

COPOLÍMEROS DE
PROPILENO-ETILENO
COM BAIXOS TEORES
DE ETILENO:
ESTRUTURA,
MORFOLOGIA
E PROPRIEDADES

Telmo Ojeda

Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais,
UFRGS



Porto Alegre, 11 de dezembro de 1996

Cópia interna da OPP Petroquímica S. A.

**COPOLÍMEROS DE PROPILENO-ETILENO
COM BAIXOS TEORES DE ETILENO:
ESTRUTURA, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES**

Telmo Francisco Manfron Ojeda

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS

Tese apresentada a Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais
da UFRGS, sob orientação
do prof. dr. Dimitrios Samios e
co-orientação do prof. dr. Raúl Quijada,
em preenchimento parcial aos requisitos
para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Porto Alegre, 11 de dezembro de 1996

Trabalho parcialmente financiado pela CAPES, CNPq, FAPERGS
e OPP Petroquímica S. A.

Orientação:

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Doutor em Físico-Química pela Univ. de Bielefeld - RFA
Instituto de Química - UFRGS

Co-Orientação:

Prof. Dr. Juan Raúl Quijada Abarca
Doutor em Química pela Univ. de Manchester, Inglaterra
Dep. de Engenharia Química - Universidade do Chile

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Glaucione Gomes de Barros
Dep. Química - UnB

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
PPGEM - UFRGS

Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler
Inst. Química - UFRGS

Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Inst. Química - UFRGS

À minha esposa *Beatriz Sebben*, por ter sido forte incentivadora e por haver participado decisivamente na tomada desta trilha de doutoramento. Por seu apoio, fundamental para a execução deste trabalho. Por sua alma irrequieta sempre querendo mais da vida. Pelos princípios corretos trazidos de seus pais, *João e Elza*.

A meus filhos *João e Paula*, pela tolerância e compreensão em perderem parte de seu tempo de convívio com o pai em prol da sua auto-realização.

A meus pais, *Francisco e Nair*, e a meu irmão *Flávio*, pela enorme influência que exerceu sobre mim seu amor à cultura, e por permitirem ver que, sem esforço, o sucesso não é alcançado, ou não tem valor.

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador dr. Dimitrios Samios, que, com sua visão tão aberta e com sua flexibilidade, auxiliou-me a ver que a Academia e a Indústria podem atuar de maneira sinérgica, sem preconceitos, em benefício de toda a Comunidade. Por ter-me possibilitado a realização deste trabalho e das minhas primeiras publicações científicas abertas.

A meus coordenadores do passado e do presente na OPP Petroquímica (antiga PPH - Cia Industrial de Polipropileno), como (em ordem cronológica) dr. Raúl Quijada, Osvaldo Deiro, Antônio Bragança, Antônio Augusto de Quadro, dr. Paulo Lemos e Renato dos Santos, de cujo apoio e tolerância dependeu esta missão, e de cujas decisões iluminadas por uma visão do futuro continuam dependendo a formação e o desenvolvimento de muitos colaboradores da Organização Odebrecht Química.

A meus colegas da OPP Petroquímica (em ordem alfabética) Aduino Freire Jr., Adilson da Silva, Alexandre Melhado, Aline Renz, Ana Balvé, André Sartori, Claudius Jardel, Cléia Barbosa, Dalila Fonseca, Eliane Gonçalves, Fernando Bueno, Gilberto Lunardi, dr. Jorge Zacca, Leandro Silveira, Lillian Moraes, Madalena Camargo, Marcos Sato, Marcus Dal Pizzol, Maria Helena Moreira, Paulo Fabret, Paulo Machado, Richard Amorim, Shinichi Tokumoto, Susana Liberman, Tatiani Soares, Telmo dos Santos e Vilson Alves, entre outros, pelo apoio na síntese das amostras utilizadas neste trabalho e na realização de análises e testes, pelas proveitosas discussões e pelo convívio diário, que tem propiciado o crescimento mútuo e contribuído para a formação de um verdadeiro grupo de Pesquisadores, um oásis da Ciência neste País.

Aos colegas do grupo do PGCIMAT (em ordem alfabética) Ana Maria Nucci, Carmen Closter, dra. Clara Bicca, Irene Garcia, Izabel Riegel, Maria Inez Miranda, Martha Lima, dra. Nadya Pesce, Silvia Castiglia, entre outros, pelo precioso convívio científico e por todo o apoio durante a realização da tese.

Aos professores membros da banca examinadora de meu exame de qualificação ao doutorado, dr. Paulo Janissek (UFPR), dr. Lívio Amaral (Inst. Física da UFRGS) e dra. Marly Jacobi (Inst. Química da UFRGS), por todo o seu empenho em mostrar o rumo mais correto para o trabalho, por suas sugestões e por todo o seu apoio.

Aos professores membros da banca examinadora da tese, dra. Glaucione G. de Barros (Dep. Química - UnB), dr. Carlos A. Ferreira (PPGEM - UFRGS), dra. Raquel S. Mauler (Inst. Química - UFRGS) e dr. César L. Petzhold (Inst. Química - UFRGS), por sua pronta aceitação do convite, pela honra da sua participação na defesa da tese, e pelo carinho que dedicaram à revisão cuidadosa da tese.

Aos drs. Tonino Simonazzi e Franco Sevini, bem como a muitos cientistas do Centro de Pesquisas Giulio Natta, da Montell/Ferrara - Itália, por me terem propiciado um treinamento ímpar sobre estrutura, morfologia e propriedades de polímeros de propileno, que me serviu de forte embasamento para a realização deste trabalho.

Aos professores drs. Lívio Amaral, João Jornada e Israel Baumvol, pela forte influência que exerceram em meu ingresso no PGCIMAT, por mostrarem a qualidade do ensino e da pesquisa existentes na UFRGS. Também ao colega e amigo dr. Tarso Kist, por propiciar-me o ingresso no ambiente do Instituto de Física da UFRGS.

À minha terapeuta, mestra psicóloga Terezinha Rech, por auxiliar-me a manter o delicado equilíbrio das relações familiares, profissionais, acadêmicas, sociais e até da vida em si, que torna a distância entre um fabuloso sucesso e um retumbante fracasso um simples passo.

À professora dra. Miriam Comiotto (Pós-graduação em Educação da PUC/RS), por mostrar que este trabalho é muito mais do que um mero trabalho científico, desconexo, isolado e descompromissado com a Sociedade.

Aos professores drs. Hans-Joachim Cantow, Wolfram Gronski e Manfred Hallensleben, entre outros, do Instituto de Macromoléculas da Universidade Albert-Ludwig, pela sua atuação pioneira no desenvolvimento da Ciência dos Polímeros no Rio Grande do Sul, propiciando-me este novo caminho, inclusive por oportunizar-me a realização de cursos e da parte prática do Curso de Mestrado em Freiburg - RFA.

Ao professor Ney Kaminski, da ULBRA, por oportunizar-me uma experiência docente no campo do Estudo dos Polímeros, preenchendo uma lacuna em minha formação, importante para a qualificação de doutoramento.

Ao amigo dr. Paulo Zingano (Inst. Matemática da UFRGS), por sua influência positiva, exercida desde os tempos do 2º. grau.

Ao meu antigo mestre Minoru Sasada (Tintas Renner), por haver exercido um papel decisivo na minha transição entre a visão puramente acadêmica e a visão industrial. Também aos antigos colegas e amigos daquela Companhia.

Ao dr. Paulo Janissek, uma vez mais, pela realização de análises de espectroscopia no infravermelho, na UFPR, em Curitiba, PR.

Aos drs. Raúl Quijada, novamente, e Héctor Vega, pela realização das análises de difração de raios X na Universidade do Chile, em Santiago.

À Mônica Zucolotto, pela realização das análises de ressonância magnética nuclear no Instituto de Química da UFRGS.

Finalmente, ao amigo Ricardo Pires, por sua dedicação em todas as atividades de apoio, realizadas na Secretaria do PGCIMAT.

As pessoas aqui mencionadas, e tantas outras, na verdade, podem ser consideradas co-autoras deste trabalho, pois exerceram forte influência em minha trajetória de vida, proporcionaram-me vivências, trouxeram-me experiências. A elas sou eternamente grato.

Partes deste trabalho foram publicadas ou apresentadas como segue:

1. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amorim, R.; e Samios, D. *J. Polym Eng.*, v. 16, nº. 1-2, p. 105-120, 1996.
2. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amorim, R.; e Samios, D. *Química Nova*, v. 19, nº. 3, 1996.
3. Ojeda, T.; Dal Pizzol, M.; e Samios, D. *Lat.-Amer. Appl. Res.*, v. 26/S, p. 83-86, 1996.
4. Ojeda, T.; Liberman, S.; e Amorim, R. In: *2º Congr. Ibero-Amer. Polím./4º Simp. Lat.-Amer. Polím./6º Colóquio Intern. Macromol.*, Gramado, 1994, p. 353-355.
5. Samios, D.; e Ojeda, T. In: *6ª Eur. Polym. Federation Symp. on Polymeric Materials*, Creta, Grécia, 1996.
6. Ojeda, T.; Dal Pizzol, M.; e Samios, D. *5º Simp. Lat.-Amer. Polím.*, Mar del Plata, Argentina, 1996, p. 47-48.
7. Samios, D.; e Ojeda, T. In: *19ª Reunião Anual da Soc. Bras. Química*, Poços de Caldas, 1996, ref. QM-080.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados um homopolímero de polipropileno e seis copolímeros de propileno-etileno com teores de etileno entre 2,4 e 7,9 mol %, correlacionando-se sua estrutura, morfologia e propriedades físicas.

Nas sínteses, empregaram-se catalisadores de alta atividade baseados em $MgCl_2/TiCl_4$, em processo de polimerização em massa ("bulk"), em reatores de laboratório.

Os materiais produzidos foram submetidos a caracterização estrutural, morfológica e de propriedades físicas, através de diversas técnicas de análise e testes físicos, procurando-se estudar a influência do teor de etileno.

A estrutura básica predominante encontrada em todos os copolímeros foi a de longos blocos de polipropileno cristalizáveis, separados por unidades isoladas de etileno, que atuaram como defeitos cristalinos, reduzindo o grau de cristalinidade, além da perfeição e da espessura dos cristais. O gradual aumento do teor de etileno nas amostras originais, até aproximadamente 5 mol % provocou redução progressiva no comprimento dos blocos de propileno em ambas as frações cristalizável e elastomérica. Acima daquela concentração, o etileno mostrou por principal efeito a elevação do teor de borracha de etileno-propileno (EPR), refletindo-se em pronunciado aumento da resistência ao impacto dos copolímeros, com pouca alteração do comprimento das seqüências propilênicas nas frações cristalizável e elastomérica. A estrutura e a morfologia da borracha EPR gerada foram analisadas, observando-se sua excepcional dispersão na fase contínua cristalina.

Análise das curvas de fusão por DSC, utilizando-se conceitos cinéticos, demonstrou a existência de uma energia de ativação aparente de fusão, associada à introdução de unidades etilênicas nas cadeias, e relacionada ao processo de fusão dos cristais poliméricos.

A redução de cristalinidade das amostras e o aumento de mobilidade de cadeia da fase amorfa para teores crescentes de etileno resultaram em redução da rigidez dos copolímeros. Propriedades ópticas, como "haze" e brilho mostraram-se dependentes do balanço entre o teor de cristais e o teor de borracha.

Um balanço global das propriedades analisadas sugere uma composição ótima para aplicações típicas de copolímeros de propileno-etileno aquela com teores de etileno entre 4 e 6 mol % (aproximadamente 3 - 4 % em massa).

ABSTRACT

In this work, one polypropylene homopolymer and six propylene-ethylene copolymers, showing ethylene composition between 2.4 and 7.9 mol %, were synthesized and characterized. Structure, morphology and physical properties were correlated.

The polymers were obtained by bulk polymerization in laboratory reactors, through high activity $\text{MgCl}_2 / \text{TiCl}_4$ based catalysts.

The influence of ethylene content on molecular structure, morphology and physical properties was studied by the application of several techniques.

The predominant structure in all copolymer was concluded to be long crystallizable propylene blocks interrupted by isolated ethylene units, these acting as crystalline defects, lowering the degree of crystallinity as well as crystal perfection and thickness. The gradual increase in the ethylene content of the original samples up to about 5 mol % produced progressive reduction in the length of propylene blocks both in crystallizable and elastomeric fractions. For higher concentrations, the main effect of ethylene was the rising of the ethylene-propylene rubber (EPR) content, resulting in sharp impact resistance increase, but not changing significantly the length of propylene sequences in the crystallizable and elastomeric fractions. Structure and morphology of the generated EPR were analysed, showing very high rubber dispersion in the continuous crystalline phase.

Analysis of the melting curves from differential scanning calorimetry by using kinetic concepts demonstrated the existence of an apparent melting activation energy associated to the introduction of ethylene units in the chains, and related to the melting process of polymer crystals.

The decrease in crystallinity and the increase in the amorphous phase chain mobility, observed for increasing ethylene contents, resulted in reduction of copolymers rigidity.

Optical properties like haze and gloss were observed to be dependent on the balance of crystal and rubber contents.

A global balance of the properties analysed suggests an optimal composition of 4 to 6 mol % (approximately 3 to 4 weight %) ethylene for typical applications of propylene-ethylene copolymers.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- A** - fator pré-exponencial, ou fator de frequência, da equação de Arrhenius
- A** - absorvância, densidade óptica ou extinção (FTIR)
- A** - área de uma banda em um espectrograma de FTIR
- a** - absortividade molar (FTIR)
- a, b, c** - parâmetros de rede de um cristal, correspondendo às dimensões da célula unitária nos 3 eixos
- a-PP** - polipropileno atático
- At** - área das bandas proporcionais à espessura (4.323 cm^{-1}) em um espectrograma de FTIR
- b** - espessura da amostra (FTIR)
- BHT** - 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol (antioxidante)
- B, M, F** - fatores de calibração empregados em FTIR
- C, c** - concentração molar da amostra (FTIR ou viscosimetria)
- d** - espaçamento entre planos paralelos com mesmos índices de Miller de um cristal
- DMA** - análise dinâmico-mecânica (“dynamic-mechanical analysis”)
- DSC** - calorimetria diferencial de varredura (“differential scanning calorimetry”)
- DTA** - análise térmica diferencial (“differential thermal analysis”)
- E** - etileno
- E** - energia lida na escala da máquina de ensaios de impacto de pêndulo de Izod, após a colisão do pêndulo com o corpo de prova
- E** - módulo de flexão (DMA)
- E'** - componente elástico do módulo de flexão
- E''** - componente viscoso do módulo de flexão
- Ea** - energia de ativação de um processo, um dos parâmetros da equação de Arrhenius
- EPE** (por exemplo) - tríade “etileno-propileno-etileno”
- EPR** - borracha de etileno-propileno (“ethylene-propylene rubber”)
- FTIR** - espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (“Fourier transform infrared spectroscopy”)
- G** - módulo de cisalhamento (reometria rotacional)
- G'** - componente elástico do módulo de cisalhamento
- G''** - componente viscoso do módulo de cisalhamento
- Gc** - módulo de cruzamento (“cross modulus”) (reometria rotacional)
- GPC** - cromatografia de permeação em gel (“gel permeation chromatography”)

- H** - altura de uma fatia “i” de um cromatograma de GPC
- hpt** - heptano
- I** - resistência ao impacto no teste de pêndulo de Izod
- i-PP** - polipropileno isotático
- I₀, I** - respectivamente, intensidades de radiação antes e depois de atravessar a amostra (FTIR)
- IF** - índice de fluidez
- Je⁰** - complacência no estado estacionário (“steady-state compliance”) (reometria rotacional)
- K** - constante de um viscosímetro capilar (viscosimetria)
- K, a** - constantes da equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (viscosimetria)
- k** - constante cinética de um processo
- kgf** - quilograma-força
- K_{IC}** - fator crítico de intensificação de tensões (teste de impacto de Izod)
- k_M** - constante da equação de Martin (viscosimetria)
- L** - comprimento de um capilar considerado (viscosimetria)
- L[↑]** - hélice levógira de polipropileno, com grupos metílicos voltados para cima
- la** - espessura da região amorfa interlamelar
- lc** - espessura verdadeira de lamela
- L_P** - espessura de lamela (“long period”)
- LVDT** - transformador diferencial variável linear (“linear variable differential transformer”) (DMA)
- MEK** - metil-etil-cetona
- M_n** - média numérica da massa molecular (GPC)
- M_v** - média viscosimétrica da massa molecular (viscosimetria e GPC)
- M_w** - média ponderal da massa molecular (GPC)
- M_z, M_{z+1}...** - médias z, z + 1... da massa molecular (GPC)
- n** - número inteiro, na equação de Bragg, que define a ordem da difração (WAXS)
- n_E** - número médio de unidades etilênicas em blocos nas cadeias
- n_E** - índice de refração extraordinário
- n_i** - número de moles de moléculas com massa M_i
- n_O** - índice de refração ordinário
- n_P** - número médio de unidades propilênicas em blocos nas cadeias
- n_P(fi)** - número médio de unidades propilênicas em blocos, na fração insolúvel em xileno
- n_P(fs)** - número médio de unidades propilênicas em blocos, na fração solúvel em xileno
- n_r** - índice de refração na direção radial de uma esferulita
- n_t** - índice de refração na direção tangencial de uma esferulita

- P** - átomo de carbono primário
- P** - propileno
- PE** - polietileno
- PEP** (por exemplo) - triade “propileno-etileno-propileno”
- PI** - índice de polidispersão, obtido da reometria rotacional
- POM** - microscopia óptica de luz polarizada (“polarized light optical microscopy”)
- PP** - polipropileno
- R** - constante dos gases
- R** - raio de um capilar considerado
- R_γ** - razão indicativa entre o teor de cristais gama e o teor total de cristais (WAXS)
- R↓** - hélice dextrógira com grupos metílicos voltados para baixo
- RMN - ¹³C** - espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
- S** - átomo de carbono secundário
- S_{αδ}** (por exemplo) - átomo de carbono secundário localizado na posição “α, δ” em relação aos átomos de carbono terciários mais próximos em cada uma das direções da cadeia
- SAXS** - difração de raios X em ângulo rasante (“small angle x-ray scattering”)
- SEC** - cromatografia de exclusão de volume (“size exclusion chromatography”)
- SEM** - microscopia eletrônica de varredura (“scanning electron microscopy”)
- T** - temperatura absoluta
- T** - átomo de carbono terciário
- t** - tempo de escoamento de um fluido por um capilar (viscosimetria)
- t** - tempo de aplicação de uma tensão (DMA e reometria rotacional)
- t** - espessura do corpo de prova utilizado no ensaio de impacto de pêndulo de Izod
- T_c** - temperatura de cristalização
- TCB** - 1,2,4-triclorobenzeno (solvente para GPC)
- tf** - tonelada-força
- T_g** - temperatura de transição vítrea
- T_m** - temperatura de fusão
- T_m⁰** - temperatura de fusão do cristal de espessura infinita
- V** - volume de fluido escoado por um capilar (viscosimetria)
- w_C** - grau de cristalinidade, em fração mássica
- w_E** - fração mássica de etileno
- w_{PEP}** - fração mássica de unidades isoladas de etileno
- WAXS** - difração de raios X em ângulo largo (“wide angle x-ray scattering”)
- x_A** - fração molar do componente A em uma mistura, ou do comonômero A em um copolímero

- x_{EPE} - fração molar de unidades propilênicas isoladas
- x_{PEP} - fração molar de unidades etilênicas isoladas
- Γ - semilargura de um pico de um termograma de DSC medida na sua semi-altura
- γ - deformação de um corpo de prova (DMA e reometria rotacional)
- γ_0 - deformação máxima sofrida por um corpo de prova em um ensaio dinâmico (DMA e reometria rotacional)
- ΔG_m - energia livre de Gibbs do processo de fusão
- ΔH_m - entalpia do processo de fusão
- Δn - birrefringência
- ΔP - diferença de pressão entre as extremidades de um capilar (viscosimetria)
- ΔS_m - entropia do processo de fusão
- δ - deslocamento químico no espectrograma de RMN - ^{13}C
- δ - ângulo de defasagem entre tensão e deformação em um ensaio dinâmico (DMA e reometria rotacional)
- η - viscosidade de uma solução (viscosimetria)
- $[\eta]$ - número de viscosidade limite (viscosimetria)
- η_1 - viscosidade do solvente (viscosimetria)
- η_{SP} - viscosidade específica de uma solução polimérica (viscosimetria)
- η^* - viscosidade complexa (reometria rotacional)
- θ - ângulo de difração de Bragg (WAXS)
- λ - comprimento de onda (WAXS)
- σ - tensão (DMA e reometria rotacional)
- σ_0 - tensão máxima aplicada a um corpo de prova em um ensaio dinâmico (DMA e reometria rotacional)
- σ_E - energia interfacial entre lamelas e região amorfa
- τ_{rel} - tempo característico de relaxação de um processo
- ϕ - taxa de aquecimento ou resfriamento (DSC)
- ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 - parâmetros de rede de um cristal, correspondendo aos ângulos entre os eixos da célula unitária
- ω - frequência angular de uma tensão periódica (DMA e reometria rotacional)

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|-------|
| Publicações Parciais da Tese | vi |
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | viii |
| LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS | ix |
| ÍNDICE GERAL | xiii |
| ÍNDICE DE TABELAS | xvi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xviii |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - Motivação | 1 |
| 1.1.1 - Localização Histórica e Importância do Polipropileno | 1 |
| 1.1.2 - Copolímeros de Propileno-Etileno | 3 |
| 1.2 - Objetivos | 4 |
| 2 - PARTE TEÓRICA | 6 |
| 2.1 - Estrutura, Morfologia e Propriedades de Polipropileno Isotático | 6 |
| 2.1.1 - Estrutura Molecular | 6 |
| 2.1.2 - Morfologia | 8 |
| 2.1.2.1 - Fases Cristalinas, Amorfa e Esmética | 8 |
| 2.1.2.2 - Agregados Cristalinos | 13 |
| Esferulitas | 13 |
| Outras Estruturas Cristalinas | 16 |
| 2.1.2.3 - Termodinâmica e Cinética de Fusão e Cristalização | 18 |
| 2.1.3 - Propriedades Reológicas e Físico-Mecânicas | 20 |
| 2.1.3.1 - Reologia | 20 |
| 2.1.3.2 - Rigidez | 21 |
| 2.1.3.3 - Resistência ao Impacto | 21 |
| 2.1.3.4 - Propriedades Ópticas | 24 |
| 2.1.3.5 - Influência da Distribuição de Pesos Moleculares | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 2.1.3.6 - Influência da História Termomecânica | 25 |
| 2.2 - O Copolímero de Propileno-Etileno: Conseqüências da Introdução de Etileno na Cadeia de Polipropileno | 27 |
| 2.3 - Técnicas de Análise Aplicadas a Polipropileno e a Copolímeros de Propileno-Etileno | 34 |
| 2.3.1 - Fracionamento pela Técnica de Precipitação Fracionada | 34 |
| 2.3.2 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 35 |
| 2.3.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN- ¹³ C) | 37 |
| 2.3.4 - Medida de Fluidez | 41 |
| 2.3.5 - Viscosimetria | 43 |
| 2.3.6 - Reometria Rotacional | 45 |
| 2.3.7 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) | 46 |
| 2.3.8 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) | 49 |
| 2.3.9 - Difração de Raios X em Ângulo Largo (WAXS) | 52 |
| 2.3.10 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM) | 54 |
| 2.3.11 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) | 55 |
| 2.3.12 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) | 56 |
| 2.3.13 - Resistência ao Impacto de Pêndulo de Izod | 58 |
| 2.3.14 - Análise de "Haze" | 60 |
| 2.3.15 - Análise de Brilho | 61 |
| 3 - PARTE EXPERIMENTAL | 62 |
| 3.1 - Metodologia | 62 |
| 3.2 - Preparação das Amostras | 62 |
| 3.3 - Fracionamento pela Técnica de Precipitação Fracionada | 63 |
| 3.4 - Espectroscopia no Infravermelho | 65 |
| 3.5 - Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C | 68 |
| 3.6 - Determinação dos Índices de Fluidez | 69 |
| 3.7 - Viscosimetria | 69 |
| 3.8 - Reometria Rotacional | 70 |
| 3.9 - Cromatografia de Permeação em Gel | 71 |
| 3.10 - Calorimetria Diferencial de Varredura | 71 |

| | |
|---|-----|
| 3.11 - Difração de Raios X em Ângulo Largo | 73 |
| 3.12 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada | 73 |
| 3.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura | 74 |
| 3.14 - Análise Dinâmico-Mecânica | 74 |
| 3.15 - Resistência ao Impacto de Pêndulo de Izod | 76 |
| 3.16 - Análise de "Haze" | 76 |
| 3.17 - Análise de Brilho | 77 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 78 |
| 4.1 - Fracionamento com Solventes | 78 |
| 4.2 - Espectroscopia no Infravermelho | 80 |
| 4.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear | 91 |
| 4.4 - Determinação da Massa Molecular | 95 |
| 4.4.1 - Índice de Fluidez | 95 |
| 4.4.2 - Viscosimetria | 95 |
| 4.4.3 - Reometria Rotacional | 97 |
| 4.4.4 - Cromatografia de Permeação em Gel | 97 |
| 4.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura | 98 |
| 4.5.1 - Determinação das Curvas de Cristalização e de Fusão | 98 |
| 4.5.2 - Cinética de Fusão | 119 |
| 4.6 - Difração de Raios X | 120 |
| 4.7 - Microscopia Óptica e Eletrônica | 125 |
| 4.7.1 - Amostras Originais | 125 |
| 4.7.2 - Frações Insolúveis em Xileno a 25°C | 138 |
| 4.7.3 - Frações Solúveis em Xileno a 25°C | 138 |
| 4.8 - Propriedades Físicas | 138 |
| 4.8.1 - Análise Dinâmico-Mecânica | 138 |
| 4.8.2 - Resistência ao Impacto de Pêndulo de Izod | 148 |
| 4.8.3 - Propriedades Ópticas | 148 |
| 5 - CONCLUSÃO | 153 |
| 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 156 |
| ANEXO I | 174 |
| ANEXO II | 178 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|--------------|
| Tabela 2.1.1 - Módulos de flexão de diversos materiais a 23°C [143] | 23 |
| Tabela 2.1.2 - Resistência ao impacto de Izod com entalhe de alguns materiais poliméricos a 23°C [132] | 23 |
| Tabela 2.3.1 - Bandas de absorção de grupos metilênicos com diferentes comprimentos, no infravermelho (“rocking”) [185-187] | 35 |
| Tabela 2.3.2 - Deslocamentos químicos (δ) de átomos de carbono de copolímeros de propileno-etileno (RMN - ^{13}C) [33] | 35 |
| Tabela 4.1.1 - Resultados de análise de solubilidade em xileno e metanol/acetona (25°C) das amostras em estudo | 79 |
| Tabela 4.2.1 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das amostras originais | 86 |
| Tabela 4.2.2 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das frações insolúveis em xileno a 25 °C | 86 |
| Tabela 4.2.3 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das frações solúveis em xileno a 25 °C | 86 |
| Tabela 4.3.1 - Resultados de RMN - ^{13}C de frações solúveis em xileno e insolúveis em MEK/heptano - 55/45. Amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado (Método de Knox) [34, 195] | - - 93 |
| Tabela 4.4.1 - Índices de fluidez (IF) das amostras originais | 96 |
| Tabela 4.4.2 - Resultados de viscosimetria em decalina/135°C das amostras originais e de suas frações insolúveis em xileno a 25°C | 96 |
| Tabela 4.4.3 - Resultados de reometria rotacional a 200°C das amostras originais | 99 |
| Tabela 4.4.4 - Resultados de GPC em 1,2,4-tricloro-benzeno/140°C das amostras originais | 99 |
| Tabela 4.5.1 - Comportamento térmico por DSC das amostras originais | 102 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.5.2 - Comportamento térmico por DSC das frações insolúveis | 103 |
| Tabela 4.5.3 - Temperaturas de transição vítrea observadas nas frações solúveis em xileno a 25 °C, precipitadas em metanol/acetona ¹ | 117 |
| Tabela 4.5.4 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 5°C/min) | 121 |
| Tabela 4.5.5 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 10°C/min) | 121 |
| Tabela 4.5.6 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 15°C/min) | 121 |
| Tabela 4.5.7 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 5°C/min) | 122 |
| Tabela 4.5.8 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 10°C/min) | 122 |
| Tabela 4.5.9 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 15°C/min) | 122 |
| Tabela 4.6.1 - Resultados de análises de difração de raios X (WAXS) ^a | 126 |
| Tabela 4.8.1 - Resultados de análises dinâmico-mecânicas das amostras originais | 144 |
| Tabela 4.8.2 - Algumas propriedades físicas das amostras originais | 149 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1.1 - Estereo-regularidade de alfa-olefinas. Configurações: a) isotática; b) sindiotática; e c) atática (para polipropileno, R = CH ₃). | 7 |
| Figura 2.1.2 - Configurações relativas de díades de polipropileno. | 7 |
| Figura 2.1.3 - Isomeria constitucional em polipropileno (regiorregularidade). | 8 |
| Figura 2.1.4 - Hélice 3/1 do polipropileno isotático: a) vista lateral; b) vista superior. | 8 |
| Figura 2.1.5 - Lamelas em grau de ordenação decrescente (de “a” até “c”) em relação às dobras de cadeia (isto é, o reingresso na lamela). | 11 |
| Figura 2.1.6 - Proposta estrutural para as formas cristalinas alfa 1 (a) e alfa 2 (b) do PP, onde as setas representam grupos metílicos para cima e para baixo (“up and down”); L e R são, respectivamente, hélices levógira e dextrógira [46]. | 11 |
| Figura 2.1.7 - Modelo proposto para a estrutura cristalina da forma gama, onde os prismas triangulares representam hélices 3/1 do polipropileno [51]. | 14 |
| Figura 2.1.8 - Localização da fase amorfa em polímeros semicristalinos: a) laços de cadeia; b) moléculas de ligação das lamelas (“tie molecules”); c) moléculas excluídas das lamelas; d) entrelaçamentos; e) extremidades livres de cadeia; e f) dobras (reentradas) de cadeias. | 14 |
| Figura 2.1.9 - Representação esquemática de dois tipos de crescimento esferulítico: a) crescimento central multidirecional (esferulita alfa); b) crescimento unidirecional em feixe (“sheaf like”; esferulita beta) [85]. | 15 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.1.10 - Esferulitas tipos I e II, com cristais na forma alfa (respectivamente, “a” e “b”), e III e IV, com cristais na forma beta (respectivamente, “c” e “d”), da classificação de Padden e Keith [85]. | 15 |
| Figura 2.1.11 - Representação esquemática de lamelas radiais e de lamelas transversais (“cross-hatching”) em uma esferulita. | 17 |
| Figura 2.1.12 - Representação do modelo das micelas franjadas. | 17 |
| Figura 2.2.1 - Representação de blocos de propileno e etileno, respectivamente com m e n unidades monoméricas, em um copolímero de propileno-etileno. | 28 |
| Figura 2.2.2 - Propostas de localização das unidades etilênicas em lamelas de copolímeros de propileno-etileno: a) excluídas; e b) incluídas nas lamelas [160, 161]. | 28 |
| Figura 2.2.3 - Temperaturas de fusão e cristalização de frações de copolímeros de propileno-etileno (obtidas em xileno a várias temperaturas) em função do teor molar de etileno na cadeia [100]. | 30 |
| Figura 2.2.4 - Entalpias de fusão de frações de copolímeros de propileno-etileno (obtidas em xileno a várias temperaturas) em função do teor molar de etileno na cadeia [100] | 30 |
| Figura 2.2.5 - Morfologia típica de blendas de polipropileno e borracha EPR, ao microscópio eletrônico de varredura (Centro de Pesquisas da Montell, Ferrara/Itália | 32 |
| Figura 2.3.1 - Exemplificação da nomenclatura de Carman [32] para átomos de carbono em diferentes posições em relação aos grupos metínicos mais próximos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para simplificação. | 40 |
| Figura 2.3.2 - Esquema simplificado de um plastômetro de extrusão empregado para medidas de índice de fluidez: a) peso padronizado; b) pistão; c) polímero fundido; e d) orifício ou matriz circular (“die”) [129]. | 42 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.3.3 - Componentes elástico e viscoso - G' e G'' - do módulo de cisalhamento, e viscosidade complexa - η^* - em função da frequência de oscilação, para uma amostra de polipropileno | 47 |
| Figura 2.3.4 - Esquema de uma célula de DSC (TA Instruments) [204]. | 50 |
| Figura 2.3.5 - Esquema de um analisador dinâmico-mecânico (TA Instruments) [223]. | 59 |
| Figura 2.3.6 - Máquina para ensaio de impacto de pêndulo de Izod. | 59 |
| Figura 3.3.1 - Esquema da técnica de fracionamento empregada. | 64 |
| Figura 3.4.1 - Espectrograma de infravermelho da amostra original 6. 1) "Bandas da espessura"; 2) Bandas de absorção de etileno | 67 |
| Figura 4.1.1 - Fração solúvel em xileno a 25°C em função do teor de etileno das amostras originais. | 79 |
| Figura 4.1.2 - Espectrogramas de infravermelho de frações de um copolímero de propileno-etileno: a) fração enriquecida em EPR; b) fração enriquecida em PP atático; e c) homopolímero de PP. As setas indicam a localização das bandas de etileno | 81 |
| Figura 4.2.1 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. | 82 |
| Figura 4.2.2 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das frações insolúveis com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2. | 83 |
| Figura 4.2.3 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das frações solúveis em xileno com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 13; 3) 18; 4) 25; 5) 25; 6) 26; e 7) 29 | 84 |
| Figura 4.2.4 - Teores de etileno nas frações solúveis e insolúveis em xileno a 25 °C em função do teor de etileno das amostras originais | 88 |
| Figura 4.2.5 - Número médio de unidades propilênicas entre unidades etilênicas em função do teor de etileno das amostras originais. | 88 |
| Figura 4.2.6 - Números médios de unidades propilênicas em blocos nas frações solúveis em xileno versus os números obtidos para as frações insolúveis | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.2.7 - Número médio de unidades propilênicas em blocos em função da fração solúvel das amostras originais | 89 |
| Figura 4.2.8 - Espectrograma de FTIR de uma fração da amostra original 3 (3,6 mol % etileno), obtida após solubilização da amostra em xileno a 25 °C, precipitação em metanol/acetona a 25 °C e solubilização do precipitado obtido em MEK/heptano a 25 °C. A seta mostra a banda característica de grupos etilênicos. | 90 |
| Figura 4.3.1 - Espectrogramas de RMN - ¹³ C de frações de borracha EPR das amostras 3, 5 e 7. As frações foram obtidas após dissolução em xileno, precipitação em metanol/acetona, dissolução em heptano e precipitação em metil-etil-cetona/heptano | 92 |
| Figura 4.4.1 - Curvas de GPC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. | 100 |
| Figura 4.4.2 - Diferentes médias das massas moleculares das amostras originais, obtidas com diferentes técnicas. | 101 |
| Figura 4.4.3 - Correlação entre índices de polidispersão obtidos de GPC e reometria rotacional das amostras originais em estudo | 101 |
| Figura 4.5.1 - Curvas de fusão por DSC da amostra original 3, obtidas a diferentes taxas de aquecimento. A seta mostra o ombro formado a 5 °C/min. | 105 |
| Figura 4.5.2 - Curvas de fusão por DSC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. Taxas de aquecimento de 10 °C/min. | 106 |
| Figura 4.5.3 - Curvas de cristalização por DSC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. Taxa de resfriamento de 10 °C/min. | 107 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.5.4 - Curvas de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2. Taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 109 |
| Figura 4.5.5 - Curvas de cristalização por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2. Taxa de resfriamento de 10 °C/min. | 110 |
| Figura 4.5.6 - Temperaturas de fusão por DSC em função do teor de etileno das amostras originais, nas taxas de aquecimento indicadas | 111 |
| Figura 4.5.7 - Temperaturas de cristalização por DSC em função do teor de etileno das amostras originais | 111 |
| Figura 4.5.8 - Temperaturas de fusão por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C, nas taxas de aquecimento indicadas | 112 |
| Figura 4.5.9 - Temperaturas de cristalização por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C | 112 |
| Figura 4.5.10 - Entalpias de fusão por DSC em função do teor de etileno das amostras originais, nas taxas de aquecimento indicadas | 113 |
| Figura 4.5.11 - Entalpias de cristalização por DSC em função do teor de etileno das amostras originais | 113 |
| Figura 4.5.12 - Entalpias de fusão por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C, nas taxas de aquecimento indicadas | 115 |
| Figura 4.5.13 - Entalpias de cristalização por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C | 115 |
| Figura 4.5.14 - Curvas de transição vítrea por DSC das frações solúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 13; 3) 18; 4) 25; 5) 25; 6) 26; e 7) 29. Taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.5.15 - Temperatura de transição vítrea (por DSC, aquecimento a 10 °C/min) em função do teor de etileno da fração solúvel em xileno a 25 °C | 118 |
| Figura 4.5.16 - Diagramas de Arrhenius das amostras originais, obtidos a partir de dados das curvas de fusão de DSC | 123 |
| Figura 4.5.17 - Diagramas de Arrhenius das frações insolúveis em xileno a 25 °C, obtidos a partir de dados das curvas de fusão de DSC | 123 |
| Figura 4.5.18 - Energia de ativação para o processo de fusão das amostras originais e de suas frações insolúveis, obtida por DSC, em função da taxa de aquecimento | 124 |
| Figura 4.6.1 - Difratomogramas de raios X (WAXS) das amostras originais, com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9 | 127 |
| Figura 4.6.2 - Grau de cristalinidade das amostras originais, por WAXS, em função de seu teor de etileno. Amostras resfriadas lentamente. | 128 |
| Figura 4.6.3 - Teor comparativo de cristais gama das amostras originais em função de seu teor de etileno [WAXS - razão de áreas entre os picos: $\text{gama}/(\text{alfa}+\text{gama})$ (equação 3.11.1); com pico alfa escolhido a $2\theta = 18,5^\circ$ e gama a $2\theta = 20,0^\circ$]. | 128 |
| Figura 4.7.1 - Fotomicrografias com luz polarizada das amostras originais, com os teores indicados de etileno. Filmes resfriados a 10 °C/min, de 215 até 40 °C. | 130 |
| Figura 4.7.2 - Fotomicrografias de SEM das superfícies de fratura de corpos de prova injetados das amostras originais, com os teores de etileno indicados | 134 |
| Figura 4.7.3 - Fotomicrografias com luz polarizada das frações insolúveis em xileno a 25°C, com os teores de etileno indicados. Filmes resfriados a 10 °C/min, de 215 até 40 °C. | 139 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.7.4 - Fotomicrografia com luz polarizada da fração solúvel em xileno a 25°C da amostra 6, com 26 mol % de etileno. Filme resfriado a 10 °C/min, de 215 até 40 °C | 143 |
| Figura 4.8.1 - Curvas do componente viscoso do módulo de flexão E'' em função da temperatura, obtidas por DMA (1 Hz e aquecimento de 2 °C/min) das amostras originais 1, 3 e 6, com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 3) 3,6; e 6) 6,2 | 145 |
| Figura 4.8.2 - Temperatura de transição vítrea (T _g) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, aquecimento a 2 °C/min) | 147 |
| Figura 4.8.3 - Módulo de flexão (E) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, 23°C) | 147 |
| Figura 4.8.4 - Componente viscoso do módulo de flexão (E'') e ângulo de defasagem (delta) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, 23°C) | 150 |
| Figura 4.8.5 - Resistência ao impacto de Izod e fração solúvel em xileno a 25 °C das amostras originais em função de seu teor de etileno | 150 |
| Figura 4.8.6 - Resistência ao impacto de Izod das amostras originais e temperatura de transição vítrea (T _g) das respectivas frações solúveis em xileno a 25 °C em função do teor de etileno das amostras originais | 151 |
| Figura 4.8.7 - Brilho e "haze" das amostras originais em função de seu teor de etileno | 151 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

1.1.1 Localização histórica e importância do polipropileno

Por seu trabalho em provar que polímeros eram, na realidade, materiais constituídos por moléculas muito grandes, formadas pelas ligações covalentes entre monômeros, Hermann Staudinger (Freiburg, Alemanha) recebeu o prêmio Nobel em 1953. Além de Staudinger, nomes como Mark, Carothers, Flory, Meyer e outros contribuíram para alicerçar a moderna ciência e tecnologia de polímeros. A polimerização estereoespecífica de propileno por Giulio Natta em 1954 foi um desenvolvimento científico com imediata significação industrial. Pela obtenção do alinhamento de moléculas de propileno, foi sintetizado um polímero cristalino, o polipropileno isotático, com alto rendimento, de maneira a poder ser sintetizado comercialmente. Esse sucesso, que estimulou o interesse na química de organometálicos, foi reconhecido pelo prêmio Nobel de 1963, dedicado a Natta, e a Ziegler, este último descobridor do sistema catalítico para polimerizar etileno.

O interesse em polipropileno foi tão grande, que a primeira produção industrial ocorreu em 1957, apenas 3 anos após a descoberta de laboratório. A resina foi produzida pela Montecatini em Ferrara, Itália, em uma planta com 12 reatores de batelada produzindo 5.000 t/ano. A excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas foi rapidamente explorada em uma variedade de aplicações, como moldagem por injeção e produção de filmes e fibras. Essa versatilidade, combinada com baixo custo, encorajou rápida expansão desse material nas décadas seguintes, a ponto de tornar-se hoje um dos termoplásticos mais importantes comercialmente, incentivando sua introdução no desenvolvimento de novas aplicações. A razão para essa enorme aceitação de polipropileno pode ser atribuída aos seguintes fatores [1].

1. Custo relativamente baixo, devido ao baixo custo do monômero e à eficiente tecnologia de polimerização, comparada à dos outros termoplásticos.

2. Possibilidade de modificação do polímero para uma variedade de aplicações, abrindo amplo espectro de requisitos térmicos e mecânicos. A maioria das características

sistema catalítico, e pelas condições de processamento, tornando-o um plástico extremamente versátil.

3. A facilidade de processamento do polímero permite seu uso econômico na maioria das técnicas de fabricação de artefatos. A possibilidade de modificar o comportamento reológico aumenta ainda mais essa versatilidade.

Polipropileno isotático, bem como copolímeros de polipropileno, estão entre os polímeros de “commodity” mais amplamente usados. Devido a suas propriedades mecânicas, suas muitas possibilidades de uso, e a seu processamento relativamente simples, polipropileno tem encontrado amplo campo de aplicações em diversas áreas, como empacotamento, indústria automotiva (incluindo painéis e pára-choques), recipientes e produtos domésticos.

Em 1995, o consumo desse polímero representou 21 % dos materiais plásticos no mundo e 20 % no Brasil. Polipropileno e polietilenos juntos representaram 61 % do consumo de plásticos no mundo e 66 % do consumo de plásticos no Brasil.

Apesar de algumas limitações nas aplicações de polipropileno, como resistência ao impacto relativamente baixa e sua opacidade inerente, ainda é economicamente atrativo modificar suas propriedades, por exemplo produzindo-se copolímeros de propileno-etileno ou utilizando-se aditivos nucleantes de cristalização, sendo ainda obtida ótima razão custo/benefício.

Avanços do sistema catalítico, do processo de polimerização e das modificações pós-reator (incluídas aqui a adição de aditivos, cargas e pigmentos ou de outros polímeros, as reações químicas via peróxidos, etc.), permitem ao polipropileno exceder as suas prévias limitações, sendo, agora, competitivo com diversos outros tipos de polímeros e materiais.

A capacidade de produção de polipropileno, polietileno e copolímeros de propileno-etileno chegou ao Rio Grande do Sul com a inauguração do III Pólo Petroquímico Brasileiro em 1982, no município de Triunfo, apresentando repercussões imediatas na economia do Estado. Hoje, o Pólo Petroquímico tem 8 empresas onde trabalham 2.100 funcionários e é responsável por 5% da arrecadação de imposto sobre circulação de mercadorias do Estado. Com isso, o estudo daqueles materiais olefinicos passou a ser fundamental para o domínio das tecnologias empregadas. A tecnologia escolhida na ocasião pela OPP Petroquímica (então PPH - Cia Industrial de Polipropileno) foi a mesma desenvolvida pelo grupo de Natta (Montecatini, depois

Montedison, Himont, e, atualmente, Montell). Em particular, poderia ser relevada a dedicação apresentada pelos colaboradores da OPP - Petroquímica à pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores, processos de produção e modificações de produto pós-reator. A sua área de Tecnologia e Pesquisa e Desenvolvimento, cujas instalações foram inauguradas em 1990, já absorveu mais de US\$ 20 milhões, e, anualmente, tem recebido vários milhões de dólares, que têm proporcionado seu retorno com avanços nos produtos e nos processos. Por exemplo, ali foram desenvolvidos novos catalisadores para as plantas industriais de polipropileno, foram otimizados os processos de produção e foram desenvolvidos novos produtos para atenderem a necessidades específicas de clientes. A competitividade dessa empresa é ponto fundamental, pois quase a metade da sua produção é exportada.

Já há alguns anos vêm sendo mantidas estreitas relações do Centro de Pesquisa da OPP com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Um relacionamento especial entre o Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais - PGCIMAT - oficializado a partir de 1993, e a OPP permitiu a realização deste trabalho, que contribuiu para o estreitamento dos laços Universidade-Indústria. O PGCIMAT envolve interdisciplinaridade das áreas de Física, Química e Engenharia, contando com professores expoentes de cada uma daquelas áreas.

Por fim, o autor gostaria de sugerir que o inter-relacionamento entre a Universidade e a Indústria, contando com flexibilidade de ambos os lados, possa contribuir significativamente para que a sociedade brasileira seja dona de seu destino, criadora de ciência e tecnologia.

1.1.2 Copolímeros de Propileno-Etileno

Polipropileno isotático pode ser convenientemente modificado na etapa de polimerização, pela inserção de pequenas quantidades de comonômeros (tipicamente, 0-10% em peso) nas cadeias, de modo a diminuir a isotaticidade, obtendo-se segmentos isotáticos curtos de cadeia, e, por conseqüência, características físicas diversas das do homopolímero: temperaturas de fusão mais baixas, úteis na produção de filmes de mais baixa temperatura de selagem por calor; menor cristalinidade (maior flexibilidade, transparência e claridade); e também maior resistência ao impacto [2-7].

O copolímero estatístico de propileno-etileno com baixos teores de unidades

etilênicas, estatisticamente adicionadas na cadeia de propileno, é comumente chamado de copolímero “random” no jargão industrial, constituindo parte de uma interessante e importante classe de materiais, que é formada pelos copolímeros olefinicos contendo propileno e/ou etileno, particularmente adequados para filmes e artefatos injetados e soprados, requerendo boa claridade, flexibilidade e resistência mecânica. Copolímeros “em bloco” contêm segmentos de polipropileno e segmentos de borracha de etileno-propileno.

Embora processos modernos de polimerização em fase gasosa já permitam a incorporação de altos teores de comonômeros nos copolímeros “random” de propileno, a utilização de mais de um comonômero, especialmente dois, permite a redução sinérgica da quantidade e da perfeição dos cristais formados [5]. Tais polímeros cristalizáveis encontram aplicação como filmes transparentes termo-soldáveis a baixas temperaturas.

Aditivos nucleantes de cristais adicionados aos copolímeros “random” permitem que sejam atingidas transparência e claridade próprias de poliestireno ou poli(tereftalato de etileno) (PET) [8-15].

Nas últimas duas décadas, uma série de estudos relativos a estrutura e propriedades de copolímeros de polipropileno-etileno tem sido publicada, entretanto uma visão global integrada entre estrutura, morfologia e propriedade ainda não foi apresentada na literatura, talvez por desinteresse da área industrial que produz tais materiais. Conforme será descrito no item seguinte, é precisamente esse o objetivo principal do presente estudo, aplicado aos copolímeros com baixos teores de etileno.

Diversos aspectos sobre estrutura, morfologia e propriedades dos copolímeros de propileno-etileno estudados neste trabalho já foram publicados parcialmente pelo autor, seu orientador, juntamente com outros autores [16-23].

1.2 Objetivos

A seguir, são enumerados os principais objetivos estabelecidos para este estudo.

a) Elucidar aspectos da estrutura molecular de copolímeros de propileno-etileno produzidos pela polimerização com catalisadores heterogêneos de Ziegler-Natta considerados de última geração, empregando a tecnologia Spheripol (a mais difundida do mundo, da Montell), e, mais especificamente, produzidos na OPP Petroquímica, no Pólo Petroquímico do Rio Grande do Sul.

b) Estudar a morfologia dos copolímeros de propileno-etileno, correlacionando-a com a estrutura molecular.

c) Apurar propriedades térmicas e físicas dos copolímeros, correlacionando-as com a estrutura e com a morfologia.

d) Estudar a influência do teor de etileno adicionado nos copolímeros, no intervalo aproximado de 0 a 8 mol % de etileno, sobre estrutura, morfologia e propriedades. Identificação de teores de etileno no copolímero que proporcionem um balanço ótimo de propriedades físicas.

Ao contrário da maioria dos estudos realizados sobre o assunto, objetiva-se estudar de uma maneira global e inter-relacionada estrutura, morfologia e propriedades.

2. PARTE TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO

2.1.1 ESTRUTURA MOLECULAR

As moléculas de polipropileno (PP) comercial apresentam um tipo de regularidade espacial que consiste em apresentar os grupos metílicos laterais do mesmo lado do espaço, se observados com a cadeia principal estendida planarmente: configuração isotática [1, 24-27]. Outros tipos de configurações estereorregulares existem, entre eles a sindiotática e a atática [28-31] (figura 2.1.1).

A configuração isotática é resultado de inserções resultando em mesma configuração estereoquímica dos átomos assimétricos de carbono (díades meso) do propileno, enquanto que a sindiotática é resultado de sucessivas inserções racêmicas, isto é, onde carbonos assimétricos vizinhos apresentam configurações opostas (figura 2.1.2).

Além da estereorregularidade, uma cadeia pode apresentar ou não regiorregularidade, que consiste na regularidade em relação à ligação cabeça-cauda ou cabeça-cabeça / cauda-cauda das unidades monoméricas [24] (figura 2.1.3).

Empregando-se sistema catalítico e processo similares aos empregados neste trabalho, produzem-se teores de dímeros isotáticos acima de 95 %, e ligações tipo cabeça-cauda em quase 100 % das ligações de propileno (praticamente não ocorrem inversões na inserção de propileno tipo cabeça-cabeça / cauda-cauda [2, 32-34]).

São produzidos também, em polipropileno, moléculas ou segmentos de polipropileno atático com teor variando de 2,5 a 4,5 % para as condições de catálise e processo empregadas.

Embora a média ponderal do PP comercial situe-se entre 10^5 e 10^6 g/mol, são produzidas também moléculas muito curtas, ou oligômeros, em teores de aproximadamente 0,5 a 1,0 %, com massas moleculares da ordem de 10^2 - 10^3 g/mol. O mesmo ocorre com os copolímeros estudados neste trabalho.

PP, polietileno (PE) e copolímeros de propileno-etileno sintetizados com catalisadores heterogêneos ("Ziegler-Natta") apresentam normalmente distribuições de

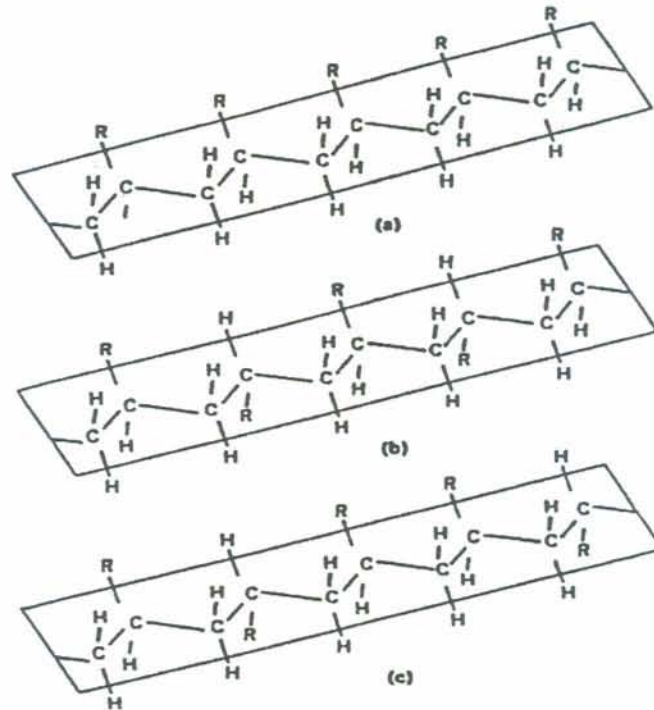


Figura 2.1.1 - Estereo-regularidade de alfa-olefinas. Configurações: a) isotática; b) sindiotática; e c) atática (para polipropileno, $R = CH_3$).

Constituição regular (cabeça-cauda):



Possíveis configurações relativas:



Polímero isotático: > 95% de configurações meso

Figura 2.1.2 - Configurações relativas de díades de polipropileno.

massas moleculares muito largas, como resultado da diversidade entre os centros ativos de polimerização.

As frações de PP atático e de oligômeros de PP, quando isoladas, apresentam um aspecto de cera, exibindo propriedades mecânicas muito pobres.

2.1.2 MORFOLOGIA

2.1.2.1 Fases cristalinas, amorfa e esmética

As moléculas de polipropileno isotático apresentam sua conformação mais estável na forma de hélice 3/1, isto é, realizando uma volta a cada 3 unidades monoméricas. Com essa conformação, os grupos metílicos laterais ficam o mais afastados possível, voltados para o exterior da hélice [24-26] (figura 2.1.4).

O empacotamento das cadeias de polipropileno conformadas em hélices, dobrando-se mais ou menos regularmente, gera estruturas denominadas de lamelas, que são a forma típica de apresentação dos monocristais poliméricos [35-40] (figura 2.1.5). No PP comercial, o teor de cristais, ou grau de cristalinidade, costuma ser de $50 \pm 10\%$

A espessura da lamela está relacionada com a temperatura de fusão do cristal pela equação de Thomson-Gibbs [39, 41, 42]:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2 \sigma_E}{\Delta H_m^0 \cdot L_P} \right] \quad 2.1.1$$

onde T_m = temperatura de fusão do cristal; T_m^0 = temperatura de fusão do cristal de espessura infinita (no caso do PP, para a forma cristalina alfa 1, $T_m^0 = 459 \text{ K}$ ou 186 °C) [41]; ΔH_m^0 = entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas ($= 200 \pm 10 \text{ J/g}$); σ_E = energia interfacial entre lamelas e região amorfa ($= 5,05 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$) [41]; L_P = espessura de lamela; na realidade, a espessura verdadeira da lamela l_c é dada por $l_c = L_P \cdot w_c$, onde w_c = grau de cristalinidade, expresso como fração mássica, para descontar a espessura da região amorfa interlamelar l_a ($L_P = l_c + l_a$).

Polipropileno mostra polimorfismo, isto é, pode apresentar-se nas formas cristalográficas alfa, beta e gama, sempre com a mesma conformação da cadeia em hélice 3/1.

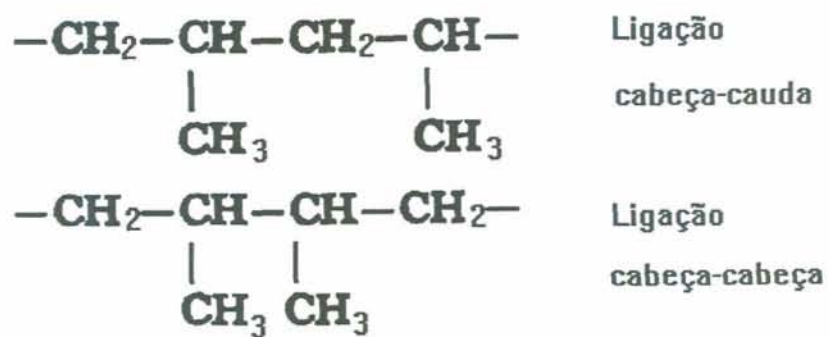


Figura 2.1.3 - Isomeria constitucional em polipropileno (regio-regularidade)

Figura 2.1.4 - Hélice 3/1 do polipropileno isotático: a) vista lateral; b) vista superior.



A forma cristalina alfa do PP é a forma mais comum, normalmente encontrada nos artefatos comerciais e corpos de prova. Também é a forma termodinamicamente mais estável. Sua entalpia de fusão é de 200 ± 10 J/g, sua temperatura de fusão (cristais de espessura infinita) é de 186 °C. A célula unitária é monoclinica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 6,67$ Å; $b = 20,94$ Å; $c = 6,495$ Å e ângulo $\phi_3 = 99,62$ ° [43-45].

Conforme a ordenação “para cima ou para baixo” (“up and down”) dos grupos metílicos laterais de cadeia, a forma alfa se diferencia em alfa 1 (totalmente aleatória; temperatura de fusão do cristal com tamanho infinito, $T_m^0 = 186$ °C) e em alfa 2 (completamente ordenada; $T_m^0 = 220$ °C; figura 2.1.6) [46, 47]. Durante lento aquecimento ou durante recozimento, cristais desordenados com relação à distribuição “up and down” dos grupos metílicos, isto é, próximos a alfa 1, podem fundir e recristalizar em cristais mais ordenados, próximos da forma alfa 2 [46, 48-51]. Em geral, materiais recristalizados apresentam, também, lamelas mais espessas. O fenômeno de recristalização, comum em PP, pode referir-se, também, às formas cristalinas beta e gama, que recristalizam como alfa ao serem aquecidas até fusão, ou ao sofrerem deformações [1, 43, 44, 51]. A densidade do cristal alfa é de 0,936 a 25 °C.

A forma cristalina beta tem célula unitária hexagonal (ou pseudo-hexagonal), com dimensões $a = b = 6,41$ Å; $c = 6,49$ Å; e $\phi_3 = 90$ ° [43, 52-54]. Costuma formar-se durante processamento a baixas temperaturas, como estiramento e orientação de filmes. Pode ser gerada por cristalização sob cisalhamento ou por cristalização isotérmica dentro do intervalo de temperaturas aproximado de $110 - 130$ °C. Essa forma é típica de autonucleação, isto é, nucleação de cristais primariamente pelas próprias moléculas (maiores) de PP, como se observa com polímero de alta pureza e/ou de muito alta isotaticidade. A temperatura de fusão é de $145 - 150$ °C. Algumas substâncias cristalinas podem nuclear seletivamente a forma cristalina beta dentro do intervalo de $110 - 130$ °C, como é o caso de pigmentos de quinacridona, por exemplo [55-59]. A densidade do cristal beta é de 0,921, a 25 °C. Por aquecimento, a forma beta pode transformar-se na alfa.

A forma cristalina gama tem sido reportada [43, 54, 60] como possuindo uma célula unitária triclinica com as dimensões $a = 6,60$ Å; $b = 10,65$ Å; $c = 6,80$ Å; $\phi_1 = 89,3$ °; $\phi_2 = 102,2$ °; e $\phi_3 = 99,07$ °. Mais recentemente, foi proposta uma célula ortorrômbica, e uma estrutura lamelar formada por camadas de moléculas paralelas, com pares de

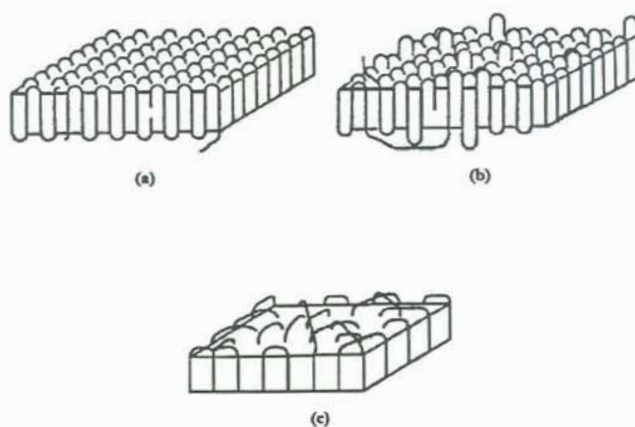


Figura 2.1.5 - Lamelas em grau de ordenação decrescente (de “a” até “c”) em relação às dobras de cadeia (isto é, o reingresso da cadeia na lamela).

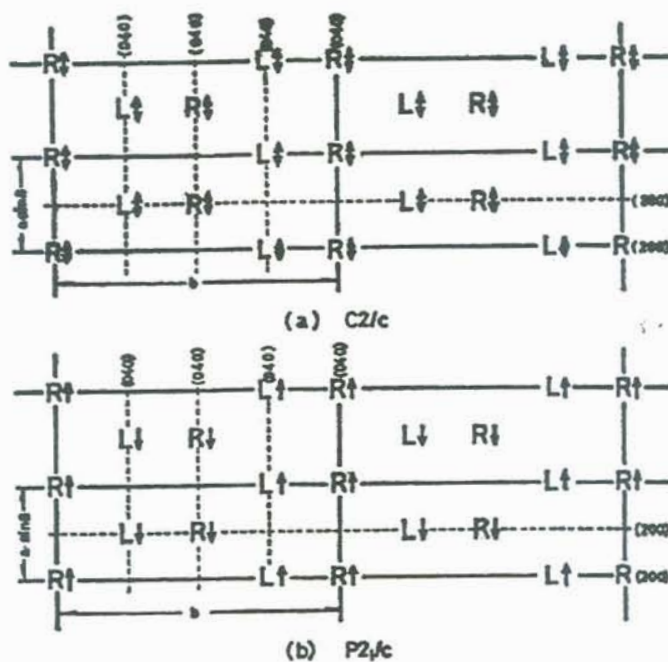


Figura 2.1.6 - Proposta estrutural para as formas cristalinas alfa 1 (a) e alfa 2 (b) do PP, onde as setas representam grupos metílicos para cima e para baixo (“up and down”); L e R são, respectivamente, hélices levógira e dextrógira [46].

camadas apresentando eixos moleculares inclinados a 100° entre si [44, 45, 51] (figura 2.1.7). Sob aquecimento (a $\sim 150^\circ\text{C}$ e sob 1 atm de pressão) ou sob trabalho mecânico, a forma gama converte-se na alfa. A forma gama pode ser gerada pela cristalização sob pressão (tipicamente 1000 - 2000 bar, ou 100 - 200 MPa) [51], ou por moléculas com defeitos de regularidade espacial, como: comonômeros introduzidos em baixos teores; cadeias muito curtas ($M_w = 10^3 - 10^4$ g/mol), onde a fração das extremidades livres é significativa, ou defeitos de regularidade espacial provocados por inserções irregulares de propileno [2, 3, 60-64]. Cristais gama são favorecidos por lento resfriamento, preferivelmente entre 1 e 10°C . Taxas mais baixas podem contribuir para o fenômeno de aperfeiçoamento dos cristais alfa, enquanto taxas mais altas favorecem a forma cristalina alfa menos ordenada (próxima a alfa 1). Cristais gama de copolímeros de propileno-etileno fundem em largos intervalos de temperaturas de fusão, ao redor de $120 - 130^\circ\text{C}$ [63]. A forma gama também forma esferulitas como as outras duas formas cristalinas. Lamelas de cristais alfa e gama podem crescer concomitantemente nas mesmas condições de cristalização, ocupando a mesma esferulita [51].

O PP sindiotático cristaliza com uma célula ortorrômbica com $a = 14,50 \text{ \AA}$; $b = 11,20 \text{ \AA}$; e $c = 7,40 \text{ \AA}$. Faz-se referência à existência de uma subcélula com $b = 5,60 \text{ \AA}$. A temperatura de fusão referida é de $132 - 133^\circ\text{C}$ [1, 28-31].

A forma esmética caracteriza-se pela existência de hélices paralelas de polipropileno, que, devido às condições de rápido resfriamento, não lograram empacotar-se de maneira ordenada, formando cristais [65-74]. O aquecimento da forma esmética até 70°C ou mais resulta na cristalização do material. O estado esmético corresponde a uma ordem intermediária entre os estados cristalino e amorfo. A densidade da fase esmética é de 0,916 a 25°C .

Na fase amorfa, não há nem mesmo a existência de hélices, embora se possa constatar a existência de um certo grau de ordem por difração de raios X, talvez pela existência de curtos segmentos paralelos [75, 76]. Há, também, uma certa periodicidade intramolecular devida aos grupos metílicos. De qualquer forma, a estrutura do PP amorfo aproxima-se muito à obtida por um empacotamento aleatório de cadeias atáticas. A densidade do PP amorfo a 25°C é de 0,856.

Moléculas na fase amorfa, naturalmente, não fundem, já que o processo de fusão está associado a cristais. A transição térmica mais importante da fase amorfa é a transição vítrea (T_g). A T_g de um polímero é a temperatura (ou intervalo de

temperaturas) na qual aparecem movimentos coordenados de longos segmentos de cadeia, por exemplo, com 20 - 50 átomos da cadeia principal, conferindo elasticidade e ductilidade às regiões amorfas. Nessa temperatura, ocorrem descontinuidades na capacidade térmica, no coeficiente de expansão volumétrica e no fator de compressibilidade do material. As curvas de volume, entalpia e entropia mostram mudança de inclinação nessa temperatura [39, 77-80]. A Tg do PP atático, incapaz de cristalizar, é de -10 a -20 °C, medida por DSC [81, 82]. A presença de cristais no PP isotático comercial restringe a mobilidade dos segmentos de cadeia da região amorfa próxima aos cristais, elevando a Tg em alguns graus.

Uma amostra de PP resfriada rapidamente desde o estado fundido até 80 °C ou menos, isto é, sofrendo “quenching”, pode desenvolver altos teores das fases amorfa e esmética [69]. A fase amorfa de um polímero semicristalino localiza-se nas moléculas de baixa regularidade espacial, incapazes de cristalizar, nas cadeias curtas excluídas dos cristais, nas dobras de cadeia da lamela, nos laços e entrelaçamentos de cadeias entre lamelas, nas moléculas de ligação entre lamelas (“tie molecules”), nas extremidades livres de cadeia que se prolongam para fora das lamelas, etc. (figura 2.1.8) [83].

2.1.2.2 Agregados cristalinos

Esferulitas

São agregados de lamelas que crescem a partir de uma região central, o núcleo de cristalização. Apresentam a forma esférica [35, 39, 40, 84].

Nas esferulitas alfa, formada por cristais na forma alfa monoclinica, algumas lamelas crescem radialmente, a partir do núcleo de cristalização central, enquanto outras lamelas crescem como ramificações sobre a superfície lateral das primeiras a um ângulo aproximado de 80 ° com aquelas [85] (figura 2.1.9). Conforme o grau de ramificação apresentado, que se reflete na birrefringência da esferulita, as esferulitas alfa podem ser classificadas [86, 87] como tipo 1, menos ramificadas, e como tipo 2, mais ramificadas (figura 2.1.10). As ramificações lamelares, observadas ao microscópio eletrônico, oferecem uma visão de linhas cruzadas (“cross-hatching”) [85] (figura 2.1.11).

Esferulitas beta (tipos 3 e 4, conforme figura 2.1.10), formada por cristais na forma beta hexagonal, são mais raras e são facilmente reconhecíveis pela sua

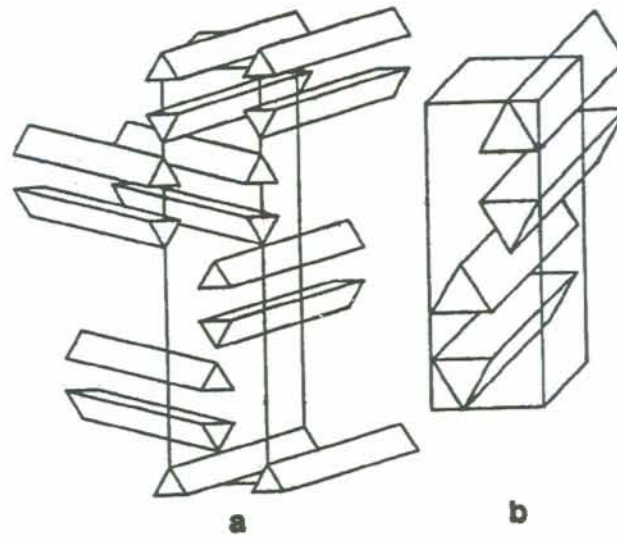


Figura 2.1.7 - Modelo proposto para a estrutura cristalina da forma gama, onde os prismas triangulares representam hélices 3/1 do polipropileno [51].

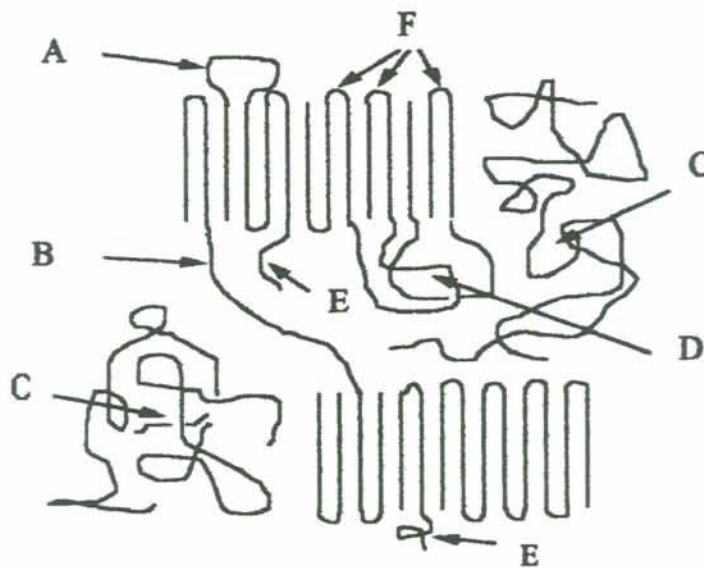


Figura 2.1.8 - Localização da fase amorfa em polímeros semicristalinos: a) laços de cadeia; b) moléculas de ligação das lamelas (“tie molecules”); c) moléculas excluídas das lamelas; d) entrelaçamentos; e) extremidades livres de cadeia; e f) dobras (reentradas) de cadeias.

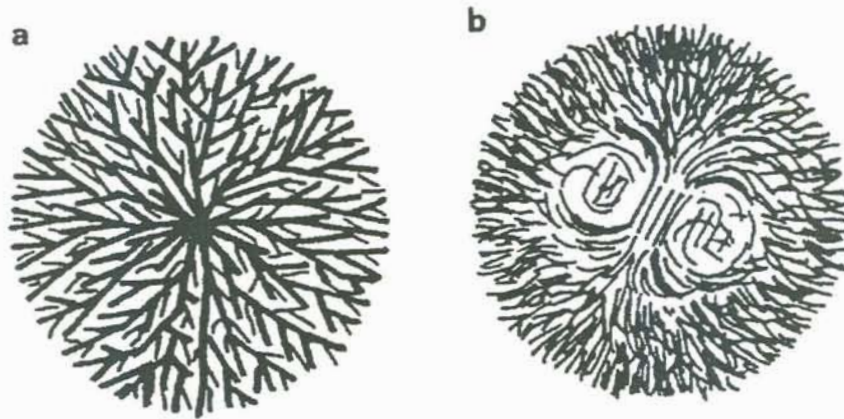


Figura 2.1.9 - Representação esquemática de dois tipos de crescimento esferulítico: a) crescimento central multidirecional (esferulita alfa); b) crescimento unidirecional em feixe ("sheaf like"; esferulita beta) [85].

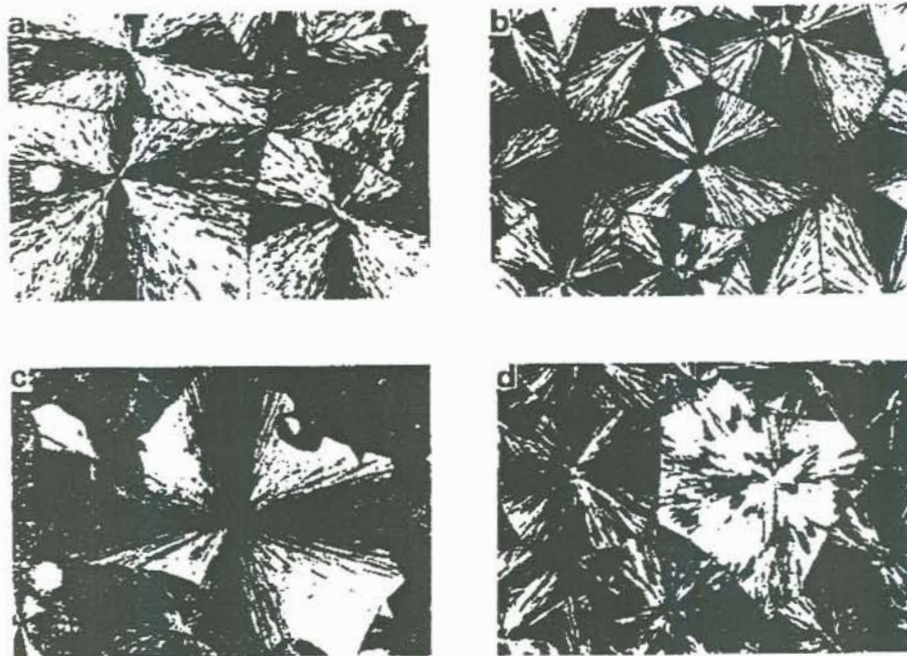


Figura 2.1.10 - Esferulitas tipos I e II, com cristais na forma alfa (respectivamente, "a" e "b"), e III e IV, com cristais na forma beta (respectivamente, "c" e "d"), da classificação de Padden e Keith [85].

luminosidade muito maior do que a das alfa, e por apresentarem uma pronunciada cruz de Malta, quando observadas entre polarizadores cruzados de um microscópio [85, 88]. Encontram-se geralmente rodeadas por esferulitas alfa. Na sua formação, as lamelas crescem em forma de feixe (figura 2.1.9), que se vai curvando nas extremidades para preencher os espaços disponíveis, originando a forma esférica. O crescimento lamelar é inicialmente unidirecional, a partir de um monocristal. As lamelas podem, ainda, torcer-se em torno de seu eixo mais longo, fazendo algumas voltas, a intervalos regulares, gerando anéis concêntricos ao microscópio óptico de luz polarizada (figura 2.1.10 - d). Esferulitas beta são nucleadas mais devagar, porém crescem mais depressa do que as alfa.

Cristais gama podem coexistir com cristais alfa na mesma esferulita, talvez na mesma lamela. A presença da forma gama elimina “cross-hatching” das esferulitas [51].

A classificação de Padden e Keith não inclui esferulitas gama nem esferulitas mistas dos tipos 1 e 2. Baseia-se nas temperaturas de formação e nos valores de birrefringência. No entanto a grande maioria das esferulitas observadas não pertence a nenhum dos 4 tipos ideais descritos, mas é misturada, exibindo distribuição aleatória de regiões birrefringentes positivas e negativas na forma cristalina alfa.

O tamanho das esferulitas é consequência da razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação (descritas no item 2.1.2.3), que são funções do próprio material e das condições físicas de cristalização (temperatura, pressão, e tensão de cisalhamento em função do tempo). Por exemplo, se a taxa de crescimento for baixa e a de nucleação for alta, a tendência é de se formarem esferulitas pequenas.

Heterogeneidades, como outros polímeros, cargas e pigmentos, podem reduzir a regularidade das esferulitas, por obrigarem as lamelas em crescimento a se desviarem da sua direção original.

Outras estruturas cristalinas

Além das esferulitas, existem outras estruturas cristalinas, amiúde consideradas precursoras das esferulitas, que são: axialitas, dendritas, hedritas, quadritas, etc. [1, 35, 39]. O modelo cristalino das micelas franjadas supõe as regiões cristalinas formadas por cadeias estendidas, e não dobradas, agrupadas (figura 2.1.12). Uma cadeia pode pertencer a diversas regiões cristalinas (micelas franjadas) e amorfas.

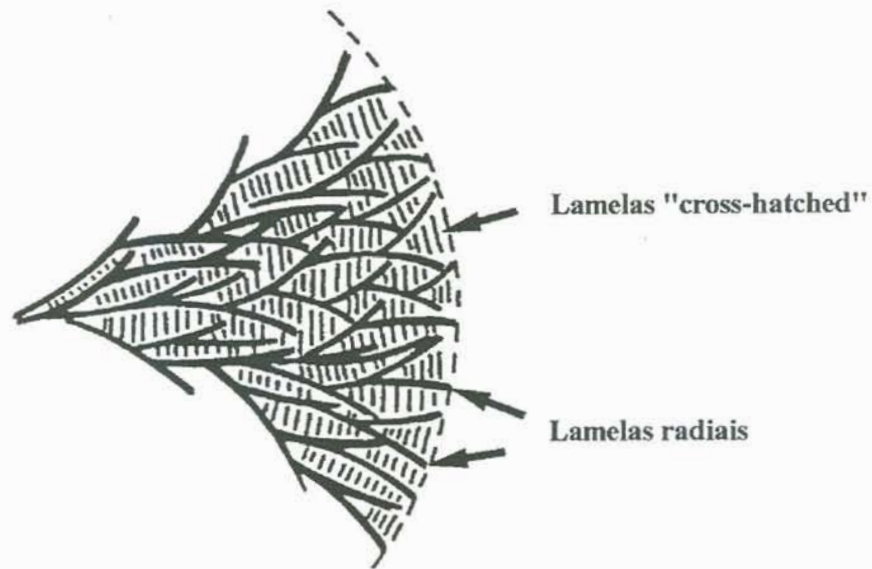


Figura 2.1.11 - Representação esquemática de lamelas radiais e de lamelas transversais (“cross-hatching”) em uma esferulita



Figura 2.1.12 - Representação do modelo das micelas franjadas

Cilindritas são agregados cristalinos de simetria cilíndrica, formados por lamelas que crescem radialmente a partir de um eixo cristalino [1, 89-91]. Sob tensão de cisalhamento ou de tração, as moléculas são esticadas e orientadas em fila no estado fundido, o que ocorre nos processos de fiação e moldagem por sopro, por exemplo. Essas filas de moléculas tornam-se aglomerados cristalinos quando cai a temperatura (“row nucleation”), transformando-se em núcleos de cristalização (neste caso, fala-se em autonucleação), com um diâmetro da ordem de 150 Å. Sobre eles, crescem as lamelas, ortogonalmente ao eixo do cilindro. O crescimento orientado de um cristal de polímero na superfície de um substrato cristalino é denominado de epitaxia. Como observado nas esferulitas, as lamelas podem também ramificar-se, promovendo completo preenchimento espacial das cilindritas.

Transcristalização é o crescimento paralelo de lamelas a partir de núcleos localizados em uma superfície plana, como, por exemplo, uma parede fria de molde, que pode gerar lamelas crescendo paralelamente para o interior da amostra [1, 89, 92, 93].

2.1.2.3 Termodinâmica e cinética de fusão e cristalização

O processo de fusão ocorre normalmente próximo ao equilíbrio termodinâmico para o cristal considerado, isto é,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T_M \cdot \Delta S_M = 0 \quad 2.1.2$$

onde ΔG_M , ΔH_M e ΔS_M são, respectivamente, a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia do processo de fusão, e T_M é a temperatura de fusão. A fusão é uma transição de primeira ordem acompanhada por discontinuidades em certas propriedades como o volume, a entalpia e a entropia. Da equação anterior, observa-se que a temperatura de fusão é mais baixa quando a entalpia é menor ou quando a entropia é maior. A termodinâmica estatística da fusão de polímeros foi desenvolvida por Flory e seus colaboradores [94-96]. Em primeira aproximação, eventuais impurezas podem provocar depressão na temperatura de fusão, dependendo sua fração molar [97-99]:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -R/\Delta H_m \cdot \ln x_A \quad 2.1.3$$

onde T_m e T_m^0 são, respectivamente, as temperaturas de fusão dos cristais impuro e puro; R é a constante dos gases; ΔH_m é a entalpia de fusão de 1 mol de unidades monoméricas da substância A; e x_A é a fração molar do componente A. A equação acima aplica-se também a copolímeros estatísticos, onde um dos comonômeros atua como impureza no cristal formado por segmentos do outro. Contudo a teoria de Flory para a depressão da temperatura de fusão de copolímeros não se aplica às amostras estudadas, porque as mesmas não apresentam composição química constante em etileno para todas as moléculas. As moléculas cristalizáveis de amostras sintetizadas com catalisador e processo semelhantes contêm larga distribuição de teores de etileno, como observado em um trabalho anterior realizado por pesquisadores da OPP e da Montell [100].

A cristalização envolve a coexistência de dois processos distintos: a) a formação de núcleos estáveis de cristalização; e b) o crescimento dos cristais sobre os núcleos formados. A nucleação normalmente ocorre pela deposição de uma primeira camada de cadeias dobradas do polímero sobre outras substâncias (nucleação heterogênea). O crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição, dobrando-se sobre essa superfície.

O processo de cristalização, ao contrário do processo de fusão, ocorre a algumas dezenas de graus abaixo da temperatura de fusão, em uma região de super-resfriamento metaestável. Aí predomina o aspecto cinético do processo, pois os núcleos iniciais de cristalização são muito pequenos e fáceis de serem desfeitos. É, então, necessário atingir um tamanho crítico a partir do qual seu crescimento seja espontâneo [39, 77, 97, 101, 102]. A maioria dos polímeros cristaliza a taxas mensuráveis entre ~ 10 °C abaixo do ponto de fusão e ~ 30 °C acima da temperatura de transição vítrea. Próximo da temperatura de fusão, a taxa de cristalização é muito baixa, porque a maioria dos núcleos de cristais já formados acaba por dissociar-se novamente. A temperaturas na vizinhança da transição vítrea, a pouca mobilidade de segmentos e de cadeias não permite a sua cristalização. Três importantes teorias cinéticas do processo de cristalização são a de Avrami; a de Keith e Padden e a de Hoffman e Lauritzen [77, 103-108]. A teoria de Avrami foi desenvolvida originalmente para a área da Metalurgia. A teoria de Keith e Padden permite uma compreensão qualitativa da taxa de crescimento de cristais como dois processos concomitantes: a difusão molecular no polímero fundido até a superfície do cristal; e a taxa de nucleação de cristais. A teoria de Hoffman e Lauritzen

descreve o movimento de cadeias até a superfície do cristal através de “reptação”, conforme a teoria de reptação de De Gennes, isto é, um movimento semelhante ao dos répteis, e o seu dobramento em lamelas [104, 109-120]. Conforme o grau de ordem no dobramento e na deposição das cadeias na superfície cristalina em crescimento, são diferenciados 3 regimes de cristalização. Osawa desenvolveu uma teoria que permite a determinação de parâmetros cinéticos em ensaios não isotérmicos por calorimetria diferencial de varredura [121-124].

Em relação ao polipropileno, a nucleação é geralmente provocada por substâncias diversas do polímero, isto é, por nucleação heterogênea. Podem nuclear cristais de PP: aditivos, resíduos catalíticos, contaminantes de processamento, poeira, as paredes do molde, etc. Nucleação homogênea (autonucleação) pode ocorrer em situações especiais, como acontece com materiais sob cisalhamento, conforme já comentado anteriormente (item 2.1.2.2 - cilindritas). O crescimento dos cristais é influenciado pelo aparecimento de impurezas, pois as lamelas precisam desviar-se dessas durante o crescimento, ou empurrá-las para as regiões interlamelares ou interesferulíticas [83].

Modificações físicas que introduzam ramificações longas de PP na cadeia principal de PP (por exemplo, irradiação com elétrons) abaixam a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade, conforme estudo do grupo de pesquisa e desenvolvimento da OPP Petroquímica e do PGCIMAT da UFRGS [125].

Modificações químicas que introduzam ramificações longas de comônômeros acrílicos/vinílicos na cadeia de PP, ao contrário, podem exercer efeito nucleante de cristalização, elevando a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade, conforme estudos do grupo da OPP [126, 127].

2.1.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS E FÍSICO-MECÂNICAS

2.1.3.1 Reologia

Amostras comerciais de PP apresentam índices de fluidez tipicamente entre 1 e 100 g/10 min, correspondentes a massas moleculares médias ponderais de aproximadamente 530.000 a 150.000 g/mol. Para amostras de semelhantes distribuições de massas moleculares, a fluidez do PP relaciona-se com a média ponderal da massa

molecular [84, 128-130]. Alargamento da distribuição de massas moleculares produz aumento de fluidez do material, mantendo-se a massa molecular média (assunto discutido no item 2.1.3.5).

O PP, a exemplo de muitos outros polímeros, apresenta curva de viscosidade (viscosidade versus taxa de cisalhamento ou frequência) constituída basicamente de: a) um plateau newtoniano inicial; e b) uma região pseudoplástica, onde a viscosidade diminui com taxas de cisalhamento ou frequência crescentes. A viscosidade do PP comercial no plateau newtoniano pode variar no intervalo aproximado entre 10^2 e 10^6 Pa · s. PP fundido mostra um caráter viscoelástico, isto é, comporta-se parcialmente como um líquido viscoso e parcialmente como um sólido elástico. O caráter viscoelástico é definido pela temperatura e pela escala de tempo - taxa de cisalhamento ou frequência - do processo considerado. À medida em que a temperatura é abaixada ou a frequência / taxa de cisalhamento é aumentada, aumenta o caráter de sólido elástico e diminui o caráter de fluido viscoso. Em consequência, a viscosidade se eleva, e os componentes elástico e viscoso do módulo de cisalhamento (G' e G'') elevam-se também (figura 2.3.3) [128-130].

2.1.3.2 Rigidez

A rigidez, ou resistência à deformação, do PP é influenciada por: a) seu grau de cristalinidade; b) grau de entrelaçamentos de cadeia da região amorfa; c) número de moléculas de ligação entre cristalitas (“tie molecules”); e d) grau de orientação das cadeias [131]. Infelizmente, a maior resistência à deformação do PP mais rígido, implica menor capacidade intrínseca do material de absorver energia mecânica por deformação elastoplástica, e, conseqüentemente, menor resistência ao impacto. A solução é misturar PP com outros polímeros, pigmentos, cargas ou aditivos.

PP, como resina plástica pura, apresenta módulo elástico muito baixo, quando comparado com outros tipos de materiais, conforme observado na tabela 2.1.1.

2.1.3.3 Resistência ao impacto

Polipropileno apresenta baixa resistência ao impacto à temperatura ambiente por duas razões [131-136]: a) por apresentar alta cristalinidade, pois cristais possuem

muito baixa capacidade de absorção de energia mecânica por deformação (o mecanismo de “hard elasticity” constitui-se uma exceção, conferindo elasticidade a filamentos de PP através da flexão ou do cisalhamento de lamelas [137, 138]); e b) baixa capacidade da fase amorfa de absorver energia em curtos espaços de tempo à temperatura ambiente, pois sua transição vítrea ocorre próxima da temperatura ambiente, refletindo uma mobilidade de cadeia apenas regular.

A morfologia constituída por esferulitas pequenas ajuda a distribuir mais homogeneamente as tensões aplicadas ao material em relação a esferulitas grandes, elevando o resultado no teste de resistência ao impacto [81].

O comportamento viscoelástico do PP responde por um comportamento frágil nos ensaios de impacto (escala de tempo de milissegundos), e dútil nos ensaios de tração (escala de segundos - proporcionando alongamentos de ruptura de 100 - 700 %). Nos ensaios de tração, é proporcionado tempo suficiente para moléculas e segmentos da fase amorfa relaxarem. A região amorfa é a maior responsável pela capacidade do PP de absorver energia mecânica por deformação elástica e plástica de suas moléculas e segmentos, desde que o ensaio ocorra acima da transição vítrea (que está entre 0 - 10 °C, quando medida a 1 Hz). A deformação elástica tem origem, a exemplo dos elastômeros, basicamente, na variação de entropia causada pela deformação das moléculas, que, após liberada a tensão aplicada, tendem a voltar ao seu estado conformacional mais provável [35, 80, 139, 140]. Contribuições energéticas devidas a atrações atômicas, responsáveis pela elasticidade dos metais, não são aqui as mais importantes. A deformação plástica no PP é proporcionada por 2 mecanismos concorrentes [132, 141, 142]: a) deformação por cisalhamento (deformação viscosa, ou “shear yielding”), consistindo no cisalhamento de camadas planas paralelas do material, formando as “bandas de cisalhamento”, visíveis ao microscópio óptico com luz polarizada; e b) microcavitação (“crazing” ou “stress whitening”), consistindo na formação de microfissuras, que podem coalescer e propagar-se, originando uma trinca. Dentro dessas fissuras, observam-se fibrilas, que são feixes de moléculas paralelas tensionadas. Por apresentarem diferente índice de refração do que o material polimérico, microfissuras de tamanhos superiores aos comprimentos de onda da luz espalham os raios de luz, provocando embranquecimento da região tensionada.

Na tabela 2.1.2, são mostrados valores de resistência ao impacto de alguns materiais poliméricos, situando PP e blendas de PP com borracha EPR.

O teste de resistência ao impacto com entalhe é muito rigoroso, pois alguns

Tabela 2.1.1 - Módulos de flexão de diversos materiais a 23 °C [143]

| Material | Módulo de Flexão, GPa |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Aço de alta resistência | 210 |
| Cobre | 110 |
| Alumínio | 70 |
| Chumbo | 15 |
| Quartzo | 310 |
| Vidro de sílica/borossilicato | 70 |
| Grafita | 7,0 |
| PVC, ou poli(cloreto de vinila) | 3,5 |
| Poli(metacrilato de metila) | 3,0 |
| Poliestireno | 3,0 |
| PET, ou poli(tereftalato de etileno) | 2,9 |
| PBT, ou poli(tereftalato de butileno) | 2,2 |
| Policarbonato (do bisfenol A) | 2,4 |
| Poliamida 66 | 2,4 |
| Poliamida 6 | 2,0 |
| Polipropileno | 1,4-1,7 |
| Polietileno | 0,1-1,0 |

Tabela 2.1.2 - Resistência ao impacto de Izod com entalhe de alguns materiais poliméricos a 23 °C [132]

| Material | Res. Impacto Izod, J/m |
|---------------------------------------|------------------------|
| PP | 30 - 50 |
| Blenda PP/EPR | 100 - 500 |
| Poliamida 6 | 50 - 80 |
| Poliamida 66 | 25 - 65 |
| Policarbonato (do bisfenol A) | 650 - 850 |
| PBT, ou poli(tereftalato de butileno) | 45 - 55 |
| Poliacetal | 55 |
| PPS, ou poli(sulfeto de p-fenileno) | 25 - 75 |

materiais possuem forte sensibilidade ao entalhe, que atua como forte concentrador de tensões. PP não é muito sensível ao entalhe, isto é, o fator de intensificação de tensões crítico do PP não é muito baixo para um polímero ($K_{IC} = 2 - 5 \text{ MPa m}^{0,5}$, comparativamente com valores típicos de 0,5 - 5 para polímeros; 0,5 - 10 para cerâmicos; e 10 - 200 para metais) [132].

2.1.3.4 Propriedades ópticas

Transparência e brilho dependem do grau de cristalinidade do PP, pois, enquanto a fase amorfa é isotrópica, apresentando aproximadamente o mesmo índice de refração em todas as direções, a fase cristalina é formada por pequenos cristais birrefringentes (lamelas) orientados em diversas direções, que espalham os raios de luz, reduzindo a transparência. Esses cristais, na superfície da amostra, podem provocar irregularidades perturbando a lisura da superfície e reduzindo o brilho. A redução do tamanho das esferulitas até valores de $1\mu\text{m}$ ou menos aumenta a transparência e o brilho da amostra de PP, que se torna homogênea aos raios de luz [39, 81].

2.1.3.5 Influência da distribuição de pesos moleculares

Com relação ao comportamento reológico, a fração de altos pesos moleculares provoca queda de viscosidade em relação à do plateau newtoniano a frequências ou taxas de cisalhamento mais baixas do que as moléculas menores. Isto é, as viscosidades iniciam a decrescer em condições que proporcionam tempos mais longos de relaxação [128-130, 135]. Essas moléculas maiores orientam-se em primeiro lugar, devido ao processo de entrelaçamentos e desentrelaçamentos entre moléculas e segmentos de cadeia durante o fluxo. A fração de baixos pesos moleculares, além de reduzir a viscosidade do meio, plastifica as moléculas maiores, gerando maior volume livre para a sua movimentação. Disso resulta que o material com mais larga distribuição de pesos moleculares apresenta maior capacidade de escoamento, a qual freqüentemente auxilia no seu processamento. As moléculas mais longas conferem, ainda, maior resistência à deformação do PP fundido (“melt strength”), devido a seu elevado número de entrelaçamentos (ou enganchamentos) com outras moléculas, formando uma rede com pontos de ligação física temporária que sustenta o material. Entretanto essa fração de

moléculas longas provoca fenômenos elásticos de fluxo: inchamento dos fios ou filamentos extrudados; instabilidade de fluxo, que pode aparecer para taxas de cisalhamento mais elevadas, provocando “fratura do fundido” (ou “melt fracture”); e o efeito Weissenberg, isto é, elevação do material fundido ou do gel junto à haste do agitador. Essas moléculas mais longas dificultam o processamento de filamentos e filmes em altas velocidades, justamente pela alta viscosidade de alongamento (“elongational viscosity”) conferida.

Com relação ao comportamento de cristalização, a fração de mais altos pesos moleculares atua como nucleante de cristalização de moléculas menores, enquanto que a fração de baixos pesos moleculares auxilia a diminuir a viscosidade do meio e plastifica (mobiliza) as moléculas maiores [16, 108]. Disso resulta maior taxa global de cristalização dos materiais com mais largas distribuições de pesos moleculares, que podem atingir mais altos níveis de cristalinidade em condições de rápido resfriamento. Devido à pequena deformabilidade dos cristais, maiores graus de cristalinidade elevam a rigidez. As moléculas maiores contribuem, ainda, para elevar a rigidez de PP de mais larga distribuição de pesos moleculares das seguintes maneiras: a) por promoverem forte entrelaçamento de cadeias, provocando uma rede física no material; b) por resultarem em maior número de moléculas de ligação entre cristalitas (“tie molecules”); e c) por sofrerem maior orientação sob cisalhamento ou alongamento [131]. Entretanto a maior resistência à deformação do PP implica redução da capacidade de absorver energia mecânica por deformação elastoplástica, diminuindo a resistência ao impacto do material. Tensões “congeladas”, provocadas por moléculas longas que não tiveram tempo de relaxar durante o resfriamento do material, também contribuem para reduzir a capacidade de absorver energia de impacto.

Oligômeros, por sua vez, provocam queda das propriedades mecânicas em geral, como rigidez e resistência ao impacto. Também prejudicam as propriedades químicas, como a resistência a solventes. Assim, o seu teor deve ser mantido baixo.

2.1.3.6 Influência da história termomecânica

Morfologia e propriedades de uma amostra de PP não dependem exclusivamente das características estruturais intrínsecas de suas moléculas ou dos componentes da formulação. Na realidade, a sua história termomecânica também

desempenha papel relevante, precisando ser bem definida para possibilitar resultados reproduzíveis. Como tal se entende todo o condicionamento da amostra anteriormente ao teste: temperaturas, pressões e tensões aplicadas, e sua dependência do tempo. A seguir, são comentados alguns exemplos de histórias térmicas [37, 38, 48, 89, 91, 144-147]:

a) A taxa de resfriamento influencia no tamanho das esferulitas formadas, pois um resfriamento mais rápido proporciona maior número de núcleos de cristalização, que irá resultar em esferulitas menores. Taxas de resfriamento muito elevadas provocam aparecimento de cristais menos espessos e mais imperfeitos, além de menor grau de cristalinidade, pois as cadeias dispõem de menor tempo para se dobrarem ordenadamente nos cristais. Além disso, moléculas orientadas da fase amorfa dispõem de menor tempo para relaxarem.

b) As condições de resfriamento (temperatura, pressão, tensões aplicadas) definem as formas cristalinas que se formarão.

c) O tempo após o resfriamento da amostra fundida pode ser suficiente para proporcionar o fenômeno de pós-cristalização, isto é, lenta cristalização de regiões esméticas ou amorfas e espessamento / aperfeiçoamento de lamelas.

d) Um tratamento térmico a temperaturas de 80 - 150 °C pode aliviar tensões internas armazenadas por cadeias da fase amorfa, aumentar perfeição e espessura das lamelas e elevar o grau de cristalinidade. Com isso, resulta alteração nas propriedades físico-mecânicas do material.

e) Deformações de cisalhamento e alongamento podem promover orientação de cadeias, preservada por rápido resfriamento, e induzir cristalização. Novamente, mudam a morfologia e as propriedades físico-mecânicas da amostra.

f) Deformações plásticas prévias sofridas por corpos de prova podem originar “necking”, ou formação de pescoço: deformação e desmembramento de esferulitas em cristalitas de segmentos de lamelas orientados, passando a constituir uma estrutura microfibrilar, onde cadeias das fases cristalina e amorfa encontram-se orientadas. Como resultado, a rigidez na direção da orientação fica aumentada e a capacidade de deformação na mesma direção fica diminuída.

2.2 O COPOLÍMERO DE PROPILENO-ETILENO: CONSEQÜÊNCIAS DA INTRODUÇÃO DE ETILENO NA CADEIA DE POLIPROPILENO

A adição de etileno não altera a estereorregularidade e nem a regiorregularidade na inserção de unidades de propileno na cadeia, com o sistema catalítico e o processo empregados na polimerização dos polímeros deste trabalho [2, 64]. A cadeia de polietileno tem sua energia potencial mínima na conformação zigue-zague, correspondendo a conformações trans (ou “e”) entre os átomos de Carbono [24, 148, 149]. A transição vítrea de polietileno é motivo de controvérsia: alguns autores mencionam - 20 °C, onde ocorre uma transição envolvendo ramificações. Outros autores preferem - 120 °C, onde ocorre relaxação do movimento de manivela, rotação de grupos de 4 ou mais átomos da cadeia. A forma cristalina mais comum do polietileno é designada por alfa, cuja célula unitária é ortorrômbica, com parâmetros de rede de: $a = 7,36$; $b = 4,92$; e $c = 2,53$. Cristais da forma cristalina alfa fundem a aproximadamente 135 °C. A taxa de nucleação de cristais de PE é muito alta, o que resulta em esferulitas menores. Além disso, as esferulitas são freqüentemente irregulares e mal definidas.

A inclusão de unidades etilênicas na cadeia de PP (figura 2.2.1) produz defeitos cristalinos, ao mudar a direção de propagação das cadeias durante a cristalização. Com isso, resulta que é deprimida a temperatura de fusão do cristal, e este fato é aproveitado tecnologicamente na produção de filmes termo-seláveis requerendo menor energia para fusão. A literatura é ambígua ao descrever se esses defeitos cristalinos permanecem excluídos das lamelas de PP ou se podem ser incorporados em seu interior [150, 151] (figura 2.2.2). É mais provável, entretanto, que haja incorporação de algumas unidades etilênicas isoladas no interior das lamelas, devido ao pequeno volume ocupado por essas unidades monoméricas. Outros comonômeros, como buteno-1 e octeno-1, devem permanecer exclusivamente fora das lamelas, por resultarem em grupos laterais volumosos [150-159]. Disso resulta que a introdução de etileno abaixa a temperatura de fusão dos cristais de PP por: a) reduzir a espessura das lamelas; e b) diminuir a perfeição dos cristais.

A equação de Flory (equação 2.1.3) permite quantificar o decréscimo da temperatura de fusão, onde se observa que teores crescentes de etileno resultam em

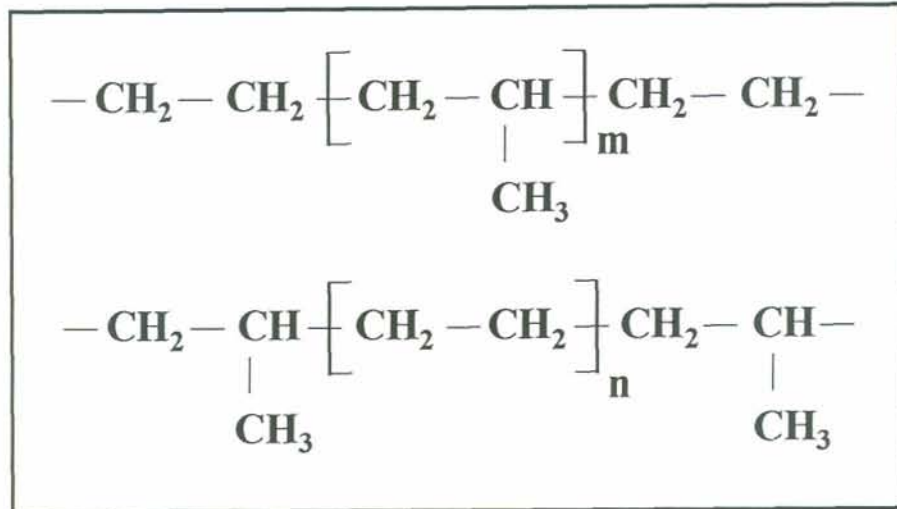


Figura 2.2.1 - Representação de blocos de propileno e etileno, respectivamente com m e n unidades monoméricas, em um copolímero de propileno-etileno.

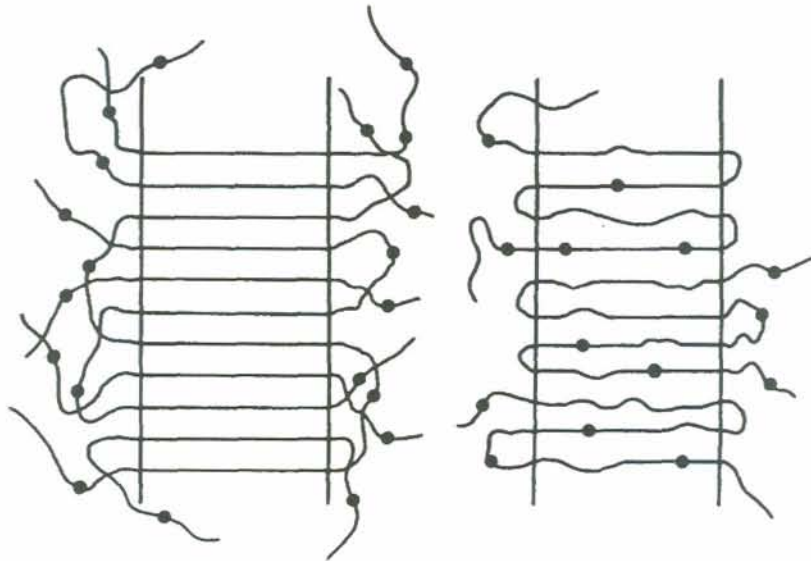


Figura 2.2.2 - Propostas de localização das unidades etilênicas em lamelas de copolímeros de propileno-etileno: a) excluídas; e b) incluídas nas lamelas [160, 161].

maior decréscimo da temperatura de fusão. Comonômeros não cristalizáveis, como o etileno nos copolímeros estudados, ainda retardam a taxa de crescimento dos cristais e a taxa global de cristalização durante o processo de cristalização [2].

A inclusão de etileno também reduz o grau de cristalinidade [2, 61, 162]. Devido à redução do tamanho e da quantidade dos cristais, a introdução de etileno nas cadeias produz aumento de transparência e de brilho [4]. Este fato é aproveitado na confecção de filmes e de artigos injetados e soprados de boa aparência visual.

A distribuição de unidades etilênicas na cadeia de PP provoca o surgimento de blocos isotáticos de PP, que favorece o aparecimento da forma cristalina gama [2, 3, 61-64]. Da mesma forma que ocorre em copolímeros estereobloco e isobloco, onde há blocos isotáticos separados por inversões estereo-regulares do tipo “racemo” na inserção de propileno, uma ou mais unidades etilênicas podem separar blocos isotáticos de PP.

Em um trabalho conjunto de pesquisadores da OPP Petroquímica e da Montell [100], observou-se, através de espectroscopia no infravermelho e difração de raios X, que frações de copolímero de propileno-etileno de composição química semelhante com 15 % ou mais de etileno em mol apresentavam blocos cristalinos de polietileno. Esses segmentos cristalizáveis resultaram em temperaturas e entalpias de fusão e cristalização mais altas do que seriam supostas para cristais de copolímeros com aqueles teores de etileno (figuras 2.2.3 e 2.2.4). Em outros trabalhos, foi mostrado que podia haver simultaneamente cristalinidades polipropilênica e polietilênica em um amplo intervalo de composições [149, 163, 164], até chegar-se a uma situação inversa à da estudada neste trabalho, isto é, a copolímeros de etileno-propileno com, por exemplo, 0 - 10 mol % de propileno atuando como defeito de rede de cristais de polietileno. Neste caso, o copolímero pertence à classe dos polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE - “linear low density polyethylene”).

Blendas de PP e PE podem ser tecnicamente compatibilizadas com copolímeros de blocos de propileno-etileno de altos teores de etileno, como, por exemplo, 33 - 55 mol % de etileno, devido à capacidade mostrada por esses em co-cristalizarem nas formas cristalinas do PP e do PE. Pelo seu emprego, diminui o tamanho das partículas dispersas e aumenta a aderência interfacial das blendas [100, 165-168].

Se, contudo, as seqüências de PP e de PE na cadeia não forem longas o bastante, então não haverá cristalização. Esse material amorfo irá comportar-se como borracha à temperatura ambiente, por estar acima da sua temperatura de transição vítrea.

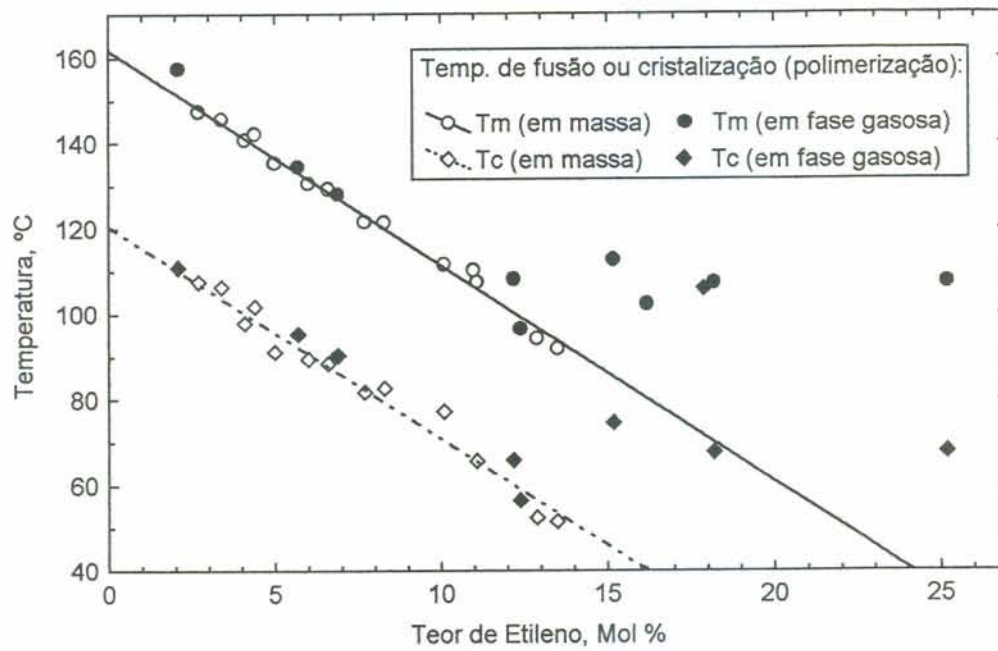


Figura 2.2.3 - Temperaturas de fusão e cristalização de frações de copolímeros de propileno-etileno (obtidas em xileno a várias temperaturas) em função do teor de etileno na cadeia [100]

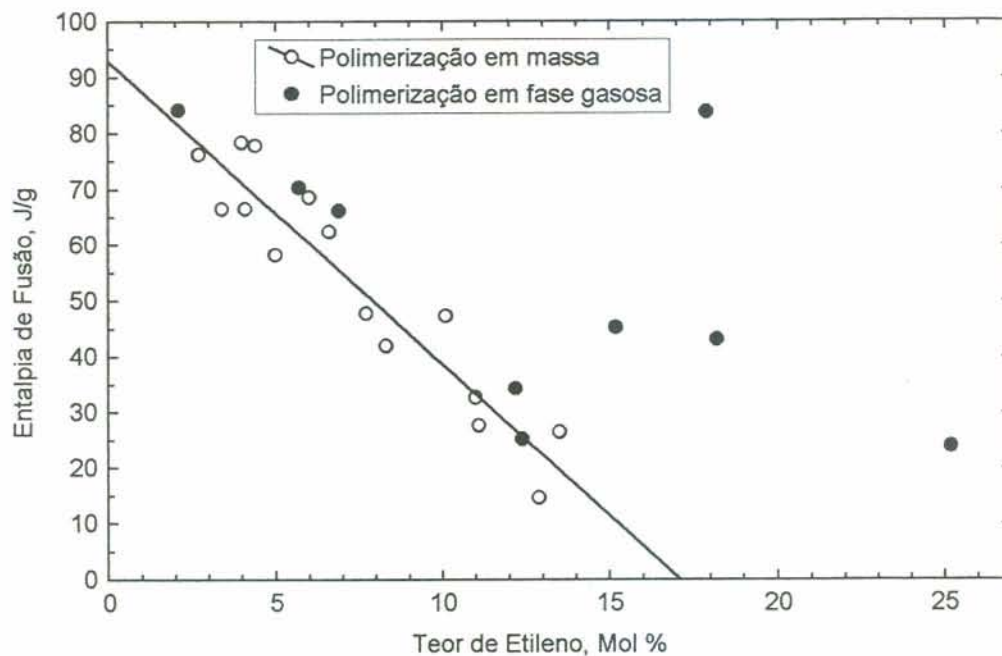


Figura 2.2.4 - Entalpias de fusão de frações de copolímeros de propileno-etileno (obtidas em xileno a várias temperaturas) em função do teor de etileno na cadeia [100]

Tais copolímeros são conhecidos pelo nome de borracha de etileno-propileno (EPR = “ethylene-propylene rubber”). Constatou-se que a borracha EPR de maior resistência ao impacto é aquela apresentando mais baixa temperatura de transição vítrea (-50 a -60 °C). Tal borracha contém quantidades equimolares de propileno e etileno [151, 154, 155, 157, 166, 169, 170].

Copolímeros cristalizáveis e borracha EPR formam blendas, isto é, misturas físicas desses polímeros. A morfologia típica das blendas comerciais consiste em gotas mais ou menos esféricas de borracha dispersas na matriz cristalina (figura 2.2.5). A morfologia de uma blenda é influenciada por [141, 164, 168, 171-174]: a) composição volumétrica, onde o componente majoritário tende a formar a fase contínua; b) viscosidade e elasticidade dos componentes, onde o componente de mais baixa viscosidade e elasticidade tende a encapsular o outro, para reduzir a energia dissipada durante o escoamento; e c) tensões interfaciais, que estão relacionadas com a interpenetrabilidade das cadeias poliméricas na interface - e com a aderência interfacial; o componente com tensão superficial mais elevada tende a isolar-se e formar a fase dispersa; a tensão superficial do PP é de 29 dyn/cm (ou mN/m) a 20 °C e 19 dyn/cm a 200 °C; a tensão superficial de EPR é de 31 dyn/cm a 20 °C e 21 dyn/cm a 200 °C; a do polietileno, é de 36 dyn/cm a 20 °C e 25 dyn/cm a 200 °C [140, 175].

A presença de borracha EPR como fase dispersa na matriz cristalina do copolímero de propileno-etileno reduz a rigidez do material, por causa da fácil deformabilidade das partículas de borracha. A resistência ao impacto é aumentada pelo seguinte mecanismo: a trinca em propagação, ao atingir uma partícula de borracha, tem suas tensões espalhadas em diversas direções, sendo que parte da energia mecânica é dispersa como deformação elástica da borracha [132-134, 136, 175-177].

O tamanho e a distribuição das partículas de borracha são decisivos para as propriedades de impacto: partículas homoganeamente distribuídas e bem dispersas apresentam maior capacidade de absorção de impacto. Entretanto partículas demasiado pequenas (por exemplo, < 0,5 µm) não são tão efetivas na absorção de energia mecânica. A aderência entre as fases é fundamental para existirem boas propriedades mecânicas, no sentido de conferir coesão ao material. As fraturas tendem a propagar-se pela interface quando a aderência é pobre.

A fase borracha é isotrópica, apresentando então apenas um índice de refração, ao contrário da fase cristalina, que é anisotrópica e birrefringente, isto é, apresenta dois

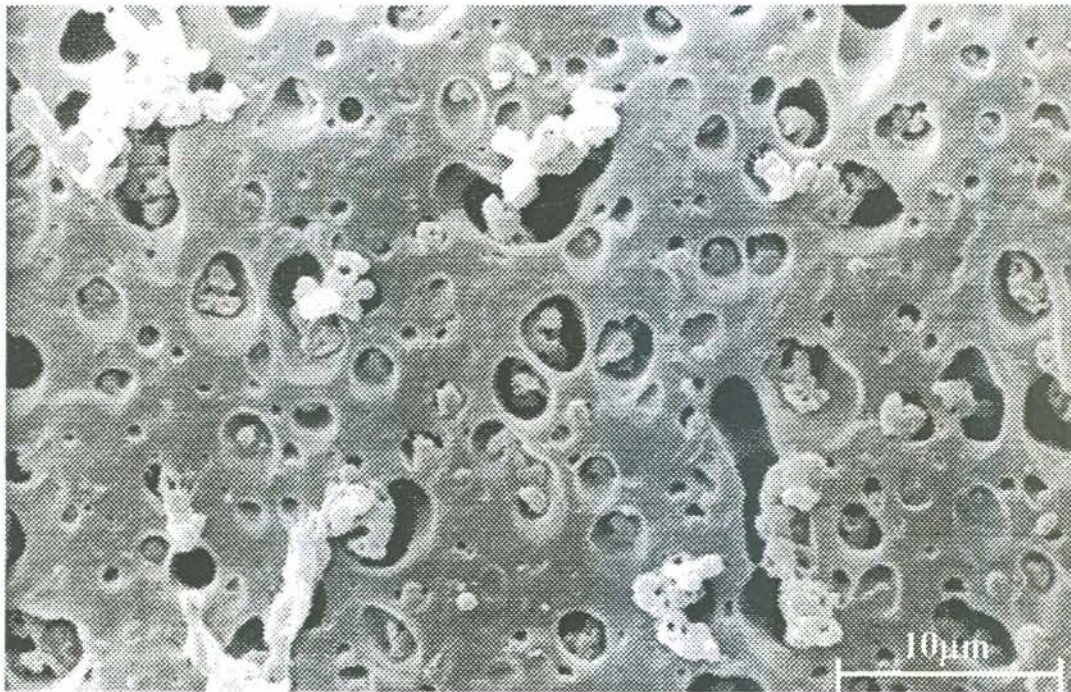


Figura 2.2.5 - Morfologia típica de blendas de polipropileno e borracha EPR, ao microscópio eletrônico de varredura (Centro de Pesquisas da Montell, Ferrara/Itália)

índices característicos de refração. A adição de borracha EPR ao copolímero cristalino aumenta o espalhamento da luz, reduzindo a transparência e o brilho, neste último caso, se a borracha contribuir para a ocorrência de irregularidades superficiais.

2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE APLICADAS A POLIPROPILENO E A COPOLÍMEROS DE PROPILENO-ETILENO

2.3.1 FRACIONAMENTO PELA TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

A técnica de fracionamento de polímeros consiste na separação de uma amostra polimérica em frações mais homogêneas formadas por moléculas de estrutura química ou massa molecular semelhantes [84, 97, 178]. No fracionamento preparativo, como o realizado neste trabalho, as frações são isoladas e encaminhadas para novas análises, ao contrário do fracionamento analítico, em que as frações são apenas quantificadas. A técnica se baseia na diferença de solubilidade em diferentes solventes ou misturas de solventes apresentada por diferentes espécies moleculares.

A solubilidade das moléculas depende: a) de sua estrutura química; b) de sua regularidade espacial; e c) de seu tamanho. Moléculas estruturalmente diferentes podem ser fracionadas variando-se os solventes e/ou a temperatura, o que irá proporcionar diferentes interações com o solvente. A interação polímero-solvente pode ser estimada com base no parâmetro de solubilidade de Hildebrand, no parâmetro de interação de Flory-Huggins e em outros parâmetros propostos mais recentemente [97, 140, 142, 175]. Contudo as teorias são normalmente desenvolvidas para polímeros amorfos, já que a possibilidade de a molécula cristalizar reduz a solubilidade e dificulta previsões termodinâmicas.

A seguir, são mencionadas algumas características de solubilidade de polímeros de propileno e etileno que foram aproveitadas para a realização de análises neste trabalho.

Xileno, independentemente de suas formas isoméricas, é capaz de dissolver a 25°C a fração não cristalizável de copolímeros de propileno-etileno: borracha EPR, polipropileno atático e oligômeros [179, 180]. O teor percentual de materiais insolúveis fornece um “índice de isotaticidade” do homopolímero de PP isotático. Daquela fração solúvel, misturas de metanol/acetona podem solubilizar apenas os oligômeros, precipitando PP atático e EPR, os quais podem ser separados por uma mistura de metil-etil-cetona / heptano - 55/45. Essa mistura pode dissolver apenas o polipropileno atático e copolímeros atáticos com baixos teores de etileno, precipitando quantitativamente a

borracha EPR.

A temperaturas ao redor de 90°C, xileno pode dissolver polietileno modificado com propileno em baixos teores. Por volta de 100°C, polietileno dissolve-se em xileno. E, a 120 - 125°C, polipropileno isotático dissolve-se quantitativamente em xileno.

Essas características de solubilidade permitem um prévio fracionamento por precipitação fracionada preparativa nos principais componentes gerados na copolimerização de propileno e etileno.

No caso de haver resfriamento da solução, é importante fazê-lo gradualmente, para a obtenção de cristalização o mais completa e ordenada possível, permitindo um fracionamento eficiente e reproduzível.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que moléculas apresentam frequências específicas de vibração de seus átomos, que ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético (200 - 4000 cm^{-1}) [181-183]. A energia dos fótons no campo do infravermelho (1 meV - 1,6 eV), embora insuficiente para excitar transições eletrônicas (5 - 10 eV), pode causar rotações e vibrações de moléculas e de grupos atômicos. Assim sendo, as substâncias submetidas à radiação infravermelha absorvem radiação nas frequências correspondentes às frequências vibracionais moleculares. A frequência ou o número de onda correspondente à absorção depende das massas relativas dos átomos e da força da ligação. Cada grupo de átomos apresenta vibrações características que absorvem energia em regiões bem definidas do espectro. Das frequências absorvidas, é possível analisar se determinados grupos químicos estão presentes, e em que quantidades, pois a magnitude da absorção relaciona-se com a concentração pela lei de Lambert-Beer [184-186]:

$$A = \log(I_0 / I) = a \cdot b \cdot c \quad 2.3.1$$

onde A: absorvância, densidade óptica ou extinção; I_0 e I: respectivamente, intensidades da radiação antes e depois de atravessar a amostra; a: absorvidade molar; b: espessura da amostra; e c: concentração molar da espécie observada.

Na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é empregado um interferômetro em lugar do monocromador, que é empregado nos espectrômetros dispersivos convencionais. Esse dispositivo gera a transformada de Fourier do espectro da amostra no infravermelho, o qual é convertido no próprio espectro com auxílio de um computador. A técnica permite o emprego de taxas de radiação da fonte muito altas, aumentando a razão sinal/ruído, e possibilita maior exatidão na determinação do número de onda [182].

O estado das vibrações dos grupos metilênicos de um copolímero de propileno-etileno depende do comprimento das seqüências metilênicas. No espectrograma, podem ser individualizáveis 5 bandas distintas de absorção, atribuíveis ao movimento de deformação angular assimétrica no plano (“rocking”) de seqüências de metilenos, conforme apresentado na tabela 2.3.1 [184-187].

A banda a 815 cm^{-1} é característica do polipropileno, enquanto que a banda a 752 cm^{-1} ocorre no caso de inversões de configuração do tipo cabeça-cauda do polipropileno [187-190], normalmente não observada em materiais preparados com sistemas catalíticos e processos semelhantes aos empregados para os polímeros estudados neste trabalho. A banda a $724 - 728\text{ cm}^{-1}$ também não é observada no sistema estudado, e ocorre no caso de haver inversão tipo cabeça-cauda na inserção de uma unidade propilênica seguida de uma ou duas unidades etilênicas. A banda a 733 cm^{-1} é característica de unidades etilênicas isoladas entre unidades propilênicas. Finalmente, a banda a 722 cm^{-1} ocorre na presença de blocos de 2 ou mais unidades etilênicas.

O teor total de etileno pode ser calculado das bandas no intervalo de 660 a 790 cm^{-1} . As bandas são isoladas do restante do espectrograma pela subtração do espectrograma do polipropileno isotático. A área dessas bandas é dividida pela área das bandas próximas a 4.323 cm^{-1} , conhecidas como “bandas da espessura” (figura 3.2.2), a qual é proporcional à espessura do filme [191, 192].

As “bandas da espessura” são bandas de combinação de vibrações do tipo axiais (“stretching”) e angulares (“bending”) de grupos CH_2 presentes nas unidades monoméricas etilênicas e propilênicas. A absorvidade molar (ou coeficiente de extinção) dos grupos CH_2 é praticamente igual nas unidades etilênicas e propilênicas, o que permite o emprego das bandas para a determinação da espessura de copolímeros com teores de etileno de até 33 % em mol (25 % em peso), pelo menos.

A razão das duas áreas (etileno total e banda da espessura) é finalmente

multiplicada por um fator de calibração para a obtenção do teor total de etileno.

No caso de haver cristalinidade polietilênica, a banda de absorção a 722 cm^{-1} se desdobra em 2 outras, a 720 e a 729 cm^{-1} , dificultando a análise [185].

Uma correta avaliação do teor de etileno isolado só é possível quando são separadas as duas bandas de absorção, a 722 e a 733 cm^{-1} . Pode-se subtrair a banda característica de blocos de etileno (722 cm^{-1}), obtida por intermédio do emprego de uma substância modelo como hexadecano, por exemplo.

O teor de etileno isolado pode ser obtido da razão da área da banda a 733 cm^{-1} dividida pela banda da espessura (4.323 cm^{-1}) e a área do etileno total, a $660 - 790\text{ cm}^{-1}$. O valor é encontrado após a multiplicação dessa razão por um fator de calibração.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 (RMN - ^{13}C)

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) dá informação estrutural detalhada dos materiais contendo núcleos atômicos que possuam momento magnético, como ^{13}C , capazes de ressonar em certas frequências, quando um intenso campo de microondas é aplicado [181-184, 188]. Espectros de alta resolução são obtidos mais convenientemente em solução. Amostras mais concentradas requerem menos tempo para aquisição de dados. O campo magnético efetivo no local do núcleo difere do campo magnético externo aplicado, devido à interação deste com os elétrons de ligação das moléculas, tornando-o mais fraco (a frequência de ressonância se desloca para valores mais baixos) e variável conforme a posição relativa do átomo considerado na molécula.

Mediante RMN - ^{13}C é possível evidenciar no copolímero de propileno-etileno um número significativo de unidades estruturais originadas de diferentes seqüências monoméricas. Isso é devido ao fato de que os átomos de carbono 13 relativos aos grupos metila, metileno e metino não apenas produzem picos de ressonância separados entre si, mas cada um dá lugar a sua volta a picos espectrais diversos, em função de sua posição na cadeia, em relação, por exemplo, aos átomos de metino mais próximos [2, 33, 34, 185, 189, 190, 193, 194].

Na tabela 2.3.2, são enumeradas as unidades estruturais individualizáveis relativas a metilas, metilenos e metinos e seus deslocamentos químicos. A nomenclatura

Tabela 2.3.1 - Bandas de absorção de grupos metilênicos com diferentes comprimentos, no infravermelho ("rocking") [185-187]

| Número de onda (cm ⁻¹) | Seqüência metilênica |
|------------------------------------|--|
| 810 - 815 | - (CH ₂) ₁ - |
| 750 - 752 | - (CH ₂) ₂ - |
| 732 - 733 | - (CH ₂) ₃ - |
| 724 - 728 | - (CH ₂) ₄ - |
| 721 - 722 | - (CH ₂) _{>=5} - |

Tabela 2.3.2 - Deslocamentos químicos (δ) de átomos de carbono de copolímeros de propileno-etileno (RMN - ¹³C) [33]

| Número de Ordem | Tipo de carbono | δ ppm |
|-----------------|--|--------------|
| 1 | S $\alpha\alpha$ | 48,1-45,3 |
| 2 | r-S $\alpha\gamma$ | 38,8 |
| 3 | r-S $\alpha\delta$ | 38,4-38,2 |
| 4 | m-S $\alpha\gamma$ + outros S $\alpha\gamma$ | 37,9-37,5 |
| 5 | m-S $\alpha\delta$ + outros S $\alpha\delta$ | 37,5-37,3 |
| 6 | r-S $\alpha\beta$ | 35,7 |
| 7 | m-S $\alpha\beta$ + outros S $\alpha\beta$ | 34,9-34,7 |
| 8 | T $\gamma\gamma$ | 33,8 |
| 9 | T $\gamma\delta$ | 33,5 |
| 10 | T $\delta\delta$ | 33,1 |
| 11 | m-T $\beta\gamma$ | 31,2 |
| 12 | r-T $\beta\gamma$ | 31,1 |
| 13 | m-T $\beta\delta$ | 30,9 |
| 14 | S $\gamma\gamma$ | 30,85 |
| 15 | r-T $\beta\delta$ | 30,8 |
| 16 | S $\gamma\delta$ | 30,4-30,2 |
| 17 | S $\delta\delta$ | 30,0-29,8 |
| 18 | T $\beta\beta$ (mm) | 28,7-28,5 |
| 19 | T $\beta\beta$ (mr + rr) | 28,4-28,3 |
| 20 | S $\beta\gamma$ | 27,9 |
| 21 | S $\beta\delta$ | 27,6-27,2 |
| 22 | S $\beta\beta$ | 24,7-24,4 |
| 23 | P $\beta\beta$ (mm) | 22,0-21,1 |
| 24 | P $\beta\beta$ (mr)+P $\beta\gamma$ (m)+P $\beta\delta$ (m) | 21,1-20,2 |
| 25 | P $\beta\delta$ (r)+P $\beta\gamma$ (r)+P $\beta\beta$ (rr)+P $\gamma\gamma$ | 20,1-19,5 |

empregada é a sugerida por Carman [32], na qual P, S e T indicam, respectivamente, carbonos primários (CH₃), secundários (CH₂) e terciários (CH). A posição dos átomos de carbono na cadeia é individualizada por 2 letras gregas, que indicam a distância até os metinos mais próximos nas duas direções. O sinal + é utilizado quando, para distâncias maiores do que a indicada pela letra, as unidades estruturais relativas não são mais distinguíveis espectroscopicamente entre si. A nomenclatura de Carman está exemplificada na figura 2.3.1.

As áreas e intensidades dos picos espectrais são proporcionais às concentrações no copolímero das respectivas unidades estruturais. Com isso é possível empregá-las na caracterização quantitativa das unidades estruturais no copolímero. Para esse fim, é importante conhecer se o copolímero mostra defeitos apreciáveis na regiorregularidade (inversões do tipo cabeça-cauda) ou não.

A partir do espectrograma, é possível obter: a) a distribuição das seqüências de 3 unidades monoméricas, ou tríades; b) os teores de propileno e etileno; e c) os teores de propileno e etileno isolados. Para isso, existe uma diversidade de métodos de tratamento dos dados do espectrograma, em geral, comportando erros experimentais da ordem de 10 %. O método escolhido neste trabalho foi o de Knox [34], que se baseia nas seguintes relações entre intensidades de sinais e concentrações de tríades:

$$PPP = \text{intensidade de } P_{\beta\beta}; \quad 2.3.2$$

$$PPE = \text{intensidade de } P_{\beta\delta}; \quad 2.3.3$$

$$EPE = \text{intensidade de } P_{\delta\delta}; \quad 2.3.4$$

$$PEP = \text{intensidade de } S_{\beta\beta} + S_{\alpha\gamma} / 2; \quad 2.3.5$$

$$EEP = \text{intensidade de } S_{\alpha\delta} + S_{\beta\delta}; \text{ e} \quad 2.3.6$$

$$EEE = \text{intensidade de } S_{\delta\delta} / 2 + S_{\gamma\delta} / 4 \quad 2.3.7$$

Para teores das tríades referidos ao total de 100 %, a fração molar de propileno x_P é encontrada de:

$$x_P = PPP + PPE + EPE \quad 2.3.8$$

enquanto a fração molar de etileno x_E é encontrada de:

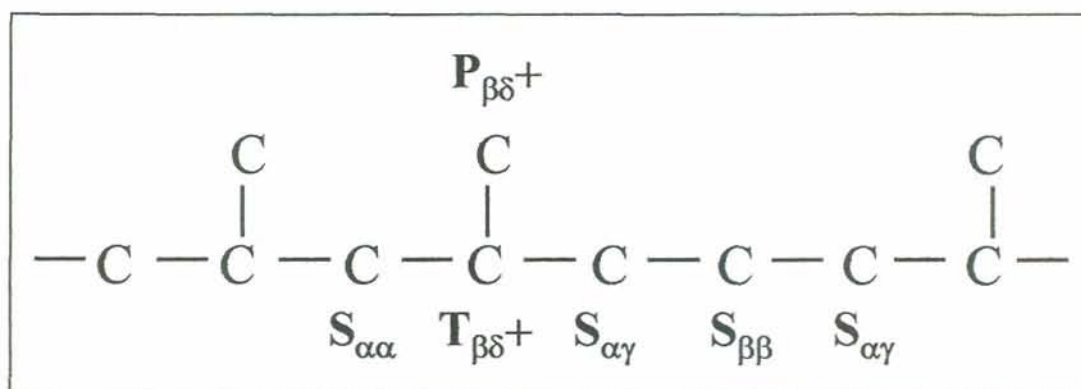


Figura 2.3.1 - Exemplificação da nomenclatura de Carman [32] para átomos de carbono em diferentes posições em relação aos grupos metínicos mais próximos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para simplificação.

$$x_E = PEP + EEP + EEE \quad 2.3.9$$

A concentração de propileno isolado x_{EPE} é dada por:

$$x_{EPE} = EPE / (PPP + PPE + EPE) \quad 2.3.10$$

e a de etileno isolado x_{PEP} é dada por:

$$x_{PEP} = PEP / (PEP + EEP + EEE) \quad 2.3.11$$

O número médio n de unidades de um mesmo monômero em uma seqüência na cadeia é obtido pelas seguintes relações, obtidas de Randall [194]:

$$\text{Para etileno: } n_E = EEE + EEP + PEP / [PEP + 0,5 (EEP)] \quad 2.3.12$$

$$\text{Para propileno: } n_P = PPP + PPE + EPE / [EPE + 0,5 (PPE)] \quad 2.3.13$$

2.3.4 MEDIDA DE FLUIDEZ

O índice de fluidez (“melt flow rate” ou “melt index”) é uma medida da fluidez, ou do inverso da viscosidade do polímero, relacionando-se, portanto, com sua massa molecular [84, 128-130]. Corresponde à massa em gramas de polímero fundido que atravessa um orifício ou matriz de $2,095 \pm 0,005$ mm de diâmetro e de $8,000 \pm 0,025$ mm de comprimento. Normalmente, emprega-se a norma ASTM 1238 para a execução da análise. O aparelho empregado é um plastômetro de extrusão (esquematizado na figura 2.3.2), correspondendo a um reômetro capilar bastante simples, usado apenas para determinar a taxa de escoamento de polímeros fundidos, a pressões e temperaturas definidas para cada polímero [129, 196]. O aparelho consiste de um pistão com uma carga padrão (somada à massa do pistão, geralmente de 2,16 ou 5,00 kgf) que se move em um cilindro vertical com aquecimento controlado, dotado de uma matriz (orifício) na sua extremidade inferior. O equipamento cronometra automaticamente o tempo de passagem do polímero fundido correspondente ao avanço de 1 polegada (2,54 cm) do

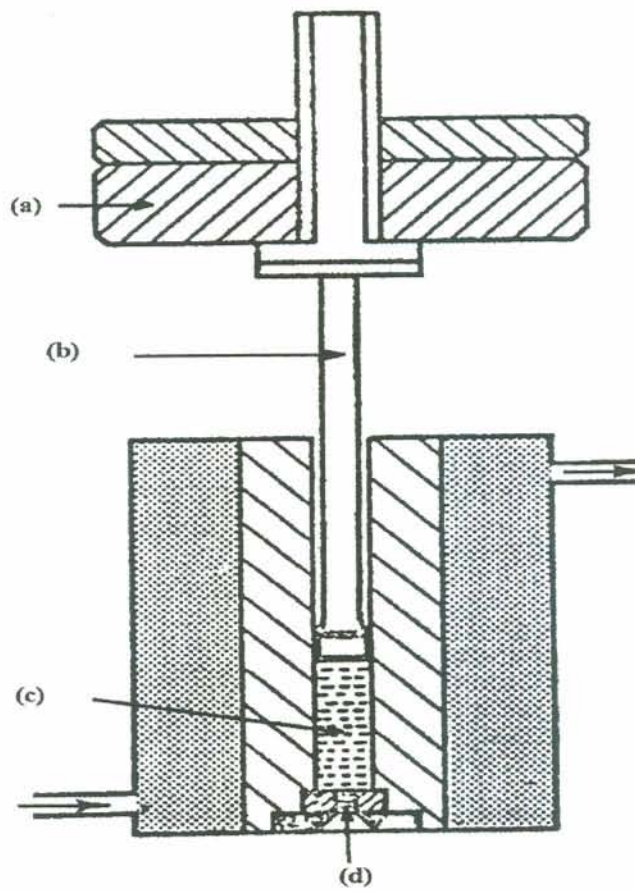


Figura 2.3.2 - Esquema simplificado de um plastômetro de extrusão empregado para medidas de índice de fluidez: a) peso padronizado; b) pistão; c) polímero fundido; e d) orifício ou matriz circular ("die") [129]

pistão, calculando-se por simples regra de três a massa de material que passaria em 10 minutos.

O índice de fluidez é um resultado que se relaciona a propriedades reológicas dependentes não só da média da massa molecular, mas também da distribuição das massas moleculares. Mantida constante a distribuição das massas moleculares, a massa molecular média relaciona-se com o índice de fluidez. Para PP obtido com tecnologia Spheripol, empregando-se a técnica de espalhamento de luz, foi obtida a seguinte equação empírica (Montell - Ferrara, Itália):

$$\log M_w = 5,7243 - 0,2773 \log IF \quad 2.3.14$$

onde M_w é a média ponderal da massa molecular; e IF é o índice de fluidez do polímero, medido a 230 °C e com 2,16 kgf de carga.

Comparada a outras técnicas, essa técnica tem a vantagem de ser extremamente rápida, simples e adequada para verificar se um material polimerizado atingiu um intervalo desejado de massas moleculares, ainda que com pouca exatidão.

2.3.5 VISCOSIMETRIA

A viscosimetria é uma técnica de determinação de massas moleculares que requer pequenas quantidades de amostras e é de simples e rápida execução. Embora normalmente não traga informações adicionais às obtidas por GPC, a viscosimetria ainda serve de técnica complementar para a aferição dos valores obtidos por GPC, quando se usa detector viscosimétrico diferencial.

A equação de Poiseuille-Hagen, válida para escoamento laminar, relaciona a viscosidade η (ou coeficiente de viscosidade) à sua taxa de escoamento por um capilar de raio R e de comprimento L [39, 84, 197, 198]:

$$\eta = \pi R^4 \Delta P t / (8 L V) \quad 2.3.15$$

onde t é o tempo de escoamento; V é o volume de fluido escoado; e ΔP é a diferença de pressão entre as extremidades do capilar. Assim, empregando-se o mesmo viscosímetro para determinado solvente ou determinada solução diluída, resulta que:

$$\eta = \text{constante} \cdot t \quad 2.3.16$$

Isto significa que, no lugar das viscosidades, podem ser tomados os valores dos tempos de escoamento nos cálculos que envolvem razões entre viscosidades.

A viscosidade específica η_{sp} de uma solução polimérica é definida por [39]:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_1)/\eta_1 = \eta/\eta_1 - 1 \quad 2.3.17$$

onde η é a viscosidade da solução e η_1 é a viscosidade do solvente. É a razão entre a diferença das viscosidades da solução e do solvente e a viscosidade do solvente. Corresponde ao aumento relativo da viscosidade do solvente ao ser acrescentado o soluto (polímero).

A viscosidade reduzida η_{sp} / C é a razão entre a viscosidade específica de uma solução e a concentração C de soluto (expressa, por exemplo, em g/dL). É uma medida da capacidade do polímero em aumentar a viscosidade do solvente, onde se procura reduzir a influência da concentração do polímero.

Para avaliar a viscosidade de moléculas isoladas de polímero (isto é, não interagindo entre si) entre moléculas de solvente, é necessário extrapolar a viscosidade reduzida para concentração zero. Obtém-se assim a viscosidade intrínseca $[\eta]$ ou $\lim_{C \rightarrow 0}(\eta_{sp} / C)$. Apesar de serem denominadas de viscosidade, as viscosidades específica, reduzida e intrínseca não têm dimensão de viscosidade. Em lugar de viscosidade intrínseca, é mais adequada a denominação de número de viscosidade limite (“limiting viscosity number”) [39].

Conhecida a inclinação da reta do gráfico de η_{sp} / C versus C , para baixos valores de C , o número de viscosidade limite pode ser encontrado de um ponto do gráfico, com auxílio da equação de Martin [197, 198]:

$$\ln(\eta_{sp} / C) = \ln[\eta] + k \cdot [\eta] \cdot C \quad 2.3.18$$

onde a constante k depende do par polímero-solvente e da temperatura considerada. Esse número de viscosidade limite $[\eta]$ relaciona-se com a massa molecular média do

polímero através da equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \cdot Mv^a \quad 2.3.19$$

onde K e a são constantes para o par polímero - solvente a uma temperatura (para polipropileno e decalina a 135 °C, $K = 2,10 \cdot 10^{-4}$ dL/g e $a = 0,74$ [199]); e Mv é a média viscosimétrica da massa molecular do polímero, usualmente perto de 20 % abaixo do valor de Mw (a média ponderal da massa molecular).

Por fim, considera-se que a presença de etileno em baixos teores não altere significativamente as características reológicas moleculares, empregando-se, então, os mesmos parâmetros viscosimétricos empregados para PP.

2.3.6 REOMETRIA ROTACIONAL

Reometria é a determinação experimental das propriedades reológicas dos materiais. Reologia é o estudo da deformação ou do escoamento na aplicação de tensões [84, 128-130]. Todos os materiais são objeto da reologia, mas o termo é mais freqüentemente aplicado aos materiais fluidos. Embora viscosímetros já sejam empregados para a determinação da viscosidade, reômetros podem determinar a viscosidade em função da tensão ou da taxa de cisalhamento ou freqüência. A viscosidade obtida em ensaios oscilatórios ou cíclicos é denominada de viscosidade complexa (representada por η^*). Reômetros podem, ainda, determinar outros parâmetros viscoelásticos, como os componentes elástico e viscoso do módulo de cisalhamento, a complacência no estado estacionário ("steady-state compliance" - J_e^0), etc. As propriedades viscoelásticas (isto é, parcialmente viscosas e parcialmente elásticas) de polímeros fundidos relacionam-se com a sua estrutura molecular e podem ser medidas através de ensaios dinâmico-mecânicos. Estes são ensaios em que uma tensão oscilatória é aplicada ao material, medindo-se a deformação e a defasagem entre tensão e deformação [35, 200]. Para um sólido elástico ideal, o ângulo de defasagem é 0 °, enquanto que para um líquido viscoso ideal, ele é de 90 °. O ângulo de defasagem δ pode ser obtido da razão entre os componentes viscoso G'' (relacionado à energia dissipada como calor do atrito entre as cadeias) e elástico G' (relacionado à energia

armazenada elasticamente pelas cadeias) do módulo de cisalhamento:

$$\tan \delta = G''/G' \quad 2.3.20$$

Medidas dinâmicas de cisalhamento precisam ser realizadas a deformações pequenas para assegurar comportamento viscoelástico linear, onde os arranjos moleculares nunca estão longe do equilíbrio, e a tensão e a deformação podem ser relacionadas de maneira linear. As equações constitutivas das relações entre tensão, deformação e suas dependências do tempo tornam-se relativamente simples.

Reômetros rotacionais de pratos paralelos e de cone-e-prato são empregados para baixas taxas de cisalhamento de polímeros fundidos e para soluções. Esses instrumentos aplicam uma tensão (ou taxa) de cisalhamento bem controlada e medem a taxa (ou tensão) de cisalhamento, a frequências e/ou temperaturas programadas de amostras colocadas entre o prato inferior e o cone ou prato superior [84, 128-130].

O método de Zeichner e Patel para a determinação da polidispersão [201, 202] de um polímero linear consiste em aplicar um teste de varredura dinâmica de frequência, que permite a obtenção de G' e G'' em função da frequência de oscilação figura 2.3.3. O módulo de cruzamento G_c ("cross modulus") é obtido do ponto de cruzamento das duas curvas, correspondendo a um ângulo de defasagem $\delta = 45^\circ$, isto é, quando o material fundido está a meio caminho entre um sólido elástico e um líquido viscoso. Nesta condição especial, $G_c = G' = G''$. O cálculo do índice de polidispersão da reometria PI é feito através de:

$$PI = 10^5 \text{ Pa} / G_c \quad 2.3.21$$

onde G_c é fornecido em Pa. Esse índice de polidispersão não apresenta o mesmo valor encontrado pela razão M_w/M_n , obtida de GPC (comentada a seguir).

2.3.7 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A cromatografia de permeação em gel ("gel permeation chromatography" ou GPC) também é conhecida por cromatografia de exclusão de volume ("size exclusion chromatography" ou SEC). Consiste em um método de fracionamento de polímeros no

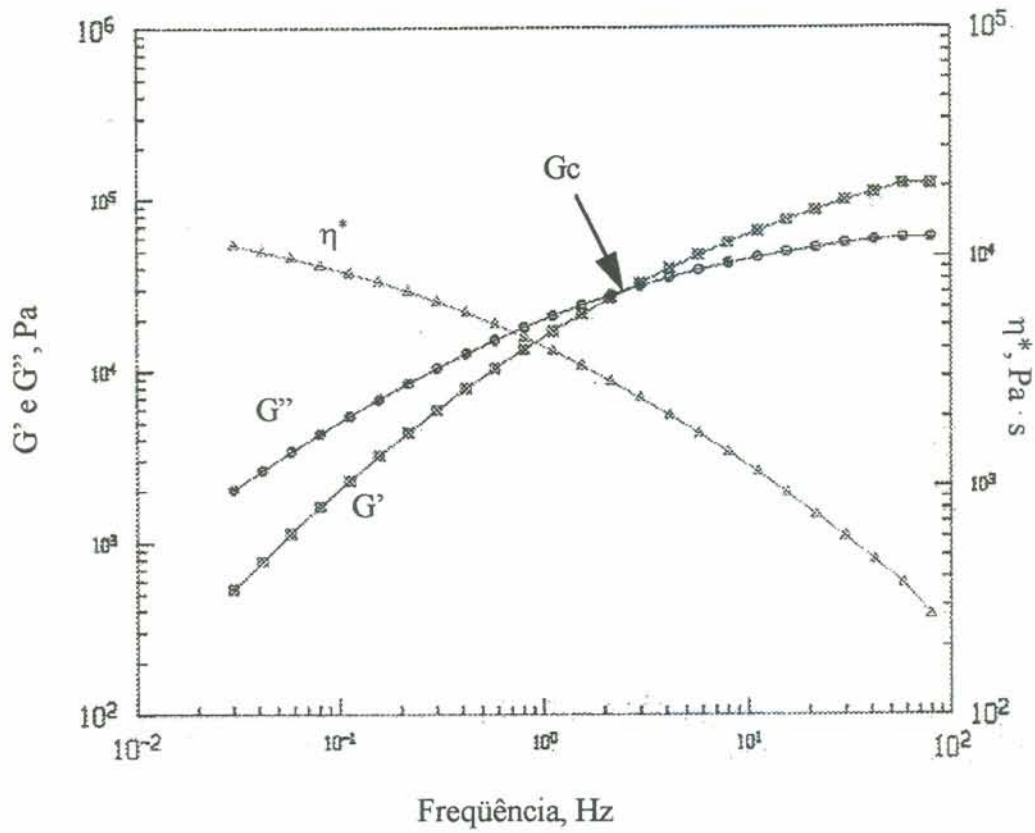


Figura 2.3.3 - Componentes elástico e viscoso - G' e G'' - do módulo de cisalhamento, e viscosidade complexa - η^* - em função da frequência de oscilação, para uma amostra de polipropileno

qual uma amostra de polímero em solução diluída (por exemplo, a 0,1 % massa/volume) é injetada em uma corrente de solvente dentro de colunas empacotadas com géis porosos [84, 178, 182, 203]. Os poros têm tamanhos tais que as moléculas menores possam entrar em maior número de poros, permanecendo retidas por mais tempo, enquanto que moléculas maiores são excluídas da maioria dos poros, eluindo das colunas mais rapidamente. Como resultado, são separadas frações de diferentes massas moleculares em função do tempo de eluição. Rigorosamente, a técnica separa moléculas de acordo com o seu volume hidrodinâmico, e não massa molecular. A concentração mássica de moléculas saindo das colunas a cada instante é avaliada por um detector, tipicamente, um refratômetro diferencial.

A calibração é normalmente realizada usando-se padrões monodispersos, isto é, polímeros com distribuições muito estreitas de massas moleculares. A calibração permite transformar uma curva de índice de refração versus tempo de eluição na curva típica de fração mássica versus massa molecular. O método da calibração universal permite análises de diferentes polímeros com uma única calibração. Consiste em obter-se o gráfico de $\log([\eta] \cdot Mw)$ em função do tempo de retenção, onde $[\eta]$ = número de viscosidade limite e Mw = média ponderal da massa molecular.

As médias das massas moleculares podem ser obtidas do cromatograma, dividido em i fatias, pela relação [77]:

$$M_x = \frac{\sum(H_i M_i^x)}{\sum(H_i M_i^{x-1})} \quad 2.3.22$$

onde H_i é a altura da fatia i ; e M_i é a massa molecular da fatia i . Quando $x = 0$, $M_x = M_0 = M_n$, que é a média numérica da massa molecular. Da mesma forma, $M_1 = Mw$ (média ponderal da massa molecular; $M_2 = M_z$; $M_3 = M_{z+1}$; etc.

Nas análises de polipropileno e polietileno cristalinos, são normalmente empregados solventes aromáticos clorados, e temperaturas de 130 - 140 °C.

A técnica de GPC apresenta limitações nas análises de massas moleculares muito baixas ($Mw < 10^2$ g/mol), que são mais propensas a serem adsorvidas nas colunas e a apresentarem o fenômeno de difusão axial - e de massas moleculares muito altas ($Mw > 10^7$ g/mol), que podem não se dissolver ou ficarem retidas nas colunas.

GPC é a única técnica que pode encontrar simultaneamente todos os momentos da

distribuição das massas moleculares assim definidos:

$$M_x = \frac{\sum(n_i M_i^{x+1})}{\sum(n_i M_i)} \quad 2.3.23$$

onde n_i é o número de moles de moléculas com massa molecular M_i . Quando $x = 0$, $M_x = M_0 = M_n$. Da mesma forma, $M_1 = M_w$; $M_2 = M_z$; $M_3 = M_{z+1}$; etc.

A razão M_w/M_n é universalmente empregada para indicar polidispersão. Esse valor não coincide com o índice de polidispersão obtido da reometria. Este último, embora bem menos difundido, é mais sensível à fração de moléculas muito grandes ($M_w > 10^7$ g/mol), freqüentemente não detectadas por GPC. A análise reológica é, ainda, mais simples e rápida do que a análise cromatográfica, mas não fornece a curva de distribuição das massas moleculares.

2.3.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises térmicas constituem um grupo de técnicas onde uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, com auxílio de um programa de temperatura controlada [84, 181, 182, 204-207]. DSC (“differential scanning calorimetry”) é uma técnica na qual é medida a energia requerida para manter a temperatura da amostra analisada igual à de um material inerte de referência. A geometria da célula que contém as amostras e a posição dos termopares são tais que permitem converter diferenças de temperatura em fluxo de calor fornecido ou retirado da amostra, e que pode ser quantificado com auxílio de calibração. Um esquema do equipamento de DSC é mostrado na figura 2.3.4.

O calorímetro pode ser operado isotermicamente, no modo estático, ou dinamicamente, no modo de varredura, a diversas taxas de aquecimento e resfriamento. Se a amostra sofrer algum processo exo- ou endotérmico, o sinal do detector permite uma medida direta da entalpia envolvida, em contraste com a técnica precursora de análise térmica diferencial (DTA, ou “differential thermal analysis”), onde o sinal é meramente uma medida da diferença de temperatura entre amostra e referência. DSC pode ser usada para detectar mudanças físicas e químicas em um material acompanhadas por liberação ou absorção de calor, enquanto a temperatura sobe, desce ou mantém-se constante. Para evitar degradação termo-oxidativa, os polímeros são normalmente

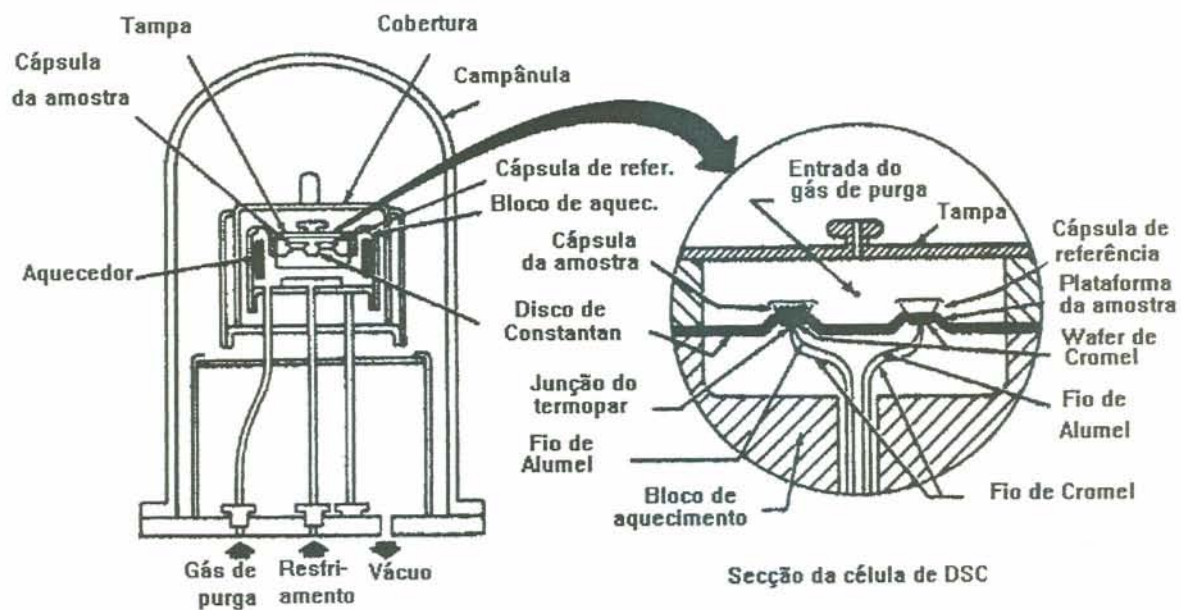


Figura 2.3.4 - Esquema de uma célula de DSC (TA Instruments) [204]

analisados em atmosfera inerte (por exemplo, de nitrogênio).

Em análises comparativas, as massas das amostras não devem diferir muito entre si, pois modificariam as condições de troca de calor. Massas maiores, embora proporcionem maior sinal de saída, aumentam o gradiente de temperatura (“inércia térmica”) e diminuem a troca de calor (razão superfície/volume). Com isso, o sinal se alarga e pode deslocar-se para temperaturas mais altas no aquecimento, ou baixas no resfriamento. A forma das amostras também influencia na taxa de transferência de calor, e precisa ser constante para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Taxas de aquecimento mais altas produzem maiores áreas sob as curvas, pois maior quantidade de calor é transmitido por unidade de tempo, entretanto a temperatura indicada para a amostra, junto ao termopar, pode ser bastante diferente da temperatura no interior da amostra.

O resultado obtido da análise é normalmente expresso em um gráfico de fluxo de calor versus temperatura ou tempo.

DSC é muito empregada na determinação de processos de fusão, cristalização e transição vítrea, entre outras aplicações com polímeros.

A partir da área da curva até a linha de base, é possível calcular a entalpia de fusão ou cristalização de um polímero semicristalino. A razão entre a entalpias por unidade de massa da amostra e do material 100 % cristalino fornece o grau de cristalinidade por DSC [181, 204, 205]. O valor obtido para o grau de cristalinidade por DSC pode diferir daquele determinado por difração de raios X, conforme comentário no item seguinte.

A determinação precisa das temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea por DSC ou qualquer outra técnica é muito difícil, por causa da interferência do efeito da taxa de aquecimento ou resfriamento [146, 208]. O emprego de taxas baixas de aquecimento pode causar recozimento dos cristais, provocando seu aperfeiçoamento e espessamento, e deslocando a temperatura de fusão até um valor mais alto do que seria o real. Por outro lado, taxas muito altas de aquecimento podem superaquecer a amostra e causar acentuados gradientes térmicos no seu interior. Como os vários métodos existentes empregam critérios diversos para a determinação da fusão, os valores encontrados ainda podem diferir de alguns graus, mesmo em iguais taxas de aquecimento.

A largura do pico de DSC para um processo de primeira ordem é inversamente

proporcional a sua constante cinética k e, portanto, proporcional ao tempo de relaxação do processo [78, 79, 208]. Se for possível realizar o processo a diferentes temperaturas, por exemplo, variando a escala de tempo [209], conforme a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad 2.3.24$$

(onde A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta), é possível calcular a energia de ativação a partir da inclinação da reta obtida quando se plota $-\ln(\Gamma/\phi)$ versus T^{-1} , onde Γ é a semilargura do pico na semi-altura; ϕ é a taxa de aquecimento ou resfriamento; e T é a temperatura absoluta. Observa-se que Γ/ϕ tem dimensão de tempo.

A técnica de DSC é pouco sensível a transições moleculares como a transição vítrea (observada como uma mudança de linha de base), que envolvam pequenas quantidades de calor. Para essas transições, a técnica de análise dinâmico-mecânica é bastante mais sensível. Por outro lado, amostras amorfas disponíveis em quantidades muito reduzidas (poucos miligramas) podem ser mais facilmente analisadas por DSC. Os valores obtidos pelas duas técnicas não coincidem necessariamente, conforme discussão no item 2.3.12.

2.3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO LARGO (WAXS)

A técnica de WAXS (“wide angle X-ray scattering”) consiste na interpretação do espalhamento de raios X por agrupamentos ordenados de átomos em uma rede cristalina, em ângulos 2θ superiores a 2° , previstos pela lei de Bragg [84, 97, 181, 182]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad 2.3.25$$

onde n é um número inteiro que define a ordem da difração; λ é o comprimento de onda dos raios X; d é o espaçamento entre os planos paralelos considerados; e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Os raios X são produzidos da colisão de elétrons acelerados com 3 a 100 kV de tensão contra um ânodo, geralmente de cobre. As radiações características empregadas

são $\text{CuK}\alpha 1$ (1,54056 Å) e $\text{CuK}\alpha 2$ (1,54439 Å). A amostra ou o detector podem girar, medindo-se a intensidade dos raios X em função do ângulo de espalhamento. Uma taxa de varredura usual do goniômetro ou difratômetro é de $6^\circ / \text{min}$.

Os cristais são classificados, com base em seus elementos de simetria e operações de simetria, em 32 classes ou 230 grupos espaciais. 7 sistemas cristalinos são distinguidos de acordo com o grau de simetria (em ordem decrescente): cúbico, hexagonal, romboédrico ou trigonal, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico. As constantes da célula, que se repete no espaço para formar o cristal, são definidas por 3 eixos (a, b, c) e 3 ângulos (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3).

Para uma placa ou filme de polímero cristalino de cadeias relaxadas (não orientadas), onde as cristalitas estejam aleatoriamente orientadas, os raios espalhados resultam em um padrão similar ao de um pó cristalino, consistindo de uma série de anéis concêntricos [210].

Enquanto as regiões cristalinas espalham raios X em ângulos bem determinados, formando picos no difratograma, as regiões amorfas espalham em todas as direções, formando um halo sobreposto aos picos. O ponto de máximo espalhamento desse halo permite calcular um valor médio de separação entre as cadeias.

O grau de cristalinidade por raios X é calculado da razão entre as áreas dos picos cristalinos até a curva do halo amorfo e a área total do difratograma [164, 210, 211]. Comparativamente com DSC, a difração de raios X pode fornecer um valor para o grau de cristalinidade que independe de efeitos de aquecimento ou resfriamento, comentados no item 2.3.8. Além disso, o valor obtido por raios X não depende do tamanho dos cristais como ocorre no caso de DSC. Todavia a análise por DSC requer quantidades muito menores de amostras, e permite o seu prévio condicionamento térmico durante a análise.

No caso dos cristais de polipropileno, os picos de difração de maior interesse estão compreendidos entre $2\theta = 10$ a 30° ($d = 3 - 9 \text{ \AA}$), contudo, próximo a 36° , estão os picos diferenciadores das sub-formas cristalinas alfa 1 e alfa 2 [46]. Picos de difração característicos das formas cristalinas alfa, beta e gama do PP estão, respectivamente, em $18,5^\circ$ (plano 130); $15,9^\circ$ (plano 100); e $20,0^\circ$ (planos 130 e -140) [43, 59, 60, 63]. Cristais alfa de PE mostram picos em 21° (plano 110) e $23-24^\circ$ (plano 200), que dificultam a quantificação da forma gama do PP [52-54, 163, 166, 212] quando ambas as

formas cristalinas estão presentes.

A forma esmética mostra 2 picos largos arredondados a $2\theta \approx 15$ e 22° [65-69].

A técnica de raios X de ângulo rasante (SAXS - “small angle X-ray scattering”) é útil na determinação de grandes distâncias interplanares, correspondendo a ângulos de difração 2θ inferiores a 2° . Permite determinar o “long period L_P ”, que é a distância entre sucessivas camadas cristalinas - lamelas ou cristalitas [41, 84, 181, 182].

2.3.10 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (POM)

Na microscopia óptica de luz polarizada (“polarized light optical microscopy” ou POM), é obtida informação sobre a morfologia da amostra, por transmissão (ou reflexão) da luz no material [181, 182]. A luz proveniente de uma fonte passa por um condensador e atravessa 2 sistemas de lentes, denominados de objetiva e ocular, cujo produto das respectivas magnificações fornece a magnificação total. As imagens podem ser ampliadas até 1000 - 1500 x. O limite de resolução situa-se próximo a $1\ \mu\text{m}$. O acoplamento de uma câmara fotográfica permite o registro da imagem observada. O emprego de luz polarizada, através de polarizadores cruzados a 90° , permite detectar regiões birrefringentes, como cristais (lamelas de polímeros) ou esferulitas (agregados de lamelas), ou ainda regiões de cadeias orientadas na fase amorfa [147, 213-215]. O emprego de um estágio de aquecimento/resfriamento de velocidade programada permite análises entre -190°C e 300°C ou até além desses limites, possibilitando o acompanhamento dos processos de fusão e cristalização de polímeros. Para análises com luz transmitida, a amostra deve apresentar-se como filme, tipicamente, de 10 - 20 μm de espessura. Para o trabalho com luz polarizada, empregam-se 2 filtros de polarização, o polarizador (localizado entre a fonte de luz e o condensador) e o analisador (localizado entre a objetiva e a ocular) Pode, ainda, ser intercalado um acessório chamado de compensador, que provoca um retardo entre os 2 raios polarizados ortogonalmente [216-218].

Regiões isotrópicas da amostra, como as regiões amorfas, aparecem pretas, ou púrpura - caso seja empregado o compensador de lambda (retardo de um comprimento de onda padrão, ou $0,551\ \mu\text{m}$). Esferulitas podem mostrar o padrão conhecido como “cruz de Malta”, quando observadas sob polarizadores cruzados. Esse típico padrão

resulta da estrutura formada por lamelas radiais e tangenciais (estas presentes como ramificações das primeiras) constituídas por macromoléculas dobradas de maneira ortogonal ao plano das lamelas, e que impede a luz polarizada a 0 e 90° de atravessar os polarizadores, pois a luz propagando-se nessas direções não é desviada. Esferulitas formadas por cristais (ou lamelas) na forma beta são facilmente reconhecíveis por sua maior luminosidade e pelo seu padrão de cores, quando empregado um compensador [2, 51, 61, 85, 88, 162, 219]. A birrefringência Δn de um material é obtida da diferença entre o índice de refração ordinário (n_o) e o extraordinário (n_E), que, no caso de esferulitas são, respectivamente, o da direção radial (n_r) e o da direção tangencial (n_t):

$$\Delta n = n_o - n_E = n_r - n_t \quad 2.3.26$$

No PP isotático, a direção da cadeia, ou da hélice, corresponde à máxima polarizabilidade, possuindo o maior índice de refração.

2.3.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

É a varredura de elétrons secundários sobre uma camada condutora. A técnica é adequada ao exame da morfologia (relevo) de superfícies, como as superfícies de fratura de polímeros [61]. Nesta técnica, os elétrons emitidos por um cátodo aquecido são alinhados, ou focados, por lentes eletromagnéticas, sob alto vácuo, atingindo a superfície da amostra em uma região bem limitada. Detectores de elétrons secundários, além de outros possíveis sinais, como elétrons retroespalhados e Auger, levam o sinal emitido pela superfície para ser amplificado. Fazendo-se o feixe de elétrons primários percorrer a superfície da amostra em sincronia com o feixe de um tubo de raios catódicos (terminal de vídeo), gera-se então uma imagem virtual onde os pontos da tela são tanto mais brilhantes quanto maior for o sinal emitido nos pontos correspondentes da amostra [184, 185]. A magnificação é dada pela razão entre a altura ou largura da tela de vídeo (ou da fotomicrografia) e a altura ou largura da superfície varrida da amostra. Seu valor costuma situar-se entre 10 e 10⁵. Valores de 500 - 5000 x são muito empregados para polímeros. A técnica proporciona grande profundidade de foco e uma resolução da ordem de 3 nm (30 Å).

A superfície polimérica a ser analisada deve ser obtida por fratura a temperatura

inferior à temperatura de transição vítrea do material, para evitar-se que deformações plásticas modifiquem a morfologia a ser observada. Procura-se, então, fraturar as amostras de maneira rápida e a baixas temperaturas (fratura criogênica). No caso de blendas poliméricas, para a obtenção de um relevo que possa ser visualizado por SEM, pode ser necessária a remoção da fase dispersa, através da extração com solventes ou de ataque químico [219]. Polímeros isolantes elétricos, como PP, devem sofrer revestimento de sua superfície com uma camada muito delgada de um material condutor (por exemplo, ouro ou grafita), para evitar o acúmulo de cargas elétricas, que passam a repelir o feixe eletrônico, impossibilitando a visualização da imagem da superfície [181, 182].

2.3.12 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

O ensaio de DMA (“dynamic-mechanical analysis”) consiste na determinação do comportamento dinâmico-mecânico de um material, isto é, do comportamento de tensão - deformação de um material sujeito a tensões ou deformações cíclicas, em um intervalo de frequências e/ou temperaturas [35, 77, 81, 141, 182, 200, 220-222]. Em geral, os resultados são apresentados como um “espectrograma dinâmico-mecânico” dos componentes elástico e viscoso de um módulo, bem como do ângulo de defasagem entre eles em função de temperatura ou de frequência. Seja uma amostra submetida a uma tensão periódica senoidal σ no tempo t com uma frequência angular ω :

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } \omega t \quad 2.3.27$$

onde σ_0 é a tensão máxima. Então, na região de viscoelasticidade linear, obtida para pequenas deformações, a deformação γ exibirá a mesma frequência que a oscilação de tensão aplicada, mas com um deslocamento de fase angular δ :

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t - \delta) \quad 2.3.28$$

onde γ_0 é a deformação máxima. A tangente do ângulo delta é chamada de fator de perda e é igual à razão entre os valores dos componentes viscoso E'' e elástico E' dos módulos

de flexão (ou tração, ou ainda cisalhamento):

$$\tan \delta = E'' / E' \quad 2.3.29$$

Neste ensaio, um corpo de prova, preferivelmente na forma de uma barra retangular, é fixado através de garras nas extremidades dos dois braços do aparelho, e posto a vibrar, descrevendo um movimento de flexão nas frequências e temperaturas escolhidas (figura 2.3.5) [222, 223].

A amplitude da oscilação é controlada por intermédio de um transformador diferencial variável linear ("LVDT"), que também fornece dados de frequência. A tensão elétrica aplicada ao motor para manter a oscilação com a amplitude desejada é convertida em tensão mecânica após a calibração do aparelho. A técnica permite a fácil determinação do módulo de flexão dos materiais, que é obtido da razão entre a tensão e a deformação de flexão. O módulo é uma medida da rigidez do material, isto é, da sua resistência à deformação. A rigidez está relacionada à flexibilidade das cadeias nas regiões amorfas e ao grau de cristalinidade, também sendo influenciada pela coesão entre as fases cristalina e amorfa (por exemplo, pela concentração de "tie molecules" [131]).

A técnica de DMA é especialmente adequada aos materiais viscoelásticos, pois pode avaliar seu caráter parcialmente viscoso e parcialmente elástico. Os picos encontrados no termograma de módulo de perda (componente viscoso) versus temperatura correspondem a aumentos na capacidade de amortecimento mecânico provocados por transições relacionadas a movimentos de grupos de átomos da cadeia principal ou de grupos laterais [35, 171, 203, 224]. O método é muito sensível a essas transições, entre as quais se inclui a transição vítrea. Comparativamente com DSC, os valores obtidos por DMA, na frequência de 1 Hz, para temperaturas de transição vítrea são superiores em 5 - 15 °C. A diferença ocorre porque a técnica de DSC pode ser considerada como "estática" mecanicamente (não provoca movimentos nas amostras, além da sua própria dilatação térmica), enquanto que DMA é um análise cíclica (submete a amostra a movimentos oscilatórios) na qual o sinal detectado é sensível aos tempos de relaxação proporcionados para os segmentos das moléculas, normalmente curtos. Em geral, uma redução de 10 vezes na escala de tempo do experimento (por exemplo, mudança da frequência de 1 para 0,1 Hz) eleva a temperatura de transição vítrea aparente de 6 a 7 °C [141].

As deformações aplicadas são pequenas, para assegurar sua permanência dentro dos limites de viscoelasticidade linear, onde têm validade as relações reológicas aplicadas.

2.3.13 RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE PÊNDBULO DE IZOD

No teste de Izod, um pêndulo acelerado pela gravidade bate em um corpo de prova, na forma de uma barra retangular, montado verticalmente, e preso por sua extremidade inferior, conforme norma ASTM D256 (figura 2.3.6) [77, 142, 224]. O valor da resistência ao impacto corresponde à perda de energia do pêndulo com o choque contra o corpo de prova, obtida pela altura a que o pêndulo consegue elevar-se após o impacto.

O corpo de prova pode ser entalhado ou não. O entalhe normalmente tem a forma de “V”, com dimensões padronizadas. A sua função é estabelecer um ponto fraco padronizado para o início da fratura, aumentando a reprodutibilidade do teste. A qualidade da preparação do entalhe é muito importante na obtenção de resultados comparáveis: A sua geometria define o perfil de concentrações de tensões no corpo de prova e, portanto, exerce influência considerável no resultado obtido [77, 132, 141, 225-227]. A velocidade do pêndulo no momento do impacto é de $3,5 \text{ m/s} \pm 10 \%$. Nos modernos ensaios instrumentados, a energia de fratura pode ser calculada da área do gráfico de tensão versus deformação, obtido com auxílio de transdutores de força ou de extensímetros instalados no pêndulo (por exemplo, “strain gages”). O pêndulo precisa ter uma massa mínima para evitar variações significativas de velocidade durante o impacto. Com freqüência, os resultados são expressos pela energia de fratura por unidade de espessura do corpo de prova, isto é, pela largura do entalhe, transmitindo a falsa impressão que os valores não dependem da largura ou da espessura [84, 175, 177, 226, 227]. Na realidade, os resultados dependem daquelas dimensões e ainda da geometria do entalhe, pois esses fatores proporcionam um perfil de concentração de tensões característico que influencia no resultado da resistência ao impacto. Mas, como a aplicação dos conceitos de mecânica da fratura no teste ainda requer bastante tempo, o teste de Izod ainda é o mais largamente empregado, tendo utilidade na comparação entre os materiais. Os resultados não podem, contudo, ser aproveitados em projetos de peças, que são, normalmente, mais delgadas e não contêm entalhes, para evitar concentrações

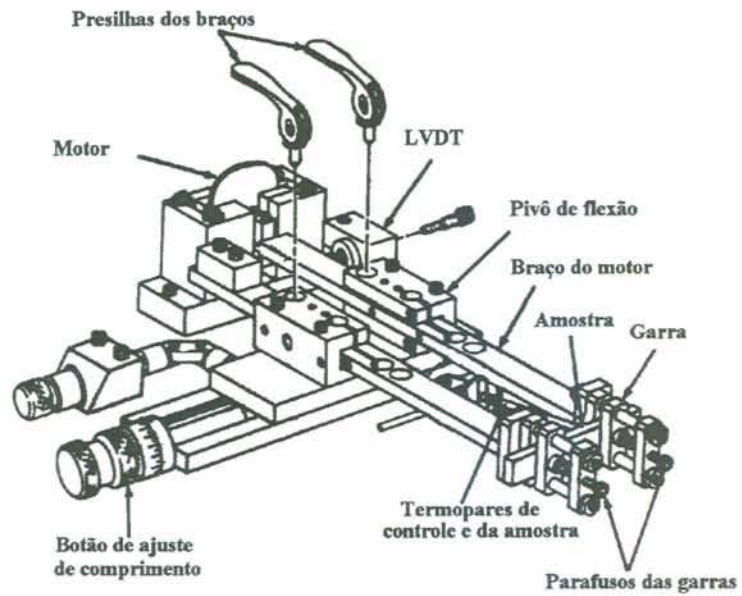


Figura 2.3.5 - Esquema de um analisador dinâmico-mecânico (TA Instruments) [223]

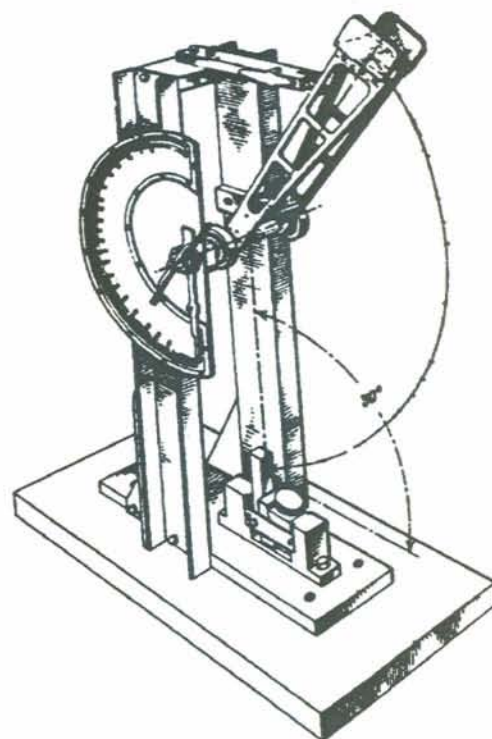


Figura 2.3.6 - Máquina para ensaio de impacto de pêndulo de Izod

de tensões, que tornam o material mais frágil. Quando se mede apenas a energia total perdida pelo pêndulo na fratura, é preciso ter presente que o valor é a soma das energias necessárias para iniciar e propagar a fratura, arremessar a metade livre do corpo de prova fraturado, dobrar o corpo de prova, e das perdas mecânicas com o equipamento e atrito com o ar. A reprodutibilidade do teste situa-se ao redor dos 16 % para polímeros [142, 224].

A resistência ao impacto de polímeros é fortemente dependente da temperatura. A partir de aproximadamente 60 °C acima da sua temperatura de transição vítrea, os resultados costumam ser mais altos [77, 175, 227]. A resistência ao impacto de polímeros também é função do tempo do teste. Tempos mais longos permitem maior relaxamento das cadeias, aumentando a capacidade de absorção de energia e a resistência ao impacto [131, 136, 175]. Transições secundárias de cadeia podem absorver considerável energia mecânica, aumentando a resistência ao impacto do polímero. Não é o caso do PP, mas do policarbonato do bisfenol A, por exemplo [35, 81].

A orientação das cadeias também influencia a resistência ao impacto, a qual é maior na direção ortogonal à orientação.

Partículas de borracha originam um mecanismo de absorção de energia pela deformação elástica das mesmas, além de espalharem as tensões recebidas em várias direções [77, 132, 136, 167, 176, 227]. Como a morfologia dos polímeros é função do tempo, podendo haver, por exemplo, relaxação de cadeias das regiões amorfas, bem como aperfeiçoamento e espessamento de cristais das regiões cristalinas, é necessário estabelecer um período de condicionamento sob condições de temperatura (e também, normalmente, umidade) controladas, e realizar os testes com todas as amostras em uma mesma ocasião.

2.3.14 ANÁLISE DE “HAZE”

“Haze” é a razão percentual da intensidade da luz espalhada para a frente pela amostra e a intensidade da luz transmitida total, isto é [39, 40, 81, 84]:

$$\text{Haze} = \text{Transmitância difusa} / \text{Transmitância total} * 100 \% \quad 2.3.30$$

Para fins práticos, os aparelhos consideram apenas a luz que se desvia mais do

que $2,5^\circ$ da direção do raio incidente.

Traduções de “haze” poderiam ser “nebulosidade” ou “aspecto leitoso”. Opacidade é uma tradução inadequada, pois se refere ao espalhamento de luz total (para a frente e para trás) ao atravessar uma amostra, sendo o contrário de translucidez [81].

O efeito da “haze” é conferir aparência nublada ou leitosa à amostra, provocando redução no contraste entre partes claras e escuras de um objeto.

É causada pelo espalhamento de luz por heterogeneidades superficiais e, no interior da amostra, por fases de diferentes índices de refração, como partículas de diferente composição química e cristais.

Nesta técnica, a luz que incide sobre a amostra é proveniente de uma lâmpada de filamento que atravessa um condensador e um filtro de correção espectral. Após a reflexão sobre a amostra, a luz passa por um sistema de lentes até chegar ao detector (célula fotomultiplicadora) [228].

A luz espalhada em ângulos pequenos ($< 2,5^\circ$) não modifica “haze”, mas causa perda de claridade (“clarity”), que é a habilidade de um material transparente de transmitir a imagem de um objeto nitidamente (o que ocorre para ângulos de espalhamento $< 0,1^\circ$).

2.3.15 ANÁLISE DE BRILHO

Brilho é a refletância de uma superfície, responsável por sua aparência lustrosa [39, 81, 84, 98]. Essa refletância costuma ser máxima nas proximidades da direção especular, isto é, a direção na qual um espelho refletiria a luz. E é precisamente nessa direção em que se coloca o fotodetector, sendo os ângulos de incidência e reflexão normalmente de 45° . O brilho é avaliado pela razão entre a intensidade da luz espalhada na direção da reflexão especular e a intensidade da luz incidente. Nessa técnica, a luz proveniente de uma lâmpada de filamento passa pelo condensador, incide sobre a amostra, passa por um filtro de correção espectral e atinge o fotodetector [229]. O brilho é proporcional à regularidade superficial. Partículas segregadas na superfície ou logo abaixo da superfície provocam elevações que espalham a luz refletida e reduzem o brilho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGIA

A metodologia empregada foi a seguinte:

a) Síntese de um homopolímero de PP e de copolímeros de propileno-etileno, com semelhantes massas moleculares e distribuições de massas moleculares, e com teores de etileno variáveis. Esta etapa foi realizada nos laboratórios de polimerização da OPP Petroquímica, no Pólo Petroquímico de Triunfo - RS.

b) Caracterização das amostras sintetizadas na sua forma original obtida da polimerização, observando-se a influência do teor de etileno, sem considerar como estava distribuído. Para esta etapa, foram empregados os recursos de laboratórios da OPP, para análises de estrutura molecular, morfologia e propriedades, e da Faculdade de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade do Chile, para a realização das análises de difração de raios X. Também foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho no Laboratório Central do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná.

c) Extração com solventes e caracterização das frações cristalizáveis, estudando-se a influência do teor de etileno efetivamente ligado a blocos suficientemente longos de PP, de modo a não destruírem a cristalinidade. Foram utilizados os recursos materiais da OPP nas análises de estrutura molecular, morfologia e propriedades. Também foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho no Laboratório Central do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná.

d) Extração com solventes e caracterização das frações não cristalizáveis, com ênfase ao estudo estrutural da borracha de etileno-propileno. Foram utilizados recursos da OPP, para as análises de estrutura molecular, morfologia e propriedades, bem como do Instituto de Química da UFRGS, para a realização de análises por ressonância magnética nuclear.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A síntese do homopolímero de polipropileno e dos copolímeros de propileno-

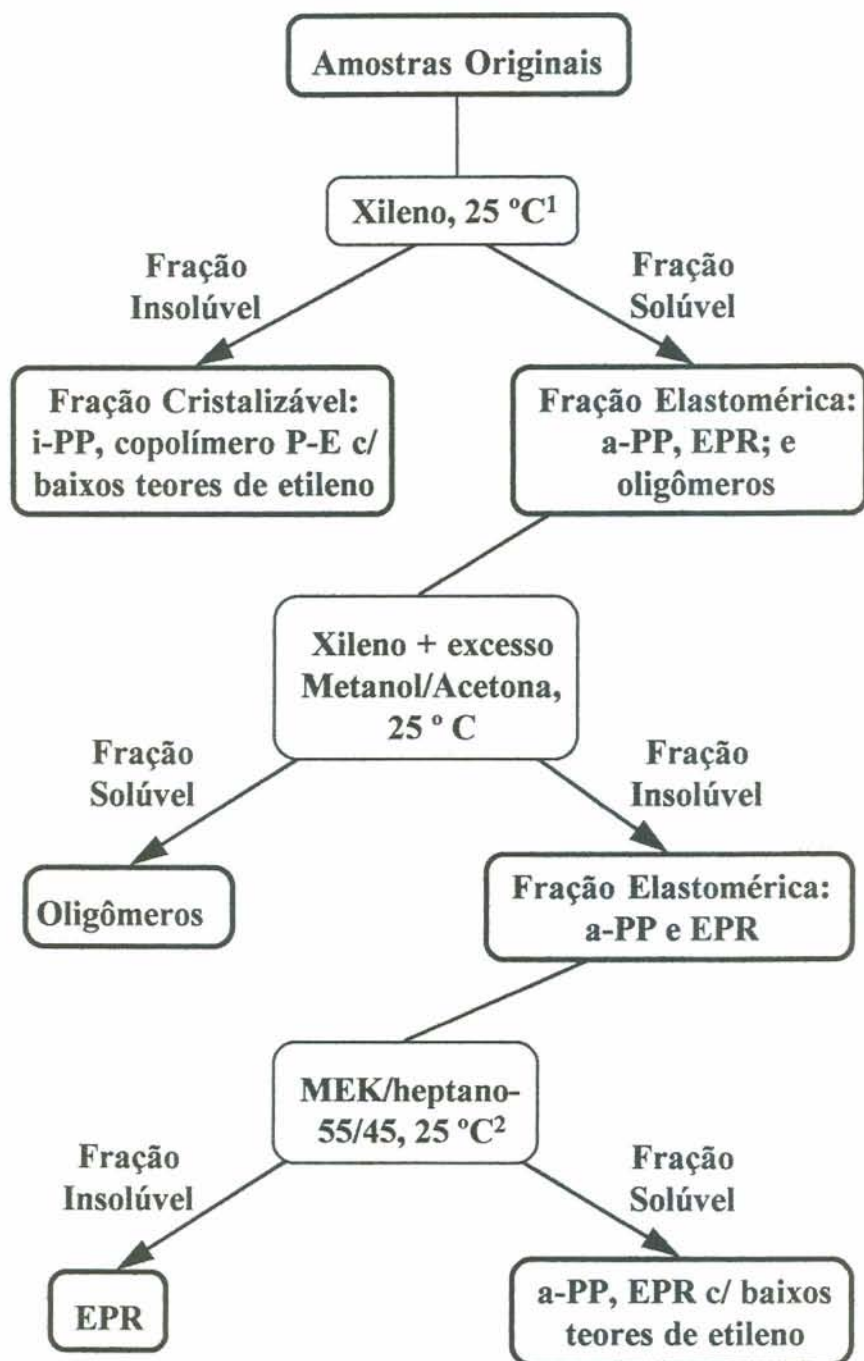
etileno com diferentes teores de etileno foi realizada com catalisadores de Ziegler-Natta de alta atividade à base de TiCl_4 suportado em MgCl_2 . Foram empregados reatores de aço inoxidável de 4 L, com o propileno sendo adicionado no estado líquido, juntamente com etileno (exceto na polimerização do homopolímero) no estado gasoso. As condições de reação foram de 70 °C e 30 bar (3 MPa) por 2h. As polimerizações foram repetidas, variando-se a concentração de hidrogênio dos reatores, até que o índice de fluidez do material se encontrasse no intervalo entre 1,0 e 2,0 g/10 min. Os teores de etileno incorporado nos copolímeros, analisados por espectroscopia no infravermelho, variaram de 2,4 a 7,9 mol %, ou 1,6 a 5,4 % em peso. De cada amostra foi obtida uma quantidade total de aproximadamente 700 g. Os polímeros sintetizados não sofreram qualquer tipo de purificação posterior à sua polimerização.

A aditivação das amostras foi realizada com auxílio de um misturador de pás Mecanoplast, a uma velocidade de 1000 rpm durante 3 minutos. Os polímeros foram aditivados com Irganox 1076 - 300 ppm, Irganox 1010 - 500 ppm, Irgafós PEPQ - 600 ppm (todos antioxidantes da Ciba-Geigy), e estearato de cálcio - 500 ppm (antiácido da Ceralit). Os dois aditivos Irganox são quimicamente fenóis estericamente impedidos, classificados como antioxidantes primários, isto é, capturadores de radicais livres. O aditivo Irgafós é quimicamente um fosfonito, classificado como antioxidante secundário, isto é, promotor da decomposição de hidroperóxidos.

As amostras foram homogeneizadas através de injeção de corpos de prova na forma de gravatas, de barras e de placas na injetora Battenfeld FB 1450/230, trabalhando sempre nas mesmas condições, com o perfil de temperaturas de 210/260/270 °C (3 zonas) e 210 °C (bico), com molde a 40 °C, e a 60 rpm de rotação da rosca. As dimensões das barras e das regiões centrais das gravatas eram de aproximadamente 12,6 mm de largura x 3,3 mm de espessura. As placas apresentavam 127 mm de largura e 2,3 mm de espessura.

3.3 FRACIONAMENTO PELA TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

Na figura 3.3.1, é mostrado um esquema das técnicas de fracionamento empregada. A descrição detalhada é apresentada no anexo I. As técnicas foram



1) Após prévio aquecimento até 135°C

2) Após prévio aquecimento até 95 °C

Figura 3.3.1 - Esquema da técnica de fracionamento empregada

desenvolvidas a partir de métodos empregados nos Centros de Pesquisa da Montell, em Ferrara - Itália.

As amostras originais foram dissolvidas em xileno p. A. (Reagen) com faixa de ebulição de 137 - 144 °C. A dissolução ocorreu a 135 °C, seguida por resfriamento controlado até 25 °C. As frações insolúveis foram então separadas através de filtração, secas, pesadas e posteriormente analisadas. As frações solúveis em xileno foram fracionadas com metanol (qualidade p.A., $T_{eb} = 64,6 \pm 0,1$ °C, Quimex) e acetona (qualidade p.A., pureza $\geq 99,5\%$, Synth), para separação dos oligômeros, sendo as frações insolúveis obtidas filtradas, secas, pesadas e posteriormente analisadas. Por fim, as frações insolúveis anteriores foram fracionadas com MEK (qualidade p.A., pureza $\geq 99,5\%$, Merck) / heptano (qualidade p.A., $T_{eb} = 95 - 99$ °C, Reagen) - 55/45, a 25 °C, após prévia dissolução em heptano a 95 ± 5 °C. As frações insolúveis obtidas com cadeias enriquecidas em etileno foram filtradas, secas, pesadas e posteriormente analisadas. As frações solúveis foram recuperadas por evaporação dos solventes e pesadas.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As amostras originais e suas frações insolúveis em xileno foram prensadas entre folhas de alumínio com 140 μm de espessura, para a confecção de filmes de 200 - 500 μm de espessura. Para as concentrações mais baixas de etileno, empregaram-se as espessuras maiores, sobrepondo-se matrizes retangulares feitas de folhas de alumínio (com cavidade de aproximadamente 20 x 10 x 0,14 mm). As condições de prensagem foram: temperatura de $170 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ e carga de 5 a 7 tf (toneladas-força) exercida entre as placas da prensa por 30 segundos. As frações solúveis em xileno das amostras foram prensadas entre folhas de celofane com o emprego dos moldes retangulares de folha de alumínio acima referidos. As condições de prensagem foram: temperatura de 130 ± 5 °C, carga de 3 tf exercida durante 15 segundos.

Os filmes preparados das maneiras acima referidas foram analisados em um espectrômetro FTIR Nicolet 710, com resolução 2 cm^{-1} em atmosfera de nitrogênio. Posteriormente, foram obtidos adicionalmente espectrogramas de alta resolução ($0,05 \text{ cm}^{-1}$) das amostras originais e de suas frações insolúveis, em um espectrômetro FTIR

Bomem, modelo DA8, com detector de MCT resfriado com nitrogênio líquido. As análises foram realizadas sob pressão inferior a 0,5 bar. Os teores totais de etileno foram obtidos pela medida da área dos picos de absorção do etileno a 660 - 790 cm^{-1} , obtida após subtração do espectro do polipropileno isotático. O teor percentual de etileno em massa - w_E (%) - foi obtido de:

$$w_E (\%) = (A_E / A_t \pm B) / M \quad 3.4.1$$

onde A_E é a área das bandas de etileno; A_t é a área das bandas proporcionais à espessura, a 4.323 cm^{-1} (3.950 a 4.482 cm^{-1}); B e M são, respectivamente, os coeficientes linear e angular da curva de calibração ($M = 0,00862$ $B = 0,00115$). A curva de calibração empregada foi obtida por técnicos da OPP Petroquímica a partir de copolímeros padrões com teores de etileno determinados por RMN - ^{13}C na Montell/Ferrara. O coeficiente de correlação para a reta foi de 0,99993. A incerteza dos resultados é da ordem de 10%, obtida pela comparação com resultados de RMN - ^{13}C .

As frações de unidades isoladas de etileno foram obtidas da banda a 733 cm^{-1} , após subtração do espectro de n-hexadecano (banda a 722 cm^{-1} , de unidades de etileno em blocos). As frações de unidades etilênicas isoladas - w_{PEP} (%) - foram obtidas de:

$$w_{PEP} (\%) = [(A_{PEP} / A_t) / w_E (\%)] * F \quad 3.4.2$$

onde A_{PEP} é a área da banda de absorbância das unidades etilênicas isoladas, a 733 cm^{-1} ; A_t é a absorbância das bandas proporcionais à espessura, a 4.323 cm^{-1} ; w_E é o teor percentual de etileno em massa; e F é o fator de calibração obtido por RMN - ^{13}C ($F = 11.530$). A reprodutibilidade na avaliação é da ordem de 5 %.

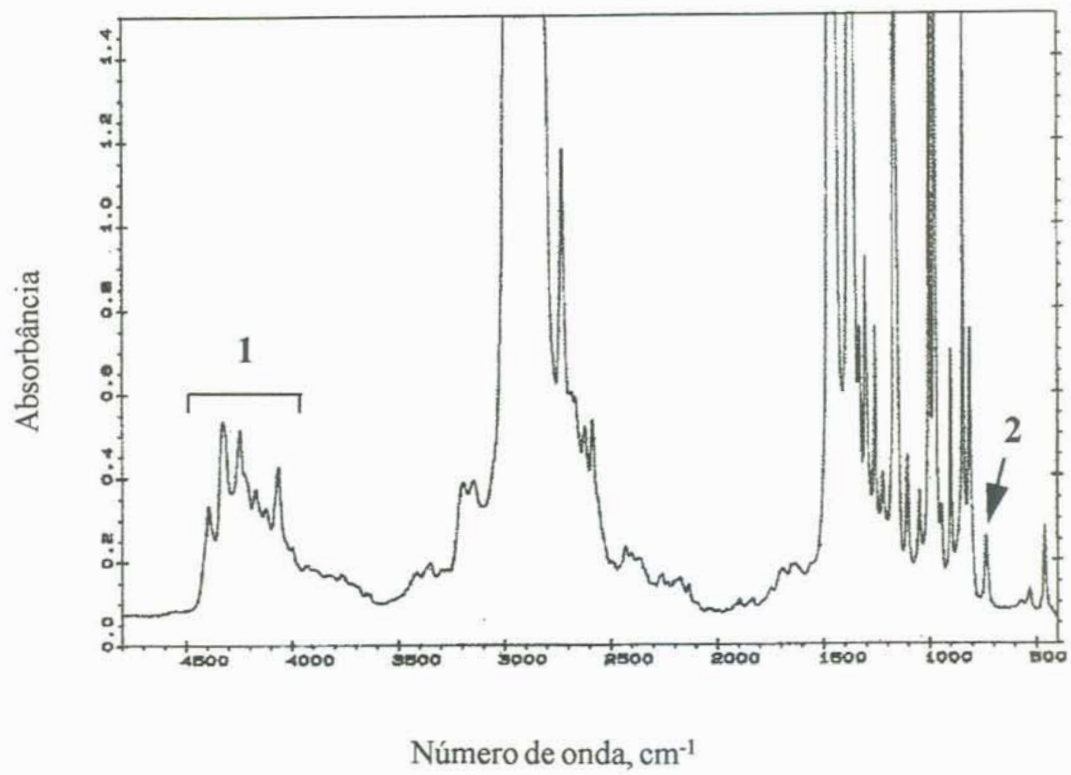
A seguir, são apresentados, como exemplo elucidativo, os cálculos realizados a partir do espectrograma da amostra número 6. Esse espectrograma está registrado como absorbância em função do número de onda na figura 3.4.1.

1. Fração de etileno no copolímero:

Área das bandas de etileno (660 - 790 cm^{-1}) $A_E = 2,949$

Área das bandas da espessura (3.950 - 4.482 cm^{-1}) $A_t = 80,94$

Constantes da curva de calibração: $M = 0,00862$ e $B = 0,00115$



**Figura 3.4.1 - Espectrograma de infravermelho da amostra original 6.
1) “Bandas da espessura” ; 2) Bandas de absorção de etileno.**

Fração percentual de etileno em massa w_E (%):

$$w_E (\%) = [(2,837 / 80,94) + 0,00115] / 0,00862 = 4,2 \%$$

2. *Fração de etileno isolado no copolímero:*

Área da banda de absorvância das unidades etilênicas isoladas $A_{PEP} = 2,123$

Área das bandas da espessura $A_t = 80,94$

Fração mássica percentual de etileno $w_E = 4,2 \%$

Fator de calibração $F = 11.530$

Fração percentual de unidades etilênicas isoladas w_{PEP} (%):

$$w_{PEP} (\%) = [(2,123 / 80,94) / 4,2] * 11.530 = 72 \%$$

3.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Foram analisadas apenas amostras não cristalizáveis, solúveis em xileno a 25 °C, já retiradas as frações de oligômeros com acetona/metanol. Além disso, as amostras analisadas foram as frações insolúveis em metil-etil-cetona/heptano - 55/45, correspondendo à borracha EPR enriquecida em etileno.

Para a realização das análises, foram escolhidas as frações das amostras 3, 5 e 7, que foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) à temperatura ambiente.

O equipamento empregado foi um espectrômetro Varian XL - 200 (do Instituto de Química da UFRGS). Condições típicas de análise foram: frequência = 50,309 MHz; temperatura: ambiente; largura espectral = 10.000,0 Hz; tempo de aquisição = 1,815 s; largura de pulso = 45,0 °; número de repetições = 20.000; técnica de desacoplamento de próton: low power 3 dB; Wattz-16 modulated; decoupler mode NNY; aquisição com precisão dupla; processamento de dados: line broadening = 1,0 Hz; ft size = 32 K.

O método de interpretação dos espectrogramas foi o de Knox [34] já mencionado, correlacionando as intensidades dos picos de átomos de carbono primários e secundários com a concentração de tríades presentes nas cadeias. Foram aplicadas as relações de Randall [195] para número médio de unidades monoméricas em seqüência. Os dados encontrados da interpretação dos teores das tríades estão sujeitos a uma incerteza da ordem de 10%.

3.6 DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE FLUIDEZ

Os índices de fluidez das amostras originais foram determinados em um plastômetro Tinius Olsen modelo MP 987, conforme norma ASTM D1238, nas condições L referida na norma, isto é, a uma temperatura de $230 \pm 0,2$ °C e com uma massa de 2,16 kg $\pm 0,5$ % [196].

As esferas das amostras foram introduzidas no orifício superior do aparelho, aguardando-se 10 minutos para equilíbrio térmico, antes da aplicação da pressão correspondente à massa de 2,16 kg. O tempo de passagem de 1,333g do polímero fundido pela matriz (correspondente ao percurso de 1,000 polegada do pistão) foi cronometrado automaticamente pelo aparelho. A massa de material que passaria em 10 minutos, que é o índice de fluidez, foi calculada por simples regra de três.

3.7 VISCOSIMETRIA

Análises viscosimétricas foram direcionadas para a determinação do número limite de viscosidade das soluções das amostras originais e das suas frações insolúveis em xileno a 25 °C. Foram utilizados viscosímetros de vidro de Ubelohde modificados, tipo Sofica, da empresa Cinevisco, calibrados com água destilada. Tais viscosímetros foram equipados com camisa para aquecimento com óleo de silicone (M-20 da Dow Corning) de um banho termostático.

O tempo de escoamento do solvente e das soluções foi medido automaticamente com um detector fotoelétrico com uma fibra óptica e um cronômetro. Os tempos de escoamento foram registrados pelo aparelho. A temperatura de medida foi de 135 °C e o solvente empregado foi decalina pA (Grupo Química; aditivada com 0,1 g/L de BHT e filtrada em membrana de Teflon Millipore com tamanho de poro de 0,5 μ m).

As amostras foram dissolvidas em concentrações de aproximadamente 0,1 % massa/volume e filtradas no próprio viscosímetro.

As leituras dos tempos de escoamento do solvente e das soluções foram repetidas até obtenção de pelo menos 5 valores constantes ($\pm 0,1$ s). As análises foram feitas em duplicata. A viscosidade específica η_{sp} foi calculada através de:

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_1 - 1 = (t - K/t) / (t_1 - K/t_1) - 1 \quad 3.7.1$$

onde η = viscosidade da solução; η_1 = viscosidade do solvente; t = tempo de escoamento da solução; t_1 = tempo de escoamento do solvente; e K = constante do viscosímetro empregado, para correção de energia cinética e efeito de extremidades do capilar ($K = 72,355 \text{ s}^2$).

Obtida a viscosidade específica, o número de viscosidade limite $[\eta]$ foi calculado a partir da equação de Martin, normalmente utilizada para polipropileno, através de um processo iterativo, realizado em calculadora científica:

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C) / \exp(k_M[\eta]C) \quad 3.7.2$$

onde C = concentração; k_M = constante da equação de Martin para PP em decalina a 135°C ($k_M = 0,32$). O valor inicial de $[\eta]$ para a iteração foi $2,00 \text{ dg/L}$. A reprodutibilidade dos valores encontrados foi de 5%. O coeficiente de correlação da reta de η_{sp}/C versus C , necessária para a obtenção de k_M , foi de 0,997.

A média viscosimétrica M_v da massa molecular foi obtida a partir do número de viscosidade limite $[\eta]$, pela equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad 2.3.19$$

onde $K = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$ e $a = 0,74$ [199].

3.8 REOMETRIA ROTACIONAL

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada Rheometrics, modelo SR 200, com geometria de pratos planos paralelos, estes com 25 mm de diâmetro e espaçados de 1,000 mm entre si. As amostras foram previamente termoprensadas como discos com 25,0 mm de diâmetro e 3,0 mm de espessura, a $170 \pm 5^\circ\text{C}$ e com uma força de 7 tf aplicada sobre as mesmas. A temperatura aplicada foi de

200,0 ± 0,1 °C e o método de análise escolhido foi o de varredura dinâmica de frequências, de 0,03 até 79,5 Hz. A partir dos resultados de análise, o índice de polidispersão reológico PI foi calculado conforme o método de Zeichner e Patel [201]:

$$PI = 10^5 Pa / G_c \text{ (em Pa)} \quad 2.3.21$$

onde G_c é o módulo de cruzamento (“cross modulus”) dos gráficos de G' e G'' , que são, respectivamente, os componentes elástico e viscoso do módulo de cisalhamento, plotados em função da frequência.

3.9 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

As amostras originais foram dissolvidas em 1,2,4 - triclorobenzeno (TCB) a aproximadamente 0,1 % massa/volume. As análises foram realizadas em um cromatógrafo Waters modelo 150 C, com fase móvel de TCB aditivado com 0,05% de 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol (antioxidante BHT). Empregou-se um set de 3 colunas: GMH-XL-HT, mixed 13 μ , TSKGEL (Toso Haas). O volume de injeção empregado foi de 250 μ L e o detector foi um refratômetro diferencial. A curva de calibração universal empregada na OPP foi obtida com 19 padrões monodispersos de poliestireno e 3 padrões monodispersos de polietileno. As constantes de Mark-Houwink para polipropileno analisado em TCB a 140 °C são: $K = 4,1 \cdot 10^{-4}$ dL/g e $a = 0,647$ (valores empregados por pesquisadores da Quantum Chemical - Estados Unidos da América).

O número típico de fatias em que foram divididos os gráficos de concentração versus tempo de eluição, para os cálculos das médias das massas moleculares, foi de 150, cada uma com largura de 5 segundos.

3.10 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Para as análises de DSC, foi empregado um calorímetro diferencial modelo DSC 2910, da TA Instruments (atualmente Waters), com a unidade de controle TA 2100. As

análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio de $70 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. As amostras originais, bem como suas frações insolúveis e solúveis em xileno, foram previamente prensadas entre folhas de alumínio ou de celofane (com este último, no caso das frações solúveis) na forma de filmes com aproximadamente $200 \mu\text{m}$ de espessura, da maneira descrita para os filmes para FTIR (item 3.3), e cortadas como disco de $6,3 \text{ mm}$ de diâmetro com auxílio de um furador de papel circular. A massa típica obtida era de $5,0 - 5,5 \text{ mg}$. As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio e fechadas com tampas de alumínio para as análises. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio com tampa sem amostra em seu interior.

O método básico na determinação das curvas de fusão e cristalização consistiu de: a) um aquecimento prévio a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $215 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se essa temperatura por 3 minutos para eliminação de resíduos cristalinos, bem como de toda a história termomecânica anterior; b) um resfriamento até $40 \text{ }^\circ\text{C}$, sempre a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para obtenção de cristais em condições reprodutíveis; e c) novo(s) aquecimento(s) a $5, 10$ e/ou $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, conforme o caso, até $215 \text{ }^\circ\text{C}$.

As temperaturas de transição vítrea das frações solúveis em xileno a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foram determinadas por DSC (e não por DMA), devido às pequenas quantidades de amostras disponíveis. O método para a determinação das transições vítreas das frações solúveis consistiu de: a) aquecimento até $215 \text{ }^\circ\text{C}$, mantida essa temperatura por 3 minutos; b) resfriamento a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, mantidos por 5 minutos; e c) aquecimento até $215 \text{ }^\circ\text{C}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os valores para as temperaturas de fusão e cristalização foram considerados, respectivamente, como os valores dos pontos mais afastados da linha de base (pontos de máximo ou de mínimo) das curvas de DSC. O valor para a temperatura de transição vítrea foi considerado como o do ponto de inflexão da linha na mudança de linha de base. Os cálculos das semilarguras dos picos nas semi-alturas foram realizados diretamente por um programa do microcomputador do instrumento, com os dados da experiência. Para o sistema de polímeros estudado foi encontrada uma incerteza de aproximadamente $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ na determinação das temperaturas e de aproximadamente 5% na determinação das entalpias.

3.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO LARGO

As análises foram realizadas em um difratômetro Siemens modelo D 5000, equipado com tubo de raios X com ânodo de cobre, sendo empregada a raia $K\alpha$ para as análises. O intervalo de medidas do ângulo de difração 2θ foi de $13,0$ a $30,0^\circ$, sendo as análises feitas em reflexão. A velocidade de varredura foi de $1,2^\circ/\text{min}$. As amostras foram preparadas por termoprensagem a $230 \pm 5^\circ\text{C}$, sob carga de 7 tf com molde de aço carbono, obtendo-se placas quadradas com 4 - 5 cm de lado e 3,2 mm de espessura. Essas placas foram deixadas resfriar de 230 até 80°C em 1 hora, com a prensa fechada, mas sem pressão hidrostática aplicada, por simples desligamento das resistências elétricas.

O grau de cristalinidade das amostras foi obtido da razão entre as áreas dos picos, descontado o halo amorfo, e a área total do difratograma. Não havendo dados que permitissem a elaboração de uma curva de calibração, o teor da forma cristalina gama foi avaliado de maneira comparativa através das áreas dos picos a $2\theta = 20,0^\circ$ (devido a planos cristalinos presentes exclusivamente na forma cristalina gama) e $18,5^\circ$ (exclusivo da forma alfa). Assim, uma razão percentual indicativa entre o teor de cristais gama e o teor total de cristais alfa e gama, denominada de R_γ (%), pôde ser obtida de [51]:

$$R_\gamma (\%) = (\text{Área do Pico a } 20,0^\circ / \text{Área Total dos Picos a } 18,5 \text{ e } 20,0^\circ) * 100 \% \quad 3.11.1$$

3.12 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

As análises morfológicas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio óptico de luz polarizada Laborlux 12 Pol S, da Leica. Foram empregados, como acessórios de contraste, polarizadores cruzados e um compensador de lambda, inserido a 45° das direções de polarização.

As amostras originais e suas frações insolúveis foram termoprensadas entre folhas de alumínio, a $170 \pm 5^\circ\text{C}$ e sob uma força de 7-9 tf. As frações solúveis foram termoprensadas entre folhas de celofane a $130 \pm 5^\circ\text{C}$ sob carga de 3 tf. Com os procedimentos acima, foram obtidos filmes de 10 - 20 μm de espessura. Tais filmes foram

condicionados entre duas lamínulas circulares de vidro, no estágio de aquecimento/resfriamento controlado da Linkam, modelo THMS 600, com o controlador TMS 92. Esses filmes foram, a seguir, aquecidos de 40 até 215 °C a 20 °C/min, permanecendo 3 minutos em 215 °C. Sofreram, a seguir, resfriamento até 40 °C, a 10 °C/min, com auxílio do acessório LNP2, para resfriamento com N₂ líquido.

Então foram tiradas as fotomicrografias sob luz transmitida, nas magnificações de 100 x e 400 x, pelo emprego do sistema de fotomicrografia Wild MPS 48/52.

3.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura, corpos de prova injetados na forma de barras (aproximadamente 125,7 x 12,6 x 3,3 mm) foram entalhados da mesma maneira que para o ensaio de Izod, e fraturados pelo impacto com o pêndulo de Izod, após permanecerem 5 minutos imersos em nitrogênio líquido. Após a fratura frágil, as duas superfícies de fratura geradas de cada corpo de prova foram atacadas quimicamente com n-hexano (teor de n-hexano ≥ 85 %, T_{eb} = 67 - 69 °C, Ibrasol) em ebulição por 5 min em um frasco de Erlenmeyer de 300 mL. As extremidades das barras contendo as superfícies de fratura foram serradas e coladas sobre porta-amostras circulares de alumínio, com adesivo à base de cianoacrilato e depois com adesivo pigmentado de prata. Por fim, as superfícies de fratura sofreram recobrimento com uma camada de grafita (~ 100 Å), através do processo de “sputter coating” (na companhia Riocell, em Guaíba, RS).

Corpos de prova das amostras originais assim preparados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 940 (na COPESUL, III Pólo Petroquímico). As tensões de aceleração empregadas foram de 5 e 10 kV, sendo empregado apenas o detector de elétrons secundários. Foram obtidas fotomicrografias com as magnificações de 500 e 1000 x.

3.14 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Foram empregados corpos de prova injetados na forma de barras (aproximadamente 125,7 x 12,6 x 3,3 mm), serrados até um comprimento de 7,0 cm e

condicionados por 3 dias a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % de umidade relativa [230]. O equipamento empregado foi o analisador dinâmico-mecânico DMA 983 da TA Instruments (atualmente Waters) com garras para ensaios em flexão, juntamente com o controlador TA 2100.

Foi sempre empregada oscilação com frequência de 1,000 Hz e amplitude de 0,60 mm. O aquecimento ocorreu através do aquecimento por irradiação do forno do instrumento, controlado por um termopar junto à amostra. O resfriamento ocorreu através do fluxo de Nitrogênio líquido. As análises foram realizadas em duplicata.

Foram empregadas duas diferentes condições de análise:

a) para a obtenção da temperatura de transição vítrea, varredura dinâmica de temperatura, de -50 até 100 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min; e

b) para a determinação do módulo elástico de flexão, medidas isotérmicas a 23,0 °C com duração aproximada de 3 minutos.

As Tgs das amostras originais foram determinadas por DMA (e não por DSC), devido à maior sensibilidade daquela técnica a transições vítreas em polímeros semicristalinos. A Tg foi obtida do ponto de máximo do pico de E'' , o componente viscoso do módulo de flexão, do gráfico de E'' versus temperatura. A reprodutibilidade do método é da ordem de 2 - 3 °C.

O módulo de flexão E foi obtido a partir de seus componentes elástico (E') e viscoso (E''):

$$E = (E'^2 + E''^2)^{0,5} \quad 3.14.1$$

Considerando-se que $E' \gg E''$, então:

$$E \approx E' \quad 3.14.1.a$$

O valor de E' foi obtido do gráfico de E' versus tempo.

O ângulo de defasagem δ entre E' e E'' foi obtido do aparelho, calculado a partir da defasagem entre a tensão e a deformação, e expresso como $\tan \delta$:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad 2.3.29$$

3.15 RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE PÊNDULO DE IZOD

O teste de resistência ao impacto de pêndulo de Izod foi realizado conforme norma ASTM D 256A, em máquina de teste TMI, modelo 52004. Os corpos de prova foram injetados como barras, nas dimensões aproximadas de 125,7 x 12,6 x 3,3 mm, conforme ASTM D 638, tipo 1 [230]. Com auxílio de uma fresa Ceast, com ferramenta na forma de cunha, foram cortados, na metade do comprimento, entalhes na forma de “V”, com profundidade de $2,0 \pm 0,1$ mm e com ângulo de $45 \pm 1^\circ$.

Os corpos de prova das amostras originais foram condicionados por 3 dias a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa. A temperatura de ensaio foi de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Foram realizadas no mínimo 10 medidas para cada amostra, fazendo-se a média aritmética dos valores. A resistência ao impacto I, em J/m, foi obtida por:

$$I = E / t \quad 3.15.1$$

onde E = energia lida na escala do aparelho (em Joules) e t = espessura do corpo de prova (m).

A massa do pêndulo utilizado era de 1,130 kg e sua capacidade, de 6,76 J.

3.16 ANÁLISE DE “HAZE”

As análises de “haze” foram realizadas em placas quadradas injetadas com 127 mm de lado e espessura de 2,3 mm, conforme método ASTM 1003. O aparelho empregado (“hazemeter”) foi um Hazegard modelo XL-211, da Byk-Gardner, com feixe de luz de 18 mm de diâmetro. Corpos de prova foram condicionados previamente por 3 dias a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa. Os resultados foram obtidos das médias de leitura de 5 placas, com 4 leituras por placa. Os valores das leituras eram indicados diretamente no aparelho.

3.17 ANÁLISE DE BRILHO

As medidas de brilho foram realizadas nas mesmas placas usadas para as análises de “haze”. O instrumento utilizado foi um colorímetro Hunterlab modelo D25-2, com um feixe de luz de 13,5 mm de diâmetro. Raios incidentes e refletidos apresentavam ângulos de 45 ° com a superfície das placas. Os resultados foram médias de leituras de 5 placas, sendo feitas 2 leituras por placa. Os valores eram indicados diretamente no aparelho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FRACIONAMENTO COM SOLVENTES

No anexo I, estão descritos detalhadamente os métodos desenvolvidos ou adaptados para as análises baseadas em diferença de solubilidade em solventes.

O esquema geral das técnicas de fracionamento por precipitação fracionada empregadas já foi apresentado na figura 3.3.1. e compõe-se de 3 etapas:

a) fracionamento por capacidade de cristalização, através da solubilidade em xileno a 25 °C, após prévio aquecimento a 135 °C; a fração insolúvel é aquela capaz de cristalizar, isto é, polipropileno isotático (i-PP) e polipropileno isotático modificado com baixos teores de etileno; a fração solúvel (não cristalizável) é constituída por polipropileno atático (a-PP), borracha EPR e oligômeros;

b) fracionamento por peso molecular, através da solubilidade em metanol e acetona a 25 °C, da fração solúvel em xileno a 25 °C (item “a” anterior); apenas os oligômeros permanecem solúveis, enquanto são precipitados o polipropileno atático e a borracha EPR; e

c) fracionamento por composição química, através da solubilidade na mistura metil-etil-cetona/heptano - 55/45 a 25 °C, após prévio aquecimento a 95 °C, da fração insolúvel em metanol/acetona (item “b” anterior); são solúveis as moléculas de PP atático ou de a-PP modificado com baixos teores de etileno, enquanto que moléculas de mais elevados teores de etileno precipitam.

A quantificação das diversas frações obtidas está apresentada na tabela 4.1.1.

A incerteza dos métodos de solubilidade em xileno e solubilidade em metanol/acetona, para um grau de confiança de 95 %, é de 0,5 % em valores absolutos. Com isso, os valores encontrados para oligômeros estão próximos ao da precisão do método. Sabe-se, contudo, que polímeros obtidos com o sistema catalítico e o processo empregados contêm tipicamente de 0,5 a 1,0 % de oligômeros. Contêm, ainda, tipicamente, de 3 a 4 % de moléculas atáticas.

Na tabela 4.1.1 e na figura 4.1.1, observa-se que a elevação do teor de etileno nos copolímeros provocou aumento da fração não cristalizável, constituída

Tabela 4.1.1 - Resultados de análise de solubilidade em xileno e metanol/acetona (25°C) das amostras em estudo

| Número da amostra | Teor de etileno peso % | Fração de material insolúvel em xileno p/p % | Fração de material solúvel em xileno p/p % | Fração de oligômeros p/p % | Fração de material amorfo p/p % | Fração de material amorfo | |
|-------------------|------------------------|--|--|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | | Fração insolúvel em MEK/hpt p/p % | Fração solúvel em MEK/hpt p/p % |
| 1 | 0,0 | 96,0 | 4,0 | 0,7 | 3,3 | 0,8 | 2,5 |
| 2 | 1,6 | 95,7 | 4,3 | 0,9 | 3,4 | 0,5 | 2,9 |
| 3 | 2,4 | 94,9 | 5,1 | 0,8 | 4,3 | 0,8 | 3,5 |
| 4 | 3,5 | 93,0 | 7,0 | 0,8 | 6,2 | 1,3 | 4,9 |
| 5 | 3,9 | 91,9 | 8,1 | 0,3 | 7,8 | 2,6 | 5,2 |
| 6 | 4,2 | 89,6 | 10,4 | 0,5 | 9,9 | 5,3 | 4,6 |
| 7 | 5,4 | 86,0 | 14,0 | 0,3 | 13,7 | 7,5 | 6,2 |

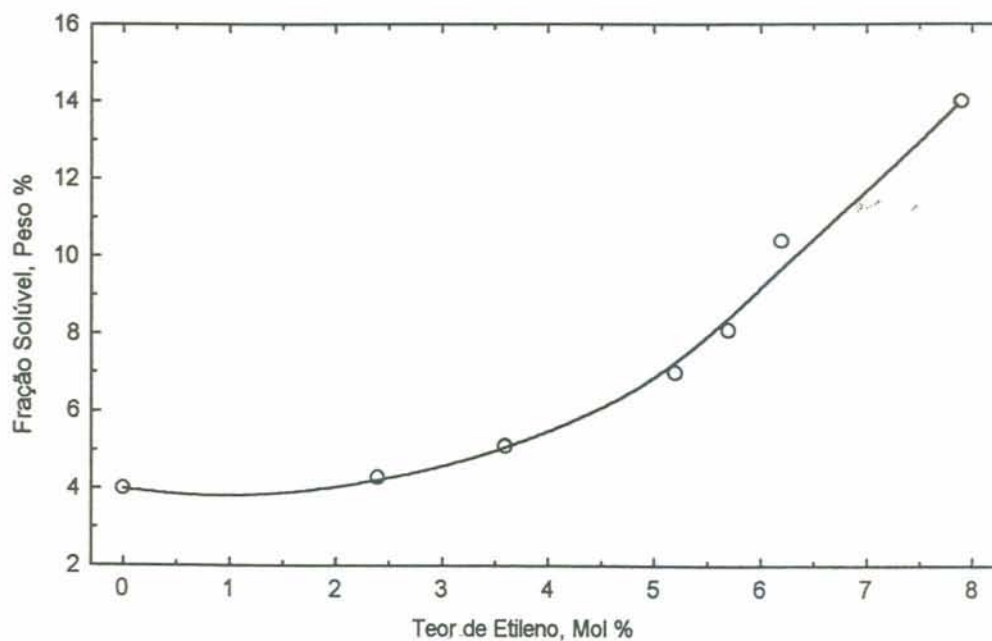


Figura 4.1.1 - Fração solúvel em xileno a 25 °C em função do teor de etileno das amostras originais

principalmente por borracha de etileno-propileno, além das frações de a-PP e de oligômeros. Na figura, observa-se que a inclinação do gráfico torna-se bem mais acentuada a partir de 4 - 5 mol % de etileno. A interpretação desse resultado é a seguinte: até 4 - 5 mol % de etileno no sistema, a distribuição desse comonômero nas cadeias ainda permitia aos blocos de polipropileno cristalizarem em sua maioria; acima daquele valor, o comprimento de muitas seqüências de propileno já não era suficiente para permitir a cristalização, gerando, portanto, predominantemente, moléculas com características de borracha.

A eficiência do método de fracionamento com MEK/heptano em separar borracha EPR (insolúvel nos solventes) de PP atático (solúvel) foi testada com uma blenda de reator de polipropileno e EPR (CP 442, lote 7204Q, da OPP), após prévia separação do polipropileno isotático e de oligômeros. Na figura 4.1.2, são mostrados os espectrogramas de infravermelho das duas frações obtidas, que mostram claramente a separação da amostra em duas frações bastante diferenciadas, comparadas na figura com um homopolímero de PP comercial. Observa-se, entretanto, que ainda havia etileno em teor muito baixo na fração correspondente ao polipropileno atático (pequenos picos na região de 700 cm^{-1}). O espectrograma do PP atático é mais simples do que o do PP isotático, pela inexistência dos picos devidos à cristalinidade.

O método de fracionamento com MEK/heptano mostrou uma incerteza bastante elevada (da ordem de 20 % sobre a massa de amostra inicial), devido à necessidade de trabalhar com amostras já inicialmente muito reduzidas. Embora os valores encontrados tenham elevada incerteza, confirmam uma tendência de elevação da fração de borracha EPR com altos teores de etileno (insolúvel em MEK/heptano) para teores crescentes de etileno na amostra original .

As frações solúveis e insolúveis em xileno foram analisadas por espectroscopia no infravermelho, viscosimetria, análise calorimétrica diferencial de varredura e microscopia óptica de luz polarizada.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Nas figuras 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3, são mostrados os espectrogramas sobrepostos, respectivamente, das amostras originais e das frações insolúveis e solúveis em xileno,

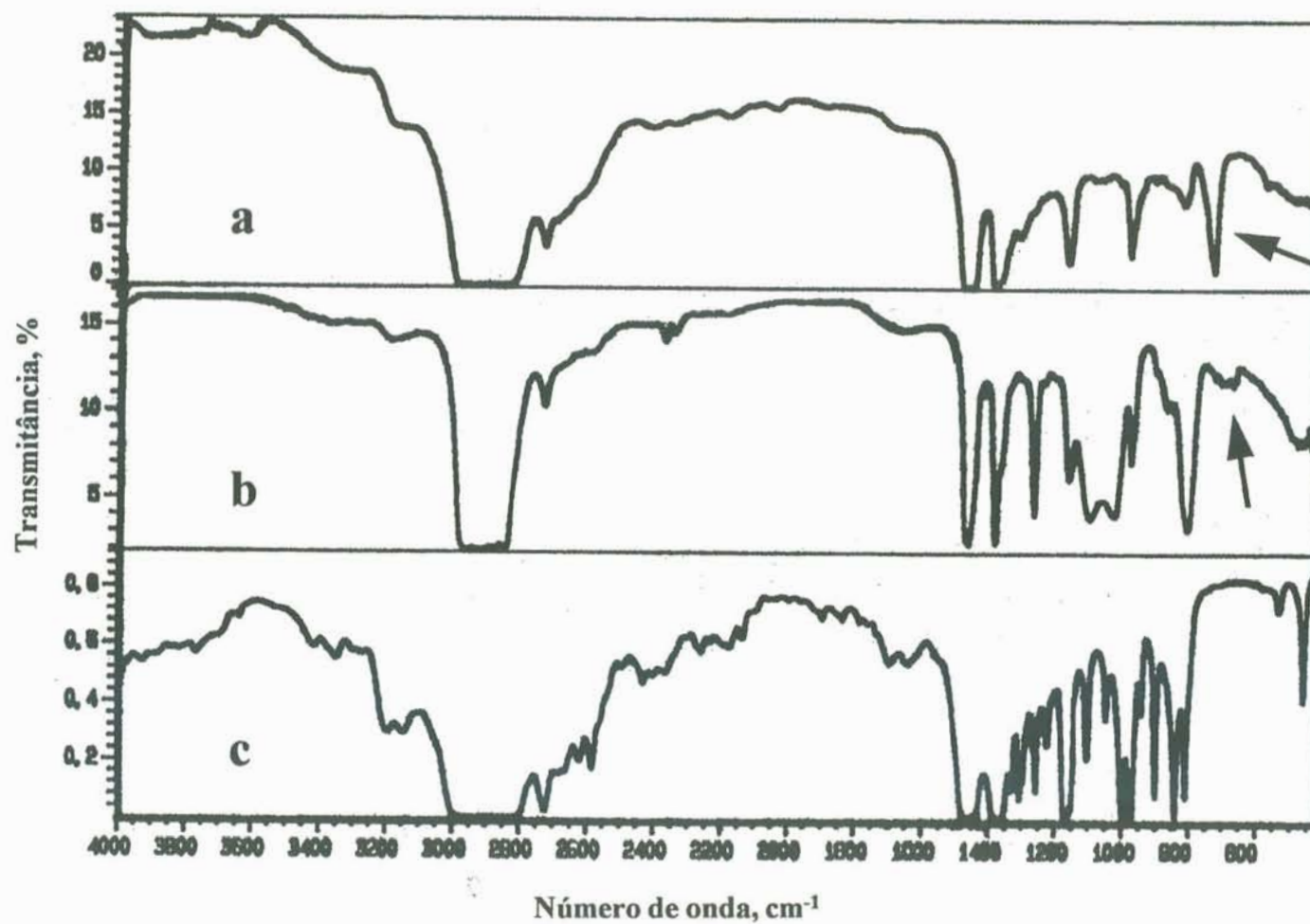


Figura 4.1.2 - Espectrogramas de infravermelho de frações de um copolímero de propileno-etileno: a) fração enriquecida em EPR; b) fração enriquecida em PP atático; e c) homopolímero de PP. As setas indicam a localização das bandas de etileno.

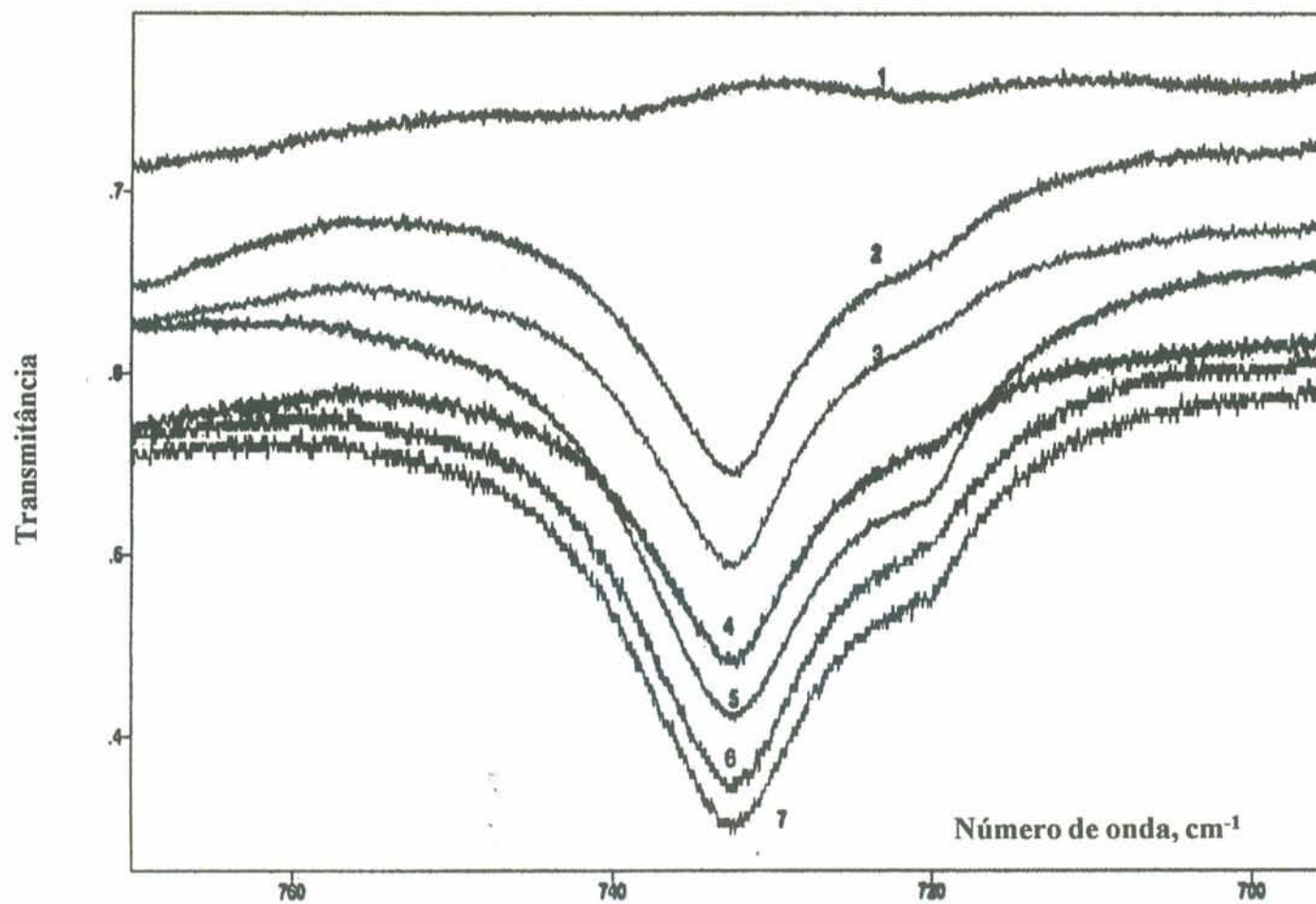


Figura 4.2.1 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9.

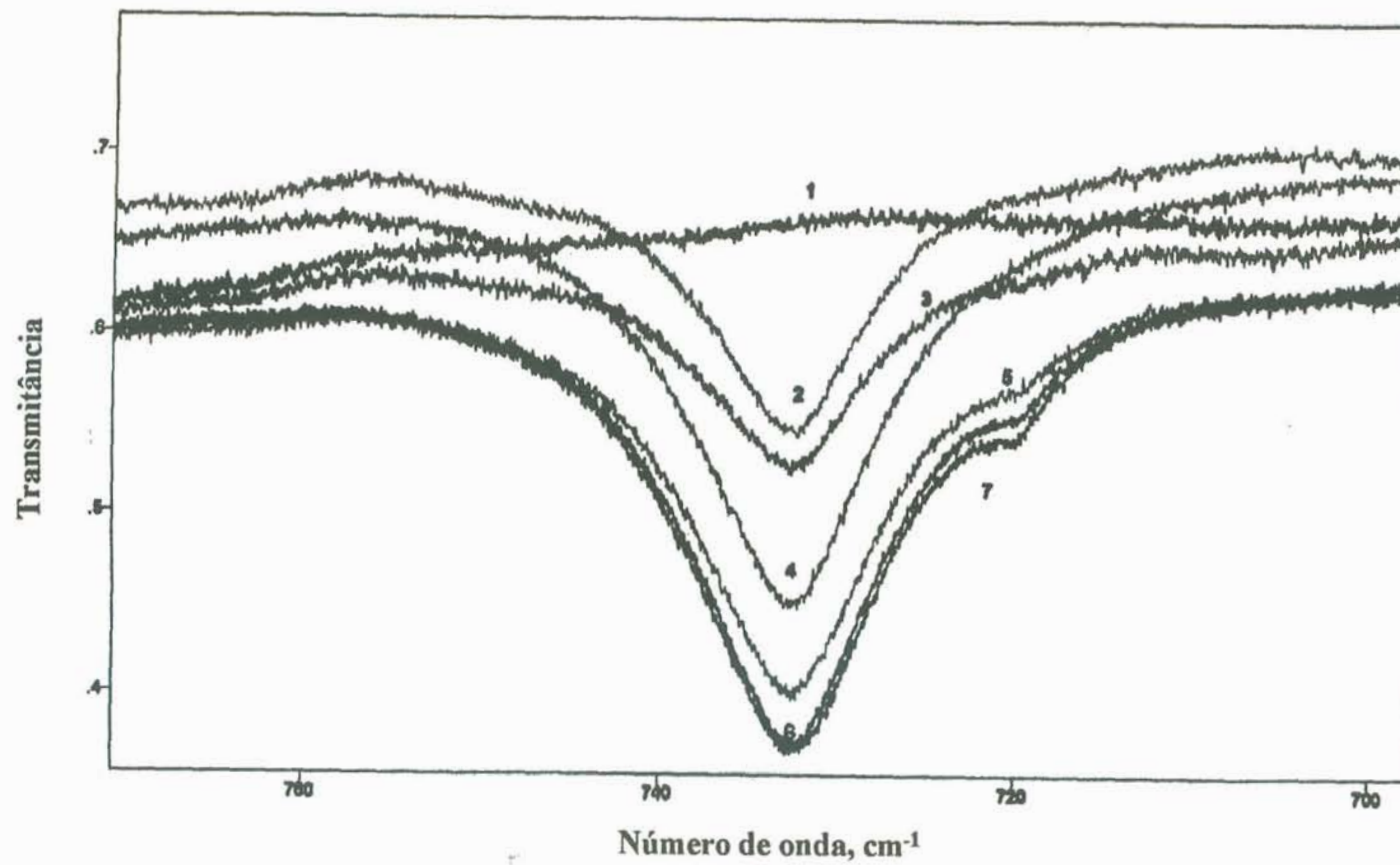


Figura 4.2.2 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das frações insolúveis com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2.

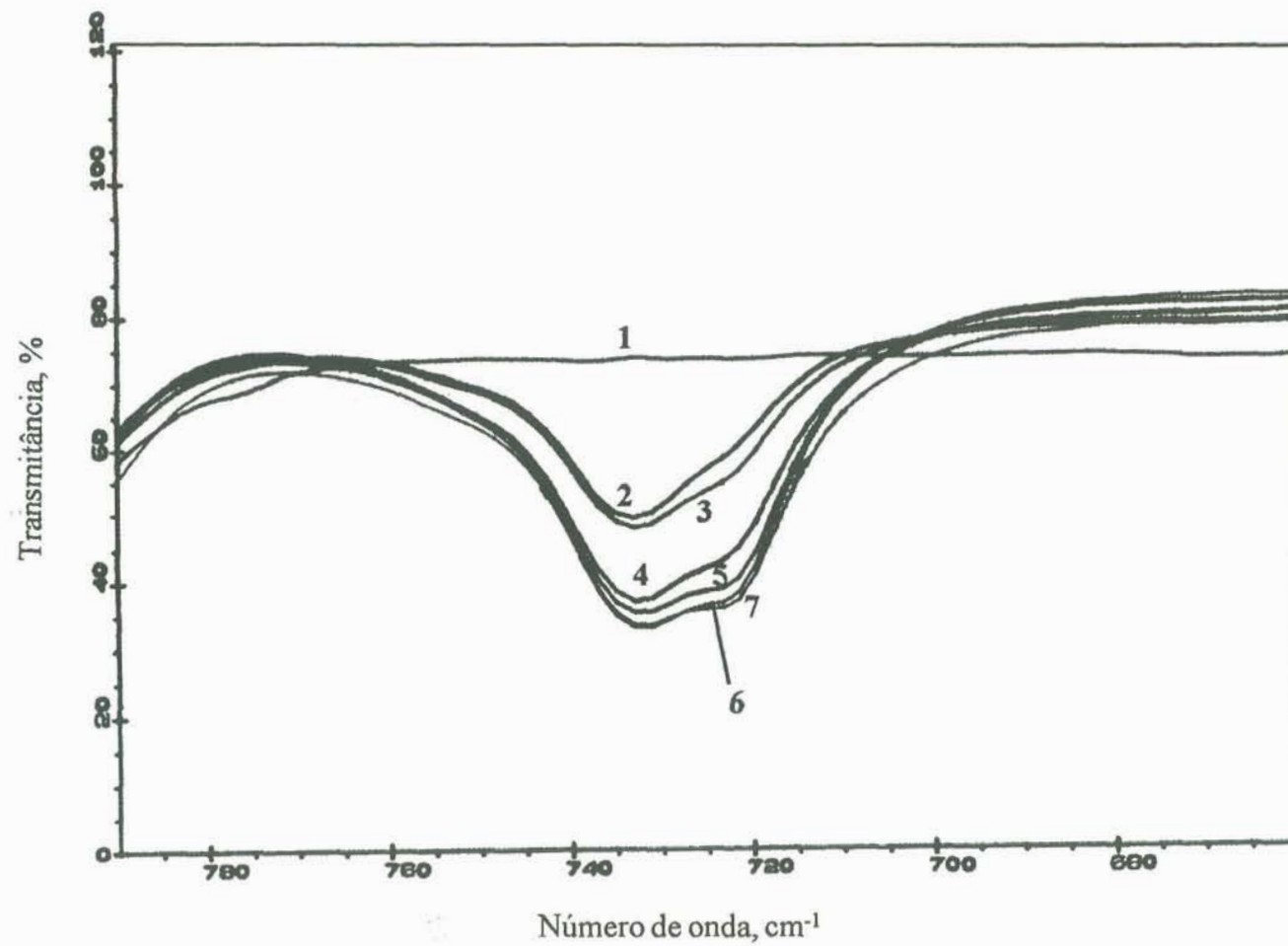


Figura 4.2.3 - Bandas de absorção de etileno obtidas por FTIR das frações solúveis em xileno com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 13; 3) 18; 4) 25; 5) 25; 6) 26; e 7) 29.

mostrando a região do espectro das bandas de etileno. Observa-se que, nas amostras originais e nas frações insolúveis em xileno a 25 °C, a banda predominante foi a do etileno isolado (figura 2.2.1, onde $n = 1$), a 733 cm^{-1} , enquanto que, nas frações solúveis em xileno, as bandas a 722 e 733 cm^{-1} apresentavam intensidades comparáveis. Nas amostras de homopolímero de polipropileno, naturalmente, as bandas não foram observadas. Teores crescentes de etileno provocaram intensificação da banda a 722 cm^{-1} . Os teores de etileno nas amostras originais, bem como as respectivas frações de etileno isolado, obtidos por espectroscopia no infravermelho, são mostrados na tabela 4.2.1. Os teores de etileno e frações de etileno isolado das frações insolúveis e solúveis em xileno a 25 °C estão apresentados, respectivamente, nas tabelas 4.2.2 e 4.2.3.

Houve uma proporcionalidade entre o teor de etileno das frações insolúveis e o teor de etileno total das amostras originais (figura 4.2.4). Observa-se que aproximadamente $2/3$ do teor total de etileno dos copolímeros permanecia na fração insolúvel. Dessa fração, aproximadamente 70 % do etileno localizava-se nas cadeias como unidades isoladas entre grandes blocos de polipropileno.

Neste ponto, pode-se propor uma visão estrutural da fração insolúvel em xileno, representante da maior parte do material das amostras em estudo:

Todas as amostras apresentaram estrutura predominante caracterizada por longos blocos de polipropileno separados por unidades etilênicas isoladas. Foram também encontrados pequenos blocos de polietileno (figura 2.2.1, onde $n = 2, 3, 4, \dots$). Supondo que a maioria desses blocos fosse formada por duas unidades etilênicas, o que foi confirmado por RMN - ^{13}C , e com isso negligenciando-se os blocos maiores para efeito de cálculo, então foi possível calcular o número médio de unidades de blocos propilênicos localizados entre unidades de etileno. O cálculo foi feito da maneira apresentada no anexo II, através de um exemplo. Os resultados encontrados para os comprimentos médios dos blocos polipropilênicos são apenas aproximados nas frações solúveis em xileno (tabela 4.2.3), onde eram elevados os teores de etileno em blocos. Neste caso, blocos formados por mais de 2 unidades de propileno não eram negligenciáveis para efeito de cálculo, resultando em valores algo maiores do que os calculados para o comprimento dos blocos.

Comparando-se os resultados das tabelas 4.2.2 e 4.2.3, observa-se que:

a) os teores de etileno nas frações solúveis em xileno a 25 °C são muito mais

Tabela 4.2.1 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das amostras originais

| Número da amostra | Teor de etileno peso % | Teor de etileno mol % | Fração de etileno isolado % |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | 0.0 | 0.0 | --- |
| 2 | 1.6 | 2.4 | 79 |
| 3 | 2.4 | 3.6 | 70 |
| 4 | 3.5 | 5.2 | 71 |
| 5 | 3.9 | 5.7 | 67 |
| 6 | 4.2 | 6.2 | 72 |
| 7 | 5.4 | 7.9 | 64 |

Tabela 4.2.2 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das frações insolúveis em xileno a 25 °C

| Número da amostra | Teor de etileno peso % | Teor de etileno mol % | Fração de etileno isolado % | Nº médio de unidades propilênicas entre unidades etilênicas |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|---|
| 1 | 0.0 | 0.0 | --- | --- |
| 2 | 1.1 | 1.6 | 68 | 71 |
| 3 | 1.7 | 2.5 | 68 | 46 |
| 4 | 2.7 | 4.0 | 69 | 28 |
| 5 | 2.8 | 4.1 | 70 | 27 |
| 6 | 3.0 | 4.4 | 69 | 26 |
| 7 | 3.5 | 5.2 | 69 | 22 |

Tabela 4.2.3 - Resultados de análise por espectroscopia no infravermelho das frações solúveis em xileno a 25 °C

| Número da amostra | Teor de etileno peso % | Teor de etileno mol % | Fração de etileno isolado % | Nº médio de unidades propilênicas entre unidades etilênicas |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|---|
| 1 | 0.0 | 0.0 | --- | --- |
| 2 | 9.3 | 13 | 52 | 8.6 |
| 3 | 13 | 18 | 49 | 6.0 |
| 4 | 18 | 25 | 44 | 4.2 |
| 5 | 18 | 25 | 43 | 4.2 |
| 6 | 19 | 26 | 42 | 4.0 |
| 7 | 21 | 29 | 41 | 3.6 |

altos do que os teores de etileno nas frações insolúveis (figura 4.2.4); para as condições de catálise e processo empregadas, observa-se que, já a partir de 5 mol % de etileno na amostra original, o teor de etileno da fração solúvel aproximou-se do seu plateau de máximo, situado por volta de 30 mol %; entretanto a borracha gerada não tinha a composição da borracha de etileno-propileno comercial, que é tipicamente 50/50 em mol de etileno/propileno [151, 154, 155, 157, 164, 166, 169, 170];

b) ao contrário da situação observada na fração insolúvel em xileno, onde a maioria do etileno está presente em unidades isoladas, o teor de etileno em blocos na fração solúvel é bastante elevado, podendo predominar sobre o teor de etileno isolado;

c) o comprimento médio calculado dos blocos de polipropileno é muito maior nas frações insolúveis do que nas frações solúveis (figura 4.2.5); a menor seqüência média de unidades propilênicas encontrada nas frações insolúveis foi de ~22 unidades de propileno, enquanto que a maior seqüência encontrada nas frações solúveis foi de ~9 unidades de propileno; disso resulta que o bloco médio de polipropileno deve possuir algum número mínimo entre 9 e 22 unidades monoméricas para ser capaz de cristalizar em xileno a 25 °C;

d) a relação encontrada entre os comprimentos médios dos blocos de polipropileno nas frações solúveis - $n_p(fs)$ - e insolúveis - $n_p(fi)$ - é linear (coeficiente de correlação de 0,9997), seguindo a reta:

$$n_p(fs) = 0,101 * n_p(fi) + 1,38, \quad 4.2.1$$

conforme observado na figura 4.2.6; pela equação, percebe-se que a variação no comprimento médio de bloco foi da ordem de dez vezes maior na fração insolúvel do que na solúvel; e

e) a adição de etileno ao copolímero, acima de 5 - 6 mol %, pouco altera o comprimento médio dos blocos de propileno nas frações insolúvel e solúvel em xileno: os comprimentos dos blocos parecem convergir para valores constantes assintoticamente; a figura 4.2.7 sugere que a adição de maiores quantidades de etileno na copolimerização tenha por principal efeito o aumento do teor de borracha, embora a composição da mesma tenda para valores constantes.

Na figura 4.2.8, é mostrado um espectrograma de uma fração da amostra 3 (3,6

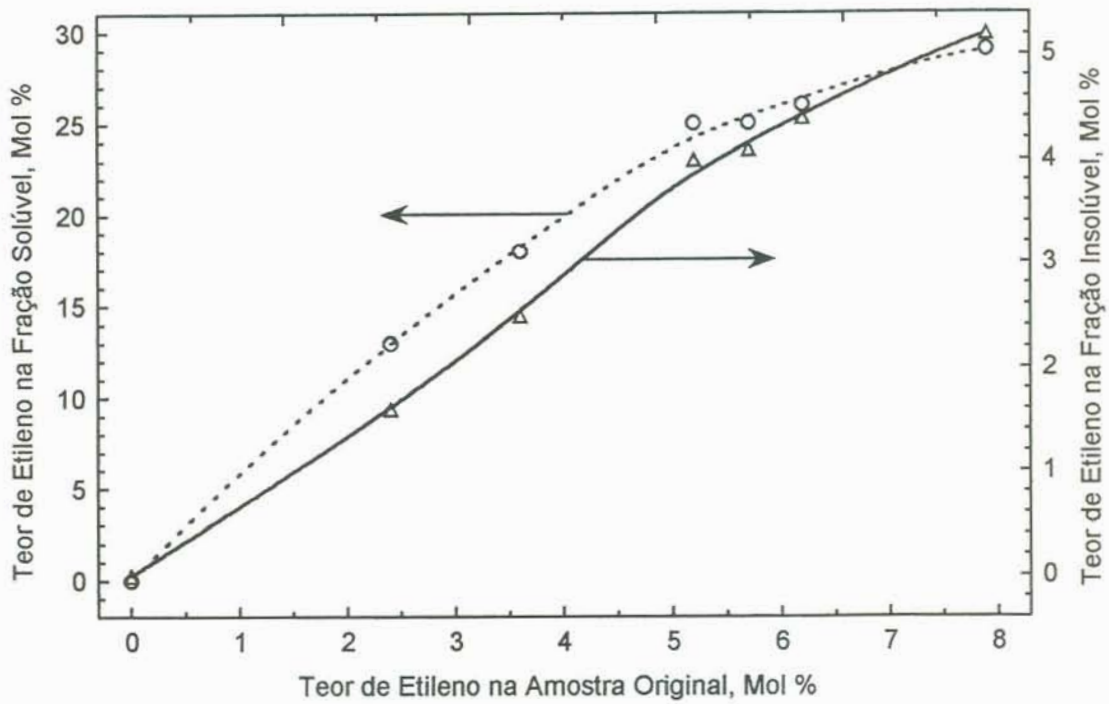


Figura 4.2.4 - Teores de etileno nas frações solúveis e insolúveis em xileno a 25 °C em função do teor de etileno das amostras originais

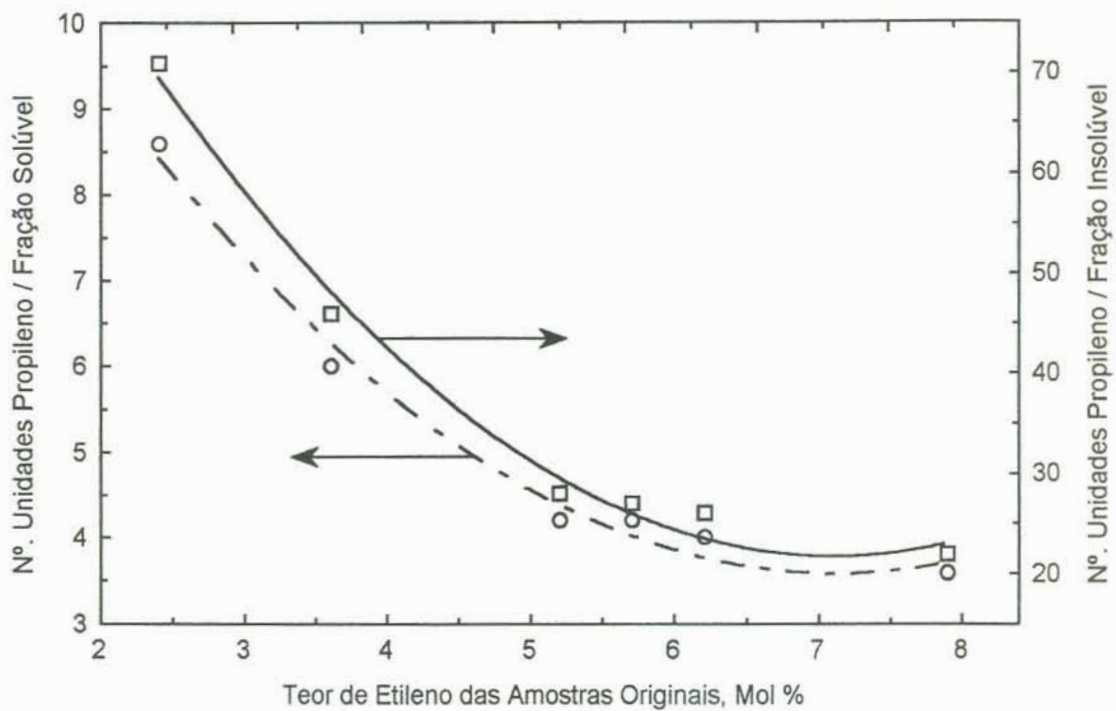


Figura 4.2.5 - Número médio de unidades propilênicas entre unidades etilênicas em função do teor de etileno das amostras originais

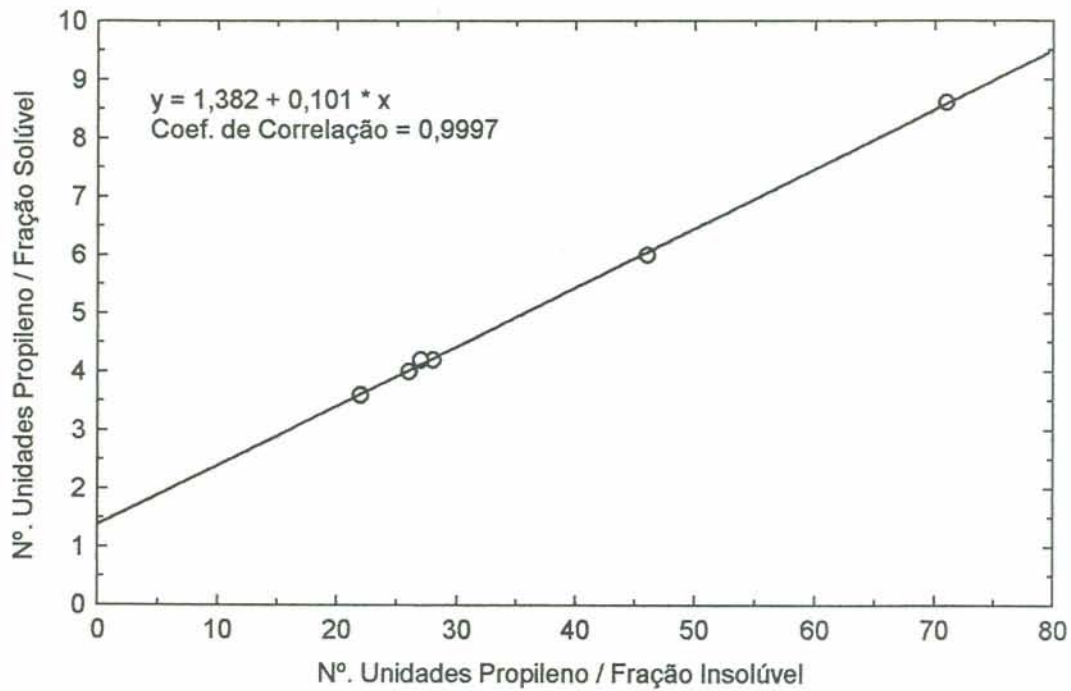


Figura 4.2.6 - Números médios de unidades propilênicas em blocos nas frações solúveis em xileno versus os números obtidos para as frações insolúveis

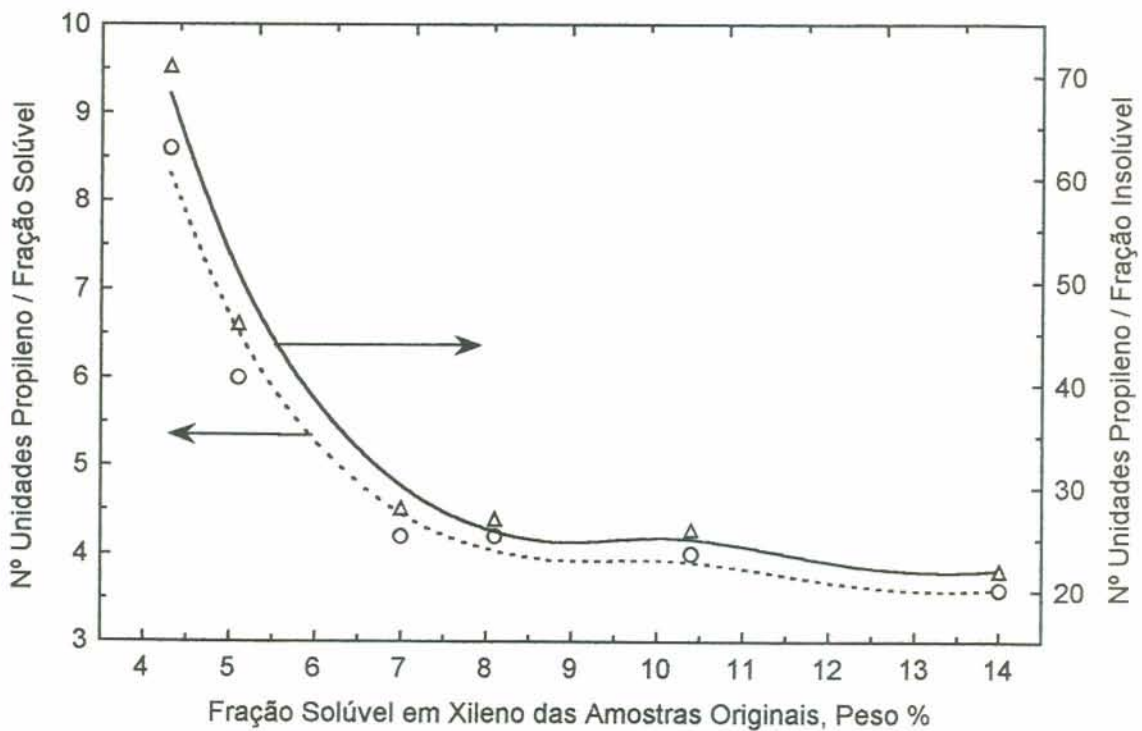


Figura 4.2.7 - Número médio de unidades propilênicas em blocos em função da fração solúvel das amostras originais

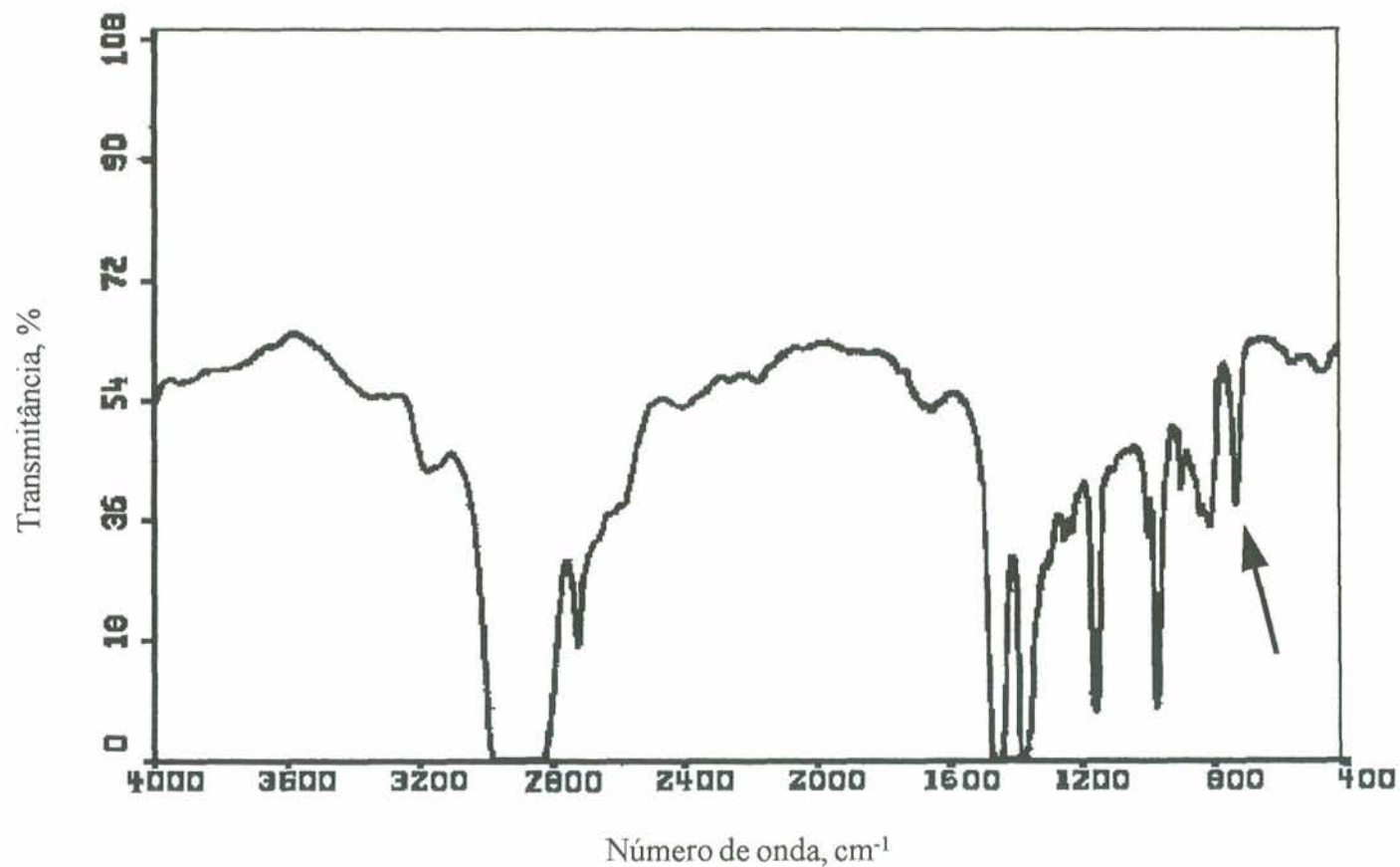


Figura 4.2.8 - Espectrograma de FTIR de uma fração da amostra original 3 (3,6 mol % etileno), obtida após solubilização da amostra em xileno a 25°C, precipitação em metanol/acetona a 25°C e solubilização do precipitado obtido em MEK/heptano a 25°C. A seta mostra a banda característica de grupos etilênicos.

mol % etileno) solubilizada em xileno, precipitada em acetona/metanol e solubilizada em MEK/heptano, isto é, uma fração teoricamente enriquecida em polipropileno atático. A seta mostra a banda de absorção de etileno, o que prova que essa fração ainda continha baixos teores de etileno. Esse resultado mostra a impossibilidade de separar PP atático da borracha EPR, ao menos com o método mencionado no item 4.1. É provável que moléculas atáticas de polipropileno contenham também etileno, pois esse monômero, embora adicionado em menores quantidades, é mais reativo do que propileno nas condições de catálise e polimerização, e é introduzido no reator, juntamente com propileno, no início da polimerização. É esse copolímero formado por blocos de a-PP separados por unidades de etileno em baixo teor que é obtida como fração solúvel em MEK/heptano.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Foram analisadas por RMN de carbono 13 as frações solúveis em xileno e insolúveis em metil-etil-cetona / heptano - 55 / 45, a 25 °C, das amostras 3, 5 e 7. Os espectrogramas obtidos são mostrados na figura 4.3.1 e os resultados da interpretação dos espectros, conforme o método de Knox, estão na tabela 4.3.1.

As amostras analisadas sofreram a retirada dos segmentos de propileno e etileno longos o bastante para cristalizarem, após o tratamento com xileno. Também tiveram extraídos os oligômeros com metanol/acetona. Finalmente, foram afastadas moléculas de polipropileno atático com baixos teores ou sem etileno, após tratamento com MEK/heptano. Em suma, permaneceram nas frações analisadas por RMN - ¹³C apenas moléculas de borracha EPR com os teores de etileno mais elevados.

Em comum, as linhas espectrais obtidas das 3 amostras mostraram as seguintes características (figura 4.3.1):

- a) sinais de etileno bastante intensos, denotando o alto teor de etileno;
- b) sinais de blocos ou segmentos de polipropileno (PP, PPP, PPE) comparáveis em intensidade aos sinais correspondentes a segmentos de etileno (EE, EEE, EEP);
- c) grande intensidade dos sinais que mostram alternância de comonômeros (EP, EEP, PPE);

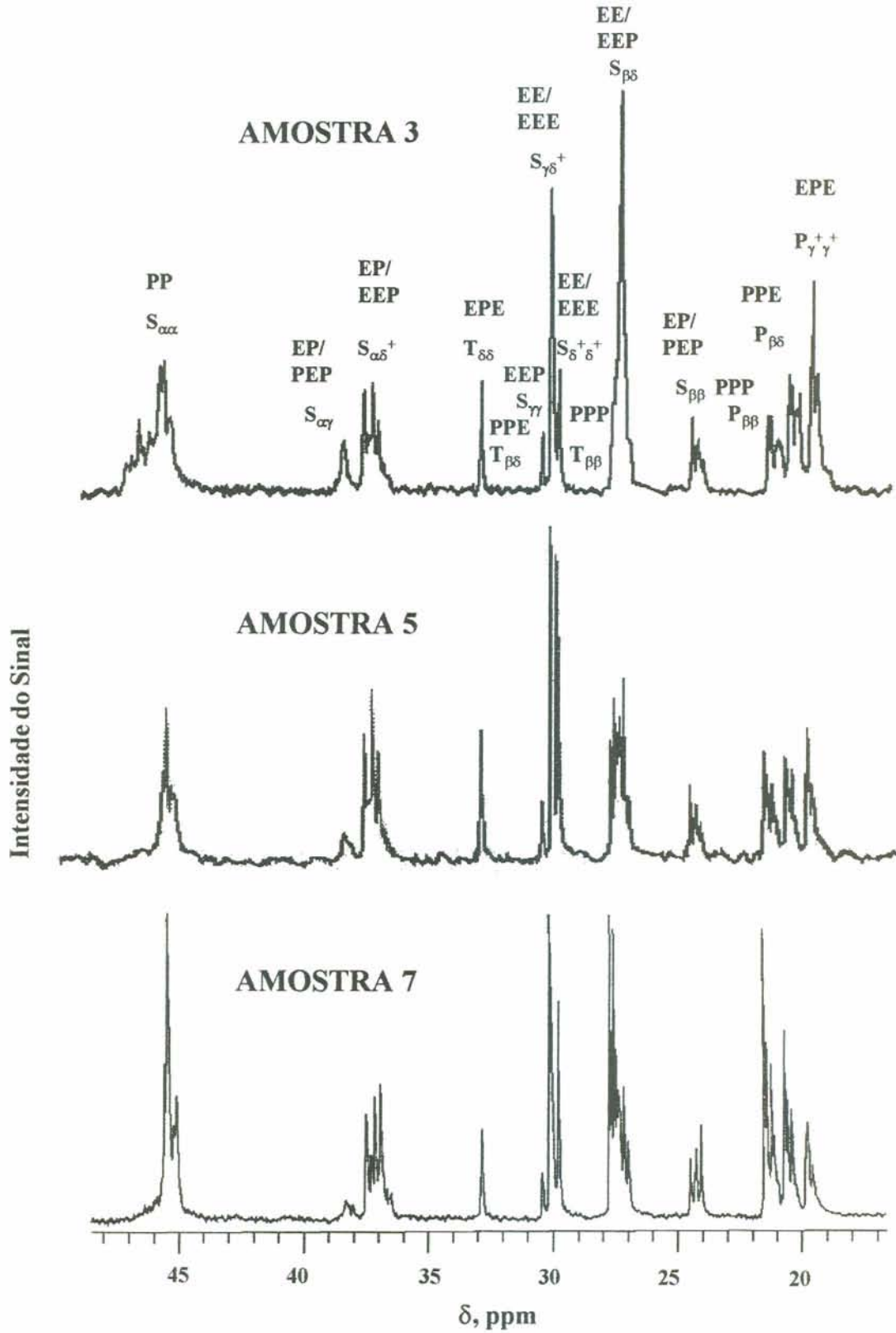


Figura 4.3.1 - Espectrogramas de RMN - ^{13}C de frações de borracha EPR das amostras 3, 5 e 7. As frações foram obtidas após dissolução em xileno, precipitação em metanol/acetona, dissolução em heptano e precipitação em metil-etil-cetona/heptano.

**Tabela 4.3.1 - Resultados de RMN - ¹³C de frações solúveis em xileno e insolúveis em MEK/heptano - 55/45
Amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado (Método de Knox) [34, 195]**

| Número Amostra Original | Teor Molar das Tríades, % | | | | | | Teor de Etileno Mol % | Teor de Etileno Iso- lado, % | Nº. Médio de Unidades Eti- lênicas/Bloco | Nº. Médio de Unidades Propi- lênicas/Bloco |
|-------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|-----|-----------------------------|------------------------------------|--|--|
| | PPP | PPE | EPE | PEP | EEP | EEE | | | | |
| 3 | 12.2 | 13.5 | 18.2 | 6.7 | 42.6 | 6.8 | 56.1 | 12.0 | 2.0 | 1.8 |
| 5 | 10.7 | 11.3 | 8.3 | 11.4 | 48.9 | 9.4 | 69.7 | 16.4 | 1.9 | 2.2 |
| 7 | 20.4 | 16.2 | 5.5 | 7.5 | 44.7 | 5.7 | 57.9 | 13.0 | 1.9 | 3.1 |

d) menor intensidade dos sinais de etileno isolado (PEP) do que os de etileno em blocos (EEE, EEP), observável dos sinais dos átomos de carbono secundário (metilênicos); e

e) intensidade dos sinais de propileno isolado (EPE) comparável aos de propileno em (pequenos) blocos (PPP, PPE), observável dos sinais dos átomos de carbono primário (metílicos).

A comparação entre os 3 espectrogramas conduziu a algumas constatações (figura 4.3.1):

a) a fração da amostra 7 claramente continha mais alto teor de propileno, além de mais alto teor de blocos (curtos) de propileno, como observado pela intensidade dos picos PP, PPP e PPE, em comparação com os outros picos; e

b) a comparação entre as 3 linhas de carbonos primários (metílicos), PPP, PPE e EPE, indicou que a amostra 3 apresentava o mais alto teor de unidades propilênicas isoladas, enquanto que a amostra 7 apresentava o mais elevado teor de unidades propilênicas em blocos (curtos), como já foi mencionado.

O tratamento dos dados dos espectrogramas pelo método de Knox produziu os resultados mostrados na tabela 4.3.1, confirmando o que já havia sido mencionado:

a) o teor molar de etileno das amostras variou aproximadamente de 55 a 70 %, situação muito diferente daquela das frações cristalizáveis (2,5 - 5,2 %; obtidos por espectroscopia no infravermelho) ou mesmo das frações não cristalizáveis solúveis em xileno a 25 °C (18 - 29 %; também por espectroscopia no infravermelho);

b) o número médio de unidades monoméricas de propileno por segmento (ou bloco) foi muito baixo, estando na faixa de 1,8 - 3,1; e

c) o número médio de unidades monoméricas de etileno por segmento foi de 1,9 - 2,0.

Por fim, é preciso ter presente que as 3 amostras analisadas por RMN - ^{13}C (3, 5 e 7) tiveram parte de seus copolímeros não cristalizáveis, contendo mais baixos teores de etileno, previamente removida na extração com MEK/heptano. Portanto todos os resultados encontrados são apenas indicativos da estrutura da borracha de EPR formada.

Unindo-se os dados obtidos da espectroscopia de RMN com os da espectroscopia no infravermelho, chega-se à seguinte estrutura da borracha EPR: teor de etileno de aproximadamente 25 - 30 mol % de etileno, dos quais aproximadamente 60 %

estão incorporados na forma de blocos curtos de polietileno; esses blocos são constituídos principalmente por 2 unidades monoméricas de etileno, embora haja blocos um pouco maiores, ainda incapazes de cristalizarem como polietileno (PE cristalino seria observável por DSC - item 4.5.1 - e por WAXS - item 4.6); a maior parte do propileno está presente na forma de pequenos blocos de 2 - 9 unidades monoméricas, incapazes de cristalizarem.

4.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR

4.4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os resultados de índices de fluidez encontram-se na tabela 4.4.1. O índice de fluidez é um resultado que se relaciona a propriedades reológicas dependentes não só da média da massa molecular, mas também da distribuição das massas moleculares. Essa técnica tem a vantagem de ser extremamente rápida, simples e adequada para verificar se um material polimerizado atingiu o intervalo desejado de massas moleculares. É, também, muito sensível a pequenas variações de massas moleculares. Com esse objetivo, essa técnica foi empregada na fase de síntese das 7 amostras originais, procurando-se obter, para todos os materiais, um índice de fluidez entre 1,0 e 2,0 g/10 min. Para uma determinada distribuição de massas moleculares, suposta constante, o índice de fluidez pode fornecer uma idéia inicial da massa molecular. Dessa forma foi empregada a equação empírica 2.3.14, obtida para polímeros sintetizados de maneira semelhante aos deste trabalho.

Os resultados obtidos com essa equação estão apresentados na tabela 4.4.1, onde se pode observar a semelhança das massas moleculares de todas as amostras. Após a síntese das amostras dentro do intervalo de fluidez desejado, as amostras originais e suas frações foram analisadas por outros métodos mais exatos para a avaliação da média da massa molecular e da distribuição das massas moleculares, descritos a seguir.

4.4.2 VISCOSIMETRIA

Os resultados de viscosimetria são apresentados na tabela 4.4.2. A incerteza

Tabela 4.4.1 - Índices de fluidez (IF) das amostras originais

| Número da amostra | Índice de fluidez dg/min | Mw calc. ^a g/mol x 10 ⁻³ |
|-------------------|--------------------------|--|
| 1 | 1.6 | 470 |
| 2 | 1.3 | 490 |
| 3 | 2.0 | 440 |
| 4 | 1.6 | 470 |
| 5 | 1.2 | 500 |
| 6 | 1.8 | 450 |
| 7 | 1.3 | 490 |

a) Conforme: $\log Mw = 5,7243 - 0,2773 \times \log IF$
(Mw: média ponderal da massa molecular);
equação 2.3.14.

Tabela 4.4.2 - Resultados de viscosimetria em decalina/135°C das amostras originais e de suas frações insolúveis em xileno a 25°C

| Número da amostra | Amostras originais | | Frações insolúveis | |
|-------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|
| | [η], decalina, 135°C dL/g | Mv x 10 ⁻³ calculado ^a g/mol | [η], decalina, 135°C dL/g | Mv x 10 ⁻³ calculado ^a g/mol |
| 1 | 2.57 | 334 | 2.50 | 322 |
| 2 | 2.76 | 368 | 2.72 | 361 |
| 3 | 2.52 | 325 | 2.15 | 263 |
| 4 | 2.61 | 341 | 2.59 | 338 |
| 5 | 2.81 | 377 | 2.73 | 363 |
| 6 | 2.55 | 331 | 2.62 | 343 |
| 7 | 2.75 | 366 | 2.83 | 381 |

a) De acordo com a equação 2.3.19: $[\eta] = 2,10 \times 10^{-4} \times Mv^{0,74}$, onde Mv é a média viscosimétrica da massa molecular [199].

encontrada para o número limite de viscosidade foi de 1,2 %, assim, por exemplo, $[\eta]$ de 2,50 deve ser entendido como $2,50 \pm 0,03$ dL/g, para um grau de confiança de 95%.

Através da equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (equação 2.3.19), foi possível correlacionar M_v , a média viscosimétrica das massas moleculares de um polímero com seu número limite de viscosidade. Os resultados encontrados para M_v são apresentados na tabela 4.4.2.

Pode-se observar que todas as amostras originais apresentaram massas moleculares médias viscosimétricas semelhantes, no intervalo aproximado de 320 - 380 mil g/mol. Ainda na tabela 4.4.2, observa-se que também as frações cristalizáveis (insolúveis em xileno a 25°C) das amostras tinham massas moleculares bastante semelhantes, da mesma ordem de grandeza das massas moleculares das amostras não fracionadas.

4.4.3 REOMETRIA ROTACIONAL

Foram realizados ensaios de reometria rotacional com o objetivo de obtenção do parâmetro conhecido como índice de polidispersão da reometria. Os resultados estão apresentados na tabela 4.4.3. Os índices de polidispersão variaram de aproximadamente 2,7 a 3,5, o que pode ser considerado um intervalo relativamente estreito de valores. A amostra 7 mostrou distribuição algo mais estreita de massas moleculares. Esse fato pode estar associado às condições de polimerização, pois na síntese desta amostra foram empregadas as mais altas pressões de etileno e de hidrogênio, sendo este último utilizado para regular a massa molecular.

4.4.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC)

A superposição das curvas de distribuição das massas moleculares das diversas amostras originais encontra-se na figura 4.4.1. Às sete amostras estudadas foi acrescentada na figura uma oitava de homopolímero típico de polipropileno (H603, lote 3512M, sintetizada na planta industrial da OPP). Observa-se grande proximidade entre todas as curvas, denotando uma distribuição de massas moleculares bastante similar em todas as amostras estudadas, em conformidade com os dados obtidos por reometria

rotacional). Dessa semelhança entre as curvas resultaram valores próximos para os parâmetros indicadores de massas moleculares médias e distribuição de massas moleculares (tabela 4.4.4). A amostra nº. 1, de homopolímero, mostrou pequeno deslocamento da curva para o lado das baixas massas moleculares, que se refletiu em valores algo mais baixos para as médias M_n , M_w e M_v . A amostra 7 apresentou distribuição algo mais estreita de massas moleculares, também observada por reometria rotacional. A figura 4.4.2 mostra uma comparação gráfica das diferentes médias das massas moleculares. Observa-se, nessa figura e na tabela 4.4.4, que M_w , a média ponderal da massa molecular estava aproximadamente de 20 a 30 % acima de M_v , a média viscosimétrica.

A figura 4.4.3 mostra uma tentativa de correlacionar os parâmetros de polidispersão obtidos do GPC e da reometria rotacional, que levou à equação da reta:

$$M_w/M_n = 2,15 \text{ PI} - 1,98 \quad 4.4.1$$

onde M_w/M_n é a razão entre as médias ponderal e numérica das massas moleculares, obtida do GPC; e PI é o índice de polidispersão obtido da reometria rotacional. Os resultados da amostra 5 não foram considerados para a regressão linear, pois estavam significativamente mais afastados da reta obtida com os demais pontos.

É uma pressuposição aceitável que, para o intervalo de composições de etileno estudado, o comportamento reológico das amostras seja função principalmente das massas moleculares, negligenciando-se modificações de mobilidade das cadeias introduzidas pelas unidades etilênicas na temperatura de análise (200°C). A aceitação dessa condição tornou possível comparar amostras de diferentes teores de etileno por GPC e reometria rotacional.

4.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

4.5.1 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE CRISTALIZAÇÃO E DE FUSÃO

Nas tabelas 4.5.1 e 4.5.2, são mostrados os resultados de DSC, respectivamente, para as amostras originais e para as suas frações insolúveis em xileno a

Tabela 4.4.3 - Resultados de Reometria Rotacional a 200°C das Amostras Originais

| Número da Amostra | Gc Pa x 10 ⁻⁴ | Índice de Polidispersão ^a |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2.96 | 3.38 |
| 2 | 2.82 | 3.54 |
| 3 | 3.32 | 3.01 |
| 4 | 3.17 | 3.15 |
| 5 | 2.99 | 3.34 |
| 6 | 3.38 | 2.96 |
| 7 | 3.75 | 2.67 |

a) Índice de Polidispersão = $10^5/G_c$ (Pa), conforme equação 2.3.21 [201]

Tabela 4.4.4 - Resultados de GPC em 1,2,4 - Tricloro-benzeno / 140°C das Amostras Originais

| Número da amostra | Mn g/mol x 10 ³ | Mw g/mol x 10 ³ | Mw/Mn | Mz g/mol x 10 ³ | Mv g/mol x 10 ³ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 71.5 | 388 | 5.42 | 1230 | 304 |
| 2 | 82.0 | 450 | 5.56 | 1410 | 354 |
| 3 | 102 | 433 | 4.27 | 1310 | 346 |
| 4 | 85.0 | 412 | 4.85 | 1210 | 330 |
| 5 | 103 | 465 | 4.51 | 1500 | 369 |
| 6 | 89.0 | 388 | 4.36 | 1060 | 316 |
| 7 | 106 | 408 | 3.84 | 1160 | 332 |

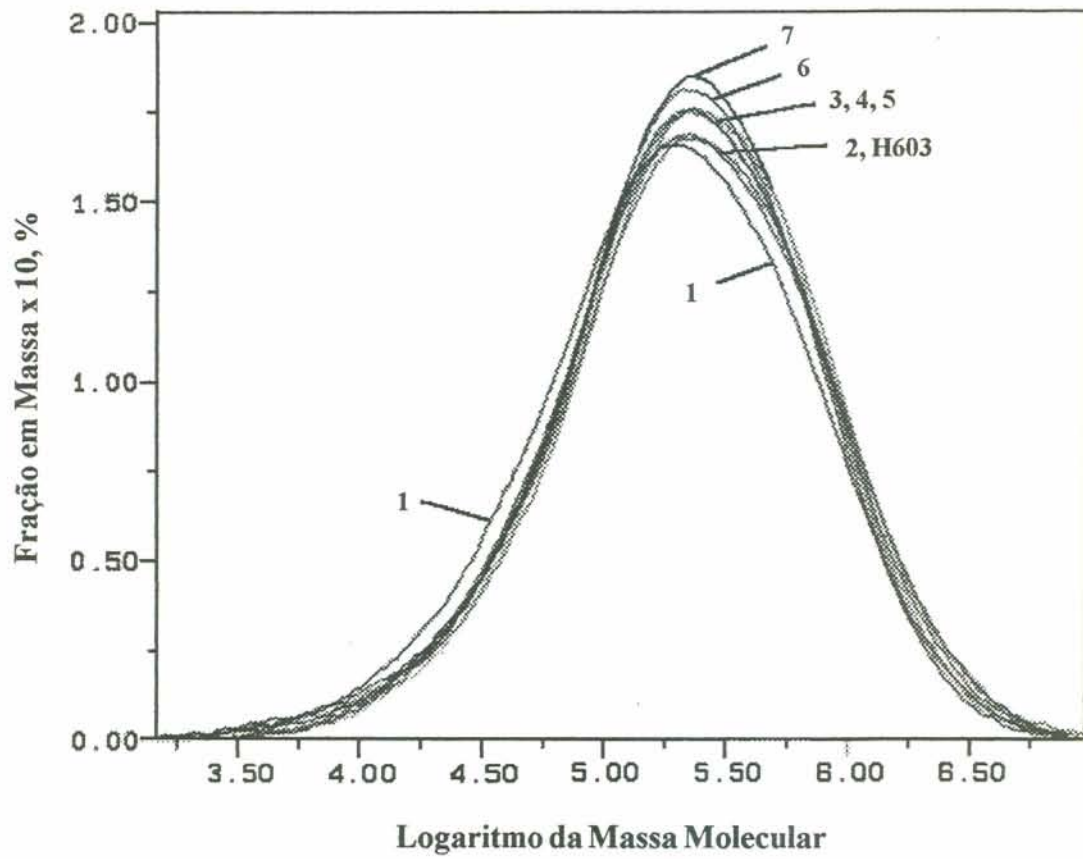


Figura 4.4.1 - Curvas de GPC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2 e 7) 7,9.

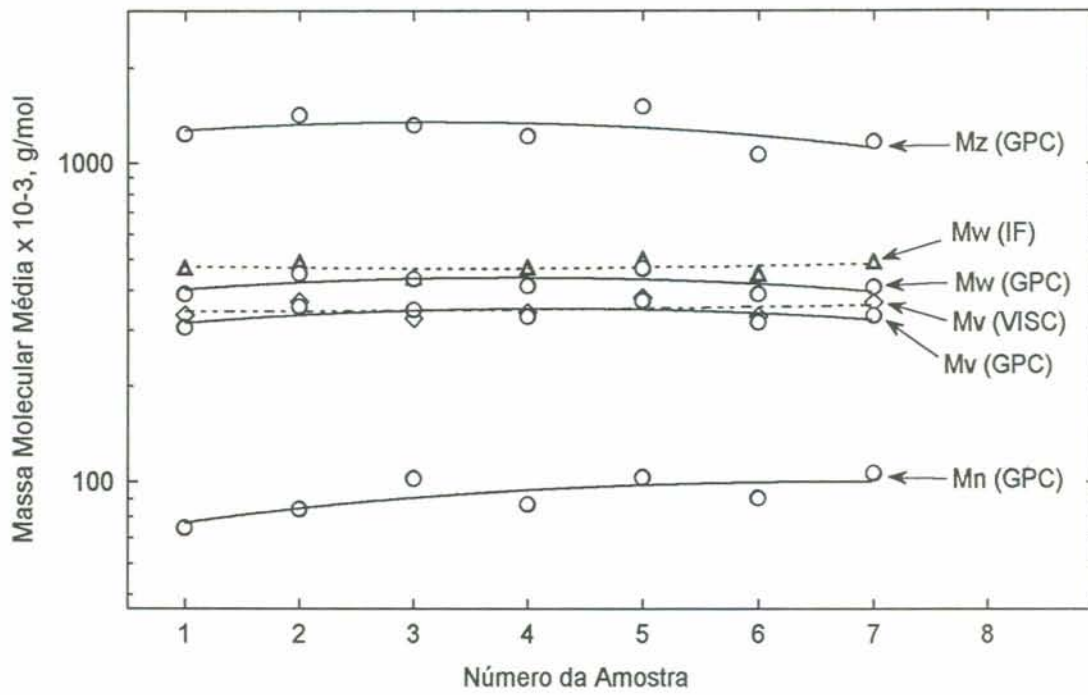


Figura 4.4.2 - Diferentes médias das massas moleculares das amostras originais, obtidas com diferentes técnicas

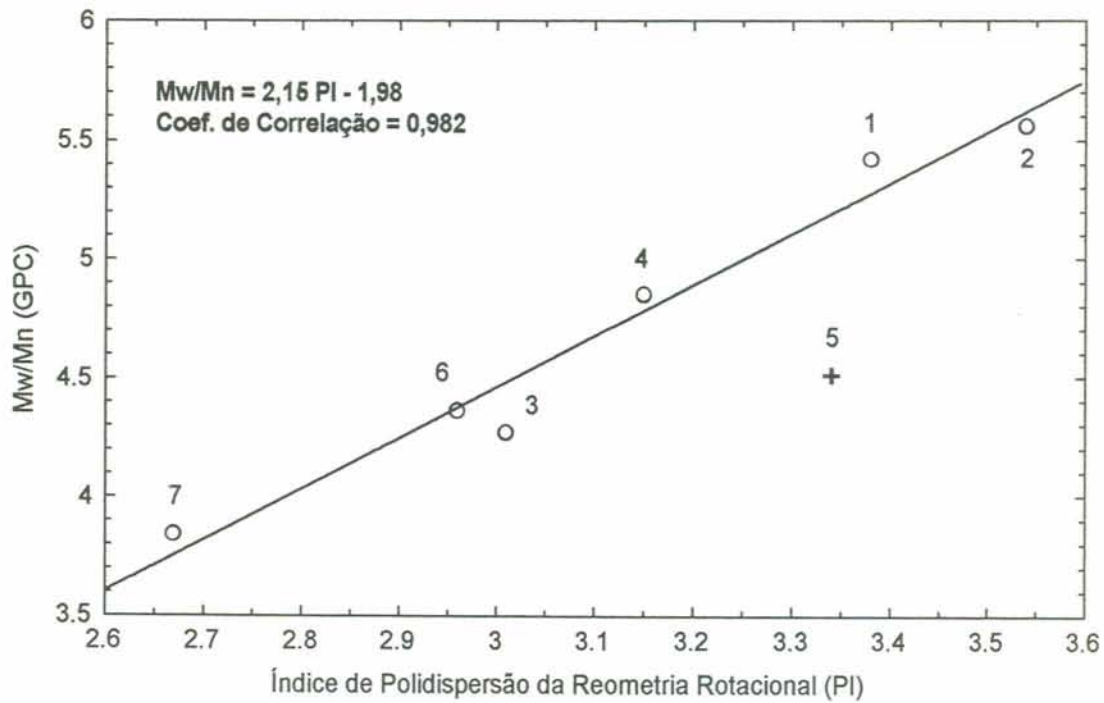


Figura 4.4.3 - Correlação entre índices de polidispersão obtidos de GPC e reometria rotacional das amostras originais em estudo

Tabela 4.5.1 - Comportamento Térmico por DSC das Amostras Originais

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Temperatura de Fusão, °C | | | Temperatura de Cristalização, °C 10°C/min | Entalpia de Fusão, J/g | | | Entalpia de Cristalização, J/g 10°C/min |
|-------------------|------------------------|--------------------------|----------|----------|--|------------------------|----------|----------|--|
| | | 5°C/min | 10°C/min | 15°C/min | | 5°C/min | 10°C/min | 15°C/min | |
| 1 | 0.0 | 163.8 | 163.7 | 163.8 | 117.0 | 100 | 102 | 102 | 100 |
| 2 | 2.4 | 152.8 | 152.6 | 152.7 | 109.7 | 79 | 81 | 81 | 81 |
| 3 | 3.6 | 149.3 | 149.1 | 149.3 | 106.1 | 81 | 80 | 80 | 79 |
| 4 | 5.2 | 143.3 | 143.1 | 142.9 | 102.5 | 67 | 69 | 74 | 74 |
| 5 | 5.7 | 145.7 | 145.3 | 145.3 | 103.9 | 63 | 66 | 66 | 66 |
| 6 | 6.2 | 143.3 | 143.0 | 143.3 | 102.4 | 61 | 63 | 63 | 64 |
| 7 | 7.9 | 141.5 | 141.0 | 141.0 | 100.9 | 55 | 56 | 54 | 58 |

Tabela 4.5.2 - Comportamento Térmico por DSC das Frações Insolúveis

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Temperatura de Fusão, °C | | | Temp.Cristaliz., °C 10°C/min | Entalpia de Fusão, J/g | | | Ent. Cristaliz., J/g 10°C/min |
|-------------------|------------------------|--------------------------|----------|----------|---------------------------------|------------------------|----------|----------|----------------------------------|
| | | 5°C/min | 10°C/min | 15°C/min | | 5°C/min | 10°C/min | 15°C/min | |
| 1 | 0.0 | 161.8 | 161.8 | 161.9 | 117.5 | 101 | 103 | 104 | 102 |
| 2 | 1.6 | 154.1 | 153.7 | 153.5 | 112.2 | 84 | 87 | 90 | 87 |
| 3 | 2.5 | 150.4 | 150.2 | 150.3 | 109.7 | 75 | 79 | 83 | 79 |
| 4 | 4.0 | 145.3 | 145.2 | 145.2 | 105.7 | 63 | 68 | 71 | 68 |
| 5 | 4.1 | 146.4 | 145.9 | 145.9 | 106.8 | 65 | 70 | 74 | 70 |
| 6 | 4.4 | 144.8 | 144.4 | 144.3 | 105.3 | 63 | 70 | 74 | 69 |
| 7 | 5.2 | 143.3 | 142.5 | 142.6 | 103.9 | 59 | 62 | 64 | 64 |

25°C.

A figura 4.5.1 mostra as curvas de DSC de fusão da amostra número 3, obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C/min, após pré-fusão a 215°C durante 3 minutos e resfriamento até 40°C a 10°C/min. As curvas obtidas a 10 e 15°C/min foram muito semelhantes em sua posição e forma, enquanto que a curva obtida a 5°C/min mostrou um pequeno ombro na região de temperaturas mais altas. A formação de um ombro na curva de fusão obtida à taxa de aquecimento inferior pode ser atribuída à recristalização e ao aperfeiçoamento dos cristais, aproximando-os da forma cristalina alfa 2. O mesmo comportamento de fusão foi observado em todas as amostras estudadas.

As curvas de fusão por DSC das amostras originais, para a taxa de aquecimento de 10°C/min, após o mesmo tratamento térmico descrito acima, estão sobrepostas na figura 4.5.2. Nota-se que teores crescentes de etileno na cadeia resultaram em picos de fusão mais alargados e menos intensos, deslocados para temperaturas mais baixas. O alargamento dos picos é normalmente ser atribuído à distribuição estatística de unidades etilênicas presentes em diversos teores nas cadeias de copolímero, e também ao surgimento de alguns cristais na forma triclinica gama. Decorre que os cristais formados apresentam espessuras e graus de perfeição variáveis, que se refletem em diferentes temperaturas de fusão. O alargamento dos picos pode, contudo, ser interpretado cineticamente pela simples redução da constante cinética para o processo de fusão, conforme discutido no item 4.5.2. A menor intensidade dos picos de copolímeros com teores crescentes de etileno é consequência do decréscimo do grau de cristalinidade, pela geração de borracha não cristalizável e pela introdução de defeitos nas regiões cristalinas. O deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas indica que as unidades etilênicas introduziram defeitos ou imperfeições nos cristais de polipropileno.

Em relação ao processo de cristalização, nota-se que, comparados aos picos de fusão, os picos de cristalização foram mais estreitos e não mostraram alargamento com a adição de etileno às cadeias (sobrepostos na figura 4.5.3). Os picos de cristalização sofreram deslocamento para temperaturas mais baixas com teores crescentes de etileno. O decréscimo da temperatura de cristalização com o aumento do teor de etileno dos copolímeros deve-se à crescente dificuldade de moléculas progressivamente mais irregulares de participar da nucleação e do crescimento de cristais.

Após tratamento das amostras com xileno, observa-se que os picos de fusão e

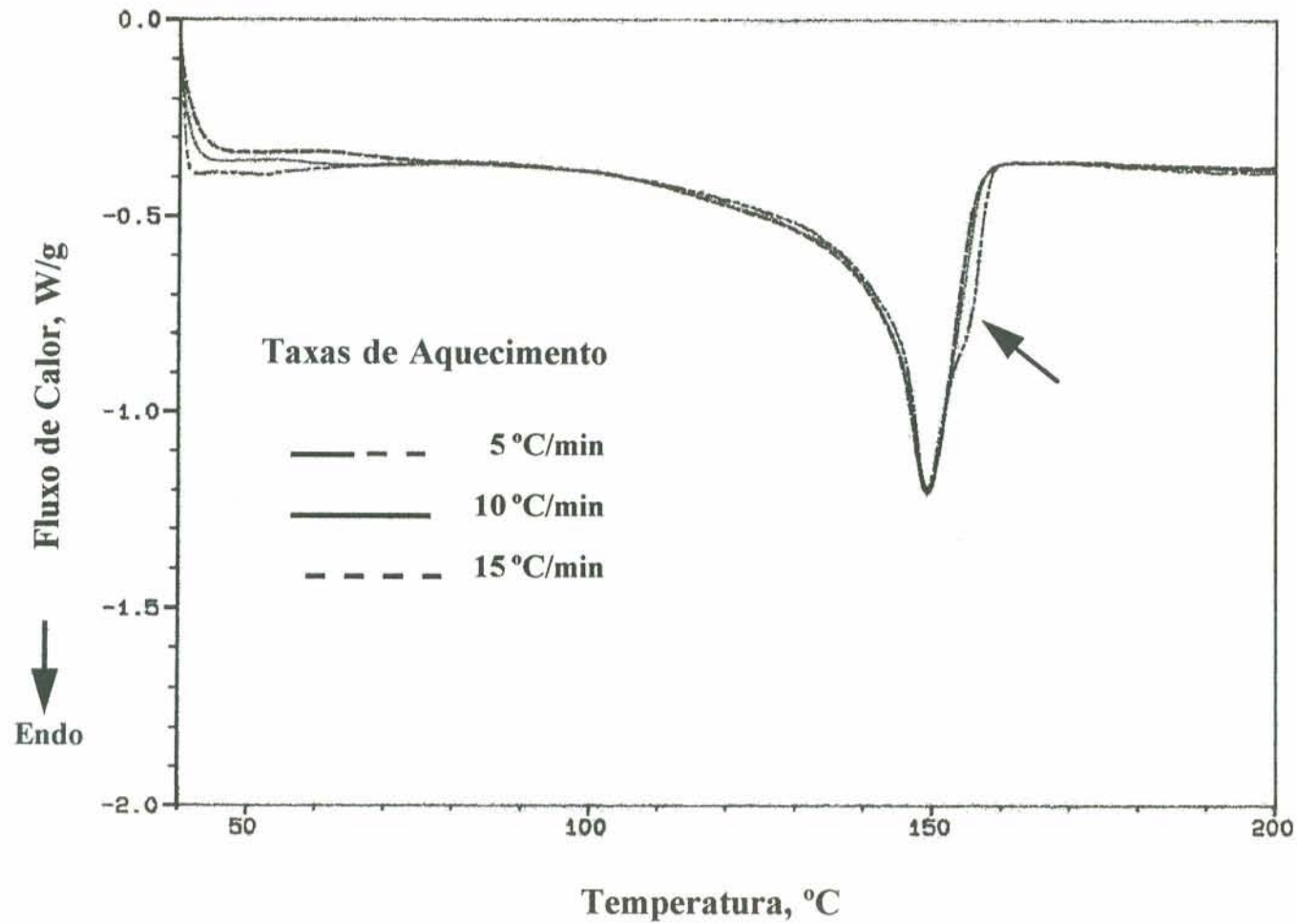


Figura 4.5.1 - Curvas de fusão por DSC da amostra original 3, obtidas a diferentes taxas de aquecimento. A seta mostra o ombro formado a 5 °C/min.

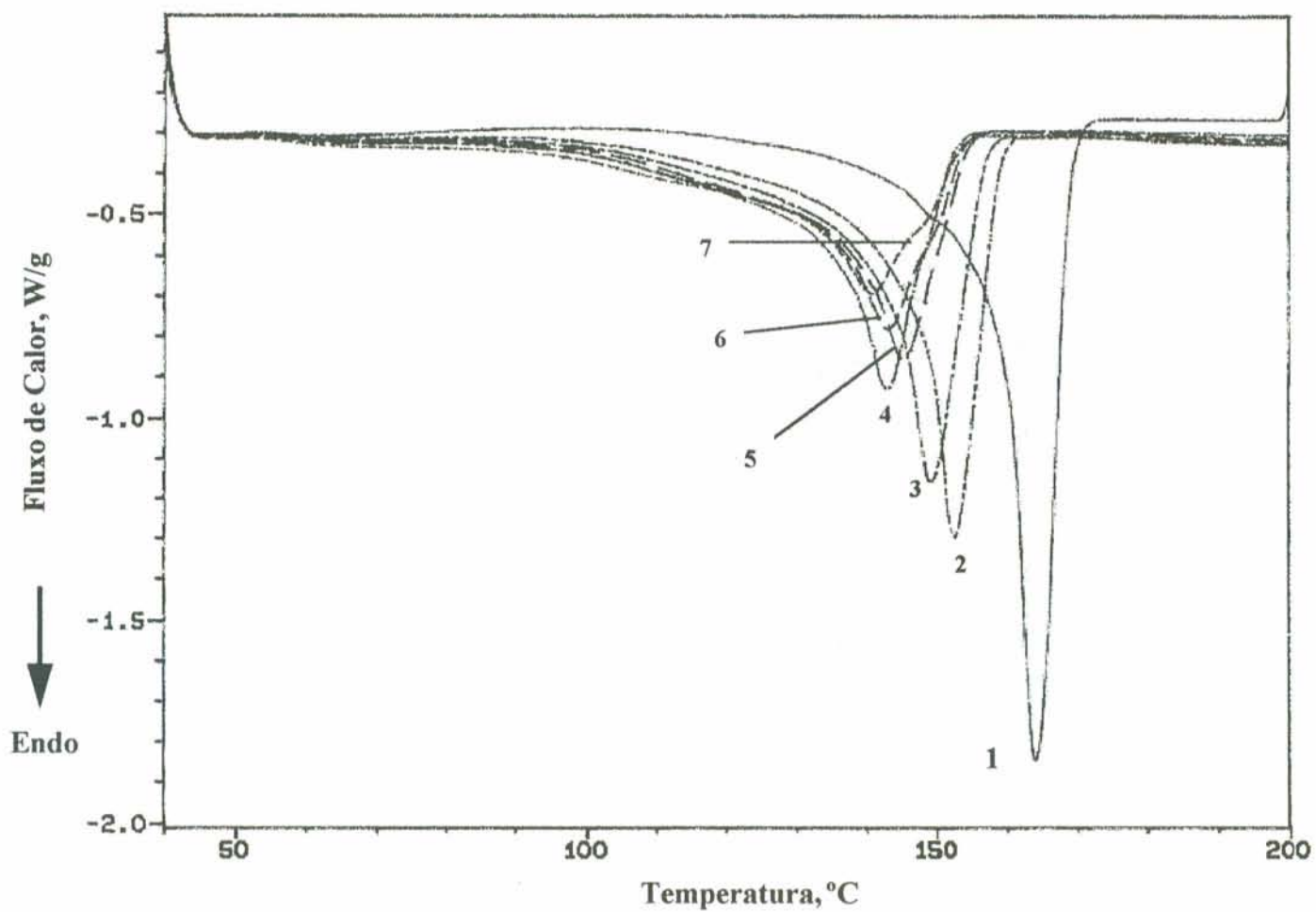


Figura 4.5.2 - Curvas de fusão por DSC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

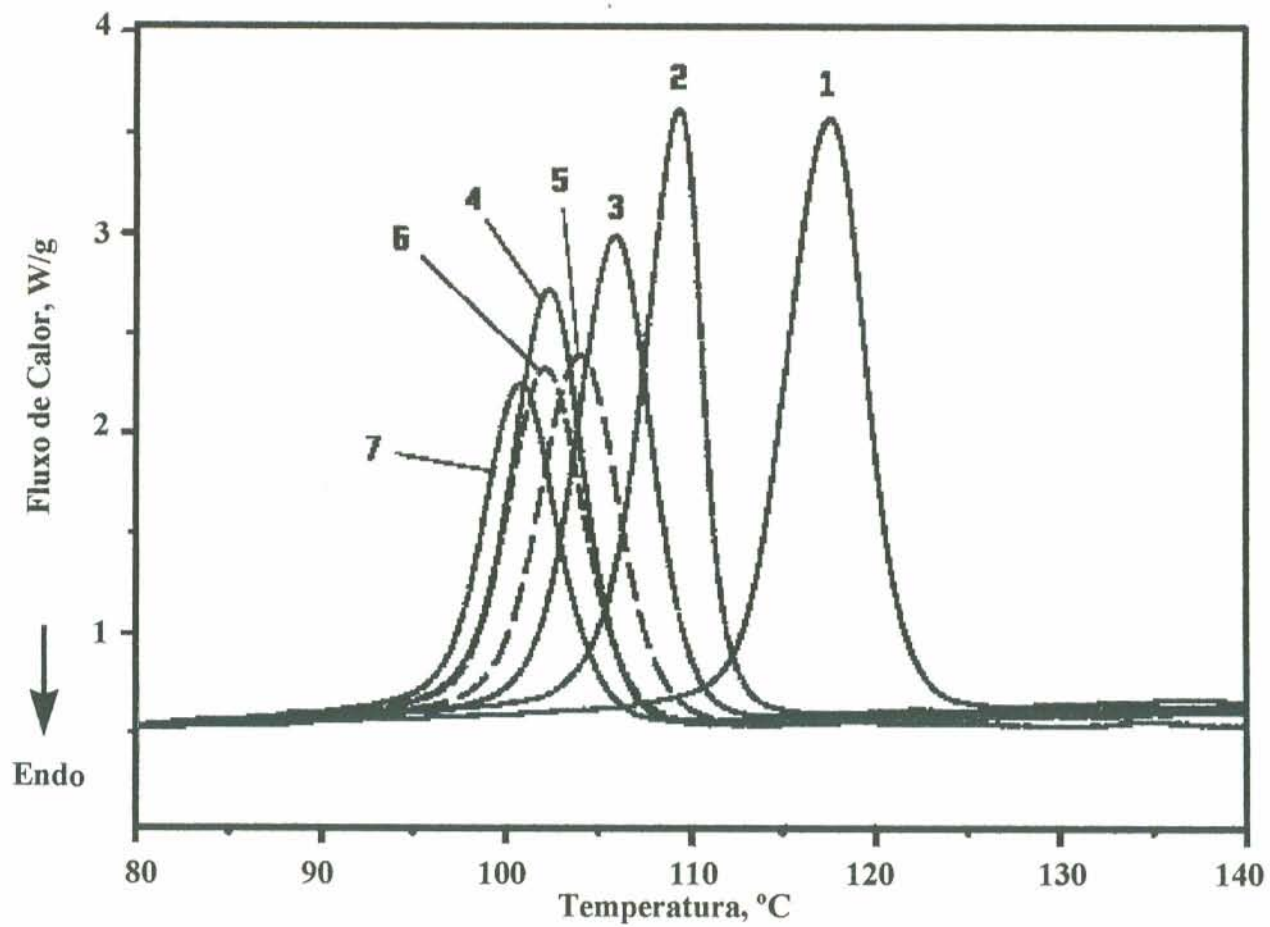


Figura 4.5.3 - Curvas de cristalização por DSC das amostras originais com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9. Taxa de resfriamento de 10 °C/min.

cristalização das frações insolúveis ainda mantiveram as mesmas tendências descritas acima (sobrepostos nas figuras 4.5.4 e 4.5.5). Os copolímeros de mais altos teores de etileno apresentaram ombros de fusão na região de 120°C mais pronunciados, especialmente observáveis nos termogramas das frações insolúveis em xileno. Tais picos estão correlacionados com a forma cristalina gama [63], presente em mais alto teor, conforme análises de difração de raios X (item 4.6).

As temperaturas de fusão e cristalização das amostras originais decresceram mais acentuadamente com o conteúdo de etileno até o teor de aproximadamente 5 % em mol de etileno (figuras 4.5.6 e 4.5.7). Acima desse valor, a queda tornou-se mais suave. Esse fato é uma indicação de que, acima de 5 %, o etileno já não contribui com a mesma eficiência para introduzir defeitos nos cristais. Os resultados sugerem que teores acima de 5 % contribuam para gerar material amorfo, constituído por borracha EPR, isto é, o etileno acima desses teores começa também a impedir a cristalização, em vez de somente criar defeitos nos cristais.

As figuras 4.5.8 e 4.5.9 mostram, respectivamente, as temperaturas de fusão e cristalização em função do teor de etileno presente nas frações cristalizáveis (materiais insolúveis em xileno a 25 °C). Nessas curvas, não se observaram significativas mudanças de inclinação, como no caso das curvas das amostras originais. As suaves mudanças de inclinação podem ser atribuídas à formação de pequenos blocos de etileno nos cristais, que afetam com menor eficiência as temperaturas de fusão e cristalização do que unidades etilênicas isoladas, considerando-se o mesmo teor de etileno.

Observa-se, nas figuras 4.5.6 e 4.5.8, que as taxas de aquecimento empregadas mostraram pouca influência sobre as temperaturas de fusão encontradas, dentro da reprodutibilidade de $\pm 0,5$ °C.

As entalpias de fusão e de cristalização (figuras 4.5.10 e 4.5.11) também decresceram com o teor de etileno, o que pode ser atribuído a: a) redução da cristalinidade, isto é, da quantidade total de cristais nas amostras, devida à geração de material amorfo pelas unidades etilênicas; e b) decréscimo da perfeição e da espessura dos cristais, reduzindo a energia de interação entre as hélices na lamela. Foi pequena a influência da taxa de aquecimento sobre os valores encontrados para as entalpias de fusão das amostras originais (reprodutibilidade encontrada de 3% em valores absolutos). Os valores encontrados para as entalpias de fusão foram praticamente iguais, dentro da

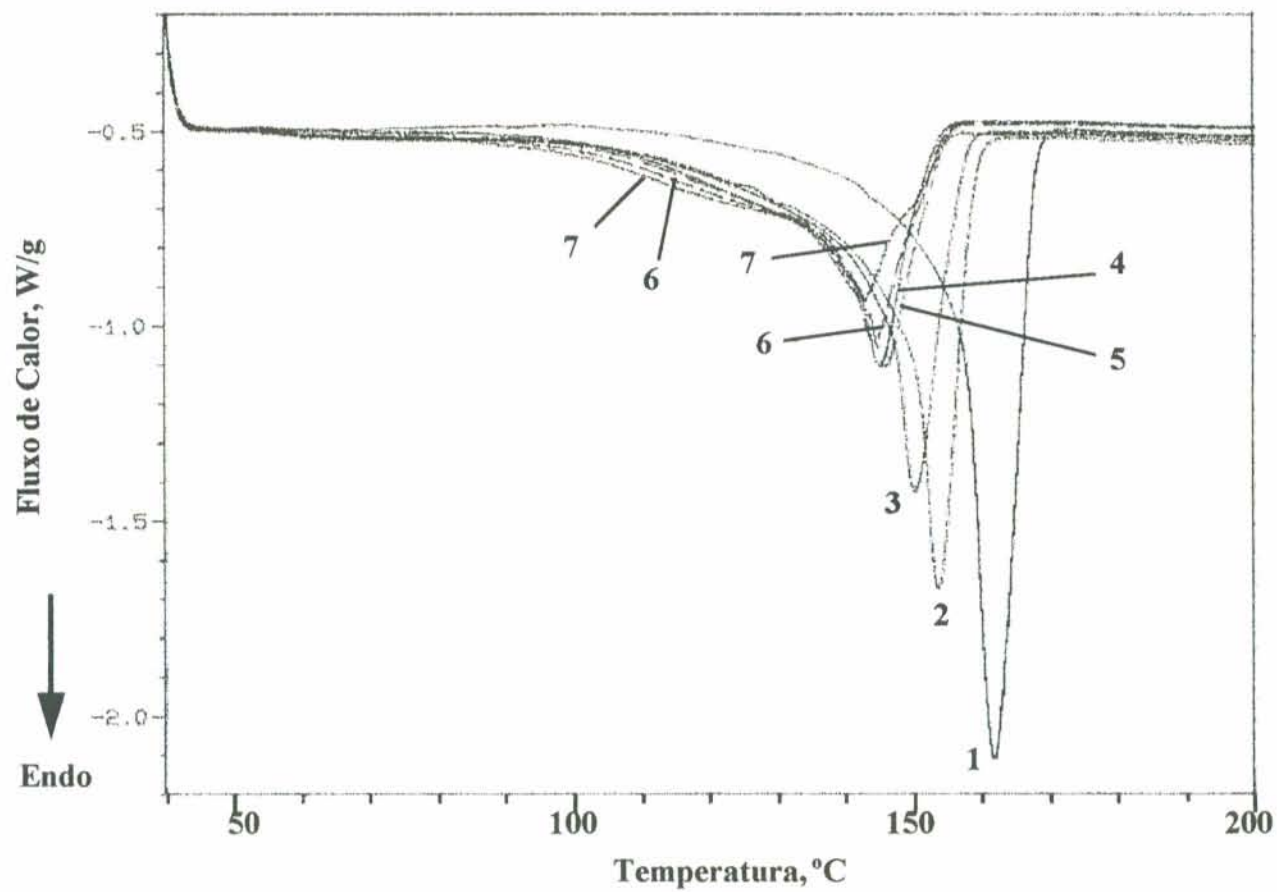


Figura 4.5.4 - Curvas de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

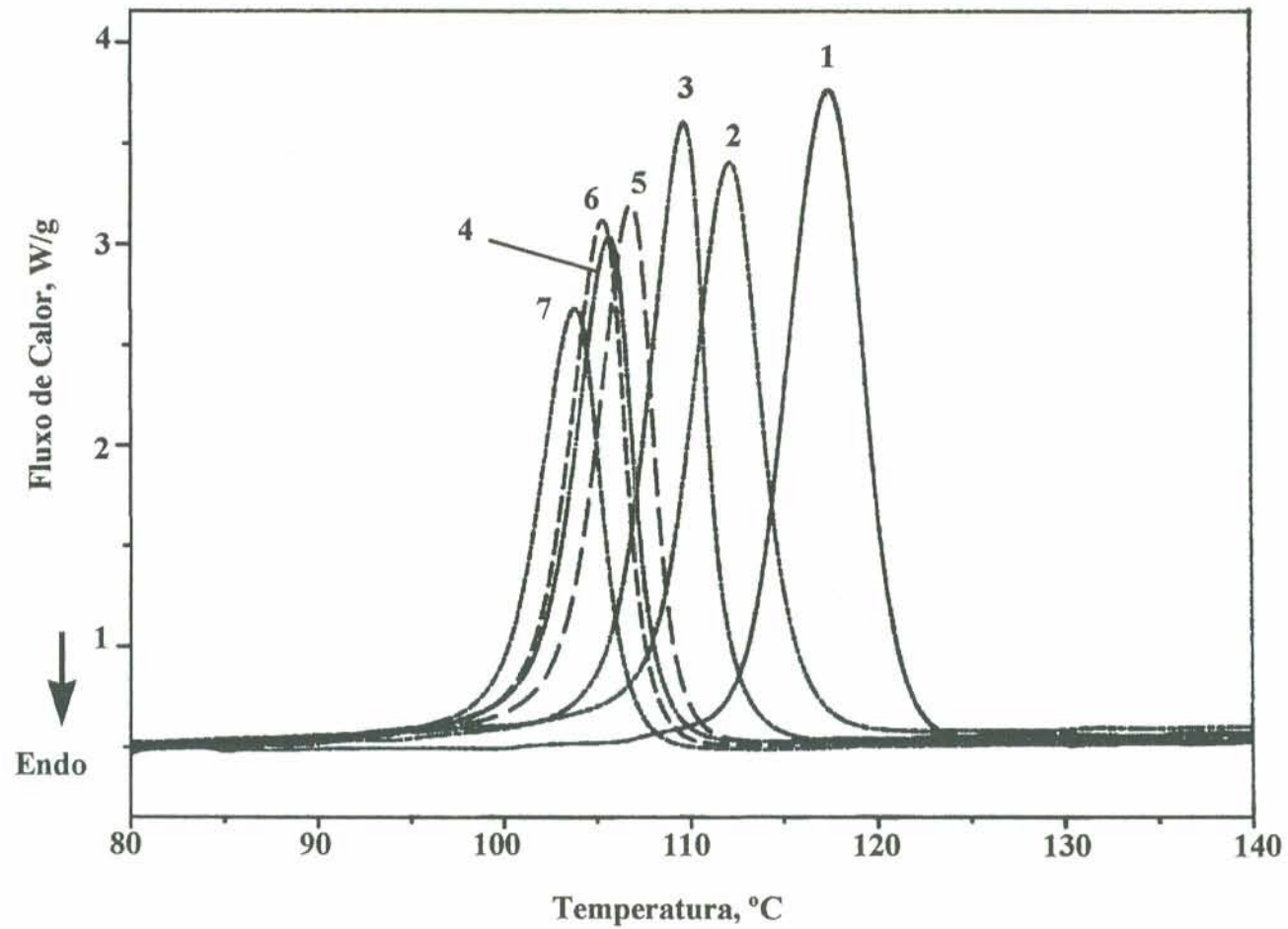


Figura 4.5.5 - Curvas de cristalização por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 1,6; 3) 2,5; 4) 4,0; 5) 4,1; 6) 4,4; e 7) 5,2. Taxa de resfriamento de 10 °C/min.

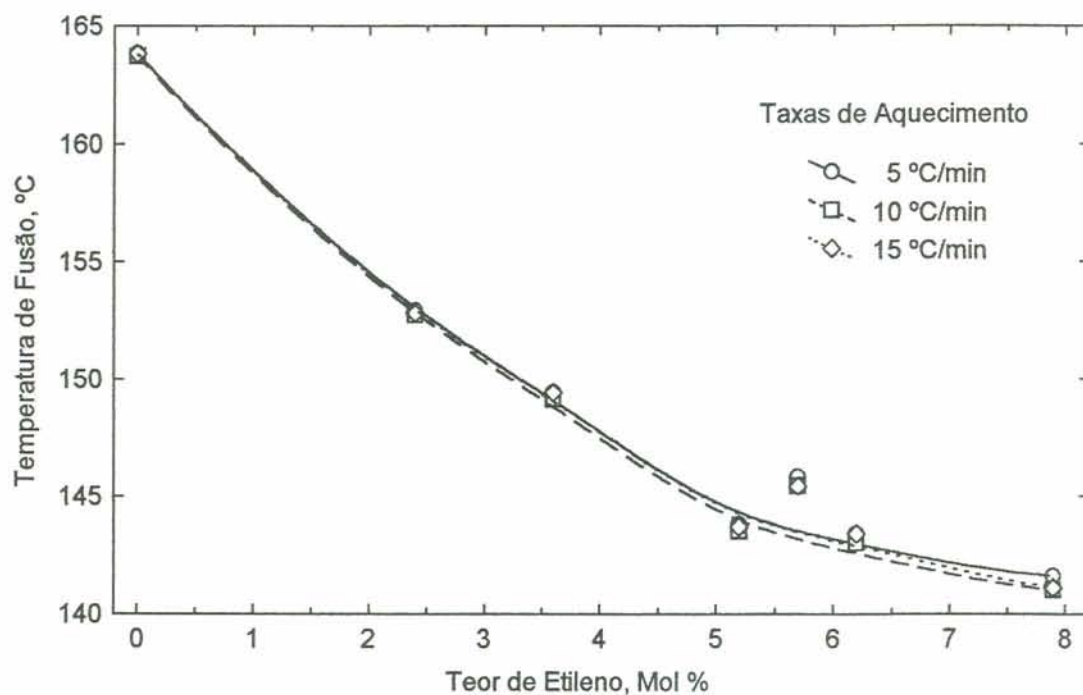


Figura 4.5.6 - Temperaturas de fusão por DSC em função do teor de etileno das amostras originais, nas taxas de aquecimento indicadas

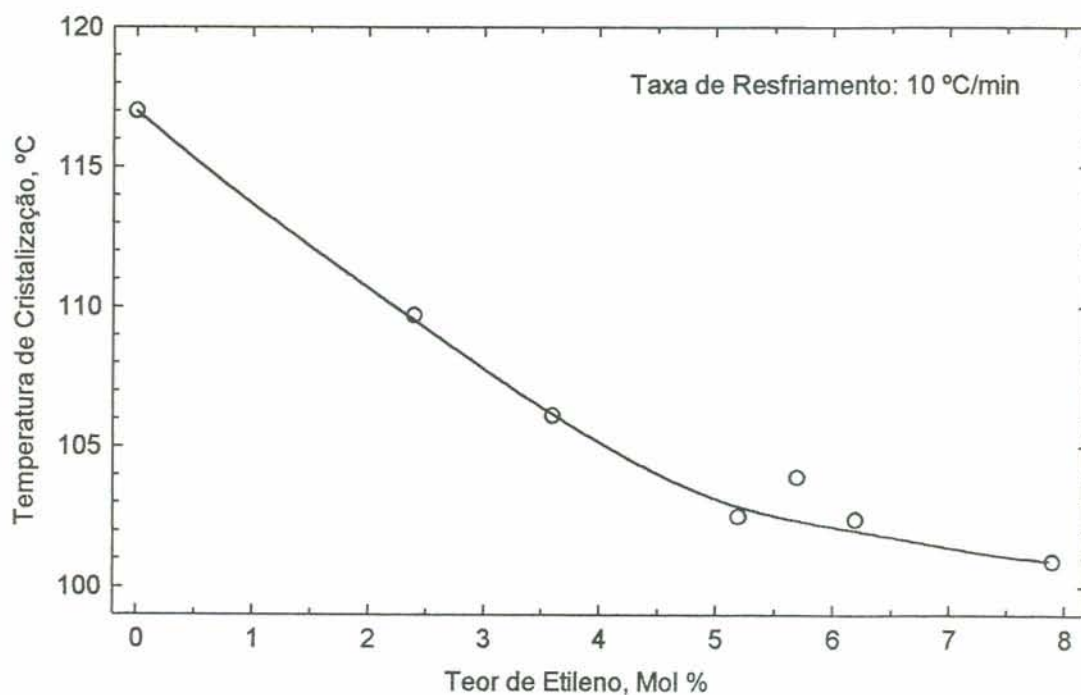


Figura 4.5.7 - Temperaturas de cristalização por DSC em função do teor de etileno das amostras originais

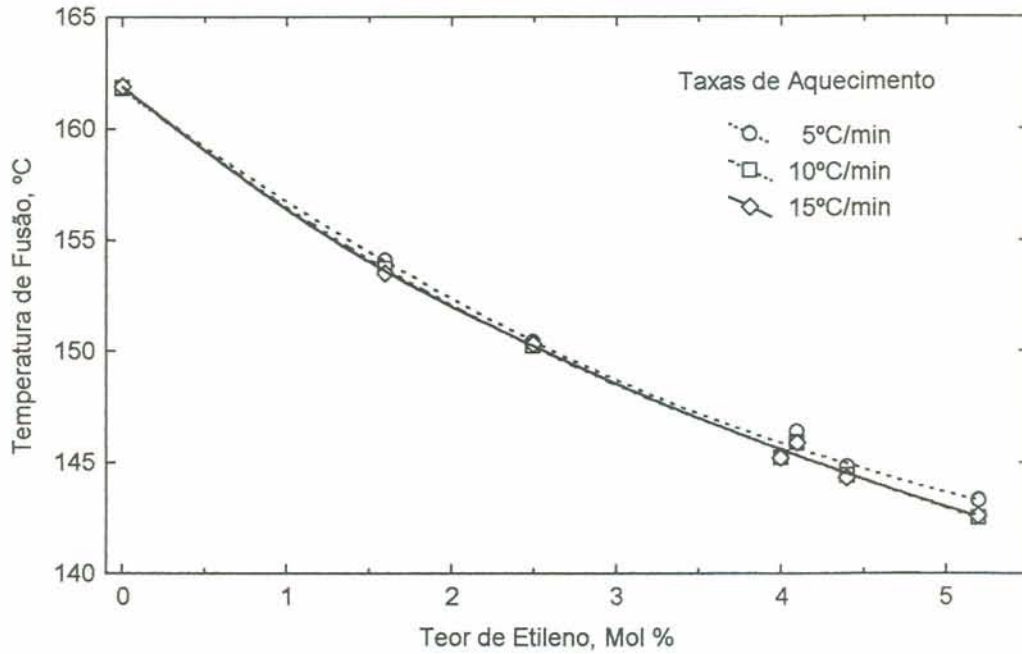


Figura 4.5.8 - Temperaturas de fusão por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C, nas taxas de aquecimento indicadas

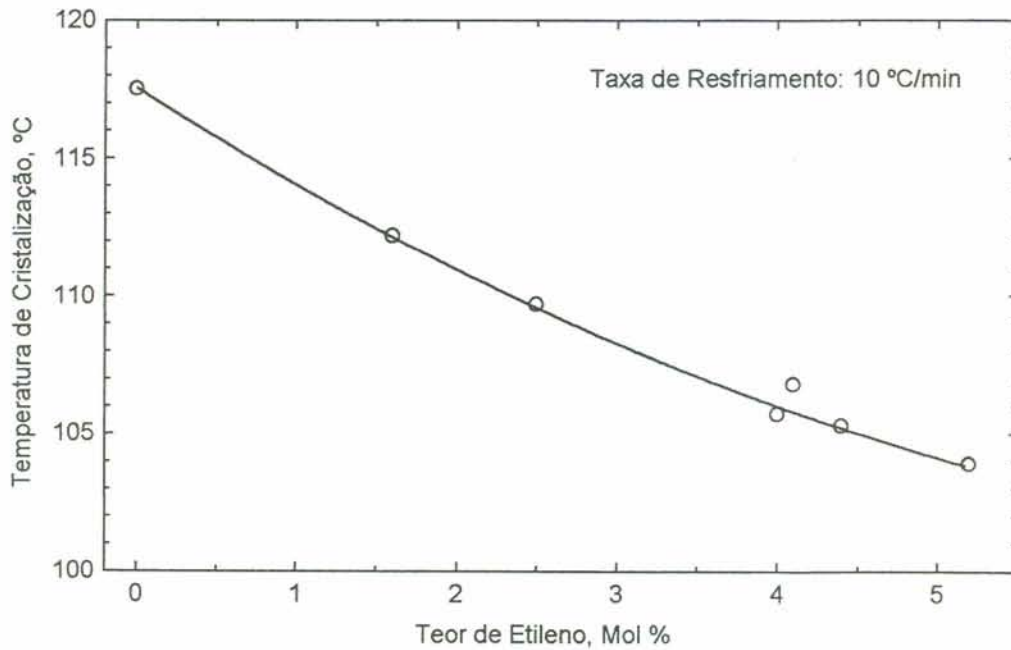


Figura 4.5.9 - Temperaturas de cristalização por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C

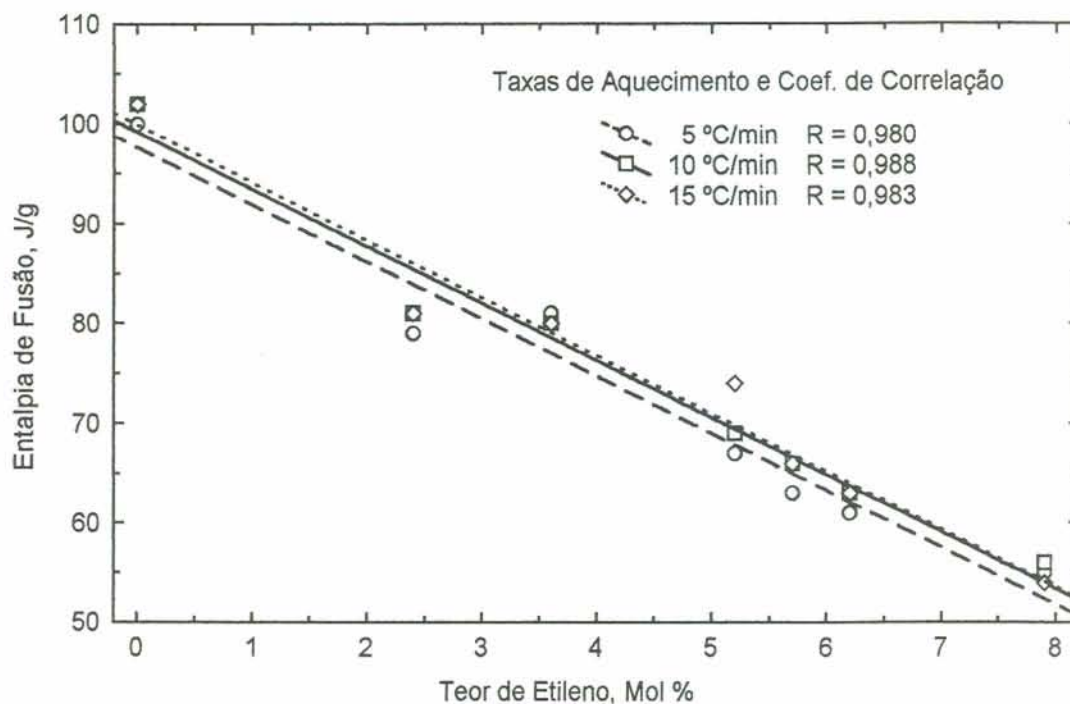


Figura 4.5.10 - Entalpias de fusão por DSC em função do teor de etileno das amostras originais, nas taxas de aquecimento indicadas

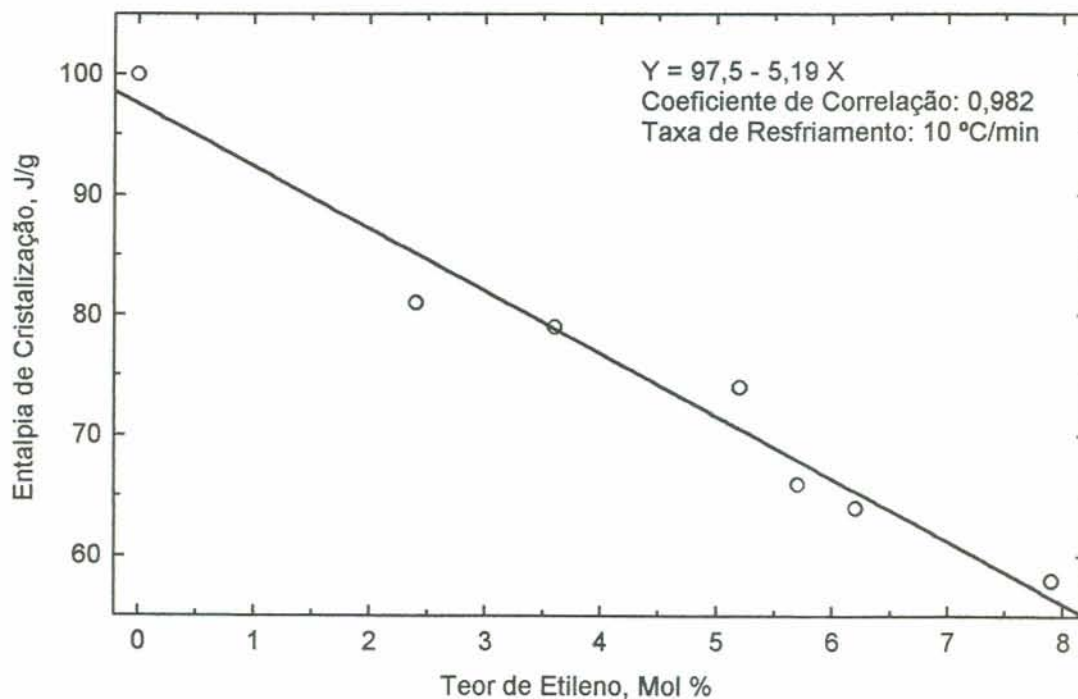


Figura 4.5.11 - Entalpias de cristalização por DSC em função do teor de etileno das amostras originais

reprodutibilidade do método, aos encontrados para as entalpias de cristalização, isto é, os cristais formados durante o resfriamento são os mesmos que fundem no aquecimento, não havendo formação de novos cristais durante o aquecimento. Eventuais fenômenos de cristalização ou recristalização durante o aquecimento, como os ombros observados a taxas de aquecimento de 5 °C/min, interferiram pouco nos resultados. Nas frações insolúveis em xileno a 25 °C, observaram-se entalpias de fusão um pouco maiores para maiores taxas de aquecimento (tabela 4.5.2 e figura 4.5.12). As curvas de entalpia encontradas para amostras originais e frações insolúveis (figuras 4.5.10 a 4.5.13) permitem concluir que a introdução de 1 % em mol de etileno na cadeia de polipropileno produz, no intervalo de composições estudado, uma queda de entalpia de fusão/cristalização de 5 - 6 J/g, um pouco maior nas frações insolúveis do que nas amostras originais). A extrapolação linear das curvas de entalpia versus teor de etileno até entalpia nula, leva a teores de etileno de 15 - 20 mol %, isto é, com 1 unidade etilênica em cada 5 - 7 unidades monoméricas totais, cessaria completamente a cristalização. Dito de outra forma, blocos com valor médio de 4 - 6 unidades propilênicas não seriam capazes de cristalizar.

Nas frações solúveis em xileno a 25 °C não foram observados os fenômenos de fusão e cristalização, mas foi possível visualizar os processos de transição vítrea (sobrepostos na figura 4.5.14). As temperaturas de transição vítrea, medidas nos pontos de inflexão das curvas, estão registradas na tabela 4.5.3. As melhores condições de análise foram obtidas com aquecimento a 10°C/min a partir de -80°C (na figura 4.5.14, aparece apenas o intervalo de temperaturas suficiente para a visualização das transições), após prévio aquecimento para destruir a história termomecânica das amostras. Observa-se, na figura 4.5.15, que a temperatura de transição vítrea da borracha EPR tende a decrescer mais acentuadamente até ~20 mol % de etileno na composição da mesma., correspondendo a 4 - 5 mol % de etileno na amostra original. Com teores acima de ~5 mol % de etileno nas amostras originais, apesar de o teor de borracha total crescer nos copolímeros, não ocorre alteração significativa na temperatura de transição vítrea da borracha, porque sua composição pouco se altera (figuras 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.7).

Transições vítreas nas amostras de copolímeros, que pudessem corresponder a segmentos ou moléculas de PP atático, não foram observadas.

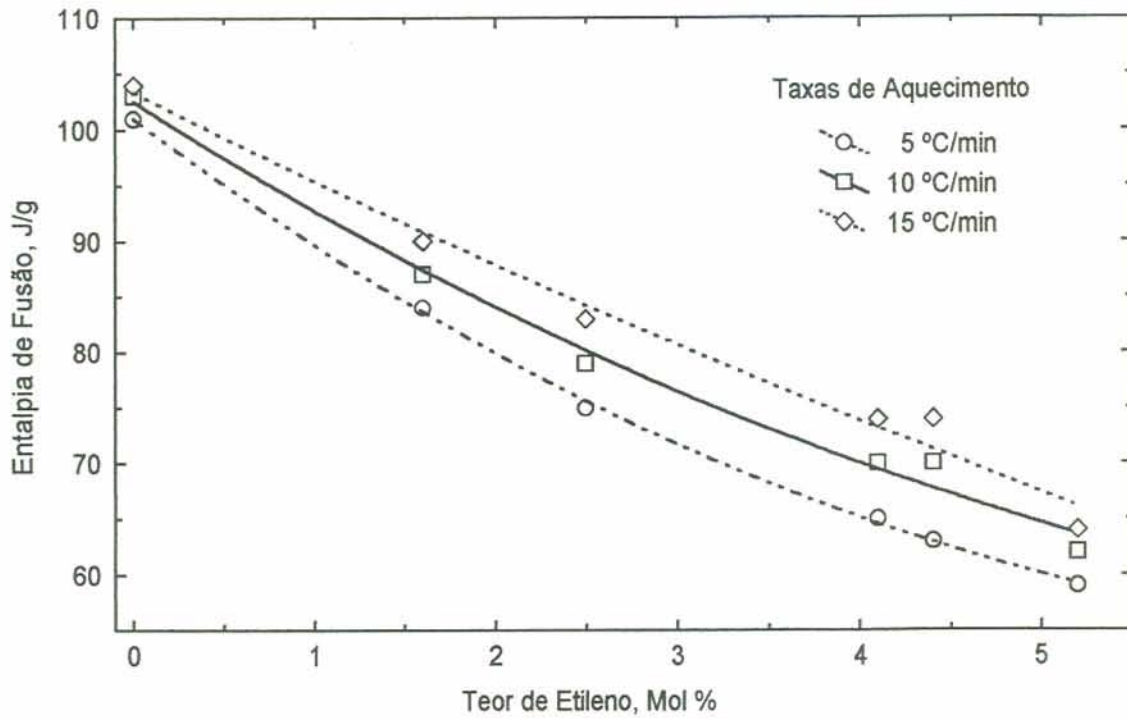


Figura 4.5.12 - Entalpias de fusão por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C, nas taxas de aquecimento indicadas

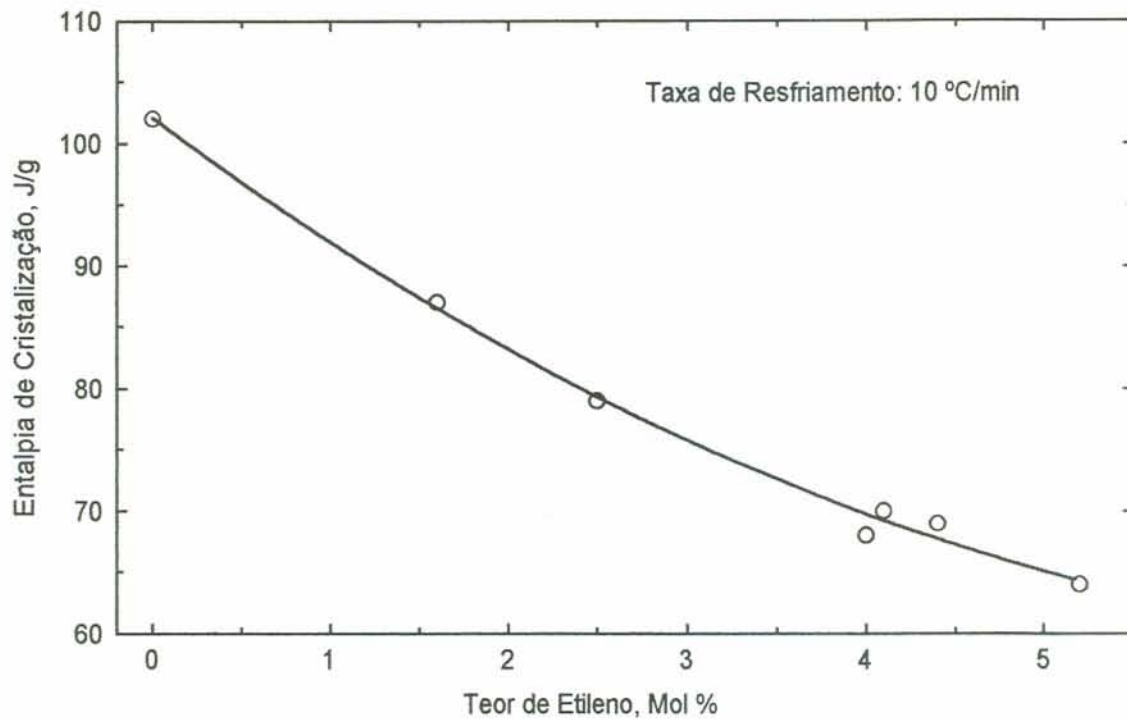


Figura 4.5.13 - Entalpias de cristalização por DSC em função do teor de etileno das frações insolúveis em xileno a 25 °C

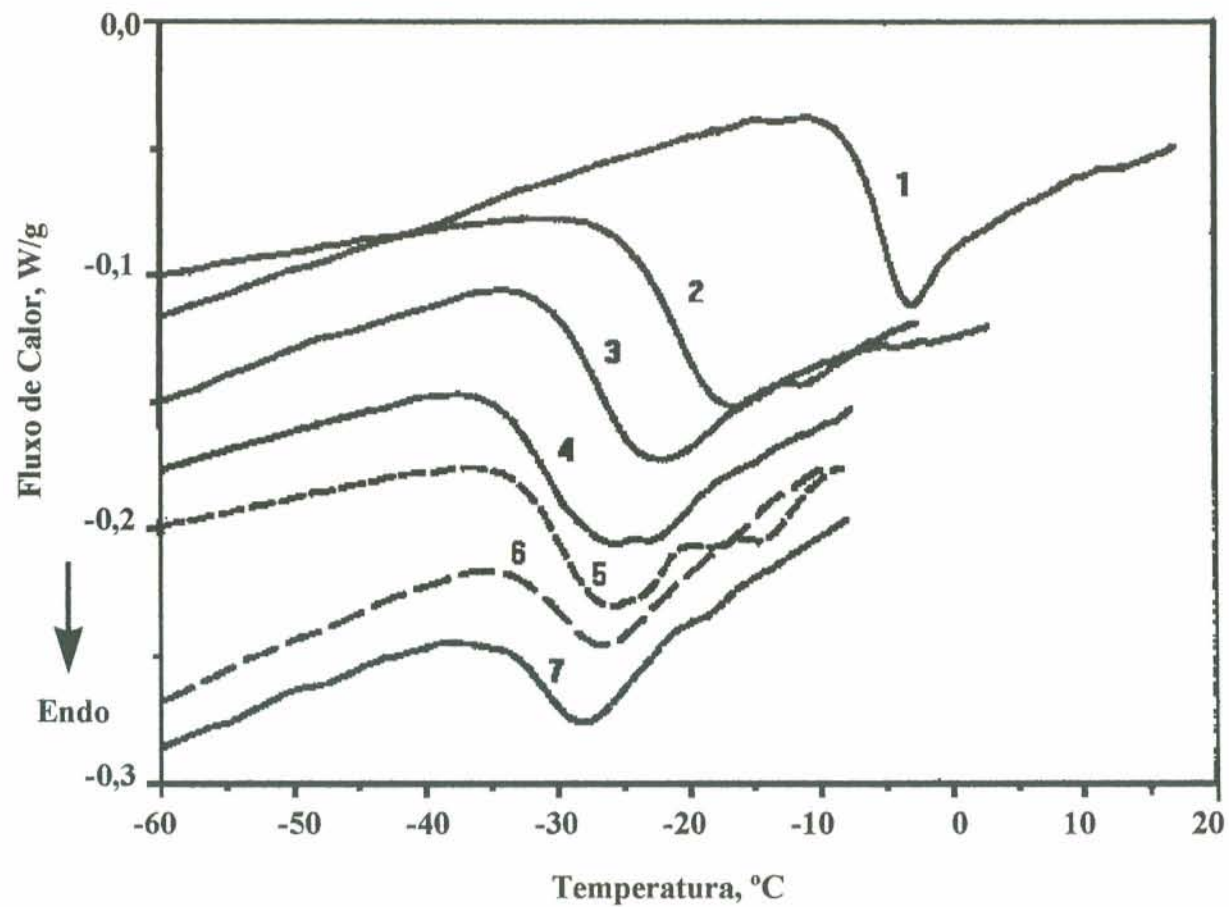


Figura 4.5.14 - Curvas de transição vítrea por DSC das frações solúveis em xileno a 25 °C com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 13; 3) 18; 4) 25; 5) 25; 6) 26; e 7) 29. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 4.5.3 - Temperaturas de transição vítrea observadas nas frações solúveis em xileno a 25 °C, precipitadas em metanol/acetona¹

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Temperatura de Transição Vítrea, °C |
|--------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 0.0 | -5 |
| 2 | 13 | -21 |
| 3 | 18 | -27 |
| 4 | 25 | -31 |
| 5 | 25 | -30 |
| 6 | 26 | -29 |
| 7 | 29 | -31 |

1) As análises foram realizadas por DSC durante aquecimento de -80 até 215 °C, a 10 °C/min. O condicionamento térmico prévio das amostras consistiu em aquecimento até 215 °C, mantidos por 3 min, e resfriamento até -80 °C, a 10 °C/min.

A Tg foi considerada no ponto de inflexão da curva de fluxo de calor.

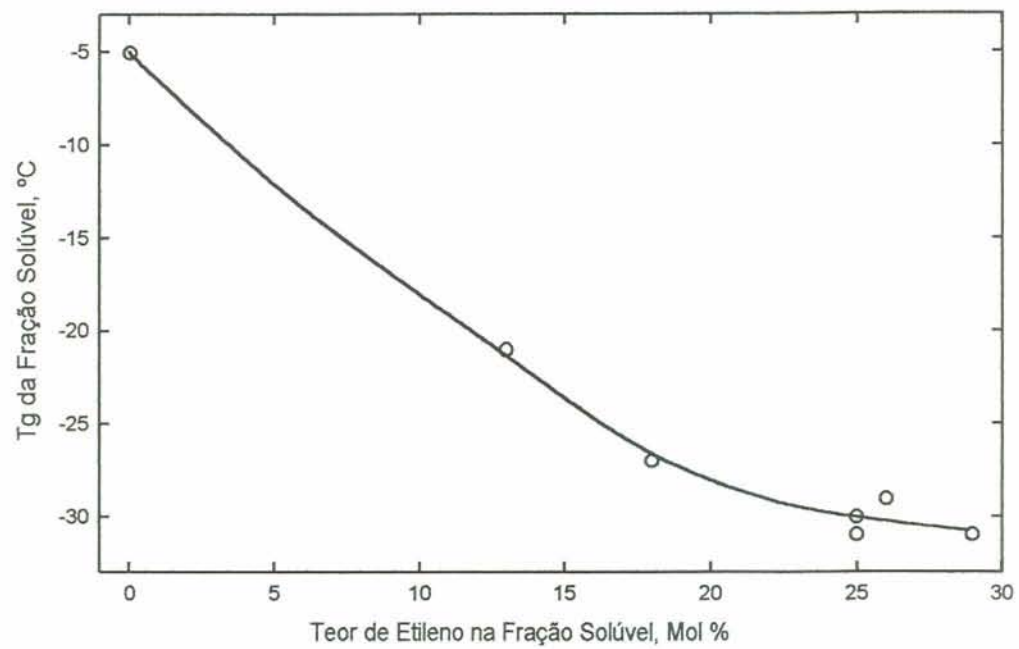


Figura 4.5.15 - Temperatura de transição vítrea (por DSC, aquecimento a 10 °C/min) em função do teor de etileno da fração solúvel em xileno a 25 °C

4.5.2 CINÉTICA DE FUSÃO

As curvas de DSC mostraram picos de fusão com progressivo alargamento e deslocamento para regiões de mais baixas temperaturas, na medida em que se elevava o teor de etileno das amostras. Esses resultados permitiram levantar a hipótese da existência de somente um processo de fusão, correspondente à forma cristalina alfa, controlado por cinética de primeira ordem. A aproximação é obtida para taxas de aquecimento/resfriamento iguais ou superiores a 10°C/min, negligenciando-se a presença da forma cristalina gama e processos de recristalização. Essa hipótese pôde ser testada através da utilização de um modelo cinético para descrever o processo, considerando-se válida a equação de Arrhenius [78, 79, 208]:

$$k = 1/\tau_{rel} = A e^{-E_a/RT} \quad 4.5.1$$

ou

$$-\ln\tau_{rel} = \ln A - E_a/RT \quad 4.5.1.a$$

onde k é a constante cinética; τ_{rel} é o tempo característico de relaxação do processo; A e E_a são as constantes convencionais de Arrhenius: fator pré-exponencial e energia de ativação do processo. Além disso, considerou-se que a semilargura Γ na semi-altura das curvas de fusão estivesse relacionada proporcionalmente com o tempo de relaxação do processo, conforme sugerido por Wisanrakkit e Gillham [209]:

$$\tau_{rel} \propto \Gamma/\phi \quad 4.5.2$$

onde ϕ é a taxa de aquecimento.

Desta forma, ao plotar-se $-\ln(\Gamma/\phi)$ versus $1/T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão (mínimo do pico endotérmico), no caso da existência de um só processo cinético, espera-se a obtenção de uma linha reta. A inclinação da reta, conforme a equação de Arrhenius, fornece uma energia de ativação aparente do processo de fusão E_a , relacionada à introdução de etileno na cadeia polipropilênica.

Os gráficos das amostras originais, apresentados na figura 4.5.16, obtidos a partir de dados das tabelas 4.5.4 a 4.5.6, mostram o comportamento linear do processo com as 3 taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C/min) e indicam a validade da hipótese de um só processo de fusão. Os pontos correspondentes aos homopolímeros não fazem parte da reta. Os valores encontrados para energia de ativação nas diferentes taxas de aquecimento demonstraram que as condições de aquecimento de 10 e 15°C/min resultaram em valores mais próximos de energia de ativação: respectivamente, 24 e 23 kcal/mol. A taxa de aquecimento de 5 °C/min, entretanto, resultou em um valor de E_a algo mais elevado (29kcal/mol), embora sua linearidade ainda indique a existência de um processo predominante de fusão.

Para as frações insolúveis em xileno, também foram obtidas linhas retas (figura 4.5.17, obtida a partir dos dados das tabelas 4.5.7 a 4.5.9). Novamente, os pontos correspondentes aos homopolímeros não fizeram parte das retas. Os valores encontrados para as energias de ativação dependeram da taxa de aquecimento: 42 kcal/mol a 5°C/min, 33 kcal/mol a 10°C/min e 25 kcal/mol a 15°C/min.

A eliminação dos resultados correspondentes à amostra 4 elevou os coeficientes de correlação obtidos para as retas.

Observou-se que a taxa de aquecimento influenciou no valor encontrado para a energia de ativação (figura 4.5.18). A extrapolação dos valores encontrados para as frações insolúveis até a taxa de aquecimento zero, para situar o processo de fusão em condições mais próximas do equilíbrio, levou a um valor aproximado de 50 kcal/mol. Para as amostras originais, esse valor foi de 32 kcal/mol.

Os resultados obtidos de cristalização não viabilizam a utilização do modelo cinético para descrição do processo de cristalização.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

É conhecido (e também foi observado) o fato de que taxas de resfriamento relativamente elevadas, como 10 °C/min empregadas em DSC, promovem quase exclusivamente a cristalização de polipropileno isotático na forma cristalina alfa. A motivação para as análises de difração de raios X foi observar a capacidade das seqüências isotáticas dos copolímeros em cristalizarem na forma gama, sob condições

Tabela 4.5.4 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 5 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|-------|-------|----------|
| 1 | 163.8 | 2.288 | 3.42 | 41.0 | -3.715 |
| 2 | 152.9 | 2.347 | 4.11 | 49.3 | -3.897 |
| 3 | 149.4 | 2.367 | 5.36 | 64.3 | -4.163 |
| 4 | 143.8 | 2.399 | 7.32 | 87.8 | -4.476 |
| 5 | 145.8 | 2.387 | 7.68 | 92.2 | -4.524 |
| 6 | 143.4 | 2.401 | 8.93 | 107.2 | -4.674 |
| 7 | 141.6 | 2.411 | 10.36 | 124.3 | -4.823 |

Tabela 4.5.5 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 10 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|------|-------|----------|
| 1 | 163.7 | 2.289 | 3.04 | 18.2 | -2.904 |
| 2 | 152.7 | 2.349 | 4.11 | 24.7 | -3.205 |
| 3 | 149.1 | 2.368 | 5.00 | 30.0 | -3.401 |
| 4 | 143.5 | 2.400 | 6.43 | 38.6 | -3.653 |
| 5 | 145.4 | 2.389 | 6.61 | 39.7 | -3.680 |
| 6 | 143.0 | 2.403 | 7.68 | 46.1 | -3.830 |
| 7 | 141.0 | 2.415 | 9.29 | 55.7 | -4.021 |

Tabela 4.5.6 - Cinética de fusão por DSC das amostras originais (aquecimento a 15 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|------|-------|----------|
| 1 | 163.8 | 2.289 | 3.04 | 12.2 | -2.498 |
| 2 | 152.8 | 2.348 | 3.93 | 15.7 | -2.755 |
| 3 | 149.4 | 2.367 | 5.00 | 20.0 | -2.996 |
| 4 | 143.7 | 2.399 | 5.82 | 23.3 | -3.148 |
| 5 | 145.4 | 2.389 | 6.43 | 25.7 | -3.247 |
| 6 | 143.4 | 2.401 | 7.15 | 28.6 | -3.353 |
| 7 | 141.1 | 2.414 | 8.40 | 33.6 | -3.515 |

Tabela 4.5.7 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 5 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|-------|-------|----------|
| 1 | 161.8 | 2.299 | 3.81 | 45.7 | -3.823 |
| 2 | 154.1 | 2.341 | 3.24 | 38.9 | -3.660 |
| 3 | 150.4 | 2.361 | 4.02 | 48.2 | -3.876 |
| 4 | 145.3 | 2.390 | 6.25 | 75.0 | -4.317 |
| 5 | 146.4 | 2.384 | 7.24 | 86.9 | -4.465 |
| 6 | 144.8 | 2.393 | 8.56 | 102.7 | -4.632 |
| 7 | 143.3 | 2.401 | 11.32 | 135.8 | -4.911 |

Tabela 4.5.8 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 10 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|------|-------|----------|
| 1 | 161.8 | 2.299 | 3.42 | 20.5 | -3.021 |
| 2 | 153.7 | 2.343 | 3.24 | 19.4 | -2.967 |
| 3 | 150.2 | 2.362 | 4.13 | 24.8 | -3.210 |
| 4 | 145.2 | 2.390 | 5.92 | 35.5 | -3.570 |
| 5 | 145.9 | 2.386 | 6.02 | 36.1 | -3.587 |
| 6 | 144.4 | 2.395 | 6.97 | 41.8 | -3.733 |
| 7 | 142.5 | 2.406 | 9.53 | 57.2 | -4.046 |

Tabela 4.5.9 - Cinética de fusão por DSC das frações insolúveis em xileno a 25 °C (aquecimento a 15 °C/min)

| Número da Amostra | T _m (mín. pico) °C | 1/T _m · 10 ³ K ⁻¹ | Γ K | Γ/φ s | -ln(Γ/φ) |
|-------------------|-------------------------------|--|------|-------|----------|
| 1 | 161.9 | 2.299 | 3.41 | 13.6 | -2.613 |
| 2 | 153.5 | 2.344 | 3.68 | 14.7 | -2.689 |
| 3 | 150.3 | 2.362 | 4.36 | 17.4 | -2.859 |
| 4 | 145.2 | 2.391 | 5.90 | 23.6 | -3.161 |
| 5 | 145.9 | 2.386 | 5.95 | 23.8 | -3.170 |
| 6 | 144.3 | 2.395 | 6.53 | 26.1 | -3.263 |
| 7 | 142.6 | 2.405 | 7.98 | 31.9 | -3.463 |

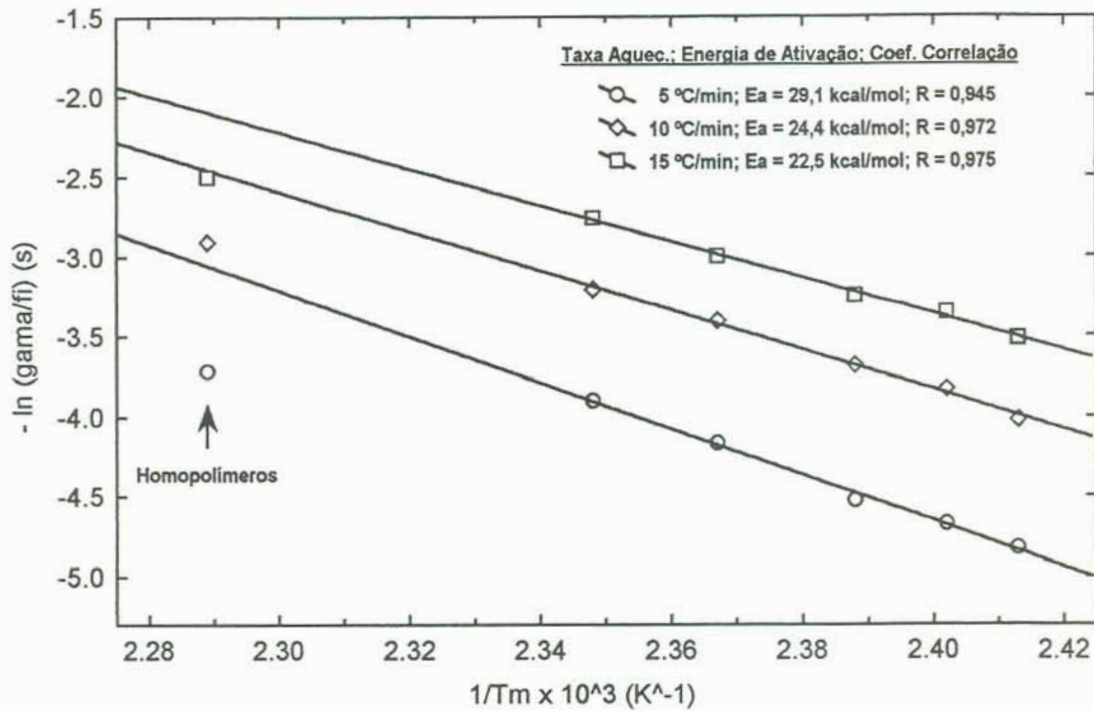


Figura 4.5.16 - Diagramas de Arrhenius das amostras originais, obtidos a partir de dados das curvas de fusão de DSC

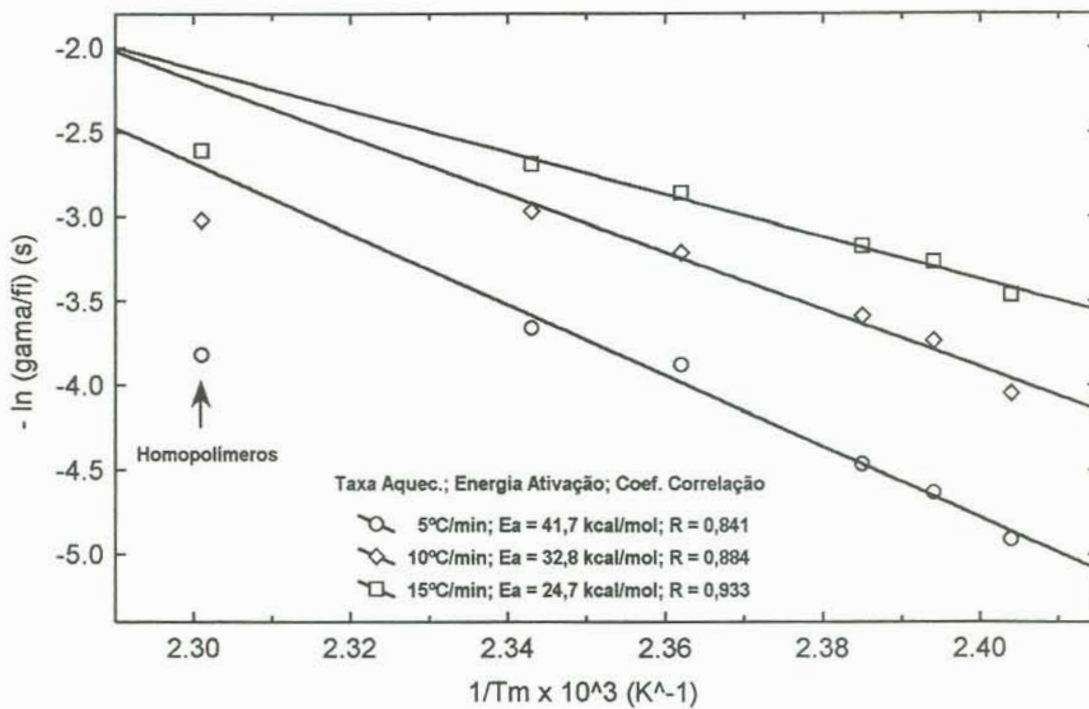


Figura 4.5.17 - Diagramas de Arrhenius das frações insolúveis em xileno a 25 °C, obtidos a partir de dados das curvas de fusão de DSC

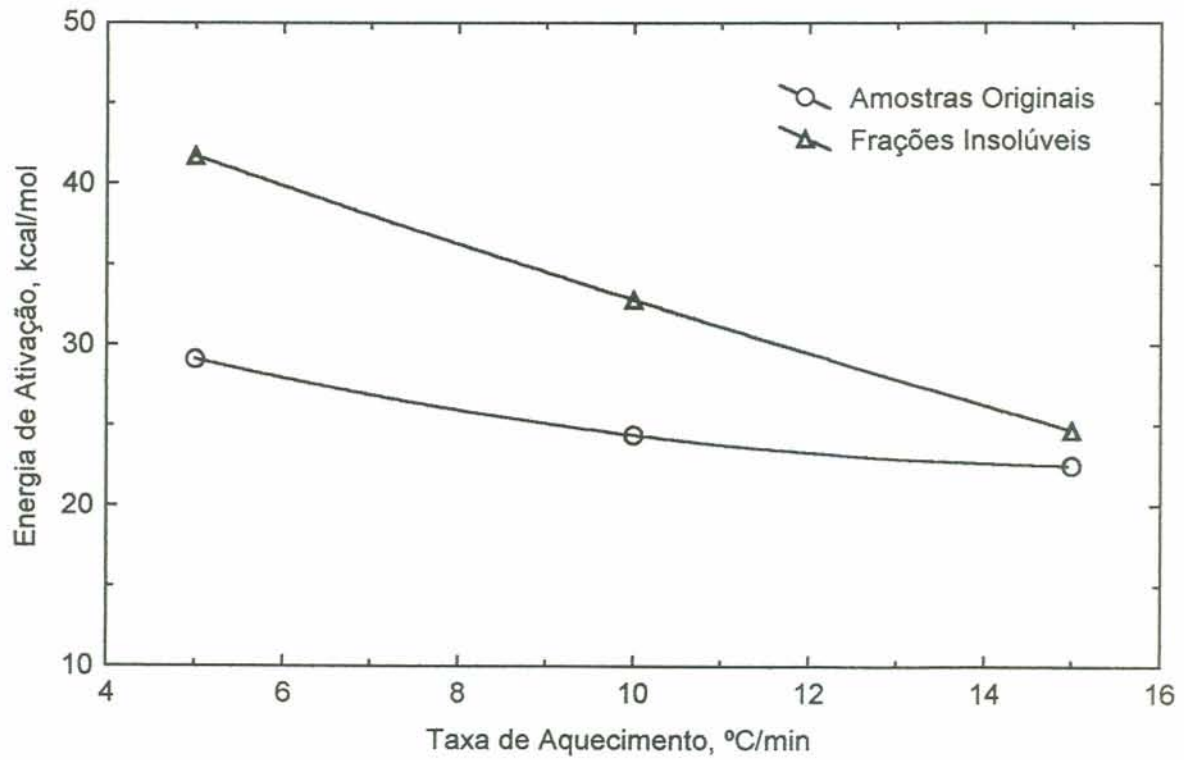


Figura 4.5.18 - Energia de ativação para o processo de fusão das amostras originais e de suas frações insolúveis, obtida por DSC, em função da taxa de aquecimento

favoráveis, isto é, taxas de resfriamento mais baixas. Na tabela 4.6.1, são mostrados os graus de cristalinidade e os teores comparativos de cristais gama de corpos de prova das amostras resfriados lentamente (de 230 até 80°C em 1 hora) em prensa, após retirada do aquecimento. O resfriamento ocorreu por simples desligamento das resistências elétricas das placas, sem abri-las. Os difratogramas obtidos estão apresentados em sobreposição na figura 4.6.1. Para avaliação comparativa dos cristais alfa e gama, foram considerados os picos de difração a 18,5 ° (exclusivos de cristais alfa) e a 20,0° (exclusivos de cristais gama), que aparecem ampliados na figura 4.6.1.

Os graus de cristalinidade foram obtidos da razão entre a área dos picos cristalinos e a área total da curva, incluindo o halo amorfo (não mostrado na figura), sendo o erro esperado de ± 3 % sobre o valor encontrado. Os resultados estão plotados na figura 4.6.2, onde se percebe um declínio do grau de cristalinidade das amostras para teores crescentes de etileno. O decréscimo da cristalinidade de aproximadamente 1,2 - 1,3 % para cada 1 mol % adicional de etileno, porém, foi bem menor do que o encontrado nas análises de calorimetria diferencial de varredura, a partir das entalpias de fusão e cristalização (aproximadamente 2,5 - 3,0 %). Essa aparente discrepância já era esperada, por causa das diferentes histórias térmicas sofridas pelas amostras destinadas a cada uma das análises. A extrapolação do gráfico da figura 4.6.2 para grau de cristalinidade zero levou a teores de etileno de 40 - 50 mol % no copolímero, isto é, teores aproximadamente equimolares de propileno e etileno.

O lento resfriamento dos corpos de prova favoreceu a forma cristalina gama, a qual também foi favorecida por teores crescentes de etileno nas amostras (figura 4.6.3). Teores crescentes de etileno aumentam o número de defeitos entre blocos isotáticos, favorecendo a formação de cristais na forma gama.

4.7 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA

4.7.1 AMOSTRAS ORIGINAIS

A introdução de unidades etilênicas nas cadeias de polipropileno resulta na introdução de defeitos nos cristais formados, bem como na redução da espessura dos mesmos. Além disso, como já foi mencionado, ocorre a formação de material não

Tabela 4.6.1 - Resultados de análises de difração de raios X (WAXS)^a

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Grau de Cristalinidade, % ^b | Teor Comparativo de Cristais Gama, % ^c |
|-------------------|------------------------|--|---|
| 1 | 0,0 | 54,2 | 2,50 |
| 2 | 2,4 | 51,2 | 22,7 |
| 3 | 3,6 | 46,0 | 25,8 |
| 4 | 5,2 | 45,8 | 45,5 |
| 5 | 5,7 | 49,3 | 47,3 |
| 6 | 6,2 | 46,1 | 49,1 |
| 7 | 7,9 | 43,7 | 55,6 |

a) Análise em reflexão. Placas resfriadas de 230 até 80 °C em 1 hora.

b) Obtido da razão entre a área dos picos cristalinos e a área total sob o difratograma.

c) Obtido da razão entre a área do pico gama localizado a $2\theta = 20,0^\circ$ e a área total dos picos (alfa + gama) escolhidos (área do pico alfa localizado a $2\theta = 18,5^\circ$). Vide equação 3.11.1.

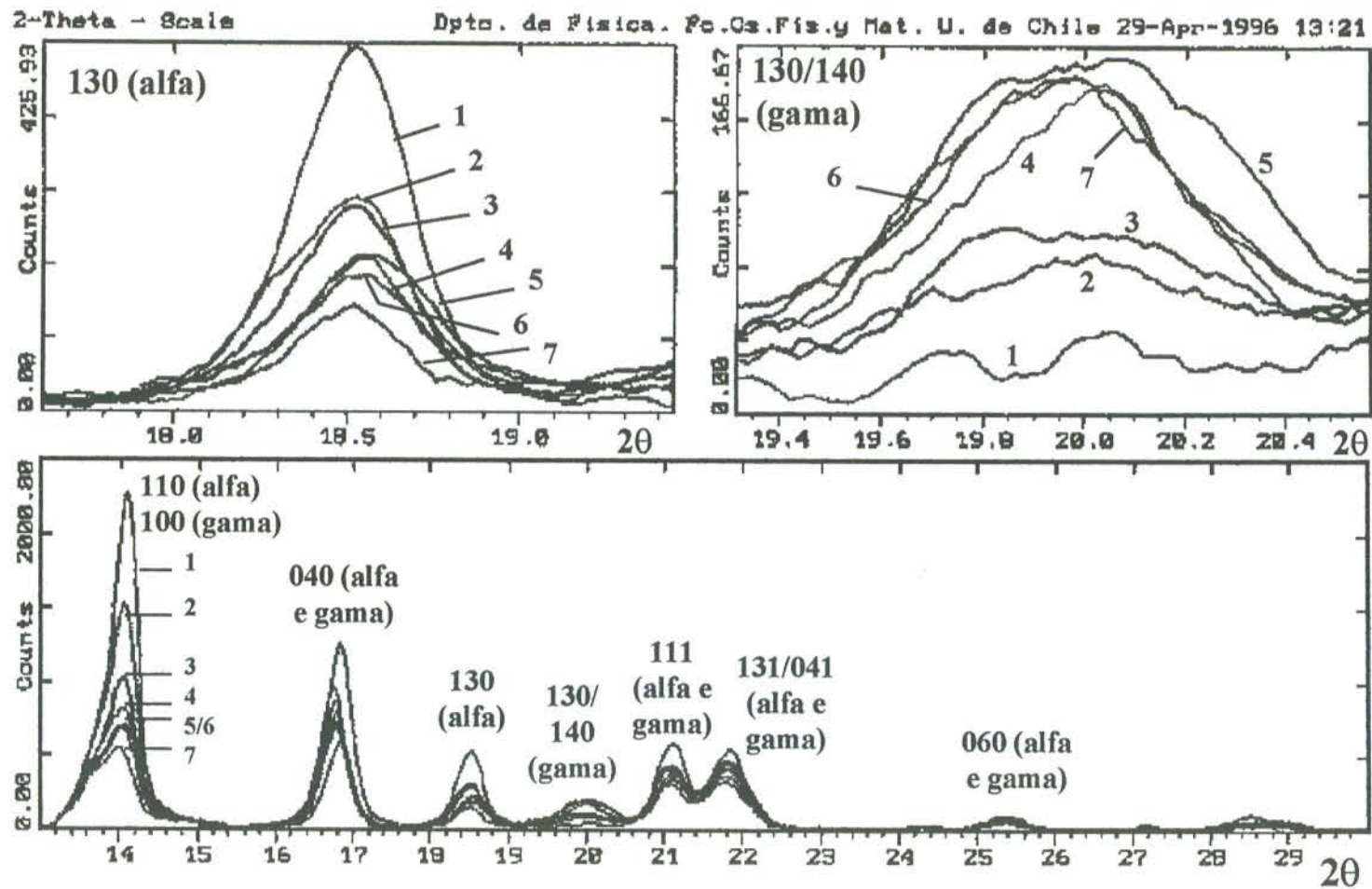


Figura 4.6.1 - Difractogramas de raios X (WAXS) das amostras originais, com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 2) 2,4; 3) 3,6; 4) 5,2; 5) 5,7; 6) 6,2; e 7) 7,9

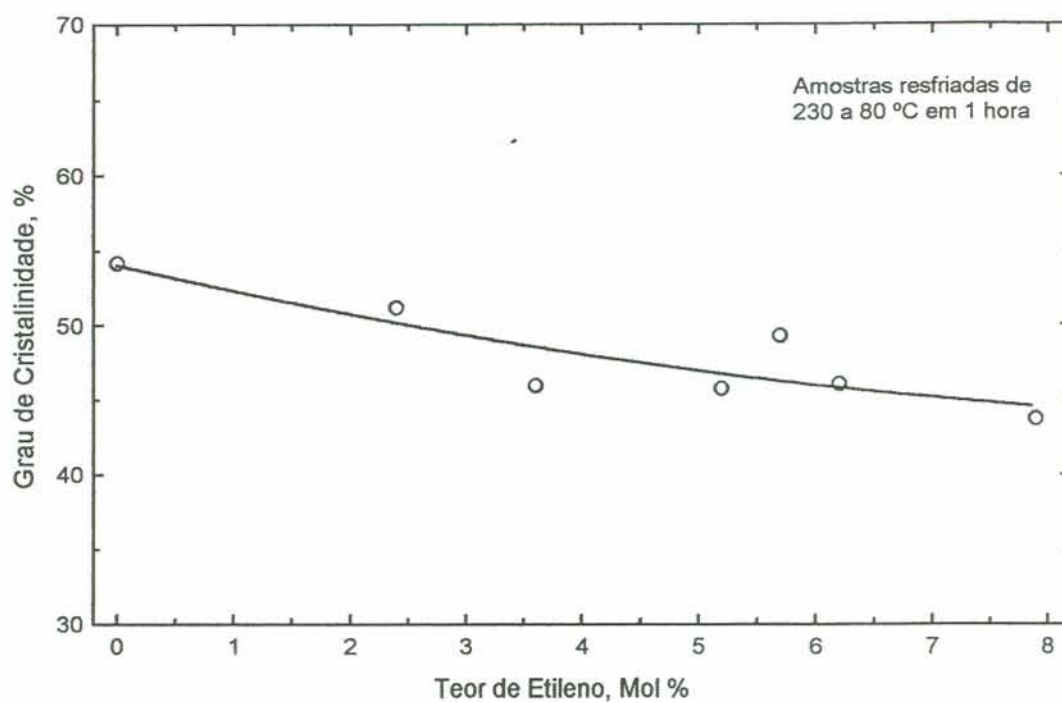


Figura 4.6.2 - Grau de cristalinidade das amostras originais, por WAXS, em função de seu teor de etileno. Amostras resfriadas lentamente.

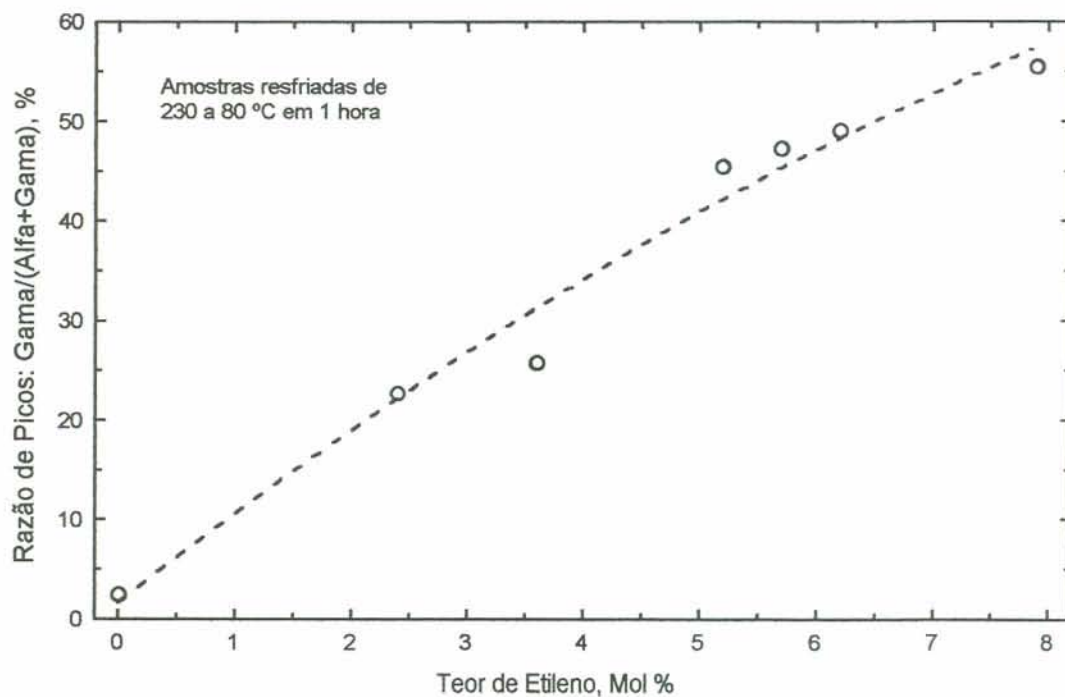


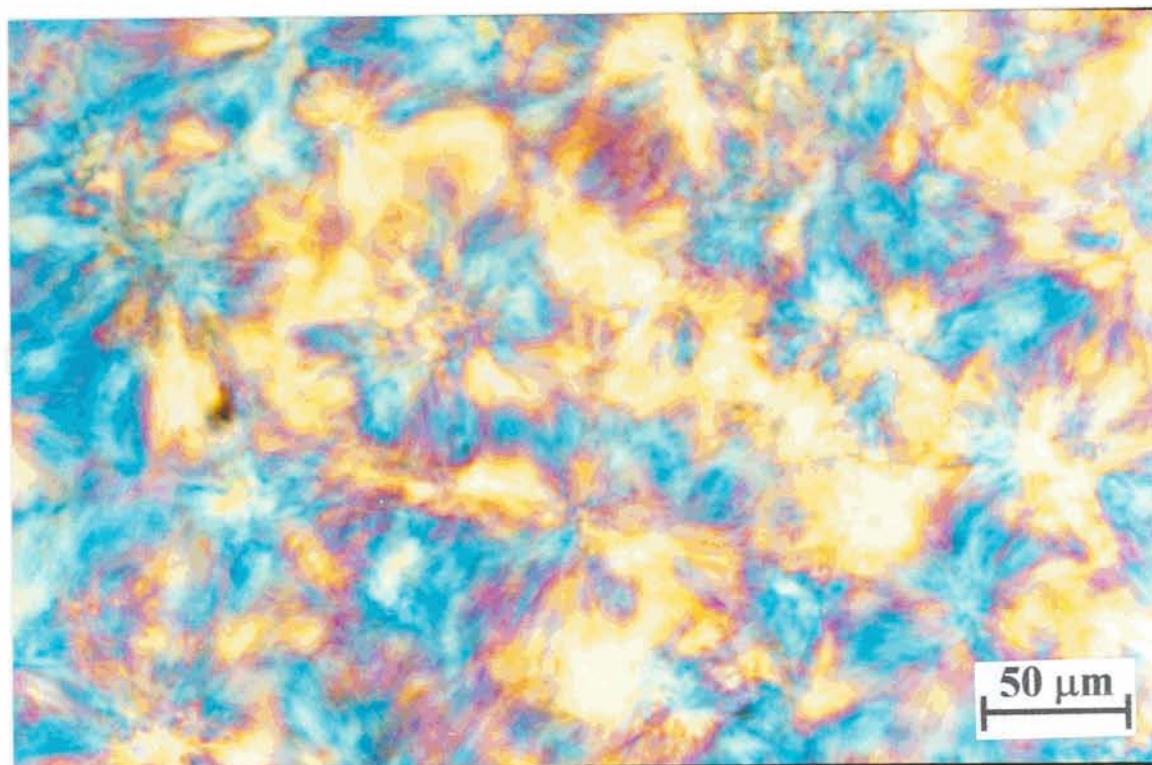
Figura 4.6.3 - Teor comparativo de cristais gama das amostras originais em função de seu teor de etileno [WAXS - razão de áreas entre os picos: gama/(alfa+gama) (equação 3.11.1); com pico alfa escolhido a $2\theta = 18,5^\circ$ e gama a $2\theta = 20,0^\circ$]

cristalizável, a borracha EPR. As técnicas microscópicas foram utilizadas para a visualização da morfologia decorrente dos fenômenos anteriores.

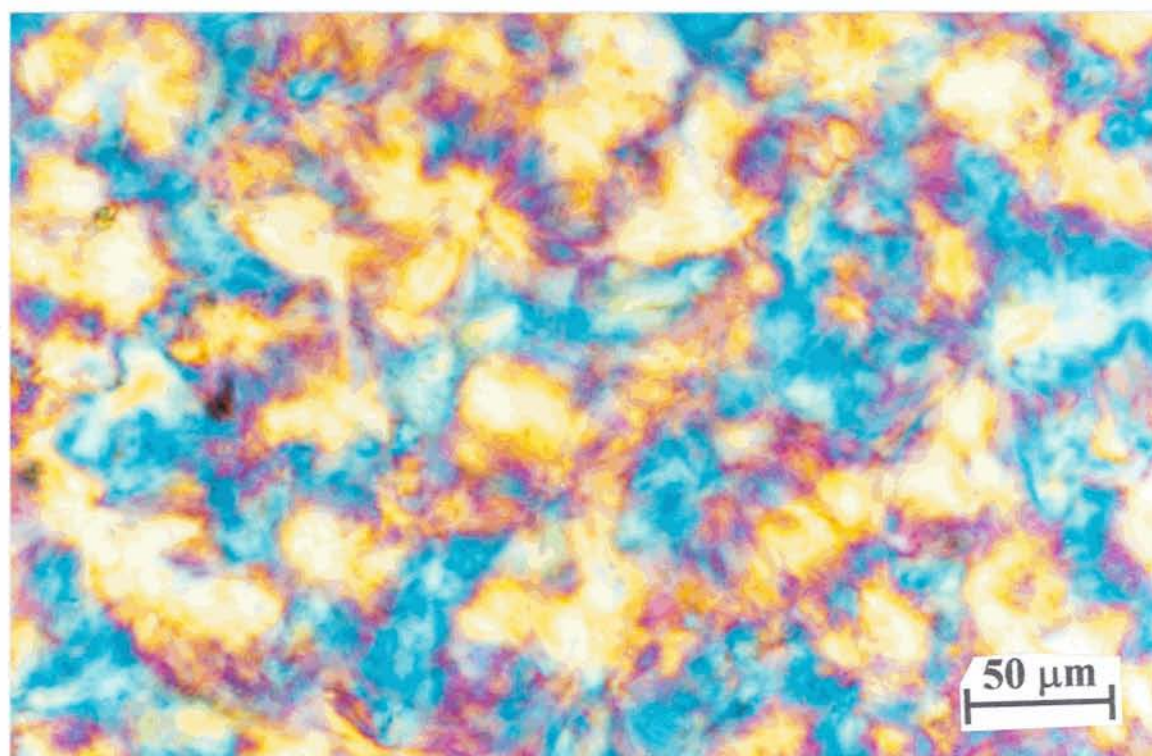
A fotomicrografia do homopolímero de PP (figura 4.7.1, amostra identificada por 0,0 % de etileno) permite distinguir esferulitas do tipo misto com certo grau de regularidade. Nas fotomicrografias dos copolímeros, as estruturas esferulíticas já não são facilmente distinguíveis. Deve ser salientado que todas as amostras foram resfriadas a uma taxa relativamente baixa (10 °C/min), permitindo o crescimento de esferulitas. A perturbação da estrutura cristalina do polipropileno pelas unidades etilênicas intramoleculares e pelas partículas de borracha intermoleculares está evidenciada no resultado do estudo de microscopia óptica de luz polarizada. Em relação ao homopolímero, os copolímeros apresentam esferulitas que são: a) de menor tamanho; b) de contornos mais irregulares e indefinidos; e c) de estrutura interna mais irregular. A perturbação da estrutura esferulítica já era esperada. A redução de tamanho das esferulitas pode ser devida à redução da taxa de crescimento das lamelas, provocada pela presença de etileno. Caso a taxa de nucleação sofra pouca alteração, então poderia ter ocorrido a diminuição do tamanho esferulítico por causa do decréscimo da razão entre as taxas de crescimento e de nucleação de cristais.

As fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura sobre superfícies de fratura criogênica das amostras originais (preparadas conforme descrito no item 3.13) mostrou arestas e superfícies típicas de fratura frágil de homopolímero de PP (figura 4.7.2). Mas não foi observada separação de fases. Mesmo na amostra com mais alto teor de etileno, a morfologia dos copolímeros de propileno-etileno estudados não era semelhante à morfologia típica de blendas comerciais de polipropileno com borracha de EPR (figura 2.2.5): não era constituída de gotas de borracha com dimensões da ordem de 1 μm dispersas em uma matriz cristalina. Acredita-se que a borracha EPR esteja muito bem dispersa entre as lamelas de copolímero de propileno-etileno, devido ao baixo teor de borracha presente, e também à pequena diferença de composição química entre regiões amorfa e cristalina: nas duas fases, há copolímero de propileno-etileno. A presença de etileno nas moléculas cristalizáveis serviu para aproximar ainda mais as tensões superficiais da matriz e da fase dispersa (tensão superficial de polipropileno a 120 °C \approx 23,5 mN/m ou dyn/cm) e de EPR \approx 25,5 mN/m) [81, 82]. Deve ser salientado que as amostras destinadas à microscopia eletrônica foram preparadas em condições de

Figura 4.7.1 - Fotomicrografias com luz polarizada das amostras originais, com os teores indicados de etileno. Filmes resfriados a 10 °C/min, de 215 até 40 °C.



0,0 mol %



2,4 mol %

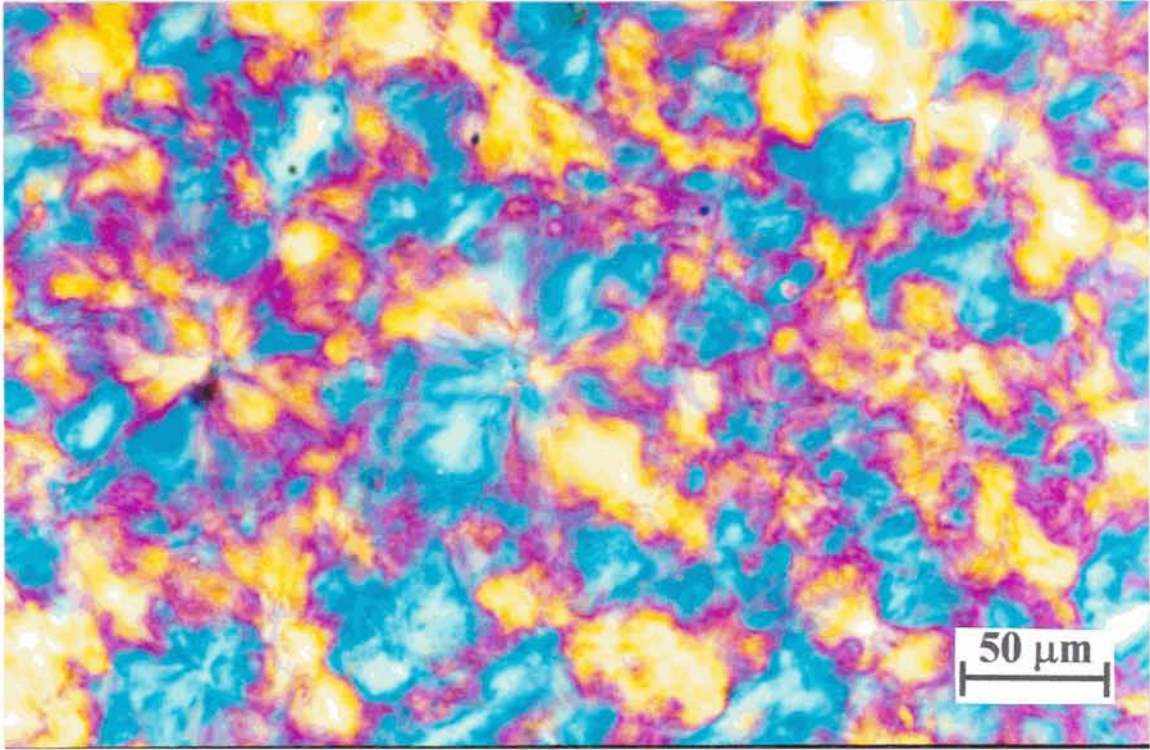
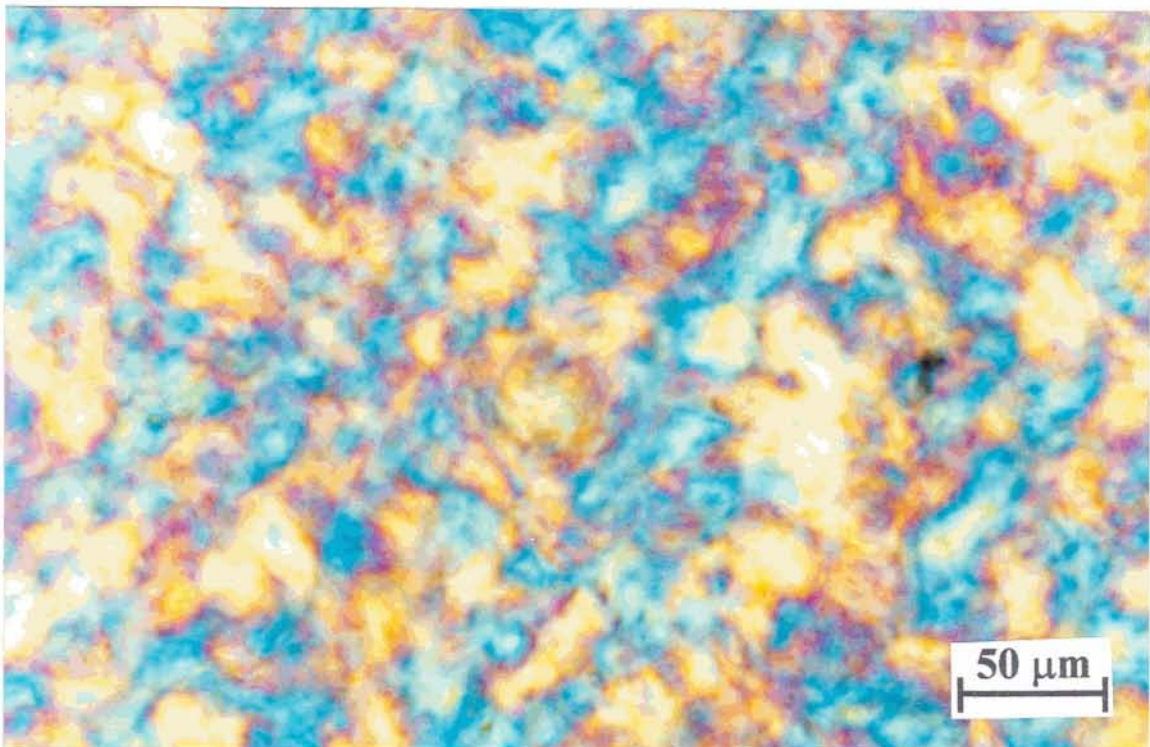
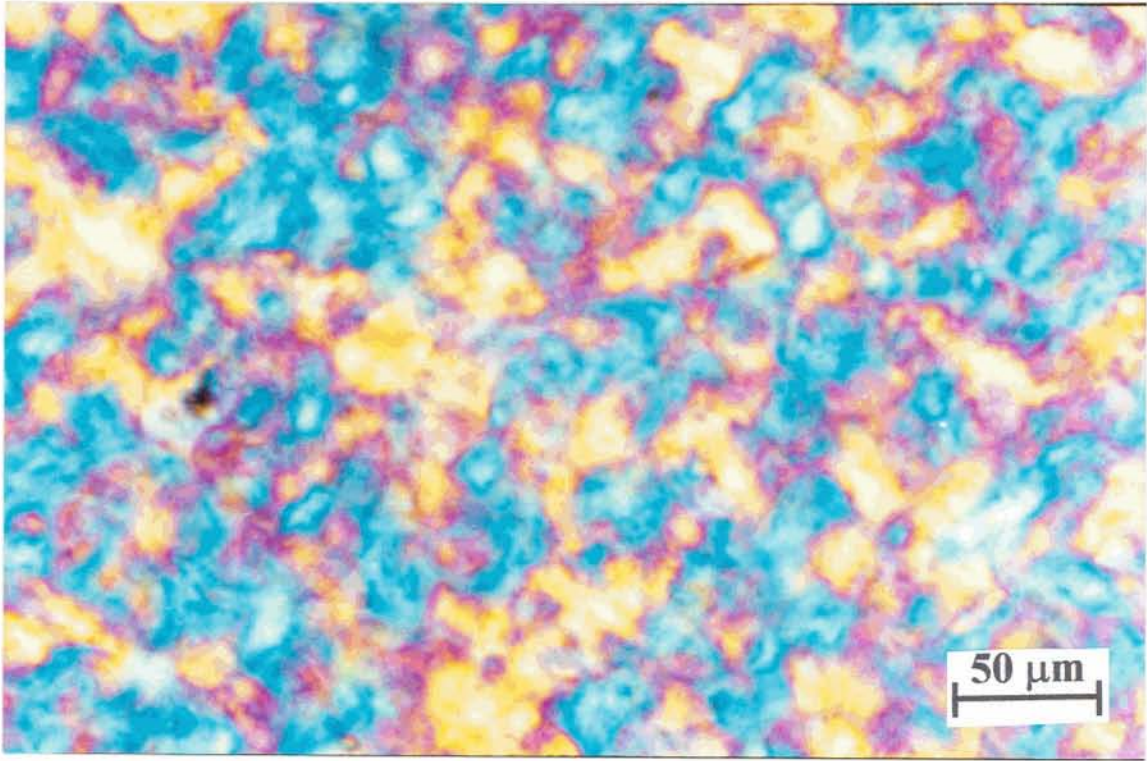
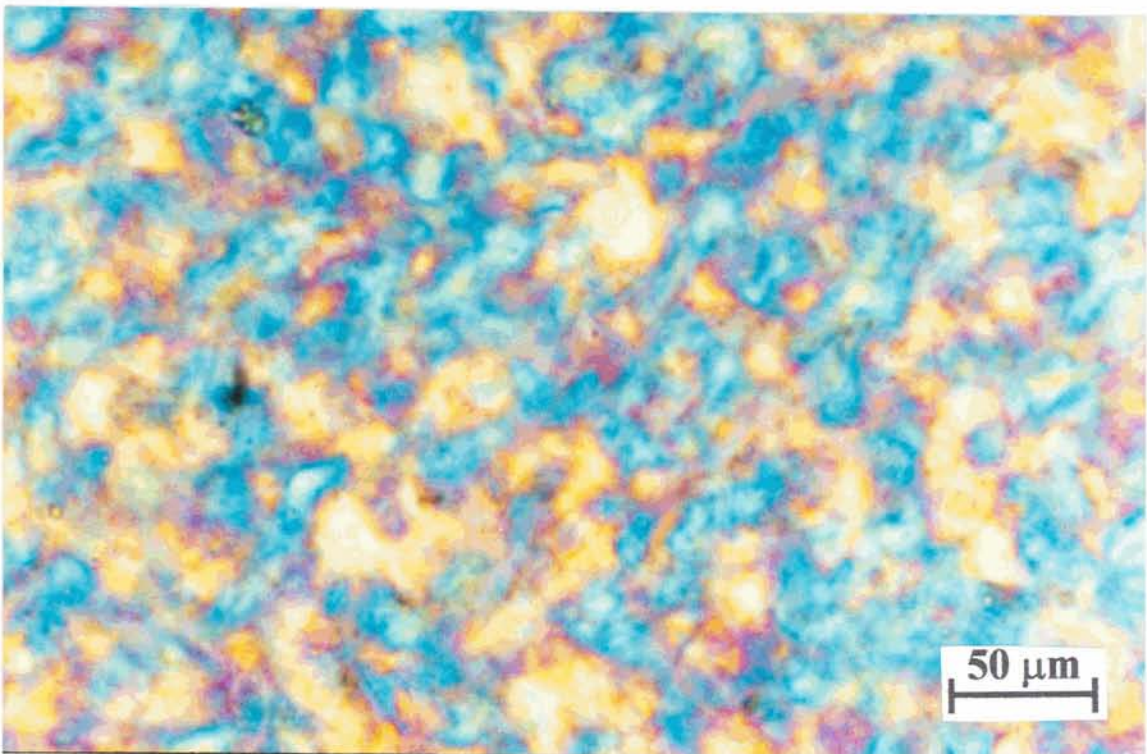
Figura 4.7.1 - Continuação**3,6 mol %****5,2 mol %**

Figura 4.7.1 - Continuação



5,7 mol %



6,2 mol %

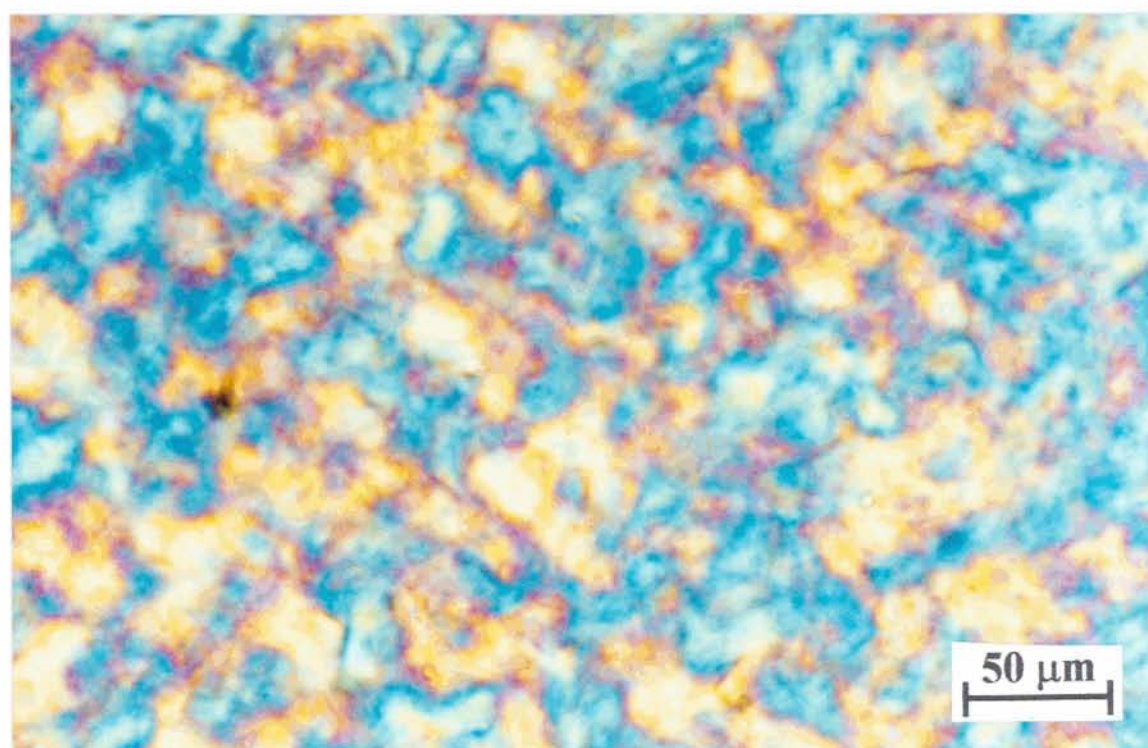
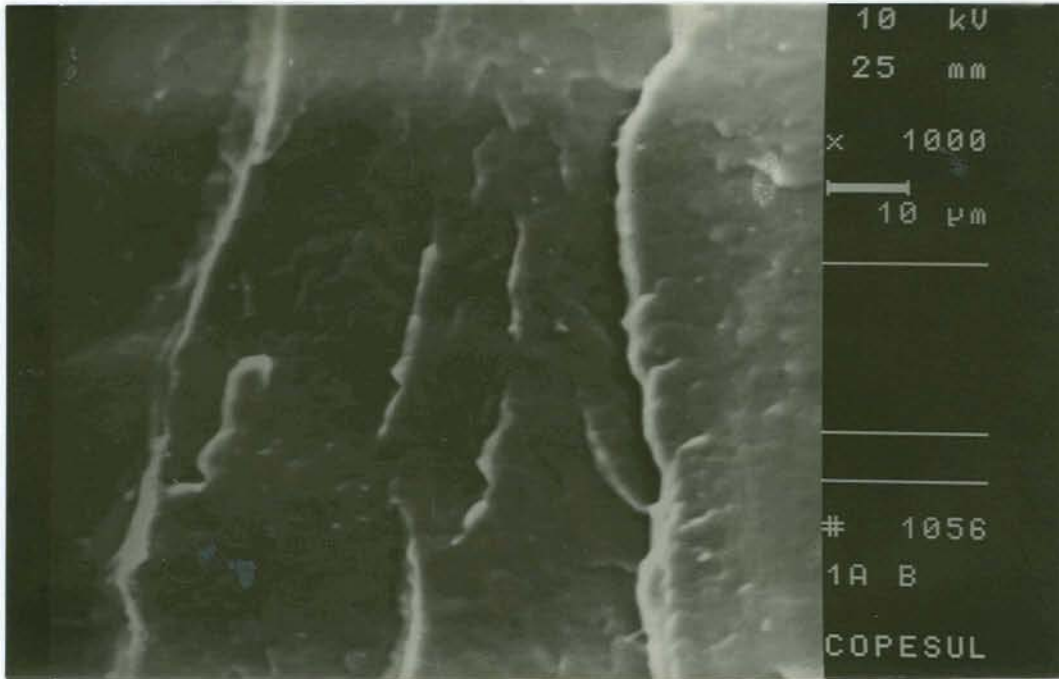
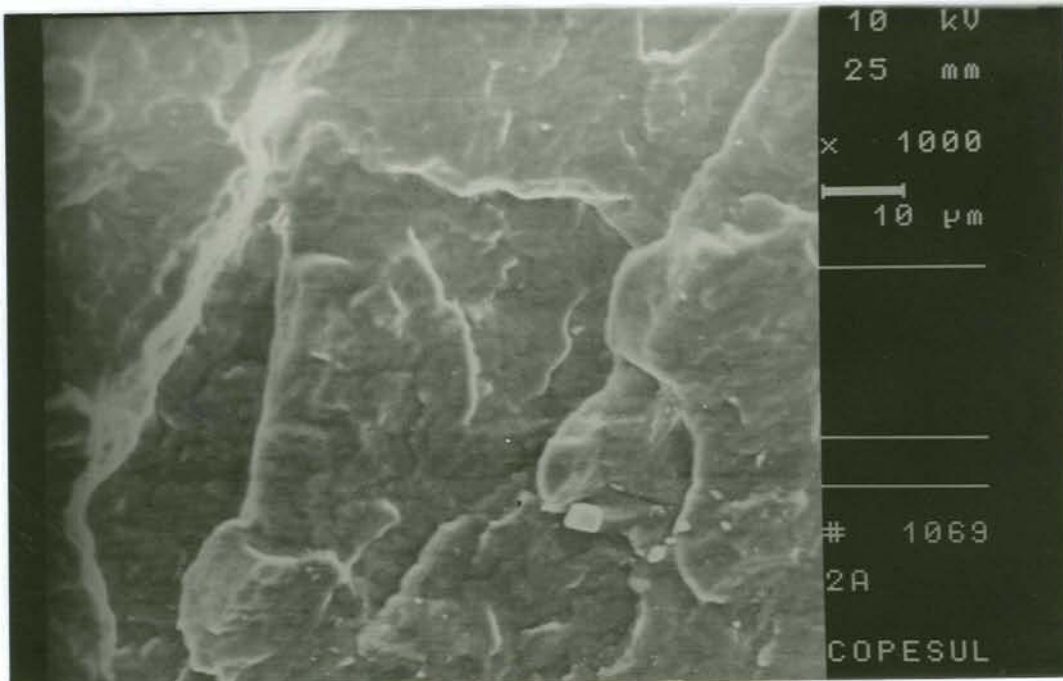
Figura 4.7.1 - Continuação**7,9 mol %**

Figura 4.7.2 - Fotomicrografias de SEM das superfícies de fratura de corpos de prova injetados das amostras originais, com os teores de etileno indicados

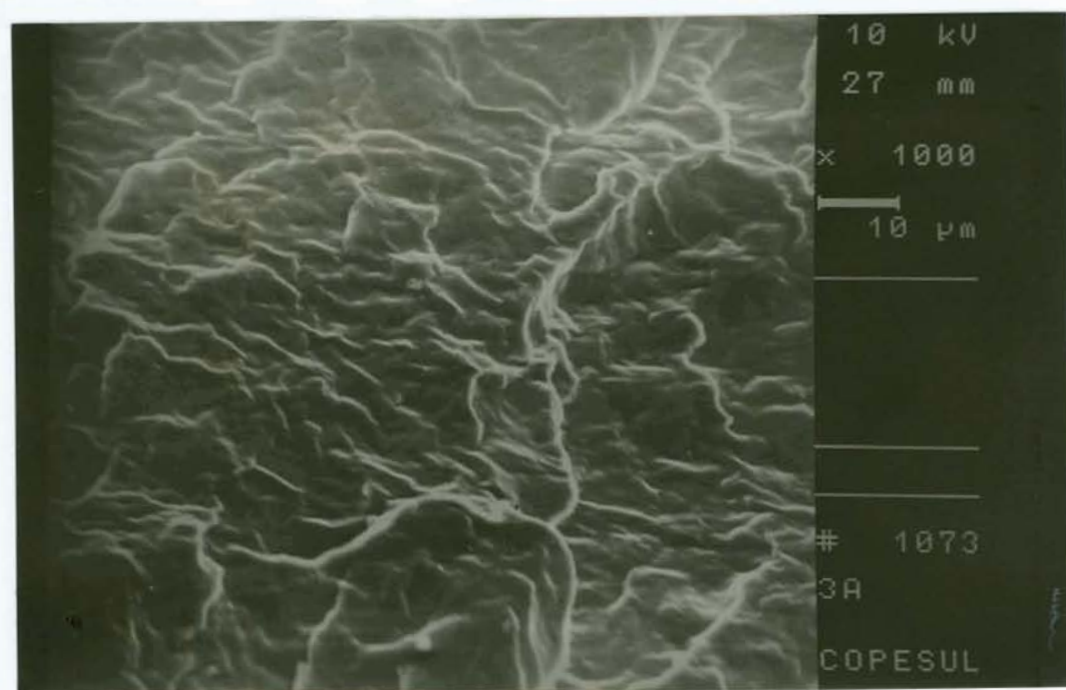


0,0 mol %

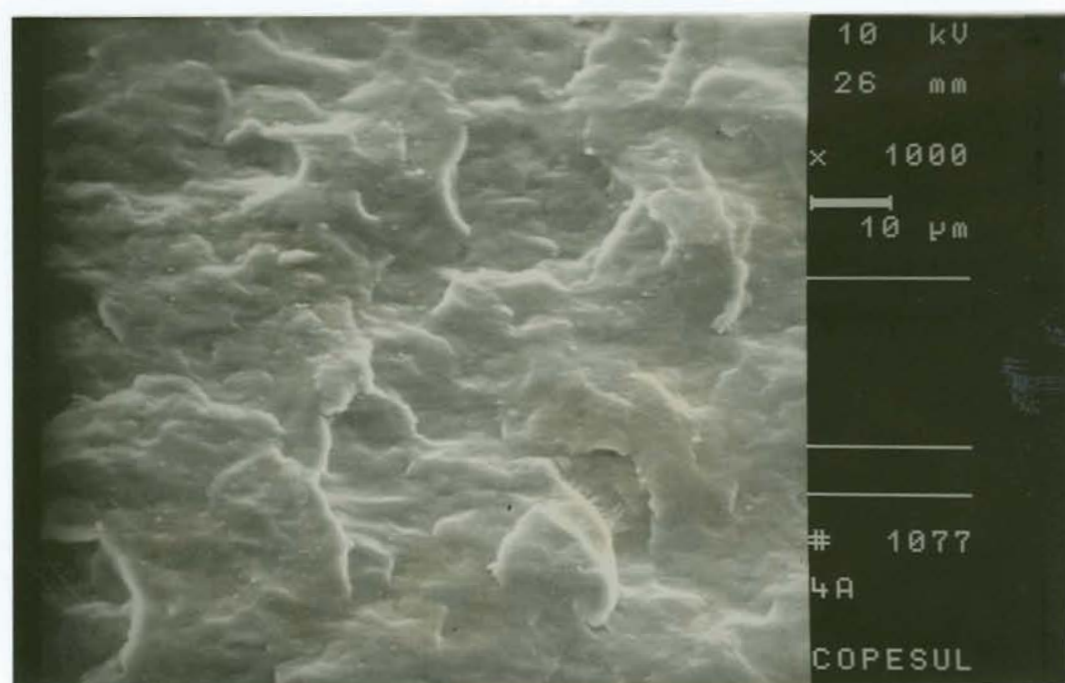


2,4 mol %

Figura 4.7.2 - Continuação

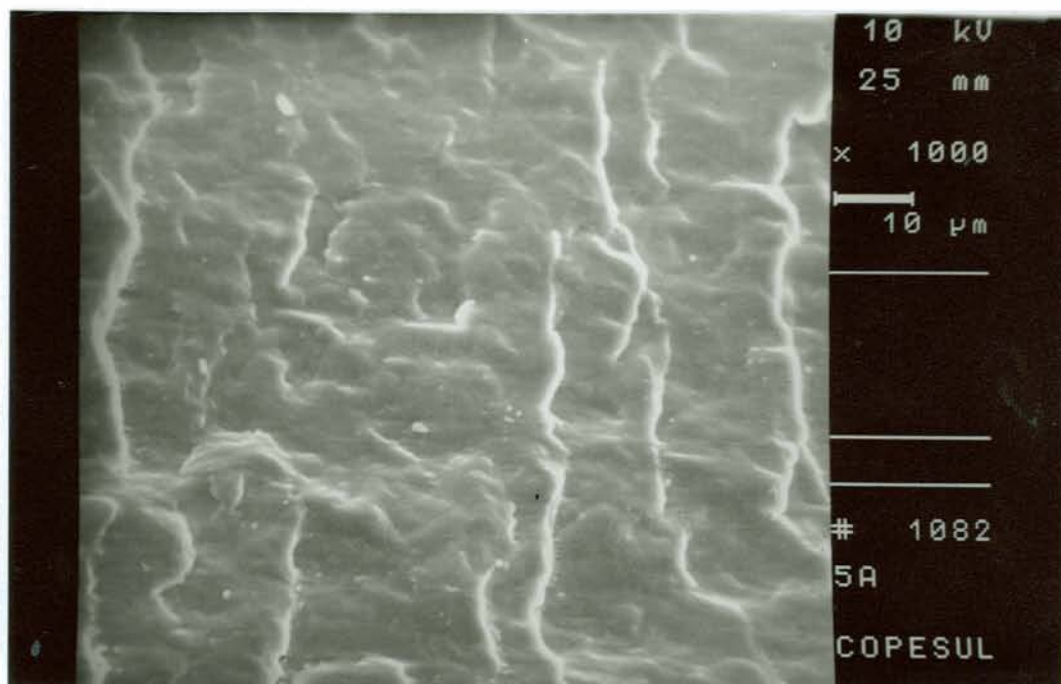


3,6 mol %

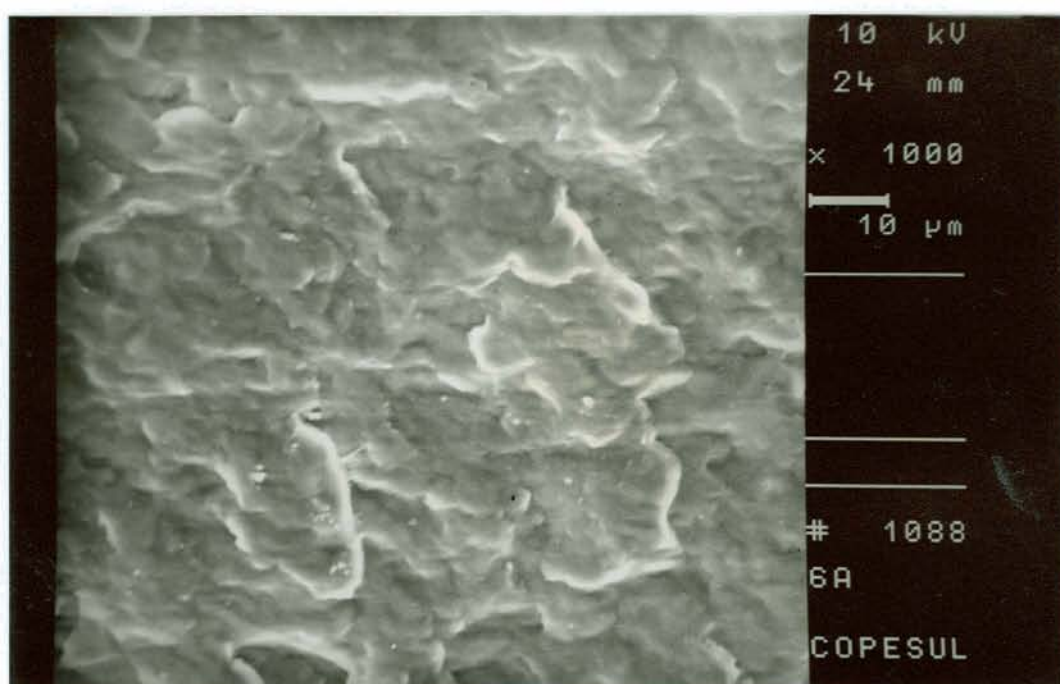


5,2 mol %

Figura 4.7.2 - Continuação

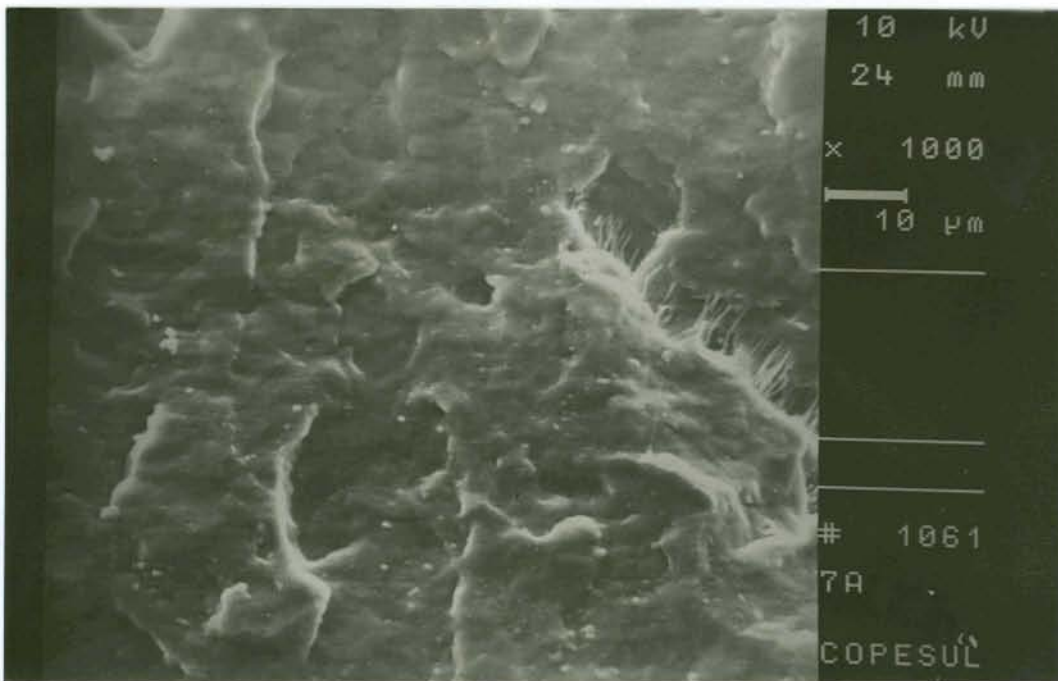


5,7 mol %



6,2 mol %

Figura 4.7.2 - Continuação



7,9 mol %

altas taxas de cisalhamento e sofreram rápido resfriamento, duas condições que favorecem a dispersão.

4.7.2 FRAÇÕES INSOLÚVEIS EM XILENO A 25 °C

Uma análise da figura 4.7.3 revela que a morfologia, por microscopia óptica, das frações insolúveis em xileno era bastante semelhante à morfologia obtida para as amostras originais: com a adição de etileno, as esferulitas tornaram-se menores, com contornos e estrutura interna mais irregulares, mesmo tendo sido retirada a borracha EPR nessas frações.

4.7.3 FRAÇÕES SOLÚVEIS EM XILENO A 25 °C

Com exceção de resíduos muito pequenos, não foram encontrados cristais ou cadeias orientadas nessas frações, exemplificadas pela figura 4.7.4.

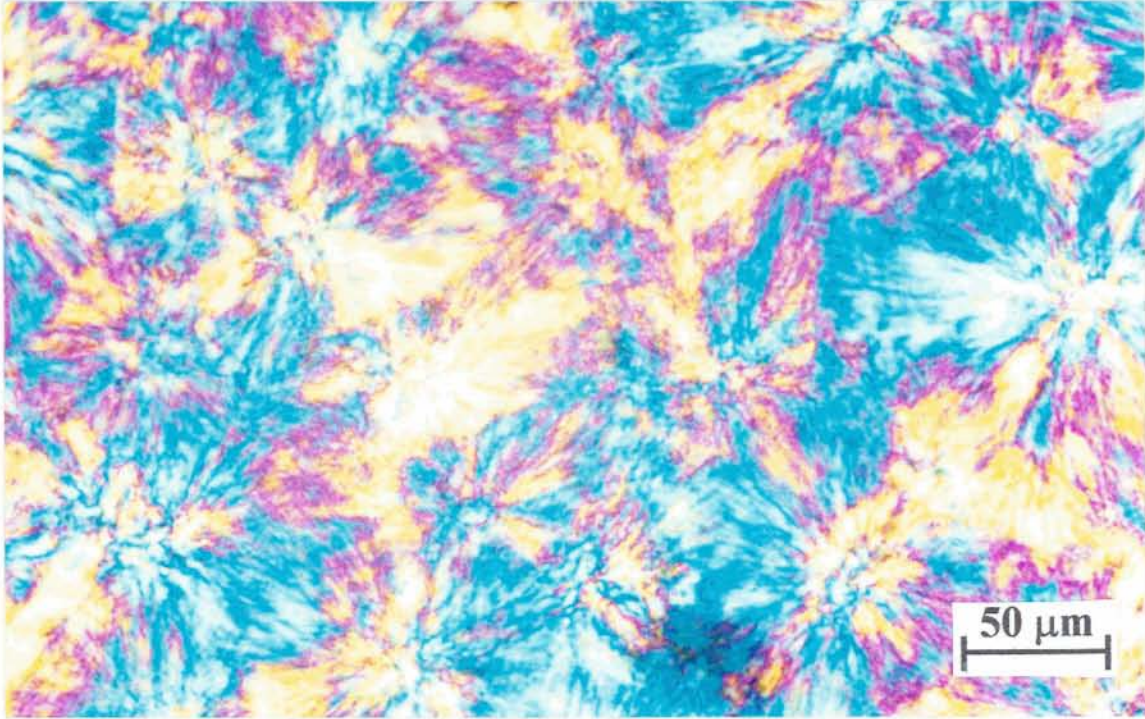
4.8 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.8.1 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

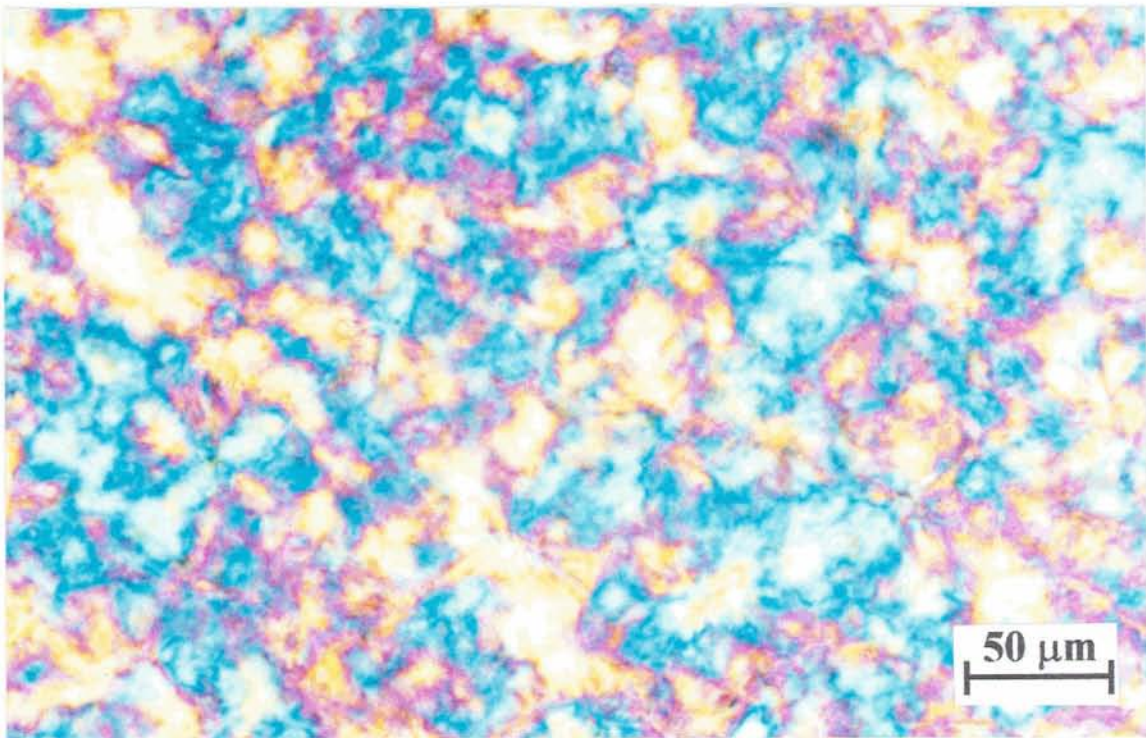
Na tabela 4.8.1 são mostrados resumidamente os dados obtidos de ensaios dinâmico-mecânicos aplicados nas amostras originais. Dos ensaios isotérmicos, a 23 °C, foram obtidos os componentes elástico e viscoso do módulo de flexão, além do ângulo delta de defasagem entre os mesmos. Dos ensaios com aquecimento a 2 °C/min, de -50 até 100°C, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea. A frequência de medida foi sempre 1 Hz.

A figura 4.8.1 mostra as curvas do componente viscoso do módulo (E'') em função da temperatura, para 3 amostras originais. O valor máximo do pico de E'' foi tomado como o valor da temperatura da transição vítrea considerada, para efeitos comparativos. Esses picos foram bastante pronunciados, permitindo sensibilidade suficiente para a análise de amostras parcialmente cristalinas, não proporcionada pela técnica de DSC. Contudo observa-se que os picos de transição foram bastante largos,

Figura 4.7.3 - Fotomicrografias com luz polarizada das frações insolúveis em xileno a 25 °C, com os teores de etileno indicados. Filmes resfriados a 10 °C/min, de 215 até 40 °C.



0,0 mol %



1,6 mol %

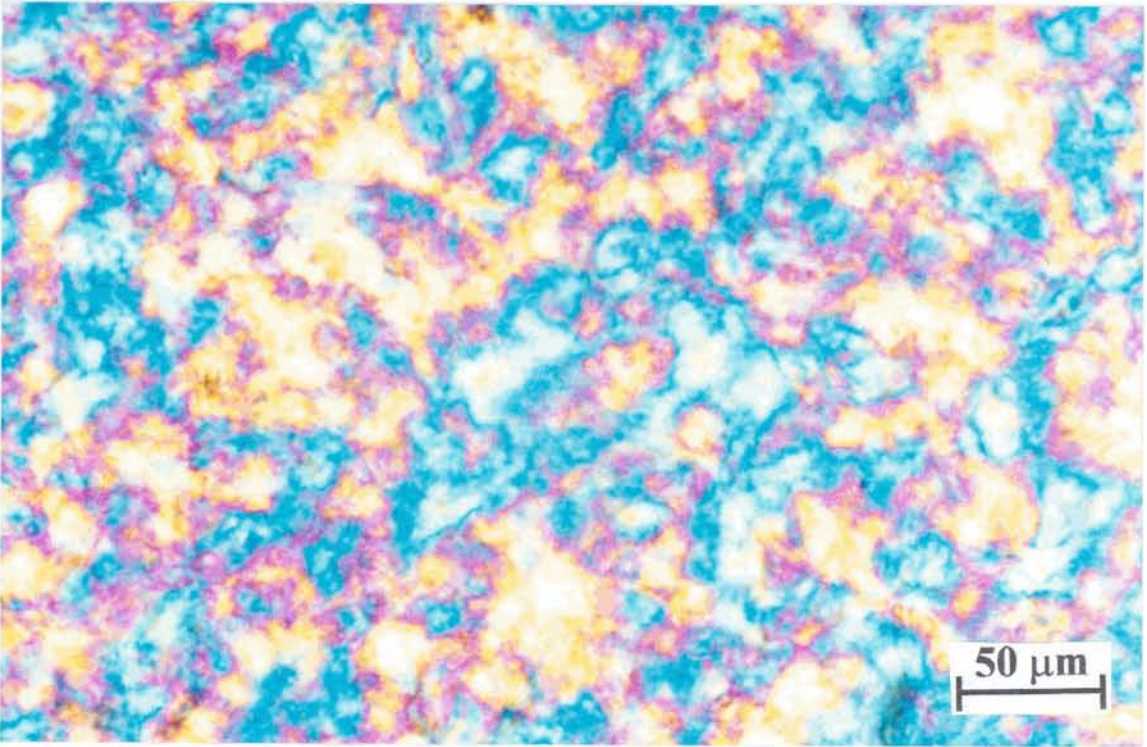
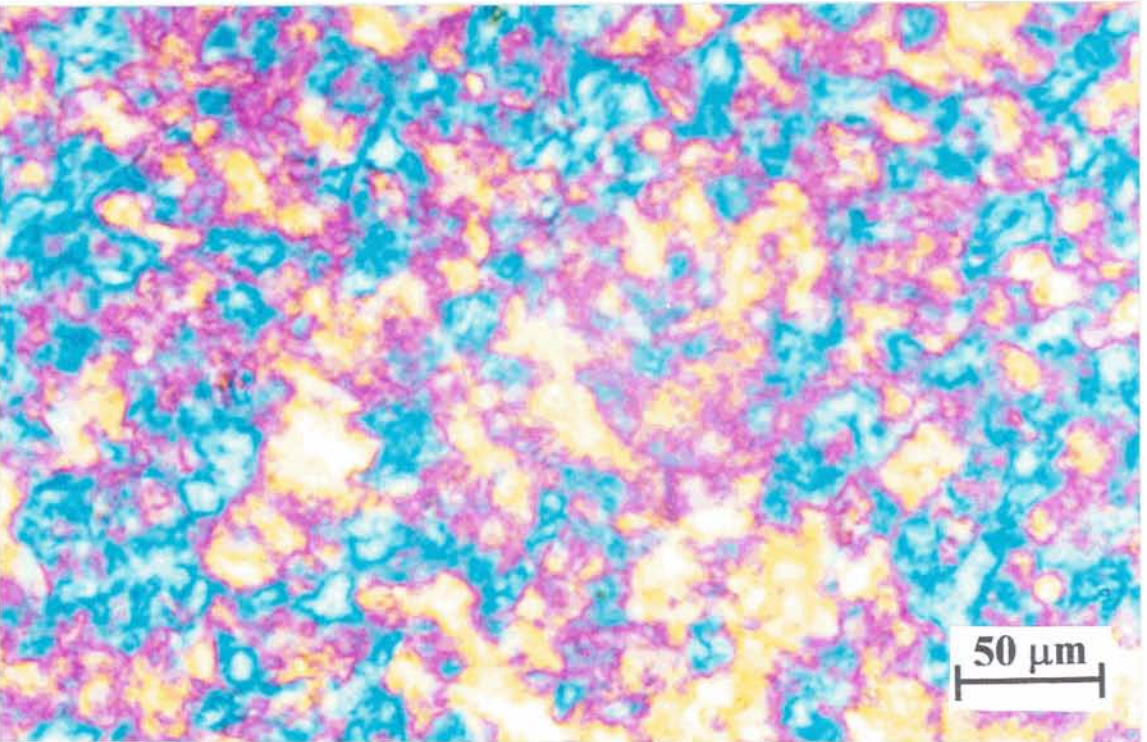
Figura 4.7.3 - Continuação**2,5 mol %****4,0 mol %**

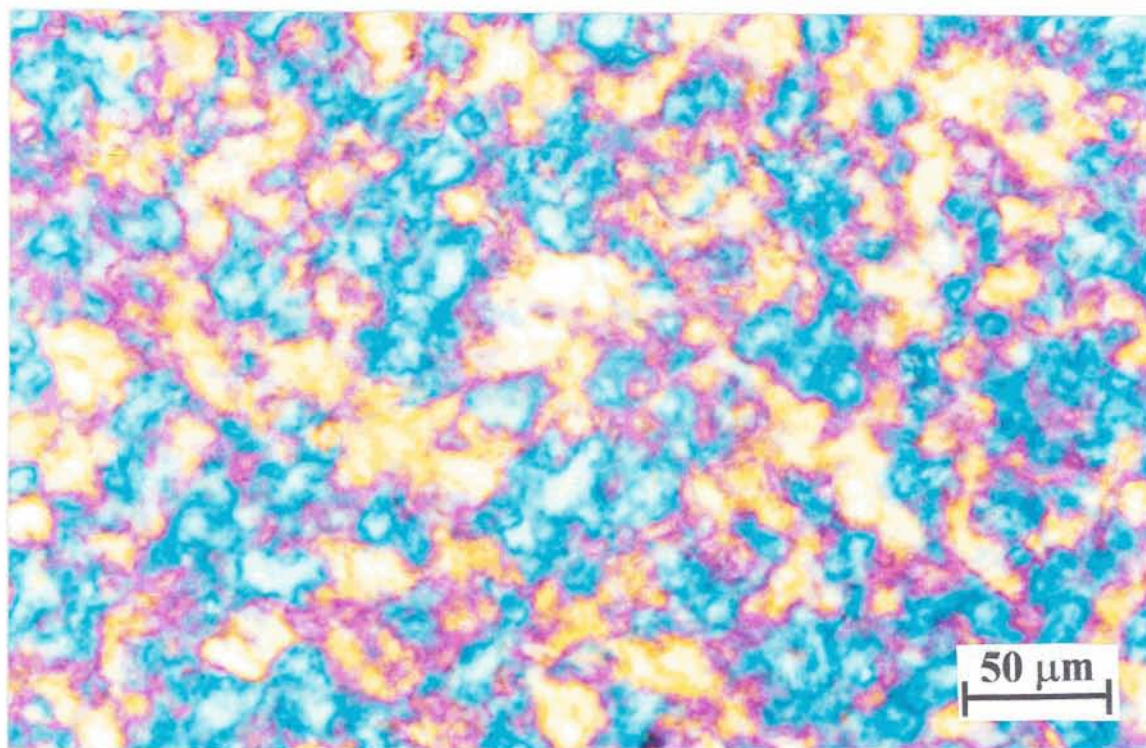
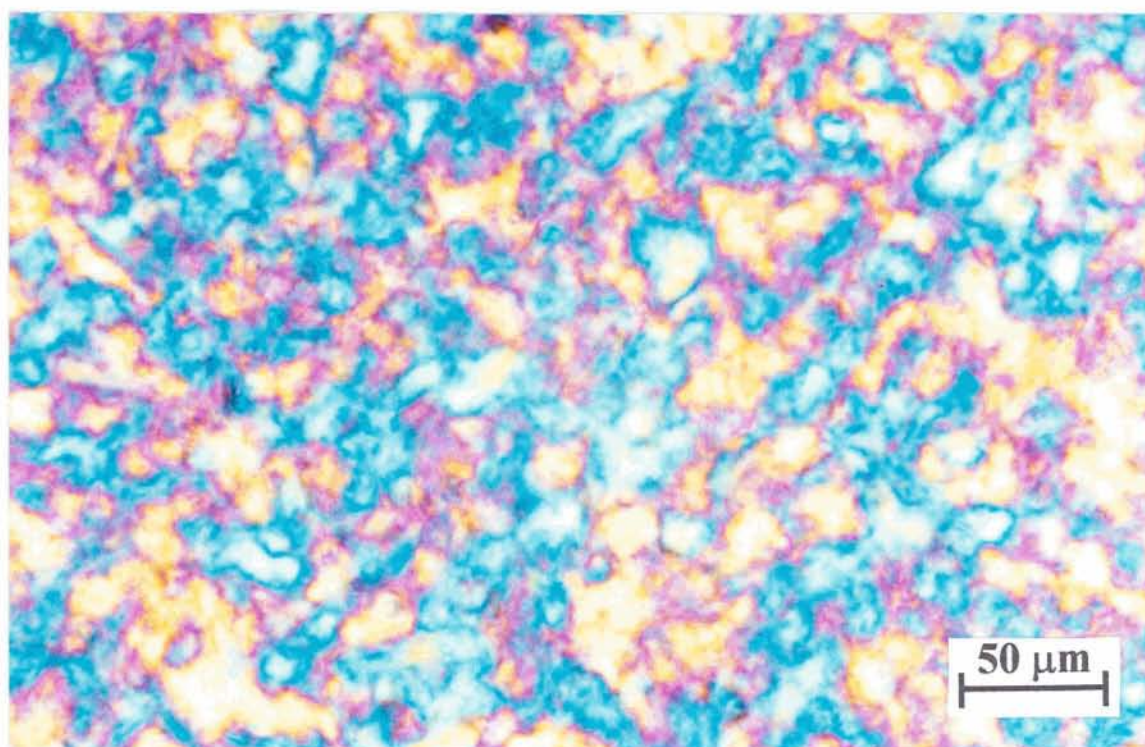
Figura 4.7.3 - Continuação**4,1 mol %****4,4 mol %**

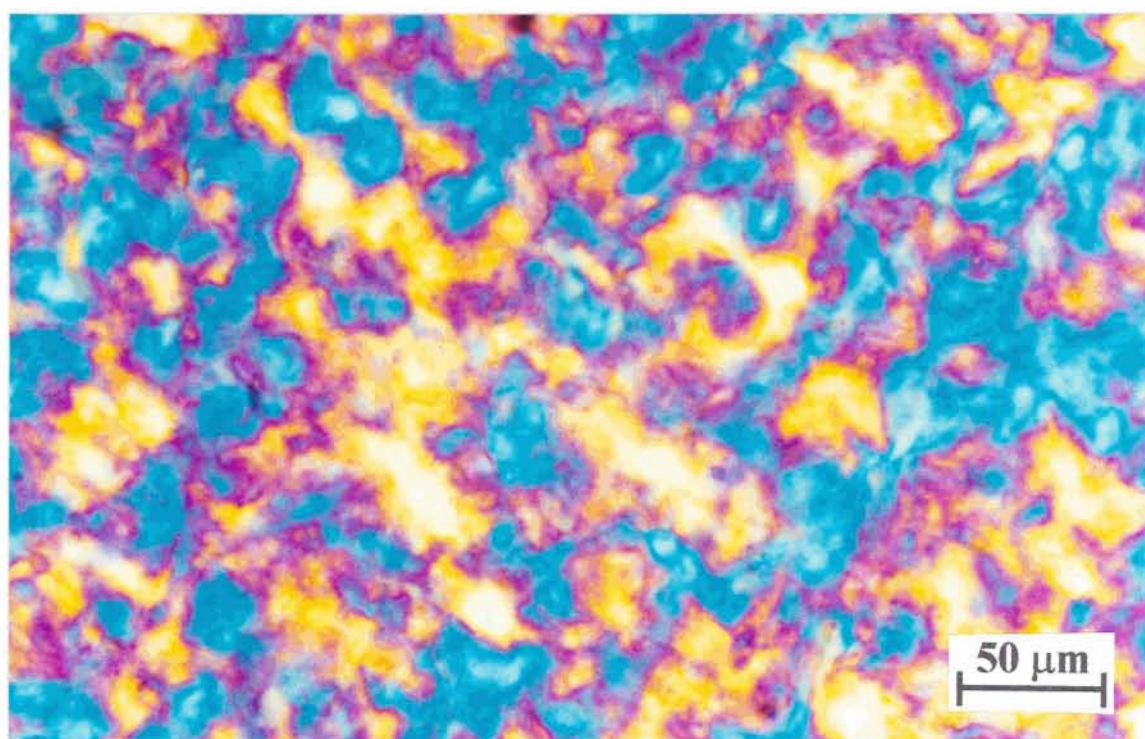
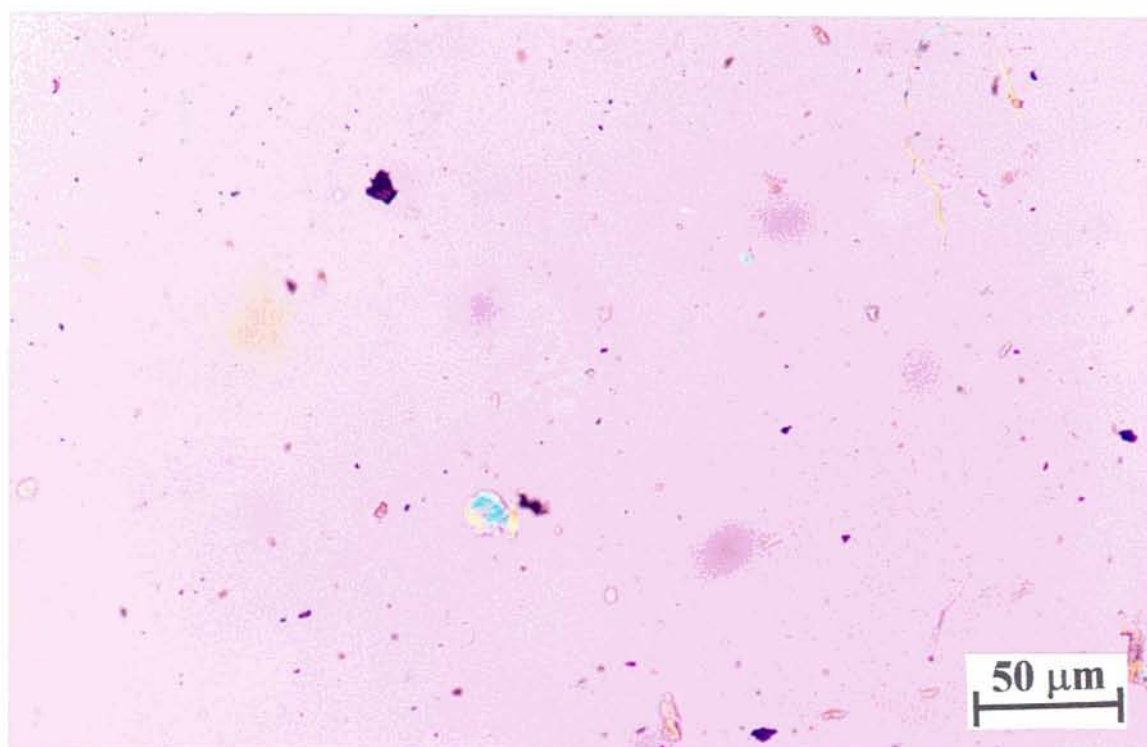
Figura 4.7.3 - Continuação**5,2 mol %**

Figura 4.7.4 - Fotomicrografia com luz polarizada da fração solúvel em xileno a 25 °C da amostra 6, com 26 mol % de etileno. Filme resfriado a 10 °C/min, de 215 até 40 °C.



7,9 mol %

Tabela 4.8.1 - Resultados de análises dinâmico-mecânicas das amostras originais

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Temperatura de Transição Vítrea, °C ^a | Módulo de Flexão, 23°C/1Hz | | tan δ | δ , ° |
|-------------------|------------------------|--|----------------------------|---------|--------------|--------------|
| | | | E total \cong E' GPa | E'' MPa | | |
| 1 | 0.0 | 2.5 | 1.43 | 104 | 0.073 | 4.2 |
| 2 | 2.4 | -2.8 | 1.28 | 89 | 0.070 | 4.0 |
| 3 | 3.6 | -4.1 | 1.07 | 76 | 0.071 | 4.1 |
| 4 | 5.2 | -6.4 | 0.96 | 66 | 0.069 | 3.9 |
| 5 | 5.7 | -11.9 | 0.91 | 62 | 0.068 | 3.9 |
| 6 | 6.2 | -14.9 | 0.80 | 57 | 0.071 | 4.1 |
| 7 | 7.9 | -14.2 | 0.72 | 55 | 0.076 | 4.4 |

a) Obtida sob aquecimento de 2 °C/min, a 1 Hz. A transição vítrea refere-se ao copol. de propileno-etileno, exceto na amostra 1.

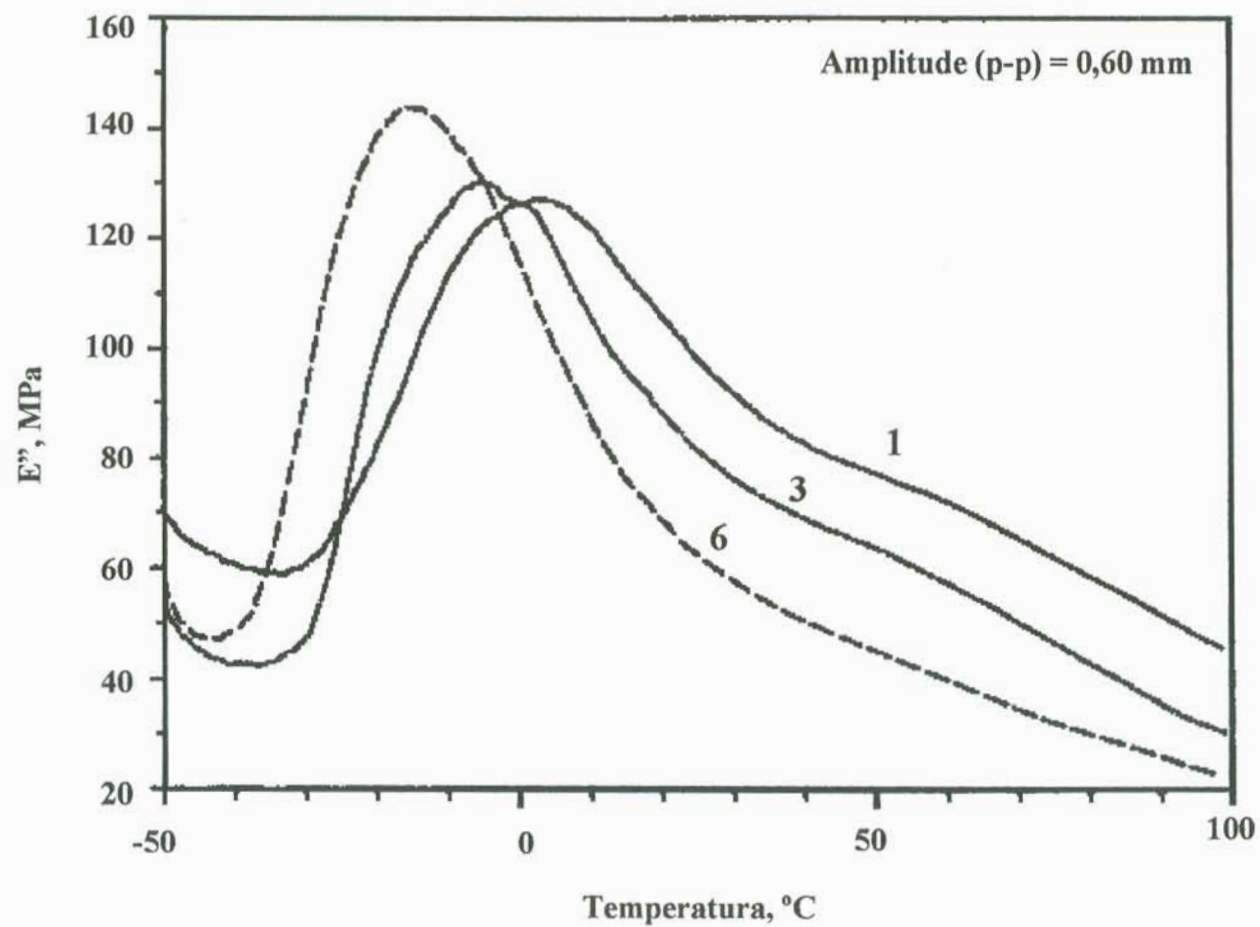


Figura 4.8.1 - Curvas do componente viscoso do módulo de flexão E'' em função da temperatura, obtidas por DMA (1 Hz e aquecimento de 2 °C/min) das amostras originais 1, 3 e 6, com os seguintes teores de etileno em mol %: 1) 0,0; 3) 3,6; e 6) 6,2

com Γ (gama, a semilargura tomada na semi-altura) da ordem de 20°C , o que é comum em polímeros semicristalinos.

Na amostra de homopolímero de PP, o pico de transição vítrea do PP amorfo é bem visível. Nas amostras de copolímeros, as transições vítreas das moléculas de PP modificadas com etileno são bem visíveis, aparecendo em temperaturas mais baixas, enquanto que a transição vítrea do PP amorfo é dificilmente detectada, ou não é absolutamente visível (figura 4.8.1). Essa observação reforça o comentário de que as moléculas de PP atático também contêm etileno. Os picos sofreram deslocamento para as temperaturas mais baixas à medida em que se elevava o teor de etileno dos copolímeros (figura 4.8.2).

A comparação da curva da figura 4.8.2 (Tgs das amostras originais) com a curva da figura 4.5.15 (Tgs das frações solúveis em xileno a 25°C), apesar de haverem sido usadas técnicas diversas para a determinação de Tg, sugere que a Tg obtida das amostras seja função das Tgs das frações cristalizável e elastomérica, e dos teores daquelas frações.

Na figura 4.8.3, observa-se que a rigidez dos materiais, expressa pelo seu módulo de flexão, também decaiu com o teor de etileno das amostras originais. Os decréscimos, tanto da temperatura de transição vítrea, como do módulo de flexão, com o teor de etileno podem ser relacionados a:

a) redução da cristalinidade da amostra - os cristais, além de apresentarem rigidez muito mais elevada que a da região amorfa, atrapalham a movimentação das cadeias amorfas vizinhas; e

b) aumento da mobilidade de cadeia na região amorfa - proporcionado pela introdução de unidades etilênicas na cadeia principal.

O módulo decaiu de aproximadamente $0,1\text{ GPa}$ para cada 1% em mol de etileno introduzido nas cadeias.

O componente elástico do módulo se igualou em valor ao módulo total, com precisão de 2 casas decimais, pois a contribuição do componente viscoso era muito inferior, podendo ser negligenciada nas condições de análise.

O componente viscoso do módulo decresceu linearmente com o teor de etileno das amostras, enquanto o ângulo de defasagem entre os componentes elástico e viscoso permaneceu aproximadamente constante ao redor de 4° (figura 4.8.4). Os baixos valores

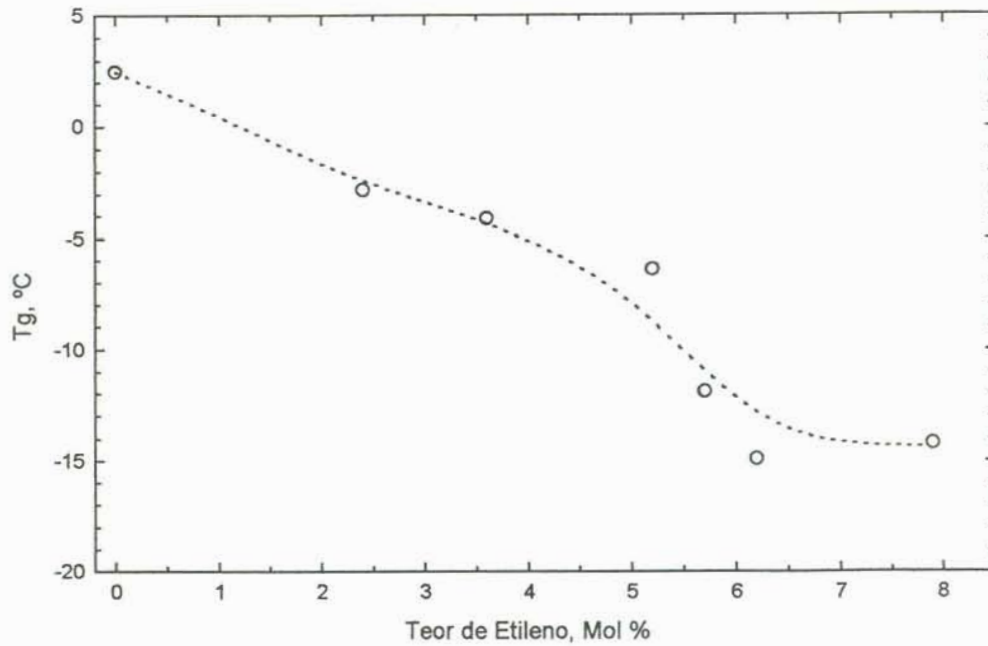


Figura 4.8.2 - Temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, aquecimento a 2 °C/min)

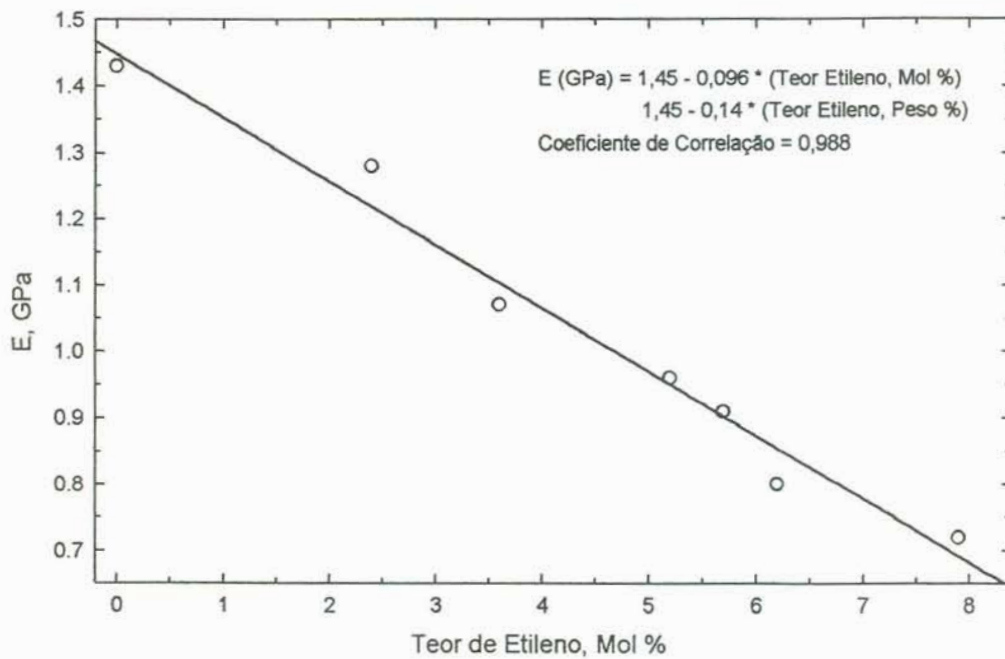


Figura 4.8.3 - Módulo de flexão (E) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, 23 °C)

para o componente viscoso e o baixo ângulo de defasagem indicaram que os materiais, a 23 °C e 1 Hz, apresentaram comportamento bem mais próximo ao de um sólido elástico do que ao de um líquido viscoso.

4.8.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE PÊNULO DE IZOD

Os resultados encontrados no teste de pêndulo de Izod com entalhe para as amostras originais estão na tabela 4.8.2. Observa-se, nas figuras 4.8.5 e 4.8.6, que os valores para resistência ao impacto elevaram-se suavemente com a elevação do teor de etileno da amostra original até um valor aproximado de 5 % em mol de etileno. Além deste valor, a elevação da resistência ao impacto passou a ser muito mais pronunciada. Aquelas figuras mostram que essa mudança na variação da resistência ao impacto foi conseqüência do aumento do teor da fração elastomérica, solúvel em xileno a 25 °C, constituída principalmente por borracha EPR e PP atático. A mudança na composição da fração não cristalizável, observada pela variação de sua temperatura de transição vítrea, teve influência muito menor sobre a resistência ao impacto. Com isso, explica-se o comportamento da resistência ao impacto como segue: de 0 até aproximadamente 5 mol % de etileno, as amostras apresentaram pouca elevação no teor de borracha EPR, embora a sua composição tenha-se enriquecido em etileno, o que provocou abaixamento na temperatura de transição vítrea e conseqüente aumento de flexibilidade de cadeia e da capacidade de absorção de energia mecânica. Além de 5 mol % de etileno, o etileno adicionado não mudou mais significativamente a composição da borracha, mas gerou alto incremento no teor de borracha das amostras. As partículas de borracha EPR dispersas na matriz cristalina conferiram um eficiente mecanismo de absorção de energia mecânica por deformação elasto-plástica [132-134, 136, 175-177], o qual causou um aumento da resistência ao impacto do material.

4.8.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Conforme observado na tabela 4.8.2 e na figura 4.8.7, as curvas de brilho e “haze” das amostras originais em função de seu teor de etileno apresentaram máximo e mínimo, respectivamente. O máximo brilho e a mínima “haze” ocorreram por volta

Tabela 4.8.2 - Algumas propriedades físicas das amostras originais

| Número da Amostra | Teor de Etileno, Mol % | Res. Impacto Izod (23°C, c/ entalhe), J/m | "Haze", % | Brilho, % |
|-------------------|------------------------|---|-----------|-----------|
| 1 | 0.0 | 40 | 92.5 | 40.4 |
| 2 | 2.4 | 60 | 89.3 | 40.8 |
| 3 | 3.6 | 61 | 82.2 | 42.5 |
| 4 | 5.2 | 85 | 85.4 | 41.6 |
| 5 | 5.7 | 132 | 85.3 | 41.9 |
| 6 | 6.2 | 189 | ---- | 39.3 |
| 7 | 7.9 | 337 | ---- | 38.2 |

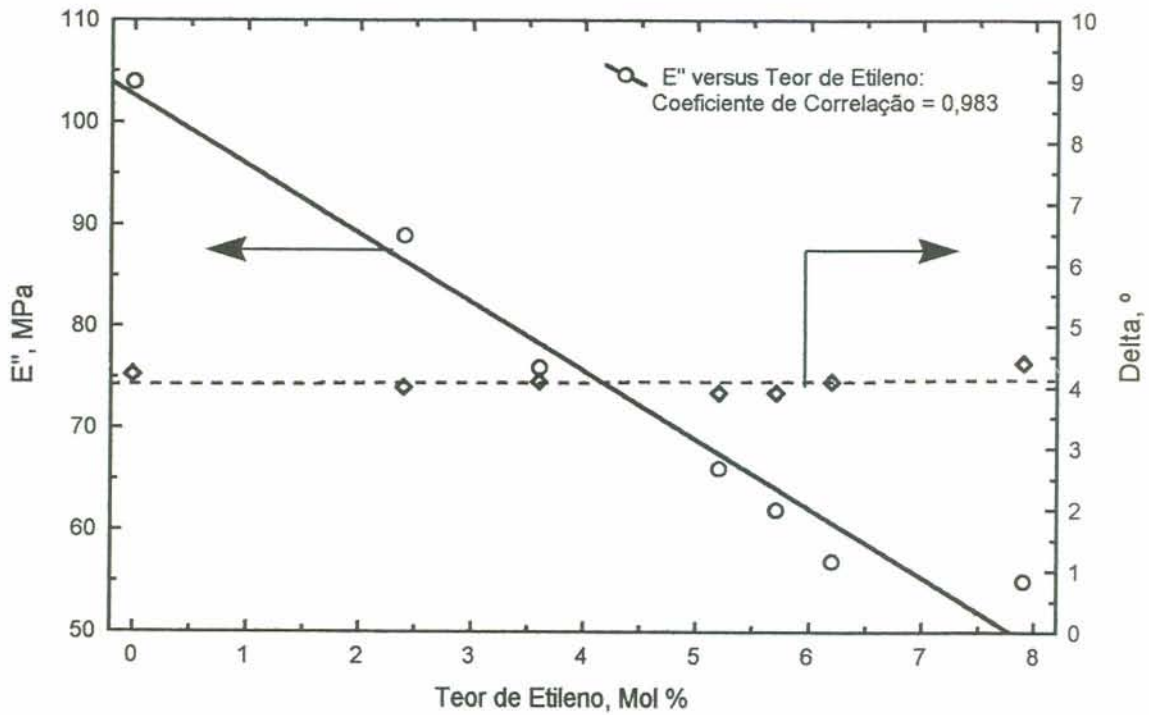


Figura 4.8.4 - Componente viscoso do módulo de flexão (E'') e ângulo de defasagem (Δ) das amostras originais em função de seu teor de etileno (DMA, 1 Hz, 23 °C)

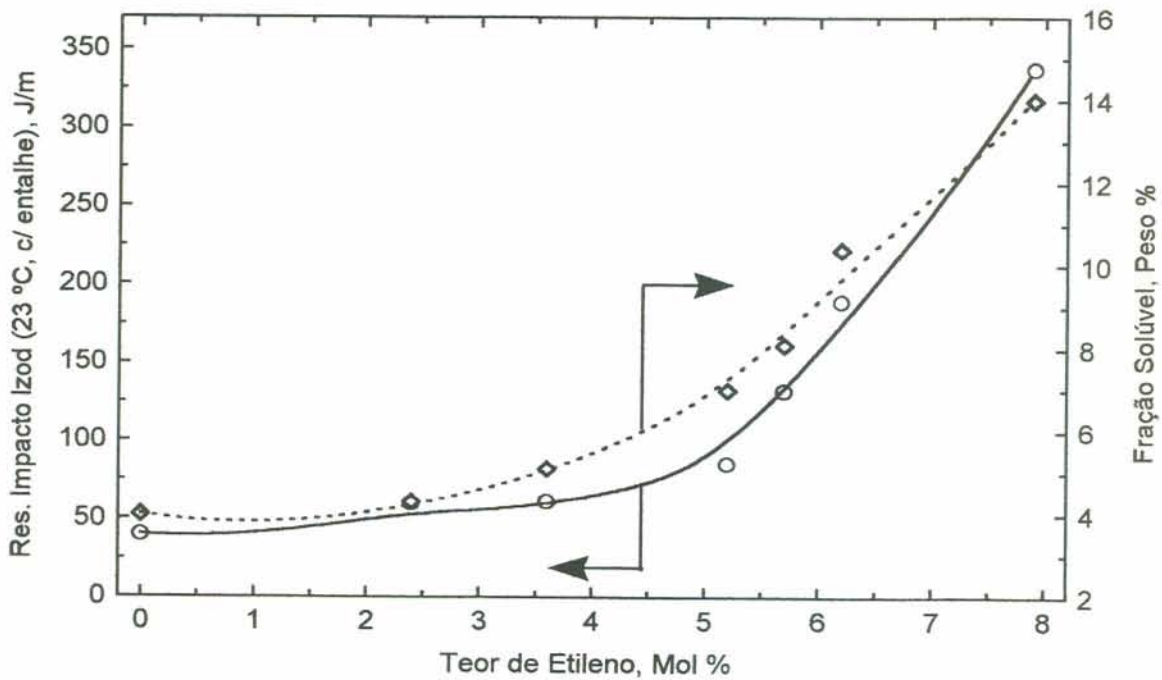


Figura 4.8.5 - Resistência ao impacto de Izod e fração solúvel em xileno a 25 °C das amostras originais em função de seu teor de etileno

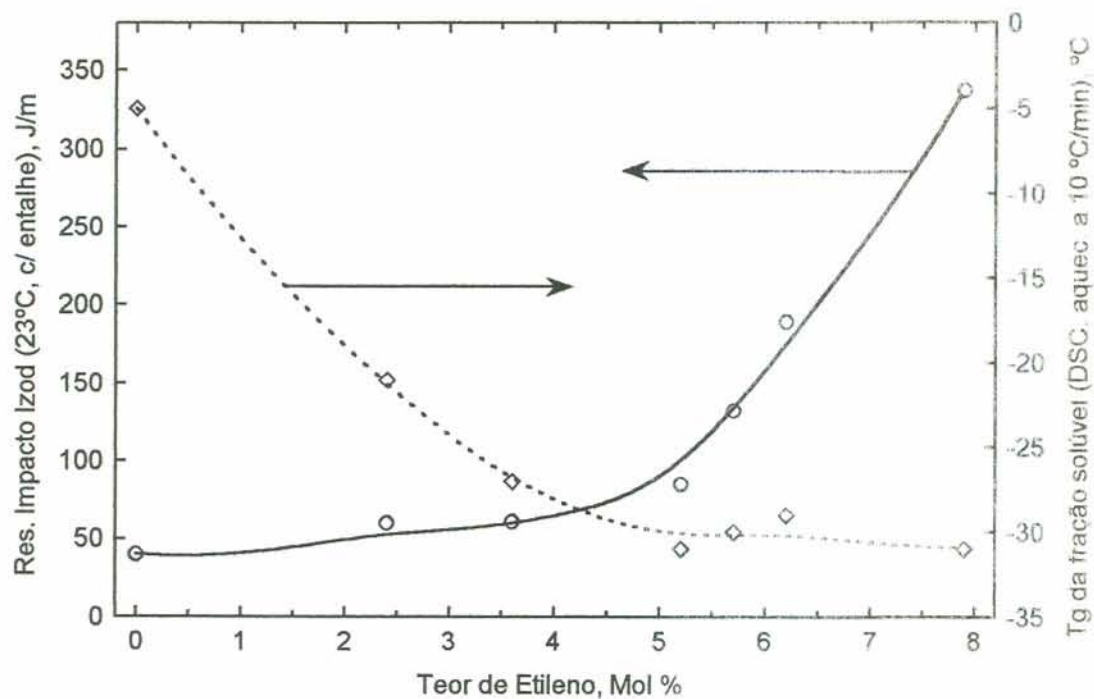


Figura 4.8.6 - Resistência ao impacto de Izod das amostras originais e temperatura de transição vítrea (Tg) das respectivas frações solúveis em xileno a 25 °C em função do teor de etileno das amostras originais

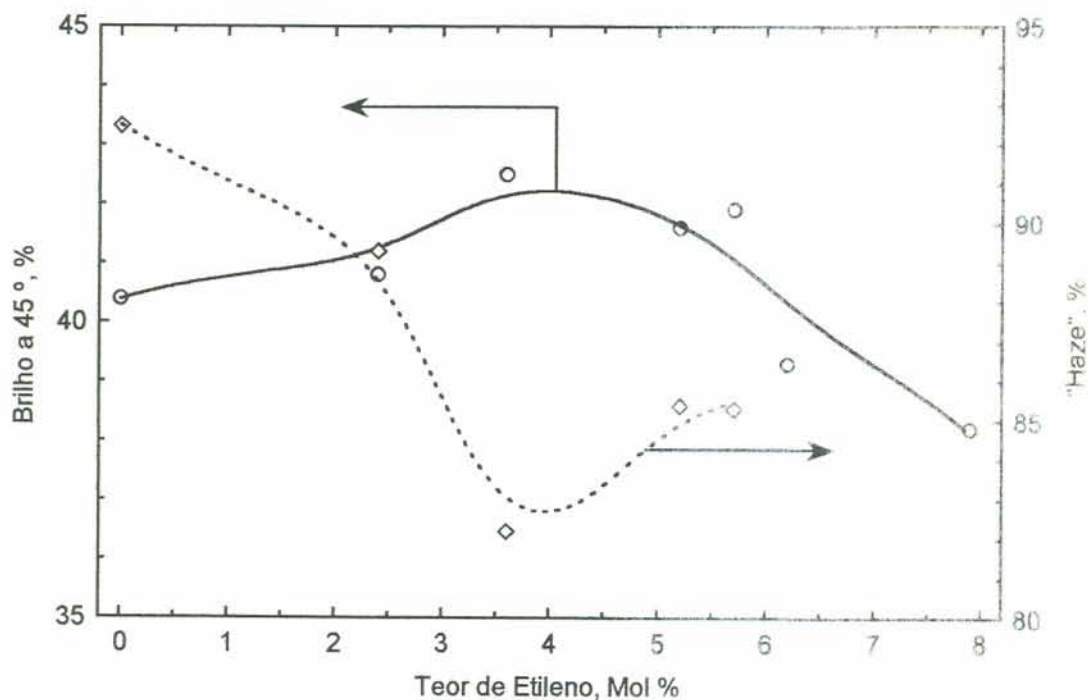


Figura 4.8.7 - Brilho e "haze" das amostras originais em função de seu teor de etileno

de 4 mol % de etileno nas amostras originais. Uma proposta para descrição do fenômeno é a seguinte:

De 0 a ~4 mol % de etileno, o efeito predominante foi a redução da cristalinidade, bem como do tamanho e da perfeição dos cristais, o que gerou aumento do meio opticamente isotrópico, que é a fase amorfa. Com menos cristais, foi menor o desvio dos raios de luz, no interior e na superfície das amostras, o que provocou aumento de brilho e redução da “haze” com o aumento do teor de etileno. Acima de 4 mol % de etileno, o efeito predominante passou a ser o aumento do teor de borracha EPR, que, embora isotrópica, apresenta índice de refração diferente do restante do copolímero. Com o aumento do número de partículas de borracha EPR, aumentou a dispersão da luz no interior das amostras, bem como na superfície, o que provocou decréscimo do brilho e aumento da opacidade.

5. CONCLUSÃO

Um homopolímero de polipropileno e seis copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno foram sintetizados, utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta de quarta geração, e caracterizados de uma maneira global integrada entre estrutura, morfologia e propriedades físicas.

As diversas técnicas de análise empregadas na caracterização proporcionaram resultados fortemente coerentes entre si, permitindo conclusões bastante consistentes sobre estrutura, morfologia e propriedades dos copolímeros analisados, as quais estão apresentadas a seguir.

a) A estrutura básica predominante em todos os copolímeros é a de longos blocos de polipropileno cristalizáveis, separados por unidades isoladas de etileno. As unidades etilênicas presentes atuam como defeitos cristalinos, abaixando as temperaturas de fusão e de cristalização, bem como reduzindo as respectivas entalpias.

b) A fase cristalina é formada predominantemente por cristais na forma monoclinica alfa, embora possa ocorrer também a forma gama, favorecida por mais altos teores de etileno e por taxas de resfriamento mais baixas. Foram encontradas energias de ativação aparentes para o processo de fusão da fase cristalina, a partir das curvas de DSC, de 23 - 24 kcal/mol (amostras originais) e de 25 - 33 kcal/mol (frações insolúveis em xileno a 25 °C).

c) Ao redor de 1/3 do etileno adicionado nos copolímeros é incorporado na fração elastomérica (solúvel em xileno a 25 °C).

d) À medida em que o teor total de etileno no copolímero cresce até cerca de 5 mol %, o comprimento médio dos segmentos propilênicos diminui, até atingir um valor (entre 9 e 22 unidades propilênicas) em que não é mais possível a cristalização, gerando-se borracha EPR.

e) A borracha EPR gerada nos copolímeros apresenta blocos muito curtos dos dois comonômeros, com elevada alternância, o que impossibilita a cristalização.

f) Acima de cerca de 5 mol % de etileno total nos copolímeros, o teor de etileno na borracha mostra pouca elevação, permanecendo entre 25 - 30 mol %. Entretanto aumenta o teor total de borracha EPR do sistema.

g) A temperatura de transição vítrea da borracha EPR presente nos copolímeros é de cerca de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais alta do que a de produtos comerciais, onde o teor de etileno fica em aproximadamente 50 mol %, que é de -50 a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

h) A morfologia dos copolímeros estudados, resfriados a taxas relativamente baixas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, é constituída por esferulitas algo menores do que esferulitas de polipropileno, com menor regularidade de contorno e na estrutura interna. A borracha, presente em baixos teores nos copolímeros, e sendo constituída por elevados teores de propileno, mostrou-se extremamente bem dispersa na matriz cristalina esferulítica, demonstrando alta compatibilidade tecnológica com a mesma.

i) Uma conseqüência mecânica direta do aumento do teor de borracha no sistema é o aumento da resistência ao impacto dos copolímeros. A influência do teor de borracha EPR é muito maior do que a da transição vítrea da mesma, dentro dos intervalos estudados;

j) Embora sirva para aumentar a capacidade de absorção de energia mecânica por deformação, a borracha EPR presente nos copolímeros reduz a rigidez, o brilho e a transparência óptica dos materiais.

l) Um balanço global entre todas as propriedades térmicas, mecânicas e ópticas analisadas sugere uma composição ótima para as típicas aplicações dos copolímeros situada entre 4 - 6 mol % de etileno.

Como perspectivas futuras, são apresentados os itens a seguir.

a) O conhecimento adquirido neste estudo pode ser aproveitado como base no estudo de outros copolímeros estatísticos onde um dos comonômeros é adicionado em baixo teor para introduzir defeitos nos cristais do homopolímero preparado com o comonômero predominante.

b) Blendas de polipropileno com borracha de EPR podem ter sua compatibilidade tecnológica aumentada por: redução do teor de etileno na borracha; e inclusão de baixos teores de etileno na matriz de PP; resultando em maior grau de dispersão da borracha na matriz de polipropileno, e, com isso, melhor balanço rigidez/impacto dos materiais, conforme sugerido pelos resultados encontrados. Aparentemente, a resistência ao impacto não é muito prejudicada por alteração na composição da borracha EPR.

c) O estudo sugere que a retirada das frações amorfas dos copolímeros, por

exemplo por solubilização em propileno líquido durante o processo, permitiria a obtenção de materiais de mais altos teores de etileno, com temperatura e entalpia de fusão mais baixas, com mais alta rigidez e de maior transparência e brilho.

d) Outros processos de copolimerização, como a copolimerização em fase gasosa, podem permitir a obtenção de copolímeros com mais altos teores de etileno, sem problemas de processamento, entretanto as amostras apresentariam teores de borracha EPR mais elevados, recaindo nas desvantagens já mencionadas. Outros sistemas de catalisadores podem permitir uma melhor distribuição de etileno nas cadeias de copolímeros, com menor geração de borracha, proporcionando assim materiais de mais baixas temperatura e entalpia de fusão, e de maior transparência. Finalmente, o balanço das propriedades físicas pode ser alterado pela variação do tipo de comonômeros: por exemplo, a substituição de etileno por outra alfa-olefina, ou ainda a polimerização com outro(s) monômeros adicionais a propileno e etileno no sistema.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIEBERMAN, R.; e BARBE, P. C. "Propylene polymers." In: *Encyclopedia of polymer science and engineering*. John Wiley, 2ª. ed., 1988, v. 13, p. 464-531.
2. AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; DELLA VOLPE, G.; SEGRE, A.; ROSSI, E.; e SIMONAZZI, T. *Makromol. Chem.*, nº. 187, p. 1927-1943, 1986. "Composition-properties relationships in propene-ethene random copolymers obtained with high-yield Ziegler-Natta supported catalysts."
3. GUIDETTI, G. P.; BUSI, P.; GIULIANELLI, I.; e ZANETTI, R. *Eur. polym. j.*, v. 19, nº. 9, p. 757-759, 1983. "Structure-properties relationships in some random copolymers of propylene."
4. STERZYNSKI, T.; LAMBLA, M.; CROZIER, H.; e THOMAS, M. *Adv. in polym. techn.*, v. 13, nº. 1, p. 25-36, 1994. "Structure and properties of nucleated random and block copolymers of propylene."
5. GALLI, P.; SIMONAZZI, T.; e DEL DUCA, D. *Acta polymerica*, v. 39, nº 1/2, p. 81-90, 1988. "New frontiers in polymer blends: the synthesis alloys."
6. ROSENTHAL, D. J. e MIKIELSKI, R. (Solvay). *Polypropylene'93*, Maak Business Services, Zurique, Suíça, 1993, p. III-3-1 a III-3-18. "The three principal development axes of polypropylene for injection moulding applications."
7. THOMAS, M. (Neste). *Polypropylene'93*, Maak Business Services, Zurique, Suíça, 1993, p. I-3-1 a I-3-15. "High melt flow random copolymers used for thin wall packaging."
8. SMITH, T. L.; MASILAMANI, D.; BUI, L.; KHANNA, Y.; BRAY, R.; HAMMOND, W.; CURRAN, S.; BELLES JR., J.; e BINDER-CASTELLI, S. *Macromolecules*, nº. 27, p. 3147-3155, 1994. "The mechanism of action of sugar acetals as nucleating agents for polypropylene."
9. RYBNIKÁR, F. *J. appl. polym. sci.*, v. 13, p. 827-833, 1969. "Efficiency of nucleating additives in polypropylene."
10. ZHANG, R.; ZHENG, H.; LOU, X.; e MA, D. *J. appl. polym sci.*, v. 51, p. 51-56, 1994. "Crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with and without nucleating agents."

11. GÄCHTER, R. e MÜLLER, H. *Plastics additives handbook*, Hanser Publishers, 3ª ed., 1990, p. 863-875.
12. KILLOUGH, L. A. (Shering Polymer Additives). *Polypropylene'93*, Maak Business Services, Suíça, 1993, p. 5-1 a 5-19. "High performance additives for cost effective polymer processing."
13. REKERS, J. W. (Milliken Chemicals). *Polypropylene'93*, Maak Business Services, Suíça, 1993, p. 4-1 a 4-15. "Advances in clarification technology for polypropylene."
14. CHENG, C. Y. (Exxon). *Antec'95*, p. 98-106, 1995. "Effects of polypropylene crystallinity on extrusion."
15. NEISSL, W.; WILDING, S.; e HANDSTANGER, R. *Kunststoffe*, v. 82, nº 2, 1992. "Transparente Hohlkörper aus Polypropylen?"
16. OJEDA, T.; LIBERMAN, S.; e AMORIM, R. In: *2º. Congr. ibero-amer. polím./4º. simp. lat.-amer. polím./6º. colóquio intern. macromol.*, Gramado, 1994, p. 353-355. "Factors influencing crystallization and properties of propylene polymers: molecular weight and molecular weight distribution, ethylene content and nucleating agents"
17. SAMIOS, D.; e OJEDA, T. In: *19º. reunião anual da sociedade brasileira de química*, Poços de Caldas, 1996, ref. QM-080. "Estudo espectroscópico via infravermelho da estrutura molecular de copolímeros propileno-etileno e suas frações solúveis e insolúveis em xileno."
18. LIBERMAN, S.; LUNARDI, G.; OJEDA, T.; ALVES, V.; e SILVA FILHO, A. In *2º. Congr. ibero-amer. polím./4º. simp. lat.-amer. polím./6º. colóquio intern. macromol.*, Gramado, 1994, p. 187-189. "Influence of structure and morphology on properties of PP/EPR reactor blends."
19. SAMIOS, D.; e OJEDA, T. *6ª. european polymer federation symposium on polymeric materials*, Creta, Grécia, 1996. "Low ethylene content propylene-ethylene copolymers: molecular structure analysis and characterization"
20. OJEDA, T.; DAL PIZZOL, M.; e SAMIOS, D. *5º. simpósio latino-americano de polímeros*, Mar del Plata, Argentina, 1996, p. 47-48. "Propylene-ethylene copolymers: molecular structure analysis and characterization."
21. OJEDA, T.; LIBERMAN, S.; AMORIM, R.; e SAMIOS, D. *J. polym. eng.*, v. 16, nº. 1-2, p. 105-120, 1996. "Propylene-ethylene copolymers: ethylene content influence on molecular and thermomechanical properties."

22. OJEDA, T.; LIBERMAN, S.; AMORIM, R.; e SAMIOS, D. *Química nova*, v. 19, nº. 3, 1996. "Influência do teor de etileno sobre as propriedades físicas de copolímeros propileno-etileno."
23. OJEDA, T.; DAL PIZZOL, M.; e SAMIOS, D. *Latin-america applied research*, v. 26/S, p. 83-86, 1996. "Propylene-ethylene copolymers: molecular structure analysis and characterization."
24. CORRADINI, P. *Atti della accademia nazionale dei lincei*, serie ottawa, rendiconti, v. 80, nº 4, p. 261-279, Roma, 1986. "Ordine strutturale nei polimeri."
25. NATTA, G.; CORRADINI, P.; e GANIS, P. *J. polym. sci.*, v. 58, p. 1191-1199, 1962. "Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers."
26. CORRADINI, P.; PETRACCONI, V.; e PIROZZI, B. *European polym. j.*, v. 12, p. 831-836, 1976. "Energetic calculations of the chain conformation of isotactic polymers of olefins in the crystalline state."
27. IDRISSE, M.; CHABERT, B.; e GUILLET, J. *Makromol. Chem.*, nº. 186, p. 881-892, 1985. "Influence de la température de cristallisation sur la morphologie du polypropylène isotactique."
28. LOVINGER, A. J.; DAVIS, D. D.; e LOTZ, B. *Macromolecules*, nº. 24, p. 552-560, 1991. "Temperature dependence of structure and morphology of syndiotactic polypropylene and epitaxial relationships with isotactic polypropylene."
29. LOTZ, B.; LOVINGER, A. J.; e CAIS, R. E. *Macromolecules*, nº. 21, p. 2375-2382, 1988. "Crystal structure and morphology of syndiotactic polypropylene single crystals."
30. LOVINGER, A. J.; LOTZ, B.; e DAVIS, D. D. *Polymer*, v. 31, p. 2253-2259, 1990. "Interchain packing and unit cell of syndiotactic polypropylene."
31. CORRADINI, P.; NATTA, G.; GANIS, P. e TEMUSSI, P. *J. polym. sci.: part C*, nº. 16, p. 2477-2481, 1967. "Crystal structure of syndiotactic polypropylene."
32. CARMAN, C. J.; e WILKES, C. E. *Rubber chem. technol.*, nº. 44, p. 781-804, 1971. "Monomer sequence distribution in ethylene-propylene elastomers. I. Measurement by Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy."
33. CHENG, H. N. *Macromolecules*, nº. 17, p. 1950-1955, 1984. "¹³C-NMR analysis of ethylene-propylene rubbers."

34. RAY, G. J.; JOHNSON, P. E.; e KNOX, J. R. *Macromolecules*, v. 10, n° 4, p. 773-778, 1977. "Carbon-13 nuclear magnetic resonance determination of monomer composition and sequences distributions in ethylene-propylene copolymers prepared with a stereoregular catalyst system."
35. WILLIAMS, D. J. *Polymer science and engineering*. Prentice-Hall, 1971.
36. CERRA, P.; MORROW, D. R.; e SAVER, J. A. *J. macromol. sci. - Phys.*, B3, v. 1, p. 33-51, 1969. "Deformation of polypropylene single crystals."
37. KOJIMA, M. (Chisso). *J. polym. sci.*: part A-2, v. 6, Notes, 1968. "Annealing of polypropylene lamellar crystals."
38. OPPENLANDER, G. C. *Science*, v. 159, p. 1311-1319, 1968. "Structure and properties of crystalline polymers."
39. ELIAS, H.-G. *Macromolecules*, v. 1 e 2. Plenum Press, 1977.
40. BILLMEYER JR., F. W. *Textbook of polymer science*, Wiley-Interscience, 3^a. ed., 1984.
41. ZIMMERMANN, H. J. *J. macromol. sci. - Phys.*, v. B32, n° 2, p. 141-161, 1993.
42. KRIGBAUM, W. R. e UEMATSU, I. *J. polym. sci.*; part A, v. 3, p. 767-776, 1965. "Heat and entropy of fusion of isotactic polypropylene."
43. TURNER-JONES, A.; AIZLEWOOD, J. M.; e BECKETT, D. R. *Makromol. Chem.*, v. 74, n° 134, p. 134-158, 1964. "Crystalline forms of isotactic polypropylene."
44. ORI, E.; SGARZI, P.; PAGANETTO, G.; e MARCHETTI, E. *IX convegno italiano di scienza delle macromolecole*, Bologna, 1989, p. 425-429. "Study of α and γ form crystals of isotactic PP (PP-iso) by electron diffraction and differential scanning calorimetry technique."
45. STOCKER, W.; MAGONOV, S.; CANTOW, H.-J.; WITTMANN, J.; e LOTZ, B. *Macromolecules*, n° 26, p. 5915-5923, 1993. "Contact faces of epitaxially crystallized α - and γ -phase isotactic polypropylene observed by atomic force microscopy."
46. HIKOSAKA, M.; e SETO, T. *Polym. j.*, v. 5, n° 2, p. 111-127, 1973. "The order of the molecular chains in isotactic polypropylene crystals."
47. SAMUELS, R. J. (Hercules). *J. polym. sci.*: Polym. Physics Ed., v. 13, p. 1417-1446, 1975. "Quantitative structural characterization of the melting behavior of isotactic polypropylene."
48. PASSINGHAM, C.; HENDRA, P.; CUDBY, M.; ZICHY, V.; e WELLER, M. *Eur.*

- polym. j.*, v. 26, n° 6, p. 631-638, 1990. "The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene."
49. PETRACCONI, V.; DE ROSA, C.; GUERRA, G.; e TUZI, A. *Makromol. Chem., Rapid commun.*, n° 5, p. 631-634, 1984. "On the double peak shape of melting endotherms of isothermally crystallized isotactic polypropylene samples."
50. GUERRA, G.; PETRACCONI, V.; CORRADINI, P.; DE ROSA, C.; APOLITANO, R.; PIROZZI, B.; e GIUNCHI, G. *J. polym. sci.: polym. physics ed.*, v. 22, p. 1029-1039, 1984. "Crystalline order and melting behaviour of isotactic polypropylene (α -form)."
51. CAMPBELL, R. A.; PHILLIPS, P. J.; e LIN, J. S. *Polymer*, v. 34, n° 23, p. 4809-4815, 1993. "The gamma phase of high-molecular-weight polypropylene: 1. morphological aspects."
52. MORROW, D. R.; e NEWMAN, B. A. *J. appl. phys.*, n° 39, p. 4944, 1968.
53. MILLER, R. L. *Polymer*, n° 1, p. 135, 1960.
54. ADDINK, E. J.; e BEINTEMA, J. *Polymer*, n° 2, p. 185-193, 1961.
55. DOS SANTOS FILHO, D. *Tese de mestrado*. IMA - UFRJ, 1990. "Nucleação da fase cristalina beta do polipropileno isotático."
56. DOS SANTOS FILHO, D.; e OLIVEIRA, C. M. F. *Makromol. Chem.*, n° 194, p. 279-284, 1993. "Nucleation of the β -modification of isotactic polypropene on the surface of different crystalline phases of linear trans-quinacridone pigments."
57. DOS SANTOS FILHO, D.; e OLIVEIRA, C. M. F. *Makromol. Chem.*, n° 194, p. 285-293, 1993. "Crystallization kinetics of the β -modification of isotactic polypropene containing different crystalline phases of linear trans-quinacridone pigments."
58. DOS SANTOS FILHO, D.; e OLIVEIRA, C. M. F. *J. materials sci.*, n° 27, p. 5101-5107, 1992. "Crystalline modifications of linear trans-quinacridone pigments."
59. JACOBY, P.; BERSTED, B.; KISSEL, N.; e SMITH, C. *J. polym. sci.: part B: Polym. Physics*, v. 24, p. 461-491, 1986. "Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene."
60. MARIGO, A.; MAREGA, C.; ZANNETTI, R.; PAGANETTO, G.; CANOSSA, E.; COLETTA, F.; e GOTTARDI, F. *Makromol. Chem.*, n° 190, p. 2805-2813, 1989. "Crystallization of the γ -form of isotactic poly(propylene)."
61. GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; e YIN, J.

- Makromol. Chem.*, n° 188, p. 2231-2239, 1987. "Crystallization, morphology and thermal behaviour of ethylene/propylene copolymers."
62. MARIGO, A.; MAREGA, C.; ZANNETTI, R.; PAGANETTO, G., SCHMIDT, S., e ZACHMANN, H. *Makromol. Chem.*, n° 191, p. 1967-1971, 1990. "Crystallization of the γ -form of isotactic poly(propylene). 2- Synchrotron radiation measurements."
63. TURNER-JONES, A. *Polymer*, n° 12, p. 487-508, 1971. "Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and X-Ray methods."
64. BUSICO, V.; CORRADINI, P.; DE ROSA, C.; e DI BENEDETTO, E. *Eur. polym. j.*, v. 21, n° 3, p. 239-244, 1985. "Physico-chemical and structural characterization of ethylene-propene copolymers with low ethylene content from isotactic-specific Ziegler-Natta catalysts."
65. O'KANE, W.; YOUNG, R.; RYAN, A.; BRAS, W., DARBYSHIRE, G.; e MANT, G. *Polymer*, v. 35, n° 7, p. 1352-1358, 1994. "Simultaneous SAXS/WAXS and DSC analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene."
66. HENDRA, P. J. et al. *Polymer*, v. 25, p. 785-790, 1984. "The effect of cooling rate upon the morphology of quenched melts of isotactic polypropylenes."
67. VITTORIA, V. *J. polym. sci.: polymer physics ed.*, v. 24, p. 451-455, 1986. "Investigation of the structure of isotactic polypropylene via transport properties"
68. McALLISTER, P. B.; CARTER, T. J. e HINDE, R. M. *J. polym. sci.: polym. physics ed.*, v. 16, p. 49-57, 1978. "Structure of the quenched form of polypropylene"
69. VITTORIA, V.; e PERULLO, A. *J. macromol. sci. - Phys. B*, v. 25, n° 3, p. 267-281, 1986. "Effect of quenching temperature on the structure of isotactic polypropylene films."
70. CORRADINI, P.; PETRACCONE, V.; DE ROSA, C., e GUERRA, G. *Macromolecules*, n° 19, p. 2699-2703, 1986. "On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene."
71. VITTORIA, V.; e RIVA, F. *Macromolecules*, n° 19, p. 1975-1979, 1986. "Solvent-induced crystallization of quenched isotactic polypropylene in different liquids."
72. LOTZ, B.; FILLON, B.; THLERRY, A.; e WITTMANN, J.-C. *Polym. bull.*, n° 25, p. 101-105, 1991. "Low T_c growth transitions in isotactic polypropylene. β to α and α to smetic phases."

73. DE CANDIA, F.; RUSSO, R.; e VITTORIA, V. *J. appl. polym. sci.*, v. 34, p. 689-701, 1987. "Mechanical behavior of quenched isotactic polypropylene crystallized by thermal and solvent treatments."
74. DE CANDIA, E.; ROMANO, G.; RUSSO, R.; e VITTORIA, V. *Colloid & polymer sci.*, n.º. 265, p. 696-703, 1987. "Monoaxial drawing behaviour of isotactic polypropylene quenched at different temperatures."
75. MARIGO, A.; MAREGA, C.; ZANETTI, E.; e ZANNETTI, R. *Makromol. Chem.*, n.º. 192, p. 523-529, 1991. "X-ray diffraction characterization of amorphous poly(propylene)".
76. ZEMKE, K.; CHMELKA, B.; SCHMIDT-ROHR, K., e SPIESS, H. *Macromolecules, Communications to the editor*, v. 24, n.º 26, p. 6874-6876, 1991. "Conformational exchange near the glass transition: two dimensional ^{13}C NMR study of atactic polypropylene."
77. SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley, 1986.
78. KIREEV, V. *Physical chemistry*. Mir, 1972.
79. TAGER, A. *Physical chemistry of polymers*. Mir, 1972.
80. COWIE, J. M. G. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, Intertext, 1973.
81. VAN KREVELEN, D. W. *Properties of polymers*. Elsevier, 1972. Parte 5, capítulo 19.
82. BRANDRUP, J.; e IMMERGUT, E. H. *Polymer handbook*, John Wiley, 3ª ed., 1989. Capítulos 6 e 7.
83. CALVERT, P. D.; e RYAN, T. G. *Polymer*, v. 19, p. 611-616, 1978. "Redistribution of impurities in crystallizing polymers."
84. ALGER, M. S. M. *Polymer science dictionary*. Elsevier, 1990.
85. NORTON, D. R.; e KELLER, A. *Polymer*, v. 26, p. 704-716, 1985. "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene."
86. PADDEN, F. J.; e KEITH, H. D. *J. appl. phys.*, n.º 30, p. 1479, 1959.
87. PADDEN, F. J.; e KEITH, H. D. *J. appl. phys.*, n.º 44, p. 1217, 1973.
88. OLLEY, R. H.; e BASSET, D. C. *Polymer*, v. 30, p. 399-409, 1989. "On the development of polypropylene spherulites."
89. VARGA, J. *J. materials sci.*, n.º. 27, p. 2557-2579, 1992. "Review supermolecular

structure of isotactic polypropylene.”

90. VARGA, J. e KARGER-KOCSIS, J. *Polym. bull.*, nº. 30, p. 105-110, 1993. “Direct evidence of row-nucleated cylindritic crystallization in glass fiber-reinforced polypropylene composites.”

91. VARGA, J. *Die angewandte makromol. Chem.*, nº. 112, p. 191-203, 1983. “Characteristics of cylindritic crystallization of polypropylene.”

92. WAGNER, H. D.; LUSTIGER, A.; MARZINSKY, C.; e MUELLER, R. *Composites sci. and technol.*, nº. 48, p. 181-184, 1993. “Interlamellar failure at transcrystalline interfaces in glass/polypropylene composites.”

93. LUSTIGER, A.; MARZINSKY, C.; MUELLER, R.; e WAGNER, H. *Antec'93*, p. 2559-2565, 1993. “Damage generation at the transcrystalline interphase in glass/polypropylene composites.”

94. FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press, 1953.

95. FLORY, P. J. *Statistical mechanics of chain molecules*. Wiley-Interscience, 2ª.ed., 1975.

96. FLORY, P. J. *J. chem. phys.*, nº. 17, p. 223, 1949.

97. CHAMPETIER, G.; e MONNERIE, L. *Introducción a la química macromolecular*. Espasa-Calpe, Madrid, 1973. 2ª. parte, capítulo 4; 3ª. parte, capítulo 1.

98. BILLMEYER Jr., F. W. *Textbook of polymer science*, Wiley-Interscience, 3ª. ed., 1984.

99. FLORY, P. J. *Trans. faraday soc.*, nº. 51, p. 848, 1955.

100. LIBERMAN, S.; OJEDA, T.; FRANZESE, R.; e FANTAZZINI, C. In: *I Congr. bras. polím.*, São Paulo, 1991, p. 595-599. “Composition-properties relationship in propylene-ethylene random copolymers.”

101. BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; e PRACELLA, M. *Polymer*, v. 27, p. 537-543, 1986. “Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene.”

102. MERCIER, J. P. *Polym. eng. and sci.*, v. 30, nº. 5, p. 270-278, 1990. “Nucleation in polymer crystallization: a physical or a chemical mechanism?”

103. PHILLIPS, P. J. *Polymer preprints*, v. 30, nº. 2, p. 284-292, 1989. “Regimes in polymer crystallization.”

104. KHANNA, Y. P. *Macromolecules*, nº. 26, p. 3639-3643, 1993. “Rheological

mechanism and overview of nucleated crystallization kinetics.”

105. LAMBRIGGER, M.; MAYER, J.; THOMAS, R.; e TOMKA, I. *Polym. bull.*, nº. 23, p. 271-278, 1990. “A numerical method for the evaluation of data on the kinetics of polymer crystallization.”
106. CAMPOY, I.; ARRIBAS, J.; ZAPORTA, M.; MARCO, C.; GÓMEZ, M.; e FATOU, J. *Eur. polym. j.*, v. 31, nº 5, p. 475-480, 1995. “Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends.”
107. ZANOTTO, E. D.; ZANOTTO, L. R.; e CELLI, A. In: *2º. congr. bras. polím.*, ABPol, São Paulo, 1993, p. 1112-1117. “Overall crystallization kinetics of PET.”
108. CARVALHO, B.; LIBERMAN, S.; OJEDA, T.; e BRETAS, R. *5º. simp. lat.-amer. polím.*, Mar del Plata, Argentina, 1996. “Crystallization kinetics studies of homo and heterophasic PP for injection molding modeling.”
109. DE GENNES, P. G. *J. chem. phys.*, nº. 55, p. 572, 1971.
110. JANIMAK, J. J.; ZHANG, A.; e CHENG, S. Z. D. *Polymer preprints*, v. 30, nº. 2, p. 313-314, 1989. “Surface nucleation kinetics in crystallization study of isotactic polypropylene fractions.”
111. FATOU, J. G.; MARCO, C.; e MANDELKERN, L. *Polymer*, v. 31, p. 1685-1693, 1990. “The influence of molecular weight on the regime crystallization of linear polyethylene.”
112. RIANDE, E.; e FATOU, J. M. G. *Polymer*, v. 17, p. 99-104, 1976. “Crystallization of dilute polyethylene solutions: influence of molecular weight.”
113. BARRALES-RIENDA, J. M.; e FATOU, J. M. G. *Polymer*, v. 13, p. 407-411, 1972. “Effect of molecular weight on the rate of crystallization of polyethylene fractions at high undercooling.”
114. JANIMAK, J. J.; e CHENG, S. Z. D. *Polym. bull.*, nº. 22, p. 95-101, 1989. “Crystallization behavior of low molecular mass isotactic poly(propylene) fractions.”
115. JANIMAK, J. J.; CHENG, S.; GIUSTI, P.; e HSIEH, E. *Macromolecules*, nº. 24, p. 2253-2260, 1991. “Isotacticity effect on crystallization and melting in poly(propylene) fractions. 2. linear crystal growth rate and morphology study.”
116. CLARK, E. J.; e HOFFMAN, J. D. *Macromolecules*, nº. 17, p. 878-885, 1984. “Regime III crystallization in polypropylene.”
117. OKADA, T.; SAITO, H.; e INOUE, T. *Polymer*, v. 34, nº. 22, p. 4752-4755, 1993.

- “Kinetics of crystal growth in mixtures of isotactic polypropylene and liquid paraffin.”
118. RIANDE, E.; e FATOU, J. G. *Polymer*, v. 19, p. 1295-1299, 1978. “Crystallization kinetics of polyethylene-paraffin mixtures.”
119. MARTUSCELLI, E.; AVELLA, M.; SEGRE, A.; ROSSI, E.; DI DRUSCO, G.; GALLI, P.; e SIMONAZZI, T. *Polymer*, v. 26, p. 259-269, 1985. “Stereochemical composition-properties relationships in isotactic polypropylenes obtained with different catalysts systems.”
120. CELLI, A.; FERRARI, P.; ZANOTTO, L.; e ZANOTTO, E. In: *2º. Congr. bras. polím.*, São Paulo, 1993, p. 189-192. “Crystallization behavior and structural characterization of polypropylene blends.”
121. OSAWA, T. *Polymer*, n.º. 12, p. 150, 1971.
122. WU, C. H.; EDER, G.; e JANESCHITZ-KRIEDEL. *Colloid & polym. sci.*, n.º. 271, p. 1116-1128, 1993. “Polymer crystallization dynamics, as reflected by differential scanning calorimetry. Part 2: numerical simulations.”
123. HAUDIN, J. M.; e BILLON, N. *Progr. colloid & polym. sci.*, n.º. 87, p. 132-137, 1992. “Solidification of semi-crystalline polymers during melt processing.”
124. ZOZLOWSKI, W. *J. polym. sci.: part C*, n.º. 38, p. 47-59, 1972. “Kinetics of crystallization of polyamide 6 from the glassy state.”
125. OJEDA, T.; DAL PIZZOL, M.; e SAMIOS, D. In: *7º. colóquio intern. macromol.*, Gramado, 1996, p. 32. “Study of high-energy electron beam irradiated polypropylene: structure, morphology and thermal behaviour.”
126. LIBERMAN, S.; DAL PIZZOL, M.; e OJEDA, T. In: *3º. Congr. brasileiro polím.*, Rio de Janeiro, 1995, p. 764-766. “Caracterização de polipropileno modificado com ácido acrílico.”
127. LIBERMAN, S.; DAL PIZZOL, M.; e OJEDA, T. In: *7º. colóquio intern. macromol.*, Gramado, 1996, p. 138. “Characterization of polypropylene modified with styrene.”
128. NIELSEN, L. E. *Polymer rheology*. Marcel Dekker, 1977.
129. HAAKE. *Haake viscometers*. Karlsruhe, 1981.
130. VINOGRADOV, G. V.; e MALKIN, A. Ya. *Rheology of polymers*. Mir, 1980.
131. TARTARI, D.; e BRAMUZZO, M. (Montell). *Kunststoffe*, v. 83, n.º. 6, p. 460-467, 1993. “PP-Eigenschaften als Funktion von Molekulargewicht und Struktur.”

132. AIM. *Giornata di studio su la resistenza a frattura dei materiali polimerici*. Milão, 1991. Apostila do curso.
133. FERNANDO, P. L.; e WILLIAMS, J. G. *Polym. eng. and sci.*, v. 21, nº. 15, p. 1003-1009, 1981. "The toughness of copolymers of polypropylene."
134. BRAMUZZO, M. (Montell). *Polym. eng. and sci.*, v. 29, nº. 16, p. 1-13, 1989. "High-speed fracture mechanics by photography of polypropylene copolymers."
135. AIM - Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole. *Atti del convegno - scuola su copolimeri*, Gargnano, Itália, 1990.
136. BRAMUZZO, M. (Montell). In: *Giornata di studio su la resistenza a frattura dei materiali polimerici*, Milão, 1991. "Resistenza a frattura del polipropilene."
137. SAMUELS, R. *J. polym. eng. and sci.*, v. 25, nº. 14, p. 864-874, 1985. "Polymer structure: the key to process-property control."
138. DU, Q.; e WANG, L. *J. polym. sci.*: part B: Polym. Phys., v. 27, p. 581-588, 1989. "The hard elasticity of polypropylene and its blends with polyethylene."
139. EIRICH, F. R. *Science and technology of rubber*. Academic press, 1978. Capítulos 1 e 4.
140. OJEDA, T. *Tese de mestrado*. PPGEM, UFRGS, 1984. "Comparação entre os intumescimentos de borracha natural e polibutadieno com alto teor 1,4-cis em solventes (n-octano, ciclo-hexano e esqualeno) e em soluções poliméricas."
141. NIELSEN, L. E. *Mechanical properties of polymers and composites*, v. 1 e 2, Marcel Dekker, 1974.
142. BIKALES, N. M. *Mechanical properties of polymers*. Wiley-Interscience, 1971.
143. GUY, A. G. *Ciência dos materiais*. Editora da USP, 1980.
144. AIM. *Macromolecole scienza e tecnologia*, ed. Pacini, Pisa, Itália, 1986, v. 2, p. 273-275.
145. SAMIOS, D.; LIMA, M.; e VILLETTI, M. In: *Intern. confer. on adv. polym. mat.*, Dresden, Alemanha, 1993, p. 125.
146. LIMA, M.; GARCIA, I.; e SAMIOS, D. In: *2º. Congr. ibero-amer. polím./4º. simp. lat.- amer. polím./6º. colóquio intern. macromol.*, Gramado, 1994, p. 294-296.
147. MENGES, G.; WÜBKEN, G.; e HORN, B. *Progr. colloid & polym. sci.*, nº. 254, p. 267-278, 1976. "Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Kristallinität und Gefügestruktur teilkristalliner Spritzgussteile."

148. NATTA, G.; e CORRADINI, P. (Montell). *Rubber chem. tech.*, n° 33, p. 703, 1960.
149. STARKWEATHER JR., H. W.; VAN-CATLEDGE, F. A.; e MACDONALD, R. N. (DuPont). *Macromolecules*, n° 15, p. 1600-1604, 1982. "Crystalline order in copolymers of ethylene and propylene."
150. CLAS, S.-D.; McFADDIN, D.; RUSSELL, K.; e SCAMMELL-BULLOCK, M. *J. polym. sci.*, part A: Polym. Chem., v. 25, p. 3105-3115, 1987. "Melting points of homogeneous random copolymers of ethylene and 1-alkenes."
151. NATTA, G.; MAZZANTI, G.; VALVASSORI, A.; SARTORI, G.; e MORERO, D. *La chimica e l'industria*, v. 42, n° 2, p. 125-132, 1960. "Copolymerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche".
152. BENAVENTE, R.; PEREÑA, J.; BELLO, A.; PÉREZ, E.; AGUILAR, C.; e MARTINEZ, M. *J. materials sci.*, n° 25, p. 4162-4168, 1990. "Influence of chemical composition distribution and thermal history on the mechanical properties and viscoelastic relaxation of ethylene-1-butene copolymers."
153. BALBONTIN, G.; CAMURATI, I.; DALL'OCCO, T.; FINOTTI, A.; FRANZESE, R.; e VECCELLIO, G. *Die angewandte makromol. Chemie*, n° 219, p. 139-160, 1994. "Determination of 1-butene distribution in LLDPE by DSC analysis after thermal fractionated crystallization."
154. FICKER, H. K.; e WALKER, D. A. (Union Carbide). *Plastics and rubber processing and applications*, n° 14, p. 103-108, 1990. "Random copolymers with different alpha olefins made by the UNIPOL™ polypropylene process."
155. SEHANOBISH, K.; PATEL, R.; CROFT, B.; CHUM, S.; e KAO, C. (Dow) *J. appl. polym. sci.*, v. 51, p. 887-894, 1994. "Effect of chain microstructure on modulus of ethylene- α -olefin copolymers."
156. HOSODA, S. (Sumitomo). *Polym. j.*, v. 20, n° 5, p. 383-397, 1988. "Structural distribution of linear low-density polyethylenes."
157. SHIRAYAMA, K.; Kita, S.-I.; e Watabe, H. (Sumitomo). *Die makromol. Chem.*, n° 151, p. 97-120, 1972. "Effects of branching on some properties of ethylene/alfa-olefin copolymers."
158. HUNTER, B.; RUSSEL, K.; SCAMMELL, M.; e THOMPSON, S. *J. polym. sci.: polym. chem. ed.*, v. 22, p. 1383-1392, 1984. "The preparation and characterization of

homogeneous copolymers of ethylene and 1-alkenes.”

159. SEPPÄLÄ, J. V. (Neste). *J. appl. polym. sci.*, v. 30, p. 3545-3556, 1985. “Copolymers of ethylene with butene-1 and long chain α -olefins. I. Decene-1 as long chain α -olefin.”
160. SANCHEZ, I. C.; e EBY, R. K. *J. of research of the national bureau of standards - A. Phys. and Chem.*, v. 77A, n°. 3, 1973. “Crystallization of random copolymers.”
161. CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of polymer science and technology*, v. 3, Marcel Dekker, 1988.
162. MONASSE, B.; e HAUDIN, J. M. *Colloid & polym. sci.*, v. 266, n°. 8, p. 679-687, 1988. “Effect of random copolymerization on growth transition and morphology change in polypropylene.”
163. MO, Z.; WANG, L.; ZHANG, H.; HAN, P.; e HUANG, B. *J. polym. sci.: part B: Polym. Phys.*, v. 25, p. 1829-1837, 1987. “WAXS studies on block copolymers of ethylene and propylene.”
164. VER STRATE, G.; e WILCHINSKY, Z. W. *J. polym. sci.: part A-2*, v. 9, p. 127-142, 1971. “Ethylene-propylene copolymers: degree of crystallinity and composition.”
165. ZHU, W.; ZHANG, X.; HUANG, B.; e FENG, Z. *J. appl. polym. sci.*, v. 58, p. 515-521, 1995. “Modification of PP/HDPE blends by PP-PE sequential polymerization product”.
166. GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; e JINGHUA, Y. *Polymer*, v. 28, p. 1922-1928, 1987. “Polyolefin blends: 1. Effect of EPR composition on structure, morphology and mechanical properties of HDPE/EPR alloys.”
167. D’ORAZIO, L.; GRECO, R.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G.; e SILVESTRE, C. *Polym. eng. and sci.*, v. 22, n°. 9, p. 536-544, 1982. “Effect of the addition of ethylene-propylene random copolymer on the properties of high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends: part 1 - morphology and impact behavior of molded samples.”
168. OLABISI, O.; ROBESON, L.; e SHAW, M. T. *Polymer-polymer miscibility*. Academic press, 1979. Capítulo 4.
169. BYRNE, L. F. e HOURSTON, D. J. *J. appl. polym. sci.*, v. 23, p. 1607-1617, 1979. “Aspects of the thermal and dynamic mechanical behavior of EPDM rubbers.”

170. VER STRATE, G.; COZEWITH, C.; e JU, S. (Exxon). *Macromolecules*, n°. 21, p. 3360-3371, 1988. "Near monodisperse ethylene-propylene copolymers by direct Ziegler-Natta polymerization. Preparation, characterization, properties."
171. PAUL, D. R.; e NEWMAN, S. *Polymer blends*. Academic press, 1978.
172. MANSON, J. A.; e SPERLING, L. H. *Polymer blends and composites*. Plenum press, 1976.
173. UTRACKI, L. A. *Polymer alloys and blends*. Hanser publishers, 1989.
174. OJEDA, T.; MORAES, L.; TOKUMOTO, S.; SAMIOS, D.; e QUIJADA, R. In: *3° congr. bras. polím.*, Rio de Janeiro, 1995, p. 656-659. "Blendas de polipropileno com plásticos de engenharia."
175. WILLIAMS, J. G. *Polym. eng. and sci.*, v. 17, n°. 3, p. 144-149, 1977. "Fracture mechanics of polymers."
176. WESSLING, B. (Zipperling Kessler). *Macromol. symp.* n°. 78, p. 71-82, 1994. "New concept for understanding brittle-to-tough transition in polymer blends."
177. PLATI, E. e WILLIAMS, J. G. *Polym. eng. and sci.*, v. 15, n°. 6, p. 470-477, 1975. "The determination of the fracture parameters for polymer in impact."
178. VOLLMERT, B. *Grundriss der makromolekularen Chemie*. E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979. Capítulo 3.
179. PAUKKERI, R. e LEHTINEN, A. *Polymer*, v. 34, n°. 19, p. 4083-4088, 1993. "Thermal behaviour of polypropylene fractions - 2. The multiple melting peaks."
180. NATTA, G.; MAZZANTI, G.; CRESPI, G.; e MORAGLIO, G. *La chimica e l'Industria*, v. 39, n°. 4, p. 275-283, 1957. "Polimeri isotattici e polimeri a stereoblocchi del propilene."
181. KÄMPF, G. *Characterization of plastics by physical methods*. Hanser publishers, 1986.
182. SIBILIA, J. P. *A guide to materials characterization and chemical analysis*. VCH publishers, 1988.
183. HESSE, M.; MEIER, H.; e ZEEH, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 1979.
184. ABIS, L.; e SIMONAZZI, T. *3° convegno - scuola A. I. M. sulla "caratterizzazione molecolare di polimeri."*, Gargnano, 1981. "Determinazione della distribuzione delle unità monomeriche nei bopolimeri etilene-propilene mediante

- spettroscopia infrarossa e risonanza magnetica nucleare del Carbonio 13.”
185. BAKER Jr., B. B.; BONESTEEL, J. K.; e KEATING, M. Y. *Thermochimica acta*, n°. 166, p. 53-68, 1990. “Conformation of ethylene/propylene copolymers (random or block) as seen by ^{13}C NMR, IR and thermal methods.”
186. BUCCI, G.; e SIMONAZZI, T. (Montell). *J. polym. sci.*, part C, n°. 7, p. 203-212, 1964. “Contribution to the study of ethylene-propylene copolymers by infrared spectroscopy. Distribution of the monomeric units.”
187. PAROLI, R.; LARA, J.; HECHLER, J.-J.; COLE, K.; e BUTLER, I. *Appl. spectroscopy*, v. 41, n°. 2, p. 319-320, 1987. “Quantitative analysis of monomer composition in ethylene-propylene block copolymers by FTIR spectroscopy.”
188. TONELLI, A. E. (AT&T). *NMR spectroscopy and polymer microstructure: the conformational connection*. Ed. VCH, 1989.
189. USAMI, T.; GOTOH, Y.; UMEMOTO, H.; e TAKAYAMA, S. *J. appl. polym. sci.: appl. polym. symp.*, n°. 52, p. 145-158, 1993. “Characterization of impact-resistant poly(propylene-ethylene) copolymers by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, temperature-rising elution fractionation, size exclusion chromatography and transmission electron microscopy.”
190. GALIMBERTI, M.; DALL'OCCO, T.; PIEMONTESI, F.; CAMURATI, I.; COLLINA, G.; e BATTISTI, M. *Met Con'96*, Houston, TX, EUA. “Metallocenes and alumoxanes: do they determine the copolymers fingerprint?”
191. DRUSHEL, H. V.; e IDDINGS, F. A. *Anal. Chem.*, v. 35, n°. 1, p. 28-33, 1963. “Infrared spectrophotometric analysis of ethylene-propylene copolymers.”
192. TAKEUCHI, T.; TSUGE, S.; e SUGIMURA, Y. *Anal. Chem.*, v. 41, n°. 1, p. 184-186, 1969. “Near-infrared spectrophotometric analysis of ethylene-propylene copolymers.”
193. DI MARTINO, S.; e KELCHTERMANS, M. *J. appl. polym. sci.*, v. 56, p. 1781-1787, 1995. “Determination of the composition of ethylene-propylene rubbers using ^{13}C -NMR spectroscopy.”
194. BUSICO, V.; MEVO, L.; PALUMBO, G.; ZAMBELLI, A.; e TANCREDI, T. *Makromol. chem.*, v. 184, n°. 11, p. 2193-2198, 1983. “Preliminary results on ethylene-propylene copolymerization in the presence of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$.”
195. RANDALL, J. C. *JMS. - rev. macromol. chem. phys.*, C 29 (2 e 3), p. 201-317,

1989. "A review of high resolution liquid ^{13}C Carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers."
196. *ASTM. Método 1238* (1973). "Flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer."
197. ONYON, P. F. Cap. 6 - "*Viscometry*" in: Allen, P. W. *Techniques of polymer characterization*, Butterworths, 1959.
198. SLADE JR., P. E.; CARPENTER, D. K.; e WESTERMAN, L. V. Cap 7 - *Polymer molecular weights*, in: *Techniques & methods of polymer evaluation*, Marcel Dekker, 1975, p. 379-498.
199. SCHOLTE, T.; MEIJERINK, N.; SCHOFFELEERS, H.; e BRANDS, A. (DSM) *J. appl. polym. sci.*, v. 29, p. 3763-3782, 1984. "Mark-Houwink equation and GPC calibration for linear short-chain branched polyolefins, including polypropylene and ethylene-propylene copolymers."
200. MURAYAMA, T. (Monsanto). *Dynamic mechanical analysis of polymeric material*. Elsevier, 2^a. ed., 1982. Cap. 1.
201. ZEICHNER, G. R.; e Patel, P. D. *Second world Congr. of chemical eng.*, Montreal, 1981.
202. YOO, H. J. (Montell). *Antec'93*, p. 3037-3042. "Use of rheology in polypropylene resin design."
203. GRINSHPUN, V.; e RUDIN, A. *J. appl. polym. sci.*, v. 30, p. 2413-2418, 1985. "High temperature GPC of polypropylene."
204. *Du Pont. Boletim técnico PN 911004.001/a*, 1989. "DSC 2910 - Differential scanning calorimeter operator's manual."
205. WENDLANDT, W. W. V. 19 - *Thermal analysis* In *Chemical Analysis*, 3^a ed., John Wiley, 1986.
206. WILLARD, H.; MERRIT JR., L.; DEAN, J.; e JETTLE JR., F. *Instrumental methods of analysis*. Wadsworth, 6^a. ed., 1981.
207. KROSCWITZ, J. *Polymer characterization and analysis* Encyclopedia reprint series. John Wiley, 1990.
208. BLINDER, S. M. *Advanced physical chemistry* Collier-Macmillan, Londres, 1969.
209. WISANRAKKIT, G.; e GILLHAM, J. K. *J. appl. polym. sci.*, v. 41, p. 2885-2929,

1990. "The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics."
210. CORRADINI, P. *Cristallografia macromolecolare*. In: Enciclopedia Internazionale di Chimica, v. 3, p. 825-837, ed. Pem, 1975.
211. RABIEJ, S. e WLOCHOWICZ, A. *Die angewandte makromol. Chem.*, n° 175, p. 81-97, 1990. "SAXS and WAXS investigations of the crystallinity in polymers."
212. AGGARWAL, S. L.; e TILLEY, G. P. *J. polym. sci.*, n° 18, p. 17, 1955.
213. WUNDERLICH, B.; e SULLIVAN, P. *J. polym. sci.*, v. 56, p. 19-25, 1962. "Interference microscopy of crystalline high polymers. Determinations of the thickness of single crystals."
214. BEHRE, K.; e KALLWEIT, J.-H. *Progr. colloid & polym. sci.*, n° 57, p. 164-175, 1975. "Zum Problem der Auflichtmikroskopie an partiell-kristallinen Hochpolymeren."
215. FRIEDRICH, K. *Praktische Metallographie*, Private communication, n° 16, p. 321-335, 1979. "Mikroskopische Methoden zur Gefügeanalyse teilkristalliner Thermoplaste."
216. WILSON, M. B. *The science and art of basic microscopy*. American society for medical technology, 1975.
217. DETERMANN, H.; e LEPUSCH, F. *Il microscopio e le sue applicazioni* Leitz, ref. 512-069.
218. PATZELT, W. J. *Polarized-light microscopy* Leitz, ref. 221.550-051, 1974
219. SADIKU, E. R. *Makromol. Chem.*, n° 191, p. 881-889, 1990. "Scanning electron microscopy and ultrasonic investigations of the morphology of polypropylene (PP) films."
220. LOFTHOUSE, M. G.; e BURROUGHS, P. *J. of thermal analysis*, v. 13, p. 439-453, 1978. "Materials testing by dynamic mechanical analysis."
221. HARTMANN, B. *Polym. news*, v. 16, n° 5, p. 134-142, 1991. "Vibration damping with polymers."
222. *Du Pont. Boletim técnico E-42397*. "Du Pont 982. Dynamic mechanical analysis system."
223. *Du Pont. Boletim técnico PN 983006.001/B*, 1986. "Operator's manual Du Pont Instruments. 983 dynamic mechanical analyser."
224. *ASTM. Método D256* (1973). "Impact resistance of plastics and electrical insulating

materials.”

225. KREITER, J.; e KNODEL, M. *Kunststoffe*, v. 83, nº. 11, p. 889-893, 1993.

“Kerbschlagzähigkeit: Herstellung der Kerbe beeinflusst Messwerte.”

226. STROHAECKER, T. *Aplicação da mecânica da fratura*. Apostila da disciplina “Mecânica da Fratura” do PPGEM da UFRGS, 1993.

227. WILLIAMS, J. G. *Fracture mechanics of polymers*. Ellis Horwood - John Wiley, 1987. Caps. 6 e 8.

228. BYK-GARDNER. *Hazegard hazemeter XL-211*. Boletim técnico e manual de operação, 1989.

229. HUNTERLAB *tristimulus colorimeter D25-2*. Manual de operação, 1980.

230. ASTM. *Método D638* (1977). “Tensile properties of plastics.”

ANEXO I

TÉCNICAS DE FRACIONAMENTO COM SOLVENTES

1. Procedimento para separação e determinação das frações solúvel e insolúvel em xileno a 25°C de copolímeros de propileno-etileno

1.1 Pesar aproximadamente $4,0000 \pm 0,0001$ g da amostra do copolímero. Transferir para um frasco de Erlenmeyer de 1000 mL e adicionar 400 ± 10 mL de xileno p. a., medido em proveta graduada aferida. O xileno p. a. deve ter sempre a mesma origem e a mesma faixa de ebulição.

1.2 Aquecer o sistema, mantendo-o em refluxo a $135 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação e corrente de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, por 30 min.

1.3 Aproveitar o período de aquecimento da mistura acima para colocar uma cápsula de alumínio, uma tela metálica (220 mesh) e uma barra magnética de agitação em estufa a $75 \pm 5^\circ\text{C}$ sob vácuo (pressão residual inferior a 10 mm Hg) durante 45 min. Após esse período, deixar resfriar o sistema em dessecador durante 20 min e pesar separadamente a cápsula de alumínio e o conjunto tela metálica mais barra magnética.

1.4 Findo o período de solubilização descrito em 1.2, desligar aquecimento e manter agitação, deixando a amostra resfriar até $100 \pm 1^\circ\text{C}$. Transferir o frasco de Erlenmeyer para um banho de água termostaticado a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, permanecendo no banho por 30 min, até atingir essa temperatura.

1.5 Permitir agitação forte por 10 min na mesma temperatura.

1.6 Filtrar a mistura em papel de filtro (foi utilizado o Whatmann n°. 41, faixa preta). Se o filtrado não estiver límpido, repetir a filtração.

Análise da fração solúvel em xileno a 25°C

1.7 Transferir uma alíquota de 50 mL (medida em pipeta volumétrica) do filtrado para a cápsula de alumínio. Deixar evaporar em uma placa de aquecimento (a aproximadamente 70°C) sob atmosfera de nitrogênio e exaustão. Deixar secar o resíduo em estufa a $75 \pm 5^\circ\text{C}$ sob vácuo (< 10 mm Hg de pressão residual) durante 45 min. Após o período na estufa, deixar o resíduo esfriar em dessecador durante 20 min, e pesar. O peso do resíduo, já multiplicado pelo fator correspondente à alíquota tomada, dividido pelo peso da amostra original fornece a *fração solúvel em xileno a 25°C*.

1.8 Transferir uma alíquota de 250 mL (medida em pipeta volumétrica) do filtrado para um funil de adição. Adicionar a barra magnética previamente pesada em um copo de Becher de 1000 mL. Adicionar 300 ± 10 mL de metanol p. A. Deixar gotejar lentamente a solução filtrada de um funil de adição para o copo, permitindo agitação por mais 5 min após o término da adição. A seguir, adicionar 300 mL de

acetona p. A. no copo, deixando agitar vigorosamente até que a parte superior da mistura fique límpida.

1.9 Filtrar em tela metálica, incluindo a barra magnética, lavando com acetona a parede interna do copo de Becher. Deixar secar em estufa sob vácuo e a $75 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 45 min. Deixar resfriar o resíduo seco em dessecador por 20 min e pesar. O peso encontrado, multiplicado pelo fator relativo à alíquota tomada, dividido pelo peso da amostra original fornece a *fração de material amorfo (borracha) do copolímero, constituída por borracha de EPR e por polipropileno atático*. A fração de *moléculas oligoméricas* é obtida da diferença entre a fração solúvel em xileno a 25°C e a fração de material amorfo.

Análise da fração insolúvel em xileno a 25°C

1.10 Transferir toda a fração insolúvel obtida no item 1.6 para um frasco de Erlenmeyer e adicionar 400 ± 10 mL de xileno p. a.

1.11 Manter o sistema em refluxo a $135 \pm 1^\circ\text{C}$, sob corrente de nitrogênio ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) e agitação, mantendo nessas condições por 30 min.

1.12 Após o período de solubilização acima, desligar o aquecimento e deixar a mistura resfriar até $100 \pm 1^\circ\text{C}$. Transferir o frasco de Erlenmeyer para o banho termostático de água a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, permitindo sua permanência aí por 30 min.

1.13 Provocar vigorosa agitação por 10 min.

1.14 Filtrar em papel filtro (foi utilizado o Whatmann nº. 41). Se o filtrado não estiver límpido, repetir a filtração.

1.15 Lavar o material precipitado com acetona p. a. em excesso. Transferi-lo para um copo de Becher de 250 mL e adicionar 100 mL de acetona p. A.

1.16 Aquecer a mistura e filtrá-la em papel de filtro, lavando com acetona p. A. em excesso.

1.17 Deixar secar o material precipitado em estufa de vácuo a $120 \pm 10^\circ\text{C}$, sob pressão residual inferior a 10 mm Hg, durante 2 horas. Após esse período, deixar o material precipitado resfriar em dessecador por 20 min e pesar. O peso do material precipitado dividido pelo peso da amostra original fornece a *fração insolúvel em xileno do copolímero*.

2. Procedimento para separação e determinação das frações de borracha EPR e de polipropileno atático na fração solúvel em xileno a 25°C de copolímeros de propileno-etileno

2.1 Colocar uma tela metálica (220 mesh), um filtro de aço sinterizado (porosidade de 5-10 μ m) e uma barra magnética em estufa a 70 \pm 5°C, sob vácuo (pressão residual < 10 mm Hg) durante 45 min. Após esse período, deixar o sistema resfriar em dessecador durante 20 min. Pesquisar separadamente o filtro de aço e o conjunto tela metálica mais barra magnética.

2.2 Pesquisar 500,0 \pm 10,0 mg da fração solúvel em xileno a 25°C (obtida do procedimento 1.9). Transferir a amostra para um frasco de Erlenmeyer e adicionar 45 mL de heptano p. A., medidos em proveta graduada aferida.

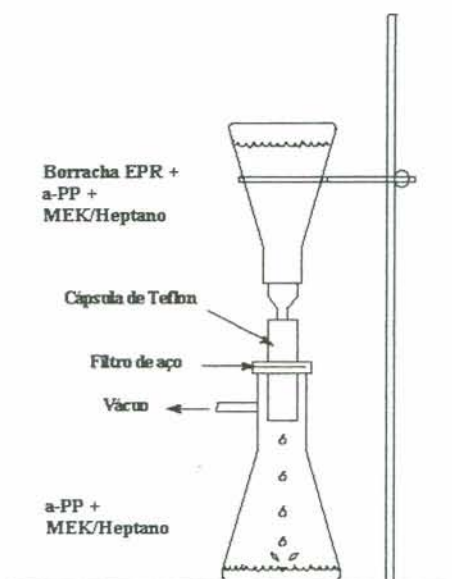
2.3 Deixar o conjunto sob corrente de nitrogênio por 5 min (50 cm³/min).

2.4 Aquecer o sistema, mantendo-o sob refluxo a 95 \pm 5°C, sob nitrogênio e agitação. Manter nessas condições por 30 min.

2.5 Desligar o aquecimento e adicionar lentamente, de um funil de adição, 55 mL de metil-etil-cetona (MEK) p. A.

2.6 Transferir o frasco de Erlenmeyer para um banho de água termostaticado a 25,0 \pm 0,5°C e mantê-lo nessa condição por 30 min.

2.7 Filtrar a mistura com o filtro de aço sinterizado conforme a figura abaixo.



Filtração de borracha EPR e a-PP em MEK/heptano

Análise da fração insolúvel em MEK/heptano - 55/45 a 25°C (borracha de EPR)

2.8 Deixar secar o filtro de aço sinterizado em estufa a $70 \pm 5^\circ\text{C}$, sob vácuo (pressão residual < 10 mm Hg) durante 45 min. Após o período, deixar o sistema resfriar em dessecador por 20 min e pesar. A *fração de EPR* é encontrada dividindo-se o peso do resíduo no filtro, descontado o peso do filtro de aço, pelo peso da amostra da fração solúvel em xileno a 25°C , obtida de 1.9.

Análise da fração solúvel em MEK/heptano - 55/45 a 25°C (polipropileno atático)

2.9 Transferir uma alíquota de 100 mL do filtrado obtido em 2.7 para um copo de Becher de 1000 mL. Adicionar uma barra magnética previamente pesada. Verter para o Becher 100 ± 5 mL de metanol p. A., deixando o sistema sob agitação durante 5 min. A seguir, adicionar 100 ± 5 mL de acetona p. a. e deixar agitar vigorosamente até que a parte superior da mistura fique límpida.

2.10 Filtrar em tela metálica, incluindo a barra magnética no sistema de filtração. Lavar com acetona a parede interna do copo de Becher. Deixar o resíduo filtrado secar em estufa de vácuo a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ e a uma pressão residual menor que 10 mm Hg por 45 min. Deixar resfriar o resíduo em dessecador por 20 min e pesar. A *fração de polipropileno atático* é obtida do peso do resíduo, descontados os pesos da barra magnética e da tela metálica, dividido pelo peso da amostra da fração solúvel em xileno a 25°C , obtida de 1.9.

ANEXO II

Exemplo de cálculo do número médio de unidades propilênicas entre unidades etilênicas (apresentado na última coluna das tabelas 4.2.2 e 4.2.3)

Seja a fração insolúvel da amostra número 7 da tabela 4.2.2.

Da mesma tabela, obtém-se:

teor de etileno: 5,2 mol %;

teor de propileno: 94,8 mol %;

teor de etileno isolado: 69 %;

teor de etileno em blocos: $100 - 69 = 31$ %;

(todos os blocos são supostos conterem apenas 2 unidades etilênicas).

Com os dados acima, percebe-se que uma molécula imaginária formada por 1000 unidades monoméricas conteria 948 unidades propilênicas e 52 unidades etilênicas.

As unidades etilênicas estariam assim distribuídas:

$52 \times 69\% = 36$ unidades etilênicas isoladas

(69 % é o teor de unidades etilênicas isoladas, obtido por FTIR); e

$52 \times 31\% = 16$ unidades etilênicas em blocos.

O número médio total de seqüências de 1 ou 2 unidades etilênicas na cadeia seria:

$$36 + 16/2 = 44$$

(o termo $16/2$ aparece, porque é suposta a existência de somente blocos com 2 unidades etilênicas).

Finalmente, o número médio de unidades propilênicas por bloco de polipropileno é dado pela razão entre o número total de unidades propilênicas e o número de seqüências etilênicas na cadeia:

$$948 / 44 = 22.$$

Este valor está apresentado na última coluna da tabela 4.2.2.