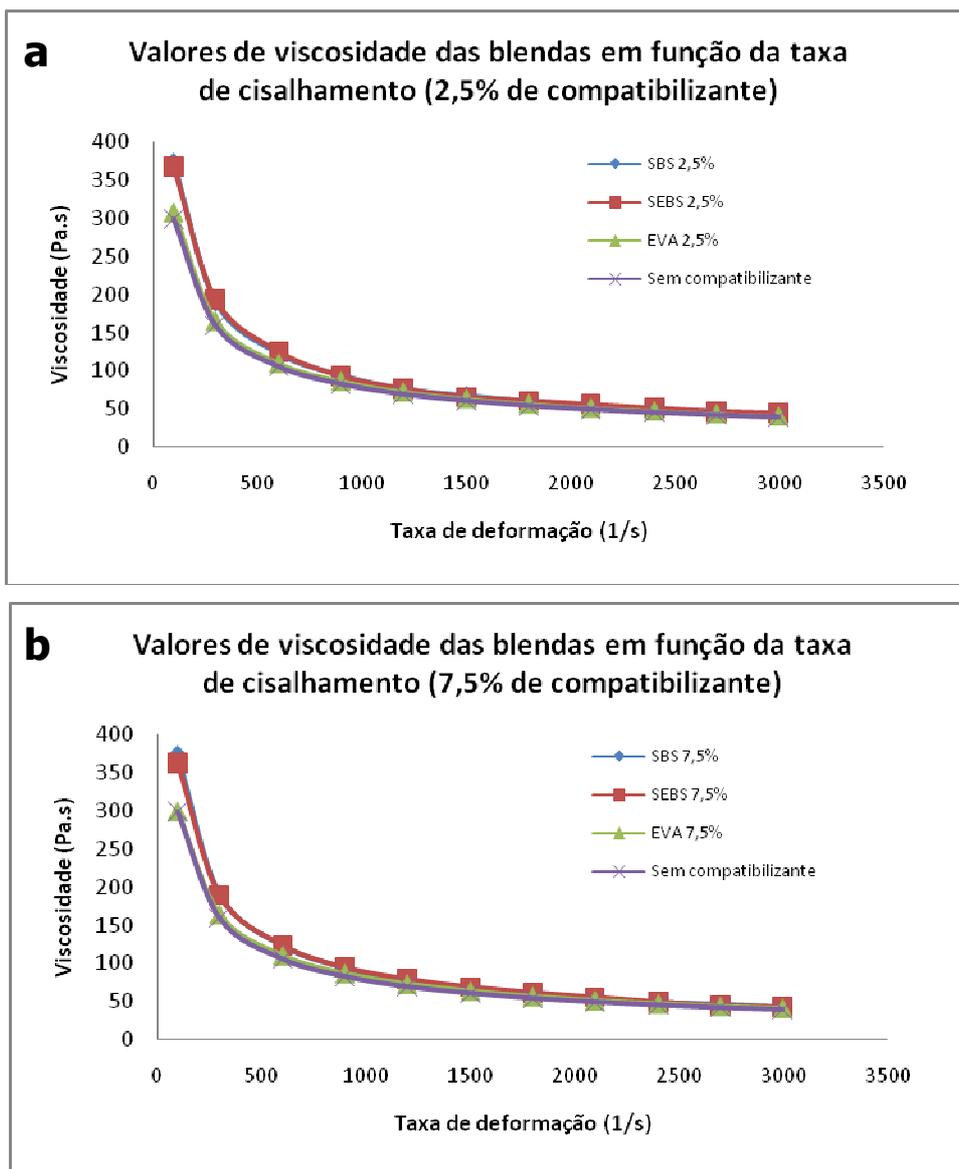


Figura 13: Viscosidade em função da taxa de deformação para a blenda não compatibilizada e compatibilizada com 2,5% (a) e 7,5% (b) de EVA, SBS e SBS.

5.1.2.2 Caracterização Mecânica

As blendas obtidas foram caracterizadas em ensaios de tração e impacto. As médias encontradas, e os respectivos desvios padrão, para o PP, HIPS e as diversas blendas PP/HIPS são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades mecânicas das diferentes blendas PP/HIPS obtidas.

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod (J)
PP/HIPS	374 (± 2)	21,8 ($\pm 0,4$)	12 (± 1)	15,2 ($\pm 3,4$)
PP/HIPS/EVA 2,5%	418 (± 9)	21,8 ($\pm 1,0$)	18 (± 7)	17,7 ($\pm 3,0$)
PP/HIPS/EVA 7,5%	396 (± 10)	20,2 ($\pm 0,9$)	21 (± 4)	19,2 ($\pm 3,4$)
PP/HIPS/SBS 2,5%	381 (± 11)	27,6 ($\pm 0,5$)	19 (± 3)	27,1 ($\pm 3,8$)
PP/HIPS/SBS 7,5%	348 (± 2)	25,3 ($\pm 0,7$)	20 (± 2)	28,1 ($\pm 2,0$)
PP/HIPS/SEBS 2,5%	370 (± 13)	24,7 ($\pm 0,4$)	16 (± 2)	19,2 ($\pm 2,9$)
PP/HIPS/SEBS 7,5%	336 (± 5)	21,6 ($\pm 0,3$)	17 (± 3)	32,7 ($\pm 4,0$)

A Figura 14 apresenta um gráfico comparativo dos valores médios dos módulos de elasticidade. Todos os valores do módulo de elasticidade foram abaixo daquele obtido para o PP e no mesmo patamar do módulo do HIPS, podendo-se concluir que as blendas com e sem compatibilizantes apresentam um caráter mais elastomérico do que o PP puro, apresentando uma maior deformação elástica em um determinado nível de tensão.

Para módulo da blenda PP/HIPS calculado pela lei das misturas, cujo valor foi de 452 MPa, verifica-se que este difere um pouco do valor médio encontrado para o módulo desta blenda a partir dos ensaios mecânicos em tração – 374 MPa. Esta diferença pode ser atribuída à incompatibilidade entre as fases PP e HIPS na mistura, o que resultou em uma fraca adesão entre as mesmas e a formação de uma morfologia grosseira de fases (como será visto posteriormente)

Comparando-se os valores obtidos para as blendas com e sem compatibilizantes, pode-se verificar que a composição que apresentou maior módulo de elasticidade (i.e. maior rigidez) médio foi aquela com 2,5% de EVA. Para todas as composições analisadas, observou-se uma tendência de diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do teor de compatibilizante, o que se deve ao caráter elastomérico destes materiais. Resultados semelhantes com o aumento do teor de compatibilizante elastomérico foram encontrados para blendas de HIPS/PP [68] e

PS/PP [43]. Normalmente, estas perdas em rigidez estão associadas a ganhos em resistência ao impacto e ductilidade.

A Figura 15 apresenta os valores médios obtidos para a tensão na ruptura das blendas processadas. A tensão na ruptura da blenda PP/HIPS sem adição de compatibilizantes apresentou um valor intermediário em relação aos componentes individuais da blenda. A redução da tensão na ruptura em relação ao PP possivelmente é causada pela fraca adesão entre as fases, que gera zonas de concentração de tensão que aceleram o processo de ruptura do material. Ainda assim, manteve-se acima da tensão de ruptura do HIPS, o que pode ser atribuído ao predomínio do PP como matriz da blenda.

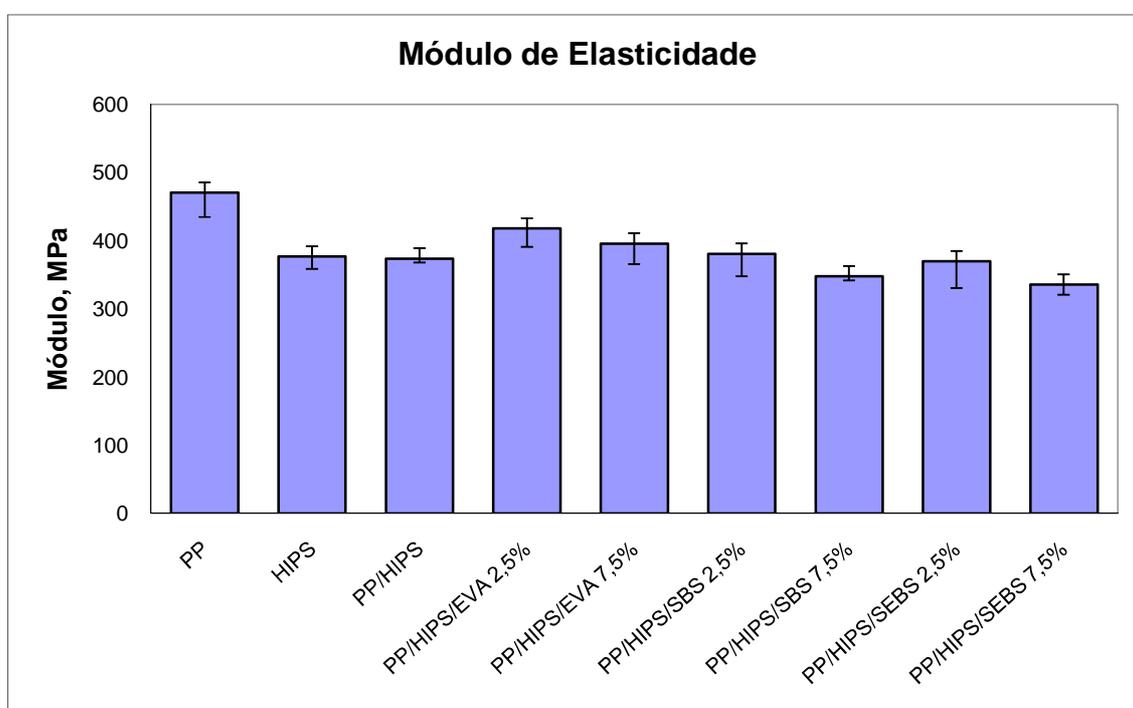


Figura 14: Resultados de módulo de elasticidade médios obtidos.

O uso dos compatibilizantes gerou resultados diferentes. Enquanto o SBS e o SEBS apresentaram um aumento na tensão na ruptura quando comparado à blenda não compatibilizada, o EVA causou uma leve variação negativa. O maior aumento na tensão na ruptura médio foi obtido para a amostra com 2,5% de SBS. Este efeito de aumento da tensão na ruptura observado para as blendas compatibilizadas por SBS e SEBS pode ser atribuído ao aumento da força de adesão entre as fases PP e HIPS.

A partir da Figura 15 é possível também verificar uma tendência de diminuição da tensão de ruptura com o aumento do teor de compatibilizante de 2,5% para 7,5% em massa. No caso dos compatibilizantes SBS e SEBS, essa redução pode ser atribuída às características destes copolímeros – elastômeros termoplásticos. Já para o EVA, pode estar associada à redução do grau de cristalinidade da blenda em função da presença de acetato de vinila [42].

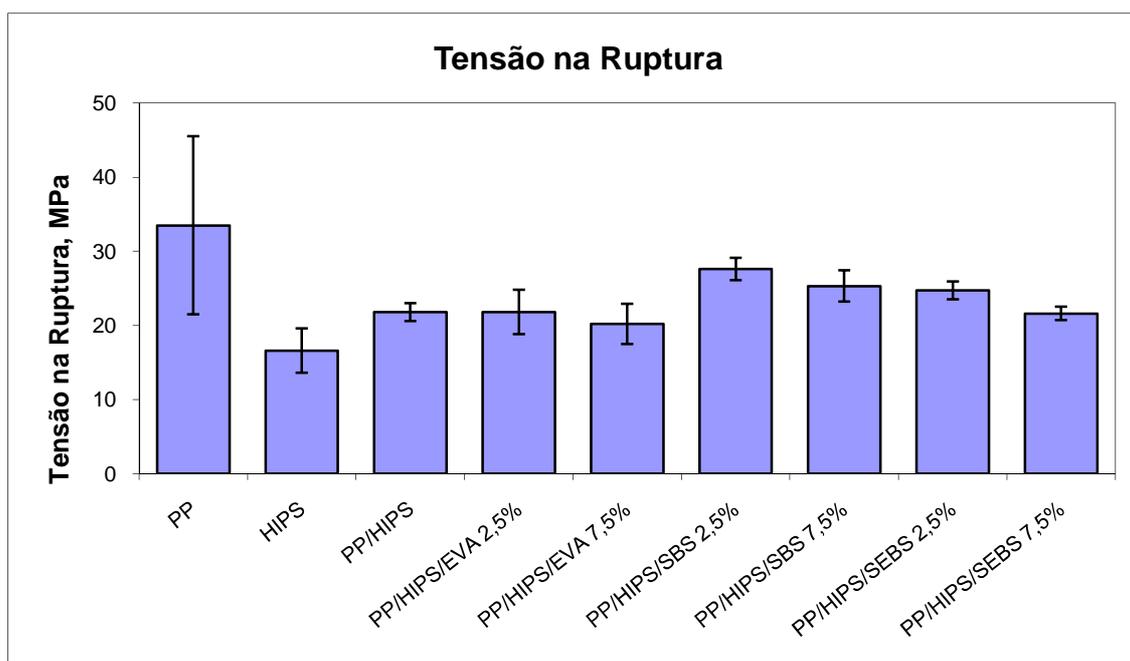


Figura 15: Resultados de tensão de ruptura médios obtidos.

Quanto às características de deformação das blendas (Figura 16), verificou-se que a incorporação do HIPS causou uma redução na deformação na ruptura em relação ao PP virgem. Com a adição do compatibilizante houve uma tendência de aumento na deformação, recuperando a condição original, embora se observasse também uma variação acentuada nos resultados. O aumento do teor de compatibilizante também apresentou uma leve tendência de aumento na deformação, porém esta variação não foi significativa considerando-se o desvio observado. Um aumento na deformação na ruptura com a adição de compatibilizante poderia ser esperado já que estaria associado à inibição do escorregamento mecânico entre as fases [48], i.e. à adesão entre os polímeros originalmente incompatíveis (PP e HIPS).

Com relação à resistência ao impacto (Figura 17), a simples incorporação do HIPS não causou um aumento estatisticamente significativo da resistência ao impacto

em relação ao PP virgem, o que indica novamente uma baixa adesão interfacial entre PP e HIPS. Os resultados para as composições com EVA também apresentaram uma variação pouco significativa nos valores, mesmo para teores de 7,5%, o que pode indicar que este polímero não possui muita afinidade com os dois constituintes básicos da blenda. Entretanto, a adição dos compatibilizantes SBS e SEBS acarretou em uma variação positiva e significativa na resistência ao impacto em relação à blenda PP/HIPS, sendo que esta melhoria foi tanto maior na medida em que aumentou o teor de compatibilizante. A significância destas melhorias foi calculada estatisticamente através de análise de variância. A Tabela 12 apresenta um resumo dos cálculos desta estatística para a blenda PP/HIPS compatibilizada com 2,5% de SBS quando comparada à blenda não compatibilizada. A partir dos valores da estatística F calculada, foi possível concluir que o efeito da compatibilização influenciou significativamente na resistência ao impacto da blenda. Dos dois compatibilizantes e percentuais mássicos, a composição com 7,5% de SEBS apresentou o melhor resultado, embora com desvio padrão elevado.

Como pode-se observar, o aumento do teor de elastômero na mistura, tanto para SBS quanto para SEBS, melhorou a resistência ao impacto das blendas. No entanto, o fato que este aumento foi tanto melhor quanto maior o teor de elastômero (de 2,5% para 7,5%) pode indicar também que esta melhoria não tenha sido apenas em função da melhor adesão entre as fases, mas também devido ao surgimento de uma terceira fase (elastomérica) na blenda. A partir dos estudos das morfologias das blendas será possível explorar um pouco mais este fato.

Tabela 12: Resumo da estatística F (ANOVA) calculada para a análise de variância das médias de resistência ao impacto das blendas PP/HIPS e PP/HIPS/2,5%SBS.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	498,7029	1	498,7029	63,45364	1,22E-05	4,964603
Dentro dos grupos	78,59327	10	7,859327			
Total	577,2962	11				

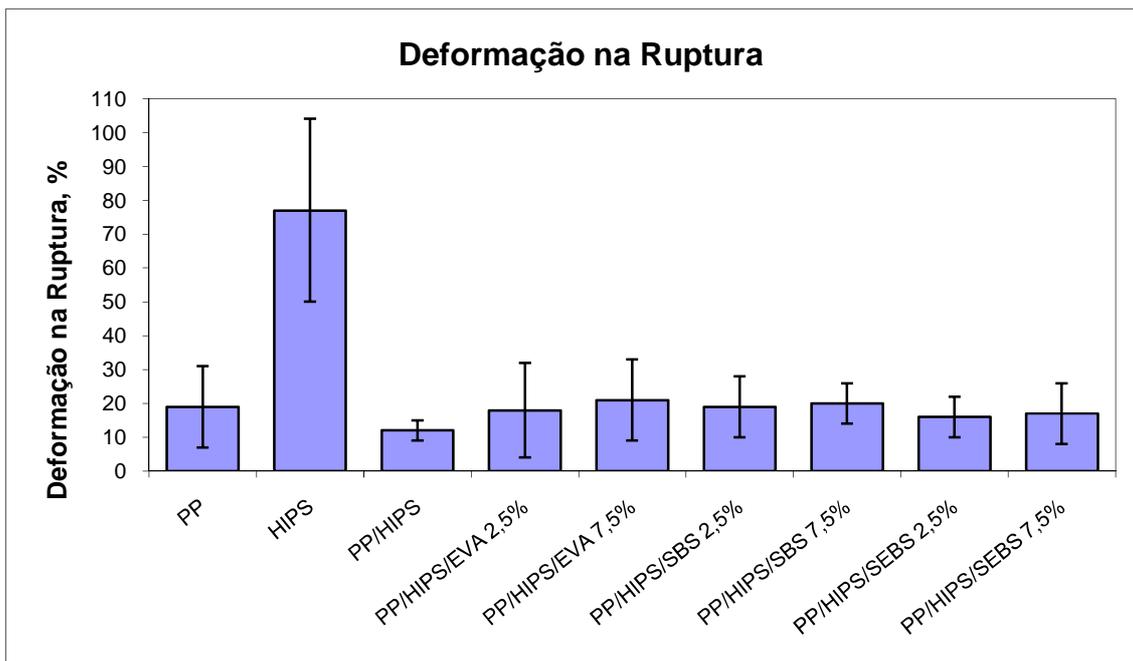


Figura 16: Resultados de deformação na ruptura médios obtidos.

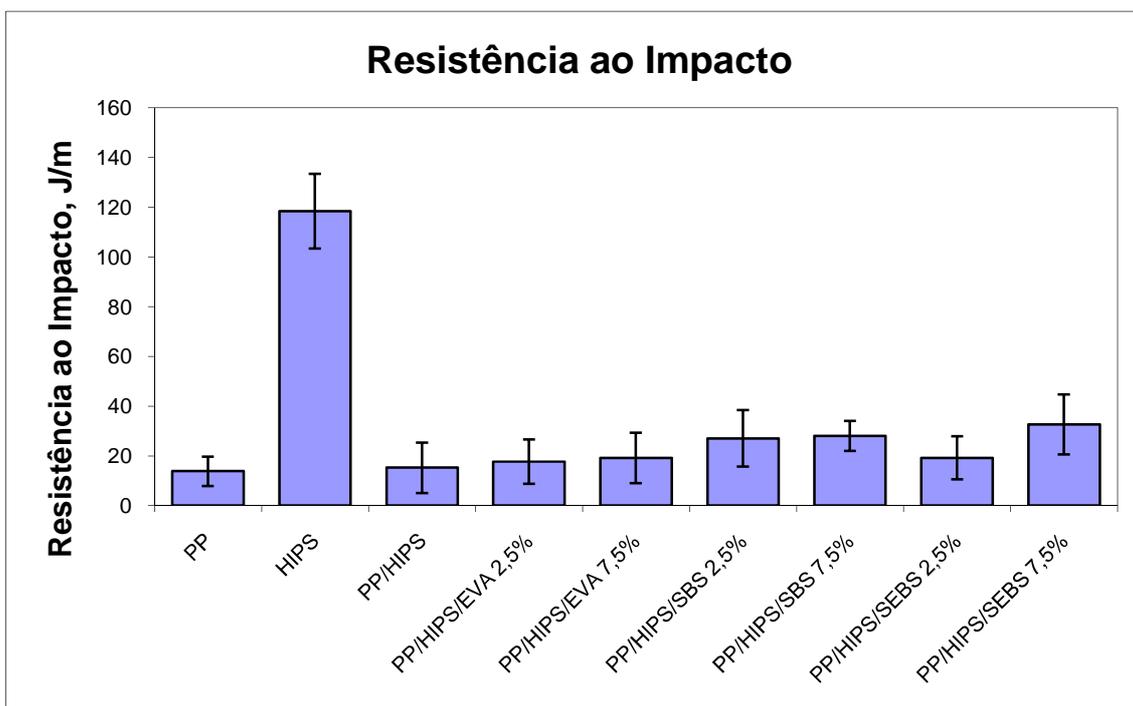


Figura 17: Resultados de resistência ao impacto médios obtidos.

5.1.2.3 Caracterização Morfológica

As blendas processadas sem e com compatibilizantes foram caracterizadas quanto à morfologia formada durante o processo de extrusão. As Figuras 18 e 19 apresentam as micrografias obtidas de superfícies fraturadas da blenda PP/HIPS. Com pode ser visto nestas micrografias, a não utilização de compatibilizante produz uma morfologia grosseira, o que evidencia que esta blenda PP/HIPS é incompatível e proporciona um material com características mecânicas pobres.

Outra característica que sugere a fraca adesão entre as fases na Figura 18 é a evidência de que algumas partículas da fase dispersa (HIPS) foram arrancadas inteiras da fase matriz (PP). De fato, analisando-se a superfície de fratura, constata-se a existência de vazios (buracos), indicando que, no momento do impacto, ocorreu a separação das fases na região de interface.

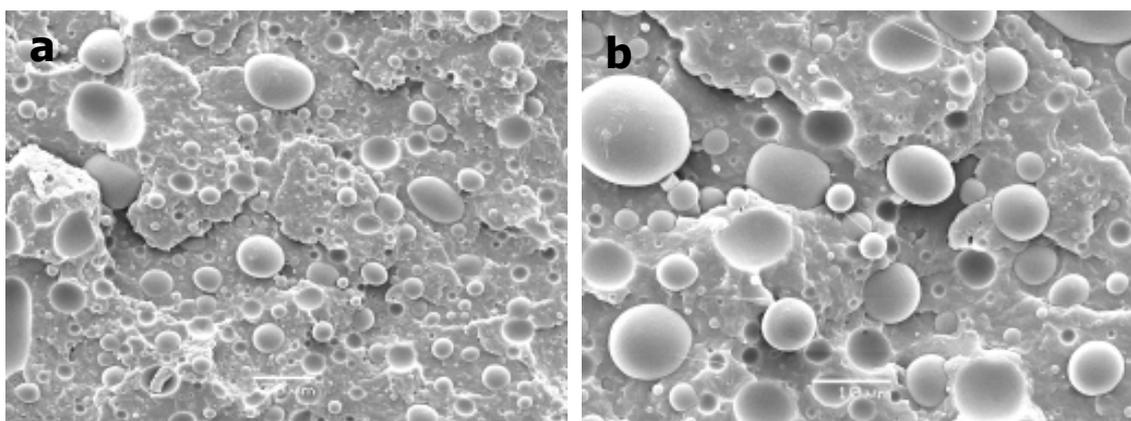


Figura 18: Micrografia de blenda PP/HIPS sem compatibilizante: (a) aumento de 700× e (b) aumento de 2500×.

A adição de 2,5 ou 7,5% de EVA como agente de compatibilização das blendas (Figura 19) proporcionou uma melhoria discreta em relação à simples dispersão do HIPS no PP. No entanto, ainda foi evidenciado descolamento entre as fases HIPS e PP, o que indica uma fraca adesão. De fato, como mostra a Figura 19, além de grandes vazios na superfície, em um destes pode-se observar a formação de uma terceira fase (partículas) de EVA na interface entre o PP e o HIPS. Ou seja, o EVA não é um bom compatibilizante para esta blenda e o aumento de sua concentração provoca o surgimento da terceira fase. Estas partículas de EVA (observar setas indicativas na figura 19c) podem ser uma consequência das condições de mistura

durante o processamento da blenda, tanto com relação à geometria do equipamento quanto às condições reológicas da mistura, relativas à alta fluidez do EVA e sua baixa temperatura de fusão.

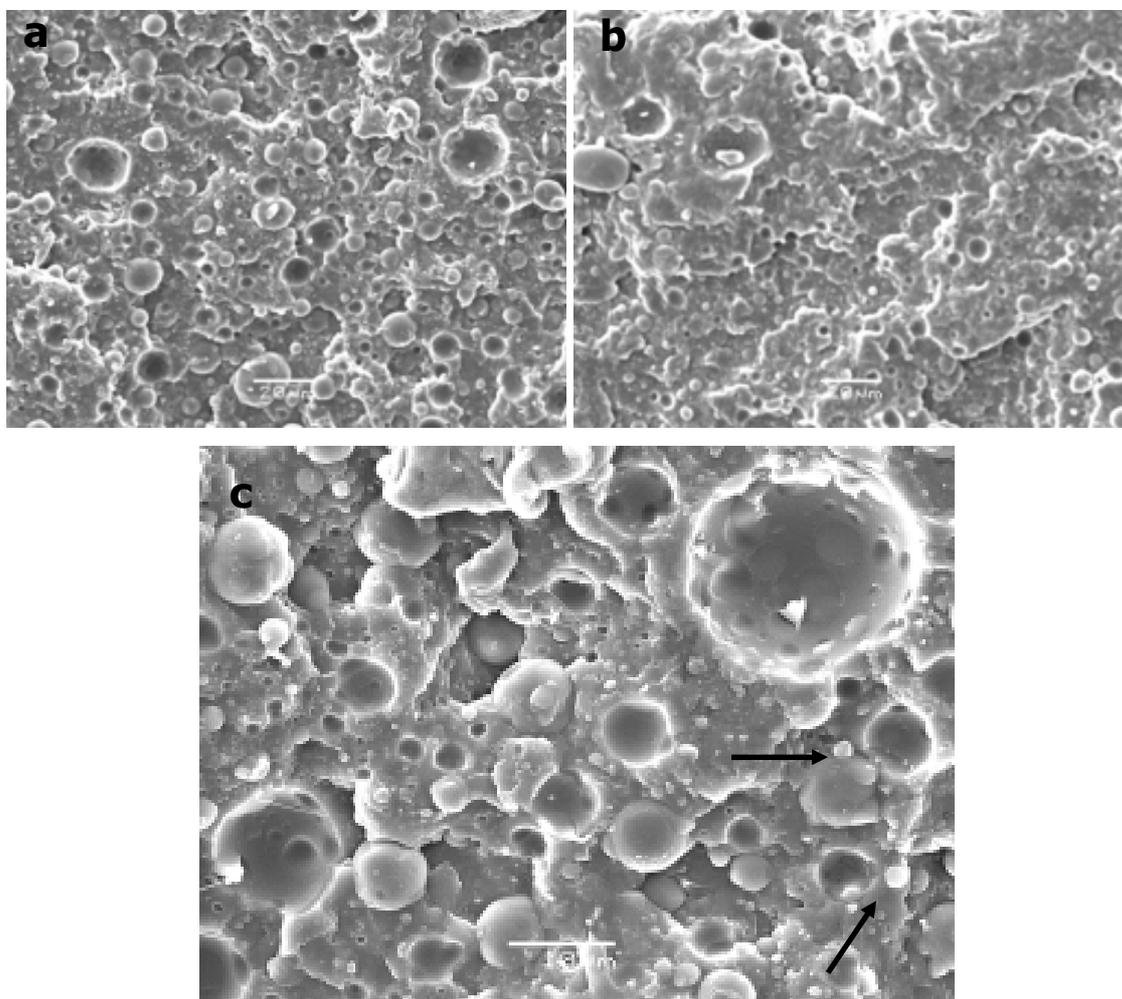


Figura 19: Micrografia da blenda PP/HIPS compatibilizada com EVA: (a) 2,5%, (b) 7,5% – aumento de 700 \times , e (c) 7,5% - aumento de 1800 \times .

A fraca adesão entre as fases na composição compatibilizada com EVA, juntamente com a formação e migração de partículas deste polímero para a região de interface entre PP e HIPS, corrobora as observações anteriores com relação ao aumento do módulo de elasticidade e à pequena variação da resistência ao impacto e da tensão na ruptura, decorrentes de uma fraca transferência de tensões entre as fases, o que não favorece o efeito tenacificante do HIPS.

Com a adição de SBS e SEBS como compatibilizantes, fica difícil de observar (Figuras 20 e 21) a presença de partículas da fase HIPS. Isto pode ser atribuído ao alto grau de mistura entre as fases e ao tamanho médio reduzido e melhor dispersão

quando comparada à compatibilização com EVA. Também é possível verificar que a fratura dos corpos de prova ocorreu no plano, diferentemente das blendas compatibilizadas com EVA ou sem compatibilização (Figuras 18 e 19), o que é uma evidência de que houve uma melhor adesão interfacial com o uso de SBS.

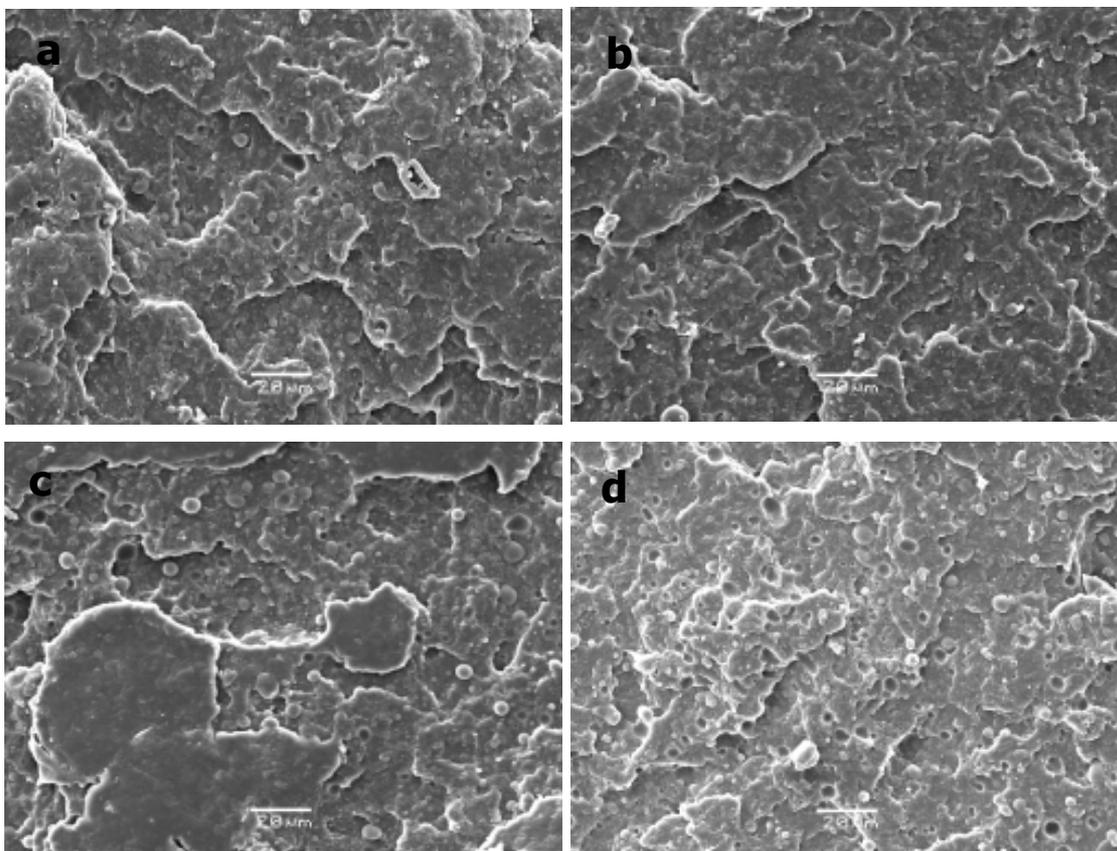


Figura 20: Micrografia das blendas PP/HIPS compatibilizadas com (a) SBS 2,5%, (b) SBS 7,5%, (c) SEBS 2,5% e (d) SEBS 7,5% - aumento de 700×.

Essas observações vão ao encontro aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos. O menor tamanho das partículas da fase HIPS aumenta a área da interface com a matriz de PP. O aumento da área superficial de contato entre as fases proporciona uma melhor distribuição de tensões, reduzindo a taxa de propagação de micro fissuras quando a amostra é submetida a esforços de impacto. Estas características desenvolvidas na blenda justificam o aumento na resistência ao impacto e na tensão na ruptura, e evidenciam o SBS como um bom compatibilizante para blendas de PP/HIPS.

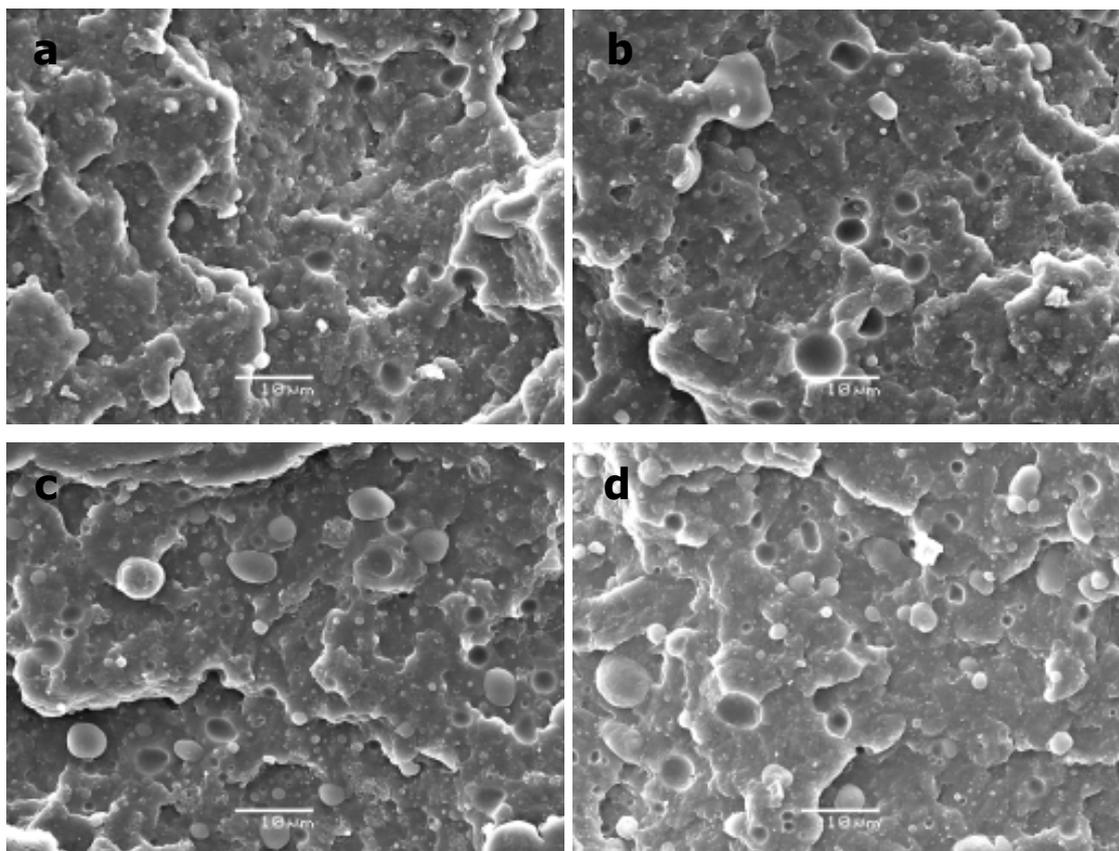


Figura 21: Micrografia das blendas PP/HIPS compatibilizadas com: (a) SBS 2,5%, (b) SBS 7,5%, (c) SEBS 2,5% e (d) SEBS 7,5% - aumento de 1800x.

As micrografias das blendas compatibilizadas com 2,5% e 7,5% de SEBS apresentaram uma morfologia semelhante àquelas compatibilizadas com o SBS (Figuras 20 e 21). Ou seja, é possível notar a redução dos domínios da fase HIPS quando comparadas à blenda sem compatibilizante e compatibilizada com EVA. Também se observou a presença de partículas da fase HIPS rompidas ao longo do plano de fratura. Em termos de compatibilização, os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas, principalmente resistência ao impacto, e de características morfológicas foram encontrados quando se utilizou 7,5% de SBS e 7,5% de SEBS. Estes resultados evidenciam que estes dois elastômeros termoplásticos apresentam bons resultados quando utilizados como compatibilizante em blendas de PP e HIPS. Pode-se também acrescentar que o SBS apresenta menor custo que o SEBS.

Embora a blenda PP/HIPS com 7,5% de SEBS tenha apresentado um maior valor médio de resistência ao impacto que a blenda com 7,5% de SBS, verificou-se que a dispersão dos dados apresentados para a compatibilização com SBS foi menor do que quando foi utilizado o SEBS, indicando uma menor variabilidade. Também, em

termos de módulo de elasticidade, tensão e deformação na ruptura, verificou-se que a compatibilização com 7,5% de SBS teve melhores resultados em relação à compatibilização com 7,5% de SEBS.

Especificamente, a compatibilização com SBS 7,5% apresentou módulo menor do que a compatibilização com 2,5%. No entanto, em termos de resistência ao impacto, a compatibilização com 2,5% e 7,5% de SBS apresentaram resultados semelhantes. Desta forma, para o prosseguimento das análises e ensaios de aplicabilidade da blenda PP/HIPS na rotomoldagem, foi escolhida a blenda PP/HIPS/SBS 7,5% por ser menos rígida.

5.1.2.4 Caracterização Térmica da Blenda PP/HIPS/SBS 7,5%

Em função dos resultados encontrados em termos de propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas, optou-se por dar continuidade ao estudo processamento por rotomoldagem do PP com a blenda PP/HIPS/SBS 7,5%. Para tal, é importante conhecer a transição térmica de 1º ordem do PP e da blenda selecionada, bem como os valores dos graus de cristalinidade, pois:

- A temperatura de fusão fornece um valor de referência em termos de tempo e temperatura no ciclo de aquecimento durante a rotomoldagem;
- A diferença do grau de cristalinidade apresentado pelo PP puro e pela blenda PP/HIPS/SBS 7,5% é um indicativo do grau de heterogeneidade introduzido pelo HIPS na matriz de PP.

A curva de DSC do polipropileno homopolímero (Figura 22) evidenciou que este material possui um ponto de fusão em torno de 167°C. A adição de 20% em massa de HIPS compatibilizado com 7,5% em massa de SBS provocou uma leve redução da temperatura de fusão do PP, para aproximadamente 166°C, diferença esta dentro do erro experimental. Também, a presença de HIPS na matriz de PP não proporcionou redução da energia necessária para promover a fusão (plastificação) do material – variação de 95 para 98 J/g (Tabela 13). Esta redução, caso fosse observada, poderia estar associado a diminuição do grau de cristalinidade da mistura em função da introdução da fase HIPS na matriz de PP, o que poderia alterar as características de processamento por rotomoldagem.

Valores de variação de entalpia para PP e blenda PP/HIPS/SBS 7,5% em função da temperatura

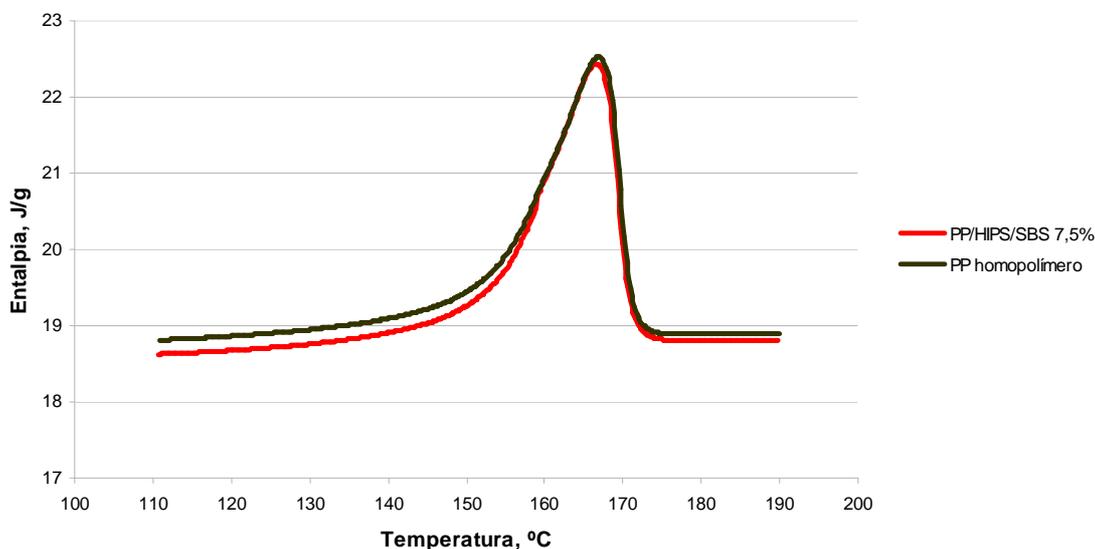


Figura 22: Curvas de DSC para PP homopolímero (preto) e blenda PP/HIPS/SBS (vermelho).

Também, a adição de HIPS e SBS não promoveu uma diminuição do grau de cristalinidade do material, cuja variação foi de 45% para o PP homopolímero e de 47% para a blenda PP/HIPS/SBS 7,5%, valores estes que não apresentam diferenças por estarem dentro do erro experimental. Os valores foram calculados utilizando-se a equação (14) e como referência o valor de ΔH_f° utilizado foi de 209 J/g [69]. A variação de entalpia observada entre o PP e a blenda foi devido à diminuição do teor mássico de PP na mistura. Este fato, associado à introdução de uma fase tenacificante poderá melhorar o desempenho do PP no processo por rotomoldagem.

Tabela 13: Propriedades térmicas do PP homopolímero e da blenda PP/HIPS/SBS 7,5% - conforme análise de DSC.

Propriedade	PP Homopolímero	PP/HIPS/SBS 7,5%
Temperatura de Fusão (°C)	167	166
Entalpia (J/g)	95	98
Grau de Cristalinidade (%)	45	47

5.1.3 Produção e Avaliação Preliminar das Peças Rotomoldadas

Com a definição da blenda a ser rotomoldada, a mesma foi encaminhada para um processo de micronização para a obtenção de pós para a rotomoldagem. Foi também enviada uma quantidade de PP puro para ser micronizado, rotomoldado e assim ser comparado com a blenda PP/HIPS/SBS 7,5% escolhida.

A Figura 23 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtida para os pós de PP puro e da blenda. Verifica-se que ambos os materiais possuem uma quantidade considerável de finos (partículas menores que 100 μm) e de partículas grosseiras (maiores que 500 μm). Isto pode estar associado ao fato de que a utilização de moagem por discos rotativos não é o melhor método para a micronização do PP para a rotomoldagem [70] [71]. Para este tipo de polímero, em função da sua rigidez, o método de micronização mais indicado é a moagem criogênica, cuja tecnologia não estava disponível para a realização do estudo. No processamento as partículas finas podem degradar durante o longo ciclo de aquecimento e as partículas grosseiras, de grandes dimensões, podem provocar o surgimento de bolhas [72]. No entanto, em termos gerais, a distribuição de tamanho das partículas está dentro do padrão para a moldagem rotacional.

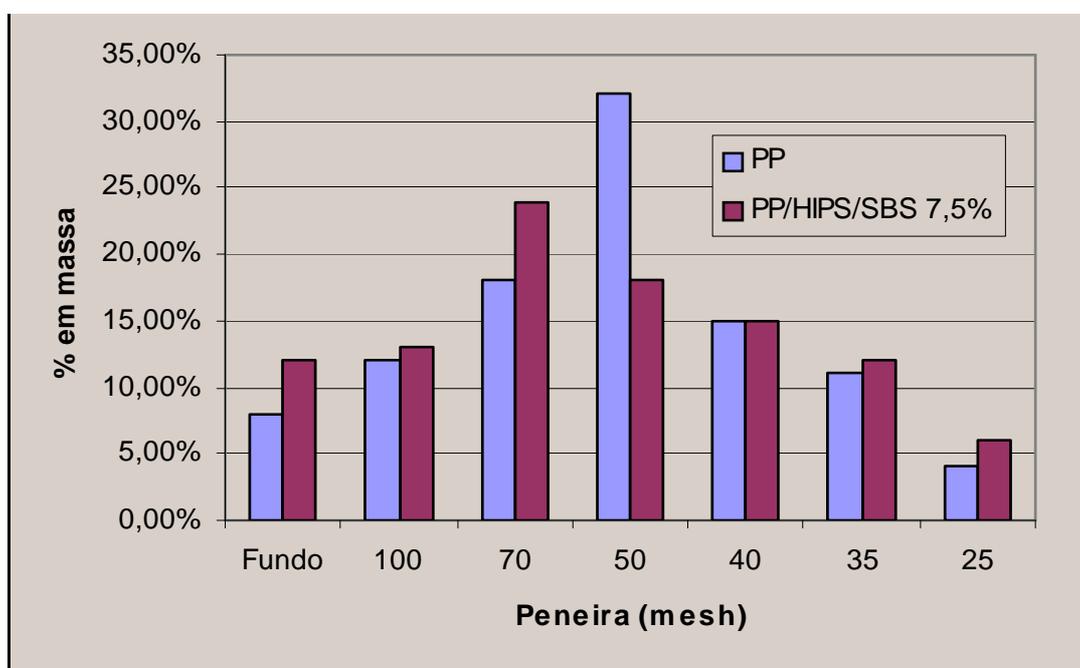


Figura 23: Distribuição de tamanhos de partículas para os materiais que foram rotomoldados.

O processo de rotomoldagem foi realizado em máquina de laboratório modelo Shuttle, conforme descrito na metodologia. A Figura 24 apresenta a evolução da temperatura ambiente média (forno e ambiente de resfriamento) durante os ciclos de rotomoldagem do PP puro e da blenda.

O molde foi conduzido ao forno e permaneceu em seu interior por 40 min. Com base na Figura 24, pode-se observar que no início do ciclo, logo que o molde frio é introduzido no forno, ocorre uma redução da temperatura do ambiente do forno. No entanto, com o decorrer do ciclo, esta temperatura aumenta novamente até próximo ao valor nominal e se mantém constante até o final do ciclo. Verifica-se também pouca diferença entre os valores de temperatura do forno para ambos os materiais e que a temperatura do molde, ao final do ciclo de aquecimento, esteve em torno de 270°C. Com relação à taxa de aquecimento do molde, verificou-se que foi a mesma para os dois materiais processados.

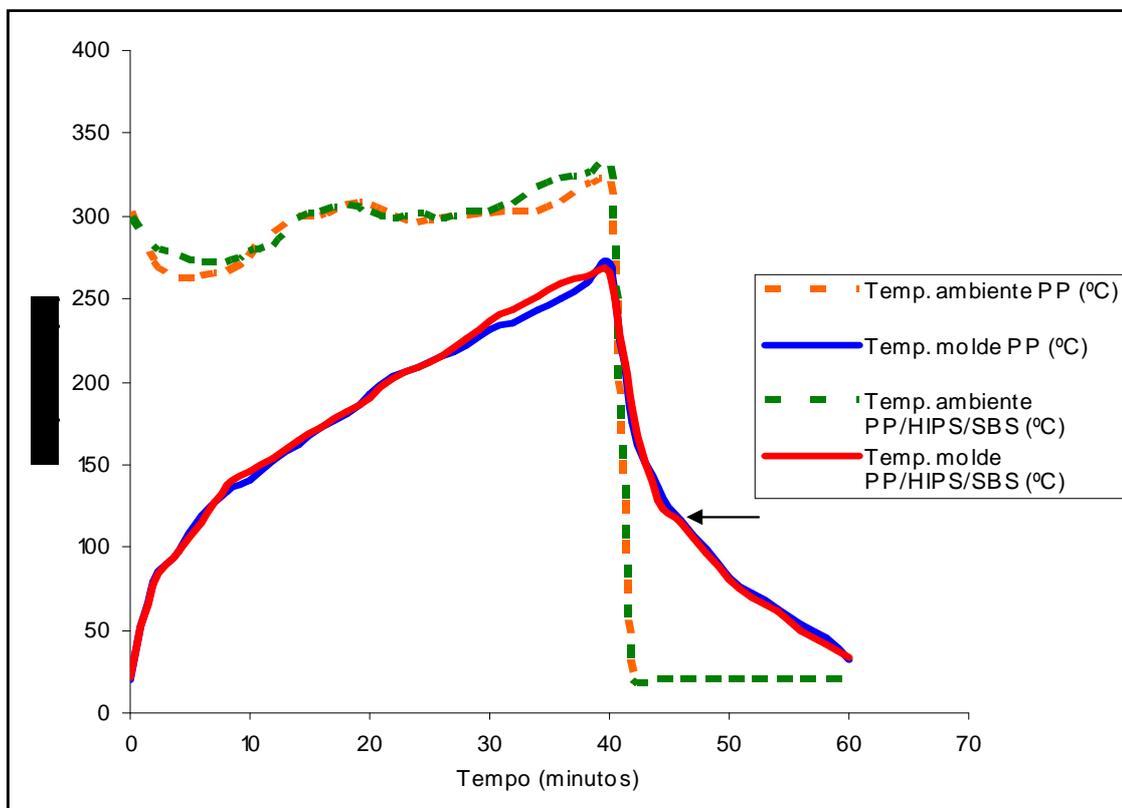


Figura 24: Perfis de temperatura do ambiente (forno e ambiente de resfriamento) do processo de rotomoldagem das peças em PP puro e blenda PP/HIPS/SBS.

Com relação à etapa de resfriamento, a temperatura do ambiente foi próxima a 20°C, proporcionando uma taxa de resfriamento semelhante para ambos os materiais. Uma característica interessante que pode ser observado na figura em questão, relativa à temperatura do molde durante a etapa de resfriamento, é uma mudança de inclinação da curva em torno dos 120°C (seta indicativa). Esta descontinuidade provavelmente corresponde ao processo de cristalização dos materiais no interior do molde.

As peças produzidas com os dois materiais, em termos gerais, apresentaram bom aspecto na superfície externa. No entanto, ambos os materiais apresentaram um brilho acentuado em sua superfície interna, o que evidencia um alto nível de degradação resultante do aquecimento na presença de oxigênio no interior do molde [73]. Também, foi observado em ambos os materiais um grande número de bolhas, o que evidencia que o processo de densificação não foi completo. A Figura 25 apresenta as superfícies interna (brilhante) e externa das peças rotomoldadas em PP, comprovando a degradação termo-oxidativa e a presença de bolhas.

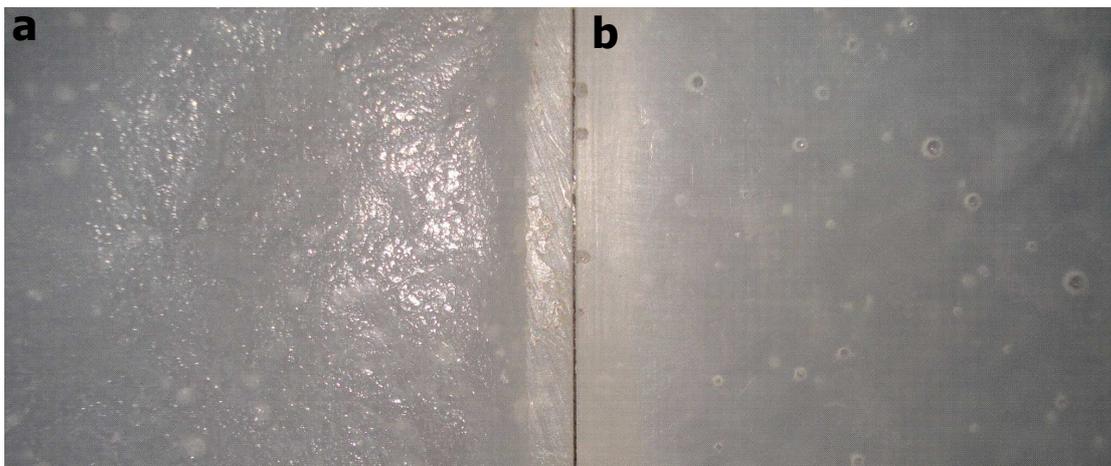


Figura 25: Superfície das peças rotomoldadas em PP, evidenciando degradação termo-oxidativa (brilho na superfície interna) (a), e presença de grandes bolhas (processo de densificação) (b).

Com relação à caracterização mecânica das peças, foi prevista a obtenção de corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638) e de resistência ao impacto IZOD (ASTM D258) através do processo de estampagem. No entanto, devido à rigidez das peças rotomoldadas, resultado da baixa taxa de resfriamento do processo de rotomoldagem, a estampagem dos corpos de prova levava à fratura parcial (PP/HIPS/SBS) ou completa (PP) [74]. Assim, para caracterizar a resistência ao

impacto de forma qualitativa, foram realizados ensaios de resistência ao impacto por queda de dardo, em equipamento não instrumentado construído baseado na norma ASTM D3029. Neste ensaio, um dardo, com peso padronizado de 4,5 kg é lançado sobre uma amostra, na forma de placa, de uma determinada altura. Esta altura é escolhida arbitrariamente, de acordo com a altura na qual se julgue que o corpo de prova irá falhar. Neste caso, optou-se por 1,2 m.

A Figura 26 mostra o aspecto das placas após o ensaio por queda de dardo. A Figura 26a mostra um mecanismo de fratura frágil para o PP rotomoldado, que pode ser atribuído à sua alta cristalinidade e ao tamanho dos esferulitos, consequência da baixa taxa de resfriamento do processo, bem como pela degradação termo-oxidativa [55]. Já para as peças rotomoldadas em PP/HIPS/SBS, observa-se um mecanismo de fratura dúctil (Figura 26b), evidenciando a ação combinada da fase tenacificante (HIPS) e do compatibilizante elastomérico (SBS) que, por promover uma adesão melhor entre a fase dispersa e a matriz, permite que esta fase tenacificante atue de forma significativa.

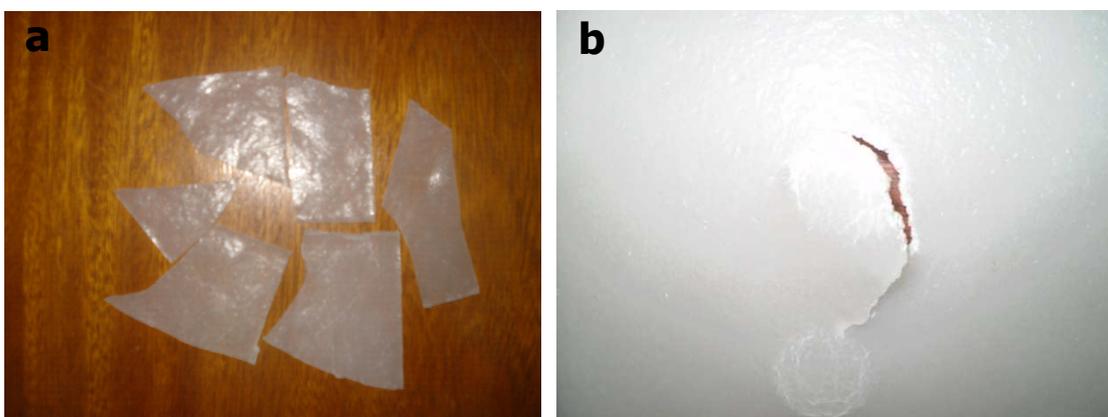


Figura 26: Mecanismo de fratura apresentado pelas peças rotomoldadas em PP (fratura frágil) e rotomoldadas em PP/HIPS/SBS 7,5% (fratura dúctil).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados, constata-se que blendas de PP/HIPS formam uma mistura com pouca adesão interfacial entre as fases, o que resulta em uma morfologia grosseira, apresentando grandes domínios da fase dispersa. Isto acarreta, na melhor das hipóteses, na manutenção das propriedades do constituinte principal da blenda, o PP. No entanto, para a blenda em questão, esta má dispersão do HIPS resultou em propriedades mecânicas pobres.

No entanto, com a adição de compatibilizantes esta blenda apresenta melhores resultados. Todas as blendas de PP/HIPS (80/20) compatibilizadas com copolímeros SEBS e SBS, bem como com EVA, apresentaram maior resistência ao impacto que o PP homopolímero. Conforme evidenciado nos ensaios de microscopia, este efeito pode estar associado à efetividade da fase HIPS como modificador de impacto em uma matriz de PP, quando bem distribuído e disperso. Outro fator, secundário, pode estar associado ao método de fabricação dos corpos de prova (compressão), que normalmente propicia uma limitada taxa de resfriamento, o que pode afetar consideravelmente as propriedades do PP.

Também, foi observado para todas as blendas que o ganho em resistência ao impacto veio associado a uma redução de rigidez e de resistência à tração. Além disso, a viscosidade e a capacidade de fluxo do fundido (IF) são influenciados pelo caráter viscoelástico de cada compatibilizante, especialmente na região de baixa taxa de cisalhamento.

Dentre os compatibilizantes testados, o SBS foi utilizado para a continuidade do estudo. A introdução do HIPS na matriz de PP, com a compatibilização do SBS, não provocou alterações significativas na temperatura de fusão da blenda, no entanto, o grau de cristalinidade da blenda foi alterado em função da redução do teor mássico de PP na mistura. Esta diminuição do grau de cristalinidade da blenda pode ser um dos fatores associados à mudança do mecanismo de fratura da blenda PP/HIPS quando comparado ao PP puro. A introdução de heterogeneidades por parte do HIPS na estrutura cristalina do PP, associada aos efeitos da baixa taxa de resfriamento

proporcionada pelo processo de rotomoldagem, foram as maiores evidências desta mudança.

Por último, embora não tenha sido possível confeccionar corpos de prova para ensaios de resistência à tração e ao impacto após a rotomoldagem, foi possível realizar um ensaio de impacto qualitativo. Neste ensaio, foi possível verificar que a introdução do HIPS ao PP compatibilizado com SBS, proporciona uma alteração do comportamento em fratura que está diretamente relacionado ao mecanismo de dissipação da energia de impacto. A degradação e a presença de bolhas grandes nas peças tenacificadas, que afetam as propriedades mecânicas, foram resultado das condições de processamento impostas ao material. Portanto, com base nos ensaios de rotomoldagem e na análise das peças, ficou clara a necessidade de introduzir estabilizantes térmicos, bem como determinar novas condições de processamento, em termos de aquecimento e resfriamento, para que se possa aperfeiçoar o efeito tenacificante do HIPS quando misturado ao PP.

Em relação à aplicabilidade desta blenda na rotomoldagem, embora tenha sido utilizado um PP indicado para moldagem por injeção, foram evidenciados os mesmos problemas associados à rotomoldagem do PEMD, i.e. presença de bolhas no produto final e termodegradação. Também, é importante ressaltar que o método de composição da blenda (extrusora monorroscas) e de micronização dos materiais não foram os ideais, o que pode ter contribuído para aumentar o nível de degradação do PP e perdas em suas propriedades.

Assim, com a continuidade das pesquisas sobre o comportamento do PP na rotomoldagem e aplicabilidade da blenda PP/HIPS compatibilizada será possível desenvolver um material que apresente bom desempenho mecânico, principalmente em resistência ao impacto, que justifique tecnologicamente e comercialmente os investimentos para a sua obtenção.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como oportunidades de trabalhos futuros, destacam-se as seguintes linhas de pesquisa:

- Desenvolvimento de novos compatibilizantes para blendas de PP/HIPS: avaliação de propriedades e correlação com morfologia e microestrutura.
- Investigação das propriedades dinâmico-mecânicas de blendas de PP/HIPS e correlação com as características necessárias para aplicabilidade na rotomoldagem.
- Investigação das características de sinterização das partículas de pó de PP e da blenda PP/HIPS/compatibilizante e correlação com aspectos da rotomoldagem.
- Verificação da influência das condições de processamento (taxas de aquecimento e resfriamento) no desempenho de blendas de PP/HIPS/compatibilizante na rotomoldagem: correlação com microestrutura.
- Verificação da influência da taxa de resfriamento e da presença de agentes nucleantes nas propriedades das peças rotomoldadas em PP e em blenda de PP/HIPS/compatibilizante.
- Caracterização da energia de impacto em peças rotomoldadas a partir de PP homopolímero e de blendas de PP/HIPS/compatibilizante: correlação com microestrutura.

8. REFERÊNCIAS

- [01] UTRACKI, L. A., **Polymer Blends Handbook**. 1st. Ed., London: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [02] UTRACKI, L. A., **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. 2nd. Ed., Munich: Hanser, 1989.
- [03] CHUAI, Z. C., ALMDAL, K., JOHANSEN, I., LYGAAE-JORGENSEN J., **Miscibility evolution of polycarbonate/polystyrene blends during compounding**. Journal of Polymer Engineering and Science, v. 42, p. 961-969, 2002.
- [04] LERDWIJITJARUD, W., SIRIVAT, A., LARSON, R. G., **Influence of elasticity on dispersed-phase droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow**. Polymer Engineering and Science, v. 42, p. 798-809, 2002.
- [05] XANTHOS, M., **Interfacial agents for multiphase polymers systems: recent advances**. Polymer Engineering and Science, v. 28, p. 1392-1400, 1988.
- [06] LIU, N. C., BAKER, W. E., **Reactive polymer for blend on commodity polymers**. Polymer, v. 26, p. 1372-1384, 1985.
- [07] AJII, A., UTRACKI, L.A., **Interphase and compatibilization of polymer blends**. Polymer Engineering and Science. v. 36, p. 1574 -1585, 1996.
- [08] SHASHIDHARA, G. M., BISWAS, D., PAI, B. S., KADIYALA, A. K., WASIN, G. S., FERZE, W., GANESH, M., **Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends**. v. 63, p. 147-151, 2009.
- [09] KALLEL, T., MASSARDIER-NAGEOTTE, V., JAZIRI, M., GÉRARD, J. F., ELLEUCH, B., **Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends. I. Effect of processing conditions and formulation**. Journal of Applied Polymer Science, v. 90, p. 2475-2484, 2003.
- [10] HUANG, J. J., KESKULA, H., PAUL, D. R., **Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: Morphology and Izod impact behavior**. Polymer, v. 45, p. 4203-4215, 2004.
- [11] GHELUWE, P. V., FAVIS, B. D., CHALIFOUX, J. P., **Morphological and mechanical properties of extruded polypropylene/nylon-6 blends**. Journal of Materials Science, v. 23, p. 3910-3920, 1998.
- [12] FORTELYNY, D., MICHALKOVA, J., MIKESOVA, J., **Effect of the mixing conditions on the phase structure of PP/PS blends**. Journal of Applied Polymer Science, v. 50, p. 155-164, 1998.
- [13] TAMPAIBOOKUL, P., LERDWIJITJARUD, W., SIRIVAT, A., LARSON, E.G., **Transient and steady-state deformations and breakup of dispersed-phase**

droplets of immiscible polymer blends in steady shear flow. *Polymer*, v. 48, p. 3822–3835, 2007.

[14] RADONJIC, G., MUSIL, V., **Morphology and mechanical properties of poly (propylene)/polystyrene blends compatibilized with polystyrene-block-poly (ethylene-co-propylene).** *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 251, p.141–156, 2003.

[15] JOSE, S., APREM, A. S., FRANCIS, B., CHANDY, M. C., WERNER, P., ALSTEADT, V., THOMAS, S., **Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends.** *European Polymer Journal*, v. 40, p. 2105–2115, 2004.

[16] OGORKIEWICZ, R. M., **Engineering Properties of Plastics.** 1st. Ed., London: John Wiley & Sons, 1970.

[17] MOORE Jr, E. D., **Polypropylene Handbook.** 1st. Ed. New York: Hanser Publishers, 1996.

[18] VAN DER WAL, A., MULDER, J. J., GAYMANS, R. J., **Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity.** *Polymer*, v. 39, p. 5477–5481, 1998.

[19] SHANGGUAN, Y., SONG, Y., PENG, M., LI, B., ZHENG, Q., **Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt.** *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1766–1771, 2005.

[20] GRADYS, A., SAJKIEWICZ, P., MINAKOV, A. A., ADAMOVSKY, S., SCHICK, C., HASHIMOTO, T., DAIJO, K., **Crystallization of polypropylene at various cooling rates.** *Materials Science and Engineering A*, v. 41, p. 442–446, 2005.

[21] ROSATO, D. V., ROSATO, M. G., **Injection Moulding Handbook.** 3rd. Ed., Boston: Kwer Academic Publishers, 2003.

[22] KOSCHER, E., FULCHIRON, R., **Influence of shear on polypropylene crystallization: Morphology development and kinetics.** *Polymer*, v. 43, p. 6931-6942, 2002.

[23] ELMAJDOUBI, M., VU-KHANH, T., **Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene.** *Theoretical and applied fracture mechanics*, v. 39, p. 117–126, 2003.

[24] STEHLING, F. C., HUFF, T., SPEED, C. S., WISSLER, G., **Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 26, p. 2693–2711, 2003.

[25] SZABÓ, P., EPACHER, E., FÖLDES, E., PUKÁNSZKY, B., **Miscibility, structure and properties of PP/PIB blends.** *Material Science and Engineering A*, v. 383, p. 307–315, 2004.

- [26] TEH, J. W., **Structure and properties of polyethylene-polypropylene blend.** Journal of Applied Polymer Science, v 28, p. 605–618, 2003.
- [27] JAFARI, S. H., GUPTA, A. K., **Impact strength and dynamic mechanical properties correlation in elastomer-modified polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, v. 78, p. 962–971, 2000.
- [28] WANG, Y., FU, Q., LI, Q., ZHANG, G., SHEN, K., WANG, Y. O., **Ductile-brittle-transition phenomenon in polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends obtained by dynamic packing injection molding: A new understanding of the rubber-toughening mechanism.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics v. 40, p. 2086–2097, 2002.
- [29] KALLEL, T., MASSARDIER-NAGEOTTE, V., JAZIRI, M., GERARD, J. F., ELLEUCH, B., **Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends I: Effect of processing conditions and formulation.** Journal of Applied Polymer Science, v. 90, p. 2475–2484, 2003.
- [30] HOLSTI-MIETTINEN, R., SEPPALA, J., IKKALA, O. T., **Effects of compatibilizers on the properties of polyamide/polypropylene blends.** Polymer Engineering and Science, v. 32, p. 868–877, 2004.
- [31] JAFARIS, H., GUPTA A. K., **Crystallization behavior of polypropylene in polypropylene/nylon 6 blend.** Journal of Applied Polymer Science, v. 71, p. 1153–1161, 1999.
- [32] CAMPOY, I., ARRIBAS, J. M., ZAPORTA, M. A. M., MARCOB, C., GOMEZ, M. A., FATOU, J. G., **Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends.** European Polymer Journal, v. 31, p. 475–480, 1995.
- [33] ELIAS, L., FENOUILLOT, F., MAJESTE, J.C., CASSAGNAU, P. H., **Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles.** Polymer, v. 48, p. 6029–6040, 2007.
- [34] ROVERE, J., CORREA, C. A., GRASSI, V. G., DAL PIZZOL, M. F., **Role of the rubber particle and polybutadiene cis content n the toughness of high impact polystyrene.** Journal of Materials Science, v. 43, p. 952–959, 2008.
- [35] GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C., DAL PIZZOL, M. F., **Aspectos morfológicos e relação estrutura – propriedades de poliestireno de alto impacto.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 158–168, 2001.
- [36] CHOI, J. H., AHN, K. H., KIM, S. Y., **Effects of the degree of graft on the tensile and dynamic behavior of high impact polystyrene.** Polymer, v. 41, p. 5229–5235, 2000.

- [37] CORREA, C. A., SOUSA, J. A., **Rubber particle size and cavitation process in high impact polystyrene blend**. Journal of Materials Science, v. 32, p. 6539–6547, 1997.
- [38] DAGLI, G., ARGON, A. S., COHEN, R. E., **Particle-size affect in craze plasticity of high impact polystyrene**. Polymer, v. 36, p. 2173–2180, 1995.
- [39] RADONJIC, G., MUSIL, V., SMIT, I., **Compatibilization of polypropylene / polystyrene blends with poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) block copolymer**. Journal of Applied Polymer Science, v. 69, p. 2625–2639, 1998.
- [40] MELO, T. J. A., CARVALHO, L. H., CALUMBY, R. B., BRITO, G. Q., D'ALMEIDA, J. R. M., SPIETH, E., **Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS**. Polímeros, v. 10, p. 71 - 78, 2006.
- [41] SANTANA, R. M. C., MANRICH, S., **Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste**. Journal of Applied Polymer Science, v. 88, p. 2861–2867, 2003.
- [42] HALIMATUDAHLIANA, H. I., NASIR, M., **The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene / polypropylene blend**. Polymer Test, v. 21, p. 163–170, 2002.
- [43] HALIMATUDAHLIANA, H. I., NASIR, M., **Morphological studies of uncompatibilized and compatibilized polystyrene/polypropylene blend**. Polymer Test, v. 21, p. 263–267, 2002.
- [44] LEE, S., LEE, J. H., CHOI, K., RHEE, J. M., **Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends**. Polymer Bulletin, v. 40, p. 765–771, 1998.
- [45] MUSTAFA, S. J., NOR AZLAN, M. R., AHMAD FUAD, M. Y., MOHD ISHAK, Z. A., ISHIAKU, U. S., **Polypropylene/polystyrene blends - Preliminary studies for compatibilization by aromatic-grafted polypropylene**. Journal of Applied Polymer Science, v. 82, p. 428–434, 2000.
- [46] OMONOV, T. S., HARRATS, C., MOLDENAERS, P., GROENUNCKX, G., **Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios**. Polymer, v. 48, p. 5917–5927, 2007.
- [47] APPLEBY, T., CSER, F., MOAD, G., RIZZARDO, E., STAVROPOULOS, C., **Compatibilisation of polystyrene-polyolefin blends**. Polymer Bulletin, v. 32, p. 479–485, 1994

- [48] MACAÚBAS, H. P., DEMARQUETTE, H. R., **Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers.** *Polymer*, v. 42, p. 2543–2554, 2001.
- [49] CRAWFORD, R. J., THRONE, J. L., **Rotational Moulding Technology.** 1st. Ed., New York: William Andrew Publishing, 2002.
- [50] NUGENT, P., **Rotational Moulding – a practical guide.** 1st. Ed., London: Paul Nugent Publishers, 2001.
- [51] BEALL, G. L., **Rotational Moulding: Design, materials, tooling and processing.** 1st. Ed., Munich: Hanser Publisher, 1998.
- [52] VOLDNER, E., **Understanding recycling in rotational moulding.** *RotoWorld Magazine: Magazine for the Rotational Moulding & Plastic Design Industries*, v. 4, p. 32–37, 2008.
- [53] MELLO, F. B., ROSA, E. N. M., CAVALHEIRO, A. Z., **Influência dos perfis de temperatura do forno na formação de bolhas em peças rotomoldadas.** CRICTE 2003 – Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia – UNIVALE – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Santa Catarina, 2003.
- [54] JONES, R., **Quality control in cooling: in review.** *RotoWorld Magazine: Magazine for the Rotational Moulding & Plastic Design Industries*, v. 3, p. 36–37, 2007.
- [55] CRAMEZ, M. C., OLIVEIRA, M. J., CRAWFORD, R. J., **Effect of nucleating agents and cooling rate on the microstructure and properties of rotational moulding grade of polypropylene.** *Journal of Materials Science*, v. 36, p. 2151–2161, 2001.
- [56] CRAMEZ, M. C., OLIVEIRA, M. J., CRAWFORD, R. J., **Relationship between the microstructure and the properties of rotationally moulded plastics.** *Proceedings of ANTEC 98, SPE Technical Papers, Atlanta, USA, 1998.*
- [57] VAN HOOIJDONK, J. P. F., KEARNS, M. P., ARMSTRONG, C. G., McCANN, B., COEY, L., CRAWFORD, R. J., **The influence of different processing parameters on the properties of polypropylene for rotational moulding.** *Proceedings of ANTEC 98, SPE Technical Papers, Atlanta, USA, 1998.*
- [58] WANG, W., KONTOPOULOU, M., **Rotational moulding of polyolefin plastomers and TPO's.** *Proceeding of ANTEC 98, SPE Technical Papers, Atlanta, USA, 1998.*
- [59] YAN, W., LIN, R. J. T., BHATTACHARYYA, D., **Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites – mixing methods and mechanical properties.** *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2080–2088, 2006.
- [60] TORRES, F. G., ARAGON, C. L., **Final product testing of rotational moulded natural fiber-reinforced polyethylene.** *Polymer Testing*, v. 25, p. 568–577, 2006.

- [61] ASTM D4703–93, **Standard practice for compression molding thermoplastic materials into test specimens, plaques or sheets.**
- [62] ASTM D638-95, **Standard test method for tensile properties of plastics.**
- [63] ASTM D256–93, **Standard test methods for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics.**
- [64] ASTM D1238-95, **Measuring flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.**
- [65] MARK, J. E.. **Polymer Data Handbook.** 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [66] ASTM D1921-95. **Particle size of plastic materials.**
- [67] ASTM D3029–95. **Test Methods for Impact Resistance of Flat Rigid Plastic Specimens by Means of a Tup (Falling Weight).**
- [68] HORAK, Z., FORT, V., HLAVATA, D., LEDNICKY, F., VECERKA, F., **Compatibilization of high-impact polystyrene/polypropylene blends.** *Polymer*, v. 37, p. 65–73, 1996.
- [69] MOTHÉ, C.G., AZEVEDO, A. D.. **Análise Térmica de Materiais.** I Editora, São Paulo, 2002.
- [70] McDAID, J., CROWFORD, R. J.. **The grinding of polyethylene powders for use in rotational moulding.** Proceedings of ANTEC 98, SPE Technical Papers, Atlanta, USA, 1998.
- [71] THRONE, J. L.. **Powder flow during rotational moulding.** Proceedings of ANTEC 2002, SPE Technical Papers, San Francisco, USA, 2002.
- [72] BELLEHUMEUR, C. T., TIANG, J. S.. **Modeling of bubble formation in rotational molding.** Proceedings of ANTEC 2000, SPE Technical Papers, Orlando, USA, 2000.
- [73] CRAMEZ, M. C., OLIVEIRA, M. J., CRAWFORD, R. J.. **Prediction of degradation of polyethylene during rotational moulding.** Proceedings of ANTEC 2000, SPE Technical Papers, Orlando, USA, 2000.
- [74] CALLAN, N., KEARNS, M. P., SPENCER, M., CRAWFORD, R. J.. **Effects of cooling rates on the mechanical properties of rotationally moulded polyethylene parts.** Proceedings of ANTEC 2002, SPE Technical Papers, San Francisco, USA, 2002.