

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Claudilene Regina da Silva

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BLENDA DE POLIPROPILENO COM  
POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR**

Belo Horizonte

Março de 2013

Claudilene Regina da Silva

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BLENDS DE POLIPROPILENO COM  
POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Rogério Antônio Xavier Nunes

Belo Horizonte

Março de 2013

Silva, Claudilene Regina da.

Propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com polietileno de ultra alto peso molecular / Claudilene Regina da Silva. - 2013.

99 f. : il., tabs., grafs., fotos. -

Orientador: Rogério Antônio Xavier Nunes.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2013.

Bibliografia.

1. Blendas – Propriedades Mecânicas. 2. Polímeros - Extrusão. 3. Moldagem por injeção de plásticos. I. Nunes, Rogério Antônio Xavier. II. Título.

CDD: 620.192

## **PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BLENDS DE POLIPROPILENO COM POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR**

Dissertação apresentada em 07 de março de 2013 por Claudilene Regina da Silva, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

---

Prof. Rogério Antônio Xavier Nunes - orientador  
Doutor, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Prof. Weber Guadagnin Moravia  
Doutor, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Prof. Wagner Sade  
Doutor, Instituto Federal de Minas Gerais

## AGRADECIMENTOS

A Deus por esta conquista, à minha família, que sempre me apoiou. À minha mãe, Olinda, às minhas irmãs, Silvanei e Cristina que sempre estiveram presentes.

Ao meu namorado, Fernando, pela paciência e compreensão.

Ao meu orientador, Professor Doutor Rogério Antônio Xavier Nunes pelas informações, conhecimentos, experiências, conselhos, sempre propondo novos desafios. E por ter acreditado no meu potencial.

À empresa Borealis Brasil, em especial ao Sr. Marcelo Brassolatti, pelo fornecimento do polipropileno.

À empresa Produflex Minas Indústria de Borrachas, em especial ao Sr. Gilmarcos, pelo fornecimento do etileno-propeno-dieno (EPDM) e todo apoio prestado.

Ao Professor Marcelo Aparecido Chinelatto pelos ensinamentos, conhecimentos e experiências compartilhadas, pela prontidão em ajudar-me e ter intermediado a realização da extrusão das blendas na UFSCar.

Ao Professor José Donato Ambrósio que cedeu a extrusora do CCDM/UFSCar.

À Professora Lidiane que me acompanhou no processo de extrusão das blendas.

À empresa AutoPlas que cedeu a injetora para a confecção dos corpos de provas, em especial ao técnico Adriano, que me acompanhou em todo o processo.

À Professora Patrícia Santiago Patrício, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados.

Ao Departamento de Química do CEFET por realizar os ensaios de TGA e FTIR.

Ao Professor Alexandre Rangel pelos conhecimentos e treinamentos dados para a realização do ensaio de impacto.

Ao Professor Wellington Lopes pelo apoio prestado.

À amiga Ana Pacheli que me deu suporte sempre que precisei no programa *Origin*.

Aos amigos Mailson, Luciana e Hugo que me ajudaram na elaboração deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e também à bolsa concedida pelo CEFET.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

## RESUMO

O desenvolvimento de blendas a partir da mistura de polipropileno (PP) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) foi estudado, a fim de avaliar a influência do PEUAPM e do tipo de processamento nas resistências à tração e ao impacto. Para isto foram utilizados dois procedimentos: no primeiro, utilizou-se o processo de extrusão seguido da injeção; no segundo, somente o processo de injeção. As propriedades mecânicas das amostras foram caracterizadas através das medidas de resistência à tração, deformação, módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod. A microestrutura e as propriedades térmicas foram avaliadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios X (DRX). Os resultados de resistência ao impacto Izod, para as blendas extrudadas seguidas da injeção, mostraram que não houve diferenças significativas entre as blendas e o PP puro, indicando que a adição de PEUAPM e de EPDM ao PP não alterou sua resistência neste tipo de processamento. Nas amostras obtidas somente por injeção, os resultados de impacto obtidos foram superiores, indicando que este processo é o mais indicado. Para os ensaios de resistência à tração, os resultados obtidos considerando a deformação, a tensão máxima e o módulo de elasticidade, não apresentaram diferenças significativas entre os dois tipos de processamento.

**Palavras chaves:** PP/PEUAPM, extrusão, injeção, resistência ao impacto.

## **ABSTRACT**

The development of blends from the mixture of polypropylene (PP), of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) were studied to evaluate the influence of UHMWPE and the processing method on tensile and impact strengths. In order to obtain the blends, two procedures were used: in the first, the extrusion process was followed by the injection, in the second, only injection was performed. The mechanical properties of the samples were characterized by measurements of tensile strength, strain, Young's modulus and Izod impact strength. The microstructure and the thermal properties were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). The results related to Izod impact strength for the extruded blends followed by injection, showed no significant differences between the obtained blends and the PP, indicating that the addition of UHMWPE and EPDM to PP did not alter their resistance in this processing type. For the blends processed only by injection, the results were improved, indicating that this procedure is more suitable to obtain the blends. For the tensile tests, the properties obtained as the strain, the tensile strength and Young's modulus showed no significant differences for the two types of processing.

Keywords: PP/UHMWPE, extrusion, injection, impact strength.

## Lista de Figuras

Figura 1:Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno .....	20
Figura 2: Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível .....	24
Figura 3:(a). Imagem de MEVda superfície da blenda PP/PEUAPM (85/15%) (50x) (b) aumento de 200x. ....	28
Figura 4: Imagem de MEV da blenda LDPE (90%)/PP(10%) sem nenhum aditivo e processadas em extrusoras de dupla rosca. Escala: 3mícrons.....	29
Figura 5: Micrografia da blenda reciclada PEBD (90%)/PP(10%) com a adição de 5% de EPDM e processadas em extrusoras de dupla rosca. Escala: 3mícrons. ....	29
Figura 6: Imagem de MEV da blenda PP/HIPS (70:30) sem o SEBS,1000X. ....	31
Figura 7: Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS. Aumento: 1000 X.....	32
Figura 8: Extrusora de rosca simples .....	34
Figura 9: Desenho de uma injetora, com suas várias partes .....	36
Figura 10: Curvas DSC para as várias blendas PC-PS: (I) 100% PS; (II) 75% PS; (III) 50% PS; (IV) 25% PS; (V) 0% PS (PC).....	39
Figura 11: Variação da resistência à tração das blendas (●) preparada por extrusora de dupla rosca, (◐) preparada por extrusora de quatro roscas .....	43
Figura 12: Curva de tensão-deformação das blendas de PP-H com SEBS.....	44
Figura 13: Limite de escoamento das blendas PP/HIPS (70:30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS .....	45
Figura 14: Módulo elástico das blendas PP/HIPS (70:30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS .....	46
Figura 15: Efeito da concentração do PEUAPM na tensão de escoamento .....	47
Figura 16: Propriedades mecânicas das blendas ternárias.....	49
Figura 17: Resistência ao impacto das blendas PP/HIPS (70/30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS .....	51
Figura 18: Efeito do PEUAPM na resistência ao impacto nas blendas de PEUAPM/PEAD .....	52
Figura 19: Etapas do processo de extrusão.....	55
Figura 20: (a) injetora, (b) molde dos corpos de provas e (c) corpos de provas de impacto e tração.....	56
Figura 21: Corpo de prova obtido para o ensaio de tração .....	57
Figura 22: Difratoograma do PP injetado região amorfa e cristalina .....	60
Figura 23: Resistência ao impacto das blendas extrudadas compatibilizadas e não compatibilizadas.....	63
Figura 24: Resistência ao impacto das blendas injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas.....	65
Figura 25: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas.....	69
Figura 26: Resistência à tração do PP injetado.....	71
Figura 27: Resistência à tração das blendas injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas.....	73
Figura 28: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%), (c)PP(85%)/PEUAPM(15%) extrudadas. Aumento: 1000X. ....	74

Figura 29: Imagens de MEV das blendas PP (95%)/EPDM(5%) extrudadas. Aumento: 1000X.....	75
Figura 30: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%), (c)PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) extrudadas. Aumento:1000X.....	76
Figura 31: Imagens de MEV das blendas PP (95%)/EPDM(5%) extrudadas e injetadas. Aumento:1000X. ....	77
Figura 32: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%), (c)PP(85%)/PEUAPM(15%) extrudadas e injetadas. Aumento: 1000X.....	78
Figura 33: Imagens de MEV das blendas: (a) PP(95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%), (c) PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) extrudadas e injetadas. Aumento: 1000X.....	78
Figura 34: Curvas termogravimétricas das diferentes amostras .....	79
Figura 35: Curvas termogravimétricas para o PP e para o PP(95%)/EPDM(5%) .....	81
Figura 36: Curvas termogravimétricas para blendas binárias .....	81
Figura 37: Curvas termogravimétricas para blendas binárias .....	82
Figura 38: Curvas de DSC do primeiro aquecimento .....	83
Figura 39: Curvas de DSC do segundo aquecimento .....	85
Figura 40: Curvas de DSC do resfriamento .....	86
Figura 41: Difratoograma do PP extrudado, PP injetado e PEUAPM.....	88
Figura 42: Difratoograma da blenda PP (95%)/EPDM(5%).....	89
Figura 43: (a) Difratoograma das amostras não compatibilizadas .....	89
Figura 44: Difratoograma das amostras compatibilizadas.....	90
Figura 45: Difratoograma das amostras compatibilizadas.....	92
Figura 46: Espectroscopia na região do infravermelho do PP .....	93
Figura 47: Espectroscopia na região do infravermelho para as diversas amostras ..	94

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Aplicações diversificadas do PEUAPM .....	22
Tabela 2: Resistência ao impacto Izod (23 e 0°C) e tamanho de partícula da fase dispersa das blendas de PP/TPE.....	50
Tabela 3: Propriedades dos polímeros.....	53
Tabela 4: Proporções em peso de cada blenda .....	54
Tabela 5: Resistência ao impacto Izod das blendas sem agente compatibilizante ...	61
Tabela 6: Resistência ao impacto Izod das blendas com agente compatibilizante ...	62
Tabela 7: Resistência ao impacto Izod das blendas sem agente compatibilizante ...	64
Tabela 8: Resistência ao impacto Izod das blendas com agente compatibilizante ...	64
Tabela 9: Resistência ao impacto Izod das diversas blendas .....	66
Tabela 10: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas não compatibilizadas.....	67
Tabela 11: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas compatibilizadas .....	67
Tabela 12: Resistência à tração das blendas injetadas não compatibilizadas .....	72
Tabela 13: Resistência à tração das blendas injetadas compatibilizadas .....	72
Tabela 14: Temperatura inicial e final de degradação de cada blenda e perda de massa.....	80
Tabela 15: Temperatura de fusão de cada componente e delta H de fusão do 1º aquecimento. I: injetado. E: extrudado. ....	84
Tabela 16: Temperatura de fusão, delta H de fusão, Temperatura de cristalização, delta H de cristalização do 2º aquecimento. I: injetado. E: extrudado.....	85
Tabela 17: Índice de cristalinidade .....	87
Tabela 18: Índice de cristalinidade das blendas. Nota: I: PP injetado. E: PP extrudado .....	91
Tabela 19: Bandas típicas para o PP .....	93

## Lista de Abreviaturas e/ou siglas

ABS – estireno-butadieno-acrilonitrila  
DRX – difração de raios X  
DSC – calorimetria diferencial de varredura  
EPDM - etileno-co-propileno-co-dieno  
EPR - etileno-propileno  
EVA – copolímero etileno-acetato de vinila  
FTIR – espectroscopia de absorção no infravermelho  
PEAD- polietileno de alta densidade  
HIPS – poliestireno de alto impacto  
PEBD- polietileno de baixa densidade  
MEV – microscópio eletrônico de varredura  
PBT – polibutileno-tereftalato  
PC – policarbonato  
PEG – polietileno glicol  
PEUAPM- polietileno de ultra alto peso molecular  
PHB – poli(3-hidroxibutirato)  
PPO – polioxi-fenileno  
PP- polipropileno  
PP-H- polipropileno homopolímero de propileno  
PP-R- polipropileno copolímero de propileno e etileno  
PS - poliestireno  
SEBS – estireno-b-etileno-co-butadieno-b-estireno  
SBR – butadieno-estireno  
SBS - estireno-b-butadieno-b-estireno  
T<sub>c</sub> – temperatura de cristalização  
T<sub>g</sub> – temperatura de transição vítrea  
TG – termogravimetria  
T<sub>m</sub> – temperatura de fusão  
TPEs - elastômeros termoplásticos

## Lista de Símbolos

$\varepsilon$  – deformação

$\sigma$  - tensão

$\Delta l$  – variação de comprimento

$A_0$  – área da tensão inicial

$A$  – área da carga instantânea

$E$  – módulo de elasticidade

$S$  – área da curva

$l_f$  – comprimento final

$l_0$  – comprimento inicial

$X_c$  – grau de cristalinidade

$\Delta H_f$  – entalpia de fusão cristalina

$\Delta H_f^0$  – entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	18
2.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 <i>Polímeros</i> .....	19
3.1.1 <i>Polipropileno (PP)</i> .....	19
3.1.2 <i>Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)</i> .....	21
3.2 <i>Blendas</i> .....	22
3.2.1 <i>Miscibilidade e processabilidade</i> .....	23
3.3 <i>Processabilidade das blendas</i> .....	26
3.3.1 <i>Extrusão</i> .....	32
3.3.2 <i>Injeção</i> .....	34
3.4 <i>Propriedades físicas dos polímeros</i> .....	36
3.4.1 <i>Comportamento Térmico dos Polímeros</i> .....	37
3.4.2 <i>Temperaturas de transição características em polímeros</i> .....	38
3.4.2.1 <i>Temperatura de transição vítrea ou Tg</i> .....	38
3.4.2.2 <i>Temperatura de fusão cristalina ou Tm</i> .....	40
3.4.2.3 <i>Temperatura de cristalização ou Tc</i> .....	40
3.5 <i>Propriedades mecânicas dos polímeros</i> .....	41
3.5.1 <i>Resistência à tração</i> .....	41
3.5.2 <i>Ensaio de impacto</i> .....	47
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>53</b>
4.1 <i>Materiais</i> .....	53
4.2 <i>Processamento das blendas</i> .....	54
4.2.1 <i>Processamento das blendas via extrusão seguido de injeção</i> .....	54
4.2.2 <i>Processamento das blendas via injeção</i> .....	56
4.3 <i>Caracterização das amostras</i> .....	57
4.3.1 <i>Caracterização Mecânica</i> .....	57
4.3.2 <i>Caracterização Microestrutural</i> .....	58
4.3.3 <i>Caracterização Térmica</i> .....	58
4.3.4 <i>Caracterização por Difrátômetro de Raios X</i> .....	59
4.3.5 <i>Caracterização por Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	60
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
5.1 <i>Propriedades mecânicas</i> .....	61
5.1.1 <i>Resistência ao Impacto Izod</i> .....	61
5.1.2 <i>Resistência à tração</i> .....	67
5.2 <i>Análise da Microestrutura</i> .....	73

<i>5.3 Análise Termogravimétrica</i> .....	79
<i>5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	82
<i>5.5 Difração de Raios X</i> .....	87
<i>5.6 Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	93
<b>6.CONCLUSÕES</b> .....	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros constitui hoje um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. É enorme a quantidade de bens que nos cercam, produzidos de material polimérico, uma vez que eles são utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias automobilísticas, de embalagens, de revestimentos e de vestuário, e se incorporam de forma permanente ao dia-a-dia de nossas vidas. Isto se deve também ao fato de que os materiais poliméricos vêm conquistando muitos mercados através da substituição de outros insumos, como papel, madeira e metais segundo Gutiérrez (2009).

Na indústria automotiva e aeroespacial está cada vez mais frequente a utilização de polímeros na composição de carros e aeronaves, pois os polímeros são mais baratos e bem mais leves do que o metal, de tal forma, que está havendo uma crescente substituição dos polímeros aos metais. Além de reduzir o custo do produto final, o seu baixo peso melhora o desempenho dos automóveis e das aeronaves.

Devido a esta vasta utilização dos polímeros e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais poliméricos, as blendas surgiram sendo uma mistura física de dois polímeros, cujo objetivo principal é o ganho de propriedades, comparado aos materiais puros já existentes.

As blendas poliméricas se destacam pela ampla faixa de relação custo/benefício. Suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final. O desenvolvimento de uma blenda polimérica é muitas vezes uma excelente alternativa para o setor de seleção de materiais poliméricos.

As blendas desenvolvidas a partir do PP têm atraído muito interesse. Processabilidade e aumento nas propriedades de impacto do polipropileno são razões suficientes para preparação destas blendas. Materiais dúcteis como polietileno ou elastômeros podem ser usados para este propósito de acordo com Souza (2001).

Segundo Abreu (2006) o polipropileno é um material pouco tenaz com relativamente baixa resistência ao impacto. Melo *et al* (2000), também descrevem que o polipropileno é um polímero versátil e de larga aplicação, porém, apresenta instabilidade dimensional e limitações na resistência ao impacto e termoformabilidade. Por outro lado, quando modificado com borracha ou misturado

com outros polímeros, suas propriedades são otimizadas podendo ser aplicado em pára-choques de automóveis, revestimento interno de freezers, eletrodomésticos, etc.

Segundo Bertin e Robin (2002), as blendas podem ser melhoradas significativamente pela adição apropriada do agente compatibilizante: resistência ao impacto, alongamento à ruptura, temperatura de transição dúctil-frágil, que são propriedades afetadas mais negativamente pela incompatibilidade do sistema, são melhoradas, uma vez que a maioria dos polímeros é imiscível. Porém, não existe um compatibilizante universal para todos os tipos de blendas, cada blenda requer um agente compatibilizante adequado.

No caso de blendas de PEBD/PP (polietileno de baixa densidade/polipropileno) o agente compatibilizante usual é o EPDM. A sua presença na blenda melhora eficientemente o alongamento à ruptura e diminui o módulo de elasticidade. A adição de 5% em peso de EPDM (etileno-propeno-dieno) na blenda PEBD/PP melhora também a resistência ao impacto.

Assim, as blendas PP/PEUAPM serão desenvolvidas com e sem agente compatibilizante.

Segundo Bertin e Robin (2002), o estudo de propriedades mecânicas de blendas, tem recebido atenção especial, pois, possibilita o desenvolvimento de materiais para novas aplicações, bem como as diferentes propriedades de cada polímero são combinadas para criar novos produtos com propriedades melhoradas.

Desta forma, o desenvolvimento de blendas de PP/PEUAPM, é uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas do polipropileno, principalmente, a resistência ao impacto, uma vez que o PEUAPM possui excelentes propriedades mecânicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver blendas a partir da mistura de polipropileno (PP) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), processadas por uma extrusora dupla rosca e por uma injetora, a fim de avaliar a influência do PEUAPM e dos tipos de processamento nas resistências à tração e impacto.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar os parâmetros de extrusão.
- Produzir corpos de prova da blenda PP/PEUAPM.
- Determinar os parâmetros de injeção.
- Avaliar as propriedades mecânicas das blendas: resistência à tração e resistência ao impacto processadas via extrusão seguida de injeção e apenas via injeção.
- Avaliar as propriedades físico-químicas das blendas processadas via extrusão seguida de injeção, e comparar os resultados do PP extrudado e PP injetado:
  - Avaliar a morfologia das blendas via MEV
  - Identificar as propriedades térmicas via DSC e TG
  - Determinar o grau de cristalinidade das blendas, através de DSC e de DRX
  - Realizar análise de espectroscopia na região do infravermelho

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Desta forma, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. Dependendo do tipo do monômero, (que se refere a uma pequena molécula a partir da qual o polímero será sintetizado), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser: Plásticos, Borrachas e Fibras segundo Canevarolo (2006).

##### 3.1.1 Polipropileno (PP)

Segundo Strapasson (2004) o polipropileno (PP) é um polímero termoplástico semicristalino, de massa molar entre 80.000 e 500.000, com densidade em torno de 0,90g/cm<sup>3</sup>, índice de refração igual a 1,49, temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de 4-12°C e temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), igual a 165-175°C. A alta cristalinidade do PP, entre 60 e 70%, lhe confere elevada resistência mecânica, rigidez e dureza que se mantém a temperaturas relativamente elevadas.

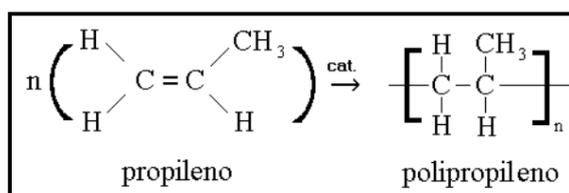
O PP é branco e opaco, sendo de baixo custo e densidade, de elevada resistência química a solventes e de grande versatilidade. Normalmente ele é utilizado em aplicações como recipientes para embalagens, sacaria, pisos tipo carpete, seringas de injeção descartáveis, peças automotivas, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos, tubos para canetas esferográficas, bocal de pistolas para aplicação de aerossóis, material hospitalar.

Poliiolefinas (polímeros originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa) monosubstituídas como o PP, contém uma série de carbonos assimétricos ao longo da cadeia. Quando os radicais (CH<sub>3</sub>) da cadeia principal estão posicionados em apenas um dos lados da cadeia principal, o PP é denominado isotático, quando estes radicais estão dispostos de forma alternada, o PP é denominado sindiotático, e quando não há nenhuma configuração periódica, tem-se o PP atático.

Os sistemas catalíticos permitem a produção do polímero sob medida, gerando a versatilidade do PP. Com o advento dos catalisadores metallocênicos de sítio único foi possível à síntese de grande escala de PP sindiotático, elastômero, com estreita diminuição de massa molar, maior cristalinidade, entre outras características. No Brasil, o PP normalmente comercializado é o isotático.

O PP isotático é preparado a partir do monômero propileno em reação de poliadição com catalisador de Ziegler-Natta, que são catalisadores formados por metais de transição e os mais comuns são os  $TiCl_3$  e foi através deles que puderam produzir PP sindiotático ou isotático, pois é ele que regula a entrada do grupo metila na cadeia polimérica, segundo Coutinho e Costa (1991), conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1: Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno



Fonte: STRAPASSON, 2004, p.12

O comportamento mecânico dos polímeros depende da sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura e das condições de ensaio. As propriedades de polímeros amorfos e cristalinos são altamente dependentes do grau de restrição da mobilidade das macromoléculas segundo Strapasson (2004).

As propriedades dos polímeros semicristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade dos polímeros são fixados durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditadas durante a síntese, embora mudanças de propriedades relativas à variação na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização. As regiões semicristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as propriedades mecânicas. Processos de recristalização a temperaturas acima de  $80^\circ\text{C}$  influenciam a resistência ao impacto, densidade e módulo de elasticidade segundo Strapasson (2004).

O polipropileno (PP) pode ser processado por métodos convencionais como a injeção, a extrusão e o sopro.

### **3.1.2 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)**

Segundo Coutinho (2003) o PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm<sup>3</sup>), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) que varia entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) de 135°C, com índice de cristalinidade em torno de 45%.

A influência do aumento do peso molecular produz melhoria nas propriedades físicas do polímero. A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM, propriedades tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso-fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.

O PEUAPM é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou alogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração (Coutinho *et al*, 2003).

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a este polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez, medido a 190°C com massa de 21,6kg, se aproxima de zero. Assim, ele não pode ser processado por meio de processos convencionais (injeção, sopro ou extrusão), mas somente em processos de compressão ou extrusão RAM. Desta forma, os produtos obtidos são em formas de chapas para acabamento posterior de usinagem.

O PEUAPM pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais quando a temperatura de trabalho não excede 80°C segundo Coutinho *et al* (2003).

As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o PEUAPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Aplicações diversificadas do PEUAPM

Utilização	Aplicação
Mineração	revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos.
Indústria química	tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e concreto.
Indústria alimentícia e bebidas	guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte
Papel e celulose	tampas de caixa de sucção, réguas e perfis
Indústria têxtil	tacos, guias, mancais e redutores de ruído.
Outras	galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.

Fonte: COUTINHO, 2003, p.1-13.

### 3.2Blendas

Segundo Munaro (2007), a evolução comercial dos polímeros provocou uma grande expansão no desenvolvimento técnico e científico da área. Esta evolução trouxe a possibilidade de se produzir novos materiais, através da modificação de polímeros existentes, abrindo novas oportunidades de aplicação ou facilitando o

processamento. A primeira técnica de modificação consistiu no emprego de mais um monômero na reação de polimerização, a copolimerização. Outra maneira, bem mais simples, baseia-se na mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda, em que o princípio é mais interessante que a copolimerização, uma vez que se utiliza o maquinário já existente.

Podendo desta forma, definir blendas, como materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de polimerização entre eles.

Misturas poliméricas homogêneas em soluções sólidas, dificilmente são formadas devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares de polímeros, oriunda de fatores termodinâmicos. Apesar dos pares poliméricos dificilmente formarem soluções sólidas homogêneas, é possível a preparação de misturas com utilizações úteis, formando o que chamamos de blendas compatíveis. Um dos objetivos na área de preparação de blendas é tornar a mistura compatível, inicialmente incompatível procurando melhorar a relação custo/desempenho de plásticos comerciais. Por vezes, reduzindo o custo final do produto pela melhora da processabilidade e ou ainda pela obtenção de propriedades específicas para determinado uso.

Outro fator importante no estudo de blendas é a cristalização. Quando um dos componentes pode cristalizar, o outro poderá interferir na formação dos cristais do polímero anterior, mudando a morfologia inicial do polímero. Se ambos os componentes são cristalizáveis a estrutura final poderá ser bem mais complexa conforme Munaro (2007).

### **3.2.1 Miscibilidade e processabilidade**

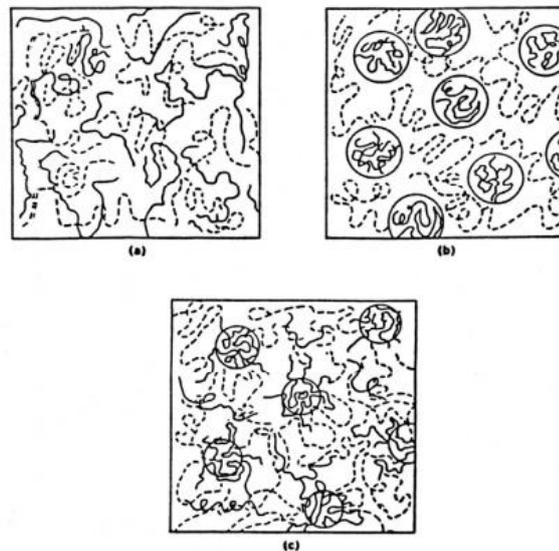
A miscibilidade para o estudo de blendas seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação das fases. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero de maior concentração poderia ser chamado de solvente e o em menor concentração de soluto.

O termo solubilidade não é aplicado comumente no estudo de blendas devido ao fato de que as primeiras blendas obtidas eram imiscíveis, onde o termo

solubilidade não se aplicaria. A descoberta de blendas totalmente miscíveis foi bem recente, quando então se passou a usar o termo miscibilidade.

Blendas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis, dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes como os representados esquematicamente na Figura 2.

Figura 2: Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível



Fonte: MUNARO, 2007, p. 18

Compatibilidade é um termo mais abrangente que a miscibilidade, e tem conotação tecnológica, visando indicar a possibilidade de mistura entre os componentes, em diversos graus e morfologias, usando-se técnicas apropriadas. Miscibilidade é uma propriedade termodinâmica intrínseca do par em questão, que pode ser descrita através de relações teóricas, e representa estados de misturas entre os componentes, em nível molecular. A compatibilidade é representada por estados de mistura onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades desejadas. Blendas miscíveis são raras, mas as compatíveis são inúmeras. Um exemplo destas seria a mistura de um polímero quebradiço, com um elastômero, com o intuito de aumentar a resistência ao impacto. A borracha incorporada forma partículas imiscíveis na matriz rígida que são capazes de absorver a energia gerada pelo

impacto melhorando esta propriedade. O sistema obtido nesse caso apresenta duas fases, a matriz formada pelo polímero rígido e a fase dispersa formada pelas partículas de borrachas. Esta blenda é imiscível, no entanto, compatível, em atender os objetivos desejados conforme Munaro (2007).

Um sistema incompatível é aquele formado por componentes que após a mistura apresentem propriedades desejadas inferiores às dos componentes individuais de acordo Munaro (2007).

Blendas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais dos componentes. No entanto, blendas compatíveis e incompatíveis, podem exibir variações tanto positivas como negativas em relação às propriedades individuais dos componentes segundo Munaro (2007).

A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material.

A grande maioria dos estudos termodinâmicos foi desenvolvida para polímeros amorfos, ou seja, polímeros que não apresentam estruturas cristalinas, portanto, estas teorias não são aplicáveis em polímeros cristalinos (Munaro, 2007).

A cristalinidade completa somente é conseguida em laboratório (monocristais) e é muito importante em investigações de morfologia elementar. Na prática coexiste sempre com os cristais uma fase amorfa que não cristaliza devido principalmente a fatores cinéticos. Esses sistemas com duas fases, amorfa e cristalina, possuem características de ambas que são bastante distintas (Munaro, 2007).

Quando um polímero semicristalino é utilizado na fabricação de blendas, dificilmente será possível obter um sistema totalmente miscível. Este fato diminui a possibilidade de obter um sistema compatível. Entretanto, existe um número crescente de blendas, onde pelo menos um dos componentes é cristalino, tais como blendas de poliamida com elastômero, poliamida e polietileno, polietileno e polipropileno, polipropileno e elastômero, etc (Munaro, 2007).

Blendas compatíveis onde pelo menos um componente é cristalizável, geralmente são miscíveis no estado fundido, mas no resfriamento esta blenda se separa em uma ou mais fases (Munaro, 2007).

Esta imiscibilidade dos polímeros gerando fases fazem com que em geral as blendas não possuem boas propriedades, principalmente as propriedades mecânicas, como por exemplo resistência à tração, em que a blenda pode se romper no contorno de uma fase e outra. Por isso, é necessário o uso de agentes

compatibilizantes, que possuem propriedades semelhantes aos polímeros utilizados nas blendas. Portanto, não existe um agente compatibilizante universal para todas as blendas. No caso de poliolefinas o agente compatibilizante mais usual é o EPDM (etileno-propeno-dieno). A função do agente compatibilizante é fazer um elo entre os dois polímeros, aumentando a adesão entre as fases.

As propriedades físicas das blendas são totalmente dependentes da morfologia. As propriedades mecânicas e ópticas de blendas com fases separadas são diferentes daquelas correspondentes às misturas homogêneas. Os conhecimentos dos parâmetros que governam a miscibilidade tem importância crucial na aplicação final. Entre os fatores que decidem se o sistema apresentará uma, ou mais fases, estão o peso molecular dos constituintes dos polímeros, composição das blendas, e a interação física ou química, entre as espécies. Para blendas com polímeros semicristalinos as propriedades finais tem grande dependência da estrutura cristalina, da morfologia das fases e da adesão interfacial (Munaro, 2007).

Alguns dos aspectos mais importantes a serem avaliados em blendas com componentes cristalizáveis são: a variação da temperatura de fusão, do grau de cristalinidade, do tamanho e forma das esferulitas e espessuras lamelares e interlamelares. A variação da temperatura de fusão pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero (Munaro, 2007).

### **3.3 Processabilidade das blendas**

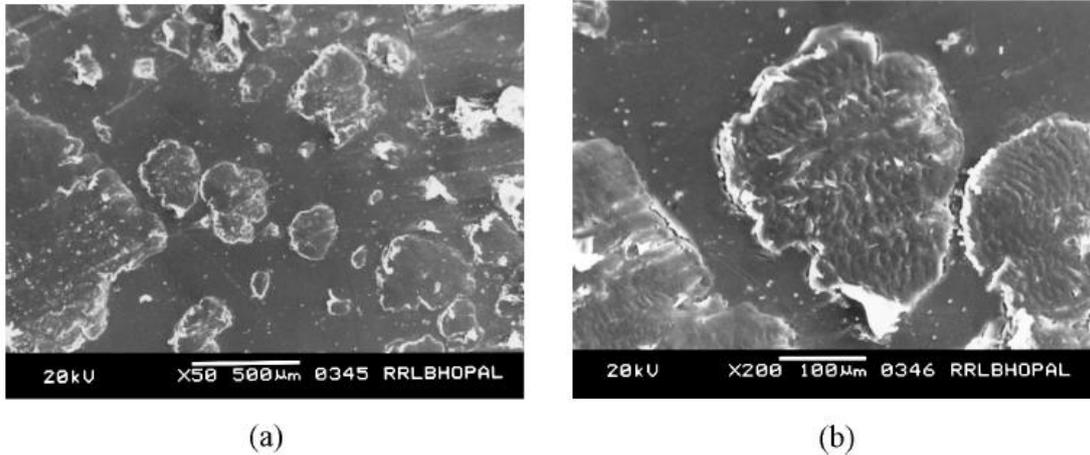
O processamento de blendas poliméricas, segundo Ito *et al* (2004) consiste basicamente de duas etapas principais: a de mistura ou preparação e a de moldagem ou conformação, sendo que a moldagem pode ser por injeção, compressão ou extrusão, dentre outros processos existentes. Ambas as etapas (mistura e moldagem) influenciam nas propriedades finais da blenda polimérica. As blendas poliméricas são comumente preparadas por misturas mecânicas no estado fundido. O PP pode ser processado no estado fundido, como extrusão, injeção ou compressão, porém, o PEUAPM já não pode ser processado no estado fundido, uma vez que ele não flui, devido ao seu alto peso molecular. As propriedades são determinadas entre outras pela morfologia final, principalmente pela dispersão das

fases presentes. Na etapa de mistura ou de preparação da blenda ocorre a incorporação dos componentes poliméricos, na qual se procura atingir o estado de mistura desejado. Por outro lado, em quase todos os processos de moldagem ou de conformação utiliza-se a blenda no estado fundido. Assim, quando a blenda é moldada no estado fundido pode perder algumas das características obtidas durante o processo de mistura por extrusão. Aspectos importantes como: degradação térmica, propriedades reológicas, orientação molecular sob fluxo e solidificação dos componentes poliméricos podem proporcionar mudanças significativas. Portanto, é desejável que a blenda mantenha sua estabilidade morfológica após o processo de moldagem para proporcionar propriedades finais desejadas.

O agente compatibilizante também tem um papel importante nas propriedades mecânicas da blenda, sendo evidenciado através da morfologia das mesmas, uma vez, que a sua atuação diminui o tamanho da fase dispersa, proporcionando melhores propriedades mecânicas.

Hashimi *et al* (2001) estudaram blendas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com o polipropileno isotático (PP), em diferentes proporções. A aplicação do PEUAPM é restrita, porque ele não pode ser processado facilmente. A viscosidade do fundido do PEUAPM é tão alta, que ele não flui. Entretanto, outros polímeros, como o PP isotático podem ser processados facilmente. A blenda destes dois polímeros tem uma grande vantagem, para ambos os materiais. As composições das blendas utilizadas foram: (PP/PEUAPM – 100/0, 98/2, 96/4, 90/10, 85/15, 0/100), ou seja, utilizaram pequenas concentrações de PEUAPM. Ambos os polímeros são imiscíveis, duas fases distintas foram observadas através do microscópio eletrônico de varredura como mostrado na Figura 3. O PP é uma fase contínua enquanto PEUAPM é uma fase discreta. A imagem de MEV da Figura 3(a) usada na superfície da blenda PP/PEUAPM (85/15%) mostra que partículas de PEUAPM são isoladas uma da outra na matriz de PP. A figura 3(b), mostra a superfície da blenda ampliada, confirmando que as partículas de PEUAPM estão isoladas na matriz de PP.

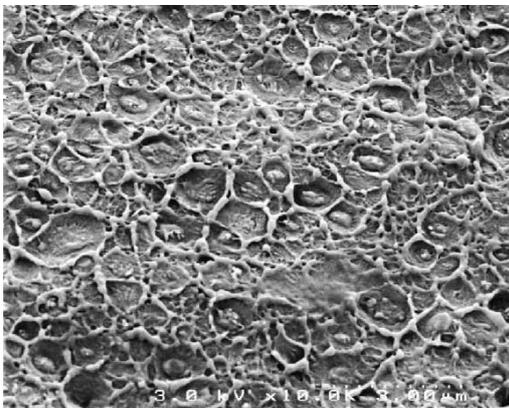
Figura 3:(a). Imagem de MEVda superfície da blenda PP/PEUAPM (85/15%) (50x)  
(b) aumento de 200x.



Fonte: HASHMI, 2001, p. 9-14

Bertin e Robin (2002) estudaram a caracterização de blendas de PEBD/PP. As blendas foram processadas em extrusoras mono rosca e em extrusoras de dupla rosca, para avaliarem a morfologia e o comportamento mecânico das blendas. As blendas processadas em extrusoras de dupla rosca mostraram resultados mais significativos, pois nela ocorre uma mistura mais homogênea, tanto para materiais virgens, como para materiais reciclados. As blendas PEBD/PP sem agentes compatibilizantes mostraram um aumento na resistência à tração, mas uma perda em tenacidade, com um valor baixo de resistência ao impacto Charpy. Com a adição de 5% de agente compatibilizante nas blendas, as propriedades mecânicas são melhoradas, principalmente na extrusora de dupla rosca. O alongamento à ruptura é melhorado em mais de 40%. Por outro lado, como os compatibilizantes aparecem como compostos elastoméricos, a resistência à tração e o módulo de elasticidade são diminuídos em cerca de 10%. A Figura 4 apresenta a imagem de MEV da blenda obtida através do microscópio eletrônico sem nenhum aditivo.

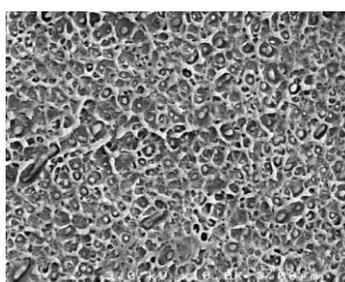
Figura 4: Imagem de MEV da blenda LDPE (90%)/PP(10%) sem nenhum aditivo e processadas em extrusoras de dupla rosca. Escala: 3mícrons.



Fonte: BERTIM, 2002, p. 2255-2264

As blendas PEBD/PP processadas em extrusoras de dupla-rosca foram muito influenciadas pela adição do agente compatibilizante. Há uma melhor dispersão das partículas de PP na matriz de PEBD, quando adiciona 5% do copolímero. As melhores morfologias foram obtidas adicionando-se EPDM e copolímero enxertado, em termos de dispersão de partículas conforme Figura 5.

Figura 5: Micrografia da blenda reciclada PEBD (90%)/PP(10%) com a adição de 5% de EPDM e processadas em extrusoras de dupla rosca. Escala: 3mícrons.



Fonte: BERTIM, 2002, p. 2255-2264

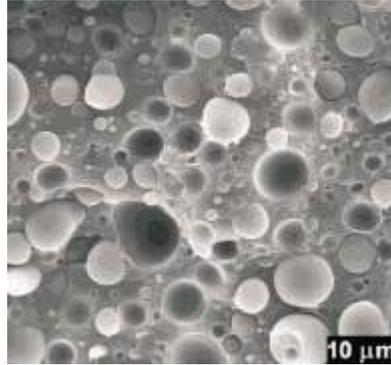
Souza e Demarquete (2001) estudaram blendas de PP com PEAD, esta blenda possui fraca adesão entre as fases, pois é uma blenda imiscível, necessitando, portanto, de um agente compatibilizante para obter uma melhor adesão entre as fases. As blendas de PP/PEAD não compatibilizadas foram obtidas variando-se a sua concentração em massa (PP/PEAD – 99/1, 95/5, 90/10, 85/25, 80/20, 75/25 e 70/30). As blendas de PP/PEAD compatibilizadas foram preparadas

mantendo-se a concentração em massa constante (PP/PEAD-80/20). A concentração de agente compatibilizante (EPDM, SEBS e EVA) variou de 2 a 20 % em massa, em relação à fase dispersa. Todas as blendas foram obtidas numa extrusora de rosca dupla Werner Pfeiderer, modelo ZSK-30 com seis zonas de temperaturas que variaram de 170°C a 210°C ao longo do barril da extrusora. As blendas compatibilizadas foram obtidas em duas etapas. Primeiramente, o agente compatibilizante foi misturado ao PEAD e, em seguida, este produto foi adicionado ao PP. As blendas sem adição de agente compatibilizante com concentrações variando de 1 a 30% em massa de PEAD foram estudadas. Todas as blendas apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas de PEAD em uma matriz contínua de PP. O efeito da adição de agente compatibilizante (EPDM, SEBS e EVA) na morfologia da blenda 80/20 foi estudado. Os resultados indicaram uma maior eficiência do EPDM em relação ao SEBS e EVA como agente emulsificante para a blenda.

Melo *et al* (2000) estudaram blendas de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. As blendas PP/HIPS (70:30) sem compatibilizante e com teores de agente compatibilizante de 2; 3,5 ;5 e 7% em peso, foram misturados a seco por tamboreamento durante 15 minutos. As seguintes condições de mistura foram empregadas: perfil de temperatura 160/190/210/220/220°C, velocidade de rotação de rosca de 50rpm e alimentação constante. Os extrudados depois de resfriados naturalmente à temperatura ambiente foram granulados em um moinho de facas e moldados por compressão na temperatura de 190°C e sobre uma pressão de 9,81MPa, na forma de corpos de provas de tração e impacto, segundo as normas ASTM.

A Figura 6 mostra a superfície de fratura sob impacto Izod, realizado à temperatura ambiente, da blenda PP/HIPS (70:30) sem a adição do compatibilizante SEBS. As superfícies de fratura analisadas não foram atacadas com nenhum solvente. Observa-se na Figura 6, para o sistema sem compatibilizante, a formação de uma estrutura bifásica com partículas esféricas ou arredondadas de HIPS, de tamanhos variados e muito próximos dispersas na matriz de PP. Diversos estudos mostram que o tamanho, a forma e a distribuição dos domínios da fase discreta, são resultantes de efeitos viscosos do fundido ou efeitos viscoelásticos, equilibrados pela tensão interfacial e condições de mistura.

Figura 6: Imagem de MEV da blenda PP/HIPS (70:30) sem o SEBS, 1000X.

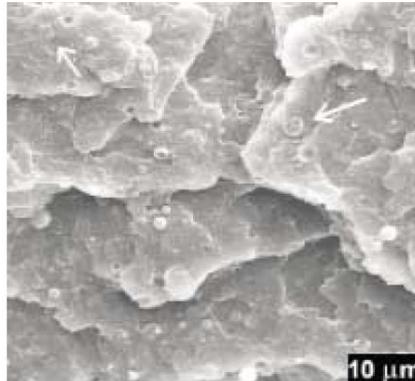


Fonte: MELO, 2000, p. 82-89. 9

Na Figura 6 podem ser observados espaços vazios entre as fases o que indica uma pobre adesão entre a fase dispersa e a fase contínua, caracterizando um sistema incompatível. A má adesão ocorre devido à alta tensão interfacial existente entre os componentes, o que torna a interface com baixa resistência. De fato, como pode ser verificado na Figura 6, várias partículas foram sacadas totalmente da matriz quando da fratura do corpo de prova. A incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, visualizada através da morfologia da superfície de fratura, corrobora os resultados das propriedades mecânicas desse sistema, que foram inferiores às dos componentes compatibilizados.

A Figura 7 mostra a superfície de fratura de amostra de PP/HIPS (70:30) compatibilizada com 5 % em peso de SEBS. Pode ser observado claramente que ocorreu uma elevada redução nos tamanhos das partículas dispersas na matriz. Esse efeito pode acontecer devido à difusão e habilidade do compatibilizante em permanecer na interface entre as fases dos constituintes, promovendo uma redução da energia interfacial e evitando o coalescimento das partículas. A redução no tamanho da fase dispersa dentro de certo limite é importante no resultado final, pois aumenta a área interfacial e melhora a transferência de tensões impostas ao sistema. Na Figura 7 está mostrando (indicação com setas brancas) que a adesão entre as fases foi boa, pois observa partículas esféricas rompidas no plano, evidenciando que a interface não rompeu e confirmando que a adesão entre as fases foi aumentada em relação ao sistema sem compatibilizante.

Figura 7: Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS. Aumento: 1000 X.



Fonte: MELO, 2000, p. 82-89.

### 3.3.1 Extrusão

O processo de extrusão é o mais utilizado e talvez o mais importante método atual utilizado no processamento de termoplásticos. Os produtos obtidos pelo processo de extrusão incluem tubos, varões, filmes, folhas e formas de muitos tipos. A máquina de extrusão serve também para produzir blendas de materiais plásticos, para produção de formas primárias, tais como paletas, e na recuperação de desperdícios de materiais termoplásticos segundo Strapasson (2004).

No processo de extrusão, a resina termoplástica é introduzida num cilindro aquecido e o material plástico amolecido é forçado a passar através de uma abertura (ou aberturas) numa matriz cuidadosamente projetada, obtendo-se formas contínuas.

O processo comercial de extrusão engloba então a conversão de um material bruto, geralmente na forma de um pó ou *pellet*, em um produto acabado ou parte pela sua compressão através de um orifício. O processo consiste de bombeamento do polímero no estado fundido, sobre pressão, através de uma matriz, produzindo um perfil de forma contínua (Strapasson, 2004).

Para extrusões contínuas a ação de bombeamento é tipicamente desenvolvida através de um parafuso dentro de um cilindro ou uma combinação de parafusos. Os polímeros usados são tipicamente termoplásticos e são fundidos por calor dentro do cilindro (canhão). A abertura na matriz é o guia que faz com o plástico extrudado assumira sua forma final.

Os polímeros utilizados em extrusões são termoplásticos de alta massa molar e por natureza são altamente viscosos quando fundidos e por consequência, as extrusoras devem funcionar sob altas pressões e temperaturas. Devido à ação cisalhante inerente ao mecanismo de alimentação por rosca, o processo divide, aquece e funde o extrudante (Strapasson, 2004).

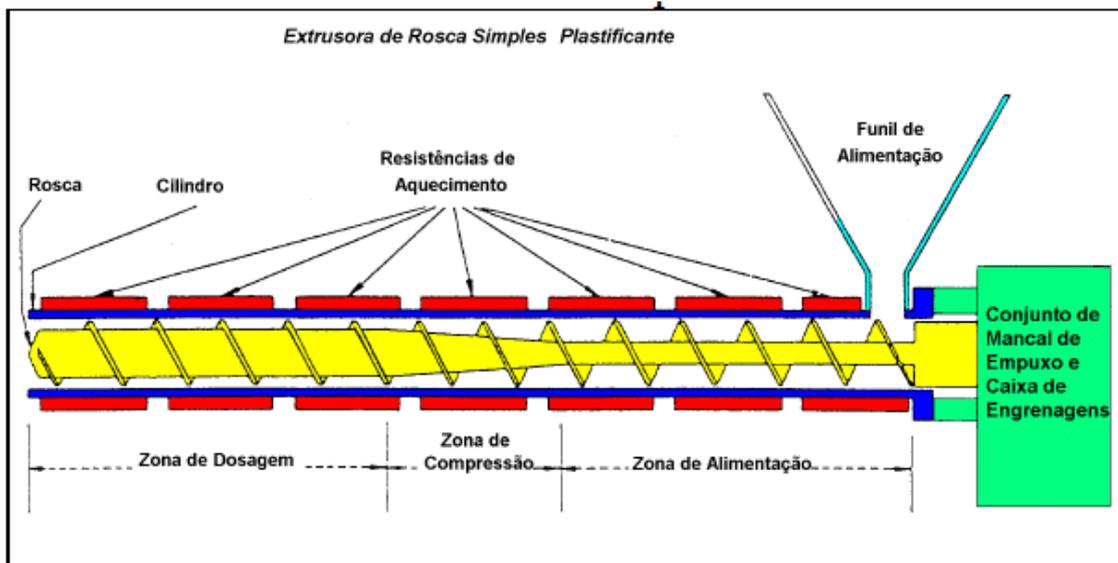
A matéria-prima sólida do polímero é fundida sob a ação do parafuso e do cilindro com o calor, fricção e pressão. O polímero fundido é então forçado através da matriz. O sistema de resfriamento é de sopro de ar ou comumente em banho de água.

A extrusora é formada pelos seguintes componentes (partes):

- A) Funil de alimentação: contém uma grande quantidade de matéria-prima na forma de pós ou “pellets”, que é alimentado por ação da gravidade sobre a superfície superior do parafuso exposto que continuamente força o material no cilindro entre os passos da rosca;
- B) Cilindro: normalmente aquecido para fundir o polímero e de diâmetro interno constante, com paredes grossas para suportar altas pressões. Um ou mais elementos de aquecimento são colocados em torno do lado externo do cilindro. O cilindro cobre o comprimento inteiro do parafuso a partir do funil, onde seu lado superior é ajustado ao funil, à outra extremidade onde ele afina, com a única abertura sendo a matriz. O diâmetro interno do cilindro varia de  $\frac{3}{4}$  a 24 polegadas.
- C) Rosca extrusora: A matéria-prima passa através da rosca. A forma da rosca juntamente com a sua rotação determinam a velocidade que a matéria-prima se move e a pressão aplicada ao cilindro. A rosca é chamada assim porque geralmente sua forma é da espiral de um parafuso. O diâmetro do centro do parafuso é determinante da pressão no cilindro. A razão L/D é a característica utilizada para descrever o tamanho da rosca. O “L” é o comprimento total do parafuso, enquanto “D” é o diâmetro interno do cilindro. As extrusoras mais curtas têm uma razão de 12 e as mais longas 42.
- D) A matriz da extrusora: a matriz tem uma abertura na forma da seção do produto final que pretende alcançar. A matriz tem que ser capaz de suportar altas temperaturas e pressões exercidas sobre ela pelo polímero que está sendo forçado a passar através dela. O polímero adota a forma

do canal de fluxo da matriz. A pressão exercida na cabeça da matriz depende das propriedades do polímero, da sua temperatura, da forma da matriz e da taxa de fluxo através da matriz.

Figura 8: Extrusora de rosca simples



### 3.3.2 Injeção

Conforme Strapasson (2004), a moldagem por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes utilizados para dar forma aos materiais termoplásticos. Os equipamentos mais recentes de moldagem por injeção utilizam um mecanismo de parafuso móvel para fundir o plástico e injetá-lo num molde. Os equipamentos mais antigos de moldagem por injeção utilizam um êmbolo para injetar o plástico “fundido”. Uma das principais vantagens do método do parafuso móvel em relação ao de êmbolo, é que no primeiro se obtém um fundido mais homogêneo.

Uma composição moldável fundida é introduzida em um molde fechado, frio ou pouco aquecido, por intermédio de pressão fornecida por um êmbolo. O material preenche as cavidades do molde e o artefato é posteriormente extraído.

No processo de moldagem por injeção, os granulados plásticos contidos numa tremonha alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A

rotação do parafuso faz com que os granulados entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento (fusão) devido ao calor de compressão, do atrito e das paredes quentes do cilindro. Quando na extremidade do parafuso se atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso pára e, com um movimento do tipo de um “empurrão”, introduz um “jato” de plástico fundido, através de um sistema de gitagem, nas cavidades de um molde fechado (Strapasson, 2004).

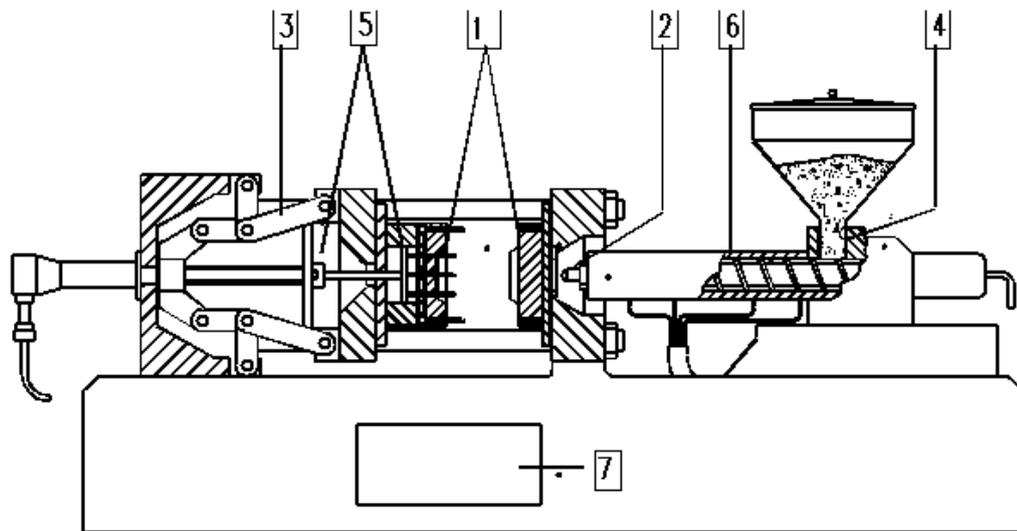
O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico que é introduzido durante um curto intervalo de tempo na cavidade do molde (macho e fêmea), que está fechado e tem o desenho que dará seu formato final; o contato com as paredes internas do molde arrefecido com água permite uma queda brusca de temperatura do fundido, que se solidifica formando a peça final. Finalmente, o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar ou pela ação de molas ejetoras. O molde é depois fechado e fica pronto para outro ciclo.

As principais vantagens da moldagem por injeção incluem poder produzir peças de elevada qualidade com velocidades de produção altas, custos de mão-de-obra relativamente baixos, poder produzir-se um bom acabamento superficial na peça moldada, poder ser automatizado e poder produzir objetos de formas complexas.

As principais desvantagens da moldagem por injeção são o custo do equipamento, que faz necessário produzir um grande volume de peças, para compensar o custo da máquina, e o controle rigoroso do processo, para que se obtenham produtos de qualidade (Strapasson, 2004).

Em geral, pode-se observar na base da peça plástica uma “cicatriz”, que é o ponto de injeção do material plástico dentro do molde. Esse tipo de transformação permite a confecção de utensílios plásticos em geral – bacias, tampas, caixas e peças de grandes dimensões.

Figura 9: Desenho de uma injetora, com suas várias partes



- 1 - Área do molde
- 2 - Área da unidade de injeção (movimento do bico)
- 3 - Área do mecanismo de fechamento
- 4 - Área da alimentação de material
- 5 - Área dos extratores de machos e peças (se existentes)
- 6 - Área das resistências de aquecimento
- 7 - Área da descarga de peças

### 3.4 Propriedades físicas dos polímeros

As propriedades físicas dos polímeros são dependentes do comprimento da molécula, isto é, sua massa molar. Como os polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar é de se esperar, grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Estas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isto é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros, para atender as necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento de acordo com Canevarolo (2006).

Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada polímero deve ser capaz de se combinar

com outros dois polímeros no mínimo, para ocorrer a reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade dois. A bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas.

Moléculas com duplas ligações reativas podem ter a ligação  $\pi$  instabilizada, dissociada, levando à formação de duas ligações simples.

Os polímeros que se originam através de moléculas que possuem ligações duplas, são os polímeros de adição, que são aqueles em que, durante a sua formação (isto é, reação dos monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total, o peso do polímero formado é igual ao peso do monômero acionado. Normalmente estes polímeros tem cadeia carbônica, como no caso das poliolefinas conforme Canevarolo (2006).

### ***3.4.1 Comportamento Térmico dos Polímeros***

De acordo com Canevarolo (2006) a mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. Portanto, o conhecimento das características físico-químicas inerentes de um polímero é fundamental para a compressão de seu desempenho termomecânico. Normalmente, o polímero é processado em temperaturas altas quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso, e é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. Tal variabilidade de comportamento é uma característica sabiamente usada na indústria para a seleção do melhor material para uma determinada aplicação (Canevarolo, 2006).

### **3.4.2 Temperaturas de transição características em polímeros**

Os polímeros apresentam de um modo geral, três temperaturas de transição importantes: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização.

#### **3.4.2.1 Temperatura de transição vítrea ou Tg**

Temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da Tg o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de cadeia com relação a outras por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como o vidro, por isto g, do inglês *glass*. Tg trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com a Tg e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc.

Para uma molécula adquirir mobilidade, ou seja, se tornar móvel, é necessário que ela tenha capacidade de responder à solicitação mecânica com folga de tempo. Por outro lado, a imobilidade é a incapacidade de responder dentro do intervalo de tempo disponível segundo Canevarolo (2006).

A temperatura de transição vítrea (Tg), é uma transição de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido a rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita devido à coesão molecular. Se a temperatura ambiente o polímero está acima da sua Tg, o material é flexível; se estiver abaixo da sua Tg e não apresentar outras transições secundárias, o material é rígido e frágil conforme Strapasson (2004).

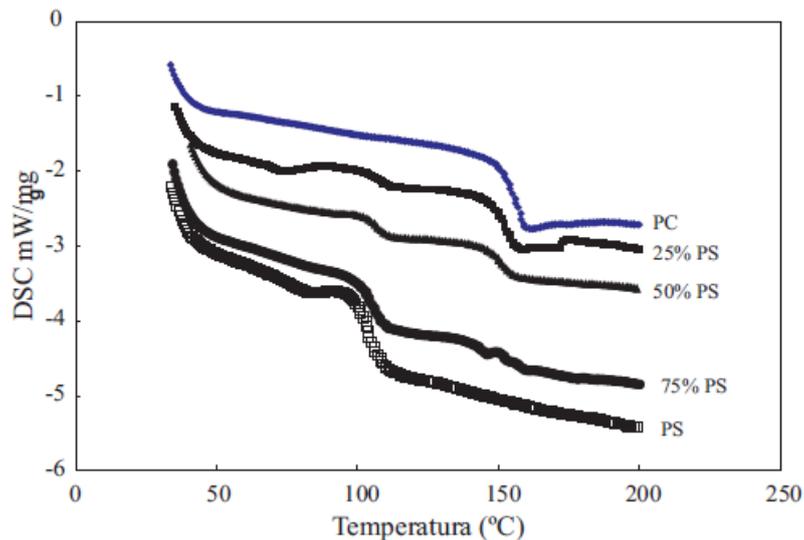
Dependendo da sua estrutura molecular mais ou menos rígida, um polímero exhibe sua Tg em maior ou menor temperatura. A presença de cadeias principais ou grupos laterais flexíveis, substituições assimétricas ou plastificantes, abaixam a Tg, enquanto fortes interações intra ou intermoleculares, a presença de grupos laterais volumosos e rígidos (estereoimpedimento) são fatores que aumentam a Tg. Em

temperaturas acima da  $T_g$ , o efeito do tempo se torna mais significativo nas propriedades de termoplásticos, pois as macromoléculas sob tensão possuem energia térmica suficiente para orientação e movimentação das cadeias até um alcance de um novo estado de equilíbrio. Assim, pela avaliação da estrutura, do tempo de solitação de esforço e/ou da temperatura de utilização é possível prever o comportamento mecânico dos polímeros conforme Strapasson (2004).

A Figura 10 representa a curva do ensaio de DSC (Differential Scanning Calorimetry / Calorimetria exploratória diferencial), onde foi determinada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da blenda de policarbonato e poliestireno, onde variou a concentração em peso de cada polímero e onde foi determinado também a  $T_g$  dos homopolímeros: policarbonato e poliestireno.

A  $T_g$  é um indicativo de miscibilidade da blenda. Como se pode observar, a  $T_g$  dos componentes das blendas não se diferiram da  $T_g$  dos homopolímeros, evidenciando que houve uma separação das fases segundo Oréfice *et al* (2004).

Figura 10: Curvas DSC para as várias blendas PC-PS: (I) 100% PS; (II) 75% PS; (III) 50% PS; (IV) 25% PS; (V) 0% PS (PC)



Fonte: ORÉFICE, 2004, p. 129-133

### **3.4.2.2 Temperatura de fusão cristalina ou $T_m$**

A temperatura de fusão cristalina ou  $T_m$  é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado de borracha para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico e entalpia segundo Canevarolo (2006).

Para se determinar experimentalmente, estas duas temperaturas de transições, é conveniente acompanhar-se a variação do volume específico, pois este é uma propriedade que mede o volume total ocupado pelas cadeias poliméricas. Um aumento da temperatura ocasionará um aumento do volume devido à expansão térmica. Este aumento é esperado ser linear com a temperatura, a não ser que ocorra uma modificação na mobilidade do sistema, o que implicaria em um mecanismo de expansão diferente. Para simplificar a análise, divide-se o polímero em apenas dois grandes grupos: amorfos e semicristalinos.

### **3.4.2.3 Temperatura de cristalização ou $T_c$**

A temperatura de cristalização ou  $T_c$  é uma temperatura na qual ocorre uma ordenação espacial que permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Esta temperatura é obtida através do resfriamento de um polímero semicristalino, a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima da  $T_m$ , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida de acordo com Canevarolo (2006).

A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor ( $T_c$ ), estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra; ou de forma dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante) e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura. (Canevarolo, 2006).

### **3.5 Propriedades mecânicas dos polímeros**

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e história (condições) de processamento do polímero (Canevarolo, 2006).

A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como os líquidos, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Este fenômeno é denominado viscoelasticidade e ocorre para os plásticos e fibras. Os elastômeros apresentam um fenômeno único, ou seja, a elasticidade da borracha. Este tipo de elasticidade é muito particular, pois envolve grandes deformações.

A avaliação das propriedades mecânicas pode ser realizada de forma estática ou dinâmica. Além disso, a caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material. Por exemplo: módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, etc, são parâmetros caracterizados sem atingir a ruptura do polímero. Por outro lado, tensão e deformação na ruptura e resistência ao impacto são propriedades mecânicas determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero segundo Canevarolo (2006).

#### **3.5.1 Resistência à tração**

Existem vários modos para solicitar um polímero de forma dinâmica, entre eles está o ensaio de tração. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de

elasticidade; tensão e deformação no escoamento; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura e tenacidade segundo Canevarolo (2006).

As tensões podem ser calculadas através da curva gerada no gráfico de tensão (MPa) versus deformação (%), utilizando-se a razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo da tensão é a inicial ( $A_0$ ). Por outro lado, a tensão é definida como o real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga, ou seja, instantânea ( $A$ ).

O módulo de elasticidade ( $E$ ) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o valor do módulo maior será a rigidez do polímero. Este é obtido pela inclinação da curva a baixas deformações, conforme Equação 1. Onde  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $\epsilon$  é a deformação.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (1)$$

As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A deformação ( $\epsilon$ ) é calculada a partir da Equação 2.

$$\epsilon = \Delta l / l_0 \quad (2)$$

Onde  $l_0$  é o comprimento inicial do corpo de prova.

E o comprimento da região útil,  $\Delta l$  é calculado a partir da Equação 3.

$$\Delta l = l_f - l_0, \quad (3)$$

Onde  $l_f$  é o comprimento final do corpo de prova.

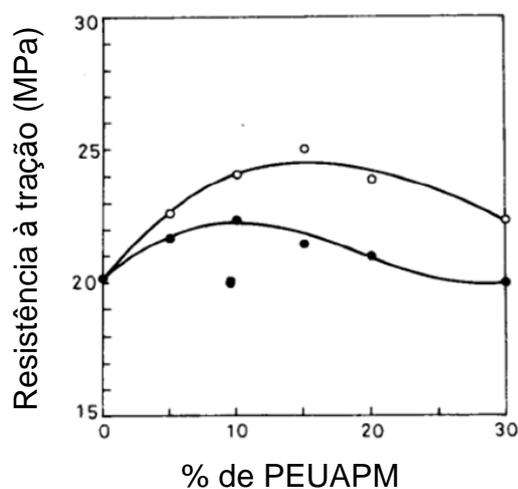
O valor de "l" pode ser obtido acompanhando-se o movimento da travessa ou, de forma mais precisa, pelo uso de extensômetros. A tenacidade é obtida integrando a área sob a curva tensão-deformação até a ruptura de acordo com Canevarolo (2006).

As curvas de tensão-deformação apresentam aspectos característicos para cada tipo de ensaio. Por exemplo, um polímero apresenta curvas diferentes quando testado em tração e compressão. Esta diferença de comportamento resulta do fato de que o ensaio de compressão proporciona a redução de tamanho dos defeitos

(falhas, microtrincas) do processamento enquanto o ensaio de tração acentua estas falhas aumentando as microtrincas.

Wang (1995) estudou as propriedades mecânicas de blendas de PP/PEUAPM processadas por extrusora dupla rosca e extrusora de quatro roscas. Os resultados de resistência à tração das blendas processadas por extrusora de quatro roscas foram superiores às processadas por extrusora dupla rosca, portanto, o tipo de processamento influenciou bastante nos resultados. Devido ao alto peso molecular do PEUAPM, a sua dispersão no PP é dificultada e foi necessário um tipo especial de processamento, que foi o processamento por extrusora de quatro roscas. A Figura 11 apresenta o gráfico de resistência à tração pela concentração de PEUAPM. A adição de PEUAPM evidenciou um aumento na resistência à tração da blenda, principalmente na blenda com 15% de PEUAPM processada por extrusora de quatro roscas.

Figura 11: Variação da resistência à tração das blendas (●) preparada por extrusora de dupla rosca, (○) preparada por extrusora de quatro roscas



Fonte: WANG, 1995

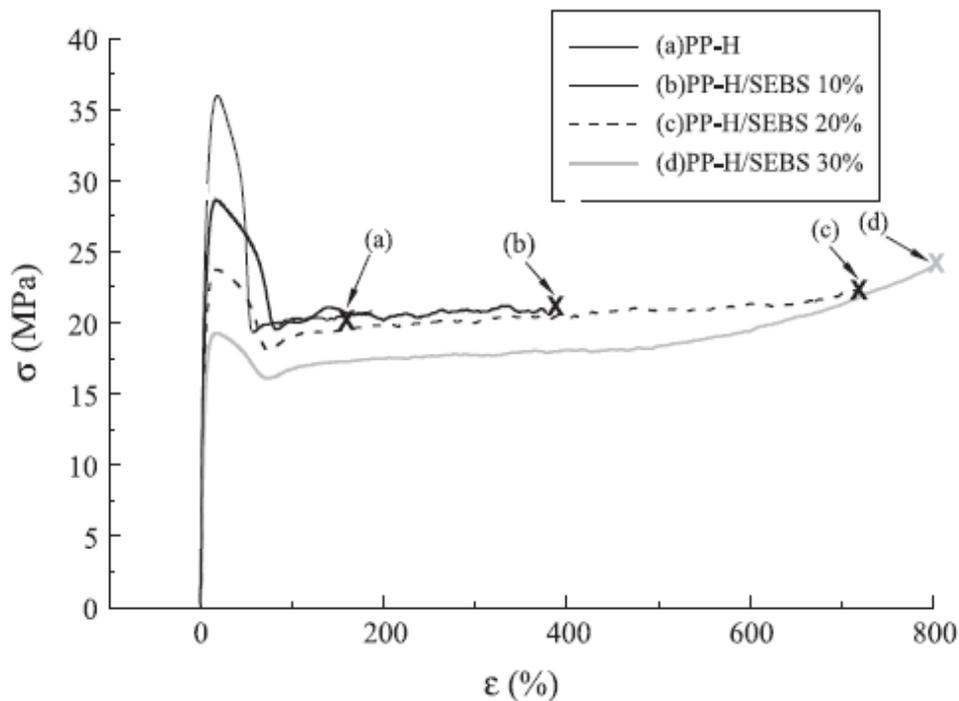
Wang (1995) também estudou a adição de EPDM como agente compatibilizante para as blendas PP/PEUAPM. Os resultados das propriedades mecânicas demonstraram que o EPDM é um excelente agente compatibilizante para a blenda, aumentando a adesão entre as fases e proporcionando um aumento na resistência mecânica das blendas.

Abreu (2006) estudou as propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com TPEs (elastômeros termoplásticos). O autor utilizou dois tipos de polipropileno:

PP-H (polipropileno homopolímero de propileno) e PP-R (polipropileno copolímero de propileno e etileno). Utilizou também dois tipos de elastômero termoplástico: SBS (estireno-b-butadieno-b-estireno) e SEBS (estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno). As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca simples e os corpos de provas para ensaios mecânicos foram feitos em uma injetora.

Verificou-se que o comportamento de tensão-deformação dos polipropilenos PP-H e PP-R e de suas blendas com os TPEs variou em função do tipo de elastômero e da matriz de PP. A adição progressiva de TPE no polipropileno causa redução na tensão de escoamento e um aumento do alongamento na ruptura, como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Curva de tensão-deformação das blendas de PP-H com SEBS



Fonte: ABREU, 2006, p.71-78

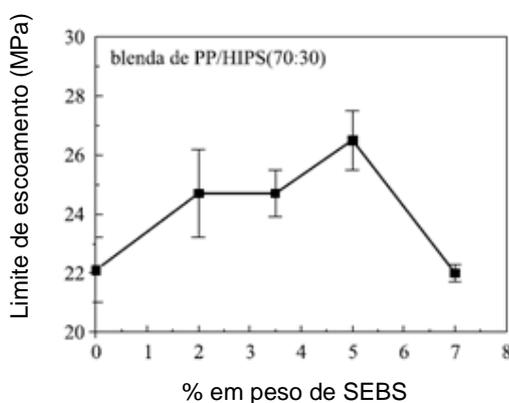
Para as blendas de PP-R com 10 a 30% de TPE não se observou ruptura dos corpos de provas até o limite de extensibilidade do equipamento, apresentando alto percentual de alongamento, isto se deve à cristalinidade do PP-R ser menor em relação ao PP-H, havendo uma maior capacidade de deformação. Por isto, um teor de 10% de TPE é suficiente para produzir um material com excelente tenacidade.

A adição de SEBS e de SBS no PP-H e o PP-R, tem efeito diferenciado no módulo e no alongamento na ruptura, tanto devido ao tipo de TPE como ao tipo de matriz. Para a matriz PP-R, ambos TPE's mostraram um efeito tenacificante, ao passo que para a matriz PP-H, o SEBS mostrou-se mais eficiente, o que pode ser atribuído a uma maior interação do TPE, com a região amorfa do polipropileno.

Melo et al (2000) estudaram as propriedades mecânicas das blendas de polipropileno com poliestireno de alto impacto (PP/HIPS) compatibilizada com SEBS. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D-638, corpos de provas tipo 1 e velocidade de ensaio de 50 mm/min. Os ensaios foram realizados com corpos de provas compatibilizados e não compatibilizados. Amostras sem o agente compatibilizante apresentou para todas as propriedades avaliadas, valores inferiores aos dos componentes individuais da mistura. Esse resultado demonstra a incompatibilidade do sistema.

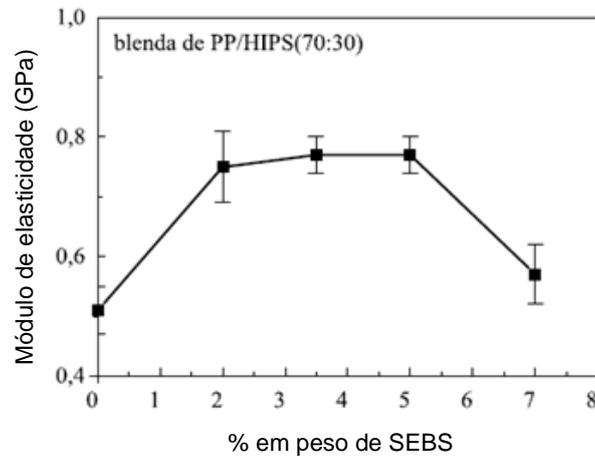
As Figuras 13 e 14 mostram que a adição de até 5% do copolímero SEBS promove um discreto aumento no limite de escoamento e no módulo elástico. O aumento nestas propriedades é tomado como um indicativo que a adição de SEBS promoveu a interação entre as fases presentes, fortalecendo a interface do sistema, o que é fundamental para a transferência de tensões entre as fases. A falta desta interação acarreta a presença de microvazios nas interfaces, o que leva à formação de trincas, e facilita a propagação destas, resultando em baixas resistências.

Figura 13: Limite de escoamento das blendas PP/HIPS (70:30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS



Fonte: MELO, 2000, p.82-89

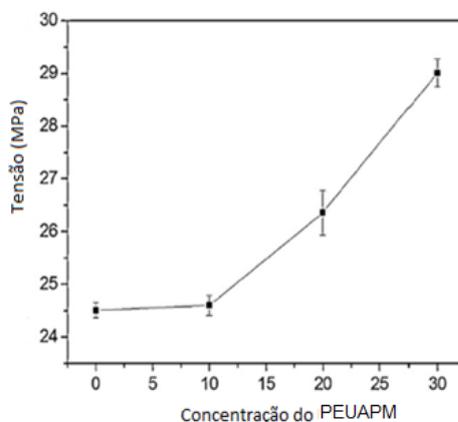
Figura 14: Módulo elástico das blendas PP/HIPS (70:30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS



Fonte: MELO, 2000, p.82-89

Lucas *et al* (2011) estudaram as propriedades mecânicas da blenda de PEAD/PEUAPM. O teste de tração foi realizado conforme a norma ASTM D-638 a velocidade de 50mm/min. A adição do PEUAPM no PEAD proporcionou um aumento na resistência à tração à ruptura, tensão de escoamento e alongamento no escoamento. O aumento destas propriedades pode ser explicado pela boa compatibilidade destes polímeros. Houve uma pequena diminuição no módulo de elasticidade com a adição de 20% de PEUAPM em peso, mas com a adição de 30% de PEUAPM, o valor se igualou ao PEAD puro. A Figura 15 mostra a tensão de escoamento versus a concentração de PEUAPM.

Figura 15: Efeito da concentração do PEUAPM na tensão de escoamento



Fonte: LUCAS, 2011, p. 576-583

### 3.5.2 Ensaio de impacto

O ensaio de resistência ao impacto de materiais poliméricos é de enorme importância, haja vista o grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem, como, por exemplo, choques mecânicos em queda, batidas, etc. Assim, a resistência ao impacto é frequentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais. Muitos plásticos considerados satisfatórios em algumas situações são rejeitados para outras por apresentarem tendência à fratura frágil no ensaio de resistência ao impacto. Estes materiais, que normalmente podem ser considerados dúcteis em testes nos quais a taxa de deformação é baixa ou moderada, quando tem um agente concentrador de tensão (devido a defeitos ou ao próprio *design* da peça), apresentam fratura frágil conforme Canevarolo (2006).

O principal parâmetro para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto. Métodos de ensaio utilizam o princípio de absorção de energia a partir de uma energia potencial de um pêndulo ou da queda de peso sobre a amostra. Vários modos de impacto podem ser utilizados: teste de impacto Izod ou Charpy; teste de impacto por queda livre de dardo e teste de impacto sob tração. No ensaio de impacto Charpy ou Izod, a amostra é entalhada e submetida ao impacto de um pêndulo, porém existe uma diferença entre os ensaios de impacto Charpy e Izod,

com relação à posição dos corpos de provas e a energia dos pêndulos para cada ensaio também são diferentes.

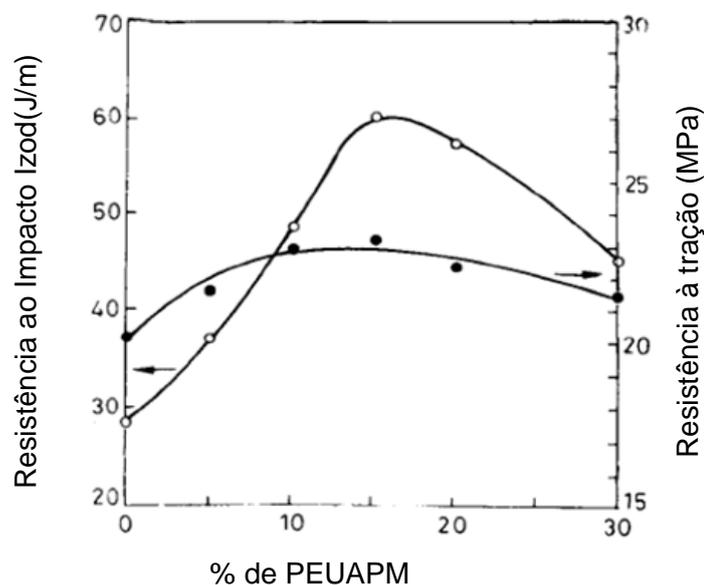
O ensaio mais utilizado para medir a resistência ao impacto do polímero é o tipo Izod e Charpy. Esse teste é especificado nas normas BS2781 e ASTM D-256 e consiste em um pêndulo liberado de uma altura fixa, que oscila para bater e quebrar uma amostra posicionada no ponto mais baixo da oscilação, e que depois continua seu movimento até uma altura máxima medida no final da primeira oscilação. Um entalhe com dimensões controladas é feito no corpo de prova, imitando uma trinca. No ensaio de impacto Charpy o entalhe se posiciona do lado oposto à fenda do martelo. No ensaio de impacto Izod o entalhe se posiciona exatamente do mesmo lado à fenda do martelo. A fratura se inicia nas vizinhanças da ponta do entalhe e se propaga através da seção transversal da amostra. Este se comporta como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento da energia para a fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca. Em alguns casos, a resistência ao impacto depende mais da energia para a criação da trinca do que da energia para propagá-la. Variações no ângulo da ponta do entalhe permitem caracterizar quanto o polímero é sensível ao entalhe (trinca), segundo Canevarolo (2006).

Além dos parâmetros característicos do tipo de ensaio, parâmetros estruturais do polímero afetam diretamente o seu desempenho em solicitações mecânicas. Assim, características estruturais do polímero, tais como cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização e ligações cruzadas podem alterar drasticamente o seu comportamento mecânico. Parâmetros externos, tais como presença de plastificante, elastômero, monômero residual e reforço com fibras, também afetam o comportamento mecânico do composto.

Wang (1995) testou a resistência ao impacto de blendas de PP/PEUAPM, com a adição de EPDM e sem a adição de EPDM. Observou alterações com a adição de 20% e 30% de PEUAPM. A resistência ao impacto diminuiu quando comparada a blenda com a adição de PEUAPM (15%). Para as blendas binárias (PP/PEUAPM) com 15, 20 e 30% de PEUAPM respectivamente, os valores da resistência ao impacto Izod foram de aproximadamente 32, 30 e 30J/m respectivamente. Já para as blendas ternárias (PP/PEUAPM/EPDM) com 15, 20 e 30% de PEUAPM respectivamente, os valores da resistência ao impacto Izod foram

de aproximadamente 46, 44 e 43J/m respectivamente. Wang (1995) processou suas blendas pelo processo de extrusão, porém, utilizou extrusora de rosca dupla e extrusora de quatro roscas. Neste último processo encontrou os melhores resultados para a blenda onde foi adicionado 15% de PEUAPM. Na extrusora de rosca dupla, os melhores resultados foram com a adição de 10% PEUAPM. A Figura 16 apresenta os resultados das propriedades mecânicas de tração e impacto para as blendas ternárias PP/PEUAPM/EPDM.

Figura 16: Propriedades mecânicas das blendas ternárias



Fonte: WANG, 1995

Abreu (2006) estudou as propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com TPEs (elastômeros termoplásticos). O autor utilizou dois tipos de polipropileno: PP-H (polipropileno homopolímero de propileno) e PP-R (polipropileno copolímero de propileno e etileno). Utilizou também dois tipos de elastômero termoplástico: SBS (estireno-b-butadieno-b-estireno) e SEBS (estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno). As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca simples e os corpos de provas para ensaios mecânicos foram feitos em uma injetora.

Ambos os polipropilenos, PP-H e PP-R, no teste de impacto Izod, nas temperaturas de zero e 23°C, apresentaram fratura frágil e diferente capacidade de absorção de energia, sendo a resistência ao impacto a 23°C iguais a 35 e 51J/m para o PP-H e PP-R, respectivamente. A adição de TPE em ambos os tipos de PP

aumentou a resistência ao impacto destes em função tanto do teor como do tipo de elastômero.

A Tabela 2 mostra os valores de resistência ao impacto Izod das blendas de polipropileno a 23°C e a 0°C, bem como o tamanho médio dos domínios dos elastômeros na matriz dos polipropilenos (PP-H e PP-R). A adição de 10 % de TPE em ambos PP aumentou em mais de 30% a resistência ao impacto destes. O tamanho médio dos domínios de TPE variou entre 1,2 e 2,4µm, sendo os domínios de SBS sempre maiores do que os de SEBS, principalmente nos materiais com maiores teores de TPE.

Tabela 2: Resistência ao impacto Izod (23 e 0°C) e tamanho de partícula da fase dispersa das blendas de PP/TPE

Blenda (% de elastômero)	SBS				SEBS	
	Tamanho de partícula (µm)	Impacto Izod (J/m)		Tamanho de partícula (µm)	Impacto Izod (J/m)	
		23°C	0°C		23°C	0°C
<b>PP-H/TPE</b>						
<b>0</b>	-----	35	18	-----	35	18
<b>10</b>	1,5±0,7	47	34	1,2±0,7	49	43
<b>20</b>	2,4±0,8	101	66	1,8±0,8	107	68
<b>30</b>	2,3±0,8	252	129	1,6±0,8	sq	215
<b>PP-R/TPE</b>						
<b>0</b>	-----	51	22	-----	51	22
<b>10</b>	1,5±0,5	75	47	1,3±0,3	68	38
<b>20</b>	1,8±0,7	115	75	1,4±0,5	164	85
<b>30</b>	1,3±0,6	sq	191	1,2±0,3	sq	sq

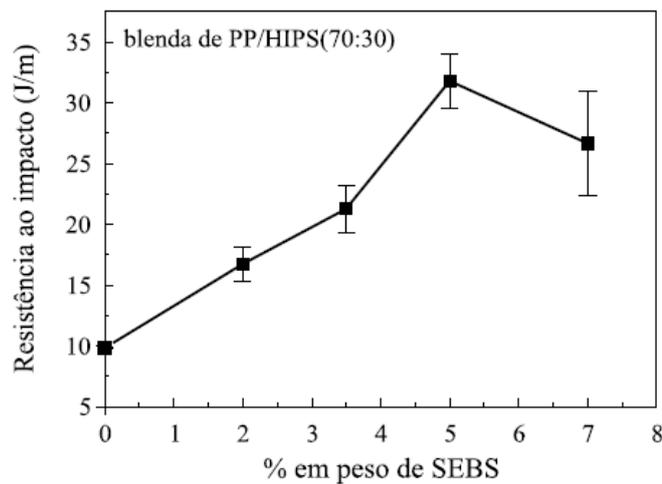
sq: sem quebra do corpo de prova

Fonte: ABREU, 2006, p.71-78.

Melo *et al* (2000) estudaram a resistência ao impacto de blendas de PP/HIPS compatibilizadas com SEBS e não compatibilizadas. A Figura 17 mostra que a resistência ao impacto foi aumentada com a introdução de SEBS. Observa-se que o melhor resultado de resistência ao impacto foi obtido com a adição de 5% de SEBS,

portanto, a resistência ao impacto da formulação com 5% de SEBS é cerca de 220% superior à resistência ao impacto da blenda sem compatibilizante. Estes dados fortalecem as suposições que o SEBS atua como um agente compatibilizante neste sistema. A compatibilização pode ser atribuída à difusão do SEBS para as interfaces, promovendo maior interação entre os segmentos moleculares estirênicos e olefínicos do compatibilizante com os da blenda PP/HIPS durante a mistura mecânica dos componentes. O aumento da resistência ao impacto está relacionado com os processos de dissipação de energia, tais como microfibrilamento sob tensão e microescoamento sob cisalhamento.

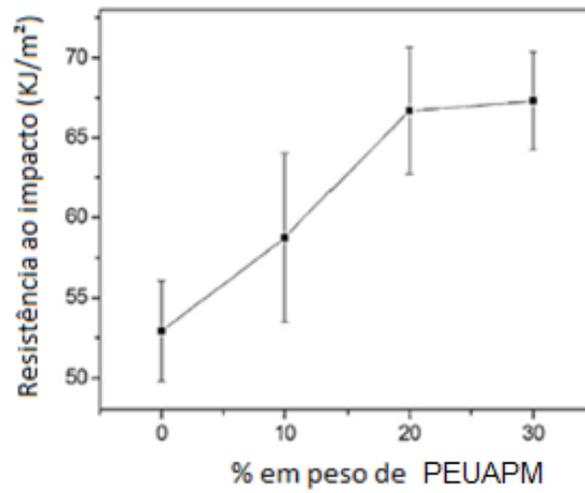
Figura 17: Resistência ao impacto das blendas PP/HIPS (70/30) com 0-7% em peso do copolímero SEBS



Fonte: MELO, 2000, p.82-89

Lucas *et al* (2011) estudaram a resistência ao impacto das blendas de PEUAPM/PEAD. Houve um aumento da resistência ao impacto em relação ao PEAD puro. O aumento da resistência ao impacto se deve a maior capacidade do PEUAPM em absorver a energia de impacto, que é associado à boa difusão da interface dos dois polímeros das blendas. A Figura 18 mostra os resultados do teste de impacto.

Figura 18: Efeito do PEUAPM na resistência ao impacto nas blendas de PEUAPM/PEAD



Fonte: LUCAS, 2011, p. 576-583

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram os polímeros polipropileno isotático (PP) virgem, fornecido pela Borealis, de nome comercial PX2507, com um índice de fluidez de 40g/10min, o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), fornecido pela Braskem, de nome comercial UTEC 3041 e o agente compatibilizante EPDM, não vulcanizado, fornecido pela Produflex, de nome comercial Keltan 21. As propriedades de cada polímero estão apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3: Propriedades dos polímeros

<b>Propriedades Típicas</b>	<b>PEUAPM</b>	<b>PP</b>	<b>EPDM</b>
Peso Molecular Médio(g/mol)	3.000.000	265.000	2000-300.000
Resistência à tração na ruptura conforme ASTM D 638/ISO507 (MPa)	≥30	34	5-25
Alongamento conforme ASTM D 638/ISO507 (%)	≥350	12	200-800
Resistência ao impacto Izod conforme ASTM D256 (J/m)	Sem quebras	22	Não aplicável
Temperatura de fusão conforme ASTM D3418 (C°)	133	165	Não aplicável, pois não possui estrutura cristalina.

Fonte: MARK, 1998, p104-107 e 781-783, folha de Dados da Braskem e da Borealis

## 4.2 Processamento das blendas

As blendas foram preparadas por dois procedimentos diferentes: primeiro foi utilizado o processo de extrusão seguido pelo processo de injeção; segundo somente pelo processo de injeção.

### 4.2.1 Processamento das blendas via extrusão seguido de injeção

Após serem pesados individualmente, cada material com as quantidades adequadas, de acordo com cada formulação proposta conforme Tabela 4, foram inseridos no funil de alimentação da extrusora para a confecção das misturas (blendas). Estas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante modular, modelo STS35 Adv, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Antes do processo, os materiais foram secos em estufa com ar circulante à 70°C por 4 horas. Foram preparadas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas. A concentração em peso do EPDM manteve-se constante para todas as blendas, sendo de 5%. As blendas binárias (PP/PEUAPM) foram preparadas na composição de 95/5, 90/10 e 85/15% em peso. As blendas ternárias (PP/PEUAPM/EPDM) foram preparadas na mesma composição das binárias, porém, acrescentando, 5% em peso do EPDM.

Tabela 4: Proporções em peso de cada blenda

Blendas	% PP	% PEUAPM	% Agente compatibilizante (*)
Blenda 1	95	5	5
Blenda 2	90	10	5
Blenda 3	85	15	5
Blenda 4	95	5	0
Blenda 5	90	10	0
Blenda 6	85	15	0

(\*) Em relação à massa da blenda

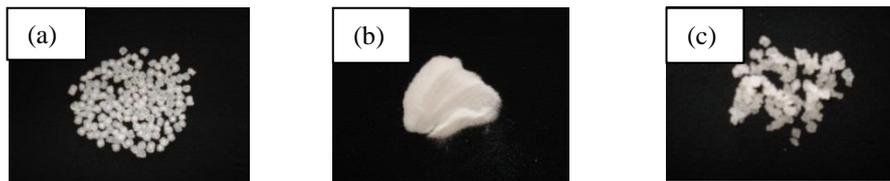
A rosca da extrusora possuía um L/D de 44 e o diâmetro do parafuso de 36mm. Os parâmetros utilizados no processo de extrusão foi de 150°C nas zonas 1 e 2, 160°C, nas zonas 3, 4, 5 e 6, 165°C nas zonas 7 e 8, 170°C na zona 9, 175°C na zona 10 e a temperatura do fundido foi de 183°C. A vazão de alimentação foi de 9Kg/h e a rotação da rosca foi de 120rpm.

Após a extrusão as misturas foram granuladas para posterior confecção dos corpos de provas pelo processo de injeção. Estes foram inseridos no funil de alimentação da injetora para confecção das blendas. As blendas foram preparadas por uma injetora de marca Kaitian, modelo HTF58X na empresa AutoPlas.

A Figura 19 mostra a foto de cada etapa do processo.

Figura 19: Etapas do processo de extrusão

1ª Etapa: Pesagem de cada material(a) PP, (b) PEUAPM, (c) EPDM

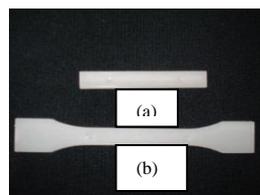


2ª Etapa: mistura dos materiais na extrusora dando origem (a) blenda em tarugo, (b) blenda granulada



3ª Etapa: Obtenção dos corpos de provas via injeção através da blenda granulada

(a) corpo de prova de impacto, (b) corpo de prova de tração



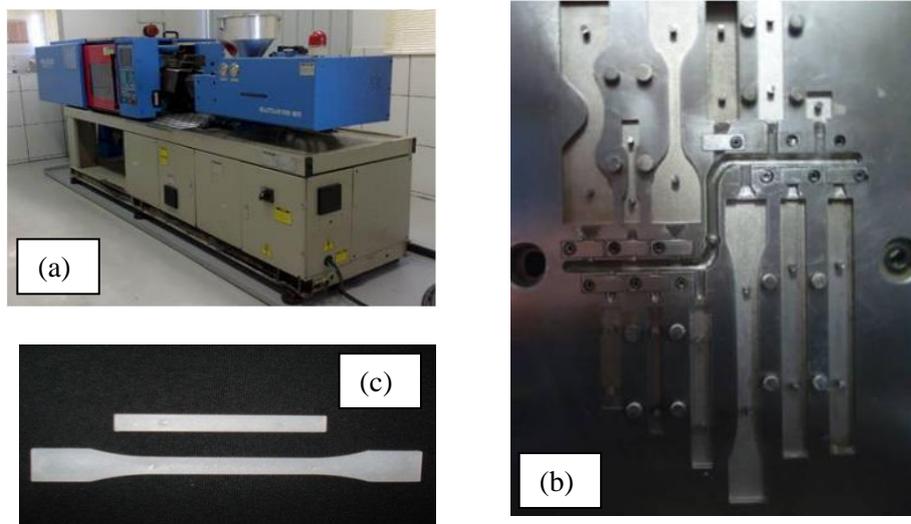
#### 4.2.2 Processamento das blendas via injeção

Da mesma forma que para a extrusão, os materiais foram pesados individualmente obedecendo a proporção conforme Tabela 4 para obtenção das misturas. Estes foram inseridos no funil de alimentação da injetora para confecção das blendas. As blendas foram preparadas por uma injetora de marca Kaitian, modelo HTF58X na empresa AutoPlas. Foram preparadas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas, seguindo o mesmo padrão que foi utilizado para preparação das blendas por extrusão.

Para este processo não foi necessário a secagem dos materiais antes do processamento. As temperaturas de processamento utilizadas foram de 220, 225, 230 e 240°C nas zonas 1,2,3 e no bico de injeção, respectivamente. A pressão utilizada foi de 120 bar e a velocidade foi de 9mm/s. Os corpos de provas para ensaio de tração seguiu a norma ISO527, tipo IB. Os corpos de provas para ensaio de impacto seguiu a norma ISO180.

A Figura 20 mostra a foto da injetora onde a blenda foi processada, a foto do molde dos corpos de provas e a foto dos corpos de provas.

Figura 20: (a) injetora, (b) molde dos corpos de provas e (c) corpos de provas de impacto e tração

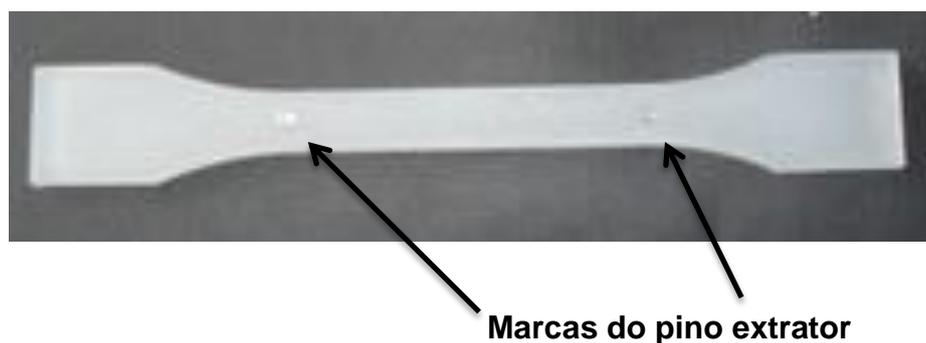


### 4.3 Caracterização das amostras

#### 4.3.1 Caracterização Mecânica

Os corpos de provas para ensaios mecânicos foram confeccionados de acordo com o primeiro procedimento descrito: processo de extrusão seguido de injeção. Foram caracterizados através das propriedades mecânicas: resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, na máquina de tração do laboratório de ensaios destrutivos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT). A velocidade utilizada foi de 50mm/min, à temperatura de 23°C. Os corpos de provas foram estabilizados por 4 horas à temperatura de 23°C antes da realização do ensaio. Os corpos de provas obtidos foram conforme a Figura 21. Porém, ao realizar o ensaio, observou-se que o corpo de prova rompia na marca deixada pelo pino extrator da injetora, que eram posicionados na parte útil do corpo de prova. Esta marca estava atuando como se fosse um defeito ou uma descontinuidade. Houve então a necessidade de cortar os corpos de provas para realização do ensaio. Desta forma, os corpos de provas foram cortados passando a ter um comprimento de 80mm. A parte útil utilizada foi de 45mm. Todos os corpos de provas seguiram este mesmo padrão.

Figura 21: Corpo de prova obtido para o ensaio de tração



O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado no dispositivo de impacto do CEFET, modelo XJ-25Z/50Z no laboratório de ensaios destrutivos do DEMAT. Os corpos de provas foram obtidos pelo processo de injeção, realizado na empresa AutoPlas, com os mesmos parâmetros utilizados para obtenção dos corpos de provas para o ensaio de tração. Os mesmos seguiram a norma ISO180. O

entalhe foi realizado no entalhador do dispositivo de impacto do DEMAT. O tipo de entalhe utilizado foi do tipo A conforme ISO180. O pêndulo utilizado no ensaio foi de 1J. A velocidade foi de 3,5 m/s.

#### **4.3.2 Caracterização Microestrutural**

A microestrutura da blenda foi caracterizada no DEMAT através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Shimadzu SSX-550 Superscan, em uma ampliação de 500, 1000 e 3000 vezes. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e as mesmas foram metalizadas com ouro durante 10 minutos a uma corrente de 3mA. A análise microestrutural foi realizada nas amostras após extrusão e nos corpos de provas injetados para análise da dispersão das fases presentes e miscibilidade.

#### **4.3.3 Caracterização Térmica**

A caracterização térmica da blenda foi feita através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e de Termogravimetria(TG).

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi feita no laboratório de caracterização do DEMAT, a fim de verificar a temperatura de fusão, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão, variação de entalpia de cristalização e grau de cristalinidade da blenda, ou seja, as características físico-químicas da blenda. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo DSC-60. O gás de purga utilizado foi o nitrogênio com uma vazão de 50ml/min. A velocidade utilizada foi de 10°C/min. Utilizou-se rampas de aquecimento e resfriamento. Desta forma, a temperatura inicial do ensaio foi 30°C até 200°C (1ª corrida), de 200°C até 30°C(resfriamento) e de 30°C até 200°C(2ª corrida). Foram feitas duas corridas para apagar a história térmica da amostra. Utilizou-se o cadinho aberto durante a análise. A quantidade de amostra utilizada variou de 4,4 a 8,2mg. Não foi possível determinar a Tg, uma vez que o equipamento de DSC utilizado não possui o contanier de nitrogênio líquido acoplado para utilização de temperaturas negativas. Para cálculo do percentual de cristalinidade, utilizou a Equação 4. Onde o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) é dado pela razão da entalpia de fusão( $\Delta H_f$ ) da amostra pela

entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H_f^0$ ). A entalpia de fusão do PP 100% cristalino é de 165J/g segundo MARK (1998).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (4)$$

A termogravimetria (TG) foi realizada no Departamento de Química do CEFET, no equipamento Shimadzu, DTG-60H, a fim de verificar estabilidade térmica da blenda. O gás de purga utilizado foi o nitrogênio, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min, a vazão utilizada foi de 50ml/min. A temperatura inicial foi de 20°C e a temperatura final foi de 800°C para o PP e de 600°C para as demais blendas.

#### **4.3.4 Caracterização por Difratômetro de Raios X**

A cristalinidade das amostras foi analisada no Difratômetro de Raios-X do DEMAT no (CEFET/MG). Os ângulos de varredura utilizados foram de 5° a 80°. A radiação utilizada foi CuK $\alpha$  e o comprimento de onda utilizado foi 1,5405. A velocidade utilizada foi de 2°/min. A voltagem utilizada foi de 40KV. A corrente foi de 30mA. O corpo de prova utilizado foi o corpo de prova obtido através do processo de extrusão seguido da injeção.

O grau de cristalinidade foi calculado utilizando o programa Origin 6.1. Selecionou-se o intervalo de 2 $\theta$  entre 10° e 30° para a análise, uma vez que neste intervalo é apresentado os picos característicos do PP e das demais blendas.

Subtraiu-se uma porção *background* do gráfico de forma a aproximar uma base reta para os cálculos subsequentes. Calculou-se automaticamente pelo programa, a área total: sendo esta a área da fase cristalina e a área do halo amorfo. Pois, uma vez que não existem na prática polímeros 100% cristalinos, os difratogramas obtidos apresentam os picos correspondentes à área cristalina e um grande halo, correspondente à área amorfa, conforme mostrado na Figura 22. Depois criou uma linha base manualmente, para cálculo da área do halo amorfo. A área do halo amorfo foi calculada automaticamente pelo programa.

Para cálculo do índice de cristalinidade de cada amostra foi utilizada a Equação 5:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (5)$$

Onde:

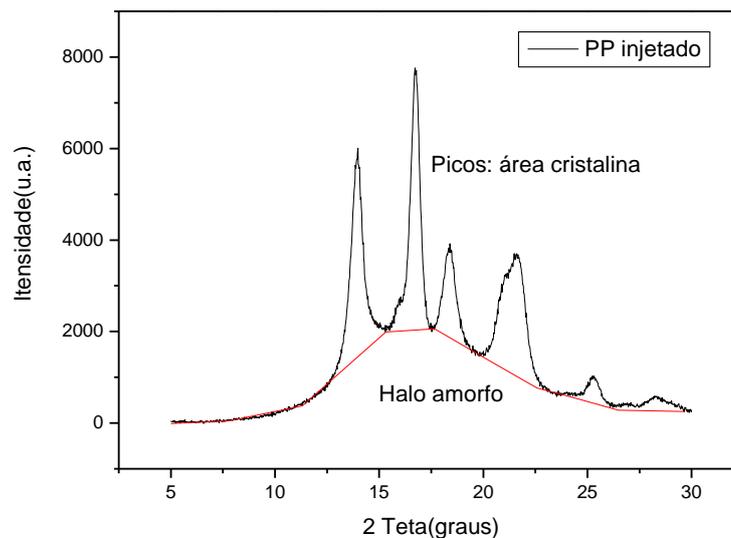
$X_c$ : percentual de material cristalino na blenda (%)

$A_c$ : área cristalina na blenda (mm<sup>2</sup>)

$A_a$ : área amorfa na blenda (mm<sup>2</sup>)

Desta forma, como o programa calculou a área total e área amorfa, para efetuar os cálculos, subtraiu-se a área total da área amorfa para obter a área cristalina.

Figura 22: Difratograma do PP injetado região amorfa e cristalina



#### **4.3.5 Caracterização por Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier**

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada no Departamento de Química do CEFET. Utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo IRP restige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. A análise foi feita para verificar possíveis interações entre os dois polímeros. As amostras foram retiradas diretamente dos corpos de provas extrudados seguidas da injeção.

## 5. RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades mecânicas

#### 5.1.1 Resistência ao Impacto Izod

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos do teste de resistência ao impacto Izod, para corpos de provas extrudados seguidos da injeção, das blendas sem o agente compatibilizante.

Tabela 5: Resistência ao impacto Izod das blendas sem agente compatibilizante

<b>Blenda (PP/PEUAPM) % em peso</b>	<b>Energia (J)</b>	<b>Impacto Izod (J/m<sup>2</sup>)</b>
100/0	0,08±0,01	2,34±0,16
95/5	0,08±0,04	2,15±0,07
90/10	0,08±0,03	2,13±0,11
85/15	0,09±0,01	2,39±0,24

Os resultados demonstraram que a adição do PEUAPM ao PP não apresentou um aumento significativo na resistência ao impacto comparada ao PP puro que foi de 2,34J/m<sup>2</sup>.

Para a blenda PP (95%)/PEUAPM(5%) o valor encontrado da resistência ao impacto foi de 2,15J/m<sup>2</sup>, inferior ao valor do PP puro (2,34J/m<sup>2</sup>). Os 5% de PEUAPM adicionado, não atuou como reforço. Sendo que o valor da resistência ao impacto foi inferior devido à imiscibilidade destes materiais. Não se observa uma diferença significativa para energia absorvida entre o PP puro (0,08J) e a blenda PP (95%)/PEUAPM(5%).

Para a blenda PP (90%)/PEUAPM(10%), o valor da resistência ao impacto obtido também foi inferior ao PP puro, obtendo-se também o mesmo valor para a energia. Comprova-se mais uma vez a imiscibilidade dos materiais e a não atuação do PEUAPM como reforço, mesmo aumentando sua concentração de 5% para 10%.

Para a blenda PP (85%)/PEUAPM(15%), o valor da resistência ao impacto foi de 2,39J/m<sup>2</sup>. Também não foi observado um aumento significativo desta blenda em relação ao PP puro.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos do teste de resistência ao impacto Izod das blendas com adição do agente compatibilizante, extrudados seguidos da injeção.

Tabela 6: Resistência ao impacto Izod das blendas com agente compatibilizante

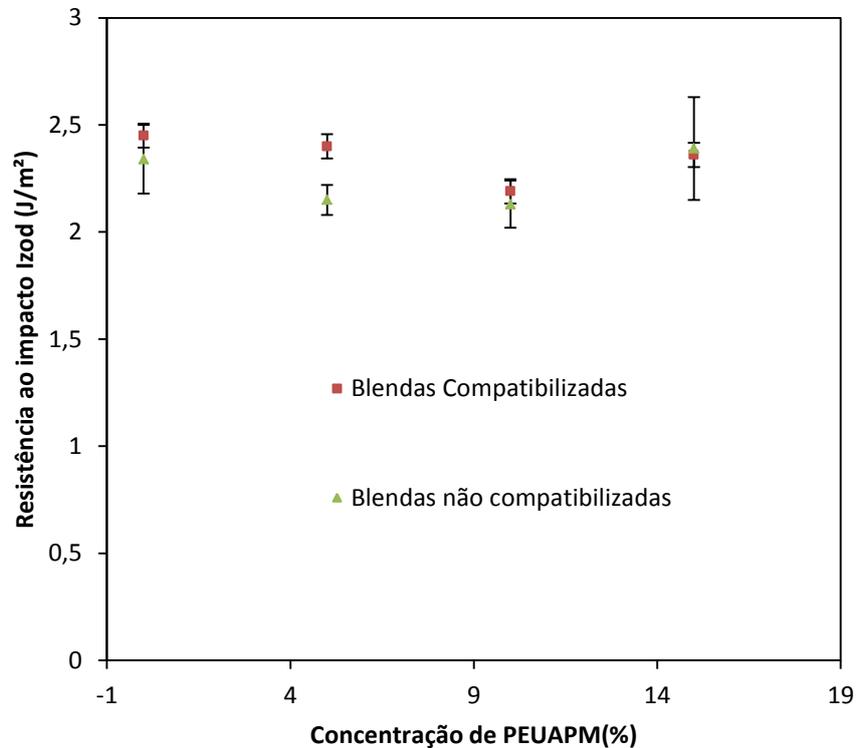
<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>Energia (J)</b>	<b>Impacto Izod (J/m<sup>2</sup>)</b>
95/0/5	0,09±0,01	2,45±0,35
95/5/5	0,09±0,02	2,40±0,27
90/10/5	0,08±0,01	2,19±0,32
85/15/5	0,09±0,08	2,36±0,24

A adição do agente compatibilizante nas porcentagens das blendas propostas também não demonstrou um aumento significativo na resistência ao impacto comparado ao PP puro.

Wang (1995) estudou blendas PP/PEUAPM e PP/PEUAPM/EPDM que apresentaram uma alta resistência ao impacto. Para melhores resultados da resistência ao impacto destas blendas, a literatura cita que utilizou um processo especial de extrusão, em uma extrusora de quatro roscas, pois, a dispersão do PEUAPM, é bastante difícil, necessitando deste processamento especial.

A Figura 23 mostra a resistência ao impacto em função da concentração de PEUAPM. Não se observa um aumento significativo entre as blendas compatibilizadas e as blendas não compatibilizadas. Conclui-se que a mistura do PEUAPM até a concentração de 15% não observa aumento na resistência ao impacto.

Figura 23: Resistência ao impacto das blendas extrudadas compatibilizadas e não compatibilizadas



A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam os resultados obtidos do teste de resistência ao impacto Izod para os corpos de prova processados somente pela injeção sem e com adição de agente compatibilizante, respectivamente. Deste modo, as matérias-primas, PP, PEUAPM e EPDM, foram pesadas de acordo com cada formulação proposta, misturadas manualmente, dentro de um saco plástico e depois colocadas no funil de alimentação da injetora. As mesmas foram processadas e foram obtidos os corpos de provas para o ensaio de impacto.

Observa-se um aumento na resistência ao impacto das blendas 10% e 15% de PEUAPM comparadas ao PP puro. O maior aumento ocorreu com a adição de 15%, obtendo um valor na resistência ao impacto de 3,19J/m<sup>2</sup>, comprovando que o PEUAPM atuou como um reforço. Na blenda com 5% de PEUAPM não observa um aumento significativo.

Tabela 7: Resistência ao impacto Izod das blendas sem agente compatibilizante

<b>Blenda (PP/PEUAPM) % em peso</b>	<b>Energia (J)</b>	<b>Impacto Izod (J/m<sup>2</sup>)</b>
100/0	0,10±0,01	2,54±0,30
95/5	0,10±0,01	2,65±0,18
90/10	0,11±0,01	3,03±0,39
85/15	0,12±0,01	3,19±0,26

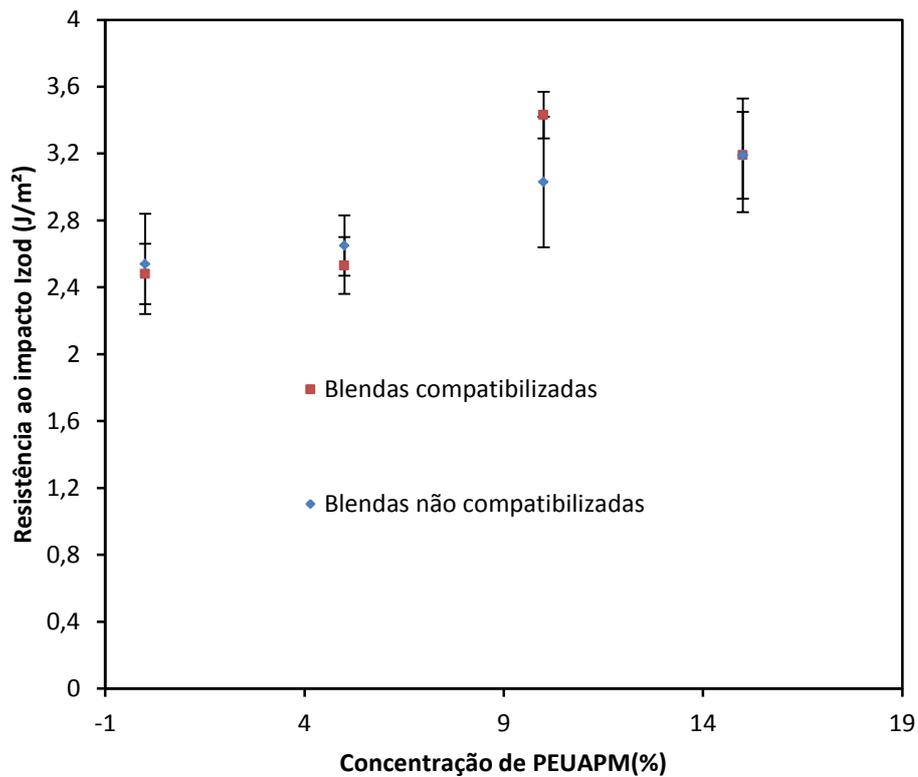
Tabela 8: Resistência ao impacto Izod das blendas com agente compatibilizante

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>Energia (J)</b>	<b>Impacto Izod (J/m<sup>2</sup>)</b>
95/0/5	0,09±0,01	2,48±0,18
95/5/5	0,09±0,02	2,53±0,17
90/10/5	0,13±0,01	3,43±0,14
85/15/5	0,12±0,08	3,19±0,34

Observa-se que com a adição de 5% de EPDM à blenda (Tabela 8), não houve aumento significativo da resistência ao impacto com relação ao PP puro e a blenda de (95/5/5). Nas concentrações de 10% e 15% de PEUAPM observa-se aumento na resistência ao impacto das blendas em relação ao PP puro.

Na Figura 24 temos a comparação dos resultados de resistência ao impacto das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas, processadas somente via injeção. Observa-se que a melhor mistura foi da blenda compatibilizada com 10% de PEUAPM, indicando que para esta blenda, o PEUAPM atuou como reforço e o EPDM como agente compatibilizante.

Figura 24: Resistência ao impacto das blendas injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas



No processo de injeção, o resfriamento ocorre mais rapidamente que no processo de extrusão. Desta forma, as cadeias poliméricas presentes nas blendas injetadas não tiveram tempo suficiente de organizarem, portanto, uma pequena fração da amostra cristalizou, e a maior parte se tornou amorfa. O polímero sendo mais amorfo, ele terá maior tenacidade e conseqüentemente, absorverá maior energia, apresentando maior resistência ao impacto.

A Tabela 9 apresenta os valores da resistência ao impacto Izod das diversas blendas processadas de acordo com o primeiro procedimento, extrusão seguido de injeção, e o segundo procedimento, somente via injeção.

Tabela 9: Resistência ao impacto Izod das diversas blendas

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>Resistência ao impacto Izod (J/m<sup>2</sup>) – processo: extrusão/injeção</b>	<b>Resistência ao impacto Izod (J/m<sup>2</sup>) – processo: injeção</b>
100/0/0	2,34±0,16	2,54±0,30
95/0/5	2,45±0,35	2,48±0,18
95/5/0	2,15±0,07	2,65±0,18
90/10/0	2,13±0,11	3,03±0,39
85/15/0	2,39±0,24	3,19±0,26
95/5/5	2,40±0,27	2,53±0,17
90/10/5	2,19±0,32	3,43±0,14
85/15/5	2,36±0,24	3,19±0,34

O PP puro extrudado seguido da injeção (2,34J/m<sup>2</sup>) e o PP puro somente injetado (2,54J/m<sup>2</sup>) não demonstraram um aumento significativo na resistência ao impacto.

As blendas PP(95%)/EPDM(5%) extrudadas e as blendas PP(95%)/EPDM(5%) somente injetadas não apresentaram diferenças significativas nos valores de resistência ao impacto, de 2,45J/m<sup>2</sup> e 2,48J/m<sup>2</sup>, respectivamente.

Nas blendas PP(95%)/PEUAPM(5%) extrudadas e nas blendas PP(95%)/PEUAPM(5%) somente injetadas, os valores da resistência ao impacto foram de 2,15J/m<sup>2</sup> e 2,65J/m<sup>2</sup>, respectivamente. Para as blendas PP(90%)/PEUAPM(10%) extrudadas e as blendas PP(90%)/PEUAPM(10%) injetadas, a resistência ao impacto foram de 2,13J/m<sup>2</sup> e 3,03J/m<sup>2</sup>. Observa-se um aumento na resistência ao impacto das blendas somente injetadas em relação às blendas extrudadas seguidas da injeção.

Observa-se um aumento de 33% da blenda PP(85%)/PEUAPM(15%) somente injetadas em relação à blenda PP(85%)/PEUAPM(15%) extrudada seguida da injeção.

Nas blendas PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%) extrudadas e nas blendas PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%) injetadas, a resistência ao impacto foram de 2,19J/m<sup>2</sup> e 3,43J/m<sup>2</sup> respectivamente. Observa-se um aumento de 57% da blenda somente injetada em relação à blenda extrudada.

Para as blendas PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) extrudadas e as blendas PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) injetadas, um aumento de 35% foi observado.

A melhor mistura foi da blenda injetada compatibilizada com 10% de PEUAPM. A adição de 5% de PEUAPM nas blendas somente injetadas e nas blendas extrudadas seguidas da injeção não alterou a resistência ao impacto. A partir de 10% de concentração em peso de PEUAPM ao PP, as blendas injetadas mostraram uma melhor resistência ao impacto em relação às blendas extrudadas.

### 5.1.2 Resistência à tração

A Tabela 10 e a Tabela 11 apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração para as amostras extrudadas seguidas da injeção sem e com a adição de compatibilizantes. Foram realizados para cada blenda nove repetições nos ensaios de tração retirando-se a média aritmética e o desvio padrão.

Para a blenda PP(95%)/PEUAPM(5%), a tensão máxima observada é de 33,3MPa e para o PP puro foi de 32,8Mpa, evidenciando que a adição de 5% de PEUAPM a esta blenda não aumentou o valor da tensão, ou seja, o PEUAPM não atuou como reforço.

Tabela 10: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas não compatibilizadas

Blenda (PP/PEUAPM) % em peso	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
100/0	32,8±0,7	20±1,5	738,0±76,4
95/5	33,3±0,1	18,7±1,2	794,2±12,6
90/10	31,8±0,2	18,2±1,2	742,8±26,9
85/15	30,8±0,2	21,9±1,5	721,1±17,2

Tabela 11: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas compatibilizadas

Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
95/0/5	27,8±0,70	21,0±1,5	693,3±27,4
95/5/5	26,6±0,80	16,7±1,2	721,7±22,2
90/10/5	24,2±0,21	14,4±1,2	682,7±28,2
85/15/5	22,5±0,19	13,0±1,6	675,6±11,6

Para a blenda PP(90%)/PEUAPM (10%) o valor da tensão máxima obtido foi de 31,8MPa, valor inferior ao valor encontrado para o PP puro. Mais uma vez, a adição de 10% de PEUAPM ao PP não atuou como reforço. O alongamento na ruptura apresentado para esta blenda foi de 18,2% e o módulo de elasticidade foi de 742,8MPa.

Observa-se que a adição de PEUAPM ao PP não provocou um aumento na resistência à tração das blendas, indicando a imiscibilidade do PP e do PEUAPM.

Para a blenda PP(95%)/EPDM(5%) observa-se que o valor da tensão máxima(27,8MPa) foi inferior ao valor obtido para o PP puro (32,8MPa) não indicando diferença significativa no alongamento à ruptura e módulo de elasticidade.

A blenda PP(95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), apresentou uma tensão máxima de 26,6MPa, alongamento na ruptura de 16,7% e módulo de elasticidade de 721,7MPa.

Os resultados de tensão máxima e alongamento à ruptura não apresentaram diferenças significativas, inferiores ao PP puro, indicando a imiscibilidade dos materiais. Para as blendas compatibilizadas, houve um decréscimo no módulo de elasticidade, indicando que o EPDM não atuou como agente compatibilizante, não havendo uma alta adesão entre as fases, a ponto de aumentar o valor do seu módulo de elasticidade. Há um pequeno aumento no módulo de elasticidade, se comparado ao PP puro, das blendas não compatibilizadas onde foram adicionados 5% e 10% de PEUAPM. Para a blenda binária onde se adiciona 15% de UHMWPE, o valor do módulo de elasticidade decresce e apresenta o mesmo valor para a blenda ternária onde se adiciona 5% de PEUAPM. O aumento do módulo de elasticidade para a blenda binária já era esperado, pois a intenção era do PEUAPM atuar como um reforço, aumentando sua resistência mecânica.

A tensão máxima e o módulo diminuem ainda mais quando adiciona 5% do agente compatibilizante EPDM, indicando que o EPDM produziu um efeito mais acentuado como borracha do que como agente compatibilizante.

Conforme verificado por Abreu (2006), a adição de um elastômero a um polímero, com o objetivo de tenacificar o material, causa uma redução do seu módulo de elasticidade e da sua tensão máxima. Para este projeto específico, o efeito esperado do EPDM, não era causar esta redução, uma vez que o objetivo era

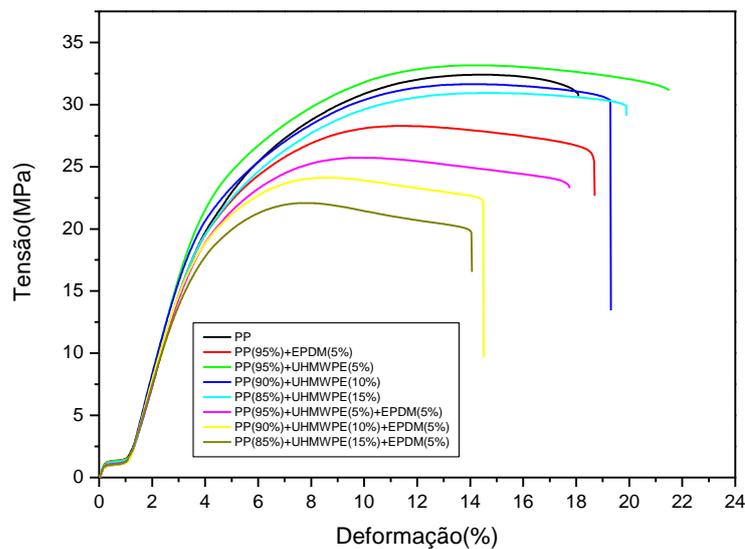
que ele atuasse como agente compatibilizante, aumentando a adesão entre as fases, possibilitando assim, uma maior tensão e módulo de elasticidade.

Melo *et al* (2000) estudaram blendas de PP/HIPS compatibilizadas com SEBS. Também foi observado que no ensaio de tração das suas blendas, houve uma redução do módulo, da tensão e do alongamento para certas composições de blendas.

A diminuição do alongamento na ruptura das blendas com relação ao PP puro é um comportamento característico de blendas, observado na literatura. O baixo alongamento é causado pela presença das partículas de PEUAPM que atuam como defeitos ou pontos de descontinuidades do PP, diminuindo o alongamento.

A Figura 25 mostra os gráficos obtidos no ensaio de tração das amostras realizadas para cada tipo de blenda e para o PP puro.

Figura 25: Resistência à tração das blendas extrudadas e injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas



Chiu (2010) estudou nanocompósitos de blendas de PP/PEAD. Nos seus ensaios mecânicos observa-se uma diminuição da resistência ao alongamento à ruptura e também da tensão máxima. Para os componentes individuais da blenda, a tensão máxima e o alongamento à ruptura para o PP foram de 34,5MPa e 12,6%, respectivamente. Para o PEAD a tensão máxima e o alongamento à ruptura foram de 24,1MPa e 810,8%, respectivamente. Já a tensão máxima e o alongamento à

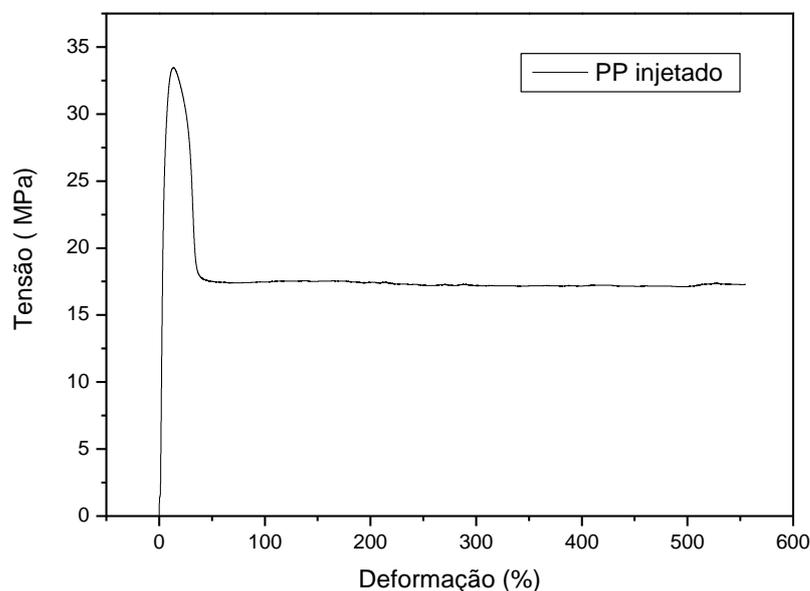
ruptura para a blenda foram de 29,3MPa e 6,2%, indicando que o baixo alongamento é característico de algumas blendas. Chiu (2010) atribuiu o baixo alongamento das blendas pelo fato do PP e do PEAD serem imiscíveis. O mesmo acontece para as blendas PP/PEUAPM, deste trabalho, visto que esta também é imiscível.

Lucas *et al*(2011) também evidenciaram baixo alongamento de blendas de PEAD/PEUAPM. O PEAD apresentou alongamento à ruptura de aproximadamente 42%. À medida que se adicionou PEUAPM ao PEAD, o valor de alongamento à ruptura diminuiu ainda mais. A adição de 10% de PEUAPM fez com que o alongamento à ruptura diminuísse para aproximadamente 37,5%. A adição de 20% de PEUAPM mostrou que o alongamento à ruptura foi de aproximadamente 33%. E por fim, a adição de 30% de PEUAPM ao PEAD, apresentou um valor de alongamento à ruptura de aproximadamente 24%. Verifica-se que mesmo sendo o mesmo tipo de material, ou seja, ambos os materiais das blendas sendo um tipo de polietileno, porém, polietilenos diferentes, também podem ser imiscíveis, pelos dados apresentados para a resistência ao alongamento à ruptura.

Wang (1995) estudou blendas de PP/PEUAPM utilizando extrusora com rosca dupla e com quatro roscas, sendo este último, um tipo especial de processamento. Destacou que o tipo de processamento afetou bastante as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto Izod. Apresentou valores de tensão de 20 a 22MPa para blendas processadas em extrusoras de dupla rosca e de 24 a 25MPa para extrusoras de quatro roscas com variações para concentração de PEUAPM de 5, 10, 15, 20 e 30%.

A Figura 26 apresenta o gráfico de tração obtido para o PP somente injetado. Os valores encontrados para o PP puro no ensaio de tração foram bem diferentes dos valores encontrados para o PP puro extrudado seguido da injeção. O alongamento à ruptura foi de 556,3%, a tensão máxima de 33,5MPa e o módulo de elasticidade de 327,9MPa.

Figura 26: Resistência à tração do PP injetado



Esta diferença de comportamento, entre o PP extrudado seguido pela injeção e o PP somente injetado, é devido ao processo de cristalização das cadeias poliméricas terem sido diferentes, pois no processo de extrusão, o resfriamento do extrudado ocorre de forma lenta. Desta forma, as cadeias poliméricas possuem tempo suficiente de se organizarem e formarem a estrutura cristalina. Assim, o PP extrudado e injetado se tornou mais cristalino, mais rígido e conseqüentemente mais frágil, se deformando menos. No PP somente injetado, como o resfriamento acontece de forma mais rápida, as cadeias poliméricas não tiveram tempo suficiente de se cristalizarem, se tornando mais amorfas. Sendo mais amorfo, será mais tenaz, mais dúctil e se deformará mais.

A Tabela 12 e a Tabela 13 apresentam os resultados do ensaio de tração das blendas somente injetadas, não compatibilizadas e compatibilizadas. Observa-se que todas as amostras apresentaram tensão máxima inferiores ao PP puro, uma redução no alongamento e um aumento no módulo de elasticidade.

Tabela 12: Resistência à tração das blendas injetadas não compatibilizadas

<b>Blenda (PP/PEUAPM) % em peso</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
100/0	33,9±0,88	470,7±84	444,4±50,2
95/5	31,6±0,21	21,0±3,47	728,6±11,4
90/10	30,9±0,19	15,4±0,52	723,5±21,3
85/15	30,0±0,54	18,5±2,41	650,7±36,7

Tabela 13: Resistência à tração das blendas injetadas compatibilizadas

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
95/0/5	28,6±0,25	18,3±3,02	698,0±38,8
95/5/5	27,5±0,84	13,4±1,06	695,0±47,5
90/10/5	27,6±0,83	13,1±2,65	682,9±28,0
85/15/5	24,8±0,75	12,5±2,13	642,9±23,2

Os resultados apresentados indicam que à medida que se aumenta a concentração de PEUAPM os valores de tensão, alongamento e módulo de elasticidade diminuem, indicando a imiscibilidade do PEUAPM com o PP.

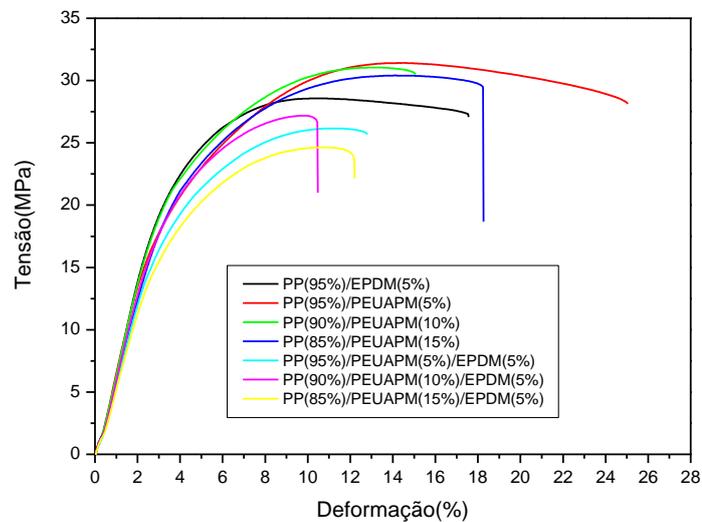
A blenda PP(95%)/EPDM(5%), apresentou uma tensão máxima de 28,6MPa, um alongamento na ruptura de 18,3% e um módulo de elasticidade de 698MPa. O PP extrudado e injetado apresentou uma tensão máxima de 32,8MPa, um alongamento na ruptura de 20% e um módulo de elasticidade de 738,0MPa. Todos os valores encontrados para a blenda citada foram inferiores aos valores de PP puro. Comprovando mais uma vez, que a concentração de 5% de EPDM não é suficiente para tenacificar o PP.

Para as blendas compatibilizadas, os valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade também decrescem. Para a blenda PP(95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), o valor da tensão máxima foi de 27,5MPa, o valor do alongamento à ruptura foi de 13,4% e o valor para o módulo de elasticidade foi de 695MPa. Houve decréscimo de todos os valores encontrados para esta blenda, com relação ao PP puro e também à blenda binária de mesma formulação.

Indicando mais uma vez que o EPDM atuou mais como borracha que como agente compatibilizante.

A Figura 27 apresenta os gráficos obtidos no ensaio de tração para as amostras somente injetadas. O ensaio foi realizado em cinco corpos de provas de cada tipo de blenda.

Figura 27: Resistência à tração das blendas injetadas compatibilizadas e não compatibilizadas



Observando os valores encontrados para as amostras somente injetadas e para as amostras extrudadas seguida da injeção, percebe-se que não há uma diferença significativa entre os valores obtidos, seja de tensão, alongamento ou módulo. Os resultados obtidos para as amostras injetadas e para as amostras extrudadas e injetadas praticamente não se alteram. Isto quer dizer que o modo em que foram processadas as blendas, ou seja, se passaram por dois, ou por apenas um ciclo térmico, não influenciou nos resultados de tração das diversas amostras.

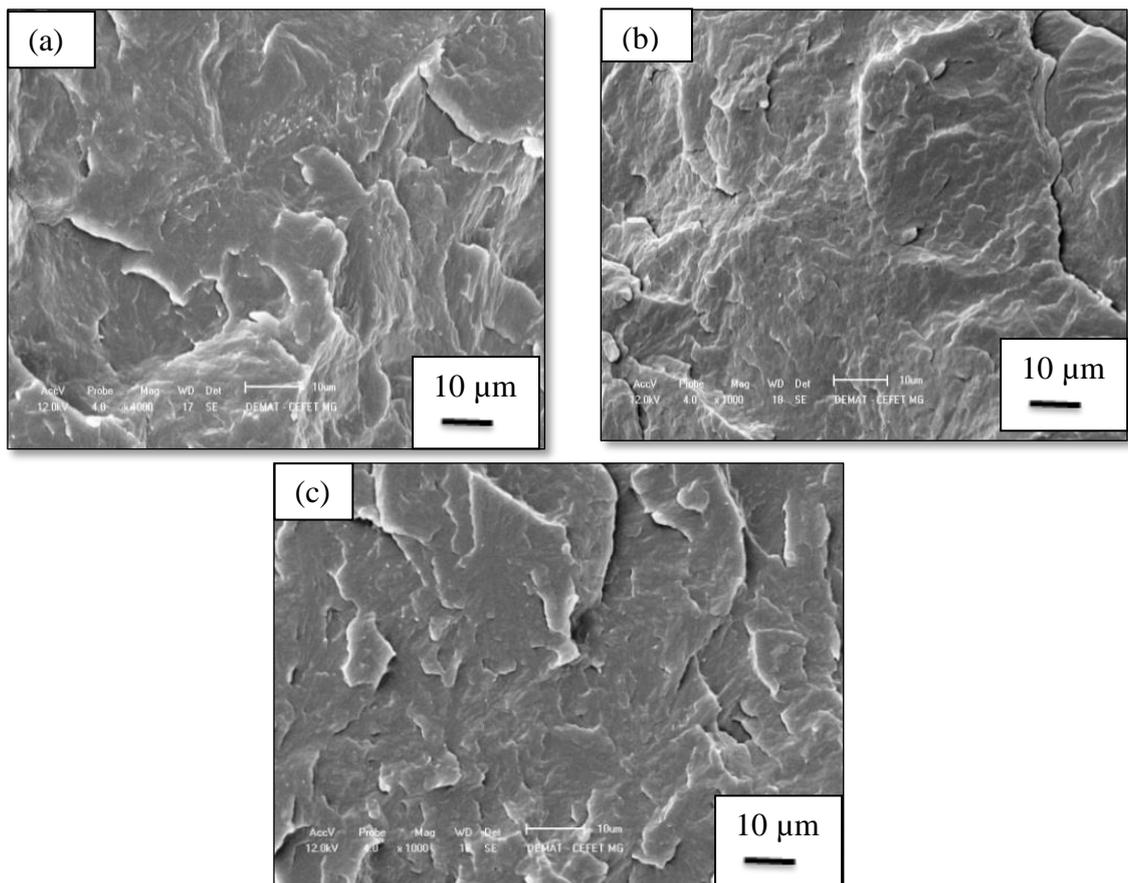
## 5.2 Análiseda Microestrutura

A análise microestrutural foi realizada nas amostras extrudadas e nas amostras extrudadas seguidas da injeção. Desta forma, foi retirado da extrusora tarugos de blendas, não granulados, para posterior fratura criogênica e análise

microestrutural via microscópio eletrônico de varredura (MEV). Amostras extrudadas e injetadas também foram avaliadas. Após a extrusão das blendas, os grânulos foram processados via moldagem por injeção para obtenção de corpos de provas para a realização de testes de impacto e tração. Os corpos de provas obtidos para a realização do teste de impacto foram fraturados criogenicamente para análise via MEV.

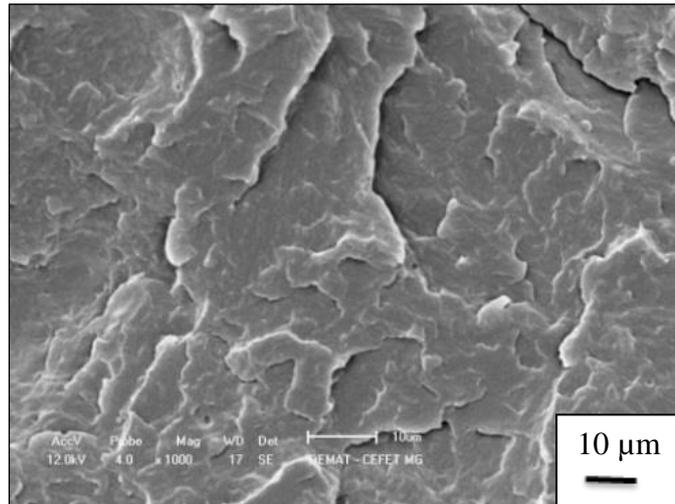
A Figura 28 apresenta as imagens de MEV da superfície de fratura criogênica das blendas PP/PEUAPM sem agente compatibilizante após extrusão. Não observa diferenças significativas entre elas.

Figura 28: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%), (c)PP(85%)/PEUAPM(15%) extrudadas. Aumento: 1000X.



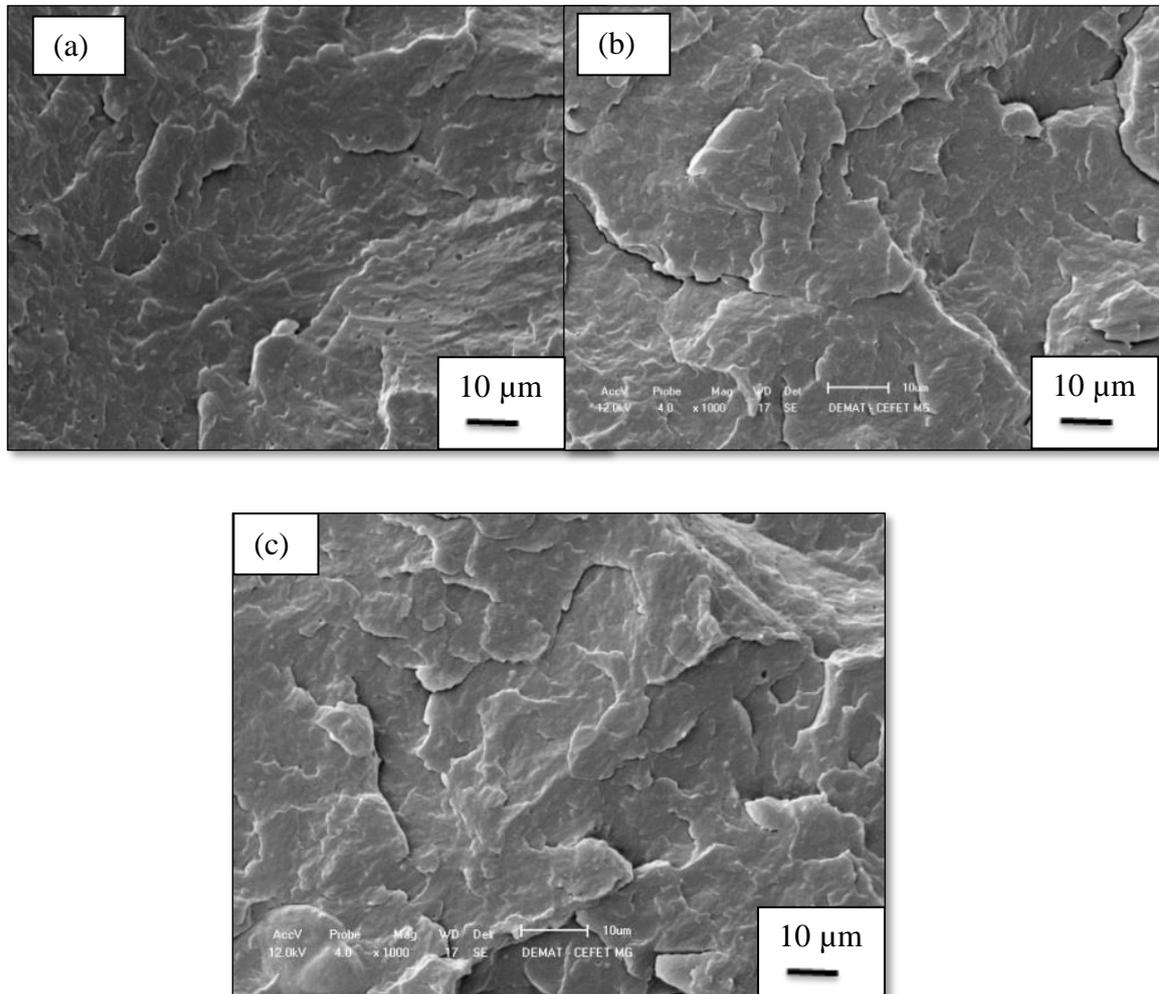
A Figura 29 representa imagens de MEV da blenda PP(95%)/EPDM(5%). Ela não se difere das demais microestruturas, ou seja, não nota diferenças significativas entre ela.

Figura 29: Imagens de MEV das blendas PP (95%)/EPDM(5%) extrudadas. Aumento: 1000X.



A Figura 30 apresenta imagens de MEV das blendas PP/PEUAPM compatibilizadas. A presença de duas fases comprova a imiscibilidade dos dois polímeros e a pobre adesão entre as fases. Pelo fato do PEUAPM se apresentar em menor proporção em todos os sistemas, a fase rica em PEUAPM, assume o formato esférico, forma de melhor estabilidade, em função da menor tensão superficial, se mantendo dispersa na matriz, fase rica em PP, polímero em excesso para todas as composições. Roa (2012) também observou a presença de partículas esféricas em blendas de poli (3-hidroxibutirado) (PHB) e PP.

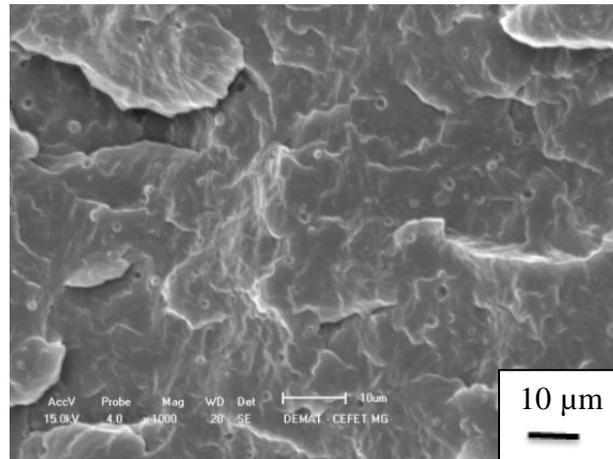
Figura 30: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%), (c) PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) extrudadas. Aumento:1000X.



Não foram observadas mudanças significativas nas microestruturas das blendas. Para a blenda PP(95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), (Figura 30(a)) observa-se, partículas esféricas rompidas no plano evidenciando uma fraca adesão entre as fases. Imagens de MEV semelhantes a esta, são mostrada em blendas de PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS, de acordo com Melo *et al* (2000). Nas demais blendas compatibilizadas também são observadas partículas esféricas rompidas, porém, em menor concentração. Como manteve a concentração de EPDM e aumentou-se a concentração de PEUAPM, deve ser necessário um maior teor de EPDM para uma melhor compatibilização.

A Figura 31 representa uma imagem de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PP (95%)/EPDM(5%) após extrusão seguida de injeção. Comparando-a com a Figura 26, vemos uma melhor dispersão das partículas de EPDM, porém, também é observado partículas rompidas no plano, evidenciando a fraca adesão do PP com o EPDM.

Figura 31: Imagens de MEV das blendas PP (95%)/EPDM(5%) extrudadas e injetadas. Aumento:1000X.



A Figura 32 apresenta imagem de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PP/PEUAPM após extrusão e injeção. São observados discretos pontos brancos inseridos na matriz de PP, indicando serem partículas de PEUAPM.

A Figura 33 apresenta imagem de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda compatibilizada PP/PEUAPM após extrusão e injeção. Observa-se que à medida que aumenta a concentração de PEUAPM, a presença de pontos brancos se torna mais nítida, podendo ser partículas de PEUAPM, indicando a presença de duas fases.

Figura 32: Imagens de MEV das blendas: (a) PP (95%)/PEUAPM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%), (c) PP(85%)/PEUAPM(15%) extrudadas e injetadas. Aumento: 1000X.

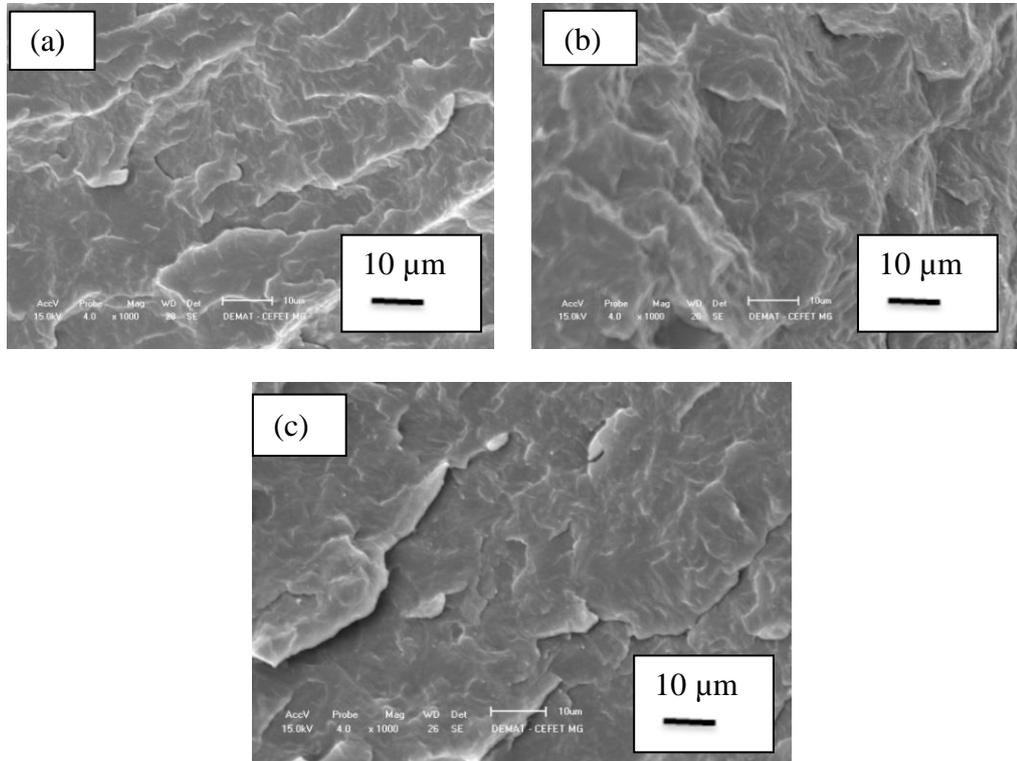
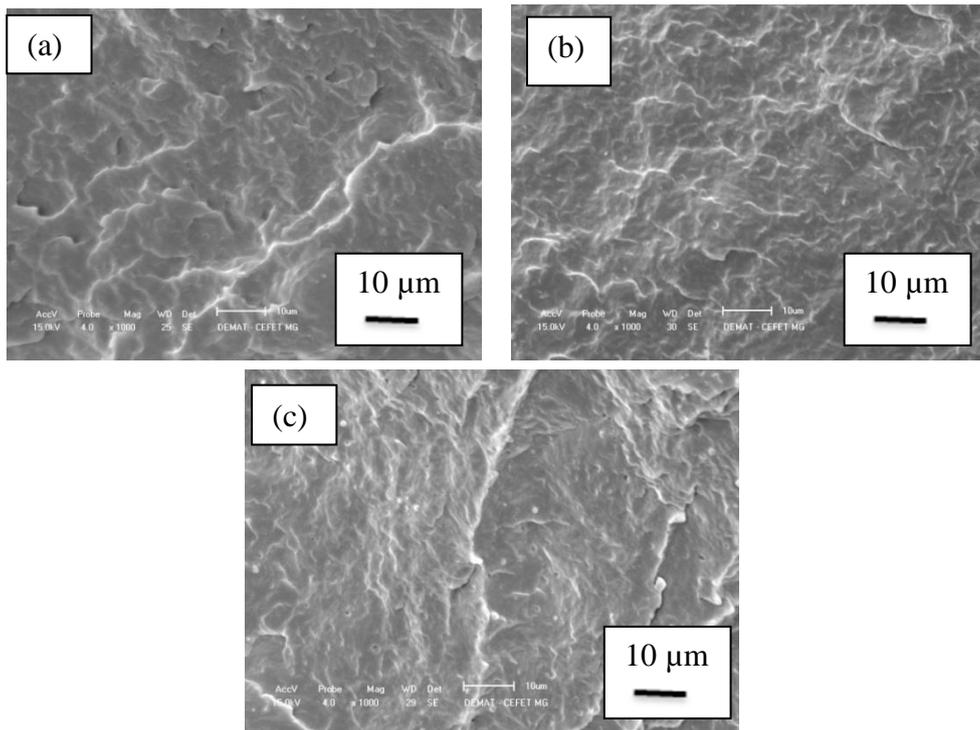


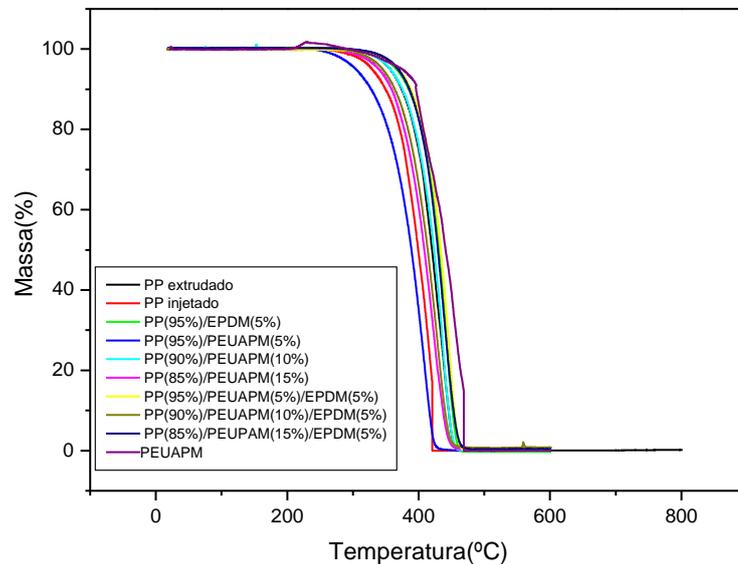
Figura 33: Imagens de MEV das blendas: (a) PP(95%)/PEUAPM(5%)/EPDM(5%), (b) PP(90%)/PEUAPM(10%)/EPDM(5%), (c) PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%) extrudadas e injetadas. Aumento: 1000X.



### 5.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada a fim de identificar a temperatura de degradação de cada amostra. Esta técnica avalia a estabilidade térmica do material, de forma que a partir do momento que a amostra começa a perder massa, algum evento (físico ou químico) está ocorrendo. No caso deste projeto específico, a perda de massa ocorre em apenas uma etapa, correspondendo à degradação do material. A Figura 34 mostra as curvas de termogravimetria das diversas amostras.

Figura 34: Curvas termogravimétricas das diferentes amostras



A degradação das amostras ocorre em uma só fase para todas as amostras, conforme apresentada através das curvas. A Tabela 14 mostra a temperatura inicial de degradação de cada blenda. A temperatura de início de degradação de cada amostra foi determinada pela temperatura *onset* de cada curva. A partir do momento que é observado uma queda da massa da amostra inicial, a temperatura correspondente a esta queda, é a temperatura inicial de degradação da amostra.

Tabela 14: Temperatura inicial e final de degradação de cada blenda e perda de massa

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>Temperatura de início de Degradação(°C)</b>	<b>Temperatura de final de Degradação(°C)</b>	<b>Perda de massa(%)</b>
100/0/0– E	397,41	451,34	100,234
100/0/0– I	373,44	430,54	99,761
95/5/0	361,08	421,42	99,375
90/10/0	399,40	450,00	100,099
85/15/0	378,28	442,68	99,868
95/0/5	409,30	455,24	100,306
95/5/5	411,90	459,21	99,869
90/10/5	385,57	444,86	99,254
85/15/5	402,96	456,58	99,806
0/100/0	388,84	415,54	80,657

Observa-se que o PP injetado é menos estável que o PP extrudado e que o EPDM é termicamente mais estável que o PP, visto que a temperatura de início de degradação da blenda onde adicionou 5% de EPDM foi 409,30°C. Observou um aumento de 12°C em relação ao PP puro. A estabilidade térmica do EPDM é maior que a estabilidade térmica do PP, que é comprovada também por Thompson (2010), onde foi realizado a análise termogravimétrica no EPDM puro, evidenciando uma maior estabilidade do mesmo em relação ao PP puro. Desta forma, podemos concluir que a estabilidade térmica maior do EPDM deslocou a temperatura de degradação do PP, observando o aumento da temperatura conforme já descrito e pode ser observado com mais detalhes na Figura 35.

A adição de PEUAPM ao PP não evidenciou uma maior estabilidade térmica das blendas com relação ao PP, pois a temperatura de início de degradação para as blendas binárias foram inferiores ao PP puro e também pelo fato do PEUAPM ser menos estável termicamente que o PP. Verifica-se que a adição de 10% de PEUAPM ao PP provocou um aumento na temperatura de degradação desta blenda, em relação às demais blendas binárias. Isto fica melhor evinciado através da Figura 36, onde é mostrado curvas termogravimétricas apenas para blendas binárias.

Figura 35: Curvas termogravimétricas para o PP e para o PP(95%)/EPDM(5%)

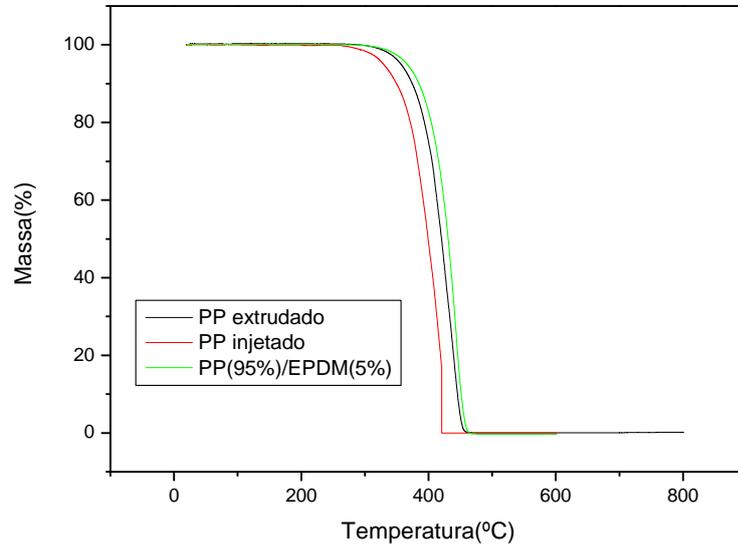
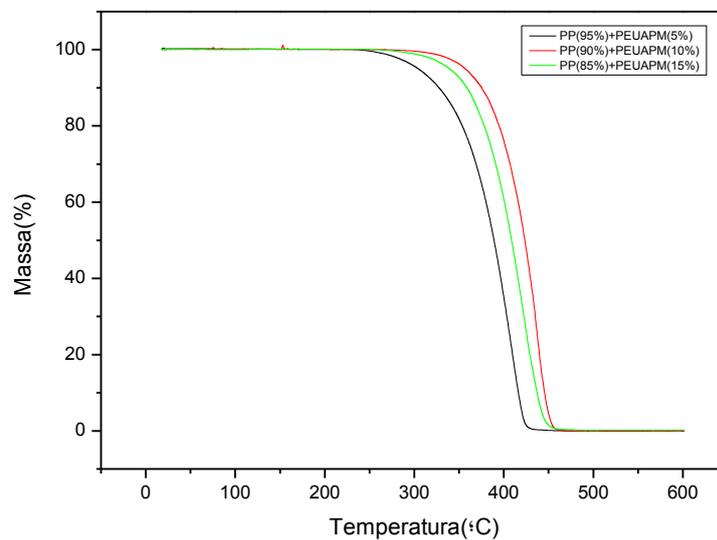


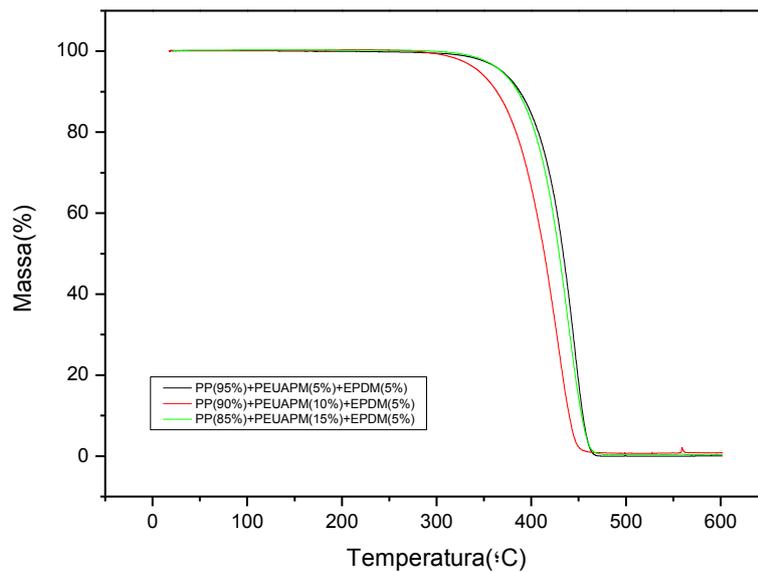
Figura 36: Curvas termogravimétricas para blendas binárias



Para as blendas ternárias observa-se um aumento da temperatura de degradação das mesmas em relação às blendas binárias. Como já descrito anteriormente, o EPDM é mais estável termicamente que o PP, contribuindo para que ocorresse este aumento. Para a blenda ternária PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%), a temperatura de degradação foi maior que o

PP puro, evidenciando um aumento de 5°C. De acordo com a tabela 14, à medida que aumenta a concentração de PEUAPM, aumenta também a estabilidade térmica das blendas. A Figura 37 mostra as curvas termogravimétricas apenas para as blendas ternárias.

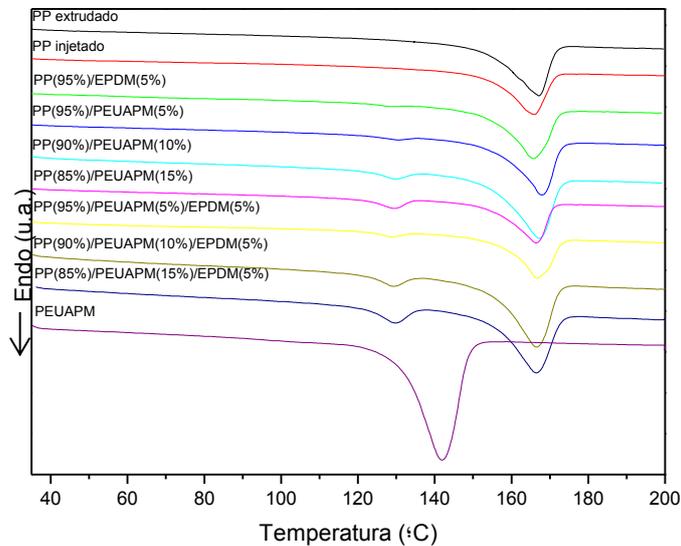
Figura 37: Curvas termogravimétricas para blendas binárias



#### 5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O teste de DSC foi realizado em duas corridas de aquecimento para apagar a história térmica das amostras. A Figura 38 mostra as curvas de DSC geradas no primeiro aquecimento.

Figura 38: Curvas de DSC do primeiro aquecimento



As curvas das blendas mostram claramente dois picos de fusão, comprovando mais uma vez a presença de duas fases na blenda polimérica. Os picos de fusão do PP e do PEUAPM não apresentaram variações significativas nas temperaturas de fusão dos dois componentes e nem mesmo houve deslocamento de picos. Em todas as blendas investigadas por DSC, a temperatura de fusão do PP permaneceu em torno de 167°C e a temperatura do PEUAPM permaneceu entre 129 e 130°C nas blendas. Já para o PEUAPM puro, a temperatura de fusão foi de 133°C. Nota maiores diferenças de valores na variação de entalpia de fusão das amostras. Esta diferença pode ser pelo processo de cristalização e também porque há uma variação de percentual de PEUAPM. A maior diferença de entalpia de fusão é obtida pelo componente PEUAPM. Nele, a variação de entalpia é de 36,4J/g para a blenda PP(95%)/PEUAPM(5%) e de 64,3J/g para a blenda PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%). Entre o PP injetado e o PP extrudado, nota-se também uma diferença significativa entre a variação de entalpia de fusão entre eles. A variação de entalpia de fusão para o PP injetado foi de 61,70J/g e a variação de entalpia para o PP extrudado foi de 98,18J/g obtendo uma diferença de 36,48J/g. Esta diferença entre eles se deve à diferença de processamento e conseqüentemente à diferença de cristalização. Para as demais blendas a variação de entalpia de fusão do PP ficou entre 58,9 e 80,3J/g.

A Tabela 15 mostra a temperatura de fusão de cada amostra e a entalpia de fusão para o primeiro aquecimento.

Tabela 15: Temperatura de fusão de cada componente e delta H de fusão do 1º aquecimento. I: injetado. E: extrudado.

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPD M) % em peso</b>	<b><math>T_m(^{\circ}\text{C})</math> do PP</b>	<b><math>\Delta H_f(\text{J/g})</math> do PP</b>	<b><math>T_m(^{\circ}\text{C})</math> do PEUAPM</b>	<b><math>\Delta H_f(\text{J/g})</math> do PEUAPM</b>
<b>100/0/0-I</b>	165,93	61,7	-----	-----
<b>100/0/0-E</b>	167,16	98,2	-----	-----
<b>95/5/0</b>	167,93	73,5	130,60	36,4
<b>90/10/0</b>	167,29	68,8	129,66	40,0
<b>85/15/0</b>	166,50	80,4	129,53	59,9
<b>95/0/5</b>	165,74	69,8	-----	-----
<b>95/5/5</b>	166,73	58,9	128,99	71,6
<b>90/10/5</b>	166,52	80,3	129,38	63,1
<b>85/15/5</b>	166,52	75,2	129,79	64,3
<b>0/100/0</b>	-----	-----	141,84	163,27

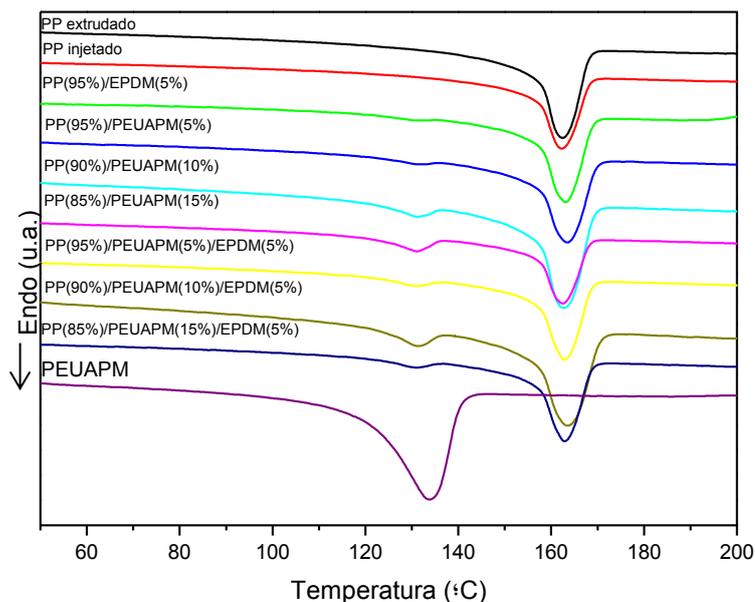
A Tabela 16 mostra a temperatura de fusão, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão e variação de entalpia de cristalização para cada componente da blenda no 2º aquecimento. Não observa variação da temperatura de fusão para PP. As temperaturas de fusão do PP injetado, PP extrudado e das blendas ficaram em torno de 162 a 163°C. A temperatura de fusão do PEUAPM também não variou. A temperatura de fusão do PEUAPM ficou em torno de 131,0°C para todas as blendas e de 133°C para o PEUAPM puro.

Tabela 16: Temperatura de fusão, delta H de fusão, Temperatura de cristalização, delta H de cristalização do 2º aquecimento. I: injetado. E: extrudado.

Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso	$T_m(^{\circ}\text{C})$ do PP	$\Delta H_f$ (J/g) do PP	$T_m(^{\circ}\text{C})$ do PEUAPM	$\Delta H_f$ (J/g) do PEUAPM	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c$ (J/g)
100/0/0-I	162,21	81,2	-----	-----	116,80	85,80
100/0/0-E	162,46	111,3	-----	-----	117,62	135,72
95/5/0	163,40	87,6	131,43	37,6	117,05	105,15
90/10/0	162,77	87,9	131,17	52,0	116,88	103,81
85/15/0	162,53	94,6	131,06	89,2	116,42	111,49
95/0/5	163,13	81,8	-----	-----	116,79	98,71
95/5/5	162,89	84,7	130,93	75,6	116,21	100,10
90/10/5	163,47	92,1	131,33	57,3	115,74	110,42
85/15/5	163,16	88,4	131,31	84,8	116,15	102,53
0/100/0	-----	-----	133,75	133,3	112,46	135,65

A Figura 39 mostra as curvas de DSC para os componentes puros e para cada uma das blendas no segundo aquecimento. Nota-se que não houve deslocamento de picos de fusão, indicando, como no 1º aquecimento, a existência de duas fases na blenda.

Figura 39: Curvas de DSC do segundo aquecimento

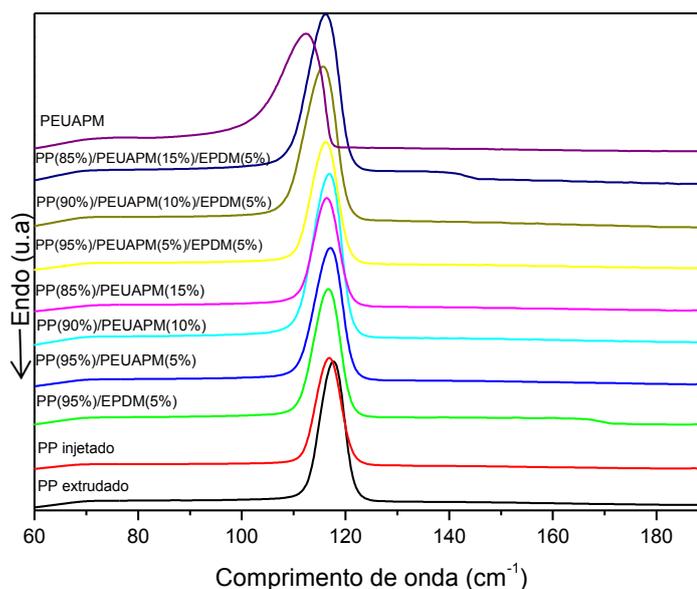


Como no 1º aquecimento, houve uma variação de entalpia de fusão, entre o PP injetado e o PP extrudado no 2º aquecimento. O PP injetado apresentou uma entalpia de fusão de 81,15J/g e o PP extrudado foi de 111,3J/g, tendo uma diferença de 30,15J/g. A variação de entalpia de fusão do PP para as demais blendas foi de 81,8 a 92,1J/g. Houve uma diferença de 37,6J/g para a blenda PP(95%)/PEUAPM(5%) e 89,2J/g para a blenda PP(85%)/PEUAPM(15%). Esta diferença, conforme já citado, se deve a variação de concentração de PEUAPM nas blendas.

Nota-se que não houve alteração da simetria dos picos para nenhuma amostra, indicando a presença de apenas uma família de cristais.

A Figura 40 apresenta as curvas de resfriamento das diversas blendas. Os valores da temperatura de cristalização são mostrados na Tabela 15. Nota-se que não houve variação nas temperaturas de cristalização das blendas e nem do PP injetado e PP extrudado. A variação de entalpia de cristalização do PP injetado e do PP extrudado apresentou uma diferença significativa. O PP injetado apresentou uma variação de entalpia de cristalização de 85,80J/g, e o PP extrudado uma de 135,72J/g, sendo explicada pela diferença de processamento das amostras.

Figura 40: Curvas de DSC do resfriamento



A Tabela 17 apresenta os valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para as amostras e blendas. O grau de cristalinidade foi obtido conforme Equação 5.

Tabela 17: Índice de cristalinidade

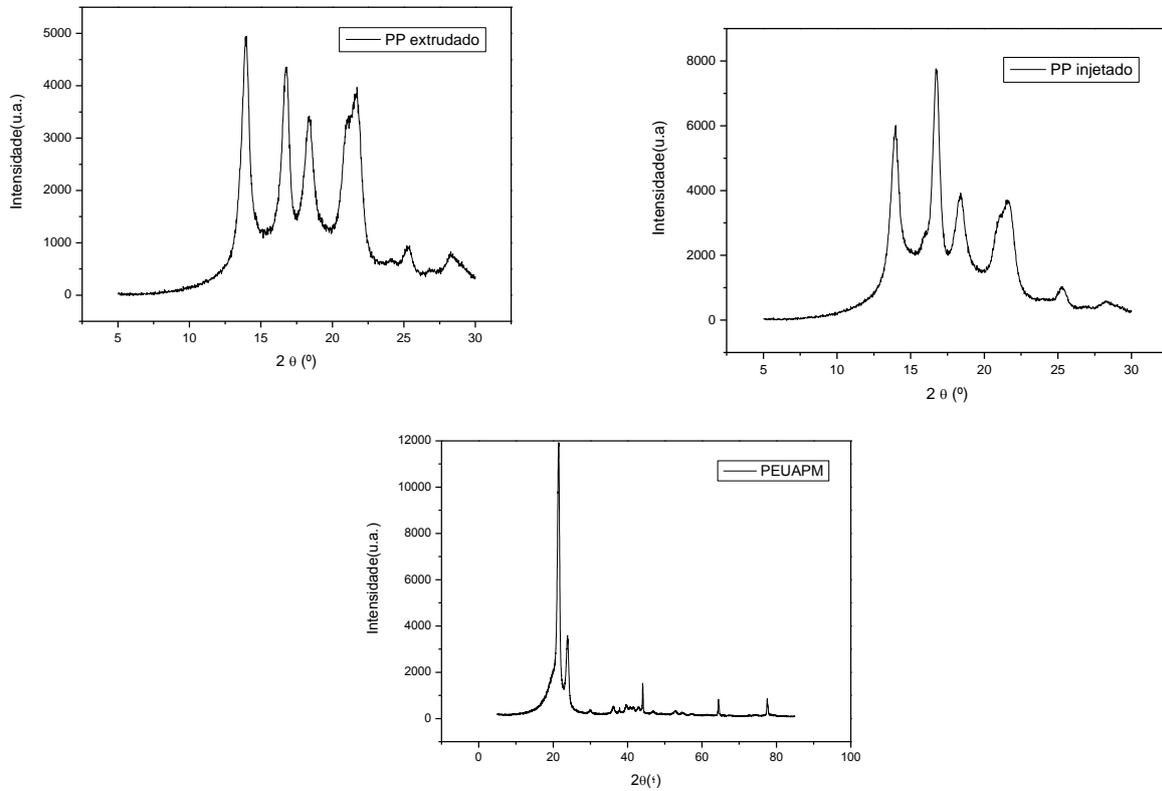
<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>100/0/0-I</b>	49
<b>100/0/0-E</b>	67
<b>95/5/0</b>	53
<b>90/10/0</b>	53
<b>85/15/0</b>	57
<b>95/0/5</b>	49
<b>95/5/5</b>	51
<b>90/10/5</b>	55
<b>85/15/5</b>	53

Observa-se que o PP extrudado apresenta um maior índice de cristalinidade que o PP injetado. O EPDM diminuiu a cristalinidade das blendas compatibilizadas e as blendas não compatibilizadas obtiveram índices de cristalinidade próximos ao do PP injetado.

### **5.5 Difração de Raios X**

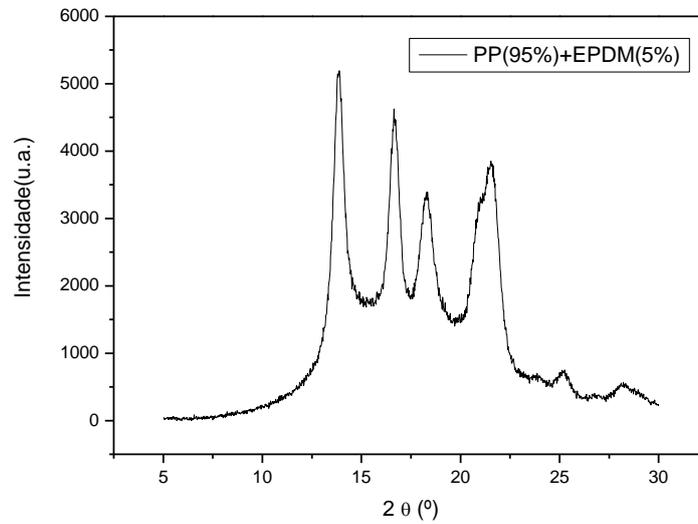
A Figura 41 mostra os difratogramas do PP extrudado, do PP injetado, do PEUAPM. A intensidade dos picos do PP extrudado e do PP injetado diferem entre os dois processos, sendo que para o PP injetado, o segundo pico apresenta maior intensidade que o primeiro pico. Já no PP extrudado esta situação se inverte, sendo que o primeiro pico apresenta mais intensidade que o segundo. Esta diferença de intensidade se deve ao processamento diferente de ambas as amostras. No processo de injeção, o resfriamento da amostra ocorre de forma mais rápida que no processo de extrusão. Desta forma, com resfriamento mais rápido, as cadeias do PP não têm tempo suficiente para se organizarem e conseqüentemente, se tornam mais amorfas que cristalinas. Assim, verifica-se que a cristalização ocorreu de forma diferenciada.

Figura 41: Difratoograma do PP extrudado, PP injetado e PEUAPM



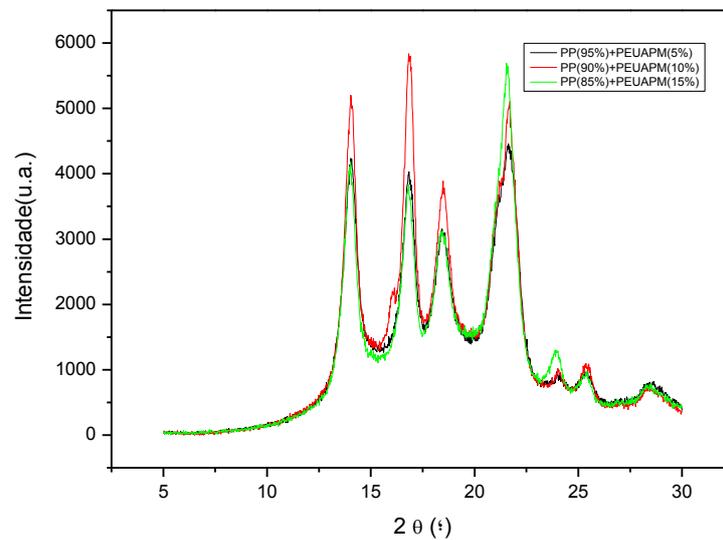
A Figura 42 apresenta o difratograma da blenda que foi adicionado 5% de EPDM ao PP. Esta é a blenda onde foi apresentado um menor índice de cristalinidade em relação ao PP extrudado. A presença de EPDM contribuiu para o abaixamento do teor de cristalinidade da amostra. As intensidades dos picos também são diferentes, evidenciando a atuação do EPDM amorfo nas amostras, como citado também por Thompson (2010). Mas se assemelham muito ao PP extrudado, pois a adição de EPDM é muito baixa.

Figura 42: Difratoograma da blenda PP (95%)/EPDM(5%)



A Figura 43 mostra o difratograma das blendas não compatibilizadas, onde também se observa picos de diferentes intensidades. Para a blenda não compatibilizada, a adição de 10% de UHMWPE, verifica-se que o primeiro e segundo picos aparecem bem mais intensos que nas demais blendas não compatibilizadas.

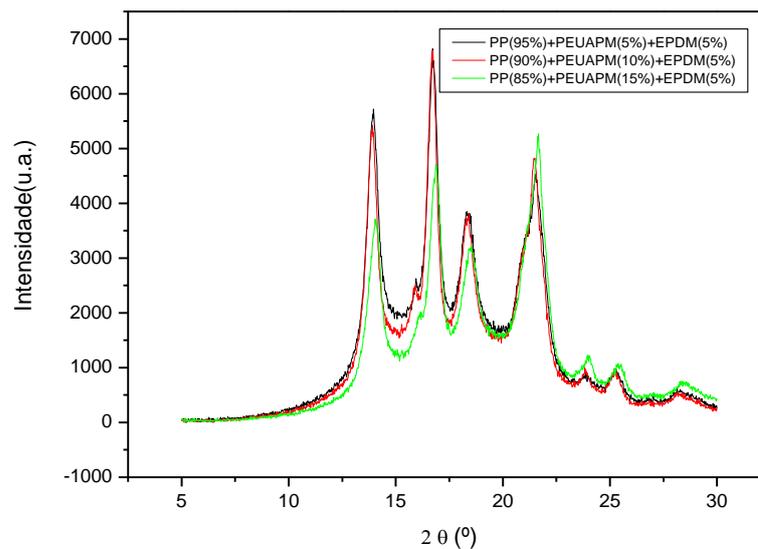
Figura 43: (a) Difratoograma das amostras não compatibilizadas



Os difratogramas das blendas compatibilizadas são mostrados na Figura 44. Observa-se também a diferença de intensidade dos picos. Porém, nestas, o pico mais intenso prevalece o segundo pico, como observado para o PP injetado. O que também é observado é que o plano de difração (posição  $2\theta$ ), não variam, indicando que não há mudança na rede cristalina, conforme Blazek (2012). Ele trabalhou com blendas de poli(3-hidroxibutirato) e poli(etileno glicol), onde os planos também não variavam.

Os planos apresentados pelos difratogramas apresentam os principais picos característicos do PP. Para as blendas também são vistos planos característicos do PP, já que ele se encontra em maior quantidade para todas as blendas. Os planos característicos, são: (110) aproximadamente em  $2\theta = 14^\circ$ , (040) aproximadamente em  $2\theta = 16,7^\circ$ , (130) aproximadamente em  $2\theta = 18,3^\circ$  e (131) aproximadamente em  $2\theta = 21^\circ$ . Estes planos são também descritos por Thompson (2010), onde ele estudou blendas de PP isotático com EPDM e argila. Estes evidenciam também a estrutura dos cristais presentes no PP, que são cristais monoclinicos, conforme Chiu (2010).

Figura 44: Difratograma das amostras compatibilizadas



Os índices de cristalinidade obtidos são apresentados na Tabela 18:

Tabela 18: Índice de cristalinidade das blendas. Nota: I: PP injetado. E: PP extrudado

<b>Blenda (PP/PEUAPM/EPDM) % em peso</b>	<b>X<sub>c</sub>(%)</b>
100/0/0 - E	45
100/0/0 - I	39
95/5/0	39
90/10/0	43
85/15/0	41
95/0/5	36
95/5/5	38
90/10/5	42
85/15/5	39

Observa-se que o PP injetado apresenta-se mais amorfo que o PP extrudado. Isto já era previsto, uma vez que o processo de resfriamento ocorre diferentemente para ambos os processos. Pela intensidade dos picos, principalmente do primeiro e segundo pico, também comprova que o índice de cristalinidade de ambas as amostras seriam diferentes.

A adição de 5% de EPDM ao PP diminui ainda mais a cristalinidade do material. O que também já era de se esperar, pois o EPDM apresenta-se quase que 100% amorfo. Verificam-se para as demais blendas valores inferiores de cristalinidade com relação ao PP extrudado. A adição de PEUAPM e do EPDM ao PP não aumentou a cristalinidade do material. Pode-se dizer que para ambas as blendas, tanto binárias, quanto ternárias, houve um decréscimo na cristalinidade das blendas.

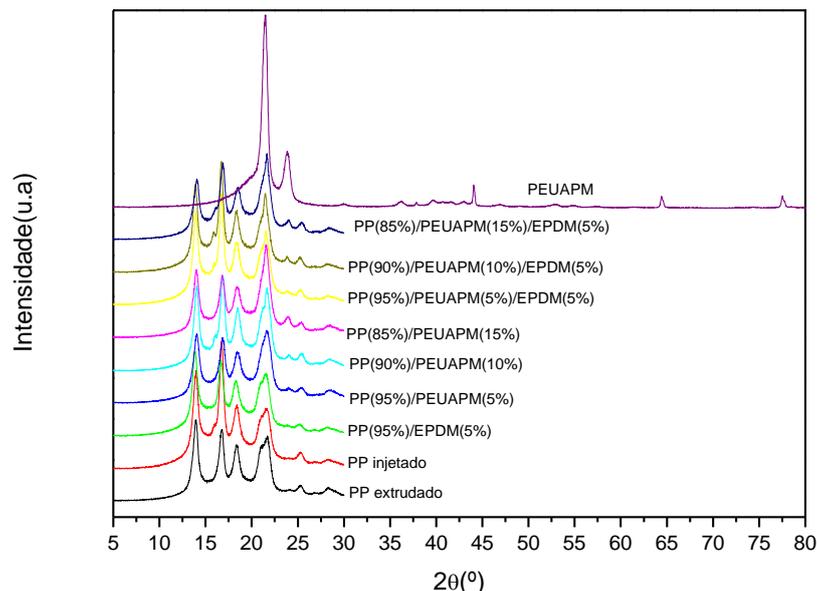
Esta diminuição da cristalinidade das blendas seria um bom indicativo de tenacificação do material. Pois, quanto mais amorfo é o material, mais tenaz ele será e conseqüentemente, terá alta capacidade de absorção de energia, podendo ter altos valores de resistência ao impacto.

Nota-se claramente uma diferença de valores de grau de cristalinidade obtidos pelo método DSC e pelo método de Difração de Raios X. Esta diferença já foi comprovada na literatura. Nunes (2008) comentou que a diferença de valores obtidos entre os dois métodos utilizados se deve ao fato de que os valores de entalpia calculados por DSC são medidos em temperaturas diferentes e não são feitas correções para a variação do calor específico com a temperatura. O método pelo DSC define o grau de cristalinidade próximo à temperatura de fusão, diferente de outros métodos como o método de Difração de Raios X. No método DSC a linha de base para a integração separando as exotermas e as endotermas são arbitrariamente traçadas e pode não refletir os calores específicos de materiais parcialmente cristalinos. A faixa de temperatura entre o fim da cristalização e o início da fusão não é considerada. Devido a estes fatores, o grau de cristalinidade obtido pela DSC, diferencia-se de outros métodos.

Porém, entre ambos os métodos observa-se que o PP injetado apresenta-se com menor índice de cristalinidade que o PP extrudado. Para as demais blendas, não há uma diferença significativa entre os percentuais de cristalinidade.

A Figura 45 mostra dos difratogramas de todas as blendas e também dos materiais puros: PP extrudado, PP injetado e PEUAPM. Observa-se que todas as blendas apresentam difratogramas semelhantes ao PP.

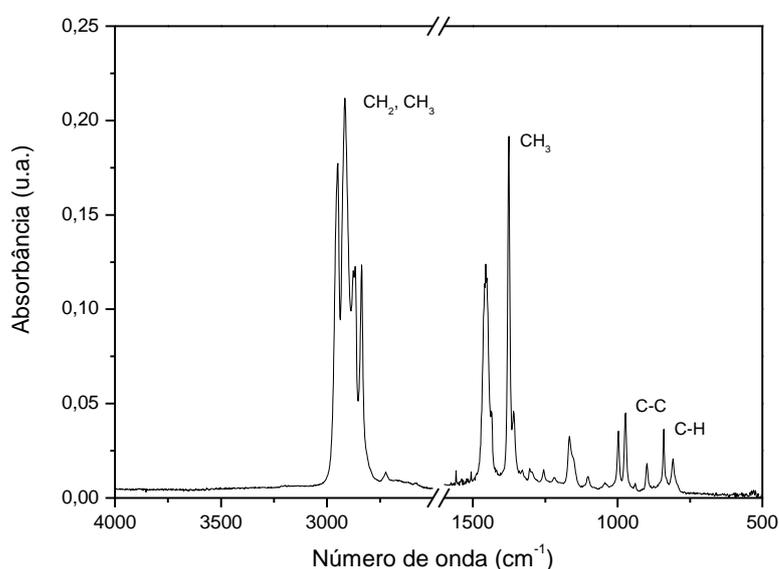
Figura 45: Difratograma das amostras compatibilizadas



## 5.6 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 46 apresenta os espectros na região do infravermelho do PP puro. O espectro observado está conforme o espectro observado por Carvalho et al (2007, p.98-103). Nele identifica-se suas bandas características, como, ligação C-H, estiramentos de grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> entre 2850 e 2980 cm<sup>-1</sup>, deformação angular de grupos CH<sub>3</sub> em 1354 e 1469 cm<sup>-1</sup>, estiramentos de ligações C-C em 1167 cm<sup>-1</sup> e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm<sup>-1</sup>.

Figura 46: Espectroscopia na região do infravermelho do PP



A Tabela 19 apresenta as atribuições típicas do PP na região do infravermelho.

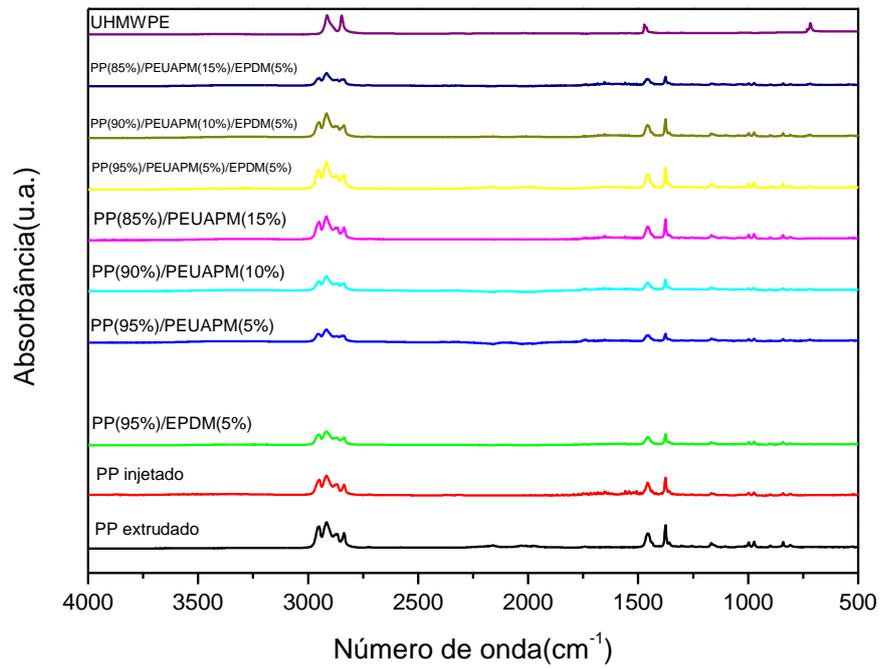
Tabela 19: Bandas típicas para o PP

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2850 e 2980	CH, CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1354 e 1469	CH <sub>3</sub>
1167	C-C
890	C-H

Para as demais blendas, como o PP é o material que está em maior proporção as bandas revelam ligações também típicas do PP.

A Figura 47 apresenta os espectros na região do infravermelho para as demais blendas e também para o PP e o PEUAPM. Observa-se que o espectro das demais blendas não se difere do PP puro.

Figura 47: Espectroscopia na região do infravermelho para as diversas amostras



## 6. CONCLUSÕES

Através dos valores obtidos dos ensaios de impacto Izod, conclui-se que no processamento das blendas apenas via injeção, os resultados obtidos foram superiores aos resultados obtidos das blendas processadas via extrusão seguida de injeção, indicando que o processo de injeção, para estas blendas, é o tipo de processamento mais indicado, para obter melhores resultados de resistência ao impacto. Conclui-se que a partir de 10% em peso de PEUAPM no PP, a resistência ao impacto das blendas foi aumentada e nota-se também a atuação do EPDM como agente compatibilizante.

Os resultados de resistência ao impacto Izod para as blendas extrudadas e seguidas de injeção mostraram que não houve diferença de resultados entre as blendas e o PP puro, indicando que a adição de PEUAPM e de EPDM ao PP não alteraram sua resistência neste tipo de processamento.

Os ensaios de tração realizados nas blendas extrudadas e injetadas, e nas blendas somente injetadas, evidenciaram que para este tipo de ensaio, o tipo de processamento não influenciou os resultados das blendas. Todas as propriedades obtidas: alongamento à ruptura, tensão máxima e módulo de elasticidade, não apresentaram diferenças significativas entre os dois tipos de processamento. Indicou também que não houve a atuação do EPDM como agente compatibilizante. A diferença notável de valores obtidos entre os dois tipos de processamento foi para o PP. O PP extrudado seguido da injeção apresentou uma baixa deformação e um alto módulo de elasticidade. O PP somente injetado já apresentou uma alta deformação e um baixo módulo de elasticidade.

Na caracterização térmica, através do TG, observou-se que a adição do PEUAPM à blenda não aumentou a estabilidade térmica da blenda, comparada ao PP puro. Quando avaliada a estabilidade térmica do PP com o EPDM, conclui-se que o EPDM é mais estável termicamente que o PP, pois, verifica-se que a adição de 5% de EPDM ao PP aumenta a estabilidade térmica da mistura. Desta forma, quando avalia a estabilidade térmica das blendas compatibilizadas, percebe-se que a blenda cuja formulação é PP(85%)/PEUAPM(15%)/EPDM(5%), apresenta uma temperatura inicial de degradação maior que o PP puro. Assim, apenas para esta formulação e para a blenda PP(95%)/EPDM(5%) que observa-se um aumento da estabilidade térmica em relação ao PP.

Na análise de DSC foi identificado a temperatura de fusão cristalina, a temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão e de cristalização e o grau de cristalinidade das blendas. Todas as temperaturas de fusão identificadas se assemelharam aos componentes puros, indicando a presença de duas fases. Não foi observado deslocamento de picos. A variação de entalpia variou-se de acordo com a concentração de PEUAPM presente na blenda. Os valores do índice de cristalinidade avaliados diferiram dos valores avaliados via DRX, mas ambos evidenciaram que a presença do EPDM tornou as blendas mais amorfas em relação ao PP puro.

A análise de DRX mostrou os planos característicos do PP e indicou que sua célula unitária é monoclinica. Para o índice de cristalinidade, os valores diferiram do teste de DSC, porém, obteve-se a mesma conclusão: a adição do EPDM ao PP e às blendas tornaram as amostras mais amorfas. O PP puro injetado também apresentou menor índice de cristalinidade em relação ao PP puro extrudado seguido da injeção.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. O. S. M.; FORTE, M. M. de C.; LIBERMAN, S. A. Propriedades Mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 1, p.71-78, 2006.

AKIBA, I.; AKIYAMA, S. Phase behavior of poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/ nylon 6-12 Blends. **Polymer Journal**, v. 26, nº 8, p.873-879, 1994.

ARAÚJO, E. M.; HAGE JÚNIOR, E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 3, p.205-211, 2003.

BLAZEK, Gustavo. **Estudo da blenda poli(3-hidroxi-butirato)/poli(etileno glicol)**. 2012. 78 f. Dissertação (mestrado) – Engenharia metalúrgica e de materiais da escolar Politécnica de São Paulo.

BERTIN, S.; ROBIN, J. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. **European Polymer Journal** v.38, p.2255-2264, 2002.

CALLISTER, William D. **Materials science and engineering**. An introduction. 7 ed. New York, 2007. 975p.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 277p.

CARVALHO, G. M.X. Obtenção de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 2, p. 98-103, 2007.

CHIU, F. C.; YEN, H.; LEE, Cheng-En. Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. **Polymer Testing**, v. 29, p.397-406, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de Santa. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº 1, p.1-13, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA, T. H. S. Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-natta a base de  $TiCl_3$  para polimerização de propileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1991.

Folha de dados da Borealis – Polipropileno (PP) PX2507.

Folha de dados da Braskem- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAMP) UTEC 3041. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=96&grd=true&Familia=15&nmFam=UTEC&Aplicacao=&Processo=&CurrentPage=0>. Acesso em: 02 abr. 2012.

GAI, J.; et al. Dissipative particle dynamics study on the phase morphologies of the ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene/poly(ethylene glycol) blends. **Polymer**, v.50, p.336-346, 2009.

GUIMARÃES, M. J. O. et al. Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº 2, p.135-140, 2003.

GUTIÉRREZ, C.; T. Emmanuel. Futuro en los plásticos. **Ciências**, nº 96, outubro-diciember, p.62-69, 2009.

HASHMI, S.A.R; et al. Sliding wear of PP/UHMWPE blends: effect of blend composition. **Wear**, v.247, p. 9-14, 2001.

ITO, E. N.; et al. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 2, p. 83-92, 2004.

LEE, M. et al. Encapsulation in poly(ethyleneterephthalate)/polyamide-6/ phenoxy ternary blends. **Polymer Journal**, v.34, nº 7, p.510-514, 2002.

LEMSTRA, P. J.; AERLE, N. A. J. M. van. Chain-Extended Polyethylene. **Polymer Journal**, v.19, nº 1, p.85-98, 1987.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v. 22, nº 5, p. 430-435, 2012.

LUCAS, A. Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends. **Wear** v.207, p. 576-583, 2011.

MARK, J. E. Polymer Data Handbook. Versão online. University of Cincinnati. 1998. 1102p. Disponível em: [http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/docs/20061/polymer\\_data\\_handbook.pdf](http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/docs/20061/polymer_data_handbook.pdf)>. Acesso em: 28 mar. 2012.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização do setor elétrico**. 2007. 66 f. Tese (Doutorado) – Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-graduação em engenharia – PIPE, setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MELO, T. J. A; et al. Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº 2, p.82-89, 2000.

NUNES, R. A. X. **Abrasão, desgaste e atrito sobre deslizamentos de recobrimentos preparados por aspersão térmica a partir de PET pós-consumo**. 2008. 198 f. Tese(doutorado) – Engenharia de Materiais, programa de pós-graduação da REDEMAT. Ouro Preto.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMAS. ISO179-1: plásticos - determinação da propriedade de impacto à Charpy. Genebra, 2000.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A; RODOLFO JÚNIOR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº 13, p. 174-181, 2006.

ROA, J. **Síntese, caracterização e aplicação de blendas e compósitos biodegradáveis contendo poli(3-hidroxitirato)**. 2012.140f. Tese (doutorado)-Departamento de Química do instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SOCIEDADE AMERICANA PARA TESTE DE MATERIAIS. **ASTM D638**: propriedades de tração dos plásticos. Estados Unidos, 2008.

SOUZA, A. M. C. de; DEMARQUETE, N. R. Comportamento viscoelástico linear e morfologia de blendas PP/HDPE. **Polímeros; Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº 4, p 201-212, 2001.

STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

STRATHMANN, J. L.; MANTINA, M. Local and chain dynamics in miscible polymer blends; a Monte Carlo simulation study. **arXiv; cond-mat/0511093v2 (cond-mat. Soft)** 7 nov, 2005.

THOMPSON, A. **Estudo morfológico de uma blenda de I-PP e EPDM com argila**.2010. 68 f. Dissertação (mestrado) – Engenharia e ciência dos materiais, programa de Pós-graduação da Universidade de Caxias do Sul.

TSUBAKIHARA, S. YASUNIWA, M. Melting and crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene with appearance of hexagonal phase II. Strain-induced crystallization of thermal-contracted sample. **Polymer Journal**, v. 28, nº 7, p.563-567, 1996.

WANG, X.; JIN, R.; LI, H. Mechanical, thermal, morphological and rheological properties of polypropylene/ultra high molecular weight polyethylene blends. **J. Mater. Sci. Technol**, v.11, 1995.