



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

Centro de Ciência e Tecnologia – Campus II

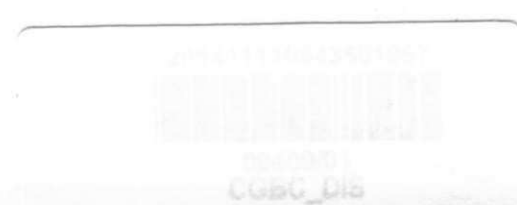
Coordenação de Pós Graduação em Engenharia Química

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE SISTEMAS
POLIMÉRICOS CONSTITUÍDOS DE PP/PSAI**



PAULO ROBERTO LUCENA DE MORAIS

CAMPINA GRANDE – PB
Dezembro de 1997



PAULO ROBERTO LUCENA DE MORAIS*

ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
CONSTITUÍDOS DE PP/PSAI

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como exigência parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Professora Doutora Laura Hecker de Carvalho.

Área de concentração : TECNOLOGIA DE MATERIAIS NÃO METÁLICOS
Orientadora : Dr^a. LAURA HECKER DE CARVALHO - UFPB/CCT/DEMA
Co-Orientador : Dr. ERNEST SPIETH - POLIBRASIL IND. & COM. S.A.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Campina Grande – 1997

* Engenheiro de Materiais e Engenheiro de Segurança do Trabalho :.CREA - 6669-D/PB



M827e Morais, Paulo Roberto Lucena de.
Estudo da compatibilização de sistemas poliméricos constituídos de PP/PSAI / Paulo Roberto Lucena de Morais. - Campina Grande, 1997.
102 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1997.
"Orientação : Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho".
Referências.

1. Polímeros - Polipropileno. 2. Sistemas Poliméricos. 3. PP/PSAI. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 678.742.3(043)

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
CONSTITUÍDOS DE PP/PSAI**

Dissertação defendida e aprovada em **17 de dezembro de 1997** pela
banca examinadora constituída pelos seguintes componentes:


Dr.^a Laura Hecker de Carvalho - Orientador


Dr. Marcelo Silveira Rapelo - Examinador


Dr. José Roberto Morais d'Almeida - Examinador

**CAMPINA GRANDE – PB
Dezembro de 1997**

DEDICATÓRIA

À minha pessoa.

À minha mãe, irmãos e esposa.

Ao meu pai e ao meu avô Chico

Zuza (in memorian).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me auxiliaram na elaboração deste trabalho, especialmente à minha orientadora, Doutora Laura Hecker de Carvalho, pela ajuda, orientações e dedicação dispensadas;

Ao co-orientador, Doutor Ernest Spieth, pela oportunidade oferecida, pelas sugestões e orientação na parte prática;

À Polibrasil S.A pelo fornecimento de insumos, composição, moldagem e ensaios das amostras;

Ao Dr. José Roberto Morais d'Almeida, pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura;

À Shell Química S.A, pelo fornecimento de insumos;

Ao Engenheiro Francisco Raimundo do Nascimento, pela amizade e estada em Salvador;

Ao Dr. Kepler Borges França, Coordenador de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio e às funcionárias Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pela colaboração;

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Gostaria também de manifestar meu reconhecimento aos colaboradores da Gerência de Tecnologia do Produto da Polibrasil S.A, à Maria de Lourdes Jacinto e às colegas Delba, Lili, Carmem e Cláudia pela paciência e dedicação dispensadas.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVA	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	18
3.1. BLENDA POLIMÉRICA	18
3.2. SISTEMAS POLIMÉRICOS MISCÍVEIS	23
3.3. TÉCNICAS QUALITATIVAS UTILIZADAS PARA DETECTAR MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE	29
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	32
4.1. POLIPROPILENO	32
4.1.1. <i>Relato histórico</i>	32
4.1.2. <i>Aspecto tecnológico</i>	33
4.2. POLIESTIRENO.....	37
4.3. COPOLÍMERO DE ESTIRENO-ETENO-PROPENO.....	38
4.4. MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO.....	39
4.5. BLENDA COM POLIPROPILENO.....	41

5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
5.1. MATERIAIS	54
5.2. MÉTODO.....	55
5.2.1. <i>Formulação e Composição das Amostras</i>	55
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	57
5.3.1. <i>Caracterização Térmica</i>	57
5.3.2. <i>Caracterização Mecânica</i>	57
5.3.3. <i>Caracterização Termo-mecânica</i>	59
5.3.4. <i>Caracterização Morfológica</i>	59
6. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	60
6.1. INTRODUÇÃO.....	60
6.2. ENSAIOS MECÂNICOS	61
6.2.1. <i>Propriedades tênses</i>	62
6.2.2. <i>Resistência ao impacto</i>	70
6.2.3. <i>Módulo de Flexão</i>	76
6.2.4. <i>Dureza</i>	78
6.3. ENSAIOS TERMO-MECÂNICOS	80
6.3.1. <i>Temperatura de Distorção Térmica a 1,81 MPa</i>	80
6.3.2. <i>Índice de Fluides</i>	82
6.4. ANÁLISE TÉRMICA.....	85
6.4.1. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	85
6.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA	88
6.5.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	88

7. CONCLUSÃO.....	93
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Diagrama de fase líquido-líquido de misturas poliméricas binárias.....	20
(Paul, 1978).....	20
FIGURA 3.2 – Principais tipos de blendas poliméricas de interesse comercial (Lemstra et al., 1991)	22
FIGURA 3.3 – Performances das blendas poliméricas com relação às propriedades mecânicas (adeje, 1983)......	23
FIGURA 3.4 – Diagrama das possíveis variações da energia livre de misturas binárias (Mangarajav, 1986).	25
FIGURA 3.5– Ilustração comparativa entre misturas de alto e baixo peso molecular: (A) solvente- solvente, (B) solvente-polímero, (C) polímero-polímero (Olabisi, 1979).....	26
FIGURA 4.1 – Mecanismo de polimerização por adição e estrutura química do polipropileno.....	33
FIGURA 4.2 – Configuração isotática.....	34
FIGURA 4.3 – Configuração sindiotática.....	34
FIGURA 4.4 – Configuração atática.....	35
QUADRO 5.1 – Composição das Amostras.....	55
QUADRO 6.1 – Resultado dos ensaios de caracterização das amostras.....	61
FIGURA 6.1 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI	63
FIGURA 6.2 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI	64
FIGURA 6.3 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI	64
FIGURA 6.4– Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência à tração na ruptura das blendas de PP/PSAI	65
FIGURA 6.5 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência à tração na ruptura das blendas de PP/PSAI	66

FIGURA 6.6 — Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência à tração na ruptura das blendas de PP/PSAI	66
FIGURA 6.7 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI.....	67
FIGURA 6.8 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI	68
FIGURA 6.9 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI	69
FIGURA 6.10 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI.....	71
FIGURA 6.11 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI	72
FIGURA 6.12 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI	73
FIGURA 6.13 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de PP/PSAI.....	74
FIGURA 6.14 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de P/PSAI.....	75
FIGURA 6.15 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de PP/PSAI.....	75
FIGURA 6.16 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI	76
FIGURA 6.17 – Efeito da adição do Kraton G-1701 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI	77
FIGURA 6.18 – Efeito da adição do Kraton G-1702 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI	77
FIGURA 6.19 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na dureza das blendas de PP/PSAI.	78
FIGURA 6.20 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na dureza das blendas de PP/PSAI.....	79
FIGURA 6.21 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na dureza das blendas de PP/PSAI.....	79
FIGURA 6.22 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na temperatura de distorção térmica a	

1,81 MPa das blendas de PP/PSAI	80
FIGURA 6.23 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na temperatura de distorção térmica a 1,81 MPa das blendas de PP/PSAI	81
FIGURA 6.24 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na temperatura de distorção térmica a 1,81 MPa das blendas de PP/PSAI	82
FIGURA 6.25 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI	82
FIGURA 6.26 – Efeito da adição do Kraton G-1701 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI.	84
FIGURA 6.27 – Efeito da adição do Kraton G-1702 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI	84
FIGURA 6.28 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 1 (PROLEN HY-6100)	85
FIGURA 6.29 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 17 (PP/PEX).....	86
FIGURA 6.30 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 22 (PP/PSAI/PEX/KratonG-1702 a 10%)	87
FIGURA 6.31 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 4 (PP/Kraton G-1701 a :2,50%).....	87
FIGURA 6.32 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/Kraton G-1701 a 2,5% (A) e a 10% (B).....	89
FIGURA 6.33 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/Kraton G-1702 a 2,5% (A) e a 10% (B).....	89
FIGURA 6.34 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI a 15 %90	
FIGURA 6.35 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/Kraton G-1701 a 2,5% (A) e a 10% (B).....	91
FIGURA 6.36 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/Kraton G-1702 a 2,5% (A) e a 5% (B).....	91
FIGURA 6.37 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/PEX...	92
FIGURA 6.38 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/PEX/kraton G-1701 a 10%.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS – Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EPDM – Elastômero de dieno-propileno-etileno

EPR – Elastômero de etileno-propileno

HDT – Temperatura de distorção térmica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI – Índice de fluidez (g/10 min.)

PEX – Polipropileno PEX-28007 copolimerizado com eteno (92:8)

PM – Peso molecular

PP – Polipropileno

PPgPS – Copolímero graftizado de polipropileno e poliestireno

PS – Poliestireno

PSAI – Poliestireno de alto impacto EDN-477

R.T – Resistência à tração

R.I – Resistência ao impacto

SBC – Copolímero em bloco de estireno

SEBS – Copolímero em bloco estireno-etileno/butadieno-estireno

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

UHMWPW – Polietileno de altíssimo peso molecular

RESUMO

Blendas incompatíveis a exemplo de polipropileno/poliestireno de alto impacto apresentam propriedades mecânicas pobres. Nestes casos, a adição de agentes compatibilizantes pode ser utilizada para melhorar as mecânicas desses sistemas.

Neste trabalho, investigou-se o efeito compatibilizante de dois tipos de copolímeros em bloco de estireno-etileno/propileno (Kraton G-1701 e G-1702) sobre os sistemas constituídos pela blenda binária de polipropileno/poliestireno de alto impacto (85:15) e pela blenda ternária de polipropileno/copolímero de propeno-eteno/poliestireno de alto impacto [(90:10):15].

As propriedades mecânicas, físicas, térmicas e termo mecânicas desses sistemas foram determinadas em função do tipo e teor de compatibilizante empregado. Uma análise microscópica (MEV) das superfícies de fratura das amostras também foi realizada.

Os resultados indicam que ambos os tipos de kraton promoveram um significativo incremento na resistência ao impacto destas blendas sem que, no entanto, houvesse grande comprometimento no módulo de flexão e resistência à tração desses sistemas. Nesses casos, o Kraton G-1702 demonstrou ser um agente compatibilizante mais efetivo na melhora da resistência ao impacto das blendas investigadas.

ABSTRACT

Incompatible blends such as polypropylene/high impact polystyrene have poor properties and, in these situations, compatibilizers are added in order to improve the blend's properties.

In this work, the compatibilizing effect of two different styrene-ethylene/propylene diblock copolymers (Kraton G-1701 and G-1702), was investigated in a PP/HIPS (85:15) blend as well as an ternary PP/PEX/PSAI [(90:10):15].

The mechanical, physical, thermal and thermomechanical properties of these systems were determined as a function of compatibilizer content employed. SEM analysis of the samples was also undertaken.

Both Kraton promoted a significant increase in the blend's impact strength without much loss in tensile strength and modulus of these systems. The Kraton G-1702 was more effective in improving the blend's impact properties.

1. INTRODUÇÃO

A importância dos materiais para a sociedade é enfatizada pelo fato de que várias épocas da história são denominadas segundo os materiais utilizados nestes períodos: Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro (Rodolph, 1988). Esta importância se dá em virtude de que a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e de materiais tradicionais viabilizam o desenvolvimento de atividades tecnológicas mais complexas.

Em termos cronológicos temos que "o primeiro material de engenharia utilizado pelo homem foi a pedra, depois os metais, a cerâmica, o vidro e, finalmente, os polímeros" (Mano, 1991). Polímeros passaram a ser disponíveis industrialmente na década de trinta e, sobretudo, a partir da Segunda Guerra Mundial quando houve um grande incremento na demanda e comercialização desses materiais.

Naquela época a variedade de monômeros para a produção de novos tipos de plásticos parecia interminável. Algum tempo depois, "concomitantemente à evolução de novos polímeros, descobriu-se que também seria vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar alguns polímeros já existentes" (Adeje, 1993). Neste sentido, desenvolveu-se formulações destes materiais com aditivos tais como plastificantes, lubrificantes, reforços, etc. capazes de modificar suas características. Após esta fase, foram desenvolvidos os copolímeros, nos próprios reatores de

obtenção de homopolímeros. Com isso, ampliou-se a faixa de aplicação dos plásticos (Cláudio, 1986a).

Apesar da técnica de copolimerização apresentar um maior custo em relação aos homopolímeros, seu desenvolvimento era compensado pelas aplicações mais nobres a que se destinavam estes produtos. Posteriormente, através da utilização de misturas de polímeros descobriu-se que embora não tão nobres quanto à copolimerização, essa técnica se justificava em virtude dos custos de produção.

Atualmente, quer por razões técnicas ou econômicas, a síntese de novos polímeros parece ser cada vez mais difícil. Assim, a tecnologia de modificação através de blendas poliméricas, mesmo apresentando problemas associados à incompatibilidade entre os seus componentes - o que leva a produtos heterogêneos com propriedades inferiores às previstas - desponta como a solução mais viável no sentido de dar suporte ao avanço tecnológico.

Uma das maneiras mais aceitas e estudadas para se promover a compatibilização entre as fases poliméricas destas misturas e, por conseguinte, melhorar o seu desempenho, é através da adição de agentes compatibilizantes.

Este trabalho tem como principal objetivo estudar o desempenho do copolímero de estireno-eteno/propeno, Kraton G-1701 e Kraton G-1702, como recurso compatibilizante para o sistema polimérico constituído basicamente de polipropileno e poliestireno de alto impacto

(85:15) visando sua aplicação industrial. Um estudo preliminar sobre o efeito desses compatibilizantes numa blenda ternária PP/PSAI/PEX¹ também foi realizado.

¹ PEX é um copolímero de propeno/eteno (92:8)

2. JUSTIFICATIVA

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de blendas poliméricas a base de PP. O polipropileno, apesar de possuir um excelente conjunto de propriedades e de ser um dos termoplásticos mais utilizados na atualidade, possui certas deficiências no que se refere à sua resistência ao impacto e à faixa de temperatura de amolecimento que é relativamente estreita. Isto limita o seu uso em determinadas aplicações.

Neste sentido, a utilização de blendas poliméricas a base de PP pode gerar produtos com um bom balanço entre suas propriedades físicas, térmicas e termomecânicas, de forma a garantir a sua utilização nas aplicações a que se destinam.

A escolha do poliestireno de alto impacto se justifica em virtude da necessidade de se conferir uma maior resistência ao impacto ao polipropileno sem queda acentuada na sua rigidez, além da ampliação da faixa de temperatura de amolecimento; o que viabilizaria sua aplicação na confecção de determinadas peças termoformadas que exijam um bom balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto, por exemplo, cujo mercado é liderado pelo poliestireno de alto impacto que tem um maior valor comercial.

Sendo estas blendas incompatíveis, se faz necessária a adição de um agente compatibilizante para conferir um bom desempenho do sistema polimérica. Por este motivo, utilizou-se o Kraton nestas misturas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

3.1. *Blendas polimérica*

Uma blenda polimérica pode ser definida como sendo uma mistura física de dois ou mais polímeros com o objetivo de encontrar um produto final cujas propriedades atendam aos requisitos de determinadas aplicações. No sentido de evitar controvérsias a respeito da terminologia blendas poliméricas e ligas poliméricas (*polymer alloys*), tratadas por vários autores (Paul; Newman, 1978) como sinônimos, ao contrário de outros como Mano (1991), que utilizam a terminologia de ligas poliméricas para sistemas totalmente miscíveis, Utracki (1991) definiu as seguintes terminologias:

Blendas poliméricas – mistura física entre dois ou mais polímeros ou copolímeros quimicamente diferentes;

Ligas poliméricas – blendas poliméricas com modificações em suas características interfaciais e/ou morfológicas.

Como se observa, a terminologia blendas poliméricas é utilizada para definir as misturas poliméricas de uma forma geral, enquanto que a terminologia ligas poliméricas (*polymer alloys*) é utilizada para definir misturas poliméricas específicas.

As blendas poliméricas são classificadas basicamente em três categorias, segundo os métodos de obtenção:

blendas mecânicas (blenda);

blendas por solução (casting);

reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN).

A diferença básica entre os processos de obtenção das blendas mecânicas e por solução reside no fato de que as blendas mecânicas em geral são obtidas a quente, sob cargas cisalhantes, com os polímeros total ou parcialmente fundidos enquanto que nas blendas por solução os polímeros são dissolvidos por solventes ou mistura de solventes que, após o processo de solubilização e homogeneização, é evaporado.

O terceiro método para a obtenção de blendas poliméricas é a formação de reticulados poliméricos interpenetrantes, onde "dois polímeros são reticulados um em presença do outro, sem que haja qualquer reação química entre eles" (Adeje, 1989). A maioria das misturas poliméricas são preparadas mediante o processo de mistura mecânica devido, principalmente, ao baixo custo e a simplicidade operacional.

Dependendo do grau de dispersão apresentado pelas fases da mistura polimérica, as blendas podem ser classificadas como miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis (De Meuse, 1995). Uma blenda imiscível é caracterizada por uma grosseira separação de fases, enquanto que uma blenda miscível se caracteriza por uma íntima mistura a nível molecular (Teyssié, 1989) cujo comportamento é convenientemente comparado à

sistemas monofásicos tais como os copolímeros amorfos em blocos ou enxertados² (Olabisi; Roberson, 1988). Por sua vez, as blendas parcialmente miscíveis se apresentam nas situações intermediárias (Teyssié, 1988). A Figura 3.1 apresenta o comportamento da miscibilidade de diversos sistemas em função da temperatura e composição para sistemas binários³.

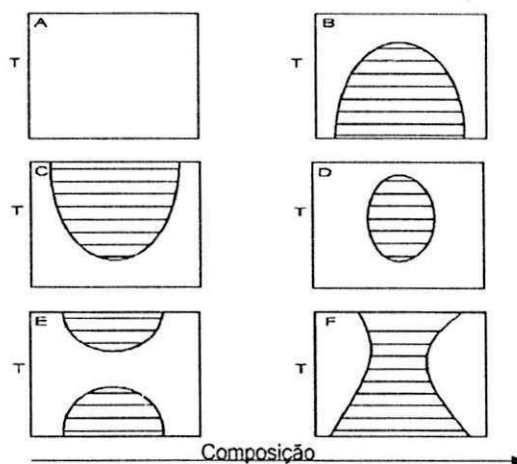


FIGURA 3.1 – Diagrama de fase líquido-líquido de misturas poliméricas binárias

(Paul, 1978)

Na Figura 3.1 observa-se que a miscibilidade em A não é afetada nem pela temperatura nem pela composição. Entretanto, para uma composição particular ϕ_1 em B há uma temperatura superior de solução crítica (UCST) abaixo da qual a mistura é imiscível, ao passo que para ϕ_1

2 Copolímeros em bloco ou enxertados que exibem uma fase cristalina e outra amorfa, teoricamente, são sistemas bifásicos, portanto, considerados como imiscíveis.

3 A área hachurada do gráfico representa a coexistência de duas fases. T é a temperatura absoluta (K).

em C, há uma temperatura inferior de solução crítica (LCST) acima da qual a mistura é imiscível. A combinação desses dois tipos de comportamento de fases representados por B e C pode resultar no comportamento de fase ilustrado por D e E onde ambos os sistemas tanto exibem UCST quanto LCST. Em F esse comportamento não é observado; não existe UCST nem LCST (Mangajarav et al., 1989) mas sim, uma faixa de composição acima e abaixo das quais há imiscibilidade.

Freqüentemente o termo compatibilidade é usado como sinônimo de miscibilidade, contudo, a expressão compatibilidade é bem mais abrangente (Paul, 1978). A miscibilidade é mais bem definida como sinônimo de solubilidade (Olabisi, 1979) enquanto que o conceito de compatibilidade aplica-se às misturas poliméricas que, mesmo não sendo completamente miscíveis, sejam homogêneas macroscopicamente e que apresentem boas propriedades que levem a aplicações tecnológicas e comerciais úteis (Rocha, 1993). A Figura 3.2 mostra o quadro das principais possibilidades em que as blendas poliméricas de interesse comercial podem se apresentar.

Principais Tipos de Blendas Poliméricas

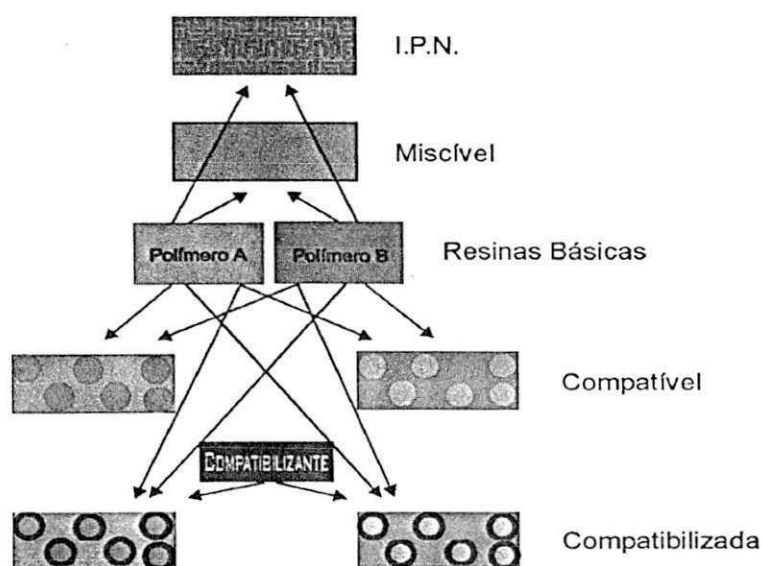


FIGURA 3.2 – Principais tipos de blendas poliméricas de interesse comercial (Lemstra et al., 1991)

A maior parte das blendas poliméricas é heterogênea, visto que a maioria dos polímeros existentes são imiscíveis entre si (Kozłowski et al., 1995). Essa possibilidade é ampliada a medida em que se realizam misturas poliméricas partindo de polímeros semi-cristalinos cuja estrutura supermolecular, por natureza, apresenta-se de forma heterogênea; composta por uma fase cristalina e outra amorfa. Nesse caso, até mesmo a compatibilidade do sistema é comprometida em virtude do grande número de fases e, por conseqüência, maior quantidade de interfaces presentes no sistema (Paul, 1978), o que pode levar a grandes concentrações de tensões internas e, possivelmente, a piores propriedades mecânicas.

De um modo geral, as propriedades mecânicas das blendas poliméricas, em função da composição, podem variar devido a: sinergismo;

aditividade e incompatibilidade. (Ver Figura 3.3).

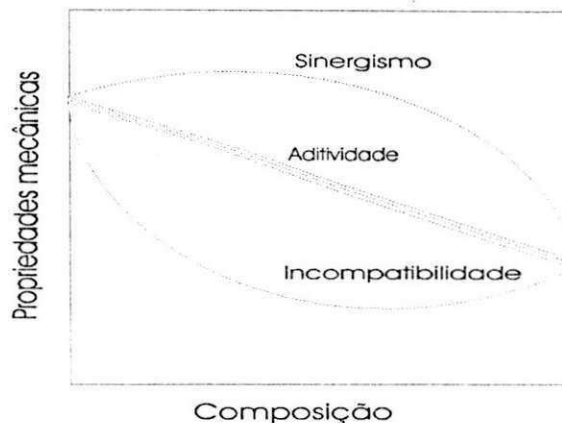


FIGURA 3.3 – Performances das blendas poliméricas com relação às propriedades mecânicas (adeje, 1983).

No caso da adição, as propriedades mecânicas variam proporcionalmente à variação da composição. Por outro lado, no caso de misturas incompatíveis, as propriedades mecânicas do sistema polimérico ficam bem abaixo das propriedades mecânicas dos componentes individuais. O contrário se observa quando se obtém um efeito sinérgico; nesse caso, as propriedades mecânicas do sistema polimérico são superiores às propriedades mecânicas dos componentes individuais.

3.2. Sistemas poliméricos miscíveis

O critério termodinâmico para que dois ou mais polímeros formem uma blenda miscível é baseado na variação da energia livre de mistura (ΔG_m).

Por definição:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

onde: ΔH_m = variação entálpica de mistura;

ΔS_m = variação entrópica de mistura;

T = temperatura absoluta.

Em condição de total miscibilidade ΔG_m é negativo. Entretanto esse critério, por si só, não garante que se tenha um sistema totalmente miscível haja vista que alguns sistemas poliméricos parcialmente miscíveis, como o representado pela curva C da Figura 3.4, apresentam miscibilidade em determinada faixa de concentração, geralmente em concentrações extremas, sendo imiscíveis em qualquer outra composição sem que a variação da energia livre de mistura seja positiva; o que caracterizaria de imediato a imiscibilidade. Assim, surge uma segunda condição necessária para que um sistema polimérico seja realmente caracterizado como miscível a uma dada composição X e temperatura T: a derivada segunda da equação 3.1 da variação da energia livre de mistura com relação à composição deve ser maior que zero (Mano, 1991; Rocha, 1993; Rudin, 1982), ou seja:

$$\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta X^2} \geq 0 \quad (3.2)$$

A Figura 3.4 mostra a variação da energia livre de mistura em função da composição para sistemas binários:

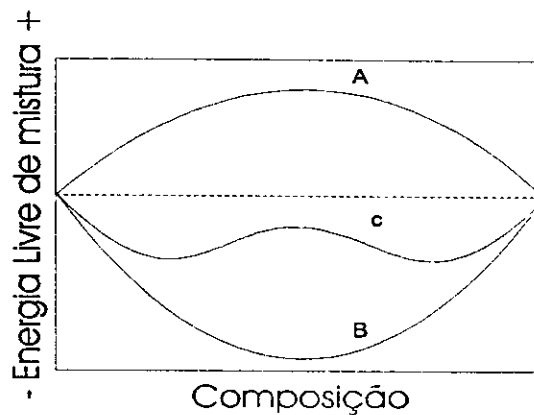


FIGURA 3.4 – Diagrama das possíveis variações da energia livre de misturas binárias (Mangarajav, 1986).

A curva A descreve o comportamento de uma mistura imiscível a qualquer composição enquanto que a curva B descreve a variação da energia livre de mistura em função da composição para sistemas miscíveis. Por outro lado, a curva C representa o comportamento de uma mistura parcialmente miscível.

Muitos modelos termodinâmicos foram desenvolvidos no sentido de se obter aproximações estimativas dos termos da equação 3.1. O modelo mais simples e amplamente aplicado às misturas poliméricas é o modelo de rede de Flory-Hugins. Nele, faz-se analogia entre situações binárias típicas a exemplo de soluções de baixo peso molecular e misturas poliméricas (Rocha, 1993). (Ver Figura 3.5).

Observa-se na Figura 3.5 que as moléculas dos polímeros são seccionadas em tamanhos equivalentes aos das moléculas do monômero que se situam em um único retículo; ao contrário da macromolécula que ocupa um grande número de retículos.

Nesse sistema, a entropia de mistura é função das diferentes possibilidades de ocupação dos retículos disponíveis, cuja variação, tanto para sistemas macromoleculares quanto de baixo peso molecular, é dado pela Lei de Boltzmann:

$$\Delta S_m = K \ln \frac{n!}{n_1! \cdot n_2!} \quad (3.3)$$

onde: n é o número total de moléculas;
 n_1 é o número de moléculas do componente 1;
 n_2 é o número de moléculas do componente 2;
 K é a constante de Boltzmann.

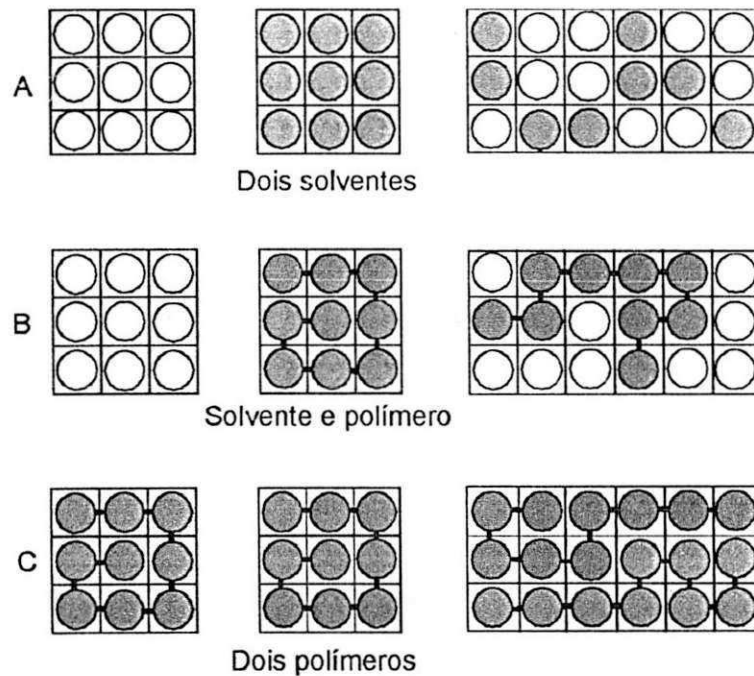


FIGURA 3.5– Ilustração comparativa entre misturas de alto e baixo peso molecular: (A) solvente-solvente, (B) solvente-polímero, (C) polímero-polímero (Olabisi, 1979).

A análise da equação 3.1 mostra que a variação da energia livre de mistura ΔG_m pode ser decomposta em dois termos; o termo entálpico ΔH_m e o termo entrópico $-T\Delta S_m$. Da Equação 3.3 tem-se que a contribuição entrópica está diretamente relacionada ao número de arranjos que se pode obter no retículo, para as n moléculas do sistema solvente-solvente, solvente-polímero e polímero-polímero apresentado na Figura 3.5. Misturas de pequenas moléculas resultam em grandes valores de ΔS_m de forma que o termo $-T\Delta S_m$ assume valores negativos e modularmente grandes em comparação com misturas de alto peso molecular podendo compensar eventuais variações positivas do termo entálpico ΔH_m levando quase sempre a variações negativas na energia livre de mistura; condição necessária para que ocorra a miscibilidade (Mangarajav, 1986; Cruz, 1995).

Por outro lado, misturas macromoleculares a exemplo do sistema polímero-polímero representado na Figura 3.5 levam a pequenas variações na entropia de mistura ΔS_m o que faz com que o termo entrópico $-T\Delta S_m$ assumam valores negativos, porém, insignificantes se comparados aos sistemas de baixo peso molecular. Assim, a razão para a imiscibilidade da maioria dos sistemas poliméricos deve-se ao fato de que variações entrópicas na mistura de polímeros podem não compensar as variações positivas do termo entálpico ΔH_m . Neste caso, para que a condição termodinâmica $\Delta G_m < 0$ seja satisfeita e a "solubilidade" ocorra se faz necessário que o termo entálpico da equação 3.1 assumam valores negativos ou próximos de zero para compensar as pequenas variações observadas no

termo entrópico de forma que a condição termodinâmica $\Delta G_m < 0$ seja satisfeita. Isto se dá quando existem interações específicas tais como interações coulombianas, forças de dispersão, interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc. entre as moléculas dos componentes da mistura polimérica. Caso contrário, a mistura será imiscível.

Conforme foi observado, os termos entálpicos e entrópicos contribuem independentemente e concorrentemente na variação da energia livre de mistura que, segundo a teoria de Flory-Huggins, para sistemas binários a T e P constantes, é dada pela Equação (3.4) (Equação de Flory-Huggins):

$$\Delta G_m = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (3.4)$$

onde: N_1 é o grau de polimerização do polímero 1;
 N_2 é o grau de polimerização do polímero 2;
 ϕ_1 é a fração volumétrica do polímero 1;
 ϕ_2 é a fração volumétrica do polímero 2;
 χ_{12} é a interação entálpica entre o polímero 1 e 2.

que é o tratado teórico mais conhecido e aplicado na busca do entendimento da miscibilidade de misturas poliméricas. Nestes casos os métodos de análises térmicas, óticas, etc. assumem um importante papel, sendo largamente utilizadas no estudo empírico da miscibilidade de mistura de sistemas poliméricos.

3.3. Técnicas qualitativas utilizadas para detectar miscibilidade e compatibilidade

Os polímeros sólidos podem se apresentar no estado cristalino, semi-cristalino ou amorfo. Um polímero é definido como cristalino quando apresenta ordem a grandes distâncias e se constitui de elementos estruturais que se repetem em todas as direções, contrastando com o estado amorfo que não apresenta um arranjo espacial definido e regular. Os polímeros, por terem moléculas muito grandes, podem apresentar zonas amorfas e cristalinas e, por isto, são mais bem classificados como semi-cristalinos e apresentam zonas de transições termodinâmicas de primeira e segunda ordem.

A fusão é caracterizada pela transição do estado sólido e *ordenado* para o estado líquido e *desordenado*. É uma transição de fase de primeira ordem, ou seja, é acompanhada por uma mudança brusca na energia interna, volume específico, etc., ocorrendo sempre em temperaturas definidas. Por outro lado, a temperatura de transição vítrea (T_g) marca o início do movimento segmental onde ocorre a transição do estado vítreo para o borrachoso e é acompanhado por uma mudança gradual em suas propriedades termodinâmicas, físicas, etc., não ocorrendo mudança de fase, mais sim, mudança na mobilidade molecular (Rabello, 1990). Quando se tem uma blenda polimérica constituída a partir de polímeros miscíveis, suas moléculas encontram-se misturadas a níveis moleculares.

Neste caso o sistema homogêneo assim constituído

apresentará uma única temperatura de transição vítrea⁴, intermediária à temperatura dos componentes individuais da mistura, apresentando também transparência ótica; contudo, é importante certificar-se se o sistema encontra-se em equilíbrio (Rudin, 1982). Quando a blenda polimérica partir de um polímero cristalizável e outro amorfo a mistura poderá ser miscível na fusão apresentando-se como sistema monofásico porém, quando resfriada, a segregação de fases poderá ser inevitável - em determinados casos a amorfização de polímeros semi-cristalinos é possível quando a estes se aplica um super resfriamento porém, o sistema não se apresentará no estado de equilíbrio e, com o tempo, poderá haver uma cristalização secundária. Assim, no equilíbrio, estes sistemas apresentarão mais de uma fase e, caso as fases destes componentes poliméricos apresentem algum grau de miscibilidade, uma redução na Temperatura de fusão cristalina (T_m) com relação ao componente semi-cristalino puro será observado (Haje, 1989).

Utilizando-se do critério de T_g e T_m pode-se mensurar qualitativamente a miscibilidade do sistema polimérico. Para isto, a análise térmica diferencial de varredura (DSC) é a técnica mais comumente utilizada. Apesar da simplicidade e larga aplicação apresentada por esta técnica de análise ela apresenta limitações na detecção de T_g em polímeros muito cristalinos, e T_m , em polímeros de baixa cristalinidade. Outras técnicas

⁴A correlação entre T_g da blenda e a T_g dos seus constituintes é dada pela Equação de Fox (Haje, 1989).

como a análise termo-dinâmico-mecânica e a análise dielétrica apresentam uma maior sensibilidade (na ordem de dois a três segmentos).

Devido ao fato de que sistemas totalmente imiscíveis apresentam baixas propriedades tênséis, ao contrário dos sistemas miscíveis ou parcialmente miscíveis, os ensaios de tensão-deformação também podem ser utilizados para caracterizar blendas poliméricas (Akcelrud et al., 1987). Porém, é importante lembrar que mesmo não sendo miscível, desde que apresente alguma propriedade mecânica útil, uma blenda polimérica pode ser caracterizada como compatível.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

4.1. Polipropileno

4.1.1. Relato histórico

Em 1953 Ziegler desenvolveu uma série de catalisadores para o polietileno obtendo um polímero com menos ramificações. Aproveitando a idéia, em 1954, Natta modificou o processo criado por Ziegler e desenvolveu um sistema catalítico mais estereoespecífico [(Al(C₂H₅)₃ - (α-TiCl₃)] utilizando-o na polimerização do propeno, dando origem ao polipropileno isotático com algumas frações atáticas (Boor Jr., 1979) cuja produção industrial teve início a partir de 1957 (Bettini, 1992).

A importância dos estudos de Natta se deu não apenas em virtude da obtenção do polipropileno isotático propriamente dito mas sim, pela contribuição significativa que possibilitou o desenvolvimento das poliolefinas de um modo geral.

Atualmente, a evolução dos catalisadores Ziegler-Natta para a polimerização do polipropileno pode ser dividida em quatro categorias, compreendendo catalisadores convencionais de primeira geração, catalisadores modificados de segunda geração e catalisadores de terceira e quarta geração cuja morfologia controlada gera grânulos que são diretamente processados pelas indústrias de transformação, dispensando a

etapa de extrusão e granulação do polímero na planta de produção (Costa, 1995).

4.1.2. Aspecto tecnológico

O polipropileno é um termoplástico linear pertencente à classe das poliolefinas, sintetizado a partir do mecanismo de polimerização por adição do monômero propeno:

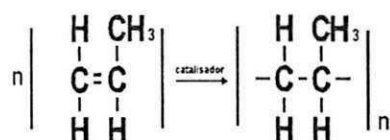


FIGURA 4.1 – Mecanismo de polimerização por adição e estrutura química do polipropileno

Quando polimerizado na presença de sistemas catalíticos estéreo específicos o propeno (monômero) dá origem a um polímero isotático (polipropileno), de elevada resistência à tração, rigidez, dureza e a mais baixa densidade dentre os termoplásticos convencionais (commodities). Como resultado desta polimerização, obtém-se uma pequena fração de polipropileno atático cujo teor diminui a medida em que se utiliza catalisadores mais estereoespecíficos.

É no processo de polimerização que o polímero terá definido o seu peso molecular e distribuição do peso molecular, resultando em características distintas nos respectivos *grades* e que também podem ser modificadas posteriormente. A taticidade confere diferentes formas isoméricas em virtude da presença do grupo metil na lateral de sua estrutura

molecular, o que causa um impedimento estérico impossibilitando que estas cadeias cristalizem-se em zig-zag, a exemplo do polietileno, mais sim, na forma de hélice cujo passo apresenta rotação no sentido horário ou anti-horário.

Na configuração isotática, todos os grupos metila estão dispostos ordenadamente em um lado da estrutura molecular:

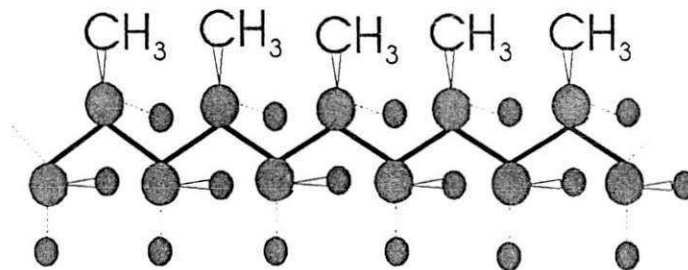


FIGURA 4.2 – Configuração isotática

Por sua vez, na configuração sindiotática, todos os grupos metila estão dispostos ordenadamente de um lado e outro da estrutura molecular:

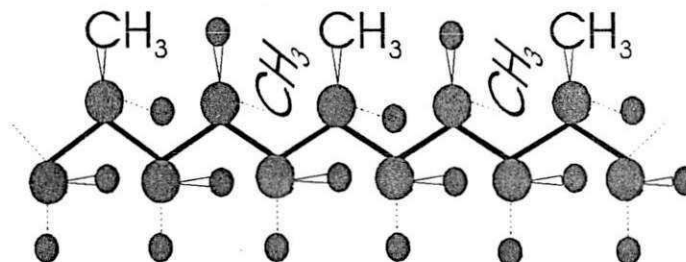


FIGURA 4.3 – Configuração sindiotática

Já na configuração atática todos os grupos metila estão dispostos desordenadamente na lateral da estrutura molecular:

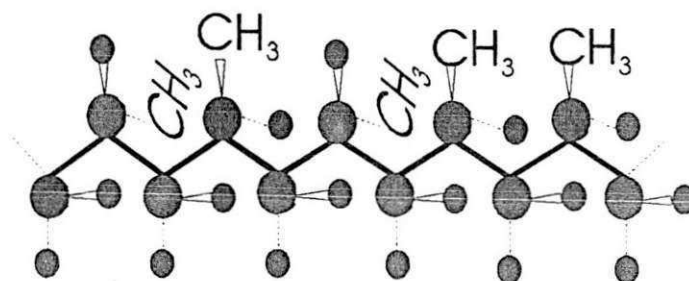


FIGURA 4.4 – Configuração atática

A forma isomérica isotática é predominante nos polímeros comerciais; cujo sistema é composto em média por 95% de polipropileno isotático e 5% de polipropileno atático e sindiotático.

A cristalinidade e a estrutura da fase cristalina dependem do tratamento térmico ao qual foi submetida. Amostras resfriadas rapidamente apresentam grande número de cristais hexagonais metaestáveis organizados de forma aleatória. Resfriando-se lentamente ou recozendo a amostra em temperaturas elevadas obtém-se grandes esferulitos compostos por estruturas cristalinas monoclinicas e estáveis (Polibrasil, 1989).

Quanto maior for o tamanho das cadeias poliméricas, para uma mesma taxa de cisalhamento aplicada sobre o polímero fundido ou em solução, maior será a dificuldade de desmanchar os emaranhados por elas criados. Porém, quanto maior o tamanho das cadeias (para cadeias muito longas) menor grau de cristalinidade será obtido - em virtude do maior enovelamento apresentado pelas macromoléculas - acarretando uma maior

resistência ao impacto acompanhada de uma redução na resistência à tração no escoamento, rigidez, dureza e temperatura de amolecimento Vicat, que se situa na faixa de 145°C a 150°C; a mais alta dentre os plásticos de *commodities*. (Brydson, 1975; Polibrasil, 1989).

O polipropileno homopolímero apresenta uma única temperatura de transição vítrea que varia em torno de -10°C a -20°C enquanto que os copolímeros em blocos ou enxertados podem apresentar duas Tg; uma referente aos domínios amorfos da fase polipropileno, outra referente aos domínios amorfos formados pelo outro bloco ou enxerto. Os copolímeros estatísticos apresentam uma única temperatura de transição vítrea que varia em função da composição, segundo a Equação de Fox⁵ Por sua vez, a temperatura de fusão cristalina do polipropileno dá-se na faixa de 165°C a 170°C. Já os copolímeros, dependendo do caso, apresentam duas Tm; uma referente ao polipropileno outra referente aos domínios cristalinos formados pelo segundo bloco ou enxerto.

A justificativa para as boas propriedades mecânicas apresentada pelo polipropileno, com relação aos polímeros convencionais, é vista em termos do seu grau de cristalinidade que se situa entre 45 a 60% e de sua alta temperatura de fusão cristalina; o que proporciona a retenção de parte destas propriedades em temperaturas relativamente altas.

5 $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$ ∴ onde w e w são as frações percentuais em massa dos respectivos componentes

Paradoxalmente, apesar do seu elevado grau de cristalinidade, o polipropileno apresenta uma baixa densidade (0,905 g/cm³).

4.2. Poliestireno

O poliestireno é um polímero termoplástico vinílico e linear produzido a partir da polimerização do estireno através do mecanismo de poliadição. A produção industrial do PS se deu na Alemanha na década de 30 em virtude dos estudos de dois pesquisadores: Mislensk e Staudinger (Corazza, 1983).

“O produto comercial apresenta-se em dois tipos clássicos: cristal, que é poliestireno homopolímero; e o modificado, conhecido como de impacto [...]. Do ponto de vista comercial, o mecanismo de reação mais importante para a polimerização do estireno é através de radicais livres” (Gonsalves et al., 1982). A produção do poliestireno de alto impacto se dá pela polimerização em massa em emulsão ou em suspensão do estireno na presença de partículas de borracha de polibutadieno dissolvidas no sistema. Na medida em que o estireno se polimeriza há a copolimerização por enxertia (*graft copolymerization*) do estireno no polibutadieno. A oclusão da fase contínua de poliestireno nas partículas de borracha aumenta o volume efetivo da fase elastomérica durante o decorrer do processo e a graftização *in situ* torna compatível duas fases imiscíveis proporcionando um elevado desempenho mecânico (Gonsalves, 1982; Barbosa et al., 1995).

A rigidez, a resistência ao impacto e a processabilidade variam

de acordo com a quantidade, morfologia e distribuição do elastômero na matriz de poliestireno. Uma maior quantidade de elastômero melhora a resistência ao impacto, enquanto que o módulo de elasticidade e resistência à tração diminuem.

Semelhante a alguns polímeros vinílicos, o poliestireno também pode apresentar-se sob diferentes formas isoméricas: sindiotático e cristalino; isotático e cristalino; atático e amorfo. Comercialmente, o poliestireno é sintetizado sob a forma configuracional atática.

4.3. Copolímero de Estireno-Eteno-Propeno

O Kraton G-1701 e o Kraton G1702 são borrachas termoplásticas, fabricadas pela Shell Química S.A., constituídas por um copolímero em blocos do tipo A-B-A onde os blocos externos (A) são compostos por segmentos de poliestireno e os blocos internos (B) são elastômeros.

As estruturas em blocos propiciam o excelente desempenho mecânico destes produtos. Os domínios borrachosos constituídos pelos blocos internos conferem o comportamento elastomérico e, por conseguinte, resistência ao impacto ao polímero. Por outro lado, os blocos rígidos de poliestireno situados na parte externa da cadeia são responsáveis pelo ancoramento mecânico e rigidez do Kraton.

Os Kraton da série D são copolímeros em blocos onde a fase elastomérica é composta por poliisopreno ou polibutadieno. Já o Kraton da

série G tem a fase elastomérica constituída por um polímero olefínico saturado que pode ser o etileno/butileno ou etileno/propileno.

Por sua vez, os polímeros Kraton apresentam-se na forma de diblocos ou triblocos. Os copolímeros da série G-1600 são constituídos por triblocos puros ou em alta percentagem. Da mesma forma, a série G-1700 é constituída por diblocos puros ou em altos percentuais. Assim, o copolímero Kraton G-1701 e G-1702 utilizados neste trabalho são copolímeros diblocos de estireno-eteno/propeno 37:63 e 28:72, respectivamente.

4.4. Mecanismos de tenacificação

A resistência ao impacto dos polímeros, a exemplo do polipropileno e do poliestireno de alto impacto, está associada a mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia aplicada. Os principais mecanismos envolvidos neste processo de tenacificação são o escoamento por cisalhamento e fissuramento, interação entre o mecanismo de escoamento por cisalhamento e fissuramento e desvio e multiplicação das fissuras. (Manson; Sperling, 1976).

O mecanismo de escoamento por cisalhamento envolve um fluxo cisalhante onde as macromoléculas deslizam umas sobre as outras sem que haja alterações volumétricas. Por outro lado, o mecanismo de fissuramento se dá em virtude do surgimento de um campo de tensão radial onde as partículas de borracha funcionam com concentradores de tensão, dando início ao desenvolvimento de uma grande quantidade de

microfissuras ao seu redor, dissipando a energia aplicada ao sistema (Manson, 1976). A deformação por fissuramento é acompanhada por um aumento de volume do polímero em virtude da formação de vazios. Em virtude deste fato não ser observado no mecanismo de escoamento por cisalhamento, a técnica de dilatométrica mecânica pode ser utilizada para se estudar estes mecanismos de deformação (Haje, 1989).

Na realidade, estes mecanismos de tenacificação podem atuar simultaneamente em alguns polímeros. Entretanto, observa-se que o PSAI deforma-se totalmente por processos cavitacionais a exemplo do fissuramento (Keskkula; Paul, 1993).

Por outro lado, a depender da temperatura e da taxa de deformação, o polipropileno puro ou modificado com borracha pode exibir escoamento por cisalhamento e/ou formação de micro-fissuras: altas taxas de deformação e baixas temperaturas favorecem a formação de micro-fissuras; baixas taxas de deformação e altas temperaturas promovem o escoamento por cisalhamento (Cláudio, 1986).

Ainda com relação ao polipropileno, deve-se ressaltar que os sistemas de PP com tamanhos médios de partículas são mais dúcteis e resistentes ao impacto. Aparentemente, esta morfologia de fase utiliza com mais eficiência as partículas de borracha com a finalidade de promover microfissuras e/ou bandas cisalhantes. Além deste aspecto morfológico, observa-se que uma maior adesão interfacial melhora a resistência ao

impacto (Cláudio, 1986).

4.5. *Blendas com polipropileno*

Atualmente, um grande número de novos materiais desenvolvidos a partir de blendas com o polipropileno têm sido introduzidos comercialmente. Entretanto, tendo em vista que o PP é um polímero apolar de elevado peso molecular e semicristalino, ele apresenta incompatibilidade com a maior parte dos polímeros disponíveis. Assim, objetivando o desenvolvimento de blendas compatíveis do polipropileno com outros polímeros, a compatibilização destes sistemas poliméricos se faz necessária.

Uma das formas de se obter estes efeitos e prover a adesão interfacial entre os componentes do sistema pode ser feita através da adição de um terceiro polímero, geralmente um copolímero em blocos formado a partir dos constituintes da blenda ou, por exemplo, a partir da funcionalização do polipropileno que pode ser obtida por: (1) copolimerização direta de comonômeros funcionais, (2) pós copolimerização do polipropileno, e (3) formação de precursor que são prontamente convertido em vários grupos funcionais (Mülhaupt et al., 1991), conferindo ao polipropileno uma certa afinidade com certos polímeros polares, por exemplo. Nesta linha de pesquisa, vários são os trabalhos a exemplo de Ho et al. (1993), Valenza & Acierno (1994), Modic (1993), Mülhaupt (1991), dentre outros, desenvolvidos no intuito de se obter a compatibilização de

blendas poliméricas de polipropileno com outros polímeros, especialmente polímeros polares, através da utilização de sistemas ou polímeros funcionalizados.

O êxito comercial destes polímeros funcionalizadas é notório porém, as reações envolvidas durante o processo de funcionalização não são completamente claras. No caso específico da extrusão reativa, é geralmente convencionalizado que a reticulação ou cisão da cadeia pode ocorrer simultaneamente com a reação de graftização. Porém, para o polipropileno isotático, a cisão das cadeias predomina sobre as demais em virtude da sensibilidade à degradação apresentada por este polímero durante o processamento. Um típico exemplo é a reação de graftização do PP com anidrido maleico que foi estudada por Ho (1993). Ao realizar a funcionalização do polipropileno com anidrido maleico, tendo o peróxido de cumila como iniciador, a vários teores. Ho (1993) concluiu que a melhor composição para esta reação dar-se a baixos teores de peróxido e moderados teores de anidrido maleico.

Valenza (1994) estudou o efeito da adição do polipropileno modificado com anidrido maleico e com polipropileno modificado com ácido acrílico em blendas de polipropileno com nylon 12, considerando as propriedades reológicas, térmicas, morfológicas e mecânicas dos sistemas estudados, concluindo que tanto o polipropileno modificado com ácido acrílico quanto o polipropileno modificado com anidrido maleico atuam com compatibilizantes do sistema sendo o anidrido maleico mais reativo e mais

efetivo que o ácido acrílico. Valenza (1994) também observou que o polipropileno modificado com o ácido acrílico atua como nucleante para o polipropileno.

Ainda com relação ao sistema polipropileno/poliamida, uma outra família de compatibilizantes, desenvolvidos a partir de um terceiro polímero modificado com anidrido maleico foi estudado por Modic (1993). Trata-se do copolímero em bloco de estireno funcionalizado com anidrido maleico que, além de reduzir a tensão interfacial entre as fases constituintes do sistema também atua como modificador de impacto. Segundo Modic (1993), os copolímeros triblocos de estireno modificado com anidrido maleico são especificamente eficazes em blendas de nylon-6 com polipropileno. Estes copolímeros elastoméricos termoplásticos, a exemplo do KRATON FX, produzido pela Shell S.A., foram desenvolvidos para atuarem como modificadores de impacto em poliamidas de sorte que esta nova possibilidade amplia e muito o campo de aplicação destes produtos.

Afora a funcionalização de sistemas poliméricos ou a utilização de polímeros funcionalizados como compatibilizantes, a utilização de copolímeros em blocos formados a partir dos constituintes da mistura polimérica ou a inserção de um outro polímero ou copolímero não necessariamente desenvolvidos a partir dos constituintes individuais do sistema são mais amplamente empregadas na compatibilização de blendas com polipropileno no intuito de se conseguir a melhor relação possível entre os custos do material versus suas propriedades mecânicas, possibilitando o

desenvolvimento de blendas economicamente viáveis e de interesse comercial.

Assim, no intuito de desenvolver sistemas que apresentassem uma boa relação entre as propriedades tênsis e de impacto, a baixos custos, vários pesquisadores estudaram blendas de polipropileno com outros polímeros cujas propriedades individuais pudessem levar a um material novo e de melhor desempenho. Entretanto, mais uma vez, a questão da compatibilidade polimérica levou à bifurcação dos estudos em dois caminhos: a busca de pares poliméricos ideais e o estudo da compatibilização destes sistemas.

Esta incessante busca levou Sawatari et al. (1990) e Jawatari et al. (1987) a desenvolverem estudos em blendas de polipropileno (PP) com polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) a partir do processo de mistura por solução e cristalização por evaporação do solvente visando obter um produto adequado à confecção de fibras. Estas blendas são muito estudadas principalmente devido ao fato de que apesar de possuir excelentes propriedades mecânicas, o UHMWPE não é processado pelos métodos convencionais e a adição de polipropileno em determinados teores pode resultar num produto com boas propriedades mecânicas e processabilidade.

Em vista disto, Souza (1993) estudou a incorporação do polietileno de ultra alto peso molecular ao polipropileno, utilizando-se da técnica de mistura mecânica sob fusão e extrusão desenvolvida no intuito

de conferir a resistência mecânicas do polietileno de ultra alto peso molecular e a processabilidade do polipropileno, com possibilidade de transformação em equipamentos convencionais. Souza (1993) caracterizou a blenda através de ensaios térmicos, mecânicos e reológicos, chegando às seguintes conclusões: a) as blendas produzidas mostraram-se imiscíveis ou parcialmente miscíveis; b) houve um acentuado incremento na resistência ao impacto e na resistência à abrasão sem comprometimento na resistência à tração no alongamento, temperatura de distorção térmica e temperatura de amolecimento Vicat; c) o módulo de Young das blendas apresentaram-se 25% menores do que o do PP; d) o alongamento na ruptura diminuiu de forma considerável com o aumento do teor de UHMWPE, e) a incorporação de teores de até 40% em peso de UHMWPE ao PP propicia a obtenção de materiais com possibilidade de transformação em equipamentos convencionais.

Willis et al. (1991) estudaram o efeito emulsificante de um ionômero de polietileno em função da composição e da razão de viscosidade sobre o tamanho das partículas dispersas em blendas de polipropileno/poliamida. Willis (1991) observou que o tamanho das partículas presentes nestas blendas não compatibilizadas aumentam com a concentração da menor fase dispersa, principalmente em torno da região bifásica. Esta relação foi menos pronunciada quando o ionômero foi adicionado ao sistema onde, na ocasião, observou-se um considerável decréscimo na dimensão da fase dispersa, aumento no torque do misturador

e estreitamento na região bifásica. O tamanho das partículas dispersas nas blendas não compatibilizadas crescem com a razão de viscosidade cujo efeito foi menos pronunciado nas blendas compatibilizadas. Das observações feitas em seu trabalho, Willis (1991) conclui que o efeito da modificação interfacial na morfologia predomina sobre a composição e razão de viscosidade. Este efeito é interpretado em termos da redução da mobilidade interfacial em função da compatibilização.

A adição de elastômero termoplástico a exemplo de EPDM (etileno-propileno-dieno) ao polipropileno foi vista por Silva & Coutinho (1994). Neste trabalho, fez-se composições de polipropileno com EPDM, a vários teores, misturando-se os polímeros em misturador Brabender a várias velocidades de rosca de onde se concluiu que com o aumento da velocidade da rosca e, por conseqüência, maiores velocidades de cisalhamento, o peso molecular do PP e a tensão de ruptura do sistema diminuem em virtude da degradação termo-mecânica do polipropileno – o que também é observado pela redução do índice de fluidez. A este sistema, também foi adicionado polipropileno degradado e as observações feitas foram a de que, quanto maior é este teor, maior é a tendência de incremento da resistência ao impacto da mistura. Ainda sobre a inserção de modificadores de impacto ao polipropileno, Keskkula (1993) verificou que o tamanho das partículas elastoméricas presentes na blenda influencia significativamente no balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto; partículas elastoméricas menores resultam em maior ductilidade e

resistência ao impacto do que os sistemas com maiores partículas elastoméricas dispersas. O tamanho ideal das partículas dispersas para que este balanço seja alcançado deve situar-se na faixa de 0,5 a 2,0 μm .

Blendas de Polipropileno com EPDM também foram estudadas por Coppola et al. (1996). Em seu trabalho Coppola (1996) investigou o comportamento da fratura por impacto Charpy bem como a morfologia da fase elastomérica dispersa de blendas de polipropileno de diferentes pesos moleculares, com o terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), a distintos teores (10, 15 e 20%). Os resultados de seus trabalhos indicam que as blendas de polipropileno com EPDM mostram vários mecanismos de fratura que estão sujeitos a temperatura, profundidade do entalhe bem como às características moleculares dos componentes do sistema. Com relação à morfologia, Coppola (1996) observou que em elevadas temperaturas estas blendas exibem fraturas do tipo semi-ductil com visível evidência de microfissuras ao redor da extremidade da fenda, seguida por uma fratura tipo frágil e que o diâmetro das esferas elastoméricas de EPDM dispersas na matriz de polipropileno estão fortemente relacionadas ao peso molecular do polipropileno; ao utilizar um polipropileno de maior peso molecular ($M_w = 6,3 \times 10^5$ e $M_n = 1,9 \times 10^5$) obteve-se partículas dispersas de 1 μm de diâmetro e, ao utilizar um outro grade de polipropileno de menor peso molecular ($M_w = 3,1 \times 10^5$ e $M_n = 1,6 \times 10^4$), obteve-se partículas dispersas na faixa de 2 a 5 μm . Esta diferença de tamanhos no diâmetro da fase dispersa de EPDM, segundo Keskkula (1993) e Coppola (1993), pode afetar o mecanismo de

tenacificação do material. Testes efetuados na faixa de -100 a -20°C indicaram que as blendas de EPDM com ambos os *grades* de PP praticamente não apresentavam variações nas constantes encontradas (G_c e K_c) indicando que o EPDM induziu o mesmo mecanismo de tenacificação em suas blendas com os dois tipos de polipropileno, exibindo o mesmo comportamento, ou seja: fratura tipo frágil. Já na faixa de temperatura entre -20°C e 0°C, para o polipropileno de maior peso molecular, e na faixa de temperatura entre -20°C e 20°C, para o polipropileno de menor peso molecular, todas as blendas mencionadas apresentaram fraturas do tipo semi-dúctil porém, em temperaturas superiores a 0°C, o polipropileno de maior peso molecular exibiu fratura tipo dúctil; o que está de pleno acordo com Keskkula (1993) ao afirmar que o tamanho ideal das partículas dispersas deve situar-se na faixa de 0,5 a 2,0 μm . Apesar de tudo, Coppola concluiu que em virtude da falta de adesão entre a fase dispersa e a matriz estas blendas não apresentaram uma relação entre a rigidez e impacto satisfatória.

Um outro estudo realizado por Choudhary et al. (1990) com relação à blendas de polipropileno com EPDM a teores de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% (w/w) indica que este sistema apresenta-se imiscível em toda faixa de composição estudada e que com o incremento do teor de EPDM no sistema obtém-se uma diminuição na temperatura de cristalização e na nucleação do polipropileno, além de elevar a taxa de cristalização do PP, provavelmente em virtude do aumento da mobilidade dos segmentos de

polipropileno, diminuindo também o grau de cristalinidade e modificando a proporção das fases cristalinas monoclinicas e hexagonais da matriz de PP. Observou-se também que a adição de teores de até 10% de EPDM aumenta o tamanho dos esferulitos do polipropileno, vindo a decrescer com a adição de teores mais elevados. Apesar da adição de EPDM diminuir a rigidez do sistema, observa-se que a adição deste terpolímero confere uma elevada resistência ao impacto a estas blendas, chegando a um incremento de até 1.330% a teores de 30% de EPDM.

O polipropileno isotático forma uma blenda miscível com o copolímero aleatório eteno-propeno (Santoprene) cuja combinação de propriedades tais como resistência térmica equiparada aos elastômeros vulcanizados e boa processabilidade, dentre outras, insere o produto no rol dos elastômeros de alto desempenho. Apesar das boas propriedades apresentadas por esta blenda alguns inconvenientes são apresentados quando utilizado em aplicações onde o produto seja exposto ao contato com solventes orgânicos. Este inconveniente impõe certas limitações no uso do produto e o estudo das interações desta blenda com solventes específicos bem como o entendimento do mecanismo do transporte molecular destes solventes proporciona uma aplicação segura do produto final quando em contato com estes produtos. Levando em consideração estes aspectos, Aminabhavi & Phayde (1995) realizaram estudos sobre a interação desta blenda com alcanos alifáticos considerando a temperatura, tipo de estrutura polimérica e absorção bem como as características do mecanismo do

transporte molecular. Os autores concluíram que, no caso específico dos n-alcenos, o parâmetro de transporte de massa decresce linearmente com o incremento do tamanho molecular (PM) e que a mudança no tamanho dos alcenos levou a um incremento na difusão e taxa de relaxação da blenda (Santoprene), acompanhado do incremento no volume livre do polímero. Em seus experimentos, Aminabhavi (1995) observou que o coeficiente de difusividade do 2, 2, 4-trimetil pentano foi o mais elevado do que os valores correspondente dos n-octanos em todas as temperaturas; o que foi atribuído à maior rigidez da molécula do 2, 2, 4-trimetil pentano.

No sentido de conferir melhores propriedades mecânicas ao polipropileno a adição de polímeros mais rígidos, a exemplo de policarbonato, são reportadas por Fisa et al. (1990) e Dobowski (1994). Também, com objetivos semelhante, Srinivasan & Gupta (1994) estudaram a melhoria das propriedades mecânicas das blendas de polipropileno/copolímero em bloco de estireno-eteno-butadieno-estireno (SEBS) mediante a adição do policarbonato a este sistema. Através da mensuração das propriedades mecânicas e da realização de ensaios de microscopia eletrônica, Srinivasan (1994) observou que tanto o policarbonato quanto o SEBS apresentam-se dispersos na matriz de PP em forma de partículas esféricas nas respectivas misturas binárias e que as interações interfaciais do PP com copolímero SEBS são mais efetivas do que as interações apresentadas com o policarbonato.

O polipropileno isotático apresenta vantagens decorrentes de

sua rigidez e resistência térmica. Contudo, apresenta desvantagens a exemplo da baixa estabilidade dimensional que pode ser superada através da técnica de blendagem com polímeros amorfos, a exemplo do poliestireno (Huang et al., 1993). Contudo, as blendas mecânicas de polipropileno com poliestireno são incompatíveis e, mesmo compatibilizadas, não apresentam uma boa relação entre a resistência ao impacto e a rigidez (Okamoto et al., 1993). Em vista disto, alguns pesquisadores a exemplo de Okamoto (1993) e Huang (1994) sob o patrocínio da Himont U.S.A., Inc., desenvolveram alguns trabalhos visando a otimização deste sistema.

Em seu trabalho, Okamoto (1993) utilizou dois tipos de modificadores de impacto: copolímero de eteno/propeno (EPR) e um copolímero em bloco de estireno (SBC), bem como a combinação dos dois copolímeros em blendas de PP/PS compatibilizadas com um copolímero PP/PS. Através da mensuração das propriedades mecânicas de resistência ao impacto e módulo de flexão destas misturas, Okamoto (1993) concluiu que o EPR e o SBC(styrenic block copolymer) são modificadores de impacto adequados para blendas de PP/PS sendo que o SBC, como modificador de impacto, é mais efetivo que o EPR, porém, leva a menor rigidez e maiores custos. A teores superiores a 20% de EPR/SBC observa-se um efeito sinérgico na resistência ao impacto, conservando aditiva a rigidez do sistema; o que pode ser explicado em virtude da possibilidade do SBC funcionar como um compatibilizante entre o PP o PS e a fase borrachosa de EPR. Finalmente, Okamoto (1993) concluiu que a otimização da blenda

PP/PS/EPR/SBC pode otimizar a relação impacto/módulo de flexão da mistura a níveis similares aos apresentados pelo ABS ou pelas poliamidas, dando uma vasta gama de produtos comercializáveis em função dos custos e benefícios obtidos.

Em Processos de transformação, a exemplo da termoformagem, onde a reologia do fluxo do material "amolecido" é de fundamental importância, a blenda compatibilizada de PP/PS, com alta resistência do fundido, torna-se adequada a estas aplicações. Assim, Huang (1993) estudou as propriedades reológicas apresentadas pela blenda de PP/PS simples ou compatibilizada com um copolímero PP/PS chegando à conclusão de que o copolímero PP/PS atua como um eficiente agente interfacial entre o polipropileno e o poliestireno, conferindo à blenda compatibilizada características reológicas distintas da blenda física não compatibilizada. A resistência do fundido da blenda compatibilizada de PP/PS (70:30) é praticamente o dobro do valor observado para a blenda não compatibilizada.

Morais et al. (1997) estudaram a influência da adição de Kraton (um copolímero estireno/etileno/propileno) como compatibilizante da blenda polimérica polipropileno/poliestireno de alto impacto (PP/PSAI). Em seu trabalho, Moraes (1997) avaliou a influência da adição de Kraton em teores variando de 0 - 15% em relação à resina de PP nas propriedades destas blendas. Os produtos foram submetidos à caracterização mecânica (tração, impacto), térmica (DSC), termo-mecânica (HDT, MFI) e

microscópica (MEV). Os resultados indicam que o Kraton age como agente compatibilizante para o sistema investigado mas que as melhoras obtidas nas propriedades finais dos produtos foram inferiores ao esperado. Isto foi atribuído à má dispersão dos componentes da blenda.

Portanto, objetivando desenvolver sistemas mais rígidos e melhorar a dispersão das fases destes sistemas, blendas de composições semelhantes, compostas com 10% de Kraton, serão processadas em extrusora dupla-rosca. As propriedades mecânicas, térmicas, termo mecânicas e morfologia destas misturas serão avaliadas neste trabalho.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. *Materiais*

Os materiais utilizados na produção das blendas foram os seguintes: polipropileno homopolímero Prolen HY-6100 e polipropileno Prolen PEX-28007 copolimerizado com eteno (92:8) produzidos pela Polibrasil S.A.; poliestireno de alto impacto EDN-477 produzido pela EDN S.A.; copolímero poliestireno/eteno-propeno, Kraton G-1701 e Kraton G-1702, produzido pela Shell S.A. e óleo mineral. Exceto pelo Kraton, que se apresentava na forma de pó, e pelo óleo mineral, que se apresentava na forma líquida, todos os outros insumos apresentavam-se na forma granulada (pellets), que é a forma normal de comercialização destes produtos.

Em virtude da dificuldade apresentada em se dispersar o Kraton, que é um pó, no restante das resinas granuladas, optou-se pela impregnação dos grãos de polipropileno e poliestireno com uma pequena quantidade de óleo mineral (10 ml/8 Kg) de polímero objetivando a aderência da resina em pó aos grãos e melhorar a dispersão da composição. Assim, no intuito de se obter uma comparação efetiva dos resultados, utilizou-se óleo mineral em todas as Amostras, independentemente da presença, ou não, do Kraton nas composições.

5.2. Método

5.2.1. Formulação e Composição das Amostras

QUADRO 5.1 – Composição das Amostras

COMPOSIÇÃO (%)	AMOSTRA																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
PROLEN HY - 6100	100,00			97,50	95,00	90,00	85,00	82,87	80,75	76,50	97,50	95,00	90,00	82,87	80,75	76,50	85,00	72,25	68,64	65,02	68,64	65,02
Kraton G-1701				2,50	5,00	10,00		2,50	5,00	10,00									5,00	10,00		
KRATON G-1702											2,50	5,00	10,00	2,50	5,00	10,00					5,00	10,00
PSAI EDN-477		100,00					15,00	14,63	14,25	13,50				14,63	14,25	13,50		15,00	14,25	13,50	14,25	13,50
PROLEN PEX-28007			100,00														15,00	12,75	12,11	11,48	12,11	11,48

Inicialmente, homogeneizou-se o polipropileno proveniente de lotes distintos. Em seguida, separou-se todo material a ser utilizado nas misturas e efetuou-se a pesagem individual dos insumos de acordo com o Quadro 5.1.

Logo após, os insumos pesados e identificados foram colocados em um misturador V com capacidade de mistura de 25 Kg na seguinte condição: inicialmente colocou-se todo o material granulado, adicionou-se uma pequena quantidade de óleo mineral (15 ml), homogeneizando-os por trinta minutos. Após este período, adicionou-se o Kraton e homogeneizou-se o restante da composição por mais trinta minutos. Em seguida, as composições foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados para posterior extrusão.

As composições devidamente identificadas foram processadas numa extrusora dupla rosca co-rotacional, marca Werner-Pfleiderer, modelo ZSK 25, com diâmetro de rosca de 25 mm, relação L/D igual a 40, configurada com três zonas de mistura e velocidade de rosca de 250 RPM, co-rotacional, utilizando-se o seguinte perfil de temperatura : T1 =170°C, T2 =180°C, T3 =190°C, T4 =190°C, T5 =200°C, T6 = 200 e T8.=210°C (cabecote). Todos os insumos foram alimentados via funil principal (zona 1).

O material assim extrusado foi granulado, ensacado e identificado para posterior confecção dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram confeccionados por injeção, utilizando-se uma injetora marca Mecânica Oriente, modelo 1HPφ 100/250 especial com capacidade de plastificação de 250cm²/min. As condições de

injeção foram as seguintes: Temperaturas (do canhão ao bico injetor) T1 = 190°C, T2 = 200°C, T3 = 210°C e T4 = 240°C; Tempo de Injeção = 5s; Tempo de Recalque = 6s; Tempo de Resfriamento = 15s; Ciclo Total = 26s; Curso de Alimentação = 50mm ; Temperatura do molde = 40 ° C; Velocidade da Rosca = 170 rpm; Velocidade de Injeção = 10mm/s.

5.3. Caracterização das Amostras

5.3.1. Caracterização Térmica

As Amostras foram caracterizadas termicamente em um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) Du Pont, modelo 2.000, operando na faixa de temperatura de 30°C a 250°C. Utilizou-se o método de fusão/cristalização/fusão com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min para determinar a temperatura de fusão cristalina das amostras.

5.3.2. Caracterização Mecânica

Resistência à tração - os ensaios de tração foram realizados em máquina universal de ensaio Emic, nas seguintes condições: célula de carga de 500 Kg, velocidade de ensaio de 50 mm/min, temperatura ambiente de 23°C ± 2°C e umidade relativa de 50% ± 5%. Os corpos de prova utilizados foram do tipo I, moldados por injeção, de acordo com a Norma ASTM D-638, que apresenta as seguintes dimensões: 165 mm de comprimento total, 13 mm de largura da seção estreita, 57 mm da seção

estreita, 19 mm de largura da seção larga e 3 mm de espessura. Utilizou-se 10 corpos de prova por amostra.

Módulo de flexão - os ensaios de flexão, realizados de acordo com a Norma ASTM D-790, também foram conduzidos em máquina universal de ensaio Emic condicionada a uma temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\% \pm 5\%$. Adotou-se o método de flexão de três pontos com velocidade de flexão de 10 mm/min. Os corpos de prova utilizados nestes ensaios foram gravatas moldadas por injeção, tipo I, de acordo com a Norma ASTM D-638. As extremidades das gravatas foram removidas para que barras retangulares fossem obtidas. Utilizou-se 10 corpos de prova por amostra.

Resistência ao impacto - os testes de resistência ao impacto Izod a 23°C e a -20°C , conduzidos de acordo com a Norma ASTM D-256, foram realizada em equipamento de impacto TMI, modelo 43-02. Utilizou-se pêndulos de 2 e 4 Joules e corpos de prova entalhados com as seguintes dimensões: 64,0 mm de comprimento, 12,7 mm de largura, 3,0 mm de espessura, ângulo de entalhe de $22,5^{\circ}$, largura de entalhe de 10,16 mm e 2,5 mm de profundidade. Utilizou-se 10 corpos de prova por amostra.

Dureza - a dureza foi determinada conforme a Norma ASTM D-2240. Os corpos de prova utilizados nestes ensaios foram gravatas moldadas por injeção, tipo I, de acordo com a Norma ASTM D-638. Os ensaios foram conduzidos em um durômetro Microtest, modelo 1206 D, escala Shore D, com tempo de aplicação de carga de 4 segundos. Para

cada amostra foram efetuadas 5 medições.

5.3.3. Caracterização Termo-mecânica

Temperatura de distorção térmica - a caracterização termo-mecânica das amostras por determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) foi realizada em um equipamento Davenport, modelo ASP696/431, com carregamento de 1,81MPa. Nos ensaios foram realizados em corpos de prova com dimensões de 127 mm de comprimento x 13 mm de largura x 3 mm de espessura, de acordo com a Norma ASTM D-618. Utilizou-se 10 corpos de prova por amostra.

Índice de fluidez - o ensaio de índice de fluidez foi conduzido em um plastômetro Davemport, modelo 3. Neste ensaio adotou-se o método do corte, temperatura do cilindro de 230°C e carga de 2,16 Kg, conforme a Norma ASTM D-1238, condição L, procedimento A.

5.3.4. Caracterização Morfológica

As superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto fraturadas a frio foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada um equipamento marca Zeiss, modelo DSM-960, operando no modo de elétrons secundários com aceleração de feixe entre 10 e 20 KV. As superfícies fraturadas a serem ensaiadas foram metalizadas com ouro, para torná-las condutora.

6. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1. Introdução

Neste Capítulo as propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de flexão, resistência ao impacto e dureza); propriedades termo-mecânicas (índice de fluidez e temperatura de distorção térmica); propriedade térmica (temperatura de fusão cristalina) e morfologia das amostras em função da composição das blendas são apresentadas e os resultados discutidos. As técnicas empregadas foram as descritas no Capítulo 5 (Materiais e Métodos).

6.2. Ensaios Mecânicos

QUADRO 6.1 – Resultado dos ensaios de caracterização das amostras

Amostra	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Dureza Shore D	Desvio Padrão Shore D	Deformação na Ruptura (%)	Desvio Padrão (%)	Resistência ao Impacto a 23°C (J/m)	Desvio Padrão (J/m)	Resistência ao Impacto a -20°C (J/m)	Desvio Padrão (J/m)	Módulo de Flexão (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	HDT a 1,81 MPa (°C)	Desvio Padrão (°C)	Temp. de Fusão 1º pico (°C)	Temp. de Fusão 2º pico (°C)	Índice de Fluides g/10'
1	17,77	1,55	30,66	0,14	72	1,81	79,74	5,16	23,00	3,10	16,60	1,10	1,35	0,04	58,80	0,27	*	161,0	2,99
2	25,17	0,60	27,35	0,28	81	0,59	39,66	4,06	117,20	4,80	82,80	7,20	2,49	0,08	76,50	0,31	*	*	*
3	12,55	1,19	18,86	0,18	64	0,80	290,90	92,90	649,40	17,30	68,30	17,80	0,75	0,07	49,70	0,25	128,0	160,2	8,37
4	11,85	2,59	29,54	0,16	73	2,00	134,40	41,30	39,70	5,40	16,40	1,10	1,29	0,02	51,50	0,28	145,8	161,0	1,75
5	12,46	2,03	27,63	0,20	69	1,64	162,60	60,00	43,30	3,30	16,80	0,40	1,11	0,30	52,80	0,29	*	161,1	1,87
6	11,39	5,16	24,54	0,31	68	1,35	261,53	132,24	130,90	30,60	20,00	1,40	1,14	0,07	58,10	0,70	*	161,2	1,67
7	5,37	0,49	28,38	0,20	72	2,04	78,77	8,20	31,60	2,50	17,10	1,30	1,48	0,15	65,00	0,40	*	161,2	2,17
8	4,94	0,39	28,48	0,65	73	2,80	89,21	18,70	35,90	2,60	17,70	1,30	1,55	0,12	64,00	1,10	*	160,4	1,91
9	6,08	0,78	28,84	0,68	69	1,25	118,55	35,67	41,60	4,60	17,00	1,30	1,43	0,13	59,20	0,91	*	160,6	1,92
10	4,71	0,64	24,31	0,37	70	0,98	92,41	8,85	80,70	14,90	40,10	7,40	1,17	0,03	54,80	0,83	*	160,5	1,83
11	15,47	1,11	28,28	0,14	68	2,37	102,70	15,30	50,50	3,30	17,20	2,20	1,27	0,02	54,90	0,27	*	159,7	1,86
12	12,27	3,85	28,18	0,55	72	0,87	94,66	18,90	60,20	3,40	18,10	2,10	1,24	0,02	52,10	1,20	*	160,2	1,89
13	13,63	2,67	26,26	0,22	69	1,03	135,40	21,60	220,40	64,40	22,10	3,10	1,18	0,06	52,20	1,10	*	161,3	1,74
14	3,98	2,29	27,10	0,24	72	1,11	94,12	51,20	45,20	4,10	20,70	2,70	1,26	0,06	63,20	1,30	*	159,8	1,87
15	5,24	3,12	27,43	0,19	72	0,42	101,60	21,40	45,30	3,60	19,50	2,70	1,19	0,33	59,00	0,82	*	160,3	1,89
16	11,39	4,08	23,16	0,68	65	2,02	99,28	29,80	133,70	8,40	38,60	6,90	0,94	0,32	52,90	0,91	*	160,0	1,28
17	13,25	2,88	28,86	0,15	70	0,71	80,90	12,90	44,00	5,20	18,30	2,20	1,22	0,02	53,70	0,80	*	159,7	2,50
18	7,12	3,43	28,52	0,82	72	2,24	66,34	15,20	34,10	2,10	18,10	1,60	1,25	0,08	62,40	0,90	127,8	160,2	1,94
19	5,90	0,64	25,61	0,70	69	2,03	111,06	50,70	68,00	3,50	27,60	7,50	1,13	0,04	57,80	0,75	128,1	160,7	1,82
20	7,59	1,84	23,24	0,87	65	1,61	127,10	55,90	141,20	11,80	60,30	4,60	0,91	0,30	49,00	0,95	127,4	160,5	1,97
21	6,53	3,34	26,32	0,54	70	0,82	81,45	11,50	58,90	4,50	22,70	3,70	0,92	0,38	58,10	0,89	127,0	160,1	1,22
22	7,31	1,22	23,00	0,23	67	1,11	108,50	25,30	118,80	7,70	34,90	3,00	1,01	0,05	54,30	0,90	127,4	160,9	1,47

6.2.1. Propriedades tênses

Os resultados das propriedades tênses das blendas binárias de PP/PSAI e ternárias de PP/PSAI/PEX compatibilizadas com Kraton G-1701 e G-1702 estão sumarizados na Quadro 6.1 e nas Figuras 6.1 a 6.9. As Figuras 6.1, 6.4 e 6.7 mostram, em um mesmo Gráfico, o efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 nas propriedades tênses das blendas investigadas. Para facilitar a análise dos resultados, as Figuras 6.2 – 6.3, 6.5 – 6.6 e 6.8 – 6.9 apresentam os mesmos resultados para cada um dos *grades* de Kraton utilizados.

6.2.1.1. Resistência à tração no escoamento

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 6.1 e nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, verifica-se que a maior R.T no escoamento foi obtida com o PP homopolímero. O incremento de Kraton nesse polímero e nas demais blendas levou a um decréscimo na resistência à tração no escoamento desses sistemas. A única exceção observada foi para a blenda binária PP/PSAI, apresentando um discreto aumento na R.T no escoamento a teores de 5% de Kraton. Nesta faixa de composição, a blenda PP/PSAI compatibilizada com Kraton G-1701 apresentou os melhores resultados.

Segundo Deanin & Sansone (1978), citado por Cláudio (1986, 49 p.), a resistência à tração ao escoamento é muito pouco sensível ao comportamento de micro regiões do corpo de prova, representando o comportamento médio das grandes regiões. Assim, a possível influência destes copolímeros na morfologia do sistema tais como tamanhos e forma

dos esferulitos da matriz de polipropileno, nível de emaranhamento das moléculas da fase elastomérica do Kraton, tamanho e forma das partículas dispersas e grau de dispersão, entre outros argumentos, possa justificar este comportamento.

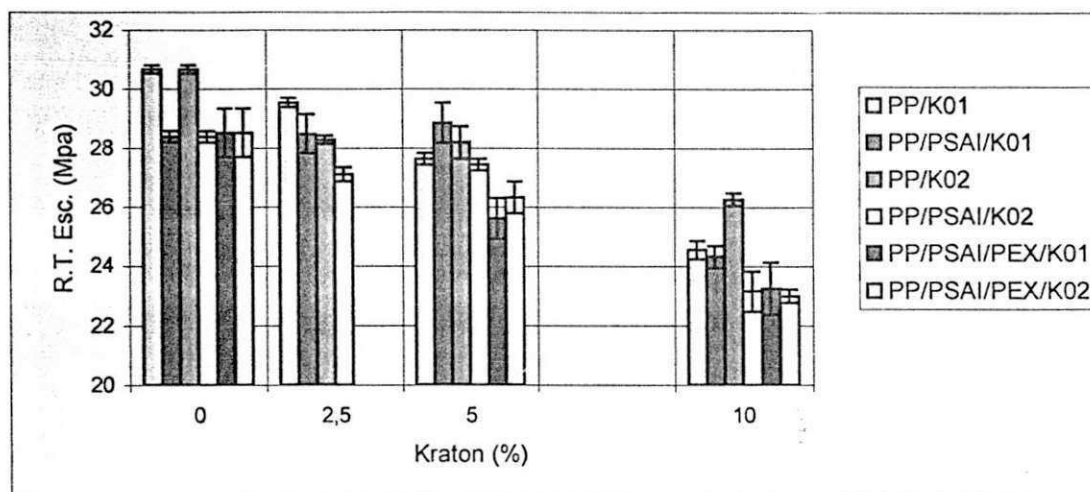


FIGURA 6.1 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI

Com relação à resistência à tração no escoamento apresentados pelas amostras de PP/PSAI/PEX compatibilizadas com Kraton G-1701 e G-1702, nas respectivas faixas de composição, observa-se que essa propriedade mecânica tendem a decrescer com o incremento de ambos os tipos de compatibilizante.

Observando os gráficos abaixo, verifica-se que a adição de PEX ao sistema PP/PSAI praticamente não alterou a resistência à tração no escoamento dessa blenda porém, a adição de Kraton à blenda ternária (PP/PSAI/PEX) resultou em uma resistência à tração no escoamento inferior às das blendas binárias (PP/PSAI).

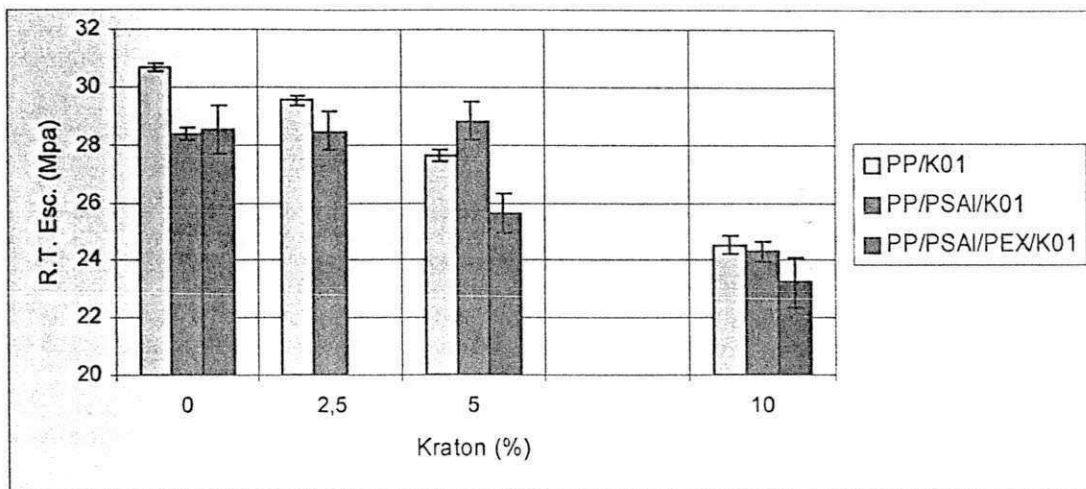


FIGURA 6.2 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI

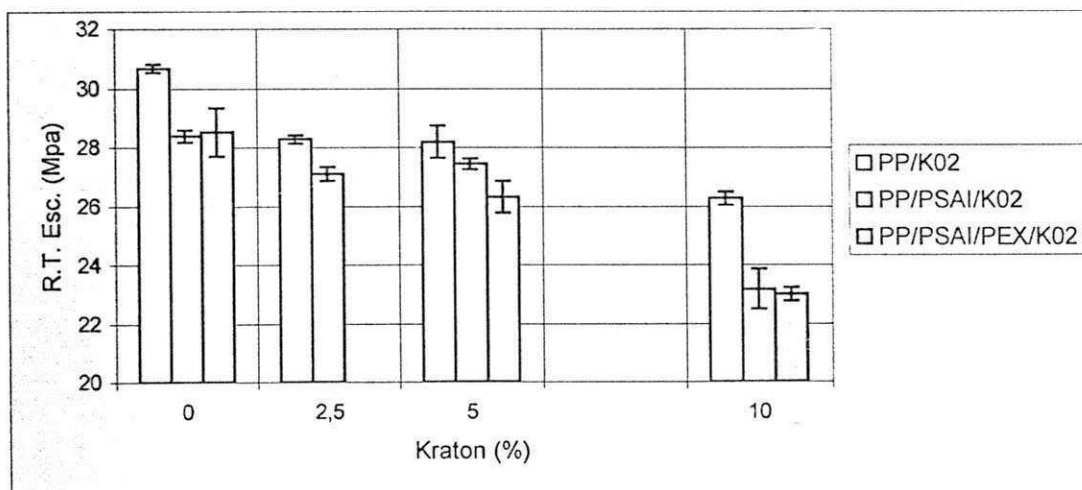


FIGURA 6.3 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência à tração no escoamento das blendas de PP/PSAI

Contudo, em todos os casos analisados, nenhuma conclusão efetiva pode levantada, em virtude do elevado desvio padrão apresentado por estas amostras, sendo o comportamento da curva de tendência mais expressivo, ou seja: a resistência à tração no escoamento das amostras tendem a diminuir com a adição de Kraton.

6.2.1.2. Resistência à tração na ruptura

Os valores obtidos para a resistência à tração na ruptura estão reportados no Quadro 6.1 e ilustrados nas Figuras 6.4 a 6.6.

Os resultados indicam que maiores resistências à tração na ruptura são obtidas com polipropileno homopolímero e que sua mistura com Kraton tende a diminuir esta propriedade. Para este sistema (PP/Kraton), o melhor desempenho foi apresentado pela Amostra de PP composta com 2,5 % de Kraton G-1702.

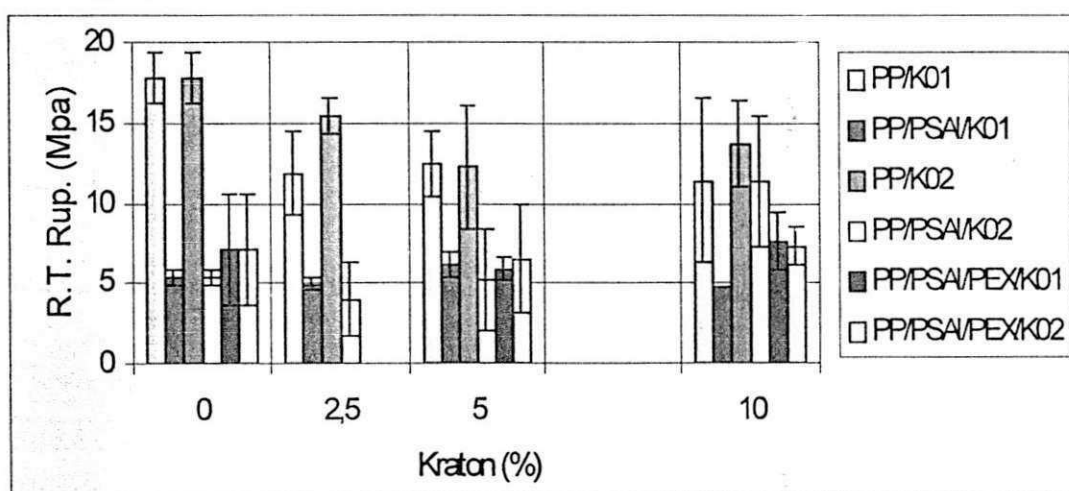


FIGURA 6.4– Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência à tração na ruptura das blendas de PP/PSAl

Observa-se também que a adição de poliestireno de alto impacto diminui a resistência à tração na ruptura das blendas de PP/Kraton; que a inserção de PEX eleva a resistência à tração na ruptura do sistema PP/PSAl e que a adição kraton praticamente não altera a R.T ao escoamento desta mistura (PP/PSAl/PEX).

As blendas de PP/PSAl compostas com Kraton G-1701 não

apresentam variações significativas na R.T na ruptura à medida que o teor de kraton é elevado. Efeito similar é observado nas misturas equivalentes compostas com teores de até 5% de Kraton G-1702 porém, quando composta com 10% de Kraton G-1702, esta blenda apresentou um excelente desempenho, atingindo a performance da blenda de polipropileno com o copolímero Kraton G-1701, na mesma faixa de composição.

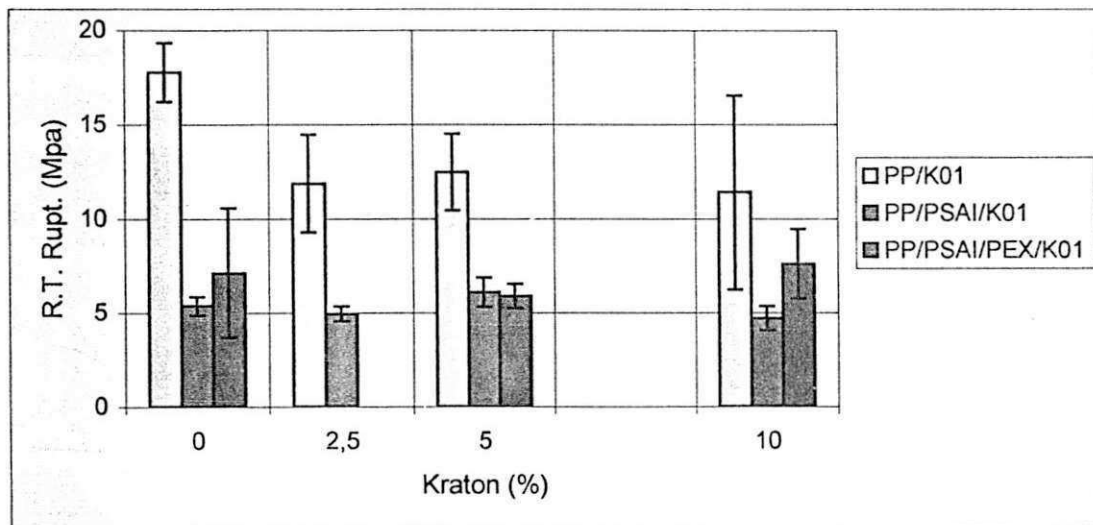


FIGURA 6.5 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência à tração na ruptura das blends de PP/PSAI

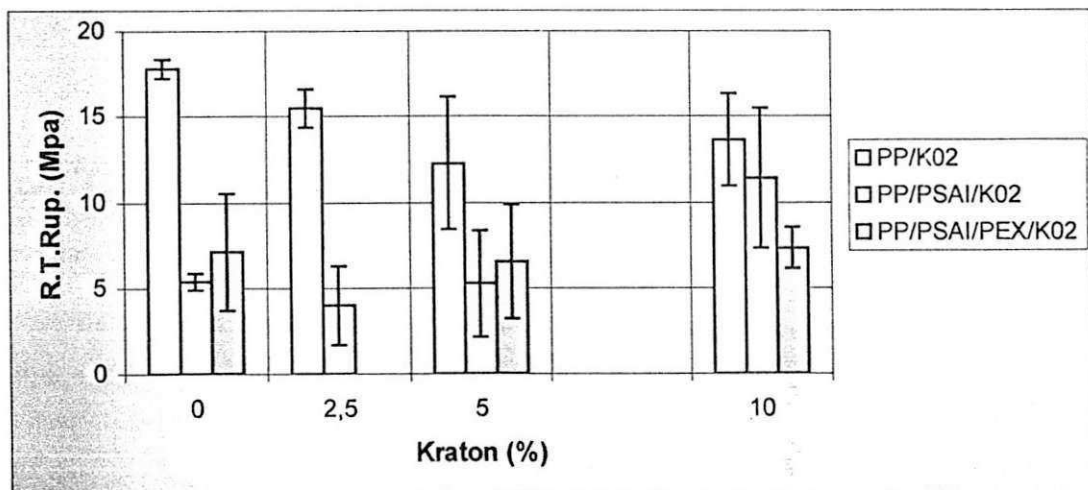


FIGURA 6.6 — Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência à tração na ruptura das blends de PP/PSAI

6.2.1.3. Deformação na ruptura

As Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 ilustram o efeito da adição de Kraton na deformação na ruptura das blendas investigadas. Estes dados estão detalhados no Quadro 6.1.

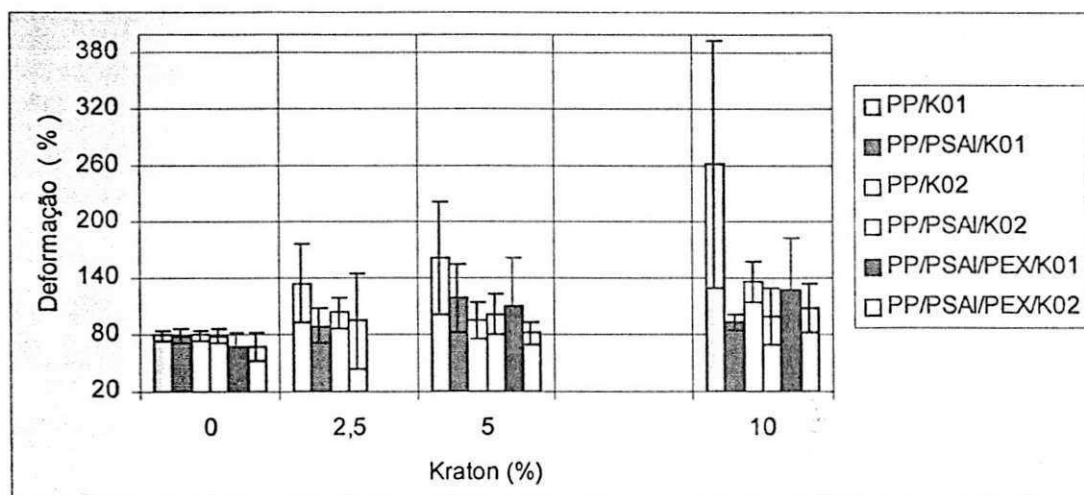


FIGURA 6.7 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI

Como esperado, a adição de Kraton tende a elevar a deformação na ruptura destas blendas. Isto pode ser atribuído à maior flexibilidade das cadeias poliméricas do Kraton que, em virtude de sua natureza elástica, impõe uma maior tenacidade e capacidade de deformação a estas misturas poliméricas. Efeitos mais significativos foram observados a teores de até 5% de Kraton. A adição de teores mais elevados de Kraton não leva a aumentos posteriores no alongamento na ruptura das blendas binárias investigadas. Para as blendas ternárias (PP/PSAI/PEX), houve uma leve tendência a aumento progressivo na deformação na ruptura com o aumento do teor de ambos os tipos de Kraton.

A adição de poliestireno de alto impacto às misturas de PP/Kraton, em geral, diminui a sua capacidade de deformação sob tração na ruptura enquanto que o PEX adicionado às blendas PP/PSAI/Kraton não causa variações significativas nestas propriedades. No caso específico da adição do Poliestireno de alto impacto às misturas de PP/Kraton, a redução da deformação na ruptura pode ser explicada em função de que, além do PSAI ser mais rígido que o Polipropileno e o Kraton, a sua inserção eleva o número de interfaces presentes nas misturas, impondo maior heterogeneidade, tensões internas, etc.; restringindo a flexibilidade molecular ou provocando falhas, diminuindo o alongamento percentual sob tração na ruptura. Esta elevação no número de interfaces e seus respectivos efeitos também pode explicar a razão pela qual a adição do PEX, um copolímero de tenacidade superior à tenacidade do PP homopolímero, não causou variações significativas na deformação percentual sob tração na ruptura quando adicionado às referidas amostras.

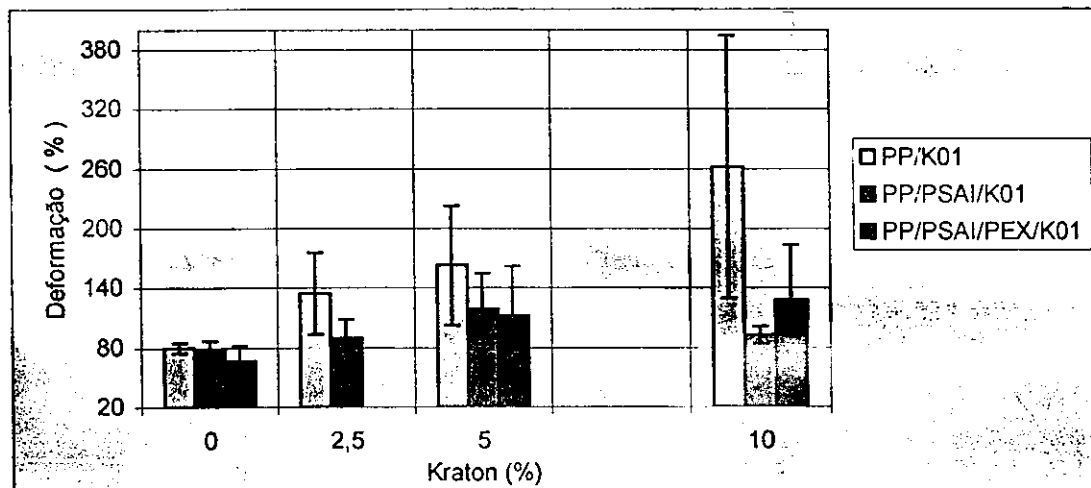


FIGURA 6.8 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI

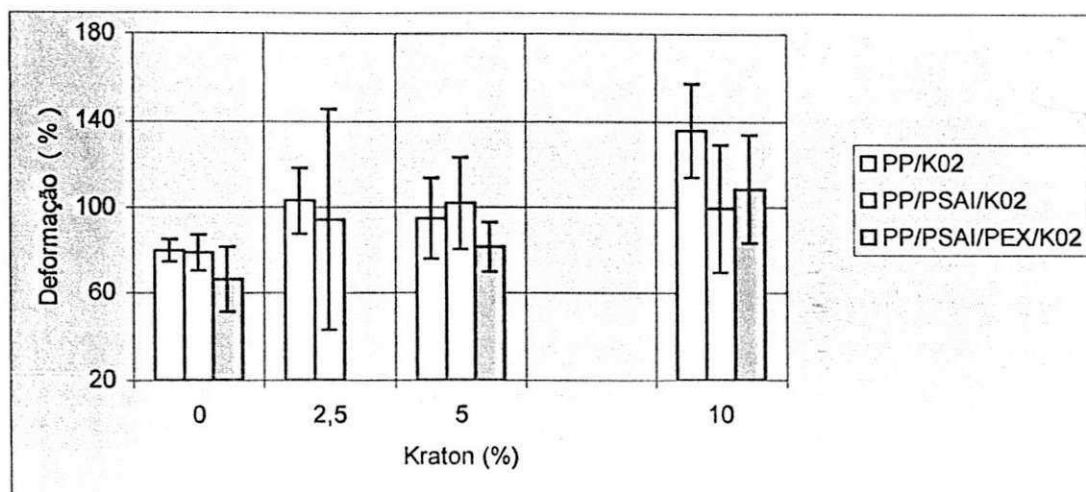


FIGURA 6.9 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na deformação na ruptura das blendas de PP/PSAI

De maneira geral, observa-se que as blendas compostas com o copolímero Kraton G-1701 apresentaram alongamento na ruptura superior ao das respectivas misturas compostas com o copolímero Kraton G-1702.

Sendo a curva de deformação na ruptura em função da composição um indicador qualitativo muito sensível da compatibilidade e interação interfacial de misturas poliméricas, o excelente desempenho das blendas de polipropileno homopolímero com Kraton G-1701 pode ser atribuído a uma maior interação interfacial apresentada por estas misturas haja vista que, sendo a relação estireno/borracha deste copolímero (37:63) superior à relação apresentada pelo kraton G-1702 (28:72), este é intrinsecamente menos dúctil e o que poderia se esperar era que sua mistura com polipropileno homopolímero apresentasse um alongamento inferior ao de misturas equivalentes compostas com o Kraton G-1702.

6.2.2. Resistência ao impacto

Os resultados da resistência ao impacto a 23°C e a -20°C das blendas binárias e ternárias de PP/PSAI e PP/PSAI/PEX compatibilizadas com Kraton são apresentados no Quadro 6.1 e ilustradas nas Figuras 6.10 a 6.15.

Verifica-se que a adição de Kraton, de um modo geral, aumentou a resistência ao impacto das amostras e que os melhores resultados foram obtidos a teores de Kraton de 10% para todos os sistemas investigados.

Fica também evidenciado que, em baixas temperaturas (-20°C), a resistência ao impacto das blendas binárias compostas com Kraton G-1701 é inferior à das blendas ternárias. Porém, a 23°C, variações significativas não são observadas.

A resistência ao impacto do polipropileno compatibilizado com Kraton G-1702 tende a ser maior do que as demais misturas, nas respectivas faixas de composição. Efeito contrário se observou nas misturas compatibilizadas com Kraton G-1701, onde as blendas ternárias apresentaram resistência ao impacto superiores ao polipropileno, nas respectivas composições com Kraton.

Os testes de impacto foram realizados à temperatura ambiente (23°C) e a baixa temperatura (-20°C). Os desempenho das composições nestas temperaturas serão apresentados e discutidos a seguir.

6.2.2.1. Resistência ao impacto a 23°C

As Figuras 6.10, 6.11 e 6.12 apresentam de forma gráfica a resistência ao impacto das blendas em função do teor de Kraton, em ensaios realizados a 23°C.

Observa-se que a resistência ao impacto das blendas eleva-se com a adição de Kraton; tanto do copolímero G-1701 quanto do copolímero G-1702, sendo o copolímero Kraton G-1701 mais atuante na blenda de PP/PSAI/PEX e Kraton G-1702 mais atuante no PP puro. Em todos os casos, melhores resultados foram obtidos em teores elevados (10%) de Kraton. Neste teor, comparando-se à R.I do PP, o melhor desempenho foi obtido para a amostra de polipropileno composto com Kraton G-1702 (956,0%), seguindo-se as Amostras de PP/PSAI/PEX/Kraton G-1701(614%), PP/SAI/Kraton G-1702 (581%), PP/Kraton G-1701(569%), PP/SAI/PEX/Kraton G-1702 (516%)e, por fim, a blenda de PP/SAI/Kraton G-1701 (351%).

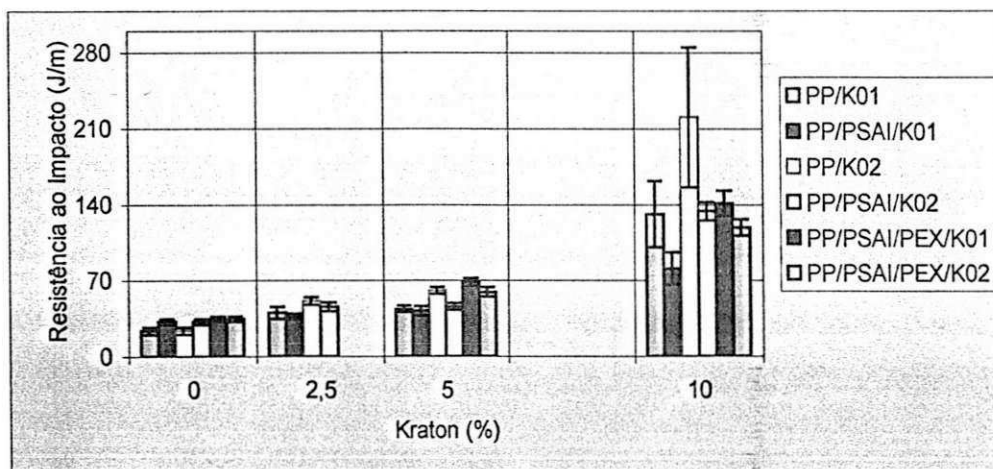


FIGURA 6.10 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI

Observa-se também que a adição de PSAI eleva discretamente a resistência ao impacto do polipropileno puro. Esta propriedade é pouco alterada quando da adição de Kraton à estas blendas em teores de até 5% de Kraton.

A adição de PSAI a sistemas PP/Kraton (90:10) leva a um decréscimo significativo na resistência ao impacto destas blendas.

A adição de PEX praticamente não modifica a resistência ao impacto das blendas de PP/PSAI/Kraton G-1702 entretanto, a sua adição é altamente benéfica quando utilizado nas amostras similares, compostas com o Kraton G-1701, que tiveram um grande incremento em suas resistências ao impacto superando, inclusive, as resistências ao impacto das blendas de PP/Kraton G-1701 nas respectivas faixas de composição.

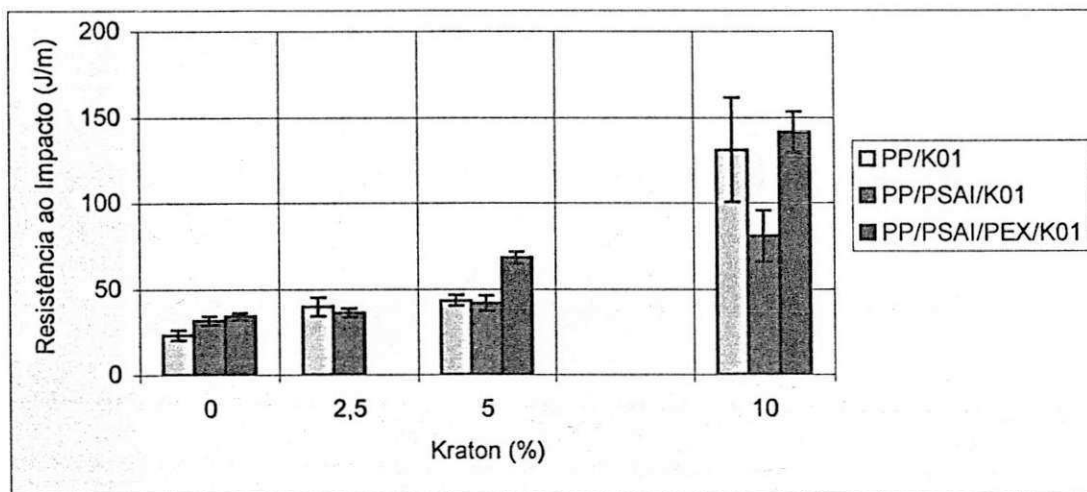


FIGURA 6.11 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI

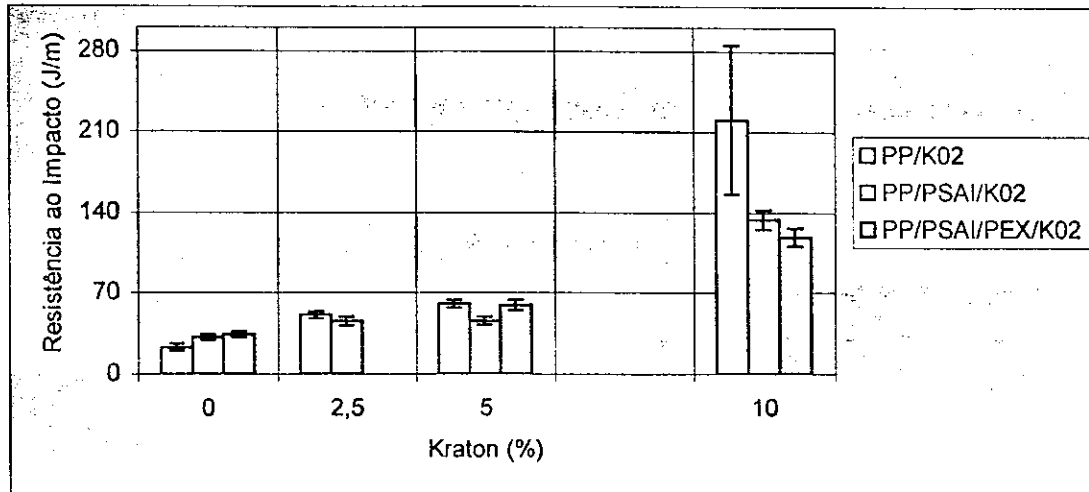


FIGURA 6.12 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência ao impacto a 23°C das blendas de PP/PSAI

6.2.2.2. Resistência ao impacto a -20°C

As Figuras 6.13 a 6.15 ilustram graficamente a resistência ao impacto das blendas em função do teor de Kraton em ensaios realizados a -20°C.

Fica evidenciado que a adição de Kraton ao polipropileno, em teores crescentes, praticamente não alterou suas resistências ao impacto e que, a adição de PSAI ao PP foi benéfica, especialmente em composições com Kraton a teores superiores a 5%. Para estas misturas, o melhor desempenho foi apresentado pela blenda de PP/SAI/PEX composta com 10% de Kraton G-1701 (363%) seguindo-se da blenda de PP/SAI/Kraton G-1701 (241%), PP/SAI/PEX/Kraton G-1702 (239%), PP/SAI/Kraton G-1702 (232%), PP/Kraton G-1702 (133%) e, finalmente, a blenda PP/Kraton G-1701 (120%). Este percentual de incremento na R.I também tem como referência a R.I do PP a -20°C.

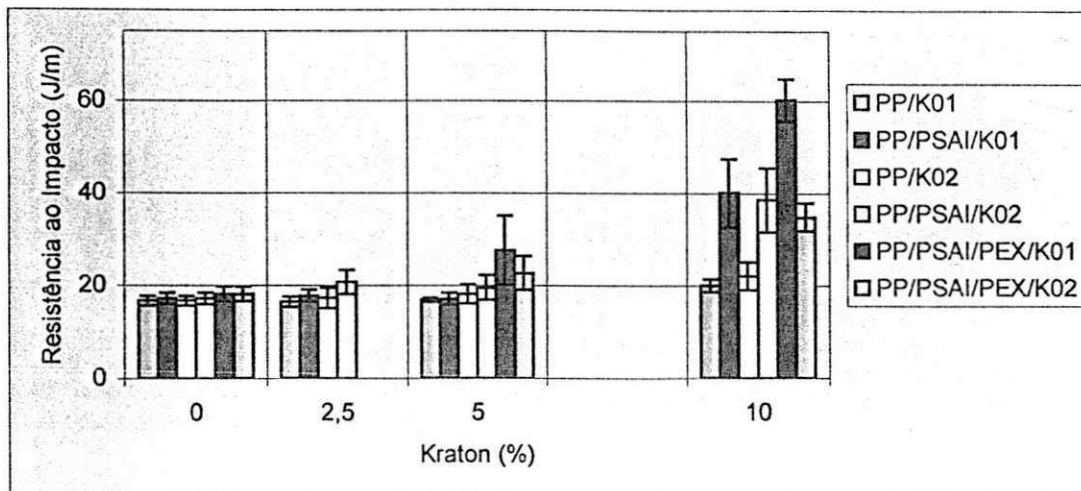


FIGURA 6.13 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de PP/PSAI

Um fato importante a ser observado é que nos testes de impacto realizados a -20°C a adição de poliestireno de alto impacto tende a elevar a resistência das misturas de PP com Kraton. Neste caso, melhores resultados foram obtidos em composições com 10% de Kraton; o que não foi observado nos ensaios realizados a 23°C onde o efeito oposto foi observado, ou seja, houve um significativo decréscimo nesta propriedade.

Verificou-se ainda que a adição de PEX às blendas de PP/SAI/Kraton G-1701 eleva significativamente a resistência ao impacto destes sistemas; sobretudo a elevados teores de Kraton (10%). Por outro lado, a adição de PEX às blendas de PP/SAI/Kraton G-1702 não causa grandes modificações nesta propriedade. Este efeito também foi observado nos ensaios realizados a 23°C .

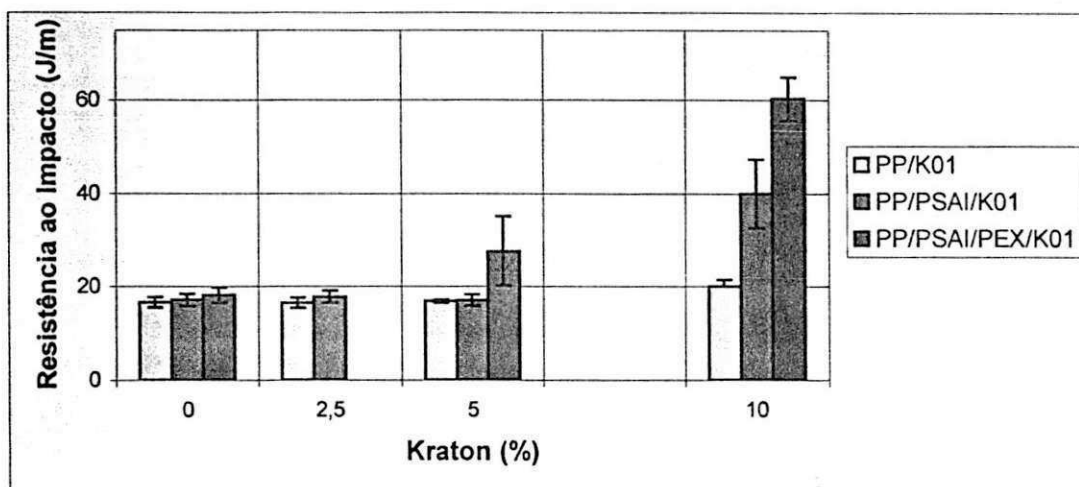


FIGURA 6.14 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de P/PSAI

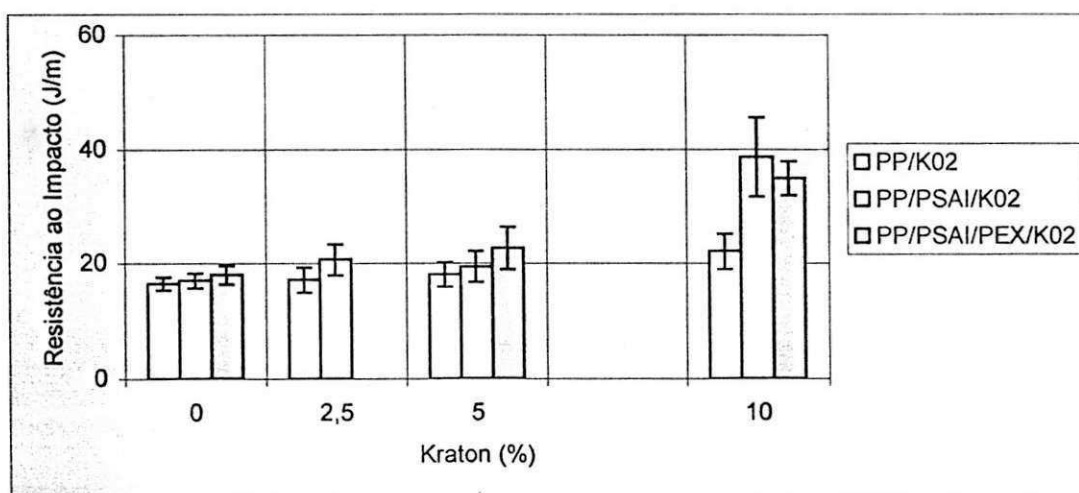


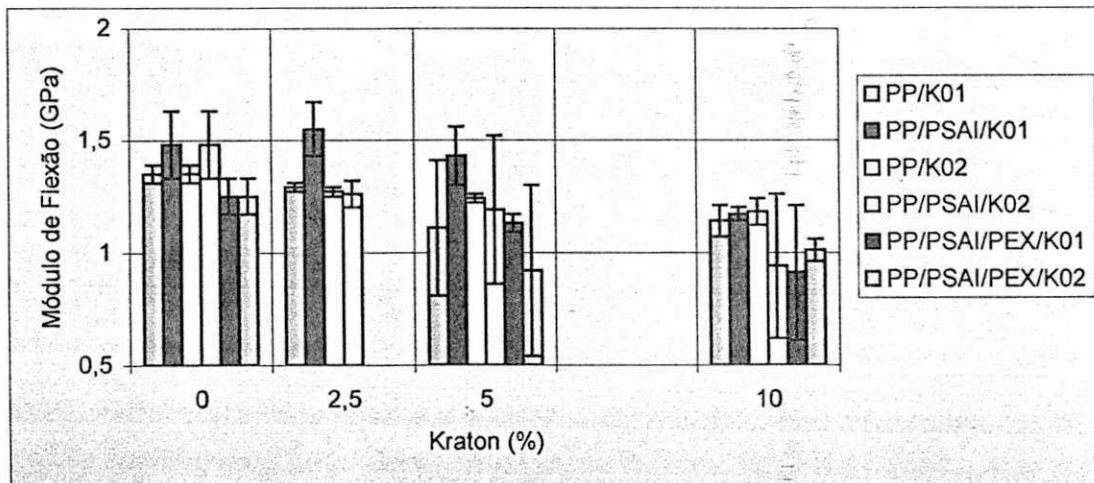
FIGURA 6.15 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na resistência ao impacto a -20°C das blendas de PP/PSAI

6.2.3. Módulo de Flexão

De uma maneira geral, observa-se que o módulo de flexão das blendas tende a diminuir com a adição de Kraton e de PEX. Isto pode se justificar em virtude de que estes dois copolímeros são, por natureza, menos rígidos que os demais constituintes destas misturas, impondo um menor módulo de flexão às blendas com eles compostas.

No caso específico do PP, levando-se em consideração os desvios padrão, a adição de Kraton G-1701 e Kraton G-1702 a teores superiores a 5% e 2,5%, respectivamente, praticamente não varia o módulo de flexão destes sistemas.

Dentre os dois tipos de Kraton empregados como compatibilizantes, o que promoveu maior módulo de flexão nas blendas foi o



Kraton G-1701.

FIGURA 6.16 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI

Em todos os casos, as blendas de PP/PSAI/Kraton G-1701 apresentaram os melhores desempenhos. Entretanto, a adição de PSAI às misturas de PP/Kraton G-1702 não apresentou melhorias nesta propriedade mais sim, um significativo decréscimo na faixa de composição com 10% de Kraton G-1702.

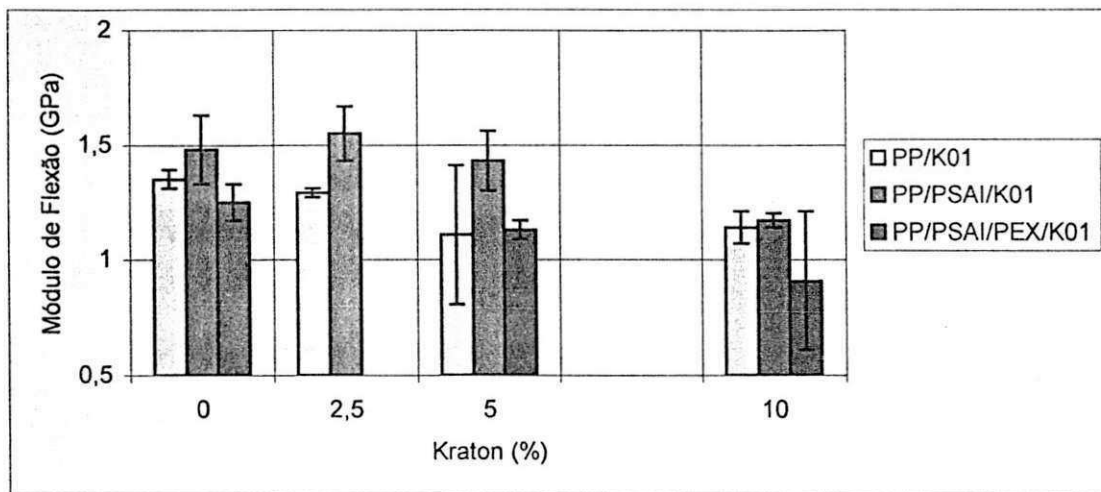


FIGURA 6.17 – Efeito da adição do Kraton G-1701 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI

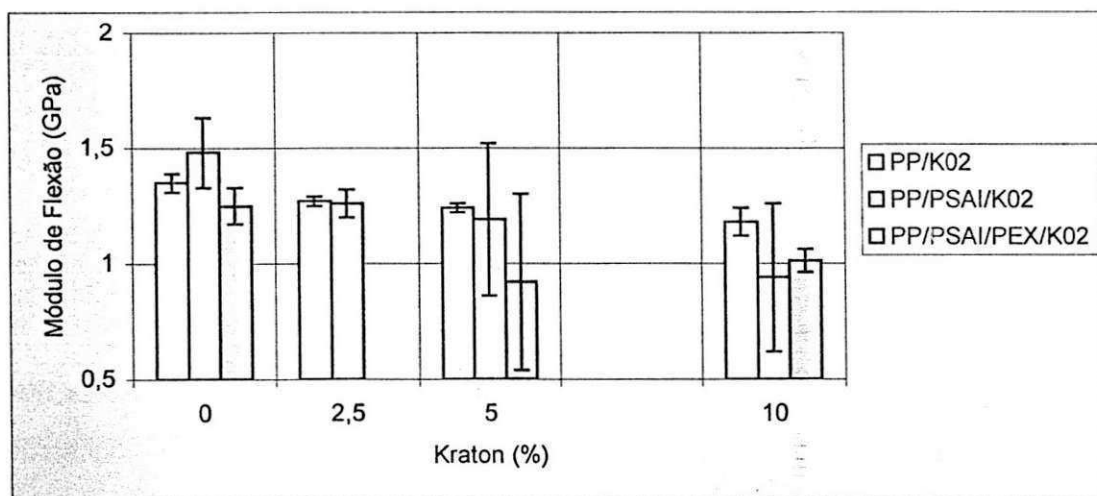


FIGURA 6.18 – Efeito da adição do Kraton G-1702 no módulo de flexão das blendas de PP/PSAI

6.2.4. Dureza

Os resultados dos ensaios de dureza realizados nas amostras são apresentados nas Figuras 6.19 a 6.21 e no Quadro 6.1.

Com base na análise das curvas de tendência e considerando os desvios padrão apresentados pelas amostras, há evidências de decréscimo na dureza do polipropileno e das demais blendas à medida que se eleva o teor de Kraton.

Valores levemente superiores (porém com elevados desvios padrão) foram obtidos quando da adição de 2,5% de Kraton G-1701 à mistura PP/PSAI e ao polipropileno. Estes desvios podem ser atribuídos à heterogeneidade superficial das amostras, isto é, regiões cristalinas e amorfas referentes à diversas fases do sistema. Assim, em virtude destes fatores, algumas amostras não apresentaram o decréscimo esperado, tornando difícil a análise do efeito da adição dos diversos componentes poliméricos sobre a dureza destes sistemas.

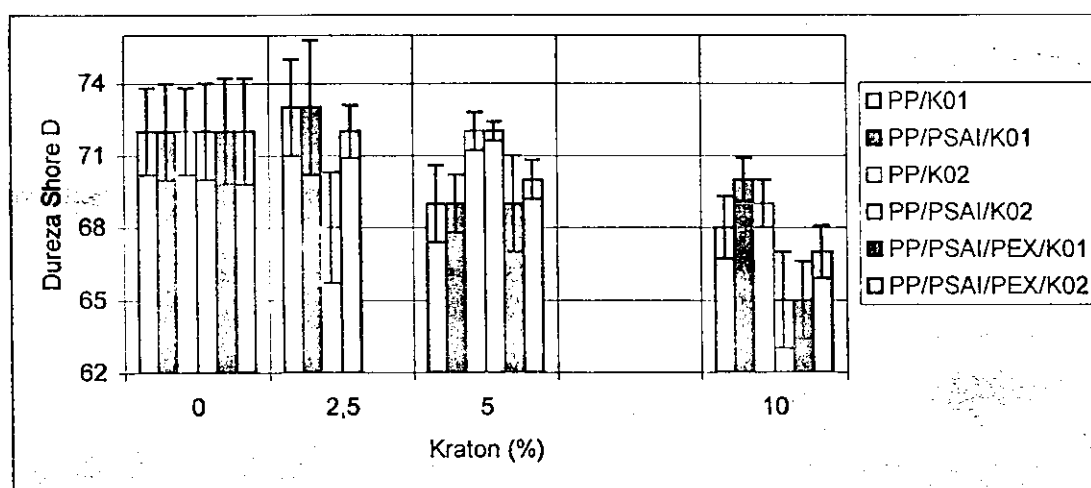


FIGURA 6.19 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na dureza das blendas de PP/PSAI

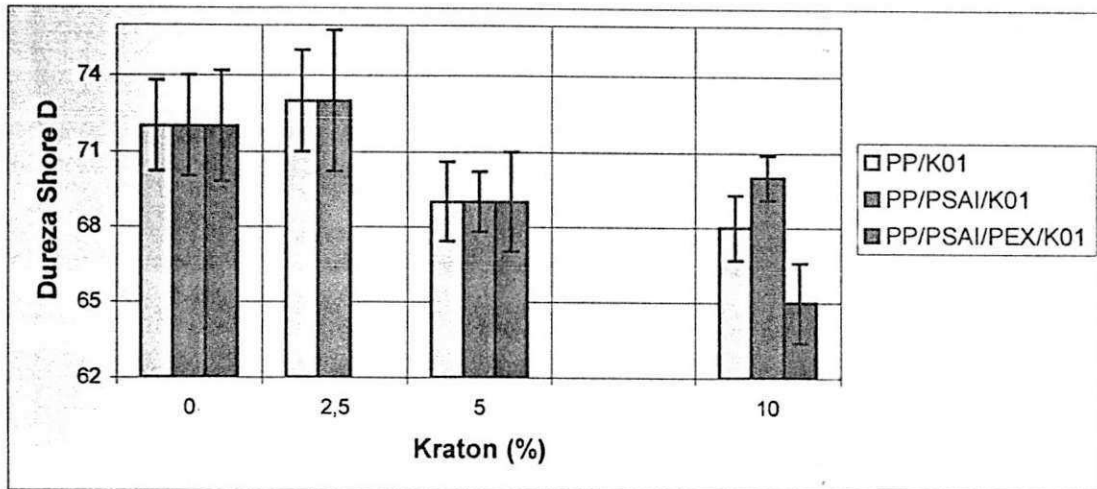


FIGURA 6.20 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na dureza das blendas de PP/PSAI

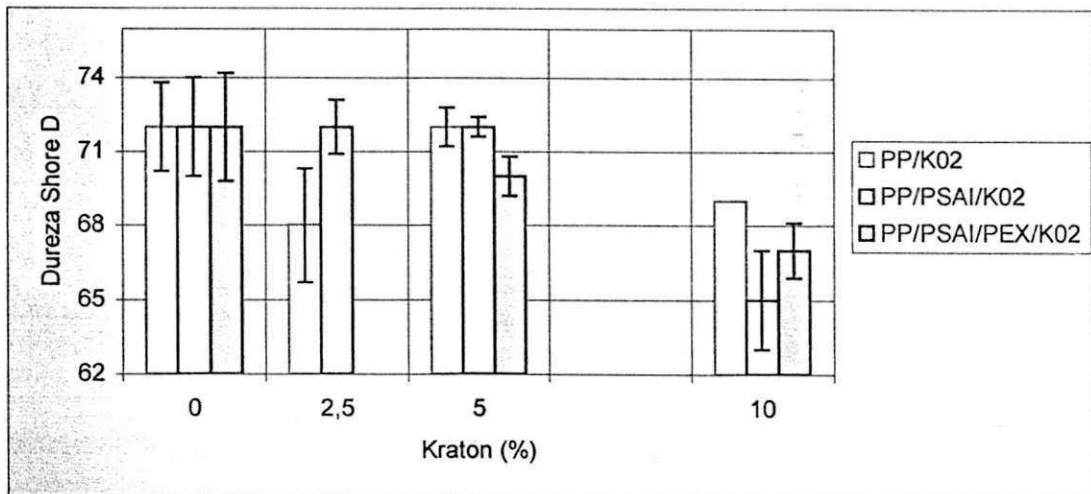


FIGURA 6.21 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na dureza das blendas de PP/PSAI

6.3. Ensaios Termo-mecânicos

6.3.1. Temperatura de Distorção Térmica a 1,81 MPa

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 6.22 a 6.24 e no Quadro 6.1 observa-se que, de uma maneira geral, os sistemas poliméricos estudados exibem um decréscimo na temperatura de distorção térmica à medida que se adiciona Kraton a estas blendas. As únicas ++++

exceções observadas foram nas blendas de PP compostas 5% e 10% de com Kraton G-1701 e de PP com 10% de Kraton G-1702, onde houve um incremento na temperatura de distorção térmica. Com relação à mistura de PP com 10 de Kraton G-1701, o valor da HDT desta mistura equipara-se à HDT do PP homopolímero.

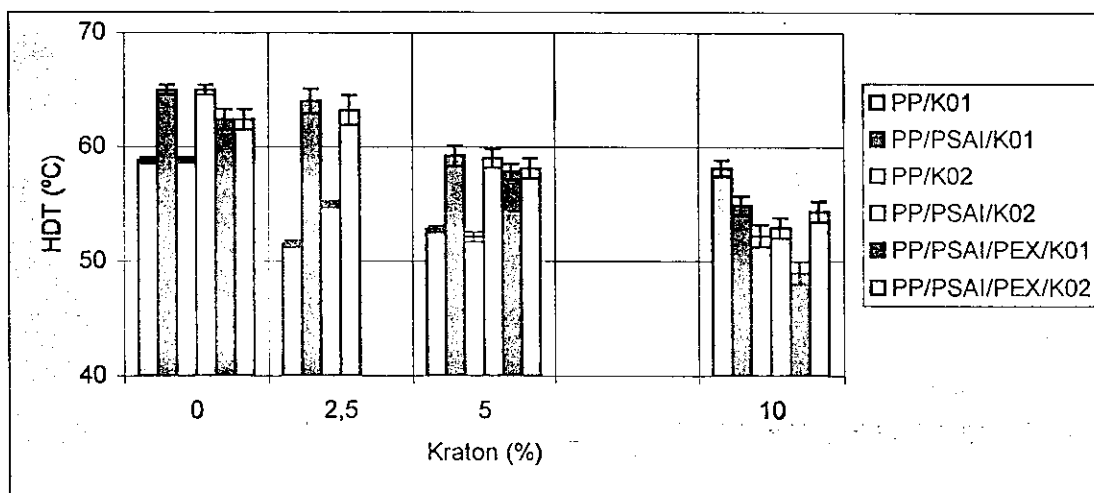


FIGURA 6.22 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 na temperatura de distorção térmica a 1,81 MPa das blendas de PP/PSAI

Blendas de PP/PSAI apresentaram HDT superiores à do polipropileno enquanto que as blendas ternárias (PP/PSAI/PEX) tem HDT superior à do polipropileno e inferior à das blendas binárias (PP/PSAI) – o

que já era esperado já que a HDT do PSAI (76,5°C) é superior à do PP (58,8°C) e à do PEX (49,9°C).

Exceções à parte, nos demais casos, a adição de Kraton diminui a HDT dos demais sistemas investigados.

As blendas de PP/SAI/Kraton G-1701 apresentam resultados ligeiramente superiores aos das blendas de composição equivalente, compatibilizadas por Kraton G-1702.

Por outro lado, as blendas ternárias de PP/PSAI/PEX apresentaram temperaturas de distorção térmica superiores quando compatibilizadas com o Kraton G-1702. Em ambos os casos, na faixa de 5% de Kraton, os valores da HDT destes sistemas ficaram muito próximos.

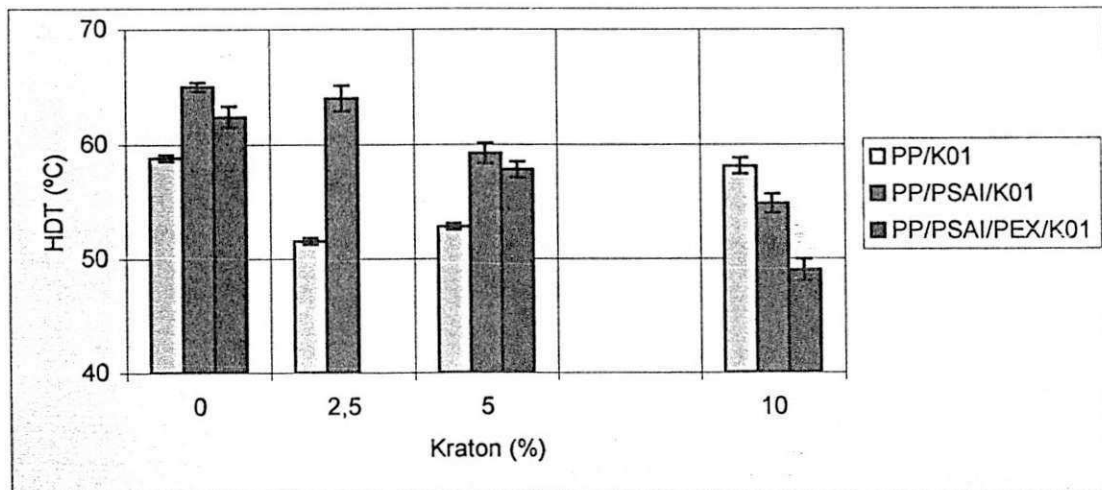


FIGURA 6.23 – Efeito da adição do Kraton G-1701 na temperatura de distorção térmica a 1,81 MPa das blendas de PP/PSAI

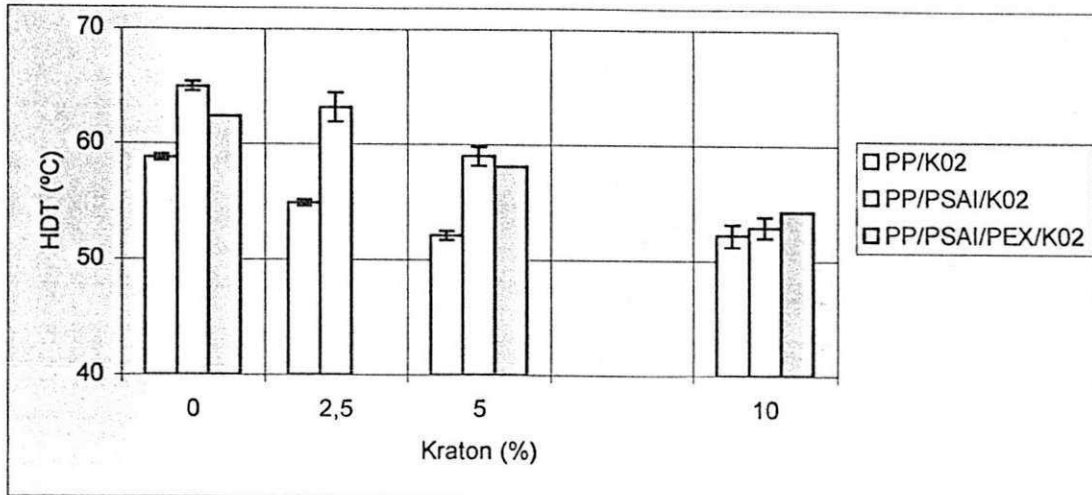


FIGURA 6.24 – Efeito da adição do Kraton G-1702 na temperatura de distorção térmica a 1,81 MPa das blendas de PP/PSAI

6.3.2. Índice de Fluidez

Os resultados dos ensaios de índices de fluidez estão ilustrados nas Figuras 6.25 a 6.27 e sumarizados no Quadro 6.1.

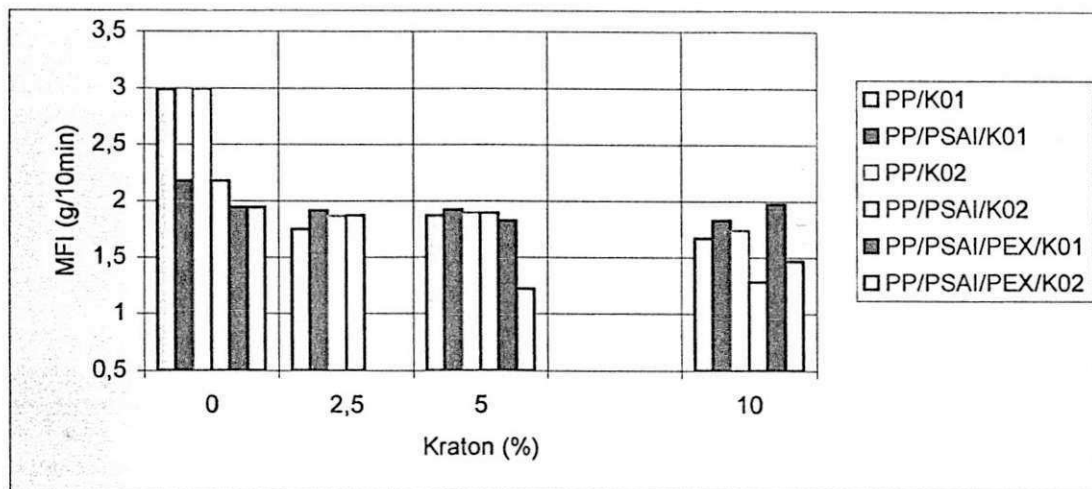


FIGURA 6.25 – Efeito da adição do Kraton G-1701 e G-1702 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI

Fica evidenciado que a adição de PSAI ao polipropileno diminui a fluidez do sistema. Este fenômeno já era esperado haja vista que o

poliestireno de alto impacto é mais viscoso que o polipropileno nas mesmas condições de temperaturas. Por outro lado, a adição de PEX, de maior fluidez que o polipropileno homopolímero e o poliestireno de alto impacto, ao ser adicionado à mistura de PP/PSAI, diminuiu ainda mais a fluidez deste sistema. Isto possivelmente pode ser interpretado em termos de uma maior interação interfacial apresentada pelas interfaces do sistema proporcionada pela inserção do PEX, que poderia atuar como um agente interfacial entre o polipropileno e o PSAI. Estas suposições parecem ser confirmadas pelo fato deste sistema ter apresentado um rebaixamento de 1°C na temperatura de fusão da amostra (valor pequeno e dentro da faixa de erro experimental do ensaio) e que a análise morfológica deste sistema evidencia que houve alteração na morfologia das partículas da segunda fase que se tornaram menores e mais esféricas.

A adição de Kraton, a baixos teores, de maneira geral, provocou uma redução mais significativa no índice de fluidez dos sistemas investigados. O aumento do teor de Kraton não levou a variações significativas nesta propriedade; porém, a tendência geral foi de uma redução no índice de fluidez dos sistemas com o aumento do teor de Kraton. Há pouca diferença entre o IF das misturas compatibilizadas com os dois tipos de kraton estudados.

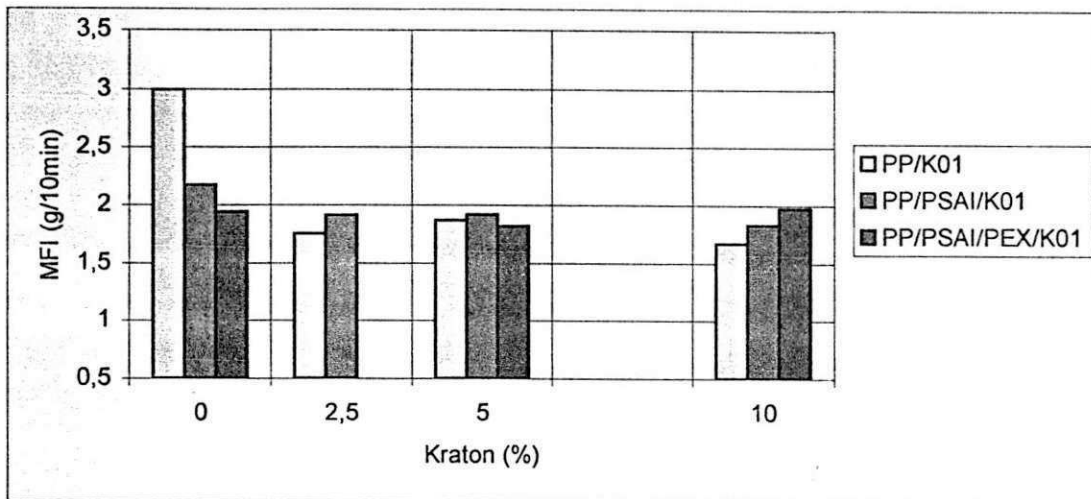


FIGURA 6.26 – Efeito da adição do Kraton G-1701 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI

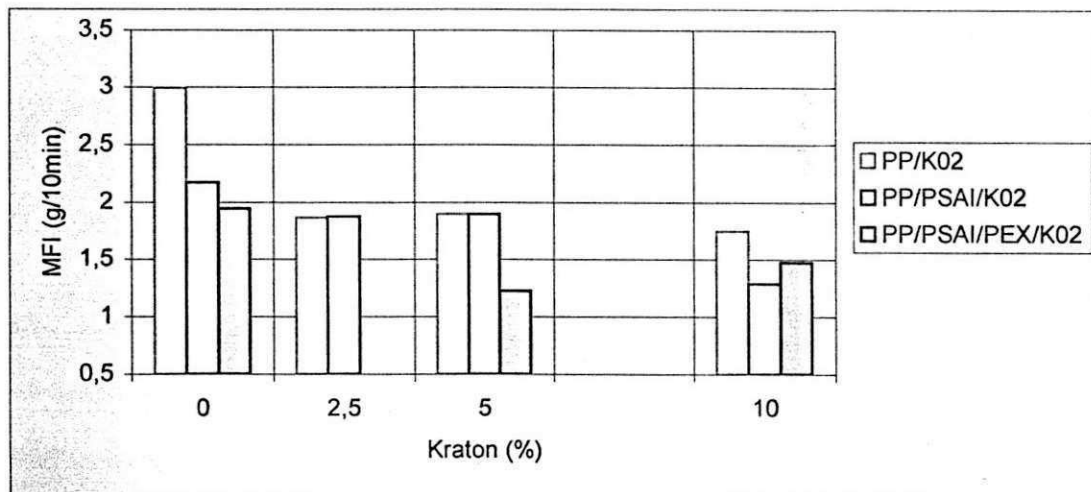


FIGURA 6.27 – Efeito da adição do Kraton G-1702 no índice de fluidez das blendas de PP/PSAI

6.4. Análise Térmica

6.4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O Quadro 6.1 e as Figuras 6.28 a 6.30 apresentam os resultados da temperatura de fusão cristalina das amostras.

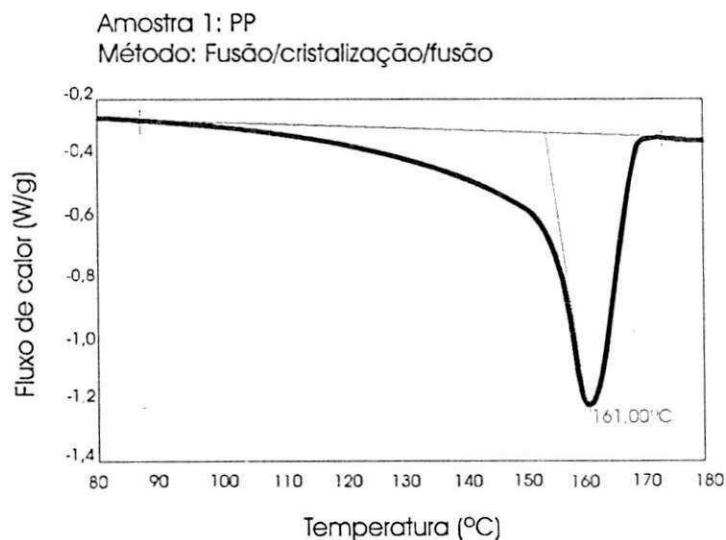


FIGURA 6.28 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 1 (PROLEN HY-6100)

Os resultados mostram que T_m praticamente não foi alterada pela adição de Kraton ou PSAl ao PP. Pequenas oscilações entre 161,0°C e 159,7°C foram observadas. Estas oscilações situam-se dentro do erro experimental do ensaio que é de $\pm 1^\circ\text{C}$ portanto, não se pode avaliar qualitativamente o grau de interação do agente interfacial nos respectivos sistemas, segundo o critério de T_m .

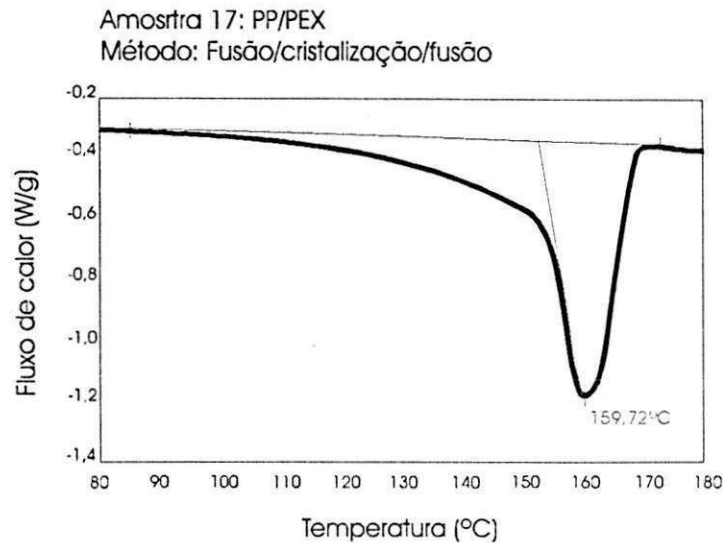


FIGURA 6.29 .– Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 17 (PP/PEX)

Observando as Figuras 6.29, 6.30 e 6.31, verifica-se que a faixa em que se dá o início e o fim da fusão cristalina da fase de polipropileno permanecem praticamente inalterada, evidenciando que a faixa de amolecimento do PP não sofreu grandes alterações.

As amostras compostas com PEX apresentam um segundo pico endotérmico (ver Figura 30) na ordem de 128°C, que pode ser evidência de uma segunda fase cristalina de polietileno contida nesse copolímero.

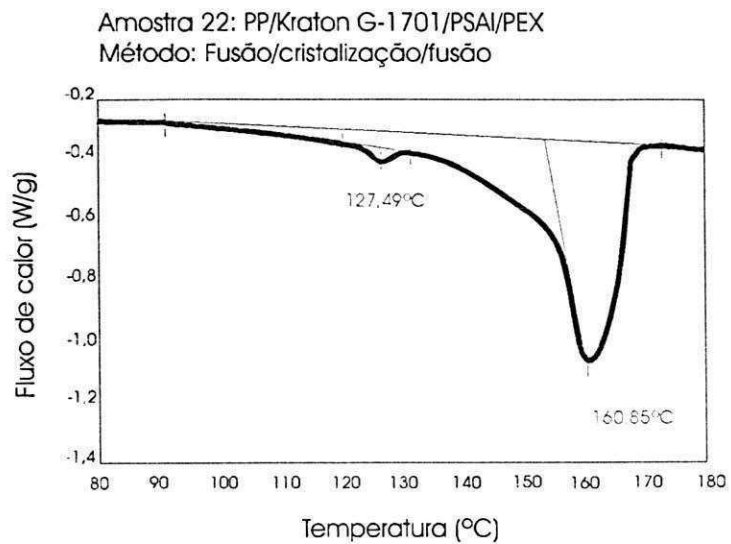


FIGURA 6.30 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 22 (PP/PSAI/PEX/KratonG-1702 a 10%)

O motivo para o surgimento de um “ombro” a 145,8°C no termograma da amostra 4 (Figura 6.31) composta de PP/Kraton G-1701 (97,5:2,5) não é claro.

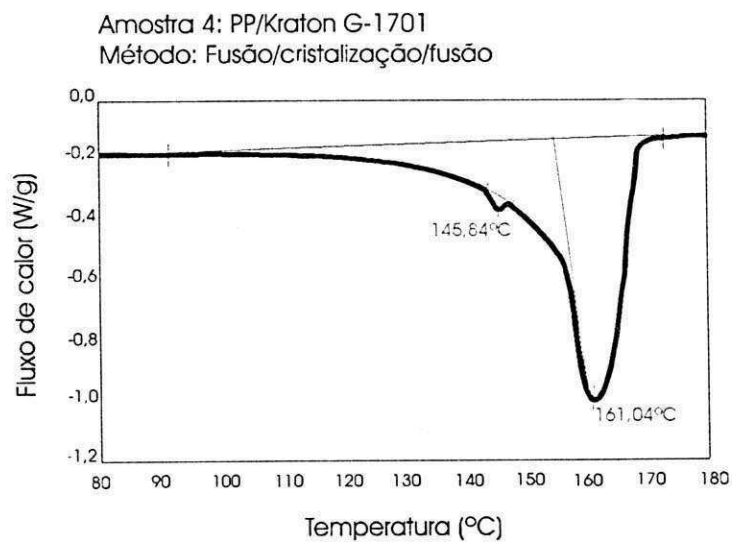


FIGURA 6.31 – Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra 4 (PP/Kraton G-1701 a :2,50%)

6.5. Análise Morfológica

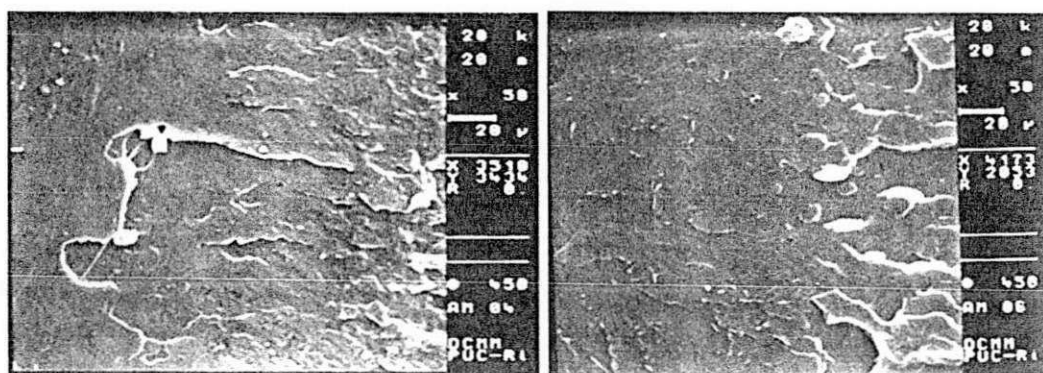
6.5.1. Microscopia eletrônica de varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura feitas nos corpos de prova de PP fraturado a frio (após banho em nitrogênio líquido) apresentam características de uma fratura frágil. Por outro lado, observa-se que a superfície de fratura do PSAI apresenta certas características dúcteis. Isto pode ser explicado pelo fato de que, apesar das amostras terem sido condicionadas a -196°C , estes corpos de prova tenham ganhado calor após a retirada do banho e o PP estaria com sua fase amorfa no estado vítreo, enquanto o PSAI não.

Para o PEX, a superfície de fratura apresenta topografia intermediária às superfícies de fratura do PP e do PSAI. Nas microscopias das superfícies de fratura desta amostra, observa-se a presença de uma segunda fase composta de micro domínios esféricos espalhados no material. A hipótese de que estes micro domínios se referem à fase de polietileno contida neste copolímero é reforçada pela presença de um pico endotérmico na faixa de 128°C existente no termograma desta amostra; que é característico da fusão do polietileno.

Com relação à adição de Kraton G-1701 às amostras de polipropileno, observa-se que a teores superiores a 2,5% ocorre uma separação da fase borrachosa de Kraton G-1701 e a mistura passa a ser mais heterogeneamente distribuída, apresentando maiores características

de deformação com o aumento do teor do Kraton G-1701 (Ver Figura 6.32).

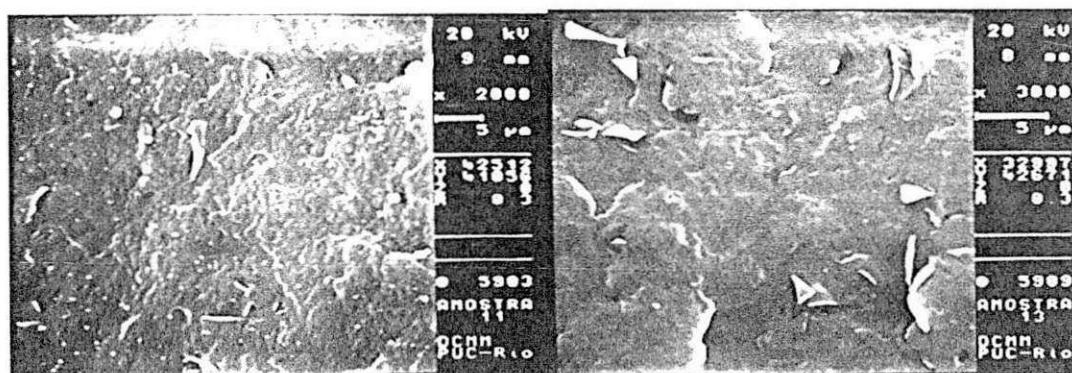


(A)

(B)

FIGURA 6.32 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/Kraton G-1701 a 2,5% (A) e a 10% (B)

No Geral, o aspecto das superfícies de fratura das misturas de PP com Kraton G-1702 são semelhantes aos sistemas de PP/Kraton G-1701 porém, as dispersões da fase borrachosa de Kraton foram observadas a teores de 2.5% de Kraton G-1702 e que, nesta faixa de composição, o sistema composto com Kraton G-1702 apresenta um aspecto mais frágil do que a mistura de PP/Kraton G-1701. A blenda de PP com 10% de Kraton G-1702 apresentou uma grande dispersão de poros (ver Figura 6.33).



(A)

(B)

FIGURA 6.33 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/Kraton G-1702 a 2,5% (A) e a 10% (B)

A morfologia geral da superfície de fratura da mistura PP/PSAI apresenta fissuras incipientes e partículas de uma segunda fase de vários tamanhos. Estas partículas são bem maiores que as observadas nas Figura 6.32 e 6.33 para as misturas de PP/Kraton G-1701 e G-1702.

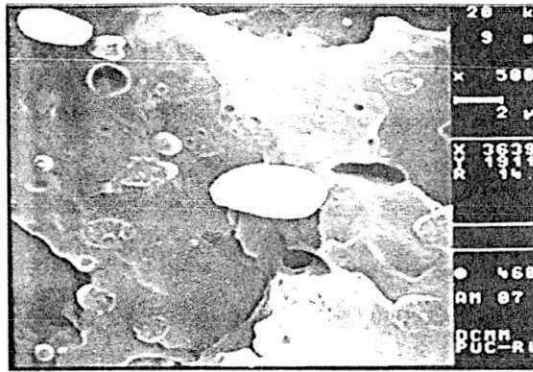
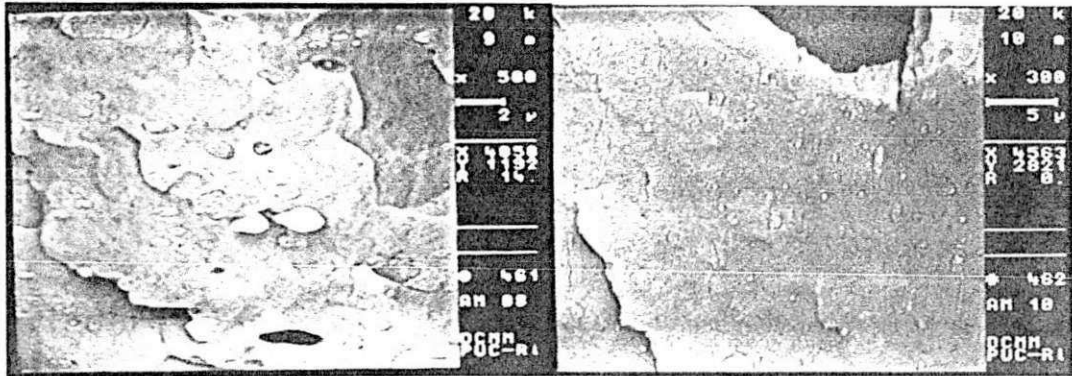


FIGURA 6.34 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI a 15 %

A adição de Kraton G-1701 à blenda PP/PSAI não alterou muito o aspecto da superfície de fratura. Observou-se a presença de uma fase adicional com partículas bastante pequenas e que, com o aumento do teor de Kraton, houve diminuição no tamanho das partículas presentes (ver Figura 6.34). Pressupõe-se que o Kraton tenha se revelado como um redutor da tensão interfacial entre esta possível fase dispersa de PSAI e a matriz de polipropileno.

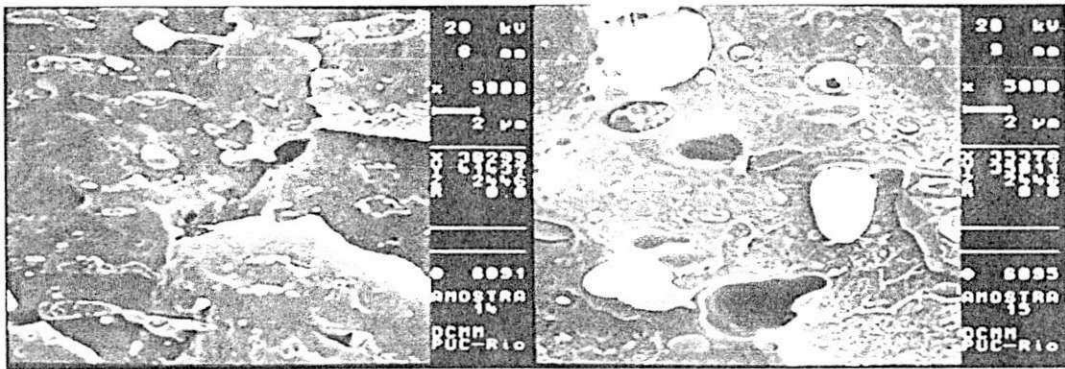


(A)

(B)

FIGURA 6.35 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/Kraton G-1701 a 2,5% (A) e a 10% (B)

Este comportamento de diminuição do tamanho das partículas dispersas com o incremento do teor de Kraton não foi observado nos sistemas PP/PSAI/Kraton G-1702 (ver Figura 6.36). Isto pode ser uma evidência de que o Kraton G-1701 seja um agente compatibilizante mais efetivo – o que foi evidenciado nos testes de impacto realizados a (-20°C).



(A)

(B)

FIGURA 6.36 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/Kraton G-1702 a 2,5% (A) e a 5% (B)

A blenda PP/PEX exhibe uma grande região de iniciação de

fratura e algumas estrias, indicando que a amostra exibe boa deformabilidade.

Já a adição de PSAI à blenda PP/PEX confere um aspecto bem menos rugoso e um maior número de partículas de segunda fase bem maior que os existentes na blenda PP/PEX.

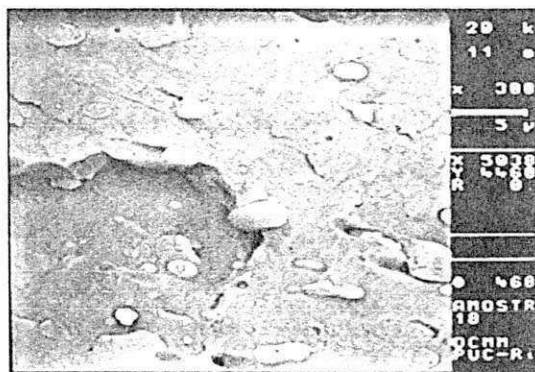


FIGURA 6.37 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/PEX

Por outro lado, as blendas de PP/PSAI/PEX/Kraton apresentam muitas partículas pequenas dispersas e marcas de deformação superiores aos sistemas PP/PSAI/Kraton.

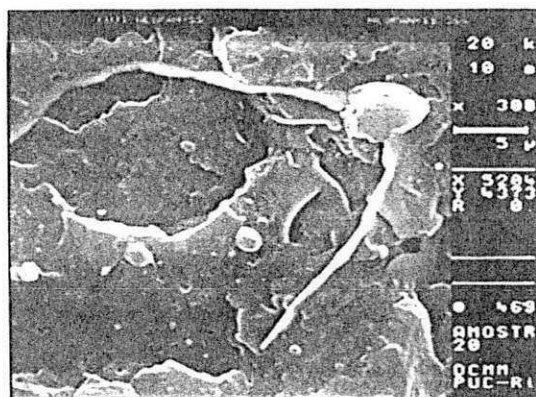


FIGURA 6.38 – Aspecto geral da microscopia da região de fratura da mistura de PP/PSAI/PEX/kraton G-1701 a 10%

7. CONCLUSÃO

A utilização de Kraton como compatibilizante em blendas de PP/PSAI é viável pois permite a manutenção das propriedades mecânicas da blenda enquanto que a resistência ao impacto pode ser significativamente aumentada.

Dentre os dois tipos de compatibilizantes utilizados, o que menos afetou a resistência mecânica das blendas foi o Kraton G-1701 e o que mais elevou a resistência ao impacto a 23° foi o Kraton G-1702.

O Kraton G-1701 conferiu melhores propriedades de impacto às blendas de PP/PSAI/PEX em todas as faixas de temperatura.

A -20°C, os efeitos da adição de ambos os tipos de Kraton sobre a R.I da blenda de PP/PSAI são equivalentes.

Não há nenhuma evidência de alargamento na faixa da temperatura de amolecimento do PP.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer um estudo, utilizando o poliestireno cristal em substituição ao poliestireno de alto impacto;

Repetir este trabalho, utilizando o polipropileno copolimerizado com eteno na forma de pó, aditivado apenas com estabilizantes, em substituição ao polipropileno homopolímero;

Utilizar outros tipos de compatibilizantes, a exemplo do copolímero PPgPS (VMX da Mitsubishi) ou um copolímero dibloco de estireno-propeno.

Estudar os sistemas PP/PSAI/Kraton com outras relações PP/PSAI a exemplo de: (80:20), (75: 25) e (70:30).

Estudar o sistema PEX (sem aditivação de polietileno)/PS cristal compatibilizado pelo copolímero PPgPS (VMX da Mitsubishi) ou um copolímero dibloco de estireno-propeno .

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCELRUD, L.C; TINOCO, A.R.G.; FICARA, M.L.G.. **Compatibilidade entre Resinas Hidrocarbônicas e Copolímeros EVA**. In.: I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos, 1, 1987. Rio de Janeiro. Anais do I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos. Rio de Janeiro, CEMPES, 1987, v.2, p. 754.
- AMINABHAVI, T.M.; PHAYDE, H.T.S.. **Macromolecular Transport of Alkanes Through Thermoplastic Miscible blends of Ethylene-Propylene Random Copolymer and Isotactic Polypropylene**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, 1335-1352 p., 1995.
- ARAÚJO, E.M.. **Aproveitamento de Resíduos de Borracha na Tenacificação de Poliestireno**. Dissertação de Mestrado em Eng. Química, Universidade Federal da Paraíba, C. Grande, PB, 3-18 p., 1995.
- BARBOSA, R.V. et al. **Efeito da Adição de Copolímeros Graftizados nas Propriedades Mecânicas e Reológicas de Poliestireno**. Ciência e Tecnologia, ano V, n.º 01, 37-40 p., jan/mar/1995.
- BOOR Jr., J.. **Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations**. New York, Ademic Press, 1979.
- BETTINI, S. H. Prado. **Estudo do Efeito da Radiação Gama Sobre as Propriedades de Blendas Baseadas em Polipropileno Isotático;**

- Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 141p., 1992.
- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. Londres, the Butterworth Group; 218-233 p., 1975.
- CHOUDHARY, V.; VARMA, H.S.; VARMA, I.K.. **Polyolefin Blends: Effect of EPDM Rubber on Crystallization, Morphology/EPDM Blends**. POLYMER, Vol. 32, n.14, 2534-2540 p., 1991.
- CLÁUDIO, J.L.M.. **Estudo de propriedades Mecânicas e da morfologia de Blendas Mecânicas Constituídas de Polipropileno Isotático (PPi) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 227p., 1986.
- CLÁUDIO, J.L.M.. **PP/PEBD Ganham novos Usos**. Revista Plástico Moderno, São Paulo, 20-24 p., dezembro de 1986a.
- COPPOLA, F.; GRECO, R.; RAGOSTA, G.. **Isotactic Polypropylene/EPDM Blends: Effect of Testing Temperature and Rubber Content on Fracture**. Journal of Materials Science, Vol.21, 1775-1785 p., 1996.
- CORAZZA FILHO, E.C.C.. **Poliestireno: O Material e Sua Transformação**. São Paulo, SP, Editora Plástico em Revista, 18-38 p., 1983.
- COSTA, M.A. SILVA . **Efeito Doador de Elétrons em Catalisadores Ziegler-Natta à Base de $TiCl_3$ Para a Polimerização de**

- Polipropileno.** Tese de Doutorado, UFRJ, IMA, Rio de Janeiro, 1995.
- CRUZ, Waldir B.B.. **Avaliação do Comportamento Reológico e do Grau de Compatibilidade da Blenda Policloreto de Vinila (PVC) - Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA).** Dissertação de Mestrado em Eng. Química, Universidade Federal da Paraíba, C. Grande, PB, 92 p., 1995.
- De MEUSE, Mark T.. **High Temperature Polymer Blends: An Overview of the Literature.** Polymer for Advanced Technologies, volume 6, 76-82 p., junho de 1995.
- DEANIN, R.D.; SANSONE, M.F.. **Polyblends of Polyethylenes and Polypropylene: compatibility and practical properties,** Polymer Preprints, Vol 19, 211-215 p., 1978.
- DOBOWSKI, Z.. **Polymer Blends Processing, Morphology and Properties,** New York, Plenum press, 1984.
- FERNANDEZ, M.L; HIGGINS, J.S.; TOMLINS, P.E.. **Comparison Between Morphology and Relaxation Processes in Partially Polymer Blends.** The International Journal for the Science and Technology of Polymers, v.30, n.1, January, 1989.
- FISA, B.; FAVIS, B.D.; BOURGEOIS, S.. **Injection Molding of Polypropylene/Polycarbonate Blends.** Polymer Eng. Sci., Vol 30, 1027 p., (1990).
- GONSALVES, H.J.; LITEWSKI, R.M.. **Poliestireno: Perspectivas**

- Tecnológicas.** In: II Seminário Técnico sobre Polímeros, 2, 1982, Camaçari, BA, Anais do II Seminário Técnico sobre Polímeros. Grupo Termoplástico do Complexo Petroquímico de Camaçari/Petrobrás, 1-59 p., 1982.
- HAGE Jr., Elias. **Compósitos e Blendas Poliméricas.** Campinas, Instituto Latino Americano de Tecnologia/IBM Brasil, 203 p., 1989.
- HAGE Jr., Elias. **Um Novo Conceito de Mistura.** São Paulo, Revista Plástico Moderno, 13(135):32-36, novembro de 1993.
- HO., R. M.; SU, A. C.; WU, C. H.. **Functionalization of Polypropylene Via Melt Mixing.** POLYMER, Vol. 34, n.15, 3264-3269 p., 1993.
- HUANG, M.C.T.; WEI-BERK, C.H.; DONE, D.. **Reological Characterization of PP/PS Alloy.** ANTEC, 700-705 p., 1993.
- JAWATARI, C.; SHIMOGIRI, A.; MATSUO, M. - **Morphological Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene - Polypropylene Blend Films Produced by Gelation/Cristalization From Solutions.** Macromolecules, 20(5), 1033-1041p., 1987.
- KESKKULA, H; PAUL, D.R.. **Rubber Toughening of thermoplastic Polymers.** In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2, 1993. São Paulo. Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, vol. 1, 494-498 p., 1993.
- KOZLOWSKI, M.. **Structure and Mechanical Properties of Heterogeneous Polymer Blends.** Journal of Applied Polymer Science,

vol. 55, 1315-1383 p., 1995.

LEMSTRA, P.J.; KLEINTJENS, L.A.. **Integration of Fundamental Polymer Science and Thecnology**. London, Elsevier Applied Science, 43-52 p., 1991.

MANGARAJAV, D.; PFAU, J.P.; MARKHAM, R.L.. **Identification of Major Developments in Polymer Blends/Alloys; Models for Predicting polymer/polymer miscibility**. Ohio, E.U.A., Battelle, 1986.

MANO, B.E.. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda., 1991.

MANSON, J.A.; SPERLING, L.H.. **Polymer Blends na composites**. New York, Plenum Press, 1976.

MELO, T.J.A.; CARVALHO, L.H.; BRITO, K.G.Q.. **Effects of Mixing conditions, composition and Compatibilizing Agent on Mechanical Properties of PP/HIPS Blends**. VII International Macromolecular Colloquium, Rio de janeiro, 1996.

MODIC, M. J.. **Compatibilization of Polyamide/Polyolefin blends With Functionalized Block Copolymers**. ANTEC, 205-210 p., 1993.

MORAIS, P.R.L.; SPIETH, E.; CARVALHO, L.H.. **Kraton como compatibilizantes em blenda PP/PSAI**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 4, 1997, Salvador. Anais do IV Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, ABPol, 77-78 p.,1997.

MULHAUPT, R. ; DUSCHEK, T.; RIEGER, B.. **Funcional Polypropylene**

- Blend Compatibilizers.** Makromol. Chem., Macromol. Symp. 48/49, 317-332 p., 1991.
- OKAMOTO K.T. et al.. **A Synergistic Impact Modifier Combination for Polypropylene/Polystyrene Alloys.** ANTEC, 2103-2106 p., 1993.
- OLABISI, O.; ROBERSON, L.M.. **Polymer-Polymer Miscibility.** New York, Academic Press Inc. Ltda., 358p., 1979.
- PAUL, D. R.; NEWMAN, S.. **Polymer Blends.** New York, Academic Press, Vol. 1, 1978.
- POLIBRASIL S.A: Informações Técnicas. **Estrutura Química e Desempenho do Polipropileno Polibrasil.** Polibrasil S.A., ERBAT, PB-06/CS-1288, São Paulo, 1989.
- RABELLO, M.S.. **Estrutura Supermolecular de Polímeros.** DEQ, UFPB, circulação interna, C. Grande, PB, 1989.
- ROCHA, S.M.. **Mezclas Binárias de Polimeros; consideraciones generales.** Revista Plástico Moderno, n.440, 149-157 p., febrero 1993.
- RUDIN, A.. **The Elements of Polymer Science and Engineering.** New York, Academic Press, 149-157 p., 1982.
- RUDOLPH, H.. **Polymer blends; current state of progress and future developments from an industrial veewpoint,** Bayer A.G., Germany, 1988.
- SAWATARI, C.; SATOH, S.; MATSUO, M.. **Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends**

- films Produced by Gelation/ Crystallization from Solution.** Polymer; Vol.31, 1456-1463 p.; 1990.
- SHELL QUÍMICA S.A.. Kraton: A Mais Avançada Tecnologia Shell em Borracha Termoplástica Para Modificação de polímeros.** São Paulo, Shell Química S.A., 31 p., 1989.
- SILVA, A. L. N.; COUTINHO, F. M. B.. Misturas Poliméricas a base de DM/PP.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 11, 1994, São Paulo, Anais do 11º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais. São Paulo, 1039–1042 p., 1994.
- SRINIVASAN, K.R.; GUPTA, A.K.. Mechanical Properties and Morphology of PP/SEBS/PC Blends.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 53, 1-17 p., 1994.
- SOUZA, R.L.D.. Propriedades Físicas e reológicas de Blendas Constituídas de Polipropileno e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular.** Dissertação de Mestrado em Eng. de Materiais. São Carlos, UFSCar, 110p., 1993.
- TEYSSIÉ, Ph.. Polymer Blends: from molecular structure through morphology to controlled bulk properties,** Macromol. Chem., Macromol. Symp., 22, 83-94 p., 1988.
- UTRACKI, L.A.. The Present and Future Prospects of Polymer Blend Technology.** International Polymer Science and Technology, vol.18, n.6, 38-49 p., 1991.

VALENZA, A.; ANCIERNO, D.. Ternary Blends of Nylon 12 / Polypropylene / Modified Polypropylene: Influence of Functional Groups of the Modified Polypropylene. Eur. Polymer journal, Vol. 30, n. 10, 1121–1126 p., 1994.

WILLIS, J.M; CALDAS, V.; FAVIS, B.D.. Processing Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin Polyamide Blends: The Emulsifying Effect of an Ionomer Compatibilizer as a Function of Blend Composition and Viscosity Ratio. Journal of Materials Science, Vol.26, Número 17, 4742-4750 p., 1992.