



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA BLENDA PP/PEAD
UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE MONOFILAMENTOS**

Letícia Sausen Hamester

00143162

Orientação: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientação: Tatiana Louise Ávila de Campos Rocha

Dezembro, 2010

“A mente que se abre a uma
nova ideia jamais voltará ao seu
tamanho original.”

- **Alber Einstein**

AGRADECIMENTOS

À minha família que me deu todo o suporte para que eu pudesse me dedicar aos estudos e pudesse chegar até esta etapa.

Aos colegas da Cordoaria São Leopoldo que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Ao querido “Cebola” que me ajudou tanto na confecção das amostras, tirando algumas dúvidas e discutindo coisas que poderíamos fazer no trabalho.

Ao Leandro Haach que me deu a oportunidade de poder trabalhar na CSL e que me apoiou e orientou durante todas as etapas do projeto de pesquisa.

Ao Rafael, do Lapol, que fez as análises térmicas para o meu trabalho.

Ao Vinícius “Cava” que me ajudou a determinar o MFI das amostras.

À minha grande amiga Camila que me ajudou com as amostras de IV e que compartilhou alguns momentos de pavor que nada no TCC desse certo.

À Professora Ruth, que sempre esteve disponível para trocar uma idéia a respeito do trabalho.

À Theyty, que aceitou ser minha co-orientadora e que esteve presente no início da minha graduação, me orientando na minha primeira Iniciação Científica, e agora no final da graduação, orientando meu TCC.

À Professora Madalena que sempre acreditou no meu potencial e que sempre foi mais que uma professora para mim... e, ao longo desse caminho, me orientou, me guiou e me ensinou... e é por isso que sempre a guardarei com carinho como uma amiga que sempre torceu por mim... E eu também estarei sempre torcendo pelo seu sucesso. Obrigada! Obrigada por ser uma fonte de inspiração, e espero que tu possas um dia olhar e ter orgulho de olhas e dizer que fui tua aluna.

SUMÁRIO

1. Introdução	7
2. Objetivos	7
3. Revisão Bibliográfica	8
3.1. Fibras Poliméricas.....	8
3.1.1. Histórico	9
3.1.2. Processamento de Fibras e propriedades.....	11
3.1.3. Unidades Têxteis	14
3.1.4. Fibras Poliolefínicas.....	15
3.2. Blendas	16
3.2.1. Blendas de polipropileno e polietileno	16
3.2.2. Cristalização	18
4. Procedimento Experimental	20
4.1. Materiais	20
4.2. Obtenção De Monofilamentos E Fibras	20
5. Resultados e Discussões.....	21
5.1. Caracterização dos materiais por infravermelho	21
5.2. Avaliação da fluidez das blendas PP/PEAD em função da composição	22
5.3. Avaliação do comportamento térmico das blendas PP/PEAD	23
5.4. Avaliação do Comportamento mecânico das blendas PP/PEAD	27
6. Conclusões	28
7. Sugestões para trabalhos futuros	29
8. Referências Bibliográficas	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do consumo mundial de têxteis em volume e em valores.....	9
Figura 2 - Distribuição dos principais tipos de fibras consumidas.	9
Figura 3 - Sequência de transformação do material a partir do fundido.	12
Figura 4 - Modelo de microestrutura fibrilar de Prevorsek.	12
Figura 5 - Representação esquemática do sistema de extrusão e estiramento de monofilamentos.	13
Figura 6 - Planta compacta para estiramento de fibras de Poliéster, Nylon ou Polipropileno.	14
Figura 7 - Representação do comportamento das propriedades de uma blenda, podendo haver adição, incompatibilidade ou sinergismo entre as duas fases.	16
Figura 8 - Variação do tamanho médio de partículas em função da composição da blenda..	18
Figura 9 - Representação esquemática da formação de lamelas e crescimento do cristalito formando um esferulito.	19
Figura 10 – Espectros de infravermelho das amostras de PP puro, PEAD Puro e das blends com composições 70/30, 60/40 e 50/50.	22
Figura 11 - Curva endotérmica de DSC das amostras de diferentes concentrações da blenda.	24
Figura 12 - Curvas endotérmica de DSC (2ª corrida) das blends PP/PEAD de diferentes composições.....	24
Figura 13 - Curvas exotérmicas de DSC das blends PP/PEAD de diferentes composições....	25
Figura 14 - Curva de DSC das amostras de composição 60/40 estirada nas temperaturas de 120, 130 e 140°C.	26

RESUMO

Blendas de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) são largamente aplicadas na indústria de transformação para produção de diversos artefatos em função da possibilidade de modificação do grau de cristalinidade e propriedades dos polímeros precursores. A aplicação de blendas PP/PEAD na produção de monofilamento e fibras sintéticas, no entanto, é bastante recente, embora o PP seja largamente aplicado na indústria têxtil, na produção de não-tecidos. Poucos estudos publicados se relacionam com o uso de blendas PP/PEAD para fabricação de fibras. No caso de fibras de PP, é possível se aprimorar propriedades através do uso de blendas de PP/PEAD e controle das condições de processamento, com obtenção de material com ótima interação entre as fases, alto grau de cristalinidade e de orientação. Neste trabalho blendas de PP/PEAD foram utilizadas na produção de monofilamentos, tendo composições em peso de PP/PEAD iguais a 50/50, 60/40 e 70/30, os quais foram submetidos a diferentes temperaturas de estiramento (120, 130 a 140°C). Os monofilamentos foram analisados por ensaios de tração para avaliação das propriedades mecânicas, e por calorimetria para avaliação das características térmicas e grau de cristalinidade das amostras. A microestrutura do material foi correlacionada com a sua morfologia e propriedade. Foi observada uma melhora de até 35% (9,4 gf/De) na tenacidade das fibras obtidas neste estudo com relação aos valores atualmente apresentados pelas fibras usualmente produzidas. A fibra que apresentou melhores propriedades foi aquela com composição PP/PEAD igual a 60/40 (% em peso) e temperatura de estiramento de 130°C.

1. INTRODUÇÃO

O mercado mundial de fibras está em constante expansão e cada vez mais as diferentes aplicações exigem materiais mais leves, resistentes e com menor custo. A aplicação de fibras poliolefínicas no ramo de cordoaria é altamente vantajosa, em função da baixa densidade dos polímeros poliolefínicos (polietileno e polipropileno) com possibilidade de produção de cordas e cabos navais que flutuem, reduzindo o custo de um sistema de amarração de embarcações, já que não há necessidade do uso de flutuadores. Em contrapartida, as fibras feitas com polipropileno ou polietileno não apresentam propriedades equivalentes a de fibras mais nobres como as de náilon e poliéster, o que restringe a aplicação das mesmas. Na busca por fibras mais resistentes utilizando estes materiais, surgiram no mercado fibras produzidas a partir de blendas de polipropileno e polietileno. As fibras produzidas a partir dessas blendas representaram uma melhoria significativa para ampliar o leque de aplicações de cabos e cordas baseados em polipropileno.

Embora amplos estudos já tenham sido realizados sobre blendas de PP/PEAD, a aplicação deste material como fibras é recente, havendo poucos estudos publicados a respeito.

A empresa Cordoaria São Leopoldo ou CSL, situada em São Leopoldo/RS, desde 2002 vem produzindo fibras a partir de uma blenda de PP/PEAD, comercialmente denominada "Polyblend". Com o intuito de melhorar as propriedades do tipo de fibra PP/PEAD e ampliar a sua gama de aplicação, neste trabalho foram obtidas fibras a partir de blendas com diferentes composições, sendo estas processadas em diferentes condições de estiramento em relação à atual. A melhoria na tenacidade da fibra em relação à tenacidade (7,5 gf/De) da fibra atualmente produzida para ser satisfatória deve ser de no mínimo 10%.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção de fibras de uma blenda PP/PEAD com tenacidade dos monofilamentos superior aos atualmente produzidos. Também foi objetivo

deste trabalho averiguar o efeito das condições de processamento na morfologia e propriedades finais do material. Para tanto, as composições dos polímeros, contendo como aditivo somente pigmento, foram processadas por extrusão para produção dos monofilamentos de PP/PEAD, os quais foram avaliados com relação ao seu comportamento térmico através de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e tenacidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre fibras sintéticas e blendas de polipropileno com polietileno (PP/PEAD), sendo estes polímeros termoplásticos amplamente utilizados na produção de artefatos plásticos por processo de extrusão e injeção, inclusive na produção de monofilamentos e fibras.

3.1. Fibras Poliméricas

Fibras são materiais de estrutura alongada, flexíveis e homogêneos, capazes de serem estirados na forma de longos filamentos com uma razão de comprimento-diâmetro de pelo menos 100:1 (1). São materiais muito utilizados no dia a dia desde os tempos mais remotos, como as fibras naturais, e podem apresentar-se na forma de monofilamentos, (filamentos únicos de maior diâmetro) ou como multifilamentos (com diâmetros na escala de micrometros). Atualmente há uma grande variedade de fibras com diferentes propriedades de forma a atender diferentes necessidades conforme aplicação ou mercados, incluindo têxteis, tapetes, cintos e filtros industriais, pneumáticos, equipamentos de aviação, cordoaria, etc. Nos últimos 15 anos o consumo mundial de fibras cresceu aproximadamente 10 milhões de toneladas, como pode ser observado na

Figura 1 que mostra a produção mundial de fibra têxtil de 1995 a 2010. A divisão percentual do tipo de fibra entre aquelas de maior consumo atualmente pode ser observado na Figura 2, estando entre as principais as fibras de poliéster, polipropileno e nylon.

Consommation mondiale de Textiles Techniques 1995 - 2010

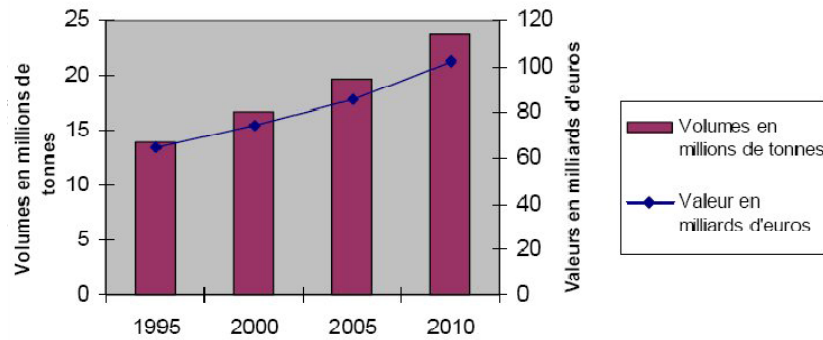


Figura 1 - Evolução do consumo mundial de têxteis em volume e em valores.
Fonte: LECLERC, Christophe (2)

2000 Share of Technical Textiles Market by Major Polymer/Fiber Type

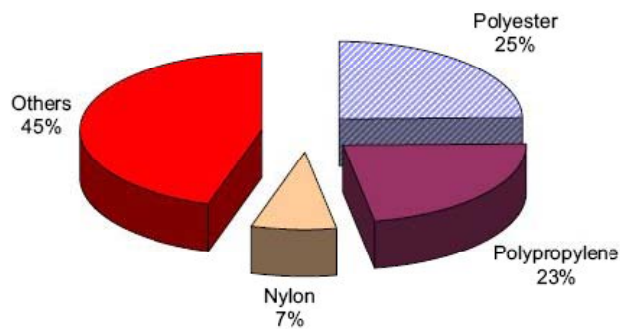


Figura 2 - Distribuição dos principais tipos de fibras consumidas.
Fonte: LECLERC, Christophe (2)

3. 1.1. Histórico

Durante séculos o uso de fibras esteve limitado às propriedades dos materiais naturais disponíveis, como fibras de lã, seda, algodão, linho, entre outras. Para suprir a necessidade do mercado de um fornecimento constante destes materiais, compensando produções sazonais e inconstantes como a da seda, deu-se início às pesquisas para produção

de fibras artificiais a partir de materiais naturais, como a fibra de nitrato celulose, o Rayon, produzido a partir do algodão (3).

Os primeiros registros de tentativas de produção de fibras artificiais datam de 1664 com o inglês Robert Hook (3), mas seu objetivo de produzir uma fibra artificialmente que pudesse substituir a seda permaneceu inatingido por mais dois séculos até que o Rayon passasse a ser comercializado em 1889 na França pelo Conde Hilaire de Chardonnet, que abriu sua própria empresa para produção da fibra. Em 1910 o Rayon passou a ser produzido e comercializado nos Estados Unidos pela American Viscose Company, formada por Samuel Courtauld.

Em 1893 o acetato, outro material produzido a partir de celulose, estava sendo desenvolvido por Arthur D. Little, em Boston, em forma de filmes. Os primeiros tecidos produzidos com acetato em forma de fibras foram produzidos apenas em 1924 pela *Celanese Company* em Maryland (4). Enquanto isso a indústria do Rayon crescia e conquistava o mercado americano. Na metade dos anos 20 fabricantes de tecido já podiam comprar fibras de Rayon pela metade do preço da seda crua.

Historicamente o desenvolvimento do Nylon 6,6 pelo Dr. Wallace H. Carothers em 1931 (4) e seu lançamento no mercado 1938 (3) pela empresa DuPont, podem ser considerados os mais importantes na história das fibras. Por ser a primeira fibra realmente sintética, produzida a partir da policondensação de uma diamina com um diácido, as fibras de poliamidas abriram portas para o desenvolvimento e comercialização de outras fibras sintéticas.

Em meados de 1950 a DuPont adicionou a nova fibra “acrílica” ao seu portfólio, entretanto sua descoberta data de meados dos anos 30 e é muito próxima da data de registro de patente alemã também da fibra de poliácridonitrila, mas a produção na Alemanha não pode ser realizada até anos mais tarde (3).

Poucos anos depois, foram as fibras de poliéster que ganharam destaque ao entrar no mercado. Carothers já havia realizado estudos preliminares com poliésteres alifáticos que resultaram em fibras com baixas propriedades, mas foram Dickson e Whinfield que desenvolveram a produção destas quando passaram a focar na utilização de poliésteres

aromáticos (5). A empresa DuPont adquiriu os direitos de produção do Tirilene logo em seguida.

Graças ao processo de produção desenvolvido para as fibras de poliéster, o *melting spinning*, outras fibras, como polipropileno, que hoje são produzidas em enormes quantidades em todo o mundo, puderam ser produzidas (5).

O desenvolvimento de fibras especiais começou 1937 com a utilização de poliuretano por Bayer (3), seguido por uma vasta gama de fibras como Nomex e Kevlar, ambos da DuPont. Outras fibras como carbono de alta qualidade só foram produzidas após 1966, com a oxidação das fibras de PAN.

3.1.2. Processamento de Fibras e propriedades

O alto grau de alinhamento das cadeias poliméricas e, por sua vez, a cristalinidade, são as principais características das fibras e afetam diretamente nas propriedades físicas do material, como tenacidade, módulo e alongamento na ruptura, sendo, portanto, grandemente influenciadas pelas técnicas de processamento utilizadas, desde as condições do processo de fusão do material à velocidade do estiramento. Além disso, sofrem alta influência da morfologia do polímero, a combinação dos emaranhamentos das cadeias poliméricas e a presença dos cristalitos mantêm o alinhamento das cadeias presas em seus lugares.

Na fabricação de fibras tem-se a conversão de um polímero com propriedades praticamente isotrópicas, similares em todas as direções, em um material ortotrópico, onde a maior parte da resistência do material estará na direção axial da fibra. Através da transformação do material, fundido ou em solução dependendo do tipo de processamento adequado para cada material, forçando-o a adquirir o formato alongado de fibra obtém-se justamente este efeito de maior resistência do material em sua direção longitudinal, o que é desejado na produção de fibras. Normalmente apenas este processo não é suficiente para que as fibras adquiram toda a resistência exigida, para isso é realizado um estiramento durante ou após o processo, orientando as cadeias poliméricas no sentido longitudinal (6).

O processo de estiramento provoca mudanças significativas a nível molecular. As moléculas de polímero fundido amorfo são inicialmente orientadas durante a fiação, em seguida, há cristalização sob tensão durante o alongamento e fenômeno contínuo de orientação molecular de domínios amorfos e cristalinos (2), como pode ser visualizado na Figura 3. O elevado grau de orientação e alta taxa de cristalinidade, obtidos nesse processo, é que resultam no elevado módulo e alta resistência à ruptura destas fibras (2).

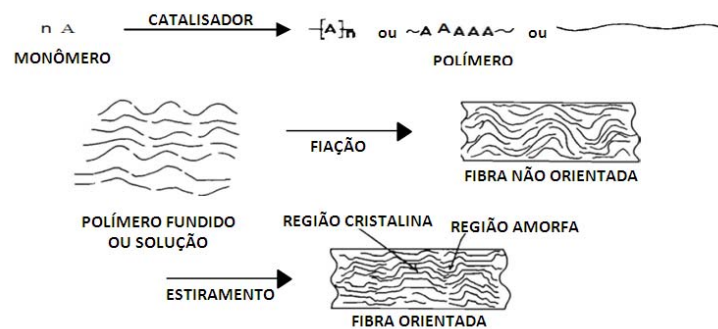


Figura 3 - Seqüência de transformação do material a partir do fundido.

Fonte: NEEDLES, Howard L. (7)

A Figura 4 mostra um modelo esquemático representando a microestrutura de uma fibra com a fase amorfa entre os cristallitos parcialmente orientada.

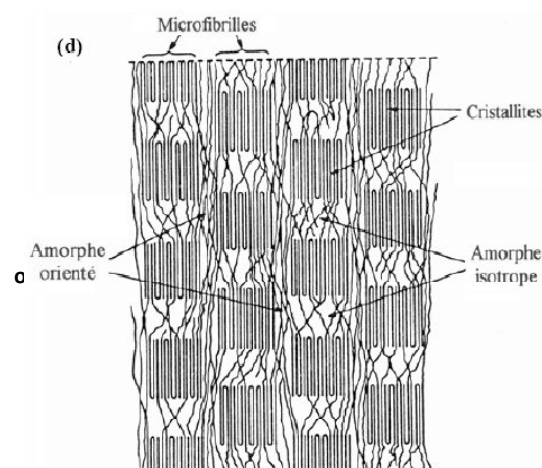


Figura 4 - Modelo de microestrutura fibrilar de Prevorsek.

Fonte: LECLERC, Christophe (2)

Atualmente o processamento de polímeros para obtenção de fibras sintéticas envolve duas etapas: extrusão/fiação e estiramento no estado sólido, conhecido como *melt spinning* (2). O polímero é fundido e misturado, com estabilizantes e outros aditivos, no canhão da extrusora e então é forçado através de uma matriz, chamada de spinneret ou fieira. A matriz, bem como o sistema de estiramento posterior, difere para sistemas mono e multifilamentos, sendo mais complexo e apurado para este último.

Assim que saem da matriz, os filamentos são resfriados em sistemas de ar ou água, conforme o tipo de material que está sendo trabalhado e se os fios serão mono ou multifilamentos, e são então estirados para aumentar a resistência, até o diâmetro desejado (6). Para realizar o estiramento, os filamentos passam entre dois rolos, ou conjunto de rolos com velocidades diferentes. É a diferença de velocidades entre os rolos que dará o grau de estiramento aplicado na fibra. Normalmente conduz-se o estiramento a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de fusão onde os cristalitos do material estão parcialmente fundidos e consegue-se manter a forma desejada do material durante o resfriamento (8). Conforme as propriedades desejadas ao material, podem-se passar as fibras por um novo conjunto de rolos para relaxação e alívio de tensões residuais (2). A Figura 5 mostra uma representação do sistema de extrusão e estiramento para monofilamentos, enquanto que a figura 6 mostra uma foto de uma planta compacta de estiramento de fibras de uma empresa alemã.

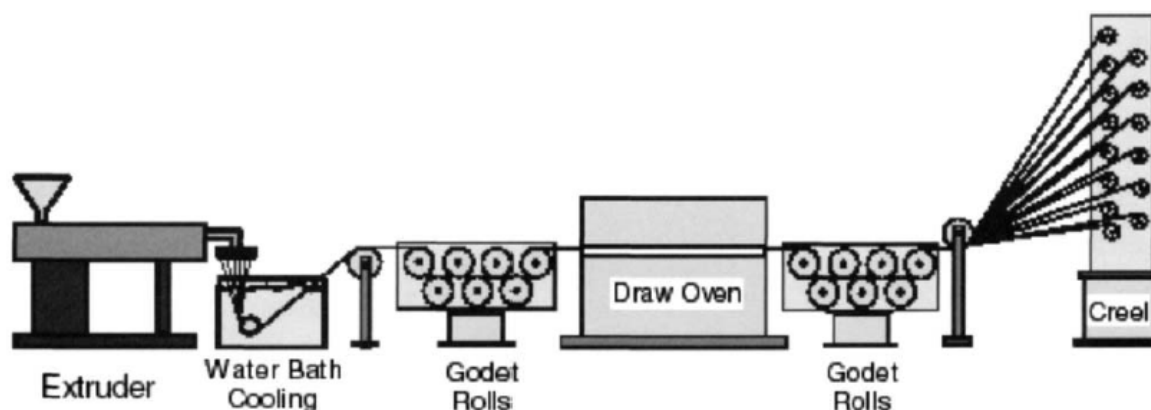
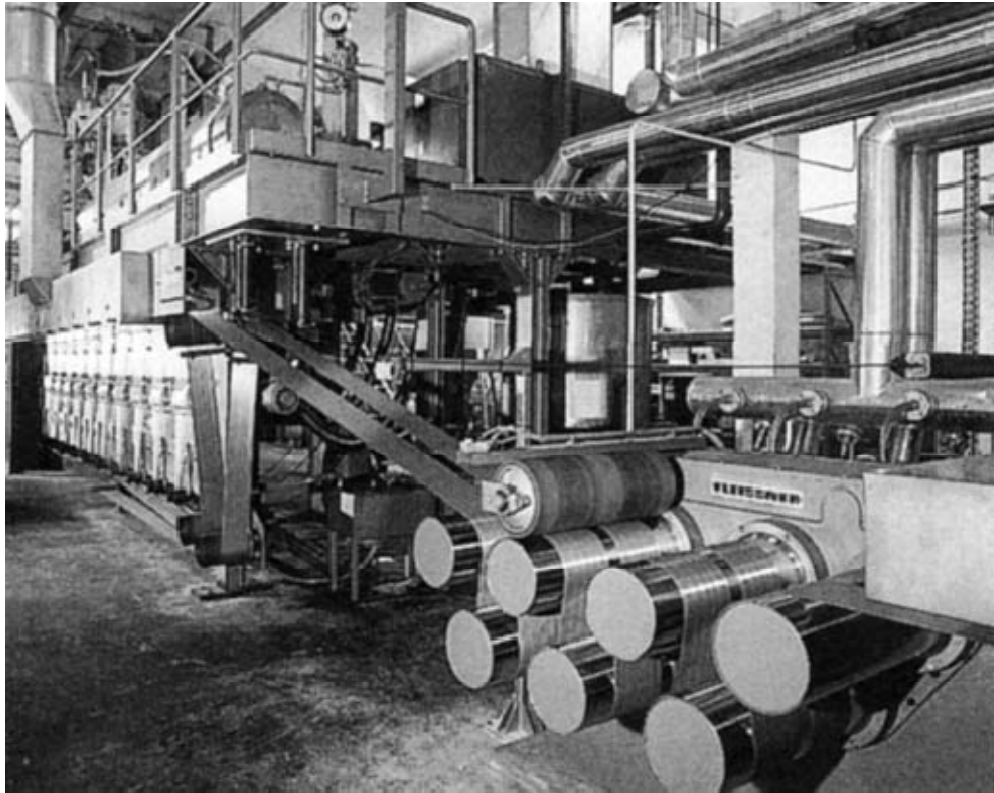


Figura 5 - Representação esquemática do sistema de extrusão e estiramento de monofilamentos.
Fonte: GILES, Harold F.; WAGNER, John R.; M., MOUNT Eldridge (9)



**Figura 6 - Planta compacta para estiramento de fibras de Poliéster, Nylon ou Polipropileno.
Fonte: FORNÉ, Franz (3).**

3.1.3. Unidades Têxteis

Em todo o mundo a indústria têxtil utiliza suas próprias unidades de medidas apropriadas para fibras. Isso se deve à grande dificuldade em mensurar-se a seção transversal de um fio de fibra, utilizando-se, portanto, de unidades tais como densidade linear ou título (massa/comprimento) ao invés da área e a tenacidade (força/título) ao invés da tensão de ruptura.

Para determinação do título ou densidade linear as principais unidades de medida são o Denier e o Tex. A unidade Denier (De) foi baseada em um padrão natural: 1 filamento único de seda, com 9000m de comprimento, pesa 1g. Portanto tem-se que o título quando mensurado em Denier representa o peso em gramas do filamento ou de uma mecha de filamentos em 9000m. No sistema internacional a unidade de medida é o Tex, que

representa a massa em gramas por 1000m. No entanto, na escala Tex, o mais comumente utilizado é o decitex (dTex), massa em gramas por 10000m. Já para determinação de resistência, ou tensão de ruptura, costuma-se utilizar a tenacidade tanto em termos de Denier (gf/De) ou Tex (N/tex), já que a mensuração do diâmetro da fibra é de difícil determinação. Uma aproximação razoável entre estas unidades e as unidades comumente utilizadas em engenharia considera que a tenacidade (N/tex) multiplicada pela densidade do material (kg/m^3) seria equivalente à tensão de ruptura em GPa, porém esta aproximação não costuma ser utilizada (2).

3.1.4. Fibras Poliolefínicas

Fibras poliolefínicas englobam todas as fibras termoplásticas produzidas a partir de uma poliolefina como polietileno (PE) ou polipropileno (PP), sendo estes os principais representantes desse tipo de fibra. Desde a introdução destas fibras no mercado a lista de produtos envolvendo estas fibras cresce de maneira significativa bem como o consumo mundial destes materiais (10). Estas fibras possuem boa resistência e tenacidade (entre 5,5 e 6,0gf/De para as fibras de PP e 5,0 a 5,5 gf/De para o PEAD), resistência à abrasão, flutuabilidade, além do baixo preço, o que as tornam fibras bastante interessantes em relação ao custo e o benefício. Como contraponto estas matérias possuem baixo ponto de fusão, o que restringe o seu uso em algumas aplicações, mas são efetivamente empregadas numa grande variedade de produtos.

Primeiramente estas fibras chegaram ao mercado como monofilamentos para uso em cordas e cordonéis, onde a resistência, leveza, resistência à corrosão e economia as tornaram excelentes substitutas para outras fibras. No caso do PP, ele também pode ser comercializado como fibrilado e multifilamento (4).

As instalações para fabricação de fibras de PE ou PP são praticamente idênticas, porém deve-se levar em consideração algumas diferenças de processo como a temperatura de fusão, 169°C para o PP e 105°C para o PEAD, além da diferença de comportamentos reológicos.

3.2. Blendas

Uma blenda polimérica é uma mistura de polímeros, normalmente, da mesma família química. A finalidade da mistura é a obtenção de um material de características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero. A Figura 7 mostra como as propriedades dos polímeros da mistura podem interagir de maneira aditiva, destrutiva ou sinérgica.

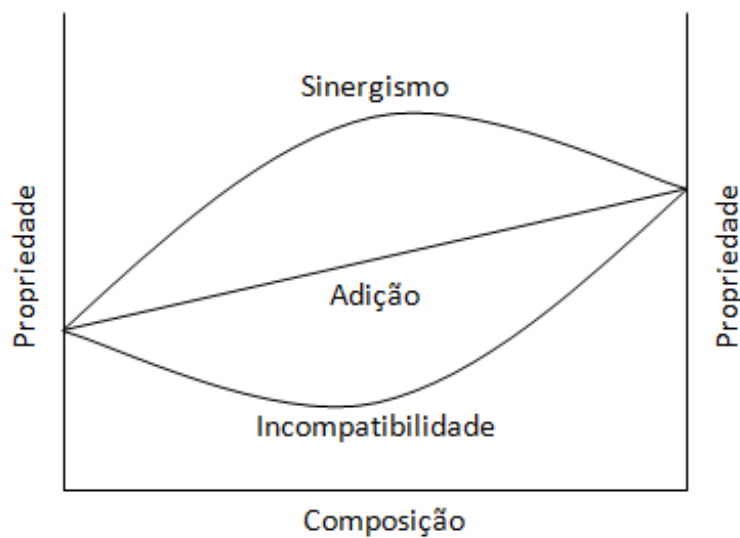


Figura 7 - Representação do comportamento das propriedades de uma blenda, podendo haver adição, incompatibilidade ou sinergismo entre as duas fases.

As propriedades físicas, ópticas e mecânicas destas blendas são afetadas em diferentes graus pela morfologia das fases. As propriedades mecânicas, como resistência à ruptura, alongamento sob tensão e resistência ao impacto também são influenciadas pela cristalinidade da mistura (11).

3.2.1. Blendas de polipropileno e polietileno

Blendas de polietileno e polipropileno são muito importantes do ponto de vista econômico, pois apresentam alta resistência ao impacto e tenacidade à baixas temperaturas, já que o PEAD na mistura ajuda a levar a temperatura de transição vítrea (T_g)

do material resultante para temperaturas mais baixas que a elevada Tg do PP (5°C). Adição de polietileno em polipropileno aumenta a resistência ao impacto, enquanto que a adição inversa melhora a resistência do polietileno ao stress cracking (8).

Sabe-se que blendas de polipropileno e polietileno são imiscíveis e até incompatíveis (12), embora estes polímeros apresentem estruturas químicas similares. Por apresentarem características de misturas imiscíveis e incompatíveis, é esperado que as blendas apresentem propriedades mecânicas mais baixas do que os seus polímeros originais. Apesar disso, efeitos sinérgicos sobre as propriedades têm sido reportados. Como exemplo tem-se a blenda de PP isotático e PEAD que apresenta um máximo de resistência à tração para certa composição e melhora a resistência ao impacto do PP, indicando que, apesar de imiscível, a blenda de PP com PEAD não é incompatível (11).

Blendas poliméricas imiscíveis têm sido amplamente estudadas e têm considerável interesse devido a sua capacidade inerente de combinar funcionalidades complementares de cada componente do sistema. Para essas blendas a morfologia e a interação entre as fases são pontos críticos, afetando propriedades mecânicas e físicas dos materiais envolvidos, incluindo as temperaturas de transição vítrea e de fusão (13). Jose et al estudaram a morfologia de blendas de PP e PEAD variando a composição das misturas. Em baixas concentrações de PEAD, eles observaram a formação de domínios esféricos de PEAD na matriz de PP. Conforme a concentração de PEAD aumentava, esses domínios esféricos também tinham seu tamanho aumentado devido ao fenômeno de coalescência. Esse fenômeno foi observado até a concentração de 30% de PEAD na mistura, quando então observaram uma morfologia co-contínua das fases. Essa região de morfologia co-contínua mantém-se até a concentração de 70% de PEAD e 30% de PP, quando então a situação inverte-se, tendo domínios esféricos de PP numa matriz de PEAD, como pode ser visualizado na Figura 8.

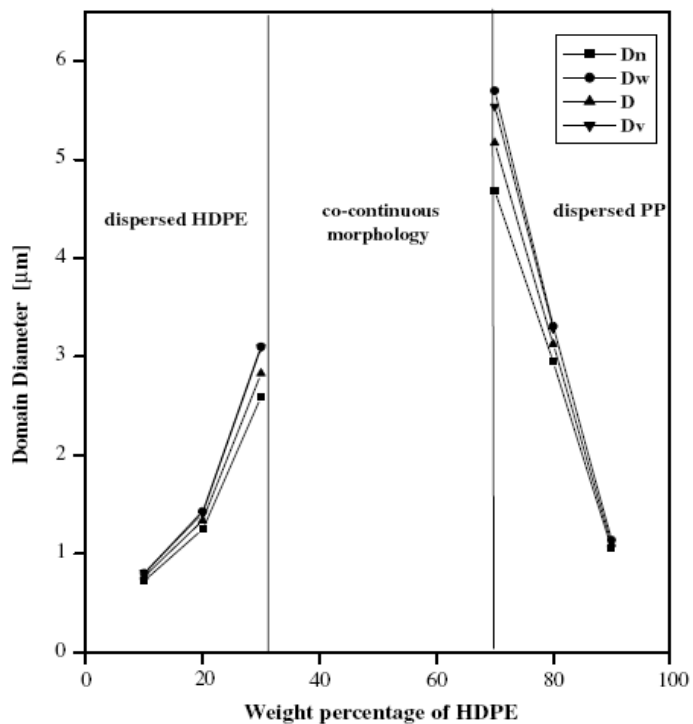


Figura 8 - Variação do tamanho médio de partículas em função da composição da blenda.
Fonte: Jose et AL [A]

3.2.2. Cristalização

A cristalização de uma blenda tem o mesmo papel que a de um polímero não misturado, atuando de forma significativa sobre as propriedades do material. Além disso, a cristalização é um dos principais pontos a serem levados em consideração na produção de uma fibra, independente do material a ser utilizado. Por isso, muitos estudos já foram e continuam sendo realizados para conhecer a fundo o mecanismo de cristalização das blends.

Os cristalitos são formados a partir do resfriamento do fundido pela mobilidade das moléculas ou segmentos de moléculas em arranjos ordenados que cristalizam em pequenos núcleos. A partir destes núcleos, há formação de pequenas lamelas que crescem de maneira radial formando esferulitos.

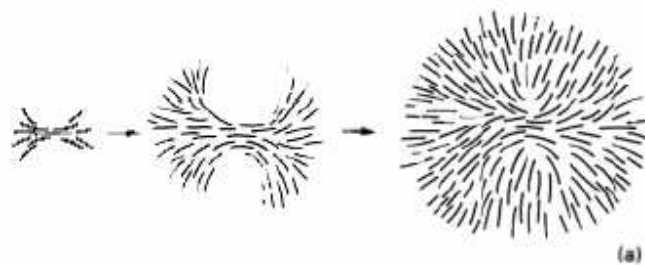


Figura 9 - Representação esquemática da formação de lamelas e crescimento do cristalito formando um esferulito.

Para que haja cristalização é necessário que primeiramente haja a formação de núcleos estáveis e posterior crescimento dos mesmos. A redução gradual da temperatura, a partir da temperatura de fusão de um polímero promove a redução do volume disponível para a molécula forçando as cadeias poliméricas a assumirem uma conformação mais ordenada. Todo polímero possui uma temperatura de cristalização adequada, acima desta temperatura os núcleos são instáveis e são facilmente destruídos. Abaixo da temperatura ideal de cristalização há formação de poucos núcleos e, quando um polímero é submetido a uma alta taxa de resfriamento não há formação de núcleos e, conseqüentemente, cristalitos, ficando o material em seu estado amorfo.

Em uma blenda de PP/PEAD sabe-se que o crescimento dos esferulitos de PP não é influenciado na presença de domínios de PEAD, pois o PEAD não consegue penetrar efetivamente na fase de PP, não afetando de maneira significativa as características do PP. Por isso, tem-se que o número de núcleos de PP aumenta com o conteúdo de PP na blenda se a cristalização é conduzida abaixo de 127°C , enquanto que o número de núcleos diminui em $T_c > 127^{\circ}\text{C}$, sendo atribuído em parte à migração de núcleos heterogêneos de PP para a fase de PE durante a mistura do fundido (14). Em contrapartida, a adição de PEAD na mistura reduz o número de núcleos de PP sem afetar a sua taxa de crescimento.

Rybníkář (15) explica que é possível observar estabilização de núcleos de PE acima de sua temperatura de fusão quando numa blenda com PP. Ele sugere que quando a blenda de

PP/PE é “temperada” numa temperatura acima da T_m do PE e abaixo da temperatura de fusão do PP, que os núcleos de PE estarão estabilizados pela matriz de PP.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os polímeros utilizados neste trabalho foram polipropileno (PP) grade PP H503, com MFI de 3,5g/10min (230/2016), e polietileno de alta densidade (PEAD) GF4650, um copolímero de etileno com baixo teor de 1-buteno, com distribuição de massa molar bimodal e MFI de 0,34 g/10min (190/2016). Ambos os polímeros são produto comercial da empresa Braskem S/A, Triunfo/RS. Foram também utilizados aditivo anti-UV do tipo Hals da Leopolymer, e dois concentrados ou máster de cor produzidos com a resina de polipropileno PP H503 pela empresa Cristal Máster, Joinville/SC

4.2. Obtenção De Monofilamentos E Fibras

Todas as blendas PP/PEAD foram produzidas em extrusora monorosca conforme as seguintes condições de composição e processo:

- a) Com composição tendo 50% (50/50), 60% (60/40) e 70% (70/30) de PP com temperatura de estiramento das fibras igual a 130°C.
- b) Segundo a concentração atualmente usada na empresa (60% PP e 40% PEAD) variando-se a temperatura de estiramento das fibras, sendo estas 120, 130 e 140°C.

Para caracterização das amostras, foram realizados os seguintes ensaios:

- Infravermelho utilizando-se um equipamento FT-IR Spectrum 100 Perkim Elmer do Laboratório de Design e Seleção de Materiais, LdSM, da UFRGS;

- Índice de fluidez em plastômetro do Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS (Lapol), conforme norma ASTM D1238-04c, a uma 190°C e 2,16Kg para o PEAD, e a 230°C e peso de 5Kg para o PP e as blendas.

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento DSC Q20 da TA Instruments, também do Lapol, utilizando-se taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram aquecidas até 240 °C (1ª corrida) para avaliação do perfil térmico da fibra em função do tipo de cristalitos formados durante o estiramento da fibra, ou para eliminação da história térmica da amostra de fibra estirada. Para avaliação do perfil da curva de cristalização, as amostras foram resfriadas a partir do estado fundido, acima de 200 °C, até 25 °C. Para efeito de comparação as amostras foram re-aquecidas de 25 a 240 °C, com fusão dos cristalitos formados sob as mesmas condições de resfriamento no DSC.

Os ensaios de tração nos monofilamentos ou fibras foram realizados em máquina de ensaios universal da marca EMIC linha DL com capacidade máxima de 5kN, conforme norma ASTM D885.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fibras foram preparadas por extrusão com resfriamento em água à temperatura ambiente. Após o resfriamento e secagem as fibras passaram por um conjunto de rolos de velocidade reduzida, pela estufa de têmpera e por um segundo conjunto de rolos com alta velocidade. A diferença entre as velocidades de giro destes rolos é responsável por realizar o estiramento das fibras. Todas as amostras foram produzidas sem encontrar problemas de processamento para nenhuma das condições de estiramento ou de composição.

As amostras foram analisadas por infravermelho e índice de fluidez para caracterização. As análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para avaliação do comportamento térmico das fibras, efeito das condições de processamento sobre as mesmas e avaliação qualitativa do grau de cristalinidade.

5.1. Caracterização dos materiais por infravermelho

A Figura 10 espectros de infravermelho das resinas puras e das blendas preparadas neste trabalho. Nas blendas se verificam os picos a 718 e 728 cm^{-1} característicos de polietilenos, e os picos entre 800 e 1300 cm^{-1} característicos de polipropilenos. A intensidade

destes picos nos espectros de FTIR variam proporcionalmente conforme a concentração destes nas blendas.

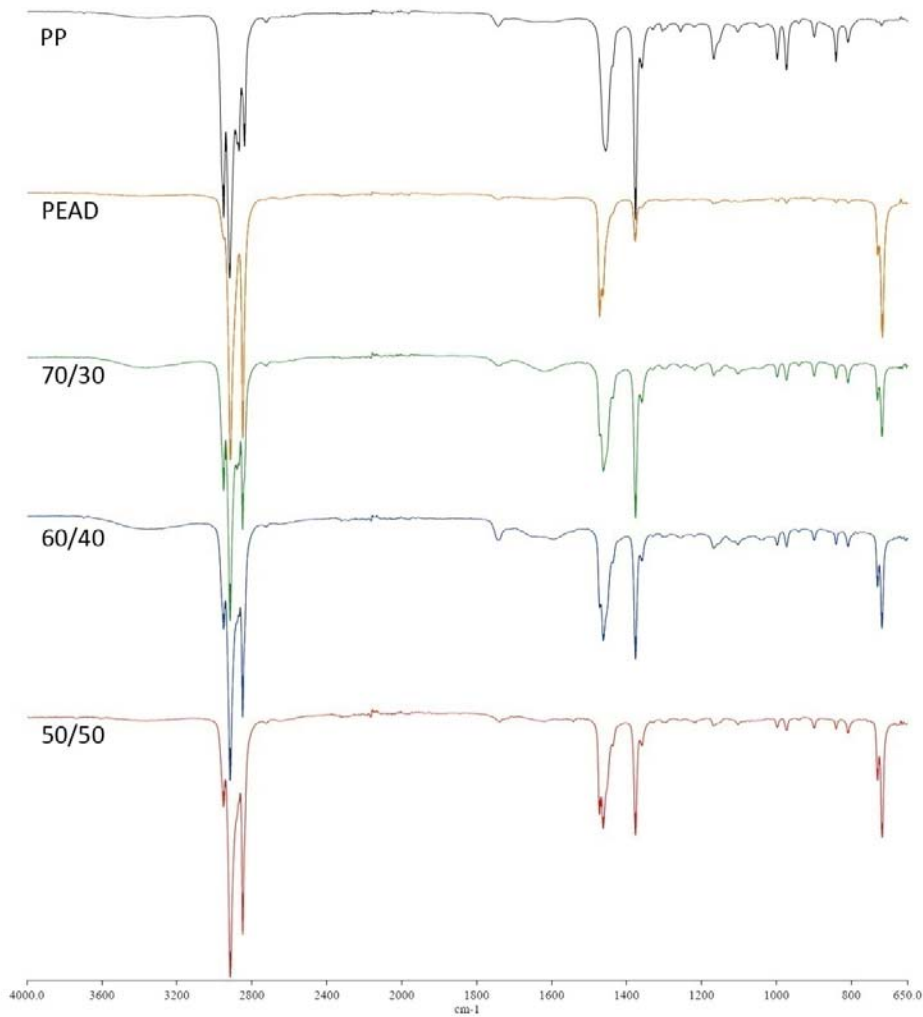


Figura 10 – Espectros de infravermelho das amostras de PP puro, PEAD Puro e das blendas com composições 70/30, 60/40 e 50/50.

5.2. Avaliação da fluidez das blendas PP/PEAD em função da composição

A Tabela 1 - Índice de Fluidez das matérias-primas e das blendas mostra os valores de índice de fluidez das blendas com concentração percentual de 50/50, 60/40 e 70/30 e dos

polímeros puros. Nota-se que a adição de PEAD na mistura diminui o índice de fluidez do material, conforme esperado uma vez que o PEAD tem maior massa molar que o PP.

Tabela 1 - Índice de Fluidez das matérias-primas e das blendas

Material	MFI (g/10min)	Temperatura (°C)
PP	3,16	230
PEAD	0,32	190
70/30	2,86	230
60/40	2,47	230
50/50	2,21	230

5.3. Avaliação do comportamento térmico das blendas PP/PEAD

Todas as fibras produzidas, com diferentes concentrações e temperaturas de estiramento, foram analisadas por DSC para avaliação qualitativa do grau de cristalinidade de cada fibra produzida.

A Figura 11 mostra as curvas endotérmicas de DSC das blendas PP/PEAD estiradas na mesma temperatura de 130 °C.

Nota-se que blenda PP/PEAD com composição 60/40 apresenta um pico separado referente aos cristaltos do PEAD em 128°C. A blenda PP/PEAD com composição 50/50 apresenta um pequeno desvio no pico em temperatura bastante próxima. Já na amostra 70/30, não há a presença deste desvio, provavelmente devido à baixa concentração de PEAD na mistura. O perfil da curva endotérmica revela que a blenda com concentração de 60/40 provavelmente possui uma concentração ótima de mistura, com tamanho ótimo das cadeias que interagem na interface de cada uma das fases, resultando em uma orientação mais consistente das moléculas quando há o estiramento.

Nota-se que esse é um efeito causado pelo estiramento das fibras. Na Figura 12, que mostra a segunda corrida de aquecimento do DSC após a destruição da história térmica dos materiais.

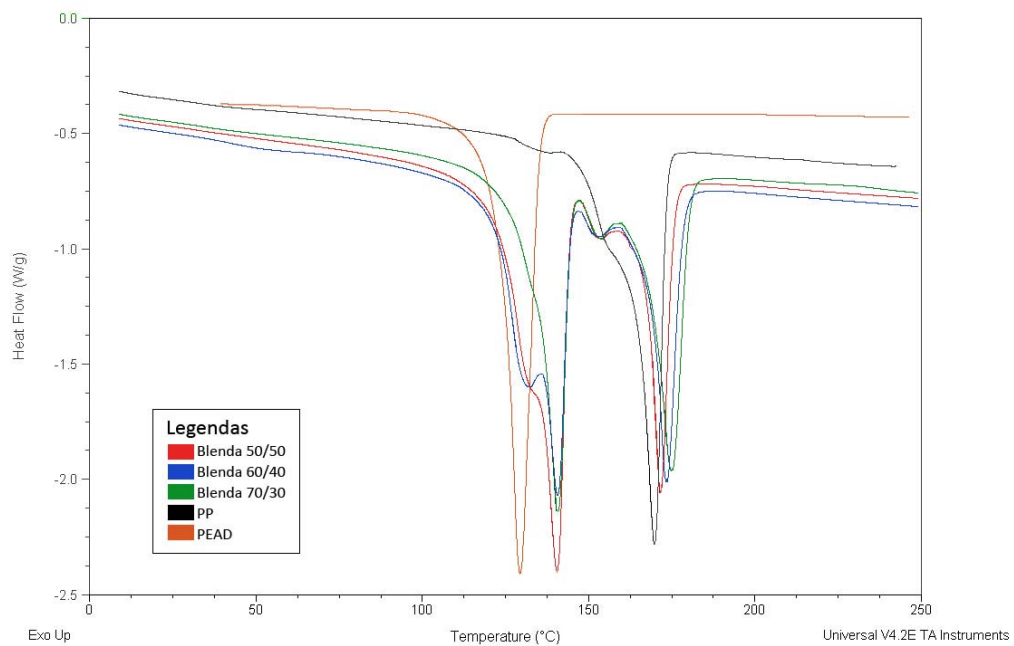


Figura 11 - Curva endotérmica de DSC das amostras de diferentes concentrações da blenda.

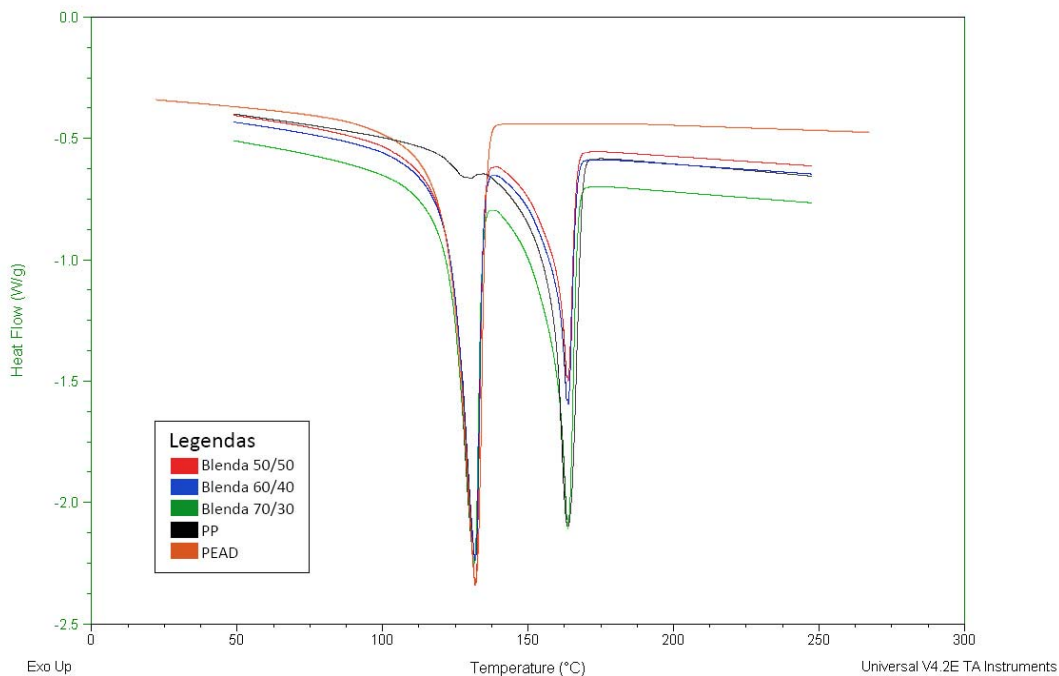


Figura 12 - Curvas endotérmica de DSC (2ª corrida) das blendas PP/PEAD de diferentes composições.

Com a história térmica desfeita, é possível notar apenas a presença dos picos referentes ao PP em 163°C e ao PEAD em 131°C para todas as amostras. Logo isto mostra que sem o estiramento nenhuma das fases da mistura tem sua cristalização alterada pela presença da outra, não havendo interação entre as fases ou até mesmo a formação de uma interfase entre os polímeros.

Entretanto, é preciso ressaltar que, como explica Rybníkář (15), quando há o resfriamento das misturas, a fase de PP atua como agente nucleante elevando a temperatura na qual ocorre a cristalização do PEAD de 118 para 125°C. Por outro lado, o PP pode ser estirado mais facilmente devido à fração de PEAD cuja transição vítrea é de menos 80 °C, como pode se visto na Figura 13.

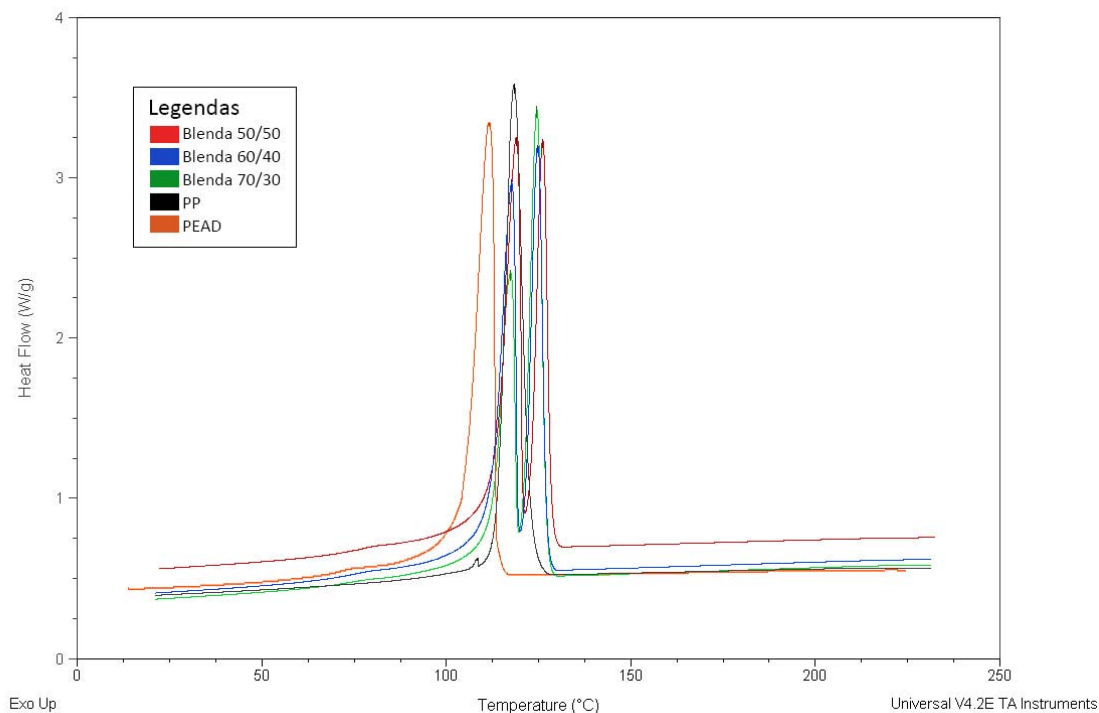


Figura 13 - Curvas exotérmicas de DSC das blendas PP/PEAD de diferentes composições.

Atualmente no processo, da empresa, utiliza-se a concentração de blenda de 60/40. Por apresentar um resultado interessante na curva do DSC, realizou-se o estiramento desta

fibra em diferentes temperaturas. A análise por DSC destas amostras é mostrada na Figura 14.

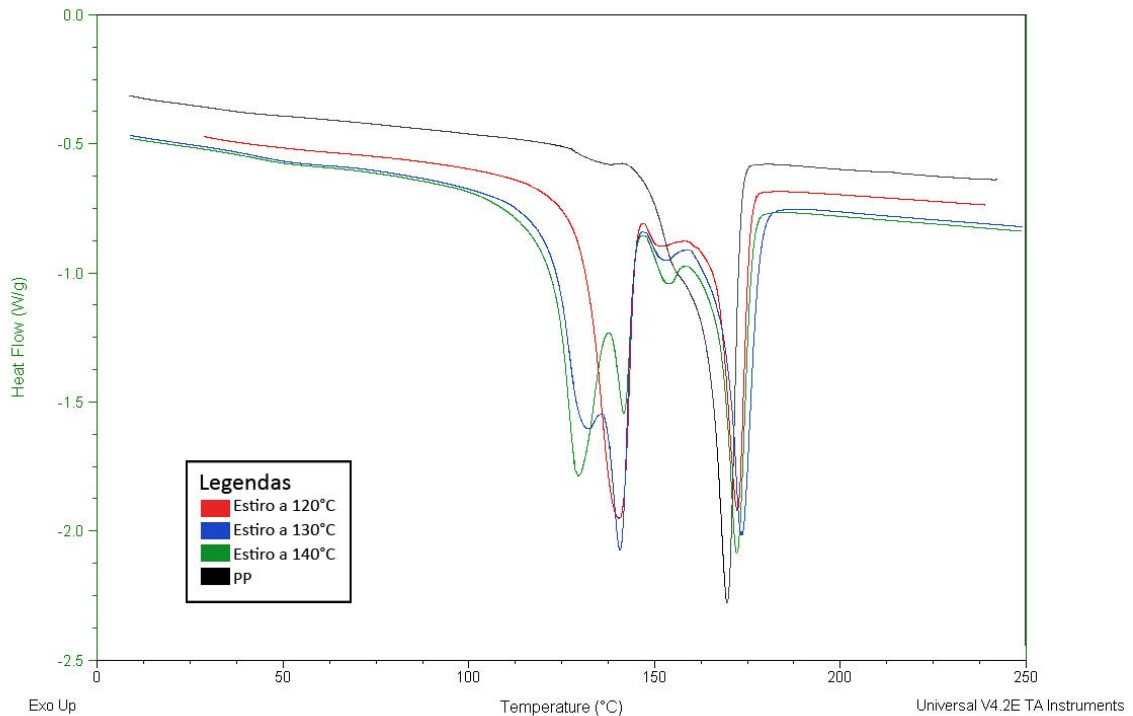


Figura 14 - Curva de DSC das amostras de composição 60/40 estirada nas temperaturas de 120, 130 e 140°C.

Ao analisar as amostras estiradas em diferentes temperaturas, é possível notar que a temperatura em que o estiramento das fibras é realizado tem grande impacto na microestrutura final do material. Observa-se que não é possível encontrar o pico em 128°C apenas na amostra estirada a 120°C. Isso pode indicar que a esta temperatura o material não possui suficiente mobilidade das cadeias para que haja a fluidez adequada para realização do estiramento. Em contrapartida, a amostra estirada à 140°C possui excesso de mobilidade, evidenciado pelo aumento do pico em 128°C, trazendo a fusão da fase de PEAD para temperaturas mais baixas, indicando segregação dos materiais.

5.4. Avaliação do Comportamento mecânico das blendas PP/PEAD

A Tabela mostra os valores dos resultados obtidos nos ensaios de tração das fibras de diferentes composições estiradas à temperatura de 130°C.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de tração das fibras processadas com diferentes concentrações.

Composição da blenda	Carga de Ruptura (kgf)	Densidade Linear (De)	Tenacidade (gf/De)	Alongamento na Ruptura (%)
50/50	6,73	810	8,31	16,00
60/40	6,10	649	9,40	14,98
70/30	5,95	667	8,92	14,23

Os testes de variação da composição da blenda mostram que a mistura utilizada hoje para a produção das fibras, com 60% de PP e 40% de PEAD, apresenta melhor resultado de tenacidade que as composições de 50/50 e 70/30, embora estas duas composições, quando estiradas em 130°C apresentem melhores resultados de tenacidade que a composição de 60/40 quando estirada a 120 ou 140°C, como pode ser visualizado na tabela 3 com os resultados dos ensaios de tração das fibras de composição 60/40 estiradas à diferentes temperaturas.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de tração das fibras processadas em diferentes condições de temperatura.

Temperatura de estiramento	Carga de Ruptura (kgf)	Densidade Linear (De)	Tenacidade (gf/De)	Alongamento na Ruptura (%)
120°C	4,85	698	6,95	17,27
130°C	6,10	649	9,40	14,98
140°C	4,05	582	6,96	15,45

Observa-se que a utilização da temperatura de 130°C no estiramento melhora significativamente a tenacidade da fibra atingindo média de 9,4 gf/De e melhorando o

desempenho da fibra em cerca de 34% em relação às demais, o que torna essa temperatura a mais indicada para o processo.

Correlacionando-se estes resultados com as análises térmicas realizadas, pode-se afirmar que a concentração de 60/40 resulta em melhor compatibilidade das fases, mas que essa compatibilidade é fortemente influenciada pela temperatura em que a fibra é submetida ao esforço de tração. Como dito anteriormente, o estiramento à 120°C não dá à fibra energia suficiente para permitir a mobilidade das cadeias durante o estiramento, resultando em baixa cristalinidade induzida por esse estiramento. Por outro lado, à temperatura de 140°C temos excesso de fluidez do material e os cristalitos existentes não conseguem ser suficientes para travar o deslizamento das cadeias, resultando em um estiramento excessivo e ineficaz. Em decorrência disso temos um material com menor cristalinidade, comprometendo a o “balanceamento” ideal entre o estiramento e a cristalinidade final do material.

6. CONCLUSÕES

Através dos testes realizados é possível concluir que a melhor temperatura de estiramento é de 130°C e que a melhor composição de mistura é de 60% de PP e 40% de PEAD. À temperatura de 130°C temos excelentes resultados de tenacidade para as amostras de diferentes composições. Isso mostra que esta temperatura é a que melhor mantém o compromisso entre o estiramento e a cristalinidade do material para resultar em alta cristalinidade induzida e, conseqüentemente, melhores propriedades do produto.

Visando-se o maior resultado possível de tenacidade, a concentração de 60/40 mostrou-se a mais adequada, tendo atingido 9,4gf/De. Porém, para que isto acontecesse, a fibra tornou-se muito mais rígida devido ao alto alinhamento das cadeias moleculares resultando em considerável redução de seu alongamento na ruptura. Portanto, dependendo do tipo de aplicação da fibra é preciso avaliar de maneira crítica as propriedades desejadas para a mesma, podendo-se balancear a relação de tenacidade e alongamento variando a sua composição.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscar diminuir a variabilidade nos valores dos títulos entre os monofilamento produzidos em uma mesma linha de extrusão através da adição de um agente nucleante ou ajuste das temperaturas de aquecimento das extrusoras, avaliando a necessidade de ajuste de matrizes e roscas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **CALLISTER, William D.** *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [trad.] Paulo Valadão de MIRANDA. 5. Rio de Janeiro : LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.
2. **LE CLERC, Christophe.** *MECANISMES MICROSTRUCTURAUX IMPLIQUES DANS LA*. Centre des Matériaux P.M. Fourt, l'Ecole des Mines de Paris. 2006. Tese de Doutorado.
3. **FORNÉ, Franz.** *Synthetic Fibers - Machines and Equipment, Manufacture*. Munique : Hanser Publishers, 1998. 1-56990-250-X.
4. **American Fiber Manufacturers Association.** Fiber Source. [Online] <http://www.fibersource.com/>.
5. **LEWIN, Menachem.** *Handbook of Fiber Chemistry*. 3ª edição. Nova York : Taylor & Francis Group, 2007. 978-0-8247-2565-5.
6. **ROSATO, D. V.** *Extruding Plastics - A practical processing handbook*. Londres : Chapman & Hall, 1998.
7. **NEEDLES, Howard L.** *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes - A Concise Guide*. Park Ridge, New Jersey : Noyes Publications, 1986. 0-8155-1076-4.
8. **MAIER, Clive e CALAFUT, Teresa.** *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Nova York : Plastics Design Lybrary, 1998.
9. **GILES, Harold F., WAGNER, John R. e M., MOUNT Eldridge.** *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. Nova York : William Andrew Inc. , 2005. Vol. 1.
10. **RONG, Haoming e KANNADAGULI, Monika.** Olefin Fiber. *MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING*. [Online] 2004. <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Olefin%20fibers.htm>.

11. **JOSE, S., et al.** *Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends*. 40, s.l. : Elsevier Ltd., Junho de 2004, European Polymer Journal, pp. 2105-2115.

12. **UTRACKI, L. A.** *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht : KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2002. Vol. 1 e 2.

13. **THIRTHA, Vivek, LEHMAN, Richard e NOSKER, Thomas.** *Glass Transition phenomena in melt-processed polystyrene/polypropylene blends*. Setembro de 2005, Polymer Engineering and Science.

14. **BLOM, H. P., et al.** *Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: effect of annealing and of the addition of HDPE*. 17, s.l. : Elsevier Science Ltd. , Novembro de 1998, Polymer, Vol. 39, pp. 4011-4022.

15. **RYBNIKÁR, F.** *Journal of Macromolecules Science*. 125, 1988, Vol. B27.

16. **CHEN, Jean-Hong, et al.** *Morphology and Thermal Properties in the Binary Blends of Poly(propylene-co-ethylene) Copolymer and Isotactic Polypropylene with Polyethylene*.