

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE PEROXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE ETENO E PROPENO**

Tadeu Mezacasa Forest

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE PEROXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE ETENO E PROPENO**

Tadeu Mezacasa Forest

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2018

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Adriane Gomes Simanke – Braskem S.A.

Dr. Edson Luiz Francisquetti – Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann – Instituto SENAI de Inovação Polímeros

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, pela orientação, apoio, dedicação, incentivo e confiança. Agradeço à Braskem S.A. e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela disponibilização dos recursos para realização dos ensaios. Em especial agradeço a todos os colegas do Centro de Tecnologia & Inovação de Triunfo que contribuíram na geração e interpretação dos dados deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS

- FOREST, T. M., SANTANA, R. M. C. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO GRAU DE PEROXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE ETENO E PROPENO. In: **57 Congresso Brasileiro de Química - 57 CBQ**, Gramado-Brasil, 2017 (trabalho completo).

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 23 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 23 |
| 2.2 | Objetivos Específicos..... | 23 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 24 |
| 3.1 | Polipropileno | 24 |
| 3.2 | Copolímeros Heterofásicos de Eteno e Propeno | 29 |
| 3.3 | Processo de Produção Industrial de Polipropileno..... | 32 |
| 3.4 | Morfologia dos Copolímeros Heterofásicos de Eteno-Propeno | 33 |
| 3.5 | Fatores que Influenciam o Mecanismo de Tenacificação | 36 |
| 3.6 | Peroxidação de polipropileno..... | 40 |
| 3.7 | Peroxidação de Copolímeros Heterofásicos de Eteno-Propeno | 45 |
| 4 | EXPERIMENTAL..... | 48 |
| 4.1 | Materiais | 48 |
| 4.2 | Metodologia | 49 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO | 52 |
| 4.3.1 | Cromatografia por Permeação em Gel - GPC | 52 |
| 4.3.2 | Solúveis em xileno..... | 53 |
| 4.3.3 | Ensaio reológico..... | 55 |
| 4.3.3.1 | Índice de fluidez | 55 |
| 4.3.3.2 | Reometria rotacional | 55 |
| 4.3.3.3 | Viscosidade Intrínseca | 56 |
| 4.3.4 | Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) | 56 |
| 4.3.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 57 |
| 4.3.6 | Propriedades Mecânicas | 57 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.3.6.1 | Módulo de Flexão..... | 57 |
| 4.3.6.2 | Resistência ao Impacto..... | 58 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 59 |
| 5.1 | Índice de Fluidéz..... | 59 |
| 5.2 | Viscosidade Intrínseca..... | 60 |
| 5.3 | Massa Molar Média..... | 65 |
| 5.4 | Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)..... | 73 |
| 5.5 | Ensaio Reológicos..... | 77 |
| 5.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 81 |
| 5.7 | Propriedades Mecânicas..... | 84 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 87 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 90 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 91 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Resinas termoplásticas consumidas no Brasil. Adaptado de (ABIPLAST, 2016)..... | 16 |
| Figura 2: Principais setores consumidores de produtos plásticos. Adaptado de (ABIPLAST, 2016)..... | 17 |
| Figura 3: Processos de transformação utilizados para produção de peças finais plásticas. Adaptado de (ABIPLAST, 2016)..... | 19 |
| Figura 4: Esquema ilustrativo do polipropileno isotático. À direita, legenda utilizada para representar a cada elemento da cadeia. A legenda será utilizada para as próximas figuras deste capítulo..... | 25 |
| Figura 5: Esquema ilustrativo do polipropileno sindiotático..... | 25 |
| Figura 6: Esquema ilustrativo do polipropileno atático..... | 26 |
| Figura 7: Esquema de legenda utilizado para descrever as famílias de polipropileno..... | 27 |
| Figura 8: Polipropileno homopolímero..... | 27 |
| Figura 9: Copolímero aleatório ou copolímero randômico de propeno-eteno..... | 28 |
| Figura 10: Copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em matriz de homopolímero..... | 29 |
| Figura 11: Micrografias obtidas por MEV de dois copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em uma matriz homopolimérica. Adaptado de (Tan, Li, Chen, Song, & Zheng, 2005)..... | 31 |
| Figura 12: Esquema dos componentes dos copolímeros heterofásicos de eteno e propeno e suas diferentes fases..... | 32 |
| Figura 13: Diagrama simplificado do processo Spheripol com reator fase-gás capaz de produzir copolímeros heterofásicos de eteno e propeno. (LyondellBasell, 2018). | 33 |
| Figura 14: Processo de dispersão como função da razão de viscosidade. Adaptado de (Philips e Wolkowicz, 1996)..... | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 15: Imagem de MEV da blenda PP/EPR com razão de viscosidade a) 1,4 e b) 2,2. Extraído de (Philips e Wolkowicz, 1996) | 35 |
| Figura 16: Valores de resistência ao impacto IZOD de blendas de PA66 com borracha de eteno-propeno grafitizadas. Adaptado de (Wu, 1985)..... | 37 |
| Figura 17: Resistência ao impacto IZOD para blendas de PP com compatibilizante. O aumento de teor de compatibilizante melhora a dispersão das partículas da fase dispersa..... | 38 |
| Figura 18: Micrografias obtidas por MEV de (A) IPC, (B) PP/EPR, (C) PP/EPR-f e em (D) os resultados de resistência ao impacto Charpy de cada amostra. Extraído de (Strasse, 1992)..... | 39 |
| Figura 19: Etapas da degradação por peróxido do polipropileno. Adaptado de (Fink, 2018). | 42 |
| Figura 20: Etapas de quebra de cadeia do polipropileno após ataque de peróxido e terminação dos radicais. Adaptado de (Fink, 2018). | 43 |
| Figura 21: Esquema do mecanismo de reticulação do polietileno por peróxido. Adaptado de (Campus & Mateu, 1985). | 44 |
| Figura 22: Extrusora dupla rosca ZSK 26 do fabricante Coperion. | 50 |
| Figura 23: Esquema da metodologia experimental utilizada neste trabalho. | 52 |
| Figura 24: Esquema da análise de solúveis em xileno a temperatura ambiente..... | 54 |
| Figura 25: Viscosidade intrínseca das frações do grupo C. Diminuição percentual antes e depois da peroxidação..... | 61 |
| Figura 26: Razão de viscosidade das esferas e pellets do grupo C para diferentes taxas de degradação..... | 62 |
| Figura 27: Viscosidade intrínseca das frações do grupo E. diminuição percentual antes e depois da peroxidação. | 63 |
| Figura 28: Razão de viscosidade das esferas e pellets do grupo E para diferentes taxas de degradação..... | 64 |

Figura 29: Curvas de cromatografia por permeação por gel e tabela com os parâmetros da análise para a amostra tal qual (sem separação das fases) dos copolímeros do grupo C.65

Figura 30: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares das amostras tal qual do grupo C.66

Figura 31: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra da fração solúvel (fase amorfa ou fase borracha de eteno e propeno) dos copolímeros do grupo C.67

Figura 32: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase solúvel (amorfa) das amostras do grupo C.....67

Figura 33: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra da fração cristalina dos copolímeros do grupo C.68

Figura 34: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase cristalina das amostras do grupo C.69

Figura 35: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra tal qual dos copolímeros do grupo E.....70

Figura 36: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a fase amorfa dos copolímeros do grupo E.....71

Figura 37: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a fase cristalina dos copolímeros do grupo E.....72

Figura 38: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase insolúvel das amostras do grupo E.72

Figura 39: Módulo de armazenamento E' em função da temperatura para o grupo C de amostras.....73

Figura 40: Módulo de Perda em função da temperatura para o grupo C de amostras.74

Figura 41: Módulo de armazenamento E' em função da temperatura para o grupo E de amostras.....75

Figura 42: Módulo de Perda em função da temperatura para o grupo C de amostras.76

| | |
|--|----|
| Figura 43: Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para o grupo C de amostras..... | 77 |
| Figura 44: Curvas de tan delta em função da frequência angular para o grupo C de amostras..... | 78 |
| Figura 45: Módulo de Armazenamento para o grupo C de amostras..... | 79 |
| Figura 46: Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para o grupo E de amostras. | 80 |
| Figura 47: Curvas de tan delta versus frequência angular para o grupo E de amostras. | 81 |
| Figura 48: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grupo C de amostras. Imagens superiores em escala de 30 μm e inferiores com escala de 10 μm | 82 |
| Figura 49: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grupo E de amostras. Imagens superiores em escala de 30 μm e inferiores com escala de 10 μm | 83 |
| Figura 50: Influência da quantidade de peróxido na resistência ao impacto IZOD à 23°C (a) e ao módulo de flexão secante 1% (b) para o grupo de amostras C. | 84 |
| Figura 51: Resistência ao impacto em função do teor de peróxido adicionado realçando também a microscopia de cada amostra evidenciado melhoria da compatibilização entre as fases. | 85 |
| Figura 52: Influência da quantidade de peróxido na resistência ao impacto IZOD à 23°C (a) e ao módulo de flexão secante 1% (b) para o grupo E de amostras. | 85 |
| Figura 53: Comparativo de propriedades mecânicas entre as amostras dos dois grupos em uma mesma escala. | 86 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Características das amostras avaliadas. | 48 |
| Tabela 2: Tipo e teor de aditivos incorporados nas amostras. | 49 |
| Tabela 3: Perfil de temperatura de extrusão utilizado para todas as formulações. ... | 50 |
| Tabela 4: Parâmetros de processamento para todas as formulações. | 51 |
| Tabela 5: Parâmetros obtidos no ensaio de GPC. Adaptado de (CANEVAROLO JR, 2006). | 53 |
| Tabela 6: Índices de fluidez, quantidade de peróxido e taxa de degradação resultante para cada amostra. | 59 |
| Tabela 7: Resultados da viscosidade intrínseca e razão de viscosidade (η_R) para a fração solúvel e insolúvel em xileno das amostras do grupo C. | 61 |
| Tabela 8: Resultados da viscosidade intrínseca e razão de viscosidade (η_R) para a fração solúvel e insolúvel em xileno das amostras do grupo E. | 63 |
| Tabela 9: Valores de módulo elástico (E') à 23°C e de Tg obtidos pelo ensaio de DMTA das amostras do grupo C. | 75 |
| Tabela 10: Valores de módulo elástico (E') à 23°C e de Tg obtidos pelo ensaio de DMTA das amostras do grupo E. | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|----------------|--|
| E' | Módulo elástico em elongação |
| E'' | Módulo de dissipação viscosa em elongação |
| G' | Módulo elástico em cisalhamento ou módulo de armazenamento |
| G'' | Módulo viscoso em cisalhamento ou módulo de perda |
| GPC | Cromatografia de permeação em gel |
| IF | Índice de fluidez do fundido |
| M_n | Massa molar numérica média |
| M_w | Massa molar ponderal média |
| M_z | Massa molar Z-média |
| PD | Polidispersão ou índice de polidispersividade |
| PE | Polietileno |
| PP | Polipropileno |
| $\tan \delta$ | Amortecimento mecânico ou atrito interno (tan-delta) |
| VI | Viscosidade intrínseca |
| ω | Velocidade angular |
| $\dot{\gamma}$ | Taxa de cisalhamento |
| τ | Tensão de cisalhamento |
| η^* | Viscosidade complexa |
| η_R | Razão de Viscosidade |

RESUMO

Os materiais utilizados pela indústria automotiva em peças grandes e pesadas de veículos, como para-choques ou painéis, foram substituídos amplamente por materiais mais leves e mais resistentes, como os copolímeros heterofásicos de polipropileno, também conhecidos como copolímeros de impacto. Estes copolímeros, que são materiais termoplásticos com fase elastomérica dispersa, são principalmente transformados nas peças finais através de processos de moldagem por injeção. Índices de fluidez (IF) altos são alvos comuns requeridos pelas indústrias de transformação com foco em menores tempos de ciclo de injeção, aumentando a produtividade final e economizando energia no processamento. A degradação controlada por peróxido, também chamada de craqueamento, em um estágio pós-reator é uma abordagem recorrente para aumentar os valores de IFs do polipropileno. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da adição de peróxidos em copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em matriz de polipropileno homopolímero. Dois grupos de copolímeros com teor de borracha distintos, foram aditivados com teores crescentes de peróxido orgânico em uma extrusora de laboratório. A estrutura morfológica do copolímero foi observada através de microscopia eletrônica de varredura. Viscosidade intrínseca, caracterização reológica e cromatografia por permeação em gel foram utilizadas para caracterizar cada fração do copolímero. Resultados mostram que o peróxido tem um efeito de reticulação do polietileno semicristalino presente na borracha dos copolímeros e um efeito de cisão de cadeias na matriz homopolimérica e na borracha. O aumento do teor de peróxido nas amostras reduz a razão de viscosidade resultando em uma melhoria na dispersão da fase borracha na matriz e a melhores propriedades de impacto. O controle da estrutura do copolímero através da utilização do peróxido em um estágio pós-reator se mostrou uma importante ferramenta para aumentar a resistência ao impacto dos materiais.

ABSTRACT

Materials used by the automotive industry in large and heavy vehicle parts such as bumpers or panels have been largely replaced by lighter, more resistant materials such as polypropylene heterophasic copolymers (HECO), also known as impact copolymers (ICP). These copolymers are mainly transformed into the end parts by injection molding processes. High melt flow indexes are common targets required by the processing industries to achieve shorter injection cycle times, increasing final productivity and saving processing energy cost. Peroxide-controlled degradation, also called cracking or vis-breaking, in a post-reactor stage is a recurring approach to increase the MFRs of polypropylene. The objective of this work is to evaluate the influence of the addition of peroxide in heterophasic ethylene-propylene copolymers in homopolymer polypropylene matrix. Two groups of copolymers with distinct rubber content were additivated with increasing degrees of peroxide in a lab scale extruder. The morphological structure of the samples were observed by scanning electron microscopy. Intrinsic viscosity, rheological analysis and gel permeation chromatography were used to characterize each fraction of the polymer. Results show that the peroxide have a crosslinking effect within the semicrystalline polyethylene present in the rubber phase and have a chain scission effect in the homopolymer and rubber phase. The increase of the peroxide level reduce the viscosity index resulting in an improvement of rubber dispersion which leads to a increase in impact properties. The control of the copolymer complex structure by adding peroxide in a post-reactor stage turned out to be an important tool to increase the impact resistance of the materials.

1 INTRODUÇÃO

A indústria dos materiais plásticos cresce rapidamente e suas aplicações permeiam nossas vidas, sendo difícil encontrar um setor em que o plástico não esteja presente. Os setores industriais tais como a engenharia civil, indústria automotiva, medicina, agricultura, utilidades domésticas e descartáveis possuem presença essencial dos materiais plásticos no mundo moderno.

O mercado brasileiro é permeado por diversos polímeros, sendo eles o PP – Polipropileno, PVC - Poli (cloreto de vinila), PEAD - Polietileno de alta densidade, PEBDL - Polietileno de baixa densidade linear, PEBD - Polietileno de baixa densidade, PET - Poli (tereftalato de etileno), PS – Poliestireno, EVA – copolímero Etileno-Vinil-Acetato e EPS - Poliestireno expandido. O polipropileno é uma das resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil, totalizando 22,3% do mercado. (ABIPLAST, 2016).

Na Figura 1, está representado o percentual de cada polímero dentro do mercado brasileiro.

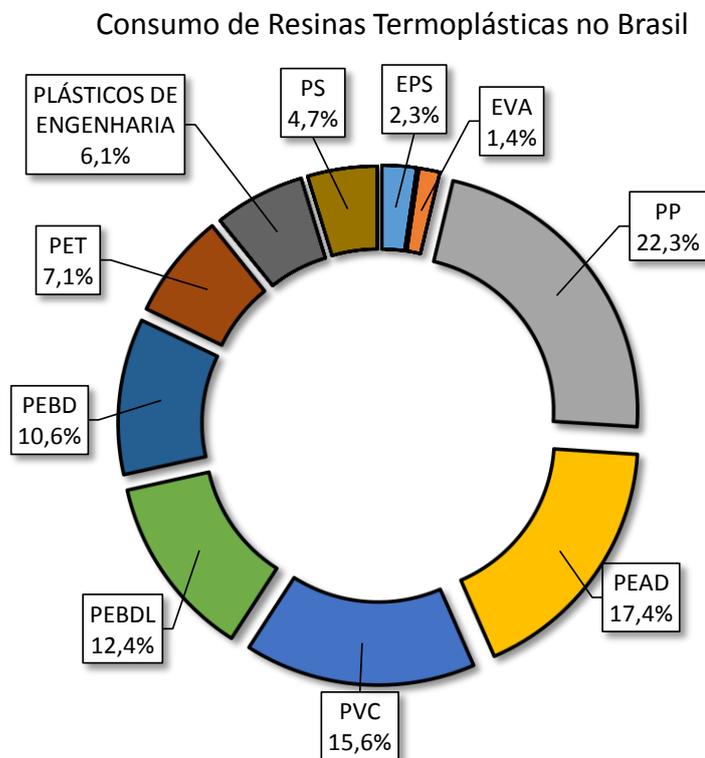


Figura 1: Resinas termoplásticas consumidas no Brasil. Adaptado de (ABIPLAST, 2016).

A produção de poliolefinas no Brasil em 2017, tanto de polietileno como polipropileno, teve a sua maior marca histórica. A demanda de resinas no mercado brasileiro atingiu 5,1 milhões de toneladas, 4% superior a 2016, devido aos maiores níveis de atividade, principalmente, dos setores de embalagens, automobilístico, agricultura, varejo e eletrônicos. O volume de vendas da Braskem, detentora de 69% do mercado de PE, PP e PVC do Brasil, totalizou 3,5 milhões de toneladas em 2017. (Braskem, 2017)

No primeiro trimestre de 2018 a demanda de resinas do mercado brasileiro de PE, PP e PVC foi de 1,3 milhão de toneladas o que representa um crescimento de 7% em relação ao mesmo trimestre de 2017. Este aumento está também relacionado aos maiores níveis de atividade principalmente dos setores de embalagens, automobilístico e de consumo. (Braskem, 2018)

Esta quantidade de polipropileno permeia as mais diversas aplicações dentro do mercado brasileiro. Na Figura 2 está representado um resumo dos setores que mais consomem peças e artigos em plástico no Brasil.

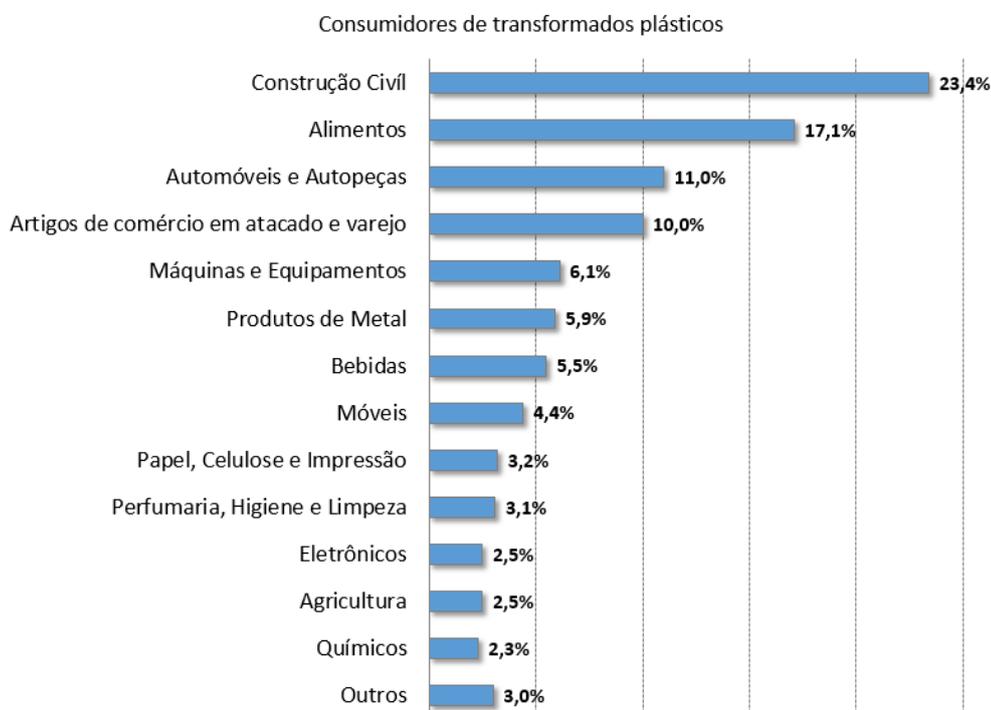


Figura 2: Principais setores consumidores de produtos plásticos. Adaptado de (ABIPLAST, 2016).

Entre os três primeiros maiores consumidores de plástico estão os setores de construção civil, alimentos e o setor automobilístico.

As aplicações do plástico em peças automobilísticas no Brasil, pode ser atribuída a componentes internos em uma parcela de 63%. Após, os elementos externos figuram com 15% deste volume, itens do motor 9%, sistemas elétricos 8% e no chassi 5%. Calcula-se que a cada 100 quilos de peso reduzido o carro economiza meio litro de combustível por 100 quilômetros rodados. (Helman, 2017)

O uso do plástico nos veículos automotores proporciona vantagens como segurança, flexibilidade, aumento da resistência à corrosão, possibilidade de designs mais modernos, além dos benefícios ambientais como, menor consumo de combustíveis, devido à redução do peso em substituição dos componentes metálicos e, conseqüentemente, menor emissão de gases poluentes.

De acordo com uma pesquisa realizada com mais de 273 executivos da indústria brasileira, há um otimismo do setor automobilístico para 2018, que já vê recuperação de vendas tanto de veículos leves como de pesados. Esta retomada exige maior produtividade, renovação do portfólio e melhoria nos processos. Para os fornecedores de peças, o principal desafio neste ano será a lucratividade, seguido do aumento de custos das matérias-primas. (Berger, 2018)

Sendo assim, a matéria prima dos compostos para indústria automobilística tem um papel fundamental na retomada deste setor, pois pode possibilitar maior produtividade, menor custo de matéria prima e produção de veículos mais leves através da substituição de materiais como o metal e alumínio.

O processo mais importante para produção destas peças para o setor automobilístico é o processo de injeção. Na Figura 3 está representado percentualmente os processos produtivos mais utilizados na produção de artigos e peças plásticas no Brasil.

Processos Produtivos utilizados na produção de transformados plásticos

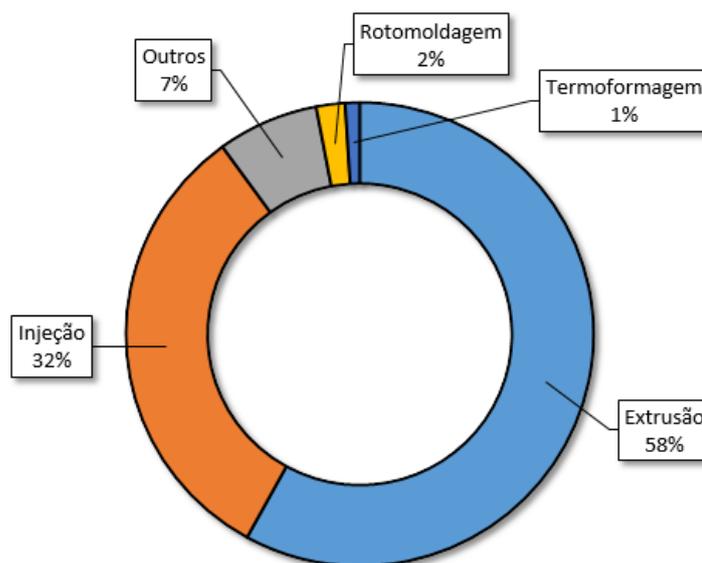


Figura 3: Processos de transformação utilizados para produção de peças finais plásticas. Adaptado de (ABIPLAST, 2016).

O processo de injeção confere detalhes muito específicos aos produtos como roscas, furos e encaixes perfeitos sendo muito utilizado na indústria de autopeças (como painéis e para-choques de carros) fabricando produtos intermediários que servem como insumos para a indústria automotiva e também na produção de utilidades domésticas que se destinam ao consumidor final. (ABIPLAST, 2016)

A moldagem por injeção pode ser descrita sucintamente como um processo de transformação em que o polímero é aquecido até seu estado fundido para então ser transferido sob pressão através de um canal para um molde, onde o material polimérico fundido irá preencher a cavidade e, após o resfriamento e cristalização do material, obter-se a peça final que é então retirada do molde. O processo de injeção é denominado um processo descontínuo, ou seja, ele opera em ciclos. Por ser um processo cíclico, um determinado polímero tem a vantagem de ser processado por injeção quanto menor for sua viscosidade (maior índice de fluidez), ou seja, quão mais fácil for de injetá-lo dentro do molde. Quanto maior a fluidez do material menor serão as pressões e temperaturas envolvidas e mais peças por minuto serão produzidas. (Frizelle, 2017)

Copolímeros heterofásicos de eteno e propeno, também conhecidos como copolímeros de impacto, são amplamente conhecidos no mercado por terem uma

resistência a impacto superior ao polipropileno convencional. Estes copolímeros são formados por uma mistura de duas fases sólidas e imiscíveis: uma matriz homopolimérica de polipropileno e uma fase dispersa composta por um copolímero elastomérico de eteno e propeno, também chamado de *ethylene-propylene rubber* (EPR), na sigla em inglês. Os copolímeros de polipropileno são utilizados em aplicações que necessitam elevada resistência ao impacto especialmente à baixas temperaturas. A resistência ao impacto é dependente da quantidade, composição e dispersão da fase elastomérica, enquanto que a rigidez é determinada pelas características da matriz homopolímero. (Moore, 1996)

Um dos métodos mais comuns de produção comercial deste tipo de material é uma polimerização sequencial de dois estágios onde primeiramente é produzido a matriz homopolimérica de polipropileno em fase líquida e, em seguida, é produzido a borracha de eteno e propeno no reator de fase gasosa. Esta borracha é polimerizada dentro dos poros da matriz homopolimérica. O copolímero resultante desta polimerização sequencial é uma mistura complexa de fases: amorfa, randômica, elastômeros com diferentes distribuições de massa molecular, juntamente com uma fase homopolimérica altamente isotática e também uma pequena fração de polietileno homopolímero. (LyondellBasell, 2018)

A adição de peróxidos orgânicos durante a extrusão de polipropileno é um importante processo para aumentar a processabilidade deste tipo de poliolefina, principalmente para utilização no processo de injeção. Adicionar peróxido orgânico durante o processo de extrusão eleva o índice de fluidez do polipropileno, facilitando sua injeção dentro do molde. Os produtos produzidos a partir da adição de peróxidos são chamados de produtos de reologia controlada e este processo é chamado de craqueamento ou peroxidação. Neste processo, a massa molar média do polímero diminui resultando em um maior índice de fluidez e uma menor viscosidade assim como um estreitamento da distribuição de massa molar. (AkzoNobel, 2018)

Apesar do processo de craqueamento de poliolefinas ser amplamente estudado e compreendido o efeito do peróxido orgânico nas propriedades moleculares, estruturais e mecânicas dos copolímeros de eteno-propeno ainda são pouco exploradas e compreendidas, devido à alta complexidade destes materiais.

Quando a quantidade da borracha de eteno e propeno dentro de um copolímero heterofásico de eteno e propeno excede uma certa concentração, a adição de

peróxido durante a etapa de extrusão leva a comportamentos reológicos diferenciados em que a viscosidade complexa aumenta em baixas frequências, como observado em análises de reologia rotacional dinâmica do polímero fundido. Este comportamento é atribuído a formação de uma interconexão entre as fases imiscíveis presentes neste tipo de copolímero heterofásico através da reticulação durante a extrusão reativa. Quando o material cristaliza essas interconexões entre as fases podem ser observadas por microscopias. O interesse nestas estruturas é grande pois elas afetam fortemente as propriedades de rigidez e resistência ao impacto dos copolímeros. Os copolímeros degradados com peróxido apresentam um aumento nas propriedades de impacto. (Lee, 2005)

Devido à excelente resistência ao impacto os copolímeros heterofásicos de eteno-propeno são materiais muito utilizados na indústria automobilística que possui uma representatividade grande no mercado brasileiro e está em amplo crescimento. Esta indústria atualmente busca por uma maior produtividade, com foco em retomada do crescimento, tendo o processo de injeção como o principal processo de transformação das peças automobilísticas. Nesse sentido, materiais com fluidez maior são altamente desejáveis. A utilização de peróxidos orgânicos para aumentar o índice de fluidez do polipropileno é comum na indústria. Entretanto, apesar de a relação do peróxido com PP homopolímero ser amplamente conhecida e estudada, a relação com um material complexo como os copolímeros heterofásicos de eteno-propeno ainda é incerta. Neste sentido, o desenvolvimento de copolímeros heterofásicos com fluidez elevada para aumento de produtividade sem perder resistência ao impacto se torna um ponto chave e com alto interesse para a indústria automobilística.

A diferenciação do presente trabalho é que o índice de fluidez final das amostras não é uma variável. O que foi variado é o índice de fluidez das amostras originais. Então o efeito que será avaliado é a taxa de degradação, de forma isolada, e como ela altera dois grupos diferentes de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno. Além do índice de fluidez inicial, as amostras foram separadas em dois grupos com características da fase elastomérica diferentes. Estas amostras serão avaliadas de forma a determinar mudanças na microestrutura dos copolímeros e visando verificar uma melhora na compatibilização da borracha de eteno e propeno na matriz homopolimérica. Além disso, as resinas com diferentes graus de craqueamento serão avaliadas em termos de suas propriedades mecânicas visando

melhorias na resistência mecânica dos copolímeros, otimizando o balanço de rigidez e impacto das resinas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito do grau de craqueamento (peroxidação) sobre propriedades mecânicas e reológicas de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno em matriz de polipropileno homopolímero.

2.2 Objetivos Específicos

As metas específicas deste trabalho são:

- Avaliar a correlação da estrutura morfológica de copolímero através de técnicas de microscopia com a compatibilidade da fase borracha na matriz homopolimérica do polímero;
- Avaliar como o peróxido age em função do teor de eteno e viscosidade da borracha através do acompanhamento da viscosidade intrínseca das fases presentes;
- Avaliar a correlação entre os parâmetros reológicos das fases dos copolímeros e as propriedades finais dos artigos produzidos com as formulações geradas.
- Utilizar a técnica de cromatografia por permeação de gel para mensurar as massas molares de cada fração e verificar onde o peróxido está agindo de forma prioritária.
- Caracterização dos materiais em termos de sua rigidez e resistência ao impacto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão revisados os fundamentos técnicos que embasam este trabalho. Primeiramente será apresentada a descrição sobre o polipropileno, suas características morfológicas e estruturais e suas principais famílias, tendo foco na família de interesse deste trabalho, os copolímeros heterofásicos de eteno e propeno, explorando sua morfologia e os fatores que influenciam o seu mecanismo de tenacificação. A seguir, serão descritos as características e processos de produção do polipropileno e mais especificamente dos copolímeros heterofásicos de eteno e propeno. Será também apresentado o processo e etapas de craqueamento do polipropileno e polietileno com peróxido, explorando suas diferenças e peculiaridades.

3.1 Polipropileno

O polipropileno é uma resina termoplástica produzida à partir do propeno. Este polímero é utilizado principalmente em aplicações onde é necessária alta resistência química e rigidez. (Ram, 1997)

Descoberta por Giulio Natta, a polimerização ordenada das moléculas d propeno através do emprego de catalisadores seletivos, chamados Ziegler-Natta, gerou os primeiros polipropilenos cristalinos, em 1954. (Triplett, 1983)

O polipropileno pode apresentar três formas morfológicas dependendo da configuração espacial do carbono que contém o grupo metila pendente: isotático, sindiotático e atático. Esta propriedade é chamada de taticidade. Portanto, a taticidade do polipropileno está relacionada com o grau de esteroespecificidade do radical metila ao longo da cadeia do polipropileno. A quantidade de cada forma é determinada pelas condições de polimerização e tipo de catalisador utilizado. (Maier & Calafut, 1998)

O polipropileno isotático possui todos os grupos metila situados no mesmo lado da cadeia molecular principal do polipropileno. Um esquema desta estrutura está apresentado na Figura 4.

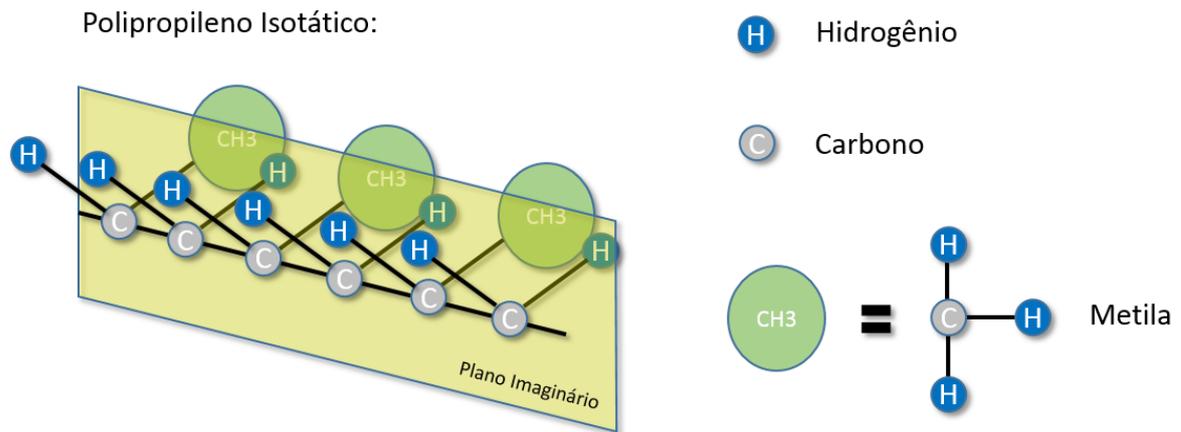


Figura 4: Esquema ilustrativo do polipropileno isotático. À direita, legenda utilizada para representar a cada elemento da cadeia. A legenda será utilizada para as próximas figuras deste capítulo.

Do ponto de vista comercial o polipropileno isotático é o mais relevante em termos de volume de utilização no mundo, devido à suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, além da alta resistência química. (van der Van, 1990)

O PP sindiotático se caracteriza por ter grupos metila ordenados alternadamente no espaço, como pode ser visto na Figura 5.

Polipropileno Sindiotático:

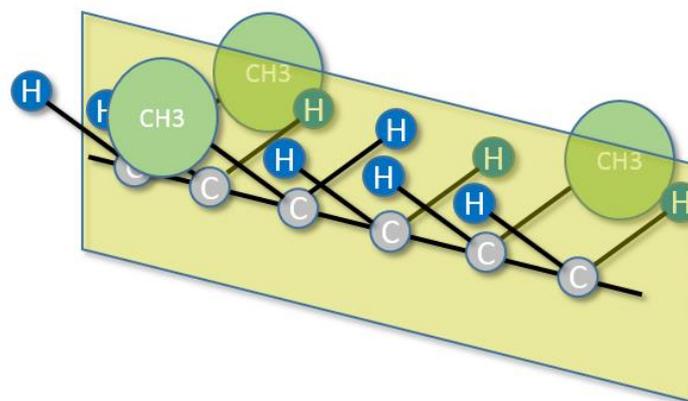


Figura 5: Esquema ilustrativo do polipropileno sindiotático.

Em relação ao PP isotático, ele possui aproximadamente 20% menos zonas cristalinas, por tal motivo, ele é um material mais flexível, com menor temperatura de fusão e menor densidade. Entretanto é um polímero que necessita de catalisadores

específicos para produção e tem pouca representatividade de volume mundial. (Maier & Calafut, 1998)

No PP atático, os grupos metila estão em uma sucessão estericamente desordenada anulando a capacidade de cristalização, gerando um material amorfo com propriedades mecânicas deficientes que encontra aplicação comercial somente no ramo dos adesivos. O esquema deste tipo de polipropileno está na Figura 6.

Polipropileno Atático:

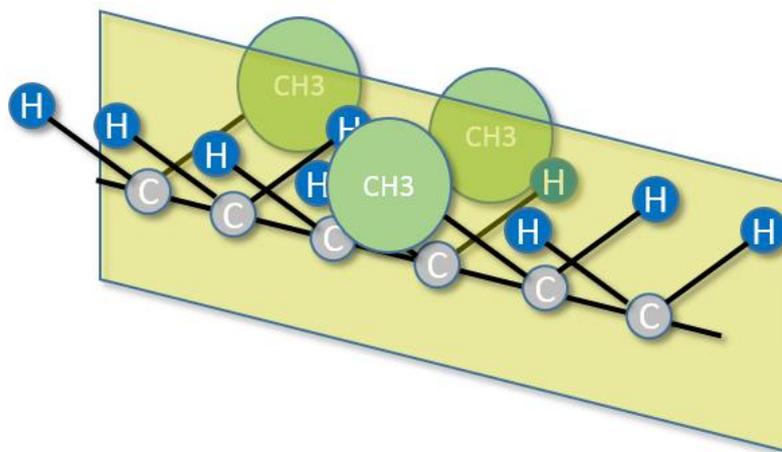


Figura 6: Esquema ilustrativo do polipropileno atático.

Em geral, em qualquer processo de polimerização sempre é gerado uma pequena quantidade de estrutura atática. O polipropileno homopolímero semi cristalino consiste em uma mistura de regiões cristalinas rodeadas por material amorfo com cadeias entrelaçadas. (Maier & Calafut, 1998)

O polipropileno também é classificado comercialmente em famílias, dependendo do painel de propriedades desejada: polipropileno homopolímero, copolímero aleatório de propeno-eteno e copolímero heterofásico de eteno-propeno, também chamados de copolímeros de impacto.

Para representar estas famílias o seguinte esquema de legendas foi utilizado, mostrado na Figura 7.

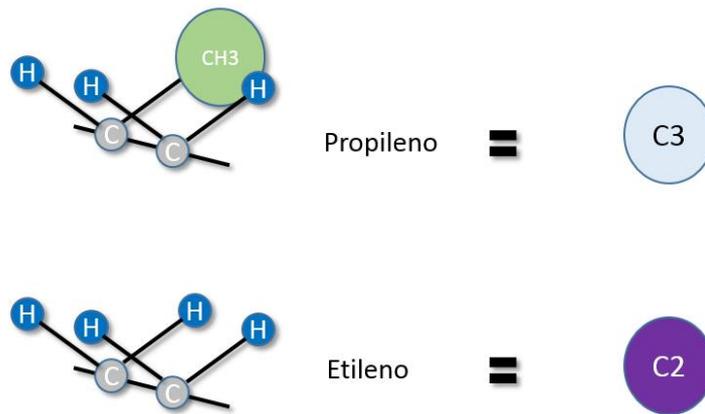


Figura 7: Esquema de legenda utilizado para descrever as famílias de polipropileno.

O polipropileno homopolímero está apresentado na Figura 8.

Polipropileno Homopolímero

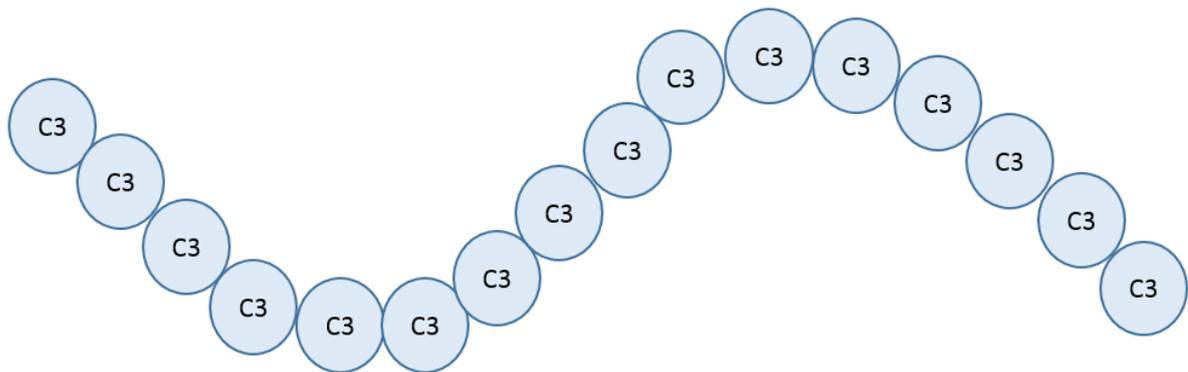


Figura 8: Polipropileno homopolímero.

Esta família de produtos apresenta alta rigidez devido a sua alta cristalinidade porém resistência ao impacto baixa. Apesar de sua transparência ser aceitável para aplicações como filmes e termoformagem, não é suficiente para algumas aplicações de peças injetadas de maior espessura. (Maier & Calafut, 1998)

O copolímero randômico de propeno-eteno está apresentado na Figura 9.

Copolímero Aleatório (propileno-etileno)

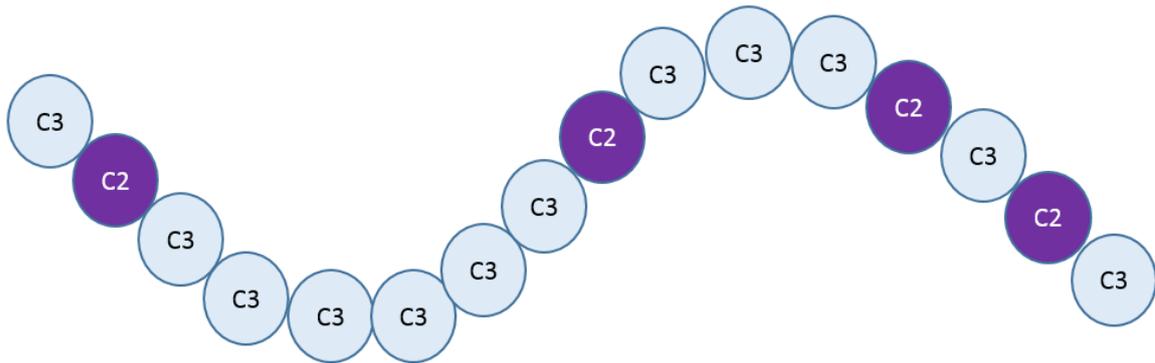


Figura 9: Copolímero aleatório ou copolímero randômico de propeno-eteno.

A introdução de um comonomero na cadeia polimérica do PP gera uma descontinuidade que reduz drasticamente a cristalinidade e diminui a temperatura de fusão do material, o que é interessante para aplicações de filmes para selagem. O material menos cristalino apresenta menor densidade que o homopolímero e, portanto, menor índice de refração. A diferença entre o índice de refração da fase cristalina e amorfa é menor e a luz não é refratada tão fortemente como um homopolímero resultando em maior transparência na peça final. (Duca & E P Jr Moore, 1996)

O principal objetivo de fabricar os copolímeros heterofásicos de propeno-eteno é a melhoria das propriedades de resistência ao impacto. Isto é atingido com uma fase elastomérica de eteno-propeno dispersa em uma matriz de PP homopolímero. Um esquema deste tipo de materia está apresentado na Figura 10.

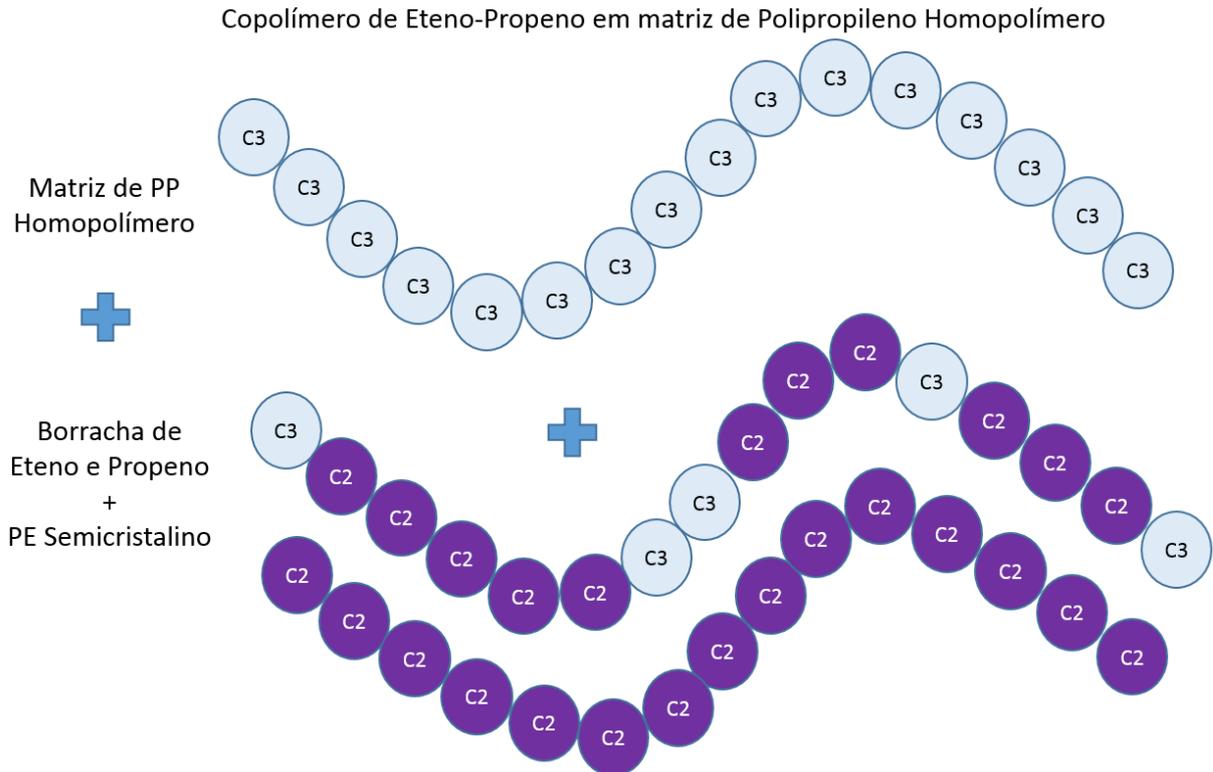


Figura 10: Copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em matriz de homopolímero.

A introdução da fase elastomérica resulta em uma queda na rigidez do material e um aumento na resistência ao impacto, que está relacionada com a quantidade, composição e tamanho de partícula desta fase. De forma simplificada, o mecanismo de tenacificação destes materiais está relacionado com a absorção pela fase elastomérica de uma fratura ocorrida na matriz. A composição da fase borracha determina o comportamento das partículas dispersas e a habilidade de absorver energia enquanto a concentração e dispersão destas partículas determina a probabilidade da partícula interceptar uma linha de fratura na matriz. (Duca & E P Jr Moore, 1996)

3.2 Copolímeros Heterofásicos de Eteno e Propeno

Os copolímeros heterofásicos de polipropileno surgiram para melhorar a competitividade do PP através da otimização das propriedades mecânicas, principalmente no balanço de rigidez e impacto deste polímero levando sempre em conta a diferenciação do PP e outros polímeros, isto é, rigidez e resistência térmica. Historicamente os copolímeros heterofásicos de eteno e propeno foram criados com o objetivo de combinar a excelente rigidez do PP homopolímero com a resistência a

impacto do copolímero de eteno e propeno para melhorar o balanço de rigidez e impacto deste polímero. (Schoene, 2011)

A primeira patente que cita este tipo de copolímero apresentando significativos aumentos nos valores de resistência ao impacto foi depositada pela empresa Shell Oil Company em 1965. A patente cita explicitamente o PP como sendo um polímero de alta rigidez, porém com baixa resistência ao impacto. Este problema foi resolvido pelos autores produzindo uma blenda dentro de um reator de polipropileno homopolímero com copolímero de eteno-propeno. (Short, 1965)

Atualmente os copolímeros heterofásicos de eteno e propeno são produzidos em um estágio sequencial de polimerização do homopolímero em fase líquida e posterior copolimerização da borracha eteno-propeno em um reator de fase gasosa que possui uma atmosfera de eteno e propeno e hidrogênio. A atmosfera deste reator pode ser alterada de forma a produzir borracha com maior ou menor teor de eteno. A quantidade desta borracha que é incorporada é controlada através do tempo de residência do reator. A massa molar da borracha pode ser alterada através do controle da quantidade de hidrogênio no reator, que atua como terminador de crescimento da cadeia de polímero. (Posch, 2017)

As duas fases deste tipo de copolímero podem ser facilmente observadas através de análises de microscopia de amostras de péletes de polipropileno heterofásico após a extração da borracha por solvente. Na Figura 11 pode ser observado as imagens de microscopia eletrônica de varredura de dois copolímeros diferentes, onde os vazios escuros nas imagens representam o local onde a borracha foi extraída. (Tan, Li, Chen, Song, & Zheng, 2005)

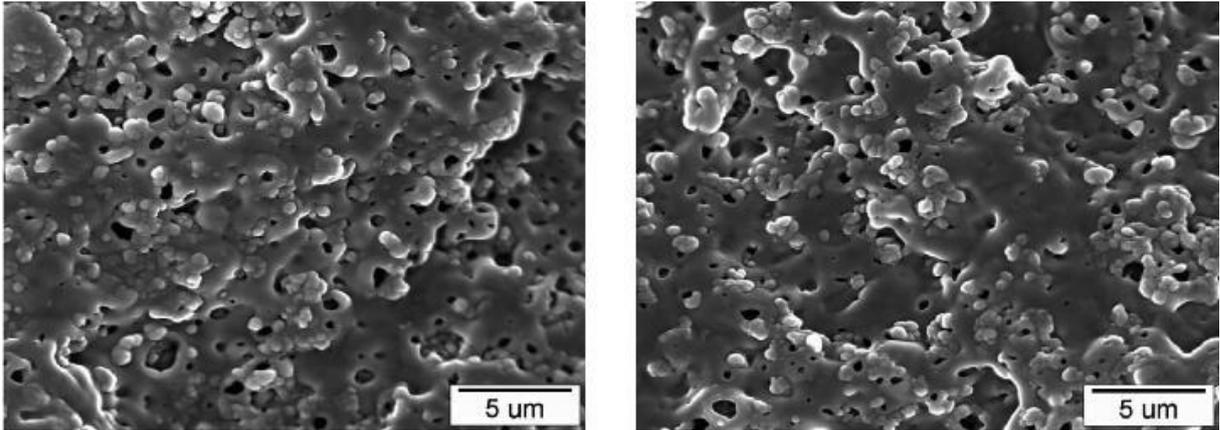


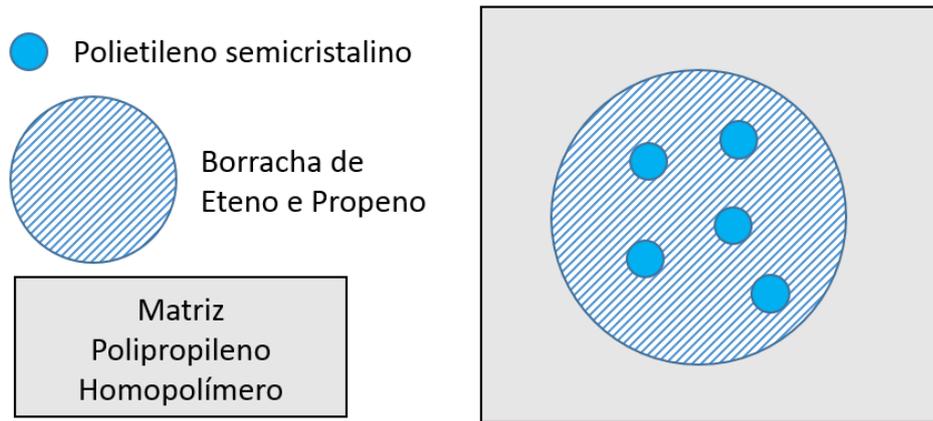
Figura 11: Micrografias obtidas por MEV de dois copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em uma matriz homopolimérica. Adaptado de (Tan, Li, Chen, Song, & Zheng, 2005)

Pode ser observado que o PP homopolimérico forma uma fase contínua que é comumente chamada de matriz, na qual as partículas de borracha são distribuídas. A função destas partículas dispersas de borracha é dissipar a energia aplicada no polímero e a capacidade de absorver estas forças está diretamente ligada a quantidade, distribuição, tamanho e composição desta borracha.

No exemplo da Figura 11, o copolímero da esquerda apresentou valores de resistência a impacto aproximadamente duas vezes maiores que o da direita, devido às partículas menores e mais bem distribuídas, indicando que a importância das características de dispersão nas propriedades de impacto é alta.

Os copolímeros heterofásicos de polipropileno, portanto, possuem três componentes: polipropileno homopolímero na matriz, partículas esféricas dispersas de borracha composta por copolímero de propeno e eteno e polietileno semicristalino no interior da borracha. Estes copolímeros podem ser modificados para melhorar o desempenho em resistência ao impacto. Isto pode ser feito com a utilização de modificadores elastoméricos ou com peróxidos. (Fink, 2013)

No esquema da Figura 12 está representado os componentes do copolímero heterofásico de eteno e propeno: matriz de polipropileno homopolímero, borracha de eteno e propeno e polietileno semicristalino no interior da borracha. Abaixo do esquema está uma micrografia de uma amostra destes copolímeros. Nesta figura a fase borracha foi previamente extraída, restando apenas as vacâncias na matriz.



Microscopia Eletrônica de Varredura de um copolímero heterofásico de eteno e propeno onde a fase borracha foi extraída previamente:

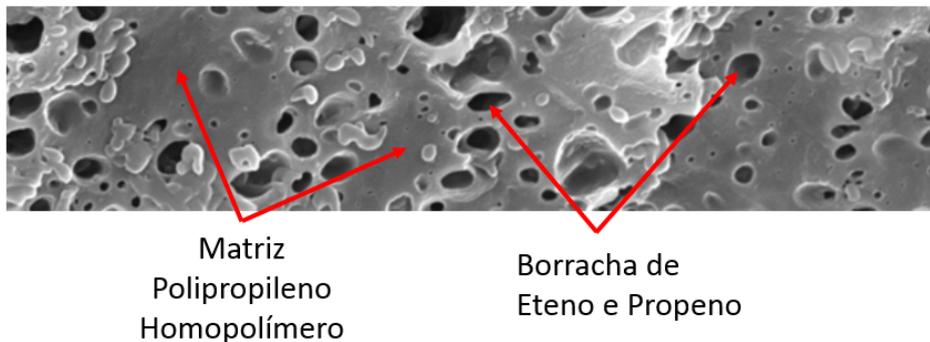


Figura 12: Esquema dos componentes dos copolímeros heterofásicos de eteno e propeno e suas diferentes fases.

3.3 Processo de Produção Industrial de Polipropileno

Industrialmente existem diversas tecnologias para produção dos copolímeros heterofásicos. Unipol (Grace), Innovene (Ineos) e Spherizone (LyondellBasell) utilizam processos exclusivamente de fase gás. Entretanto a maior capacidade de produção deste tipo de polímero é feita através da tecnologia Spheripol (LyondellBasell) que usa uma combinação de polimerização líquida, nos chamados reatores *loop*, e na sequência um segundo estágio em reator de fase-gasosa, conforme pode ser observado na Figura 13.

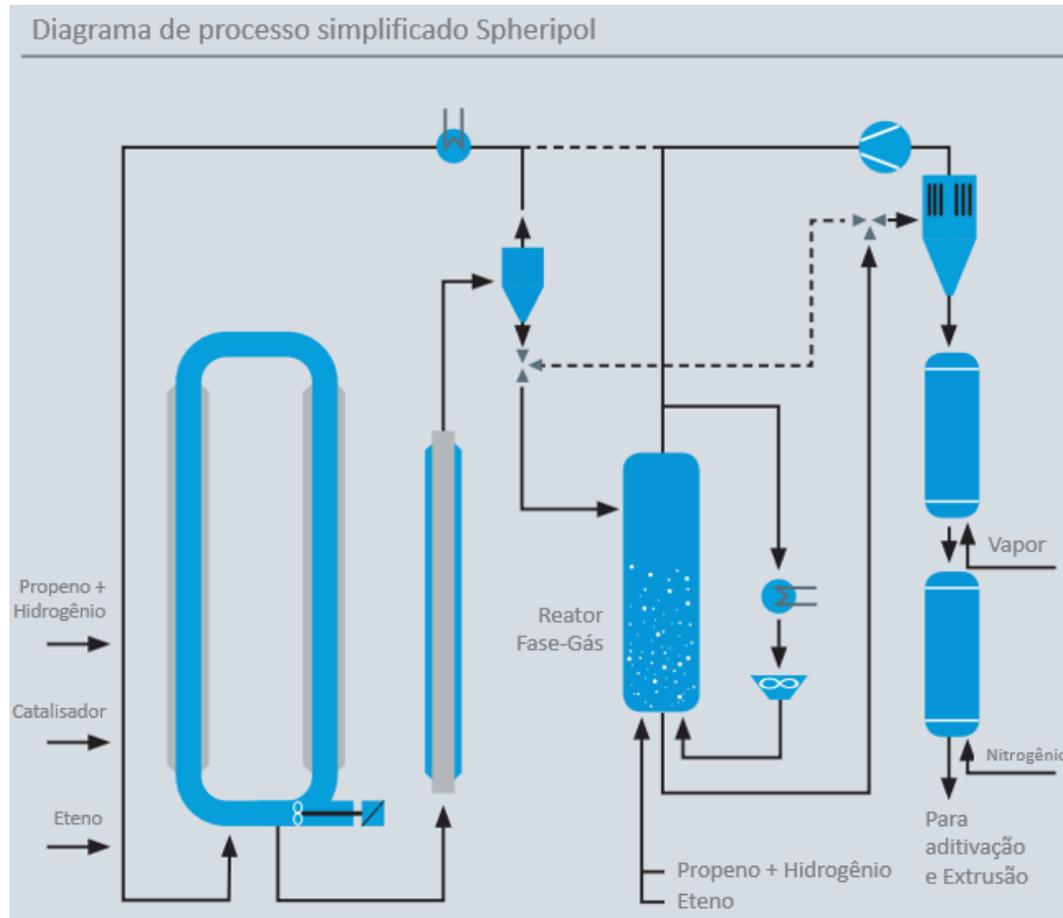


Figura 13: Diagrama simplificado do processo Spheripol com reator fase-gás capaz de produzir copolímeros heterofásicos de eteno e propeno. (LyondellBasell, 2018).

A atmosfera do reator fase gás é que determina as características do copolímero heterofásico. Enquanto a rigidez deste tipo de polímero está relacionada estritamente a matriz homopolimérica, as características e quantidade de borracha está ligada as propriedades de impacto dos copolímeros. O hidrogênio é utilizado como terminador de cadeia, controlando portanto a massa molar média do polímero que por sua vez afeta os valores de índice de fluidez, que são parâmetros de controle de qualidade tipicamente usados na indústria. A razão de eteno e propeno na atmosfera do reator controla a quantidade de eteno presente na borracha. O tempo de residência do reator fase-gas, por fim, controla a quantidade de borracha que é incorporada no copolímero.

3.4 Morfologia dos Copolímeros Heterofásicos de Eteno-Propeno

Os resultados da adição de borracha para a formação desses copolímeros variam de acordo com a composição e morfologia da borracha. São desejadas

estruturas com partículas de aproximadamente 0,4 µm de diâmetro com boa adesão à matriz. Para isto, geralmente se utiliza EPR com 30 a 60% de eteno. A fase da borracha é totalmente imiscível na matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico. Então, é extremamente afetada pelo processamento do fundido. A resistência ao impacto está relacionada ao tamanho médio de partículas da fase dispersa de borracha EPR. Sendo que, para se obter uma maior resistência ao impacto, a morfologia deve apresentar partículas pequenas bem dispersas. (Moore, 1996)

A razão de viscosidade de um sistema heterofásicos é definida como:

$$\eta R = \frac{\eta_{EPR}}{\eta_{Matriz}}$$

onde η_{EPR} é a viscosidade da fase borracha ou fase dispersa e η_{Matriz} é a viscosidade da matriz.

A tendência de uma partícula se quebrar em partículas menores durante o processamento do fundido pode ser estimada pelo número de Weber (We). Para este caso:

$$We = \frac{\gamma \eta a}{s}$$

onde γ é a taxa de cisalhamento, η é a viscosidade da matriz, a é o raio de curvatura da fase dispersa, e s é a tensão interfacial. Quando We excede um valor crítico ($We > WeC$), as partículas se quebram. Então pode-se concluir que a razão de viscosidade entre a fase borracha e a matriz homopolimérica, a tensão superficial e as condições de processamento são fatores importantes na determinação do tamanho de partícula. Para redução do tamanho de partículas da borracha, ηR deve ter um valor que minimize WeC , de modo a facilitar a quebra de partículas por aumentar as chances de We atingir um valor maior que WeC durante o processamento. A Figura 14 mostra como a curva de WeC em função de ηR se comporta. É importante notar que WeC tem um valor mínimo quando ηR está próximo de 1. (Moore, 1996)

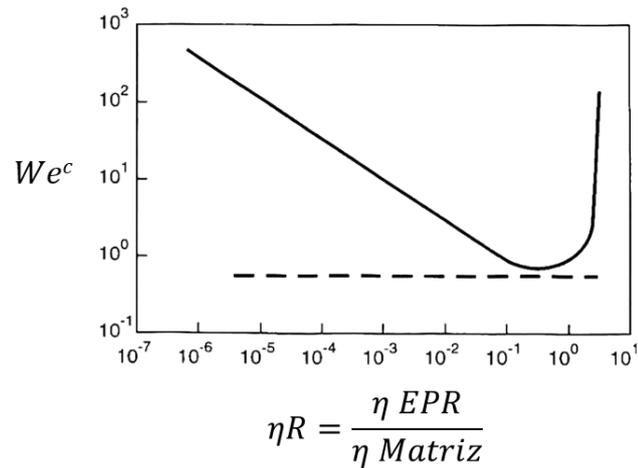


Figura 14: Processo de dispersão como função da razão de viscosidade. Adaptado de (Philips e Wolkowicz, 1996)

Exemplificando a importância da razão de viscosidade sobre o tamanho de partículas de borracha, a Figura 15 mostra a morfologia de blends de PP/EPR com diferentes razões de viscosidade.

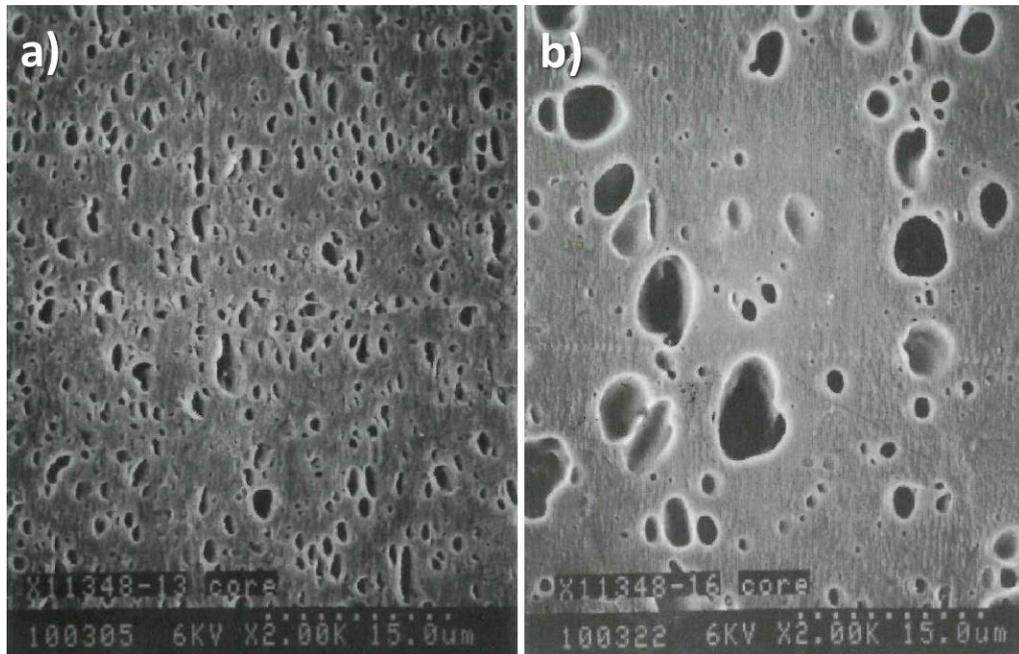


Figura 15: Imagem de MEV da blenda PP/EPR com razão de viscosidade a) 1,4 e b) 2,2. Extraído de (Philips e Wolkowicz, 1996)

O tamanho de partícula da fase dispersa é, portanto, afetada também pelas condições de processamento. Como pode ser observado, os copolímeros com maior razão de viscosidade mostraram um maior tamanho médio de partículas. Partículas

menores podem se recombinar para formar partículas maiores, dependendo da natureza da interface entre elas. A tendência do diâmetro médio de partícula em função da razão de viscosidade mostra que o diâmetro médio de partícula diminui ao diminuirmos os valores de razão de viscosidade para estes materiais. (D'Orazio, Mancarella, Martuscelli, & Polato, 1991)

Isto está em linha com a clássica teoria de Rayleigh-Taylor-Tomotika que diz que o diâmetro de uma dada partícula em suspensão em um líquido viscoso terá um valor mínimo quando a razão de viscosidade dos dois materiais (partícula e matriz) for igual a 1. (Tomotika, 1935)

3.5 Fatores que Influenciam o Mecanismo de Tenacificação

Em copolímeros heterofásicos de propeno e eteno, o mecanismo de tenacificação está relacionado à formação de pequenas fissuras (*crazes*) e à interrupção da fratura que se propaga na matriz devido às partículas de borracha. A natureza da borracha determina o comportamento da deformação das partículas dispersas e sua habilidade de absorver e redistribuir a energia. A concentração e o tamanho das partículas (número de partículas) definem a probabilidade de a linha da fratura ser interceptada. Assim, uma quantidade significativa de energia é absorvida durante a aplicação de tensão no polímero. (Duca, 1996)

A razão de viscosidade, além de ser crucial no controle do tamanho das partículas, afeta a resistência ao impacto. A massa molar média da fase EPR é crucial para o controle do tamanho das partículas de borracha. Uma razão de viscosidade correta é essencial para transferir as forças cisalhantes da matriz para a borracha e para evitar que as partículas se aglomerem no processamento. (Duca, 1996)

A baixos teores de eteno na borracha, a temperatura de transição vítrea (T_g) da EPR é elevada e melhorias no impacto são limitadas. Com o aumento do teor de eteno, a T_g decresce e o impacto melhora. Já em elevados teores de eteno, começam a aparecer regiões de PE cristalino dentro da fase borracha. Como consequência, a contração da borracha se torna elevada durante o resfriamento. Este efeito reduz a tensão que seria criada na matriz e a tendência de haver o efeito de *stress-whitening*. A adesão e a resistência ao impacto atingem um valor máximo (em valores entre 50% e 60% de eteno na borracha). Então, com o aumento do teor de eteno, a borracha

enrijece, as diferenças entre a fase borracha e a matriz aumentam, adesão é perdida, e o impacto decresce. (Duca, 1996)

Em sistemas de polímero heterofásicos a dispersão das fases é um fator importantíssimo nas propriedades mecânicas e isto não é exclusivo das blendas de copolímeros heterofásicos de eteno propeno.

O diâmetro da partícula de borracha é um dos fatores mais importantes no comportamento de fratura de blendas de sistemas bifásicos poliméricos de diversos polímeros. Blendas de polopropileno e PA-66 (Nylon) que continham partículas menores ($D = 0,1 \mu\text{m}$) requereram tensão maiores para completar o processo de fratura. No entanto, ao diminuir ainda mais o diâmetro da partícula, foi observado uma diminuição da resistência ao impacto, indicando que existe um ponto ótimo de diâmetro de partícula. (Bucknall & Paul, 2013)

Na Figura 16 esta apresentado curvas de valores de resistência ao impacto IZOD para blendas de PA66 (Nylon) e borracha de eteno-propeno.

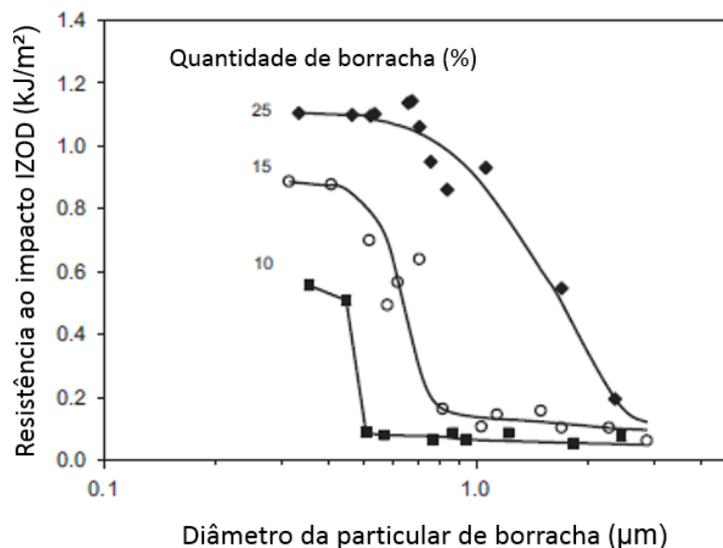


Figura 16: Valores de resistência ao impacto IZOD de blendas de PA66 com borracha de eteno-propeno grafitizadas. Adaptado de (Wu, 1985).

Como pode ser observado a absorção de energia é maior a medida que o diâmetro da partícula é menor. O diâmetro de $0,3 \mu\text{m}$ parece ser o limiar acima da qual as propriedades de impacto começam a se deteriorar. A queda é mais evidente para blendas com proporção 90/10 e menor em blendas com proporção 75/25. A razão dessas reduções dramáticas na quantidade de energia absorvida é que partículas de borracha agem como pontos de iniciação de fratura, especialmente se eles são

relativamente grandes ($D_w > 1\text{mm}$). Além disso, quanto menores são as partículas, maior é a chance de a fratura encontrar uma partícula de borracha e a energia desta falha ser absorvida. (Wu, 1985)

Outro tipo sistema binário que se beneficia de uma melhor dispersão de fases são as blendas de PP e PET. A razão de viscosidade tem um papel fundamental no tamanho das partículas da fase dispersa. Razões de viscosidade menores facilitam a formação de partículas mais uniformes e melhores dispersas que resultam em melhores propriedades mecânicas, especialmente resistência ao impacto. A razão de viscosidade deste sistema foi alterada utilizando um compatibilizante tipo anidrido maleico, que diminui a razão de viscosidade e melhora a dispersão e compatibilização das fases, como pode ser visto na Figura 17. (Yi et al., 2010)

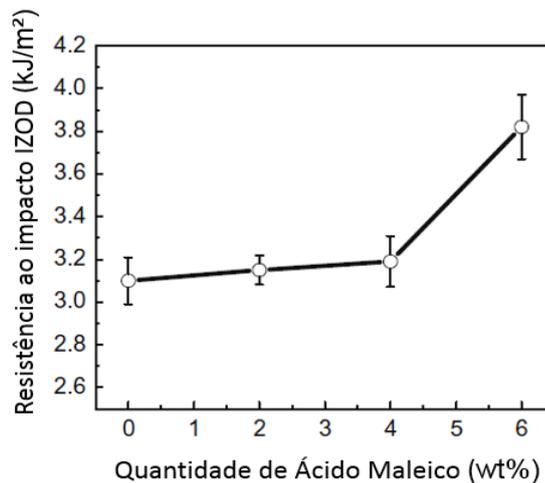


Figura 17: Resistência ao impacto IZOD para blendas de PP com compatibilizante. O aumento de teor de compatibilizante melhora a dispersão das partículas da fase dispersa.

Para sistemas específicos de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno em matriz de polipropileno homopolimérica, a melhor dispersão da borracha, obtida através de métodos de preparo das amostras distintos, também afeta a resistência ao impacto, como pode ser visto na Figura 18.

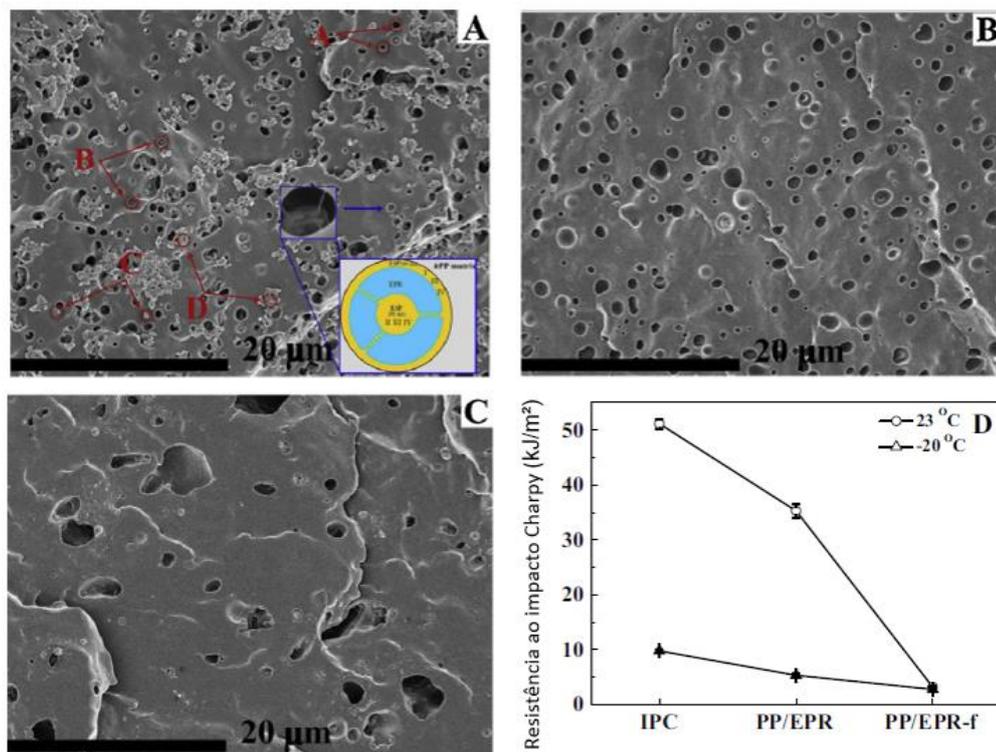


Figura 18: Micrografias obtidas por MEV de (A) IPC, (B) PP/EPR, (C) PP/EPR-f e em (D) os resultados de resistência ao impacto Charpy de cada amostra. Extraído de (Strasse, 1992)

Como pode ser observado a dispersão da fase borracha possui correlação direta entre a resistência ao impacto, independentemente do modo como as diferentes morfologias são obtidas. Partículas menores e melhor distribuídas apresentaram os melhores resultados de resistência ao impacto, sendo a coalescência dessa fase borracha um fator que piora a resistência ao impacto. (Strasse, 1992)

Em outro trabalho específico com PP e borracha de eteno e propeno, D'Orazio et al. descobriram que provavelmente sistemas com partículas de borracha entre 0,30 e 0,35 μm se mostraram mais efetivas em termos de tenacificação, inclusive testes a baixa temperatura (0°C), do que sistemas com tamanho de partícula de 0,80 μm , mostrando novamente a importância do tamanho de partícula nas propriedades de impacto. (D'Orazio, Mancarella, Martuscelli, & Sticotti, 1993)

O efeito da cristalinidade e massa molar da matriz no comportamento mecânico dos copolímeros foi estudado por Wal et al. em um estudo com blendas de polipropileno homopolímero e EPDM como fase dispersa. O massa molar da matriz foi diminuído através do tratamento com peróxido, variando o IF da matriz de 2 a 30 dg/min. Ao diminuir o massa molar da matriz a temperatura de transição frágil-dúctil aumentou. As matrizes que foram tratadas com peróxido apresentaram uma

diminuição considerável na temperatura transição dúctil-frágil, mesmo tendo um tamanho de partícula da fase dispersa similar. Diminuindo o massa molar da matriz, resistência ao impacto diminui, o que é devido ao fato de ocorrer uma diminuição no stress de fratura. Porém isso também é influenciado pelo fato de que, ao diminuir o massa molar da matriz, o tamanho de partícula da fase dispersa aumenta. (Wal, Mulder, Oderkerk, & Gaymans, 1998)

Portanto, os dois principais fatores que controlam a resistência ao impacto são: a razão de viscosidade (ηR), que controla o tamanho das partículas e a transferência de forças cisalhantes entre as fases; e o teor de eteno na fase dispersa, que controla a competição entre diminuição da T_g da borracha e diminuição das diferenças entre fases. Ambos os fatores aparentam ter um valor ideal para cada copolímero.

3.6 Peroxidação de polipropileno

Polipropileno com altos índices de fluidez podem ser produzidos diretamente de reator, durante a etapa de polimerização, adicionando hidrogênio nos reatores. O hidrogênio age como um transferidor e terminador de cadeia para a reação de polimerização do polipropileno. No entanto, a solubilidade do hidrogênio no meio reacional tem um limite, limitando assim o valor máximo de índice de fluidez que pode ser alcançado no reator. (Fujii & Kim, 2003)

A adição de peróxidos com polímeros é bem conhecida na indústria e é geralmente conhecida por craqueamento, peroxidação ou degradação por peróxido.

Durante a granulação do polipropileno, a utilização do peróxido é bastante difundida no mercado para redução do massa molar e outros fins. Recentemente, peróxidos orgânicos vêm sendo utilizados para funcionalização de poliolefinas com monômeros polares. (Braun, Richter, Hellmann, & Ratzsch, 1998)

O polipropileno, quando submetido ao processo de craqueamento tem sua massa molar média diminuída substancialmente (aumento do índice de fluidez). Isso acontece devido à reação do PP com os radicais livres produzidos pelos peróxidos. (Schmidtthomee, Alt, Herbeck, & Trieschmann, 1966)

O peróxido mais utilizado pela indústria para o processo de craqueamento é o 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano (DHBP), também conhecido comercialmente por LUPEROX™ 101, TRIGONOX™ 101 ou Interlox™ se tornando um padrão para

peroxidação de polipropileno devido a sua temperatura de decomposição próxima a de processamento do PP e o fato de ter um manuseio seguro. DHBP é um líquido à temperatura ambiente, portanto sua mistura, dispersão e dosagem são facilitadas em comparação com peróxidos sólidos. Seu tempo de meia vida é de 5,9 segundos à 200°C. Outro ponto importante é que os sub-produtos da decomposição deste tipo de molécula são aceitáveis para embalagens de alimentos, por exemplo, cumprindo os requisitos desta aplicação. (Kasehagen, Kazmierczak, Cordova, & Myers, 2003)

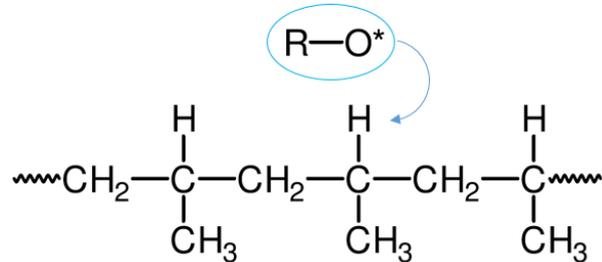
As modificações pós-reator de poliolefinas têm a vantagem de melhorar as propriedades da resina ou ainda conferir novas propriedades que podem aumentar o ramo de aplicações. Destas modificações, podemos ter a formação de ligações cruzadas, formando uma estrutura tridimensional, e degradação, diminuindo a massa molar média. Ambas, sob condições controladas, podem se tornar ferramentas valiosas para refinar a estrutura e propriedade dos polímeros. (Rocha, Coutinho, & Balke, 1995)

A degradação do polipropileno pelos peróxidos ocorre via uma série de reações de radicais livres envolvendo etapas de iniciação, cisão, transferência e terminação. O mecanismo de degradação do polipropileno está mostrado na Figura 19 e na Figura 20.

Decomposição do Peróxido:



Ataque do radical ao carbono terciário:



Desativação do Peróxido e Geração do Radical:

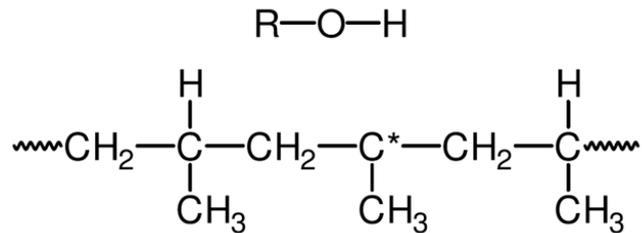
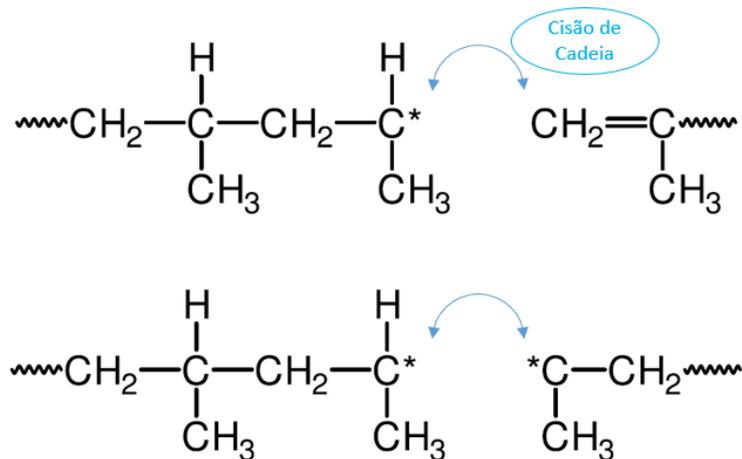


Figura 19: Etapas da degradação por peróxido do polipropileno. Adaptado de (Fink, 2018).

Primeiramente o peróxido se decompõe via cisão homolítica em dois radicais. Os carbonos terciários geram radicais mais estáveis e, portanto, são preferencialmente atacados. O peróxido é desativado via transferência de hidrogênio.

Cisão da cadeia do polipropileno:



Terminação dos radicais:

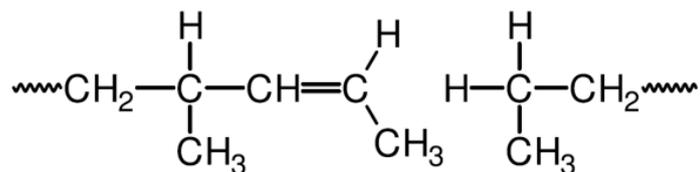


Figura 20: Etapas de quebra de cadeia do polipropileno após ataque de peróxido e terminação dos radicais. Adaptado de (Fink, 2018).

A cadeia principal da poliolefina então sofre cisão e os radicais migram até encontrarem outro radical. Quando dois radicais se encontram a reação é terminada. A reação de recombinação é altamente desfavorável, no caso do polipropileno. (Fink, 2018)

Para o caso do polietileno em contato com peróxidos orgânicos, as etapas da Figura 19 são as mesmas. Porém, as reações após a geração do radical na cadeia diferem para o caso do polietileno, onde a recombinação é muito mais favorável, como pode ser observado no esquema da Figura 21.

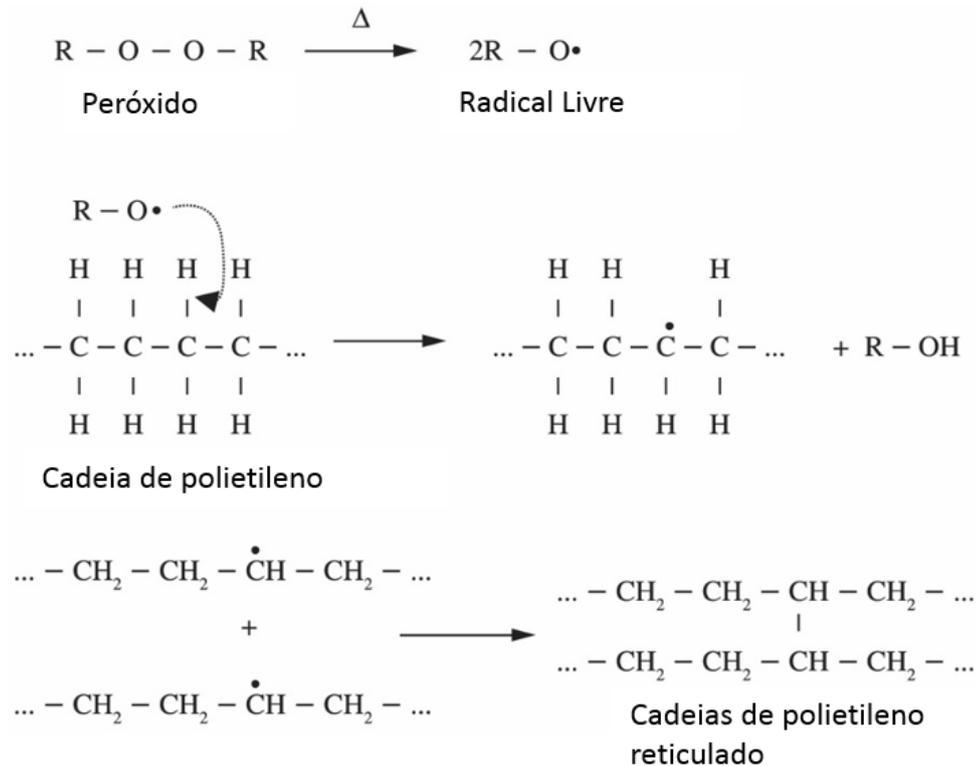


Figura 21: Esquema do mecanismo de reticulação do polietileno por peróxido. Adaptado de (Campus & Mateu, 1985).

Entretanto, no caso do polietileno, as reações de recombinação das cadeias após a geração do radical são mais favoráveis do que a terminação e estabilização dos radicais, como ocorre no polipropileno. A reação de recombinação ocorre pela combinação de dois carbonos de duas cadeias de polietileno adjacentes. (Melo, Aguiar, & Marques, 2015)

Quando peróxidos são adicionados para reagir com as macromoléculas de poliolefinas, são gerados macroradicaís. E estes podem ser destinados a dois tipos de reações com efeitos diferentes na massa molar: quebra de cadeia (degradação) ou alargamento molecular (ramificações ou ligações cruzadas). A quebra de cadeia ocorre se uma ligação C-C próxima ao macroradical tende a se quebrar em dois segmentos menores, o que é mais típico para PP, no qual o macroradical correspondente é um radical de carbono terciário centralizado, que é menos reativo que um radical de carbono secundário centralizado de um PE. Conseqüentemente, o macroradical de PP tende a fragmentar em um radical de carbono secundário centralizado e uma cadeia insaturada menor por cisão β . Sendo que a probabilidade desses macroradicaís se recombinarem é baixa. Visto que a abstração de hidrogênio

é um processo estatisticamente controlado, as moléculas poliméricas com massa molecular relativamente altas são atacadas preferencialmente. Em copolímeros de eteno e propeno, os resultados da competição entre cisão de cadeia e ligação cruzada dependem da composição molecular, ou seja, a formação de ligações cruzadas aumenta com a quantidade de eteno. (Lee, 2005)

Alguns agentes de ligação cruzada, tais como 1,4-Butanodioldimetacrilato (BDDMA), pode ser usados em combinação com peroxidação para aumentar significativamente as propriedades do copolímero. O agente BDDMA tem preferência de reagir com a fase dispersa de PP copolímero na matriz homopolimérica. O BDDMA pode aumentar a resistência ao impacto de copolímeros PP modificados com peróxido, sem sacrificar as propriedades de fluído do fundido. (Neutebom, 2010)

3.7 Peroxidação de Copolímeros Heterofásicos de Eteno-Propeno

A extrusão de polipropileno com adição de peróxido tem, como produto, polipropileno de reologia controlada (CRP). Este produto resulta em índice de fluidez de 10 a 100 vezes maiores e em propriedades de processo superiores. Isto ocorre devido à cisão de cadeias maiores que gera, conseqüentemente, uma distribuição molecular mais estreita, também. Uma grande redução em geral na viscosidade do polipropileno pode ser observada quando degrada-se o polipropileno com peróxido, e isto pode ser evidenciado nas curvas de viscosidade obtidas através das análises reológicas. As mudanças nas inclinações das curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento foram mais evidentes à baixas taxas de cisalhamento. Este efeito pode ser observado de forma mais pronunciada à medida que a concentração de peróxido aumenta. A cristalinidade não é afetada de forma significativa com a mudança no índice de fluidez, porém as curvas de fusão obtidas via análise térmica se mostraram mais irregulares à medida que a concentração de peróxido aumenta, o que indica uma estrutura mais heterogênea nos produtos degradados. O módulo de flexão do polipropileno das amostras testadas teve um decréscimo de aproximadamente 20% com a adição de quantidades próximas a 200 ppm de peróxido. Acima desta quantidade não foi verificada alteração maior nas propriedades mecânicas estudadas. (Rocha, Coutinho, & Balke, 1995)

Para homopolímeros o estreitamento da massa molar é recorrente para diversos tipos de peróxidos. Amostras de polipropileno submetidas a degradação por

diferentes tipos de peróxidos orgânicos: 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano (DHBP), di-t-butilperóxido (DTBP), dicumilperóxido (DCUP) and di(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenzeno (DIPP) em diferentes concentrações evidenciaram um considerável estreitamento na distribuição de massa molar. O parâmetro de M_w/M_n do PP sem peróxido variou desde 8,6 para 2,7 com 6000 ppm de peróxido DHBP, o mesmo utilizado neste estudo. (Costa, 1994)

A cinética da degradação por peróxido do polipropileno pode ser estudada através da comparação da distribuição de massa molar medida por cromatografia de permeação em gel (GPC). A degradação induzida do polipropileno é geralmente executada em extrusoras contínuas utilizando peróxido orgânico como iniciador. Estes peróxidos, quando degradados termicamente, geram radicais altamente ativos que podem abstrair átomos de hidrogênio da estrutura dos polímeros, causando a cisão da cadeia polimérica atacada. Esta abstração do hidrogênio possui uma tendência estatística de acontecer em cadeias mais longas, visto que a probabilidade depende da quantidade de hidrogênio presente em uma determinada molécula polimérica. Cadeias poliméricas de alta massa molar serão degradadas de forma preferencial. Como resultado, a distribuição de massa molar irá se tornar mais estreita e será deslocada para menores valores de massas molares. O quanto o polímero irá degradar será dependente da concentração de peróxido e, em menor importância, das condições de extrusão do material. Foi demonstrado que a distribuição de massa molar são altamente úteis para determinar a cinética da degradação do polipropileno por peróxido, a partir de dados e experimentos utilizando extrusoras tipo dupla-rosca. (Iedema et al., 2001)

A degradação do polipropileno via peróxido resulta em reações de quebra de cadeias principalmente, o que leva a diminuição da massa molar e estreitamento da distribuição da massa molar. No entanto, este processo também é acompanhado por reticulação, que é altamente improvável e ineficiente para o polipropileno. As reações de reticulação do PP isotático são altamente improváveis por causa da presença de reações simultâneas de quebra de cadeia. A eficiência da reação de reticulação depende na taxa de decomposição da molécula de peróxido e a reatividade dos radicais formados. A cisão beta e outras reações de quebra de cadeia ocorrem simultaneamente com a reação de reticulação do PP isotático e, particularmente, em altas concentrações de peróxido. (Yu & Zhu, 1999)

Em relação ao processamento, experimentos conduzidos em extrusora dupla rosca com polipropileno mostram que a temperatura de extrusão e rotação de rosca são variáveis pouco importantes para o experimento, sendo a concentração de peróxido a variável mais importante. O IF das amostras aumentou com o aumento da concentração do peróxido, já a temperatura e a rotação da rosca não tiveram efeitos no índice de fluidez. Isso pode ser atribuído ao fato de que o tempo de residência na extrusora é suficiente para que toda a reação de degradação ocorra. As resinas degradadas apresentaram um comportamento de viscosidade mais newtoniano do que o polímero original, sendo a viscosidade reduzida com a adição de peróxido. (Azizi & Ghasemi, 2004)

As propriedades reológicas do PP são alteradas significativamente durante esta extrusão reativa com peróxido. O índice de fluidez aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de peróxido e, por consequência, uma redução na viscosidade complexa é observada. A equação de Cole-Cole indica que o tempo de relaxação médio das amostras degradadas com peróxido são menores que a amostra original não degradada e que o mecanismo de relaxamento é mais uniforme para as amostras modificadas com peróxido. A partir dos dados de reologia, a massa molar e a distribuição de massa molar foram calculados, os resultados indicam que ocorre uma diminuição da massa molar e também um estreitamento da distribuição de massa molar. (Azizi, Ghasemi, & Karrabi, 2008)

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Para desenvolvimento deste trabalho, esferas de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno em matriz de polipropileno homopolímero (não aditivadas, coletadas direto do reator, cedidas pela Braskem S.A.) com diferentes índices de fluidez foram coletadas e então degradadas com peróxido orgânico – Trigonox 101, do fornecedor Akzo Nobel, 2,5-Dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano (DHBP), CAS Number: 78-63-7 – para um IF meta para cada grupo de amostras. As amostras foram divididas em dois grupos de acordo com o percentual de borracha de eteno e propeno de cada copolímero.

Na Tabela 1 esta apresentada um resumo das amostras que serão utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Características das amostras avaliadas.

| Amostra | Borracha de eteno-propeno (%) | Teor de Eteno (%) | IF Esferas (g/10min) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| C1 | 30,0 | 12 | 25,3 |
| C2 | 30,0 | 12 | 14,1 |
| C3 | 30,0 | 12 | 12,0 |
| E1 | 16,0 | 6,4 | 63,8 |
| E2 | 16,0 | 6,4 | 54,9 |
| E3 | 16,0 | 6,4 | 40,5 |

As amostras foram divididas em dois grupos os quais possuem quantidade de borracha e índice de fluidez diferentes, para que se possa variar a taxa de degradação

atingindo assim um IF final igual para todas as amostras. As amostras dos grupo C possuem todas 30% de borracha e índice de fluidez variando de 12 à 25 g/10min. As do grupo E possuem 16% de borracha e índice de fluidez variando de 40,5 à 63,8 g/10min. A avaliação de teor de eteno na borracha para os dois grupos apresentou valores semelhantes, em torno de 40%, não sendo esta uma variável do estudo. Ou seja, a tensão superficial e a compatibilidade entre as fases (matriz e borracha) são similares para todas as amostras de esferas de um mesmo grupo, sendo a adição de peróxido em valores variáveis, o único fator para influenciar nas variações do tamanho médio e dispersão da borracha na matriz homopolimérica.

4.2 Metodologia

A preparação das amostras foi realizada da seguinte maneira: as amostras de esferas base (polímero não aditivado) foram coletadas diretamente do reator. À estas amostras foram misturadas fisicamente os aditivos antioxidantes e neutralizantes em concentração constante e idêntica para todas as amostras e o peróxido orgânico em quantidades variáveis. Esta mistura de esferas mais os aditivos foram introduzidos na extrusora, cujos parâmetros foram mantidos inalterados para todas as amostras, para a produção de pellets. Estes pellets foram convertidos em corpos de prova e analisados suas propriedades mecânicas.

As esferas não aditivadas receberam o mesmo pacote de estabilização básica, além da quantidade variável de peróxido, antes da extrusão conforme Tabela 2.

Tabela 2: Tipo e teor de aditivos incorporados nas amostras.

| Função | Aditivo | Quantidade (ppm) | CAS N° |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------|
| Antioxidante | Antioxidante Primário | 400 | 6683-19-8 |
| | Antioxidante Secundário | 800 | 31570-04-4 |
| Neutralizante | Estearato de Cálcio | 400 | 1592-23-0 |
| Agente Degradante | Peróxido Orgânico | Variável | 78-63-7 |

Após a aditivação, as amostras foram peletizadas em uma extrusora dupla-rosca (ZSK 26mm, produção espaguete), vista na Figura 22.



Figura 22: Extrusora dupla rosca ZSK 26 do fabricante Coperion.

O perfil de temperatura utilizado está apresentado na Tabela 3 e na Tabela 4 os demais parâmetros de processamento.

Tabela 3: Perfil de temperatura de extrusão utilizado para todas as formulações.

| Zona | Temperatura (°C) | Zona | Temperatura (°C) |
|-----------|------------------|--------|------------------|
| 1 (Funil) | 50 | 7 | 190 |
| 2 | 160 | 8 | 200 |
| 3 | 170 | 9 | 200 |
| 4 | 180 | 10 | 200 |
| 5 | 190 | Massa | 210 |
| 6 | 190 | Matriz | 255 |

Tabela 4: Parâmetros de processamento para todas as formulações.

| Parâmetros de processamento | |
|------------------------------------|------|
| Rotação da rosca (rpm) | 500 |
| Torque (%) | 56 |
| Produtividade (kg/h) | 40 |
| Energia Específica (kWh/kg) | 0,10 |

Os parâmetros de processamento da extrusora foram determinados com o objetivo de permitir que os aditivos fossem incorporados adequadamente ao polímero e que o peróxido tivesse tempo de residência suficiente para agir sem causar degradação excessiva nas formulações. Como pode ser observado nos dados, os parâmetros de processamento e perfil de temperatura foram mantidos constante para todas as amostras, sendo que o único fator variável no experimento foi a quantidade de peróxido orgânico adicionada para grupo de amostras. A energia específica aplicada no processo, que é calculada pela razão entre a potência consumida pelo motor da extrusora (kW) e a carga da mesma (kg/h) foi mantida constante. A importância do controle da energia específica está relacionada com a otimização da homogeneização da resina, sem que haja degradação desta.

A quantidade de peróxido necessária para atingir uma mesma meta de IF dos pellets, partindo-se de um IF inicial das esferas diferente foi determinada por tentativa e erro. Deste modo a taxa de degradação de cada amostra foi variada, mas o índice de fluidez do material final se manteve o mesmo.

Na Figura 23 está representado o fluxograma da metodologia experimental utilizada neste trabalho.

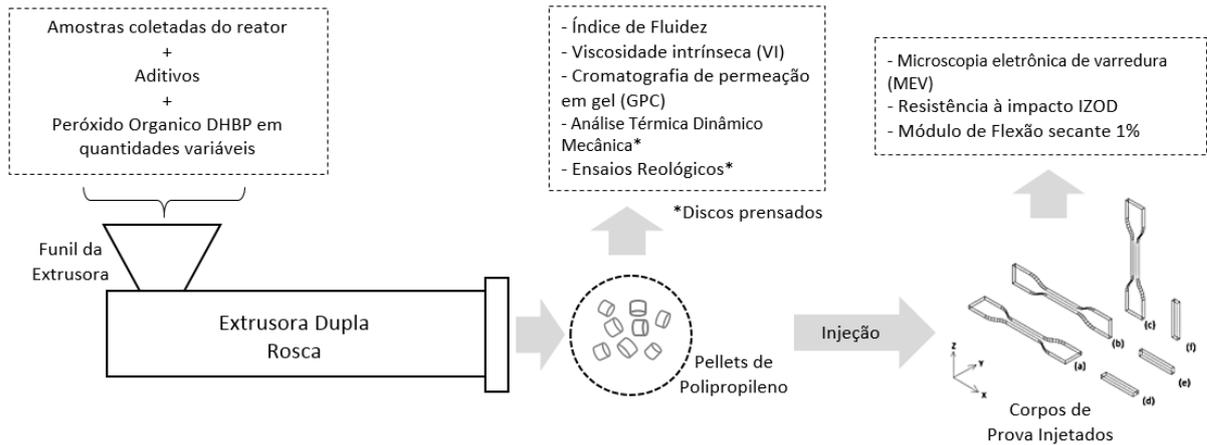


Figura 23: Esquema da metodologia experimental utilizada neste trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Cromatografia por Permeação em Gel - GPC

A análise de cromatografia por permeação em gel (GPC, na sigla em inglês), também chamada de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC, na sigla em inglês), se baseia na separação de compostos de acordo com o tamanho de cadeia molecular, representado pelo volume hidrodinâmico em solução. Dentro da coluna cromatográfica está presente um gel que possui uma determinada porosidade controlada que retém as cadeias de menor volume hidrodinâmico, e não retém com as cadeias de maior volume hidrodinâmico que acabam sendo excluídas, contornando as partículas de gel (Canevarolo Jr, 2004). Portanto, as cadeias menores, que são retidas mais na coluna, levam um tempo maior para percorrer a mesma distância da coluna, pois percorrem um caminho maior dentro dos poros até a saída da coluna e, portanto, seu tempo de eluição é maior.

Na saída da coluna cromatográfica se encontram detectores de viscosidade intrínseca (VI) e infravermelho, que detectam as moléculas que são eluídas. Com base em uma curva de calibração previamente gerada através de padrões de poliestireno monodispersos de massa molecular definida e conhecida, é possível obter uma correlação entre a viscosidade intrínseca (η^*) e os valores de massa molar (M_n) do polímero que está sendo testado.

Foi utilizado como agente de diluição o 1,2,4-tri-cloro-benzeno (TCB) para se diluir o polímero em aproximadamente 1 mg/mL. Estas amostras diluídas foram

inseridas à 140°C por 60min em 4 colunas sequenciais de leito misto tipo TSKgel GMHhr – H(S) HT. O limite de exclusão deste tipo de coluna é de 4×10^8 Da. Foi utilizado um cromatógrafo de alta temperatura, modelo GPC-IR, fornecido pela PolymerChar. Os detectores viscosimétrico e infravermelho tipo IR5 MTC deste equipamento são integrados.

Os parâmetros de massas molares (M_n , M_v , M_z , M_w) e polidispersão (PD) foram obtidos através desta técnica de cromatografia. Na Tabela 5 estão representados estes parâmetros e definidos como cada parâmetro é calculado bem como uma breve descrição do que cada parâmetro se refere.

Tabela 5: Parâmetros obtidos no ensaio de GPC. Adaptado de (CANEVAROLO JR, 2006).

| Massa Molar | Fórmula | Descrição |
|---|---|--|
| Massa molar numérica média | $M_n = \frac{\sum(N_i \times M_i)}{\sum N_i}$ | Massa molar que leva em conta mais fortemente o número de cadeias. |
| Massa molar ponderal média | $M_w = \frac{\sum(N_i \times M_i^2)}{\sum(N_i \times M_i)}$ | Massa molar que leva em conta a massa das cadeias poliméricas. Cada fração contribui de maneira ponderada para a média |
| Massa molar Z-média | $M_z = \frac{\sum(N_i \times M_i^3)}{\sum(N_i \times M_i^2)}$ | Massa molar mais sensível às frações de mais alta massa molar do que as demais médias de potência inferior. |
| Polidispersão ou índice de polidispersividade | $PD = \frac{M_w}{M_n}$ | Mede dispersão de massa molar, sendo que quanto maior o valor de PD, mais larga é a distribuição. |

4.3.2 Solúveis em xileno

Como a própria denominação já diz, os copolímeros heterofásicos são formados por duas fases distintas. Cada uma das fases é responsável por um grupo

de características deste material. Como o objetivo deste trabalho é avaliar como o peróxido afeta cada uma das fases, elas devem ser separadas para posterior avaliação individual. Para isso, uma técnica de fracionamento é utilizada.

Um esquema da separação entre as frações de interesse dos copolímeros heterofásicos está representado na Figura 24.

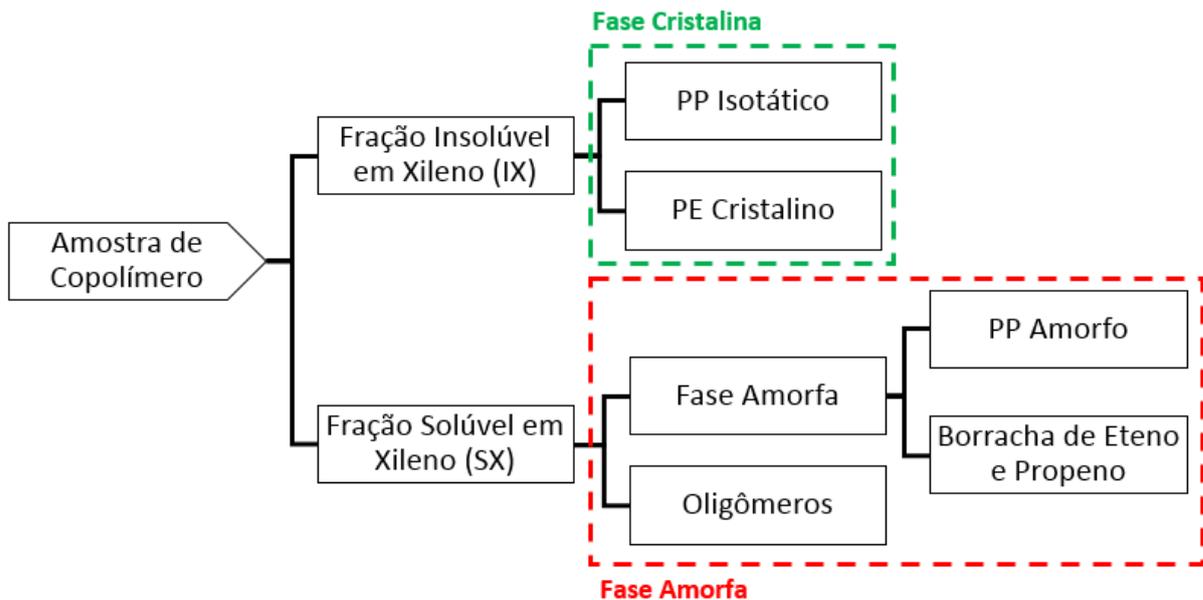


Figura 24: Esquema da análise de solúveis em xileno a temperatura ambiente.

Para realizar tal separação, inicialmente uma amostra do copolímero é moída obtendo-se um pó muito fino que é posteriormente seco para retirada da umidade e compostos voláteis em uma estufa à vácuo à $70 \pm 5^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Este pó seco é então solubilizado em xileno P.A. sob agitação e temperatura controlada de $135 \pm 3^\circ\text{C}$ por 30 minutos, em um sistema de solubilização com manta de aquecimento, agitador e condensador sob fluxo constante de nitrogênio. Em seguida, a amostra em solução é colocada em um banho sem agitação até atingir $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ para que a amostra precipite em um gel. Este sistema foi filtrado à vácuo em papel garantindo que todo o precipitado fosse realmente extraído. Este material extraído é a fase cristalina do material e compreende o PP isotático e também uma pequena fração de PE cristalino que é formado durante o processo de produção em reação fase-gás.

A parte da solução filtrada é então seca em estufa à vácuo a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ por 30 minutos obtendo-se assim a fração solúvel em xileno total, que compreende a fração amorfa, que não cristaliza, do copolímero.

Esta fração amorfa ainda pode ser novamente processada para obter-se os valores de fase amorfa, que se refere a fração de borracha de eteno e propeno e a fração de oligômeros. Para tanto, o restante da solução filtrada é colocado em um *becker* com acetona e metanol e deixado sob agitação até obter-se uma solução límpida com separação nítida de duas fases. Esta solução é filtrada e o polímero amorfo é lavado com acetona e seco em estufa a vácuo para remoção do xileno e então pesado para determinar sua quantidade.

4.3.3 Ensaios reológicos

4.3.3.1 Índice de fluidez

O índice de fluidez foi medido conforme ASTM D1238 no equipamento plastômero INSTRON CAF MF30 sob condições padrão para polipropileno, de temperatura 230°C e peso de 2,16kg. A matriz do plastômero possui altura nominal de 8 mm e diâmetro do orifício nominal de 2,095 mm.

A resina a ser ensaiada foi devidamente pesada em balança analítica (4 à 8g) e compactada no cilindro do barril do plastômero à temperatura de $230 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica, o peso é liberado e, ao passo que o material sofre ação de uma determinada pressão, imposta pelo pistão e peso, vai estabilizando seu fluxo na matriz. A determinação do IF é baseada no tempo utilizado para que uma determinada quantidade de material escoe pela matriz, em um tempo controlado pelo analista e é expressa em g/10min.

4.3.3.2 Reometria rotacional

Os ensaios de reologia foram realizados em um reômetro tipo DSR (Dynamic Shear Rheometer), ou seja, reômetro de força de cisalhamento dinâmica. O equipamento utilizado é da marca ARES G2 e possui geometria tipo placas paralelas. Os parâmetros do ensaio utilizados são de frequência de 0,01 a 100 Hz, deformação de 1% e temperatura de 180°C. As amostras testadas foram previamente prensadas em forma de disco de aproximadamente 3 cm de diâmetro e espessura de 3 mm. A prensagem ocorreu em 2 minutos à temperatura de 190°C para obtenção dos discos.

4.3.3.3 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade de uma solução de um polímero solubilizado em um solvente apropriado é determinada através da comparação entre o tempo de escoamento para um dado volume de solução polimérica diluída passe através de um tubo capilar e o tempo de escoamento do solvente puro pelo mesmo capilar.

É feito um filme do material, prensado três vezes, em prensa hidráulica manual (175 °C), para a homogeneização da amostra. O solvente utilizado para solubilização foi a decalina (decahidronaftaleno). A dissolução é feita em chapa de aquecimento (145°C) onde a amostra fica 10 minutos em repouso e 50 minutos sob agitação por barra magnética. A quantidade de amostra utilizada é de 15mg para um volume de 15ml de decalina, que é estabilizada com antioxidante BHT (di-terc-butil metil fenol), concentração 0,1 mg/L, para evitar degradação pela temperatura.

O viscosímetro utilizado consiste em um equipamento semi-automático da marca Lauda, modelo D20KP e os capilares, pelos quais a amostra esco, são do tipo *Ubbelohde*. Os capilares ficam em um banho à 135°C com variação de 0,2 °C durante a análise.

4.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada no equipamento Q800, do fabricante TA Instruments. Os corpos de prova foram retirados da uma placa prensada, com 3 mm de espessura, 15 mm de largura e 30 mm de comprimento. As amostras foram condicionadas em temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por pelo menos 40 horas.

Para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e das propriedades viscoelásticas dos materiais, foi realizado uma varredura de temperatura de -130 a 100 °C a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, deformação senoidal com amplitude de 100 μm e frequência de 1hz.

O valor de tangente δ ($\tan \delta$), também chamado de amortecimento mecânico ou atrito interno, é obtido pela razão entre o módulo de energia dissipada E'' (módulo de perda) e o módulo de energia potencial máxima armazenada E' (módulo de armazenamento). O valor de $\tan \delta$ é determinado através de uma faixa de temperatura que vai de - 130°C até 90°C. Entre estas faixas a temperatura é variada a uma taxa de 2°C/min e a frequência de oscilação é de 1 hz.

A temperatura de transição de uma dada fase é definida e identificada através da máxima em $\tan \delta$. A intensidade do amortecimento depende da quantidade relativa de material na amostra que está relaxando e, portanto, o valor no máximo do seu pico de T_g é proporcional à sua fração volumétrica. Isso permite determinar a concentração da fase dispersa na matriz.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma análise de microscopia foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia e dispersão dos domínios de borracha.

Para tal, foi utilizado um equipamento microscópio eletrônico de varredura de bancada TM-1000 do fabricante HITACHI. Para a preparação das amostras, elas foram cortadas à mão com formato de trapézio a partir de corpos de prova injetados e posteriormente microtomadas à -120°C . A fase borracha foi extraída em n-hexano fervente por 60 minutos. As amostras foram metalizadas com ouro 60s à 60mA e posteriormente observadas no microscópio. A voltagem utilizada para obtenção das imagens foi constante de 15 keV

4.3.6 Propriedades Mecânicas

4.3.6.1 Módulo de Flexão

A análise de módulo de flexão é realizada com o objetivo de verificar a rigidez do material e baseia-se na ASTM D790 *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*.

Para realização desta análise foi utilizado uma máquina universal de ensaios e uma célula de carga adequada, ambas do fornecedor Instron. O método consiste em submeter um corpo de prova injetado de seção transversal retangular a uma taxa de deformação pré-definida. Este corpo de prova é colocado sobre dois suportes e a força é aplicada no ponto central e equidistante 51,2 mm um do outro (16 x a espessura do corpo de prova, conforme a norma).

Durante esta análise, o corpo de prova é submetido a dois tipos de esforços, o de tração e compressão. A resposta a esta deformação é medida pelo equipamento através de uma célula de carga. A deformação é interrompida quando ocorre rompimento do corpo de prova ou quando se atinge 5% de deformação.

Como esta análise é sensível às condições do ambiente, isto é, temperatura e umidade, os corpos de prova são submetidos ao condicionamento de no mínimo 40 horas e no máximo 96 horas, à 23 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e 50% ($\pm 5\%$) de umidade relativa do ar. A velocidade de teste é de 1,3 mm/min e o resultado é obtido após avaliação de 5 corpos de prova.

4.3.6.2 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto é analisada conforme procedimento A da norma ASTM D256 *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, utilizando o equipamento CEAST modelo Resil Impactor.

Esta análise resulta na energia que é absorvida pelo polímero quando este sofre impacto de um pêndulo com energia e velocidade determinada. Como resultado do impacto o material pode quebrar totalmente, parcialmente ou, até mesmo, não quebrar gerando uma amostra que é chamada de “non-brake”, também abreviada muitas vezes na indústria por NB.

O entalhe no corpo de prova deve ser feito de modo que a largura remanescente seja de 10,16 mm ($\pm 0,05$). Este é um dos parâmetros mais importante e que pode causar a maior diferença de resultados se não for feito corretamente e igualmente para todas as amostras.

Como esta análise é sensível às condições do ambiente, isto é, temperatura e umidade, os corpos de prova são submetidos ao condicionamento de no mínimo 40 horas e no máximo 96 horas, à 23 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e 50% ($\pm 5\%$) de umidade relativa do ar. O resultado é obtido após avaliação de 10 corpos de prova.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será realizada a discussão dos resultados obtidos durante a pesquisa. A discussão será realizada pela análise crítica dos resultados embasando em trabalhos previamente realizados e literatura específica. Os resultados serão apresentados na forma de gráficos, tabelas e imagens.

5.1 Índice de Fluidez

Os índices de fluidez das amostras de PP antes e após extrusão reativa assim como a razão entre o IF dos pellets pelo IF das esferas, denominada como taxa de degradação, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Índices de fluidez, quantidade de peróxido e taxa de degradação resultante para cada amostra.

| Amostra | IF Esferas (g/10min) | IF Pellets (g/10min) | Peroxido (ppm) | Taxa de Degradação |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------|--------------------|
| C1 | 25,3 ± 0,1 | 86,3 ± 1,0 | 590 | 3,4 |
| C2 | 14,1 ± 0,2 | 87,6 ± 1,4 | 915 | 6,2 |
| C3 | 12,0 ± 0,1 | 87,7 ± 0,5 | 1050 | 7,3 |
| E1 | 63,8 ± 1,5 | 101,0 ± 1,6 | 180 | 1,6 |
| E2 | 54,9 ± 1,2 | 100,7 ± 0,5 | 215 | 1,8 |
| E3 | 40,5 ± 1,7 | 100,9 ± 1,6 | 350 | 2,5 |

A quantidade de peróxido necessária para atingir uma mesma meta de IF dos pellets, partindo-se de um IF inicial das esferas diferente foi determinada por tentativa

e erro. Deste modo a taxa de degradação de cada amostra foi variada, mas o índice de fluidez do material final se manteve o mesmo.

O índice de fluidez médio dos copolímeros do grupo C resultaram em um valor de 87,2 g/10min com um desvio padrão de $\pm 0,78$ g/10min, o que foi considerado baixo e pode-se concluir que os índices de fluidez são equivalentes para todas as amostras do grupo C. A taxa de degradação foi de 3,4 para amostra C1 até 7,3 para a amostra C3, um aumento de mais de duas vezes entre as taxas de degradação.

Para o grupo de amostras E, os copolímeros atingiram um valor médio de IF de 100,9 g/10min e um desvio padrão de 0,15 g/10min, considerando estes valores equivalentes dentro do grupo. A taxa de degradação variou de 1,6 até 2,5, um aumento de uma vez entre as taxas.

De modo geral, pode-se concluir que os polímeros após a extrusão reativa apresentaram índice de fluidez maior indicando uma menor massa molar, devido à degradação do material, através de reações de quebra da cadeia que são preferenciais do polipropileno. (Tzoganakis, Vlachopoulos, & Hamielec, 1988)

O índice de fluidez representa um valor pontual na curva reológica de um material polimérico. Os materiais poliméricos possuem comportamento não-newtoniano e, portanto, variam sua resposta viscosa conforme a taxa de cisalhamento aplicada. A análise de índice de fluidez é a medida da viscosidade em uma única taxa de cisalhamento, não podendo ser considerado um teste que explica todo o comportamento reológico do material polimérico, no entanto é utilizado como base para uma aproximação da massa molar dos produtos e comumente é utilizado como controle de qualidade durante a produção pelos fabricantes de resinas. Para ambos os grupos de amostras, os IFs são equivalentes, sendo a taxa de craqueamento a única variável deste estudo. Especialmente para o processo de injeção, em que altas taxas de cisalhamento de até 10^3 s^{-1} são obtidas, uma análise mais completa deve ser realizada para concluirmos sobre o comportamento destes materiais.

5.2 Viscosidade Intrínseca

Na Tabela 7 podem ser vistos os resultados de viscosidade intrínseca (VI) das frações solúvel em xileno (amorfo) e fração insolúvel em xileno (cristalino).

Tabela 7: Resultados da viscosidade intrínseca e razão de viscosidade (η_R) para a fração solúvel e insolúvel em xileno das amostras do grupo C.

| Amostras | | C1 | C2 | C3 |
|-------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Viscosidade Intrínseca (dL/g) | Esferas – Fração Insolúvel | 1,44 ± 0,1 | 1,52 ± 0,1 | 1,60 ± 0,2 |
| | Esferas – Fração Solúvel | 2,69 ± 0,3 | 2,82 ± 0,3 | 3,07 ± 0,3 |
| η_R Esferas | | 1,87 | 1,86 | 1,92 |
| Viscosidade Intrínseca (dL/g) | Pellets – Fração Insolúvel | 1,05 ± 0,1 | 1,07 ± 0,1 | 1,03 ± 0,1 |
| | Pellets – Fração Solúvel | 1,58 ± 0,2 | 1,47 ± 0,1 | 1,35 ± 0,1 |
| η_R Pellets | | 1,50 | 1,37 | 1,31 |

Conforme os resultados de viscosidade de ambas as frações, pode-se notar uma redução na média dos valores após a peroxidação. Isto se deve à cisão das macromoléculas da matriz homopolimérica com a peroxidação. Na Figura 25 pode ser visto os valores de aumento percentual para cada fração.

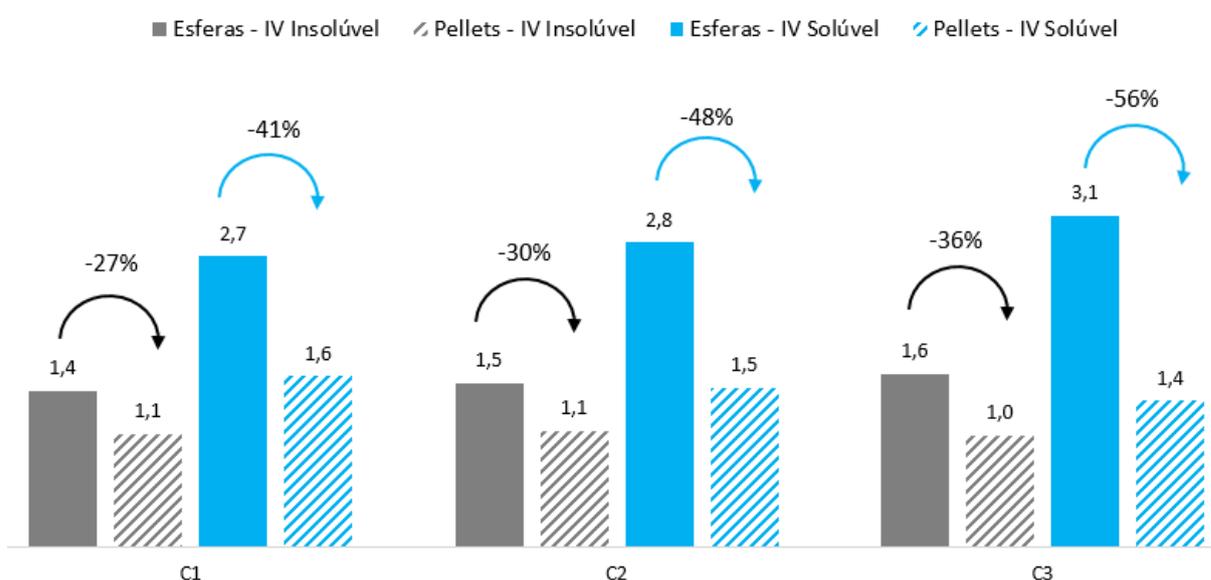


Figura 25: Viscosidade intrínseca das frações do grupo C. Diminuição percentual antes e depois da peroxidação.

Para a fração solúvel, a diferença entre a VI antes e após a granulação aumenta com o nível de peróxido adicionado. Isto demonstra que o peróxido também reage com a fase amorfa (borracha EPR). Quando comparado a diminuição percentual da fração insolúvel, pode-se perceber que a peroxidação afeta mais a fase amorfa. A

queda percentual dos valores da fase solúvel é maior que a da fase insolúvel, mesmo a fração insolúvel estar em menor quantidade no sistema. (Swart & Reenen, 2015)

Uma hipótese para o menor aumento da viscosidade da fração insolúvel para a fração amorfa é que na fração insolúvel está presente o polietileno cristalino e este, sofre preferencialmente reações de reticulação quando é degradado. Esta reação de reticulação aumenta o tamanho da cadeia de polietileno através da recombinação intermolecular e isso reflete no aumento da viscosidade do material que compete com a cisão molecular do polipropileno atenuando a diminuição da viscosidade da fase insolúvel. (De Paoli, 2008)

A Figura 26 mostra os resultados de razão de viscosidade das esferas e do material pós extrusão e degradação com peróxido.

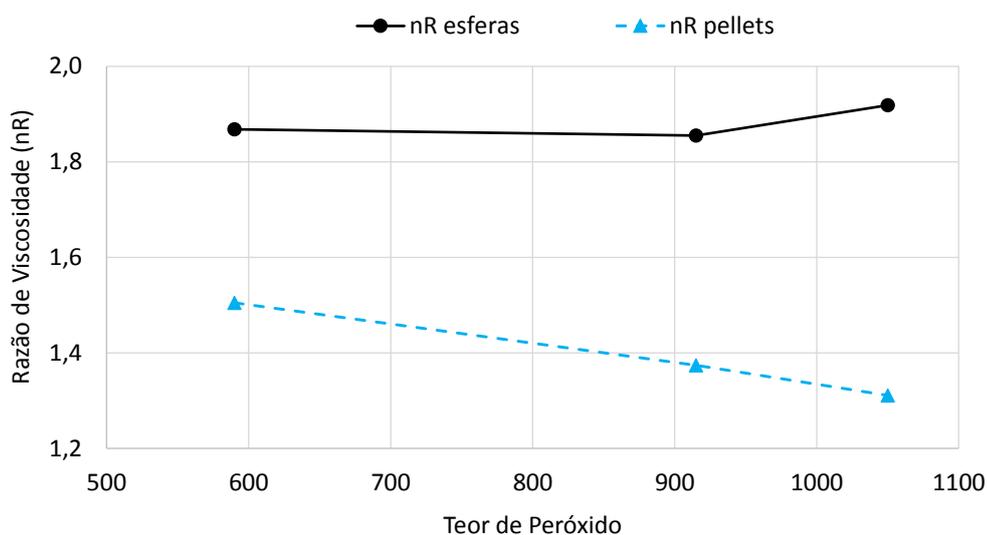


Figura 26: Razão de viscosidade das esferas e pellets do grupo C para diferentes taxas de degradação.

Para as esferas, os valores de razão de viscosidade se mantiveram similares (em torno de 1,9), conforme esperado pois as amostras foram coletadas com a mesma característica de reator. Após a peroxidação, a razão de viscosidade atinge valores menores para as taxas mais altas de craqueamento, já que a VI da fase amorfa diminui percentualmente mais. Então, por consequência deve haver uma redução de tamanho médio de partículas de borracha, devido a uma melhoria na sua capacidade de dispersão na matriz homopolimérica, o que será estudado através das imagens de microscopia óptica de varredura. (Duca & E P Jr Moore, 1996b)

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de viscosidade intrínseca das amostras do grupo E.

Tabela 8: Resultados da viscosidade intrínseca e razão de viscosidade (η_R) para a fração solúvel e insolúvel em xileno das amostras do grupo E.

| Amostras | | E1 | E2 | E3 |
|-------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Viscosidade Intrínseca (dL/g) | Esferas – Fração Insolúvel | 1,29 ± 0,1 | 1,21 ± 0,1 | 1,25 ± 0,1 |
| | Esferas – Fração Solúvel | 2,45 ± 0,3 | 2,33 ± 0,3 | 2,64 ± 0,4 |
| η_R Esferas | | 2,11 | 1,90 | 1,90 |
| Viscosidade Intrínseca (dL/g) | Pellets – Fração Insolúvel | 1,05 ± 0,1 | 1,06 ± 0,1 | 1,02 ± 0,1 |
| | Pellets – Fração Solúvel | 1,97 ± 0,2 | 1,85 ± 0,2 | 1,83 ± 0,2 |
| η_R Pellets | | 1,79 | 1,88 | 1,88 |

Conforme os resultados de VI de ambas as frações, pode-se notar uma redução na média dos valores após a peroxidação. Isto se deve à cisão das macromoléculas da matriz homopolimérica com a peroxidação. Na Figura 27 pode ser visto os valores de aumento percentual para cada fração para o grupo E.

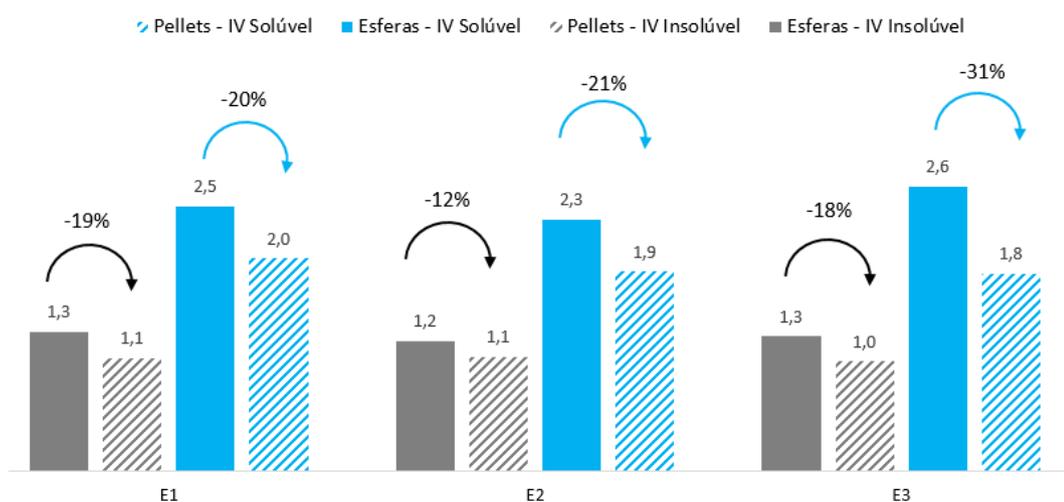


Figura 27: Viscosidade intrínseca das frações do grupo E. diminuição percentual antes e depois da peroxidação.

Para a fase solúvel, a diferença entre a VI antes e após a granulação aumenta com o nível de peróxido adicionado, demonstrando que o peróxido também reage com a fase amorfa. Isto demonstra que o peróxido também reage com a fase amorfa (borracha EPR). Quando comparado a diminuição percentual da fração insolúvel, pode-se perceber que a peroxidação afeta mais a fase amorfa. Novamente a hipótese de reações de reticulação do polietileno pode ser levantada. Entretanto, as diferenças entre os aumentos percentuais das fases são menores, o que pode ser devido a menor taxa de degradação da amostra do grupo E para o C.

A razão de viscosidade dos pellets diminui com o aumento da quantidade de peróxido, como pode ser observado na Figura 28.

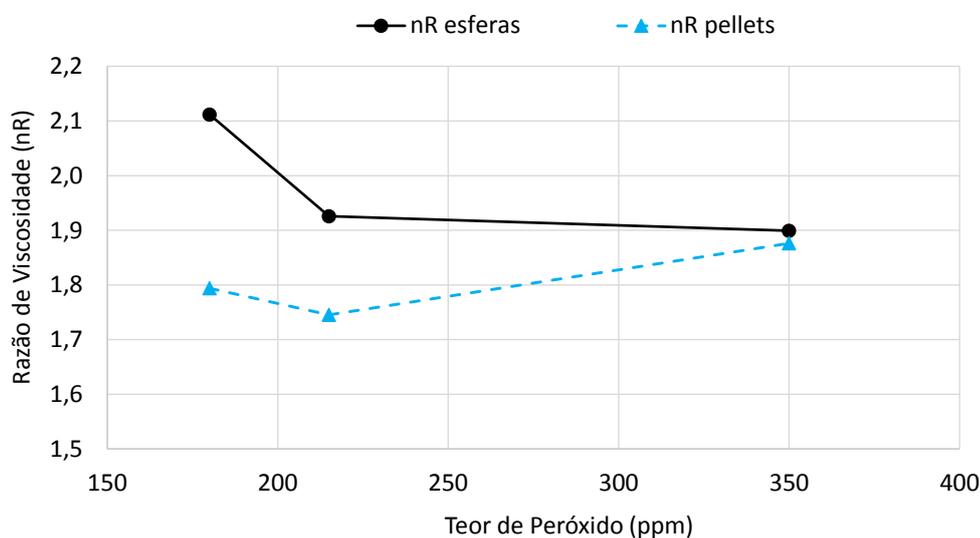


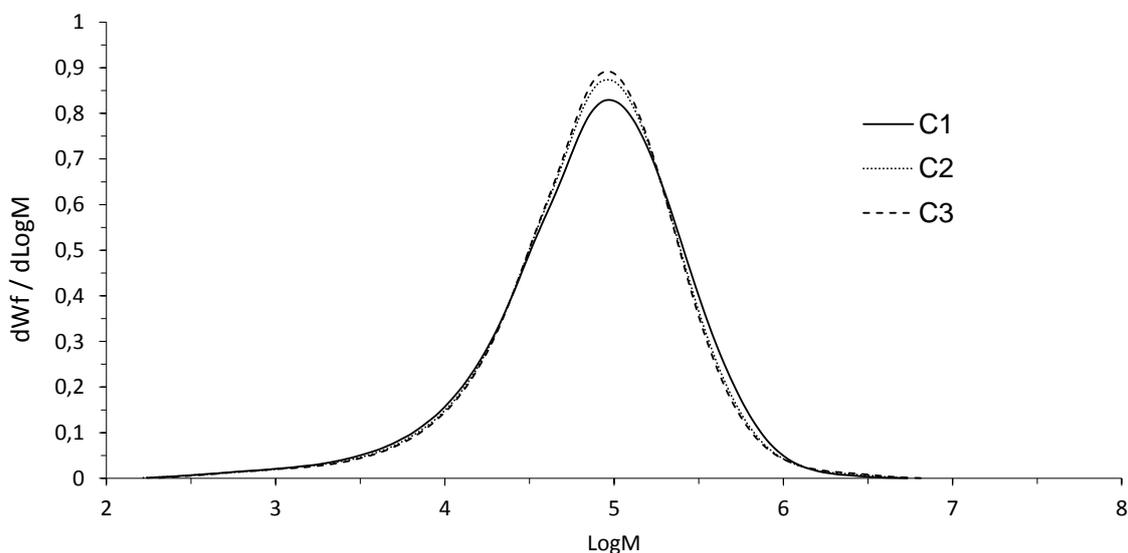
Figura 28: Razão de viscosidade das esferas e pellets do grupo E para diferentes taxas de degradação.

Para as esferas, os valores se mantiveram similares (entre 2,1 e 1,9), conforme esperado. Após a peroxidação, a razão de viscosidade tem menores valores para as amostras E2 e E3, mais degradadas, já que a VI da fase amorfa diminui.

Entretanto, quando comparados os dois grupos de amostras C e E, observa-se que para o grupo E a razão de viscosidade atinge um valor mínimo de 1,70. Isso se deve ao fato das taxas de craqueamento serem menores para o grupo E do que o grupo C. Por consequência deve haver uma redução menor no tamanho médio de partículas de EPR do grupo E e do grupo C o que pode influenciar nas propriedades de impacto.

5.3 Massa Molar Média

As curvas de distribuição de massa molar resultantes da análise cromatográfica bem como os valores de massas molares médias e a polidispersividade das amostras do grupo C estão apresentadas na Figura 29.



| Amostra | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mz (g/mol) | PD - |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------|
| C1 | 20600 | 143000 | 440200 | 6,95 |
| C2 | 21000 | 139500 | 496800 | 6,65 |
| C3 | 22400 | 141500 | 563000 | 6,30 |

Figura 29: Curvas de cromatografia por permeação por gel e tabela com os parâmetros da análise para a amostra tal qual (sem separação das fases) dos copolímeros do grupo C.

A análise das curvas do gráfico e os valores numéricos das massas molares médias evidenciam que o aumento da taxa de degradação aumenta os valores de Mn. Já os valores de Mw tem uma tendência de diminuir para a amostra C2 mas depois um aumento para amostras C3. O valor de Mz, no entanto, que correlaciona as cadeias de mais altas massas molares apresenta um aumento diretamente proporcional a taxa de craqueamento. Uma hipótese é que o polietileno presente nestes copolímeros ao degradar sofre preferencialmente reações de reticulação aumentando o tamanho e massa molar das cadeias. (De Paoli, 2008)

Na Figura 30 pode-se ver mais especificamente a parte da curva que correlaciona as altas massa moleculares.

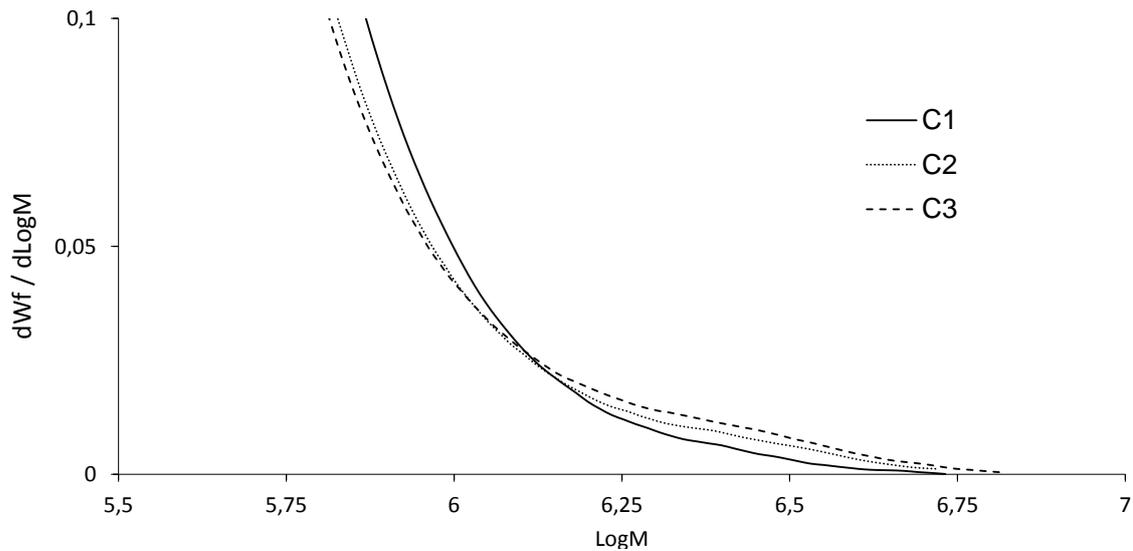


Figura 30: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares das amostras tal qual do grupo C.

Pode ser verificado que há uma inversão na tendência para o M_z , ou seja, enquanto os valores de massa molar média M_w diminuem, indicando que o peróxido está degradando alguma fração de cadeias poliméricas o M_z indica que frações de alta massa estão aumentando a massa molar o que reflete em maiores valores de M_n .

Como o copolímero heterofásico é composto de duas fases e como já visto na análise de viscosidade intrínseca o peróxido ataca estas fases separadamente, é necessário realizar a análise das fases em separado para um melhor entendimento do que está ocorrendo. Essas diferenças serão exploradas nos próximos tópicos onde são apresentadas as curvas cromatográficas das frações solúveis em xileno (fase amorfa: borracha de eteno e propeno) e a das frações insolúveis em xileno (fase cristalina: matriz homopolimérica e PE cristalino).

Na Figura 31 esta apresentado as curvas de GPC da fração amorfa.

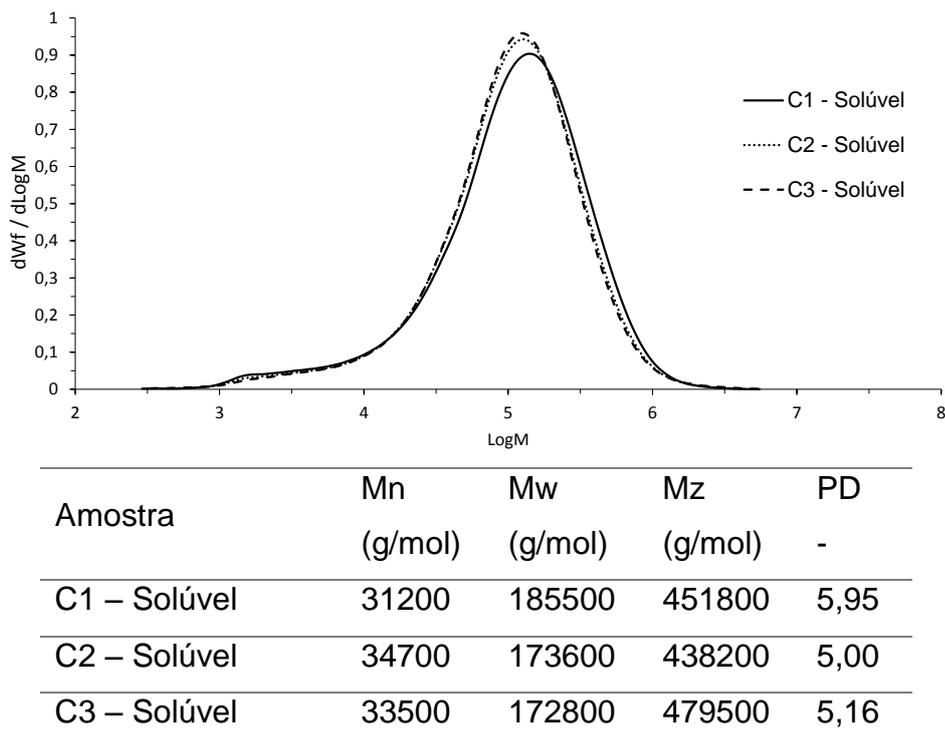


Figura 31: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra da fração solúvel (fase amorfa ou fase borracha de eteno e propeno) dos copolímeros do grupo C.

Como pode ser visto nos valores de massa molar da fração amorfa, ocorre uma diminuição dos valores de Mw e uma diminuição e depois um aumento do Mz e Mn. Além disso é observado uma diminuição dos valores de polidispersividade indicando um estreitamento na distribuição de massa molar da fase amorfa. Entretanto o aumento no Mz é muito pouco pronunciado neste caso, como pode ser visto na Figura 32.

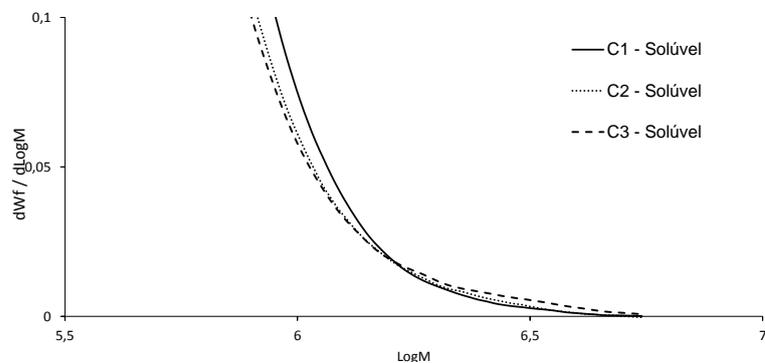
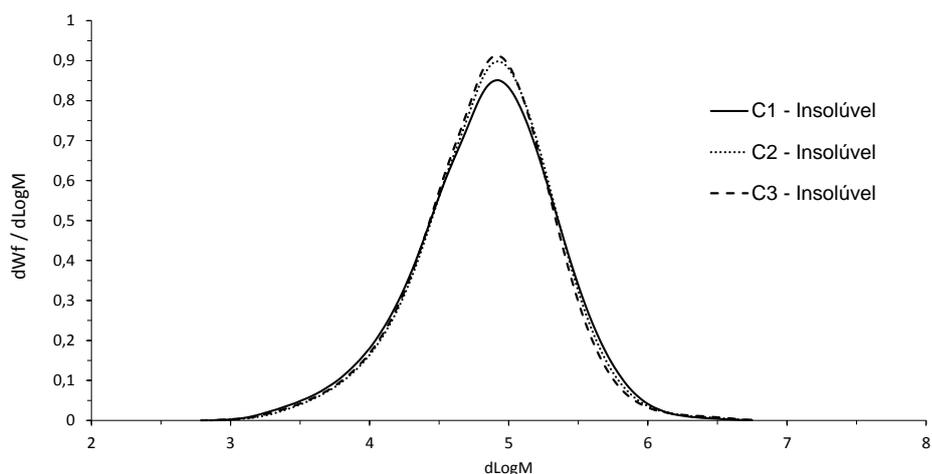


Figura 32: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase solúvel (amorfa) das amostras do grupo C.

As cadeias de alta massa da fração amorfa do grupo C de amostras indica que o aumento na massa molar desta fase é pequeno. No entanto, este comportamento se pronuncia quando olhamos a fração insolúvel da amostra, que constitui da matriz homopolimérica do polipropileno e da fração de polietileno que é formada juntamente com a fase borracha no estágio de polimerização.

Na Figura 33, estão apresentadas as curvas de GPC da fração cristalina das amostras do grupo C.



| Amostra | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mz (g/mol) | PD |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|------|
| C1 – Fração Insolúvel | 31600 | 131400 | 456600 | 4,16 |
| C2 – Fração Insolúvel | 34400 | 130900 | 492200 | 3,81 |
| C3 – Fração Insolúvel | 33100 | 127700 | 535200 | 3,86 |

Figura 33: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra da fração cristalina dos copolímeros do grupo C.

Com o aumento da taxa de degradação, pode-se observar um estreitamento da distribuição de massa molar indicado pela diminuição dos valores de polidispersividade. No entanto, pode ser observado que o aumento de Mz é muito mais pronunciado para a fração insolúvel. Uma hipótese é que o maior responsável pelo aumento na massa molar das cadeias de alto massa é o polietileno cristalino que é formado juntamente com a borracha no reator fase-gas e que é insolúvel quando submetido a extração de xileno. Como foi explicado anteriormente, o polietileno na presença de peróxido gera reticulações através da recombinação de seus radicais o

que aumenta a massa molar, já que a reticulação do polipropileno é altamente improvável nestas condições de processamento. (Phiri & Pasch, 2016)

Este comportamento foi explorado em um estudo envolvendo copolímeros heterofásicos de PP e quantidades crescentes de peróxido. Neste trabalho, além do GPC das frações foi utilizada análise de ressonância magnética para verificar que as frações de polietileno estariam se recombinando e reticulando para quantidades maiores de peróxido, o que corrobora os dados aqui encontrados. Neste trabalho diferentes tipos de borracha foram degradados com peróxido e o aumento de massa molar ocorreu de forma mais significativa para as amostras contendo maior quantidade de polietileno cristalino na fase insolúvel o que novamente indica que o aumento de M_z e M_w para a amostra tal qual é devido à reticulação do polietileno cristalino presente na fração insolúvel. (Simanke et al., 2018)

Além disso, dados da literatura mostram que os segmentos de PP cristalino são encontrados preferencialmente nas frações de baixa massa molar dos copolímeros heterofásicos, enquanto que os segmentos de PE cristalino são encontrados preferencialmente nas frações de alta massa. Por isso, já que estatisticamente o peróxido ataca mais facilmente as frações de alta massa, a fase amofra teria uma preferência de ataque do peróxido e a reticulação do PE pode ser considerada como de alta probabilidade de ocorrência nestes sistemas. (Tan, Ling, Chen, Song, & Zheng, 2005)

Na Figura 34 está representado em detalhe a parte da curva que representa frações de alta massa.

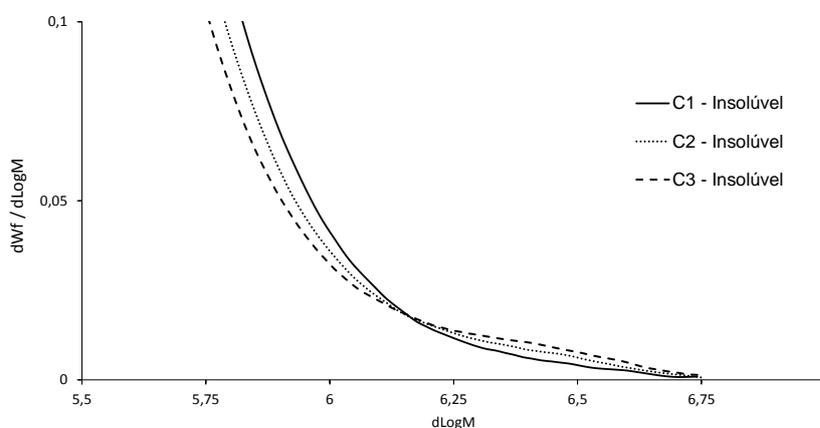
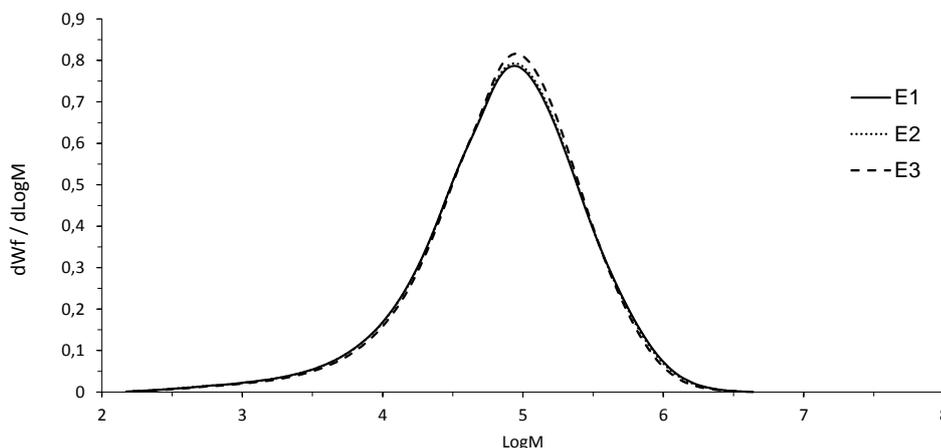


Figura 34: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase cristalina das amostras do grupo C.

Como comprovado pelos valores de M_z , graficamente podemos perceber a inversão de comportamento e o aumento dos valores de M_z com o aumento da taxa de degradação. No entanto, para as amostras do grupo E, este comportamento é bem menos pronunciado. Na Figura 35 estão representadas as curvas para as amostras E1, E2 e E3.

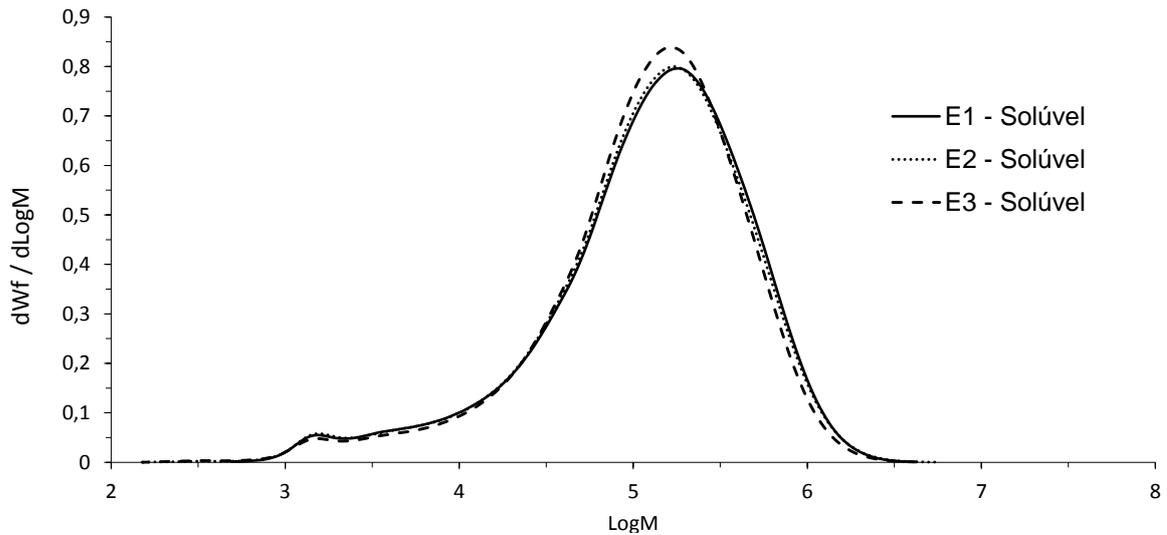


| Amostra | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mz (g/mol) | PD - |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------|
| E1 | 18900 | 149900 | 466200 | 7,92 |
| E2 | 19200 | 147700 | 452900 | 7,70 |
| E3 | 20600 | 145100 | 428100 | 7,05 |

Figura 35: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a amostra tal qual dos copolímeros do grupo E.

Pode ser verificado que para este grupo de amostras os valores de M_z não aumentam e os valores de M_w diminuem conforme esperado. Estes dados condizem e corroboram a teoria do grupo de amostras C, pois conforme verificado anteriormente a fração de borracha do grupo E é muito menor e por consequência a fração de polietileno presente é menor. Neste caso a reticulação do PE cristalino não ocorre ou ocorre em um grau muito pequeno. É esperado que a medida que a quantidade de PE cristalino aumente na amostra, o M_z aumente com a taxa de degradação.

Novamente será avaliado as curvas de cromatografia das fases em separado. Na Figura 36 está representado as curvas da fração amorfa.

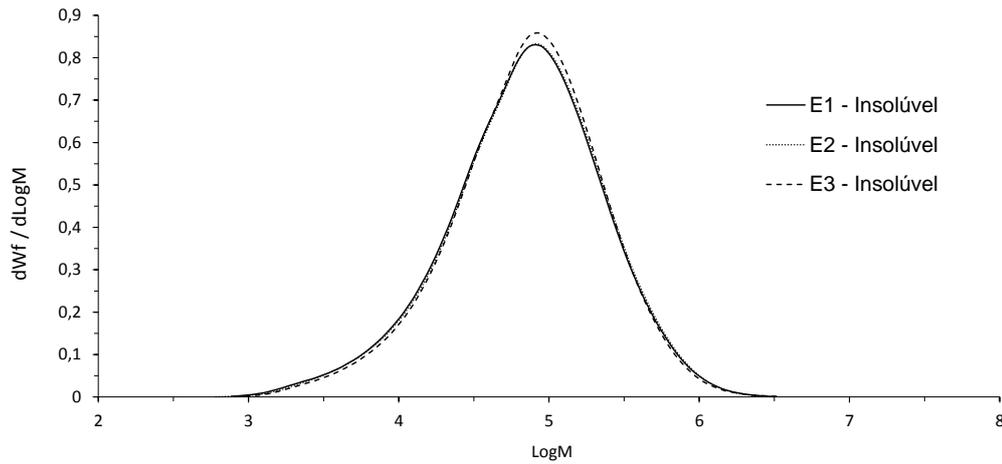


| Amostra | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mz (g/mol) | PD - |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------|
| E1 – Amorfo | 29600 | 235600 | 568800 | 7,97 |
| E2 – Amorfo | 26900 | 231700 | 579400 | 8,62 |
| E3 – Amorfo | 27800 | 216900 | 515300 | 7,81 |

Figura 36: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a fase amorfa dos copolímeros do grupo E.

Pode-se verificar neste caso um comportamento similar a fase amorfa do grupo de amostras C, em que os valores de Mw, Mn e Mz diminuem indicando que a massa molar desta fração está diminuindo.

Na Figura 37 esta as curvas da fração insolúvel, que representa a matriz homopolimérica do PP e o PE cristalino formado.



| An | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mz (g/mol) | PD - |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------|
| E1 – Matriz | 29700 | 130800 | 387200 | 4,40 |
| E2 – Matriz | 30800 | 132500 | 379700 | 4,31 |
| E3 – Matriz | 32600 | 130300 | 375600 | 4,00 |

Figura 37: Curvas de GPC e tabela com os parâmetros da análise para a fase cristalina dos copolímeros do grupo E.

Conforme explicado anteriormente, verifica-se que não há aumento no Mz para esta fração, diferentemente do que ocorre com as amostras C, devido ao fato do menor teor de PE cristalino nesta amostra, devido ao menor teor de borracha. Como não há reticulação suficiente do PE, pelo fato de não haver PE suficiente para que a reticulação se torne perceptível somado com o menor teor de peróxido adicionado (menores taxas de degradação) os valores de Mz não aumentam.

Na Figura 38 em detalhe estão as frações de alta massa para a fração insolúvel.

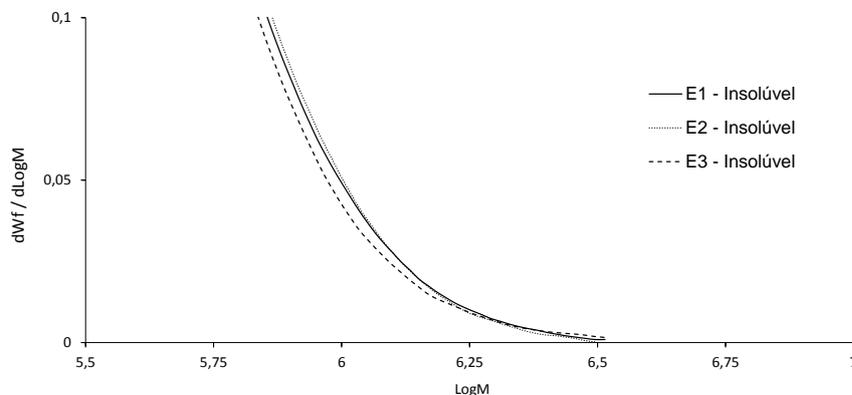


Figura 38: Porção da curva de GPC que representa as altas massas molares da fase insolúvel das amostras do grupo E.

Não se observa o comportamento de aumento de M_z com a taxa de degradação.

5.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades dinâmicas térmica mecânicas das amostras geradas foram avaliadas em função do módulo de armazenamento (E') e pelo tan-delta. Na Figura 39 estão apresentadas as curvas de módulo de armazenamento das amostras do grupo C.

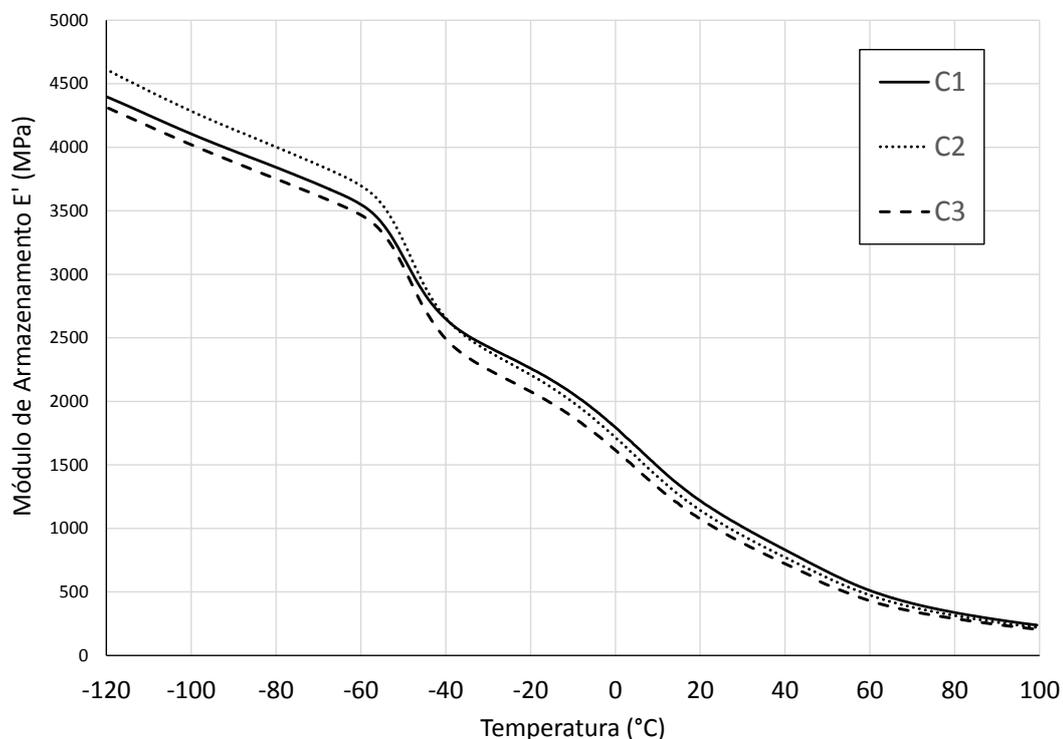


Figura 39: Módulo de armazenamento E' em função da temperatura para o grupo C de amostras.

Como pode ser visto através do comportamento das curvas de módulo de armazenamento, acima de -40°C há uma perda de rigidez que é proporcional a taxa de degradação. Para a amostra C3, mais peroxidada os valores são menores dentro da faixa de -40°C até 100°C . Uma hipótese para este comportamento pode estar relacionado com a distribuição de massa molar mais estreita da fração homopolimérica para amostra mais peroxidada o que resulta em menor rigidez do material

Já abaixo de aproximadamente -40°C o aumento do módulo de armazenamento pode estar relacionada a um enrijecimento da fração borracha devido

às reações de reticulação da borracha e do polietileno cristalino. (Kolarik, Krulis, Slouf, & Fambri, 2005)

Um aumento similar do módulo de armazenamento abaixo da Tg também foi reportado em um trabalho com blendas de polietileno linear de baixa densidade e copolímeros cíclicos olefínicos (COC). (Dorigato et al., 2011)

Na Figura 40 pode ser visto o módulo de perda das diferentes formulações do grupo C.

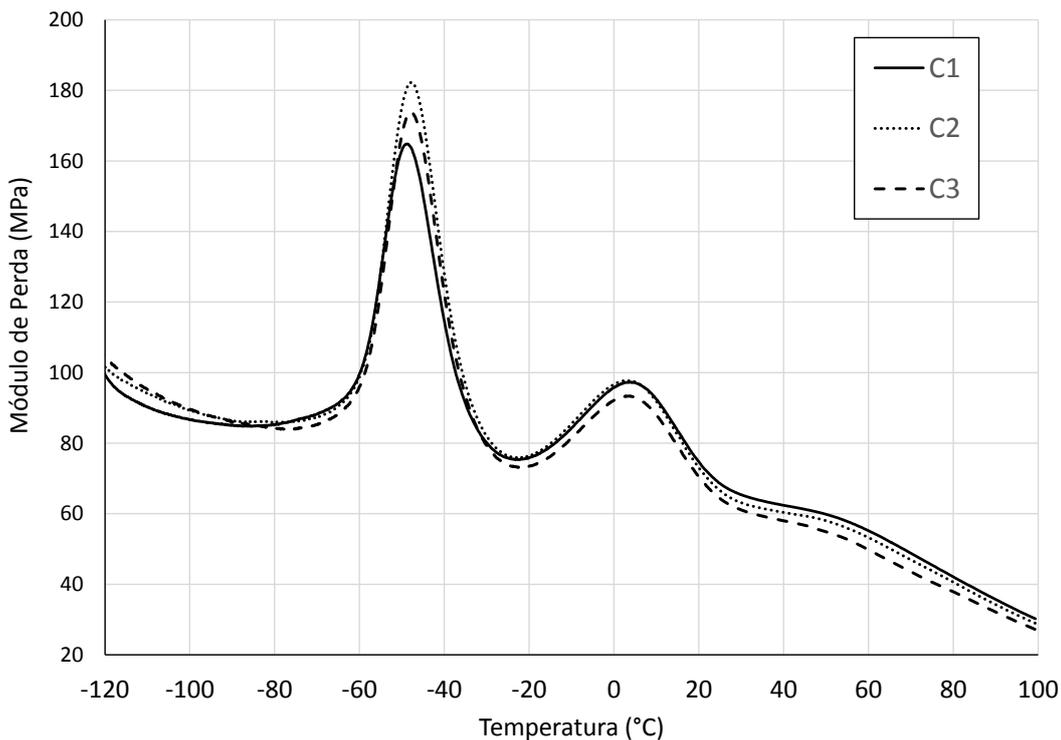


Figura 40: Módulo de Perda em função da temperatura para o grupo C de amostras.

Como pode ser visto, não é percebido uma mudança significativa na temperatura de transição vítrea das amostras. Os picos de Tg estão praticamente na mesma temperatura, sendo a diferença muito pequena. Isto indica que a concentração da fase dispersa na matriz se mantém constante e isto está em linha com o fato de o peróxido não estar alterando a composição da borracha, portanto, não muda a sua temperatura de transição vítrea que é uma propriedade da sua formulação. Este resultado confirma que a melhor distribuição da borracha na matriz é fator chave para a melhoria de resistência ao impacto.

Um resumo dos valores de módulo elástico (E') à 23°C e de Tg obtidos pelo ensaio de DMA (análise dinâmico-mecânica) das amostras do grupo C são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de módulo elástico (E') à 23°C e de T_g obtidos pelo ensaio de DMTA das amostras do grupo C.

| Amostra | E' à 23°C (MPa) | T_g (°C) |
|---------|-------------------|------------|
| C1 | 1151 | -49 |
| C2 | 1078 | -48 |
| C3 | 1013 | -48 |

Na Figura 41 pode ser visto o módulo de armazenamento para o grupo E.

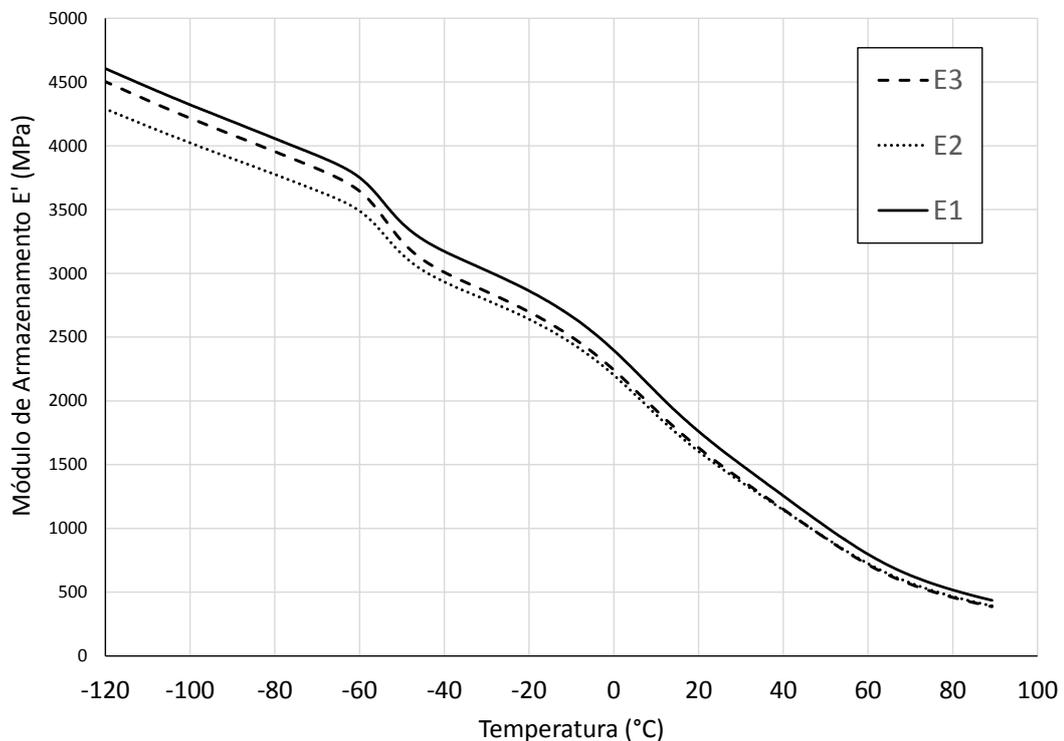


Figura 41: Módulo de armazenamento E' em função da temperatura para o grupo E de amostras.

Como pode ser visto, há uma perda de rigidez para a amostra E3, mais peroxidada para a amostra E1 a menos peroxidada. Isto está relacionado com a distribuição de massa molar mais estreita da amostra mais peroxidada o que resulta em menor rigidez do material.

Na Figura 42 estão apresentadas as curvas de módulo de perda em função da temperatura das amostras do Grupo C.

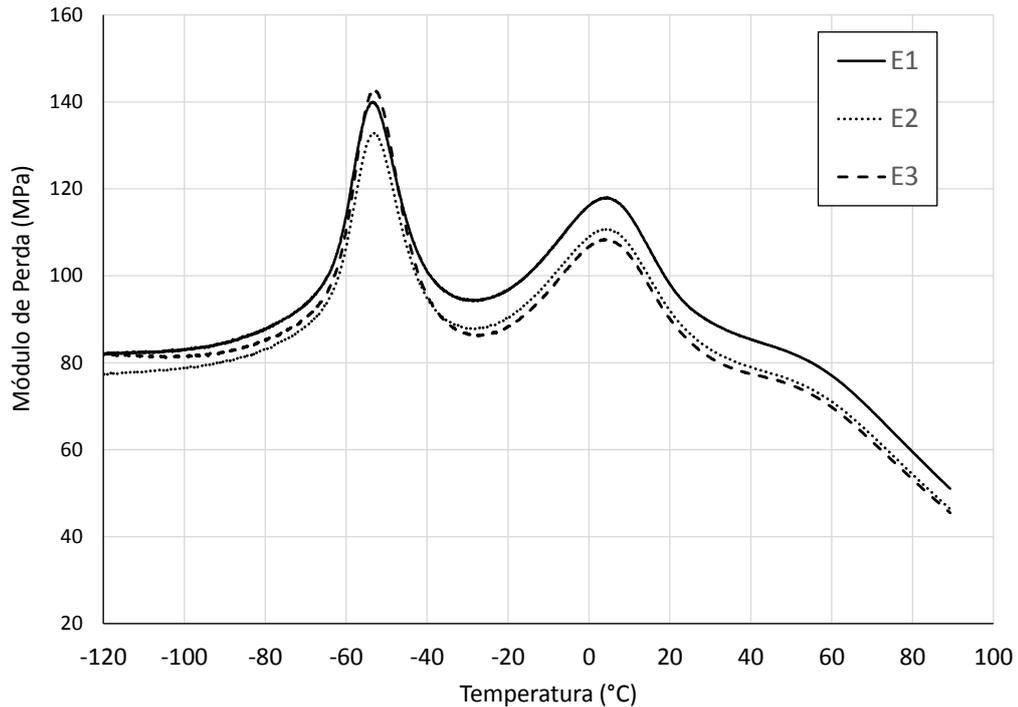


Figura 42: Módulo de Perda em função da temperatura para o grupo C de amostras.

Como pode ser visto, não é percebido uma mudança significativa na temperatura de transição vítrea das amostras. Os picos de Tg estão praticamente na mesma temperatura, sendo a diferença muito pequena. Isto está em linha com o fato de o peróxido não estar alterando o teor de eteno na borracha e, portanto não muda a sua temperatura de transição vítrea que é uma propriedade da formulação da borracha. Este resultado confirma que a melhor distribuição da borracha na matriz é fator chave para a melhoria de resistência ao impacto.

Um resumo dos valores de módulo elástico (E') à 23°C e de Tg obtidos pelo ensaio de DMTA das amostras do grupo E são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de módulo elástico (E') à 23°C e de Tg obtidos pelo ensaio de DMTA das amostras do grupo E.

| Amostra | E' à 23°C (MPa) | Tg (°C) |
|---------|-------------------|---------|
| E1 | 1554 | -53 |
| E2 | 1530 | -53 |
| E3 | 1679 | -53 |

5.5 Ensaios Reológicos

As análises reológicas foram utilizadas para correlacionar o comportamento dos copolímeros e inferir sobre os efeitos da taxa de degradação nas propriedades dos copolímeros.

Na Figura 43 está representado a curva de viscosidade do fundido em função da frequência angular para o grupo de amostras C.

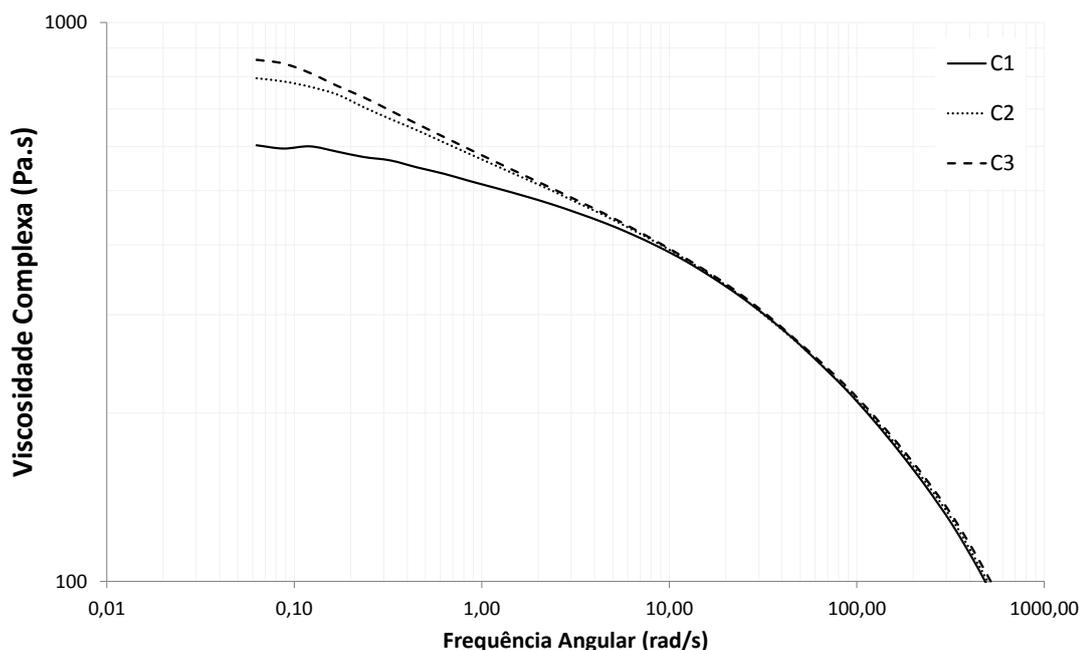


Figura 43: Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para o grupo C de amostras.

Como pode ser observado há um aumento nos valores de viscosidade complexa para baixas taxas de cisalhamento com o aumento da taxa de degradação, o que está relacionado com o aumento nos valores de massa molar média. Conforme visto nos resultados de GPC, os valores de M_n da amostra tal qual aumentam com a taxa de degradação. Para altas taxas de cisalhamento as curvas se sobrepõem indicando que de um modo geral a distribuição de massa molar não é afetada significativamente, conforme visto nos dados de GPC, o índice de polidispersividade da amostra tal qual não é alterada significativamente.

O aumento na viscosidade complexa para baixas taxas de cisalhamento pode estar relacionada a interconexão entre os domínios da borracha criando uma estrutura parcialmente reticulada que se comporta como partículas rígidas em baixas frequências.

Este comportamento de aumento na viscosidade complexa foi observado em um estudo feito com blendas de polipropileno homopolímero e borracha de eteno e propeno. Neste caso, um aumento nas viscosidades a baixas taxas foram atribuídos a um mecanismo de interconexão dos domínios de borracha através da reticulação das cadeias de polietileno entre os domínios de borracha. No entanto, neste estudo, o teor de eteno na borracha foi de 70% o que é o dobro do eteno na borracha dos copolímeros utilizados presentes neste estudo, fazendo com que a probabilidade de reticulação seja maior. Por isso, o aumento nas viscosidades é muito menos pronunciado neste presente trabalho. (Lee, 2005)

Tan delta é a relação entre o módulo de perda e o módulo elástico. Este fator é extremamente sensível a elasticidade do fundido, um indicador útil para apontar mudanças na estrutura do polímero. Como pode ser observado na Figura 44.

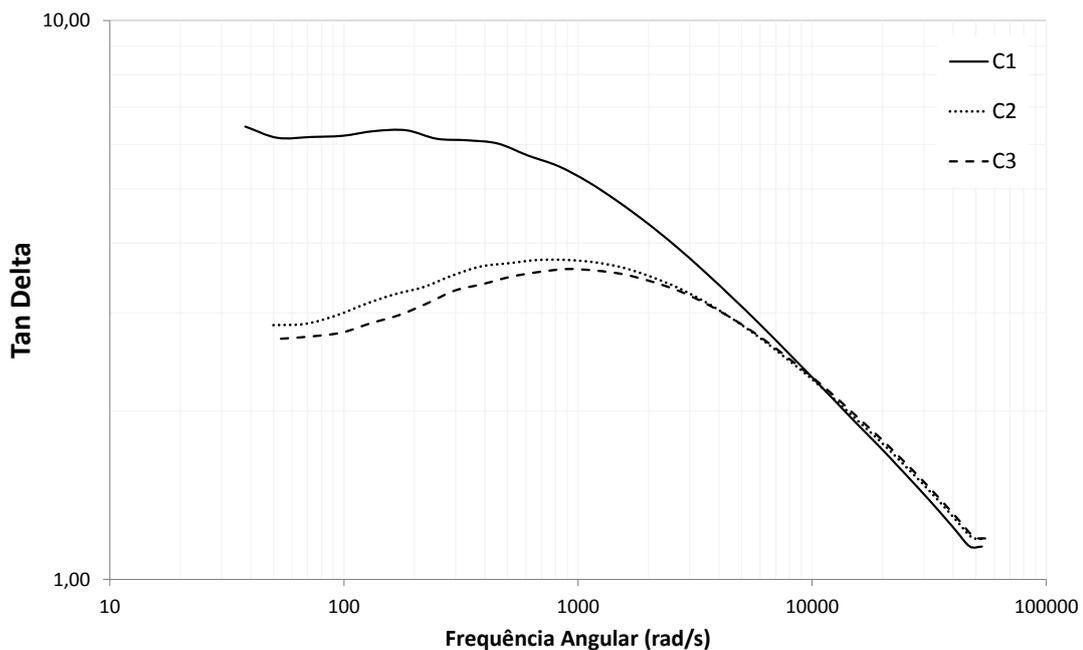


Figura 44: Curvas de tan delta em função da frequência angular para o grupo C de amostras.

A diminuição do $\tan \delta$ com aumento da adição de peróxido indica um aumento da elasticidade do fundido, o que pode estar ligado a interconexão das partículas de borracha ou o aumento de massa molar do polietileno presente na borracha devido a sua reticulação. Existe uma competição entre a reticulação do polietileno e a degradação do polipropileno. Além disso, a taxa de reticulação do polietileno presente

na partícula de borracha é diretamente proporcional a quantidade de polietileno que por sua vez é proporcional ao teor de eteno na borracha.

A figura Figura 45 mostra o módulo de armazenamento dos copolímeros do grupo C.

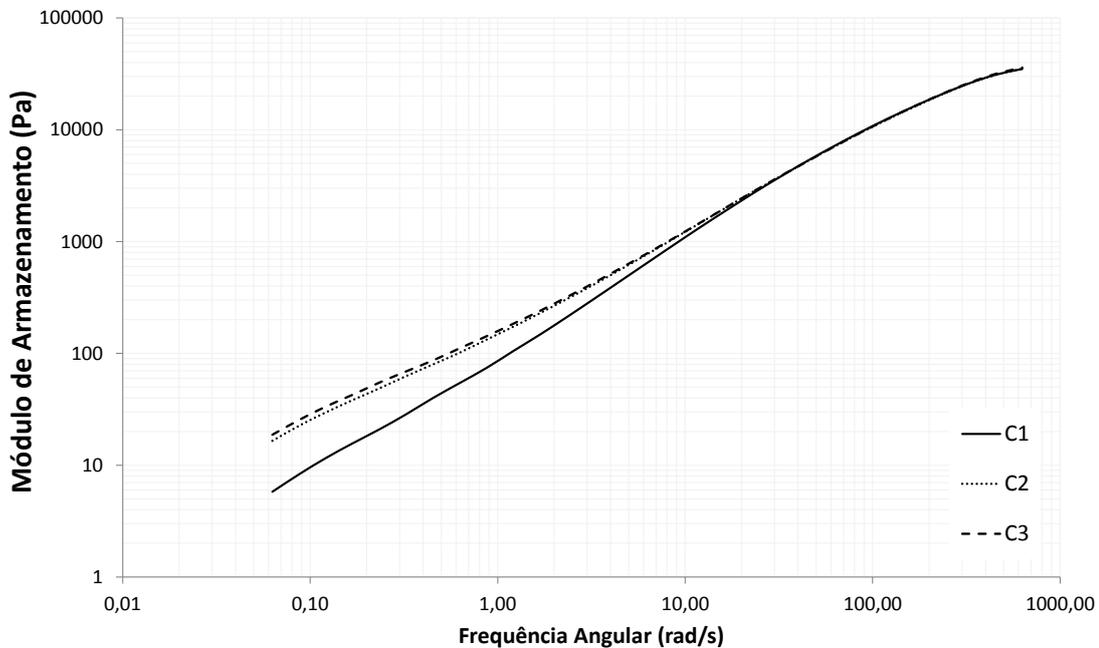


Figura 45: Módulo de Armazenamento para o grupo C de amostras.

A altas frequências, o módulo de armazenamento permanece o mesmo para todas as blendas. Diferenças em altas frequências poderiam estar relacionado ao escorregamento entre as interfaces das duas fases devido à baixa compatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, o que não ocorre no comportamento das curvas da Figura 45. (Utracki, 1983)

A baixas frequências, no entanto, é observado um aumento no módulo de armazenamento com o aumento da taxa de degradação. Isto sugere uma melhoria na interface e altera a elasticidade da fase dispersa. Uma possível explicação física é a criação de ligações cruzadas entre a borracha de eteno e propeno e a matriz homopolimérica. (Silva, Machado, Moldeanaers, & Maia, 2010)

Na Figura 46 está representado a curva de $\tan \delta$ para o grupo de amostras E.

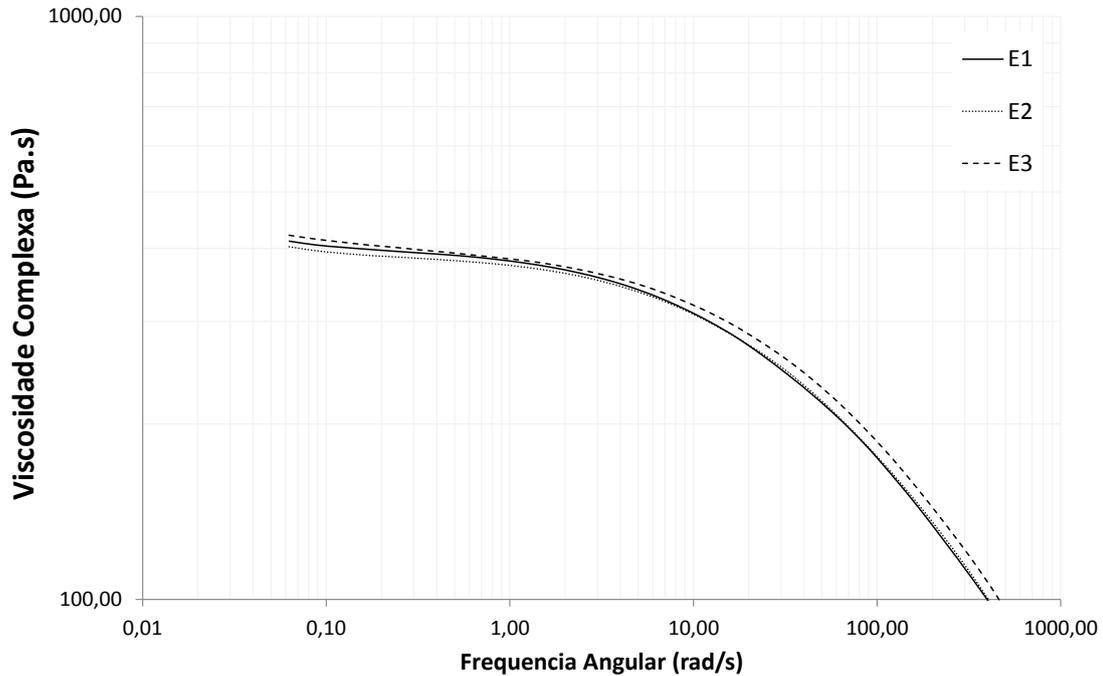


Figura 46: Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para o grupo E de amostras.

Como pode ser observado, para o grupo E de amostras as curvas de viscosidade complexa estão praticamente sobrepostas. Isto indica que a massa molar média M_w bem como a distribuição de massa molar deste grupo de amostras apresenta valores semelhantes. Isto está em linha com os dados obtidos pela análise de GPC. Estes resultados indicam que a quantidade de peróxido utilizada não foi suficiente para modificar o polímero a ponto de alterar o comportamento reológico.

Na Figura 47 está representado a curva de viscosidade do fundido para o grupo de amostras C.

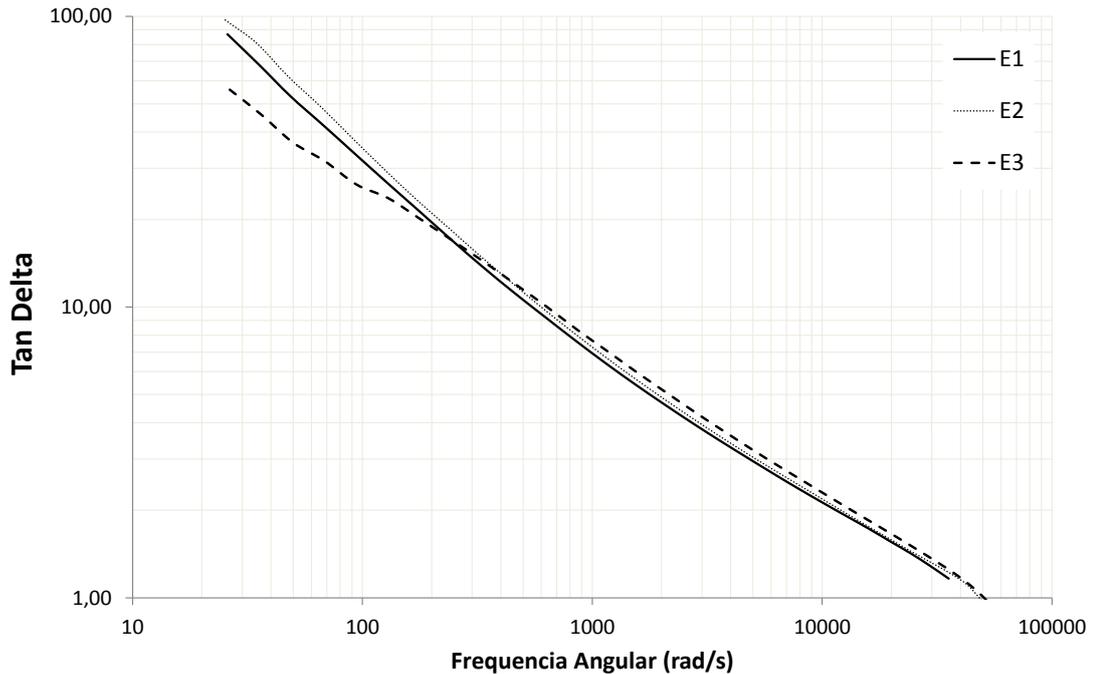


Figura 47: Curvas de tan delta versus frequência angular para o grupo E de amostras.

Para o grupo E, a diminuição do $\tan \delta$ a baixas frequências com aumento da adição de peróxido é muito menos pronunciado do que no grupo C de amostras, indicando que não ocorre um aumento da elasticidade do fundido, o que está ligado com a baixa interconexão das partículas de borracha e também o baixo aumento da massa molar do polietileno presente na borracha devido a sua reticulação, ou também o fato de este grupo ter menor teor de borracha.

5.6 Microscopia Eletronica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia e dispersão dos domínios de borracha nos copolímeros.

Na Figura 48 pode ser observado as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras do grupo C.

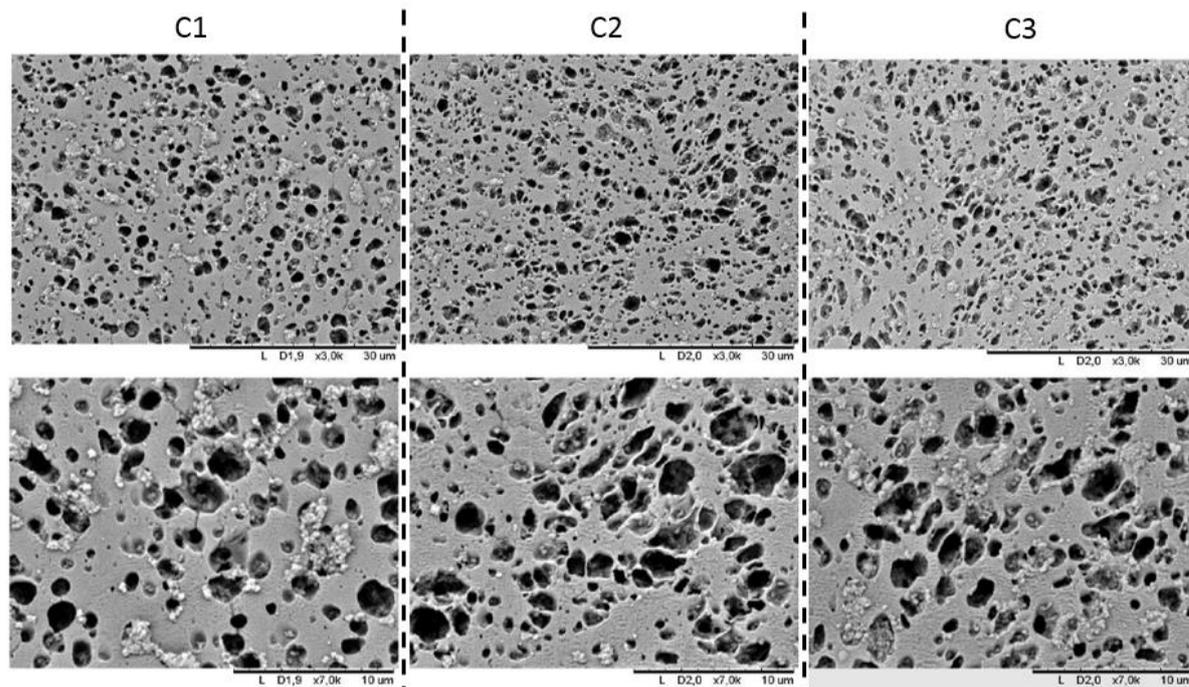


Figura 48: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grupo C de amostras. Imagens superiores em escala de 30 µm e inferiores com escala de 10 µm.

De forma geral, todas as amostras apresentaram dispersão homogênea de domínios, os quais apresentaram tamanhos variados, com predominância dos tamanhos maiores os quais apresentam formato alongado e alto grau de coalescimento. Observa-se a presença da borracha sobre a superfície e também no interior dos domínios o que mostra uma forte interação da borracha com a matriz, sinal de boa compatibilidade. Aumentando a taxa de degradação (C1 -> C3) verifica-se uma diminuição no grau de coalescimento, sendo a amostra C3 a que apresentou a fase borracha melhor dispersa e com um tamanho médio visualmente menor em comparação com as demais amostras. A amostra C3 possui um menor grau de coalescimento e a amostra C2 e C3 estão bem próximas em distribuição de partículas.

O tamanho de partícula final é afetado pela coalescência durante o processamento. Quando a concentração e colisões entre partículas aumentam, partículas pequenas podem se recombinar para formar partículas maiores. (Wolkowicz, 1996)

Interessante notar que este efeito não é exclusivo do polímero deste trabalho. Como observado por Varghese et al. para outros sistemas heterofásicos como poliamida-6 (PA6) e copolímero de acetato de vinila (EVA) a diminuição nos valores

de razão de viscosidade geraram um aumento na dispersão do componente da fase dispersa na matriz. (Varghese, Bhagawan, Rao, & Thomas, 1995)

Na Figura 49 pode ser observado as imagens das amostras do grupo E.

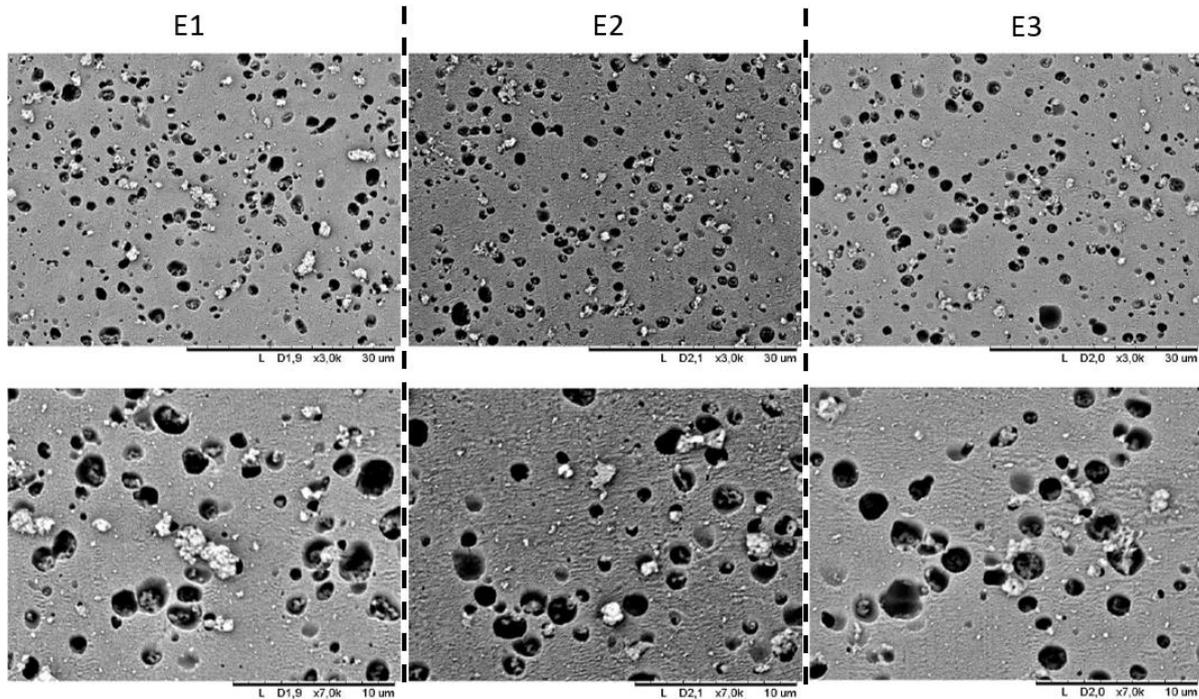


Figura 49: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grupo E de amostras. Imagens superiores em escala de 30 µm e inferiores com escala de 10 µm.

Todas as amostras apresentaram domínios com tamanhos variados, os quais estão homogeneamente dispersos na matriz polimérica apresentando formato arredondado e pouquíssima coalescência dos mesmos. Observa-se a presença da borracha sobre a superfície e também no interior dos domínios o que mostra uma forte interação da borracha com a matriz sinal de boa compatibilidade.

Comparativamente com a amostras do grupo C, os copolímeros do grupo E apresentam quantidade de borracha total muito menor do que o C o que está em linha com os valores medidos de solúveis em xileno. As amostras do grupo E possuem a metade da quantidade de borracha que as do grupo C. Por uma questão estatística, o efeito de melhoria da dispersão causado pela adição de peróxido é muito mais evidente na amostra que possui um maior teor de borracha, indicando que este também é um fator importante e determinante na maneira em que o peróxido ataca ambas as fases do copolímero.

5.7 Propriedades Mecânicas

Na Figura 50 estão representados os valores das duas principais propriedades mecânicas para os copolímeros heterofásicos: módulo de flexão, que representa a rigidez do material e a resistência ao impacto IZOD, que representa a ductilidade e a capacidade de absorver energia de fratura do material, ambas em função da taxa de degradação, representada pela quantidade de peróxido adicionada.

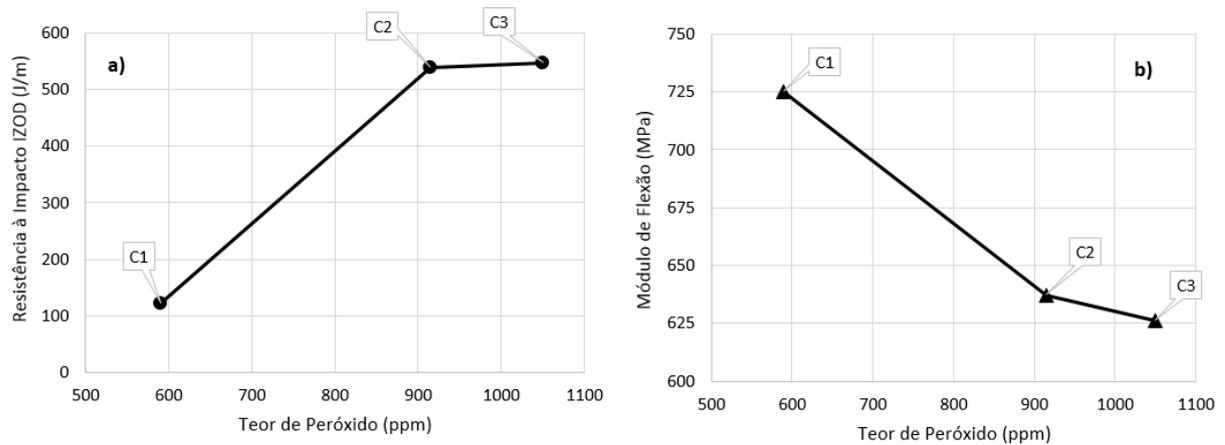


Figura 50: Influência da quantidade de peróxido na resistência ao impacto IZOD à 23°C (a) e ao módulo de flexão secante 1% (b) para o grupo de amostras C.

Como pode ser visto o aumento da taxa de degradação aumenta a resistência ao impacto das amostras de um valor de 120 J/m para um estado chamado de no-break em que o corpo de prova não quebra no ensaio, resultando em valores acima de 500 J/m.

O módulo de flexão apresenta comportamento inverso, diminuindo em função do aumento da taxa de degradação. Isto pode ser relacionado com o estreitamento da distribuição da massa molecular da matriz homopolimérica que é responsável pela rigidez do material, já que a quantidade de borracha no copolímero se mantém a mesma. (Wal, Mulder, Oderkerk, & Gaymans, 1998)

Na Figura 51 a relação entre a dispersão da fase borracha e a resistência ao impacto está explicitada.

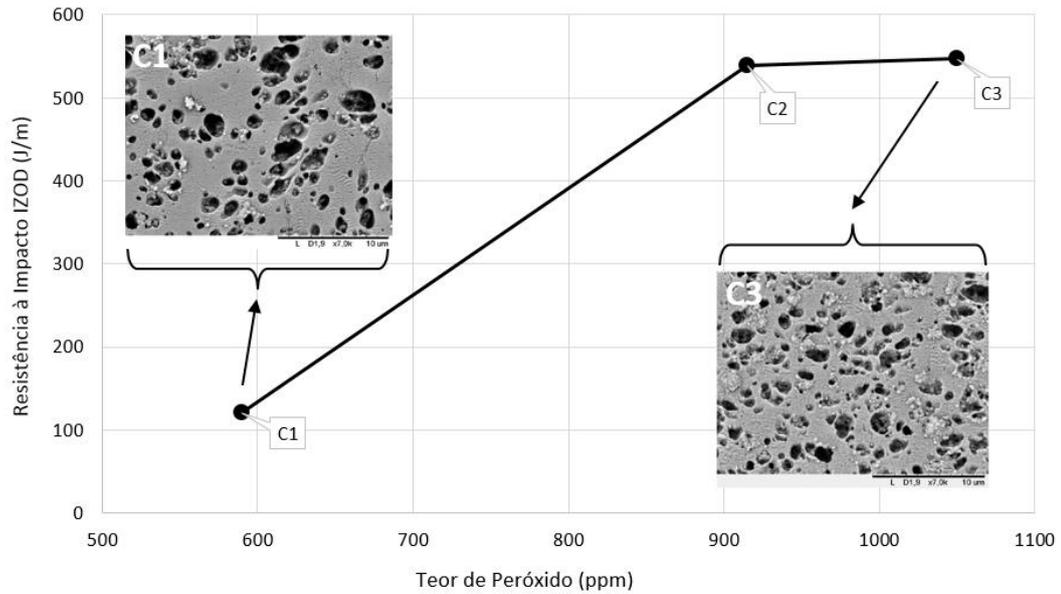


Figura 51: Resistência ao impacto em função do teor de peróxido adicionado realçando também a microscopia de cada amostra evidenciando melhoria da compatibilização entre as fases.

A amostra C3 possui uma dispersão da fase borracha muito mais fina do que a amostra C1, sendo que a quantidade desta fase borracha presente é a mesma. A melhor dispersão da fase borracha significa que, quando submetido à energia do ensaio de impacto, a fissura criada na matriz há de encontrar muito mais facilmente uma partícula de borracha na amostra C3 do que na amostra C1. Por este motivo, a amostra C3 apresenta comportamento de não quebrar no ensaio de IZOD.

A resistência ao impacto IZOD e o módulo de flexão para as amostras E estão apresentadas na Figura 52.

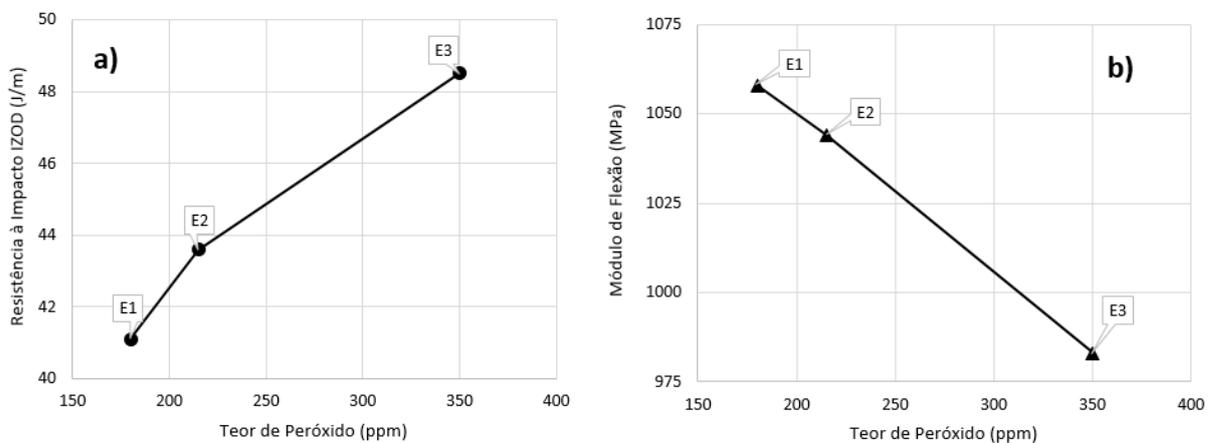


Figura 52: Influência da quantidade de peróxido na resistência ao impacto IZOD à 23°C (a) e ao módulo de flexão secante 1% (b) para o grupo E de amostras.

Como pode ser visto aumentando a taxa de degradação para o grupo E de amostras verifica-se que o máximo de resistência ao impacto é atingido nas maiores taxas de degradação. Contudo, a rigidez do material é inversamente proporcional à resistência ao impacto devido ao estreitamento de massa molecular o que diminui a rigidez da matriz homopolimérica que é responsável pela rigidez do material.

No entanto, quando comparadas as duas amostras, percebe-se que a amostra C2 e C3 apresentam comportamento sem quebra no ensaio de impacto, enquanto que o aumento da E3 em relação a E1 é bem menor (aumento de 20%). Isso indica que não somente é necessário uma taxa de degradação exata para aumentar o impacto dos copolímeros mas a resistência ao impacto é também dependente da quantidade de borracha presente e do teor de eteno presente na borracha, que são diferentes para o grupo de amostras C e E.

A rigidez do material também apresenta comportamento semelhante onde para o grupo de amostras E, os valores são maiores que a amostra C. Na Figura 53 estão representados novamente os valores de módulo de flexão e resistência ao impacto em uma mesma escala do grupo C e grupo E.

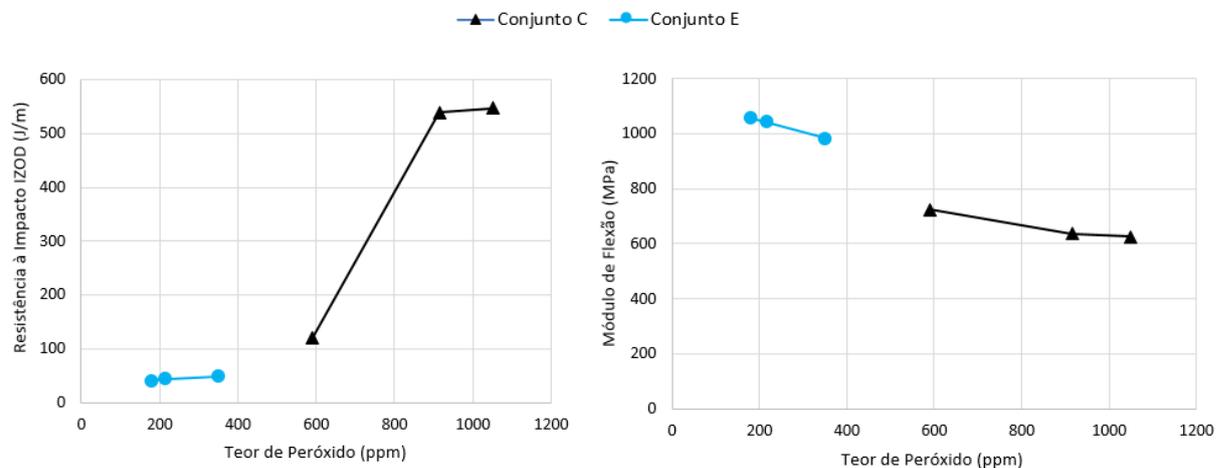


Figura 53: Comparativo de propriedades mecânicas entre as amostras dos dois grupos em uma mesma escala.

Como pode ser observado fica claro que o nível de modificação do grupo E é menor que o grupo C e as propriedades, principalmente de resistência ao impacto são modificadas significativamente para o grupo C.

6 CONCLUSÃO

Dois grupos de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno em matriz de homopolímero após sofrerem extrusão reativa com peróxido orgânico foram avaliados quanto a suas propriedades mecânicas, estruturais e reológicas, sendo possível verificar a modificação de sua estrutura morfológica e correlacionar com suas propriedades finais.

Foi possível aumentar a resistência ao impacto de copolímeros heterofásicos de eteno e propeno aumentando a taxa de degradação utilizada. Através da diminuição do índice de fluidez base dos copolímeros, aumentando a quantidade de peróxido utilizada para atingir o mesmo índice de fluidez final, foi possível partir de uma resistência ao impacto de 120 J/m (C1 - quebra parcial) para 500 J/m (C2 e C3 - *no-brake*) para as amostras do grupo C. Já as amostras do grupo E apresentaram um aumento menor, em torno de 20%, indo de 41 J/m (E1) para 48,3 J/m (E3) na amostra mais peroxidada.

O módulo de flexão apresentou comportamento inverso devido ao estreitamento da distribuição de massa molecular da matriz, apresentando uma redução de aproximadamente 14% para a amostra com maior taxa de degradação do grupo C e aproximadamente 8% para o grupo E.

As melhorias observadas nas propriedades de impacto estão relacionadas com a melhor dispersão da fase borracha na matriz, verificadas através da análise de MEV. A melhor dispersão da fase borracha aumenta a probabilidade de que, quando submetido à energia do ensaio de impacto, a fissura criada na matriz irá se encontrar muito mais facilmente uma partícula de borracha. Amostra C3 possui uma dispersão da fase borracha apresentando partículas menores e mais bem dispersas do que a amostra C1. Contudo, para as amostras do grupo E a taxa de degradação utilizada não foi suficiente para melhorar a dispersão da borracha, o que limitou os incrementos nos valores de resistência ao impacto.

A dispersão da fase borracha é governada pela relação de viscosidade da matriz (fração insolúvel) e da fase dispersa (fração solúvel). Valores de razão de viscosidade menores e mais perto de 1 levam à uma melhor dispersão. Percebe-se que para o grupo C a degradação resultou em um valor de razão de viscosidade

mínimo de 1,31 para a amostra C3 e para o grupo E para um mínimo de 1,79 para a E3, o que explica a melhoria de dispersão do grupo C.

Os resultados de viscosidade intrínseca de ambas as fases antes e após a granulação diminuem com o nível de peróxido adicionado, para os dois grupos. Isto demonstra que o peróxido também reage com a fase amorfa. Além disto, a peroxidação afeta percentualmente mais a fase amorfa. A queda percentual dos valores da fase amorfa é maior que a da fase matriz, mesmo esta estando em menor quantidade no sistema.

Através da análise de cromatografia por permeação por gel (GPC) do grupo C, pode ser visto que ocorre um aumento nos valores de M_n e M_z e uma diminuição dos valores de M_w . Pode ser observado que o aumento de M_z é muito mais pronunciado para a fração insolúvel indicando que o maior responsável pelo aumento na massa molar das cadeias de alto massa é a reticulação do polietileno cristalino que é formado juntamente com a borracha no reator fase-gas.

Já no grupo E, ocorre um aumento no M_n , e diminuição no M_w e M_z . Conforme verificado anteriormente a fração de PE cristalino do grupo E é muito menor devido à menor quantidade de borracha total no copolímero. Neste caso a reticulação do PE cristalino não ocorre ou ocorre em um nível muito pequeno.

Através da análise de DMTA não são observadas mudanças significativas na temperatura de transição vítrea das amostras dos dois grupos. Os picos de T_g estão praticamente na mesma temperatura para ambos os grupos indicando que o peróxido não altera a composição da borracha nem afeta a

Pela análise reológica dos materiais do grupo C, observa-se um aumento nos valores de viscosidade complexa para baixas taxas de cisalhamento com o aumento da taxa de degradação, que pode estar relacionada a interconexão entre os domínios da borracha ou à reticulação do polietileno, criando uma estrutura parcialmente reticulada que se comporta como partículas rígidas em baixas frequências. A diminuição do $\tan \delta$ com aumento da adição de peróxido para baixas taxas de cisalhamento também é um indicador de aumento da elasticidade do fundido.

A intensidade deste aumento é controlada pela quantidade de peróxido e pela quantidade de borracha no sistema, já que para a amostra do grupo E, este aumento de viscosidade complexa e diminuição do $\tan \delta$ para baixas frequências e

Para altas taxas de cisalhamento as curvas se sobrepõem indicando que de um modo geral a distribuição de massa molar não é afetada significativamente, conforme visto nos dados de GPC, o índice de polidispersividade da amostra tal qual não é alterada significativamente.

Finalmente, pode-se concluir que a amostra C2 foi a que apresentou os melhores resultados de todas as amostras produzidas, pois na avaliação mecânica não fraturou no teste de resistência ao impacto (comportamento *no-break*) com o mínimo possível de peróxido. Isto foi obtido com a taxa de degradação de 6,2. Aumentado mais a quantidade de peróxido, como a amostra C3, não resultou em aumento de resistência ao impacto e ainda gerou uma perda na rigidez do material. Aumentar a quantidade de peróxido apenas gera um aumento de custo para amostra C3 sem benefícios de propriedades.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise de ressonância magnética (RMN) de Carbono 13 para verificar reticulação do polietileno por peróxido.
- Caracterização por microscopia de força atômica (AFM) para verificar interfaces e modificações do polietileno e da borracha pelo peróxido.
- Utilização de técnicas avançadas de termo-fracionamento como P-TREF (preparative TREF) para explorar as heterogeneidades composicionais dos copolímeros antes e depois do tratamento de peróxido.
- Caracterização individual das frações obtidas pelas técnicas avançadas de termo-fracionamento por GPC, e RMN para avaliar com ainda mais detalhes em qual fração o peróxido está agindo.
- Variação nas condições de processamento (temperatura, tempo de residência) e do tipo de peróxido utilizado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. **Perfil 2016 Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**, São Paulo: 2016. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 23 de agosto de 2018.

ARKEMA INC. Leo Kasehagen, Robert Kazmierczak, Robert Cordova, Terry Myers, **Safe, efficient, low t-butanol forming organic peroxide for polypropylene modification**. US 6503990B2, 12 de janeiro 2001.

AKZONOBEL, **Initiators for CR-PP**, 2018. Disponível em: <<https://polymerchemistry.nouryon.com/siteassets/brochures/brochure-initiators-for-thermoplastics>>. Acesso em: 11 de agosto 2018.

AZIZI, H.; GHASEMI, I. Reactive extrusion of polypropylene : production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. **Polymer Testing**, v. 23, p. 137-143. 2004.

AZIZI, H.; GHASEMI, I.; KARRABI, M. Controlled-peroxide degradation of polypropylene: Rheological properties and prediction of MWD from rheological data. **Polymer Testing**, v. 27, p. 548-554, 2008.

BASF SE. Hans Georg Trieschmann, Hans Moeller, Georg Schmidthomee, Christian Alt, Rudolf Herbeck. **Narrowing the molecular weight distribution of polyolefins**, GB1042178A, 31 de agosto 1962.

BERNREITNER, K.; NEIBL, W.; GAHLEITNER, M. Correlation between Molecular Structure and Rheological Behavior of Polypropylene. **Polymer Testing**, v. 11, p. 89-100, 1992.

BERGER, R. **Cenários da Indústria Automobilística Brasileira 2018**, São Paulo: 2018, p. 90. Disponível em: <http://www.automotivebusiness.com.br/abinteligencia/pdf/RolandBerger_AutomotiveBusiness-CenariosInd%C3%BAstriaAutomobilisticaBrasileira2018.pdf>. Acesso em: 29 de setembro de 2018.

BRASKEM. **Relatório Anual de Resultados Braskem S.A - 2017**, São Paulo: 2017. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/relatorioanual2017>>. Acesso em: 01 de julho de 2018.

BRASKEM. **Release de Resultados 1T18**, São Paulo: 2018. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/>>. Acesso em: 21 de julho de 2018.

BRAUN, D.; RICHTER, S.; HELLMANN, G.P.; RATZSCH, M. Compatibilization of polymer blends with high-molecular-weight peroxides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 2019-2028, 1998.

BUCKNALL, C.B.; PAUL, D.R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 2: Dependence of critical particle size on rubber particle volume fraction. **Polymer**, v. 54, p. 320-329, 2013.

CAMPUS, A.; MATEU, G. Influence of temperature on the properties of crosslinked LDPE. **Wire Journal International**, v. 18, p. 57-62, 1985.

CANEVAROLO JR, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo: Artliber, 2004.

COSTA, T.H.S. Controlled Degradation of Polypropylene in Solution by Organic Peroxides. **Polymer Testing**, v. 13, p. 363-366, 1994.

DE MELO, R.P.; AGUIAR, V.D.O; MARQUES, M. D. F. V. Silane Crosslinked Polyethylene from Different Commercial PE's: Influence of Comonomer, Catalyst Type and Evaluation of HLPB as Crosslinking Coagent. **Materials Research**, v. 18, p. 313-319, 2015

DE PAOLI, M.A. Tipos de reações de degradação. In: DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**, São Paulo: Artliber, p. 48-49, 2008.

D'ORAZIO, L.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; POLATO, F. Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-moulded samples. **Polymer**, v. 32, n. 7, p. 1186-1194, 1991.

D'ORAZIO, L.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E. STICOTTI, G. Melt rheology, phase structure and impact properties of injection-moulded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer (iPP/EPR) blends: influence of molecular structure of EPR copolymers. **Polymer**, v. 34, p. 3671-3681, 1993.

DORIGATO, A.; PEGORETTI, A.; FAMBRI, L.; LONARDI, C.; SLOUF, M.; KOLARIK, J. Linear low density polyethylene/cycloolefin copolymer blends. **Express Polymer Letters**, v. 5, p. 23-37, 2011.

DUCA, D.D.; MOORE, E.P.J. End-Use Properties. In: MOORE, E.P.J. **Polypropylene Handbook**, New York: Hanser, 1996, v. 1. p. 244-246.

DUCA, D.D.; MOORE, E.P.J. End-Use Properties - Impact (Heterophasic) Copolymers. In: MOORE, E.P.J. **Polypropylene Handbook**, Munich, Vienna e New York: Hanser/Gardner, 1996, p. 245-249.

FINK, J.K. **Heterophasic Copolymers**, 1st ed. Leoben: Elsevier, 2013.

FINK, J.K. Rheology Control. **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications**, Plastics Design Library, p. 547-562, 2005.

FRIZELLE, W.G. Injection Molding Technology. In: ____. **Applied Plastics Engineering Handbook**, St. Louis: Plastics Design Library, 2017, v. 1. p. 191-202.

HELMAN, H. **ABIPLAST: há 50 anos transformando a indústria do plástico no Brasil**, São Paulo: 2017.

IEDEMA, P.D.; WILLEMS, C.; VLIET, G.V.; BUNGE, W.; MUTSERS, S.M.P.; HOEFSLOOT, H.C.J. Using molecular weight distributions to determine the kinetics of peroxide-induced degradation of polypropylene. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3659-3669, 2001.

KOLARIK, J.; KRULIS, Z.; SLOUF, M.; FAMBRI, L. High-density polyethylene/cycloolefin copolymer blends. Part 1: phase structure, dynamic mechanical, tensile, and impact properties. **Polymer Engineer and Science**, v. 45, p. 817-826, 2005.

LEE, C.D. Structure-Property Relations in Visbroken (Peroxide Treated) Impact Polypropylene Copolymers. In: **ANTEC 2005: Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference 2005**, 2005.

LYONDELLBASELL. **Spheripol Brochure**, 2018, p. 2. Disponível em: <<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spheripol-brochure.pdf>>. Acesso em: 11 de maio 2018.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Morphology and Commercial Forms. In: MAIER, C. **Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook**, New York: Plastics Design, 1998, v.1. p. 11-14.

MOORE, E. P. J. **Polypropylene Handbook**, 2nd ed. New York: Hanser/Gardner, 1996.

NEUTEBOM, P. Enhancing Properties of PP-Impact Copolymers by Chemical Modification. **ANTEC**, 2010.

PHIRI, M.J.; PASCH, H. Exploring the Compositional Heterogeneity of Vis-Broken Impact Poly (propylene) Copolymers by Advanced Fractionation Methods. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 217, p. 783-793, 2016.

POSCH, D.W. 2 – Polyolefins. In: Kutz, M. **Applied Plastics Engineering Handbook**, P.D. Library, 2011, V. 1. p. 37-38.

ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B.; BALKE, S.T. A Study of Polypropylene Peroxide Promoted Degradation. **Polymer Testing**, v. 14, 1995, p. 369-380.

RAM, A. **Fundamentals of Polymer Engineering**, Springer – Verlag, 1997.

SCHOENE, W. Polypropylene - Global Markets, Challenges & Opportunities. In: **7th Novolen Technology Conference**, 2011.

SHELL OIL COMPANY. Glen A Short. **Production of a modified polyolefin**, US 3318976A, 9 de maio 1965.

SILVA, J. M.; MACHADO, A.; MOLDEANAERS, P.; MAIA, J. The role of interfacial elasticity on the rheological behavior of polymer blends. **Korea-Australia Rheology Journal**, v. 22, p 21-29, 2010.

SIMANKE, A.G.; CANGUSSÚ, M.; NYLAND, L.; FOREST, T.M.; WERLANG, M.M.; NONEMACHER, R.F. Understanding the effect of progressive addition of peroxide on the microstructure and morphology of ICP polymers. **7th International Conference on Polyolefin Characterization**, 2018.

SUNOCO INC. Masaki Fujii, Sehyun Kim. **Polypropylene materials with high melt flow rate and good molding characteristics and methods of making**. US 6599985B2, 11 de novembro 2000.

SWART, M.; REENEN, A. J. V. The effect of controlled degradation on the molecular characteristics of heterophasic ethylene – propylene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 783-793, 2015.

TAN, H.; LI, L.; CHEN, Z.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer. **Polymer**, v. 46, p. 3522-3527, 2005.

TRIPLETT, K. B. CHAPTER 7 - The Evolution of Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization. IN: LEACH, B.E. **Applied Industrial Catalysis**, Oklahoma: Academic Press, v. 1, p. 177-205, 1983.

TOMOTIKA, S. On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 150, pp. 322-337. 1935.

TZOGANAKIS, C.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A.E. Production of controlled rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion. **Polymer Engineer and Science**, v. 28, p. 170-180, 1988.

UTRACKI, L.A. Melt flow of polymer blends. **Polymer Engineer and Science**, v. 23, p. 602-609, 1983.

VAN DER VAN, S. Chapter 2 - Characterization of Polypropylene Homopolymer.

In: VAN DER VAN, S. **Polypropylene and other polyolefins: polymerization and characterization**, Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE, 1990, v.1. p. 134-212.

VARGHESE, H.; BHAGAWAN, S.S.; RAO, S.S.; THOMAS, S. Morphology, mechanical and viscoelastic behavior of blends of nitrile rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. **European Polymer Journal**, v. 31, p. 957-967, 1995.

WAL, A.V.D.; MULDER, J.J.; ODERKERK, J.; GAYMANS, R.J. Polypropylene – rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior. **Polymer**, v. 39, p. 6781-6787, 1998.

WOLKOWICZ, M.D.; PHILIPS, R.A. Structure and Morphology. In: MOORE, E. P. J. **Polypropylene Handbook**, New York: C.H Verlag & Munich, 1996, p. 113-164.

WU, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. **Polymer**, v. 26, p. 1855-1863, 1985.

YI, X.; XU, L.; WANG, Y.; ZHONG, G.; JI, X.; LI, Z. Morphology and properties of isotactic polypropylene / poly (ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 719-730, 2010.

YU, Q.; ZHU, Z. Peroxide crosslinking of isotactic and syndiotactic polypropylene. **Polymer**, v. 40, p. 2961-2968, 1999.