Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

BLENDAS DE POLIPROPILENO SINDIOTÁTICO COM EPDM: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DA HISTÓRIA TÉRMICA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Tese de Doutorado

Aluna: Lilian Satomi Hanamoto Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

> Campinas Setembro / 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Hanamoto, Lilian Satomi.
Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas / Lilian Satomi Hanamoto. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.
Orientadora: Maria Isabel Felisberti.
Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. sPP. 2. EPDM. 3. Morfologia de polímeros.
4. Estrutura de cristal. I. Felisberti, Maria Isabel.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Syndiotactic polypropylene/ EPDM blends: influence of processing and of thermal history in the physical and mechanical properties.

Palavras-chaves em inglês: sPP, EPDM, Polymer Morphology, Crystal structure

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Físico- Química

Banca examinadora: Maria Isabel Felisberti, Clara Ismérica Damiani Bica, Yoshio Kawano, Marcelo Ganzarolli de Oliveira, Inez Valéria Pagotto Yoshida, Francisco Benedito Teixeira Pessine, Marco-Aurélio de Paoli

Data de defesa: 12/09/2005

"...os dignos de admiração, da sorte só receberam a ocasião. Sem a ocasião, o valor deles seria perdido. Sem tal valor, a ocasião teria sido em vão."

Nicolau Maquiavel

À minha família...pelo que sou, fui e serei.

À Bel...que abriu as portas e ensinou o caminho.

Aos polímeros...que tornam o Mundo mais interessante.

AGRADECIMENTOS

À Bel, pela excelente orientação, cujas perguntas e respostas elevaram a qualidade do trabalho.

Ao Marcelo, meu marido, pelo grande apoio e pela enorme paciência.

À Luciana, minha irmã, pelo meu primeiro contato com a pesquisa.

À FAPESP, pelo apoio financeiro, que possibilitou a minha dedicação exclusiva ao doutorado.

As profas. Carminha e Valéria e também aos colegas dos laboratórios I-102 e I-103, pela boa convivência diária.

Às minhas colegas das repúblicas em que morei, que facilitaram muito a minha estadia em Campinas, além da convivência agradável: Ana Lu, Solange, Lu Mansur, Lu Brisque, Lu Jardim, Lu Porfíria, Carla, Adriana Momma, Ana Carolina, Hiromi, Valéria, Ceci, Tatê, Caroline, Natália, Roberta, Adriana Lourenço e Emerson.

As minhas colegas do futsal da Unicamp, que sem elas não haveriam os jogos e sem os jogos o dia-a-dia seria menos interessante. Destas, eu não vou citar nomes porque não caberiam todos aqui.

Ao Antonio, Clodoaldo, Renato, Ciça, Adair, Manuela, Lucila, Macê e Silvana pela troca de experiência em conversas informais e agradáveis, que aumentaram o meu conhecimento sobre o universo dos polímeros.

Ao Emerson e a Juliana, pela ajuda no final deste trabalho: ...uma "mãozinha" vai bem...duas é sempre melhor.

Às técnicas que tornaram possível as análises contidas neste trabalho: Diva, Sônia, Cássia, Raquel, Simone, Fabiana e Daniel.

Ao pessoal da biblioteca do IQ, pelos auxílios prestados com muita gentileza.

Ao pessoal da CPG pela atenção e gentileza nos momentos burocráticos.

Ao pessoal da oficina mecânica, eletrônica, informática, vidraria, e manutenção por resolver os nossos problemas e possibilitar o andamento deste trabalho.

À profa. Íris e ao Thomas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas análises de SAXS e WAXS.

À todas as pessoas que contribuíram para a realização desta tese e que, por lapso de memória, eu tenha omitido.

CURRÍCULO

Lilian Satomi Hanamoto

• Brasileira, casada, data de nascimento: 07/Set/1973

Formação

- Doutorado em Ciências (UNICAMP, 2005)
- Mestrado em Físico –Química (UNICAMP, 2000)
- Licenciatura em Química (UNICAMP, 1999)
- Bacharelado em Química (UNICAMP, 1998)

Atividades Acadêmicas

- Iniciação Científica em Química Analítica (UNICAMP, 1997)
- Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência (UNICAMP, 2003)

Cursos

- Extrusão de poliolefinas: Degradação e Tempo de Residência (ABPol, 2003)
- Introdução à Técnica de Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos" (LNLS, 2002)
- Fundamentos da Análise Térmica (CBRATEC, 2002)
- Polímeros: Propriedades Físicas e Mecânicas (CBCiMat, 2002)
- Reologia Aplicada à Extrusão de Polímeros (ABPol, 2001)
- Fundamentos da Análise Térmica (CBRATEC, 2000)
- Recuperação de Reciclagem de Materiais (Materiais & Mercosul, 1998)
- Biomateriais (Materiais & Mercosul, 1998)

Publicações em Anais de Congressos

- Hanamoto, LS e Raimundo Jr., IM "Determinação de Sulfeto em Águas Residuárias por Análise em Fluxo Monossegmentado", IX ENQA (1997)
- Hanamoto, LS e Raimundo Jr., IM "Determinação Espectrofotométrica de Sulfeto por Análise em Fluxo Monossegmentado", V Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp (1997)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Cristalização de Polietileno de Baixa Densidade Linear: Fracionamento em Solução por Cristalização Isotérmica", V CBPol (1999)

- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Estudo da Cinética de Cristalização Não-Isotérmica de PELBD por DSC", II CBRATEC (2000)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas", XIV CBECiMat (2000)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Cristalização Isotérmica e Não-Isotérmica do Polipropileno Sindiotático", III CBRATEC (2002)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Estudo da Influência da Taxa de Resfriamento na Cristalização do SPP", XV CBECiMat (2002)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Blendas de Polipropileno Sindiotático com EPDM", VII CBPol (2003)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Comportamento de Cristalização e Fusão de Polipropileno Sindiotático em Blendas com EPDM", IV CBRATEC (2004)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Influence of the Extrusion on The Physical and Mechanical Properties of Blends of the Syndiotactic Polypropylene With EPDM", IX SLAP (2004)
- Hanamoto, LS e Felisberti, MI "Morphology in sPP/EPDM blends Induced by Extrusion", PPS Americas Regional Meeting (2004)

Publicações em Revistas

- De Arruda, ACS; Mousinho, AP; Mansano, RD; Ruas, R; Hanamoto, LS; Felisberti, MI. "The Influence of Thermal Annealing in Polymers Employed in Microelectronics", *Molecular Crystals na Liquids Crystals* (2002) 374: 397-402
- Quental, AC; Hanamoto, LS; Felisbesti, MI. "Caracterização de Polietilenos de Baixa Densidade 1. Determinação do Teor de Ramificação por Métodos Espectroscópicos"; *Polimeros: Ciência e Tecnologia* (2005) 15(4), 274-280
- Quental, AC; Hanamoto, LS; Felisbesti, MI. "Caracterização de Polietilenos de Baixa Densidade 2. Fracionamento por Cristalização Isotérmica a partir do Estado Fundido"; *Polimeros: Ciência e Tecnologia* (2005) 15(4), 281-288

RESUMO

O polipropileno sindiotático, sPP, com 30 % de pêntades racêmicas é formado pela mistura de diferentes polimorfos cristalinos, cuja formação preferencial depende da história termo-mecânica. A estrutura cristalina deste sPP é passível de recristalização em condições de aquecimento, podendo resultar em uma forma cristalina termodinamicamente mais estável e regular. Os polimorfos cristalinos diferem não só pela densidade de empacotamento, mas também pela espessura de lamelas. A inserção de defeitos no retículo cristalino é cineticamente desfavorável, mas sua formação é favorecida a baixas temperaturas de cristalização isotérmica. Blendas de sPP com até 50 % em massa de EPDM, preparadas por mistura mecânica no estado fundido, são semicristalinas e imiscíveis, porém, compatíveis, exibindo morfologia de fase EPDM dispersa na matriz de sPP. A fase dispersa de EPDM atua como agente de tenacificação na matriz de sPP. Estas blendas constituem sistemas complexos, cujas propriedades físicas e mecânicas dependem da morfologia da blenda e da estrutura cristalina. As condições de mistura dos polímeros determinam o tamanho de domínios de EPDM e sua distribuição, assim como as características da fase cristalina do sPP. Assim, blendas obtidas em extrusora dupla-rosca apresentam dispersão mais uniforme da fase de EPDM na matriz de sPP comparativamente às blendas obtidas em extrusora mono-rosca. A moldagem por injeção favorece a formação da fase mesomórfica metaestável transplanar do sPP, a qual sofre a recristalização para formas cristalinas mais estáveis com o aumento da temperatura. O recozimento a 70 °C não altera a morfologia da blenda, mas induz alterações na fase cristalina, resultantes de mudanças conformacionais trans-planar para hélice das cadeias de sPP, sendo esta a causa mais provável da diminuição de tenacidade do material. O recozimento a 105 °C induz tanto mudanças na fase cristalina, como na morfologia da blenda, e causa um aumento acentuado no alongamento máximo, principalmente para as blendas contendo 20 e 30 % em massa de EPDM, sem que ocorra uma mudança na resistência ao impacto. É Importante salientar que o grau de cristalinidade não é afetado pela história termo-mecânica do sPP e de suas blendas com o EPDM e também que as propriedades macroscópicas destes materiais guardam uma estreita relação com as características da fase cristalina do sPP.

ABSTRACT

The sPP containing 30 % of racemic pentads is a semicrystalline polymer presenting different crystalline polymorphs which depend on the thermo-mechanical history. Under heating sPP can recrystallize in a more perfect and thermodynamically stable form. The polymorphs differ in the density and also in the lamella thickness. The insertion of defects in the crystalline phase is not kinetically favorable, but it can happen under isothermal crystallization at low temperatures. Blends of sPP containing up to 50 wt % of EPDM prepared by melting mixture are immiscible, semicrystalline and compatible, presenting morphology of EPDM disperse phase in the sPP matrix. EPDM acts as toughness agent for sPP. The physical and mechanical properties of sPP/EPDM blends depend on the morphology of blends and on the crystalline characteristics of sPP. The conditions of mixing have an important influence on the blends morphology and also on the crystalline phase of sPP. Blends processed in a twin screw extruder show a better EPDM dispersion than blends prepared in a single screw extruder. The injection molding induces the formation of the metastable trans-planar mesomorphic phase of sPP, which can recrystallize in a more stable crystalline form under heating. The presence of chains with trans-planar conformation improves the toughness of sPP compared with the sPP containing chains with helix conformation. Annealing at 70 °C has no influence on the blends morphology, but it induces conformational changes of chains from trans-planar to helix and this can be the cause of the increase in the toughness of the blends. The annealing at 105 °C induces changes on morphology of the blends and on the sPP crystalline phase, wich are accompanied by a significant improvement of the elongation at break mainly for blends containing 20 and 30 wt % of EPDM. It is important to note that the crystalline degree of sPP and of its blends is independent of the thermo-mechanical history and the macroscopic properties of these materials are strongly related to the features of the sPP crystalline phase.

INTRODUÇÃO A TESE

Os polipropilenos (PP) são produzidos pela polimerização do propeno, distinguindo-se, segundo a estereoquímica, em três tipos: o polipropileno isotático (iPP), o sindiotático (sPP) e o atático (aPP) ⁽¹⁾.

Até o início da década de 90, os estudos de sPP foram basicamente sobre a sua morfologia e estrutura cristalina, pois tanto o iPP, quanto o sPP, são sistemas ideais para o estudo conformacional das poliolefinas semicristalinas e seus empacotamentos cristalográficos ⁽²⁾. O sPP apresenta diferentes estruturas cristalinas, dependendo da temperatura de cristalização, do tratamento térmico e mecânico, da massa molar, da estereo-regularidade e do grau de sindiotaticidade. A estrutura cristalina é caracterizada por diferentes tipos e frações de defeitos no empacotamento cristalino que diferem entre si pela estabilidade térmica e pela cinética de sua formação ⁽³⁾.

A partir dos anos 90, com o advento dos catalisadores metalocênicos, tornou-se possível a produção do sPP em escala industrial. Entretanto, ainda há poucos estudos científicos sobre as relações entre o processamento a partir do estado fundido e as propriedades físicas e mecânicas do sPP e de suas blendas.

O processamento das blendas é responsável pela história térmica e mecânica do material final. As condições de processamento tem uma maior influência na morfologia de blendas imiscíveis. Em blendas imiscíveis, para as quais as interações entre os componentes são fracas, as características reológicas como a viscosidade dos componentes, o tipo de fluxo induzido pelo misturador e o tipo de técnica de mistura dos componentes são os fatores mais importantes na determinação da morfologia da blenda ⁽⁴⁾.

Uma importante classe de blendas poliméricas comerciais é a mistura de iPP e EPDM. Os terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) são elastômeros típicos. A borracha de EPDM, bem como os seus compósitos e blendas, possui alta resistência à intempéries devido à sua natureza de hidrocarboneto e à sua cadeia quase saturada. As insaturações são introduzidas pela copolimerização de uma quantidade pequena de dieno com etileno e propileno ^(5,6). O EPDM é utilizado como agente de tenacificação a baixas temperaturas. Entretanto, não há na literatura estudos sobre blendas de sPP e

EPDM, com enfoque na influência da história termo-mecânica sobre a morfologia cristalina e de mistura, apesar do seu potencial de aplicação.

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é contribuir no preenchimento desta lacuna, através do estudo da influência da história termo-mecânica nas propriedades do sPP e da blenda de sPP/EPDM, bem como a influência do elastômero na cristalização e nas formas cristalinas do sPP.

Dentro deste contexto, este trabalho aborda dois aspectos principais: a morfologia das blendas de sPP/EPDM e a estrutura cristalina de sPP. Por isso, esta tese é constituída por 4 capítulos e a conclusão final da tese, visando distribuir de maneira clara e ordenada os diferentes tópicos.

O capítulo 1 justifica a relevância do estudo sobre o sPP e de suas blendas com EPDM e apresenta a descrição dos materiais utilizados neste trabalho.

O capítulo 2 aborda a importância das blendas poliméricas e a influência do processamento a partir do estado fundido nas propriedades físicas e mecânicas de sPP e das blendas de sPP/EPDM.

O capítulo 3 descreve as características da estrutura cristalina, bem como o comportamento polimórfico do sPP, e aborda a influência da história térmica na formação da fase cristalina.

O capítulo 4 aborda a influência do tratamento térmico, após o processamento, na estrutura cristalina e na morfologia do sPP e nas blendas de sPP/EPDM.

Referências

- Sperling LH; Introduction to Physical Polymer Science, first editon, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1986.
- 2. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ. Polymer 1996, <u>37(22)</u>, 4979-4992.
- Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, <u>C95(1)</u>, 117-154.
- 4. Koning C, Duin M, Van. Pagnoulle C. Prog. Polym. Sci. 1998, 23, 707.
- Mark MF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 1988, second edition, vol 6, John Wiley & Sons Publisher, USA, p 522.
- 6. De SK, Bhowick AK. *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, first edition, Ellis Horwood Ltd., England, p. 130, 1990.

ÍNDICE

CAPITULO 1. MATERIAIS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
Polipropilenos	1
Blendas de sPP	7
Blenda de sPP/EPDM	9
Terpolímero de etileno-propileno-dieno	10
1.2. PARTE EXPERIMENTAL	11
MATERIAIS	11
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	11
Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (RMN de ¹³ C)	11
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	12
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	12
Preparação de filmes para análises de DMA, SAXS e WAXS	12
Análise Dinâmico - Mecânica (DMA)	12
Espalhamento de Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)	13
1.3. RESULTADOS	13
Taticidade	13
Análise Térmica	17
Espalhamento de Raios-X	19
1.4. BIBLIOGRAFIA	20
CAPITULO 2. BLENDAS DE SPP/EPDM	25
2.1. INTRODUÇÃO	25
Moldagem por Injeção	29
2.2. PARTE EXPERIMENTAL	31
MATERIAIS	31
Preparação das blendas	31
Preparação das amostras para análises	34

Pós mistura por extrusão	35
Pós moldagem por injeção	36
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	
Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	36
Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	36
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
Ensaios Mecânicos	37
Cristalização Não-Isotérmica por DSC	37
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
Blendas processadas por extrusão	37
Morfologia da Blenda	37
Análise Térmica	44
Blendas Moldadas por Injeção	51
Propriedades Mecânicas	51
Morfologia da Blenda	57
Análise Térmica	67
Cristalização Não-Isotérmica	
Aplicação do Modelo de Ozawa para o tratamento de dados	84
2.4. CONCLUSÃO	88
2.5. BIBLIOGRAFIA	88
CAPITULO 3. ESTRUTURA CRISTALINA	91
3.1. INTRODUÇÃO	91
Polimorfismo do iPP	93
Polimorfismo do sPP	
Morfologia cristalina do polipropileno	105
Morfologia cristalina de blendas	108
Cristalização secundária e recristalização	109
Cristalização Orientada	110
Espalhamento de Raios-X	111
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	113

MATERIAIS	113
Análise da fase cristalina do sPP por DSC	113
Cristalização Isotérmica	113
Cristalização não-isotérmica e recristalização	114
Preparação das amostras e tratamento térmico	114
Cristalização não-isotermica	114
Cristalização isotérmica	114
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	115
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	115
Análise Dinâmico- Mecânica (DMA)	115
Espalhamento de Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)	115
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
Análise da fase cristalina do sPP por DSC	116
Comportamento de fusão	116
Cinética de cristalização	120
Recristalização	125
Forma Cristalina de filmes de sPP	129
Múltiplos picos de fusão	130
Grau de cristalinidade	133
<u>Célula unitária</u>	135
Espessura da lamela cristalina	137
Transição Vítrea	140
3.4. CONCLUSÃO	143
3.5. BIBLIOGRAFIA	144
CAPÍTULO 4 – PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO	149
4.1. INTRODUÇÃO	149
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	150
MATERIAIS	150
Tratamento térmico dos corpos de prova	150
Preparação das amostras para análises a partir do corpo de prova para tração	150

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	151
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	
Análise Dinâmico- Mecânica (DMA)	
Ensaio Mecânico de Tração	
Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)	151
Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
Blendas de sPP/EPDM	
Fase Cristalina	153
Propriedades Mecânicas	
Fase Amorfa	
Morfologia	
Polipropileno Sindiotático	172
4.4. CONCLUSÃO	175
4.5. BIBLIOGRAFIA	175
CONCLUSÃO DA TESE	

1.1. INTRODUÇÃO

Polipropilenos

Os polipropilenos são produzidos pela polimerização do propeno, apresentando grupo lateral metila ao longo da cadeia polimérica. A estereoquímica é uma das características mais importantes dos polipropilenos e a partir dela distinguem-se três tipos de configurações: o polipropileno isotático (iPP), o sindiotático (sPP) e o atático (aPP). A Figura 1.1 mostra o modelo de Fischer-Hirshfelder dos três tipos de polipropilenos. O iPP possui todos os grupos laterais metila em sucessivos carbonos pseudoquirais com a mesma configuração. O sPP possui os centros pseudoquirais alternados na configuração de uma unidade repetitiva para a outra. O aPP não possui nenhuma ordem em particular ⁽¹⁾.



Figura 1.1. Projeção de Fischer-Hirshfelder dos polipropilenos isotático, sindiotático e atático ⁽¹⁾.

Os estereoisômeros (Figura 1.1) apresentam diferenças no comportamento físico e mecânico. As estruturas isotática e sindiotática são cristalizáveis devido à sua regularidade ao longo da cadeia. Porém, diferem uma da outra com relação às células unitárias e temperaturas de fusão. O aPP, por outro lado, é amorfo⁽¹⁾.

O polipropileno surgiu inicialmente na Itália em 1954 com a descoberta da polimerização estéreo-específica com os catalisadores Ziegler-Natta. Os primeiros

polipropilenos caracterizavam-se por uma combinação de estruturas isotática (iPP), sindiotática (sPP), atática (aPP) e estéreo-blocos. Entretanto, o engenheiro químico Giulio Natta ⁽²⁾ explorou intensamente esse material, o que fez surgir, logo após um ano, o primeiro polipropileno isotático e, em 1960, o primeiro polipropileno sindiotático. O polipropileno isotático foi recebido com muita atenção desde a sua primeira comercialização em 1958, já o polipropileno sindiotático não teve a mesma sorte devido às dificuldades na sua produção, como, por exemplo, a baixa temperatura de síntese de – 78 °C, e ao baixo grau de estereorregularidade ⁽²⁻⁶⁾.

Historicamente, a forma sindiotática do polipropileno sempre recebeu menos atenção dos setores produtivos e acadêmico que a forma isotática (iPP). Isto porque o polipropileno sindiotático (sPP) tornou-se um produto comercial somente a partir de 1998, consequência do advento dos catalisadores metalocênicos, que surgiram em 1988 ^(3,4,6-8) e causou um aumento considerável no número de patentes com sPP na década de 90, como mostra a Figura 1.2. Até então, a produção de lotes experimentais, com objetivo de exploração comercial, foram realizadas pela Fina Oil e Chemical Company nos Estados Unidos, que é uma subsidiária da Petrofine da Bélgica, e pela Mitsui Toatsu no Japão.



Figura 1.2. Evolução das patentes envolvendo sPP. Número de total patentes com sPP e número de patentes de blendas de sPP por década. Levantamento realizado no *Chemical Abstracts*.

Em 1993, a Fina fez o primeiro teste de produção comercial ⁽⁹⁾. Assim, com os novos catalisadores metalocênicos e o desenvolvimento de processos de fabricação,

2

tornou-se recentemente possível produzir quantidades comerciais da forma altamente sindiotática do polipropileno (sPP). Entretanto, mesmo nos últimos 10 anos, poucos tipos deste "novo" polímero foram utilizados em aplicações típicas do iPP. Isto ocorre porque a aparente semi-cristalinidade dos produtos de sPP não é similar aos de iPP comerciais típicos, conferindo a este polímero diferentes propriedades físicas, mecânicas, reológicas e de processamento. Produzido por catalisadores Ziegler-Natta específicos, quase todas as variedade de iPP tem sucesso comercial e são normalmente processados em filmes, em fibras, por extrusão e por moldagem ⁽¹⁰⁾.

Até o início da década de 90 os estudos de sPP foram basicamente sobre a sua morfologia e estrutura cristalina, pois tanto o iPP, quanto o sPP, são sistemas ideais para o estudo conformacional das poliolefinas e seus empacotamentos cristalográficos ⁽¹¹⁾. Os polipropilenos semicristalinos apresentam polimorfismo dependendo da estrutura conformacional das cadeias, do empacotamento cristalino e da união de hélices simétricas (ver capitulo 3) (11,12). Estes fatores, por sua vez, dependem das condições de cristalização, tais como o super-resfriamento, da temperatura e do tempo de cristalização e do tipo de recozimento (annealing), da estéreo-regularidade, da massa molar e sua distribuição, da história térmica e mecânica das amostras e da presença de agentes nucleantes ⁽¹¹⁾. Por exemplo, a cristalização do sPP na maioria das condições normais de cristalização a partir do estado fundido resulta em célula cristalina ortorrômbica e com as cadeias na conformação hélice. Enquanto que a cristalização induzida por estiramento à frio, também resulta em uma estrutura cristalina com célula ortorrômbica, porém, metaestável e com cadeias na conformação ziguezaque. Além disso, a fase cristalina ortorrômbica com conformação hélice do sPP pode apresentar três tipos de células unitárias diferentes conhecidas como forma I, I irregular e II, que são uma conseqüência dos diferentes formas de empacotamento dos dois tipos de conformação hélice R e L (ver capítulo 3)⁽¹³⁾.

A partir dos anos 90, com o surgimento dos catalisadores metalocênicos, os estudos relativos ao processamento de sPP e de suas blendas tiveram um grande impulso. De 1991 até 1997 o número de patentes foi maior que o número de artigos publicados, como mostra a Figura 1.3a.



Figura 1.3. Evolução da publicações totais e de patentes de (a) sPP e (b) iPP, a partir do início da década de 90 até os dias atuais. Levantamento realizado no *Chemical Abstracts*.



Figura 1.4. Evolução das publicações totais e de artigos de blendas de sPP. Levantamento realizado no *Chemical Abstracts*.

Apesar do número de publicações de artigos com sPP ter aumentado comparativamente ao de patentes a partir de 1997, ainda foram encontrados na literatura numerosas patentes de produtos produzidos a partir de blendas de sPP (Figura 1.4), mas um reduzido número de artigos científicos sobre blendas de sPP e seu processamento. Além disso, como mostra a Figura 1.3, observa-se um número reduzido de publicações com sPP (Figura 1.3a) quando comparado ao número de publicações com iPP (Figura 1.3b).

Atualmente, o sPP com alta sindiotaticidade pode ser preparado pela homopolimerização do propileno em presença de um catalisador metalocênico para formar o sPP e no caso da síntese de copolímeros esta etapa é seguida da copolimerização de etileno e propileno no mesmo sistema ⁽¹⁴⁾. Os modernos catalisadores à base de metaloceno possuem apenas um centro catalítico ativo, ou seja, são catalisadores de sítio único. O polipropileno produzido por catalisadores metalocênicos pode ter sua estrutura molecular controlada, particularmente em termos de sua taticidade, sem que ocorra perda das vantagens típicas dos polímeros produzidos com catalisadores metalocênicos, tais como uma estreita distribuição de massa molar e, no caso dos copolímeros, a uniformidade com que os comonômeros são inseridos na cadeia principal. Uma conseqüência direta desta arquitetura polimérica uniforme é o baixo teor de espécies voláteis e extraíveis na resina, o que torna o sPP uma opção particularmente interessante para a fabricação de embalagens para produtos alimentícios ⁽¹⁵⁾.

O sPP pode ser utilizado principalmente na produção de filmes laminados, por sopro e fibras de não-tecido. Algumas patentes descrevem a utilização de sPP na produção de fibras de não-tecido com uma boa textura e maciez para a produção de fraldas, toga de hospital e equivalentes (16); na produção de suturas, sendo que as suturas de sPP ou de blendas de sPP com polímeros termoplásticos exibem maior flexibilidade que a sutura de iPP⁽¹⁷⁾; na produção de filmes com boas propriedades ópticas e resistência a riscos para embalagens termo-seláveis, que são formadas por camadas de iPP e camadas superiores de sPP (18); na produção de adesivos hot-melt com sPP homopolímero ou copolímero tendo 80 % de díades racêmicas na cadeia polimérica e temperatura de fusão (T_f) entre 100 e 180 °C ⁽¹⁹⁾; na produção de cera ⁽²⁰⁾; na produção de filmes laminados com propriedade de encolhimento térmico (heatshrinkable), sendo que os filmes laminados e estirados, compostos por camadas superficiais de iPP e camadas intermediárias de sPP, têm um fator de encolhimento de 25 % a 100 °C tanto nas direções longitudinais guanto transversais e adaptam-se bem a máquinas de embalagens ⁽²¹⁾, enquanto que filmes constituídos por uma blenda de sPP com polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) na camada intermediária podem ter um bom fator de encolhimento a baixa temperatura ⁽²²⁾. O sPP pode ser utilizado também como um modificador do iPP, reduzindo a sua cristalinidade, pela redução da

isotaticidade. Isto é necessário para a produção de filmes multicamadas, com predominância de iPP orientado biaxialmente (por sopro) com um encolhimento térmico uniaxial ⁽²³⁾.

Crämer e colaboradores ⁽²⁴⁾ compararam a morfologia do iPP e do sPP através da técnica de microscopia de força atômica e observaram que o iPP pode formar estruturas *shish-kebab*, que são estruturas encontradas freqüentemente em poliolefinas orientadas, o que não ocorre para o sPP. A diferença entre as morfologias dos filmes orientados de iPP e sPP está relacionada com o arranjo das lamelas. No filme de iPP as lamelas não se encontram densamente empacotadas e os espaçamentos entre as lamelas vizinhas são variáveis. As regiões com um arranjo compacto das lamelas não são dominantes na superfície dos filmes de iPP. Ao contrário, nos filmes de sPP as lamelas são empacotadas densamente. Estas diferenças influenciam o processamento destes materiais. Entretanto, na produção de filmes estirados a frio (*cold drawing*), a temperatura de estiramento para o sPP é menor do que para o iPP.

O sPP apresenta características de processamento muito diferentes do iPP. Os produtos baseados em catalisadores metalocênicos apresentam distribuição de massa molar (MWD) estreita, o que explica, em parte, as diferenças no comportamento do estado fundido em relação ao iPP. Entretanto, quando o comportamento reológico do sPP é comparado com o do iPP com MWD semelhante, ainda surgem diferenças. O sPP apresenta um ponto de fusão de aproximadamente 130 °C, contra 162 °C para o iPP, e grau de cristalinidade de aproximadamente 30 %, contra os 55 % do iPP. Isto já mostra a influência da taticidade nas propriedades da fase sólida cristalina e do estado fundido do polipropileno ⁽¹⁰⁾. Além disso, mesmo para os polímeros altamente sindiotáticos (90 - 95 % de sindiotaticidade), as cadeias do sPP são formadas por blocos sindio-táticos curtos, sendo este fato a causa do baixo grau de cristalinidade e a formação de cristais com dimensões restritas ⁽⁹⁾.

De uma forma geral, acima de uma massa molar crítica, todo polímero no estado fundido apresenta um comportamento reológico determinado, em parte, pela distribuição de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas. A resistência ao fluxo é induzida por entrelaçamentos, que atuam como "ligações cruzadas", além da fricção normal de uma molécula contra a outra e da flexibilidade (ou rigidez) característica de cada polímero. A flexibilidade das cadeias poliméricas contribui para a habilidade delas em mover-se e dobrar-se em volta de si mesmas e no meio de outras moléculas semelhantes no estado fundido ⁽¹⁰⁾.

O sPP apresenta um entrelaçamento mais intenso que o iPP de mesma massa molar, devido essencialmente à diferença de taticidade. Sabe-se que o entrelaçamento de cadeias inibe o crescimento dos cristais durante o processo de cristalização. Com os entrelaçamentos, há uma maior probabilidade de uma cadeia polimérica encontrar-se em mais de um cristal. Esta característica afeta o processamento e é responsável pela maior elasticidade do sPP, o que melhora a força de filmes e aumenta a habilidade de encolhimento de produtos estirados a frio. Além disso, o sPP apresenta características de um bom selante térmico com excelente adesão a quente, refletindo mais uma vez uma maior flexibilidade e um completo entrelaçamento das cadeias ⁽¹⁰⁾.

Mori e cols ⁽²⁵⁾ compararam a estabilidade térmica entre o sPP, preparado por catalisador metalocênico, e o iPP, preparado por catalisador de Ziegler-Natta. Os tratamentos térmicos foram feitos em ar atmosférico no intervalo de temperatura de 160 a 220 °C por 10 a 30 min. Sob estas condições a massa molar e a distribuição da massa molar do sPP permaneceram constantes, indicando uma alta estabilidade, enquanto que o iPP apresentou uma degradação acentuada sob o mesmo tratamento térmico.

Blendas de sPP

As blendas de sPP/iPP compreendem a maioria das publicações de patentes e artigos científicos de sPP em blendas. O sPP apresenta dificuldades no processamento devido à sua baixa taxa de cristalização, sendo o método mais utilizado para minimizar este problema a mistura do sPP com iPP ou com uma outra poli(α -olefina), sem a deterioração dos aspectos favoráveis ⁽²⁶⁾. As blendas de sPP/iPP na fabricação de manufaturados como, por exemplo, tubos médicos e cilindros de seringas, tem um ciclo de moldagem 12 vezes menor do que para o sPP puro ⁽²⁷⁾. Além disso, tem-se utilizado também sPP contendo agentes nucleantes, que aumentam a temperatura de cristalização e melhoram a tenacidade e o processamento ⁽²⁸⁾.

7

A utilização do sPP melhora várias propriedades tanto de filmes de iPP, ou de copolímeros de polipropileno, produzidos por *casting* ou por sopro (orientação biaxial). Em baixas concentrações (10 a 30 %), o sPP melhora a transparência, a resistência ao impacto, a resistência ao rasgo, a lacrabilidade térmica e o coeficiente de fricção. Em concentrações superiores a 70 %, o processamento do sPP é melhorado, reduzindo a pegajosidade, resultando em filmes fortes com alta claridade ⁽²⁹⁾. Desta forma, as blendas de sPP com iPP podem ser utilizadas na produção de filmes tubulares com boa transparência, flexibilidade e boa resistência ao impacto ⁽³⁰⁾. Além disso, as blendas de sPP homopolímero, contendo mais que 70 % de pêntades, com iPP homopolímero com composição na faixa de 20 a 45 % de sPP podem ser utilizadas na fabricação de fios, tecidos, pêlos sintéticos e carpetes. Os carpetes da blenda de sPP/iPP apresentam melhoras na retenção da altura dos pêlos, da aparência geral e maior estabilidade da cor (não desbota) comparado com os carpetes feitos de fios de iPP puro ⁽³¹⁾.

As blendas de iPP e sPP são miscíveis acima de 180 °C ⁽³²⁾. Durante o annealing a temperaturas acima, ou mesmo ligeiramente abaixo do ponto de fusão do equilíbrio dos polímeros, pode ser observada em amostras parcialmente cristalizadas a separação de fases através do mecanismo de decomposição espinodal. Isto resulta numa morfologia de fases co-contínuas. A morfologia cristalina é determinada pelo comportamento de cristalização dos componentes puros. A morfologia da fase cristalina da blenda é muito complexa e apresenta uma grande dependência da história térmica no estado fundido. A cristalização do sPP e iPP após o annealing isotérmico no estado fundido ocorre em domínios grandes e macroscópicos. O iPP cristaliza preferencialmente na forma de esferulítos, os quais não são normalmente detectados na fase do sPP que cristaliza preferencialmente na forma de agulhas (*needle-like entities*). Somente na área interfacial na fase rica em sPP, forma-se uma morfologia tipo roda dentada que é formada por fibrilas interpenetrantes.

As blendas de poli(estireno)-bloco-poli(eteno-co-1-buteno)-bloco-poli(estireno) (SEBS) com polipropileno isotático e sindiotático são compatíveis, apresentando boa aderência entre as fases. A adição de SEBS ao iPP e sPP diminui o módulo, a resistência à tração e a tensão no escoamento, mas melhora a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura ⁽³³⁾.

8

As blendas de sPP com poliestireno (PS) podem ser utilizadas na produção de laminados de espumas para a fabricação de recipientes para alimentos para forno microondas ⁽³⁴⁾.

As blendas de sPP com copolímero de etileno-propileno (EPR) com 45 % de sPP apresentam boa transparência ⁽³⁵⁾. Desse modo, os artigos, tais como garrafas manufaturadas pela moldagem a sopro, podem ser obtidos a partir destas blendas. A blenda de sPP/EPR com 70 % de sPP fornece um material resistente ao impacto ⁽³⁶⁾.

Espumas com boa estabilidade térmica podem ser obtidas por extrusão utilizando resinas de polietileno de baixa densidade (LDPE) misturada com sPP. O sPP não interfere na expansão da espuma de LDPE, devido à sua cristalização lenta, e na estabilidade térmica da espuma até a temperatura de 120 °C, devido à cristalização *insitu* do sPP durante o *annealing* ⁽³⁷⁾.

Blenda de sPP/EPDM

Uma importante classe de blendas poliméricas comerciais nos dias atuais é a mistura de polipropileno isotático (iPP) e terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM). Quase todos os intervalos de composições são utilizados na fabricação de produtos comerciais. O EPDM é utilizado como agente de tenacificação para melhorar as propriedades mecânicas do PP, principalmente a resistência ao impacto a baixas temperaturas ⁽³⁸⁾.

Com relação ao polipropileno sindiotático (sPP), foram encontradas três patentes ⁽³⁹⁻⁴¹⁾ relacionadas à mistura de sPP com EPDM e um trabalho abordando a influência da vulcanização na separação de fases de blendas de sPP/EPDM obtidas por solução ⁽⁴²⁾. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo das propriedades físicas e mecânicas de blendas de sPP/EPDM obtidas pela mistura no estado fundido. Segundo as patentes, a blenda de sPP/EPDM e/ou com uma borracha de etileno-propeno (EPR) resulta num elastômero termoplástico que pode ser utilizado na produção de artigos automotivos, que são excelentes não só na flexibilidade, na elasticidade da borracha e nas propriedades mecânicas, como também na aparência externa e na textura ⁽³⁹⁾. A adição de sPP na blenda de iPP com EPDM reticulado altera a morfologia e a reologia, melhorando a aparência superficial dos artigos produzidos por extrusão ou moldados por injeção ⁽⁴⁰⁾, além de apresentar boa extrudabilidade ⁽⁴¹⁾.

Terpolímero de etileno-propileno-dieno

Os copolímeros de etileno-propileno (EPM) e terpolímeros de etileno-propilenodieno (EPDM) são elastômeros típicos. Um elastômero é um material polimérico que recupera a sua forma rapidamente após a remoção de uma tensão, que provoca uma deformação de pelo menos 50 %. O EPM e o EPDM tem várias vantagens, incluindo: a resistência ao ozônio e à oxidação sem a necessidade da utilização de antioxidante; a flexibilidade à baixa temperatura; a estabilidade de coloração e a capacidade de receber grandes quantidade de cargas e óleos sem criar uma instabilidade indesejável. A borracha de EPDM, bem como os seus compósitos e blendas, possui alta resistência às intempéries devido à sua natureza de hidrocarboneto e à sua cadeia quase saturada. As insaturações são introduzidas pela copolimerização de uma quantidade pequena (cerca de 5 %) de dieno com etileno e propileno. Essas ligações insaturadas são necessárias para a cura com enxofre ou vulcanização. Esses pontos de insaturações devem estar localizados nas cadeias laterais e não na cadeia principal de hidrocarboneto, senão ocorre uma diminuição na resistência à oxidação e ao ozônio. Três tipos de dienos são principalmente utilizados na produção de EPDM's comerciais: o 5-etilideno-2-norborneno (ENB); o 1,4-hexadieno (HD) e o diciclopentadieno (DCPD). O EPDM pode apresentar cura rápida, ou cura normal (moderada) ou cura muito lenta quando produzido por ENB, HD ou DCPD, respectivamente. Além disso, a variação da proporção de etileno e propileno, bem como da quantidade de dieno, pode gerar EPDM's com desempenhos diferentes entre si. Entretanto, todos os EPDM's comercialmente avaliáveis tem uma quantidade de etileno entre 45 a 75 % em massa. O alto teor de etileno resulta em EPDM's mais rígidos, enquanto que o baixo teor de etileno resulta em EPDM's mais moles e mais elastoméricos. O aumento da quantidade de etileno torna o EPDM cristalizável ⁽⁴³⁾.

A razão de etileno e propileno não influencia a cinética de degradação do EPDM, quando este é submetido ao envelhecimento térmico em atmosfera inerte. A perda de massa do polipropileno e do polietileno inicia-se em torno de 400 °C e 420 °C, respectivamente. A temperatura inicial da perda de massa do EPDM varia entre essas duas temperaturas de acordo com a razão propileno/etileno na estrutura molecular ⁽⁴⁴⁾.

Os EPDM's sintetizados utilizando-se catalisadores metalocênicos apresentam melhor processabilidade quando misturados com iPP, comparados aos EPDM's sintetizado usando catalisadores Ziegler-Natta. As blendas de iPP que contém EPDM sintetizado utilisando catalisadores metalocênicos apresentam menor viscosidade, melhor processabilidade e formam materiais mais elásticos, com alta deformação e resistência à tração quando comparadas às blendas que contém EPDM sintetizado por catalisadores Ziegler-Natta ⁽⁴⁵⁾.

Dentro deste contexto, o objetivo deste capítulo é a caracterização do polipropileno sindiotático e do EPDM utilizados neste trabalho.

1.2. PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS

O polipropileno sindiotático foi fornecido pela Fina Oil na forma de *pellets* e sem especificação.

O EPDM, fornecido pela DSM Elastômeros do Brasil, em forma de *pellets* e apresenta composição de 7 % de ENB (q), 59 % de etileno (m) e 34 % de propileno (n), segundo o fabricante ⁽⁴⁶⁾. A sua estrutura química está representada abaixo:



TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN de ¹³C)

Dissolveu-se aproximadamente 0,3 a 0,4 g de sPP em 3 ml de 1,2,4-triclorobenzeno à 160 °C e adicionou-se benzeno deuterado. Utilizou-se o espectrômetro Brucker 300 AC/P para análise, nas seguintes condições:

 75,4 MHz com transformada de Fourier (FT); pulsos de 90°; sem efeito Overhauser Nuclear; sem acoplamento de próton; temperatura de 130 °C e 2000 o número de varreduras.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Filme de sPP foi obtido por termo-moldagem por compressão a ~10 MPa, a 170 °C por 5 minutos e resfriado rapidamente até a temperatura ambiente (~25 °C).

Utilizou-se o espectrômetro Bomen MB Series, resolução de 4 cm⁻¹, 16 varreduras, de 400 a 4000 cm⁻¹.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com índio, sendo utilizados porta amostra hermético de alumínio.

Foram utilizados diferentes programas de aquecimento e com as seguintes finalidades:

- caracterização da transição vítrea do EPDM: aquecimento à taxa constante de 20 °C/min de –100 °C até 160 °C.
- caracterização do comportamento de fusão do sPP: primeiro aquecimento à taxa constante de 10 °C/min de 20 °C até 170 °C. Isoterma de 5 minutos a 170 °C, seguido de resfriamento à taxa constante de 10 °C/min até –20 °C e segundo aquecimento à taxa constante de 10 °C/min até 170 °C.

Preparação de filmes para análises de DMA, SAXS e WAXS

Filmes de sPP e de EPDM, com aproximadamente 1 mm de espessura e 5 cm de diâmetro, foram preparados por moldagem por compressão à 170 °C e pressão de aproximadamente 2 MPa, por 5 minutos. Os filmes foram resfriados por *quenching* em água a temperatura ambiente (~25 °C).

Análise Dinâmico - Mecânica (DMA)

As amostras, com dimensões de 10 x 3 mm e espessura de 1 mm, foram submetidas à deformação senoidal no modo tração, amplitude de 0,03 % e freqüência de 1Hz, aquecimento de –100 °C até 160 °C a taxa de 2 °C/min, no equipamento DMTA V Rheometrics Scientific.

Espalhamento de Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Utilizou-se comprimento de onda igual a 1,733 Å, distância amostra-detector igual a 875,5 mm. Para a análise da SAXS foi utilizado o modo de detecção unidimensional e para a análise de WAXS foi utilizado o modo de detecção por imagem bidimensional em placa foto-sensível e com α-Al₂O₃ como padrão para calibração.

1.3. RESULTADOS

Taticidade

Os picos referentes às relaxações de carbonos de sequências sindiotáticas do polipropileno, PP, ocorrem na região de 10 a 60 ppm no espectro de RMN de ¹³C, mostrada na Figura 1.5a. A taticidade do PP é determinada através da análise, atribuição e integração dos picos relacionados às sequências racêmicas (r) e meso (m) que ocorrem na região de 20 ppm. As atribuições dos picos observados nos espectros foram feitas com base na literatura ^(4,47) e estão reunidas na Tabela 1.1. O espectro de RMN de ¹³C não apresenta picos característicos de sequências isotáticas (mm, mmm, mmmm), como mostra a Figura 1.5b.



Figura 1.5. (a) RMN de ¹³C do sPP. (b) Região da metila, picos atribuídos à distribuição da taticidade do sPP.

picos	δ (ppm)	atribuição		integração
1	47,2	CH ₂		1,2
2	28,5	СН		1,6
3	20,7		rmrm	0,1
4	20,4	CH	rrrr	0,4
5	20,2	0113	rrrm	0,5
6	19,9		mrrm	0,2

Tabela 1.1. Atribuições dos picos do espectro de RMN de ¹³C da amostra de sPP.

Na Figura 1.6 estão representadas as seqüências r e m. As sequências rr e mm estão relacionadas com a sindiotaticidade e isotaticidade, respectivamente. O polipropileno sindiotático ideal deveria apresentar 100 % de sequências rrrr. As porcentagens de tríades, têtrades e pêntades para o sPP, apresentadas na Tabela 1.2, foram obtidas através das seguintes relações ⁽⁴⁷⁾:

Arrr = Arrrr + 0,5 Arrrm

Arr = 2 Arrrr + 0,5 Arrrm + 0,5 Amrrm + 0,5 Amrr

onde A é a integração dos picos observados no espectro de RMN de ¹³C.



Figura 1.6. Representação esquemática da seqüência de taticidade do polipropileno. A seqüência sindiotática é representada por r e a isotática por m ⁽⁴⁾.

pêntade (rrrr)	têtrade (rrr)	tríade (rr)
30 %	50 %	88 %

Outro método para atribuir a estereorregularidade em amostras de sPP é através da determinação do índice de sindiotaticidade por infravermelho, I_s, definido como:

$$I_s = \frac{A_{867}}{A_{pi}}$$

onde A_{867} é a absorbância em 867 cm⁻¹ relacionada à absorbância mais intensa e característica de uma estrutura sindiotática estereorregular perfeita e a A_{pi} é a absorbância de um padrão interno independente da estereorregularidade e da forma cristalina da amostra de PP^(2;3;48-50).

Natta e colaboradores assumiram uma unidade celular com densidade igual a 0,898 g/cm³ e determinaram I_s como sendo 3,82 para uma amostra 100 % cristalina, isto é, 100 % sindiotática ^(2,3,48).

A Figura 1.7 apresenta espectro de FTIR do sPP na região de absorção característica desse polímero.



Figura 1.7. Espectro de FTIR da amostra de sPP na forma de filme. O filme foi obtido por prensagem no estado fundido e resfriado a temperatura ambiente (~25 °C).

A partir da absorbância da banda em 867 cm⁻¹ e em 1153 cm⁻¹ e considerando o $I_s = 3,82$ para uma amostra 100 % sindiotática, calculou-se 27 % de sindiotaticidade para o sPP analisado. Este valor é coerente com o valor de 30 % de pêntades (rrrr), que foi determinado por RMN de ¹³C. A banda em 1153 cm⁻¹ foi escolhida como padrão interno para normalizar o espectro, minimizando os efeitos causados pela espessura do filme. A absorção dessa banda não é influenciada pela fase cristalina e nem pelas

mudanças conformacionais e está relacionada com a sobreposição das bandas de deformação "*bend*" do CH e estiramento C-C ^(51,53).

A Tabela 1.3 mostra as principais bandas do espectro e as atribuições. A conformação e o tipo de empacotamento podem ser atribuídos qualitativamente a partir das bandas. Observa-se a presença das bandas referentes às conformações hélices, forma I, e *trans*-planar, forma III (ver capitulo 3). A diferença entre as intensidades dessas bandas indica a predominância da conformação hélice das cadeias e estrutura cristalina na forma I do sPP na amostra analisada.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Tabela 1.3. Atribui	ções das bandas	de absorção do	SPP na forma	de filme ⁽⁵³⁾ .
---------------------------------------	---------------------	-----------------	----------------	--------------	----------------------------

número de onda (cm ⁻¹)	atribuições ^a		
811	CH ₂ <i>rock</i> , estiramento C-C, estiramento C-CH ₃ , CH <i>bend</i>	Forma I	
830	CH_2 rock, CH bend, estiramento C-CH ₃ , estiramento C-C, CH ₂ rock	Forma III	
842	CH ₂ <i>rock</i> , componente amorfo	Forma I ^b	
	CH ₃ <i>rock</i> , estiramento C-C, CH ₂ <i>rock</i> , CH <i>bend</i>		
867	CH ₂ <i>rock</i> , estiramento C-C, CH <i>bend</i> , estiramento C-CH ₃	Forma III	
	estiramento C-CH ₃ , CH ₃ <i>rock</i> , estiramento C-C, CH ₂ <i>wag</i>		
	CH ₃ <i>rock</i> , CH <i>bend</i> , estiramento C-CH ₃ , CH ₂ <i>rock</i>		
903	CH_3 rock, CH bend, CH_2 rock, estiramento C-CH ₃		
	CH_3 rock, CH bend, CH ₂ rock, estiramento C-CH ₃		
935	CH <i>bend</i> , estiramento C-C		
962	CH ₃ <i>rock</i> , estiramento C-C	Forma III	
977	CH ₃ rock, estiramento C-CH ₃ , estiramento C-C		
	CH ₃ <i>rock</i> , estiramento C-C		
1004	estiramento C-CH ₃ , CH ₃ <i>rock</i> , torção CH ₂ , estiramento C-C, CH <i>bend</i>	Forma I	
1130	CH ₃ <i>rock</i> , CH ₂ <i>wag</i> , estiramento C-C, C-C-C <i>bend</i>	Forma III	

^a ver referência 54 ^b ver referência 55

Análise Térmica

As curvas de DSC do primeiro aquecimento dos filmes de sPP e de EPDM estão apresentados na Figura 1.8. A curva de sPP foi obtida à taxa constante de 10 °C/min e a curva de EPDM foi obtida à taxa constante de 20 °C/min.

A curva de DSC do sPP apresenta três regiões que estão associadas às propriedades intrínsecas do material:

- uma mudança na linha base em torno de 0 °C, que está relacionada à mudança na capacidade calorífica devido à transição vítrea do sPP;
- um pico exotérmico, com o máximo em 37 °C, que está relacionado à cristalização durante o aquecimento de cadeias cristalizáveis que não tiveram tempo de cristalizar devido ao resfriamento rápido provocado pelo *quenching* do filme;
- um pico endotérmico mais intenso, com o mínimo em 129 °C, e um ombro em torno de 114 °C, relacionado à fusão dos cristais de sPP.

A curva de DSC do EPDM apresenta somente uma mudança na linha base, em torno de – 50 °C, que está relacionada à transição vítrea do elastômero, indicando que o material é amorfo. A temperatura de transição vítrea determinada é de - 38 °C para o EPDM.



Figura 1.8. Curvas de DSC do primeiro aquecimento dos filmes de EPDM, a taxa constante de 20 °C/min e de sPP, a taxa constante de 10 °C/min.

As curvas de DMA desses filmes estão apresentadas na Figura 1.9. A curva do módulo de armazenamento do sPP apresenta duas quedas pronunciadas: uma em tor-

no de 0 °C, associada à transição vítrea do sPP, e a outra em torno de 125 °C, associada à fusão (Figura 1.9a). O perfil da curva é característico de um polímero semicristalino: o módulo apresenta um platô, em torno de 10⁸ Pa, entre a transição vítrea e a fusão, consequência da rigidez do material causada pela fase cristalina.

O perfil da curva de armazenamento do EPDM, mostrada na Figura 1.9b, é característico de um material elastomérico, apresenta apenas uma queda acentuada no módulo de armazenamento de quase 3 décadas na temperatura em torno de – 50 °C. Esta queda está relacionada à transição vítrea do EPDM.



Figura 1.9. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e as curvas de tan δ dos filmes de (a) sPP e de (b) EPDM.

A transição vítrea se manifesta na forma de pico nas curvas de módulo de perda e de tan δ , mostradas na Figura 1.9. Nas curvas do módulo de perda, o pico relacionado à transição vítrea do sPP é mais largo que o pico relacionado à transição vítrea do EPDM. Isto ocorre devido à distribuição mais larga dos tempos de relaxações das cadeias na fase amorfa do sPP, consequência da presença de uma interface cristalinoamorfa e da fase cristalina, o que dificulta as relaxações.

Espalhamento de Raios-X

Os difratogramas de WAXS e SAXS dos filmes resfriados por *quenching* em nitrogênio líquido estão apresentados na Figura 1.10a e 1.10b, respectivamente. O difratograma de WAXS do sPP apresenta os três principais picos característicos da estrutura cristalina ortorrômbica com empacotamento helicoidal das cadeias de sPP, que aparecem em 20 igual a 12°, 16° e 21° ^(3,4,12,13,32). O espalhamento de raios-X da fase cristalina do sPP também aparece na forma de um pico largo nos difratogramas de SAXS. Isto indica que não se obteve um filme totalmente amorfo de sPP, mesmo com um *quenching* em nitrogênio líquido.

O difratograma de WAXS do EPDM apresenta o halo amorfo, centrado em 20 igual a 19°, mais intenso que o halo amorfo do sPP, como mostra a Figura 1.10a. Isto ocorre provavelmente devido à alta massa molar e entrelaçamentos das cadeias de EPDM, o que promove um certo grau de ordem, suficiente para causar o espalhamento. Este efeito também pode ser observado nos difratogramas de SAXS, onde o EPDM apresenta um espalhamento intenso e largo no início do difratograma, como mostra a Figura 1.10b.



Figura 1.10. Difratogramas de (a) WAXS e de (b) SAXS dos filmes de (-) sPP e (=) EPDM.

1.4. BIBLIOGRAFIA

- Sperling LH; Introduction to Physical Polymer Science, first editon, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1986.
- Natta G, Pasquon I, Corradini P, Peraldo M, Pegoraro M, Zambelli A; *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1960**, <u>28</u>, 539. <u>Apud</u>: Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD Crystal structure, morphology, and phase transitions in syndiotactic polypropylene *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, <u>C95</u>(1), 117-154.
- 3. Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD Crystal structure, morphology, and phase transitions in syndiotactic polypropylene *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, <u>C95</u>(1), 117-154.
- 4. Basico V, Cipullo R Microstructure of polypropylene Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 443-533.
- Mark MF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 1988, second edition, vol 13, John Wiley & Sons Publisher, USA, p 464.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1992, fifth edition, vol A21, VCH Publisher, USA, p 518.
- Ewen JA, Jones RL, Razavi A, Ferrara JD; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, <u>110</u>, 6255. <u>Apud</u>: Uehara H, Yamazaki Y, Kanamoto T - Tensile properties of highly syndiotactic polypropylene – *Polymer* **1996**, <u>37</u>, 57-64.
- Thomann R, Wang C, Kressler J, Jungling S, Mülhaupt R Morphology of syndiotactic polypropylene – *Polymer* 1995, <u>36</u>, 3795-3801.
- Loos J; Schimanshi T Morphology-Mechanical Property Relations in Syndiotactic Polypropylene (sPP) Fibers - *Polym. Eng. Sci.* 2000, <u>40</u>(3), 567-572.
- Wheat WR Rheological explanations for syndiotactic polypropylene behaviors Antec'95, 2275 – 2278.
- 11. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis *Polymer* **1996**, <u>37(</u>22), 4979-4992.
- 12. De Rosa C, Auriemma F, Corradini P Crystal structure of form I of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1996**, <u>29</u>, 7452-7459.
- 13. De Rosa C, Auriemma F, Vinti V On the form II of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1998**, <u>31</u>, 7430-7435.
- Asanuma T, Shiomura T, Uchikawa N, Iwatani T, Takeuti K Propylene polymer compositions of high syndiotacticity and polymer preparation *Eur. Pat. Appl. EP405201 A2*, 2 Jan 1991.
- Maier R-D Metaloceno: porque ele torna as resinas especiais? *Plástico Industrial* 2000, Jan, 28-51.
- 16. Peacokk AJ Meso triad syndiotactic polypropylene fibers *PCT Int. Appl. WO9415003 A1*, 7 Jul **1994**.
- 17. Liu CK Suture fabricated from syndiotactic polypropylene U.S. US5269807 A, 14 Dec 1993.
- Bothe L, Dolle V, Winter A, Wilhelm T Heat-sealable packaging films *Eur. Pat. Appl. EP484816 A1*, 13 <u>May</u> 1992.
- Brant P, Mcelrath Jr. KO, Robertson MH Syndiotactic propylene polymer hot-melt adhesive
 U.S. US 5317070 A, 31 May 1994.
- 20. Inoue N, Kouno M, Sonobe Y, Mizutani K, Shiomura T, Hirayama N Syndiotactic polypropylene wax, production process thereof, and heating roll fixing-type toner composition making use of the wax *Eur. Pat. Appl. EP563834 A1*, 6 <u>Oct</u> **1993**.
- 21. Oyama T, Morita S, Horita F, Sueoka K, Isozahi H Heat-shrinkable polypropylene laminated films *PCT Int. Appl. WO9609931 A1*, 4 <u>Apr</u> **1996**.
- 22. Morita S, Sueoka K, Horita F, Oyama T, Isozaki H Heat-shrinkable polyolefin laminated films *PCT Int. Appl. WO9609930 A1*, 4 <u>Apr **1996**</u>.
- 23. Keller LE, Nothnagle M Uniaxially heat-shrinkable biaxially oriented polypropylene film and its method of preparation *PCT Int. Appl. WO9602386 A1*, 1 Fev **1996**.
- Crämer K, Schneider M, Mülhaupt R, Cantow H-J, Magonov SN Scanning force microscopy of oriented iso- and syndiotactic polypropylene films - *Polymer Bulletin* 1994, <u>32</u>, 637-644.
- 25. Mori H, Hatanaka T, Terano M Thermal stability of syndiotactic polypropylene *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, <u>18</u>(2), 157-161.
- 26. Shiomura T, Kohno M, Inoue T, Yokote Y, Akiyama M, Asanuma T, Sugimoto R, Kimura S, Abe M Syndiotactic polypropylene *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, <u>89</u>, 327-338.
- 27. Williams JL, Qiu Y-J, Shel M Syndiotactic polypropylene-isotactic polypropylene molding blends for the manufacture of medical articles *Eur Pat. Appl. EP 622410 A1*, 2 nov **1994**.
- 28. Asanuma T, Shiomura T, Uchikawa N, Sasaki T, Inoue T Nucleating agents for syndiotactic polypropylene *PCT. Int. Appl. WO9012843 A1*, 1 <u>nov</u> **1990**.
- 29. Schardl J, Sun L, Kimura S, Sugimoto R Potential film applications for syndiotactic polypropylene J. *Plast. Film Sheeting* **1996**, <u>12</u>(2), 157-164.
- Masuda K, Yokote S, Odaira Y, Inoue N Tubular-film extrusion of polypropylene resin composition - *Eur. Pat. Appl. EP650818 A3*, 3 may 1995.
- 31. Galambos AF Propylene polymer yarn, textiles, pile fabric and carpets from *Eur. Pat. Appl. EP634505 A1*, 18 jan **1995**.

- Thomann R, Kressler J, Setz S, Wang C, Mülhaupt R Morphology and phase behavior of blends of syndiotactic and isotactic polypropylene: 1. X-ray scattering, light microscopy, atomic electron force microscopy, and scanning electron microscopy – *Polymer* 1996 <u>37</u>(13), 2627-2634.
- Setz S, Sticker F, Kressler J, Duschec T, Mülhaupt R Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers -*J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, <u>59</u>(7), 1117-1128.
- Ezawa H, Suzuki K, Watanabe T, Kitahara Y Syndiotactic polypropylene-polystyrene blend foam sheets and their manufacture - *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP04258645 A2*, 14 Sep 1992 Heisei.
- Asanuma T, Sasaki T, Nakanishi S, Inoue T Transparent and impact-resistence syndiotactic polypropylene blend molded articles - *Eur. Pat. Appl. EP* 499216 A1, 19 <u>Oct</u> 1992.
- Asanuma T, Sasaki K, Nakanishi S Impact-resistence polypropylene compositions *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP04258652 A2*, 14 <u>Sep</u> 1992 Heisei.
- Park CP Foam extrusion of syndiotactic polypropylene-polyethylene blends. *J. Cell. Plast.* **2002**, <u>38</u> Mar, 129-138.
- De SK, Bhowick AK. Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends, first edition, Ellis Horwood Ltd., England, p. 130, **1990**
- Masuda K; Yokote S; Kumagai M Thermoplastic elastomer composition therefor and production process thereof, as well as molded or otherwise formed product obtained from the thermoplastic elastomers - *Eur. Pat. Appl. EP 618259 A2*, 5 <u>Oct</u> 1994.
- 40. Ottow M Compatibility improvement achieved by syndiotactic polypropylene (German) *PCT Int. Appl. WO 2003106552 A1*, 24 <u>Dec</u> **2003**.
- 41. Imai T Thermoplastic elastomer with good elasticity and extrudability and molded object thereof (Japan) *PCT Int. Appl. WO 2004020517 A1*, 11 <u>Mar</u> **2004**.
- Ramanujam A, Kim KJ, Kyu T Phase diagram, morphology development and vulcanization induced phase separation in blends of syndiotactic polypropylene and ethylene-propylene diene terpolymer – *Polymer* 2000, <u>41</u>, 5375-5383.
- Gamlin C, Markovic MG, Dutta NK, Choudhury NR, Matisons JG Structural effects on the decomposition kinetics of EPDM elastomers by high-resolution TGA and modulated TGA – *J. Therm. Anal. Cal.* 2000, <u>59</u>, 319-336.

- 44. Gamlin C, Dutta N, Roy-Choudhury N, Kehoe D, Matisons J Influence of ethylenepropylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers. – *Thermochimica Acta* **2001**, <u>367-368</u>, 185-193.
- Lopez-Manchado MA; Kenny JM Analysis of the effects of the polymerization route of ethylene-propylene-diene rubbers and on properties of blends with polypropylene.- *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, <u>85</u>(1), 25-37.
- 46. Catálogo da DSM Elastômeros do Brasil.
- Randall JC Carbon-13 nuclear magnetic resonance quantitative measurements of average sequence lengths of like stereochemical additions in polypropylene and polystyrene - *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.* **1976**, <u>14</u>, 2083-8094.
- Vatta G, Pegoraro M. Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. 1963, <u>34</u>(8), 110. <u>Apud</u>: Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD Crystal structure, morphology, and phase transitions in syndiotactic polypropylene *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, <u>C95</u>(1), 117-154.
- Zambelli M, Natta G, Pasquon I. J. Polym. Sci., Part C 1963, <u>4</u>, 411. <u>Apud.</u> Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD Crystal structure, morphology, and phase transitions in syndiotactic polypropylene *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, <u>C95</u>(1), 117-154.
- Natta G, Peraldo M, Allegra G. *Makromol. Chem.* **1964**, <u>75</u>, 215. <u>Apud.</u> Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD - Crystal structure, morphology, and phase transitions in syndiotactic polypropylene - *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, <u>C95</u>(1), 117-154.
- 51. Ishioka T, Masaoka N Normal mode analysis of syndiotactic polypropylene (T2G2T6G2) form *Polymer* **2002**, <u>43</u>,4639-4644.
- 52. Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V Polymorphism of oriented syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2000**, <u>33</u>, 6023-6030.
- 53. Gatos KG, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG Mechanically and thermal induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques - *Polymer* 2004, 40, 4453-4464.
- 54. Painter P, Coleman MM, Koenig JL. The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. New York: Wiley-Interscience; **1982**, p 379. <u>Apud</u>. Gatos KG, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG Mechanically and thermal induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques *Polymer* **2004**, <u>40</u>, 4453-4464.

Materiais

55. Nakaoki T, Yamanaka T, Ohira Y, Horii F. *Macromolecules* **2000**, <u>33</u>, 2718. <u>Apud</u>. Gatos KG, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG - Mechanically and thermal induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques - *Polymer* **2004**, <u>40</u>, 4453-4464.

CAPITULO 2. BLENDAS DE SPP/EPDM

2.1. INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. A mistura de polímeros visa a obtenção de materiais que apresentem novas propriedades. Este método tem a vantagem de ser mais rápido e econômico do que a síntese de novos tipos de monômeros e polímeros, além de ser versátil, pois é possível obter materiais com características diferentes apenas com a mudança da composição da mistura ^(1,2).

As blendas podem ser preparadas por mistura mecânica no estado fundido, por dissolução dos polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente por liofilização, por precipitação em um não-solvente e por polimerização *in-situ*. Em escala industrial, o primeiro processo é o mais comum, sendo utilizados equipamentos conhecidos como extrusoras para este fim ⁽³⁾.

A mistura entre macromoléculas resulta em baixa variação de entropia, por isso, para que haja miscibilidade, o fator entálpico deve ser favorecido, ou seja, é necessário a existência de interações específicas tais como: ligações de hidrogênio, interações entre íon-dipolo, dipolo-dipolo ou elétrons π . Entretanto, estas interações ocorrem em apenas alguns sistemas, e por isso a maior parte das blendas é imiscível ⁽¹⁻³⁾, isto é, a mistura não forma uma única fase.

As blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial que, juntamente com a alta viscosidade dos polímeros, dificulta a dispersão de uma fase na outra durante o processo da mistura, favorecendo a coalescência. A baixa estabilidade deste sistema também permite que a coalescência se acentue ao submeter o material a algum processo posterior, como a moldagem, ou mesmo com o tempo de uso. Outra característica de blendas imiscíveis é a baixa adesão entre as fases. Quando um material é submetido a um esforço mecânico ocorre a transferência de tensão de uma fase para outra na interface. Entretanto, se a interação entre as fases for baixa, ocorre um acúmulo de tensões na interface que favorece a fratura do material ^(2,3).

A mistura de polímeros semicristalinos possibilita a obtenção de materiais resistentes à fratura mesmo em sistemas imiscíveis, como no caso, por exemplo, da

blenda de polipropileno e EPDM. Nestes casos, a morfologia das blendas é extremamente importante por determinar muitas das propriedades do material.

As blendas semicristalinas são formadas pela mistura de dois ou mais polímeros, dos quais pelo menos um dos componentes é cristalizável. Esses sistemas são extremamente complexos, pois seu estado físico depende não só da temperatura de transição vítrea do seus componentes, como também da temperatura de cristalização. A morfologia depende de diversos fatores, os quais têm origem na microestrutura de cada componente e nas condições de processamento. Em sistemas binários, as blendas semicristalinas são formadas pela mistura de um componente semicristalino com um componente amorfo ou pela mistura de dois componentes semicristalinos.

A tenacidade é a capacidade que um material possui em absorver energia mecânica sob deformação e dissipar esta energia, por exemplo, na forma de calor. No processo de *tenacificação* busca-se um aumento na tenacidade de um polímero, e, consequentemente uma melhora em suas propriedades mecânicas. Para isso geralmente incorporam-se modificadores de impacto, como elastômeros e cargas, numa matriz polimérica, cujas propriedades almeja-se melhorar⁽⁴⁾.

Os elastômeros possuem alta tenacidade e são os modificadores de impacto mais comuns. Pequenas quantidades de elastômeros são capazes de converter um polímero frágil em um material capaz de escoar. Por outro lado, geralmente há uma perda no módulo de elasticidade e na tensão de ruptura.

Para que ocorra a *tenacificação* é necessário que a fase elastomérica esteja dispersa na matriz a ser modificada. A função das partículas elastoméricas é a de promover e controlar a deformação da matriz, fornecendo um grande número de pontos concentradores de tensão ⁽⁵⁾. Desse modo as deformações localizadas podem facilmente ser iniciadas, originando na matriz mecanismos de microfibrilamento (*crazing*), escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e cavitação.

Os tipos de morfologias, com relação ao tamanho, à forma e à distribuição espacial das fases, geralmente encontradas em blendas imiscíveis são a dispersão de um polímero em uma matriz de outro polimero e a morfologia de duas fases co-contínuas. A morfologia favorecida depende da natureza dos componentes da blenda, da composição e da forma de obtenção. Em misturas mecânicas, a razão de viscosida-

de dos polímeros na temperatura de processamento e a composição da blenda, assim como o cisalhamento e o fluxo determinam a morfologia da mistura ⁽¹⁾.

O processamento das blendas é responsável pela história térmica e mecânica do material final. As condições de processamento tem uma maior influência na morfologia de blendas imiscíveis. Em blendas imiscíveis, para as quais as interações entre os componentes são fracas, as características reológicas como a viscosidade dos componentes, o fluxo induzido pelo misturador e a técnica de mistura dos componentes são os fatores mais importantes na determinação da morfologia.

Com relação à composição, se toda a faixa de composição de uma blenda A-B for analisada, poderão ser distinguidas três tipos de morfologias na qual:

- a fase A está dispersa na matriz de B;
- a fase A e B formam uma morfologia co-contínua, que é uma morfologia intermediária à inversão de fases;
- a fase B está dispersa na matriz de A.

O aumento do teor da fase dispersa favorece a coalescência porque implica no aumento da densidade de partículas e, consequentemente, na probabilidade de colisões entre elas ⁽⁶⁾.

Uma das variáveis críticas para o controle da morfologia de uma blenda é a razão de viscosidade (η_r). Em misturas poliméricas, o mecanismo dominante para a dispersão de uma fase em outra é a formação de fibras antes da quebra em domínios. Nessa situação, uma diferença acentuada entre a viscosidade das fases propicia uma dispersão mais fina ⁽⁷⁾. Entretanto, se a fase dispersa é muito mais viscosa do que a matriz há uma maior dificuldade na quebra da fase dispersa com formação de fibras ⁽⁸⁾.

A taxa de cisalhamento e a temperatura são parâmetros importantes, porque afetam a viscosidade dos componentes da blenda e, consequentemente, a morfologia. O tempo de mistura, por sua vez, influencia a morfologia por estar relacionado com o equilíbrio de quebra/coalescência que ocorre durante o processamento e com a degradação dos polímeros.

As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmicomecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) são ferramentas muito importantes na determinação do mecanismo de formação da morfologia de blendas

semicristalinas. O comportamento térmico, como o comportamento de fusão, de cristalização e da transição vítrea da blenda podem ser obtidas por DSC e as informações sobre as relaxações da fase amorfa, que estão relacionadas com a morfologia, podem ser obtidas por DMA. Por fim, o SEM fornece imagens das blendas, elucidando sua morfologia. A união dessas técnicas com os ensaios mecânicos possibilita uma caracterização completa das propriedades físicas e mecânicas das blendas, bem como permite estabelecer relações entre processamento, microestrutura, morfologia e propriedades.

O polipropileno (PP) semicristalino é um polímero comercialmente importante. Entretanto, possui uma baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas e baixa resistência à quebra por tração, o que limita as suas aplicações. Essas propriedades podem ser melhoradas pela incorporação controlada de etileno pela copolimerização de etileno-propileno ou pela mistura com uma outra poliolefina, como o polietileno (PE), ou com um elastômero, como o terpolímero etileno-propileno-dieno, EPDM, ou uma borracha de etileno-propeno (EPR), e ou com a adição de um agente nucleante, como por exemplo o poli(tereftalato de etileno) (PET) ⁽⁹⁾. A produção de copolímeros de etileno-propileno é mais cara que a mistura entre polímeros, porque a copolimerização é um processo que requer um maior controle da reação. Desta forma, a mistura de polímeros é uma alternativa mais atraente comercialmente. Uma blenda de PP com uma borracha convencional apresenta uma melhora significante na resistência ao impacto em comparação com o PP puro, pois as partículas da borracha servem como pontos de concentração de tensão. As propriedades mecânicas do PP e de suas blendas apresentam uma forte dependência com a morfologia, que por sua vez depende da estrutura dos polímeros, da composição da mistura e da história térmica.

Inoue e Suzuki ⁽¹⁰⁾ verificaram que as partículas reticuladas de EPDM podem atuar como agentes nucleantes em blendas de iPP/EPDM e, consequentemente, levar a uma diminuição da dimensão dos esferulitos do iPP. O sistema de reticulação seletiva do EPDM na blenda pode ser feito sem a degradação e sem a mudança morfológica do iPP. Entretanto, Choudhary e cols. ⁽¹¹⁾ verificaram que o aumento da quantidade de EPDM não reticulado na blenda iPP/EPDM, em até aproximadamente 30 % em massa, aumenta a taxa de cristalização, mas retarda a nucleação do iPP. Além disso, por

28

análise de espalhamento de raios-X de alto ângulo, eles verificaram também que as estruturas cristalinas α e β permanecem inalteradas com a adição de EPDM, mas ocorre uma diminuição na fração da estrutura cristalina α em relação à estrutura cristalina β com o aumento da quantidade de EPDM, indicando uma mudança na proporção entre estes dois tipos de estruturas do iPP.

A maioria dos iPP modificados com o elastômero normalmente contém menos que 15% em massa do elastômero. Nestes casos, o EPDM no iPP geralmente constitui a fase dispersa na matriz termoplástica. A melhora do desempenho à baixa temperatura tem caráter exponencial com o teor de EPDM na blenda, atingindo o máximo com aproximadamente 25 % em massa de EPDM. O aumento do teor de iPP na blenda de iPP/EPDM, melhora as propriedades como a resistência à tração, o módulo de flexão e a dureza do material. Entretanto, as propriedades a baixas temperaturas, tais como a resistência ao impacto, são afetadas negativamente. Inversamente, quando o teor de EPDM aumenta, o desempenho à baixa temperatura é melhorado e a blenda começa a adquirir propriedades mais elastoméricas, tais como elasticidade, baixa dureza, rigidez reduzida e aumento na resistência ao impacto ^(9,10).

Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre as blendas de iPP e, ainda, poucos estudos sobre as blendas de sPP. Desta forma, as informações sobre as propriedades polimórficas, físicas e mecânicas do iPP puro e de suas blendas tornam-se importantes para se entender as propriedades do sPP e da blenda de sPP/EPDM.

Moldagem por Injeção

Com relação ao processamento, atualmente, a moldagem por injeção é um dos processos de manufatura mais importantes na indústria de plásticos por ter a vantagem de ciclos de produção curtos, de induzir excelentes superfícies dos manufaturados e de possibilitar a moldagem de diferentes formas, independentemente da complexidade da arquitetura do produto. Entretanto, a qualidade do produto moldado por injeção é afetado pelos parâmetros de processo, tais como: o tempo de resfriamento; a pressão; a velocidade e o tempo de injeção; o tempo de preenchimento do molde; a temperatura de fusão; a temperatura do molde; a geometria do molde; a propriedade do fundido e a

transferência de calor dinâmica durante o fluxo; entre outros ⁽¹²⁾; além da história termomecânica do material anterior à moldagem.

O polipropileno isotático exibe polimorfismo em amostras moldadas por injeção. As formas cristalinas α e β coexistem, e suas quantidades relativas variam com a posição nas amostras e com as condições de processamento. Tanto a taxa de resfriamento, quanto a tensão aplicada podem controlar a competição da cinética de cristalização entre as duas formas cristalinas. A forma cristalina β é formada sob altas tensões de cisalhamento. Tais tensões são aplicadas durante o estágio de preenchimento do molde e no estágio de empacotamento ⁽¹³⁾.

O sPP moldado por injeção apresenta a estrutura cristalina forma I irregular. Esta forma cristalina é encontrada em copolímeros de polipropileno sindiotático cristalizados a partir do estado fundido ⁽¹⁴⁾ e em sPP processado a partir do estado fundido por *melt spinning* e extrusão de filmes tubulares ⁽¹³⁾.

Como o iPP e o sPP possuem diferentes taxas de cristalização, ocorrem diferenças significativas na orientação induzida pela moldagem em injeção. O iPP cristaliza mais rapidamente. O fundido orientado pela frente do fluxo é completamente congelado nas paredes do molde frio e forma camadas externas finas (*skin layer*) altamente orientadas. Sob esta camada externa, o fundido cristaliza sob alta tensão de cisalhamento durante o estágio de preenchimento e forma uma outra camada altamente orientada, denominada como camada de cisalhamento (*shear layer*). A zona central (*core*), que não cristaliza após o estágio de preenchimento do molde, cristaliza lentamente durante o estágio de empacotamento. A zona central geralmente tem um baixo grau de orientação, causada pela baixa tensão durante o estágio de preenchimento seguida pela relaxação de tensão. Entretanto, a orientação da zona central pode ser aumentada pela aplicação de altas pressões de empacotamento (⁽¹³⁾).

O sPP exibe uma diferença muito grande comparado ao iPP com relação ao comportamento de cristalização e orientação induzida pela moldagem por injeção. Devido à sua lenta cristalização, o sPP parece não cristalizar durante o preenchimento do molde e sofre relaxação de tensão após este estágio. Assim, a orientação é dissipada através de relaxações moleculares após o estágio de preenchimento e

somente algum grau de orientação é mantido na camada mais externa e bem próxima a camada de cisalhamento ⁽¹³⁾.

Desta forma, os parâmetros de injeção como o fluxo de injeção, a pressão de injeção, o tempo e a pressão de empacotamento, além da temperatura, podem influenciar as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Por exemplo, a pressão de empacotamento induz um fluxo adicional para compensar o volume encolhido durante o estágio de empacotamento. O fluxo adicional passa através da zona central não solidificada e tem pouco efeito na estrutura das camadas externas e na de cisalhamento. Entretanto, as altas pressões de empacotamento podem induzir orientações nas camadas internas ⁽¹³⁾.

Dentro deste contexto, os objetivos deste capítulo são o desenvolvimento, a caracterização e o estudo da influência do processamento nas propriedades físicas e mecânicas de blendas de sPP/EPDM.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

MATERAIS

O polipropileno sindiotático, fornecido pela Fina Oil, apresenta:

- taticidade: 88 % de tríades (rr), 50 % de têtrade (rrr) e 30 % de pêntades (rrrr), determinado por RMN de ¹³C;
- temperatura de fusão de 130 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- temperatura de transição vítrea de 10 °C, determinada por DMA.
 O EPDM, fornecido pela DSM Elastômeros do Brasil, apresenta:
- composição de 7 % de ENB, 59 % de etileno e 34 % de propileno;
- temperatura de transição vítrea de 38 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Preparação das blendas

As blendas foram preparadas por mistura mecânica, no estado fundido, em extrusoras mono-rosca e dupla-rosca.

A quantidade do material de partida foi de 1 kg. Os materiais foram pesados e misturados na forma de *pellets* antes do processamento.

A Tabela 2.1 apresenta as condições de mistura e a Figura 2.1 apresenta os perfis dos elementos de mistura nos diferentes tipos de roscas utilizados.

Tabela 2.1. Condições de mistura mecânica das blendas de sPP/EPDM.

Tipo de extrusora		Mono-rosca Wortex	Dupla-rosca APV 2000	
L/D		32	8	
configuração da rosca		-	co-rotacional e interpenetrante	
elemento de mistura		Madock	90°	
Temperatura	zona 1	160 °C (alimentação)	175 °C	
	zona 2	175 °C	185 °C	
	zona 3	185 °C	195 °C	
	zona 4	195 °C (mistura)	200 °C (matriz)	
	zona 5	185 °C (matriz)	-	
rotação		105 rpm	100 rpm	
degasagem		fechada	-	

(a)



(b)

Figura 2.1. Perfil (a) da mono-rosca com elemento de mistura "Madock" e (b) do elemento de mistura 90° da dupla-rosca.

As blendas preparadas em extrusora mono-rosca ou dupla-rosca foram injetadas na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55, na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração e de resistência ao impacto, de acordo com as normas ASTM D 638 e ASTM D 256.

As condições de injeção tiverem que ser variadas de acordo com a composição das blendas, como comentado na página 51. Nas Tabela 2.2 e 2.3 estão apresentadas as condições da moldagem por injeção dos corpos de prova para ensaios de tração para todas as composições das blendas misturadas em extrusora mono-rosca e dupla rosca, respectivamente. As condições que variaram estão destacadas em negrito. As amostras em forma de corpos de prova moldados por injeção após a mistura em extrusora mono-rosca e dupla rosca foram identificadas como CPM e CPD, respectivamente. Os algarismos que seguem estas siglas se referem ao teor de EPDM: 0, 1, 2, 3 e 5 para 0, 10, 20, 30 e 50 % em massa de EPDM.

amostras		CPM0	CPM1	CPM2	CPM3	CPM5
sPP/EPDM (% em massa)		100/0	90/10	80/20	70/30	50/50
	zona 1	180	180	180	180	180
Temperatura	zona 2	190	190	190	190	190
(°C)	zona 3	200	200	200	200	200
(0)	zona 4	210	210	205	205	205
	zona 5	205	200	200	200	200
dosagem (cm ³)		10,10	13,4	14,10	18	16
Tempo de resfriamento (s)		30	35	35	35	50
Temperatura do molde (°C)		30	30	40	50	60
Fluxo de injeção (cm ³ /s)		4	4	4	4	4
Pressão de injeção (bar)		1000	1300	1500	1500	1500
Pressão de recalque (bar)		420	520	450	320	350
Tempo de recalque (s)		10	10	25	45	30

Tabela 2.2. Condições de injeção de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração para as blendas de sPP/EPDM após a mistura em extrusora mono-rosca.

amostras			CPD0	CPD1	CPD2	CPD3	CPD5
sPP/EPDM (% em massa)			100/0	90/10	80/20	70/30	50/50
		zona 1	175	175	175	175	180
		zona 2	185	185	185	185	190
Tempera	tura (°C)	zona 3	190	190	190	200	195
		zona 4	200	200	195	210	210
		zona 5	195	195	190	205	205
Volume de dosagem (cm ³)			14,80	17,0	17,5	18,0	18,50
Tempo de resfriamento (s)			25	25	25	25	40
Temp	eratura do	o molde (°C)	60	50	35	50	60
Fluxo de injeção (cm ³ /s)			1,5	2,0	2,0	1,3	1,3
Pres	ssão de inj	jeção (bar)	1500	1500	1500	1500	1500
	Ponto 1	Pressão (bar)	800	950	950	950	950
Pressão	Pressão	Tempo (s)	30	40	40	40	40
de	de recalque	Pressão (bar)	900	950	950	950	950
recalque		Tempo (s)	20	30	30	30	30
	Ponto 3	Pressão (bar)	750	950	950	950	950

Tabela 2.3. Condições de injeção de corpos de prova para ensaios mecânicos de traçãopara as blendas de sPP/EPDM após a mistura em extrusora dupla-rosca.

Preparação das amostras para análises

Pós mistura por extrusão

As amostras foram processadas inicialmente por extrusão no formato de espaguetes e analisadas por DSC, DMA e SEM.

Para a análise de DMA, as amostras com espessuras necessárias foram obtidas pelo desbastamento dos espaguetes na direção paralela ao fluxo de extrusão, de forma a obter amostras com aproximadamente 1 mm de espessura.

Para a análise de SEM as amostras foram preparadas por:

 <u>fratura criogênica</u>. As blendas, obtidas por extrusão no formato de espaguetes, foram fraturadas criogenicamente na direção perpendicular ao fluxo de extrusão, como mostrado no esquema da Figura 2.2.



Figura 2.2. Esquema da direção e da superfície obtida pela fratura da amostra com formato de espaguete em nitrogênio líquido. A fratura analisada é perpendicular ao fluxo de extrusão.

 <u>corte</u>. As blendas, obtidas por extrusão no formato de espaguetes, foram cortadas com um bisturi, à temperatura ambiente, na direção paralela ao fluxo de injeção. Como mostra o esquema da Figura 2.3.



Figura 2.3. Esquema da superfície obtida por corte da amostra com formato de espaguete a temperatura ambiente. O corte é paralelo ao fluxo de extrusão.

Pós moldagem por injeção

As amostras para a análise de DMA, DSC e SEM foram obtidas a partir da região central dos corpos de prova para ensaio mecânico de tração na direção do fluxo de injeção, conforme mostrado na Figura 2.4. Espessuras de aproximadamente 1 mm foram obtidas por desbastamento das amostras.



Figura 2.4. Corpo de prova de tração. A região hachurada foi submetida à caracterização.

As análises de SEM e DMA foram realizadas na direção paralela ao fluxo de injeção.

Para a análise de SEM, as superfícies das amostras foram preparadas por fratura criogênica dos corpos de prova. Amostras com aproximadamente 2 mm de largura e 10 mm de comprimento, obtidas a partir dos corpos de prova para tração, foram fraturadas criogenicamente de modo a possibilitar a análise na direção paralela ao fluxo de injeção

TÉCNICAS DE ANALÍSE

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Utilizou-se o microscópio eletrônico JEOL JSM 6360LV, com voltagem de 20 kV, porta amostra de cobre e fita de carbono para fixar as amostras. As amostras foram metalizadas 2 vezes com carbono.

Antes da metalização, todas as amostras foram submetidas à extração do EPDM, à temperatura ambiente, utilizando o hexano como solvente. As amostras, obtidas após a fratura ou o corte, foram mergulhadas no solvente por aproximadamente 3 minutos. Em seguida, foram deixadas para secar em placas *Petri* por um dia, para evaporar o solvente em excesso, e posteriormente foram secas em estufa a vácuo a 25 °C por 3 horas.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As amostras, com dimensões de 19 x 3 x1 mm, foram submetidas à deformação senoidal no modo tração, amplitude de 0,03 % e freqüência de 1 Hz, aquecimento de -100 °C até 160 °C a taxa de 2 °C/min, no equipamento DMTA V Rheometrics Scientific.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910 e porta amostra hermético de alumínio. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com índio.

primeiro aquecimento à taxa constante de 10 °C/min de - 20 °C até 170 °C. Isoterma de 5 minutos a 170 °C, seguido de resfriamento à taxa constante de 10 °C/min até

-20 °C e posterior aquecimento à taxa constante de 10 °C/min até 170 °C (segundo aquecimento);

- amostras obtidas após a extrusão: fatia do espaguete com aproximadamente 7 a 10 mg em massa;
- amostras obtidas após a injeção: fatia da região central do corpo de prova para ensaio mecânico de tração com aproximadamente 6 a 9 mg em massa.

Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados na Máquina Universal de Ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 5000 N e taxa de 50 mm/min, segundo as especificações da norma ASTM D 638. Foram utilizados no mínimo 10 corpos de prova para cada composição da blenda.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no equipamento EMIC AIC-1. As amostras foram previamente entalhadas segundo a norma ASTM D 256. Foram utilizados no mínimo 10 corpos de prova para cada composição da blenda.

Cristalização Não-Isotérmica por DSC

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910 e porta amostra hermético de alumínio. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com índio.

Submeteram-se as amostras de sPP aos tratamentos térmicos com variações de taxas de resfriamento: 1, 2, 4, 6, 10, 20, 22, 24 e 26 °C/min. Antes do resfriamento, as amostras foram submetidas a um isoterma a 160 °C por 5 minutos para apagar a história térmica.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Blendas processadas por extrusão.

Morfologia da Blenda

As Figuras 2.5, 2.6 e 2.7 mostram, respectivamente, as micrografias obtidas por SEM para as blendas obtidas em extrusoras mono (M) e dupla-rosca (D), fraturadas criogenicamente e perpendicularmente à direção do fluxo de extrusão. As micrografias

apresentam regiões circulares, com um halo mais claro, que correspondem aos espaços vazios (buracos) onde se encontrava a fase EPDM extraída com hexano.

As micrografias das Figuras 2.5 e 2.6 apresentam um aumento da quantidade de buracos, relativo à fase EPDM extraída, com o aumento da quantidade de EPDM na composição, independentemente do tipo de mistura.





Figura 2.5. Micrografias obtidas por SEM das blendas obtidas em extrusora mono-rosca. Composição das blendas: (M1) 10 %, (M2) 20 %, (M3) 30 % e (M5) 50 % de EPDM. Superfície da fratura criogênica perpendicular ao fluxo de extrusão. A fase EPDM foi extraída com hexano.



(D1)



Figura 2.6. Micrografias obtidas por SEM das blendas obtidas em extrusora dupla-rosca. Composição das blendas: (D1) 10 %, (D2) 20 % e (D3) 30 % de EPDM. Superfície da fratura criogênica perpendicular ao fluxo de extrusão. A fase EPDM foi extraída com hexano.

A ausência de características na micrografia D1 da Figura 2.6 pode estar relacionada à alta dispersão da fase EPDM na matriz de sPP causada pela mistura em extrusora dupla-rosca comparada à blenda misturada em extrusora mono-rosca (Figura 2.5 - M1).

A Figura 2.7 apresenta somente as micrografias da blenda com 50 % de EPDM obtida em extrusora dupla-rosca (D5). Essas micrografias foram obtidas para uma mesma amostra em regiões e aumentos diferentes. Com um pequeno aumento

(micrografia D5-a) já é visível a presença de buracos grandes e deformados, relacionados à fase de EPDM extraída. Devido à profundidade e ao tamanho desses buracos, suas bordas ficam muito carregadas de elétrons durante a análise de SEM, o que causa um brilho excessivo. As micrografias da blenda D5 sugerem uma morfologia co-continua. Esta co-continuidade não é observada para a amostra M5.



Figura 2.7. Micrografias de diferentes regiões da mesma amostra obtidas por SEM para a blenda com 50 % de EPDM misturada em extrusora dupla-rosca (D5). Superfície da fratura criogênica perpendicular ao fluxo de extrusão. A fase EPDM foi extraída com hexano.

Comparando as micrografias da Figura 2.5 com as da Figura 2.6 verifica-se que as blendas misturadas em extrusora mono-rosca apresentam buracos com tamanhos menores em comparação com as blendas misturadas em extrusora dupla-rosca. Por estas micrografias concluiria-se que a extrusora mono-rosca induz uma melhor dispersão da borracha na matriz de sPP. Entretanto, as micrografias das Figuras 2.8, 2.9 e 2.10 mostram o contrário.

A Figura 2.8 mostra as micrografias obtidas em outras regiões da mesma amostra obtida em extrusora mono-rosca com 30 % (M3) e 50 % (M5) de EPDM, apresentadas na Figura 2.5.



(M3)

(M5)

Figura 2.8. Micrografias obtidas por SEM da fratura perpendicular a direção do fluxo de extrusão das blendas obtidas em extrusora mono-rosca com (M3) 30 % e (M5) 50 % em massa de EPDM. A fase EPDM foi extraída com hexano.

A micrografia relativa à blenda M3, mostradas na Figura 2.8, apresenta buracos com tamanhos grandes, variados e alguns deformados. A micrografia da blenda M5 apresenta buracos grandes com formatos alongados, que estão indicados por setas na micrografia M5, mostrada na Figura 2.8. Novamente, devido à profundidade e ao tamanho desses buracos, suas bordas ficam muito carregadas de elétrons durante a análise de SEM, o que causa um brilho excessivo, impedindo a obtenção de uma

imagem com maior aumento. Neste caso, durante a mistura, provavelmente, a extrusora mono-rosca foi eficaz em dispersar os pequenos aglomerados de EPDM, que formaram os pequenos domínios dispersos na matriz de sPP, mas não foi eficiente em dispersar os grandes aglomerados de EPDM. Estas observações indicam que ocorre uma grande variação de concentração de EPDM ao longo da matriz de sPP em blendas obtidas em extrusora mono-rosca.

Para verificar se houve a formação de grandes aglomerados nas outras composições das blendas, analisou-se a superfície obtida por corte na direção paralela à direção do fluxo de extrusão. Este procedimento está descrito na parte experimental.

A fratura criogênica forma uma superfície menor e irregular. Isto diminui a área superficial a ser analisada. Com o corte obtém-se uma área superficial maior, o que possibilita encontrar grandes buracos, entretanto, não é possível observar os buracos menores que 1 μm, como os que aparecem na fratura.

As micrografias das superfícies obtidas por corte das blendas obtidas em extrusoras mono e dupla-rosca estão mostradas nas Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente. Com o corte ocorrem grandes deformações na região onde localiza-se a fase EPDM nas blendas obtidas em extrusora mono-rosca.



(M1)

(M2)



Figura 2.9. Micrografias obtidas por SEM das superfícies obtidas por corte paralelo a direção do fluxo de extrusão para as blendas obtidas em extrusora mono-rosca com (M1) 10 %, (M2) 20 %, (M3) 30 % e (M5) 50 % em massa de EPDM. A fase EPDM foi extraída com hexano.



Figura 2.10. Micrografias obtidas por SEM das superfícies obtidas por corte paralelo a direção do fluxo de extrusão para as blendas obtidas em dupla-rosca com (a) 20 %, (b) 30 % em massa de EPDM. A fase EPDM foi extraída com hexano.

As micrografias da Figura 2.9 apresentam buracos grandes e com formatos alongados, com mais de 50 μ m de comprimento, na direção do fluxo para todas as

composições. Essas micrografias indicam a formação de grandes aglomerados de EPDM na matriz de sPP. As micrografias das blendas obtidas em extrusora dupla-rosca apresentam superfícies mais lisas, como mostradas na Figura 2.10.

Análise Térmica

As curvas de DMA referentes ao módulo de armazenamento, ao módulo de perda e ao tan δ das blendas misturadas em diferentes tipos de extrusora estão apresentadas na Figura 2.11, 2.12 e 2.13, respectivamente. Todas as curvas tem perfis muito próximos das curvas do sPP. Isto indica que a matriz é o sPP e a fase dispersa é o EPDM, com exceção da blenda misturada em dupla-rosca contendo 50 % de EPDM, cuja curva de módulo de armazenamento apresenta, acima da T_g do EPDM, valores de módulo bem inferiores aos observados para as outras blendas, inclusive comparativamente à blenda misturada em extrusora mono-rosca de mesma composição, como mostra a Figura 2.11b.



Figura 2.11. Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura das blendas de sPP/EPDM misturadas em diferentes tipos de extrusoras: (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. Composições das blendas: (—) 0 %, (II) 10 %, (=) 20 %, (+) 30 % e (O) 50 % em massa de EPDM.

As curvas de E' das blendas misturadas em extrusora mono-rosca, mostradas na Figura 2.11a, não apresentam correlações com as composições, indicando que ocorre uma baixa dispesão da fase EPDM na matriz de sPP.

Todas as blendas apresentam 4 quedas na curva do módulo de armazenamento, como mostra a Figura 2.11a e 2.11b:

- a primeira queda, que inicia-se em torno de -50 °C, está relacionada às relaxações referentes à transição vítrea da fase EPDM, sendo que, entre todas as amostras, a blenda D5 apresenta a queda mais acentuada, como mostrada na Figura 2.11b;
- a segunda queda, que inicia-se em torno de 0 °C, está relacionada às relaxações referentes à transição vítrea da fase amorfa do sPP;
- a terceira queda, que ocorre em torno de 50 °C, está relacionada provavelmente às relaxações das cadeias com conformação *trans* (ver capítulo 3). O perfil e a intensidade dessa queda são influenciados pela presença do EPDM, mas pouco pela sua concentração. As blendas misturadas em extrusora dupla-rosca (Figura 2.11b) apresentam estas relaxações mais definidas em comparação com as blendas misturadas em extrusora mono-rosca (Figura 2.11a), indicando que nas amostras misturadas em extrusora mono-rosca, provavelmente formou-se a fase mesomórfica metaestável em maior quantidade, enquanto que nas amostras misturadas em extrusora dupla-rosca provavelmente ocorreu a formação da forma III, que depende do teor de cadeias com conformação *trans* e este, por sua vez, depende do grau de orientação das cadeias cristalizáveis do sPP induzida pelo tipo de mistura.
- a quarta queda, que inicia-se acima de 100 °C, está relacionada às relaxações das cadeias de sPP que ocorrem durante a fusão dos cristais.

As transições vítreas podem ser melhor observadas nas curvas de módulo de perda e nas curvas de tan δ , ou amortecimento, onde se manifestam na forma de picos intensos e largos. A temperatura de transição vítrea, determinada pelo máximo do pico, não depende da composição da blenda, ao contrário da intensidade.

A temperatura de transição vítrea do EPDM nas blendas é de – 40 °C, determinada tanto a partir do máximo dos picos nas curvas de módulo de perda como nas curvas de tan δ . Pelo comportamento das curvas do módulo de perda e do tan δ nas regiões das transições vítreas do EPDM e do sPP, observa-se que as blendas são

imiscíveis, pois não há um deslocamento da temperatura de transição vítrea em função da composição da blenda.



Figura 2.12. Curvas de módulo de perda em função da temperatura das blendas de sPP/EPDM misturadas em diferentes tipos de extrusoras: (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. Composições das blendas: (—) 0 %, (II) 10 %, (=) 20 %, (+) 30 % e (O) 50 % em massa de EPDM.

A temperatura de transição vítrea do sPP, determinada a partir das curvas de módulo de perda, é um pouco menor que a determinada pelas curvas de amortecimento. Assim, pelas curvas do módulo de perda e de amortecimento tem-se, respectivamente, as T_g's do sPP em torno de 8 °C e 13 °C para as blendas misturadas em extrusora mono-rosca (Figuras 2.12a e 2.13a), e em torno de 14 °C e 20 °C para as blendas misturadas em extrusora dupla-rosca (Figura 2.12b e 2.13b). O aumento da T_g indica uma diminuição do volume livre, isto é, as cadeias sofrem maior restrição espacial para relaxarem. Assim, num primeiro momento, o aumento da T_g poderia estar indicando um aumento no grau de cristalinidade. Entretanto, o grau de cristalinidade, relacionado à entalpia de fusão determinada por DSC (ver página 50), das amostras

processadas em extrusora mono-rosca é maior comparativamente às processadas em dupla-rosca (Tabela 2.4).



Figura 2.13. Curvas de amortecimento, tan δ , em função da temperatura das blendas de sPP/EPDM misturadas em diferentes tipos de extrusoras: (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. Composições das blendas: (—) 0 %, (II) 10 %, (=) 20 %, (+) 30 % e (O) 50 % em massa de EPDM.

A presença de um pico à 60 °C nas curvas de tan δ nas amostras obtidas em extrusora dupla-rosca (Figura 2.13b) está relacionado, provavelmente, às relaxações das cadeias com conformação *trans* (ver capítulo 3).

A formação da fase mesomórfica depende das cadeias de sPP adquirirem conformação *trans* (ver capítulo 3). Essa conformação pode ser induzida pelo rápido resfriamento do estado fundido até temperaturas abaixo de 20 °C e pelo estiramento mecânico das cadeias de sPP. Desta forma, provavelmente, a fração da fase mesomórfica é maior nas amostras processadas em extrusora dupla-rosca, comparativamente às processadas em mono-rosca.

A curva de módulo de perda para a blenda contendo 50 % de EPDM processada em extrusora dupla-rosca apresenta uma inversão entre as intensidade dos picos entre a T_g do EPDM e do sPP comparativamente às demais blendas (Figura 2.12b), inclusive comparativamente à blenda de mesma composição misturada em extrusora mono-rosca (Figura 2.12a e 2.12b), indicando uma inversão de fases ou uma morfologia co-contínua para esta blenda.

A Figura 2.14 apresenta as curvas de fluxo de calor em função da temperatura de aquecimento à taxa constante de 10 °C/min, obtidas por DSC, para as blendas misturadas em extrusora mono-rosca (Figuras 2.14a e 2.14c) e dupla-rosca (Figura 2.14b e 2.14d). As Figuras 2.14a e 2.14b apresentam as curvas do primeiro aquecimento, que contém informações sobre a história térmica e de processo de mistura e as Figuras 2.14c e 2.14d apresentam as curvas do segundo aquecimento, após apagar a história térmica e submeter ao resfriamento a partir do estado fundido à taxa constante de 10 °C/min. Todas as curvas foram normalizadas com relação à massa da blenda.

Observando-se a Figura 2.14, de um modo geral, todas as curvas de aquecimento apresentam dois picos de fusão. O pico de fusão em torno de 128 °C aparece em todas as curvas. Isto mostra que o desenvolvimento de cristais relacionados com este pico de fusão é independente das condições de mistura, isto é, da história termo-mecânica, e da composição das blendas.

As curvas do segundo aquecimento nas Figuras 2.14c e 2.14d apresentam o segundo pico de fusão, de menor intensidade, em torno de 113 °C. Este pico refere-se à fusão de cristais formados à taxa de resfriamento de 10 °C/min.

As curvas do primeiro aquecimento na Figura 2.14a, que estão relacionadas à história térmica e mecânica induzida pela mistura em extrusora mono-rosca, apresentam um pico de fusão largo, iniciando-se em torno de 61 °C, e um ombro em torno de 113 °C, enquanto que o processo de mistura em extrusora dupla rosca induz a formação de cristais que apresentam um pico de fusão melhor definido em torno de 55 °C e o alargamento do pico de fusão à temperatura mais alta (Figura 2.14b).



Figura 2.14. Curvas de fluxo de calor em função da temperatura das blendas de sPP/EPDM misturadas em extrusora (M) mono-rosca e (D) dupla-rosca. Curvas: (a,b) primeiro aquecimento e (c,d) segundo aquecimento após resfriamento a taxa constante de 10 °C/min. Composição das blendas: (M0,D0) 0 %, (M1,D1) 10 %, (M2,D2) 20 %, (M3,D3) 30 % e (M5,D5) 50 % em massa de EPDM. Todas as curvas foram obtidas sob aquecimento a taxa constante de 10 °C/min.

As entalpias de fusão, normalizadas pela composição da blenda, obtidas a partir das curvas de DSC da Figura 2.14, estão mostradas na Tabela 2.4. A entalpia de fusão, ΔH_{fus} , determinada pela área total do pico de fusão nas curvas de DSC, está relacionada ao grau de cristalinidade das amostras. Para calcular a área do pico é necessário definir a linha de base, ou seja, o intervalo de integração e a forma da linha de base propriamente dita (reta, sigmoidal, etc.). A determinação detalhada da linha base está descrita no capítulo 3, na página 133.

Tabela 2.4. Entalpia de fusão, ΔH_{fus} , obtida pelas curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento à taxa constante de 10 °C/min e normalizadas pelo teor de sPP na blenda.

EPDM (% em massa)	$\Delta H_{fus} (J/g)$					
	primeiro ac	quecimento	segundo aquecimento			
	М	D	М	D		
0	48	48	42	42		
10	54	48	42	42		
20	54	48	-	42		
30	60	54	48	48		
50	36	66	36	54		

As curvas do primeiro aquecimento para as blendas processadas em extrusora mono-rosca apresentam um aumento na entalpia de fusão com a adição de EPDM, como mostra a Tabela 2.4, o que não é observado nas demais amostras, indicando, juntamente com os resultados de SEM e DMA, que a dispersão do EPDM na matriz de sPP em extrusora mono-rosca não é uniforme.

Nas curvas do segundo aquecimento para as blendas obtidas em extrusora mono-rosca e dupla-rosca (Figura 14c e 14d), observa-se que a temperatura de fusão mantém-se constante independentemente da composição e não há uma relação entre a entalpia de fusão do sPP com a presença de EPDM na blenda de sPP/EPDM (Tabela 2.4), com exceção da blenda com 50 % em massa de EPDM, que apresenta ΔH_{fus} mais discrepante em comparação com as outras amostras. Assim, o comportamento da entalpia e da temperatura de fusão com a composição indica que o EPDM não tem

efeito significativo no grau de cristalinidade e na espessura das lamelas cristalinas do sPP.

Blendas Moldadas por Injeção

A extrusora dupla-rosca induz uma melhor dispersão da borracha na matriz de sPP para todas as composições em comparação com a extrusora mono-rosca. Isto pode ser observado pelas análises dos resultados de DSC, DMA e de MEV. Por isso não foi possível manter os mesmos parâmetros para a moldagem por injeção. As blendas obtidas em extrusora dupla-rosca apresentaram maior dificuldade na molda-gem por injeção, principalmente a blenda com 50 % de EPDM. Os parâmetros de injeção para as blendas obtidas em extrusora dupla-rosca foram mais drásticos comparados com os da blendas obtidas em extrusora mono-rosca. Por exemplo, a pressão de recalque foi quase duas vezes maior para as blendas obtidas em extrusora dupla-rosca. Isto mostra que provavelmente a boa dispersão da borracha altera a reologia do material dificultando a sua moldagem por injeção.

Propriedades Mecânicas

A Figura 2.15 apresenta as curvas médias de tensão em função da deformação obtidas pelos ensaios mecânicos de tração de acordo com a norma ASTM D 638. As amostras moldadas por injeção, na forma de corpos de prova, após o processamento em extrusora mono-rosca e dupla-rosca foram identificadas como CPM e CPD, respectivamente.

Pela Figura 2.15a e 2.15b observa-se que os perfis das curvas médias de tensão por deformação na região do escoamento são diferentes entre as blendas processadas por extrusora mono-rosca e as blendas processadas por extrusora dupla rosca, respectivamente. Analisando-se as amostras qualitativamente, observa-se que:

- o sPP processado em extrusora dupla-rosca (CPD0) apresenta maior tensão no escoamento comparativamente ao sPP processado em extrusora mono-rosca (CPM0);
- as blendas CPM1 e CPM2 apresentam o pico de escoamento mais largo comparados aos das amostras CPD1 e CPD2;
- o perfil das curvas no final do alongamento (região próximo à ruptura) é diferente principalmente entre as amostras CPM3 e CPD3;

- a amostra CPM3 apresenta um alongamento máximo maior que a amostra CPD3;
 - 18 18· 15 15 12 12 CPD0 CPM0 TENSÃO (M Pa) TENSÃO (M Pa) CPM1 CPD1 CPM2 СРМЗ CPD2 CPD3 6 6 CPD5 CPM5 3 3 0. 0 50 100 150 200 250 300 350 400 100 150 200 250 300 350 400 0 50 0 **DEFORMAÇÃO (%) DEFORMAÇÃO (%)** (b) (a)
- a amostra CPM5 apresenta um alongamento máximo menor que a amostra CPD5.

Figura 2.15. Curvas médias de tensão x deformação para as blendas de sPP/EPDM processadas em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. Composição da blendas: (CPM0 e CPD0) 0 %, (CPM1 e CPD1) 10 %, (CPM2 e CPD2) 20 %, (CPM3 e CPD3) 30 % e (CPM5 e CPD5) 50 % em massa de EPDM.

Os valores médios das propriedades mecânicas de resistência ao impacto, módulo de Young, alongamento na ruptura, tensão no escoamento e na ruptura das blendas processadas por extrusora mono-rosca e por dupla–rosca estão apresentados na Tabela 2.5. Os resultados dos ensaios de tração e resistência ao impacto também estão apresentados nas forma de gráficos nas Figuras 2.16, 2.17 e 2.18.

A resistência ao impacto e o módulo de Young dependem somente da composição da blenda (Tabela 2.5 e Figura 2.16). A resistência ao impacto aumenta com o aumento de até 20 % de EPDM nas blendas e então diminui, enquanto que o módulo de Young diminui linearmente com o aumento da quantidade de EPDM na blenda.

Tabela 2.5. Resistência ao impacto, Módulo de Young, alongamento na ruptura, tensão no escoamento e na ruptura para as blendas de sPP/EPDM misturadas por extrusora mono rosca (CPM) e extrusora dupla-rosca (CPD).

EPDM (% em massa)		0 %	10 %	20 %	30 %	50 %
Resistência ao	СРМ	15 ± 3	503 ± 25	584 ± 13	531 ± 73	269 ± 24
Impacto (J/m)	CPD	48 ± 10	493 ± 13	570 ± 22	557 ± 17	288 ± 26
Módulo de Young	СРМ	272 ± 6	233 ± 5	186 ± 6	154 ± 3	93 ± 5
(MPa)	CPD	279 ± 4	243 ± 4	188 ± 4	164 ± 2	106 ± 5
Alongamento na ruptura (%)	СРМ	94 ± 12	158 ± 62	289 ± 56	370 ± 14	259 ± 18
	CPD	83 ± 10	123 ± 53	224 ± 34	176 ± 32	380 ± 23
Tensão no escoamento (MPa)	СРМ	$\textbf{16,0} \pm \textbf{0,3}$	$14,0\pm0,2$	11,0 ± 0,3	9,0 ± 0,1	$\textbf{5,0} \pm \textbf{0,2}$
	CPD	18,0 ± 0,2	14,0 ± 0,2	11 ± 0,2	9,0 ± 0,1	$\textbf{5,0} \pm \textbf{0,1}$
Tensão na	CPM	9 ± 1	9,0 ± 0,4	7 ± 1	$7{,}0\pm0{,}5$	$\textbf{4,0} \pm \textbf{0,7}$
ruptura (MPa)	CPD	10 ± 1	8 ± 1	$7{,}0\pm0{,}5$	$\textbf{3,0} \pm \textbf{0,4}$	4,0 ± 0,6



Figura 2.16. Módulo de Young e resistência ao impacto em função da composição das blendas de sPP/EPDM processadas em extrusoras (O, □) monorosca e (●,■) dupla-rosca.



Figura 2.17. Alongamento na ruptura em função da composição das blendas de sPP/EPDM processadas em extrusoras (O) mono-rosca e (●) dupla-rosca.



Figura 2.18. Tensão no escoamento e na ruptura em função da composição das blendas de sPP/EPDM processadas em extrusoras (O,□) mono-rosca e (●,■) dupla-rosca.

O alongamento na ruptura tende a aumentar com a adição de até 20 % de EPDM na blenda, tanto para o material processado em extrusora mono-rosca, quanto em dupla-rosca, não havendo diferenças estatísticas entre valores observados das amostras preparadas em diferentes extrusoras. Para as composições acima de 20 % de EPDM, o alongamento depende não só da composição da blenda como também da história de processamento (Tabela 2.5 e Figura 2.17).

A blenda CPM3 apresenta um alongamento de (370 ± 14) % enquanto que a blenda CPD3 um alongamento de (176 ± 32) %, como mostram os valores da Tabela 2.5. Para esta composição as condições de processamento em extrusora mono-rosca levaram a uma melhora acentuada no alongamento quando comparada ao processamento em extrusora dupla-rosca. Já para a blenda com 50 % de EPDM, observa-se um comportamento inverso ao da blenda com 30 % de EPDM, isto é, a blenda CPD5 apresenta maior alongamento quando comparada com a blenda CPM5 (Figura 2.17).

A tensão no escoamento e na ruptura diminui com o aumento da quantidade de EPDM na blenda (Tabela 2.5 e Figura 2.18).

O decréscimo no valor do módulo e da tensão no escoamento com o aumento do teor de EPDM nas blendas é esperado e ocorre por causa da diminuição da rigidez do material com o aumento da quantidade de EPDM nas blendas, isto é, essas

propriedades são dependentes da composição. Já o alongamento na ruptura mostrouse dependente tanto da composição como do processamento da blenda.

Os dados obtidos dos ensaios mecânicos de tração permitem concluir que a mistura de 20 % de EPDM em sPP acarreta numa melhora no alongamento com uma menor perda no módulo, tanto para a mistura em mono-rosca, quanto em dupla-rosca. O alongamento para as blendas com quantidades acima de 20 % de EPDM sofre maior influência das condições de mistura e mesmo ocorrendo uma melhora no alongamento devido ao processamento, ocorre uma diminuição do módulo independentemente do processamento.

A Figura 2.19 apresenta os resultados de ensaios mecânicos de tração, encontrados na literatura ^(10,11), para blendas de polipropileno isotático (iPP) com EPDM e os resultados obtidos para a blenda sPP/EPDM neste trabalho. Segundo a literatura, as blendas de iPP/EPDM foram moldadas por injeção após o processamento em extrusora mono-rosca ⁽¹¹⁾ e dupla-rosca ⁽¹⁰⁾. A característica do EPDM utilizado em cada blenda está descrita na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Composição do EPDM das blendas de iPP/EPDM, segundo a literatura ^(10,11), e das blendas de sPP/EPDM utilizados neste trabalho.

	EPDM ref. 11	EPDM ref.10	EPDM neste trabalho
propileno	~ 20 %	32 %	34 %
etileno	~ 80 %	~ 65 %	59 %
dieno	1,4 hexadieno	ENB	7 % de ENB

A Figura 2.19a mostra que a resistência ao impacto relativa para as blendas de sPP/EPDM com 10 e 20 % de EPDM é cerca de 10 vezes maior que para as correspondentes blendas de iPP/EPDM, independentemente do tipo de processamento. O tipo de processamento tem grande influência no alongamento relativo tanto das blendas de sPP/EPDM quanto nas blendas de iPP/EPDM (Figura 2.19b). Observa-se que o módulo de Young relativo tende a ser maior para as blendas de sPP/EPDM comparativamente às blendas de iPP/EPDM. As blendas de sPP/EPDM 80/20 e 70/30, processadas em extrusora mono-rosca, apresentam o dobro de alongamento máximo relativo comparati-vamente às blendas de iPP/EPDM_{mono-rosca} de mesmas composições. Isto mostra que o







Figura 2.19. (a) Resistência relativa de impacto, (b) alongamento relativo e (c) módulo de Young relativo em função da composição de (▼) iPP/EPDM mono-rosca ⁽¹¹⁾, (∇) iPP/EPDM dupla-rosca ⁽¹⁰⁾, (▲) sPP/EPDM mono-rosca e (△) sPP/EPDM dupla-rosca.
Morfologia da Blenda

As Figuras 2.20 ao 2.26 mostram as micrografias obtidas por SEM das blendas obtidas em extrusora mono-rosca (M) e dupla-rosca (D), algumas das quais já foram mostradas anteriormente nas Figuras 2.5, 2.6 e 2.7, e moldadas por injeção após a extrusão (CPM e CPD). As superfícies analisadas das blendas CPM e CPD foram induzidas por fratura criogênica na direção paralela ao fluxo de injeção dos corpos de prova para tração. Enquanto que as superfícies analisadas das blendas M e D foram induzidas por fratura criogênica na direção perpendicular ao fluxo de extrusão.

A Figura 2.20 apresenta as micrografias das blendas contendo 10 % em massa de EPDM.

As Figuras 2.21 e 2.22 apresentam as micrografias com diferentes aumentos das blendas contendo 20 % em massa de EPDM. As micrografias mostradas na Figura 2.21 tem um aumento menor comparado às micrografias mostradas na Figura 2.22.

As Figuras 2.23 e 2.24 apresentam as micrografias com diferentes aumentos das blendas contendo 30 % em massa de EPDM. As micrografias mostradas na Figura 2.23 tem um aumento menor comparado às micrografias mostradas na Figura 2.24.

As Figuras 2.25 e 2.26 apresentam as micrografias com diferentes aumentos das blendas contendo 50 % em massa de EPDM. As micrografias mostradas na Figura 2.25 tem um aumento menor comparado às micrografias mostradas na Figura 2.26.









Figura 2.20. Micrografias obtidas por SEM para a blenda de sPP/EPDM contendo 10 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M1) mono-rosca e (D1) dupla-rosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM1 e CPD1, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M1 e D1 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM1 e CPD1 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.



Figura 2.21. Micrografias obtidas por SEM para a blenda de sPP/EPDM contendo 20 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M2) mono-rosca e (D2) dupla-rosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM2 e CPD2, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M2 e D2 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM2 e CPD2 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.





CPD2



Figura 2.22. Micrografias com maiores aumentos para as mesmas blendas da Figura 2.21, contendo 20 % em massa de EPDM, obtidas em extrusora (M2) mono-rosca e (D2) duplarosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM2 e CPD2, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M2 e D2 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM2 e CPD2 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.



Figura 2.23. Micrografias obtidas por SEM para a blenda de sPP/EPDM contendo 30 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M3) mono-rosca e (D3) dupla-rosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM3 e CPD3, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M3 e D3 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM3 e CPD3 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.





Figura 2.24. Micrografias com maiores aumentos para as mesmas blendas da Figura 2.23, contendo 30 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M3) mono-rosca e (D3) duplarosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM3 e CPD3, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M3 e D3 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM3 e CPD3 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.



CPM5

CPD5



Figura 2.25. Micrografias obtidas por SEM para a blenda de sPP/EPDM contendo 50 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M5) mono-rosca e (D5) dupla-rosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM5 e CPD5, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M5 e D5 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM5 e CPD5 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção.



CPM5

CPD5



Figura 2.26. Micrografias com maiores aumentos para as mesmas blendas da Figura 2.25, contendo 50 % em massa de EPDM obtidas em extrusora (M5) mono-rosca e (D5) duplarosca e posteriormente moldadas por injeção (CPM5 e CPD5, respectivamente). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano. As amostras M5 e D5 foram fraturadas na direção perpendicular ao fluxo de extrusão e as amostras CPM5 e CPD5 foram fraturadas na direção paralela ao fluxo de injeção. Analisando-se as blendas moldadas por injeção, observa-se que:

- as micrografias, apresentadas nas Figuras 2.20, 2.22, 2.24 e 2.26, mostram um aumento no número e no tamanho dos buracos com o aumento do teor de EPDM nas blendas, tanto entre as blendas CPM quanto entre as blendas CPD. Isto é esperado, segundo o efeito de composição;
- as micrografias das blendas CPM1 e CPD1 (Figura 2.20) são semelhantes no formato, no tamanho e na distribuição dos buracos. As micrografias das blendas CPM2 e CPD2 (Figura 2.21 e 2.22) também apresentam semelhanças nesses fatores. As propriedades mecânicas para essas composições também não variam com a história de processamento, como mostrado nas Figuras 2.16, 2.17 e 2.18;
- as micrografias das blendas CPM3 e CPD3 são diferentes (Figura 2.23 e 2.24). A micrografia da blenda CPM3 apresenta buracos com formato elípticos alongados e orientados, enquanto que a micrografia da blenda CPD3 apresenta maior número de buracos menores e com formatos de gotas achatadas (Figura 2.24);
- a morfologia da blenda CPM3 (Figura 2.24) é semelhante à morfologia da blenda CPD5 (Figura 2.26). A diferença entre as duas micrografias está na quantidade de buracos, sendo que a blenda com 50 % de EPDM apresenta um maior número de buracos que a blenda com 30 % de EPDM. Essas blendas também apresentam semelhança na propriedade mecânica de alongamento na ruptura, apresentando os maiores valores em comparação com as outras blendas, como mostra a Figura 2.17;
- nas micrografias da blenda CPM5 (Figura 2.25 e 2.26), a presença de uma grande quantidade de buracos grandes e com formatos alongados e orientados, faz a morfologia da matriz parecer a de fibras orientadas.

Na comparação da morfologia entre as blendas extrudadas com as moldadas por injeção deve-se considerar a fratura nas amostras analisadas. As micrografias das blendas com história termo-mecânica induzida por extrusão (M e D) refletem a distribuição de diâmetros da secção transversal e distribuição da fase EPDM nas blendas de sPP/EPDM, pois a fratura é feita perpendicularmente à direção do fluxo de extrusão nas amostras. Enquanto que, as micrografias das blendas com história termo-mecânica induzida pela moldagem por injeção (CPM e CPD) refletem a deformação e a orientação induzida pelo fluxo de injeção, além da distribuição de tamanhos e a disper-

são da fase EPDM nas blendas de sPP/EPDM, porque a fratura das amostras é feita paralelamente à direção do fluxo de injeção nas amostras. Deste modo, as micrografias das blendas CPM e CPD apresentam buracos deformados e orientados, enquanto que as micrografias das blendas M e D apresentam buracos redondos (Figuras 2.21 a 2.24). A análise do tamanho dos buracos pode ser feita pela comparação do diâmetro dos buracos redondos com a largura dos buracos deformados. Assim, é possível observar que:

- as micrografias das blendas CPM apresentam buracos maiores comparativamente às micrografias das blendas M. Sabe-se, pela análise previamente estabelecida (ver página 41), que as blendas M apresentam grandes aglomerados de EPDM. Tudo isto indica que a moldagem por injeção provavelmente melhora a dispersão de EPDM nas blendas de sPP/EPDM obtidas por extrusora mono-rosca.
- a micrografia da blenda CPD1 apresenta buracos grandes, com distribuição mais larga de tamanho (0,1 a 0,5 μm de diâmetro), comparativamente à micrografia da blenda D1, que apresenta buracos com diâmetro de 0,25 μm.
- apesar da largura dos buracos mostrados nas micrografias das blendas CPD2 e CPD3 ser semelhante ao diâmetro dos buracos mostrados nas micrografias das blenda D2 e D3, não é possível determinar a evolução da morfologia durante o processamento para as blendas com 20 e 30 % de EPDM, devido ao tipo de fratura das amostras.
- as micrografias das blendas D5 (Figura 2.25 e 2.26) apresentam buracos grandes e deformados, com larguras de até 6 μm. Com a moldagem por injeção ocorre uma mudança nas dimensões e orientação da fase, que apresentam largura de até 1,6 μm, mostrados na micrografia da blenda CPD5 (Figura 2.26).

Análise Térmica

As Figuras 2.27a e 2.27b apresentam as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para as blendas de sPP/EPDM moldadas por injeção após o processamento em extrusora mono-rosca e dupla-rosca, respectivamente.



Figura 2.27. Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura das blendas moldadas por injeção após o processamento em extrusora (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. Composição das blendas (—) 0 %, (=) 20 %, (+) 30 % e (O) 50 % em massa de EPDM.

As curvas de módulo de armazenamento apresentam uma primeira queda, que inicia-se em torno de - 40 °C, relacionada à transição vítrea do EPDM, uma segunda queda, que inicia-se em torno de 0 °C e está relacionada à transição vítrea do sPP, e uma terceira queda, que inicia-se em torno de 120 °C e está relacionada à fusão do sPP, independentemente do processamento. Este comportamento indica que todas as blendas apresentam uma morfologia de fase dispersa de EPDM na matriz de sPP. Além

disso, as semelhanças entre as curvas das blendas CPM (Figura 2.27a) com as das blendas CPD (Figura 2.27b) indicam que, após a moldagem por injeção, as blendas CPM e CPD apresentam morfologias entre as fases EPDM e sPP semelhantes. As diferenças entre as curvas são mais sutis e complexas, em comparação às semelhanças, e são observadas a temperaturas acima da transição vítrea do sPP. Esta região está relacionada com as relaxações da fase mesomórfica do sPP e também a fusão de cristais pequenos ou irregulares (ver capítulo 3).

As Figuras 2.28, 2.29, 2.30, 2.31 e 2.32 mostram as curvas de módulo de armazenamento (E'), de módulo de perda (E") e de tan δ para o sPP e para as blendas com 10, 20, 30 e 50 % em massa de EPDM, respectivamente. Em cada Figura estão mostradas as curvas de DMA das amostras processadas em extrusora mono-rosca e dupla-rosca e também das amostras moldadas por injeção após a extrusão.



Figura 2.28. Curvas de DMA para os sPP processados em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. História de processamento induzida por: (—) pós extrusão e (o) pós moldagem por injeção.



Figura 2.29. Curvas de DMA para as blendas com 10 % de EPDM obtidas em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. História de processamento induzida por: (—) pós extrusão e (o) pós moldagem por injeção.



Figura 2.30. Curvas de DMA para as blendas com 20 % de EPDM obtidas em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla-rosca. História de processamento induzida por: (—) pós extrusão e (o) pós moldagem por injeção.



Figura 2.31. Curvas de DMA para as blendas com 30 % de EPDM obtidas em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla- rosca. História de processamento induzida por: (—) pós extrusão e (o) pós moldagem por injeção.



Figura 2.32. Curvas de DMA para as blendas com 50% de EPDM obtidas em extrusoras (a) mono-rosca e (b) dupla- rosca. História de processamento induzida por: (—) pós extrusão e (o) pós moldagem por injeção.

As transições vítreas do sPP e do EPDM manifestam-se na forma de picos nas curvas do módulo de perda e na curva de tan δ . A temperatura de transição vítrea, T_g, foi determinada pela temperatura do ponto de máximo dos picos presentes nas curvas do módulo de perda. Assim, a Tabela 2.7 mostra as T_g's do sPP e do EPDM em blendas de sPP/EPDM processadas em extrusoras mono-rosca e dupla-rosca e submetidas à moldagem por injeção.

pós extrusão	sPP	EPDM	pós iniecão	sPP	EPDM
	T _g (°C)	T _g (°C)	peenjeşde	T _g (°C)	T _g (°C)
M0	8	-	CPM0	14	-
M1	8	-	CPM1	14	-43
M2	10	-46	CPM2	14	-40
M3	10	-43	CPM3	16	-40
M5	10	-43	CPM5	11	-38
D0	14	-	CPD0	11	-
D1	14	-	CPD1	15	-40
D2	14	-46	CPD2	13	-40
D3	14	-46	CPD3	12	-40
D5	14	-43	CPD5	12	-40

Tabela 2.7. Temperaturas de transição vítrea do sPP e do EPDM, em blendas de sPP/EPDM, obtidas pelas curvas de módulo de perda.

O perfil das curvas de DMA para o sPP apresenta diferenças com a história de processamento: o sPP processado em extrusora mono-rosca e moldado por injeção, apresenta um deslocamento do pico relacionado à transição vítrea (Figura 2.28a), enquanto o sPP processado em extrusora dupla-rosca e moldado por injeção apresenta um aumento acentuado nos valores de E' e diminuição do tan δ nas temperaturas acima da região de transição vítrea (Figura 2.28b). Além disso, abaixo da região de transição vítrea (Figura 2.28b). Além disso, abaixo da região de transição vítrea do sPP ocorre um aumento da tan δ após a moldagem por injeção, e independentemente do processo de extrusão.

Para a blenda de sPP/EPDM com 10 % em massa de EPDM, o pico de transição vítrea do EPDM é mais definido nas curvas de DMA de amostras moldadas por injeção (Figura 2.29). Como hipótese, sabe-se, pela análise anterior, que mistura em extrusora mono-rosca não dispersa uniformemente o EPDM na matriz de sPP criando regiões com concentrações distintas. Este fato associado ao baixo teor de EPDM pode ter contribuído para que o pico de transição vítrea do EPDM não seja visível. Com a moldagem por injeção, provavelmente, ocorre a melhora na dispersão, refletindo nos resultados de DMA (Figura 2.29a).

O pico de transição vítrea do EPDM é visualizado nas curvas de tan δ das blendas de sPP/EPDM com 20, 30 e 50 % em massa de EPDM, independentemente do processamento. Entretanto, após a moldagem por injeção, as curvas de tan δ para as blendas de sPP/EPDM com 20 e 30 % em massa de EPDM obtidas em extrusora dupla-rosca, apresentam um aumento da intensidade do pico da transição vítrea do EPDM (Figura 2.30b e 2.31b).

Nas curvas de E" da blenda com 50 % em massa de EPDM (Figura 2.32) observa-se uma mudança na intensidade do pico de transição vítrea do sPP relativamente ao pico de transição vítrea do EPDM. Isto poderia indicar uma mudança na morfologia. O módulo de armazenamento, E', apresenta queda significativa, atingindo valores da ordem de 10⁷ Pa acima da fusão do sPP, indicando que a matriz ainda é formada por sPP, independentemente do processamento. Entretanto, as diferenças são acentuadas nas curvas de DMA para esta composição, antes e depois da moldagem por injeção (Figura 2.32), refletindo a evolução da morfologia das blendas com o processamento, corroborando os resultados de SEM. Com relação à blenda obtida em extrusora mono-rosca, a diminuição de E' e o aumento de tan δ , juntamente, com a inversão entre a intensidade dos picos na curva de E" após a moldagem por injeção (Figura 2.32a) estão relacionadas ao aumento do tamanho das fase dispersas de EPDM na matriz de sPP, como foi observado por SEM entre as micrografias M5 e CPM5 (Figura 2.26). O efeito contrário ocorre com as blendas de mesma composição obtidas em extrusora dupla-rosca (Figura 2.32b), confirmado pelos resultados de SEM (Figura 2.26).

Os dados da Tabela 2.7 mostram um pequeno deslocamento da T_g do EPDM para temperaturas maiores após a moldagem por injeção para todas as blendas. O mesmo pode ser observado para a transição vítrea do sPP. Este efeito pode estar associado a uma possível orientação molecular, resultante da moldagem por injeção, e a mudanças morfológicas.

74

A Figura 2.33 apresenta as curvas do primeiro aquecimento, obtidas por DSC, à taxa de aquecimento de 10 °C/min das blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias de processamento. A Figura 2.33a apresenta as curvas relacionadas às blendas processadas em extrusora mono-rosca e dupla-rosca. A Figura 2.33b apresenta as curvas relacionadas às blendas moldadas por injeção. O perfil da curva relativa ao primeiro aquecimento reflete a influência da história de processamento no comportamento térmico das blendas.



Figura 2.33. Curvas de DSC do primeiro aquecimento a taxa constante de 10 °C/min das blendas processadas em (a) diferentes tipos de extrusoras e (b) após a moldagem por injeção. Extrusoras (o) mono-rosca e (—) dupla-rosca.

As curvas de DSC das amostras processadas em extrusora mono-rosca apresentam um pico de fusão largo em torno de 60 °C, enquanto que nas curvas de DSC das amostras processadas em extrusora dupla-rosca observa-se o aparecimento do pico de fusão semelhante, porém a temperatura menor, em torno de 50 °C (Figura 2.33a). Após a moldagem por injeção (Figura 2.33b), as diferenças entre as curvas de

amostras processadas previamente em extrusoras mono-rosca e dupla-rosca são atenuadas na faixa de temperatura em que estes picos de fusão ocorrem em torno de 56 °C. Também ocorre o aparecimento e, em alguns casos, a intensificação de um pico em torno de 113 °C, independentemente do processo de mistura. Além disso, as amostras moldadas por injeção apresentam uma diminuição da largura do principal pico de fusão, com ponto de mínimo em torno de 130 °C.

A Figura 2.34a apresenta as curvas do segundo aquecimento à taxa constante de 10 °C/min, após o resfriamento à taxa constante de 10 °C/min, das blendas processadas em extrusora mono-rosca e moldadas por injeção. É importante ressaltar que essas amostras são as mesmas usadas para a obtenção das curvas mostradas na Figura 2.33b, que foram submetidas a um isoterma de 5 min a 170 °C, após o primeiro aquecimento, para apagar a história térmica do processamento. Na Figura 2.34a, também são observados dois picos de fusão acima de 100 °C, mas não se observa o pico de fusão largo a 56 °C.

A Figura 2.34b apresenta a altura e a área total dos picos de fusão experimentais em função da composição e o comportamento previsto considerando-se uma dependência linear em função da composição. A altura foi determinada pela distância, em milímetros, do ponto de mínimo até a linha base, definida pela tangente à curva de fluxo de calor na faixa de temperatura acima da fusão.

A área total do processo de fusão na curva de DSC, relacionada ao grau de cristalinidade, obedece a regra da aditividade, apresentando uma relação linear com a composição da blenda, indicando que o EPDM não altera o grau de cristalinidade do sPP na blenda. Entretanto, o aumento da fração de EPDM tem efeito diferenciado nas intensidades dos picos de fusão. Observa-se um desvio da linearidade da altura dos picos com a composição, indicando que o EPDM pode ter um efeito sobre a fração relativa entre as formas cristalinas ou um efeito na recristalização do sPP (ver capítulo 3).



Figura 2.34. (a) Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento a taxa constante de 10 °C/min das blendas processadas em extrusora mono-rosca e injetadas. (b) Altura e (Δ) área total dos pico de fusão que ocorrem a (O) 116 °C, (\Box) 130 °C.

Cristalização Não-Isotérmica.

A Figura 2.35 apresenta as curvas de resfriamento a diferentes taxas das blendas de sPP/EPDM processadas em extrusora mono-rosca e moldadas por injeção, após apagar a história térmica induzida pelo processamento. Verifica-se uma queda acentuada da linha base (LB) a temperaturas abaixo do pico de cristalização quando a taxa de resfriamento é alta (> 20 °C/min), dificultando a definição da linha base. Além disso, as altas taxas de resfriamento levam a um super-resfriamento mais acentuado e ao alargamento do pico de cristalização, como mostram as curvas da Figura 2.35a. Quando a taxa de resfriamento é baixa, a razão sinal/ruído diminui, o que dificulta a definição da linha base e a determinação do intervalo de integração da curva, como mostra a Figura 2.35d. Assim, para determinar sistematicamente a temperatura do ponto máximo do pico e o intervalo de integração do pico de cristalização, obteve-se as curvas diferenciais de DSC no resfriamento, mostradas na Figura 2.36. A temperatura de cristalização relativa ao máximo do pico de cristalização foi determinada pelo ponto onde a curva da diferencial corta o eixo da abscissa.

As curvas de DSC de cristalização não-isotérmica foram convertidas para curvas de grau de cristalização, α , em função da temperatura através da integração do pico no intervalo de integração determinado pela curva diferencial, dC(T), como mostram os gráficos da Figura 2.36. A extensão da cristalização, ou grau de cristalização, foi calculada segundo a equação:

$$\alpha = \frac{\Delta H (T)}{\Delta H_{Total}}$$

onde ΔH_{total} é a área do pico e $\Delta H(T)$ é a área parcial na temperatura T.

As Tabelas 2.8, 2.9 e 2.10 apresentam, respectivamente, a temperatura relacionada ao início do pico cristalização, onde α = 0, o máximo do pico, T_p, e o intervalo de temperatura entre α = 0 e α = 0,5 (Δ T = Tc_{α =0} - Tc_{α =0,5}). Os dados das Tabelas estão representados graficamente nas Figuras 2.37, 2.38 e 2.39, respectivamente.



Figura 2.35. Curvas de DSC relativas ao resfriamento a diferentes taxas de resfriamento para as blendas de sPP/EPDM. (a) 26 °C/min, (b) 20 °C/min, (c) 10 °C/min e (d) 1 °C/min. Composição das blendas em % em massa de EPDM: (—) 0 %, (+) 10 %, (O) 20 %, (=) 30 % e (II) 50 %.



Figura 2.36. Curvas de DSC para o sPP durante o resfriamento, suas curvas diferenciais, dC(T), e integrais, α . As curvas foram obtidas às taxas de resfriamento de (a) 20 °C/min e (b) 1 °C/min. Os intervalos de integração foram determinadas a partir da curva diferencial.

Tava de resfriamento	Quantidade de EPDM na blenda (% em massa)						
	0	10	20	30	50		
1 °C/min	104	99	100	104	99		
2 °C/min	96	99	100	96	92		
4 °C/min	95	93	92	92	89		
6 °C/min	90	88	90	90	84		
10 °C/min	88	85	86	84	82		
20 °C/min	78	76	78	75	75		
22 °C/min	80	73	77	74	72		
24 °C/min	76	74	72	70	71		
26 °C/min	79	73	75	70	70		

Tabela 2.8. Temperatura inicial de cristalização, $T_{c \text{ inicial}}$, onde a α = O.

Taxa de resfriamento	Quantidade de EPDM na blenda (% em massa)						
	0	10	20	30	50		
1 °C/min	91	93	93	93	92		
2 °C/min	85	85	88	86	85		
4 °C/min	78	78	81	79	78		
6 °C/min	74	74	76	75	73		
10 °C/min	65	65	69	67	65		
20 °C/min	54	54	55	52	53		
22 °C/min	53	51	53	49	51		
24 °C/min	51	50	50	47	47		
26 °C/min	50	48	48	45	47		

Tabela 2.9. Temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização, T_p , onde a diferencial dC(T) = 0.

Tabela 2.10. Intervalo de temperatura de início da cristalização, α = O, até α = O,5. Isto é, $\Delta T = T_{\alpha=0} - T_{\alpha=0,5}$.

Taxa de resfriamento	Quantidade de EPDM na blenda (% em massa)						
	0	10	20	30	50		
1 °C/min	13	6	7	12	8		
2 °C/min	11	12	12	10	7		
4 °C/min	17	12	11	13	11		
6 °C/min	17	12	14	16	11		
10 °C/min	23	18	18	18	18		
20 °C/min	26	24	25	26	24		
22 °C/min	29	26	23	27	23		
24 °C/min	27	28	25	26	26		
26 °C/min	32	29	30	27	28		



Figura 2.37. Temperatura inicial de cristalização em função da composição da blenda de sPP/EPDM e da taxa de resfriamento. (\blacksquare) 1 °C/min, (\bullet) 2 °C/min, (\blacktriangle) 4°C/min, (\triangledown) 6 °C/min, (\Diamond) 10 °C/min, () 20 °C/min, (o) 22 °C/min, (∇) 24 °C/min e (\triangle) 26 °C/min.



Figura 2.38. Temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização em função da composição da blenda de sPP/EPDM e da taxa de resfriamento. (■) 1 °C/min, (●) 2 °C/min, (▲) 4 °C/min, (▼) 6 °C/min, (◊) 10 °C/min, () 20 °C/min, (o) 22 °C/min, (∇) 24 °C/min e (△) 26 °C/min.



Figura 2.39. Intervalo de temperatura entre $\alpha = 0$ e $\alpha = 0,5$ em função da composição da blenda de sPP/EPDM e da taxa de resfriamento. (**•**) 1 °C/min, (**•**) 2 °C/min, (**A**) 4 °C/min, (**V**) 6 °C/min, (◊) 10 °C/min, () 20 °C/min, (o) 22 °C/min, (∇) 24 °C/min e (Δ) 26 °C/min.

A análise dos dados da Tabela 2.8 e da Figura 2.37, revela uma tendência à diminuição da temperatura inicial de cristalização com a adição de EPDM, mantendo-se a taxa de resfriamento. Isto indica que a presença do EPDM na matriz de sPP retarda o processo de indução da cristalização do sPP.

Não se observam diferenças acentuadas nas T_p 's entre as blendas (Figura 2.38). Entretanto, segundo Kenny e colaboradores ⁽¹⁵⁾, que estudaram a cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica da blenda de iPP/EPDM, o aumento de 1 a 2 °C sistemático na temperatura de cristalização do iPP com a adição de EPDM foi considerado como uma variação na temperatura de cristalização. Para as blendas sPP/EPDM, embora sejam observadas pequenas variações de T_p , ela não ocorre de forma sistemática à medida que a composição da blenda varia.

O intervalo de temperatura necessário para o sPP atingir 50 % de cristalização em um processo não isotérmico reflete a taxa de cristalização global para uma determinada taxa de resfriamento. Assim, observa-se que os valores de Δ T's para as blendas são menores para a maioria dos casos, como pode ser observado nos valores da Tabela 2.8 e na Figura 2.39, indicando que o EPDM aumenta a taxa de cristalização global.

Estes dados indicam que, apesar do EPDM retardar o início da cristalização, uma vez iniciado o processo, o EPDM aumenta a taxa de cristalização global. Entretanto, o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão não se alteram com a presença do EPDM.

O aumento da taxa de cristalização global do sPP com a presença do EPDM pode ser confirmada pela aplicação do método de Ozawa no estudo da cinética de cristalização não-isotérmica.

Aplicação do Modelo de Ozawa para o tratamento de dados

Com relação ao processo de cristalização não-isotérmico, foram desenvolvidos vários métodos para o estudo dos parâmetros cinéticos e a maioria das formas propostas são baseadas na equação de Avrami ^(17,18).

Ozawa, por exemplo, avalia o efeito da taxa de resfriamento Φ na dinâmica de cristalização pela equação de Avrami apropriadamente modificada. Este método pode ser usado quando a cristalização ocorre a uma taxa constante de resfriamento. De acordo com o modelo de Ozawa, o grau de conversão a uma temperatura T, α (T), pode ser calculado como ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾:

$$-\ln [1 - \alpha (T)] = \chi_c (T) / \Phi^n$$
 (1)

onde Φ é a taxa de resfriamento, n é o parâmetro equivalente ao expoente de Avrami, que leva em conta a geometria e as taxas de nucleação e de crescimento, e χ_c é uma função da cristalização por resfriamento.

Da equação (1) segue que:

$$\log \{ -\ln \left[1 - \alpha(T) \right] \} = \log \chi_c (T) - n \log \Phi$$
(2)

Dessa forma é possível obter n e χ_c pelo gráfico de log { - ln [1- α (T)]} por log Φ para várias temperaturas durante a cristalização não-isotérmica.

A aproximação de Ozawa é somente válida em sistemas que possuam uma dependência linear de log { - ln [1 - α (T)] } por log Φ e quando os efeitos da cristalização secundária são negligenciáveis. A aplicação do método, portanto, restringe-se a sistemas onde o expoente n permanece constante e independente da temperatura. Desse modo, se há cristalização secundária significante, ou mudanças de morfologia durante a cristalização, ocorre a variação de n ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Além disso, a variação de n também ocorre se a taxa de nucleação e/ou de crescimento variar durante o processo de cristalização: se a taxa diminuir, o valor de n diminui também ⁽¹⁷⁾. O fator geométrico que pode causar uma variação de n é a mudança na morfologia dos cristalitos em crescimento durante o processo de cristalização, por exemplo, de um crescimento colunar (transcristalino) para um esferulíto, sendo que neste caso o valor de n aumenta ⁽¹⁷⁾.

A função da cristalização por resfriamento, χ_c , está relacionada com a taxa global da cristalização do *bulk*, podendo dar uma indicação da taxa de cristalização nãoisotérmica ^(19,20).

Os parâmetros cinéticos χ_c e n de Ozawa apresentados na Tabela 2.11, foram obtidos para várias temperaturas de cristalização (T_c) a partir dos gráficos de log { - ln [1 - α (T)] } por log Φ , apresentados nas Figuras 2.40 e 2.41, para o sPP e para a blenda sPP/EPDM 80/20, respectivamente.

Tanto para o sPP quanto para a blenda sPP/EPDM com 20 % em massa de EPDM, o parâmetro n_{ozawa} é fracionário em toda a faixa de temperatura de cristalização analisada, como mostra a Tabela 2.11. Para o sPP e para a blenda de sPP/EPDM, n_{ozawa} tem valor em torno de 3 e de 5, respectivamente. O parâmetro n fracionário implica o efeito de cristalização secundária.



Figura 2.40. log [- ln (1 - α)] vs log ϕ para o sPP. As curvas estão numeradas de 1 a 13 e a temperatura de cristalização (T_c) de cada curva está descrita na Tabela 2.11.



Figura 2.41. log [- ln (1 - α)] vs log ϕ para a blenda com 20% de EPDM. As curvas estão numeradas de 1 a 13 e a temperatura de cristalização (T_c) de cada curva está na Tabela 2.11.

Observa-se na Tabela 2.11, que os valores de n_{ozawa} e χ_c para o sPP aumentam ligeiramente no intervalo de temperatura de 59 °C a 66 °C. O aumento desses dois parâmetros implica num pequeno aumento da taxa de cristalização global com o aumento da temperatura de cristalização nesse intervalo. A partir da 66 °C, observa-se

que o parâmetro n continua a aumentar, porém o parâmetro χ_c diminui. Neste caso, o aumento de n provavelmente está relacionado à mudanças morfológicas enquanto que a diminuição de χ_c reflete a diminuição da taxa de cristalização global do sPP.

	sPP			sPP/EPDM 80/20		
curvas	T _c (°C)	n _{ozawa}	χς	T _c (°C)	n _{ozawa}	χς
1	59	2,9	3,1	57	5	6,2
2	60	2,9	3,1	59	5,2	6,1
3	61	3	3,2	61	4	4,3
4	62	3,2	3,3	63	4,4	4,7
5	63	3,3	3,3	65	4,9	5
6	64	3,4	3,3	67	5,5	5,5
7	65	3,5	3,3	69	5,7	5,3
8	66	3,6	3,3	71	4,8	4,1
9	74	3,7	2,6	73	5	4,1
10	75	3,7	2,5	75	5,9	4,5
11	76	3,7	2,4	77	5,2	3,1
12	77	3,9	2,4	79	6,3	3,9
13	78	4	2,2	81	5,7	3,2
14	79	4,3	2,3	83	7	3,5
15	80	3,8	1,8	85	5,6	2
16	81	5,2	2,2	87	5,5	1,6
17	82	4,3	1,6			
18	83	4,2	1,5			

Tabela 2.11. Parâmetros cinéticos de Ozawa para sPP e sPP/EPDM 80/20, obtidos a partir
dos gráficos das Figuras 2.33 e 2.34, respectivamente.

Para a blenda sPP/EPDM 80/20, n_{ozawa} e χ_c não apresentam correlação entre si e o parâmetro n não apresenta correlação com a temperatura de cristalização. O maior valor de χ_c é 6,2 e o menor valor é 1,6. Observa-se uma grande variação no parâmetro χ_c com a temperatura, enquanto que o parâmetro n apresenta valor em torno de 5 para toda a faixa de temperatura. A diminuição de χ_c com a temperatura indica uma

diminuição da taxa global de cristalização do sPP com o aumento da temperatura de cristalização. Os valores de χ_c e de n para a blenda sPP/EPDM 80/20 são maiores que para a o sPP, indicando que a taxa de cristalização global do sPP aumenta com a presença de EPDM.

2.4. CONCLUSÃO

As blendas de sPP/EPDM são imiscíveis. A fase dispersa de EPDM atua como agente de tenacificação na matriz de sPP.

As condições de processamento, de um modo geral, influenciam as propriedades físicas e mecânicas das blendas de sPP com EPDM. As blendas processadas em extrusora dupla-rosca apresentam melhor dispersão das fases que as blendas processadas em extrusora mono-rosca, o que afeta as propriedades reológicas das blendas, influenciando as condições de injeção.

O módulo de Young é dependente da composição da blenda, enquanto que o alongamento na ruptura é dependente do processo de obtenção das blendas, principalmente para composições acima de 20 % de EPDM.

A tenacificação do polipropileno com a adição do EPDM é maior para o polipropileno sindiotático que para o polipropileno isotático. Por exemplo, a resistência ao impacto relativo do sPP aumenta cerca de 10 vezes com a adição de 20 % de EPDM e para o iPP este aumento é de 4 vezes.

O EPDM aumenta a taxa de cristalização global do sPP, porém a cinética de cristalização não depende da composição da blenda. Esta influência é sutil e não é significativa nas propriedades mecânicas, na temperatura de fusão e no grau de cristalinidade do sPP.

2.5. BIBLIOGRAFIA

- Koning C, Duin M, Van. Pagnoulle C Strategies for compatibilization of polymer blends -*Prog. Polym. Sci.* 1998, <u>23</u>, 707-757.
- Paul DR, Barlow JW, Keskkula H. *Polymer Blends* em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. e Kroschwitz, J. I. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1986**, <u>12</u>, p.399.
- 3. Ultracki LA. "Polymer alloys and blends", Hanser Publishers, Nova Iorque, 1990.

- Stevens MP. J. Chem. Education 1993, <u>70</u>, 444-448. <u>Apud.</u> Cabral LC, Felisberti MI Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Tese de Doutorado 2001, Instituto de Química, Unicamp.
- 5. Paul NR, Newman S. Polymer Blends, Academic Press, New York, USA, 1978, vol 2.
- 6. Paul DR, Bucknall CB. *Polymer Blends*, John Wiley & Sons, New York, USA, **2000**, <u>1</u>, p.502.
- Janssen JMH, Meijer HEH, J. Rheol. 1993, <u>37</u>, 597. <u>Apud</u>. Cabral LC, Felisberti MI Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Tese de Doutorado 2001, Instituto de Química, Unicamp.
- Chapleau N, Favis BD, *J. Mat. Sci.* 1995, <u>30</u>, 142. <u>Apud</u>. Cabral LC, Felisberti MI Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) Tese de Doutorado 2001, Instituto de Química, Unicamp.
- 9. De SK, Bhowick AK; Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends, first edition, Ellis Horwood Ltd., England, **1990**, p. 130.
- Inoue T, Suzuki T Selective crosslink reaction in polymer blends: III. The effect of the crosslink of dispersed EPDM particles on the impact behavior of PP/EPDM blends - *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, <u>56</u>, 1113-1125.
- Choudhary V, Varma HS, Varma IK Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends -*Polymer* 1991, <u>32(14)</u>, 2534-2540.
- Fung C-P, Huang C-H, Doong J-L The Study on the Optimization of Injection Molding Process Parameters with Gray Relational Analysis - *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2003, <u>22(1)</u>, 51-66.
- Choi D, White JL Comparison of Structure Development in Injection Molding of Isotactic and Syndiotactic Polypropylenes - *Polymer Enginnering and Science* 2002, <u>42</u>(8), 1642-1656.
- De Rosa C, Auriemma F, Vinti V, Grassi A, Galimberti M, Polymer 1998, <u>39</u>, 6219. <u>Apud</u>. Choi D, White JL - Comparison of Structure Development in Injection Molding of Isotactic and Syndiotactic Polypropylenes - *Polymer Enginnering and Science* 2002, <u>42</u>(8), 1642-1656.
- Manchado MAL, Biagiotti J, Torre L, kenny IM Polypropylene crystallization in an ethylenepropylene-diene rubber matrix - *J. Therm. Anal. Cal.* 2000, <u>61</u>, 437-450.
- Browstow W, D'Souza NA, Galina H, Ramamurthy AC Nonisothermal thermophysical evaluation of a polypropylene + ethylene propylene diene (EPDM) blend *Polym. Eng. Sci.* **1996**, <u>36</u>(8), 1101-1106.

- 17. Long Y, Shanks RA, Stachurski ZH Kinetics of polymer crystallisation *Prog. Polym. Sci.* **1995**, <u>20</u>, 651-701.
- Di Lorenzo ML, Silvestre C Non-isothermal crystallization of polymers- *Prog. Polym. Sci.* 1999, <u>24</u>, 917-950.
- 19. Ozawa T Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, <u>57</u>, 952-955.
- 20. López LC, Wilkes GL Non-isothermal crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide) *Polymer* **1989**, <u>30</u>, 882-887.

CAPITULO 3. ESTRUTURA CRISTALINA

3.1. INTRODUÇÃO

Um polímero semicristalino cristalizado a partir do estado fundido, geralmente, forma supra-estruturas tridimensionais, conhecidas como esferulítos, com dimensões milimétricas, que são constituídos por vários conjuntos de fibrilas com orientação radial em relação ao núcleo do esferulíto. As fibrilas, as quais tem dimensões micrométricas, por sua vez, são constituídas por conjuntos de lamelas cristalinas organizadas. As lamelas, com aproximadamente 5 a 20 nm de espessura, são formadas por cadeias poliméricas dobradas. A Figura 3.1 mostra a representação esquemática dessa relação ⁽¹⁾.



Figura 3.1. Representação esquemática da estrutura cristalina mais comum em polímeros semicristalinos ⁽¹⁾.

As lamelas cristalinas são formadas por empacotamento das cadeias cristalizáveis. A temperatura de fusão é dependente da espessura da lamela cristalina e da densidade de empacotamento. Isto é, quanto maior a espessura de lamela e ou, mais denso o empacotamento, maior é a temperatura de fusão para uma dada estrutura cristalina. Os fatores que influenciam a espessura da lamela são a massa molar, a distribuição da massa molar, a estereo-regularidade, os grupos laterais das cadeias e a cinética de cristalização.

A Figura 3.2 mostra as representações esquemáticas dos modelos da lamela cristalina, estabelecidas a partir das observações da estrutura cristalina para polietileno de baixa densidade (PEBD) ⁽²⁾. Para os polímeros semicristalinos reais a interface cristalino-amorfa não é bem definida e o modelo mais aceito (Figura 3.2d) é o modelo intermediário entre os três modelos representados nas Figuras 3.2a, 3.2b e 3.2c, isto é,

Estrutura Cristalina

entre o modelo de dobras regulares, o modelo de *switchboard* e o modelo de dobras irregulares, respectivamente ⁽²⁾.



Figura 3.2. Modelos para a estrutura da lamela para monocristal de PEBD (a) dobras regulares, (b) modelo de *switchboard* perfeito, (c) dobras irregulares com reentrâncias adjacentes e (d) mescla dos modelos a,b e c $^{(2)}$.

Os polipropilenos semicristalinos, além de apresentarem as estruturas cristalinas citadas acima, apresentam polimorfismo dependendo da estrutura conformacional das cadeias, do empacotamento cristalino e da união de hélices simétricas. Estes fatores, por sua vez, dependem das condições de cristalização, tais como o super-resfriamento, da temperatura e do tempo de cristalização e do tipo de recozimento (*annealing*), da estéreo-regularidade, da massa molar e sua distribuição, da história térmica e mecânica das amostras e da presença de agentes nucleantes ⁽³⁾.

Para minimizar os efeitos de impedimento estérico entre os grupos metilas intere intra-cadeias, as cadeias podem apresentar conformações de cadeias estendidas e também outros dois tipos de conformações hélices, uma com o passo para a direita (hélice R) e a outra para a esquerda (hélice L), como mostrado esquematicamente na Figura 3.3. Esses empacotamentos podem ser isoquiral, que consiste no empacotamento somente de um tipo de hélice (hélice R ou L) e empacotamento antiquiral, que consiste no empacotamento das cadeias com hélice R e L alternadas ⁽³⁻⁶⁾. Além disso, o empacotamento também pode consistir de cadeias paralelas ou perpendiculares, como ocorre no polipropileno isotático ⁽³⁾.


Figura 3.3. Conformação hélice e empacotamento antiquiral.

Polimorfismo do iPP

O polimorfismo do polipropileno isotático, iPP, é baseado somente na diferença do tipo de empacotamento das hélices, formada por três dobras com distância repetitiva de 6,5 Å no eixo da cadeia, envolvendo um tipo de conformação hélice (TG)₃, que minimiza o impedimento estérico entre as metilas ⁽³⁾, mostrado esquematicamente na Figura 3.4. Desta forma, o iPP pode apresentar 3 formas cristalinas α , β e γ . Além dessas formas, o iPP também pode apresentar uma forma esmética ⁽⁷⁾.



Figura 3.4. Representação esquemática da conformação $(TG)_3$ do iPP. (\bullet) CH₃ e (O) CH₂ e CH.

Toda forma sólida com grau de desordem à longa distância e ordem à curta distância, similar a um líquido ordenado (forma esmética ou nemática), é conhecida como forma mesomórfica ⁽⁸⁾.

A forma esmética do iPP é obtida pelo rápido resfriamento do polímero fundido a baixas temperaturas. Esta forma consiste de moléculas com conformações hélices ⁽⁷⁾.

A Figura 3.5 mostra as representações esquemáticas do iPP com conformação hélice no plano *bc* (Figura 3.5a) e *ab* (Figura 3.5b). O triângulo representa a disposição espacial das metilas vista, pela extremidade das cadeias com conformação hélice.



Figura 3.5. Representação esquemática da geometria espacial das metilas no plano (a) *bc* e (b) *ab* e dos diferentes tipos de células cristalinas do iPP: (c) arranjo cristalino da forma α , (d) arranjo cristalino da forma β , (e) arranjo cristalino da forma γ . As metilas (\bullet) estão localizadas nos vértices do triângulos.

A forma α (Figura 3.5c) foi descrita inicialmente em 1960 por Natta e Corradini ⁽⁹⁾. Esta estrutura é termodinamicamente mais estável e mais comum em iPP. A unidade celular é monoclínica e contém 12 unidades monoméricas e tem densidade cristalográfica de 0,936 g/cm^{3 (7)}.

A forma β (Figura 3.5d) é conhecida como estrutura frustrada, porque é uma estrutura única, que não obedece as regras da cristalografia clássica, que postula a equivalência estrutural ou simetria. Esta estrutura foi detectada desde 1959 ⁽¹⁰⁾, mas foi elucidada somente em 1994 por dois grupos independentemente: Meille e cols ⁽¹¹⁾ e por Lotz e cols ⁽¹²⁾. Os dois grupos identificaram a estrutura β como sendo uma unidade celular trigonal com dimensões a = b = 11,01 Å e c = 6,5 Å e formado por 3 hélices isoquirais, como mostra esquematicamente a Figura 3.4b. Entretanto, na literatura ^(8,13,14) é comum encontrar a classificação da fase β como unidade celular hexagonal com dimensões a = b = 19 Å e c = 6.5 Å, que foi sugerida por Turner-Jones e Cobbod em 1968 ⁽¹⁵⁾.

Sob condições normais de cristalização a forma α predomina e a forma β ocorre esporadicamente ⁽¹³⁾. A forma β predominante pode ser obtida pelo rápido resfriamento do iPP entre 100 e 130 °C, a partir do estado fundido ⁽⁷⁾. As duas estruturas podem coexistir numa mesma espécie, mas cada esferulito é constituído por apenas um tipo de forma cristalina, por isso as duas formas também são denominadas de fase α e fase β .

O recozimento, ou *annealing*, a 170 °C de β -iPP moldado por injeção induz a transformação da forma β na forma α ⁽¹³⁾. A formação da forma β como estrutura predominante pode ser obtida pela cristalização do iPP na presença de pequena quantidade de certos agentes nucleantes, como por exemplo, a adição de 0,6 % em massa de uma mistura de ácido pimélico {HOOC(CH₂)₅COOH} e estearato de cálcio {Ca[OOC(CH₂)₁₆CH₃]₂} ⁽¹⁴⁾.

O iPP contendo a forma cristalina β , apresenta menor tensão no escoamento, menor módulo e maior resistência ao impacto que o iPP contendo a forma cristalina α . Na análise de DSC, o iPP pode apresentar dois picos de fusão: um em torno de 152 °C, relacionado à estrutura cristalina β , e o outro em torno de 167 °C, relacionado à estrutura cristalina α ⁽¹⁴⁾.

A forma γ (Figura 3.5e) tem célula unitária triclínica formada pelo empacotamento de cadeias em hélices perpendiculares ⁽³⁾. Esta estrutura pode ser obtida durante a cristalização do iPP sob alta pressão e o aquecimento do γ -iPP também promove a transformação em α -iPP ⁽⁷⁾. Normalmente, a estrutura γ não forma uma fase diferente, como a estrutura α e β , mas co-cristaliza dentro da fase α , onde a estrutura α apresenta terminações com empacotamento similar à estrutura γ ⁽³⁾. A representação esquemática da estrutura α - γ está mostrada na Figura 3.6.



Figura 3.6. Representação esquemática do arranjo cristalino α - γ do iPP, formado pelo empacotamento das cadeias em paralelo e perpendicular.

Polimorfismo do sPP

As cadeias do polipropileno sindiotático, sPP, podem organizar-se em quatro formas cristalinas com diferentes tipos de conformações. A forma I, a forma I irregular e a forma II são caracterizadas por cadeias com conformação $(T_2G_2)_n$ hélices ^(6,16,17), mostrada na Figura 3.7. A forma III e a forma IV apresentam cadeias com conformações *trans*-planar e $(T_6G_2T_2G_2)_n$, respectivamente ^(5,18). Estas duas últimas conformações estão representadas esquematicamente nas Figura 3.8a e 3.8b.



Figura 3.7. Representação esquemática da (a) conformação hélice $(T_2G_2)_n$ no plano *bc* e da geometria espacial das metilas projetadas no plano (b) *ab* da extremidade da cadeia com conformação hélice do sPP. (\bullet) CH₃ e (O) CH₂ e CH.



Figura 3.8. Representação esquemática da (a) conformação *trans*-planar e (b) conformação $(T_6G_2T_2G_2)_n$. (•) CH₃ e (O) CH₂ e CH.

As formas I e II cristalinas do sPP foram as primeiras a serem identificadas em 1967 por Corradini e colaboradores ⁽¹⁶⁾, confirmadas por Lotz e colaboradores ⁽⁶⁾, em 1988, ao estudarem mono-cristais de sPP, e por De Rosa e colaboradores ⁽¹⁷⁾ em 1993, que analisaram a desordem na estrutura cristalina.

Em 1990 e 1991, as formas III e IV foram determinadas por Chatani e colaboradores ^(5,18) ao estudarem amostras de sPP orientadas por estiramento a frio (*cold drawing*).

Mais recentemente, Nakaoki e colaboradores ⁽¹⁹⁾, em 1998, e Vittoria e colaboradores ⁽²⁰⁾, em 2000, determinaram a existência de uma fase com cadeias em conformação *trans*-planar sem ordem a longa distância, com empacotamento semelhante à forma cristalina III em amostras de sPP submetidas a um resfriamento rápido (*quenching*) à 0 °C a partir do estado fundido. Esta fase foi denominada de fase mesomórfica *trans*-planar.

Assim, as formas cristalinas do sPP estão bem descritas na literatura.

A forma I, mostrada na Figura 3.9a, é a forma mais estável termodinamicamente, sendo verificada em amostras submetidas à maioria das condições comuns de cristalização, tanto a partir do estado fundido, quanto em solução. Nesta forma, as cadeias em hélice são empacotadas com uma alternação das cadeias com conformação R ou L ao longo dos eixos da unidade celular. Esta unidade celular é ortorrômbica (*Ibca*), com dimensões de *a* = 14,50 Å, *b* = 11,20 Å e *c* = 7,45 Å ⁽²¹⁾, formada por 48 unidades monoméricas apresentando densidade cristalográfica de 0,91 g/cm^{3 (7)}.

As amostras cristalizadas a partir do estado fundido a baixas temperaturas apresentam irregularidade na estrutura da forma I, mostrada na Figura 3.9b, com um retículo com *ac* de mesma dimensão e *b* com a metade.

A forma II, mostrada na Figura 3.9c, corresponde a estrutura *C*-centrada, na qual as cadeias em hélices tem a mesma quiralidade entre si, isto é, todas R ou L na célula cristalina. Esta forma pode ser obtida somente em amostras moldadas por compressão e orientadas à temperatura ambiente e em espécies com baixa estereorregularidade ⁽²¹⁾.

A forma III *trans*-planar, mostrada na Figura 3.9d, é um polimorfo metaestável do sPP, presente somente em amostras orientadas sob tensão, apresentando um retículo ortorrômbico.

A forma *trans*-planar, não orientada, é caracterizada por desordem à longa distância e ordem à curta distância, semelhante a líquidos orientados. Esta forma *trans*-planar desorientada é denominada de fase mesomórfica e pode ser obtida por *quenching* de amostras de sPP a partir do estado fundido a 0 °C, por exemplo, e mantida nesta temperatura por um longo tempo ⁽¹⁹⁾.

A forma cristalina IV, mostrada na Figura 3.9e, pode ser obtida pela exposição de fibras de sPP com forma III a solventes orgânicos ⁽¹⁸⁾.



Figura 3.9. Representação esquemática das estruturas polimórficas do sPP projetadas no plano *ab*. Os grupos metilas estão representados pelas círculos preenchidos. Empacotamento das cadeias em hélice: (a) forma I, (b) forma I irregular, (c) forma II. Empacotamento das cadeias *trans*-planar: (d) forma III. Empacotamento das cadeias $(T_6G_2T_2G_2)_n$: (e) forma IV.

A transformação de uma estrutura polimórfica em outra pode ocorrer por indução mecânica ou térmica uma vez que o empacotamento das cadeias na conformação hélice do tipo $(T_2G_2)_n$ é mais estável do que o empacotamento das cadeias na conformação *trans*-planar ^(22,23).

Na transformação por indução mecânica, as cadeias com conformação hélice dos cristais com forma I, presentes em filmes não orientados, podem ser orientadas por estiramento (*stretching*). O estiramento induz a mudança na conformação hélice para a *trans*-planar. Uma vez aplicada a tensão nas amostras de sPP, observa-se um efeito de memória quando a tensão é retirada, isto é, as cadeias retornam à conformação hélice ⁽²²⁻²⁶⁾. De Rosa e colaboradores ⁽²⁵⁾ observaram, por difração de raios-X, que quando a tensão é retirada do sPP, cuja fase cristalina apresenta-se na forma III, a maioria dos cristalitos permanecem orientados, enquanto ocorre a transformação da forma III, que é metaestável *trans*-planar, para a forma II, com cadeias em hélice. Entretanto, Vittoria e colaboradores ⁽²⁶⁾, usando tanto difração de raios-X quanto espectroscopia de infravermelho, concluíram que tanto a forma cristalina III *trans*-planar, quanto a fase mesomórfica *trans*-planar sofrem uma transformação para a forma I, mas essa transformação não atinge todas as cadeias e o produto final apresenta uma mistura de diferentes tipos de conformações.

A forma III pura pode ser obtida somente em sPP com sindiotaticidade maior que 90 % de pêntades rrrr, enquanto que o estiramento de sPP com baixa estereorregularidade (rrrr = 75 - 80 %) geralmente produz uma mistura de cadeias com conformações hélice e *trans*-planar. A presença da altas concentrações de defeitos na estereorregularidade impede o empacotamento das cadeias *trans*-planares na formação do retículo ordenado na forma III, resultando em uma mistura da forma mesomórfica com a forma I irregular, provavelmente porque o retículo ordenado das cadeias com conformação hélice tolera melhor os defeitos do que a forma III *trans*-planar ⁽²⁷⁾.

As transformações da fase cristalina do sPP induzida termicamente também estão bem descritas na literatura. Sabe-se que a mudança de conformação *trans*-planar para a conformação hélice ocorre entre 50 °C a 80 °C ^(25,28). Horii e colaboradores ⁽²⁹⁾, usando RMN de ¹³C de sólidos, difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC), também investigaram a transformação cristalina da forma III durante o

aquecimento. Eles observaram a mudança da forma III para a forma II em torno de 40 °C e a mudança da forma III para a forma I em torno de 60 °C. Loos e colaboradores ⁽³⁰⁾ mencionaram que este tipo de transformação não é observado quando o sPP na forma III, obtido por estiramento, é submetido a *annealing*, mantendo-se a tensão. Entretanto, a transformação é observada quando as cadeias da amostra têm a possibilidade de relaxar. Em particular, em fibras de sPP, cuja forma cristalina III não relaxa sob tratamento térmico, o *annealing* a 130 °C transforma a fração de fase mesomórfica presente nas fibras produzindo alguma fração da forma II e uma menor fração da forma I ⁽³¹⁾.

A Figura 3.10 mostra a representação esquemática do tipo de empacotamento que as cadeias de sPP podem apresentar no plano *bc*. Esta representação é a mais adequada para descrever os defeitos causados pelo tipo de empacotamento na estrutura cristalina. A espessura da lamela é descrita pelo eixo *c* e a densidade de empacotamento é descrita pelo eixo *b*. A Figura 3.10a apresenta a cadeia com conformação hélice. A Figura 3.10b apresenta o empacotamento totalmente antiquiral, onde as cadeias com hélices orientadas nas direções R e L se alternam causando um maior empacotamento das cadeias, característico de uma estrutura cristalina mais regular. A Figura 3.10c apresenta a mistura do empacotamento antiquiral com o isoquiral, característico de estruturas cristalinas menos regulares. Este último causa a formação de defeitos do tipo "buracos" na estrutura cristalina ⁽³²⁾.

Os defeitos no retículo cristalino presentes nas amostras de sPP, em geral, são causados por um efeito cinético e pelo erro na estereorregularidade das cadeias. A Figura 3.11a mostra a representação esquemática do defeito conhecido como deslizamento b/4 na estrutura cristalina do sPP, projetado no plano *ab* ⁽³²⁾, causado por um empacotamento isoquiral, isto é, um defeito na alternação das hélices R e L (Figura 3.10c) em uma estrutura cristalina predominantemente na forma I. Este tipo de defeito corresponde a uma irregularidade na fileira da camada *bc*, implicando em deslocamentos b/4 entre as camadas *bc* consecutivas ao longo de *b*. O aumento da quantidade deste tipo de defeito induz a formação da forma I irregular e formação da forma II como um defeito local na estrutura cristalina (³³⁾.



Figura 3.10. Representação esquemática do empacotamento das cadeias em hélices R e L de sPP. (a) cadeia polimérica com conformação hélice, (b) empacotamento totalmente antiquiral e (c) mistura de empacotamento antiquiral e isoquiral na estrutura cristalina ⁽³²⁾.

A Figura 3.11b mostra outro tipo de defeito possível de ocorrer na estrutura cristalina do sPP. Este defeito pode ser causado devido à irregularidade do tipo rrrmrrr na cadeia. Esses defeitos causam uma mudança na orientação da conformação hélice e/ou da direção da conformação *trans*-planar de uma cadeia na estrutura cristalina. No caso das cadeias em hélices, a irregularidade da cadeia muda a orientação da hélice sem mudar o eixo de cristalização, como ocorre nas cadeias *trans*-planares ⁽³⁴⁾. Por isso, o defeito causado pela irregularidade da cadeia é mais tolerado nas formas cristalinas formadas por empacotamento de cadeias com conformações hélices.



Figura 3.11. Representação esquemática de defeitos de: (a) empacotamento das cadeias em hélices R e L de sPP na estrutura cristalina ⁽³²⁾ e (b) irregularidade na taticidade da cadeia, que pode alterar o passo da conformação hélice e a direção da conformação *trans*-planar ⁽³⁴⁾.

Lovinger e colaboradores ⁽³²⁾, ao estudarem um polipropileno altamente sindiotático com 99 % de tríades racêmicas, rr, por difração de raios-X e simulações computacionais de modelos teóricos, verificaram que a cristalização de filmes finos de sPP a alta temperatura (~ 130 °C) conduz à formação da forma I com empacotamento totalmente antiquiral, ocorrendo uma progressiva incorporação de defeitos isoquirais com a diminuição da temperatura de cristalização.

Petermann e colaboradores ⁽³⁴⁾ estudaram o efeito da taticidade no comportamento de cristalização do sPP por difração de raios-X para duas amostras com diferentes taticidades entre si, uma com sindiotaticidade de 97 % de pêntades racêmicas (rrrr) e 3 % de defeitos aleatórios, e a outra com 3 % de tríades meso (mm) como defeitos distribuídas na cadeia polimérica. Eles verificaram que os defeitos podem ser incorporados nas cadeias em hélices dentro da estrutura cristalina favorecendo a formação dos cristais com baixa simetria, isto é, das forma I irregular e a forma II.

A difração de raios-X é a principal técnica utilizada na caracterização das estruturas cristalinas do sPP. A presença da reflexão 200 em $2\theta = 12^{\circ}$, nos padrões de difra-ção de raios-X, corresponde à periodicidade das conformações hélice e *trans*-

planar (c = 7,4 Å). A reflexão 211 em 2 θ = 18,8° é típico da forma I regular. A sua ausência indica a irregularidade na alternação do passo das hélices R e L da cadeia ao longo do eixo b da unidade celular. O alargamento e a baixa intensidade do pico de difração da reflexão 020 em 2 θ = 16° e a presença de ombros ou picos de baixa intensidade em 2 θ = 17° indicam a presença de deslocamento b/4 da camada *bc* das cadeias ao longo do eixo *b*. Este tipo de irregularidade produz rearranjos locais de cadeias como a forma II de sPP ^(27,33). A reflexão 110 em 2 θ = 17° corresponde tanto a forma III e a fase mesomórfica *trans*-planar. Como apenas um pico no difratograma de raios-X distingue esses três polimorfos é difícil a distinção entre eles, quando estão presentes na mesma amostra, bem como quando a mesofase *trans*-planar é gradualmente transformada na forma II durante o *annealing* ⁽²¹⁾.

A constatação da presença da fase mesomórfica *trans*-planar é feita por medidas de propriedades de transporte, que possibilitam determinar a fração amorfa, juntamente com a análise de FTIR, que possibilita a distinção entre a conformação hélice e a conformação *trans*-planar ^(23,35). Além disso, é possível distinguir diferentes polimorfos por análise dinâmico-mecânica (DMA) quando eles estão presentes em grandes quantidades nas amostras de sPP ⁽²⁸⁾. A amostra que apresenta somente a forma I cristalina apresenta na curva de tan δ um pico relacionado à transição vítrea do sPP e, após esta transição, um aumento abrupto relacionado à fusão. A amostra que contém apenas a fase mesomórfica *trans*-planar apresenta na curva de tan δ , além do pico relacionado à T_g do sPP, um segundo pico, entre 50 °C até 80 °C, relacionado à transformação da fase mesomórfica *trans*-planar na forma em hélice e um terceiro pico associado à fusão e recristalização da forma II na forma I mais estável. Os resultados são interessantes, pois ajudam a correlacionar as transformações estruturais dos polimorfos de sPP com eventos observados em experimentos dinâmico mecânicos ⁽²⁸⁾.

Vittoria e colaboradores ^(23,35) verificaram que a fração amorfa é constante durante toda transformação da fase mesomórfica *trans*-planar na estrutura cristalina com conformação hélice.

Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), o sPP apresenta dois picos de fusão após uma cristalização isotérmica a uma temperatura T_c menor que 100 °C. Este comportamento tem sido discutido na literatura como um sinal do

polimorfismo em sPP ^(33,36,37). Com a análise de WAXD em paralelo com a análise de DSC das amostras cristalizadas isotermicamente nas mesmas condições, tem-se verificado por DSC que quanto menor a T_c, mais intenso é o pico de fusão que ocorre a temperatura T_f mais baixa e menor a intensidade do pico a $2\theta = 18,8^{\circ}$, verificada na análise de WAXD. Enquanto que, quanto maior a T_c, mais intenso é o pico de fusão que ocorre a T_f mais alta e maior a intensidade do pico a $2\theta = 18,8^{\circ}$. Além disso, a mudança de empacotamento isoquiral para antiquiral das cadeias é dependente não só da temperatura de cristalização, mas também da massa molar, refletindo os efeitos da mobilidade e entrelaçamento das cadeias do sPP. Desta forma, o pico de fusão que ocorre a T_f mais baixa foi atribuído à fase cristalina menos ordenada, cuja formação foi favorecida cineticamente, enquanto que o pico de fusão que ocorre a mais alta temperatura foi atribuída a fase cristalina mais ordenada e termodinamicamente mais estável ^(33,36).

Morfologia cristalina do polipropileno

Com relação à morfologia dos sPP tem sido observada a presença de estruturas supermoleculares tais como mono-cristais e esferulítos ^(38,39). No nível de resolução lamelar, tem sido feitas investigações estruturais de mono-cristais de sPP e de filmes orientados, mas ainda há poucos estudos sobre o arranjo lamelar nos esferulítos ⁽³⁸⁻⁴⁰⁾.

Marchetti e Martuscelli ⁽⁴¹⁾ estudaram a morfologia de mono-cristais de sPP formados a partir de solução e o efeito dos defeitos da cadeia e da história térmica na morfologia cristalina. A amostra com altíssima estéreo-regularidade foi a única que apresentou mono-cristais alongados e com extremidades irregulares. As amostras com sindio-regularidade mais baixa exibiram textura dendrítica. Com as medidas de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) concluiu-se que a espessura da lamela diminui com a diminuição da sindiotaticidade ⁽³⁹⁾.

Lovinger e colaboradores ⁽⁴²⁾ estudaram a morfologia de cristais de sPP formados a partir do estado fundido em filmes finos e a sua dependência com o super-resfriamento. Observaram por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de

transmissão (TEM) a formação de cristais lamelares, largos e retangulares a altas temperaturas de cristalização ($T_c > 105 \, {}^{\circ}C$), condizentes com a forma I. Para temperatura de cristalização mais baixa ($T_c = 90 \, {}^{\circ}C$) os cristais torcidos e entrelaçados são dominantes. Já a temperaturas de cristalização bem mais baixas ($T_c \cong 60 \, {}^{\circ}C$) formaramse axialitos e eventualmente esferulitos ⁽³⁹⁾.

Rodriguez-Arnold e colaboradores ⁽³⁹⁾, em 1994, observaram a morfologia esferulítica para baixas T_c (90 °C < T_c < 120 °C) e que a diminuição da T_c causou o aumento da quantidade de esferulitos. Para T_c > 120 °C observaram-se mono-cristais lamelares em sPP com ~87 % de pêntades racêmicas.

Miller e Seeley ⁽⁴³⁾, em 1982, propuseram uma estrutura esferulítica baseados em medidas de taxas de crescimento esferulítico em sPP com 64 % de tríades racêmicas. Porém, Thomann e colaboradores ⁽⁴⁰⁾, ao observarem a predominância de estruturas unidimensionais tais como agulhas (*needle-like*) e a dificuldade de formação de estruturas tridimensionais do tipo esferulítico em sPP altamente sindiotático (91 % de pêntades racêmicas), alegaram que essa discrepância de observações em relação aos demais autores se deve à diferença de estéreo-regularidade dos sPP estudados nos diferentes trabalhos, sendo que a estrutura esferulítica provavelmente está associada à baixa sindiotaticidade. Contudo, estes últimos autores analisaram a morfologia resultante da cristalização somente a T_c > 120 ° C.

Loos e Petermann ⁽³⁸⁾, ao investigarem a morfologia lamelar dos esferulitos cristalizados a partir do estado fundido em filmes finos de sPP e iPP por TEM, observaram que o iPP e o sPP apresentaram diferenças no comportamento de cristalização, dependendo da temperatura de cristalização isotérmica. O iPP tem maior facilidade em formar esferulitos que o sPP. Além disso, observaram que a diminuição da T_c (T_c < 100 °C) inviabiliza a formação da estrutura esferulítica do sPP. Esta última observação parece estar em desacordo com as observações de Rodriguez-Arnold e colaboradores ⁽³⁹⁾, descrita anteriormente, porém é preciso observar a dependência da estrutura supramolecular com o intervalo de temperatura de cristalização.

A presença de trincas também foi encontrada na estrutura mono-cristalina de sPP ^(39,42). As trincas foram encontradas ao longo do eixo *b*. A formação de trincas é atribuída à grande diferença dos coeficientes de expansão térmica e a defeitos na

estrutura cristalina. O coeficiente de expansão térmica ao longo dos eixos *a* e *b* são diferentes tanto para o sPP de massa molar alta (158 x 10^3 g/mol), quanto para o de massa molar baixa (37 x 10^3 g/mol). A diferença desses coeficientes pode ser observada normalmente em outros polímeros, mas a diferença é bem mais drástica no caso do sPP, que apresenta variação de uma ordem de grandeza. Com o aumento da temperatura de cristalização ocorre a diminuição do número de trincas no crescimento cristalino. Isto é atribuído à mudança de empacotamento, em que ocorre a redução do número de empacotamento isoquiral, considerado como um defeito, e o aperfeiçoamento do cristal (tendência para a formação predominante da forma I).

Crämer e colaboradores ⁽⁴⁴⁾ estudaram a morfologia do iPP e do sPP através da técnica de microscopia de força atômica e observaram que o iPP pode formar estruturas *shish-kebab*, que são estruturas encontradas freqüentemente em poliolefinas orientadas, o que não ocorre para o sPP. A diferença entre as morfologias dos filmes orientados de iPP e sPP está relacionada com o arranjo das lamelas. No filme de iPP as lamelas não se encontram densamente empacotadas e o espaçamento entre as lamelas vizinhas é variável. As regiões com um arranjo compacto das lamelas não são dominantes na superfície dos filmes de iPP. Ao contrário, nos filmes de sPP as lamelas são empacotadas densamente. Entretanto, na produção de filmes estirados a frio (*cold drawing*), a temperatura de estiramento para o sPP é menor do que para o iPP ⁽⁴⁴⁾. A temperatura de transição vítrea e a de fusão do sPP coincide com as do iPP, quando as cadeias são semelhantes em termos de taticidade e em comprimentos ⁽³⁷⁾.

Kim e Yoshino ⁽⁴⁵⁾, relacionaram a morfologia cristalina do sPP e iPP a propriedades de condução elétrica. Pela análise de microscopia óptica de filmes de polipropileno, com deposição de ouro na superfície, submetidos ao *annealing* a várias temperaturas, observaram em sPP a formação de esferulítos iniciando a 110 °C e o seu crescimento saturado por volta de 100 °C. Para o iPP, esse intervalo de temperatura é cerca de 20 °C mais alto e a dimensão dos esferulítos em sPP é cerca de 20 a 30 vezes menor que em iPP. Com um eletrodo acoplado a um eletrômetro, foi observado que a presença de grandes esferulítos com baixa densidade em iPP causa instabilidade elétrica, tornando o iPP suscetível a descarga iônica. O sPP apresenta propriedades elétricas estáveis devido à formação de esferulítos pequenos e mais densos. Além

disso, através das análises de infravermelho e difração de raios-X, observaram que o sPP apresenta uma maior estabilidade morfológica a alta temperatura comparativamente ao iPP. O sPP é mais resistente à oxidação térmica que o iPP e o grau de cristalinidade do sPP é baixo à temperatura ambiente e não apresenta grande variação com o aumento de temperatura, enquanto que a cristalinidade do iPP aumenta cerca de 50 % a 80 % com o *annealing*. Por causa dessas propriedades, Kim e Yoshino ⁽⁴⁵⁾ concluíram que o iPP é um péssimo isolante elétrico ao contrário do sPP, que poderia ser utilizado como isolante de cabos elétricos.

Morfologia cristalina de blendas

Uma blenda miscível constituída por um polímero amorfo e um semicristalino pode apresentar uma fase amorfa, que é uma mistura homogênea dos polímeros, e uma fase cristalina. Quando os polímeros são imiscíveis haverá três fases, duas das quais são amorfas e uma cristalina. Se os dois polímeros são semicristalinos e miscíveis haverá uma única fase amorfa e uma ou duas fases cristalinas, dependendo da viabilidade de co-cristalização. Existe ainda a possibilidade de que a cristalização de um dos componentes seja inibida pela taxa de segregação de fases e neste caso coexistirão uma fase amorfa e uma cristalina.

A fase amorfa das blendas binárias de dois componentes semicristalinos miscíveis é constituída pela mistura dos componentes. Nas blendas miscíveis e parcialmente miscíveis o componente amorfo atua como um diluente e a cristalização resulta em diferentes morfologias.

Como mostra a Figura 3.12, existem três morfologias possíveis causadas pela cristalização ^(46,47):

- interlamelar, formada pela segregação na qual o diluente é expelido a uma curta distância de tal modo que é capturado nas regiões entre as lamelas;
- interfibrilar, formada pela segregação na qual o diluente é expelido a uma grande distância de tal forma que é encontrado nas regiões entre as fibrilas;
- interesferulítica, formada pela segregação na qual o diluente é expelido para as regiões entre os esferulitos.



interlamelar

interfibrilar

interesferulito

Figura 3.12. Representação esquemática da fase amorfa e cristalina, após a segregação de fase sólido-líquido induzida pelo resfriamento a partir do estado fundido miscível. Nos três tipos de morfologias, a blenda é formada pela mistura de um componente cristalizável, A, e um componente amorfo, B. Formam-se duas fases: uma cristalina composta por A e uma amorfa composta por A e B.

Na blenda em que um polímero é semicristalino, a morfologia é determinada pela miscibilidade (fator termodinâmico) e pela mobilidade (fator cinético) das cadeias poliméricas. Portanto, a exclusão da cadeias poliméricas não cristalizáveis durante a cristalização depende de três fatores: das interações entre as cadeias poliméricas; da difusão da fase amorfa e da taxa de crescimento da frente cristalina (G).

Quando há interações fracas entre os polímeros da blenda, a morfologia pode ser do tipo interlamelar, interfibrilar e interesferulítica. Neste caso, a morfologia predominante na blenda semicristalina é resultante de um balanço entre a taxa de cristalização do componente cristalizável e a taxa de segregação do componente amorfo. Quando a difusão é muito lenta e/ou quando G é muito alta a morfologia interlamelar será predominante no sistema. No caso oposto, será a morfologia interesferulítica.

Cristalização secundária e recristalização

O comportamento de fusão de blendas binárias de um componente semicristalino e um amorfo freqüentemente revela múltiplas endotermas, as quais são atribuídas à cristalização secundária e à recristalização. As lamelas secundárias, freqüentemente, apresentam espessura de lamela menor e um maior número de defeitos na estrutura

cristalina que as lamelas primárias. Desta forma, as lamelas secundárias fundem a temperaturas menores que as lamelas primárias e podem recristalizar formando lamelas mais regulares, que tornam a fundir em temperaturas maiores. Os homopolímeros, tais como os polietilenos ramificados, o poli(sulfeto de fenileno) e o poli(éter éter cetona), também exibem um comportamento de fusão complexo, freqüentemente, relacionado à formação de lamelas com diferentes espessuras durante a cristalização, a qual se deve a heterogeneidade da microestrutura desses materiais ⁽¹⁸⁾. Como mostra a Figura 3.13, a morfologia semicristalina formada após a cristalização secundária depende da localização da lamela secundária. Essas lamelas podem ser formadas em fibrilas separadas das fibrilas primárias ou entre as lamelas primárias. A localização das lamelas secundárias depende da segregação da fase sólido/líquido durante a cristalização das

lamelas. lamelas primárias secundárias formação das fibrilas formação das lamelas secundárias entre as secundárias entre as fibrilas primárias lamelas primárias

Figura 3.13. Representação esquemática da morfologia formada pela separação de fase sólido-líquido e pela cristalização ⁽⁴⁸⁾.

Cristalização Orientada.

A cristalização a partir do resfriamento no estado fundido de cadeias orientadas pode formar diferentes morfologias no estado sólido da blenda semicristalina. A orientação das cadeias no estado fundido pode ser induzida pelas condições de processamento. Por exemplo, nas blendas de poli(ε-caprolactona) (PCL) com poli(cloreto de vinila) (PVC) ⁽⁴⁹⁾, dependendo da composição da blenda, as cadeias orientadas por estiramento podem cristalizar paralelamente ou perpendicularmente à direção do estiramento durante o resfriamento a partir do estado fundido (Figura 3.14). A orientação paralela ocorre, provavelmente, por um crescimento epitaxial da lamela de cadeia dobrada na direção de um núcleo formado pelo estiramento. A orientação perpendicular provavelmente é o resultado da dobra das cadeias orientadas em direção à tensão induzida, formando as lamelas orientadas ao longo da direção do estiramento.



Figura 3.14. Representação esquemática dos dois mecanismos de cristalização de PCL em blendas estiradas: mecanismo que forma cadeias com orientação paralela e mecanismo que forma um cristal com cadeias perpendiculares à orientação ⁽⁴⁹⁾.

Espalhamento de Raios-X

A fonte de radiação síncrotron possibilita a obtenção de padrões de raios-X com espalhamento de baixo e alto ângulo. Há equipamentos de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) que possibilitam a obtenção simultânea do espalhamento de raios-X de baixo ângulo e do espalhamento de raios-X de alto ângulo (WAXS), pelo acoplamento de diferentes detectores.

O WAXS fornece informações sobre a cristalinidade e a forma cristalina característica do material analisado, enquanto que o SAXS fornece informações sobre a morfologia lamelar. Pelos dois métodos obtém-se um espectro de intensidade de espalhamento de raios-X pelo ângulo de espalhamento, 20, o qual é mais comum em

WAXS, ou pela magnitude do vetor de espalhamento, q ou s, o qual é mais comum em SAXS. O parâmetro q ou s é definido por:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}$$
 ou por $s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$

onde $\lambda \in \theta$ são o comprimento de onda do raios-X e o ângulo de espalhamento, respectivamente ^(50,51). O detector de WAXS pode cobrir o intervalo de 2 θ de aproximadamente 5° a 50° e para o SAXS entre 0 até 2,5°.

Os estudos de SAXS fornecem os valores do período longo repetitivo, L, que está relacionado à morfologia lamelar. O período longo repetitivo, L, ou espaçamento interlamelar, é igual à soma da espessura do cristal, C, com a espessura da camada amorfa, A: L = C + A



O período longo repetitivo, pode ser calculado pela equação L = $(2\pi / q^*)$, onde q^{*} é o valor de q correspondente ao máximo do pico obtido das curvas de intensidade de espalhamento, I(q), em função do vetor de espalhamento, q, obtidas por SAXS.

No estudo da influência da morfologia nas propriedades físicas e mecânicas das blendas semicristalinas de polipropilenos é preciso considerar, além da influência do polimorfismo, o mecanismo de segregação de fases sólido-líquido, que também depende da temperatura. O controle térmico, ou melhor, a história térmica, tem uma forte influência no desenvolvimento da morfologia cristalina. As características de cada polímero que compõe a blenda também influenciam a morfologia cristalina. Portanto, o tratamento térmico e a escolha dos componentes das blendas são cruciais na determinação da morfologia. Além disso, o processamento também influencia a fase cristalina pela orientação das cadeias moleculares das blendas, o qual pode induzir também a formação de diferentes morfologias.

Dentro deste contexto, o objetivo deste capítulo é elucidar o comportamento polimórfico relacionado com a história térmica do sPP utilizado neste trabalho.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS

O polipropileno sindiotático, fornecido pela Fina Oil, apresenta:

- taticidade: 88 % de tríades (rr), 50 % de têtrade (rrr) e 30 % de pêntades (rrrr), determinado por RMN de ¹³C;
- temperatura de fusão de 130 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- temperatura de transição vítrea de 10 °C, determinada por DMA.
 O EPDM, fornecido pela DSM Elastômeros do Brasil, apresenta:
- composição de 7 % de ENB, 59 % de etileno e 34 % de propileno;
- temperatura de transição vítrea de –38 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Análise da fase cristalina do sPP por DSC

Cristalização Isotérmica

Submeteram-se amostras de sPP, com cerca de 12 mg, a isotermas de cristalização a diferentes temperaturas e posterior aquecimento a taxa constante de 10 °C/min. Seguiram-se os seguintes passos para cada ciclo de resfriamento e aquecimento:

- 1º passo isoterma de 5 minutos a 160 °C (para apagar a história térmica);
- 2º passo resfriamento rápido até a temperatura de cristalização e isoterma de 90 minutos;
- 3° passo resfriamento à uma taxa constante de 10 °C/min até a temperatura de 10 °C;
- 4° passo aquecimento à uma taxa constante de 10 °C/min até a temperatura de 160 °C.

As temperaturas de cristalização isotérmica foram: 75, 85, 90, 95, 100 e 105 °C.

Cristalização não-isotérmica e recristalização

Submeteram-se amostras de sPP a tratamentos térmicos com variação da taxa de resfriamento e aquecimento:

Taxas de resfriamento: 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10 e 20 °C/min.

As amostras resfriadas a 1, 5, 10 e 20 $^{\circ}$ C/min, foram submetidas às diferentes taxas de aquecimento de 1, 5, 10, 20 e 40 $^{\circ}$ C/min.

Antes do resfriamento, as amostras foram submetidas a uma isoterma a 160 °C por 5 minutos para apagar a história térmica.

Preparação das amostras e tratamento térmico

Cristalização não-isotérmica

As amostras circulares de sPP processadas em extrusora dupla-rosca com dimensão de 2 cm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura foram obtidas a partir de filmes preparados por moldagem à 170 °C e pressão de aproximadamente 2 MPa, por 5 minutos e resfriados à temperatura ambiente.

As amostras foram colocadas sobre uma folha de alumínio, com 0,1 mm de espessura, e submetidas à cristalização não-isotérmica a partir do estado fundido, após apagar a história térmica, em equipamento de DSC. Os resfriamentos foram à taxa constante de 1 °C/min e 10 °C/min.

As amostras cristalizadas não-isotermicamente foram submetidas às análises de DMA, DSC, SAXS e WAXS.

Cristalização isotérmica

Filmes de sPP e da blenda com 20 % de EPDM (sPP/EPDM 80/20) processadas em extrusora dupla-rosca, com aproximadamente 1 mm de espessura e 5 cm de diâmetro, foram preparados por termo-moldagem por compressão à 170 °C e aproximadamente 2 MPa, por 5 minutos. Em seguida, foram rapidamente transferidos para estufa e submetidas aos isotermas a 70 °C e 105 °C por 3 horas. Assim, induziu-se um resfriamento a partir do estado fundido até a temperatura de isoterma.

As amostras cristalizadas isotermicamente foram submetidas às análises de DMA, DSC, SAXS e WAXS.

TÉCNICAS DE ANÁLISES

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com índio, sendo utilizadas porta amostra hermético de alumínio.

As amostras foram submetidas ao primeiro aquecimento à taxa constante de 10 °C/min de -20 °C até 170 °C. Isoterma de 5 minutos a 170 °C, seguido de resfriamento à taxa constante de 10 °C/min até -20 °C e segundo aquecimento à taxa constante de 10 °C/min até 170 °C.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As amostras, com dimensões de 10 x 3 x 1 mm, foram submetidas à deformação senoidal no modo tração, com amplitude de 0,03 % e freqüência de 1 Hz, aquecimento de -100 °C até 160 °C a taxa de 2 °C/min, no equipamento DMTA V Rheometrics Scientific.

Espalhamento de Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Utilizou-se comprimento de onda igual a 1,733 Å, distância amostra-detector igual a 875,5 mm. Para a análise da SAXS foi utilizado o modo de detecção unidimensional e para a análise de WAXS foi utilizado o modo de detecção por imagem bidimensional em placa foto-sensível e com α -Al₂O₃ como padrão para calibração.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da fase cristalina do sPP por DSC

Comportamento de fusão

A Figura 3.15 mostra as curvas de aquecimento à taxa constante de 10 °C/min após as cristalizações isotérmicas do sPP em diferentes temperaturas (T_c = 75, 85, 95 e 105 °C). A Tabela 3.1 mostra as temperaturas de fusão, determinadas pelo ponto de mínimo dos picos de fusão, e a entalpia de fusão, ΔH_f , determinada pela área total dos picos.



Figura 3.15. Curvas de aquecimento à 10 °C/min para o sPP após a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas, que estão indicadas no gráfico.

Tabela 3.1. Entalpia de fusão, ΔH_{fus} , e temperatura dos picos presentes nas curvas de aquecimento de DSC do sPP após a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas de cristalizações, T_c.

T _C (°C)	ΔH_{fus} (J/g)	T _{ombro} (°C)	T _{pico 1} (°C) *	T _{pico 2} (°C) *
75	59	92	117	129
85	60	101	121	130
95	61	110	126	-
105	59		124	130

* ponto de mínimo dos picos

O comportamento de fusão do sPP depende da temperatura de cristalização, T_c. De um modo geral, as curvas de aquecimento para o sPP apresentam: um ombro e um pico de fusão (pico 1), cujos deslocamentos de temperatura estão relacionados à T_c, e um outro pico de fusão (pico 2), à 130 °C, que não apresenta dependência com a T_c. Entretanto, a intensidade relativa entre os picos 1 e 2 é dependente da T_c, cujo aumento até 95 °C favorece o aumento da intensidade relativa do pico 1 (Figura 3.15), além do deslocamento do pico 1 para temperaturas mais altas (Tabela 3.1) . A curva de aquecimento do sPP cristalizado à 105 °C apresenta um ombro em 124 °C e um pico intenso à 130 °C.

A entalpia de fusão do sPP não varia com a temperatura de cristalização (Tabela 3.1), indicando que o grau de cristalinidade do sPP não é afetado pela temperatura de cristalização.

A correlação entre a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização é esperada, porque a formação de cristais termodinamicamente estáveis, caracterizada por maiores espessuras de lamelas e/ou empacotamento mais regulares das cadeias cristalizáveis, é favorecida pelo aumento da T_C. Desta forma, a cristalização a altas temperaturas aumenta a estabilidade termodinâmica dos cristais de sPP, que se fundem abaixo de 130 °C. Entretanto, os cristais de sPP, que se fundem a 130 °C, estão presentes em todas as condições de cristalização isotérmica estudadas. Como hipóteses para explicar a presença do pico a 130 °C para todas as amostras tem-se:

- os cristais de sPP, que se fundem a 130 °C, poderiam formar-se durante o aquecimento à taxa constante e igual para todas as amostras, através dos mecanismos de recristalização e reorganização. Neste caso, a família de cristais que se fundem a 130 °C inexistiria na amostra cristalizada isotermicamente ou estaria presente em menor quantidade;
- ou, os cristais de sPP, que se fundem a 130 °C, são formados durante a cristalização isotérmica independentemente da T_c.

Experimentalmente é possível verificar qual das hipóteses é a mais provável, variando-se as condições de cristalização, como por exemplo, a cristalização nãoisotérmica a diferentes taxas de resfriamento e a análise do comportamento de fusão de amostras com mesma história térmica em função da taxa de aquecimento.

A Figura 3.16 mostra as curvas de aquecimento à taxa constante de 10 °C/min após as cristalizações não-isotérmicas do sPP a diferentes taxas de resfriamentos (Φ = 1, 2, 10 e 20 °C/min). A Tabela 3.2 mostra os valores das temperaturas determinados pelo ponto de mínimo dos picos de fusão e as entalpias parcial e total de fusão determinadas pelas áreas dos picos (ver pág. 133).



Figura 3.16. Curvas de aquecimento à taxa constante de 10 °C/min para o sPP após a cristalização não-isotérmica a diferentes taxas de resfriamento, Φ , indicadas no gráfico.

Φ (°C/min)	T _f ((°C)		ΔH_{fus} (J/g)	
	pico 1	pico 2	Total	pico 1	pico 2
1	121	131	46	26	11
2	119	130	47	20	15
4	117	130	40	15	18
5	117	130	38	13	19
6	116	130	38	13	19
8	115	130	42	12	21
10	115	129	40	10	21
20	115	129	44	8	22

Tabela 3.2. Temperatura (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_{fus}) de amostras submetidas à cristalização não-isotérmica a diferentes taxas de resfriamento, Φ .

As curvas de aquecimento para o sPP cristalizado não-isotermicamente apresentam dois picos de fusão independentemente da história térmica da amostra. A temperatura do pico 2 não varia com a história térmica (à 130 °C), porém, ocorre o aumento da sua área com o aumento da taxa de resfriamento. O contrário ocorre com o pico 1. O aumento da taxa de resfriamento causa a diminuição da temperatura e da entalpia de fusão do pico 1. Assim, a formação dos cristalitos com menor temperatura de fusão é favorecida pela cristalização do sPP à baixa taxa resfriamento (1 e 2 °C/min) e o contrário ocorre com a formação dos cristalitos com maior temperatura de fusão.

Na cristalização isotérmica, pelos dados apresentados na Figura 3.15 e na Tabela 3.1, observou-se que a formação de cristalitos, cuja temperatura de fusão é menor, é favorecida com a diminuição da temperatura de cristalização e o inverso ocorre em relação aos cristalitos que se fundem a temperatura mais alta. Conjuntamente com as observações da cristalização não-isotérmica, tem-se uma forte indicação de que os cristalitos termodinamicamente mais estáveis também são os cineticamente mais favorecidos e, provavelmente, os múltiplos picos de fusão do sPP estão associados ao polimorfismo cristalino e não à recristalização em cristalitos com a mesma forma cristalina, porém com diferentes espessuras de lamelas. Segundo a literatura ^(6-8,21), a forma I é a forma mais comum e predominante em qualquer T_C e a diminuição da T_C induz o aumento da incorporação de defeitos de empacotamento cristalino, formando cristalitos que se fundem à menor temperatura. Desta forma, é possível que a inserção de defeitos no retículo cristalino seja cineticamente desfavorecido.

Cinética de Cristalização

A Figura 3.17 mostra as curvas de DSC para o sPP relativas à cristalização isotérmica a diferentes temperaturas de cristalização, T_C. O intervalo largo de temperatura, entre 75 °C a 105 °C, foi escolhido para analisar a influência das diferentes formas cristalinas na cinética de cristalização e comparar com os resultados obtidos pela cinética de cristalização não-isotérmica, apresentados na página 123.



Figura 3.17. Fluxo de calor em função do tempo para o sPP durante a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas de cristalização, que estão indicadas no gráfico.

As curvas de DSC (Figura 3.17) das amostras cristalizadas a 90 e 95 °C apresentam os picos de cristalização bem definidos. Nas curvas relacionadas às temperaturas de cristalização abaixo de 90 °C, o pico de cristalização se sobrepõe ao desnível da linha base causada pelo rápido resfriamento do estado fundido até a temperatura de cristalização. Em temperaturas de cristalização acima de 95 °C, a cristalização do sPP é muito lenta, o que causa o excessivo alargamento do pico de cristalização. Com isso, foi necessário fazer um ajuste de curva nos picos de

cristalização para a análise da cinética de cristalização isotérmica. O ajuste foi feito através das curvas de Lorentz, como mostra a Figura 3.18.

A partir das curvas ajustadas, mostradas na Figura 3.18, obtiveram-se as curvas de conversões, $\alpha(t)$, ou grau de cristalização, segundo a equação:

 α (t) = Δ H_t / Δ H_{total}

onde ΔH_t é área no tempo t e ΔH é a área total do pico. As curvas de conversão estão mostradas na Figura 3.19.





Figura 3.18. Curvas de DSC referentes à cristalização isotérmica a diferentes temperaturas. (—) curva experimental e (II) ajuste de Lorentz.

Figura 3.19. Conversão em função do tempo para o sPP cristalizado isotermicamente a diferentes temperaturas.

A Figura 3.18 apresenta os picos de cristalização com ajustes de curvas, nas quais foram aplicados o modelo de Avrami, e picos largos, indicados pelas flechas, que não foram considerados no estudo da cinética de cristalização. Provavelmente, estes picos largos referem-se a uma acentuada cristalização secundária do sPP.

A cinética de cristalização foi avaliada segundo a equação de Avrami:

 $\log \left[-\ln \left(1 - \alpha(t)\right)\right] = \log k + n \log t$

onde, k é a constante de velocidade de cristalização e n é o parâmetro de Avrami, que leva em conta a geometria e as taxas de nucleação e de crescimento.

A Figura 3.20 mostra o gráfico de log [-ln $(1-\alpha(t))$] em função de log t para as diferentes temperaturas de cristalização. O parâmetro n é a inclinação do início da reta na região linear e log k é o coeficiente linear.

Os valores de k e de n obtidos pelo tratamento de dados dos gráficos da Figura 3.20 estão reunidos na Tabela 3.3.



Figura 3.20. Curvas calculadas a partir da equação de Avrami para o sPP cristalizado isotermicamente a diferentes temperaturas de cristalização.

Tabela 3.3. Temperatura de cristalização, T_c , parâmetro de Avrami, n, e constante de velocidade de cristalização, k, para o polipropileno sindiotático.

T _C (°C)	75	85	90	95
n	2,19	2,18	1,85	1,77
k (s⁻¹)	1,0x10 ⁻¹	1,4x x10⁻¹	1,5x10⁻¹	6,0 x10 ⁻²

Todos os valores de n mostrados na Tabela 3.3 são fracionários, indicando a ocorrência de cristalização secundária durante a cristalização do sPP, independentemente da temperatura de cristalização.

Os valores de n e de k para o sPP cristalizado a 75 e 85 °C são próximos, indicando que a morfologia cristalina e a taxa de cristalização global são semelhantes para o sPP cristalizado nessas duas temperaturas. Para o sPP cristalizado a 90 e 95 °C, a diminuição dos valores de n e de k induzida pelo aumento da temperatura de cristalização indica que, além da mudança na taxa de cristalização, ocorre uma mudança na morfologia cristalina. Esta constatação é coerente com o comportamento de fusão após a cristalização isotérmica, mostrada na Figura 3.15.

A Figura 3.21 mostra as curvas de resfriamento a diferentes taxas constantes. O pico relacionado à cristalização desloca-se para temperaturas menores com o aumento da taxa de resfriamento.

A partir das curvas de DSC de resfriamento a taxas de 1, 2, 4, 5, 6, 8 e 10 °C/min calcularam-se as curvas de conversão em função da temperatura, α (T), segundo a equação:

$$\alpha(T) = \Delta H_T / \Delta H_{\text{total}}$$

onde ΔH_T é área na temperatura T e ΔH_{total} é a área total do pico de cristalização. As curvas de conversão do sPP para cada taxa de resfriamento estão mostradas na Figura 3.22.



Figura 3.21. Curva de DSC referentes ao resfriamento para o sPP a diferentes taxas de resfriamento, que estão indicadas no gráfico.



Figura 3.22. Conversão em função da temperatura para o sPP cristalizado não isotermicamente a diferentes taxas de resfriamento. Os algarismos correspondem às taxas de resfriamentos em °C/min.

A partir das curvas de conversão da Figura 3.22, aplicou-se a equação de Ozawa para a cinética de cristalização não-isotérmica:

 $\log \{ - \ln [1 - \alpha(T)] \} = \log \chi_c(T) - n \log \Phi$

onde Φ é a taxa de resfriamento, n é o parâmetro equivalente ao expoente de Avrami e χ_c é uma função relacionada à taxa de cristalização, dependente somente da temperatura. Os gráficos de log { - ln [1- α (T)]} vs. log Φ estão mostrados na Figura 3.23. Os parâmetros de Ozawa n e χ_c , reunidos na Tabela 3.4, foram obtidos para várias temperaturas de cristalização, T_C, determinados pelas curvas de conversão mostradas na Figura 3.22.



Figura 3.23. Aplicação da equação de Ozawa. Gráfico de - In [$1 - \alpha(T)$] vs. ϕ para diversas temperaturas de cristalização. (A numeração das curvas está relacionada à temperatura de cristalização descrita na Tabela 3.4.)

Tabela 3.4. Parâmetros de Ozawa, n_{ozawa} e χ_c , obtidos através da curvas de DSC para o sPP cristalizado não-isotermica-mente a taxas de resfriamento de 1, 2, 4, 5, 6, 8 e 10 °C/min.

Curvas*	T _C (⁰C)	n _{ozawa}	χς
1	64	2,2	1,9
2	66	2,8	2,3
3	69	3,3	2,5
4	71	3,4	2,3
5	73	4	2,5
6	76	6	3,3
7	78	3,9	1,4
8	80	4,1	1
9	83	3,7	0,4
10	85	4,9	0,2
11	86	5,3	0,03

*Curvas numeradas na Figura 3.23.

Pelos valores mostrados na Tabela 3.4, observa-se que o aumento nos valores de n_{ozawa} e de χ_c está correlacionado ao aumento da temperatura no intervalo entre 64 °C até 76 °C, indicando que nesse intervalo de temperatura a taxa de cristalização global aumenta com o aumento da T_C.

Acima da temperatura de 76 °C, a diminuição do valor de χ_c induzida pelo aumento da temperatura, indica uma diminuição da taxa de cristalização. Já os valores de n_{ozawa} tendem a aumentar com a temperatura (Tabela 3.4). Isto indica a formação de uma morfologia cristalina diferente entre a temperatura acima e abaixo de 76 °C. Esta mudança na morfologia cristalina também foi constatada pela análise da cristalização isotérmica (Tabela 3.3) na temperatura acima de 85 °C.

Recristalização

A variação da taxa de resfriamento e da taxa de aquecimento permite verificar a extensão da cristalização secundária e da recristalização. A Figura 3.24 apresenta as curvas de DSC correspondentes ao aquecimento a diferentes taxas de amostras cristalizadas sob diferentes taxas de resfriamento. A taxa de resfriamento está identificada com valor negativo para diferir da taxa de aquecimento.

As curvas de aquecimento apresentam dois picos de fusão (Figura 3.24), cujas intensidades variam com a taxa de resfriamento e com a taxa de aquecimento. Além disso, as curvas relativas às amostras resfriadas à 20 °C/min apresentam um pico de cristalização durante o aquecimento, cuja intensidade aumenta com a diminuição da taxa de aquecimento até 20 °C/min. Isto ocorre porque baixas taxas de aquecimento permitem que as cadeias, que não cristalizaram durante o resfriamento, cristalizem durante o aquecimento. A curva de aquecimento à 40 °C/min, após o resfriamento à 20 °C/min, apresenta um pico largo de cristalização durante o aquecimento e mais intenso do que o observado na curva de aquecimento à 20 °C/min.

A partir das curvas da Figura 3.24, determinou-se a temperatura correspondente ao mínimo de cada pico de fusão e a área parcial de cada pico de fusão e a entalpia de fusão, utilizando a metodologia descrita na página 133. Estes valores estão apresentados nas Tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.





Figura 3.24. Curvas de DSC correspondentes ao aquecimento das amostras de sPP cristalizadas não-isotermicamente a diferentes taxas de resfriamento indicadas nos gráficos. Taxas de aquecimento (a) 1 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 10 °C/min, (d) 20 °C/min e (e) 40 °C/min.

picos	taxas	1	5	10	20	40		
piece	(°C/min)	Temperatura de fusão (°C)						
	-1	119	119	120	121	125		
1	-5	114	114	115	117	120		
	-10	112	112	114	116	118		
	-20	112	112	113	116	116		
2	-1	130	129	129	129	-		
	-5	130	128	129	129	129		
	-10	130	128	128	129	129		
	-20	130	128	129	129	130		

Tabela 3.5. Temperatura de fusão de amostras de sPP resfriadas e aquecidas a diferentes taxas.

Tabela 3.6. Área parcial dos picos de fusão, A_{pico} , de amostras de sPP submetidas às diferentes taxas de resfriamento e aquecimento.

taxas		1	5	10	20	40
(°C/min)	picos	A _{pico} (J/g)				
-1	1	13	17	21	24	32
·	2	22	15	11	8	-
-5 .	1	9	8	10	14	12
	2	26	21	19	15	15
-10	1	12	10	9	11	10
	2	23	24	21	18	17
-20	1	5	4	8	9	7
	2	30	25	22	19	18

Como visto anteriormente, o aumento da temperatura de fusão (Tabela 3.5) referente ao primeiro pico está relacionado ao aumento da taxa de aquecimento, enquanto que a temperatura do segundo pico de fusão praticamente não varia.

As áreas parciais, A_{pico}, para o primeiro e o segundo pico (Tabela 3.6) variam de forma diferenciada com o aumento da taxa de aquecimento. Enquanto não há variação significativa do somatório de A_{pico} dos picos (Tabela 3.7), indicando que ocorre alguma

recristalização, envolvendo mudanças na forma cristalina e não somente na espessura de lamelas. O ΔH_{fus} (Tabela 3.8), é maior para o sPP resfriado a 1°C/min, independentemente da taxa de aquecimento, comparativamente aos demais tratamentos térmicos, indicando que o grau de cristalinidade é maior. Enquanto que, para as demais amostras, cristalizadas as taxas de resfriamento maior, o grau de cristalinidade é independente da taxa de resfriamento e aquecimento.

Tabela 3.7. Somatória das áreas dos picos, ΣA_{picos} , presentes nas curvas de aquecimento após diferentes taxas de resfriamento.

taxas	1	5	10	20	40	
(°C/min)		$\Sigma A_{picos} (J/g)$				
-1	35	32	35	32	25	
-5	35	29	31	29	27	
-10	35	34	30	29	27	
-20	35	29	30	28	32	

Tabela 3.8. Entalpia de fusão, ΔH_{fus} , de amostras de sPP cristalizadas a diferentes taxas de resfriamento.

taxas	1	5	10	20	40	
		∆H _{fus} (J/g)				
-1	69	48	50	49	53	
-5	60	45	42	44	47	
-10	47	44	42	44	46	
-20	73	43	40	39	35	

A Figura 3.25 apresenta a temperatura dos picos de fusão (Figura 3.25a) e a A_{pico} (Figura 3.25b) em função da taxa de resfriamento, obtidas somente a partir das curvas de aquecimento à 10 °C/min, mostradas na Figura 3.24c.

A temperatura do primeiro pico de fusão varia entre 114 a 120 °C com a diminuição da taxa de resfriamento de 20 a 1 °C/min, enquanto que a temperatura do segundo pico de fusão mantém-se praticamente constante (Figura 3.25a). Isto tem sido recorrente no sPP, independentemente do tratamentos térmicos, inclusive nas blendas de sPP/EPDM (ver capítulo 2).

Na Figura 3.25b, a A_{pico} reflete a fração de cristalitos com estruturas cristalinas semelhantes. Para uma mesma taxa de aquecimento, observa-se o aumento da fração de cristalitos, que tem menor temperatura de fusão (pico 1), com a diminuição da taxa


de resfriamento. Já a fração de cristalitos que se fundem a maior temperatura (pico 2) tem um comportamento inverso ao primeiro.

Figura 3.25. Parâmetros obtidos a partir das curvas de aquecimento, a taxa à 10 °C/min, do sPP cristalizado a diferentes taxas de resfriamento. (a) temperatura e (b) área dos picos de fusão em função da taxa de resfriamento.

Pela literatura ⁽²⁵⁻³¹⁾, as formas cristalinas III e a fase mesomórfica podem sofrer transformações com o *annealing* entre 40 a 80 °C, para formas cristalinas termodinamicamente mais estáveis, como a forma cristalina II e I irregular. E a fração da forma II inserida como defeito na estrutura forma I irregular diminui com o aumento de temperatura de cristalização.

Forma Cristalina de filmes de sPP

Os filmes de sPP e da blenda sPP/EPDM 80/20 com diferentes histórias térmicas foram analisados por DMA, SAXS, WAXS e DSC. Todas as amostras analisadas nesta etapa foram anteriormente processadas em extrusora dupla-rosca e termo-moldadas por compressão. A blenda sPP/EPDM 80/20 foi escolhida por apresentar propriedades mecânicas independentes do tipo de processamento (ver capítulo 2).

Os filmes obtidos por moldagem por compressão do material picotado foram identificados pela letra F. Assim, a seguinte nomenclatura foi utilizada para identificar as amostras:

- <u>F01, F010</u>: filmes de sPP resfriados à partir do estado fundido com taxa de resfriamento de 1 e 10 °C/min, respectivamente.
- <u>F070 e F0105</u>: filmes de sPP cristalizados à partir do estado fundido isotermicamente à 70 °C e 105 °C, respectivamente, durante aproximadamente 3 horas.
- <u>F270 e F2105</u>: filmes da blenda sPP/EPDM 80/20 cristalizados à partir do estado fundido isotermicamente à 70 °C e 105 °C, respectivamente, durante aproximadamente 3 horas.

Múltiplos picos de fusão

As Figuras 3.26, 3.27 e 3.28 apresentam as curvas de DSC relacionadas ao primeiro aquecimento das amostras, à taxa constante de 10 °C/min, após serem submetidas às diferentes histórias térmicas. Todas as curvas foram normalizadas pela massa.

A temperatura relacionada ao ponto de mínimo de cada pico presente nas curvas de aquecimento estão apresentadas na Tabela 3.9 e a área parcial dos picos e a entalpia de fusão estão apresentadas na Tabela 3.10.

Numa análise geral, as curvas apresentam algumas características em comum: 1) mudança na linha base em 0 °C, referente à transição vítrea da fase amorfa do sPP; 2) uma segunda mudança na linha base em torno de 50 °C (ombro 1), que está relacionado à fusão de cristais com espessuras de lamelas menores ou com forma cristalina termodinamicamente menos estável formado por cadeias com conformação *trans*-planar;

3) uma terceira mudança na linha base em torno de 80 °C (ombro 2), que está relacionada à fusão de outra família de cristais com espessuras de lamelas menores e ou, também, com outra forma cristalina;

4) os principais picos de fusão acima de 110 °C (pico 1 e 2).





Figura 3.26. Curvas de DSC do primeiro aquecimento, à taxa constante de 10 °C/min, após cristalização isotérmica à 70 °C das amostras de (F070) sPP e da (F270) blenda sPP/EPDM 80/20.

Figura 3.27. Curvas de DSC do primeiro aquecimento, à taxa constante de 10 °C/min, após cristalização isotérmica à 105 °C das amostras de (F0105) sPP e da (F2105) blenda sPP/EPDM 80/20.



ro aquecimento, à taxa constante de 10 °C/min, após cristalização não-isotérmica à taxas de resfriamento constante de 1 °C/min (F01) e 10 °C/min (F010) das amostras de sPP.



Tabela 3.9. Temperaturas de fusão de sPP e blenda de sPP/EPDM 80/20 com diferentes histórias térmicas, obtidas das curvas de DSC à taxa constante de aquecimento de 10 °C/min.

Amostras	Temperatura (°C)						
	ombro 1 ombro 2		pico 1	pico 2			
F070	50	~ 78	119	130			
F0105	50	-	-	131			
F270	50	~ 75	117	129			
F2105	50	-	-	128			
F010	50	-	117	131			
F01	50	-	122	130			

Tabela 3.10. Área dos picos, A_{pico} , e entalpia de fusão, ΔH_{fus} , das curvas de DSC obtidas à taxa constante de aquecimento de 10 °C/min.

Amostras	A _{pico 1} (J/g)	A pico 2 (J/g)	$\Delta H_{fus} (J/g)$
F070	19	18	53
F0105	-	33	54
F270 *	15	19	50
F2105 *	-	34	46
F010	12	21	50
F01	23	13	49

* Os valores de área e de ΔH_{fus} para as blendas foram normalizados pelo teor de sPP.

Como mostram as Figuras 3.26 e 3.27, os perfis das curvas de aquecimento da blenda sPP/EPDM 80/20 são semelhantes aos do sPP submetidos ao mesmo tratamento térmico. As curvas dos filmes cristalizados a 70 °C apresentam dois picos de fusão distintos acima de 110 °C enquanto que os filmes cristalizados a 105 °C apresentam um único pico de fusão. A presença de EPDM leva a um pequeno deslocamento das temperaturas dos ombros dos picos para temperaturas menores (Tabela 3.9),

indicando a influência da presença do EPDM na cinética de cristalização do sPP (ver capítulo 2).

As curvas de aquecimento das amostras F01 e F010 (Figura 3.28), apresentam dois picos de fusão distintos (1 e 2). Entretanto, ocorre uma grande diferença na intensidade e na área relativa desses dois picos com a taxa de resfriamento (Tabela 3.10) e o pico 1 desloca-se para temperaturas mais altas quando a amostra é submetido ao resfriamento com taxas mais baixas (Tabela 3.9).

Grau de cristalinidade

A linha base e os limites do intervalo de integração nas curvas de DSC considerados para a determinação da área total e parcial dos picos de fusão, estão exemplificados na Figura 3.29, para a curva de aquecimento da amostra F01.



Figura 3.29. Curva de DSC referente ao aquecimento da amostra F01. Ilustração da linha base e dos limites de integração na determinação da (a) área total e (b) parcial dos picos de fusão.

Neste trabalho adotou-se a linha de base com 5 pontos ajustáveis, com a finalidade de minimizar o erro na determinação da área dos picos causado pela sobreposição dos multiplos picos de fusão. Deste modo, calculou-se a área e o desvio padrão do

sPP das curvas do segundo aquecimento do sPP à taxa constante de 10 °C/min, com 19 amostragens e obteve-se o valor médio de área 43 J/g e um desvio de 2,4.

A entalpia de fusão, obtida por DSC, reflete o grau de cristalinidade dos filmes de sPP, submetidos às diferentes histórias térmicas. O grau de cristalinidade também pode ser determinado através da análise de WAXS.

A diferença entre as entalpias de fusão dos sPP com diferentes histórias térmicas, não é concordante com as diferenças do grau de cristalinidade das mesmas amostras determinado por WAXS (Tabela 3.11). Por exemplo, o grau de cristalinidade entre as amostras F0105 e F01 são diferentes pela análise de DSC, (onde △H_{fus} é igual a 54 e 49 J/g^oC, respectivamente), e iguais pela análise de WAXS (cristalinidade de 22 %). Isto ocorre, provavelmente, porque na determinação exata do grau de cristalinidade ocorre a interferência dos múltiplos picos de fusão, na análise de DSC, e a interferência na determinação do halo amorfo, na análise de WAXS. De qualquer forma, a variação do grau de cristalinidade, determinada por WAXS, e da entalpia de fusão, determinada por DSC, entre as amostras com diferentes histórias térmicas não é significativa, indicando que não há mudanças no grau de cristalinidade do sPP com a história térmica.

Tabela 3.11. O grau de cristalinidade, obtido a partir dos difratogramas de WAXS, e a entalpia de fusão, obtida a partir da curvas de DSC, para as amostras de sPP e da blenda com 20 % de EPDM com diferentes histórias térmicas.

amostra	F070	F0105	F270*	F2105*	F01	F010
% *	18	22	20	20	22	18
$\Delta H_{fus} (J/g) *$	53	54	50	46	49	50

* o grau de cristalinidade e a entalpia de fusão foram normalizados pelo teor de sPP.

As áreas dos picos foram determinadas, de acordo com a Figura 3.29b, porque as curvas de DSC apresentam acentuada variação da intensidade relativa entre os picos com o tratamento térmico.

<u>Célula Unitária</u>

As Figuras 3.30 e 3.31 mostram, respectivamente, os difratogramas de WAXS para as amostras de sPP e das blendas sPP/EPDM 80/20 cristalizadas isotermicamente à 70 °C e 105 °C e a Figura 3.31 também apresenta o difratograma de WAXS para o filme de EPDM puro. A Figura 3.32 mostra os difratogramas para as amostras de sPP cristalizadas não isotermicamente.

O difratograma do EPDM apresenta apenas um pico largo, relacionado ao halo amorfo, centrado em torno de $2\theta = 19^{\circ}$. Todos os outros difratogramas apresentam os três picos de difração principais:

- um pico mais intenso em torno de 20 igual a 12°, que corresponde à reflexão 200,

- um pico em 16º, correspondente à reflexão 010,

- um pico em 21º que corresponde à reflexão 210;

- somente para a amostra F0105 aparece um ombro em 2θ = 19°

Para todas as amostras, com exceção da amostra F0105, a presença dessas reflexões e a ausência da reflexão 211 em 2θ = 18,8° indicam que foi obtida a estrutura cristalina do sPP com forma I irregular, como é esperado em amostras com sindiotaticidades abaixo de 90 % ^(21,27), ou em amostras cristalizadas a baixas temperaturas ⁽²⁷⁾.

Através da análise do perfil do pico de difração centrado em $2\theta = 16^{\circ}$ é possível observar algumas diferenças estruturais, mesmo não se observando a presença de outros picos de difração. Um pico de difração muito largo e assimétrico indica a presença da mesofase *trans*-planar ou a presença da forma II como defeito na estrutura cristalina. O grau de cristalinidade calculado através do difratograma geralmente é subestimada devido à presença da mesofase *trans*-planar, porque ela também contribui para o halo amorfo e, em menor grau, para a intensidade dos picos cristalinos ⁽²³⁾.





Figura 3.30. Difratogramas de WAXS dos filmes de sPP após a cristalização isotérmica a (F070) 70 °C e (F0105) 105 °C.

Figura 3.31. Difratogramas de WAXS dos filmes de EPDM e da blenda sPP/EPDM 80/20 após a cristalização isotérmica a (F270) 70 °C e (F2105) 105 °C.



Figura 3.32. Difratogramas de WAXS dos filmes de sPP após a cristalização nãoisotérmica a taxa constante de resfriamento de (F01) 1 °C/min e (F010) 10 °C/min.

As amostras F01, F010 (Figura 3.32) e F070 (Figura 3.30) apresentam o mesmo perfil na região de 2 θ entre 13° e 20° com o pico de difração centrado em torno de 2 θ igual a 16,2°, como mostra a Tabela 3.12. A amostra F0105 (Figura 3.30) apresenta o pico de difração centrado em 2 θ = 16,1°, menos assimétrico e mais intenso, além de apresentar um ombro em torno de 2 θ =19°. Isto indica que o grau de ordem das cadeias formadas nas amostras F01, F010 e F070 são semelhantes, mas a amostra F0105 apresenta estrutura cristalina com forma I mais regular e menor quantidade da fase mesomórfica ou de defeitos na estrutura cristalina.

Tabela 3.12. Valores de 2θ do pico de difração da reflexão 010 para as amostras de sPP e da blenda de sPP/EPDM submetidas aos diferentes tratamentos térmicos.

amostra	F070	F0105	F270	F2105	F01	F010
2 0	16,2	16,1	16,2	16,1	16,2	16,2

A blenda com 20 % de EPDM (Figura 3.31) apresenta o pico de reflexão 010 em $2\theta = 16,1^{\circ}$ e um ombro largo na região entre os dois picos de difração em $2\theta = 16^{\circ}$ e 21° , quando comparadas às amostras de sPP (Figura 3.30). Isto provavelmente ocorre devido ao halo amorfo do EPDM, centrado em torno de $2\theta = 19^{\circ}$.

Os resultados de WAXS e DSC indicam que o EPDM não influencia na forma cristalina do sPP. Entretanto, a presença de uma fase polimérica altera a transferência de calor e, portanto, a cinética de cristalização e, consequentemente, a fusão. Há evidências de que o EPDM afeta a proporção entre as populações de formas cristalinas diferentes.

Espessura da lamela cristalina

As Figuras 3.33a, 3.34a e 3.35a mostram os difratogramas de SAXS corrigida com relação ao *background* e ao espalhamento parasita para as amostras de sPP e da blenda sPP/EPDM 80/20 com diferentes histórias térmicas. Todos os difratogramas apresentam um pico largo, relacionado ao espalhamento da fase cristalina do sPP. Os valores do período longo, L, foram calculados a partir da posição do pico no difratograma de lq² vs. q, mostrada nas Figuras 3.33b, 3.34b e 3.35b.

Estrutura Cristalina



Figura 3.33. Difratograma de SAXS dos filmes de sPP cristalizados isotermicamente à (=) 70 °C, F070, e (—) 105 °C, F0105. (a) intensidade corrigida e (b) Iq² vs. q.



Figura 3.34. Difratograma de SAXS dos filmes de sPP/EPDM 80/20 cristalizados isotermicamente à (=) 70 °C, F270, e (---) 105 °C, F2105. (a) intensidade corrigida e (b) Iq² vs. q.



Figura 3.35. Difratograma de SAXS dos filmes de sPP cristalizado não isotermicamente à taxa de resfriamento de (=) 10 °C/min, F010, e (—) 1 °C/min, F01. (a) intensidade corrigida e (b) Iq² vs. q.

A Tabela 3.13 apresenta os valores do período longo, L, da fase cristalina obtidos pela localização do máximo do pico, q*, nos difratogramas de SAXS, segundo a equação abaixo:

$$L = 2\pi/q^*$$

Tabela 3.13. Período Longo, L, obtido através dos difratogramas de SAXS para os filmesde sPP e da blenda de sPP/EPDM 80/20 com diferentes histórias térmicas.

amostras	F010	F01	F070	F0105	F270	F2105
L (nm)	20,3	22,4	21,3	22,4	20,1	22,1

O aumento da temperatura de cristalização na cristalização isotérmica e a diminuição da taxa de resfriamento na cristalização não-isotérmica induzem ao aumento no período longo, independentemente da presença do EPDM na amostra. Estes resultados, juntamente com os dados de DSC, indicam que provavelmente ocorre

o aumento da fração de cristais com maior espessura da lamela ou uma mudança de forma cristalina ou ambas, relacionado à área do segundo pico de fusão (Tabela 3.10).

Transição Vítrea

Nas curvas do tan δ e do módulo de perda em função da temperatura, obtidas por DMA, pode-se analisar três parâmetros relacionados à transição vítrea do sPP:

1 – a intensidade: que está relacionada à fração amorfa do polímero. A diminuição da intensidade em polímeros semicristalinos geralmente está relacionada ao aumento no grau de cristalinidade;

2 – a largura: que está relacionada à distribuição de tempos de relaxação, os quais refletem os diferentes modos de relaxação e os diferentes ambientes em que as relaxações ocorrem. Pode ser associado à polidispersão das cadeias na fase amorfa e a presença de microheterogeneidades causadas pela presença de uma outra fase, que pode ser a cristalina ou mesmo a de um segundo componente;

3 – o deslocamento: que está relacionada à mudança no tempo de relaxação. Por exemplo, o deslocamento do pico para temperaturas mais altas pode ser causado pela diminuição do grau de liberdade das cadeias através de impedimentos físicos formado pelos "nós", como entrelaçamentos entre as cadeias ou o aumento da área interfacial cristalino-amorfo.

As Figuras 3.36, 3.37 e 3.38 apresentam as curvas de tan δ dos filmes de sPP e das blendas com 20 % de EPDM cristalizados isotermicamente e não-isotermicamente a partir do estado fundido.



Figura 3.36. Curvas de tan δ dos filmes de sPP cristalizados isotermicamente à partir do estado fundido a diferentes temperaturas de cristalização: (=) F070 e (—) F0105.



Figura 3.37. Curvas de tan δ dos filmes das blendas sPP/EPDM 80/20 cristalizados isotermicamente à partir do estado fundido a diferentes temperaturas de cristalização: (=) F270 e (—) F2105.



Figura 3.38. Curvas de tan δ dos filmes de sPP cristalizados não isotermicamente à partir do estado fundido a diferentes taxas de resfriamento: (=) F010 e (—) F01.

Todas as curvas são características das amostras de sPP com conformação hélice na forma I ou forma I irregular ⁽²⁸⁾, ou seja, apresentam um pico, relacionado à transição vítrea, seguido de um brusco aumento, acima de 120 °C, relacionado à fusão do sPP.

A temperatura de transição vítrea, T_g , e a intensidade determinados pela temperatura e tan δ correspondente ao máximo dos picos das curvas de tan δ em função da temperatura, estão mostrada na Tabela 3.14.

Tabela 3.14. Temperatura de transição vítrea e tan δ para as amostras com diferentes histórias térmicas, determinadas a partir do ponto de máximo do pico de transição vítrea relativa ao sPP das curvas DMA.

amostras	T _g (°C)	tan δ
F010	16	0,17
F01	16	0,21
F070	14	0,18
F0105	20	0,17
F270	15	0,19
F2105	19	0,17

A Tabela 3.14 mostra que o aumento da temperatura de transição vítrea está relacionado ao aumento da temperatura de cristalização. Além disso, o valor de tan δ na temperatura correspondente ao máximo do pico de transição vítrea do sPP diminui com o aumento de temperatura de cristalização tanto para os filmes de sPP, F070 e F0105, (Figura 3.36) quanto para os filmes das blenda sPP/EPDM 80/20, F270 e F2105 (Figura 3.37).

No caso dos filmes da blenda sPP/EPDM 80/20 a variação da T_g é menor e não há diferença no grau de cristalinidade entre aos filmes F270 e F2105 (Tabela 3.11), mas ocorre uma variação do período longo (Tabela 3.13) com o aumento da temperatura de cristalização.

142

O aumento da T_g com o aumento da T_c poderiam indicar um aumento do grau de cristalinidade entre as amostras F070 e F0105, que é concordante com o grau de cristalinidade determinado através da análise de WAXS (pág 134 – Tabela 3.11). Entretanto, o grau de cristalinidade é igual entre as blendas sPP/EPDM 80/20 e tem um comportamento inverso com relação ao tan δ do pico entre as amostras F01 e F010. Além disso, a T_g e o tan δ do pico são iguais entre as amostras F0105 e F2105 (Tabela 3.14), mesmo as amostras apresentando diferença acentuada no grau de cristalinidade (pág. 134). Desta forma, se considerarmos também os resultados obtidos por DSC, o comportamento do pico de transição vítrea parece mais relacionado à formação de diferentes estruturas cristalinas, que também apresentam diferentes espessuras de lamelas.

3.4. CONCLUSÃO

A fase cristalina do polipropileno sindiotático é formada pela mistura de diferentes polimorfos cristalinos, cuja formação preferencial de um com relação ao outro depende da história térmica. Além disso, a estrutura cristalina do sPP sofre recristalização com mudança na forma cristalina quando a amostra é aquecida. Durante a fusão e recristalização, uma das formas polimórficas do sPP pode se transformar em outra forma termodinamicamente mais estável.

A forma I irregular é formada em todas as condições de cristalização induzida no sPP analisado neste trabalho, devido à baixa sindiotaticidade deste polímero. Os defeitos que caracterizam a forma I irregular podem ser causados pela inversão do passo da hélice ao longo da cadeia polimérica e pelo empacotamento de hélices com mesmos passos (empacotamento isoquiral). O excesso de defeitos de empacotamento isoquiral resulta na forma cristalina II inserida na estrutura cristalina da forma I irregular. Além disso, dependendo da condição de cristalização também pode ocorrer a formação acentuada de fração da fase mesomórfica metaestável.

O aumento de defeitos na forma I irregular do sPP pode ser verificado em amostras submetidas à cristalização isotérmica a temperaturas abaixo de 85 °C ou cristalização não isotérmica a baixas taxas de resfriamento. Com o aumento da temperatura de cristalização, acima de 100 °C, ocorre a diminuição de defeitos na

estrutura cristalina e o aumento da espessura da lamela. Desta forma, conclui-se que a inserção de defeitos no empacotamento das cadeias é cineticamente desfavorecido.

A fase mesomórfica metaestável é caracterizada por ordem à curta distância e desordem à longa distância, apresentando tanto fusão a baixas temperaturas, em torno de 50 a 80 °C, como também relaxações acentuadas das cadeias amorfas, acima da transição vítrea do sPP, relacionadas à interface cristalino-amorfo.

O aumento na restrição do grau de liberdade da fase amorfa do sPP parece ser causado pelo aumento das frações das formas cristalinas polimórficas na seguinte ordem: forma II como defeito < forma I irregular < fase mesomórfica.

As formas cristalinas apresentam diferentes espessuras de lamela, além da diferença no empacotamento das cadeias.

3.5. BIBLIOGRAFIA

- Kaiser EJ, McGrath JI, Bérnard A Directional solidification of isotactic and atactic polypropylene blends – J. Appl. Polym. Sci. 2000, <u>76</u>, 1516-1528.
- Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G Morphology *Encyclopedia of Polymer* Science and Engineering 1988, vol 10, 2° ed., John Wiley&Sons, USA, p 26.
- Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis - *Polymer* 1996, <u>37(</u>22), 4979-4992.
- 4. De Rosa C, Auriemma F, Corradini P Crystal structure of form I of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1996**, <u>29</u>, 7452-7459.
- Chatani Y, Maruyama H, Noguchi K, Asanuma T, Shiomura T Crystal structure of the planar zigzag of syndiotactic polypropylene – *J. Polym. Sci. Part C Polym Lett. Ed.* **1990**, <u>28</u>, 393.
- Lotz B, Lovinger AJ, Cais RE Crystal structure and morphology of syndiotactic polipropylene single crystals - *Macromolecules* 1988, <u>21</u>, 2375-2382.
- Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G Polypropylene polymers *Encyclopedia* of *Polymer Science and Engineering* **1988**, <u>vol 13</u>, second edition, John Wiley&Sons, USA, p. 464.
- Corradini P, Guerra G Polymorphism in polymers Advances in Polymer Science 1992, <u>100</u>, 183-217.
- Natta G, Corradini P. Nuovo Cimento Suppl. 1960, <u>15</u>, 40. <u>Apud</u>. Corradini P, Guerra G Polymorphism in polymers – Advances in Polymer Science 1992, <u>100</u>, 183-217.

- Keith HD, Padden FJ Jr, Walter NM, Wickoff HW. J. Appl. Phys. (1959) 30, 1485. <u>Apud.</u> Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ – Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis – *Polymer* **1996**, 37, 4979-4992.
- Meille SV, Ferro DR, Brückner S, Lovinger AJ, Padden FJ. *Macromolecules* 1994, <u>27</u>, 2615. <u>Apud</u>. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ – Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis – *Polymer* 1996, <u>37</u>, 4979-4992.
- Lotz B, Kopp S, Dorset DCR. Acad. Sci. Paris 1994, <u>319</u>, Ser. IIb, 187. <u>Apud</u>. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ – Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis – *Polymer* 1996, <u>37</u>, 4979-4992.
- Minardi A, Boudeulle M, Duval E The effect of the moulding conditions on the semicrystalline structure of polypropylene – *Polymer* 1997, <u>38</u>, 3957-3965.
- 14. Li JX, Cheung WL On the deformation mechanisms of β -polypropylene: 1. Effect of necking on β -phase PP crystals *Polymer* **1998**, <u>39</u>, 6935-3940.
- Turner-Jones A, Cobbold AJ. J. Polym. Sci. 1968, <u>B6</u>, 539. <u>Apud</u>. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ – Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis – *Polymer* 1996, <u>37</u>, 4979-4992.
- 16. Corradini P, Natta G, Ganis P, Temissi PA. J. Polym. Sci. Part C 1967, 16, 2477.
- 17. De Rosa C, Corradini P. Analysis of the disorder ocorring in the crystal structure of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1993**, <u>26</u>, 5719-5725.
- Chatani Y, Maruyama H, Asanuma T, Shiomura T Structure of a new crystal line phase of syndiotactic polypropylene - *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1991**, <u>29</u>, 1649.
- Nakaoki T, Ohira Y, Hayashi H, Horii F. Spontaneous crystallization of the planar zigzag form of syndiotactic polypropylene at 0°C – *Macromolecules* 1998, <u>31</u>, 2705.
- 20. Vittoria V, Guadagno L, Comotti A, Simonutti R, Auriemma F, De Rosa C. Mesomorphic form of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2000**, <u>33</u>, 6200.
- 21. De Rosa C, Auriemma F, Vinti V- On the forma II of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1998**, <u>31</u>, 7430-7435.
- Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V. Polimorphism of oriented syndiotactic polypropylene – *Macromolecules* 2000, <u>33</u>, 6023-6030.
- 23. Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V Influence of the initial morphology on the elasticity of oriented syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2004**, <u>37</u>, 5977-5984.
- 24. Gatos GK, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG Mechanically and thermally induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in

syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques – *Polymer* **2004**, <u>45</u>, 4453-4464.

- 25. De Rosa C, Ballesteros OR de, Auriemma F Origin of the elastic behavior of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2001**, <u>34</u>, 4485-4491.
- Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene oriented from different polymorphs – *Macromolecules* 2001, <u>34</u>, 2512-2521.
- 27. De Rosa C, Auriemma F, Ballesteros OR de Structure and polymorphic behavior of high molecular weight poorly syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2004**, <u>37</u>, 1422-1430.
- Guadagno L, D'Anniello C, Naddeo C, Vittoria V, Romano G. Correlation between structural and dynamic-mechanical transitions of different syndiotactic polypropylene polymorphs - *J. Macromol. Sci.* 2004, <u>B43</u>(2), 349-363.
- 29. Ohira Y, Horii F, Nakaoki T Crystal transformation behavior and structural changes of the planar zigzag form for syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2000**, <u>33</u>, 5566-5573.
- Loos J, Hückert A, Petermann J. Colloid Polym. Sci. 1996, <u>274</u>, 1006. <u>Apud.</u> Gatos GK, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG. – Mechanically and thermally induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques – *Polymer* 2004, <u>45</u>, 4453-4464.
- Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V, Meille SV. *Macromolecules* 2003, <u>36</u>, 6756. <u>Apud.</u> Gatos GK, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG – Mechanically and thermally induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques – *Polymer* 2004, <u>45</u>, 4453-4464.
- Lovinger AJ, Davis DD, Lotz B Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene Macromolecules 1993, <u>26</u>, 3494-3503.
- 33. De Rosa C, Auriemma F, Vinti V Disordered polimorphic modifications of form I of syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **1997**, <u>30</u>, 4137-4136.
- 34. Loos J, Schauwienold A-M, Yan S, Petermann J, Kamisnk W Crystallization of syndiotactic polypropylene (sPP) from oriented melts *Polymer Bulletin* **1997**, <u>38</u>, 185-189.
- Guadagno L, D'Anniello C, Nadeo C, Gorrasi G, Vittoria V Structural changes during annealing of melt-quenched syndiotactic polypropylene in the trans-planar mesophase - J. Macromol. Sci. 2004, <u>B43</u>(5), 989-1004.

- Rodriguez-Arnold J, Zhang A, Cheng SZD, Lovinger AJ, Hsieh ET, Chu P, Johnson TW, Honnell KG, Geerts RG, Palackal SJ, Hawley GR, Welch MB - Crystallization, melting and morphology of syndiotactic polypropylene fractions: 1. Thermodynamic properties, overall crystallization and melting - *Polymer* 1994, <u>35</u>(9), 1884-1895.
- 37. Haftka S, Koennecke K. J. Macromol. Sci. Phys 1991, B30 (4), 319-334.
- Loos J, Petermann J A comparison of the lamellar morphology of melt-crystallized isotactic and syndiotactic polypropylene – *Polymer* **1996**, <u>37</u>, 4417-4420.
- Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD, Hsieh ET, Johnson TW, Geerts RG, Palackal SJ, Hawley GR, Welch MB - Crystallization, melting and morphology of syndiotactic polypropylene fractions: 2. Linear crystal growth rate and crystal morphology – *Polymer* 1994, <u>35</u>(24), 5194-5201.
- 40. Thomann R, Wang C, Kressler J, Jungling S, Mülhaupt R Morphology of syndiotactic polypropylene *Polymer* **1995**, <u>36</u>, 3795-3801.
- Marchetti A, Martuscelli E; *J. Polym. Sci. A2* 1974, <u>12</u>, 1649. <u>Apud</u>. Rodriguez-Arnold J, Bu Z, Cheng SZD, Hsieh ET, Johnson TW, Geerts RG, Palackal SJ, Hawley GR, Welch MB Crystallization, melting and morphology of syndiotactic polypropylene fractions: 2. Linear crystal growth rate and crystal morphology *Polymer* 1994, <u>35</u>(24), 5194-5201.
- Lovinger AJ, Davis D, Lotz B Temperature dependence of structure and morphology of syndiotactic polypropylene and epitaxial relationships with isotactic polypropylene – *Macromolecules* 1991, <u>24</u>, 552-560.
- Miller RL, Seeley EG. J. Polym. Sci.- Polym. Phys. 1982, <u>20</u>, 2297. <u>Apud</u>. Thomann R, Wang C, Kressler J, Jungling S, Mülhaupt R - Morphology of syndiotactic polypropylene -*Polymer* 1995, <u>36</u>, 3795-3801.
- Crämer K, Schneider M, Mülhaupt R, Cantow H-J, Magonov SN Scanning force microscopy of oriented iso- and syndiotactic polypropylene films - *Polymer Bulletin* 1994, <u>32</u>, 637-644.
- 45. Kim DW, Yoshino K Morphological characteristics and electrical conduction in syndiotactic polypropylene *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, <u>33</u>, 464-471.
- Hsiao BS, Sauer BB Glass transition, crystallization, and morphology relantionships in miscible poly(aryl ether ketones) and poly(ether imide) blends *J. Polym. Sci: Part B: Polym Phys.* 1993, <u>31</u>, 901-915.
- 47. Chen H-L, Wang S-F Crystallization induced microstructure of polymer blends consisting of two crystalline constituents *Polymer* **2000**, <u>41</u>, 5157-5164.

- Dreezen G, Mischenko N, Koch MHJ, Reynaers H, Groeninckx G Miscible binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(ether sulphone).
 Real-time small-angle scattering investigation of the semicrystalline morphology - *Macromolecules* 1999, <u>32</u>, 4015-4022.
- 49. Zhao Y, Keroack D, Prud'homme R Crystallization under strain and resultant orientation of poly(e-caprolactone) in miscible blends *MacroImolecules* **1999**, <u>32</u>, 1218-1225.
- Liu LZ, Chu B, Penning JP, Manley RSTJ A synchrotron SAXS study of miscible blends of semicrystalline poly(vinylidenefluoride) and semicrystalline poly(1,4-butylene adipate). II. Crystallization, morphology, and PBA inclusion in PVF2 spherulites - *J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys.* 2000, <u>38</u>, 2296-2308.
- 51. Stein RS, Satkowski MM, Noda I. "The nature of the crystal/amorphous interface in polyethylene and its blends" in *"Polymer Solutions, Blends, and Interfaces"* **1992**, Elsevier Science Publisher B.V., USA.

CAPÍTULO 4 – PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO

4.1. INTRODUÇÃO

As blendas de sPP/EPDM são imiscíveis e, consequentemente, a morfologia é dependente das condições de processamento, influenciando as propriedades físicas e algumas propriedades mecânicas da blenda. Por exemplo, com relação às propriedades mecânicas, o módulo de Young é dependente da composição, enquanto que o alongamento na ruptura é dependente do processo de obtenção das blendas (capítulo 2).

As blendas processadas em extrusora dupla-rosca apresentam melhor dispersão das fases que as blendas processadas em extrusora mono-rosca, afetando as propriedades reológicas das blendas e influenciando as condições de injeção (capítulo 2).

A estabilidade da morfologia da blenda pode ser verificada através do recozimento, ou *annealing*, das amostras moldadas por injeção. O *annealing* pode afetar a distribuição de tensões do corpo de prova causado pelo processamento, influenciando o comportamento térmico e mecânico tanto da fase amorfa, como da fase cristalina do sPP.

A fase cristalina do sPP é formada pela mistura de diferentes polimorfos cristalinos, cuja proporção é dependente das condições do resfriamento a partir do estado fundido. Além disso, a estrutura cristalina do sPP apresenta recristalização quando a amostra é aquecida. Durante a fusão e a recristalização, uma das formas polimórficas do sPP pode se transformar em outra forma termodinamicamente mais estável (capítulo 3).

A cristalização de filmes de sPP e da blenda de sPP/EPDM à 105 °C a partir do estado fundido favorece a formação da estrutura cristalina termodinamicamente mais estável e à 75 °C favorece a estrutura cristalina menos estável (capítulo 3). Enquanto que o sPP moldado por injeção apresenta acentuada fração de fase mesomórfica devido à orientação das cadeias e ao rápido resfriamento do estado fundido até a temperatura ambiente (capítulo 2).

Baseado no comportamento térmico do sPP e das blendas de sPP/EPDM, visto nos capítulos 2 e 3, espera-se que o *annealing a* 70 °C e 105 °C influencie a morfologia

Processamento e Tratamento Térmico

da fase cristalina e das fases amorfas das blendas de sPP/EPDM com consequente modificação das propriedades mecânicas. Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais que visam elucidar o efeito da história térmica do sPP e de suas blendas sobre as propriedades mecânicas.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS

O polipropileno sindiotático, fornecido pela Fina Oil, apresenta:

- taticidade: 88 % de tríades (rr), 50 % de têtrade (rrr) e 30 % de pêntades (rrrr), determinado por RMN de ¹³C;
- temperatura de fusão de 130 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- temperatura de transição vítrea de 10 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 20 °C/min.

O EPDM, fornecido pela DSM Elastômeros do Brasil, apresenta:

- composição de 7 % de ENB, 59 % de etileno e 34 % de propileno;
- temperatura de transição vítrea de 38 °C, determinada por DSC à taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Tratamento térmico dos corpos de prova

As blendas misturadas em extrusora dupla-rosca e moldadas por injeção na forma de corpos de prova para os ensaios de tração e de resistência ao impacto foram submetidas aos tratamentos térmicos durante 3 horas (*annealing*), em uma estufa com circulação de ar. Os corpos de prova foram separados em dois conjuntos: um submetido ao *annealing* a 70 °C e o outro submetido ao *annealing* a 105 °C.

As blendas foram analisadas por DSC, DMA, SEM, WAXS e SAXS. Também foram submetidas aos ensaios mecânicos de tração e de resistência ao impacto.

Preparação das amostras para análises a partir do corpo de prova para tração

As amostras para a análise de SAXS, WAXS, DMA, DSC e SEM foram obtidas a partir da região central dos corpos de prova para ensaio mecânico de tração na direção

do fluxo de injeção, conforme mostrado na Figura 4.1. Espessuras de aproximadamente 1 mm foram obtidas por desbastamento das amostras.



Figura 4.1. Corpo de prova de tração.

Para a análise de SEM, as superfícies das amostras foram preparadas por fratura criogênica dos corpos de prova. Amostras com aproximadamente 2 x 10 mm foram fraturadas criogenicamente de modo a possibilitar a análise na direção paralela ao fluxo de injeção.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910 e porta amostra hermético de alumínio. A calibração de temperatura e da célula foram feitas com índio.

Todas as amostras para análise foram obtidas à partir da região central do corpo de prova para ensaio mecânico de tração, com dimensões de aproximadamente 1 mm de espessura por 3 mm de diâmetro e massa de 6 a 9 mg, aproximadamente. Foi realizado o seguinte procedimento para a análise:

aquecimento à taxa constante de 10 °C/min de – 20 °C até 170 °C.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As amostras, com dimensões de 19 x 3 x 1 mm, foram submetidas à deformação senoidal no modo tração, com amplitude de 0,03 % e freqüência de 1 Hz, aquecimento de -100 $^{\circ}$ C até 160 $^{\circ}$ C a taxa de 2 $^{\circ}$ C/min, no equipamento DMTA V Rheometrics Scientific.

Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados na Máquina de Universal de Ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 5000 N e taxa de 50 mm/min, segundo

as especificações da norma ASTM D 638. Foram utilizados no mínimo 10 corpos de prova para cada composição da blenda.

Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto foram realizados no equipamento EMIC AIC-1. As amostras foram previamente entalhadas segundo a norma ASTM D 256. Foram utilizados no mínimo 10 corpos de prova para cada composição da blenda.

Raios-X de Alto e Baixo Ângulo (WAXS e SAXS)

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Utilizou-se comprimento de onda igual a 1,733 Å, distância amostra-detector igual a 875,5 mm. Para a análise da SAXS foi utilizado o modo de detecção unidimensional e para a análise de WAXS foi utilizado o modo de detecção por imagem bidimensional em placa e com α -Al₂O₃ como padrão para calibração.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Utilizou-se o microscópio eletrônico JEOL JSM 6360LV, com voltagem de 20 kV, porta amostra de cobre e fita de carbono para fixar as amostras. As amostras foram metalizadas 2 vezes com carbono.

Antes da metalização, todas as blendas foram submetidas à extração do EPDM, a temperatura ambiente, utilizando o hexano como solvente. As amostras, obtidas após a fratura, foram mergulhadas no solvente por aproximadamente 3 minutos. Em seguida, foram deixadas para secar em placas *Petri* por um dia, para evaporar o solvente em excesso, e posteriormente foram secas em estufa a vácuo a 25 °C por 3 horas.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Blendas de sPP/EPDM

Fase Cristalina

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de WAXS para as blendas de sPP/EPDM submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Todas os difratogramas apresentam 3 picos em 2θ igual a 12°; 16° e 21° característico da forma cristalina I, com célula unitária ortorrômbica e conformação hélice das cadeias de sPP.

A ausência do pico de difração em 2 θ igual 18,8° indica a presença de defeitos no retículo cristalino da forma I. Estes defeitos são causados, provavelmente, pela presença de cadeias isoquirais, que podem formar empacotamentos da forma II como defeitos locais, e também pela baixa taticidade do sPP, que pode inverter o passo da hélice ao longo da cadeia polimérica ⁽¹⁻³⁾. A ausência do pico de difração em 2 θ igual 17° indica que a forma II e III não são predominantes na estrutura cristalina, mas não se pode afirmar a total ausência desses polimorfos cristalinos. Além disso, a pico de difração 2 θ igual 16° é assimétrico para todas as amostras, indicando também a formação da fase mesomórfica *trans*-planar.

O aumento do teor de EPDM nas blendas leva a um aumento na intensidade do halo amorfo e a uma diminuição na intensidade dos picos de difração dos cristais. Os difratogramas das blendas com 50 % de EPDM apresentam um pico largo centrado em 20 igual a 18,6°. Neste caso, provavelmente, este pico está relacionado ao halo amorfo relativo ao EPDM e não a presença da forma cristalina I.





Figura 4.2. Difratogramas das blendas de sPP/EPDM: (a) sem tratamento e submetida aos *annealing* (b) a 70 °C e (c) a 105 °C.

A Tabela 4.1 apresenta o grau de cristalinidade normalizado pela composição das blendas de sPP/EPDM. O grau de cristalinidade foi determinado pela relação entre a área dos picos de difração e a área total.

A diminuição da intensidade dos picos de difração das blendas de sPP/EPDM está relacionada ao aumento da fração de EPDM na blenda, seguindo a regra da aditividade. Isto pode ser verificado pelo grau de cristalinidade normalizado com relação à composição (Tabela 4.1), que praticamente não varia com a presença de EPDM na blenda.

Tabela 4.1. Grau de cristalinidade calculado a partir dos difratogramas de WAXS.

FPDM (% em massa)	grau de cristalinidade (%) *					
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C			
0	22	21	20			
10	21	21	21			
20	20	19	20			
30	20	20	20			
50	18	20	18			

* o grau de cristalização foi normalizado pela composição da blenda.

Os difratogramas de SAXS das blendas de sPP/EPDM estão apresentadas na Figura 4.3. Os picos não se deslocam em função da composição das blendas com história térmica similar, indicando que o sPP e o EPDM são imiscíveis para todas as composições e o espaçamento interlamelar é composto somente por cadeias amorfas de sPP.





Figura 4.3. Difratogramas de SAXS das blendas de sPP/EPDM (a) sem tratamento térmico e submetidas ao *annealing* (b) a 70 °C e (c) a 105 °C.

A Tabela 4.2 mostra os valores do período longo L para as blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias térmicas.

Tabela 4.	2. Período	longo,	L, 1	calculado	а	partir	dos	difratogramas	de	SAXS,	para	as
blendas o	le sPP/EPD	M com d	life	erentes his	tóı	rias téi	rmica	IS.				

EPDM	L (nm)					
(% em massa)	sem annealing	annealing a 70°C	annealing a 105 °C			
0	18,8	19,9	22,4			
10	18,1	19,4	22,2			
20	18,2	18,8	22,6			
30	18,1	18,8	22,1			
50	18,1	19,5	22,3			

O aumento da temperatura de *annealing* induz um deslocamento de L para valores maiores, indicando que, provavelmente, ocorre um aumento da espessura da lamela cristalina.

O primeiro aquecimento das amostras na análise de DSC mostra a influência da história termo-mecânica no comportamento de fusão do material. Essa análise é essencial para verificar se houve alguma mudança na fase cristalina induzida pelo *annealing*.

As curvas de DSC do primeiro aquecimento para as blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias térmicas estão mostradas na Figura 4.4. A composição da blenda não influencia a temperatura de fusão da fase cristalina, como observado anteriormente no capítulo 2. Todas as amostras apresentam, na curva de DSC, uma pequena mudança na capacidade calorífica em torno de 50 °C (ombro 1) e dois picos de fusão, que são característicos do sPP. O primeiro pico manifesta-se entre 110 °C a 116 °C (pico 1) e o segundo pico manifesta-se em torno de 130 °C (pico 2). O perfil das curvas sofre grandes alterações com o tratamento térmico.

As curvas de DSC das amostras de sPP submetidas ao *annealing* a 70 °C, mostradas na Figura 4.4b, apresentam mais um pico em torno de 80 °C (pico $_{80}$ °_C). Pela literatura ^(4,5), a mudança de conformação das cadeias em trans-planar para hélice

Processamento e Tratamento Térmico

ocorre no intervalo de temperatura de 50 a 80 °C. Desta forma, provavelmente, o *annealing a* 70 °C induz a formação de uma pequena fração de forma cristalina II, cuja fusão pode estar relacionada ao pico $_{80}$ °C.

O *annealing* a 105 °C induz o aumento da intensidade do pico 1 nas curvas de DSC, mostradas na Figura 4.4c, indicando, provavelmente, que ocorreu a transformação da fase mesomórfica para a forma cristalina I irregular durante o *annealing*.

A intensidade e a temperatura do pico em torno de 130 °C não varia com o tratamento térmico e o ΔH_{fus} do pico é em torno de 20 J/g para todas as amostras, indicando que, provavelmente, a população de cristais que se fundem em torno de 110 °C e 130 °C, formados durante a moldagem por injeção, não se altera com o tratamento térmico. Isto pode ter ocorrido porque o tratamento térmico ocorre a partir do estado sólido e abaixo da temperatura de 110 °C.

Os resultados obtidos por DSC, juntamente com os resultados obtidos por SAXS, indicam que as formas cristalinas do sPP diferem entre si tanto pelo empacotamento das cadeias cristalizáveis, como pela espessura da lamela cristalina.



20

40

60

80

Temperatura (°C) (b)

100 120 140

160

Propriedades Mecânicas

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração e de resistência ao impacto das blendas de sPP/EPDM sem tratamento térmico e submetidos ao *annealing a* 70 °C e a 105 °C estão apresentados nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5. Esses resultados também estão apresentados na forma de gráficos na Figura 4.5.

O módulo de Young diminui com o aumento do teor de EPDM na blenda para todas as amostras (Figura 4.5a). Isto é esperado, pois o módulo está relacionado com a resistência do material em sofrer deformação e a adição do elastômero aumenta a capacidade de deformação do material. Os valores do módulo também diminuem quando a temperatura de *annealing* aumenta.

Em comparação com as blendas sem tratamento térmico, o alongamento na ruptura tende a diminuir quando as blendas são submetidas ao *annealing a* 70 °C e tende a aumentar quando as blendas são submetidas ao *annealing a* 105 °C (Figura 4.5b). Por exemplo, o valor de alongamento da blenda com 30 % de EPDM sem tratamento térmico é 176 %, enquanto os valores de alongamento da blenda de mesma composição, porém, submetida ao *annealing a* 70 °C e a 105 °C são respectivamente 107 % e 372 %, como mostra a Tabela 4.4. Enquanto que o módulo de Young de amostras submetido ao *annealing* a 70 °C e a 105 °C diminui.

A resistência ao impacto não é afetada pelo tratamento térmico (Tabela 4.5 e Figura 4.5c), com exceção da blenda com 10 % de EPDM, que apresenta um pequeno aumento da resistência ao impacto após ser submetida ao *annealing*. Em princípio, não há diferença entre as blendas contendo EPDM entre 10 a 30 % em massa, independentemente de sua história térmica.

FPDM (% em massa)	Módulo de Young (MPa)					
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C			
0	$\textbf{279} \pm \textbf{4}$	271 ± 7	227 ± 4			
10	243 ± 4	212 ± 4	182 ± 5			
20	188 ± 4	161 ± 4	144 ± 3			
30	165 ± 2	139 ± 4	126 ± 2			
50	107 ± 5	103 ± 3	90 ± 5			

Tabela 4.3. Módulo de Young das blendas sPP/EPDM com diferentes histórias térmicas.

Tabela 4.4. Alongamento na ruptura das blene	das de sPP/EPDM com diferentes histórias
térmicas.	

FPDM (% em massa)	Alongamento na ruptura (%)					
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C			
0	83 ± 10	77 ± 12	117 ± 41			
10	124 ± 53	89 ± 23	173 ± 25			
20	224 ± 34	172 ± 14	324 ± 20			
30	176 ± 32	107 ± 6	382 ± 13			
50	$\overline{380} \pm 23$	258 ± 40	224 ± 68			

Tabela 4.5. Resistência ao impacto das blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias
térmicas.

EPDM (% em massa)	Resistência ao impacto (J/m)		
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C
0	48 ± 10	33 ± 10	34 ± 19
10	493 ± 13	577 ± 22	588 ± 48
20	570 ± 22	602 ± 35	558 ± 60
30	557 ± 17	540 ± 49	504 ± 45
50	288 ± 26	274 ± 27	262 ± 22





Figura 4.5. Propriedades mecânicas em função da composição das blendas. (a) Módulo de Young, (b) alongamento na ruptura e (c) resistência ao impacto. Blendas de sPP/EPDM () sem tratamento térmico e submetidas ao *annealing* (O) a 70 °C e (∇) a 105 °C.

Fase Amorfa

As curvas de tan δ para as blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias térmicas estão apresentadas na Figura 4.6.



163


Figura 4.6. Curvas de tan δ em função da temperatura obtidos por DMA para as blendas de sPP/EPDM (–) sem tratamento térmico e submetidas ao *annealing a* (o) 70 °C e (•) 105 °C. Composição das blendas: (a) 0 %, (b) 10 %, (c) 20 %, (d) 30 % e (e) 50 % em massa de EPDM.

A temperatura de transição vítrea do EPDM, determinada pelo máximo da intensidade do pico nas curvas de tan δ , é de – 40 °C, para as blendas com 10 %, 20 % e 30 % de EPDM, e -37 °C, para as blendas com 50 % de EPDM. As curvas de tan δ mostram que a T_g do EPDM não muda com o *annealing* a 70 °C e a 105 °C, indicando que não ocorre a coalescência e nem a mudança de orientação das cadeias de EPDM.

A temperatura de transição vítrea e o tan δ relacionados ao máximo do pico referente à transição vítrea do sPP estão mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

FPDM (% em massa)	T _g (°C)					
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C			
0	21	20	20			
10	20	18	19			
20	19	21	18			
30	22	20	17			
50	18	20	19			

Tabela 4.6. Temperatura de transição vítrea do sPP, T_g, para as blendas de sPP/EPDM com diferentes histórias térmicas.

Tabela 4.7. Valor de tan δ do máximo do pico relativo à transição vítrea do sPP nas blendas de sPP/EPDM das curvas de DMA.

FPDM (% em massa)	tan δ do pico					
	sem annealing	annealing a 70 °C	annealing a 105 °C			
0	0,15	0,17	0,17			
10	0,16	0,17	0,17			
20	0,16	0,17	0,18			
30	0,16	0,17	0,2			
50	0,17	0,18	0,19			

A T_g do sPP não varia significativamente após o *annealing*, como mostra a tabela 4.6. Entretanto, ocorre um aumento do valor de tan δ com o aumento da temperatura de *annealing*, como mostra a Tabela 4.7, indicando que as cadeias amorfas do sPP adquirem maior liberdade após as blendas serem submetidas ao tratamento térmico.

<u>Morfologia</u>

As micrografias das blendas de sPP/EPDM com 10 e 20 % em massa de EPDM com diferentes histórias térmicas estão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as micrografias das blendas com 30 % em massa de EPDM e as Figuras 4.11 e 4.12 mostram as micrografias das blendas com 50 % em massa de EPDM.

As micrografias das blendas com 10 % de EPDM, mostradas na Figura 4.7, apresentam buracos com uma distribuição de tamanho e formato semelhantes entre as blendas sem tratamento térmico e as blendas submetidas ao *annealing*.







(CPD1105)



(CPD170)

Figura 4.7. Micrografias obtidas por SEM das blendas de sPP/EPDM com 10 % em massa de EPDM e diferentes histórias térmicas: (CPD1) sem tratamento térmico e submetida ao *annealing a* 70 °C (CPD170) e a 105 °C (CPD1105). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano a temperatura ambiente.

O annealing a 70 °C não induz mudança na morfologia entre as fases das blendas com 20 % de EPDM, como mostram as micrografias CPD2 e CPD270 da Figura 4.8. Ao contrário, o annealing a 105 °C para a blenda com 20 % de EPDM induz alguma coalescência entre as fases de EPDM na matriz de sPP. Essa coalescência se reflete na micrografia CPD2105, mostrada na Figura 4.8, que apresenta buracos com tamanhos maiores e mais deformados em comparação com a micrografia CPD2.





(CPD2105)



(CPD270)

Figura 4.8. Micrografias obtidas por SEM das blendas de sPP/EPDM com 20 % em massa de EPDM e diferentes histórias térmicas: (CPD2) sem tratamento térmico e submetida ao *annealing* a 70 °C (CPD270) e a 105 °C (CPD2105). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano a temperatura ambiente.

As micrografias das blendas com 30 % de EPDM, mostradas na Figura 4.9, apresentam buracos alongados referentes à fase de EPDM extraídas independentemente do tratamento térmico. Com o tratamento térmico, o relevo da superfície da amostra fraturada torna-se mais acidentado e a distribuição dos buracos mais heterogênea. A micrografia da blenda após o *annealing a* 105 °C (Figura 4,10 - CPD3105), apresenta regiões onde os buracos são mais arredondados e sua distribuição de tamanho mais estreita, o que não foi observado nas micrografias das outras amostras.

A mudança da morfologia das blendas com 20 e 30 % em massa de EPDM induzida pelo *annealing a* 105 °C pode ser responsável pela melhora nas propriedades de alongamento na ruptura.



(CPD3)

(CPD3105)



(CPD370)

Figura 4.9. Micrografias obtidas por SEM das blendas de sPP/EPDM com 30 % em massa de EPDM e diferentes histórias térmicas: (CPD3) sem tratamento térmico e submetida ao *annealing a* 70 °C (CPD370) e a 105 °C (CPD3105). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano a temperatura ambiente.







(CPD3105)



(CPD370)

Figura 4.10. Micrografias obtidas por SEM das blendas de sPP/EPDM com 30 % em massa de EPDM e diferentes histórias térmicas: (CPD3) sem tratamento térmico e submetida ao *annealing* a 70 °C (CPD370) e a 105 °C (CPD3105). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano a temperatura ambiente.

As micrografias das blendas de sPP/EPDM com 50 % de massa de EPDM e com diferentes histórias térmicas, apresentam regiões semelhantes, com presença de uma grande quantidade de buracos com formatos elípticos alongados e orientados, como mostrada na Figura 4.11. Entretanto, há regiões nessas amostras que diferem na morfologia devido ao *annealing*, como mostram as micrografias da Figura 4.12.



(CPD5)

10 um

(CPD570)



A micrografia referente à blenda com 50 % de EPDM sem tratamento térmico (Figura 4.12 – CPD5) apresenta uma distribuição de buracos de tamanho constante em toda a superfície da amostra, enquanto as micrografias das blendas submetidas aos *annealing* (CPD570 e CPD5105) apresentam regiões com superfícies mais lisas, onde a matriz de sPP parece recobrir uma grande região impedindo a extração do EPDM.

Nestas amostras, não se observa a presença de buracos de tamanho grande, que indicariam a coalescência, e nem a quebra das formas elípticas alongadas.



(CPD5)

(CPD5105)



(CPD570)

Figura 4.12. Micrografias obtidas por SEM das blendas de sPP/EPDM com 50 % em massa de EPDM e diferentes histórias térmicas: (CPD5) sem tratamento térmico e submetida ao *annealing* a 70 °C (CPD570) e a 105 °C (CPD5105). Todas as amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas à extração de EPDM em hexano a temperatura ambiente.

De um modo geral, as mudanças na morfologia das blendas com o *annealing* são tênues. Desta forma, as variações observadas para as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas podem estar relacionadas, predominantemente, às características da fase cristalina de sPP.

Polipropileno Sindiotático

A influência do *annealing* na estrutura cristalina do sPP pode ser melhor avaliada através da comparação somente entre as amostras de sPP moldadas por injeção com diferentes histórias termo-mecânicas, que foram apresentadas anteriormente.





Figura 4.13. Curvas de DSC do primeiro aquecimento para o sPP: CPD0, CPD070 e CPD0105.

Figura 4.14. Difratograma de WAXS para o sPP: (—) CPD0, (o) CPD070 e (•) CPD0105.

Tabela	4.8.	Temperatura	е	intensidade	do	pico	de	transição	vítrea,	$\mathbf{T}_{\mathbf{g}}$	е	tan	δ
respectivamente. Período longo, L, e grau de cristalinidade, χ .													

amostras	T _g (°C) ^a	tan δ do pico ^a	L (nm) ^b	χ (%) ^c
CPD0	20	0,15	18,8	22
CPD070	20	0,17	19,9	21
CPD0105	20	0,17	22,4	20

Dados obtidos por (a) DMA, (b) SAXS e (c) WAXS.



Figura 4.15. Propriedades mecânicas do sPP submetido aos diferentes tratamentos térmicos. (a) Módulo de Young e tensão no escoamento e (b) resistência ao impacto e alongamento na ruptura em função do tipo de amostra. Amostra de sPP: (CPD0) sem *annealing* e submetidas ao *annealing* a 70 °C (CPD070) e a 105 °C (CPD0105).

A amostra CPD0 apresenta uma mistura da forma I irregular com alguma fração significativa da fase mesomórfica. Isto é indicado pela intensidade do ombro 1 na curva de DSC (Figura 4.13), e pela assimetria do pico de difração em $2\theta = 16^{\circ}$ e o aumento da intensidade em torno de $2\theta = 17^{\circ}$, nos difratogramas de WAXS (Figura 4.14), quando comparado às amostras submetidas aos *annealing* a 70 °C e 105 °C. Além disso, o valor de L é menor, indicando a presença da forma III, que não absorve os defeitos de taticidade, o que pode causar a diminuição da espessura da lamela cristalina. A curva de aquecimento (Figura 4.13) ainda mostra a presença do pico de fusão em 60 °C (ombro 1), que pode estar relacionada à fusão da forma cristalina III, que compõe a fração ordenada na fase mesomórfica ^(6,7).

Pelos valores apresentados na Tabela 4.8, observa-se que o aumento da temperatura de *annealing* induz o aumento no período longo (L) e uma pequena diminuição no grau de cristalinidade (χ) nas amostras de sPP moldadas por injeção. Isto, juntamente com os dados de DSC, mostram que o *annealing* leva à fusão de cristais pequenos, que posteriormente recristalizam formando cristais com espessura de lamelas maiores, indicando que os polimorfos cristalinos apresentam não só diferenças no modo de empacotamento, como também diferentes espessuras de lamela. A fração da fase mesomórfica, formada durante a moldagem por injeção do sPP, transforma-se na forma cristalina II quando submetida ao *annealing* a 70 °C e na forma cristalina I irregular, com grande quantidade de defeitos isoquirais, quando submetida ao *annealing* a 105 °C.

O annealing também influencia as propriedades mecânicas do sPP (Figura 4.15). A Figura 4.15a mostra que ocorre a diminuição acentuada do módulo de Young e da tensão no escoamento com o aumento da temperatura de annealing, enquanto que o alongamento na ruptura apresenta apenas uma tendência em aumentar, indicando que a tenacidade do sPP diminui com o tratamento térmico, independentemente da temperatura de annealing. As mudanças nas propriedades mecânicas podem estar relacionadas tanto à relaxação das cadeias amorfas como à mudança de conformação das cadeias *trans*-planar em hélice durante a transformação da fase cristalina. Pela literatura ^(8,9), quando as cadeias com conformação hélice são estiradas elas mudam de conformação para *trans*-planar, o que aumenta a capacidade do sPP em deformar.

Já para as blendas de sPP/EPDM, as propriedades mecânicas são dependentes de um balanço entre a morfologia da blenda com a morfologia cristalina do sPP. Dessa forma, a temperatura de *annealing* e o teor de EPDM também influenciam nas propriedades mecânicas das blendas. O diminuição do módulo de Young e da tensão no escoamento com o *annealing* ocorrem para todas as blendas. A diminuição da tenacidade ocorre após as blendas serem submetidas ao *annealing* a 70 °C, independentemente da composição. Ao contrário das blendas submetidas ao *annealing* a 105 °C, que causa um aumento acentuado no alongamento na ruptura para as blendas com 20 e 30 % em massa de EPDM, sem que haja mudança na resistência ao impacto.

4.4. CONCLUSÃO

A morfologia da blenda de sPP/EPDM e a morfologia cristalina do sPP na blenda são dependentes das características intrínsecas dos componentes, da história térmica e da história de processamento.

O processamento favorece a formação da fase mesomórfica *trans*-planar do sPP, devido à orientação das cadeias induzida pelo cisalhamento. A fase mesomórfica é metaestável, o que favorece a recristalização do sPP com o aumento de temperatura.

O recozimento, ou *annealing*, do sPP e das blendas de sPP/EPDM moldados por injeção induz a transição das cadeias de conformação *trans*-planar para hélice.

O sPP formado pela mistura de polimorfos com predominância de cadeias com conformação *trans*-planar apresenta maior tenacidade que o sPP formado predominan-temente por formas cristalinas com cadeias com conformação hélice.

As propriedades físicas e mecânicas da blenda de sPP/EPDM dependem tanto da morfologia das blendas, como da composição e da estrutura cristalina. A estrutura cristalina influencia principalmente o módulo de Young, enquanto que a morfologia da blenda influência o alongamento na ruptura. A resistência ao impacto está mais relacionada à presença do EPDM na blenda.

4.5. BIBLIOGRAFIA

- Lovinger AJ, Davis DD, Lotz B. Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene Macromolecules 1993, <u>26</u>, 3494-3503.
- De Rosa C, Auriemma F, Vinti V Disordered polimorphic modifications of form I of syndiotactic polypropylene – *Macromolecules* 1997, <u>30</u>, 4137-4136.
- 3. Loos J, Schauwienold A-M, Yan S, Petermann J, Kamisnk W. Crystallization of syndiotactic polypropylene (sPP) from oriented melts *Polymer Bulletin* **1997**, <u>38</u>, 185-189.
- 4. Ohira Y, Horii F, Nakaoki T. Crystal transformation behavior and structural changes of the planar zigzag form for syndiotactic polypropylene *Macromolecules* **2000**, <u>33</u>, 5566-5573.
- Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V, Meille SV. *Macromolecules* 2003, <u>36</u>, 6756. <u>Apud.</u> Gatos GK, Kandilioti G, Galiotis C, Gregoriou VG. – Mechanically and thermally induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques – *Polymer* 2004, <u>45</u>, 4453-4464.

- Nakaoki T, Ohira Y, Hayashi H, Horii F. Spontaneous crystallization of the planar zigzag form of syndiotactic polypropylene at 0°C – *Macromolecules* 1998, <u>31</u>, 2705.
- Vittoria V, Guadagno L, Comotti A, Simonutti R, Auriemma F, De Rosa C. Mesomorphic form of syndiotactic polypropylene – *Macromolecules* 2000, <u>33</u>, 6200.
- Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria V Influence of the initial morphology on the elasticity of oriented syndiotactic polypropylene – *Macromolecules* 2004, <u>37</u>, 5977-5984.
- De Rosa C, Ballesteros OR de, Auriemma F. Origin of the elastic behavior of syndiotactic polypropylene – *Macromolecules* 2001, <u>34</u>, 4485-4491.

CONCLUSÃO DA TESE

A fase cristalina do polipropileno sindiotático com 30 % de pentâdes racêmicas é formada pela mistura de diferentes polimorfos cristalinos, cuja formação preferencial depende da história termo-mecânica. Quando cristalizado a partir do estado fundido, o super-resfriamento, definido como a diferença entre as temperaturas de cristalização e fusão, tem forte efeito sobre as características da fase cristalina. Cristalizações em condições de baixo super-resfriamento favorecem a formação da estrutura cristalina mais regular, a forma I, enquanto que o aumento do super-resfriamento favorece a formação da forma cristalina I menos ordenada com maior teor de defeitos no retículo cristalino. Além disso, a estrutura cristalina do sPP é passível de recristalização, com mudança de uma forma cristalina em outra termodinamicamente mais estável e com poucos defeitos. A formação da estrutura cristalina constituída pelo empacotamento de cadeias com conformação hélice, que apresenta maior teor de defeitos e, portanto, é termodinamicamente menos estável, é cineticamente desfavorecida, devido ao fato da inserção de defeitos no retículo cristalino requerer mudanças na conformação da cadeia. Os polimorfos cristalinos do sPP diferem entre si não só pela densidade de empacotamento, mas também pela espessura das lamelas.

As blendas de sPP com EPDM são semicristalinas e imiscíveis, formando sistemas complexos, cuja propriedades físicas e mecânicas dependem da morfologia da blenda e da estrutura cristalina. A morfologia das blendas é a de fase dispersa de EPDM na matriz de sPP.

Tanto a morfologia das blendas como a estrutura cristalina do sPP são dependentes das características intrínsecas dos componentes, da história térmica e da história de processamento. Desta forma, na análise das propriedades físicas e mecânicas de blendas de sPP/EPDM deve-se considerar o balanço entre a influência da morfologia da blenda e a influência da estrutura cristalina.

Do ponto de vista de propriedades mecânicas as blendas são compatíveis, sendo que o EPDM atua como agente tenacificante do sPP. As propriedades das blendas são dependentes da composição e da história temo-mecânica. Com relação ao processamento, as blendas obtidas em extrusora dupla-rosca apresentam melhor

Conclusão

dispersão das fases de EPDM na matriz de sPP que as blendas obtidas em extrusora mono-rosca. As diferenças morfológicas são responsáveis pelas propriedades reológicas das blendas, influenciando fortemente as condições de injeção. Mesmo após a moldagem por injeção, as blendas obtidas em diferentes extrusoras ainda apresentam morfologias diferentes entre si, principalmente as blendas com 30 e 50 % em massa de EPDM, afetando as propriedades mecânicas. Também sob o ponto de vista morfológico, as blendas são compatíveis, pois as mudanças morfológicas observadas em condições de pós-processamento se limitam à mudança de uma forma alongada para esférica, à quebra de filamentos em gotas, sem aglutinação de partículas, que indicaria alta tensão interfacial, normalmente associada a fenômenos de fratura frágil em materiais.

A moldagem por injeção favorece a formação da fase mesomórfica *trans*-planar do sPP, devido à orientação das cadeias induzida pelo cisalhamento, independentemente do processo de extrusão anterior.

A fase mesomórfica é metaestável, o que favorece a recristalização do sPP com o aumento de temperatura. O recozimento do sPP e das blendas de sPP/EPDM moldadas por injeção induz a mudança de conformação *trans*-planar para hélice, o que leva à mudança nas propriedades físicas e mecânicas.

O sPP formado pela mistura de polimorfos constituídos por cadeias com conformação hélice e *trans*-planar apresenta maior tenacidade comparativamente ao sPP constituído predominantemente pela forma cristalina com empacotamento de cadeias com conformação hélice.

A mudança nas propriedades mecânicas da blenda de sPP/EPDM induzida pelo recozimento é dependente da temperatura de recozimento, juntamente com a composição da blenda. O recozimento a 70 °C não altera a morfologia da blenda, mas induz mudanças na fase cristalina, diminuindo a tenacidade do material. Ao contrário do recozimento a 105 °C, que induz mudanças tanto na fase cristalina, como na morfologia da blenda, causando um aumento acentuado no alongamento máximo, principalmente para as blendas contendo 20 e 30 % em massa de EPDM, sem a mudança na resistência ao impacto.

O efeito tenacificante do EPDM sobre o sPP é mais intenso do que para o iPP, segundo os dados da literatura. Além disso, o EPDM aumenta a taxa de cristalização global do sPP, porém este aumento não depende da composição da blenda. Esta influência é sutil e não é significativa nas propriedades mecânicas, na temperatura de fusão e nem no grau de cristalinidade do sPP, indicando que a vantagem da blenda de sPP/EPDM está na melhora das propriedades mecânicas sem a alteração do grau de cristalinidade e da temperatura de fusão do sPP.

As propriedades físicas e mecânicas macroscópicas das blendas de sPP e EPDM, que são interessantes do ponto de vista tecnológico, mostraram-se dependentes da sua morfologia e das características da fase cristalina do sPP, que por sua vez, são dependentes da história termo-mecânica. A principal contribuição deste trabalho é justamente o estabelecimento de uma correlação entre a microestrutura e o polimorfismo cristalino do sPP e de suas blendas com as propriedades macroscópicas.