

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)

P²CEM

THATIANA CRISTINA PEREIRA DE MACEDO

PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO
NÃO ISOTÉRMICA DE BLENDA DE POLIPROPILENO
LINEAR/POLIPROPILENO RAMIFICADO

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

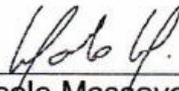
OUTUBRO DE 2021

PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO
NÃO ISOTÉRMICA DE BLENDA DE POLIPROPILENO
LINEAR/POLIPROPILENO RAMIFICADO

Thatiana Cristina Pereira de Macedo

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR
em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

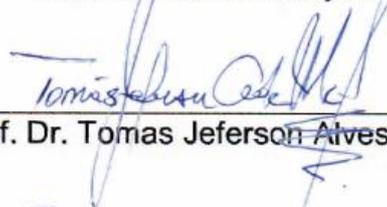
Aprovada por:



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito



Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Mélo



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.

OUTUBRO DE 2021

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M141 Macedo, Thatiana Cristina Pereira de
Propriedades reológicas, térmicas e cinética de cristalização não isotérmica de blendas de polipropileno linear/polipropileno ramificado / Thatiana Cristina Pereira de Macedo ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. - São Cristóvão, 2021.
121 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Polipropileno. 3. Polímeros -
Reologia. I. Ueki, Marcelo Massayoshi orient. II. Título.

CDU 66.017

Dedico este trabalho a minha família.

“Você nunca sabe o quão forte você é,
até que ser forte seja sua única
escolha.” (Bob Marley)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita bondade.

A minha família. Em especial aos meus pais, Ubiratan e Ana Maria, por me ensinarem valores, por todo apoio e exemplo. Ao meu marido, Igor, e minha filha, Luiza, por toda paciência, companheirismo, cuidado e amor. Aos meus irmãos Thiago e Thaís e aos meus sobrinhos Pedro, João e Arthur, por terem me dado um lar em Aracaju em parte desses quatro anos.

Ao professor e orientador Marcelo Ueki, por me ensinar não só teorias e práticas relacionadas à Ciência e Engenharia de Materiais, mas a ser mais humana e a compreender ainda mais o papel de um orientador na formação de um aluno. Por ter me aceito como orientanda, por toda ajuda e por permitir que a tese fosse desenvolvida com muitos trechos Natal-Aracaju entre o caminho.

Ao professor Edson Ito, por todo auxílio, pela participação na banca e pelas análises desenvolvidas em Natal-RN.

Aos professores Wilton Walter, Iara Gimenez e Tomás Jeferson, pela participação na banca.

A professora Zora Ionara, por todo conhecimento compartilhado e por ser tão especial e me acolher, tentando amenizar todas as dificuldades associadas a uma pós-graduação e a distância do lar. Ao professor Kaio Max, pela amizade e orientação nos estágios à docência, pelos momentos de descontração e desabafo e pelas tantas caronas. Aos demais professores e funcionários da UFS e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, por todos os ensinamentos e apoio.

Aos amigos do P²CEM da UFS Ellys, Silmara, Reinan e Tamires. Com carinho a Diego Adalberto e Tiago Nunes pela parceria ao longo de todo o período. Em especial a Renata Carvalho e toda sua família (seu Roberto, dona Gê, Roberta, Roger e Luna) que me receberam de portas abertas, dividindo o lar em Aracaju. Tornaram-se especiais em minha vida e nada pode retribuir tudo o que fizeram por mim. Aos demais amigos de uma vida, pela amizade e companheirismo. Em especial as minhas amigas Liege, Marise, Leyziane, Danielle, Julliana e Catarina.

Ao departamento de Física, pelo nitrogênio líquido usado nas análises térmicas.

A Braskem, pela doação dos materiais.

A CAPES, pela bolsa e auxílio financeiro.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE BLENDS DE POLIPROPILENO LINEAR/POLIPROPILENO RAMIFICADO

Thatiana Cristina Pereira de Macedo

Outubro/2021

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades reológicas, térmicas e cinética de cristalização não isotérmica de blends de polipropileno homopolímero linear (PPh) e polipropileno ramificado (PPr). Para o desenvolvimento do estudo, foram utilizados dois polipropilenos lineares com diferentes índices de fluidez: o PPH301 com MFI = 10 g/10min e PPH604 com MFI = 1,5 g/10min (230°C e 2,16 Kg); e um polipropileno ramificado (PPr) com MFI = 2 g/10min (230°C e 2,16 Kg). A caracterização reológica das blends poliméricas foi realizada por reologia no modo dinâmico oscilatório, estacionário e extensional; e análises térmicas por DSC com uso dos modelos de Pseudo-Avrami/Jeziorny, Ozawa e Mo para análise da cinética de cristalização não isotérmica; e do modelo de Kissinger para análise da energia de ativação da cristalização. A partir dos resultados de reologia, foi possível observar que as blends PPH301/PPr apresentaram aumento da viscosidade, viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda proporcionais a adição de teores de PPr, enquanto para as blends PPH604/PPr, foi observada maior influência do PPH604 sobre as propriedades reológicas, devido ao maior emaranhamento das ramificações nas blends poliméricas com uso de polímeros com medidas de índice de fluidez próximas. Com a análise da aditividade logarítmica proposta por Utracki e das curvas de Cole-Cole e Han, foi possível concluir que as blends PPh/PPr são miscíveis, independente do MFI do polipropileno linear. Nos ensaios de reologia extensional, foi observado o comportamento de “strain hardening” ou endurecimento sob deformação no PPr e nas blends poliméricas estudadas, inclusive com a adição de baixos teores de PPr (5 e 10% em massa). A partir dos resultados de análise térmica, observou-se que as ramificações atuam como agentes nucleantes, resultando no aumento da temperatura de cristalização do polipropileno ramificado e das blends poliméricas. Os modelos de Pseudo-Avrami/Jeziorny e de Mo descrevem de forma satisfatória a cinética de cristalização não isotérmica dos polipropilenos e blends PPh/PPr; o que não foi observado para o modelo de Ozawa. Os resultados da energia de ativação obtidos pelo modelo de Kissinger indicaram que a adição de ramificações acelera o processo de cristalização do polipropileno. A partir dos resultados, é possível destacar o uso de blends de polipropileno linear e polipropileno ramificado em processamentos que demandem a combinação de propriedades reológicas, como elevado endurecimento sob deformação, e rápida cristalização.

Palavras Chave: Polipropileno, Ramificações, Blends poliméricas, Propriedades reológicas, Propriedades térmicas, Cinética de cristalização não isotérmica.

ABSTRACT

Abstract of Thesis Presented to P²CEM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES AND NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF BLENDS OF LINEAR POLYPROPYLENE/BRANCHED POLYPROPYLENE

Thatiana Cristina Pereira de Macedo

October/2021

Advisors: Prof Dr. Marcelo Massayoshi Ueki
Department of Materials Science & Engineering

This work aimed to evaluate the rheological and thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of blends of linear homopolymer polypropylene (PPH) and branched polypropylene (PPr). Two linear polypropylenes with different melt flow index were used: PPH301 with MFI=10 g/10min and PPH604 with MFI=1.5 g/10min (230°C e 2.16 Kg); and one branched polypropylene with MFI= 2 g/10min (230°C e 2.16 Kg). The rheological properties of the polymer blends were evaluated using the oscillatory, steady state and extensional dynamic mode. The analysis of the thermal conditions were investigated using DSC, using the Pseudo-Avrami/Jeziorny, Ozawa and Mo models in the analysis of non-isothermal crystallization kinetics; and Kissinger's model for analyzing the activation energy of crystallization. The rheology result show that the PPH301/PPr blends have an increase in viscosity, complex viscosity, storage modulus and loss proportional to the addition of PPr amount, while for the PPH604/PPr blends, it was observed higher influence of PPH604 on rheological properties, due to the greater entanglement of the branches in blends using polymers with similar melt indexes. The analysis of logarithmic additivity proposed by Utracki and the curves of Cole-Cole and Han, it was possible to conclude that the PPh/PPr blends are miscible, regardless of the MFI of the linear polypropylene. The addition of low PPr amount (10 wt %) the strain hardening behavior was observed in the extensional rheology tests of the studied polymer blends. From the results of thermal analysis, it was observed that the branches act as nucleating agents, resulting in an increase in the crystallization temperature of the branched polypropylene and polymer blends. The Pseudo-Avrami/Jeziorny and Mo models satisfactorily describe the non-isothermal crystallization kinetics of polypropylenes and PPh/PPr blends but the Ozawa model did not show a good fit between the experimental and theoretical results. The results of the activation energy obtained by the Kissinger model indicated that the addition of branches accelerates the polypropylene crystallization process. From the results, it is conclude that use of blends of linear polypropylene and branched polypropylene in processes that demand the combination of rheological properties, such as high strain hardening and fast crystallization.

Keywords: Polypropylene, Branched, Polymeric blends, Rheological Properties, Thermal Properties, Non-isothermal crystallization kinetics.

PUBLICAÇÕES

Periódicos:

MACEDO, T. C. P.; REINALDO, J. S.; PEREIRA, L. M.; DO RÊGO, J. K. M. A.; UEKI, M. M.; DAMASCENO, I. Z.; ITO, E. N., Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Morphological Properties of Elastomeric Poly (Methyl Methacrylate)/Polycarbonate Blends. *MACROMOLECULAR SYMPOSIA (ONLINE)*. v.383, p.1800049, 2019.

LIMA, T N; **MACEDO, T. C. P.;** UEKI, M. M. Effect of sequence of melt mixing on the properties and morphology of blends of polypropylene, styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer grafted with maleic anhydride, and organophilic montmorillonite clay. *JOURNAL OF THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS*. v.XX, p.089270571988999, 16, 2019.

REINALDO, J. S.; PEREIRA, L. M.; SILVA, E. S.; **MACEDO, T. C. P.;** DAMASCENO, I. Z.; ITO, E. N. Thermal, mechanical and morphological properties of multicomponent blends based on acrylic and styrenic polymers. *POLYMER TESTING*. v.82, p.106265, 2019.

GOMES, F. P. C.; REINALDO, J. S.; VENANCIO, A. H.; **MACEDO, T. C. P.;** SILVA, B. L.; ITO, E. N. Influence of Morphology on Fracture Propagation of PMMAe/PC Blend in Tensile Tests at High Strain Rate. *MACROMOLECULAR SYMPOSIA (ONLINE)*, 2020.

Congressos:

MACEDO, T. C. P.; CAMPOS, D. A. T.; LIMA, T N; GAMA, Z. I.; REGO, J. K. M. A.; Ito, E. N.; UEKI, M. M. Non-isothermal Crystallization Kinetics and Activation Energy for crystallization of Linear/Branched Polypropylene Blends In: 16° Congresso Brasileiro de Polímeros (16 CBPOL), 2021, Ouro Preto. **Anais do 16° Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2021.

MENEZES, A. S. V.; SANTOS, L. A.; RAMOS, W. S.; UEKI, M. M.; **MACEDO, T. C. P.;** ITO, E. N. Influência da argila montmorilonita organofílica na cristalização de nanocompósitos de blendas de poliamidas 10.10 com 6.10. In: II Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia - “Desafios para a ciência e tecnologia no mundo contemporâneo”, 2021.

SANTOS, L. A.; RAMOS, W. S.; MENEZES, A. S. V.; UEKI, M. M.; **MACEDO, T. C. P.;** ITO, E. N. Estudo do efeito de barreira à gasolina em poliamidas biorenováveis (PA6.10 e PA10.10). In: II Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia - “Desafios para a ciência e tecnologia no mundo contemporâneo”, 2021.

MACEDO, T. C. P.; CAMPOS, D. A. T.; Ito, E. N.; UEKI, M. M. Influência do índice de fluidez sobre as propriedades reológicas de blendas polipropileno linear/polipropileno ramificado (PPI/PPr) In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT), 2018, Foz do Iguaçu. **Anais do 23° Congresso**

Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT), 2018.

MACEDO, T. C. P.; CAMPOS, D. A. T.; UEKI, M. M. Estudo preliminar da miscibilidade de blendas de polipropileno utilizando como fase dispersa polipropileno ramificado ou polipropileno copolímero. In: 4° Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros - UNIT - Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2018.

LIMA, T N; **MACEDO, T. C. P.;** CAMPOS, D. A. T.; UEKI, M. M. Caracterização das mudanças morfológicas no copolímero SEBS em função da temperatura através de análises reológicas no regime de viscoelasticidade linear e não linear In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT), 2018, Foz do Iguaçu. **Anais do 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT).** , 2018.

LIMA, T N; **MACEDO, T. C. P.;** UEKI, M. M. Determinação da temperatura de transição ordem-ordem e ordem-desordem do copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (sebs) por reometria. In: **4° Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros** - UNIT - Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Configurações estereoquímicas do polipropileno.	23
Figura 2: Curvas de G' (ω) e G'' (ω) para um polímero, com indicação do deslocamento do ponto de interseção com o aumento da MM e da DMM.	31
Figura 3: Figura esquemática dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência angular.	33
Figura 4: Módulos de armazenamento e perda para poliisoprenos linear (a) e ramificado (b) com viscosidades semelhantes.	35
Figura 5: Curva esquemática com representação dos comportamentos de endurecimento sob deformação e amolecimento sob deformação.	37
Figura 6: Representação esquemática do extensômetro proposto por Meissner.	38
Figura 7: Representação esquemática do reômetro de tração de Münstedt (MTR).	39
Figura 8: Acessórios a) universal de extensão (UXF) e b) Reômetro Extensional Sentmanat (SER).	40
Figura 9: a) Comparação entre módulo de armazenamento e de perda em função da frequência angular de polímeros e blendas b) Resultados de blenda PMDS/POE.	43
Figura 10: Exemplo de curvas de DSC com a temperatura de transição vítrea de polímeros e blendas poliméricas.	46
Figura 11: Cristalinidade relativa versus temperatura para várias razões de aquecimento (ϕ), com exemplo da interpolação dos dados a $T=120^{\circ}\text{C}$, para obtenção dos dados do modelo de Ozawa.	52
Figura 12: Cristalinidade relativa versus tempo para diferentes razões de aquecimento (ϕ), com exemplo da interpolação dos dados a $X_t=50\%$, para obtenção dos dados do modelo de Mo.	54
Figura 13: Fluxograma da metodologia utilizada.	71
Figura 14: Representação esquemática do método de determinação de parâmetros a partir do pico de cristalização exotérmica.	75
Figura 15: Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência angular dos materiais puros. $T=200^{\circ}\text{C}$.	76
Figura 16: Ângulo de fase versus frequência angular dos materiais puros. $T=200^{\circ}\text{C}$.	77
Figura 17: Ângulo de fase versus módulo complexo dos polipropilenos puros nas temperaturas de 190 e 200°C .	78
Figura 18: Ângulo de perda versus frequência angular dos materiais puros. $T=200^{\circ}\text{C}$.	79
Figura 19: Módulo de armazenamento e módulo de perda <i>versus</i> frequência angular dos materiais puros. $T=200^{\circ}\text{C}$.	80
Figura 20: Polidispersividade dos polímeros puros.	81
Figura 21: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento dos polímeros puros ($T=200^{\circ}\text{C}$).	82

Figura 22: Sobreposição dos resultados de viscosidade obtidos no regime dinâmico oscilatório e estacionário.	83
Figura 23: Viscosidade complexa versus frequência angular das blendas poliméricas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.	84
Figura 24: Módulo de armazenamento versus frequência angular em escala logarítmica das blendas poliméricas estudadas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.	86
Figura 25: Módulo de perda versus frequência angular em escala logarítmica das blendas poliméricas estudadas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.	87
Figura 26: Gráficos de cole-cole para as blendas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C	88
Figura 27: Viscosidade complexa a diferentes frequências angulares em função do teor de PPr para as blendas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr, T=200°C (As linhas correspondem à regra de aditividade).	90
Figura 28: Gráficos de HAN (escala logarítmica) das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C	91
Figura 29: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para as blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.	94
Figura 30: Viscosidade extensional versus intervalo de tempo das blendas em estudo (em escala logarítmica), T= 190°C.	96
Figura 31: Viscosidade extensional <i>versus</i> deformação elongacional das blendas em estudo, T= 190°C.	100
Figura 32: Fluxo de calor em função da temperatura para os polipropilenos estudados (resultado de fusão referente ao segundo aquecimento).	102
Figura 33: Curvas de DSC do segundo aquecimento dos polímeros puros e das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr e curvas do resfriamento das blendas c) PPH301/PPr e d) PPH604	105
Figura 34: Cristalinidade versus teor de polipropileno ramificado.	107
Figura 35: Temperatura de fusão cristalina <i>versus</i> teor de polipropileno ramificado	108
Figura 36: Variação da temperatura do pico de cristalização em função da razão resfriamento para os materiais em estudo.	110
Figura 37: Cristalinidade relativa (X_t) versus tempo (t) para o PPH301	112
Figura 38: Tempo de cristalização ($t_{1/2}$) versus razão de resfriamento dos polímeros e blendas poliméricas.	113
Figura 39: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami n' (a e b) e K' (c e d) das blendas PPH301/PPr e PPH604/PPr em função da razão de resfriamento.	117
Figura 40: Cristalinidade relativa experimental (símbolos) e cristalinidade relativa teórica (linha azul - modelo Pseudo-Avrami) versus temperatura dos polímeros puros e blendas poliméricas.	119

Figura 41: Discrepância entre o modelo Pseudo-Avrami e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido.	121
Figura 42: Intervalo de temperatura para a cristalização do PPH301, PPH604, PPr e as blendas em termos da razão de resfriamento. As linhas horizontais vermelhas correspondem as temperaturas de 110 e 120°C, que apresentam o intervalo comum com 3 ou 4 pontos.	122
Figura 43: Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln \phi$ para a cristalização dos polipropilenos e blendas PPh/PPr.	124
Figura 44: Gráficos de M_o ($\ln \phi$ versus $\ln t$) para a cristalização não isotérmica de polipropileno linear, polipropileno ramificado e suas blendas.	128
Figura 45: Parâmetros de M_o em função da cristalinidade relativa (%).	130
Figura 46: Cristalinidade relativa versus tempo experimental (símbolos) e tempo teórico (Modelo de M_o – linhas) dos polipropilenos e blendas estudados.	132
Figura 47: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de M_o .	133
Figura 48: Gráficos de $\ln(\phi/T_c^2)$ versus $1/T_c$ das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.	134
Figura 49: Energia de ativação em função da composição das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.	136
Figura 50: Gráficos de HAN (escala logarítmica) nas temperaturas de 190°C e 200°C das blendas a) PPH301, b) PPH604, c) PPH301/PPr (95/5), d) PPH604/PPr (95/5), e) PPH301/PPr (90/10), f) PPH604/PPr (90/10), g) PPH301/PPr (75/25), h) PPH604/PPr (75/25), i) PPH301/PPr (50/50), j) h) PPH604/PPr (50/50), k) PPH301/PPr (25/75), l) PPH604/PPr (25/75) e m) PPr.	156
Figura 51: Gráficos de DSC para os polímeros e blendas PPh/PPr a diferentes razões de resfriamento.	158
Figura 52: Cristalinidade relativa (X_t) versus tempo (t) para os polímeros puros e blendas poliméricas	160
Figura 53: Gráficos de Avrami ($\ln(-\ln(1-X))$ versus $\ln t$) para a cristalização não isotérmica a partir do fundido dos polipropilenos e das blendas poliméricas.	162
Figura 54: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de Pseudo-Avrami de todas as composições da blenda polimérica.	165
Figura 55: Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln \phi$ para a cristalização dos polipropilenos e blendas PPh/PPr.	172
Figura 56: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de M_o de todas as composições da blenda polimérica.	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades características do PPH301, PPH604 e PPr.	26
Tabela 2: Propriedades mecânicas de polipropileno isotático e ramificado.	27
Tabela 3: Composições de blendas PPhomopolímero/PPramificado (PPh/PPr).....	72
Tabela 4: Viscosidades em regime dinâmico oscilatório e em regime estacionário dos polímeros puros.....	83
Tabela 5: Coeficiente de endurecimento sob deformação (S) dos polipropilenos lineares, ramificado e blendas PPh/PPr.	97
Tabela 6: Coeficiente de endurecimento sob deformação adaptado (S_{adaptado}) dos polipropilenos lineares, ramificado e blendas PPh/PPr.....	101
Tabela 7: Temperatura de fusão (T_m), Temperatura de cristalização (T_c) e teor de cristalinidade (X_c) do PPH301, do PPH604, PPr e suas blendas poliméricas.....	106
Tabela 8: Inclinação das retas de gráficos de T_c versus ϕ	110
Tabela 9: Tempo de cristalização ($t_{1/2}$) dos materiais em estudo, para diferentes razões de resfriamento.....	113
Tabela 10: Largura a meia altura do pico exotérmico de cristalização dos polímeros puros e blendas poliméricas estudados.....	114
Tabela 11: Energia de ativação obtida pelo método de Kissinger.	135
Tabela 12: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami/Jeziorny para os polipropilenos e blendas PPH301/PPr.....	163
Tabela 13: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami/Jeziorny para os polipropilenos e blendas PPH604/PPr.....	163
Tabela 14: Resultados de cristalinidade relativa para diferentes temperaturas (entre 110 e 120°C) dos polipropilenos e blendas poliméricas estudadas (razões de resfriamento 5, 10, 15 e 20°C/min).....	166
Tabela 15: Parâmetros de Ozawa para os polipropilenos e blendas poliméricas estudadas....	168
Tabela 16: Resultados dos coeficientes de Ozawa recalculados.....	173
Tabela 17: Resultados do tempo para diferentes cristalinidades relativas (20, 40, 60 e 80%) dos polipropilenos e blendas poliméricas estudadas (razões de resfriamento 5, 10, 15 e 20°C/min).....	175
Tabela 18: Parâmetros de Mo para os polipropilenos e blendas poliméricas estudadas.....	176

SIGLAS E ABREVIACÕES

B	Densidade de energia de interação
BOPP	Polipropileno bi-orientado
C	Carbono
C ₃ H ₆	Molécula de propileno
cm	Centímetro
DMM	Distribuição de massa molar
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E _a ou E	Energia de ativação do processo de cristalização
EOC	Copolímero de octeno etileno
F (T)	Parâmetro de Mo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
g	Gramas
G	Módulo elástico em cisalhamento
G(t)	Módulo de relaxação
G _c	Módulo de “crossover”
GPa	Giga Pascal
H	Hidrogênio
HDT	Temperatura de deflexão térmica
iPP	Polipropileno isotático
ISB	Moldagem por injeção por sopro e estiramento
J	Joule
K	Parâmetro de Avrami
k	Taxa de reação cinética
K (T)	Parâmetro de Ozawa
K'	Parâmetro de Pseudo-Avrami
k ₀	Fator pré-exponencial/constante cinética
K _c	Parâmetro de Jeziorny
LAOS	Testes de cisalhamento oscilatório de grande amplitude
m	Parâmetro de Ozawa

m	Metro
Ma	Massa molar da ramificação
Me	Massa molar entre os entrelaçamentos
MFI	Medidas de índice de fluidez
min	Minuto
MM	Massa molar
MPa	Mega Pascal
n	Parâmetro de Avrami
n'	Parâmetro de Pseudo-Avrami
P	Pressão
P1	Polímero 1 constituinte da blenda polimérica
P2	Polímero 2 constituinte da blenda polimérica
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PEUAMM	Polietileno de ultra alta massa molar
PI	Índice de polidispersividade
PP	Polipropileno
PPgMA	Polipropileno enxertado com anidrido maléico
PPH	Polipropileno homopolímero
PPH301	Polipropileno homopolímero de índice de fluidez igual a 10g/10min
PPH604	Polipropileno homopolímero de índice de fluidez igual a 1,5g/10min
PPI	Polipropileno linear
PPr	Polipropileno ramificado
R	Constante universal dos gases ($R=8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
REact	Parâmetro diretamente associado a Energia de ativação
S	Coefficiente de endurecimento sob deformação
SER	Reômetro extensional Sentmanat
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
T ₀ ou Tonset	Temperatura de início da cristalização
T _{0,01}	Temperatura da cristalinidade relativa igual a 1%,
T _{0,99}	Temperatura da cristalinidade relativa igual a 99%
Tc	Temperatura do pico de cristalização

T_e	Temperatura final da cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_m^0	Temperatura de fusão no equilíbrio
T_p	Temperatura do pico de fusão em Kelvin
UXF	Acessório Universal de Extensão
$X(t)$	Cristalinidade relativa em função do tempo (t)
X_c	Grau de cristalinidade
XRD	Difração de raios-x
X_t	Cristalinidade relativa
α	Parâmetro de Mo
α^*	Estrutura cristalina monoclinica
α_c	Grau de cristalinidade volumétrico
β	Estrutura cristalina pseudo-hexagonal
$\dot{\epsilon}$	Taxa de deformação
γ	Deformação cisalhante
γ^*	Estrutura cristalina triclinica
γ_0	Amplitude de deformação oscilatória
δ	Ângulo de fase
ΔG_c	Energia livre de cristalização
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔG_m	Energia livre de mistura/de cada componente da blenda
ΔH	Variação molar de entalpia de mistura
ΔH_m^0	Entalpia de fusão do polímero completamente cristalino
ΔH_f	Entalpia de fusão das amostras
ΔH_f^*	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
ΔW	Largura a meia altura do pico exotérmico de cristalização
ΔS	Variação molar de entropia de mistura
Δt_c	Tempo total de cristalização
ϵ'	Parte real da constante dielétrica complexa
ϵ''	Parte imaginária da constante dielétrica complexa
$\eta^*(\omega)$	Viscosidade complexa em função da frequência angular
η''	Viscosidade imaginária
η'	Viscosidade real

η_0	Viscosidade de cisalhamento zero
η_E	Viscosidade extensional
σ_E	Tensão extensional
σ_0	Amplitude de tensão oscilatória
$\tau(t)$	Tensão de cisalhamento em função do tempo
φ	Razão de resfriamento
φ_A	Teor do componente A
φ_B	Teor do componente B
φ_i	Fração volumétrica do polímero “i” na mistura
ω	Frequência angular
$ G^* $	Módulo complexo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
PUBLICAÇÕES	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
SIGLAS E ABREVIACÕES	13
SUMÁRIO	17
1. INTRODUÇÃO	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Polipropileno	23
2.2 Reologia de polímeros fundidos	27
2.2.1 Efeito da Massa Molar (MM) e Distribuição de Massa Molar (DMM) sobre G' e G'' em regime dinâmico oscilatório	29
2.2.2 Efeito da estrutura molecular	32
2.2.3 Reologia Extensional	35
2.2.4 Reologia de blendas poliméricas	40
2.3 Propriedades térmicas e cristalização de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis	45
2.4 Cinética de cristalização	49
2.4.1 Cinética de cristalização não-isotérmica	50
2.4.1.1 Modelo de Ozawa	51
2.4.1.2 Modelo de Pseudo-Avrami/Jeziorny	52
2.4.1.3 Modelo de Mo	53
2.4.2 Energia de ativação da cristalização não isotérmica	55
2.4.2.1 Modelo de Kissinger	55
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	58
3.1 Propriedades reológicas de blendas poliméricas na presença de ramificações	58
3.2 Reologia extensional em blendas de polipropileno	61
3.3 Propriedades térmicas de polímeros lineares e ramificados e suas blendas	64
3.4 Cinética de cristalização não isotérmica de polipropileno linear, ramificado e suas blendas	67
4. MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1 Materiais	70
4.2 Métodos	70
4.2.1 Processamento por extrusão	72

4.2.2	Caracterização reológica por reometria de placas paralelas	72
4.2.3	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial	73
4.2.3.1	Cinética de cristalização não-isotérmica	74
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	Caracterização reológica dos polipropilenos puros	76
5.1.1	Análise reológica em regime oscilatório	76
5.1.2	Análise reológica em regime estacionário	82
5.2	Caracterização reológica das blendas poliméricas	83
5.2.1	Análise reológica em regime oscilatório	83
5.2.2	Análise reológica em regime estacionário	93
5.2.3	Reologia extensional	95
5.3	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polímeros puros	102
5.4	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas poliméricas	104
5.5	Cinética de cristalização não-isotérmica	109
5.5.1	Cristalização não-isotérmica de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado	109
5.5.2	Modelo cinético: Pseudo-Avrami/Jeziorny	115
5.5.3	Modelo cinético: Ozawa	121
5.5.4	Modelo cinético: Mo	126
5.5.5	Energia de ativação da cristalização não-isotérmica	134
6.	CONCLUSÃO	138
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
	APÊNDICE A	151
	APÊNDICE B	154
	APÊNDICE C	157
	APÊNDICE D	159
	APÊNDICE E	161
	APÊNDICE F	164
	APÊNDICE G	166
	APÊNDICE H	171
	APÊNDICE I	175
	APÊNDICE J	177

1. INTRODUÇÃO

Os estudos desenvolvidos na área de polímeros, de forma geral, envolvem temas como nanocompósitos e blendas poliméricas. As blendas poliméricas combinam dois ou mais polímeros ou copolímeros na busca pela melhoria de suas propriedades físicas, como resistência mecânica e módulo de elasticidade, por exemplo. É um método versátil e econômico de produzir novos materiais poliméricos capazes de satisfazer exigências de desempenho [1,2]. Em contraste com o desenvolvimento de novos polímeros e novas rotas de polimerização, é um método relativamente barato e rápido para adaptar as propriedades dos plásticos [3]. Variando a composição e as condições de mistura, bem como introduzindo modificações químicas ou grupos funcionais ao longo das cadeias e controlando a morfologia da fase, com o desenvolvimento de blendas poliméricas é possível projetar materiais para desempenhos específicos, com comportamento reológico, mecânico e térmico otimizado [4].

O polipropileno (PP) representa quase 20% dos polímeros termoplásticos produzidos em todo o mundo, sendo um dos plásticos mais utilizados na indústria [5,6]. Apresenta propriedades físicas desejáveis como estabilidade térmica, alta resistência mecânica, resistência química, baixa densidade, não toxicidade, inerte a vários reagentes químicos, sendo ainda considerado um material de fácil reciclagem [7,8]. Entretanto, a estrutura linear do PP limita a utilização desse polímero em processos como a moldagem por sopro e termoformagem, por apresentar baixo endurecimento sob deformação [6]. A inserção de ramificações no polipropileno provou ser uma abordagem eficaz para aumentar o endurecimento sob deformação em fluxo extensional, sendo observado, ainda, aumento do módulo de armazenamento a baixas frequências, aumento da viscosidade, ângulo de fase reduzido e maior tempo de relaxação [8–10].

A mistura física de polipropileno linear e polipropileno ramificado tem sido foco de pesquisas [11–14], com avaliação das propriedades reológicas e da influência sobre a cristalinidade do PP. Um exemplo prático de aplicabilidade de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado é no desenvolvimento de membranas microporosas, usadas em processos de separação como microfiltração e osmose reversa [15].

A adição de pequenas quantidades de polipropileno ramificado em misturas com material linear influencia nas propriedades reológicas, especialmente na elasticidade e na resistência quando submetido a fluxos extensionais [12,16]. O uso dessa metodologia

tem como benefícios a possibilidade do aumento das propriedades do PP homopolímero linear (PPH) fazendo uso de teores de PP ramificado (PPr). Embora os estudos desenvolvidos apresentem concordância em relação à influência da adição de teores de material ramificado sobre as propriedades reológicas e térmicas de blendas de polipropileno, ainda não há um consenso sobre a miscibilidade, questão fundamental que deve ser abordada sobre qualquer sistema de mistura de interesse [17].

Choi e Mattice [11] afirmam que, embora as cadeias de polipropileno apresentem apenas uma unidade repetitiva, as misturas no estado fundido podem ser miscíveis ou imiscíveis, dependendo da estereoquímica das cadeias. Os autores exemplificam, destacando que as misturas de polipropileno atático e polipropileno isotático são consideradas miscíveis no estado fundido, mas a substituição de qualquer componente por polipropileno sindiotático induz a separação de fases [11]. Maier e colaboradores [18] destacam que isso ocorre, possivelmente, devido às diferenças nas conformações dos respectivos polímeros no estado fundido.

No estudo de McCallum e colaboradores [12], os autores concluíram que blendas de polipropileno linear e dois polipropilenos ramificados (de massas molares distintas) apresentaram características de miscibilidade, visto que ambos os sistemas obedeceram à regra de aditividade nos resultados de reologia, em combinação com uma forma semicircular em gráficos de Cole-Cole, destacados como evidência de miscibilidade. Por outro lado, nos estudos de Tabatabaei, Carreau e Ajji [13] e Maroufkhani e Ebrahimi [14], os autores observaram que a massa molar dos polipropilenos lineares utilizados pode resultar em diferença na miscibilidade das blendas PPh/PPr, onde as misturas com matriz de maior massa molar apresentaram características de imiscibilidade; enquanto as com menor massa molar demonstraram evidências de miscibilidade. De acordo com análise pela regra da aditividade, espectro de relaxação, gráficos de Cole-Cole e aplicação do modelo de Palierno, os autores concluíram que o aumento da massa molar e do teor de PPr resulta na imiscibilidade em blendas PPh/PPr. Essas avaliações de miscibilidade foram feitas tendo como foco as propriedades reológicas das blendas poliméricas estudadas.

Outras técnicas podem ser utilizadas para estudar a miscibilidade e o comportamento de fases de misturas de polímeros, entre elas, a abordagem calorimétrica demonstrou ser eficaz [19]. Em misturas poliméricas imiscíveis, cada componente retém suas propriedades individuais, dessa forma, normalmente são observadas duas transições vítreas, ou picos de fusão e cristalização, no caso de

polímeros semicristalinos [20]. Em alguns estudos [12,13,21], podem ser observadas discussões a respeito do uso de análises térmicas para avaliação das propriedades de blendas de polipropilenos lineares e polipropilenos ramificados.

Para os polímeros puros, os resultados obtidos indicam que os polipropilenos ramificados iniciam o processo de cristalização a temperaturas maiores que o polipropileno linear, ou seja, as ramificações têm o papel de agente nucleante, acelerando o processo de cristalização do polipropileno [21,22]. A partir do estudo da cinética de cristalização, destaca-se que a introdução de ramificações no polipropileno influencia o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristalitos [21].

Para as blendas poliméricas de PPh e PPr, nos resultados de análise térmica por DSC foram observados únicos picos de fusão e cristalização [12]. Além disso, os pontos de fusão e cristalização são afetados substancialmente pela introdução de material ramificado de maior massa molar, devido a diferenças na quantidade de ramificação e/ou a uma distribuição de ramificação mais homogênea [12]. De acordo com Tabatabaei e colaboradores [13], a adição de baixos teores de material ramificado em blendas com polipropileno linear aumenta o número de sítios nucleantes, o grau de cristalização e a taxa de cristalização. Para maiores teores de material ramificado, foi observada uma diminuição do teor de cristalinidade, associada à restrição do movimento das cadeias.

Considerando que as propriedades físicas e mecânicas de polímeros semicristalinos são regidas pela morfologia do material é essencial investigar o comportamento de cristalização [23]. Os estudos desenvolvidos envolvem a avaliação da cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica. Modelos cinéticos de cristalização não isotérmica podem ser usados para prever a evolução da cristalinidade em função do tempo e da temperatura [24]. As condições de cristalização isotérmica são raramente usadas na prática porque todos os processos industriais, como extrusão, moldagem por injeção, e sopro, por exemplo, ocorrem em um ambiente térmico em constante mudança, ou seja, sob condição não isotérmica [25]. Dessa forma, os modelos de cinética de cristalização não isotérmica se aproximam das características observadas de forma prática durante o processamento.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de polipropileno ramificado sobre as propriedades reológicas e térmicas, em misturas com polipropilenos lineares de diferentes índices de fluidez (MFI), utilizando, ainda

estudos e modelos teóricos para avaliar a miscibilidade, a cinética de cristalização não isotérmica e a análise da energia de ativação das blendas poliméricas estudadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é o representante mais difundido das poliolefinas, apresentando baixo custo, alto ponto de fusão (quando comparado a outras poliolefinas), baixa densidade, elevada resistência química, rigidez e resistência ao impacto [26]. É produzido pela polimerização de moléculas de propileno (C_3H_6), hidrocarboneto insaturado, contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio [27,28]. Para obtenção do PP, podem ser utilizados diversos mecanismos de polimerização, como via radicais livres, catiônica e aniônica.

A estrutura molecular do polipropileno se difere do polietileno devido à presença do grupo lateral metila em carbonos alternados, que permite a formação de três tipos de PP: isotático, sindiotático e atático. Na Figura 1 podem ser observados os tipos de polipropileno, cuja classificação considera como estão espacialmente arranjados em torno da cadeia principal e são chamados estereo-isômeros.

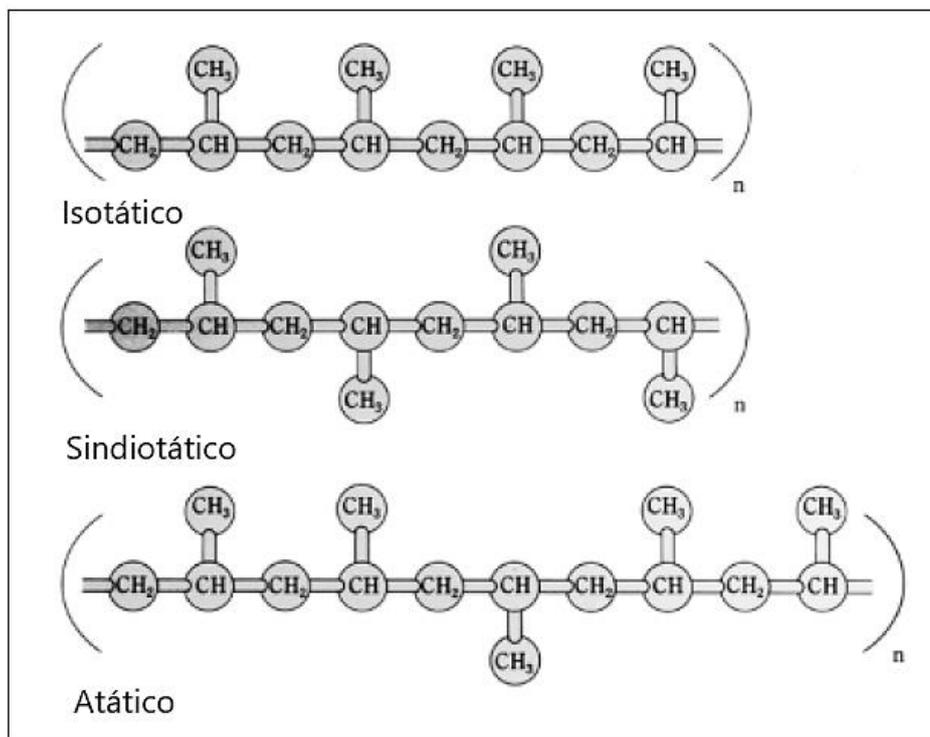


Figura 1: Configurações estereoquímicas do polipropileno.

Fonte: [28].

A configuração isotática do PP apresenta o grupo metila sempre ligado ao carbono terciário (ligado diretamente a três outros átomos de carbono) no mesmo lado de um plano de referência. Na configuração sindiotática, o grupo metila é alternado de um lado para outro do carbono terciário. A configuração atática consiste em uma disposição aleatória dos grupos metila com relação ao carbono terciário [29]. O polipropileno isotático pode ser obtido a partir dos catalisadores Ziegler-Natta tradicionais ou de sistemas metalocênicos; enquanto o sindiotático é produzido a partir de catalisadores metalocênicos [30].

O polipropileno isotático é o de maior interesse prático, por ser altamente cristalino, rígido e insolúvel a temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80°C em solventes como o xileno, decalina e outros hidrocarbonetos [31]. Devido à sua estrutura, o polipropileno isotático possui a maior cristalinidade, resultando em boas propriedades mecânicas como rigidez e resistência à tração [28]. O polipropileno atático é um material amorfo, dúctil, com baixa resistência mecânica, utilizado principalmente em adesivos e alcatrões para telhados [28]. Já o PP sindiotático é facilmente cristalizado, porém, não é frequentemente encontrado devido à relativa facilidade de formação do polímero isotático; entretanto este tipo tem uma densidade menor e a temperatura de fusão é aproximadamente 20°C menor do que a temperatura de fusão do PP isotático. O polipropileno sindiotático é menos rígido do que o isotático, mas tem melhor resistência ao impacto e clareza [28].

No que diz respeito à estrutura cristalina, o polipropileno é um material polimórfico, ou seja, dependendo da taticidade da resina e das condições de cristalização, como pressão, temperatura e razão de resfriamento, pode adquirir diferentes arranjos ordenados no estado sólido (isto é, apresentar diferentes estruturas cristalinas) [28,32]. Ele é capaz de cristalizar em três formas polimórficas dependendo da composição do PP e das condições de cristalização: α^* (monoclínica), que é a mais comum, estável, é a forma primária de polipropileno; β (pseudo-hexagonal), resultante da presença de agentes de cisalhamento ou de nucleação específicos; e γ^* (triclínica), formados a elevadas pressões ou em copolímeros de polipropileno [28,33,34].

Considerando esses aspectos, o polipropileno é um material versátil e muito utilizado na indústria de polímeros. Vem sendo considerado um dos principais termoplásticos por causa do seu custo relativamente baixo e propriedades como alta resistência química e fácil processamento, podendo ser utilizado em diversos métodos de transformação, como moldagem por injeção e extrusão [35,36]. Entretanto, o PP

envelhece e se degrada sob calor, oxigênio e luz durante os processos de fabricação, armazenamento e aplicações, devido a menor energia de ligação dos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários, que possuem uma grande reatividade, reduzindo o valor de uso e os desempenhos físicos e mecânicos [37,38]. Além disso, apresenta baixa viscosidade elongacional, baixa resistência do fundido e quase nenhum comportamento de endurecimento sob deformação no estado fundido, o que torna difícil o processamento por termoformagem ou moldagem por sopro, por exemplo, que apresentam fluxo elongacional predominante [6,39].

Para melhorar o desempenho e a possibilidade do uso do PP em maior gama de aplicações/rotas de processamentos, estudos de modificação estão sendo realizados [37]. As seguintes abordagens podem ser usadas para aumentar o endurecimento sob deformação do PP e a resistência quando submetido a fluxos extensionais: (i) aumento da massa molar média, (ii) mistura com oligômeros ou outros polímeros ramificados e (iii) introdução de ramificações a cadeia principal [6]. Portanto, estudos voltados para a adição de ramificações no polipropileno vêm sendo realizados [6,40–42], visto que o polipropileno ramificado apresenta maior elasticidade e elevado endurecimento sob deformação quando comparado ao polipropileno linear [16].

De forma geral, os polipropilenos ramificados vêm sendo produzidos pela modificação de PP linear usando irradiação das resinas de PP com feixe de elétrons [43], decomposição com peróxidos e combinação com monômeros que promovem essas ramificações [8,37,38,42,44] ou por extrusão reativa com uso de grupos funcionais que reagem durante o processamento [15, 19–22]. Cangussu e colaboradores [22] destacam que a introdução de ramificações no polipropileno pode ser feita utilizando três métodos: durante a polimerização, utilizando catalisadores especiais; por irradiação, onde a radiação gama é capaz de causar a cisão das cadeias de PP, seguida pela formação das ramificações; e por meio de reações de modificação [22]. As reações de modificação podem ser realizadas utilizando o processamento por extrusão, chamada de extrusão reativa.

A introdução de ramificações de cadeia longa em polipropileno durante o processamento por extrusão é normalmente induzida por produtos químicos de peróxido que são conhecidos por conduzir à formação de produtos secundários [50]. Nos estudos que utilizam a extrusão reativa como metodologia para obtenção de ramificações, é comum fazer uso do polipropileno enxertado com anidrido maléico como polímero base, fazendo-o reagir com grupos epóxi, glicerol, e butanodiol, por exemplo [46–48].

Além disso, a funcionalização do polipropileno (PP) através de enxertia com monômeros polares insaturados, como anidrido maléico, ácido acrílico e seus derivados, por extrusão reativa iniciada por peróxido, tem sido um método de rotina para melhorar a adesão interfacial e compatibilidade entre PP e fibras ou outros polímeros [45].

Assim, podem ser obtidos os polipropilenos ramificados que apresentam como propriedades: alta resistência e elasticidade no estado fundido, além de elevado endurecimento sob deformação, quando comparado com o polipropileno linear [38,51]. Além disso, o polipropileno ramificado apresenta algumas características, quando comparado aos polipropilenos lineares comerciais. Na Tabela 1 podem ser observadas algumas propriedades de dois polipropilenos lineares (PPH301 e PPH604) e um polipropileno ramificado (PPr) utilizados neste trabalho de tese.

Tabela 1: Propriedades características do PPH301, PPH604 e PPr.

Propriedades	PPH301	PPH604	PPr	Método
MFI (g/10min)	10	1,5	2	D-1238
Densidade (g/cm ³)	0,905	0,905	0,900	D-792
Resistência à tração (MPa)	32	36	38	D-638
Alongamento na ruptura (%)	14	12	23	D-638
Módulo de flexão (GPa)	1,2	1,4	1,8	D-790
Resistência ao impacto Izod a 23°C (J/m)	25	52	30	D-256
Dureza (Rockwell)	100	102	-	D-785
HDT- 0,455 MPa (°C)	91	89	117	D-648

Fonte: [52].

A partir da tabela, é possível observar que o material ramificado (PPr), entre os produtos comerciais analisados, apresenta menor densidade e maiores resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de flexão. Zhou e colaboradores [53] observaram aumento expressivo de algumas propriedades mecânicas do polipropileno ramificado, como a resistência à tração, o módulo de flexão e a resistência ao impacto, quando comparadas com as observadas para o PP linear. Os resultados de resistência à tração, módulo de flexão e resistência ao impacto de polipropilenos lineares (polipropileno isotático – iPP) e ramificado (PPr) obtidos pelos autores podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades mecânicas de polipropileno isotático e ramificado.

Material	Resistência à tração (MPa)	Módulo de flexão (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
iPP	28,2 ± 0,3	916 ± 11	27,4 ± 1,3
PPr	36,4 ± 0,3	1282 ± 22	153,2 ± 2,9

Fonte: Adaptado de [53].

A presença de ramificações aumenta de forma significativa as propriedades mecânicas do polipropileno, como observado na Tabela 2. O desempenho mecânico superior das amostras de polipropileno ramificado, em comparação com o polipropileno linear isotático, é resultado dos efeitos sinérgicos da estrutura molecular do polímero e da estrutura cristalina [53]. A adição de cadeias ramificadas na estrutura molecular promove maior emaranhamento, resultando no aumento das propriedades mecânicas das amostras. Além disso, o desempenho superior observado pode ser associado a presença de cristais da fase β no PP ramificado aumentando, por exemplo, a resistência ao impacto do PP, propriedade importante do ponto de vista de aplicação industrial [53].

Tendo o polipropileno ramificado, é possível realizar a mistura com outros polímeros lineares, potencializando propriedades por meio da produção de blendas poliméricas. Tem sido comumente relatado que a reologia extensional dessas misturas é altamente sensível à presença de ramificações, com observação do comportamento de endurecimento sob deformação em conteúdo de PP ramificado tão baixo quanto 10% [12]. Ou seja, com a adição de uma pequena quantidade de PPr, passa a ser observado comportamento de endurecimento sob deformação em misturas com polipropileno linear. Outra característica dessas misturas é a diminuição do efeito de desemaranhamento das macromoléculas, característico do PPr durante o processamento por extrusão, com adição de teores de polipropileno linear [54].

Portanto, além da aplicação do polipropileno ramificado puro, ele também vem sendo utilizado na produção de blendas poliméricas, o que possibilita o aumento das propriedades como endurecimento sob deformação e resistência ao impacto, por exemplo.

2.2 Reologia de polímeros fundidos

A reologia, por definição, é o estudo da deformação e do comportamento do fluxo de materiais, ou o estudo da resposta de materiais às tensões e deformações que lhe são impostas [55]. Existem dois tipos básicos de fluxo com movimento relativo de partículas adjacentes: fluxo cisalhante, no qual os elementos fluem sobre ou passam um pelo outro; e fluxo extensional, onde os elementos adjacentes fluem [56,57].

A descrição fenomenológica do comportamento reológico de um polímero tem por base a definição de três tipos de materiais: materiais viscosos (os quais, durante a deformação, dissipam o trabalho externo aplicado), materiais elásticos (os quais armazenam o trabalho externo aplicado) e os materiais viscoelásticos (os quais dissipam e armazenam parte do trabalho externo aplicado) [58]. A maioria dos materiais poliméricos exibe comportamento viscoelástico, ou seja, comportamento viscoso e elástico simultaneamente [59–61].

O tipo mais simples de comportamento viscoelástico é a viscoelasticidade em regime linear [61]. Para estar na condição de regime viscoelástico linear, são utilizadas condições experimentais que aplicam pequenas deformações ou pequenas tensões, e possibilitam revelar informações sobre a estrutura molecular do polímero [62]. Esse comportamento pode ser descrito completamente pelo módulo de relaxação em função do tempo, que é determinado medindo a resposta do material a uma deformação súbita e pequena; também pode ser caracterizado em termos de módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') que são medidos em cisalhamento oscilatório; ou por ensaios de fluência, impondo uma tensão de cisalhamento e acompanhando a deformação em função do tempo [61]. A deformação em cisalhamento oscilatório tem sido usada há muito tempo para caracterizar as propriedades viscoelásticas lineares de polímeros e fundidos ou em soluções [60].

Sólidos elásticos têm o caráter de armazenamento de energia mecânica descrito pelo módulo elástico G , enquanto materiais viscoelásticos podem ser descritos pelo módulo de relaxação $G(t)$ [63], dado pela Equação 1.

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad \text{Equação 1}$$

Onde γ é a deformação cisalhante aplicada e $\tau(t)$ é a tensão de cisalhamento que o material apresenta como resposta à deformação γ ao longo do tempo t .

Na viscoelasticidade em regime não linear, as propriedades passam a ser dependentes da magnitude de deformação, da taxa de deformação e da cinemática de deformação [61]. O estudo da viscoelasticidade não linear é importante, pois além de também refletir informações micro estruturais, tem grande aplicação do ponto de vista industrial, visto que os fluxos durante o processamento estão sempre em regime não linear [64]. O comportamento viscoelástico não linear, em condições de grandes deformações, é normalmente estudado usando testes de cisalhamento oscilatório de grande amplitude (LAOS) e fluxo extensional [61,62], embora também possa ser analisado em regime cisalhante. Portanto, dependendo do tipo de resposta que se deseja obter, podem ser utilizados diferentes tipos de análises reológicas para polímeros, blendas poliméricas e nanocompósitos poliméricos.

Abordagens mais específicas sobre conceitos essenciais para o entendimento da reologia e sobre equações e modelos constitutivos podem ser observadas em livros consolidados sobre o tema [56,61,62,65–68].

2.2.1 Efeito da Massa Molar (MM) e Distribuição de Massa Molar (DMM) sobre G' e G'' em regime dinâmico oscilatório

A massa molar de uma cadeia polimérica pode ser obtida multiplicando a massa de cada unidade de repetição pelo grau de polimerização e adicionando a massa dos grupos finais [69]. Ela é definida como uma distribuição, e não como um número específico, porque a polimerização ocorre de maneira a produzir diferentes comprimentos de cadeia [70]. A distribuição de massa molar é uma das variáveis mais importantes que afetam o processamento e o desempenho de materiais poliméricos e caracterizá-la é de fundamental importância prática porque a DMM tem uma influência direta na processabilidade e propriedades finais de um polímero, sendo uma das principais variáveis a serem controladas durante a polimerização [71,72].

A determinação da massa molar (MM) e da distribuição da massa molar (DMM) é essencial no estudo de materiais poliméricos, devido à associação com algumas propriedades, por exemplo, a massa molar do polímero determina várias propriedades físicas, como viscosidade do fundido, resistência à tração, tenacidade, comportamento térmico, resistência química e resistência a intempéries [73]. As propriedades reológicas

dos polímeros fundidos dependem fortemente da estrutura molecular: massa molar, distribuição de massa molar e ramificações [74].

Alguns autores [75–77], em seus estudos, fizeram uso de análises reológicas para determinar a MM e a DMM de materiais poliméricos. A determinação da MM e da DMM por análise reológica oferece algumas vantagens sobre alternativas cromatográficas: é potencialmente mais barato, mais rápido, mais sensível aos constituintes de alta massa molar, e aplicável a polímeros que não são solúveis em solventes comuns [76].

Uma forma simples de obter informações sobre a estrutura molecular de polímeros termoplásticos fundidos é por meio da análise das curvas obtidas por reologia, especificamente em testes dinâmicos, analisando o ponto de cruzamento das curvas de G' e G'' , ou “crossover” [78] em função da frequência angular (ω). Uma análise específica da influência da presença de ramificações sobre o módulo de armazenamento foi discutida por Gotsis, Zeevenhoven e Tsenoglou [79], que observaram que em baixas frequências os valores de G' aumentam com o aumento do número de ramificações por molécula. Por outro lado, para maiores frequências, a resposta reológica no modo dinâmico oscilatório reflete a dinâmica molecular de pequenos segmentos, não sendo observadas mudanças significativas nos módulos de armazenamento de polímeros a altas frequências com a adição de ramificações. Além disso, a partir da análise do “crossover”, conforme descrito na literatura, é possível prever para qual direção o ponto em que $G'(\omega) = G''(\omega)$ vai se deslocar se a massa molar e a distribuição de massa molar forem modificadas [58,78].

De forma específica, é analisado como o ponto em que $G' = G''$ se desloca com o aumento da massa molar a uma distribuição de massa molar constante [58]. A partir das curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência angular, é possível comparar a massa molar e a distribuição de massa molar observando o deslocamento do ponto de interseção $G' = G''$. Na Figura 2 pode ser observado um exemplo com representação das curvas de módulo de armazenamento e de perda em função da frequência angular, com o ponto de cruzamento e indicação do deslocamento do mesmo com a variação da massa molar e da distribuição da massa molar.

A partir do desvio vertical do ponto de interseção ($G'=G''$), tem-se ideia da distribuição de massa molar – quanto menor o valor dos módulos de armazenamento e perda, mais larga a DMM. Por outro lado, as variações em relação ao eixo horizontal

indicam quais materiais apresentam maiores e menores massas molares, ou seja, quanto menor a massa molar, o ponto de interseção será observado em maiores valores de frequência angular. Essas tendências podem ser encontradas para comparação de polímeros fundidos da mesma família polimérica: aumentando a massa molar média, o ponto de cruzamento é modificado para frequências mais baixas; e a redução da distribuição de massa molar modifica o ponto de cruzamento para valores mais elevados de módulo [78].

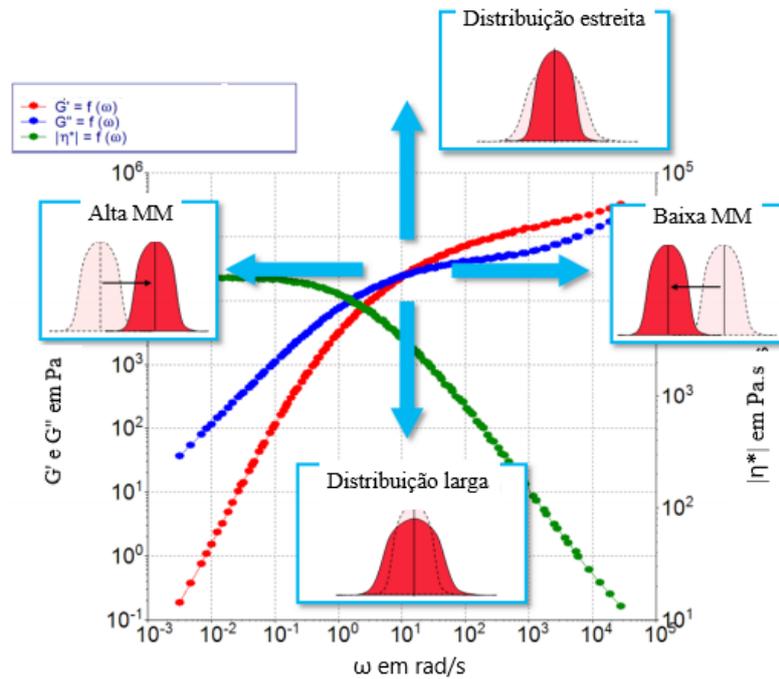


Figura 2: Curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um polímero, com indicação do deslocamento do ponto de interseção com o aumento da MM e da DMM.

Fonte: [80].

O uso do “crossover” como uma medida de polidispersividade polimérica foi proposta por Zeichner e Patel [81] em um estudo sobre a reologia de polipropilenos. A partir do estudo, o índice de polidispersividade, PI, é dado pela Equação 2:

$$PI = \frac{10^6}{G_c} \quad \text{Equação 2}$$

Onde G_c corresponde ao valor de módulo onde ocorre o “crossover”. O índice de polidispersividade (PI) é obtido em dyn/cm^2 .

Bafna [82] destaca que o cruzamento dos módulos de armazenamento e de perda não pode ser usado indiscriminadamente como uma medida de polidispersividade polimérica, pois existem limitações. Esse método pode ser aplicado com sucesso na caracterização das propriedades de fluxo de fusão de polipropilenos com distribuição de massa molecular semelhantes, polimerizados por catálise de Ziegler-Natta e degradados por cisão de cadeia [82].

Portanto, é possível observar que, embora seja um método simples para análise da massa molar e distribuição de massa molar de polímeros, o uso do “crossover” pode apresentar limitações dependendo das características do polímero.

2.2.2 Efeito da estrutura molecular

A sensibilidade das propriedades reológicas à estrutura molecular torna as informações reológicas valiosas para caracterizar polímeros e para entender seu comportamento em operações de processamento [61]. Como há uma variedade de materiais poliméricos, é possível classificar a reologia do polímero em diferentes categorias, dependendo da natureza dos materiais poliméricos e seus constituintes; por exemplo, a reologia de polímeros homogêneos, a reologia de misturas de polímeros miscíveis e imiscíveis, a reologia de polímeros com partículas, a reologia de polímeros com materiais fibrosos - polímeros reforçados, a reologia de nanocompósitos de argila orgânica, a reologia de espumas poliméricas, a reologia de termofixos, a reologia de copolímeros em bloco e a reologia de polímeros líquido-cristalinos [60].

No caso específico dos homopolímeros lineares e monodispersos, algumas particularidades foram observadas ao longo dos anos. Em relação a ensaios no modo dinâmico oscilatório, onde os materiais são submetidos a tensões senoidais, polímeros termoplásticos fundidos apresentam uma resposta elástica e algum fluxo viscoso, com característica geral: a) na região terminal, em baixas frequências angulares (ω), G'' é proporcional a ω com inclinação igual a 1, enquanto a inclinação do módulo de armazenamento corresponde a 2; b) em baixos valores de frequência, a curva G'' está bem acima da curva G' ; c) existe um ponto onde G' e G'' se cruzam, em certo valor de ω , característico da estrutura polimérica; d) para altos valores de frequência angular, a resposta elástica G' excede a resposta viscosa de G'' [60,78]. Na Figura 3 pode ser observado um gráfico esquemático dos módulos de armazenamento e perda (G' e G'')

em função da frequência angular com a indicação da região de zona terminal e das inclinações. Esse comportamento é previsto pelas teorias fenomenológicas, como o modelo de Maxwell, por exemplo.

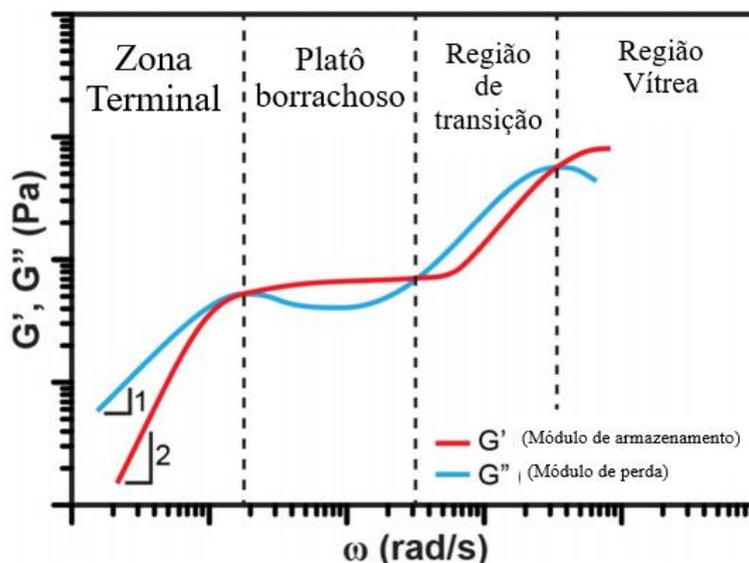


Figura 3: Figura esquemática dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência angular.
Fonte: Adaptado de [83].

Farias [84] correlaciona o tempo de relaxação e as características das curvas de módulo de armazenamento e de perda *versus* frequência angular, destacando que em baixas frequências tem-se a zona terminal, onde o mecanismo predominante de relaxação é a reptação (na qual ocorre o alinhamento preferencial das cadeias com relação à direção de fluxo, considerando que as macromoléculas se movimentam escorregando), sendo o tempo de relaxação descrito pela reptação e vinculado diretamente à distribuição de massa molar; em frequências um pouco maiores, os módulos G' e G'' variam pouco com a frequência, e as relaxações das cadeias são atribuídas à dinâmica de modificação dos pontos de entrelaçamentos. Para frequências mais elevadas, o comportamento é vítreo e os tempos disponíveis para movimentação molecular são muito menores do que os tempos requeridos para tal movimento [84–86].

Segundo Han [60] as curvas de $\log G'$ versus $\log G''$ podem ser utilizadas para investigação dos efeitos de parâmetros moleculares (por exemplo, massa molar, distribuição de massa molar e o grau de ramificação de cadeia longa) e a estrutura química de homopolímeros flexíveis. Ou seja, a presença de ramificações de cadeia

longa influencia no comportamento reológico, inibindo o mecanismo de reptação para rearranjos configuracionais e, portanto, aumentando o tempo de relaxação em comparação com um homopolímero linear de massa molar comparável.

Algumas características observadas para os polímeros com ramificações também foram discutidas por Dealy e Larson [65]. Os autores destacaram que, em gráficos do módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, para polímeros ramificados o módulo de armazenamento tem uma transição estendida do "platô" para a zona terminal (sem um platô claramente definido), e um alongamento semelhante é observado no módulo de perda, como pode ser observado na Figura 4. Além disso, a partir da análise de alguns trabalhos, os autores observaram que, com a adição de ramificações, a zona terminal passa a ser observada a menores frequências angulares. Também podem ser observados dois máximos nas curvas do módulo de perda, que indicam mecanismos de relaxamento distintos [65].

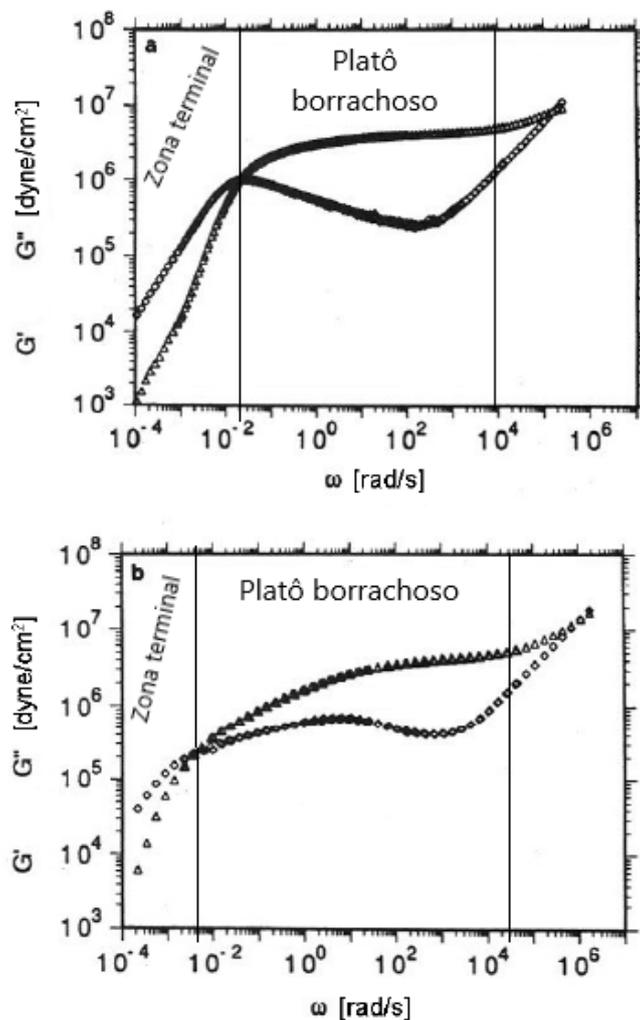


Figura 4: Módulos de armazenamento e perda para poliisoprenos linear (a) e ramificado (b) com viscosidades semelhantes.
Fonte: Adaptado de [65].

Uma das características dos polímeros ramificados responsável por essas mudanças nas curvas obtidas em ensaios dinâmicos oscilatórios é a presença de, pelo menos, um segmento emaranhado entre as ramificações. O relaxamento substancial deste segmento após uma deformação não pode ocorrer até que tenha passado tempo suficiente para que as ramificações alcancem a liberdade de movimento, e esse tempo aumenta exponencialmente com o comprimento das ramificações [65]. Quando a massa molar da ramificação, M_a , atinge duas ou três vezes a massa molar entre os entrelaçamentos, M_e , a viscosidade de cisalhamento zero, η_0 , aumenta aproximadamente exponencialmente com a massa molar e essa relação entre a η_0 e a M_a é descrita pela relação matemática disposta na Equação 3 (para o poli-isopreno, foram encontrados os valores de $\alpha = 3/2$ e $v' = 0,47$) [65]:

$$\eta_0 \propto \left(\frac{M_a}{M_e}\right)^\alpha \exp\left(v' \frac{M_a}{M_e}\right) \text{ Equação 3}$$

Outra propriedade reológica importante que é significativa para o processamento, por exemplo, usando o processo de sopro de filme tubular, é a viscosidade extensional, que determina a capacidade de extensibilidade de um filme durante o sopro [60]. A presença de ramificações tem importante influência sobre a viscosidade extensional de polímeros, eficaz para surgimento do comportamento tipo endurecimento sob deformação em polímeros de cadeia flexível, como o polipropileno (PP).

2.2.3 Reologia Extensional

A avaliação do comportamento reológico de polímeros em fluxo extensional é de fundamental importância no processamento em escala industrial, visto que é observado em muitos processos utilizados na transformação dos materiais poliméricos, como extrusão por sopro, extrusão de filmes soprados e matriz plana, rotomoldagem e termoformagem, ISB (“Injection Stretch Blow Molding”), extrusão de filmes tubulares,

extrusão de filmes planos, BOPP (polipropileno bi-orientado), fiação de fibras, recobrimento, entre outros [43,87].

Além disso, o comportamento não linear em deformação extensional fornece informações sobre características estruturais que não são reveladas por dados de cisalhamento, por exemplo, os efeitos das ramificações [65]. Usando apenas dados de testes em cisalhamento, muitas vezes é difícil distinguir os efeitos da distribuição de massa molar e ramificação, mas o comportamento reológico sob fluxo extensional é muito sensível à ramificação [61]. Assim, é possível fazer uso de ensaios em fluxo extensional para avaliar a influência da adição de ramificações sobre as propriedades reológicas dos materiais poliméricos.

De forma geral, a avaliação das propriedades reológicas em regime de deformação extensional, como tensão e viscosidade extensional, é comparada com o comportamento reológico de polímeros fundidos em fluxos cisalhantes [88]. Para líquidos Newtonianos, há correlação entre a viscosidade medida sob deformação cisalhante e a viscosidade medida sob deformação extensional, por meio da regra de Trouton, que também pode ser utilizada em materiais viscoelásticos [89]. A quantidade medida na extensão uniaxial é a tensão extensional σ_E , que para fluidos Newtonianos, está relacionada à viscosidade pela Equação 4 [61].

$$\sigma_E = \eta_E \dot{\epsilon} \quad \text{Equação 4}$$

Onde η_E corresponde à viscosidade extensional e $\dot{\epsilon}$ corresponde à taxa de deformação.

A viscosidade extensional de um material é uma medida de sua resistência ao fluxo quando é aplicada tensão para estendê-lo [57]. Para um fluido Newtoniano, a viscosidade é uma constante do material, pois não depende da taxa ou da quantidade de deformação (mas depende da temperatura e da pressão) [61]. Assim, a partir da regra Trouton é possível normalizar a viscosidade extensional (η_E), onde se considera que quando a deformação ($\dot{\epsilon}$) se aproxima de zero, é possível relacionar a viscosidade medida sob deformação cisalhante (η_0) por meio da relação disposta na Equação 5 [65]:

$$\lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} \eta_E(\dot{\epsilon}) = 3\eta_0 \quad \text{Equação 5}$$

Se ambos os conjuntos de dados forem precisos, a resposta não linear deve concordar com a linear em tempos curtos e baixas taxas de deformação. A maneira pela qual essas duas respostas se afastam é usada para classificar o comportamento do fluxo extensional – se os dados de reologia se elevam acima da curva linear em algum ponto, o material é dito endurecimento sob deformação [65].

O termo endurecimento sob deformação foi introduzido para reconhecer uma diferença essencial nas respostas dos materiais quando submetidos a ensaios de cisalhamento e extensionais. Ao examinar a dependência da taxa da viscosidade em função do tempo para ensaios de cisalhamento e extensão, podem ser observadas algumas características: a curva da viscosidade extensional pode apresentar desvio acima da curva de cisalhamento, comportamento conhecido como endurecimento sob deformação, enquanto a tendência de desvio da curva para baixo é conhecida como amolecimento sobre deformação ou “strain softening” [88], conforme ilustrado esquematicamente na Figura 5. A curva correspondente a $3\eta_0$ corresponde ao comportamento Troutoniano.

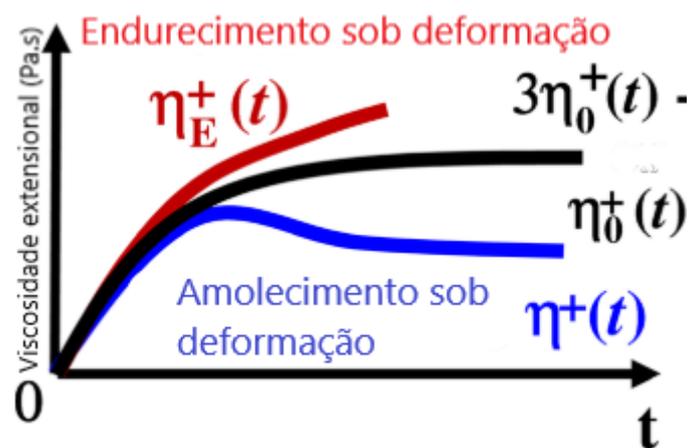


Figura 5: Curva esquemática com representação dos comportamentos de endurecimento sob deformação e amolecimento sob deformação.

Fonte: [88].

De forma específica, o aumento do endurecimento sob deformação significa que, a uma taxa de deformação constante, a viscosidade elongacional transiente aumenta acima da curva de partida viscoelástica linear [54]. Para uma análise quantitativa do efeito do endurecimento sob deformação, pode ser calculado o coeficiente (S) de acordo com a Equação 6. Com os dados calculados a partir do coeficiente, é possível quantificar a magnitude do comportamento de endurecimento sob deformação [90].

$$S = \frac{\eta_E(t, \dot{\epsilon})}{3\eta_0} \quad \text{Equação 6}$$

Os ensaios de reologia extensional podem ser realizados com equipamentos específicos ou adaptando os reômetros já existentes, utilizando escoamentos extensionais dos tipos: a) uniaxiais (também chamados simples ou de tração), que são os mais utilizados; biaxiais; ou planos [61]. Além disso, as várias técnicas experimentais podem ser amplamente classificadas, de acordo com o grau de controle da deformação, em dois tipos: (1) fluxo controlado, onde a amostra é submetida a uma taxa de alongamento constante; e (2) fluxo não controlado, que ocorre a uma taxa de alongamento não constante [68].

O primeiro extensiômetro de fusão confiável e preciso foi desenvolvido por Meissner e aprimorado por Laun e Münstedt, que propuseram o uso do método de estiramento para medição da viscosidade extensional [65]. No equipamento proposto por Meissner (representação esquemática disposta na Figura 6), utiliza-se um par de grampos rotativos semelhantes a engrenagens, entre as quais a amostra é montada na posição horizontal em um banho de óleo e é comprimida, de modo que a rotação gere uma velocidade constante, resultando em uma taxa de deformação constante na porção da amostra entre suas extremidades presas [65,91]. Com o desenvolvimento da técnica, foram realizados ajustes, como por exemplo, os grampos como engrenagens foram substituídos por conjuntos de bandas de metal, como braçadeiras, onde as amostras ficam presas.

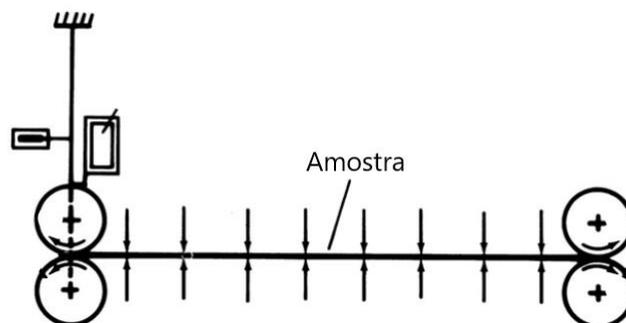


Figura 6: Representação esquemática do extensiômetro proposto por Meissner.

Fonte: [65].

Outros equipamentos desenvolvidos para análise das propriedades reológicas em fluxo extensional são: o extensômetro Rheometrics, uma versão modificada onde a amostra é suportada por fluxo de gás inerte e esticada por correias de metal giratórias; o reômetro de tração de Münstedt, representado na Figura 7, no qual a amostra é presa na posição vertical, disposta em um banho de óleo e estendida entre as garras que se afastam uma da outra; o reômetro de alongamento do filamento, que utiliza uma amostra cilíndrica colocada entre duas placas terminais, que se afastam uma da outra enquanto a deformação e o diâmetro do filamento são controlados com auxílio de microscopia a laser [91].

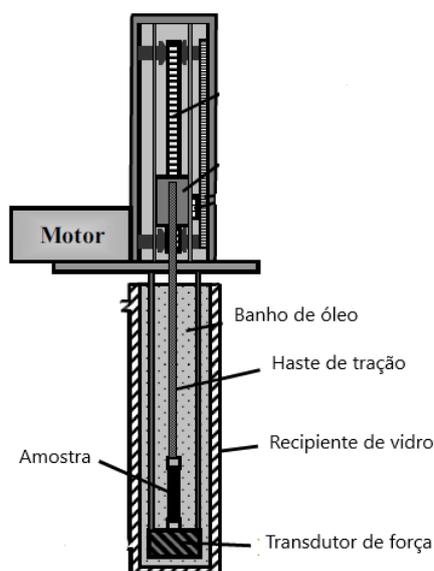
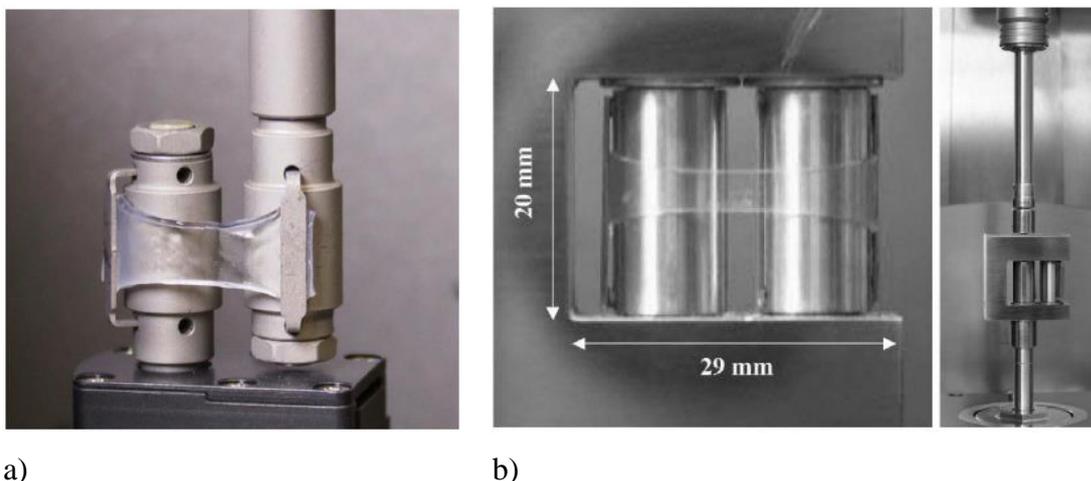


Figura 7: Representação esquemática do reômetro de tração de Münstedt (MTR).
Fonte: [65].

No caso de adaptação dos reômetros já existentes, podem ser utilizados acessórios como o universal de extensão (UXF) e o Reômetro Extensional Sentmanat (SER), desenvolvidos pelo Dr. Martin Sentmanat, que transformam os reômetros rotacionais em plataformas para investigações reológicas extensionais. São dispositivos compactos com um par de tambores contra rotativos, que podem ser instalados no forno de um reômetro rotacional convencional [91]. Esses acessórios, quando acoplados ao reômetro, permitem a realização de medições de extensão em polímeros, adesivos e sistemas alimentícios em uma ampla faixa de temperaturas e deformações, fornecendo informações sobre a estrutura, ramificação, estabilidade da temperatura, encolhimento, relaxamento e fragilidade molecular, bem como a força de adesão e descolamento de fibras [92]. Portanto, o uso de acessórios é uma maneira eficaz de se adaptar os

reômetros já existentes para avaliar as propriedades reológicas extensionais, como a viscosidade extensional e avaliação do comportamento de endurecimento sob deformação dos materiais. Na Figura 8 podem ser observados os acessórios UXF e SER.



a) b)
Figura 8: Acessórios a) universal de extensão (UXF) e b) Reômetro Extensional Sentmanat (SER).
Fonte: [92] e [93].

Os principais desafios para realizar as medições reológicas em fluxo extensional são: apoiar a amostra, aplicar tração para esticar o fundido, manter uma deformação e temperatura uniformes durante todo o experimento e que a seção transversal da amostra torna-se muito pequena em deformações significativas [65]. Além disso, Barnes, Hutton e Walters [56] destacam que outro problema em relação a realização desses experimentos para sistemas rígidos é manter a amostra por tempo suficiente sob uma tensão (em um experimento de taxa de deformação controlada) ou taxa de deformação (em um experimento de tensão controlada) para alcançar um estado estacionário, permitindo assim que a viscosidade extensional estacionária possa ser determinada. Portanto, por mais que os resultados de reologia extensional sejam importantes para análises de estrutura molecular e de avaliação de comportamento, como endurecimento sob deformação, a realização dos experimentos não é tão simples, sendo necessário uso de diversas amostras e comparações para que sejam obtidos resultados confiáveis.

2.2.4 Reologia de blendas poliméricas

Uma maneira conveniente de controlar ou alterar as propriedades dos sistemas de materiais é misturar dois ou mais componentes, formando um produto cujo comportamento é diferente do observado em seus componentes [94]. As blendas poliméricas vêm sendo desenvolvidas na busca por materiais poliméricos com melhores combinações de propriedades, correspondendo a uma rota muitas vezes mais econômica do que a síntese de novos polímeros. Existem três tipos de misturas de polímeros: miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis, nos quais os comportamentos reológicos e propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo, são distintos tanto no estado fundido/amolecido quanto no estado sólido. Ao se realizar a mistura de materiais poliméricos, podem ser obtidas blendas miscíveis, as quais apresentam uma única fase em misturas polímero-polímero; parcialmente miscíveis; e imiscíveis, quando são observadas fases distintas referentes aos polímeros utilizados no processamento da blenda [95]. Outro conceito abordado na literatura é o de blendas poliméricas homólogas, que correspondem a misturas de frações do mesmo polímero com as mesmas unidades químicas constituintes (meros) [96].

A miscibilidade, bem como as propriedades físicas, reológicas e mecânicas dos sistemas poliméricos multicomponentes são determinadas pelo comportamento termodinâmico [4]. As blendas são ditas miscíveis quando apresentam uma mistura homogênea a nível molecular, associada com o valor negativo da energia livre de mistura de Gibbs ($\Delta G_m \leq 0$) (Equação 7), e quando satisfaz a condição da Equação 8 para toda faixa de composição [97]. A imiscibilidade, por sua vez, é observada quando a mistura apresenta energia livre de Gibbs maior que zero, ou seja, $\Delta G_m > 0$ [97].

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 7}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{Equação 8}$$

Onde: ΔG_m corresponde à variação molar de energia livre de mistura, ΔH é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS é a variação molar de entropia de mistura. Na Equação 8, ϕ_i é a fração volumétrica do polímero “i” na mistura; T é a temperatura; e P corresponde à pressão.

A miscibilidade em misturas de polímeros depende, ainda, da temperatura e da composição da mistura e o comportamento reológico de uma mistura de polímero miscível será bastante diferente do comportamento observado para uma mistura imiscível [68]. As propriedades de blendas miscíveis costumam obedecer à regra das misturas, embora, algumas vezes, tenham sido observadas propriedades físicas/mecânicas superiores às dos componentes individuais [98].

Em blendas imiscíveis, o comportamento da mistura é caracterizado por um processo de relaxamento adicional em baixas frequências devido à perturbação da forma da fase dispersa durante o fluxo oscilatório [99]. Se a reologia de uma mistura de polímeros imiscíveis for comparada com a dos constituintes individuais, é geralmente observado que o polímero multifásico mostra propriedades elásticas pronunciadas e processos de tempo de relaxação muito longos [100].

O comportamento do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω), esse relaxamento adicional resulta em um “ombro” na curva representativa do comportamento elástico a baixas frequências. Esse comportamento é previsto, por exemplo, pelo modelo de Palierne, que prevê a existência de um tempo de relaxação da interface, que em experimentos em regime dinâmico oscilatório, aparece como um ombro de relaxação na curva do módulo de armazenamento (G') pela frequência (ω) em regiões de baixa frequência, localizada entre a zona terminal e o platô (considerando o modelo de Maxwell) [101].

Na Figura 9 podem ser observadas curvas de G' e G'' em função da frequência angular para comparar o comportamento de polímeros (matriz) e blendas poliméricas (a) e resultados obtidos para blendas de dimetil polissiloxano/elastômero de poliolefina (PDMS/POE-DO) (b), com diferentes teores de POE como fase dispersa.

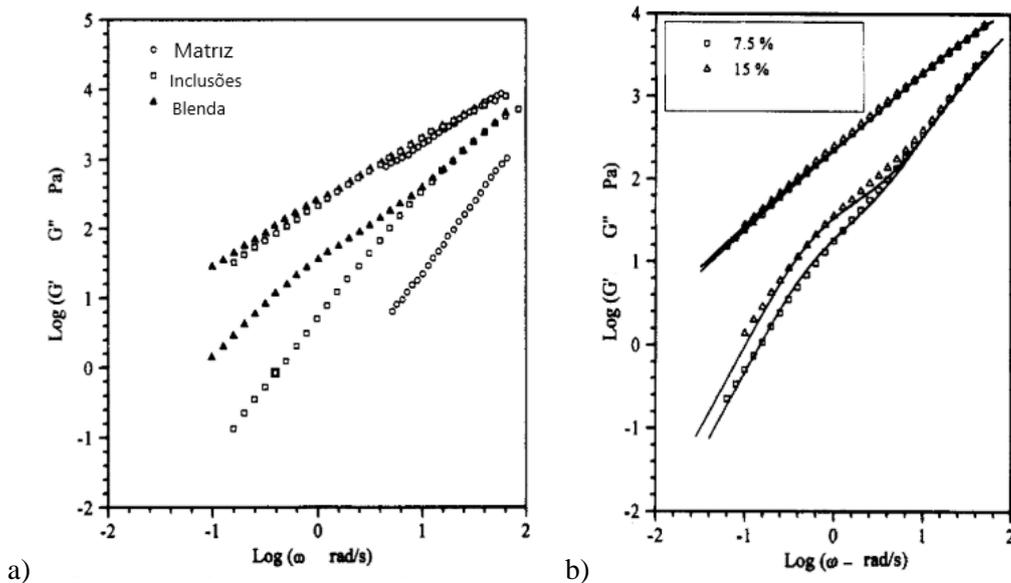


Figura 9: a) Comparação entre módulo de armazenamento e de perda em função da frequência angular de polímeros e blendas b) Resultados de blenda PMDS/POE.

Fonte: [100].

É possível observar a presença do “ombro” nas curvas do módulo de armazenamento das blendas poliméricas, quando comparadas a matriz e, de forma específica nas blendas PDMS/POE a baixas frequências, indicando a imiscibilidade e a influência da presença da fase dispersa sobre a componente elástica (G'). Além disso, o aumento do teor de fase dispersa torna mais evidente a formação desse “ombro”. Para G'' , não são observadas mudanças expressivas nas curvas com a adição da fase dispersa.

Os resultados obtidos em ensaios dinâmicos oscilatórios no regime de viscoelasticidade linear podem ser visualizados em gráficos do módulo de armazenamento (G') ou módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω); nos gráficos Cole-Cole (viscosidade imaginária η'' versus a viscosidade dinâmica η'); nos gráficos de Han (G' versus G''); e em gráficos de viscosidade complexa (η^*) versus ω [102]. Diversos autores vêm utilizando a reologia para avaliar a miscibilidade, observando, por exemplo, a regra logarítmica, curvas de Cole-Cole e gráficos de Han [13,103,104].

Para avaliar a miscibilidade a partir das propriedades reológicas de blendas poliméricas, muitos autores [13,54,105,106] utilizam a análise da regra de aditividade logarítmica da viscosidade, dada pela expressão determinada por Utracki e Schlund [107], disposta na Equação 9.

$$\log \eta^* (\omega) = \varphi_{\beta} (\log \eta^* (\omega))_1 + (1 - \varphi_{\beta}) (\log \eta^* (\omega))_2 \quad \text{Equação 9}$$

Onde: $\eta^* (\omega)$ corresponde a viscosidade complexa em função da frequência angular (os índices 1 e 2 correspondem aos dois polímeros constituintes da blenda polimérica) e φ_{β} corresponde ao teor em massa do polímero 1.

De forma prática, é feita a comparação entre os resultados de viscosidade obtidos por ensaios reológicos no modo dinâmico oscilatório em função do teor dos componentes da blenda com os valores calculados. O desvio entre os valores experimentais e os calculados pela regra de aditividade é considerado uma indicação de imiscibilidade dos dois componentes da mistura [54].

Cole e Cole [108] plotaram a parte imaginária ϵ'' da constante dielétrica complexa contra a parte real ϵ' , usando o sistema de coordenadas comum, para uma série de substâncias polares de baixa massa molar em várias temperaturas e obtiveram arcos circulares. Em blendas poliméricas, a formação de semicírculos nas curvas da viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η'), com o aumento do percentual do segundo componente em blendas poliméricas, é um indicativo de miscibilidade; no entanto, desvios do comportamento do semicírculo são indicativos de imiscibilidade [109].

Segundo Han e Chuang, curvas G' versus G'' em escala logarítmica podem ser utilizadas para detectar a separação de fases em misturas de polímeros [110]. Quando a blenda polimérica é miscível, apresenta correlação linear, com coeficientes lineares próximos aos polímeros puros. Ou seja, uma correlação linear no gráfico de G' versus G'' em escala logarítmica indica miscibilidade do sistema [103]. Desvios da linearidade podem ser associados a imiscibilidade.

Esses são alguns métodos que vem sendo utilizados para avaliar o comportamento de fases das blendas poliméricas a partir da análise das propriedades reológicas.

2.3 Propriedades térmicas e cristalização de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis

Os estudos das propriedades térmicas de blendas poliméricas envolvem desde a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), a influência da adição dos componentes e miscibilidade dos mesmos sobre o comportamento destas propriedades; sobre a facilidade/dificuldade de um componente se cristalizar na presença de outro componente. Assim, é necessário analisar a influência do comportamento de fases sobre as propriedades térmicas, como temperaturas de fusão, cristalização e teor de cristalinidade, visto que tais propriedades são fortemente influenciadas pela miscibilidade entre os polímeros [111].

O processo de cristalização de blendas poliméricas depende da composição, da estrutura química das macromoléculas e de suas interações, ou seja, dos efeitos de miscibilidade [4]. No que diz respeito à termodinâmica, para misturas imiscíveis contendo um componente cristalizável, a mudança geral de energia livre de Gibbs do sistema, $\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_c$, é determinada pela contribuição de energia livre de cada componente da blenda ($\Delta G_m \approx B\phi_A\phi_B$, onde B é a densidade de energia de interação e ϕ_A e ϕ_B correspondem as frações dos componentes A e B) e energia livre de cristalização $\Delta G_c \approx -\left[\Delta H_m^0\left(1 - \frac{T}{T_m^0}\right)\alpha_c\right]$, que depende da entalpia de fusão do polímero completamente cristalino, ΔH_m^0 , da temperatura de fusão de equilíbrio, T_m^0 , e do grau de cristalinidade volumétrico, α_c [4].

As blendas poliméricas binárias podem ser classificadas com base na cristalização dos constituintes em sistemas amorfo/amorfo, cristalino/amorfo e cristalino/cristalino [112]. Dessa forma, na discussão sobre as propriedades térmicas (temperaturas de transição vítrea, de fusão, de cristalização e teor de cristalinidade, por exemplo) e cristalização das blendas poliméricas, é adequado distinguir entre sistemas contendo apenas um componente cristalizável e aqueles em que ambos os componentes são cristalizáveis [4].

De forma geral, nas blendas poliméricas miscíveis, é observada uma única transição vítrea de valor intermediário entre as T_g 's dos componentes individuais e proporcional à fração de cada componente [113]. A Figura 10 ilustra a T_g de polímeros e blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

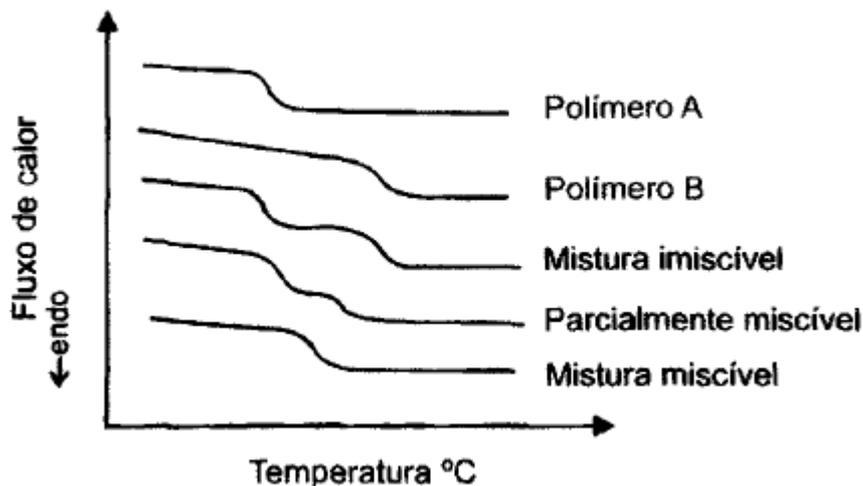


Figura 10: Exemplo de curvas de DSC com a temperatura de transição vítrea de polímeros e blendas poliméricas.
Fonte: [114].

A partir das curvas, é possível observar que a Tg de uma mistura miscível de dois polímeros A e B é intermediária à temperatura de transição vítrea dos componentes isolados; a Tg de uma mistura imiscível apresenta duas transições vítreas nas mesmas temperaturas que os componentes isolados; enquanto as blendas poliméricas parcialmente miscíveis apresentam duas transições em temperaturas intermediárias [114]. Entretanto, nem sempre é observada uma única Tg em blendas poliméricas miscíveis, a transição vítrea é única e intermediária para uma mistura binária miscível com a condição em que um dos polímeros é amorfo (A) e outro semicristalino (B); mas quando ambos os componentes da mistura são cristalizáveis, situações mais complexas podem ser observadas [4]. Para as blendas poliméricas imiscíveis, é observada a formação de duas fases (considerando a existência de apenas dois componentes) e cada fase terá uma resposta individual e independente quanto às rotações moleculares, exibindo 2 Tg's com valores correspondentes às Tg's dos polímeros isolados [113].

A cristalização é uma transição de primeira ordem e um processo térmico no qual as cadeias são alinhadas e dobradas juntas para formar uma região de cadeia ordenada, chamada de lamela [115]. Os esferulitos são agregados esféricos compostos por lamelas. Quando um polímero cristalino no estado fundido é resfriado a uma temperatura entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão de equilíbrio, o requisito termodinâmico para a cristalização é atendido [116].

No caso específico de blendas poliméricas miscíveis onde apenas um dos polímeros cristaliza (blendas de polímeros semicristalinos/amorfos), a cristalização ocorre entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão de equilíbrio do polímero cristalizável [115]. Especificamente, a faixa de cristalização - e o comportamento de cristalização - dependerá da transição vítrea do componente amorfo ($T_g A$), de forma que se a $T_g A$ for inferior $T_g B$ (transição vítrea do polímero semicristalino), $T_g A < T_g B$, a "janela de cristalização" da blenda é maior do que a do componente cristalizável puro e a capacidade de cristalizar é aumentada. Por outro lado, se $T_g A$ for maior que $T_g B$, a transição vítrea da mistura é aumentada e a janela de cristalização é reduzida. Além disso, se a T_g for maior que a temperatura de fusão no equilíbrio, T_m^0 , a cristalização pode ser completamente inibida, como pode acontecer em blendas com alto teor de componente amorfo, onde a diferença ($T_m^0 - T_g A$) é reduzida e a cristalização torna-se muito lenta [4]. Ou seja, quando um componente amorfo é o componente majoritário no sistema, a cristalização pode ser completamente inibida [115]. Assim, destaca-se que, além da influência da característica amorfa/semicristalina dos polímeros constituintes, a composição da blenda polimérica pode afetar o processo de cristalização.

No que diz respeito ao crescimento dos cristais na presença de um componente amorfo, a morfologia das blendas miscíveis é controlada principalmente pelos fenômenos de separação de fases que ocorrem na frente de crescimento do cristal [4]. Durante a cristalização, o componente cristalizável geralmente se solidifica formando estruturas esferulíticas com rejeição do componente amorfo na interface da fase cristalina, que pode formar três tipos básicos de morfologia: (1) segregação interlamelar, onde o diluente é expelido por uma curta distância de modo que fica preso dentro da região interlamelar; (2) segregação interfibrilar, onde o diluente é segregado por uma distância maior para as regiões entre as lamelas; e (3) segregação interesferulítica, onde o diluente é rejeitado para fora dos esferulitos [4,112]. Assim, pode-se concluir que nas blendas miscíveis de polímeros semicristalinos/amorfos, durante a cristalização, o componente amorfo pode ficar localizado nas regiões interlamelar, interfibrilar e interesferulítica de esferulitos do componente cristalino [117].

Na cristalização de misturas imiscíveis com matriz cristalizável e componente minoritário amorfo, o crescimento do cristal e a morfologia final podem ser

influenciados pelo componente não cristalizável, com grandes mudanças na densidade de nucleação primária (número de núcleos por unidade de volume de polímero cristalizável), bem como no tamanho, forma, distribuição de tamanho, textura e grau de cristalinidade das superestruturas esferulíticas [4].

Misturas miscíveis contendo ambos os componentes cristalizáveis podem cristalizar em vários modos: cristalização separada, cristalização simultânea ou cocrystalização dos polímeros [4]. A cristalização simultânea pode ocorrer quando a faixa de temperatura de cristalização dos componentes é coincidente, enquanto a cocrystalização é possível se as cadeias poliméricas forem isomorfas, ou seja, quando dão origem a uma fase de cristal único [4]. Quando ambos os polímeros cristalizam de forma independente um do outro, a cocrystalização não ocorre [118]. Além disso, nas blendas poliméricas miscíveis com ambos polímeros semicristalinos com uma pequena diferença no ponto de fusão (T_m), os componentes podem cristalizar simultaneamente, mostrando um tipo único de morfologia cristalina de esferulitos interpenetrantes [117]. Quando os constituintes apresentam grande diferença entre as temperaturas de fusão, eles cristalizam separadamente.

O comportamento de cristalização das blendas poliméricas imiscíveis com ambos os componentes cristalizáveis segue o mesmo caminho que para as misturas cristalinas/amorfas imiscíveis [4]. Normalmente, em blendas imiscíveis os dois componentes cristalizam separadamente em temperaturas que estão quase próximas das temperaturas de cristalização características dos polímeros puros, mas mudanças podem ser observadas, dependendo do grau de dispersão da fase dispersa na matriz, com fenômenos de cristalização fracionada ou retardada [4]. Quando dois polímeros cristalizáveis são imiscíveis, a cristalização das duas fases deve ocorrer independentemente um do outro, sendo esperadas duas temperaturas de fusão, que em geral são independentes da composição [118]. Entretanto, a cristalização coincidente pode ser observada em blendas poliméricas imiscíveis em que a matriz tem uma temperatura de cristalização (T_c) inferior à do componente disperso, e este último não cristaliza em seu subresfriamento usual, devido à sua dispersão muito fina na mistura, o que causa uma falta de heterogeneidades que é capaz de iniciar a cristalização das gotículas em sua T_c característica [4].

Portanto, é possível observar que as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização influenciam diretamente a cristalização das blendas poliméricas

miscíveis e imiscíveis, sendo observados modos de cristalização diferentes, conforme propriedades térmicas dos polímeros constituintes das blendas.

2.4 Cinética de cristalização

As propriedades dos polímeros semicristalinos são governadas pela morfologia do material, por isso, é essencialmente importante investigar a cinética de cristalização que engloba os processos de nucleação e crescimento da fase cristalina dos materiais [4,119]. Os polímeros que cristalizam apresentam morfologia da fase cristalina em diferentes formas, tais como: monocristais, agregados policristalinos e estruturas altamente orientadas e sua formação depende das condições de cristalização e do histórico termomecânico [4]. Os modelos de cristalização têm por objetivo utilizar métodos analíticos ou numéricos para prever medições cinéticas e o desenvolvimento de processos de cristalização reais [120].

No estudo dos materiais poliméricos, avaliação e análise das propriedades térmicas e da cinética de cristalização é essencial, já que o teor de cristalinidade influencia diretamente algumas propriedades mecânicas como a resistência sob tração e impacto, por exemplo. A cinética de cristalização, especificamente, estuda a evolução da cristalização dos materiais em relação ao tempo e à temperatura [121]. É importante tanto do ponto de vista teórico quanto prático: a partir da teoria, é possível analisar o mecanismo de formação dos esferulitos durante a cristalização dos polímeros; e a importância prática decorre do efeito do grau de cristalinidade do material sobre suas propriedades físicas e químicas [122].

De forma geral, os estudos de cinética de cristalização podem envolver processos isotérmicos e não isotérmicos. No método isotérmico, a amostra é aproximada rapidamente da temperatura de cristalização e a variação de entalpia é medida em função do tempo; no método não isotérmico, é utilizada uma razão de aquecimento ou resfriamento constante e a variação de entalpia é registrada em função da temperatura [121].

Inicialmente, as pesquisas realizadas sobre cinética de cristalização levaram à equação de Avrami, que é amplamente utilizada para analisar o processo de cristalização isotérmica, que ocorre a temperatura constante [4]. O modelo de Avrami é aplicável indistintamente para cristalização a frio ou a partir do fundido [123].

Entretanto, ela não pode ser utilizada para descrever a cristalização durante o processamento (não isotérmica), que envolve condições complexas como variações de temperatura com o tempo, gradientes de temperatura e efeitos de fluxo [4]. Dessa forma, passou-se a realizar estudos de cinética de cristalização não isotérmica, que tem como características: (i) são mais rápidos; (ii) o processo de reação pode ser seguido em uma ampla faixa de temperatura; (iii) várias etapas da reação podem ser observadas em uma única experiência; e (iv) vários métodos de avaliação de dados estão disponíveis [124].

2.4.1 Cinética de cristalização não-isotérmica

A maior parte dos modelos utilizados para estudar a cinética de cristalização não isotérmica tem como base expressões derivadas da equação de Avrami [34], que supõe que a cristalização ocorre em temperatura constante. A equação de Avrami, na sua forma integral, é expressa pela Equação 10 [122].

$$X_t = 1 - \exp[-Kt^n] \quad \text{Equação 10}$$

Onde X_t é a cristalinidade relativa e t é o tempo (a temperatura T constante); K e n são os parâmetros de Avrami. A pesquisa de Avrami, para cristalização isotérmica, serviu como base para o desenvolvimento de modelos de análise de cinética de cristalização não-isotérmica como, por exemplo, o de Ozawa [119], o de Pseudo-Avrami que se assemelha ao proposto por Jeziorny [122] e o de Mo [125]. Tais modelos utilizam procedimentos análogos ao modelo de Avrami, correlacionando os dados de cristalinidade relativa *versus* tempo, medidos para razões de aquecimento/resfriamento constantes [120].

Durante a cristalização não isotérmica, a cristalinidade do polímero ($X(t)$) em função da temperatura (T) pode ser obtida usando a Equação 11:

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH(t)}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH(t)}{dt}\right) dt} \quad \text{Equação 11}$$

A transformação das curvas da cristalinidade relativa (X_t) em função da temperatura (T) para uma relação com o tempo é feita a partir da Equação 12, utilizada para determinar o tempo de cristalização (t) no processo não isotérmico.

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\varphi} \quad \text{Equação 12}$$

Onde t é o tempo de cristalização, T_0 é o Tonset ou a temperatura de início da cristalização e φ é a razão de resfriamento.

2.4.1.1 Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa assume que o processo de cristalização não isotérmica seja composto por etapas de cristalização isotérmica infinitesimalmente pequenas, Ozawa estendeu a equação de Avrami ao caso não isotérmico e desenvolveu a Equação 13 [119].

$$(1 - X_t) = \exp\left(-\frac{K(T)}{\varphi^m}\right) \quad \text{Equação 13}$$

Onde, $K(T)$ é a função da razão de resfriamento e está relacionado à taxa geral de cristalização, e m é o expoente de Ozawa.

É necessário destacar que os resultados de cristalinidade relativa utilizados no método de Ozawa devem ser expressos à temperatura constante. Segundo Costa [120], a partir dos dados experimentais é possível obter a cristalinidade relativa em função da temperatura à razão de aquecimento/resfriamento constante, extraíndo deles a informação da cristalinidade relativa para temperaturas específicas. De forma prática, são escolhidas algumas temperaturas que estejam dentro do intervalo de cristalização comum a três ou mais testes/composições [123]. Para cada temperatura escolhida, são avaliadas as cristalinidades relativas correspondentes para todas as razões de aquecimento (φ) utilizadas, interpolando nas tabelas ou no gráfico, como pode ser observado no exemplo disposto na Figura 11.

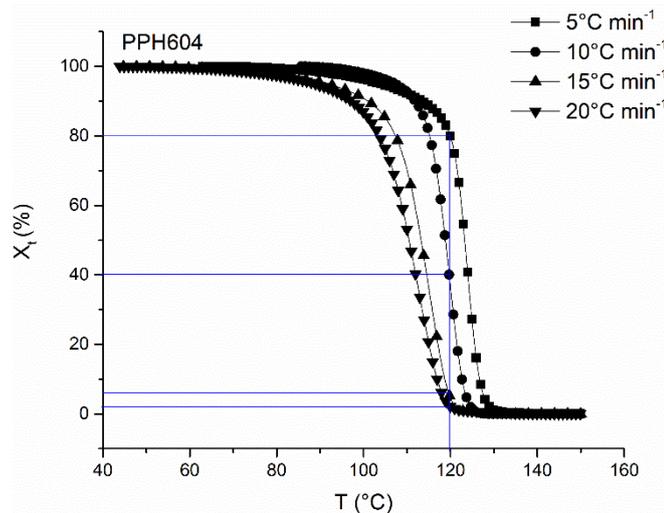


Figura 11: Cristalinidade relativa versus temperatura para várias razões de aquecimento (ϕ), com exemplo da interpolação dos dados a $T=120^\circ\text{C}$, para obtenção dos dados do modelo de Ozawa.

Pela Figura 11, observa-se que para a temperatura escolhida (120°C), são obtidas cristalinidades relativas (X_t) em um número correspondente as razões de resfriamento utilizadas. Definidos os valores de X_t a determinadas temperaturas para todas as razões de resfriamento/aquecimento, pode ser aplicada a forma logarítmica dupla da Equação 13, que resulta na Equação 14:

$$\ln(-\ln(1 - X_t)) = \ln K(T) - m \ln \phi \quad \text{Equação 14}$$

Assim, são obtidos gráficos de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln \phi$ a uma dada temperatura e, quando o método Ozawa é válido, retas são obtidas [119]. Os parâmetros $K(T)$ e m são os coeficientes linear e angular, respectivamente, desta reta. Segundo Ozawa, esse método de análise negligencia a cristalização secundária [119], ou seja, essa é uma limitação do método. Além disso, a validade da abordagem de Ozawa é limitada a uma faixa estreita de razões de resfriamento que resulta na cristalização em intervalos de temperatura semelhantes [4]. Dessa forma, outros métodos foram desenvolvidos, como o de Pseudo-Avrami/Jeziorny e de Mo.

2.4.1.2 Modelo de Pseudo-Avrami/Jeziorny

De acordo com o método de Pseudo-Avrami, a partir das integrais das curvas de DSC (fluxo de calor versus temperatura), são obtidos resultados de cristalinidade

relativa (X_t) *versus* tempo (t). Os parâmetros que determinam a cinética de cristalização são as constantes K' e n' , obtidas pela equação análoga a de Avrami para polímeros (Equação 10). Convertendo a Equação 10, é observada a forma conhecida (Equação 15):

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n' \ln t + \ln K' \quad \text{Equação 15}$$

Os parâmetros da equação de Pseudo-Avrami n' e K' podem ser determinados a partir da regressão linear dos dados experimentais da cristalinidade (X_t) *versus* tempo (t), destacando-se que K' e n' não estão relacionados com os parâmetros $K(T)$ e n de Avrami, pois o parâmetro K de Avrami é função da temperatura; enquanto o parâmetro K' de Pseudo-Avrami é função da razão de aquecimento/resfriamento [123]. Ou seja, o modelo de Pseudo-Avrami é puramente empírico, e as constantes K' e n' não têm interpretação física [126].

No estudo de Jeziorny, realizado com o poli(tereftalato de etileno) (PET) com procedimentos semelhantes aos do método descrito como Pseudo-Avrami, o autor sugeriu uma equação para corrigir o valor de K , considerando características não isotérmicas [122]. Segundo o estudo, assume-se que a razão de resfriamento é constante ou aproximadamente constante e a forma final do parâmetro K_c que caracteriza a cinética de cristalização não isotérmica é dada pela Equação 16 [122].

$$\log K_c = \frac{\log K}{dT/dt} \quad \text{Equação 16}$$

O parâmetro K_c foi introduzido para correção do parâmetro K e esse método vem sendo comumente utilizado na avaliação da cinética de cristalização de diversos polímeros, como o polipropileno, polietileno e poliamida [23,25,33,127]. Mo [128] destaca que a equação de Avrami modificada por Jeziorny descreve apenas o estágio primário do processo de cristalização não isotérmica de polímeros.

2.4.1.3 Modelo de Mo

Mo e colaboradores desenvolveram uma nova equação cinética pela combinação das equações de Avrami e Ozawa para a cristalização não isotérmica, sendo obtida a Equação 17 [129].

$$\varphi = F(T)t^{-\alpha} \quad \text{Equação 17}$$

Onde φ é a razão de aquecimento/resfriamento, t é o tempo e $F(T)$ e α são os parâmetros de Mo. A partir dos dados experimentais, é possível obter a relação entre o tempo e a cristalinidade relativa por interpolação semelhante à utilizada no método de Ozawa. Entretanto, deverão ser escolhidos valores de cristalinidade relativa específicos (comum para todos os ensaios) e observados os tempos para diferentes razões de aquecimento/resfriamento. Na Figura 12 pode ser observado um exemplo de como obter essa relação.

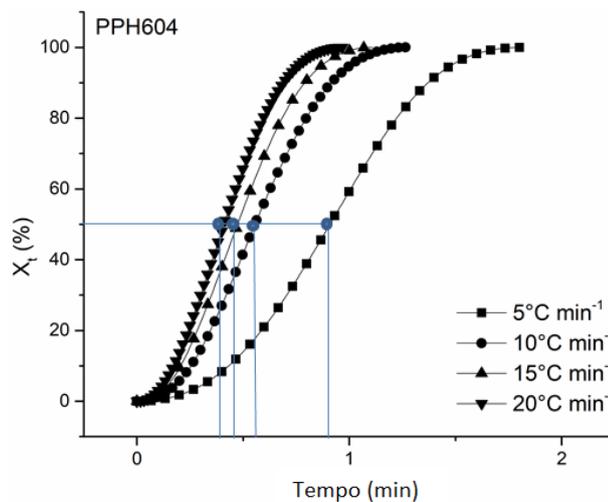


Figura 12: Cristalinidade relativa versus tempo para diferentes razões de aquecimento (φ), com exemplo da interpolação dos dados a $X_t=50\%$, para obtenção dos dados do modelo de Mo.

A forma logarítmica da Equação 17 resulta na Equação 18:

$$\log \varphi = \log F(T) - \alpha \log t \quad \text{Equação 18}$$

A partir dos gráficos de $\log \varphi$ versus $\log t$, são obtidas linhas retas e o parâmetro cinético $F(T)$ e o expoente α são estimados pela interceptação e inclinação dessas retas, respectivamente.

A fundamentação teórica sobre a cinética de cristalização não isotérmica indica a possibilidade de uso de diversos modelos para análise de dados de cristalinidade relativa e temperatura obtidos por DSC. Entretanto, os modelos podem ou não apresentar um bom ajuste, dependendo do polímero que está sendo analisado e as características de cristalização dos mesmos.

2.4.2 Energia de ativação da cristalização não isotérmica

A energia de ativação, em química, corresponde à quantidade mínima de energia necessária para ativar átomos ou moléculas para uma condição na qual eles podem sofrer transformação química ou transporte físico [130]. Para que uma reação avance a uma taxa mensurável, um número apreciável de moléculas reagentes deve ter energia igual ou superior à energia de ativação nas condições da reação [131]. Para sistemas poliméricos, a energia de ativação é um parâmetro usado para investigar muitas transformações químicas e físicas, como cristalização, reticulação, degradação, decomposição, etc. [131].

A equação de Arrhenius e o conceito de energia de ativação são úteis no estudo da cinética de reações químicas simples entre substâncias de baixa massa molar, que ocorrem em fase gasosa ou em soluções diluídas [123]. A equação de Arrhenius descreve a relação entre a taxa de reação k (constante de velocidade) e a temperatura de muitas reações físicas e químicas [132]. Uma forma comum pode ser observada na Equação 19:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 19}$$

Onde k é a constante de velocidade que depende da temperatura e da energia de ativação; k_0 é um fator pré-exponencial (constante de taxa), E_a é a energia de ativação do processo de cristalização, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases ($R=8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).

A partir da Equação 19, considerando que o k depende diretamente da energia de ativação do sistema, observa-se que uma alta energia de ativação faz com que k fique menor, a uma mesma temperatura, e, como consequência, o processo fique mais lento.

2.4.2.1 Modelo de Kissinger

Kissinger [133] considerou a influência das várias razões de aquecimento no processo de cristalização não isotérmica e sugeriu um método para determinar a energia de ativação para o transporte dos segmentos macromoleculares para o crescimento dos

cristais, E, a partir da variação da temperatura de fusão T_m e da razão de aquecimento ϕ . A equação proposta originalmente tinha por objetivo analisar a decomposição térmica da argila como um processo dependente da razão de aquecimento, ativado termicamente [133]. A equação de Kissinger generalizada é dada pela Equação 20:

$$\frac{\phi E}{RT_p^2} = -k_0 \left(\frac{df}{dx}\right)_p \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad \text{Equação 20}$$

Onde E é a energia de ativação, k_0 é uma constante cinética, ϕ é a razão de aquecimento, T_p corresponde à temperatura do pico de fusão em Kelvin e R é a constante universal dos gases ($R= 8,3143 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$). Segundo Canedo e colaboradores [123], a aplicação prática da equação de Kissinger para avaliar a energia de ativação requer que $(df/dx)_p$, a derivada da função $f(x)$ em relação a x no pico de cristalização, seja uma constante negativa. Dessa forma, a energia de ativação, E, pode ser calculada a partir da Equação 21 [133]:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\phi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E}{R} \quad \text{Equação 21}$$

Segundo Kissinger, a Equação 21 torna possível a determinação da energia de ativação, E, para uma reação de decomposição simples, independentemente da ordem da reação, fazendo padrões de análise térmica diferencial em várias razões de aquecimento [133]. A partir de gráficos de $d\left(\ln\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ versus $d\left(\frac{1}{T_p}\right)$ ajusta-se uma reta cuja inclinação será igual a $-E/R$, e desta forma é possível obter a energia de ativação (E).

O modelo de Kissinger é muito utilizado [23,25,126,127,134] para determinar a energia de ativação de processos termicamente estimulados estudados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (DTG) [135]. Entretanto, o modelo, originalmente, foi desenvolvido para avaliação da energia de ativação a partir da razão de aquecimento. Nos últimos anos, o método vem sendo aplicado para avaliação da variação energética para o início da cristalização a partir de curvas de resfriamento, como observado em alguns estudos [21,136–138].

Tranchida, Gloger e Gahleitner [139] realizaram um estudo sobre a possibilidade de analisar a cinética de cristalização não isotérmica do polipropileno, fazendo uso da análise de Kissinger a partir do resfriamento. De acordo com os autores, embora se

questione o uso da análise de Kissinger para análise da energia de ativação de polímeros, é possível correlacionar a energia de ativação, chamada no trabalho de REact, com a facilidade ou dificuldade do material de cristalizar. Eles comprovaram a possibilidade de uso por meio da análise de quatro resinas à base de PP, com diferentes agentes nucleantes e puderam concluir que quanto maior o parâmetro REact, mais rápida é a cristalização. Assim, foi possível estabelecer a análise de Kissinger como uma ferramenta para quantificar o potencial do polipropileno em cristalizar, com uso de diferentes razões de resfriamento.

Em estudo recente, Šesták afirma, ainda, que no caso de solidificação a partir do fundido, é necessário incorporar um termo termodinâmico adicional para o sub-resfriamento, que forneça uma forma alternativa de avaliação da Energia de Ativação a partir do método de Kissinger [140]. Além disso, para processos que ocorrem no resfriamento, valores da energia de ativação efetiva podem ser obtidos pelo método isoconversional diferencial de Friedman ou pelo método isoconversional integral de Vyazovkin [141].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades reológicas de blendas poliméricas na presença de ramificações

Na busca pela melhoria de propriedades reológicas dos materiais poliméricos, uma alternativa foi à investigação sobre a influência da presença de ramificações em materiais tipicamente lineares, como polietileno e polipropileno. Ou seja, visando modificar algumas propriedades - como resistência do fundido e resistência ao estiramento - estudos voltados à extrusão reativa com inserção de ramificações nesses materiais vem sendo realizados [8,9,42,44,47,142,143]. Com o desenvolvimento do polipropileno ramificado, passou-se a estudar a influência da mistura de teores de material com ramificações e polímeros lineares, no que diz respeito a propriedades reológicas, térmicas e mecânicas; além da miscibilidade das blendas poliméricas estudadas.

Stange, Uhl e Münstedt [54] estudaram o comportamento reológico de blendas de polipropilenos lineares e ramificados e observaram que a viscosidade a taxa de cisalhamento zero das blendas segue a regra de mistura logarítmica entre os dois constituintes até 50% em massa do polipropileno ramificado (PPr), com desvio a regra para a blenda com 75% em massa de PPr e um forte efeito do processamento sobre as propriedades reológicas do PPr puro, que pode ser associado a um desemaranhamento da fração ramificada das macromoléculas durante o processo de extrusão. A adição de polipropileno linear (PPI) nas blendas reduz o efeito do processamento, pois devido à presença da segunda fase constituinte da blenda polimérica, presume-se que as moléculas que se desemaranham no polipropileno ramificado puro não se separam nas misturas. Embora apresentem um estudo detalhado sobre reologia, os autores destacam que algumas das conclusões obtidas são características das condições de processamento aplicadas ao estudo (extrusora dupla rosca corrotacional), não sendo característico para todas as blendas PPI/PPr.

McCallum e colaboradores [12] estudaram as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de blendas de polipropileno linear e dois polipropilenos ramificados (de massas molares distintas), processados em misturador Haake. As caracterizações reológicas no modo dinâmico oscilatório, regime viscoelástico linear foram realizadas

em reômetro de placas paralelas; sendo, ainda, obtidas características reológicas por reometria capilar. De acordo com os resultados, as blendas estudadas apresentaram característica de miscibilidade, sem mudanças com uso de polipropilenos ramificados com diferentes massas molares. Para todas as blendas em estudo, os autores observaram que o aumento do teor de PP ramificado resulta em viscosidades complexas mais altas e valores mais altos dos módulos de armazenamento na faixa de baixa frequência, resultando ainda em viscosidades a taxa de cisalhamento zero e tempos de relaxação aumentados. Ambos os sistemas (blendas com polipropilenos de diferentes massas molares) obedeceram à regra de aditividade, destacada como evidência de miscibilidade em combinação com uma forma semicircular em gráficos de Cole-Cole.

A miscibilidade e a influência de ramificações sobre as propriedades reológicas e térmicas de blendas poliméricas com diferentes polipropilenos lineares como matriz também foi foco do estudo de Tabatabaei, Carreau e Ajji [13]. O material estudado foi processado em extrusora dupla rosca e as caracterizações reológicas realizadas no regime viscoelástico linear em reômetro de placas paralelas com tensão controlada. Pelos resultados reológicos, os autores observaram que a massa molar dos polipropilenos lineares utilizados pode resultar em diferença na miscibilidade das blendas PPI/PPr, onde as blendas com matriz de maior massa molar apresentaram características de imiscibilidade; enquanto as com menor massa molar demonstraram evidências de miscibilidade. Portanto, os resultados obtidos foram de encontro àqueles observados por McCallum e colaboradores [12].

Resultados semelhantes aos de Tabatabaei, Carreau e Ajji [13] foram observados por Maroufkhani e Ebrahimi [14], que estudaram a influência da massa molar sobre as características reológicas e miscibilidade de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado. Os autores utilizaram quatro polipropilenos lineares com variadas massas molares e um polipropileno ramificado, processados em reômetro de torque, com análise das propriedades reológicas em reômetro de placas paralelas, no modo dinâmico oscilatório, com tensão controlada. De acordo com os dados reológicos obtidos, o polipropileno ramificado apresentou maior viscosidade de cisalhamento zero e tempo de relaxamento mais longo que os polipropilenos lineares. A partir das propriedades viscoelásticas lineares e análise da miscibilidade pela regra da aditividade, espectro de relaxação, gráficos de Cole-Cole e aplicação do modelo de Palierne, os autores concluíram que o aumento da massa molar e do teor de PPr resulta na imiscibilidade em blendas PPI/PPr.

Alguns autores estudaram a influência da presença de ramificações em blendas de PP com adição de outros polímeros [104,144,145]. No artigo de Suleiman, Hussein e Williams [104], foi investigada a influência de ramificações curtas e da massa molar do polietileno de baixa densidade (PEBD) sobre a miscibilidade de blendas PEBD/PP (para composições com 10, 30, 50, 70, 80 e 90% em massa de PP), fazendo uso de resultados de caracterização reológica. Os autores analisaram, inicialmente, a influência das ramificações curtas sobre a miscibilidade da blenda PEBD/PP, observando que o uso de altos teores de PEBD com poucas ramificações curtas em blendas PEBD/PP resulta em imiscibilidade, pois os valores de viscosidade a taxa zero de cisalhamento versus concentração de PP, para maiores teores em massa de PEBD, apresentaram desvio positivo da regra de aditividade e um leve aumento no módulo de armazenamento, quando comparado com o PEBD puro. Já a blenda com PEBD mais ramificado apresentou aumento proporcional da viscosidade dinâmica e do módulo de armazenamento com aumento do teor de PEBD e os valores da viscosidade dinâmica versus concentração de PP apresentaram valores bem próximos à linha de aditividade, indicando miscibilidade.

Resultados semelhantes foram observados partir das curvas do tipo cole-cole, nas quais os autores observaram mudança no padrão côncavo das blendas quando comparado ao PP puro. Portanto, as misturas de PP com PEBD com poucas ramificações curtas têm maior tendência à imiscibilidade, especialmente para altos teores de PEBD; enquanto as blendas contendo PEBD com maior presença de ramificações curtas apresentam características de miscibilidade em todo intervalo de composição estudado [104]. Avaliando a influência da massa molar na miscibilidade da blenda, Suleiman, Hussein e Williams [104] observaram um aumento na viscosidade e no módulo de armazenamento para a blenda com composições de 10% e 30% em massa de PEBD de menor massa molar, quando comparado com o PEBD puro, característica de blendas imiscíveis, ou seja, de sistemas multifásicos. A imiscibilidade foi confirmada pela viscosidade a taxa zero, sendo observados valores que não seguem a linha de aditividade (exceto para a composição 50/50 - PEBD/PP). Portanto, por meio da análise dos resultados de ensaios reológicos no modo dinâmico oscilatório, os autores concluíram que a presença de ramificações curtas e a massa molar influenciam na miscibilidade da blenda PEBD/PP.

Jahani, Ghetmiri e Vaseghi [145] estudaram o efeito de ramificações longas e do uso de extensor de cadeia sobre as propriedades térmicas, reológicas e a morfologia de

blendas de polipropileno e poli(tereftalato de etileno) (PET). Foram preparadas misturas de polipropileno ramificado e poli(tereftalato de etileno) de cadeia estendida, investigando o efeito do compatibilizante PPgMA. Pelos resultados reológicos, foi observada uma menor viscosidade complexa das misturas em relação aos dois componentes puros, quase em toda a faixa de frequência, revelando que as blendas estudadas apresentam comportamento de desvio negativo da regra de aditividade, devido à imiscibilidade do PET e PP. Os autores concluíram que os modelos teóricos de emulsão usados para avaliar a interação interfacial de blendas de PET e PP não são precisos o suficiente para prever o sistema PP/PET/PPgMA estudado.

Assim, observa-se a importância da mistura de polímeros lineares e ramificados, na tentativa de obter maior variação das propriedades reológicas, podendo aumentar a gama de aplicações e rotas de processamento dos materiais poliméricos, inclusive o polipropileno. Entretanto, as características reológicas e miscibilidade das blendas poliméricas envolvendo polímeros lineares e ramificados podem variar, conforme materiais constituintes das blendas, a massa molar dos mesmos e o processamento utilizado.

3.2 Reologia extensional em blendas de polipropileno

Fluxos extensionais de polímeros em solução e no estado fundido são de grande interesse para a ciência fundamental e para a tecnologia, pois há uma variedade de situações nas quais esses fluxos são importantes, como na produção de fibras ou filmes, na indústria têxtil e no processamento de polímeros [89,146].

Uma das propriedades potencializadas com uso de polipropileno ramificado em blendas com o mesmo polímero linear é o endurecimento sob deformação. Essa propriedade está associada a capacidade do material de resistir a fluxos extensionais no estado fundido, sendo necessária em processos como termoformagem e rotomoldagem, por exemplo. De forma específica, conforme Kim, Park e Lee [147] o comportamento de endurecimento sob deformação é indicado por um aumento na viscosidade extensional acima da curva linear, levando a uma deformação mais homogênea e menor instabilidade em fluxo elongacional. De acordo com Liu e colaboradores [88] esse termo foi introduzido para reconhecer uma diferença essencial entre a resposta

transiente dos emaranhados observados em polímeros fundidos e a resposta sob fluxo extensional.

Além do endurecimento sob deformação, a presença de ramificações e a massa molar do polímero pode aumentar a resistência do fundido ou “melt strength”, que também está relacionada aos emaranhados da cadeia molecular do polímero e sua resistência ao desembaraçamento sob tensão. A resistência do fundido está relacionada à viscosidade extensional do polímero, entretanto os dois comportamentos nem sempre são proporcionais, então a viscosidade extensional por si só não descreve a resistência do fundido, sendo necessário realizar estudos específicos para avaliar especificamente esse comportamento em polímeros, utilizando, por exemplo, o equipamento Rheotens para teste resistência do fundido do tipo Göettfert.

Os primeiros estudos realizados envolvendo reologia extensional em blendas na presença de fase com ramificações foram desenvolvidos para avaliar blendas de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade [148–150]. Nesses estudos, os autores observaram que as propriedades das blendas podem variar de acordo com as características dos materiais puros, como massa molar e distribuição de massa molar; e que efeitos sinérgicos são evidenciados quando as propriedades relevantes dos homopolímeros constituintes não são muito diferentes umas das outras [148,150]. Considerando que a presença de ramificações pode resultar em diferentes propriedades nos polietilenos e suas blendas, passou-se então a realizar estudos a respeito da inserção de ramificações no polipropileno [144,145,151] e realizar a mistura do mesmo com teores de polipropilenos lineares [13,14,51,54].

Stange, Uhl e Münstedt [54] observaram pronunciado endurecimento sob deformação para misturas de polipropileno linear e 10% em massa de polipropileno ramificado, que aumenta com o aumento da composição de polipropileno ramificado adicionado, indicando alta sensibilidade da reologia extensional à presença de ramificações longas nas cadeias poliméricas. Para teores menores que 10%, foi observado um pequeno desvio da regra de Trouton, indicativo de início do comportamento de endurecimento sob deformação. Os autores destacam que algumas das conclusões obtidas são características das condições de processamento aplicadas ao estudo. De acordo com os autores, esses resultados mostram o potencial de reduzir a quantidade de PPr em misturas com PP linear sem perder o endurecimento sob

deformação, o que é especialmente benéfico para processos de fabricação com deformações extensionais.

McCallum e colaboradores [12] estudaram as propriedades reológicas em regime extensional de blendas de polipropileno linear e dois polipropilenos ramificados (de massas molares distintas), processados em misturador Haake. De acordo com os autores, as misturas de polipropileno linear e PPr com mesmo índice de fluidez (MFI) tem elevado endurecimento sob deformação em deformações extensionais no estado fundido. Os autores utilizaram teores de polipropileno ramificado a partir de 20% em massa, observando elevado endurecimento sob deformação, independente da massa molar da fase dispersa. Os autores destacaram, ainda, que a literatura [152] associa o comportamento do tipo endurecimento sob deformação em blendas de polietilenos lineares e ramificados a imiscibilidade, mas a partir dos resultados obtidos, misturas de PP miscíveis também apresentam esse comportamento.

Tabatabaei, Carreau e Ajji [13] estudaram blendas de polipropileno linear e ramificado com 20, 40 e 60% em massa do polipropileno ramificado em extrusora dupla rosca. Por reologia extensional, foi observado significativo endurecimento sob deformação para o PPr e suas blendas. Um aumento mais acentuado nas curvas de viscosidade extensional e desvios da regra de Trouton em tempos mais curtos foram encontrados à medida que a fração do PPr aumenta. Os autores observaram, ainda, que o comportamento das blendas com índices de fluidez próximos apresentaram comportamentos semelhantes, portanto, esses apresentam maior dependência a presença das ramificações do que da massa molar do material utilizado.

No estudo de Maroufkhani e Ebrahimi [14], foi avaliada a influência da massa molar sobre as características reológicas e miscibilidade de blendas de polipropileno linear com 10, 25, 50 e 75% em massa de polipropileno ramificado. A partir dos resultados de reologia extensional, os autores observaram que a adição de 10% em massa de PPr em blendas com PPI aumenta o endurecimento sob deformação, ou seja, esse comportamento nas misturas foi melhorado com o menor teor de polipropileno ramificado adicionado.

Comportamento semelhante foi relatado no estudo de blendas de polietileno de baixa densidade e polietileno linear de baixa densidade e polipropileno linear e ramificado, desenvolvido por Ahirwal *et. al* [153], processadas em extrusora dupla rosca, nas quais foram adicionados teores em massa de material ramificado a partir de 10%. Assim como nos estudos anteriores, a adição de apenas 10% em massa de

polímero ramificado de cadeia longa em ambas as misturas de PP e PE melhoraram as propriedades de extensão das misturas. Entretanto, segundo os autores, diferentes comportamentos foram observados para as misturas do tipo polietileno e polipropileno, que se acredita serem provenientes dos diferentes tipos de topologia de ramificação de cadeia longa presentes em cada um dos sistemas.

Portanto, observa-se que a adição de baixos teores de polímero ramificado já promove mudanças no comportamento de blendas de polipropileno e outras poliolefinas quando dispostas a ensaios em fluxo extensional.

3.3 Propriedades térmicas de polímeros lineares e ramificados e suas blendas

Os estudos a respeito das propriedades térmicas de blendas de polímeros lineares e ramificados envolvem a avaliação da presença de ramificações em blendas de polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade [148–150]; blendas de polipropileno [12,13]; de poli(tereftalato de etileno) [145] e de copolímero de etileno octeno [154], por exemplo. Nesses estudos, a partir da análise conjunta de resultados de análises reológicas e térmicas, os autores afirmam que a presença de ramificações pode resultar em diferentes propriedades nos polímeros e miscibilidade em blendas [145,151].

Tian, Yu e Zhou [21] estudaram o comportamento de cristalização de polipropilenos lineares e ramificados e, a partir dos resultados obtidos por DSC, os autores concluíram que as ramificações têm o papel de agente nucleante, acelerando o processo de cristalização do polipropileno. Além disso, a partir do estudo da cinética de cristalização, os autores concluíram que a introdução de ramificações no polipropileno influencia o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristalitos. Resultados semelhantes foram descritos no estudo de Cangussú e colaboradores [22], que realizaram a caracterização de polipropilenos com ramificações. Entre as técnicas utilizadas, a caracterização térmica foi feita por DSC. Os resultados obtidos indicam que os polipropilenos ramificados iniciam o processo de cristalização a temperaturas maiores que o polipropileno linear estudado, indicando que as ramificações atuam como agente nucleante.

Fang, Carreau, e Lafleur [155] realizaram um estudo sobre blendas de um polietileno de baixa densidade (PEBD) e dois polietilenos de baixa densidade linear

(PEBDL), avaliando as propriedades térmicas e reológicas. A partir dos resultados de DSC, os autores afirmaram que o uso de polietileno de baixa densidade linear baseado no comonômero hexeno (mPEBDL-1) em blendas com polietileno de baixa densidade resulta em imiscibilidade. Por outro lado, misturas com PEBDL baseado no comonômero de octeno (mPEBDL -2) são miscíveis. Nos resultados da análise térmica, isso foi observado com a presença de dois picos nas curvas de aquecimento e resfriamento para as blendas com mPEBDL-1, que sugerem imiscibilidade.

Chen, Zou, Liang e Liu [110] avaliaram as propriedades reológicas, térmicas e morfológicas de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD)/polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)/polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM). Por reologia, os autores observaram que as misturas com polietileno de baixa densidade são miscíveis no estado fundido; enquanto nas blendas com polietileno de baixa densidade linear (poucas ramificações), a miscibilidade depende da composição. Esses resultados foram confirmados por DSC, a partir dos quais os autores concluíram que as propriedades térmicas das misturas PEBDL/PEUAMM foram consistentes com as propriedades reológicas, e os resultados mostram que a extensão da separação de fases depende do conteúdo de PEBDL.

No estudo de McCallum *et al.* [12], foram estudadas as propriedades térmicas de misturas de polipropileno linear e dois polipropilenos ramificados. Os resultados de análise térmica por DSC indicaram que todas as blendas poliméricas estudadas apresentaram único pico de fusão e cristalização. Além disso, os autores observaram que o uso de diferentes tipos de polipropileno ramificado resultou em propriedades térmicas distintas, como os pontos de fusão e cristalização, que foram afetados substancialmente com a introdução material ramificado de maior massa molar. Segundo os autores, essa diferença pode ser associada a quantidade de ramificação e/ou devido uma distribuição de ramificação mais homogênea. Com base na caracterização térmica e reológica, os autores concluíram que as misturas estudadas apresentam características de miscibilidade.

No estudo de Tabatabaei e colaboradores [13], utilizando calorimetria exploratória diferencial, os autores puderam obter as propriedades térmicas de blendas de polipropileno com ramificações longas e diferentes polipropilenos lineares. A partir dos resultados, foi possível avaliar a influência da adição de polipropileno ramificado sobre a cristalinidade, temperaturas de fusão e cristalização, além da taxa de

cristalização. Os autores concluíram que a adição de baixos teores de material ramificado aumenta o número de sítios nucleantes, o grau de cristalização e a taxa de cristalização. Para teores maiores de material ramificado, foi observada uma diminuição do teor de cristalinidade, associada à restrição do movimento das cadeias. Embora tenham concluído, por reologia, que a miscibilidade pode variar com o uso de polipropilenos lineares de diferentes massas molares, os autores afirmam que a proximidade da temperatura de fusão dos polímeros não permite o uso dessa análise como indicativo de miscibilidade das blendas poliméricas estudadas.

Os efeitos da presença de ramificações no polipropileno e no poli(tereftalato de etileno), com uso de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPgMA) como compatibilizante, sobre o comportamento térmico, reologia e morfologia de blendas foi foco do estudo de Jahani, Ghetmirib e Vasegh [145]. Por reologia, os autores afirmaram que as blendas em estudo eram imiscíveis. Pela análise térmica, os autores puderam avaliar o efeito das ramificações e do processo de extensão de cadeia nas características de fusão e cristalização de PP e PET. Nenhuma mudança expressiva foi observada no ponto de fusão do PP após processo de ramificação, indicativo de que as ramificações cristalizam de forma semelhante às macromoléculas da cadeia principal. Já o PET ramificado apresentou ponto de fusão menor que o polímero linear, com um pico endotérmico mais amplo, devido à formação de diferentes tipos de cristais. De forma geral, Jahani e colaboradores afirmam que a estrutura ramificada formada durante o processo de extrusão reativa atua como locais de nucleação heterogênea com menor energia livre e afetam a cinética de cristalização, observada de forma mais significativa para o PET. Para as blendas, foram observados dois picos nas curvas de fusão e de cristalização, corroborando com a imiscibilidade discutida nos resultados de reologia. Além disso, os autores concluíram que o uso do PPgMA como compatibilizante pode restringir a mobilidade de cadeias e diminuir a velocidade de nucleação e difusão.

A interação interfacial induzida por ramificações e seu efeito no desenvolvimento da morfologia em blendas de polipropileno (PP)/copolímero de etileno octeno (EOC) foi investigada no estudo de Tarashi *et al.* [154]. A caracterização foi feita por reologia, análise termo-dinâmico-mecânica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia e FTIR. O copolímero foi utilizado como modificador de impacto e apresenta uma pequena quantidade de ramificações. A partir dos resultados, os autores afirmam que as blendas poliméricas obtidas apresentam duas fases, ou seja, são imiscíveis, e que as ramificações presentes no copolímero podem gerar uma longa

faixa de emaranhados moleculares capazes de criar interconectividade entre as partículas de fase dispersa de EOC. A partir dos resultados da análise térmica foi observado desvio negativo no grau de cristalinidade das misturas que, segundo os autores, pode ser induzido pelo aumento do impedimento estérico e desordem em cada componente devido à interação da fase dispersa promovida pelas ramificações.

A partir da revisão da literatura, pode-se observar que os estudos envolvendo blendas de polímeros lineares e ramificados utilizando análises térmicas estão sendo desenvolvidos. Em alguns deles, vêm sendo feita análise de miscibilidade com auxílio das curvas de aquecimento e resfriamento, além da avaliação da influência da adição de material ramificado sobre o teor de cristalinidade das blendas poliméricas.

3.4 Cinética de cristalização não isotérmica de polipropileno linear, ramificado e suas blendas

Os estudos voltados à cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica vem sendo desenvolvidos há vários anos. No início, os autores avaliavam a cinética de cristalização a temperatura constante, mas, considerando a necessidade de se avaliar as características durante o processamento, passou-se a investigar a cinética de cristalização não isotérmica e ajustar as equações já existentes para tais condições. Dessa forma, diversos estudos [13,33,35,156–158] sobre a cinética de cristalização não isotérmica de polímeros lineares, como o polipropileno, e misturas com outros polímeros, incluindo materiais ramificados, foram desenvolvidos nos últimos anos.

Zeng e colaboradores [159] realizaram um estudo comparativo entre a cinética de cristalização de um polipropileno linear (MFI 7g/10min) e um polipropileno ramificado (MFI 2,1 g/10min). A partir dos resultados obtidos por microscopia óptica, os autores observaram que os dois polipropilenos estudados apresentam crescimento de esferulitos semelhante, mas o crescimento dos cristais do PP ramificado foi mais lento que do PP linear, devido a menor mobilidade das cadeias. Os autores avaliaram a cinética de cristalização isotérmica, pelo modelo de Avrami, e não isotérmica pelos modelos de Pseudo-Avrami e Ozawa. A partir do estudo isotérmico, os autores observaram que o PPr apresenta maior facilidade de cristalização que o PP linear e que o processo de cristalização isotérmico desses materiais é dominado pela nucleação. Por

outro lado, o processo de cristalização não isotérmico dos polipropilenos estudados é dominado pela difusão, assim a menor taxa de difusão das cadeias ramificadas do PPr resulta em menor cristalização desse material.

O estudo de Galera, Marinelli e Carvalho [156] teve como objetivo avaliar a cristalização não isotérmica do polipropileno usando o modelo de Nakamura. Seguindo a metodologia, os autores puderam verificar que razões de resfriamento mais altas levaram a picos maiores e mais amplos, menor início e temperaturas de pico, bem como taxas de cristalização mais altas. Além disso, a aplicação do modelo de Nakamura provou ser compatível com dados de cristalização não isotérmicos do polipropileno estudado.

Tabatabaei e colaboradores [13] avaliaram a adição de teores de polipropileno ramificado sobre as propriedades de quatro polipropilenos lineares, incluindo a avaliação da cinética de cristalização não isotérmica. Pelos resultados, os autores observaram que a adição de polímero ramificado aumenta o número de núcleos, resultando em uma maior taxa de cristalização das misturas nos estágios iniciais da cristalização, mas o crescimento dos cristalitos é interrompido em estágios posteriores. A partir da cinética de cristalização não isotérmica pelo método Pseudo-Avrami, os autores observaram que o coeficiente n' muda com a adição do material ramificado, o que sugere diferentes mecanismos de nucleação e crescimento para as amostras que contêm PP ramificado.

Zhou *et al.* [157] estudaram a relação entre a estrutura molecular, o comportamento de cristalização e as propriedades mecânicas do polipropileno ramificado, comparando com as de um polipropileno linear. Os autores determinaram a cinética de cristalização não isotérmica pelo modelo de Mo com uso das razões de resfriamento: 5, 10, 20, 30, e 40°C/min. De acordo com os resultados, as ramificações podem atuar como agente nucleante, acelerando a nucleação, mas também impedem o crescimento dos cristalitos, sendo observado um aumento da temperatura do pico de cristalização e a diminuição do tamanho dos esferulitos. Os autores observaram, ainda, que a presença das ramificações resulta na formação de cristais do tipo β , responsáveis pelo aumento da tenacidade, rigidez, resistência ao impacto, módulo de flexão e resistência à tração. Concluíram que as estruturas ramificadas afetam o processo cinético de cristalização.

O estudo da cinética de cristalização não isotérmica de blendas de polipropileno linear e ramificado foi objeto do trabalho de Wang e colaboradores [158]. Os autores avaliaram o comportamento de cristalização e a morfologia dos cristalitos utilizando Rheotens, DSC e difração de raios-x. A partir dos resultados, observaram que a incorporação de material ramificado aumenta a resistência do fundido (analisada pela medida de resistência do fundido em equipamento Rheotens conectado a uma extrusora) e as taxas de nucleação e cristalização, sendo observado, ainda, aumento na temperatura de cristalização. Com relação às propriedades térmicas, as temperaturas de início e do pico de cristalização do polipropileno ramificado eram mais altas que do material linear. Segundo os autores, isso ocorre, porque as ramificações atuam como pontos de nucleação. Utilizando as razões de resfriamento de 5, 10, 20, e 30°C/min, os autores observaram que a cristalização ocorreu em uma temperatura mais alta quando utilizada menor razão de resfriamento, pois os segmentos tiveram tempo suficiente para difundir. Por outro lado, a uma razão de resfriamento mais alta, o menor tempo não permitiu que os segmentos se empacotassem e a cristalização foi observada em temperaturas mais baixas.

Ni, Fan e Dong [33] estudaram a cinética de cristalização de polipropileno isotático modificado por polipropileno ramificado, com adição de teores entre 10 e 50% em massa. Os autores observaram que a adição de material ramificado acelera a cristalização isotérmica e não isotérmica (utilizando o modelo de Mo) do polipropileno isotático e que os processos de cristalização são afetados de forma mais significativa à medida que se aumenta a adição de teor de material ramificado. A presença de ramificações reduziu a mobilidade das cadeias de polipropileno e foi favorecida a formação da estrutura cristalina do tipo γ^* .

Observa-se que os estudos envolvem desde o polipropileno puro, linear e ramificado, até misturas deles, com obtenção de blendas poliméricas. Além disso, podem ser utilizados diversos modelos para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica, cujos resultados dependem dos materiais utilizados e das características dos mesmos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento das blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado, foram utilizados os seguintes materiais fornecidos pela Braskem S/A.

1 - Polipropileno homopolímero linear PPH301, com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C e 2,16 kg), aditivado para uso geral;

2 - Polipropileno homopolímero linear PPH604, com índice de fluidez de 1,5 g/10min (230°C e 2,16 kg), com aditivado para obter elevada transparência; e

3 - Polipropileno ramificado (PPr) de nome comercial AMPPLEO1020GA, com índice de fluidez de 2 g/10min (230°C e 2,16 kg).

No Apêndice A podem ser observadas as fichas técnicas dos polímeros utilizados.

4.2 Métodos

A Figura 13 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada. Os polímeros puros (PPH301, PPH604 e PPr) e as blendas (PPH301/PPr e PPH604/PPr) foram processadas em extrusora monorroscas e caracterizadas por meio de análises reológicas e térmicas.

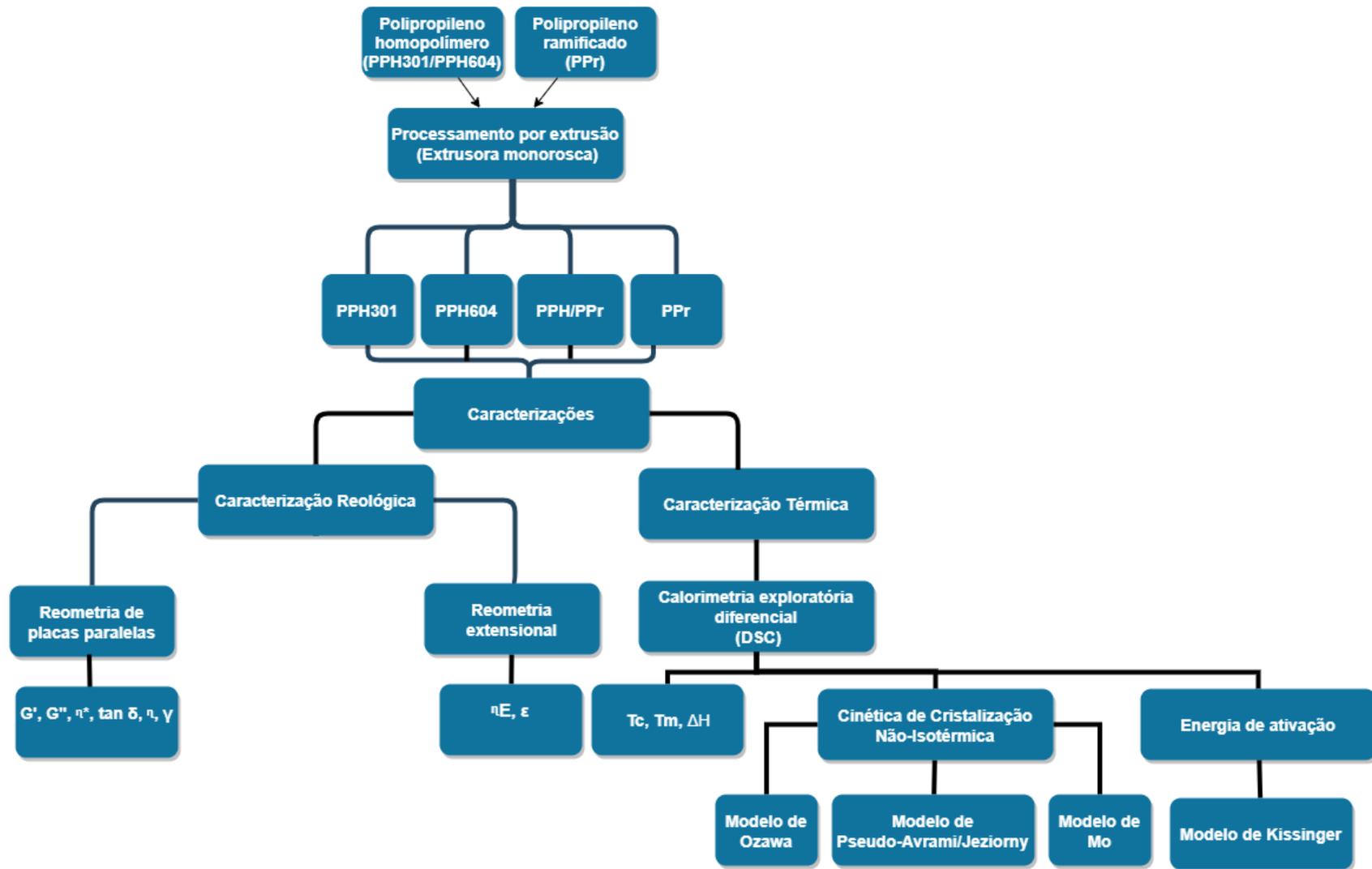


Figura 13: Fluxograma da metodologia utilizada.

4.2.1 Processamento por extrusão

O processamento para a obtenção das blendas poliméricas foi realizado em extrusora monorroscas, marca Wortex, modelo WEX30, com diâmetro da rosca de 30 mm e $L/D = 34$ e elemento de mistura do tipo Maddock. O perfil de temperatura utilizado durante o processamento foi: 160/180/200/200/200°C, do alimentador até a matriz, com velocidade de rotação da rosca de 60 rpm. As composições das blendas PPh/PPr estudadas estão detalhadas na Tabela 3. A escolha das formulações buscou investigar a miscibilidade e o teor mínimo de polipropileno ramificado adicionado capaz de promover mudanças nas propriedades reológicas e térmicas das blendas poliméricas, até a inversão de fases.

Tabela 3: Composições de blendas PPhomopolímero/PPramificado (PPh/PPr)

PPH301/PPr	PPH604/PPr
100/0	100/0
95/5 – 95H301	95/5 – 95H604
90/10 – 90H301	90/10 – 90H604
75/25 – 75H301	75/25 – 75H604
50/50 – 50H301	50/50 – 50H604
25/75 – 25H301	25/75 – 25H604
0/100	0/100

4.2.2 Caracterização reológica por reometria de placas paralelas

A caracterização reológica foi realizada em um reômetro de placas paralelas da marca ANTON PAAR, modelo MCR302, com geometria de placas de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espaçamento, a temperatura de 200°C em atmosfera de oxigênio. Foi determinado o intervalo do regime viscoelástico linear e para garantir esta condição a amplitude de deformação de 2% foi utilizada para todas as amostras estudadas. Os ensaios foram conduzidos no intervalo de velocidade angular de 500 a 0,02 rad/s, para obtenção da viscosidade complexa (η^*), módulo armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da velocidade angular. Foram feitas pelo menos 2 repetições de ensaio para cada formulação, de forma que não houvesse variação de mais de 5% entre os valores obtidos.

Os ensaios reológicos em regime estacionário (steady state) foram realizados utilizando o mesmo reômetro oscilatório/rotacional, as temperaturas de 190 e 200°C, sob atmosfera de ar, taxa de cisalhamento variando de 0,03 a 30 s⁻¹ e distância entre as placas de 1mm. Foram obtidos os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para todas as amostras.

Foram realizadas, ainda, análises reológicas de todos os materiais estudados no regime extensional, utilizando o acessório acoplado SER2 (Sentmanat extensional rheometer). Para tanto, foram utilizadas taxas de alongação entre 0,01 e 1 s⁻¹ e temperatura de 190°C, com corpos de prova retangulares de largura de cerca de 10 mm e espessura entre 1,0 e 1,5 mm (obtidos por prensagem a quente – 190°C), alongados entre cilindros com distância pré-determinada de 12,72 mm.

Para cálculo da regra de aditividade, foi feito uso da equação de aditividade logarítmica (Equação 22) proposta por Utracki e Schlund [107]:

$$\log \eta^* (\omega) = \phi_{\beta} (\log \eta^* (\omega))_1 + (1 - \phi_{\beta}) (\log \eta^* (\omega))_2 \quad \text{Equação 22}$$

Onde: $\eta^* (\omega)$ corresponde a viscosidade complexa em função da frequência angular (os índices 1 e 2 correspondem aos dois polímeros constituintes da blenda polimérica) e ϕ_{β} corresponde ao teor em massa do polímero 1.

4.2.3 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial

Para o estudo das propriedades térmicas e do processo de cristalização não isotérmica a partir do fundido, foi realizada a análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando o equipamento NETZSCH DSC 200F3 MAIA. Para todas as composições, amostras de 8–10 mg foram aquecidas de 25 a 200°C e mantidas nessa temperatura por 5 min. para eliminar o histórico térmico inicial e, em seguida, resfriadas até 25°C (essas mesmas condições iniciais foram utilizadas para a análise da cinética de cristalização não isotérmica). Na sequência, as amostras foram aquecidas a uma razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ para determinar a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade e resfriadas a uma razão de resfriamento

de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para determinação da temperatura de cristalização. Todas as análises foram realizadas em cadinho de alumínio sob fluxo de nitrogênio gasoso de $25\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, como gás de purga e proteção.

Para calcular o grau de cristalinidade (X_c) dos polipropilenos puros e suas blendas foi utilizada a Equação 24 [160]:

$$\%(X_c) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \right) \times 100 \quad \text{Equação 23}$$

Onde, ΔH_f é a entalpia de fusão das amostras e ΔH_f^* é a entalpia de fusão de polipropileno 100% cristalino, igual a $209\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [160]. Os dados relatados são a média de duas medições.

4.2.3.1 Cinética de cristalização não-isotérmica

A cristalização não isotérmica foi realizada utilizando o mesmo procedimento inicial descrito no subitem anterior e, após isoterma, as amostras foram resfriadas utilizando quatro razões de resfriamento diferentes: 5, 10, 15 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para todas as amostras estudadas.

A partir dos resultados obtidos, foi feito uso da metodologia descrita no método de Pseudo-Avrami e por Jeziorny [122], correspondente a uma adequação da equação de Avrami para avaliação da cinética de cristalização não isotérmica. Para tanto, foi obtida a integral da área das curvas de fluxo de calor versus temperatura a diferentes razões de resfriamento, tendo as temperaturas de início de cristalização e de final de cristalização (T_0 e T_e) como pontos de referência para integração. Na Figura 14 é possível observar os pontos utilizados para integração das curvas.

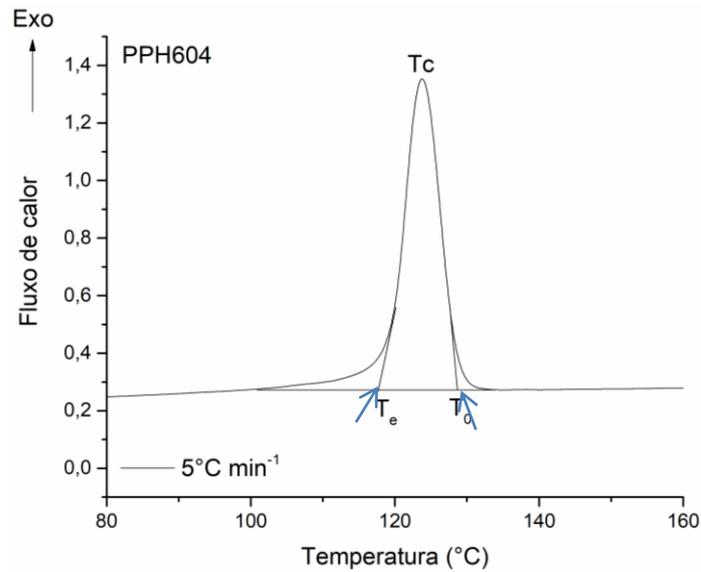


Figura 14: Representação esquemática do método de determinação de parâmetros a partir do pico de cristalização exotérmica.

Na Figura 14 podem ser observados como foram definidas a temperatura inicial de cristalização, T_0 ; a temperatura do pico de cristalização, T_c ; e a temperatura final da cristalização, T_e . A integral da curva para obtenção da cristalinidade relativa e de todos os parâmetros necessários conforme o modelo de Pseudo-Avrami/Jeziorny foi feita tendo como ponto de início e de fim da integral a interseção entre T_0 e a tangente da curva e T_e e a tangente da curva, indicados por setas na Figura 14. Para os métodos de Ozawa e de Mo, a integral das curvas foi feita considerando a área total das curvas de cristalização de todas as composições estudadas, quando as curvas se aproximavam a linha de base.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização reológica dos polipropilenos puros

A partir dos resultados dos ensaios no modo dinâmico oscilatório, fazendo uso de baixas amplitudes de deformação, foram obtidos os dados referentes à viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').

5.1.1 Análise reológica em regime oscilatório

Para avaliar a influência do índice de fluidez e da presença de ramificações sobre as propriedades reológicas, na Figura 15 podem ser observados os resultados de viscosidade complexa (η^*) *versus* frequência angular (ω) do PPH301, PPH604 e PPr. Os três polímeros puros apresentam comportamento pseudoplástico típico, com a viscosidade decrescendo com o aumento da frequência aplicada ao sistema [103]. Os polipropilenos lineares apresentam platô Newtoniano (onde o valor da viscosidade pode ser considerado constante), a baixas frequências, bem definido e mais pronunciado para o PPH301.

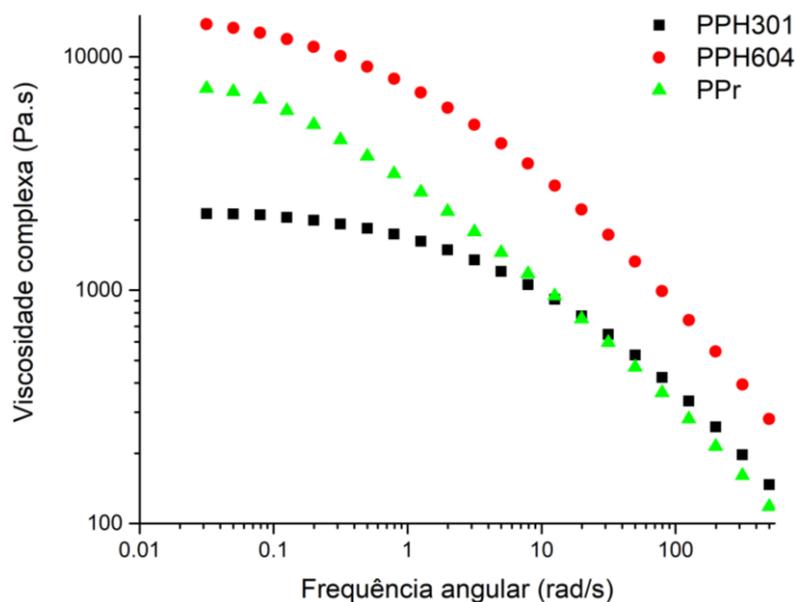


Figura 15: Viscosidade complexa *versus* frequência angular dos materiais puros. T=200°C.

Com a introdução das ramificações, a viscosidade complexa tende a aumentar com a diminuição da frequência angular. Além disso, pode-se confirmar que a presença de ramificações no PPr resulta em maior emaranhamento das macromoléculas, associada a maior elasticidade, não sendo observada a formação do platô Newtoniano bem definido a baixas frequências. Esse comportamento pode ser atribuído à existência de estruturas moleculares ramificadas e complexas e à influência de seus longos períodos de relaxamento [46]. Resultados semelhantes foram observados por Guapacha e colaboradores [47], que afirmaram que a região newtoniana, no material ramificado, está abaixo da faixa de frequência experimental utilizada por eles. Em altas frequências, onde a resposta viscoelástica é associada principalmente à dinâmica de segmentos curtos das macromoléculas, a viscosidade complexa do PPH301 e do PPr convergem para valores próximos.

Na Figura 16, observa-se a variação do ângulo de fase em função da frequência angular.

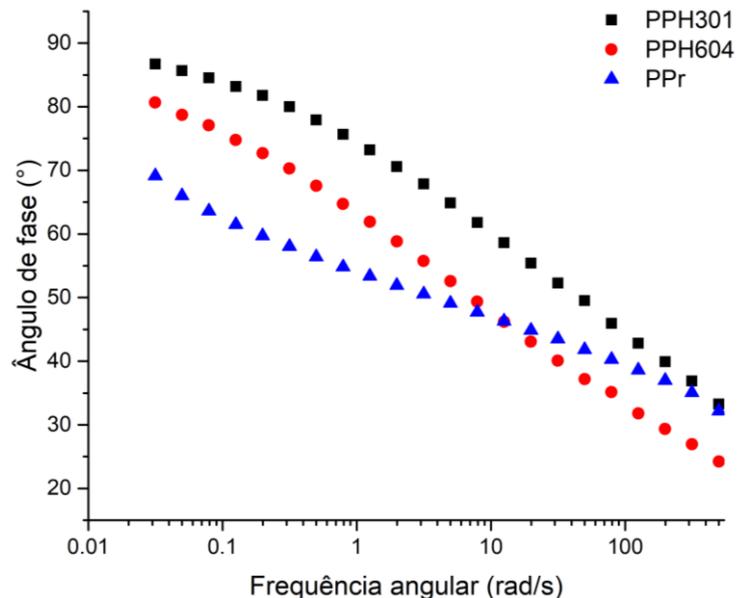


Figura 16: Ângulo de fase versus frequência angular dos materiais puros. T=200°C.

A partir desses resultados, é observado um decréscimo uniforme do ângulo para os dois polipropilenos lineares utilizados, enquanto para o polipropileno ramificado, com a variação da frequência angular, é observado um comportamento distinto, como de uma flexão na curva. A variação do ângulo de fase em função da frequência corrobora com os resultados obtidos por Maroufkhani e Ebrahimi [14] e Gotsis, Zeevenhoven e Tsenoglou [79], que observaram que para baixas frequências, a

elasticidade do polipropileno ramificado é maior em comparação com a dos lineares, devido à presença de mais emaranhamentos como consequência de ramificações de cadeia longa.

A Figura 17 mostra os gráficos do ângulo de fase (δ) em função do módulo complexo $|G^*|$ dos três polipropilenos estudados nas temperaturas de 190 e 200°C. As curvas, chamadas de gráficos de van Gorp-Palmen, consideram o ângulo de fase δ medido diretamente como uma função da magnitude do módulo complexo $|G^*| = \sigma_0 / \gamma_0$ onde σ_0 e γ_0 são as amplitudes da tensão e da deformação oscilatória, respectivamente [161].

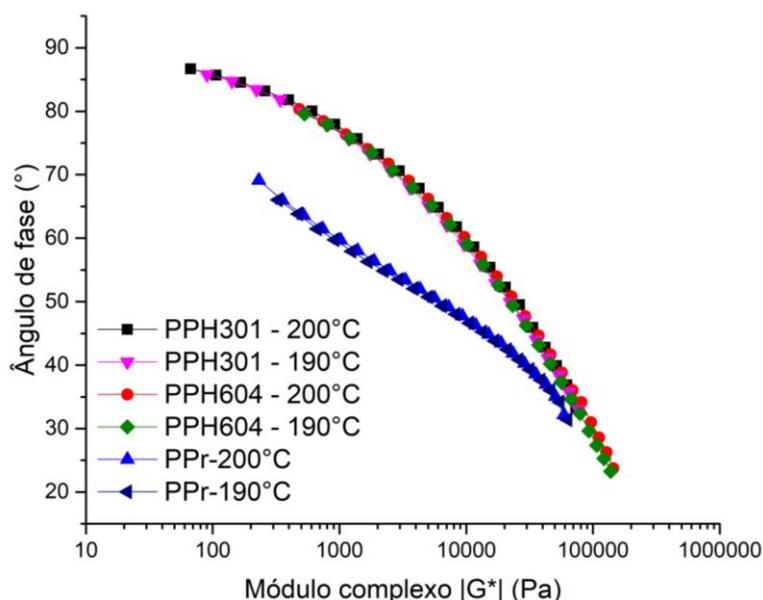


Figura 17: Ângulo de fase versus módulo complexo dos polipropilenos puros nas temperaturas de 190 e 200°C.

A partir da Figura 17, observa-se que, para os polipropilenos lineares (PPH301 e PPH604), as curvas a diferentes temperaturas decaem juntas, indicativo de simplicidade termoreológica deste tipo de material, conforme observado por Münstedt [161]. Além disso, para esses materiais, foi observado ângulo de fase para menores valores de módulo complexo próximo a 90°. Para o PPr, foi observado um valor de δ no menor valor de G^* próximo a 80°. Resultados semelhantes foram observados para o PEBD por Agrawal e colaboradores [162], que destacaram que o desvio do ângulo de 90° está relacionado à sua maior elasticidade, de forma que quanto menor o ângulo de fase no valor mais baixo de G^* , mais elástico é o material.

Foi feita, ainda, a avaliação do ângulo de perda - $\tan \delta$ - (definido pela razão do módulo de perda, G'' , em função do módulo de armazenamento, G') versus a frequência angular - ω - dos polipropilenos puros, dispostos na Figura 18. Em geral, à medida que o $\tan \delta$ diminui, a elasticidade relativa do material aumenta. A partir destes dados, os polipropilenos lineares exibem um aumento contínuo de $\tan \delta$ com diminuição de ω , mas com a adição de ramificações, o $\tan \delta$ aumenta de forma bem menos expressiva, indicando elevada elasticidade desse sistema.

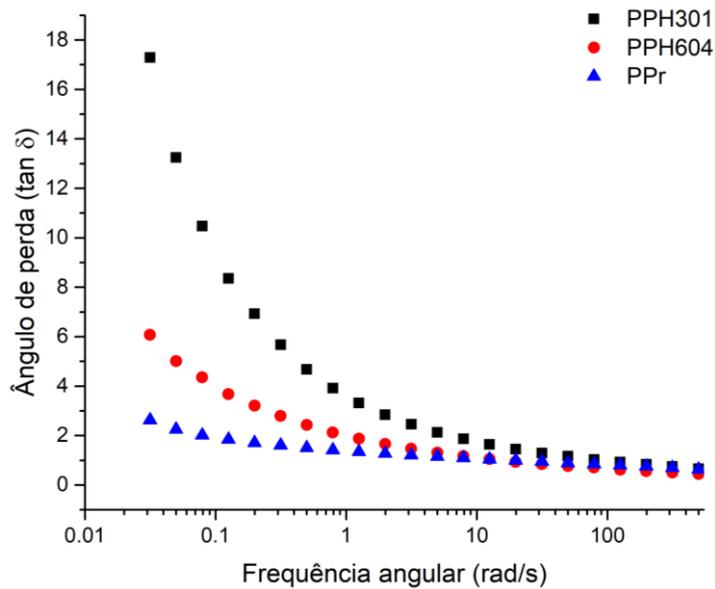


Figura 18: Ângulo de perda versus frequência angular dos materiais puros. T=200°C.

Na Figura 19, estão dispostos os resultados de módulo de armazenamento e módulo de perda dos materiais puros. Observa-se que os polipropilenos lineares apresentam uma diminuição contínua de G' com diminuição de ω , comportamento típico de polímeros com estrutura de cadeia linear, com inclinação da curva do G' , a baixas frequências, maiores que 1 e do G'' próximas a 1. Com a adição de ramificações, o G' começa a aumentar, particularmente no regime de baixas frequências, resultando em uma diminuição da inclinação na zona terminal, corroborando com os resultados observados por Carr *et al.* [163].

Comparando o PPH604 e o PPr (materiais com índice de fluidez mais próximos), observa-se que a adição de ramificações modifica de forma mais expressiva o comportamento do módulo de armazenamento, a baixas frequências, não sendo

observado tanto efeito da presença de ramificações sobre o módulo de perda do PP. O efeito de ramificação é mais fortemente observado para G' em ω baixa, onde se sobressaem os processos das cadeias poliméricas com longos tempos de relaxação; enquanto a altas frequências o G' não é afetado, pois, conforme observado por Carr *et al.* [163] e Gotsis *et al.* [79] a resposta reológica no modo dinâmico oscilatório reflete a dinâmica molecular de pequenos segmentos. Ou seja, para menores frequências, o polipropileno ramificado apresentou maior elasticidade devido o aumento na quantidade de emaranhados de cadeia, que dificulta o movimento das macromoléculas e também aumentam o tempo médio de relaxamento do sistema. Esses resultados corroboram com os observados por Gotsis, Zeevenhoven e Tsenoglou [79], onde os valores de G' , em baixas frequências, aumentaram com o número de ramificações por molécula.

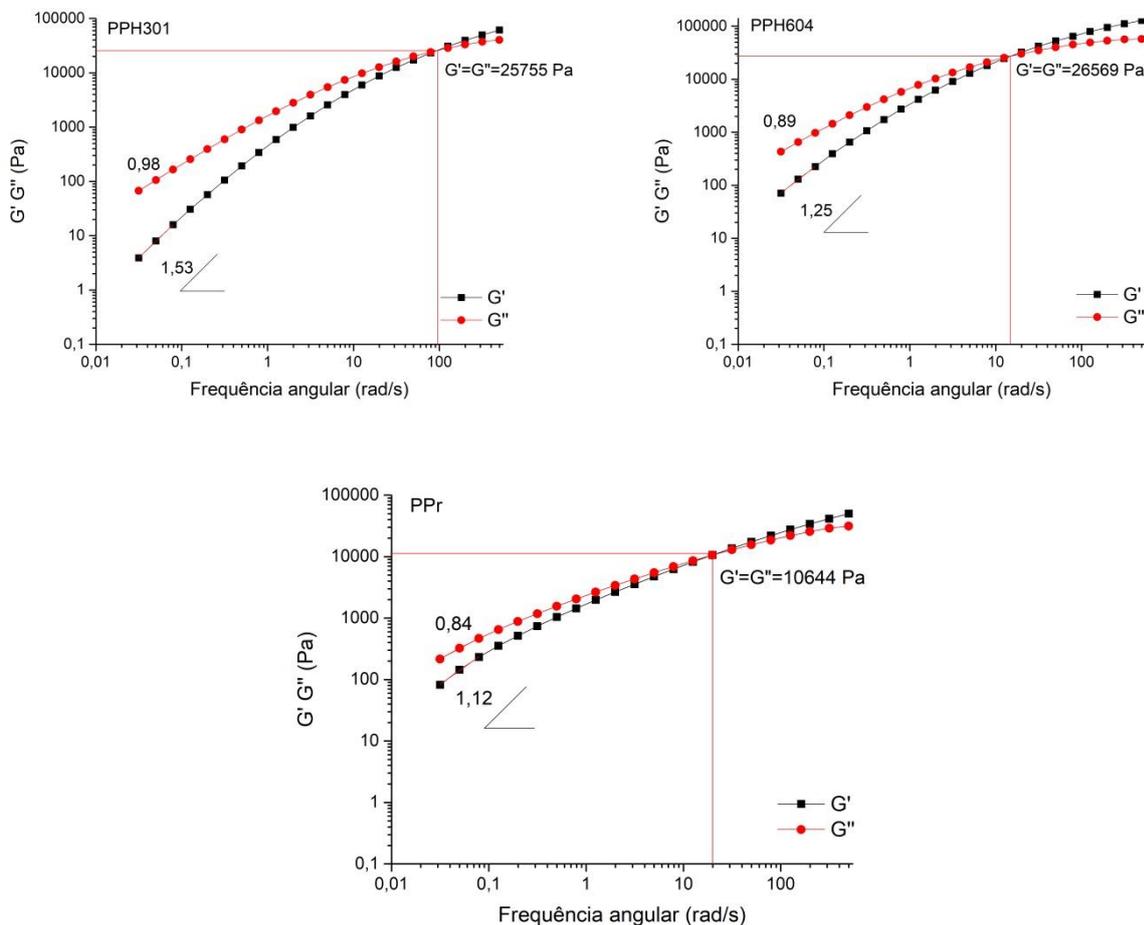


Figura 19: Módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência angular dos materiais puros. $T=200^{\circ}\text{C}$.

A partir do ponto de interseção entre G' e G'' , é possível avaliar características da massa molar e distribuição de massa molar (DMM) dos materiais puros [58,78].

Conforme resultados obtidos, pode-se inferir que o PPH301 apresenta menor massa molar, enquanto o PPH604 apresenta massa molar mais elevada. Além disso, a distribuição de massa molar dos materiais lineares em estudo são próximas e mais estreitas do que as observadas para o polipropileno ramificado. Comparando polipropilenos lineares e polipropileno ramificado, o polímero ramificado tem uma distribuição de peso molecular mais ampla, devido ao processo de modificação do PP para obtenção do material ramificado, incluindo a degradação por cisão de cadeia [164].

Para avaliar de forma específica a polidispersividade, foi feito uso da Equação 2 proposta por Zeichner e Patel [81], que estabelece uma relação entre o índice de polidispersividade e o “crossover”. Na Figura 20 podem ser observados os resultados de polidispersividade (PI) para o PPH301, PPH604 e PPr.

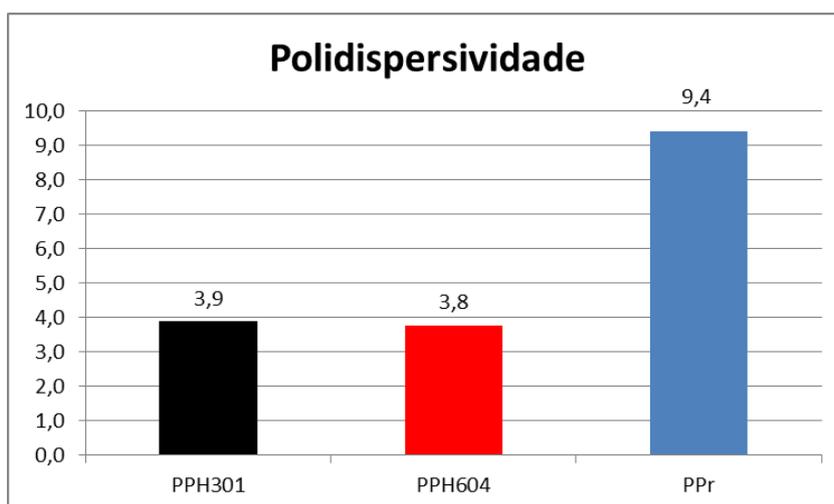


Figura 20: Polidispersividade dos polímeros puros.

A partir dos resultados de polidispersividade calculados, é possível confirmar a proximidade entre a distribuição de massa molar dos dois materiais lineares em estudo e que o polipropileno ramificado apresenta maior distribuição, possivelmente devido a cisão de cadeias observada durante o processo de modificação para obtenção de PPr. No estudo de Kamleitner e colaboradores [165] foi observado aumento do MFI e da polidispersividade do polipropileno com o aumento do teor de ramificações.

5.1.2 Análise reológica em regime estacionário

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polímeros puros, no estado estacionário a 200°C, obtidas no reômetro rotacional a baixas taxas de cisalhamento podem ser observadas na Figura 21.

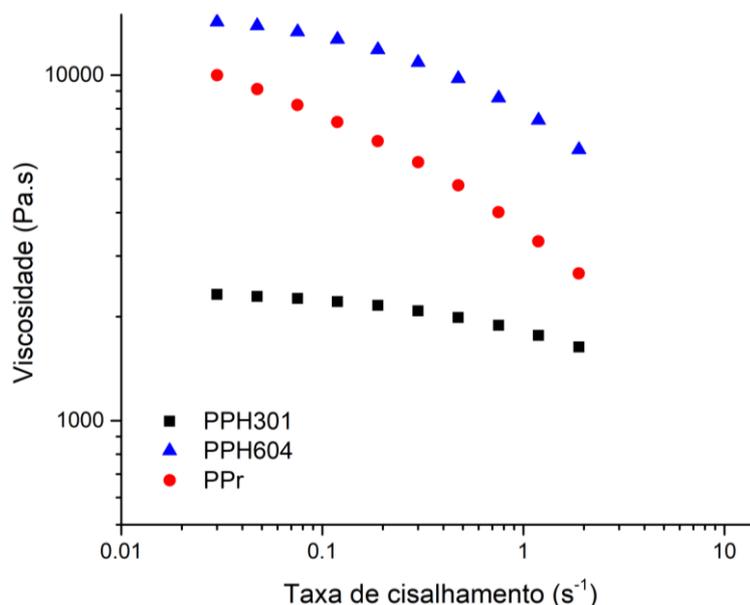


Figura 21: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento dos polímeros puros (T=200°C).

A partir dos resultados, observa-se que todos os materiais em estudo exibem comportamento pseudoplástico, apresentando uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O PPH604 tem maior viscosidade, comparando todos os polímeros puros. Os resultados da caracterização reológica dos polipropilenos puros no regime estacionário corroboram com os observados anteriormente.

Comparando os resultados de viscosidade obtidos em regime dinâmico oscilatório e em regime estacionário (Figura 22), foi possível avaliar se os materiais em estudo seguem a regra de Cox-Merz, que estabelece uma correlação entre as propriedades viscoelásticas lineares e a viscosidade aparente. Os resultados de viscosidade complexa a frequência angular de 0,03 rad·s⁻¹ e viscosidade a taxa de cisalhamento e 0,03 s⁻¹ podem ser observados na Tabela 4.

A partir dos resultados, observa-se que os polipropilenos lineares (PPH301 e PPH604) apresentam valores semelhantes de viscosidade para uma mesma frequência angular/taxa de cisalhamento; enquanto o PPr apresenta valores distintos de viscosidade em regime dinâmico oscilatório e em regime estacionário. Dessa forma, pode-se concluir que o PPr não segue a regra de Cox-Merz.

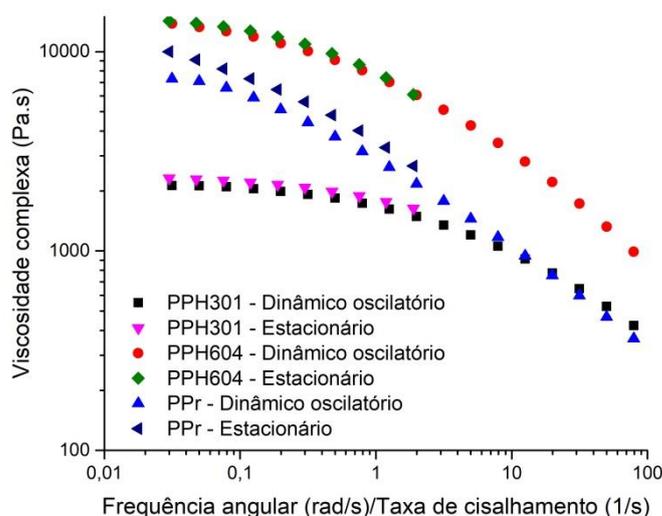


Figura 22: Sobreposição dos resultados de viscosidade obtidos no regime dinâmico oscilatório e estacionário.

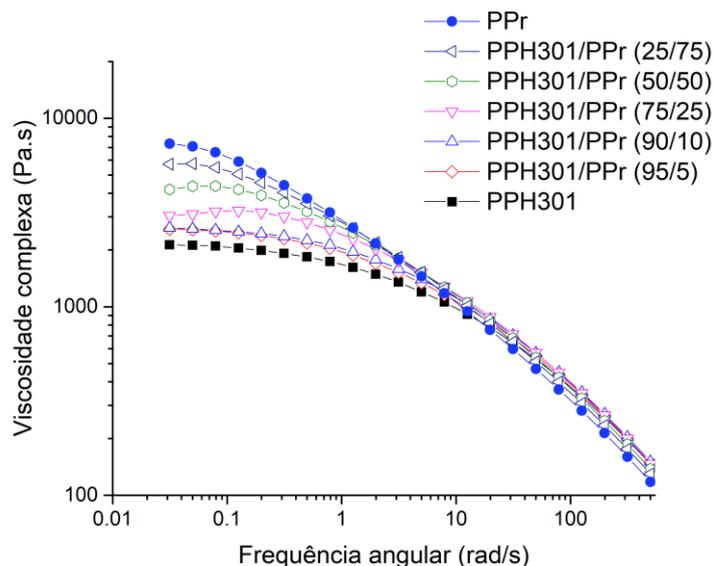
Tabela 4: Viscosidades em regime dinâmico oscilatório e em regime estacionário dos polímeros puros.

Material	Viscosidade complexa (η^*) –	
	Frequência angular = $0,03 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	Viscosidade – Taxa de cisalhamento = $0,03\text{s}^{-1}$
PPH301	2128 Pa·s	2320 Pa·s
PPH604	13817 Pa·s	14250 Pa·s
PPr	7316 Pa·s	10005 Pa·s

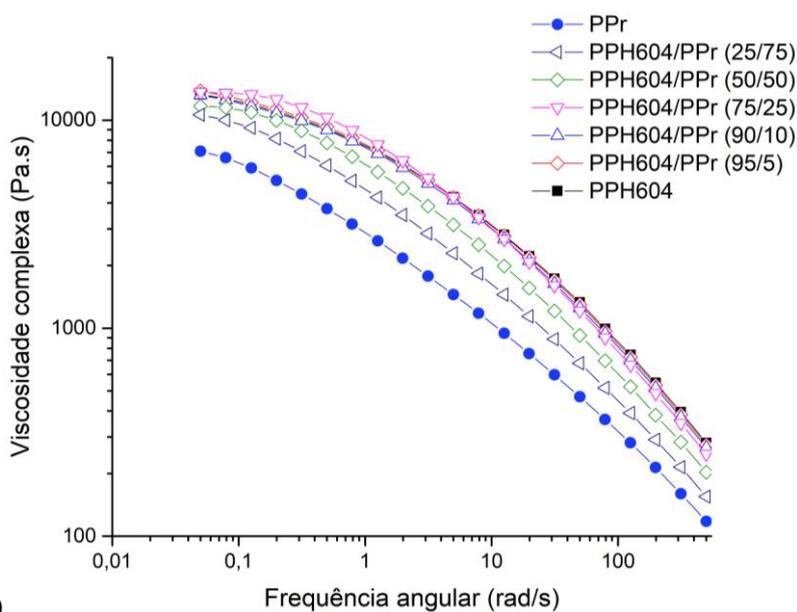
5.2 Caracterização reológica das blendas poliméricas

5.2.1 Análise reológica em regime oscilatório

Os resultados de viscosidade complexa *versus* frequência angular estão dispostos na Figura 23.



a)



b)

Figura 23: Viscosidade complexa versus frequência angular das blendas poliméricas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.

Pelos resultados obtidos para as blendas poliméricas, observa-se que as duas séries de misturas apresentam comportamento pseudoplástico típico, assim como observado para os materiais puros. Para a blenda PPH301/PPr, os valores de viscosidade complexa apresentaram curvas características intermediárias às observadas para os constituintes na região de baixa frequência angular. Por outro lado, na blenda PPH604/PPr, as composições com teores de 5, 10 e 25% de PPr apresentaram valores de viscosidade complexa superiores aos valores característicos do PPH604, indicando que as blendas com baixos teores de polipropileno ramificado apresentam viscosidade

superior a do polímero linear puro. Esse resultado pode ser associado ao maior entrelaçamento das ramificações longas na presença de polímero de cadeia linear, quando esse apresenta massa molar elevada e índice de fluidez próximo ao do polímero ramificado.

Tabatabaei e colaboradores [13] e Maroufkhani e colaboradores [14] observaram aumento da viscosidade complexa e desvios nas curvas do módulo de armazenamento (acima dos valores observados para os polímeros puros) e associaram a um indicativo de imiscibilidade da blenda. Dessa forma, foram analisados os resultados dos módulos de armazenamento e perda, além do uso da regra de aditividade e dos gráficos de Cole-Cole e Han para análise de miscibilidade das blendas poliméricas estudadas.

O principal efeito da presença de uma fase dispersa em blendas poliméricas é a presença de um ombro nas curvas do módulo de armazenamento (G') em baixas frequências [9], relativas à presença da interface em blendas imiscíveis. Dessa forma, para complementar os resultados de reologia no modo dinâmico oscilatório, foram realizadas análises do módulo de armazenamento *versus* frequência angular das blendas PPh/PPr estudadas. Esses resultados obtidos para os polímeros puros e das blendas PPH301/PPr, PPH604/PPr podem ser observados na Figura 24.

A partir da Figura 24a, observa-se que para as blendas PPH301/PPr, os valores de módulo de armazenamento apresentaram curvas características intermediárias às observadas para os constituintes. Pode ser observado que, em baixas frequências, o módulo de armazenamento das blendas poliméricas aumenta com o aumento do teor de fase dispersa.

Por outro lado, na blenda PPH604/PPr (Figura 24b), todas as composições apresentaram valores de G' , a baixas frequências, convergindo para valores muito próximos aos observados para os polímeros que compõem a blenda. Esse comportamento pode ser associado ao maior entrelaçamento das ramificações do PPr com as moléculas do PPH604 após a mistura do PPr com o PPH604, resultando no aumento da elasticidade dessas blendas, corroborando com os resultados obtidos anteriormente. Destaca-se que, conforme disposto na literatura [101], no caso de blendas imiscíveis, é esperada a observação de um ombro nas curvas de módulo de armazenamento a baixas frequências devido a presença de uma interface, o que não ocorreu em nenhuma das blendas estudadas.

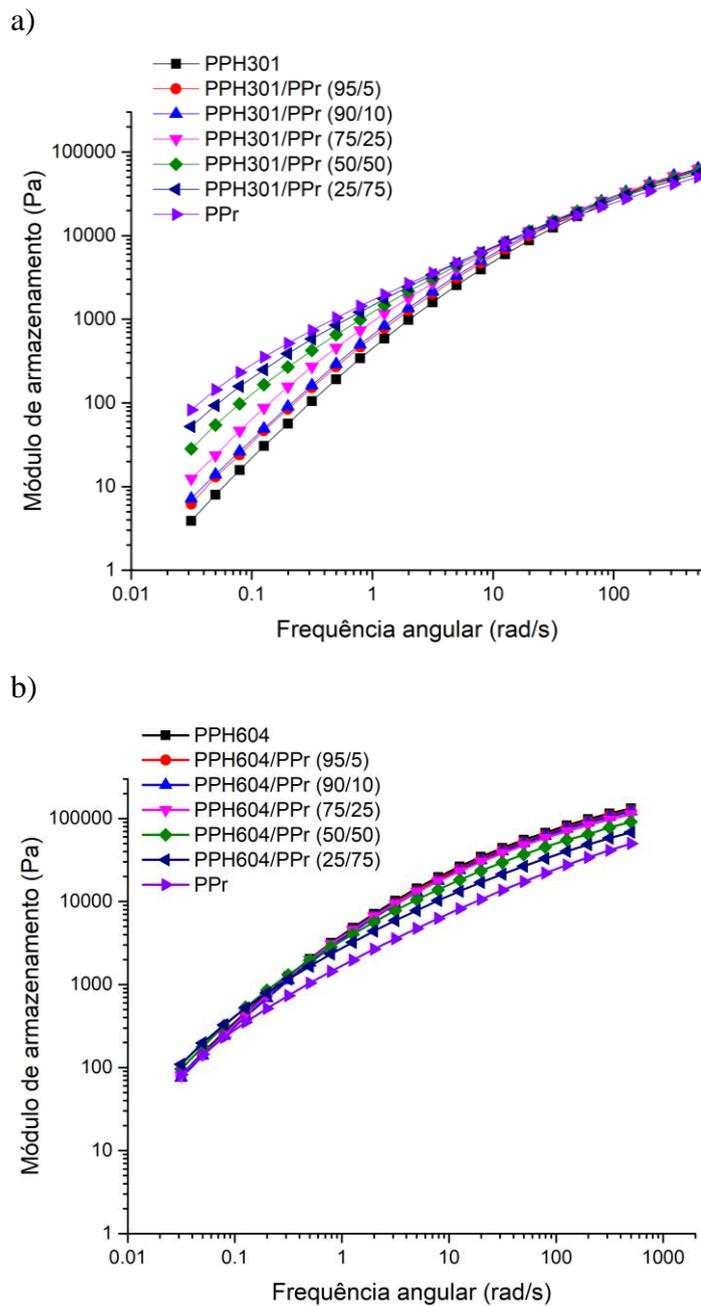


Figura 24: Módulo de armazenamento versus frequência angular em escala logarítmica das blendas poliméricas estudadas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.

A partir das análises reológicas no modo dinâmico oscilatório, foram obtidas, ainda, as curvas de módulo de perda das blendas poliméricas. Na Figura 25, podem ser observados os resultados do módulo de perda em função da frequência angular.

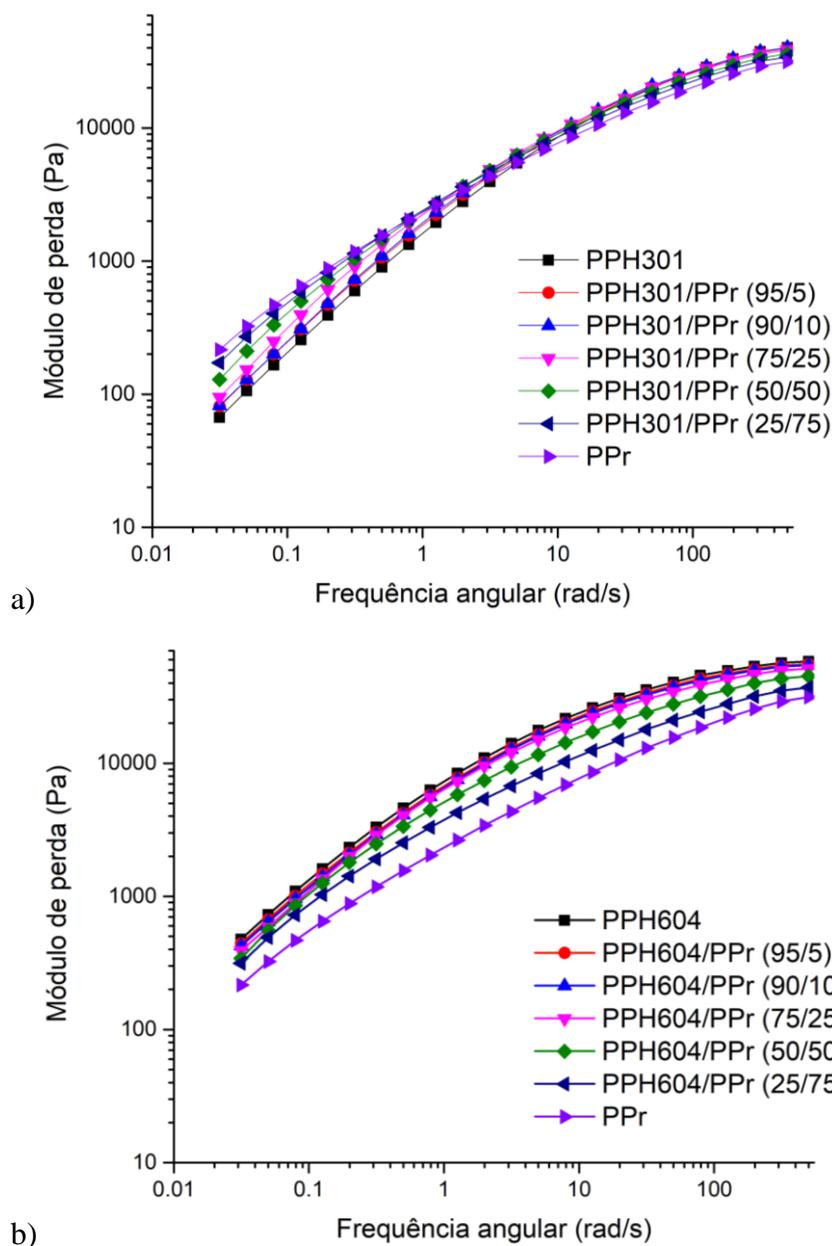


Figura 25: Módulo de perda versus frequência angular em escala logarítmica das blendas poliméricas estudadas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C.

A partir dos resultados de módulo de perda é possível observar para as blendas PPH301/PPr um aumento do módulo de perda a baixas frequências com aumento do teor de PPr. Para as blendas PPH604/PPr, quando foram adicionados baixos teores de PPr, o G'' se aproximou do valor do PPH604 para toda a faixa de frequência angular estudada. No que diz respeito à inclinação das curvas de módulo de perda *versus* frequência angular, para as blendas com o PH301, as inclinações são intermediárias, e para as blendas com PPH604 é possível observar diminuição na inclinação com o aumento da adição de tores em massa de polipropileno ramificado, e para menores

teores de PPr, os valores de inclinação da zona terminal se aproximam de 1, o que é esperado para homopolímeros lineares.

As características reológicas dos materiais puros e a miscibilidade das blendas PPh/PPr foram analisados, ainda, por gráficos de Cole-Cole (Figura 26), que representam a viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η'), podendo ser utilizados para determinar a miscibilidade de blendas poliméricas [104].

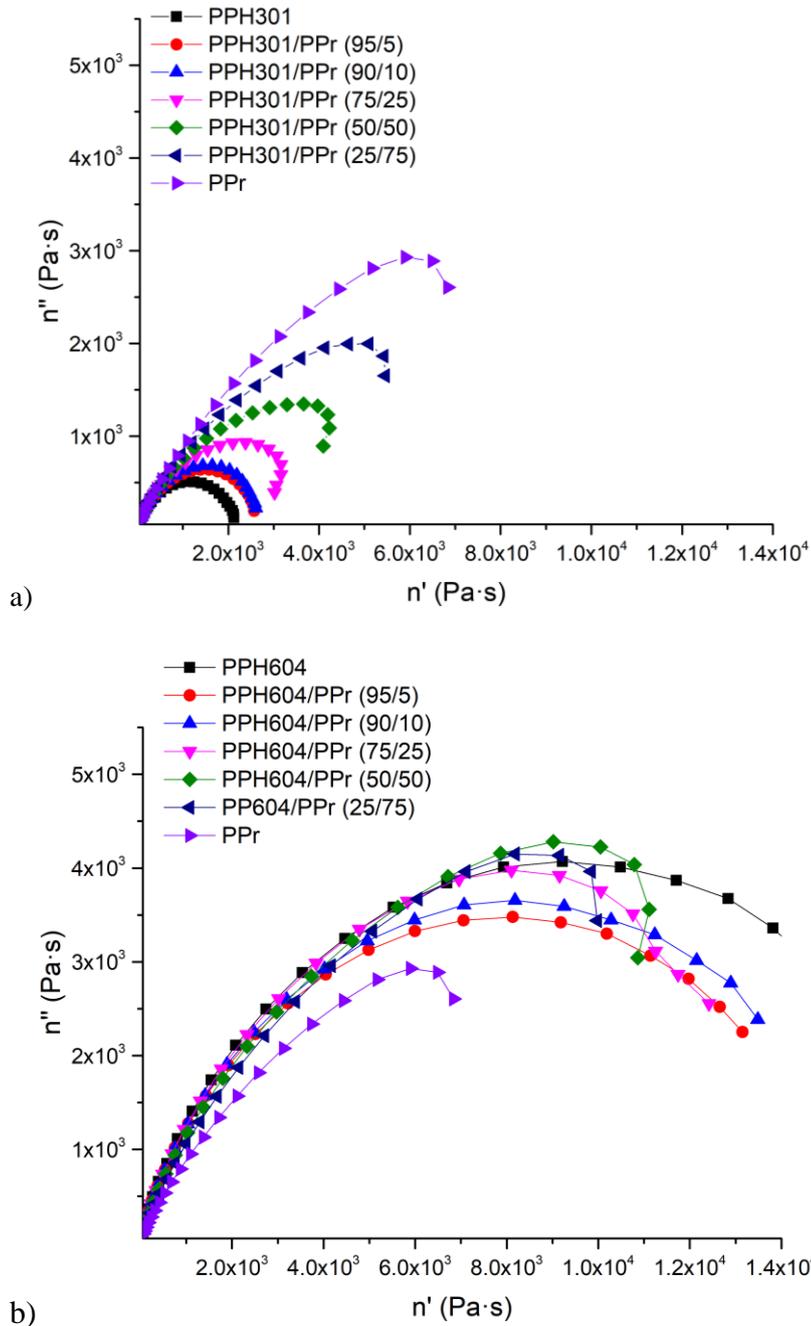


Figura 26: Gráficos de cole-cole para as blendas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C

Para os dois PPH, o gráfico Cole-Cole se aproxima da representação de um semicírculo. O PP ramificado apresenta uma curva característica que se distancia do semicírculo, ou seja, mostra uma mudança de inclinação evidente em alta viscosidade, indicativo de maior tempo de relaxação pela presença de ramificações e, comparando as curvas do PPH604 e do PPH301, foi observado aumento do raio do semicírculo com o aumento da MM.

A partir dos gráficos de Cole-Cole para as blendas PPH301/PPr, é possível perceber que as curvas para todas as composições estão entre os valores obtidos para os polímeros puros. Entretanto, ao se fazer uso de matriz com índice de fluidez próximo ao do PPr, é observado um comportamento que distoia do esperado, com curvas acima daquelas observadas para os polímeros puros. O comportamento das curvas da blenda com PPH604 pode ser associado ao maior efeito do polipropileno homopolímero linear nas propriedades reológicas das blendas PPH604/PPr, como observado nos resultados anteriores.

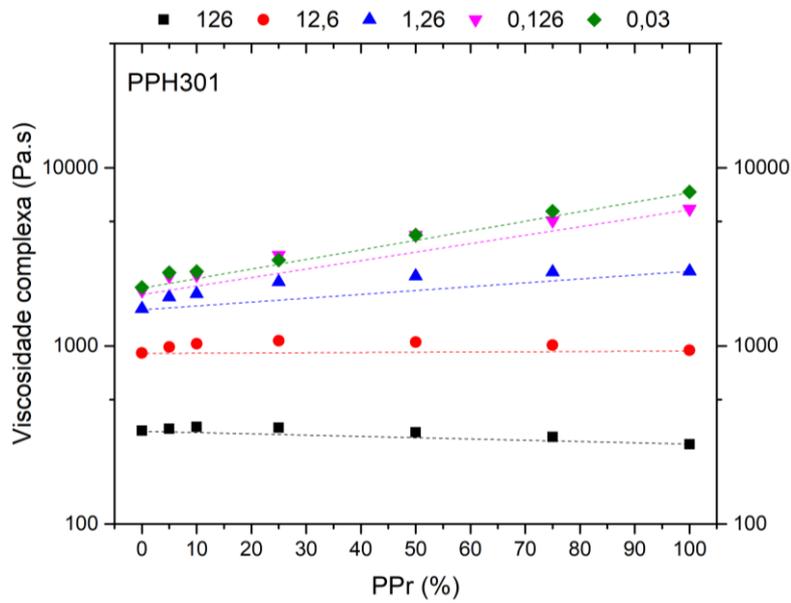
Em blendas poliméricas, um único arco circular na curva Cole-Cole denota uma única fase no estado fundido; se um ombro ou um segundo arco circular aparecer no lado direito da curva, significa a existência de uma segunda fase com maior tempo de relaxação. Portanto, os resultados e avaliação da miscibilidade pelas curvas de Cole-Cole indicam miscibilidade das blendas poliméricas, visto que não é observada a formação de um segundo arco para nenhuma das formulações estudadas, independente do MFI do polipropileno homopolímero.

A Figura 27 apresenta os resultados obtidos por meio da análise da regra de aditividade logarítmica da viscosidade. Para menores frequências (entre 1,26 e 0,03 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), observa-se que a viscosidade complexa das blendas PPH301/PPr e PPH604/PPr apresentaram desvios positivos, ou seja, superiores ao previsto pela linha de aditividade. Esse comportamento é apresentado por alguns autores como indicativo de imiscibilidade [13,14]. Entretanto, segundo Utracki [166], as misturas miscíveis podem apresentar um desvio positivo, um desvio negativo da regra de aditividade logarítmica ou aditividade, dependendo do sistema e método de processamento.

Dessa forma, embora a regra da aditividade logarítmica venha sendo utilizada para confirmar a imiscibilidade de blendas de polipropileno linear e ramificado de índices de fluidez próximos, é necessário avaliar outras características e realizar outras análises para afirmar se o desvio é característico da imiscibilidade dessas blendas

poliméricas. Considerando os resultados anteriores, esse comportamento não pode ser associado à imiscibilidade.

a)



b)

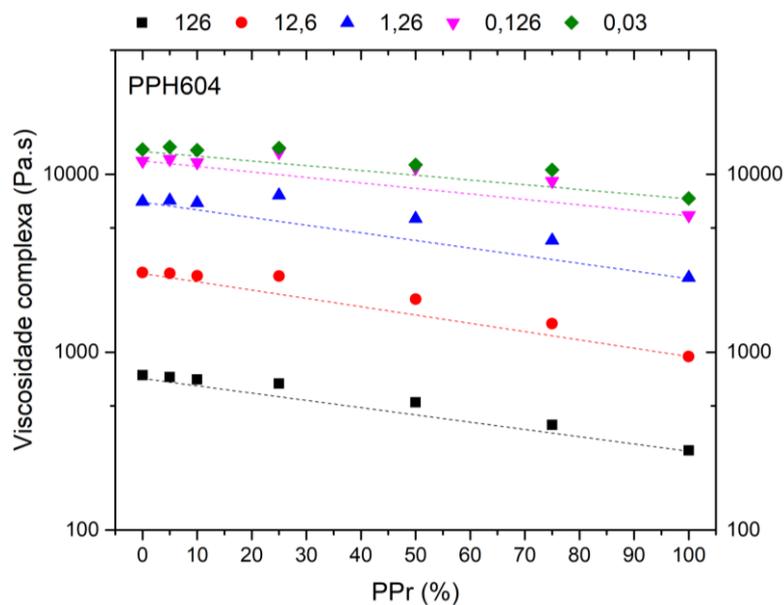
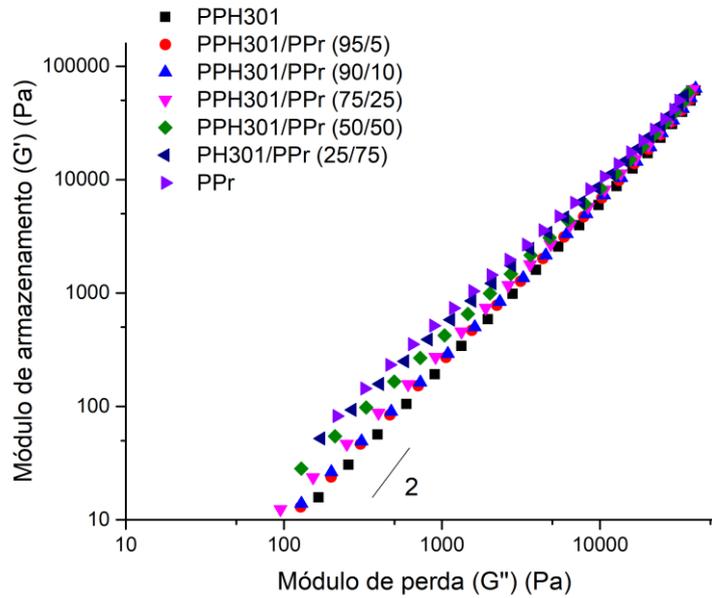


Figura 27: Viscosidade complexa a diferentes frequências angulares em função do teor de PPr para as blendas: a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr, T=200°C (As linhas correspondem à regra de aditividade).

Para avaliar a miscibilidade das blendas PPh/PPr a partir dos resultados de reologia, também foram traçadas as curvas de Han, dispostas na Figura 28.

a)



b)

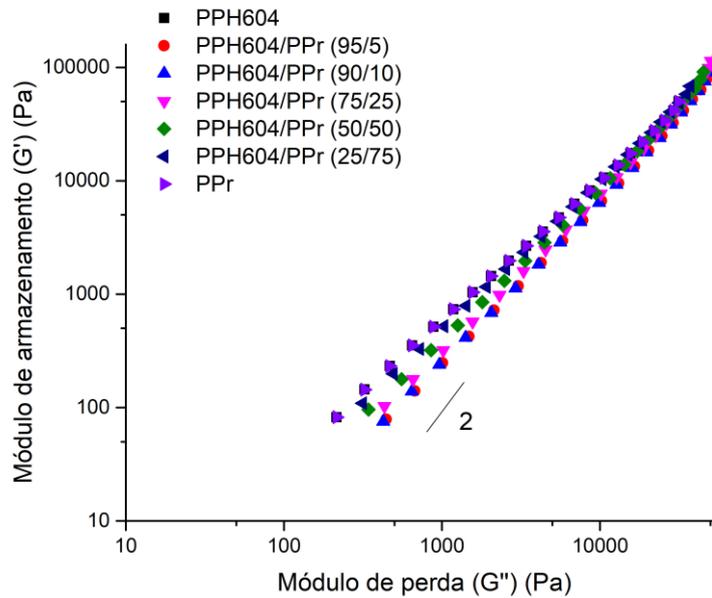


Figura 28: Gráficos de HAN (escala logarítmica) das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr. T=200°C

A partir da Figura 28, observa-se que os polipropilenos lineares apresentam curvas de G' versus G'' com inclinação próxima de 2, comportamento reológico típico de homopolímeros de cadeia linear [110]. Por outro lado, o PPr apresenta uma curva de G' versus G'' com inclinação diferente de 2, o que pode ser associado a maior

elasticidade desse material, observada nos resultados reológicos anteriores. Mohebbi e Ebrahimi observaram desvios na inclinação nos gráficos de HAN com a adição de ramificações no PP, destacando que esse comportamento pode, ainda, ser associado a maior relaxação do material ramificado [42]. Além disso, a variação na inclinação pode ser associada a maior distribuição de massa molar do material ramificado.

A análise de miscibilidade em blendas poliméricas utilizando o método descrito por Han e Chuang prevê que uma correlação linear no gráfico de $\log G'$ versus $\log G''$ indica que há um alto grau de homogeneidade no sistema [103], ou seja, é característico de blendas miscíveis. Para os dois conjuntos de materiais estudados foram observados desvios na inclinação das curvas das blendas com a adição de polipropileno ramificado, quando comparadas aos homopolímeros puros. Por mais que uma análise direta a partir do conceito do método de Han e Chuang indique a possibilidade de imiscibilidade, é necessário levar em consideração o comportamento do material ramificado, que nesse caso é responsável pela mudança na inclinação das curvas, tanto das blendas poliméricas com PPH301 quanto para o PPH604. Portanto, não é possível concluir, nesse caso, que as blendas são imiscíveis.

Além disso, de acordo com a literatura, sistemas poliméricos homogêneos apresentam curvas de Han independentes da temperatura que, geralmente, são lineares [110]. Foi feita a comparação dos gráficos a diferentes temperaturas (190 e 200°C) e o comportamento das curvas não apresentou distinção, não sendo afetado pela temperatura da análise. No Apêndice B podem ser observados os resultados das curvas de Han para os polímeros puros e blendas poliméricas, nas temperaturas de 190 e 200°C.

Pelos gráficos do Apêndice B, é possível observar que as curvas de todas as composições se sobrepõem, mesmo com a variação da temperatura. Assim, confirma-se que os sistemas poliméricos são homogêneos no estado fundido, visto que apresentaram curvas de Han independentes da temperatura. Além disso, é possível perceber uma tendência no distanciamento da inclinação das curvas, que se aproxima a 2 para os polímeros puros, e apresenta desvio com o aumento do teor de polipropileno ramificado, se aproximando a inclinação do PPr para maiores teores.

A partir das curvas de Cole-Cole, da análise pela regra da aditividade logarítmica e avaliação das curvas de Han, é possível afirmar que os resultados não possibilitam definir as blendas estudadas como imiscíveis. As características gerais apontam para a miscibilidade das blendas PPh/PPr, corroborando com os resultados de

Stange, Uhl e Münstedt e de McCallum *et al.* [12,54] para blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado. As mudanças nas características reológicas das blendas utilizando índices de fluidez (e massas molares) semelhantes (PPH604/PPr) podem ser associadas a um maior emaranhamento das ramificações a baixos teores de PPr e a redução na tendência de desemaranhamento da fração ramificada durante o processo por extrusão, com a adição de polipropileno linear [54].

Portanto, o índice de fluidez do polipropileno linear influencia as propriedades reológicas após mistura com polipropileno ramificado, mas não é possível afirmar que há mudança na miscibilidade das blendas poliméricas estudadas.

5.2.2 Análise reológica em regime estacionário

Na Figura 29 podem ser observados gráficos de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, obtidas no ensaio em regime permanente de cisalhamento a 200°C. A viscosidade das blendas PPH604/PPr é maior que as misturas do polipropileno ramificado com o PPH301. Esses resultados corroboram com o comportamento obtido para os polímeros e blendas poliméricas por reologia no modo dinâmico oscilatório.

A partir da Figura 29, pode ser evidenciado o comportamento pseudoplástico dos polímeros puros e suas blendas, ou seja, a viscosidade desses materiais diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento ocorre, pois com o aumento da taxa, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir. Além disso, é possível observar o platô Newtoniano a maiores taxas de cisalhamento nas blendas poliméricas com baixa concentração de PPr.

A partir da Figura 29, é possível observar que o PPH301 apresenta comportamento Newtoniano, entre 0,03 e 0,075 s⁻¹, sem alterações expressivas na viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento. Para as blendas PPH301/PPr (95/5), PPH301/PPr (90/10) e PPH301/PPr (75/25) esse comportamento pode ser evidenciado entre 0,03 e 0,05 s⁻¹ e, acima desses valores, o comportamento segue a Lei de Potências. A partir de 3 s⁻¹, o PPH301/PPr (25/75) começa a apresentar valores de viscosidade muito próximos aos obtidos para o PPr, indicando a predominância das características do PP ramificado nesta blenda.

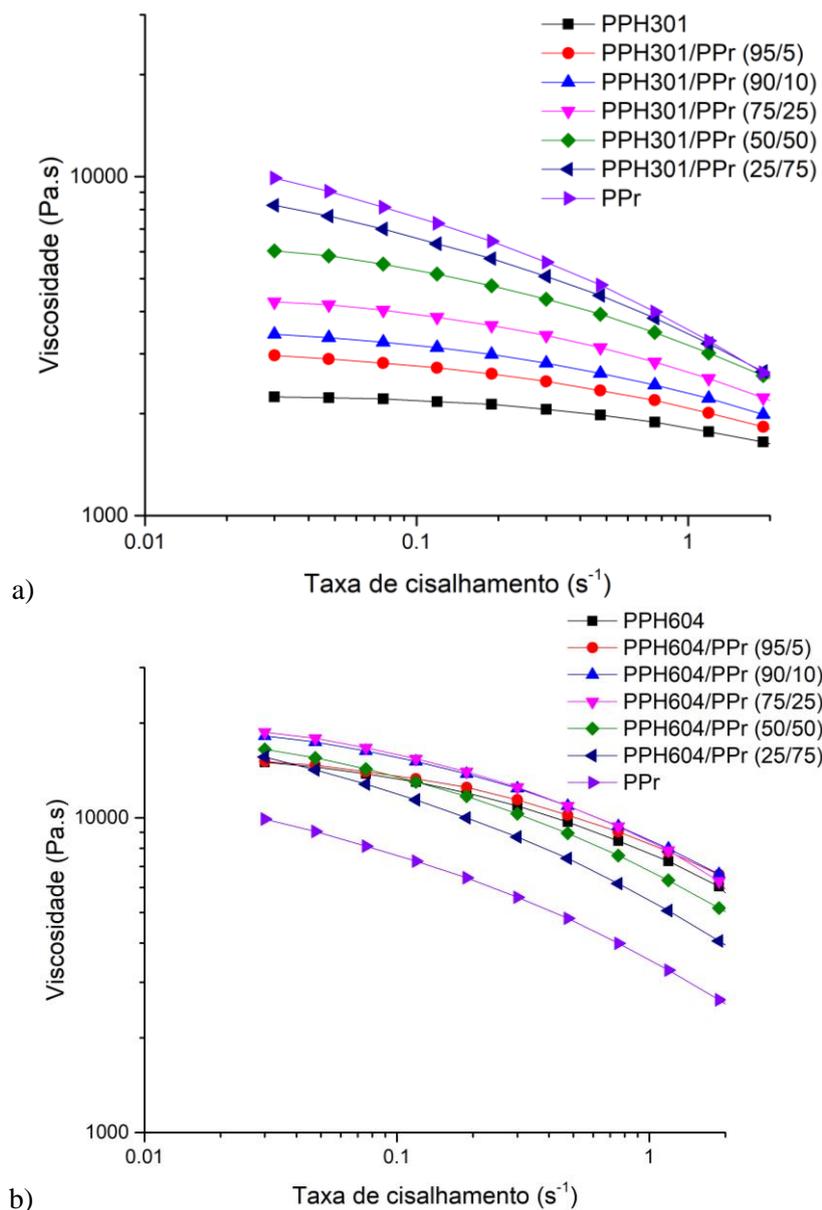


Figura 29: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para as blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.

Para as blendas PPH604/PPr (Figura 29b), observa-se o deslocamento das curvas das misturas para valores mais próximos aos do PPH604, indicando a maior influência desse material sobre as propriedades reológicas das blendas poliméricas com polipropileno ramificado. De forma específica, as curvas do PPH604/PPr (90/10), PPH604/PPr (75/25) e do PPH604/PPr (50/50) apresentaram viscosidade acima do PPH604, a baixas taxas de cisalhamento. Esse resultado, em consonância com a reologia no modo dinâmico oscilatório, demonstra o efeito predominante do PPH604 após a mistura. Entretanto, a presença de teores de materiais ramificado resulta no

aumento da pseudoplasticidade, sendo observadas curvas de blendas acima das curvas dos materiais puros, para baixas taxas de cisalhamento. De acordo com a literatura, a presença de ramificações pode ter influência sobre o comportamento pseudoplástico [167,168]. No estudo de Wadud e Baird [167], foi observada acentuação da inclinação das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para polietilenos com ramificações longas, indicando aumento na pseudoplasticidade em função do comprimento da ramificação.

Os resultados obtidos pela análise reológica no estado estacionário corroboram com os da reologia no modo dinâmico oscilatório, para os dois conjuntos de blendas poliméricas estudados. Assim como observado nas curvas de viscosidade complexa, módulo de armazenamento e módulo de perda, as blendas com índices de fluidez distintos (PPH301/PPr) apresentaram aumento da viscosidade proporcional a adição de teores de PPr, enquanto para as blendas poliméricas com o PPH604, essa tendência não foi observada, indicando que a adição de polipropileno ramificado nas blendas poliméricas com PPH604 resulta em maior emaranhamento, causando aumento na viscosidade.

5.2.3 Reologia extensional

Na Figura 30, podem ser observados os resultados de viscosidade extensional *versus* tempo para os polímeros e blendas poliméricas, para taxas elongacionais de 0,01, 0,03, 0,1, 0,3 e 1 s⁻¹. A linha preta corresponde a $3\eta_0$, conforme regra de Trouton.

A partir dos resultados, observa-se que as curvas de viscosidade extensional dos polipropilenos lineares se sobrepõem as curvas de viscoelasticidade linear. Para o PP linear, a sobreposição das curvas fornece uma validação experimental da lei de Trouton, ou seja, a razão entre a viscosidade extensional e de cisalhamento foi igual a 3 [12].

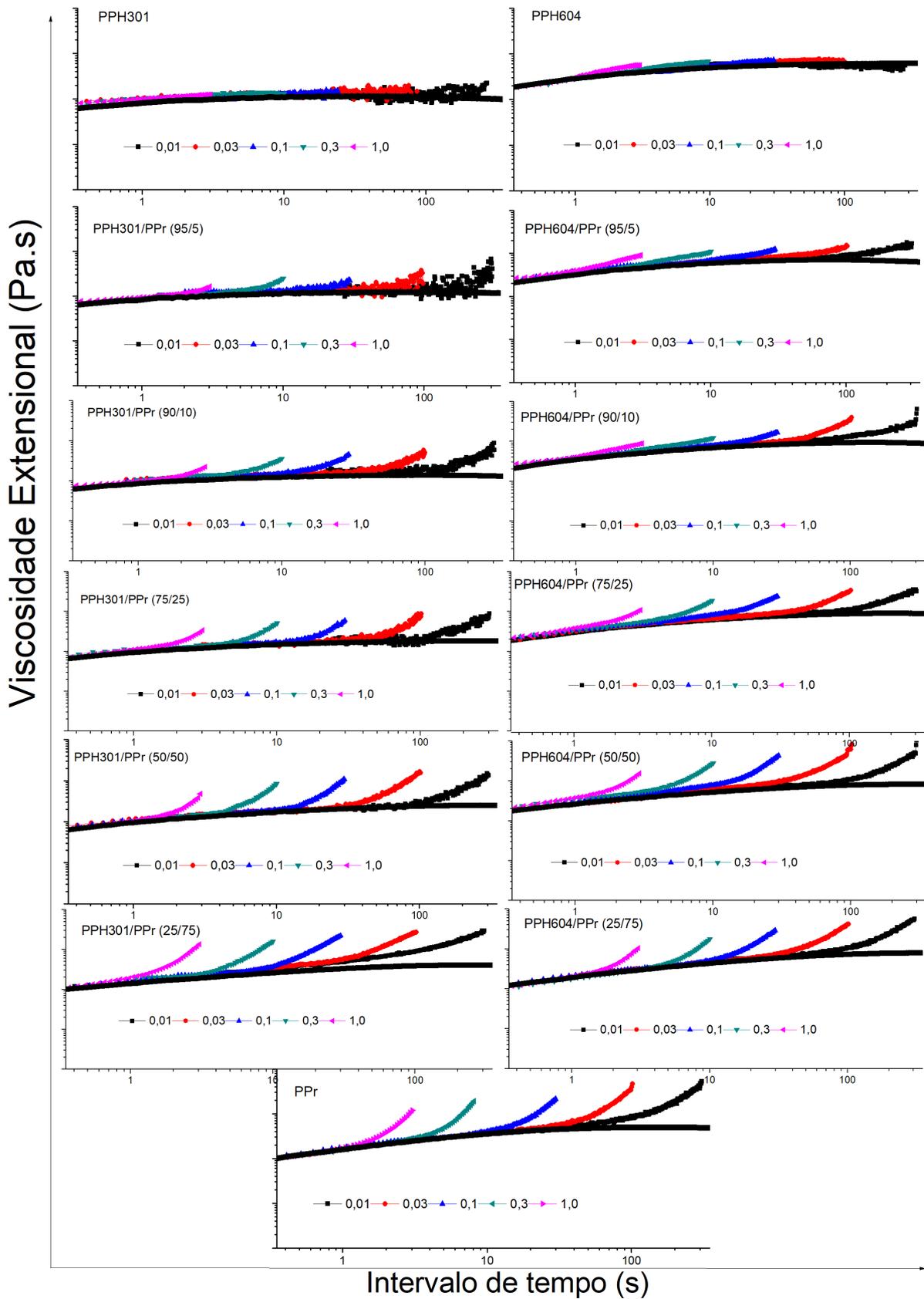


Figura 30: Viscosidade extensional versus intervalo de tempo das blendas em estudo (em escala logarítmica), $T = 190^{\circ}\text{C}$.

As viscosidades extensionais do PPH301 seguiram as curvas correspondentes a $3\eta_0$, evidenciando a linearidade das moléculas. Para o PPH604 foi observado pequeno desvio de Trouton, visto que o aumento da massa molar leva a maior resistência do fundido, que pode dar origem ao comportamento de endurecimento sob deformação [169]. Por outro lado, o PPr apresenta elevado desvio, indicando elevado endurecimento sob deformação desse material. Para as blendas em estudo, é observado desvio positivo da regra de Trouton para os menores teores de PPr, ou seja, a adição de 5% em massa do polipropileno ramificado comercial já é capaz de proporcionar um comportamento do tipo endurecimento sob deformação em blendas poliméricas com polipropileno linear, independente do índice de fluidez.

Para uma análise quantitativa do efeito do endurecimento sob deformação, foi calculado o coeficiente de endurecimento sob deformação (S) de acordo com a Equação 25 [90]. Para realização dos cálculos, foi utilizado o tempo de 7 s e uma taxa de deformação de $0,3 \text{ s}^{-1}$.

$$S = \frac{\eta_E(t, \dot{\epsilon})}{3\eta_0} \text{ Equação 24}$$

Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

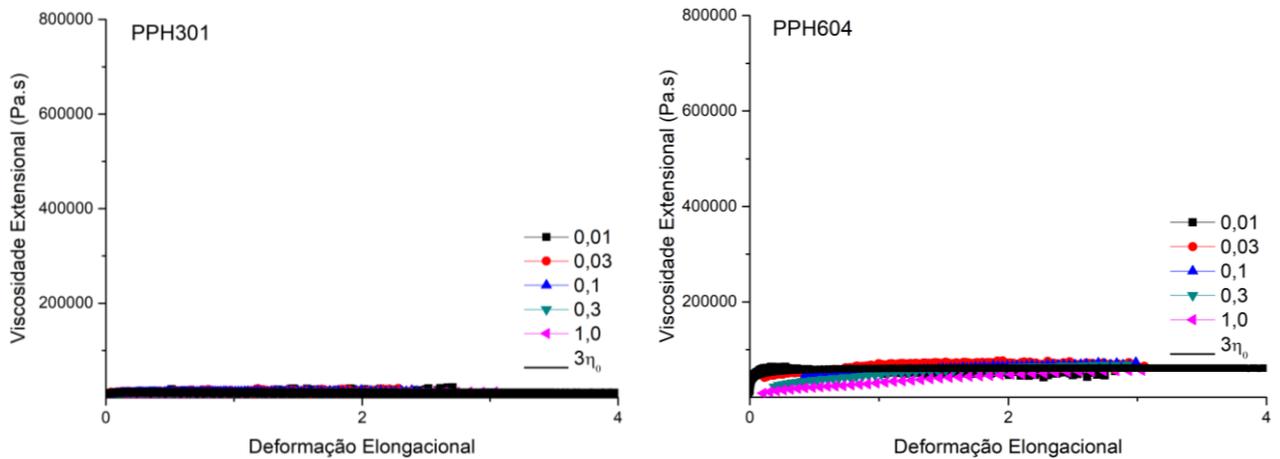
Tabela 5: Coeficiente de endurecimento sob deformação (S) dos polipropilenos lineares, ramificado e blendas PPh/PPr.

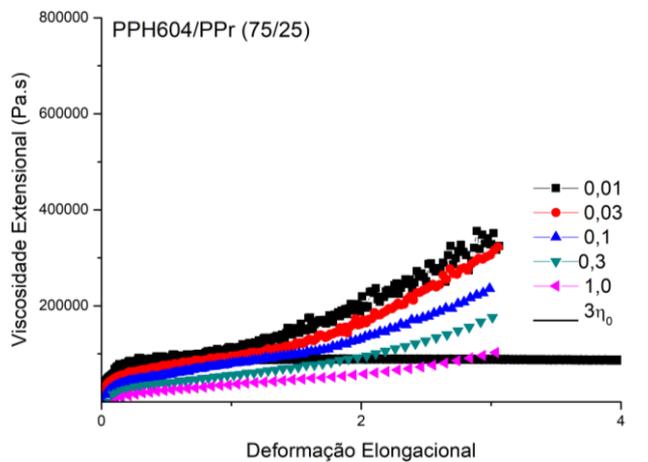
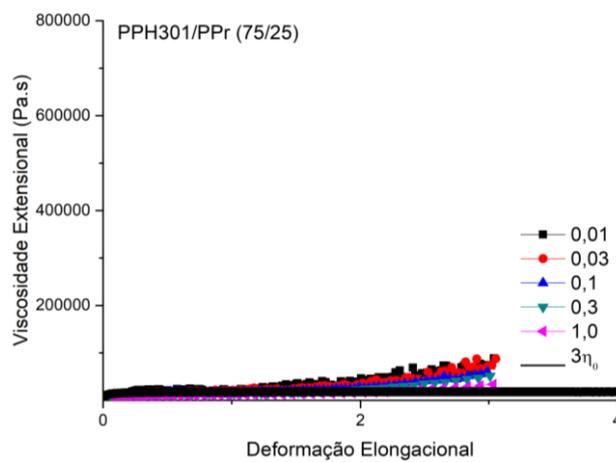
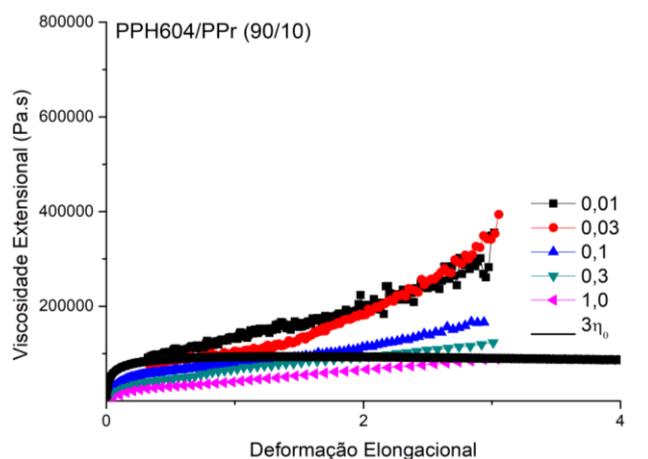
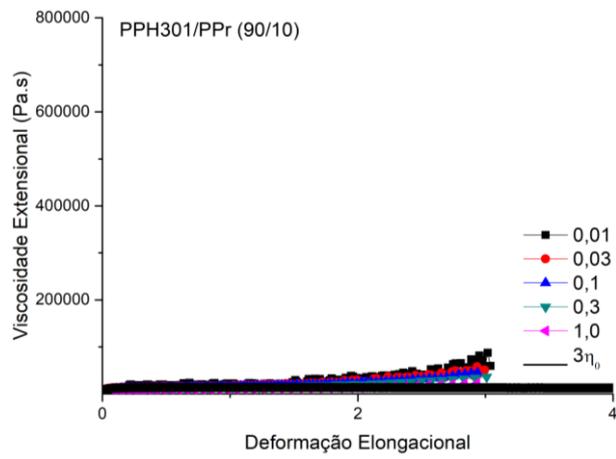
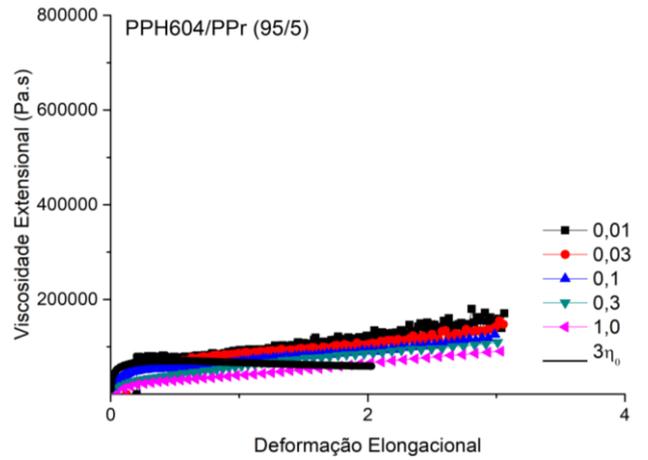
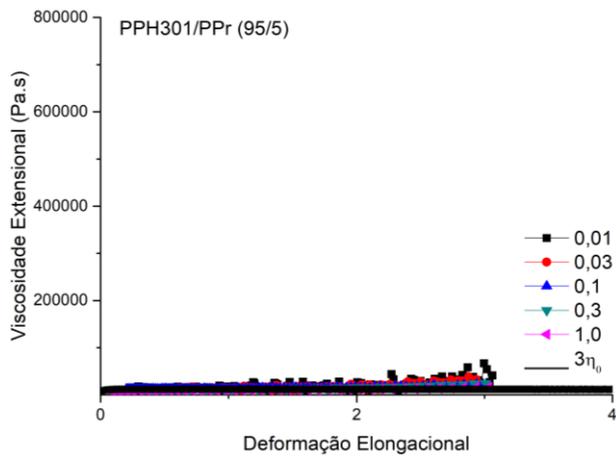
	S		S
PPH301	1,0	PPH604	1,4
PPH301/PPr (95/5)	1,4	PPH604/PPr (95/5)	1,6
PPH301/PPr (90/10)	1,8	PPH604/PPr (90/10)	1,7
PPH301/PPr (75/25)	1,8	PPH604/PPr (75/25)	1,9
PPH301/PPr (50/50)	2,2	PPH604/PPr (50/50)	2,2
PPH301/PPr (25/75)	2,2	PPH604/PPr (25/75)	2,2
PPr	2,2	PPr	2,2

A partir da Tabela 5 é possível observar que, para o PPH301, os valores da viscosidade extensional e da viscosidade linear (regra de Trouton) são praticamente os mesmos, sendo obtido um coeficiente de endurecimento sob deformação muito próximo da unidade. Para o PPH604, é observado um leve desvio positivo de Trouton,

ressaltando a influência da massa molar elevada sobre o endurecimento sob deformação. O polipropileno ramificado, por sua vez, tem elevado valor de S , que influencia as propriedades extensionais das blendas com polipropileno linear, sendo observado o aumento do coeficiente de endurecimento sob deformação com o aumento do teor de polipropileno ramificado nas blendas poliméricas até 50% em massa de PPr. A partir dessa composição, os valores do S das blendas PPh/PPr não se alteram e se mantêm igual ao coeficiente obtido para o PPr puro para o tempo e taxa de alongação utilizados. Esses resultados corroboram com os observados no estudo de Stange, Uhl e Münstedt [54], que observaram que o comportamento de endurecimento sob deformação varia com o teor de polipropileno ramificado adicionado em blendas PPh/PPr. Reiteram, ainda, a afirmação de McCallum e colaboradores [12] que destacaram que o endurecimento sob deformação aumenta com o aumento dos teores de polipropileno ramificado, independente da massa molar e da miscibilidade das blendas poliméricas.

Na Figura 31 podem ser observados os resultados de reologia extensional em função da deformação alongacional (%), para taxas alongacionais de 0,01, 0,03, 0,1, 0,3 e 1 s^{-1} .





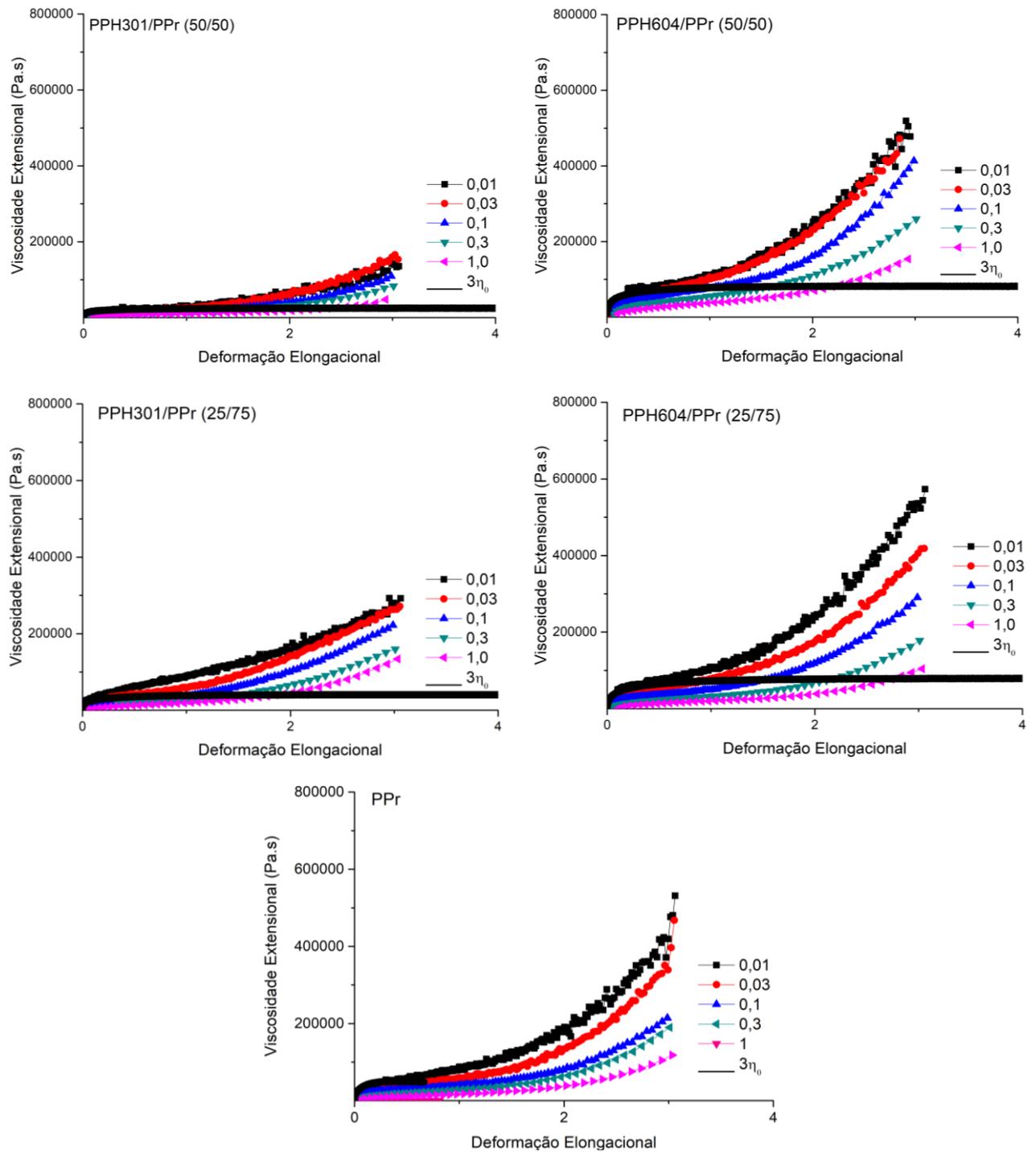


Figura 31: Viscosidade extensional *versus* deformação elongacional das blendas em estudo, T= 190°C.

A partir da Figura 31 é possível observar o aumento da viscosidade extensional com o aumento da deformação para o PPr e as blendas poliméricas estudadas. Além disso, é possível observar que com o aumento da taxa de estiramento ocorre desvio da regra de Trouton para deformações elongacionais maiores, ou seja, para taxas elongacionais de $1s^{-1}$, o desvio entre os resultados de viscosidade extensional *versus*

deformação elongacional e a curva correspondente a $3\eta_0$ foi observado a deformações elongacionais maiores do que as observadas para as taxas elongacionais de $0,01 \text{ s}^{-1}$.

A partir dos resultados de viscosidade extensional em função da deformação elongacional, foi feito o cálculo do coeficiente de endurecimento sob deformação adaptado (S_{adaptado}), utilizando a equação 26.

$$S_{\text{adaptado}} = \frac{\eta_{Ef}}{\eta_{Ei}} \quad \text{Equação 25}$$

Onde a η_{Ei} corresponde à viscosidade extensional de cada material a partir da qual começa a haver desvio da regra de Trouton e η_{Ef} corresponde à viscosidade extensional final (ponto de máximo endurecimento sob deformação). Os cálculos do S_{adaptado} foram realizados com uso dos resultados da taxa elongacional de $0,01 \text{ s}^{-1}$, para ter maior segurança da determinação do momento que houve desvio da regra de Trouton. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Coeficiente de endurecimento sob deformação adaptado (S_{adaptado}) dos polipropilenos lineares, ramificado e blendas PPh/PPr.

Materiais	S_{adaptado}	Materiais	S_{adaptado}
PPH301	1,1	PPH604	1,3
PPH301/PPr (95/5)	1,6	PPH604/PPr (95/5)	2,1
PPH301/PPr (90/10)	3,3	PPH604/PPr (90/10)	2,8
PPH301/PPr (75/25)	3,3	PPH604/PPr (75/25)	3,1
PPH301/PPr (50/50)	3,5	PPH604/PPr (50/50)	5,2
PPH301/PPr (25/75)	5,4	PPH604/PPr (25/75)	5,9
PPr	7,4	PPr	7,4

A partir da Tabela 6, é possível observar o aumento do coeficiente, indicando que comportamento do tipo endurecimento sob deformação é potencializado com a adição de ramificações e que, em blendas de polipropileno linear/polipropileno ramificado, quanto maior a concentração de PPr, maior o valor do S_{adaptado} , ou seja, maior o desvio da regra de Trouton.

Portanto, a partir dos resultados de reologia rotacional e extensional, observa-se o potencial uso de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado em

processamentos nos quais o comportamento de endurecimento sob deformação é desejado, como termoformagem e sopro.

5.3 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polímeros puros

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para investigar a resposta de polímeros ao aquecimento e resfriamento controlados. Permite obter dados de transição de primeira e segunda ordem, como temperaturas de fusão cristalina e de cristalização, teor de cristalinidade e temperatura de transição vítrea.

A Figura 32 mostra o fluxo de calor em função da temperatura para os três polipropilenos estudados: PPH301, PPH604 e PPr. Um evento endotérmico (fusão) durante o aquecimento e outro exotérmico (cristalização) foram identificados para todos os materiais.

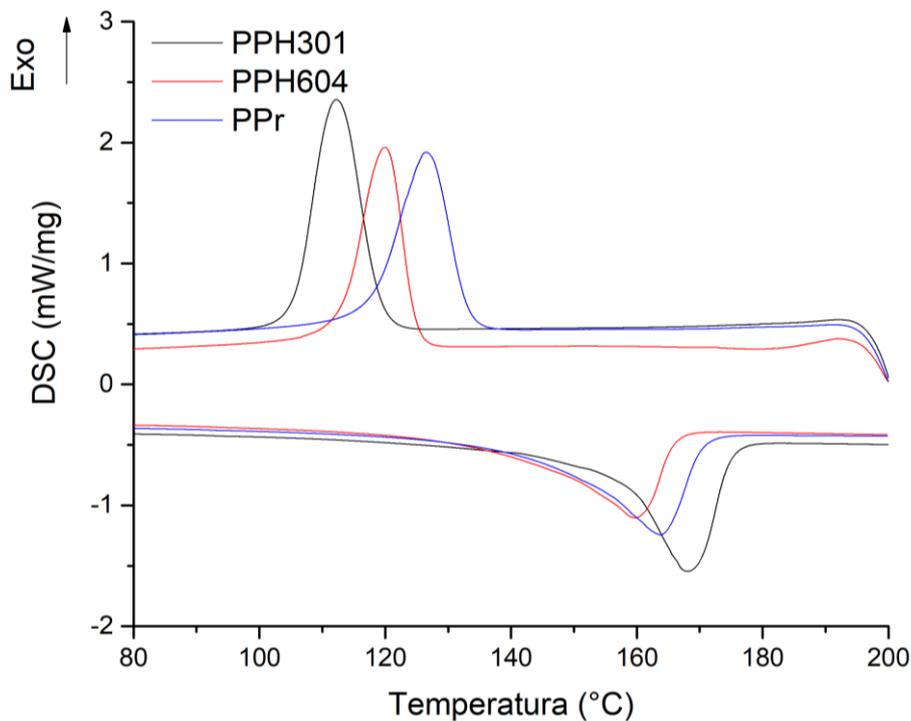


Figura 32: Fluxo de calor em função da temperatura para os polipropilenos estudados (resultado de fusão referente ao segundo aquecimento).

Para os polímeros puros, observa-se que o PPr apresenta maior Tc (temperatura de pico de cristalização), 127°C, do que os polipropilenos H301 e H604 puros, que apresentaram Tc por volta de 113°C e 119°C, respectivamente. A maior temperatura de cristalização do polipropileno ramificado está associada à ação de nucleação devido à presença de ramificações atuando como sítios de nucleação, à presença de reticulações e ao emaranhamento e efeito estérico da ramificação para transferência de segmentos do fundido para a superfície de crescimento do cristal [22,158,170]. Segundo Tranchida e colaboradores, a adição de agentes nucleantes resulta aumento na temperatura de pico de cristalização do polipropileno [139].

A partir das curvas, observa-se a presença de apenas um pico de fusão (endotérmico), para os polímeros puros. O PPH301 apresentou temperatura de pico de fusão (Tm) em torno de 168°C, o PPH604 de 159°C; e o polipropileno ramificado de 163°C. A temperatura de fusão mais alta pode estar relacionada à espessura lamelar do cristalito, e indica que o polipropileno linear PPH301 tem uma espessura de lamela maior [22]. Esse resultado foi confirmado a partir do cálculo da espessura da lamela (Lc), utilizando as Equações 26 e 27 [171].

$$L_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{(\Delta H_m^0 \rho \Delta T)} \quad \text{Equação 26}$$

$$\Delta T = T_m^0 - T_m \quad \text{Equação 27}$$

Onde, Lc é a espessura da lamela, σ_e é a energia livre da superfície basal lamelar (para o polipropileno é 0,07 J/m²) [172], T_m⁰ é a temperatura de fusão de equilíbrio para o material 100% cristalino (para PP, 187,5 °C) [172], ΔH_m^0 é o calor de fusão por unidade de volume (para PP, 209 J/g) [172], ρ é a densidade de um cristal perfeito de iPP (936 Kg/m³) [172] e Tm é a temperatura de fusão obtida por DSC. Na Tabela 7 podem ser observados os resultados obtidos para espessura de lamela dos polímeros puros.

Tabela 7: Espessura da lamela dos polímeros puros

Material	Espessura da lamela (nm)
PPH301	7,1
PPH604	4,8
PPr	5,5

Além disso, observou-se o alargamento das curvas de fusão com o aumento da massa molar do PPH. Segundo Mandelkern [33], esse resultado é explicado pela alta concentração de grupos terminais e sua exclusão da rede cristalina, em polímeros de

maior massa molecular. Existe, de fato, uma concentração significativa de impurezas que resulta no aumento esperado da faixa de fusão [33].

Analisando os resultados em função da massa molar, foi possível observar que o PPH604 apresenta menor temperatura de fusão entre os polipropilenos estudados, mas a temperatura de cristalização desse material é maior que a observada para o PPH301 (de menor massa molar). Esse resultado pode ser associado a presença de aditivos clarificantes, que atuam facilitando a cristalização. Conforme observado no estudo de Drummond e colaboradores [173], a adição de clarificantes promovem pontos de cristalização heterogênea para o PP e, portanto, a energia necessária para o surgimento de núcleos é reduzida, permitindo que a nucleação comece em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a adição de clarificantes no polipropileno não afeta a temperatura de fusão de forma significativa.

5.4 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas poliméricas

Na Figura 33, estão dispostas as curvas do segundo aquecimento (a e b) e de resfriamento (c e d) dos polipropilenos e blendas poliméricas em estudo, com picos endotérmicos correspondentes a fusão da fase cristalina e picos exotérmicos correspondentes a cristalização os materiais estudados.

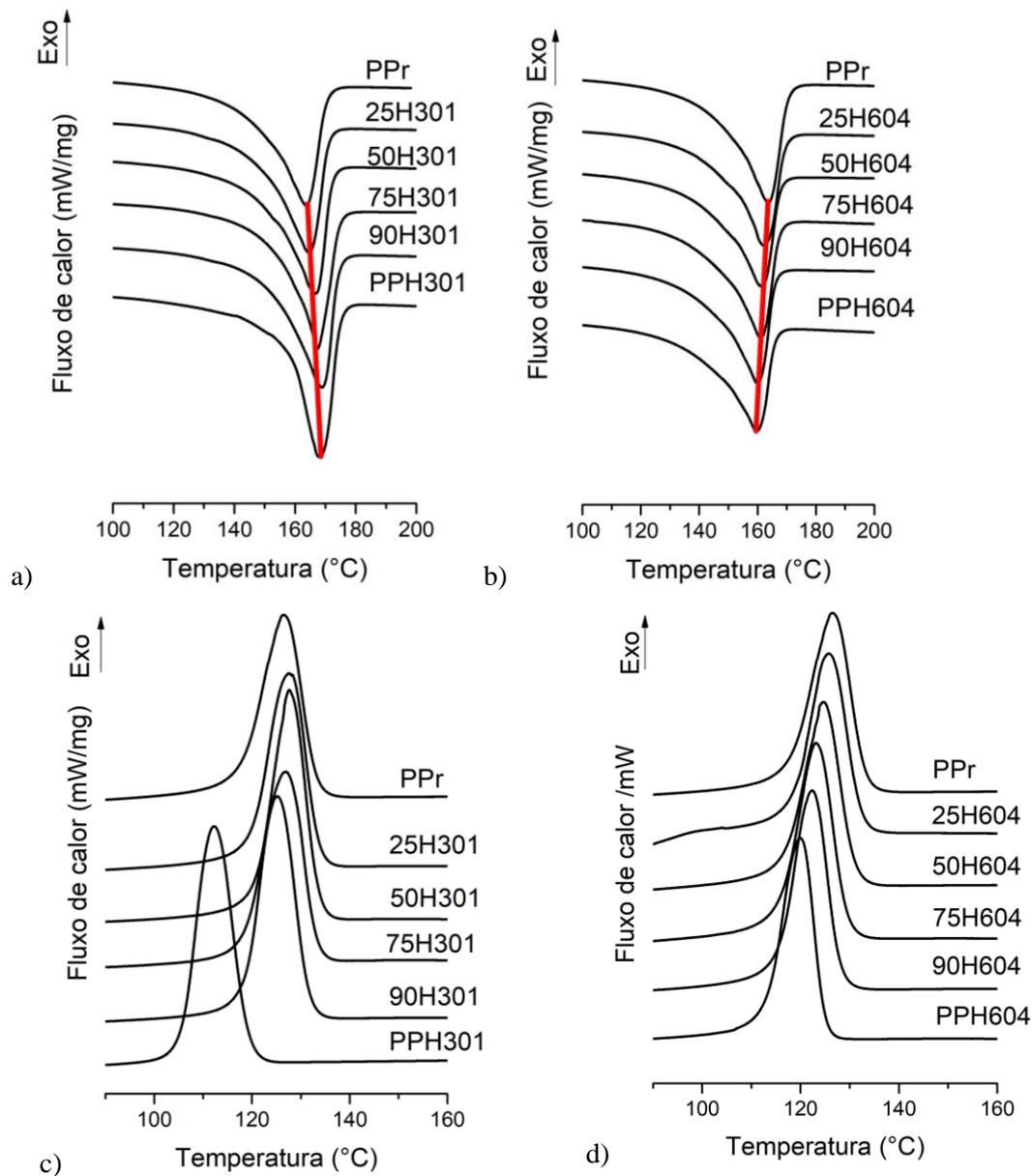


Figura 33: Curvas de DSC do segundo aquecimento dos polímeros puros e das blends a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr e curvas do resfriamento das blends c) PPH301/PPr e d) PPH604

Para as blends PPh/PPr foi observada a presença de único pico de fusão e de cristalização, independente do índice de fluidez do polipropileno linear utilizado. A partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blends PPh/PPr, foram obtidos os resultados de temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e teor de cristalinidade que podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Temperatura de fusão (T_m), Temperatura de cristalização (T_c) e teor de cristalinidade (X_c) do PPH301, do PPH604, PPr e suas blendas poliméricas.

PPH301/PPr	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	PPH604/PPr	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
100/0	168,6±0,7	112,9±0,8	45,5±0,2	100/0	159,7±0,1	119,9±0,2	39,4±0,1
90/10	168,4±0,8	126,0±1,1	45,6±0,1	90/10	160,4±0,6	122,3±0,2	41,8±0,2
75/25	167,0±0,6	127,6±0,8	45,1±1,0	75/25	161,1±0,1	123,6±0,6	41,1±4,3
50/50	166,0±1,1	128,1±0,6	44,7±0,1	50/50	161,2±0,1	125,0±0,4	39,9±0,5
25/75	165,0±0,4	127,6±0,1	44,9±0,7	25/75	162,3±0,1	125,6±0,2	39,9±0,5
0/100	163,1±0,8	126,9±0,6	43,4±2,6	0/100	163,1±0,8	126,9±0,6	43,4±2,6

A partir dos resultados, observa-se que, para as blendas PPH301/PPr, em misturas com até 50% de PPr os resultados mostram uma tendência de T_m mais próxima do PPH301. O mesmo não foi observado para as blendas PPH604/PPr, onde para maiores teores de PPr, foi observada aproximação das temperaturas de fusão cristalina ao valor do polipropileno ramificado. Esse resultado indica o efeito predominante da presença de cadeias de menor massa molar na formação de cristais mais bem arranjados ou com menos imperfeições.

A partir das curvas de resfriamento, observa-se que a adição de polipropileno ramificado tende a deslocar os picos para T_c mais próximas a do PPr. Isso ocorre de forma mais evidente para as blendas com PPH301. Com a adição de 10% em massa de PPr, nas blendas PPH301/PPr já é observada uma aproximação evidente da T_c da blenda com a T_c do material ramificado, que passa de 113°C, referente a temperatura do PPH301, para cerca de 126°C na blenda PPH301/PPr (90/10). O aumento da T_c pode ser explicado pelo aumento de núcleos heterogêneos devido à adição de ramificações, ou a presença de catalisadores residuais usados para produzir as ramificações, que, conforme observado no estudo de Tabatabaei *et al.* [13], também podem atuar como agentes de nucleação, resultando no aumento da temperatura de cristalização.

Nas blendas com PPH604 isso ocorre de forma mais gradativa, ou seja, com a adição de teores de material ramificado, há um aumento proporcional da temperatura de máxima taxa de cristalização das blendas (que corresponde ao pico na curva de fluxo de calor). Para as blendas com PPH604, a adição de teores de polipropileno ramificado aumenta a temperatura de fusão, aproximando da temperatura de 163°C observada para o PPr. Além disso, a presença de polipropileno ramificado nas blendas poliméricas aumenta a temperatura de cristalização, sendo a influência não tão expressiva como observada nas blendas com PPH301, possivelmente devido a maior proximidade das temperaturas para os polímeros com índice de fluidez próximos.

De acordo com Mandelkern [34], para blendas compostas por dois polímeros que possuem as mesmas unidades de repetição química, diferenças no comportamento térmico podem estar associadas à massa molar e à composição da blenda. O autor observou diferenças no meio tempo de cristalização alterando a MM do polímero, e associa essa observação a diferenças no tipo de cristalização. Polímeros com MM menor se separam, ou fracionam, durante a cristalização isotérmica, mas para massa molecular mais alta, eles co-cristalizam e não segregam.

O X_c das blendas PPH604/PPr tende a aumentar com a adição de menores teores de polipropileno ramificado, mas com a adição de maiores teores, é observada uma diminuição na cristalinidade da blenda.

Visando avaliar, de forma específica, as propriedades térmicas das blendas poliméricas, foram traçados gráficos do teor de cristalinidade e da temperatura de fusão *versus* o teor de polipropileno ramificado, e os dados experimentais foram comparados com a linha de aditividade. Na Figura 34 podem ser observados os resultados do teor de cristalinidade.

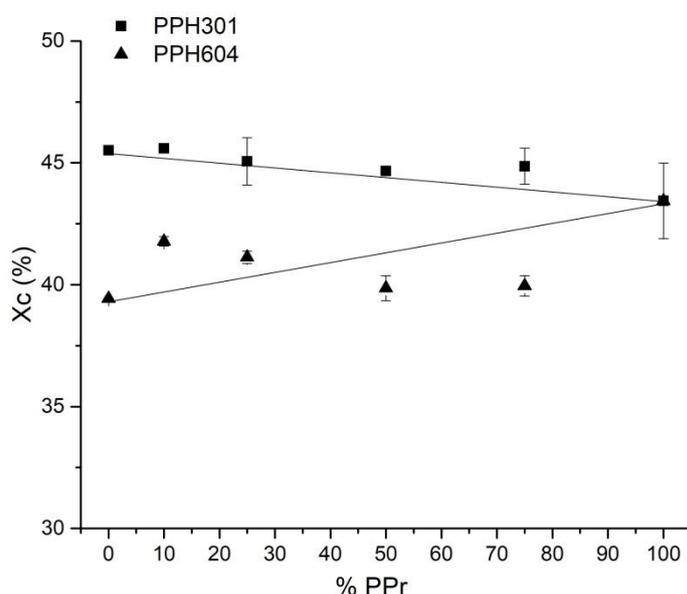


Figura 34: Cristalinidade versus teor de polipropileno ramificado.

Sabe-se que o comportamento de cristalização de um polímero torna-se modificado em uma mistura por causa da presença do outro componente. Observa-se que, para as blendas PPH301/PPr, o teor de cristalinidade das blendas se mantém muito próximos a linha de aditividade, com pouca variação dos resultados. Com uso do

PPH604, é observado desvio positivo para adição de baixos teores de polipropileno ramificado e um desvio negativo a linha de aditividade com adição de maiores teores em massa de PPr.

Resultados semelhantes foram observados no estudo de Tabatabaei e colaboradores [13], no qual o grau de cristalinidade de blendas PPh/PPr aumentou com a adição de 20% em massa de polipropileno ramificado e diminuiu com a adição de maiores teores. De acordo com os autores, a adição de maiores teores de material com ramificações pode restringir a mobilidade das cadeias e levar à diminuição da cristalinidade. Além disso, conforme observado por Jahani *et al.* [145], parece haver um limiar no nível de ramificação que, sob esse limite, as ramificações atuam como defeitos cristalinos resultando no decréscimo da taxa de cristalização. Ou seja, por um lado, a adição do polímero ramificado aumenta o número de núcleos, por outro lado, as ramificações impedem a mobilidade da cadeia, conduzindo a uma diminuição na cristalinidade. Portanto, para maiores teores de material ramificado, o desvio negativo pode ser associado a restrição da mobilidade das cadeias com adição de maiores teores de material com ramificações, quando o índice de fluidez dos dois polímeros é próximo.

Na Figura 35, estão dispostos os resultados da temperatura de fusão cristalina *versus* teor de polipropileno ramificado.

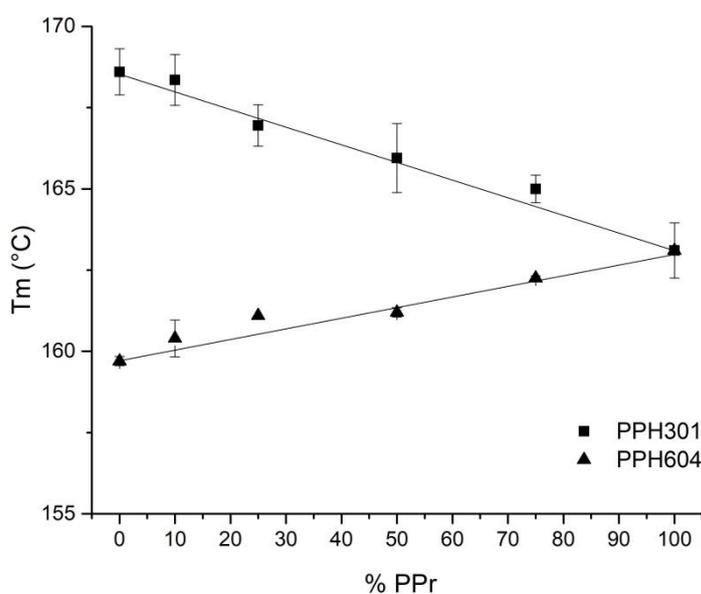


Figura 35: Temperatura de fusão cristalina *versus* teor de polipropileno ramificado

No caso da temperatura de fusão cristalina, o comportamento das blendas se aproxima a linha de aditividade para as blendas poliméricas obtidas tanto com o PPH301 quanto para o PPH604, ou seja, os pontos de fusão das misturas de PPh/PPr tem uma dependência linear com a composição da blenda com adição de teores de PP ramificado.

5.5 Cinética de cristalização não-isotérmica

5.5.1 Cristalização não-isotérmica de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado

No estudo de polímeros e blendas poliméricas, a cristalização pode apresentar influência sobre o processamento e as propriedades dos materiais. A cinética de cristalização não isotérmica é importante do ponto de vista industrial, pois a maioria dos processos industriais é conduzida sob condições não isotérmicas e o desenvolvimento bem-sucedido de um produto envolvendo polímeros semicristalinos requer conhecimento dos processos de cristalização não-isotérmicos e sua cinética [94]. O estudo de cristalização não isotérmica via calorimetria diferencial de varredura fornece não apenas um bom procedimento controlado e reprodutível, mas também um acesso à análise quantitativa da cinética de cristalização [127]. A cinética de cristalização dos polipropilenos puros e de blendas poliméricas com polipropileno ramificado foi estudada a partir dos resultados obtidos por DSC.

No Apêndice C estão dispostos os gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura, curvas exotérmicas típicas do processo de cristalização não isotérmica a partir do resfriamento do fundido. Podem ser observadas curvas dos polímeros puros e das blendas poliméricas, para diferentes razões de resfriamento estudadas: 5, 10, 15 e 20 °C·min⁻¹.

A partir dos resultados, observa-se que, com o aumento da razão de resfriamento, os picos de cristalização são deslocados para temperaturas menores e

ficam mais largos. Isso foi observado para todos os materiais estudados. De acordo com a literatura isso ocorre, pois na menor razão de resfriamento, os segmentos das cadeias tiveram tempo suficiente para difundir e a cristalização ocorre em uma temperatura mais alta; no entanto, a uma razão de resfriamento mais alta, o menor tempo não permite que os segmentos das cadeias poliméricas se empacotassem, fazendo com que a cristalização ocorresse em temperaturas mais baixas [127,158].

A partir dos resultados de DSC (fluxo de calor *versus* temperatura) obtidos para diferentes razões de resfriamento – Apêndice C, foram avaliadas as temperaturas do pico de cristalização observadas na Figura 36.

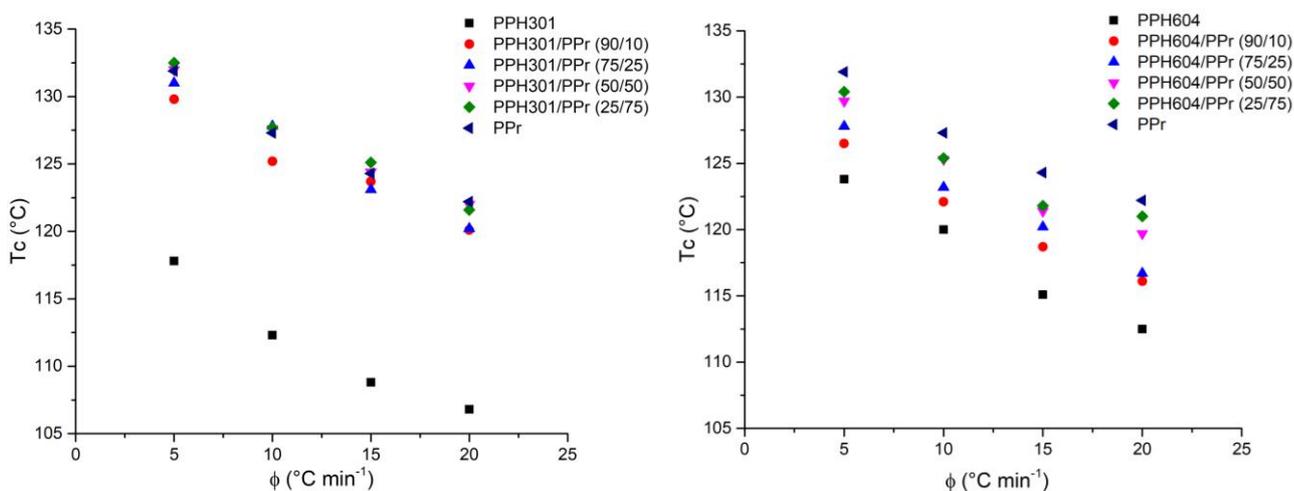


Figura 36: Variação da temperatura do pico de cristalização em função da razão resfriamento para os materiais em estudo.

A combinação da temperatura do pico de cristalização com a inclinação da reta em gráficos de T_c *versus* ϕ são úteis na descrição do potencial de cristalização de um polímero [139]. Na Tabela 9 podem ser observadas as inclinações das retas obtidas dos gráficos de T_c *versus* ϕ .

Tabela 9: Inclinação das retas de gráficos de T_c *versus* ϕ

Materiais	Inclinação	Materiais	Inclinação
PPH301	$0,73 \pm 0,11$	PPH604	$0,78 \pm 0,06$
PPH301/PPr (90/10)	$0,61 \pm 0,08$	PPH604/PPr (90/10)	$0,69 \pm 0,06$
PPH301/PPr (75/25)	$0,74 \pm 0,05$	PPH604/PPr (75/25)	$0,73 \pm 0,05$
PPH301/PPr (50/50)	$0,66 \pm 0,06$	PPH604/PPr (50/50)	$0,68 \pm 0,09$
PPH301/PPr (25/75)	$0,71 \pm 0,06$	PPH604/PPr (25/75)	$0,64 \pm 0,13$
PPr	$0,64 \pm 0,08$	PPr	$0,64 \pm 0,08$

As inclinações das retas das blendas com PPH301, em ordem decrescente, foram: PPH301/PPr (75/25) > PPH301 > PPH301/PPr (25/75) > PPH301/PPr (50/50) > PPH301/PPr (95/5) > PPr > PPH301/PPr (90/10). Em relação ao PPH604, a ordem decrescente das inclinações foi de: PPH604/PPr (95/5) > PPH604 > PPH604/PPr (75/25) > PPH604/PPr (90/10) > PPH604/PPr (50/50) > PPr > PPH604/PPr (25/75). A inclinação mais baixa reflete o potencial do material em cristalizar mais; enquanto uma inclinação acentuada significa que um resfriamento rápido pode dificultar o processo de cristalização [139]. Assim, a partir desse resultado, não foi possível observar tendência entre a influência da adição de teores de material ramificado sobre o processo de cristalização em blendas com polipropilenos lineares, independente do índice de fluidez.

A cristalinidade do polímero ($X(t)$) em função da temperatura (T) pode ser obtida usando a Equação 28:

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH(t)}{dt}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH(t)}{dt}\right) dt} \quad \text{Equação 28}$$

Tendo por base a Equação 27, a partir da integral da região de reação exotérmica, foi possível obter as curvas de cristalinidade relativa *versus* temperatura. Para todos os materiais estudados, puros ou blendas, o aumento da razão de resfriamento deslocou as curvas de X_t em função de T para menores temperaturas. Esse comportamento independe do teor de polipropileno ramificado e do polipropileno linear utilizado. A transformação das curvas da cristalinidade relativa (X_t) em função da temperatura (T) para uma relação com o tempo foi feita a partir da Equação 29, utilizada para determinar o tempo de cristalização (t) no processo não isotérmico.

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\varphi} \quad \text{Equação 29}$$

Onde t é o tempo de cristalização, T_0 é o Tonset ou a temperatura de início da cristalização e φ é a razão de resfriamento.

Na Figura 37, pode ser observado o gráfico de cristalinidade relativa *versus* tempo de cristalização do PPH301 (as curvas características dos outros

materiais/composições podem ser observadas no Apêndice D). A partir dos resultados, pode-se afirmar que todas as curvas tem formato sigmoide, com três regiões bem definidas que, de acordo com a literatura, correspondem três regimes ou estágios do processo de cristalização [23,127].

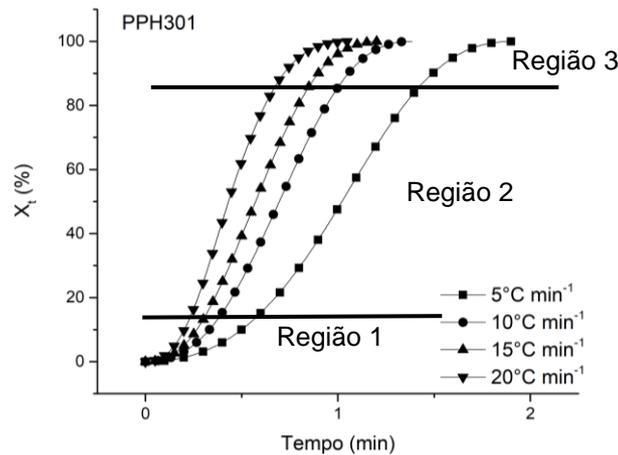


Figura 37: Cristalinidade relativa (X_t) versus tempo (t) para o PPH301

A baixa inclinação da curva no início da transformação (região1) surge do tempo necessário para gerar um número suficiente de núcleos antes do crescimento do cristal iniciar, isto é, o regime dominado pela nucleação. O estágio intermediário (região 2) apresenta um aumento quase constante e inclinação, que corresponde ao crescimento real dos cristais. Na fase final da transformação (região 3), a quantidade de material não transformado diminui, de modo que a produção de novos núcleos, bem como o crescimento dos cristalitos diminui e finalmente para, sendo observada a conclusão da cristalização [23].

Para melhor visualização da influência da razão de resfriamento sobre o tempo necessário para que ocorra a cristalização, na Tabela 10 e na Figura 38, podem ser observados os $t_{1/2}$ dos polímeros puros e blendas poliméricas. O tempo de cristalização ($t_{1/2}$) é definido como o período de tempo desde o início da cristalização até atingir 50% da cristalinidade total [126]. É frequentemente usado para caracterizar a taxa de cristalização, de forma que quanto maior o valor de $t_{1/2}$, menor a taxa de cristalização [33].

Tabela 10: Tempo de cristalização ($t_{1/2}$) dos materiais em estudo, para diferentes razões de resfriamento.

Material	ϕ	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	Material	ϕ	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$
	$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	min	s		$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	min	s
PPH301	5	1,02	61,34	PPH604	5	0,91	54,72
	10	0,65	39,05		10	0,56	33,45
	15	0,57	34,2		15	0,47	28,41
	20	0,43	25,93		20	0,41	24,61
PPH301/PPr (90/10)	5	0,98	58,51	PPH604/PPr (90/10)	5	1,03	61,84
	10	0,64	38,66		10	0,64	38,68
	15	0,48	28,90		15	0,48	28,81
	20	0,39	23,26		20	0,43	25,52
PPH301/PPr (75/25)	5	1,02	61,09	PPH604/PPr (75/25)	5	1,06	63,37
	10	0,67	40,48		10	0,66	39,31
	15	0,49	29,63		15	0,49	29,63
	20	0,37	22,49		20	0,47	28,27
PPH301/PPr (50/50)	5	1,05	63,23	PPH604/PPr (50/50)	5	1,06	63,48
	10	0,62	37,48		10	0,64	38,29
	15	0,49	29,26		15	0,54	32,45
	20	0,45	26,805		20	0,40	23,84
PPH301/PPr (25/75)	5	0,99	59,62	PPH604/PPr (25/75)	5	1,08	64,70
	10	0,60	35,91		10	0,69	41,31
	15	0,47	28,08		15	0,55	33,30
	20	0,36	21,90		20	0,44	26,59
PPr	5	1,00	60,22	PPr	5	1,00	60,22
	10	0,51	41,93		10	0,51	41,93
	15	0,47	28,48		15	0,47	28,48
	20	0,35	21,23		20	0,35	21,23

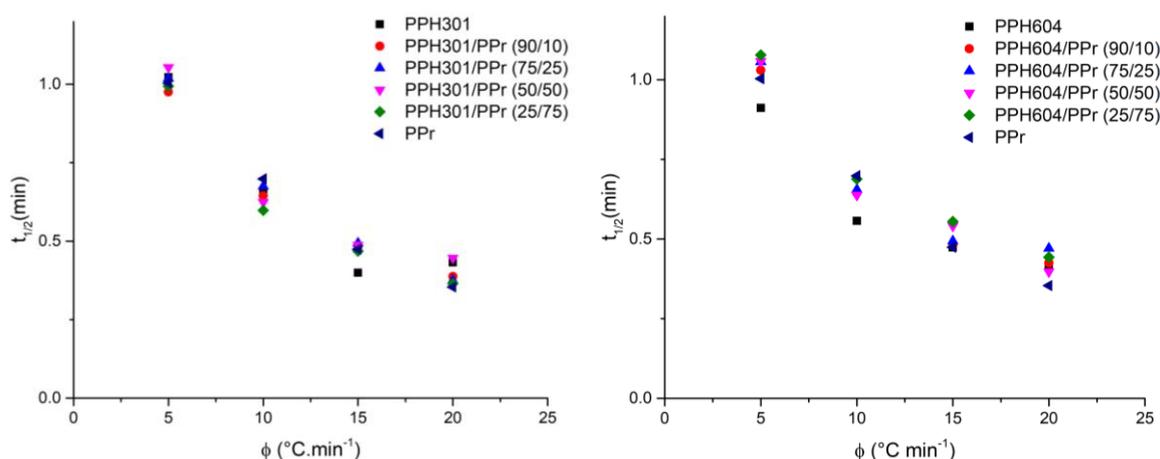


Figura 38: Tempo de cristalização ($t_{1/2}$) versus razão de resfriamento dos polímeros e blendas poliméricas.

Pela Tabela 10, observa-se que o aumento da razão de resfriamento resulta na diminuição do tempo $t_{1/2}$ para os polímeros puros e todas as blendas poliméricas estudadas, independente do índice de fluidez do polipropileno homopolímero utilizado. Isso pode ser visualizado de forma mais evidente na Figura 38. Além disso, foi possível observar uma tendência no aumento do $t_{1/2}$ nas blendas de PPH604 com teores de 25, 50

e 75% de PPr, indicando que a adição de maiores teores de material ramificado pode aumentar o tempo necessário para que ocorra 50% da cristalização, ou seja, nesse caso, o PPr diminui a taxa de cristalização da blenda. Isso não foi tão evidente nas blendas PPH301/PPr, indicando que a influência da adição de material ramificado no $t_{1/2}$ depende da massa molar do polipropileno linear. O aumento do $t_{1/2}$ para o PPr foi observado no estudo de Zeng *et al.* [159], que observaram que o processo de cristalização não isotérmica do PPr é dominado pela difusão. Assim, os cristais do PP ramificado crescem mais lentamente que os de polipropileno linear, devido a menor taxa de difusão do PPr pela presença de ramificações longas.

A largura a meia altura do pico exotérmico de cristalização, ΔW (Tabela 11), é um parâmetro útil para descrever o comportamento de cristalização não isotérmica. A partir das curvas de fluxo de calor versus temperatura, foram obtidos os valores de ΔW dos polipropilenos puros e blendas PPh/PPr. O ΔW pode ser associado a distribuição das dimensões do cristal, ou seja, quanto menor o ΔW , mais estreita é a distribuição [174].

Tabela 11: Largura a meia altura do pico exotérmico de cristalização dos polímeros puros e blendas poliméricas estudados.

Material	Razão de Resfriamento			Material	Razão de Resfriamento		
	(°C/min)	ΔW	\pm		(°C/min)	ΔW	\pm
PPH301	5	2,40	0,01	PPH604	5	2,29	0,01
	10	3,48	0,00		10	3,00	0,02
	15	4,47	0,01		15	4,23	0,04
	20	4,55	0,02		20	4,94	0,03
PPH301/PPr (90/10)	5	2,43	0,01	PPH604/PPr (90/10)	5	2,58	0,01
	10	3,34	0,01		10	3,49	0,02
	15	4,24	0,04		15	4,15	0,04
	20	4,56	0,03		20	5,13	0,03
PPH301/PPr (75/25)	5	2,46	0,01	PPH604/PPr (75/25)	5	2,54	0,01
	10	3,79	0,01		10	3,43	0,02
	15	4,36	0,04		15	4,28	0,04
	20	4,56	0,03		20	4,79	0,03
PPH301/PPr (50/50)	5	2,67	0,01	PPH604/PPr (50/50)	5	2,59	0,01
	10	3,20	0,01		10	3,46	0,02
	15	4,29	0,04		15	4,62	0,04
	20	5,47	0,04		20	4,74	0,03
PPH301/PPr (25/75)	5	2,43	0,01	PPH604/PPr (25/75)	5	2,77	0,01
	10	3,37	0,02		10	3,66	0,02
	15	4,09	0,04		15	4,88	0,05
	20	4,35	0,03		20	5,51	0,04
PPr	5	2,70	0,01	PPr	5	2,70	0,01
	10	3,42	0,02		10	3,42	0,02
	15	4,16	0,04		15	4,16	0,04
	20	4,58	0,01		20	4,58	0,01

Dessa forma, pode-se observar na Tabela 11 que para uma dada razão de resfriamento, o PPH604 é o que apresenta distribuição das dimensões do cristal mais estreita, enquanto o PPr e as blendas poliméricas apresentam distribuição mais larga, provavelmente devido a presença das ramificações. Para todos os materiais estudados, o ΔW aumenta com o aumento da razão de resfriamento, o que sugere que o aumento do super-resfriamento resulta em uma distribuição mais ampla das dimensões do cristal.

5.5.2 Modelo cinético: Pseudo-Avrami/Jeziorny

O modelo cinético Pseudo-Avrami foi utilizado para avaliar a cinética de cristalização não isotérmica do polipropileno linear e suas blendas com polipropileno ramificado. No Apêndice D podem ser observadas as curvas de $\ln(-\ln(1-X))$ versus $\ln t$, que foram utilizadas na linearização e obtenção da inclinação e do coeficiente angular da reta, correspondentes ao n' e K' do método Pseudo-Avrami (Equação 30), respectivamente.

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n' \ln t + \ln K' \quad \text{Equação 30}$$

A partir desses gráficos, os parâmetros do modelo foram estimados utilizando os resultados no intervalo de cristalinidade relativa de 2% a 98%. Destaca-se que a unidade do parâmetro K' é $\text{min}^{-n'}$ (dependente do expoente n). Para uma mesma amostra, foram observadas retas aproximadamente paralelas umas das outras, o que indica que o mecanismo de cristalização e geometria de crescimento dos cristais ocorrem de forma similar [175], ou seja, são semelhantes para a cristalização primária e secundária em todas as razões de resfriamento [125,176].

Os resultados dos parâmetros n' , K' e K_c (esse último, calculado a partir da equação de Jeziorny) estão dispostos no Apêndice E. Pelos resultados, é possível observar que há uma variação nos parâmetros n' e $\ln K'$ com a adição de polipropileno ramificado. A mudança do coeficiente n' com a adição do material ramificado sugere mudança na nucleação e no crescimento dos esferulitos para as amostras com PPr [13].

O PPH301, entre todos os materiais, apresentou maiores valores de n' , que pode ser associado à formação de esferulitos mais perfeitos [137]. Os valores de n' médio das blendas PPH301/PPr são menores que o do PPH puro, indicando o efeito heterogêneo de nucleação do material ramificado na cristalização. As misturas PPH604/PPr apresentaram, em geral, maiores valores médios de n' que o PPH604 e que o PPr, sugerindo que, nesse caso, o PPH tende a formar esferulitos mais perfeitos na presença de PPr. Os resultados estão coerentes com os observados para a temperatura $t_{1/2}$ apresentada anteriormente.

Além disso, sabe-se que o significado físico do parâmetro n' não é o mesmo do parâmetro n de Avrami, mas alguns autores correlacionam ao tipo de formação dos cristais [35,125,127,138]. Os valores fracionários encontrados de n' são típicos de taxas de crescimento não lineares, as quais podem ser atribuídas a impurezas presentes (nucleação heterogênea) e/ou regimes de crescimento diferentes [175].

Avaliando o parâmetro de Jeziorny (K_c), para razões de resfriamento superiores a 10°C/min pouca diferença é verificada entre as amostras. Contudo, em 5°C/min, observa-se que os polipropilenos lineares apresentam menores valores de K_c , ou seja, para esses materiais nessa condição, a cristalização ocorre de forma mais lenta [175].

Foram observados os parâmetros n' e K' do modelo Pseudo-Avrami, seguidos dos desvios absolutos (\pm) e relativos (%) obtidos a partir de estimativas por regressão linear. Tendo em vista que para análises por DSC, são previstos erros experimentais de cerca de 5%, de forma geral, os resultados obtidos pelo modelo Pseudo-Avrami apresentaram excelente ajuste na estimativa dos parâmetros. Para n' , foram observados desvios entre 0,1 e 0,5% para as blendas PPH301/PPr e PPH604/PPr. No que diz respeito ao $\ln K'$, as incertezas variaram entre 0,1 e 1,4% para as blendas com PPH301 e entre 0,1 e 2,3 para as blendas com PPH604. A única composição com desvio relativo superior a 5% foi o PPH604, com desvio de $\ln K'$ de 13,8% a razão de resfriamento de 5°C/min.

Na Figura 39, são observados os resultados dos parâmetros Pseudo-Avrami em função das razões de resfriamento.

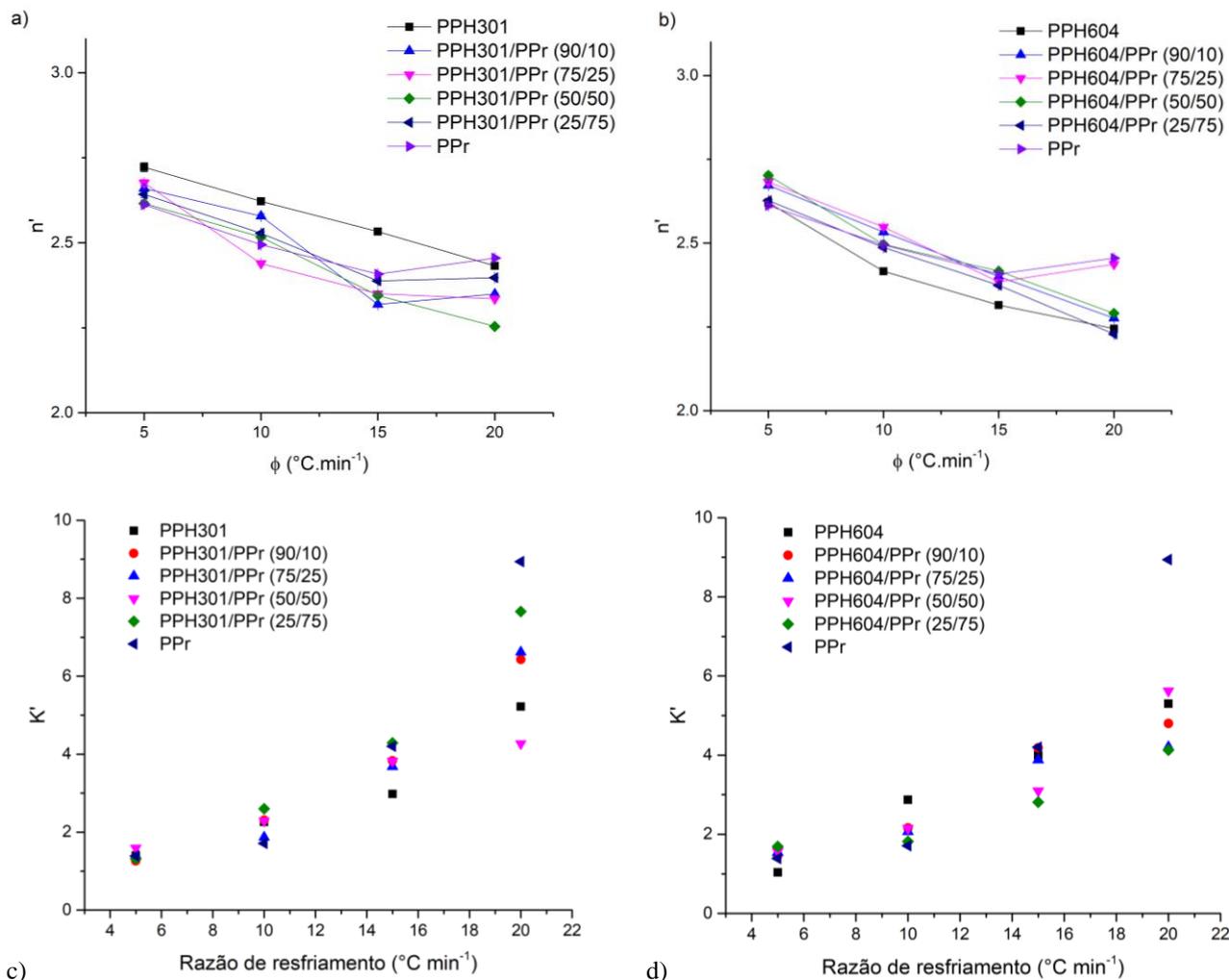


Figura 39: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami n' (a e b) e K' (c e d) das blendas PPH301/PPr e PPH604/PPr em função da razão de resfriamento.

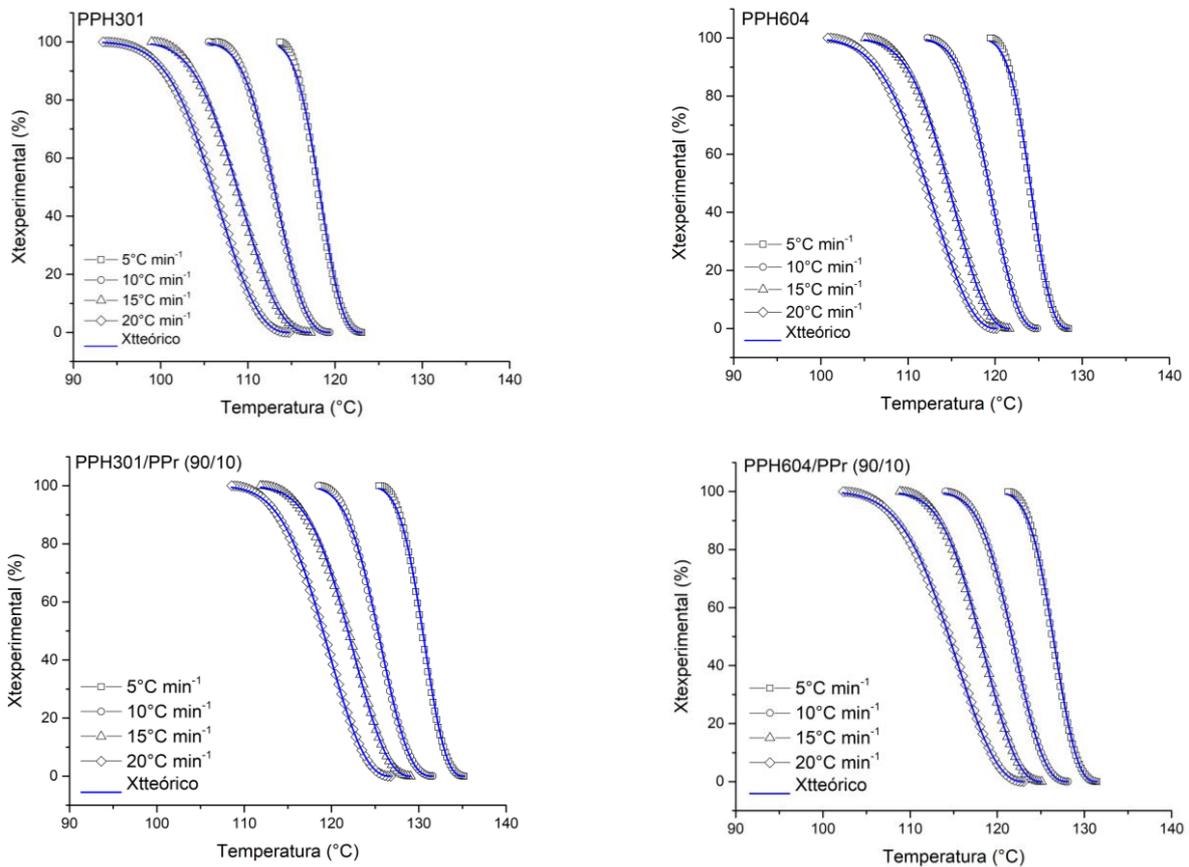
Para todas as blendas poliméricas estudadas há uma baixa variação dos resultados, com a tendência de diminuição de n' com o aumento da razão de resfriamento e do aumento de K' em função de ϕ . Dessa forma, destaca-se ainda mais a possibilidade do uso do método Pseudo-Avrami para avaliar a cinética de cristalização não isotérmica do polipropileno com MFI de 1,5 e 10 g/10min e de blendas com polipropileno ramificado. No estudo de Nandi e Ghosh [35], os valores dos coeficientes de Pseudo-Avrami/Jeziorny encontrados para um polipropileno homopolímero (MFI=11 g/10min), nas razões de resfriamento de 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foram de n' entre 2,8 e 3,0 e $\ln K'$ entre 0,05 e 1,8.

Considerando o ajuste adequado dos parâmetros, foi possível correlacionar os dados teóricos com os resultados experimentais de cristalinidade relativa (X_t) versus

temperatura T, para os materiais estudados em todas as razões de resfriamento testadas (entre 5°C/min e 20°C/min). Para o cálculo de X_t, foi utilizada a Equação 31 do modelo de Pseudo-Avrami.

$$X_t = 1 - \exp(-K' t^{n'}) \text{ Equação 31}$$

Na Figura 40 podem ser observados gráficos de X_t *versus* T com os dados teóricos (X_tteórico), calculados a partir do modelo Pseudo-Avrami e os dados experimentais (X_texperimental), obtidos a partir da integração das curvas de DSC.



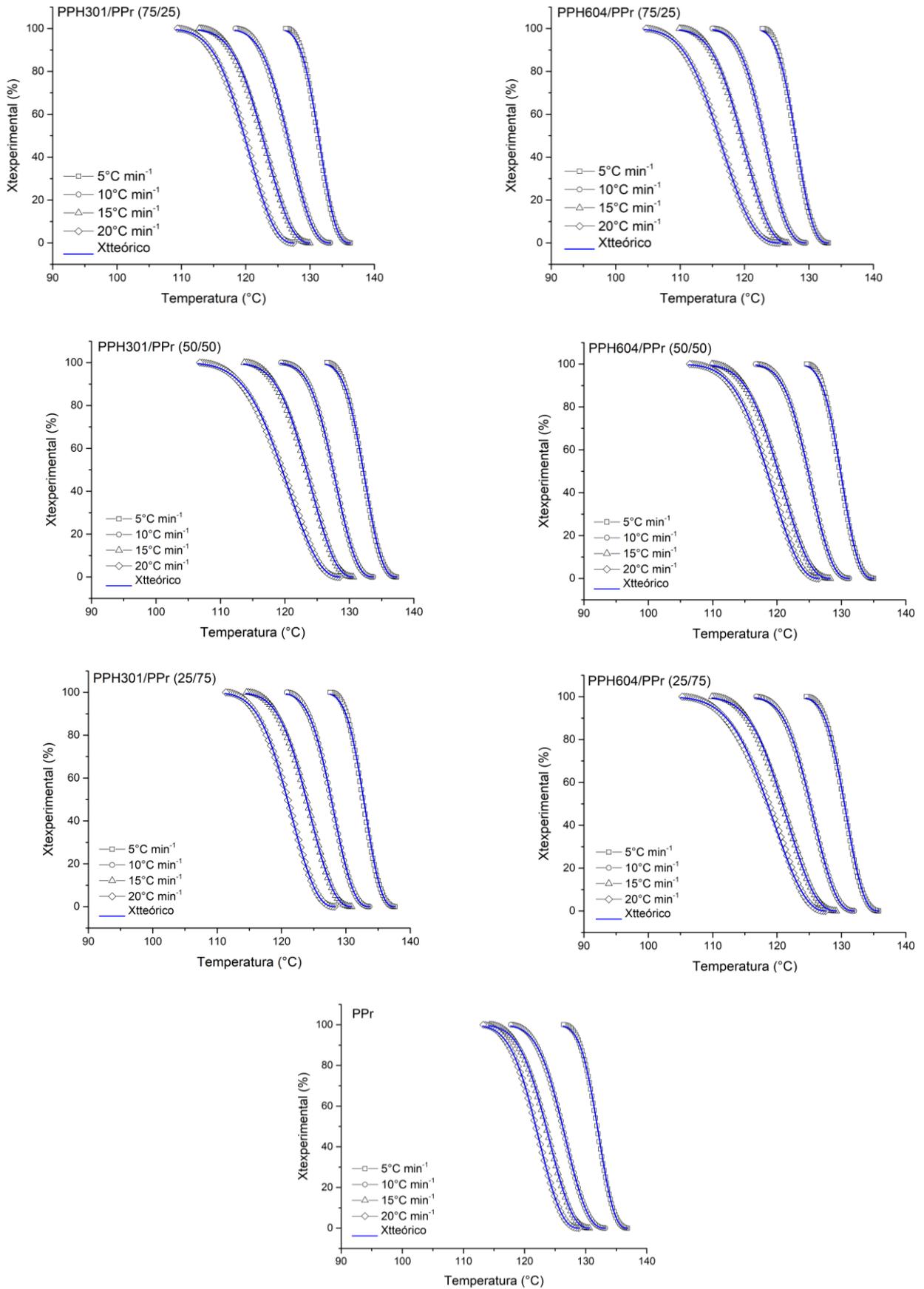
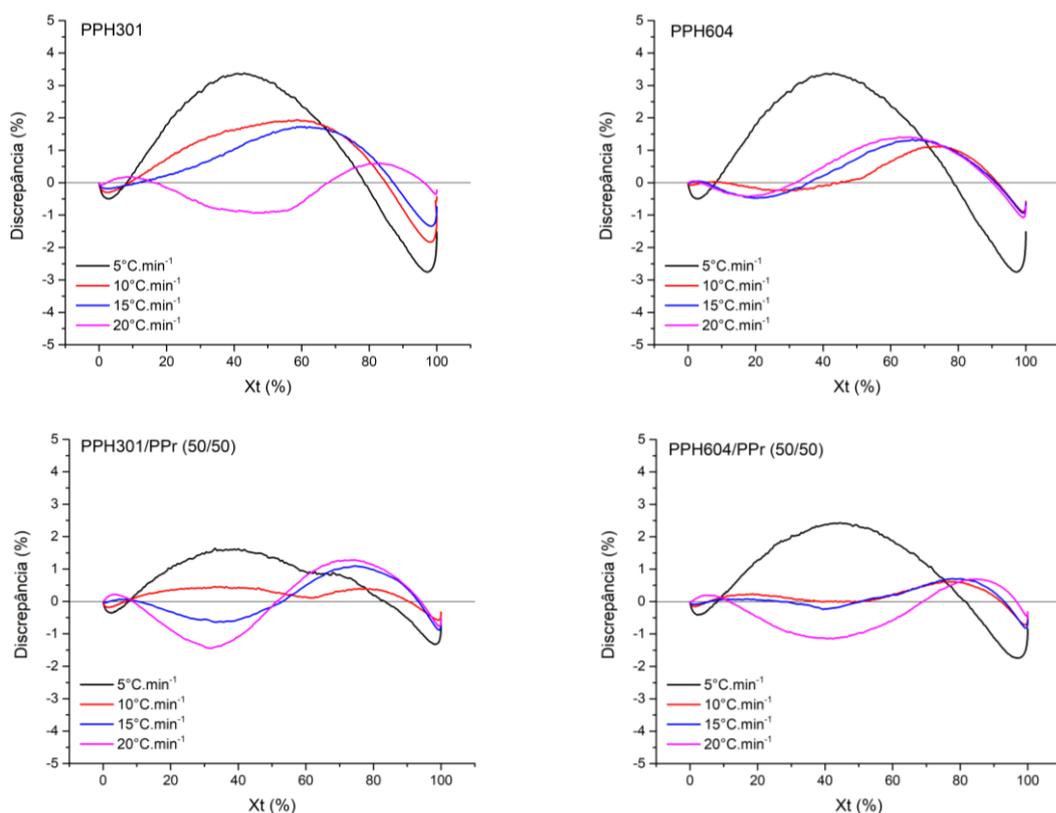


Figura 40: Cristalinidade relativa experimental (símbolos) e cristalinidade relativa teórica (linha azul - modelo Pseudo-Avrami) versus temperatura dos polímeros puros e blendas poliméricas.

A partir dos gráficos dispostos na Figura 40, pode-se perceber a proximidade entre os valores teóricos e experimentais, confirmando o bom ajuste do modelo Pseudo-Avrami na análise da cinética de cristalização não-isotérmica de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado, independente do índice de fluidez do material linear. Segundo Costa e colaboradores [24], para confirmar o bom ajuste dos modelos cinéticos, como Pseudo-Avrami é necessário correlacionar os parâmetros do modelo com os resultados experimentais obtidos para diferentes razões de resfriamento.

Para avaliar as diferenças quantitativas entre os dados experimentais ($X_{t\text{experimental}}$) e as previsões do modelo Pseudo-Avrami ($X_{t\text{teórico}}$), foi feito o cálculo da discrepância, $\Delta = (X_{t\text{teórico}} - X_{t\text{experimental}})/X_{t\text{experimental}}$ ao longo do processo de cristalização, cujos resultados para os polímeros puros e para as blendas PPh/PPr (50/50) podem ser observados na Figura 41 (os resultados para todas as composições estão representados no Apêndice F).



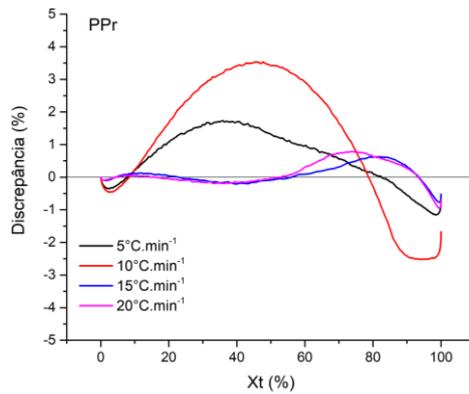


Figura 41: Discrepância entre o modelo Pseudo-Avrami e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido.

A partir da análise da discrepância, observa-se que o modelo Pseudo-Avrami resulta em estimativas de cristalinidade relativa dentro de + 3% e -3% dos dados experimentais, valores aceitáveis para resultados derivados por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

5.5.3 Modelo cinético: Ozawa

A cinética de cristalização não isotérmica foi analisada, ainda, pelo método de Ozawa [119]. A partir dos resultados de cristalinidade relativa e temperatura obtidos por DSC, foi possível organizar os intervalos dispostos na Figura 42. Os resultados correspondem aos intervalos de temperaturas para cristalização relativa entre 0,01 e 0,99 % dos testes feitos com polipropileno linear, polipropileno ramificado e suas misturas, a razões de resfriamento entre 5°C/min e 20°C/min.

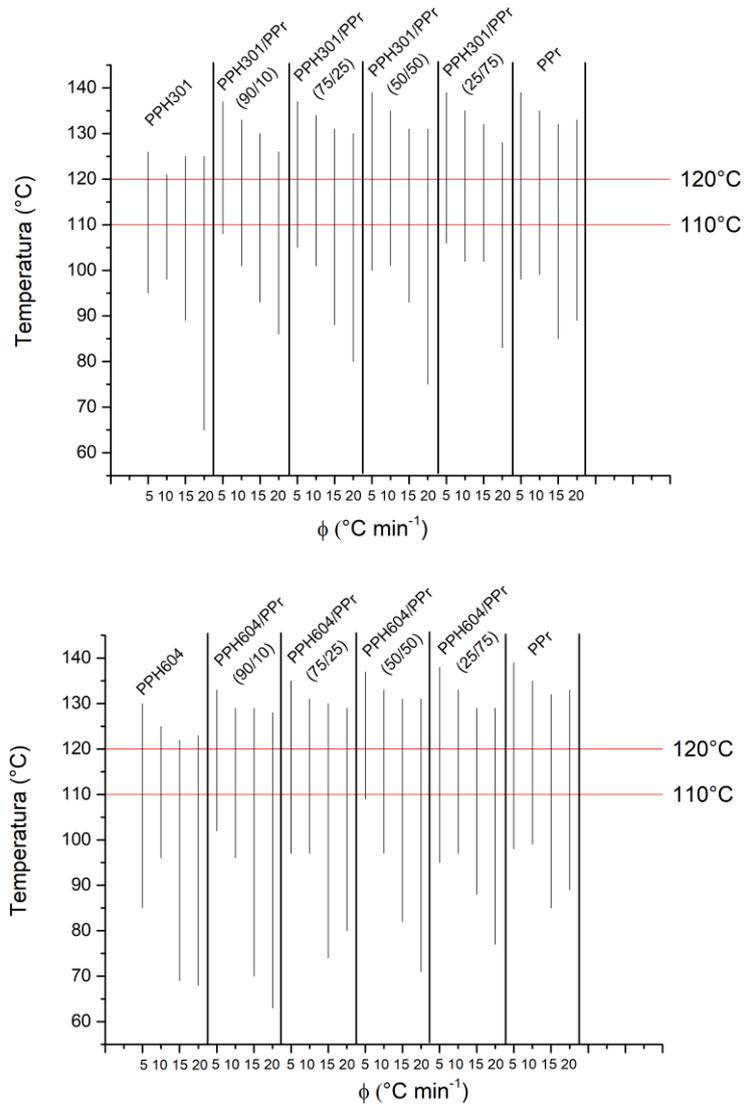
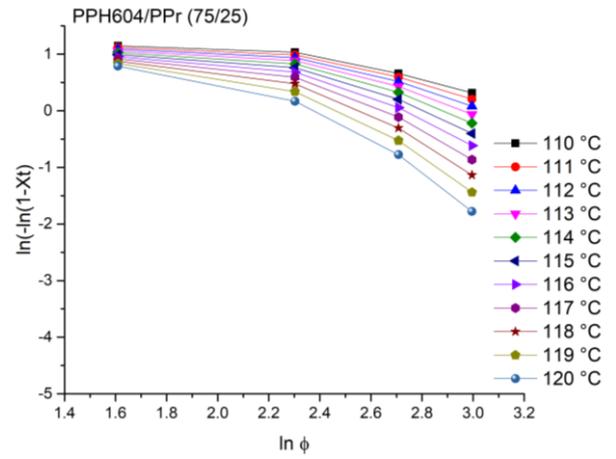
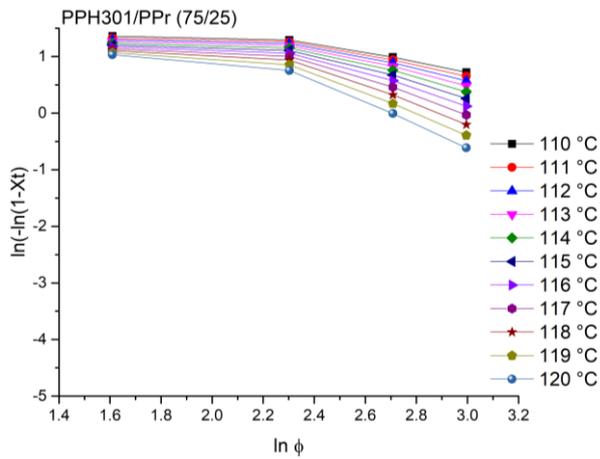
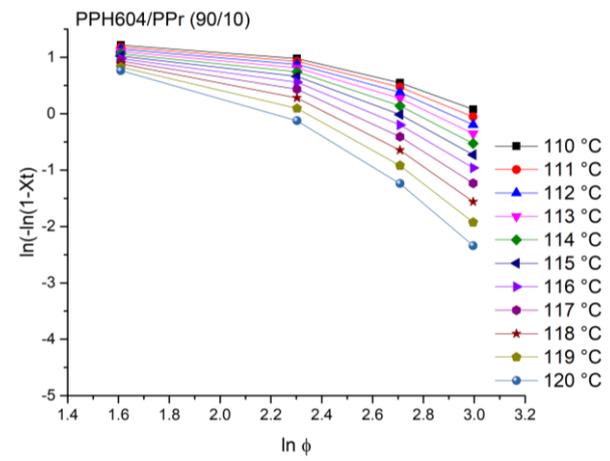
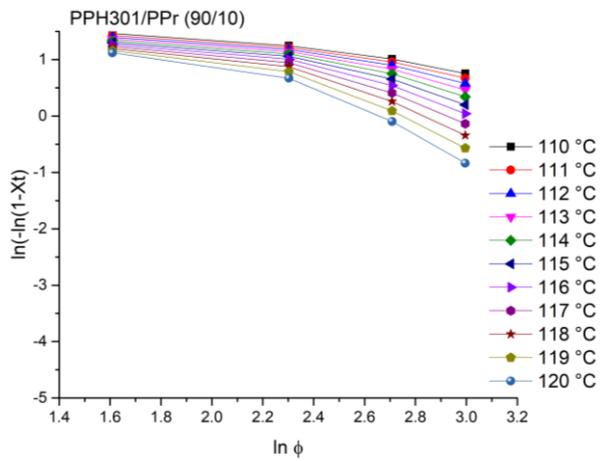
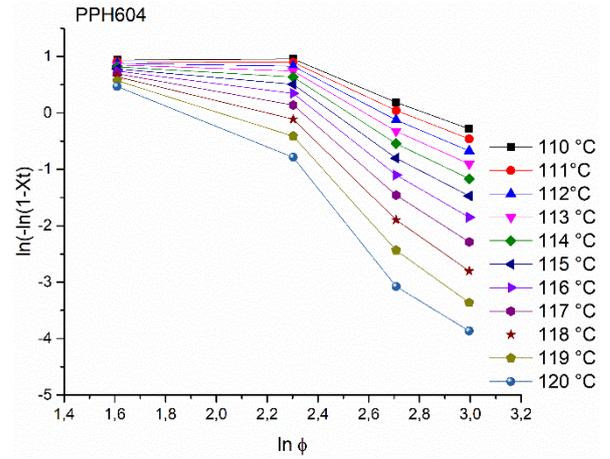
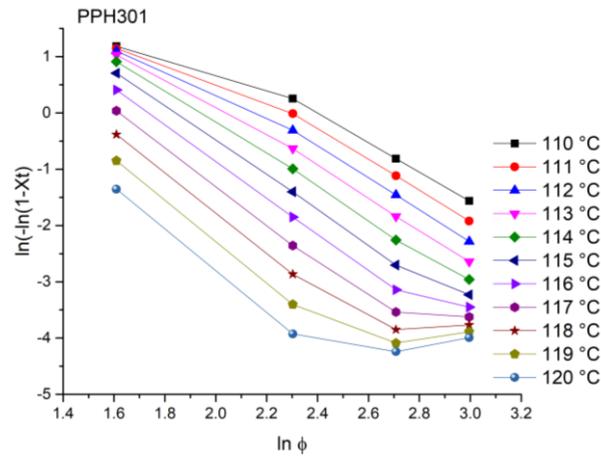


Figura 42: Intervalo de temperatura para a cristalização do PPH301, PPH604, PPr e as blendas em termos da razão de resfriamento. As linhas horizontais vermelhas correspondem as temperaturas de 110 e 120°C, que apresentam o intervalo comum com 3 ou 4 pontos.

A cristalinidade relativa foi interpolada para temperaturas entre 110 e 120°C utilizando intervalos de 1°C (11 temperaturas) para cada uma das 4 razões de resfriamento estudadas, formando a matriz $\{x_{ij}\}$, disposta no Apêndice J. A partir da tabela, observa-se que a cristalinidade relativa dos materiais estudados diminui com o aumento da temperatura e da razão de resfriamento, para o intervalo de temperatura escolhido.

Utilizando a forma logarítmica dupla da Equação de Ozawa, foram obtidos os resultados apresentados nos gráficos de $\ln [-\ln (1-X_t)]$ versus $\ln \phi$ (Figura 43), para temperaturas entre 110 e 120°C, com variação de 1°C.



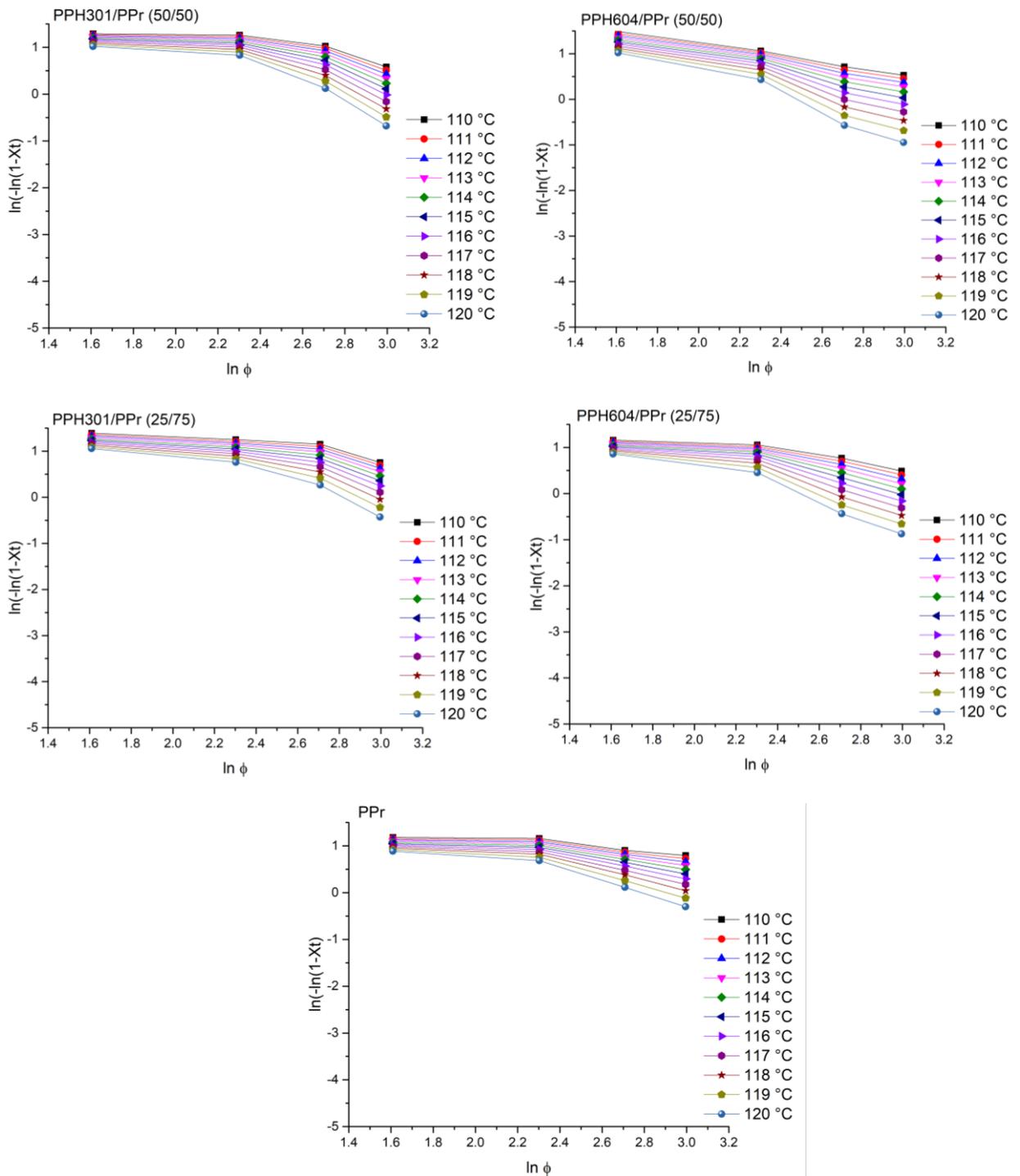


Figura 43: Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln \phi$ para a cristalização dos polipropilenos e blends PPH/PPr.

De acordo com o estudo de Ozawa, para que o método seja aplicável, os dados devem apresentar relação linear em gráficos de $\ln [-\ln (1-X_t)]$ versus $\ln \phi$ [119]. Para os polipropilenos PPH301 e PPH604, não foi observada uma relação linear em toda a faixa de temperatura estudada, indicando que a análise de Ozawa não é ideal para analisar de forma satisfatória o processo de cristalização não isotérmica desses materiais. Esses

resultados corroboram com os obtidos por Nandi e Ghosh, que afirmaram que a mudança na inclinação com a temperatura significa que o parâmetro m não é constante durante a cristalização, portanto, indica que a abordagem de Ozawa não é adequada para descrever o processo de cristalização não isotérmica de PP [35]. Essa tendência pode ser associada a diferentes estágios de cristalização, a uma dada temperatura, para diferentes taxas de resfriamento, ou seja, os processos de menor taxa de resfriamento estão no final da cristalização, enquanto que na maior taxa de resfriamento, o processo de cristalização está em um estágio inicial [35].

Os parâmetros de Ozawa $\ln K(T)$ e m foram calculados a partir da regressão linear dos gráficos dispostos na Figura 43. Os resultados podem ser observados no Apêndice G, com seus desvios absolutos (\pm) relativos (%). A partir dos resultados, foram observados elevados desvios percentuais dos parâmetros $\ln K(T)$ e m de Ozawa, para todos os materiais estudados. De forma específica, os valores percentuais dos desvios do PPH301, PPr e suas blendas variaram entre 3 e 123% para $\ln K(T)$ e entre 2 e 45% para m . No caso do PPH604 e blendas PPH604/PPr, os desvios relativos variaram entre 3 e 34% para o $\ln K(T)$ e entre 5 e 44% para o m . Esses valores estão acima do esperado para análises por DSC (cujo erro experimental considerado adequado é de cerca de 5%), indicando que o modelo de Ozawa não prediz de forma satisfatória a cinética de cristalização não isotérmica de blendas PPh/PPr, independente do índice de fluidez do polipropileno homopolímero utilizado. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) também indicaram o baixo ajuste do modelo proposto para descrever a cinética de cristalização dos materiais estudados.

É possível observar, ainda, o elevado desvio padrão para os polipropilenos lineares (PPH301 e PPH604) e blendas com menores teores de PPr. Como as incertezas obtidas foram muito altas, pode-se afirmar que o método não representa corretamente os dados experimentais dos polímeros e blendas poliméricas estudados. Além disso, para o polipropileno, uma grande parte da cristalinidade é atribuída cristalização secundária [35], que não pode ser descrita pelo método de Ozawa [119].

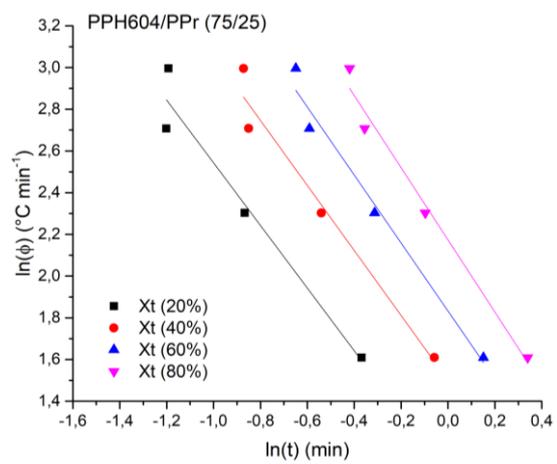
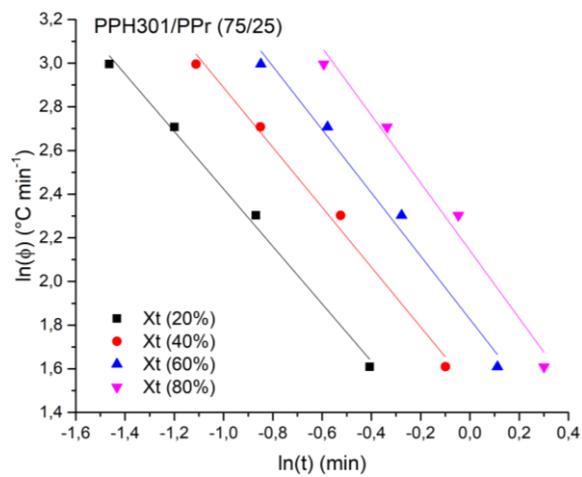
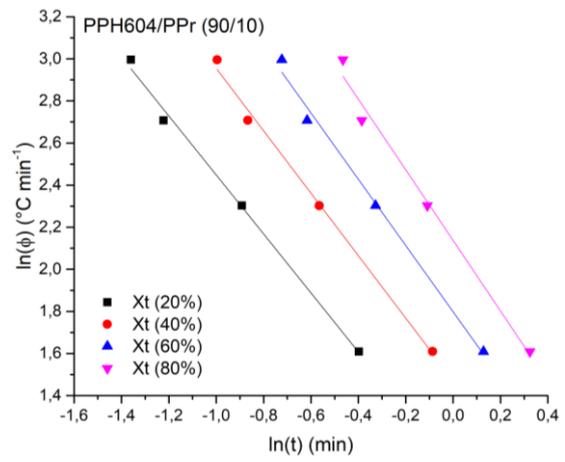
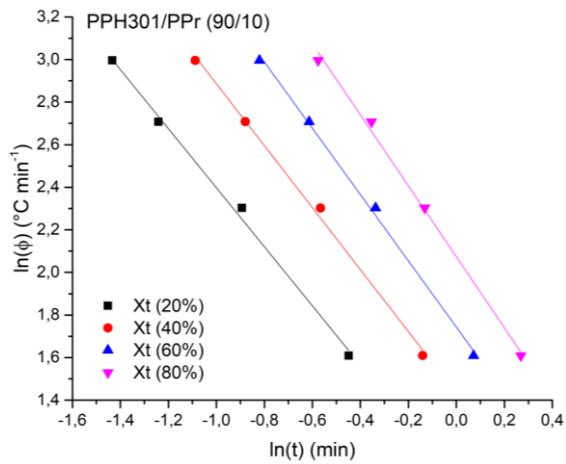
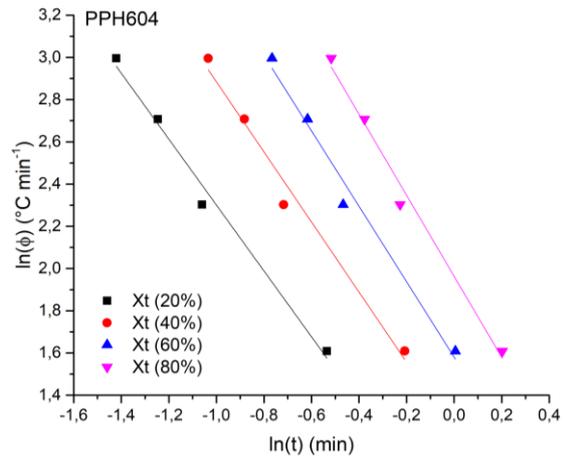
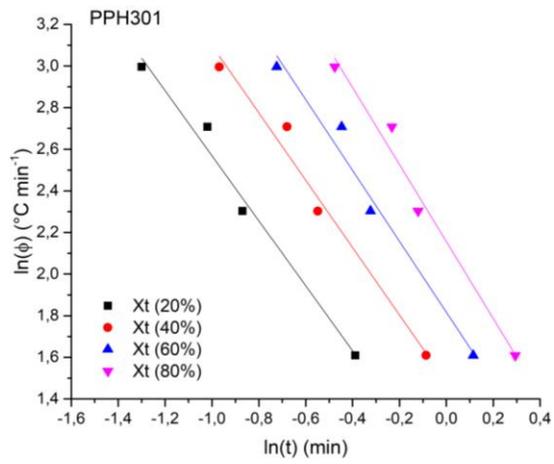
Buscando ajustar os resultados obtidos, de forma a confirmar o baixo ajuste do método de Ozawa na cinética de cristalização não-isotérmica das blendas poliméricas e dos polipropilenos estudados, foram retirados pontos de forma que a variação de $-\ln(1-X_t)$ versus $\ln \phi$, em uma dada temperatura, passou a ser linear e os parâmetros cinéticos $K(T)$ e m foram novamente determinados. Os novos gráficos e a tabela com

os parâmetros podem ser observados no Apêndice H. A partir dos resultados, foi possível observar que, mesmo com observação da linearidade e ajuste do R^2 para valores acima de 0,95, uma mudança da inclinação com a temperatura é notada, sugerindo que o coeficiente m não é uma constante durante a cristalização [177]. Dessa forma, em uma temperatura de cristalização específica, o processo de cristalização sob diferentes taxas de resfriamento pode estar em um estágio diferente, ou seja, em razões de resfriamento mais altas, a cristalização está no início, enquanto em razões de resfriamento mais baixas, tal processo está no final [178]. Assim, confirma-se que o método de Ozawa não é aplicável para avaliar a cinética de cristalização do PP e suas blendas com PP ramificado.

5.5.4 Modelo cinético: Mo

O modelo de Mo [176], que combina os métodos de Avrami e Ozawa, também foi utilizado para avaliar a cinética de cristalização não isotérmica. Conforme descrito pelo modelo, foi feita a interpolação a partir de cristalinidades relativas específicas (20, 40, 60 e 80%), para diferentes razões de resfriamento, sendo obtidos os tempos que podem ser observados no Apêndice I.

Os dados obtidos passaram a correlacionar a razão de resfriamento como função do tempo à cristalinidade relativa constante. Como previsto, para maiores taxas de cristalinidade (80%), maiores tempos são observados para todas as razões de resfriamento e todos os materiais em estudo. E o tempo tende a diminuir com o aumento da razão de resfriamento, para um mesmo teor de cristalinidade. Utilizando esses dados, foi possível obter os gráficos de Mo ($\ln \phi$ versus $\ln t$) apresentados na Figura 44.



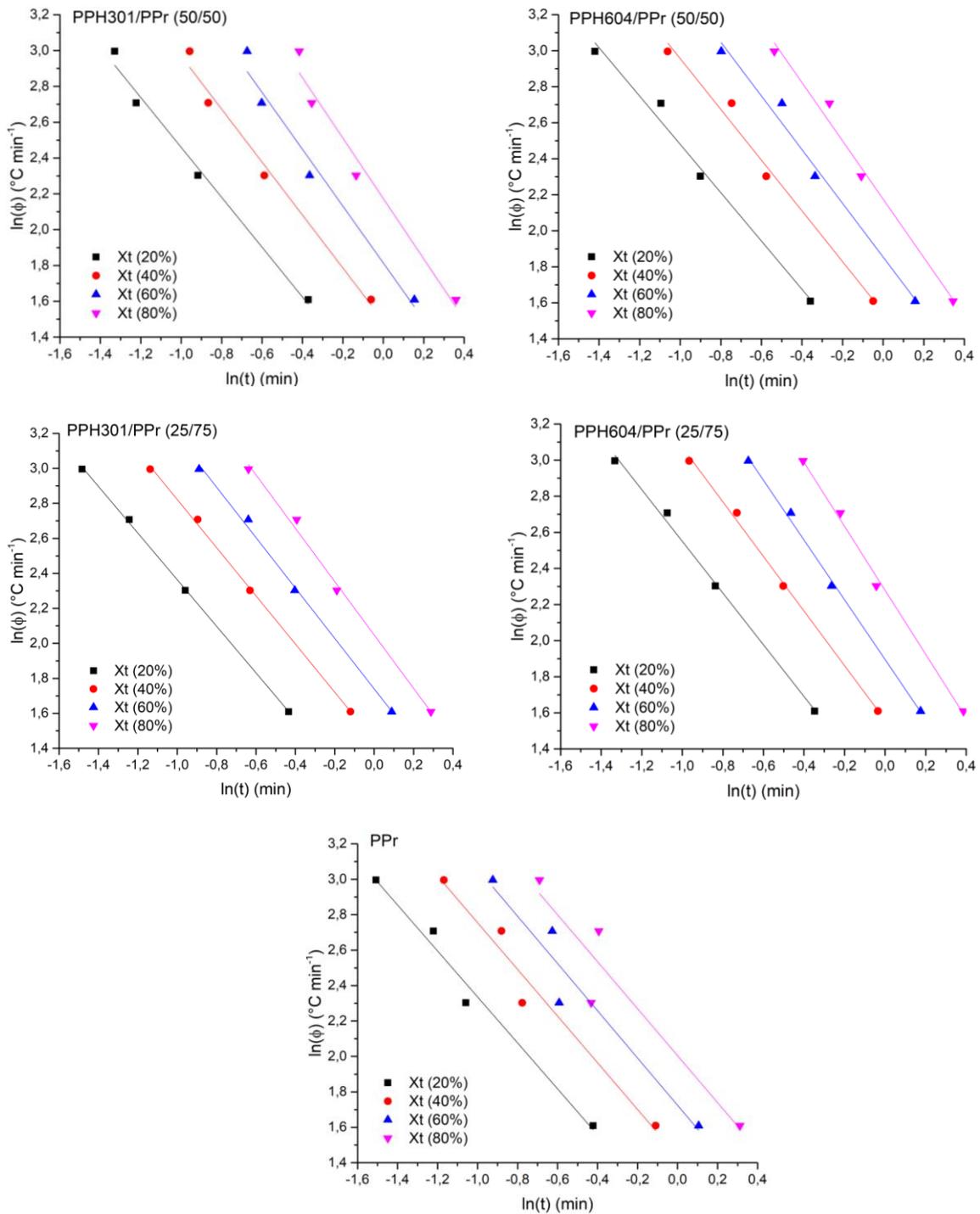


Figura 44: Gráficos de Mo ($\ln \phi$ versus $\ln t$) para a cristalização não isotérmica de polipropileno linear, polipropileno ramificado e suas blendas.

Os parâmetros de Mo $\ln F$ e α foram avaliados pela regressão linear dos gráficos da Figura 45 e estão dispostos no Apêndice I, onde podem ser observados os desvios absolutos (\pm) e relativos (%) e o coeficiente de determinação R^2 correspondente ao ajuste.

A partir dos resultados dos parâmetros, pode-se ver que para todas as formulações, F aumenta à medida que aumenta a cristalinidade relativa. Quando o PPr é a fase majoritária, as blendas apresentaram o valor de F próximo ao PPr puro para todos os valores de cristalinidade relativa selecionada. Especificamente, o valor de F diminuiu com o aumento do teor de polipropileno ramificado nas misturas PPH301/PPr, indicando que as misturas podem atingir o mesmo grau de cristalinidade mais rápido do que PPH301 puro. Para as blendas PPH604/PPr, observou-se aumento nos valores de F com o aumento do polipropileno ramificado.

Pode-se observar que o valor de α para PP puro varia de 1,2 a 1,5 para H301, de 1,6 a 1,9 para o PPH604 e de 1,2 a 1,3 para o PPr. Para blendas PPh/PPr, considerando o desvio (\pm), a variação de α é pequena, indicando que o método Mo é bem sucedido em descrever o processo não isotérmico dos polipropilenos lineares/ramificados das formulações estudadas. Além disso, os valores de R^2 indicam correlações lineares significativas para todas as amostras. A aplicabilidade do modelo de Mo para descrever a cinética de cristalização de polipropilenos lineares também foi observada por Shi e Dou [45].

Para uma mesma cristalinidade relativa, a ordem decrescente dos parâmetros $\ln F$ e F dos polímeros puros é dada por: PPH301 > PPr > PPH604. Quando a cristalinidade relativa aumenta de 20 para 80%, o parâmetro F do PPH301, PPH604 e PPr aumenta de 3,3, 2,1 e 2,8 para 8,1, 7,1 e 7,4, respectivamente. Ou seja, o aumento de F é mais expressivo para os homopolímeros do que para o material ramificado. O aumento do parâmetro F com o aumento de X_t sugere que a taxa de resfriamento deve ser aumentada para atingir uma cristalinidade relativa maior, no mesmo tempo de cristalização [179].

Para análise da variação dos parâmetros de Mo em função do teor de cristalinidade, foram traçadas curvas de $\ln F$ e α versus X_t (%), observados na Figura 45. Observa-se que os parâmetros $\ln F$ e α tendem a aumentar com o aumento da cristalinidade relativa. De forma geral, não é observada elevada dispersão dos resultados, mesmo com altos desvios absolutos, o que confirma a possibilidade do uso do modelo de Mo para descrever a cinética de cristalização de blendas PPh/PPr.

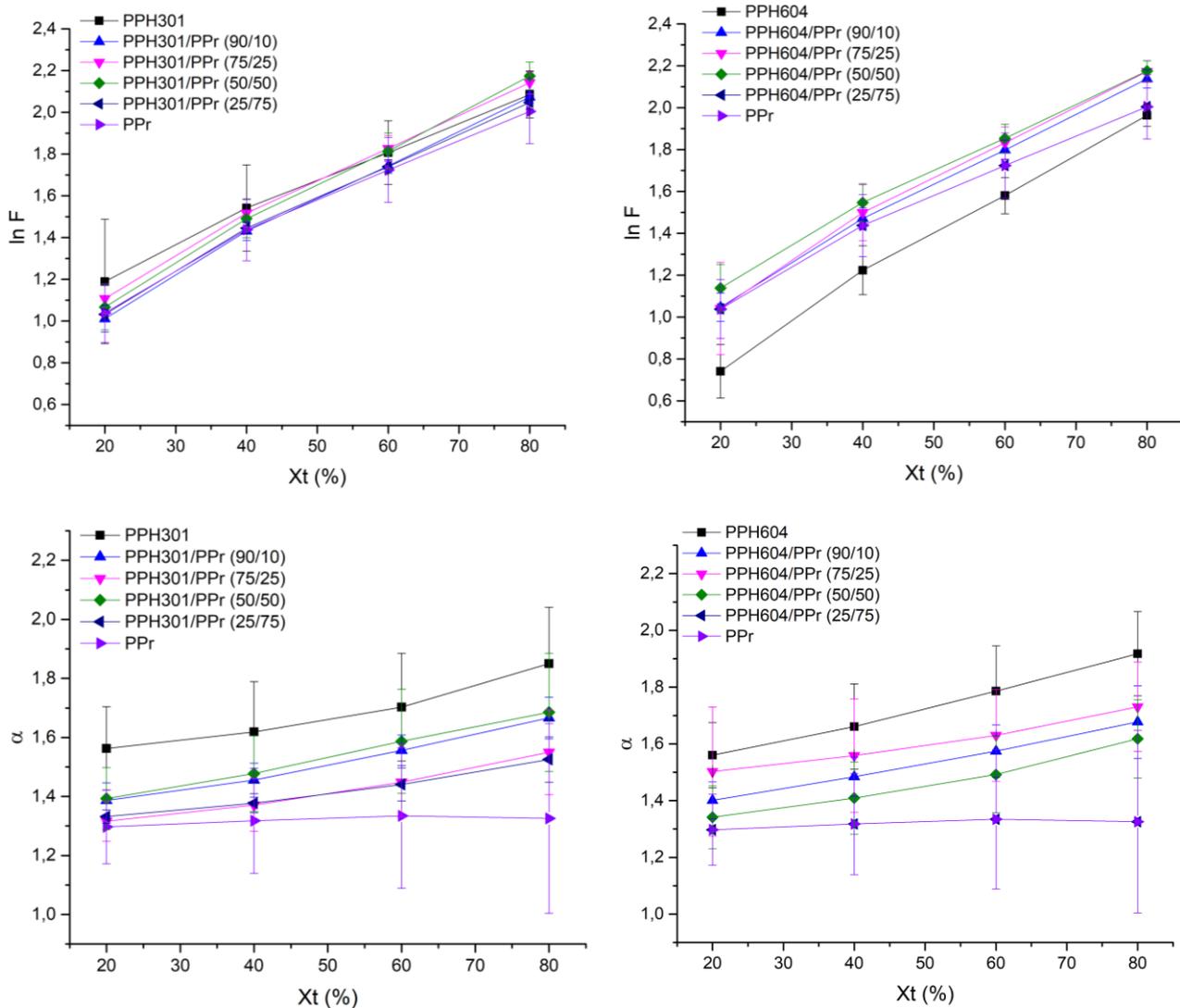
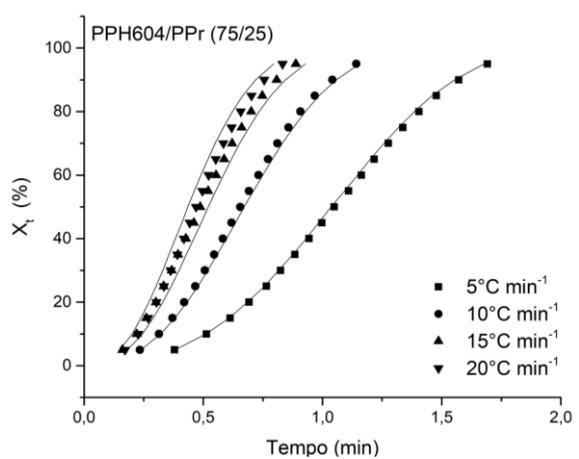
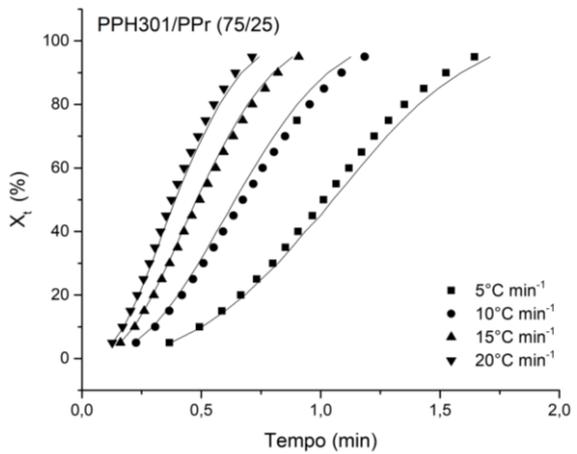
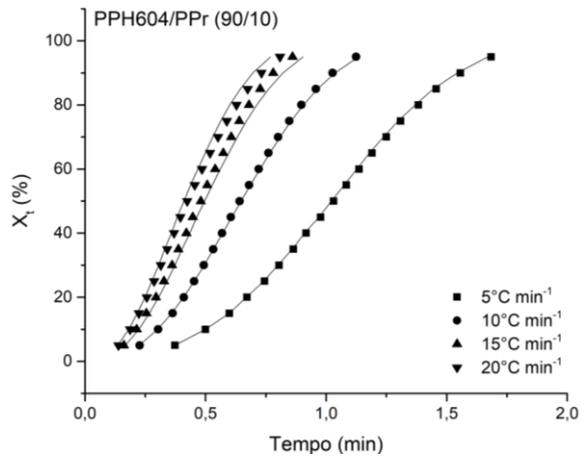
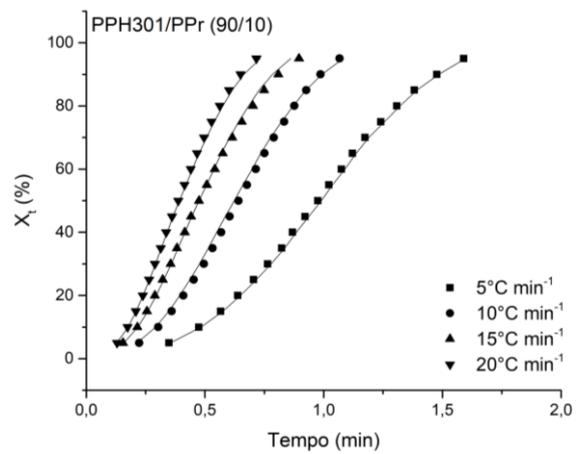
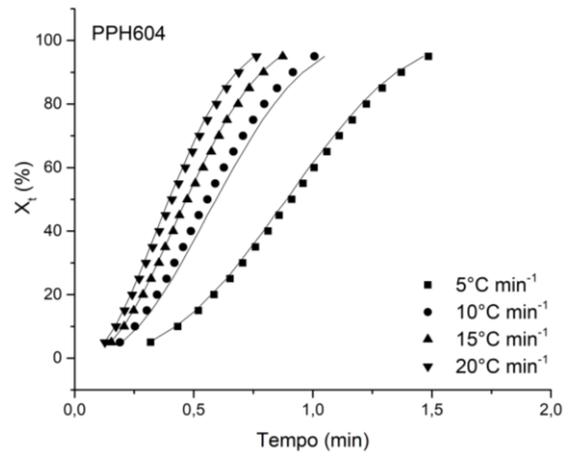
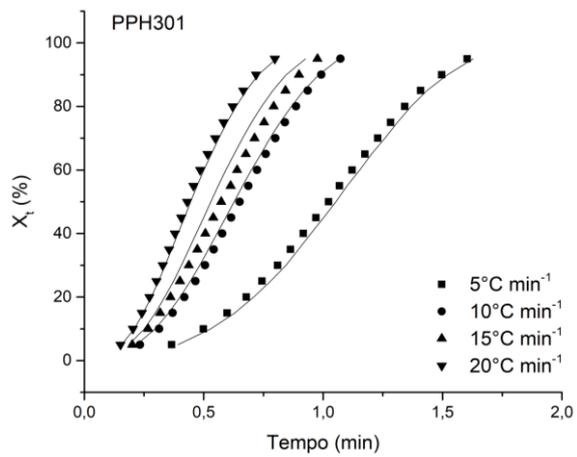


Figura 45: Parâmetros de Mo em função da cristalinidade relativa (%).

A comparação dos resultados experimentais de cristalinidade relativa (X_t) versus tempo (t) com dados teóricos calculados pela Equação 17 foi feita, usando a faixa de cristalinidade relativa entre 5% e 95%. Os resultados são mostrados na Figura 46.



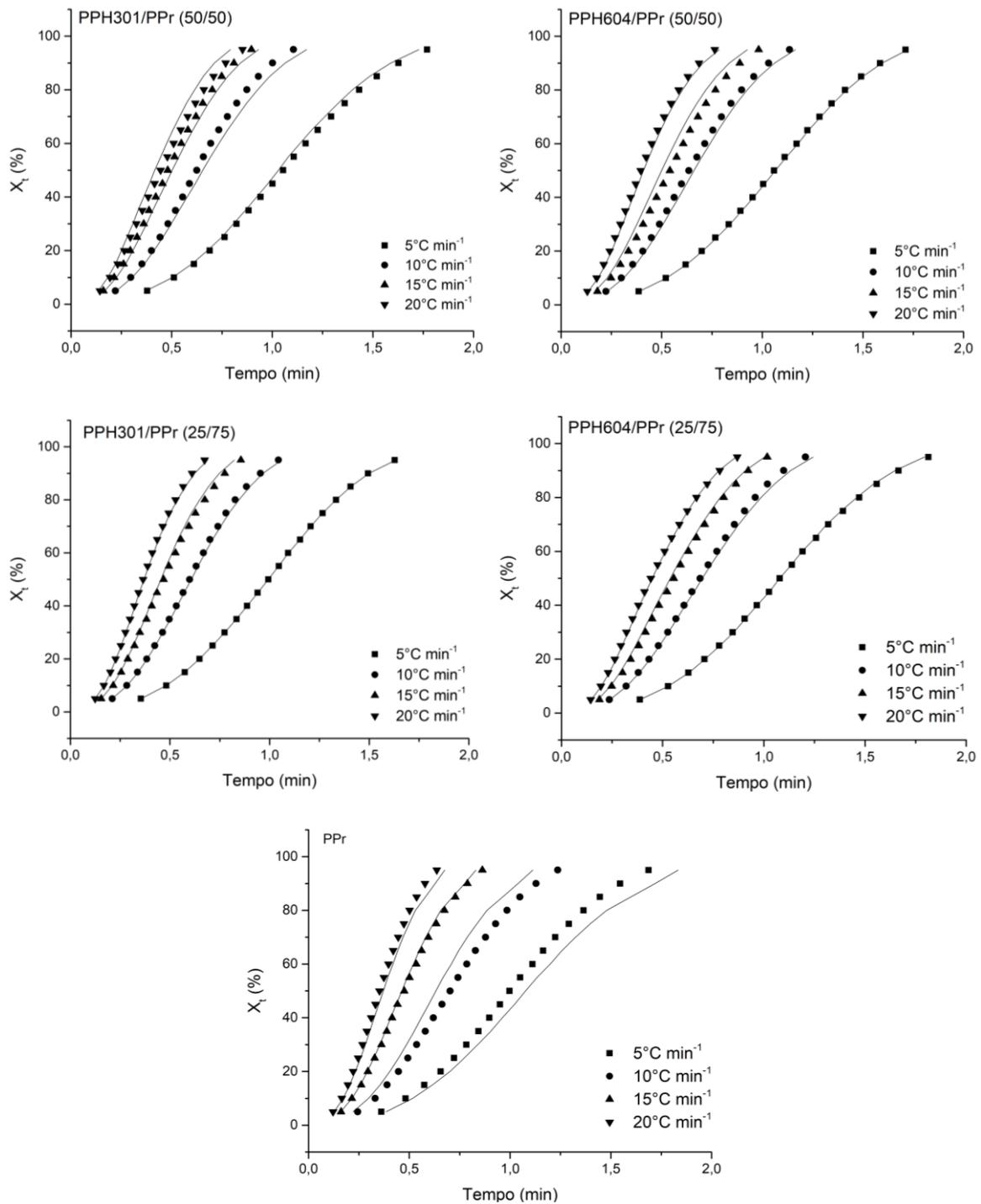


Figura 46: Cristalinidade relativa versus tempo experimental (símbolos) e tempo teórico (Modelo de Mo – linhas) dos polipropilenos e blendas estudados.

A Figura 46 mostra que o modelo de Mo pode ser usado para prever a cinética de cristalização não isotérmica de misturas PPH/PPr, visto o bom ajuste observado entre os valores de tempo teórico e experimental em gráficos de cristalinidade relativa *versus* tempo.

Foi realizada a avaliação das diferenças quantitativas entre os dados experimentais (textperimental) e as previsões do modelo de Mo (teórico) a partir do cálculo da discrepância, $\Delta = (\text{teórico} - \text{textperimental})/\text{textperimental}$. Os resultados dos polímeros puros e das blendas com 50% em massa de PPr estão representados na Figura 47 (os resultados de todas as formulações estão dispostos no apêndice J).

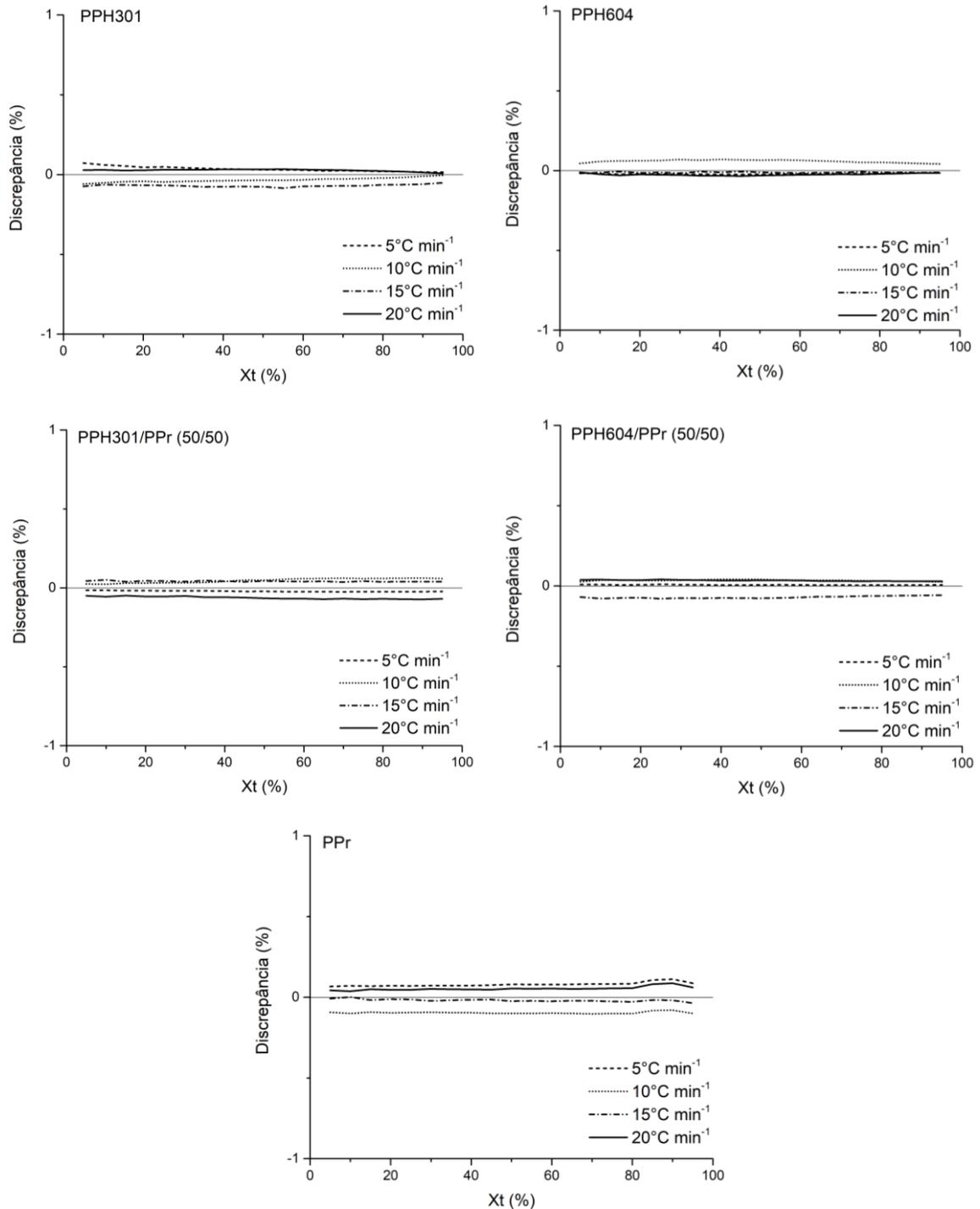


Figura 47: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de Mo.

A partir da análise da discrepância, observa-se excelente aproximação entre os dados experimentais e os dados teóricos previstos a partir do modelo de Mo, com estimativas de tempo variaram menos que +0,5% e -0,5% dos dados experimentais. Para análises de DSC, essas variações são aceitáveis, sendo possível destacar o ajuste do modelo para a avaliação da cinética de cristalização não isotérmica dos polipropilenos e blendas poliméricas estudadas.

5.5.5 Energia de ativação da cristalização não-isotérmica

A energia de ativação dos polipropilenos e das blendas poliméricas foi calculada pelo método de Kissinger, considerando a relação entre o parâmetro ΔE e a tendência de cristalização encontradas no estudo de Tranchida, Gloger, e Gahleitner para o polipropileno [139]. Na Figura 48, podem ser observados os gráficos de $\ln(\phi/Tc^2)$ versus $1/Tc$ para os polipropilenos lineares, o polipropileno ramificado e as blendas poliméricas estudadas.

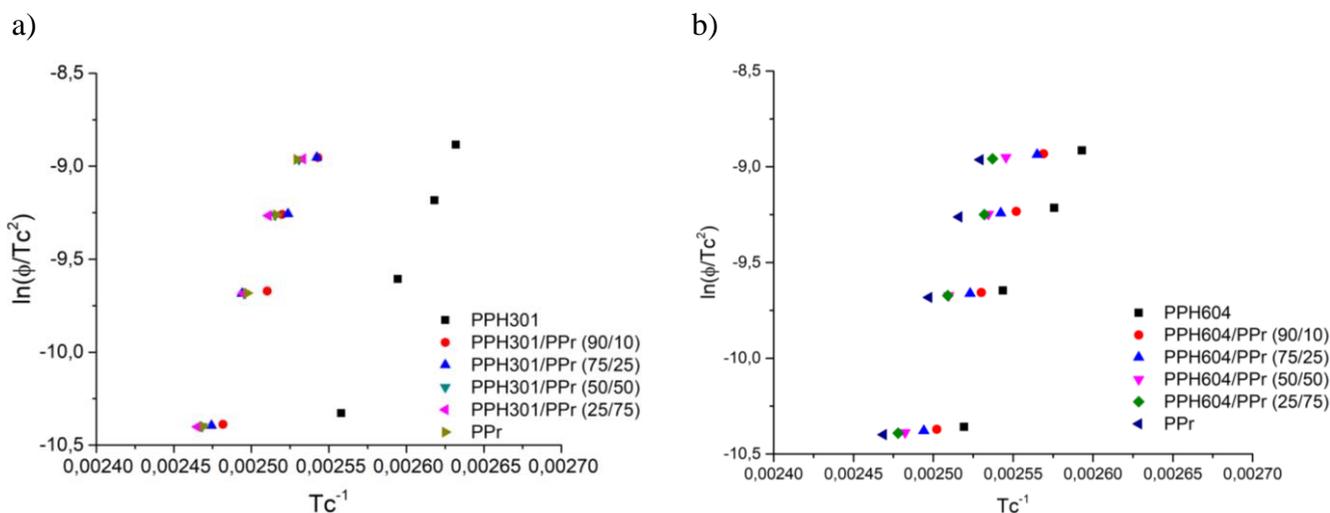


Figura 48: Gráficos de $\ln(\phi/Tc^2)$ versus $1/Tc$ das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.

Pela Figura 48, é possível observar que, com a adição de teores de polipropileno ramificado em blendas com o PPH301 (Figura 48 (a)), os pontos se aproximam muito mais dos valores do material ramificado. Por outro lado, nas blendas com o PPH604 (Figura 48 (b)), os valores são intermediários e seguem a tendência conforme aumento

do teor do PPr. Além disso, observa-se que foram obtidas relações lineares para os materiais estudados. A energia de ativação foi calculada a partir das inclinações das curvas e os valores de ΔE para os polipropilenos lineares, o polipropileno ramificado e suas misturas estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12: Energia de ativação obtida pelo método de Kissinger.

Material	ΔE	R^2	Material	ΔE	R^2
	kJ mol^{-1}			kJ mol^{-1}	
PPH301	160,5	0,99	PPH604	155,8	0,95
PPH301/PPr (90/10)	200,5	0,95	PPH604/PPr (90/10)	178,8	0,99
PPH301/PPr (75/25)	167,7	0,93	PPH604/PPr (75/25)	171,1	0,97
PPH301/PPr (50/50)	191,2	0,99	PPH604/PPr (50/50)	183,6	0,99
PPH301/PPr (25/75)	179,6	0,98	PPH604/PPr (25/75)	190,9	0,98
PPr	196,9	0,99	PPr	196,9	0,99

A partir dos resultados, foi possível observar que a energia de ativação do PPH301 foi de 160,5 kJ/mol, do PPH604 foi de 155,8 kJ/mol e do PPr foi de 196,9 kJ/mol. O coeficiente de determinação R^2 dos polímeros puros e das blendas poliméricas variou entre 0,93 e 0,99, indicando a qualidade do ajuste do modelo de Kissinger para prever a energia de ativação dos materiais estudados. O polipropileno ramificado apresenta maior energia de ativação que os dois polipropilenos lineares em estudo, independente do índice de fluidez. Resultados semelhantes foram observados por Tian e colaboradores [21] e por Ni e colaboradores [33], que observaram que a energia de ativação do polipropileno ramificado é superior à do PP linear. De acordo com os autores, a presença de ramificações atrapalha a transferência de segmentos macromoleculares de PP fundido para a superfície de crescimento dos cristalitos, sendo necessária maior energia de ativação para que ocorra a cristalização [21].

Entretanto, essa justificativa vem de encontro com os resultados anteriores de propriedades térmicas, nos quais observou-se que as ramificações atuam como agente nucleante, facilitando a cristalização do PP. Dessa forma, uma nova análise dos valores de energia de ativação foi proposta por Tranchida e colaboradores [139]. No estudo, os autores utilizaram diferentes agentes nucleantes e, para uma aplicação prática, conseguiram comprovar que o aumento da energia de ativação calculada a partir do modelo de Kissinger pode ser associado a uma cristalização mais rápida [139].

Nesse contexto, é possível afirmar que o PPr apresenta cristalização mais rápida que os PPHs em estudo e que, ao se misturar polipropileno ramificado com homopolímeros, ocorre um aumento na energia de ativação, ou seja, as blendas poliméricas apresentam cristalização mais rápida que os polipropilenos homopolímeros puros.

Além disso, foi observada maior influência da adição de teores de polipropileno ramificado sobre a energia de ativação para blendas com 10% em massa de polipropileno ramificado, após mistura com os dois polipropilenos lineares utilizados. Isso indica que, com a adição de menor teor de PPr, a cristalização do polipropileno é potencializada. No estudo de Ni, Fan e Dong [33], também foi observado um aumento da energia de ativação com a adição de 10% em massa de PPr.

Na Figura 49, seguem os resultados da energia de ativação em função do teor de polipropileno ramificado nas blendas poliméricas estudadas.

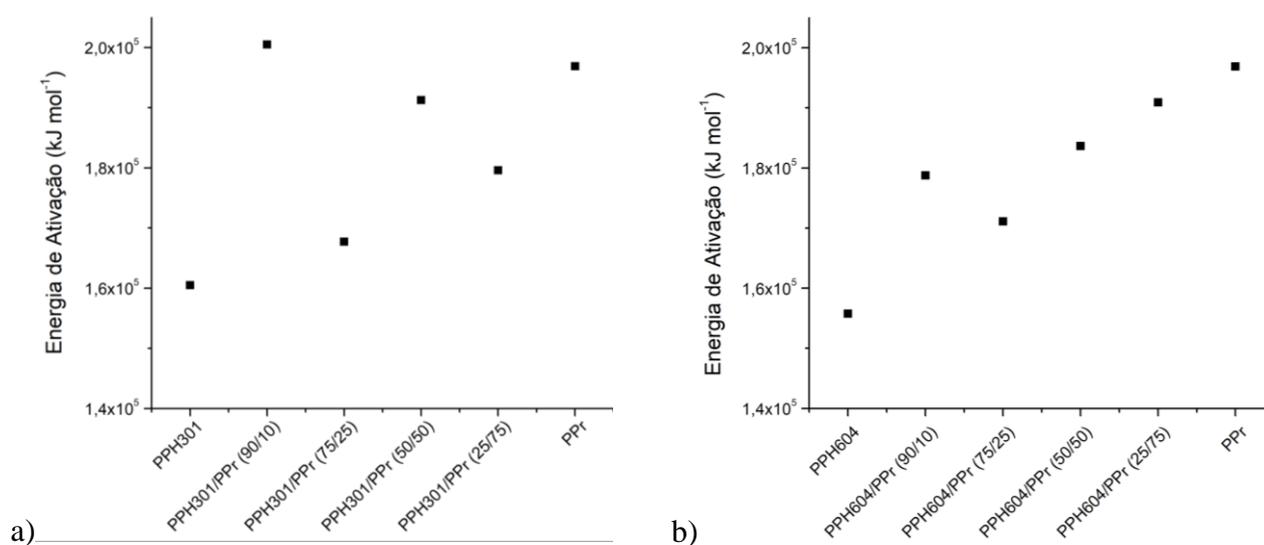


Figura 49: Energia de ativação em função da composição das blendas a) PPH301/PPr e b) PPH604/PPr.

A partir dos resultados, ambas as abordagens revelam que uma atividade máxima de nucleação ocorre para blendas poliméricas com 10% em massa de polipropileno ramificado. Os resultados corroboram com os resultados das temperaturas do pico de cristalização. A partir da inclinação das retas em curvas de T_c versus ϕ , para as blendas PPH301/PPr, os resultados indicavam tendência de inibição da cristalização para teores entre 25 e 75%, que foram as blendas poliméricas com menores valores de

energia de ativação. Para as blendas PPH604/PPr, a tendência indicava supressão do processo de cristalização para teor de polipropileno ramificado de 25% apresentou menor valor de energia de ativação.

Portanto, o PPr tem maior energia de ativação e em blendas com polipropilenos lineares, à presença de material ramificado eleva a energia de ativação, facilitando a cristalização. A massa molar do polipropileno linear pode potencializar ainda mais essa característica, sendo possível observar maior influência da adição de material ramificado sobre a energia de ativação em blendas com polipropileno de menor massa molar (PPH301), principalmente com a adição de teores de 10 e 50% em massa de polipropileno ramificado.

6. CONCLUSÃO

A partir do estudo das propriedades reológicas, térmicas e cinética de cristalização não isotérmica de blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado, foi possível tirar algumas conclusões e comparar com o que vem sendo publicado na literatura a respeito dessa blenda polimérica. As propriedades reológicas foram avaliadas por reometria. Para análise das propriedades térmicas, foram utilizados resultados obtidos por análise térmica por calorimetria exploratória diferencial.

Os resultados reológicos obtidos por reologia no regime dinâmico oscilatório e estacionário indicaram que as blendas com índices de fluidez distintos (PPH301/PPr) apresentaram aumento da viscosidade, viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda proporcionais a adição de teores de PPr, enquanto para as blendas poliméricas PPH604/PPr, foram observados valores de viscosidade superiores aos dos polímeros puros, indicando maior emaranhamento do material ramificado quando misturado com PPH604. Além disso, pela análise dos resultados, foi possível concluir que as blendas PPh/PPr estudadas apresentaram características de miscibilidade, independente do índice de fluidez do polipropileno linear.

A partir da reologia extensional, foi possível observar que o polipropileno ramificado apresenta elevado endurecimento sob deformação e que a massa molar do PPH604 (polipropileno de menor índice de fluidez estudado) influencia o comportamento reológico, sendo observado endurecimento sob deformação. A adição de baixos teores (10% em massa) de polipropileno ramificado nas blendas promove desvio da regra de Trouton, indicando maior capacidade desse material de resistir quando submetido a deformações elongacionais.

Os resultados das propriedades térmicas obtidas por DSC confirmaram a característica de miscibilidade das blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado, com índices de fluidez próximos (PPH604/PPr) e distantes (PPH301/PPr). Entre os polímeros puros, o PPH301 apresentou maior temperatura de fusão, indicando maior espessura dos cristais da fase cristalina, seguido pelo polipropileno ramificado e o PPH604. Por outro lado, as ramificações atuam como agentes nucleantes, resultando no aumento da temperatura de cristalização do polipropileno ramificado e das blendas poliméricas.

Os modelos de Pseudo-Avrami/Jeziorny e de Mo descrevem de forma satisfatória a cinética de cristalização não isotérmica dos polipropilenos lineares e ramificado e as blendas poliméricas estudadas. O bom ajuste foi observado para todos os materiais estudados, independente do índice de fluidez, a partir dos desvios, do coeficiente de determinação e da análise de discrepância. O modelo de Ozawa, por sua vez, não apresentou bom ajuste para análise da cinética de cristalização não-isotérmica dos polipropilenos e blendas PPh/PPr.

Os resultados da energia de ativação obtidos pelo modelo de Kissinger indicaram que a adição de ramificações acelera o processo de cristalização do polipropileno. Em blendas poliméricas de PPh/PPr, a adição de baixos teores de PPr aumenta de forma expressiva a energia de ativação, principalmente nas misturas com polipropileno linear de maior índice de fluidez (PPH301).

Do ponto de vista de aplicação, o aumento do ‘strain hardening’ e a cristalização mais rápida das blendas com teores de polipropileno ramificado são resultados importantes, visto que essa combinação possibilita o aumento do uso do polipropileno em processos como extrusão/sopro, rotomoldagem e termoformagem.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de caracterizações e análises que podem ser realizadas para aprofundar e complementar os estudos a respeito das blendas poliméricas de polipropileno linear e ramificado são:

- Analisar a massa molar dos polipropilenos estudados por cromatografia por exclusão de tamanho;
- Avaliar o teor de gel dos polímeros puros e das blendas poliméricas estudadas;
- Utilizar blendas poliméricas com polipropilenos ramificados de diferentes índices de fluidez/massa molar, para comparar com os resultados obtidos variando os polipropilenos lineares;
- Realizar estudo da resistência à tração e ao impacto das blendas poliméricas;
- Investigar, de forma específica, a energia de ativação das blendas PPh/PPr com 10% em massa de PPr;
- Realizar a análise da energia de ativação da cinética de cristalização por outros modelos e confrontar os resultados com os obtidos pelo modelo de Kissinger;
- E realizar a caracterização morfológica das blendas poliméricas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OSSWALD, T.A.; MENGES, G. "Materials Science of Polymers for Engineers". *München*: 2003.
- [2] HARRATS, C.; THOMAS, S.; et al. "Micro- and Nanostructured Polymer Blends". *Boca Raton*: 2006.
- [3] IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends". *European Polymer Journal*, v. 49, n. 6, pp. 1215–1233, 2013.
- [4] PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G.C. "Handbook of Polymer Crystallization". *New Jersey*: 2013.
- [5] DIOP, M.F.; TORKELESON, J.M. "Novel synthesis of branched polypropylene via solid-state shear pulverization". *Polymer (United Kingdom)*, v. 60, pp. 77–87, 2015.
- [6] MOUSAVI, S.A.; DADBIN, S.; FROUNCHI, M.; et al. "Comparison of rheological behavior of branched polypropylene prepared by chemical modification and electron beam irradiation under air and N₂". *Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, pp. 1088–1094, 2010.
- [7] OHNISHI, R.; FUJIMURA, T.; TSUNORI, R.; et al. "A New Method for Producing High Melt Strength Poly(propylene) with a Reactive Extrusion". *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 12, pp. 1227–1234, 2005.
- [8] WANG, K.; WANG, S.; WU, F.; et al. "A new strategy for preparation of long-chain branched polypropylene via reactive extrusion with supercritical CO₂ designed for an improved foaming approach". *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 5, pp. 2705–2715, 2016.
- [9] CAO, K.; LI, Y.; LU, Z.-Q.; et al. "Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, n. 6, pp. 3384–3392, 2011.
- [10] GUAPACHA, J.; FAILLA, M.D.; VALLÉS, E.M.; et al. "Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 12, pp. 1–12, 2014.
- [11] CHOI, P.; MATTICE, W.L. "Molecular origin of demixing, prior to crystallization, of atactic polypropylene/isotactic polypropylene blends upon cooling from the melt". *Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 17, pp. 8647–8651, 2004.
- [12] MCCALLUM, T.J.; KONTOPOULOU, M.; PARK, C.B.; et al. "The rheological and physical properties of linear and branched polypropylene blends". *Polymer Engineering & Science*, v. 47, n. 7, pp. 1133–1140, 2007.
- [13] TABATABAEI, S.H.; CARREAU, P.J.; AJJI, A. "Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes". *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 22, pp. 4719–4731, 2009.
- [14] MAROUFKHANI, M.; GOLSHAN EBRAHIMI, N. "Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends". *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, v. 24, n. 9, pp. 715–724, 2015.
- [15] SADEGHI, F.; AJJI, A.; CARREAU, P.J. "Microporous membranes obtained from polypropylene blends with superior permeability properties". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 46, n. 2, pp. 148–157, 2008.
- [16] STANGE, J.; MÜNSTEDT, H. "Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures". *Journal of Rheology*, v. 50, n. 6, pp. 907, 2006.

- [17] GROENINCKX, G., VANNESTE, M., et al. Crystallization, morphological structure, and melting of polymer blends. In: *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers, 2003, p. 203–294.
- [18] RUDOLF, B.; MÜLHAUPT, R.; KRESSLER, J.; et al. "The influence of stereoregularity on the miscibility of poly(propylene)s". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 35, n. 7, pp. 1135–1144, 1996.
- [19] ZHENG, S.; HUANG, J.; LI, Y.; et al. "A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly (ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide)". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 35, n. 9, pp. 1383–1392, 1997.
- [20] BIKIARIS, D.; PRINOS, J.; BOTEV, M.; et al. "Blends of polymers with similar glass transition temperatures: A DMTA and DSC study". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 2, pp. 726–735, 2004.
- [21] TIAN, J.; YU, W.; ZHOU, C. "Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, n. 6, pp. 3592–3600, 2007.
- [22] CANGUSSÚ, M.E.; AZEREDO, A.P. DE; SIMANKE, A.G.; et al. "Characterizing Long Chain Branching in Polypropylene". *Macromolecular Symposia*, v. 377, n. 1700021, pp. 1–9, 2018.
- [23] LAYACHI, A.; MAKHLOUF, A.; FRIHI, D.; et al. "Non-isothermal crystallization kinetics and nucleation behavior of isotactic polypropylene composites with micro-talc". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 138, n. 2, pp. 1081–1095, 2019.
- [24] MATOS COSTA, A.R.; NORIYUKI ITO, E.; CAVALHO, L.H.; et al. "Non-isothermal melt crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate), poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its mixture". *Polimeros*, v. 29, n. 1, pp. 1–16, 2019.
- [25] RINAWA, K.; MAITI, S.N.; SONNIER, R.; et al. "Non-isothermal crystallization kinetics and thermal behaviour of PA12/SEBS-g-MA blends". *Bulletin of Materials Science*, v. 38, n. 5, pp. 1315–1327, 2015.
- [26] DRABEK, J.; ZATLOUKAL, M. "Investigation of thermal degradation of branched polypropylene via rheology". *Novel Trends in Rheology VI*, pp. 030008, 2015.
- [27] KARIAN, H.G. "Handbook of polypropylene and polypropylene composites". *New York*: 2003.
- [28] MAIER, C.; CALAFUT, T. "Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook". *New York*: 1998.
- [29] COAQUIRA, C.A.C. Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões. Tese de doutorado: Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [30] AURIEMMA, F.; ROSA, C. DE "Crystallization of metallocene-made isotactic polypropylene: Disordered modifications intermediate between the α and γ forms". *Macromolecules*, v. 35, n. 24, pp. 9057–9068, 2002.
- [31] BRYDSON, J.A. "Plastics Materials". *Oxford*: 1999.
- [32] AURIEMMA, F.; ALFONSO, G.C.; ROSA, C. "Polymer Crystallization II". *Cham*: 2017.
- [33] NI, Q.-L.L.; FAN, J.-Q.Q.; DONG, J.-Y.Y. "Crystallization behavior and crystallization kinetic studies of isotactic polypropylene modified by long-chain branching polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 114, n. 4, pp. 2180–2194, 2009.
- [34] MANDELKERN, L. "Crystallization of polymers Vol II". *New York*: 2004.
- [35] NANDI, S.; GHOSH, A.K. "Crystallization kinetics of impact modified polypropylene". *Journal of Polymer Research*, v. 14, n. 5, pp. 387–396, 2007.

- [36] MADDAH, H.A. "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review". *American Journal of Polymer Science*, v. 6, n. 1, pp. 1–11, 2016.
- [37] CHEN, Q.; DENG, Y.; MAO, X.; et al. "Preparation and reaction kinetics of polypropylene- graft -cardanol by reactive extrusion and its compatibilization on polypropylene/polystyrene". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 4, pp. n/a--n/a, 2014.
- [38] ZHANG, C.; YANG, L.; HE, L.; et al. "Influence of different functionality degree grafting monomers on polypropylene melt radical branching reaction and their structure". *Polymers for Advanced Technologies*, pp. 1–9, 2017.
- [39] NAVRATILOVA, J.; GAJZLEROVA, L.; KOVAR, L.; et al. "Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 143, n. 5, pp. 3377–3383, 2021.
- [40] SU, F.-H.; HUANG, H.-X. "Rheology and melt strength of long chain branching polypropylene prepared by reactive extrusion with various peroxides". *Polymer Engineering & Science*, v. 50, n. 2, pp. 342–351, 2010.
- [41] KAMLEITNER, F.; DUSCHER, B.; KOCH, T.; et al. "Long chain branching as an innovative up-cycling process of polypropylene post-consumer waste – Possibilities and limitations". *Waste Management*, v. 68, pp. 32–37, 2017.
- [42] MOHEBBI, K.; EBRAHIMI, N.G. "Preparation and rheology characterization of branched polypropylene during reactive extrusion process". *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, v. 24, n. 4, pp. 309–316, 2015.
- [43] AZEREDO, A.P.; FARAH, M. Processo para produção de polipropileno modificado, polipropileno modificado e seu uso, e blenda polimérica. Patente. 2015.
- [44] HOU, Y.-J.; XIE, B.-H.; YANG, W.; et al. "Micro-Structure and Fracture Behavior of High-Melt-Strength PPs Prepared by Reactive Extrusion". *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 51, n. 1, pp. 48–59, 2012.
- [45] LOU, J.; LUO, Z.; LI, Y. "The effect of epoxy and tetramethyl thiuram disulfide on melt-grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 22, pp. 1–7, 2016.
- [46] GUAPACHA, J.; VALLÉS, E.M.; FAILLA, M.D.; et al. "Efficiency of Different Chain-Linking Agents in the Synthesis of Long-Chain Branched Polypropylene: Molecular, Thermal, and Rheological Characterization". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 0, n. 0, pp. 1–16, 2017.
- [47] GUAPACHA, J.; VALLÉS, E.M.; QUINZANI, L.M.; et al. "Long-chain branched polypropylene obtained using an epoxy resin as crosslinking agent". *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 6, pp. 2297–2318, 2017.
- [48] TANG, H.; DAI, W.; CHEN, B. "A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion". *Polymer Engineering & Science*, v. 48, n. 7, pp. 1339–1344, 2008.
- [49] LUO, G.; LIU, G.; CHEN, Y.; et al. "High performance glass fiber reinforced polypropylene realized by reactive extrusion technology". *Composites Science and Technology*, v. 165, n. June, pp. 198–205, 2018.
- [50] HE, G.J.; YUAN, B.Y.; ZHENG, T.T.; et al. "In situ ozonolysis of polypropylene during extrusion to produce long-chain branches with the aid of TMPTA". *RSC Advances*, v. 7, n. 36, pp. 22531–22539, 2017.
- [51] WAGNER, M.H.; KHEIRANDISH, S.; STANGE, J.; et al. "Modeling elongational viscosity of blends of linear and long-chain branched polypropylenes". *Rheologica Acta*, v. 46, n. 2, pp. 211–221, 2006.

- [52] BRASKEM. Ficha técnica - Braskem. Acessado em: 2021, <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos>. 2021.
- [53] ZHOU, S.; WANG, W.; XIN, Z.; et al. "Relationship between molecular structure, crystallization behavior, and mechanical properties of long chain branching polypropylene". *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 12, pp. 5598–5608, 2016.
- [54] STANGE, J.; UHL, C.; MÜNSTEDT, H. "Rheological behavior of blends from a linear and a long-chain branched polypropylene". *Journal of Rheology*, v. 49, n. 5, pp. 1059–1079, 2005.
- [55] ELEY, R.R. Rheology in Coatings, Principles and Methods. In: RA Meyers (Ed.); Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltda, 2006,
- [56] BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; et al. "An introduction to rheology". *Amsterdam*: 1989.
- [57] SHENOY, A. V. "Rheology of filled polymer systems". *Dordrecht*: 1999.
- [58] BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. "Reologia de polímeros fundidos". *São Carlos:EdUFSCar*, 2010.
- [59] GUPTA, R.K.; KENNEL, E.; et al. "Polymer Nanocomposites Handbook". *Boca Raton*: R Gupta; E Kennel; K-J Kim, 2009.
- [60] HAN, C.D. "Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 1: Polymer Rheology". 2007.
- [61] DEALY, J.M.; WANG, J. "Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry". *Dordrecht*: 2013.
- [62] OSSWALD, T.; RUDOLPH, N. "Polymer Rheology: fundamentals and applications". *Munich*: 2015.
- [63] BIRD, R. B.; CURTISS, C. F.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. "Dynamics of Polymeric Liquids: Kinetic Theory". *New York, NY*: 1987.
- [64] CARASTAN, D.J. Obtenção caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. Tese de doutorado: Universidade de São Paulo, 2007.
- [65] DEALY, J.M.; LARSON, R.G. "Structure and Rheology of Molten Polymers". *Munich*: 2006.
- [66] MACOSKO, C.W. "Rheology: principles, measurements and applications". *New York*: 1994.
- [67] FERRY, J.D. "Viscoelastic properties of polymers". *United States*: John Wiley & Sons, Inc. 1980.
- [68] HAN, C.D. "Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology". *New York*: 2007.
- [69] ZHANG, X. "Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers". 2017.
- [70] CALHOUN, A. Polypropylene. In: J John R. Wagner (Ed.); **Multilayer Flexible Packaging**. Elsevier, 2016, p. 410.
- [71] KHAK, M.; AHMAD RAMAZANI, S.A. "Rheological measurement of molecular weight distribution of polymers". *E-Polymers*, n. May, pp. 1–12, 2013.
- [72] FARIAS, T.M.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R. "The use of gauss-hermite quadrature in the determination of the molecular weight distribution of linear polymers by rheometry". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 4, pp. 909–921, 2013.
- [73] SHRIVASTAVA, A. Introduction to Plastics Engineering. 2018, p. 262.

- [74] SHROFF, R. H.M. "New Measures of Polydispersity from Rheological Data". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, pp. 1605–1626, 1995.
- [75] NOBILE, M.R.; COCCHINI, F. "Evaluation of molecular weight distribution from dynamic moduli". *Rheologica Acta*, v. 40, n. 2, pp. 111–119, 2001.
- [76] GUZMÁN, J.D.; SCHIEBER, J.D.; POLLARD, R. "A regularization-free method for the calculation of molecular weight distributions from dynamic moduli data". *Rheologica Acta*, v. 44, n. 4, pp. 342–351, 2005.
- [77] ZHANG, H. Rheological methods for determining molecular weight and molecular weight distribution. In: S Hutagalung (Ed.); *Materials Science and Technology*. InTech, 2012, p. 313–324.
- [78] SCHRAMM, G. "Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos". *São Paulo*: 2006.
- [79] GOTSIS, A.D.; ZEEVENHOVEN, B.L.F.; TSENOGLOU, C. "Effect of long branches on the rheology of polypropylene". *Journal of Rheology*, v. 48, n. 4, pp. 895–914, 2004.
- [80] MEYER, F.; CRAWFORD, N. "Optimizing process conditions and ensuring end product requirements of plastics with rheological analysis". Application note AN52341, 2018.
- [81] ZEICHNER, G. R. A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Melt Rheology. In: *Proceedings of the Second World Congress of Chemical Engineering*. 1981, p. 333.
- [82] BAFNA, S.S. "Is the cross-over modulus a reliable measure of polymeric polydispersity?". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, n. 1, pp. 111–113, 1997.
- [83] LIU, Y.; WINTER, H.H.; PERRY, S.L. "Linear viscoelasticity of complex coacervates". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 239, pp. 46–60, 2017.
- [84] FARIAS, T.M. Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria. Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [85] LÉONARDI, F.; ALLAL, A.; MARIN, G. "Molecular weight distribution from viscoelastic data: The importance of tube renewal and Rouse modes". *Journal of Rheology*, v. 46, n. 1, pp. 209–224, 2002.
- [86] CANEVAROLO JR., S.V. "Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros". *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, pp. 139–168, 2006.
- [87] GUPTA, R.K., SRIDHAR, T. Elongational rheometers. In: AA Collyer, DW Clegg (Ed.); *Rheological Measurement*. Chapman & Hall: RK Gupta; T Sridhar, 1998, p. 796.
- [88] LIU, G.; SUN, H.; RANGOU, S.; et al. "Studying the origin of “ strain hardening ”: Basic difference between extension and shear". *Journal of Rheology*, v. 57, n. 1, pp. 89–104, 2013.
- [89] ALEXANDER YA. MALKIN, A.I.I. "Rheology. Concepts, Methods, and Applications". *Toronto*: 2017.
- [90] LAGUNA-GUTIERREZ, E.; LOPEZ-GIL, A.; SAIZ-ARROYO, C.; et al. "Extensional rheology, cellular structure, mechanical behavior relationships in HMS PP/montmorillonite foams with similar densities". *Journal of Polymer Research*, v. 23, n. 12, 2016.
- [91] AHO, J.; ROLÓN-GARRIDO, V.H.; SYRJÄLÄ, S.; et al. "Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER)". *Rheologica Acta*, v. 49, n. 4, pp. 359–370, 2010.
- [92] PAAR, A. "Elongational Rheology of Low-Density and High-Density Polyethylene". 2021.
- [93] SENTMANAT, M.; WANG, B.N.; MCKINLEY, G.H. "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform". *Journal*

of *Rheology*, v. 49, n. 3, pp. 585–606, 2005.

[94] SCHULTZ, J.M. "The crystallization and morphology of melt-miscible polymer blends". *Frontiers of Chemistry in China*, v. 5, n. 3, pp. 262–276, 2010.

[95] OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; et al. "Polymer-Polymer miscibility". *Nova York*: 1979.

[96] UTRACKI, L.A. *Rheology of Polymer Blends*. In: AI Isayev (Ed.); *Encyclopedia of Polymer Blends Volume 2: Processing*. Wiley VCH: 2011, p. 417.

[97] UTRACKI, L. A. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". *Munich*: 1989.

[98] CHUANG, H. -K.; HAN, C.D. "Rheological behavior of polymer blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 29, n. 6, pp. 2205–2229, 1984.

[99] VINCKIER, I.; MOLDENAERS, P.; MEWIS, J. "Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow". *Journal of Rheology*, v. 40, n. 4, pp. 613–631, 1996.

[100] GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J.F. "Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids". *Macromolecules*, v. 26, n. 2, pp. 320–329, 1993.

[101] ARRUDA, L.C. Efeito do extensor de cadeia na morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubular de blendas de poli(ácido láctico) PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT. Tese de doutorado: Universidade Federal de Sergipe, 2015.

[102] REINALDO, J. S. Comportamento reológico de blendas poliméricas de poli (metacrilato de metila) e polímeros estirênicos. Tese de doutorado: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

[103] GUIMARÃES, M.J.O.C.; COUTINHO, F.M.B.; ROCHA, M.C.G.; et al. "Reologia de Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Polietileno Elastomérico". *Polímeros*, v. 13, n. 2, pp. 135–140, 2003.

[104] SULEIMAN, M.A.; HUSSEIN, I.A.; WILLIAMS, M.C. "Rheological Investigation of the Influence of Short Chain Branching and Mw of LDPE on the Melt Miscibility of LDPE/PP Blends". *The Open Macromolecules Journal*, v. 5, n. 1, pp. 13–19, 2011.

[105] LAGUNA-GUTIERREZ, E.; HOOGHTEN, R. VAN; MOLDENAERS, P.; et al. "Understanding the foamability and mechanical properties of foamed polypropylene blends by using extensional rheology". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42430, pp. 1–14, 2015.

[106] KOCK, C.; GAHLEITNER, M.; SCHAUSBERGER, A.; et al. "Polypropylene / Polyethylene Blends as Models for High-Impact Propylene – Ethylene Copolymers , Part 1 : Interaction Between Rheology and Morphology". pp. 1484–1496, 2013.

[107] UTRACKI, L.A.; SCHLUND, B. "Linear low density polyethylenes and their blends: Part 4 shear flow of LLDPE blends with LLDPE and LDPE". *Polymer Engineering & Science*, v. 27, n. 20, pp. 1512–1522, 1987.

[108] COLE, K.S.; COLE, R.H. "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics". *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, n. 4, pp. 341–351, 1941.

[109] REINALDO, J.S.; PEREIRA, L.M.; SILVA, E. DOS S.; et al. "Effect of the chemical structure on the linear viscoelastic behavior of acrylic and styrenic polymer blends". *Polymer Testing*, v. 67, pp. 257–265, 2018.

[110] CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; et al. "Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 3, pp. 945–953, 2013.

- [111] JABARIN, SALEH A.; MAJDZADEH-ARDAKANI, K. Crystallization and Melting Behavior in Polymer Blends. In: AI Isayev (Ed.); Encyclopedia of Polymer Blends Volume 3: Structure. Wiley VCH, 2016, p. 520.
- [112] CHEN, H.L.; WANG, S.F. "Crystallization induced microstructure of polymer blends consisting of two crystalline constituents". *Polymer*, v. 41, n. 14, pp. 5157–5164, 2000.
- [113] RABELLO, M.S. "Estrutura e Propriedades de Polímeros". *Campina Grande*: 2021.
- [114] CANEVAROLO JR., S.V. "Técnicas de caracterização de polímeros". *São Carlos*: 2004.
- [115] THOMAS, S.; MOHAMMED, A.P.; GOWD, E.B.; KALARIKKAL, N. "Crystallization in Multiphase Polymer Systems". *Amsterdam*, 2018.
- [116] UTRACKI, L.A.; WILKIE, C.A. "Polymer Blends Handbook". *Dordrecht*: 2014.
- [117] QIU, Z. Crystallization Behavior of Miscible Semicrystalline Polymer Blends. In: NK Sabu Thomas, Mohammed Arif P., E. Bhoje Gowd (Ed.); Crystallization in Multiphase Polymer Systems. Elsevier: Z Qiu, 2018, p. 213–237.
- [118] MANDELKERN, L. "Crystallization of Polymers Vol I". *New York*: 2002.
- [119] OZAWA, T. "Kinetics of non-isothermal crystallization". *Polymer*, v. 12, pp. 150–158, 1971.
- [120] COSTA, A.R. M. Blendas de poli (b-hidroxibutirato) e poli (butileno-adipato-tereftalato) e seus compósitos com babaçu: efeito da composição e das condições de processamento. Tese de Doutorado: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2019.
- [121] ANDREETA, M. R. B. "Crystallization – Science and Technology". *Croacia*, 2012.
- [122] JEZIORNY, A. "Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c.". *Polymer*, v. 19, n. 4, pp. 1142–1144, 1978.
- [123] CANEDO, E.L; WELLEN, R. M. R; ALMEIDA, Y.M.B. Cristalização de Polímeros – Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética. 286. 2016.
- [124] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. "Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science". *West Sussex*: 1999.
- [125] QIU, Z.; MO, Z.; YU, Y.; et al. "Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ether ketone ketone)". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, n. 13, pp. 2865–2871, 2000.
- [126] RIES, A.; CANEDO, E.L.; SOUTO, C.R.; et al. "Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with zinc oxide". *Thermochimica Acta*, v. 637, pp. 74–81, 2016.
- [127] JIN, J.; CHEN, S.J.; ZHANG, J. "Non-isothermal crystallization kinetics of partially miscible ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends". *Express Polymer Letters*, v. 4, n. 3, pp. 141–152, 2010.
- [128] MO, Z. "A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers". *Acta Polymerica Sinica*, v. 008, n. 7, pp. 656–661, 2008.
- [129] WANG, J.; JIA, H.; TANG, Y.; et al. "Thermal stability and non-isothermal crystallization kinetics of metallocene poly (ethylene-butene-hexene) /high fluid polypropylene copolymer blends". *Thermochimica Acta*, v. 647, pp. 55–61, 2017.
- [130] ENCYCLOPEDIA BRITANICA. *World Pumps*, n. 400, pp. 46, 2000.
- [131] WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*, 40, 33–38, 2014.

- [132] ASHTER, S.A. "Thermoforming of Single and Multilayer Laminates: Plastic Films Technologies, Testing, and Applications". 2014.
- [133] KISSINGER, H.E. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis". *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [134] GUPTA, S.; YUAN, X.; CHUNG, T.C.M.; et al. "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of hydroxyl-functionalized polypropylene". *Polymer*, v. 55, n. 3, pp. 924–935, 2014.
- [135] VYAZOVKIN, S. "Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of". *Molecules*, v. 25, n. 12, pp. 2813, 2020.
- [136] LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. "Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite". *Polymer Testing*, v. 22, n. 2, pp. 217–223, 2003.
- [137] BAI, Z. FEI; DOU, Q. "Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/poly(lactic acid)/maleic anhydride-grafted polypropylene blends". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 126, n. 2, pp. 785–794, 2016.
- [138] ZHANG, J.; CHEN, S.; SU, J.; et al. "Non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of EAA with different acrylic acid content". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 3, pp. 959–967, 2009.
- [139] TRANCHIDA, D.; GLOGER, D.; GAHLEITNER, M. "A critical approach to the Kissinger analysis for studying non-isothermal crystallization of polymers". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 129, n. 2, pp. 1057–1064, 2017.
- [140] ŠESTÁK, J. "Doubts about the popular Kissinger method of kinetic evaluation and its applicability for crystallization of cooling melts requiring equilibrium temperatures". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n. 0123456789, pp. 1–4, 2020.
- [141] VYAZOVKIN, S. "Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?". *Macromolecular Rapid Communications*, v. 23, n. 13, pp. 771–775, 2002.
- [142] GRAEBLING, D. "Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process". *Macromolecules*, v. 35, n. 12, pp. 4602–4610, 2002.
- [143] SHENG, B.R.; XIE, B.H.; YANG, W.; et al. "Structure and Properties of Reactive Extruded Ethylene-block-co- Polypropylene: Influence of Dicumyl Peroxide and Divinylbenzene". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 47, n. 6, pp. 1236–1250, 2008.
- [144] JAHANI, Y.; GHETMIRI, M.; MOHAMMAD RAHIM VASEGHI "The Effects of Long Chain Branching of Polypropylene and Chain Extension of Poly(ethylene Terephthalate) on Thermal Behavior, Rheology and Morphology of Their Blends". *RSC Advances*, v. 00, n. 1–3, pp. 1–9, 2012.
- [145] JAHANI, Y.; GHETMIRI, M.; VASEGHI, M.R. "The effects of long chain branching of polypropylene and chain extension of poly(ethylene terephthalate) on the thermal behavior, rheology and morphology of their blends". *RSC Adv.*, v. 5, n. 28, pp. 21620–21628, 2015.
- [146] MALKIN, A.Y.; ARINSTEIN, A.; KULICHIKHIN, V.G. "Polymer extension flows and instabilities". *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 5, pp. 959–978, 2014.
- [147] KIM, E.S.; PARK, H.E.; LEE, P.C. "In situ shrinking fibers enhance strain hardening and foamability of linear polymers". *Polymer*, v. 136, pp. 1–5, 2018.
- [148] MANTIA, F.P. LA; ACIERNO, D.; CURTO, D.; et al. "Extensional flow of HDPE/LDPE blends". *Rheologica Acta*, v. 455, pp. 452–455, 1982.
- [149] SANTAMARIA, A. "Influence of long chain branching in melt rheology and processing of low density". *Materials Chemistry and physics*, v. 12, pp. 1–28, 1985.

- [150] D. CURTO, F. P. LA MANTIA, AND D.A. "The rheological behaviour of HDPE/LDPE blends.". *Rheologica Acta*, v. 22, pp. 197–208, 1983.
- [151] ARAÚJO, R.S.; PITA, V.J.R.R.; FARAH, M.; et al. "Propriedades Reológicas De Polipropileno Linear E Ramificado". *Anais do 10o. Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2009.
- [152] MICIC, P.; BHATTACHARYA, S.N.; FIELD, G. "Rheological Behaviour of LLDPE/LDPE Blends under Elongational Deformation". *International Polymer Processing*, v. 12, n. 2, pp. 110–115, 1997.
- [153] AHIRWAL, D.; FILIPE, S.; NEUHAUS, I.; et al. "Large amplitude oscillatory shear and uniaxial extensional rheology of blends from linear and long-chain branched polyethylene and polypropylene". *Journal of Rheology*, v. 58, n. 3, pp. 635–658, 2014.
- [154] TARASHI, S.; NAZOCKDAST, H.; JAVIDI, Z.; et al. "Long-chain branch-induced interfacial interaction and its effect on morphology development in polypropylene/ethylene octene copolymer blend". *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 8, pp. 6742–6751, 2019.
- [155] FANG, Y.; CARREAU, P.J.; LAFLEUR, P.G. "Thermal and rheological properties of mLLDPE/LDPE blends". *Polymer Engineering and Science*, v. 45, n. 9, pp. 1254–1264, 2005.
- [156] GALERA, V.V.; MARINELLI, A.L.; CARVALHO, B. DE M. "Determination of non-isothermal crystallization rate constant for Pseudo-experimental calorimetric data". *Materials Research*, v. 12, n. 2, pp. 151–157, 2009.
- [157] ZHOU, S.; WANG, W.; XIN, Z.; et al. "Relationship between molecular structure, crystallization behavior, and mechanical properties of long chain branching polypropylene". *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 12, pp. 5598–5608, 2016.
- [158] WANG, X.-D.; ZHANG, Y.-X.; LIU, B.-G.; et al. "Crystallization Behavior and Crystal Morphology of Linear/Long Chain Branching Polypropylene Blends". *Polymer Journal*, v. 40, n. 5, pp. 450–454, 2008.
- [159] ZENG, W.; LIU, J.C.; ZHOU, J.F.; et al. "A comparison study on the melt crystallization kinetics of long chain branched and linear isotactic polypropylenes". *Chinese Science Bulletin*, v. 53, n. 2, pp. 188–197, 2008.
- [160] SPERLING, L.H. "The Crystalline State". *New Jersey*: 2006.
- [161] MÜNSTEDT, H. "Rheological measurements and structural analysis of polymeric materials". *Polymers*, v. 13, n. 7, 2021.
- [162] AGRAWAL, P.; SILVA, M.H.A.; CAVALCANTI, S.N.; et al. "Rheological properties of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene and high-density polyethylene/low-density polyethylene blends". *Polymer Bulletin*, n. 0123456789, 2021.
- [163] CARR, J.M., FARAH, M., et al. Rheological Analysis of Branched-Polypropylene Produced Through Reactive Extrusion Effect of Branching on Shear Rheology. In: SPE ANTEC. 2014, p. 2127–2131.
- [164] ZHANG, Z.; WAN, D.; XING, H.; et al. "A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction". *Polymer*, v. 53, n. 1, pp. 121–129, 2012.
- [165] KAMLEITNER, F.; DUSCHER, B.; KOCH, T.; et al. "Influence of the Molar Mass on Long-Chain Branching of Polypropylene". 2017.
- [166] UTRACKI, L. Polymer Blends Handbook, Volume 1. In: Polymer Blends Handbook, Volume 1. Kluwer Academic Publishers: L a. Utracki, 2002, p. 1442.
- [167] WADUD, S.E. BIN; BAIRD, D.G. "Shear and extensional rheology of sparsely branched metallocene-catalyzed polyethylenes". *Journal of Rheology*, v. 44, n. 5, pp. 1151–1167, 2000.
- [168] BECKER, M.R. Preparação e avaliação das propriedades de misturas de polietileno de

baixa densidade com polietileno linear de baixa densidade.2002.

[169] GHIJSELS, A.; CLIPPELEIR, J. DE "Melt Strength Behaviour of Polypropylenes". pp. 252–257, 1994.

[170] OTAGURO, H.; ARTEL, B.W.H.; PARRA, D.F.; et al. "Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia". *Polímeros*, v. 14, n. 2, pp. 99–104, 2004.

[171] CARDOSO, P.S.M.; UEKI, M.M.; BARBOSA, J.D.V.; et al. "The effect of dialkyl peroxide crosslinking on the properties of LLDPE and UHMWPE". *Polymers*, v. 13, n. 18, 2021.

[172] SPIECKERMANN, F.; WILHELM, H.; KERBER, M.; et al. "Determination of lamella thickness distributions in isotactic polypropylene by X-ray line profile analysis". *Polymer*, v. 51, n. 18, pp. 4195–4199, 2010.

[173] DRUMMOND, C.F.; DAMAS, M.S.P.; MERLINI, C.; et al. "Influence of clarifying agent on the properties of polypropylene copolymer industrially injected cups for Brazilian cream cheese". *International Journal of Plastics Technology*, v. 23, n. 2, pp. 170–176, 2019.

[174] FERN, M.D.; GUZM, D.J.; et al. "Effect of Alkyl Chain Length in POSS Nanocage on Non-Isothermal Crystallization Behavior of". *Polymers*, v. 11, n. 1719, 2019.

[175] MOREIRA DA COSTA, H.; CALIXTO DE ANDRADE, M.; DINIZ LESSA, M.; et al. "Non-isothermal Crystallization kinetics of High-density Polyethylene (HDPE) Scraps". *Polímeros*, v. 24, pp. 521–528, 2014.

[176] LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; et al. "Crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEK_mK". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 8, pp. 1451–1461, 1997.

[177] BOUKETTAYA, S.; SEDDIQUE, W. AL; ALAWAR, A.; et al. "Cooling rate effects on the crystallization kinetics of polypropylene/date palm fiber composite materials". *Science and Engineering of Composite Materials*, v. 23, n. 5, pp. 523–533, 2016.

[178] GROZDANOV, A.; BUZAROVSKA, A.; BOGOEVA-GACEVA, G.; et al. "Nonisothermal crystallization kinetics of kenaf fiber/polypropylene composites". *Polymer Engineering & Science*, v. 47, n. 5, pp. 745–749, 2007.

[179] SHI, Y.H.; DOU, Q. "Non-isothermal crystallization kinetics of β -nucleated isotactic polypropylene". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 2, pp. 901–911, 2013.

APÊNDICE A



Polipropileno H 301

Descrição:

Homopolímero

O H 301 é um polipropileno com índice de fluidez médio e aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. Este produto apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Cordas, Redes de Pesca, Tampas, Tampas com Flip-Top, Tampas com Lacre, Utilidades Domésticas

Processos:

Extrusão de Fibras, Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle

Característica	Método	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D 1238	g/10 min	10

Propriedades Típicas^{a)}

Característica	Método	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0.905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	98
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	25
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	103
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	153

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101.

Polipropileno H 604

Descrição:

Homopolímero

O H 604 é uma resina de polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivada para obter elevada transparência. Indicada para termoformagem, moldagem por sopro e extrusão geral. O H 604 apresenta ótima processabilidade e excelente produtividade, ótimo balanço de rigidez/impacto, elevada resistência do fundido, ótima transparência e baixa transferência de sabor e odor.

Aplicações:

Chapas, Chapas Corrugadas Transparentes para Pastas Escolares, Embalagens para Alimentos, Embalagens para Higiene e Limpeza, Embalagens Transparentes

Processos:

Extrusão Geral, Moldagem por sopro, Termoformagem, Termoformagem

Propriedades de Controle

Característica	Método	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D 1238	g/10 min	1.5

Propriedades Típicas^{a)}

Característica	Método	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0.905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	36
Alongamento no Escoamento	D 638	%	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	101
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	50
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	101
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	57
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	146
Opacidade	D 1003	%	27

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101.

Polypropylene AMPPLEO 1020GA
Sub-group:

Homopolymer, High Melt Strength (HMS)

Description:

AMPPLEO 1020GA is a resin designed for process that requires High Melt Strength. This product exhibit excellent processability, foamability and melt elongation properties, very good mechanical properties and sagging resistance.

Applications:

General foams (sheets, planks, tubes, profiles), films and thermoformed parts.

Process:

Foaming, thermoforming, extrusion.

Control Properties:

	ASTM Method	Units	Values
Melt Flow Rate (230°C/2.16kg)	D 1238	g/10 min	2.0

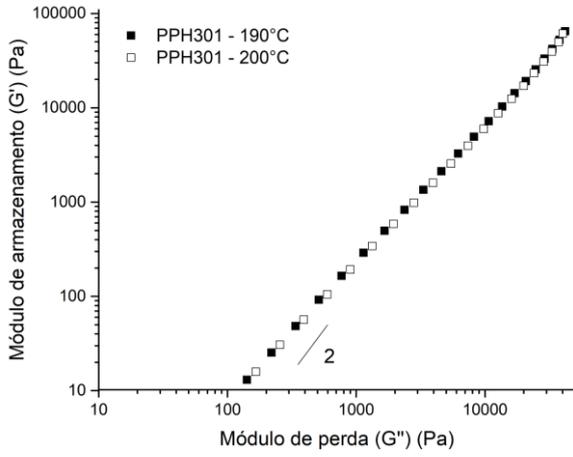
Plaque Properties*:

	ASTM Method	Units	Values
Density (23°C)	D 792	g/cm ³	0.900
Flexural Modulus 1% secant	D 790	MPa	1820
Tensile Strength at Yield	D 638	MPa	38
Elongation at Break	D 638	%	23
Notched IZOD impact strength at 23°C	D 256	J/m	30
Deflection Temperature under Load at 0.455 MPa	D 648	°C	117
Melt Strength	Internal Method	cN	55
Crystallization Temperature	E 794	°C	128

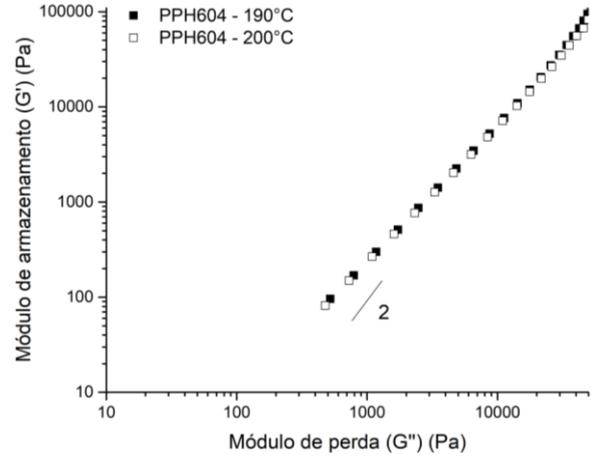
a) Injection molded specimen according to ASTM D4101.

APÊNDICE B

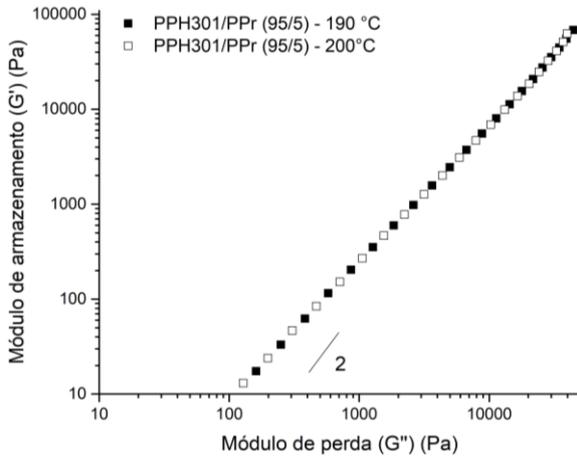
a)



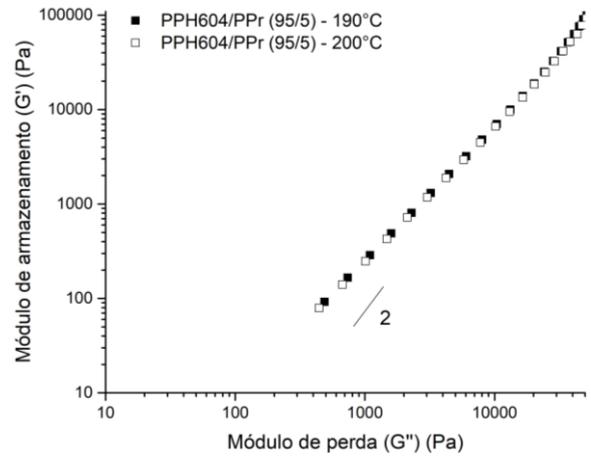
b)



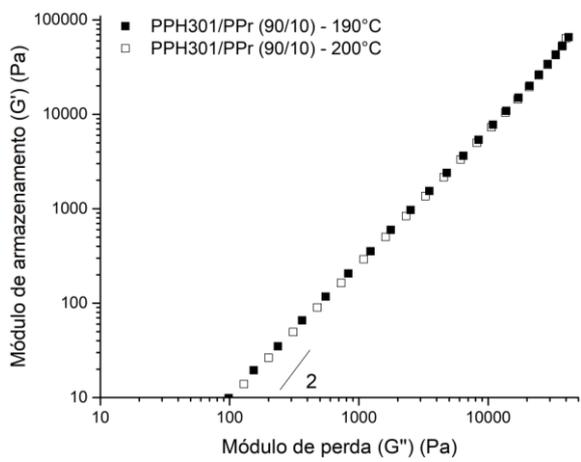
c)



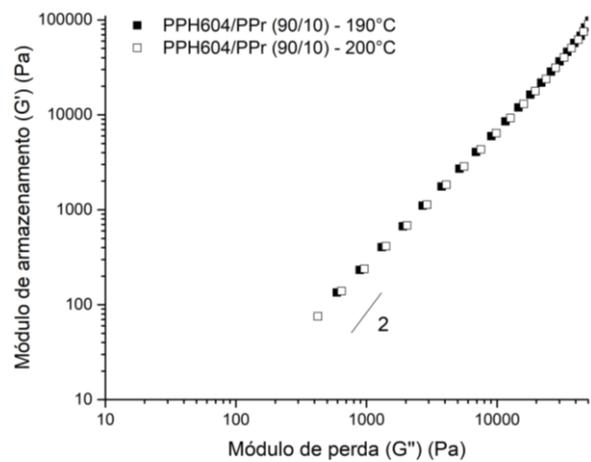
d)



e)

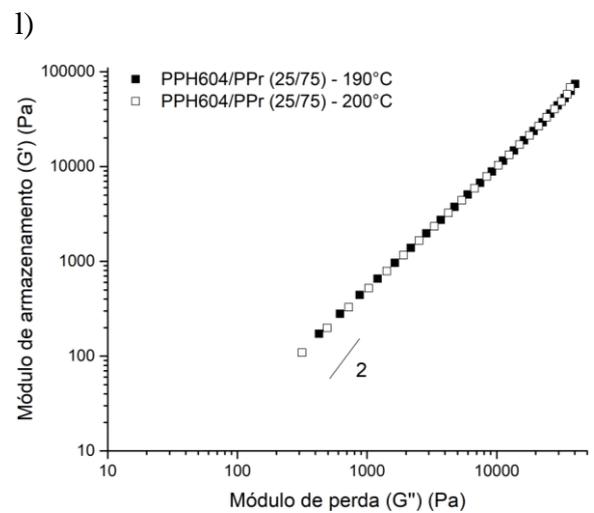
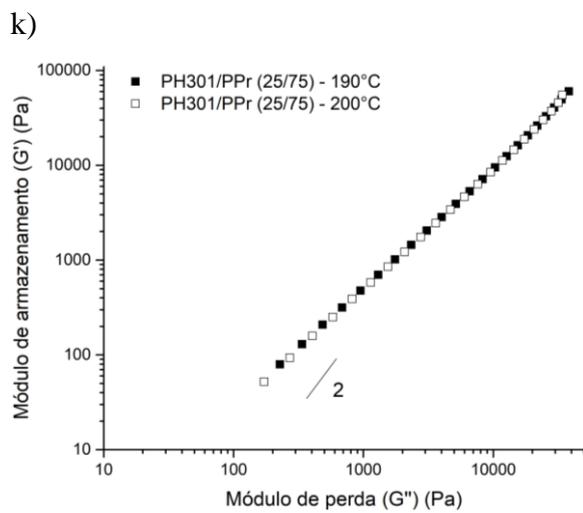
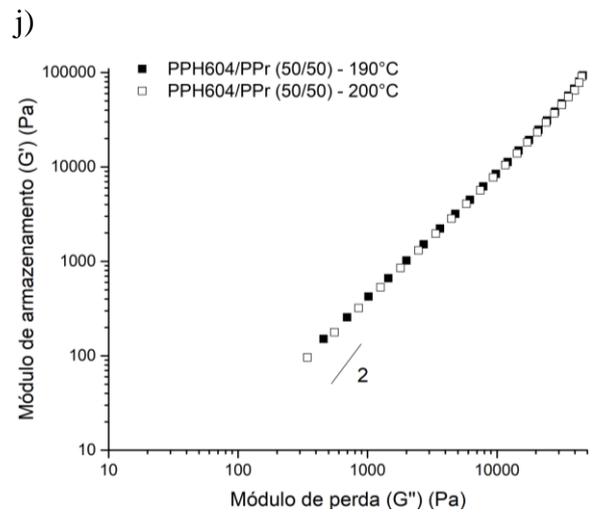
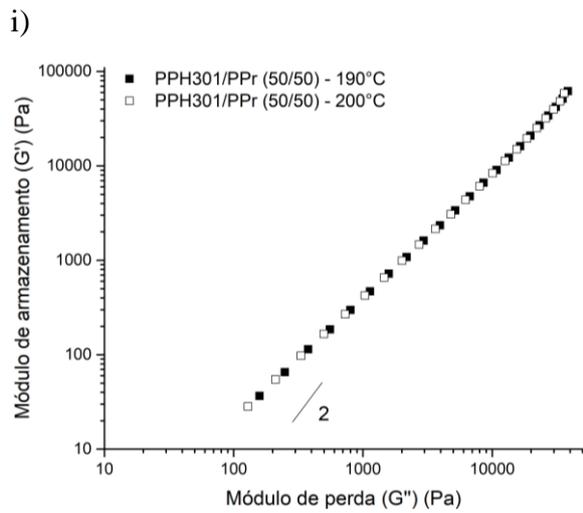
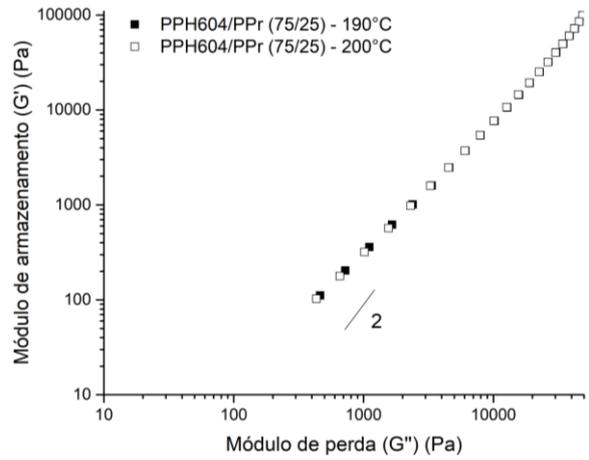
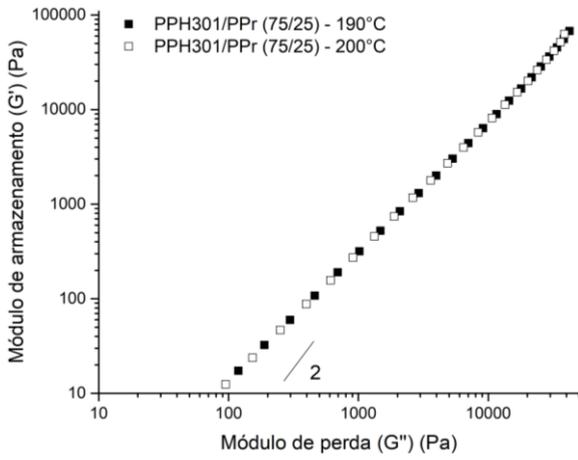


f)



g)

h)



m)

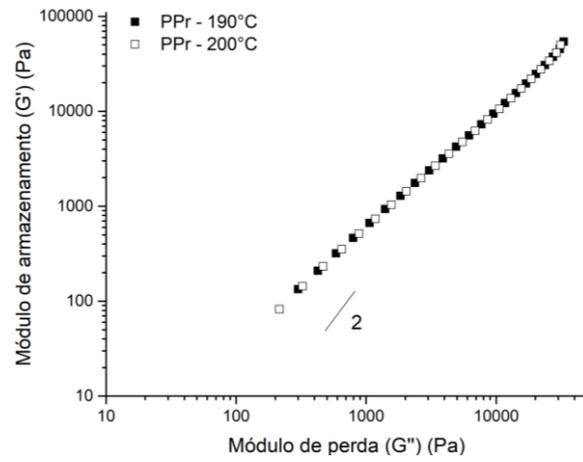
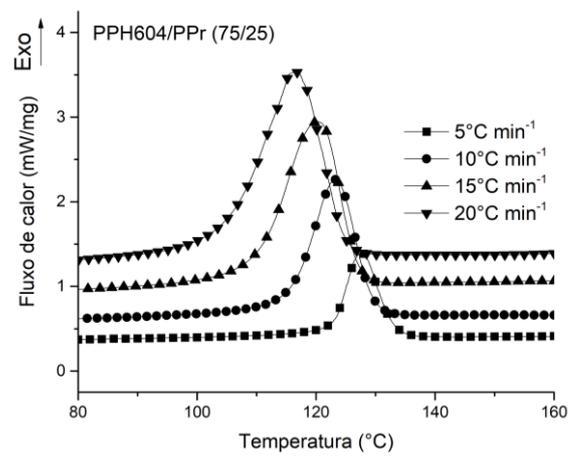
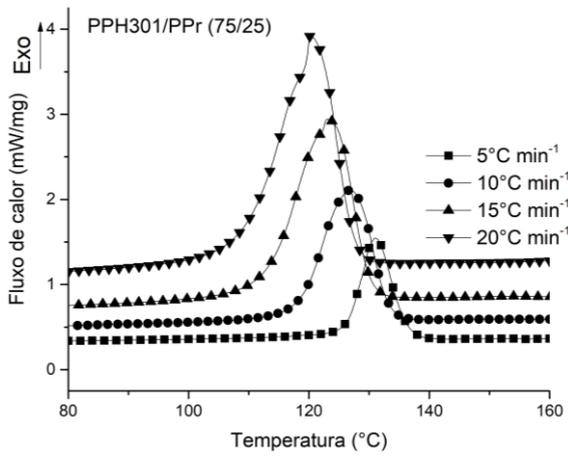
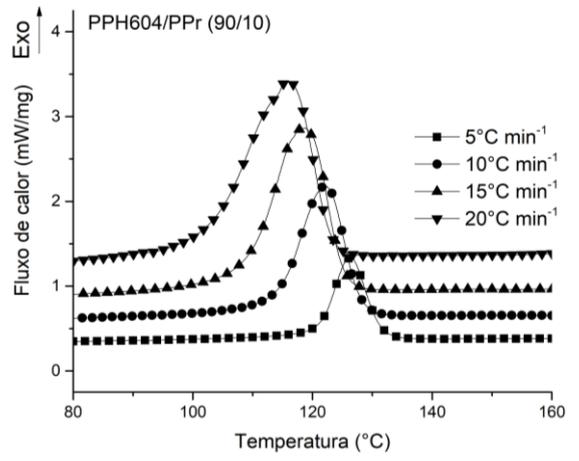
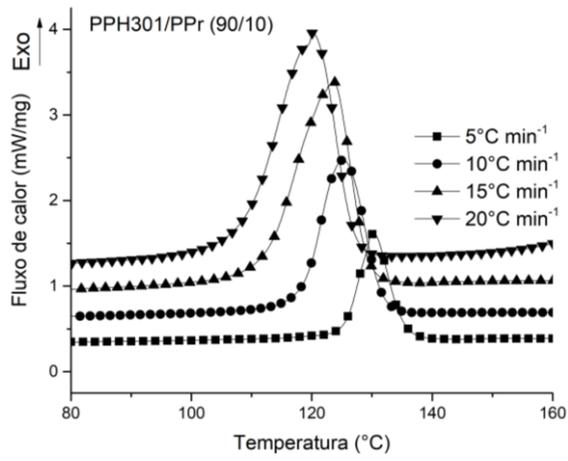
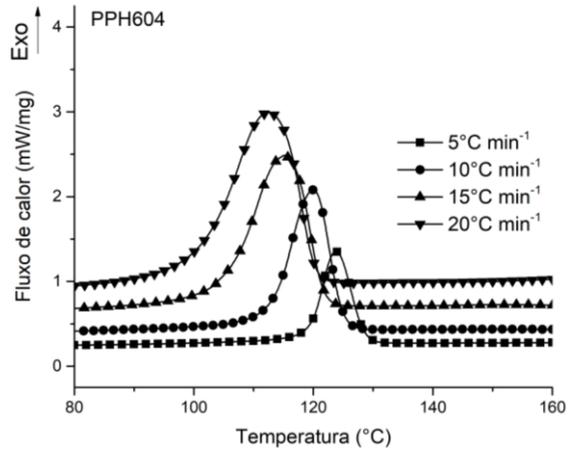
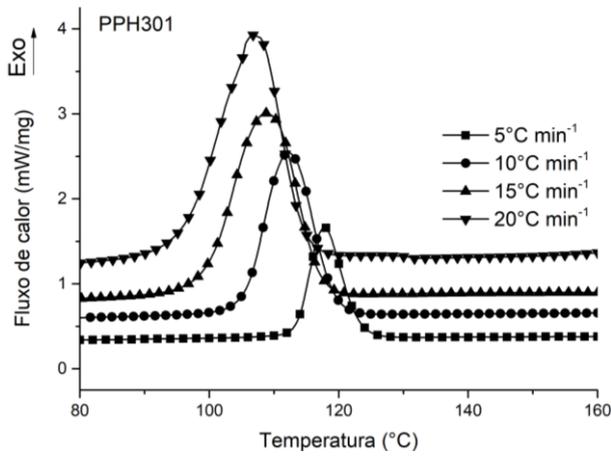


Figura 50: Gráficos de HAN (escala logarítmica) nas temperaturas de 190°C e 200°C das blendas a) PPH301, b) PPH604, c) PPH301/PPr (95/5), d) PPH604/PPr (95/5), e) PPH301/PPr (90/10), f) PPH604/PPr (90/10), g) PPH301/PPr (75/25), h) PPH604/PPr (75/25), i) PPH301/PPr (50/50), j) h) PPH604/PPr (50/50), k) PPH301/PPr (25/75), l) PPH604/PPr (25/75) e m) PPr.

APÊNDICE C



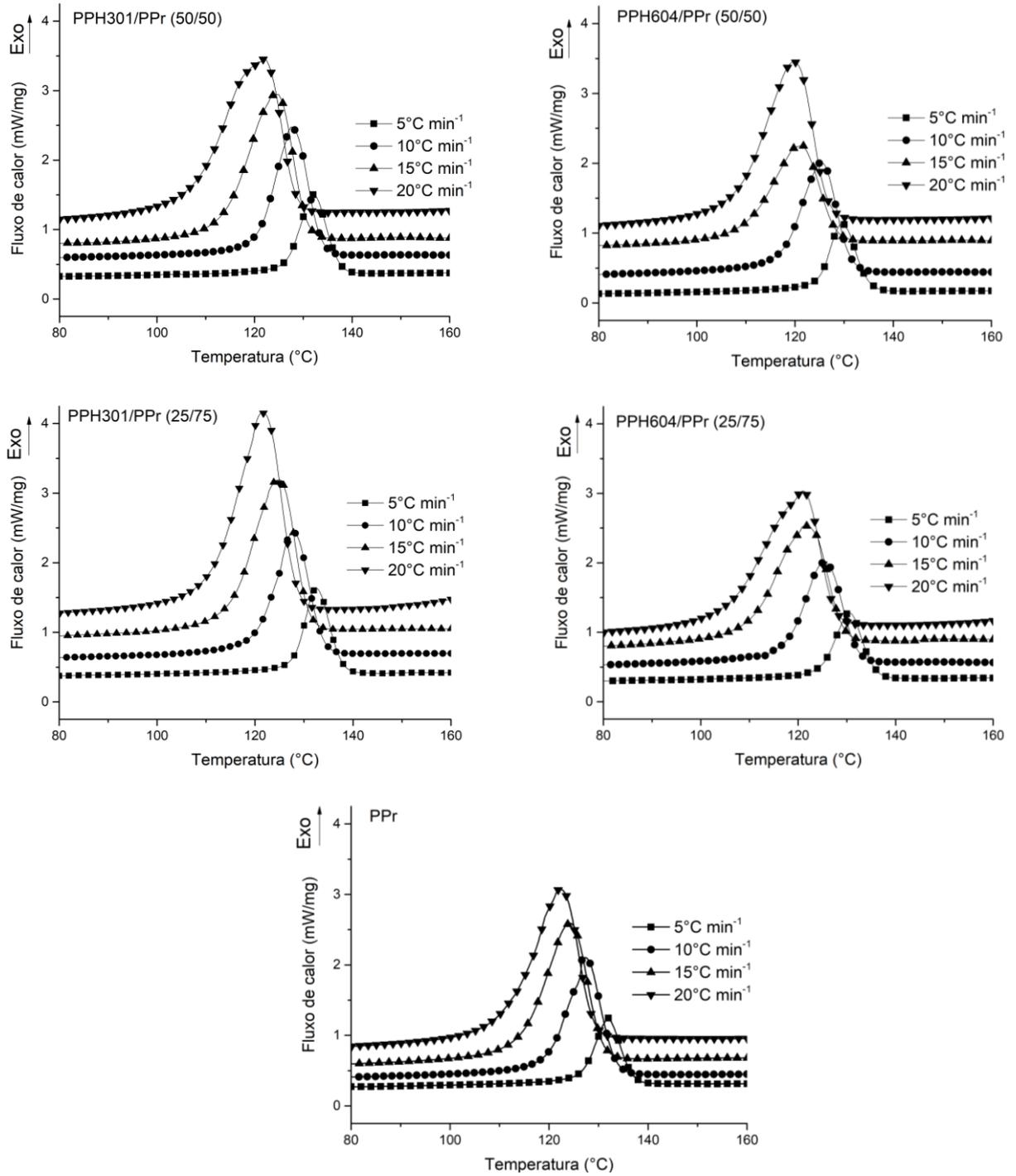
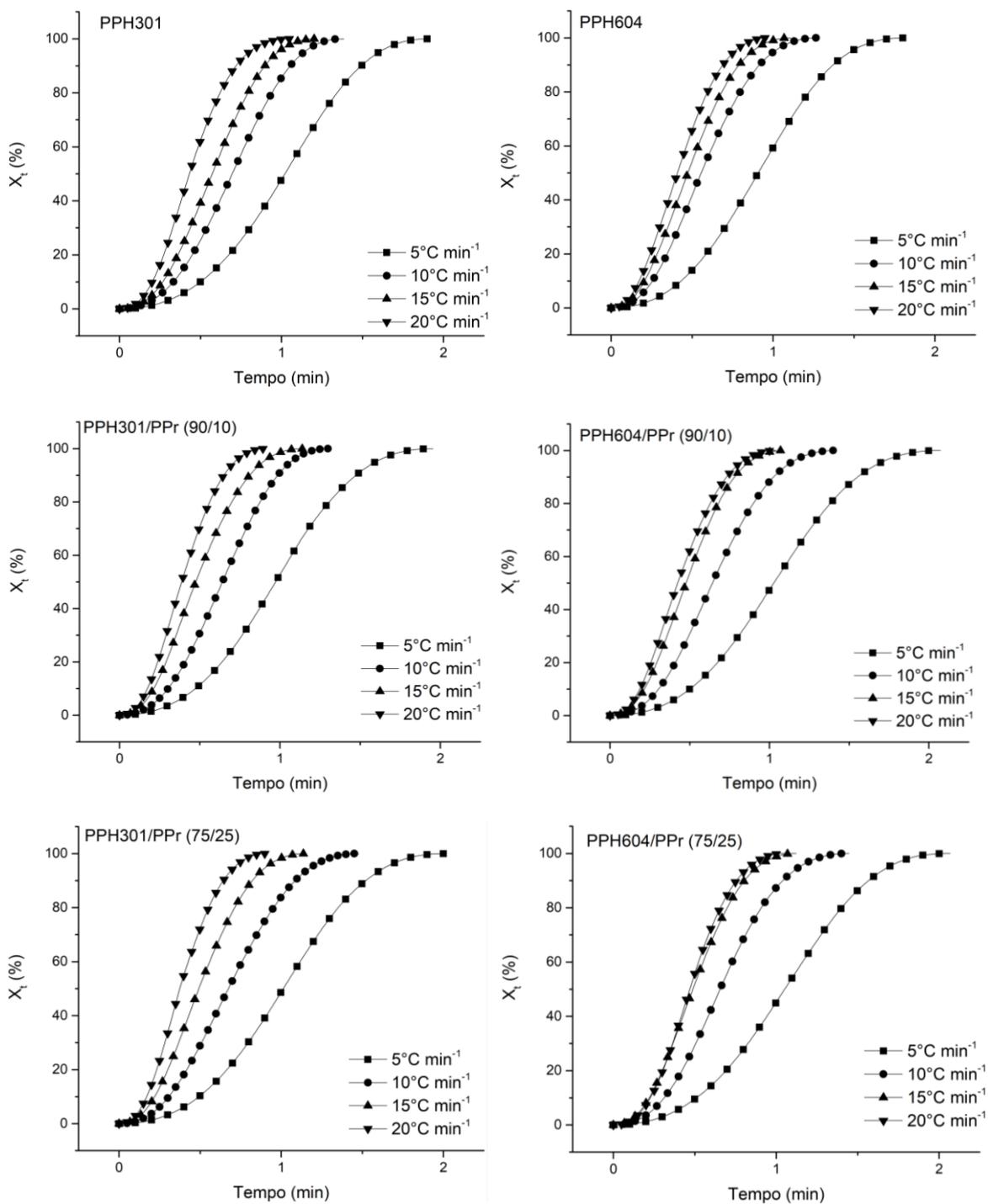


Figura 51: Gráficos de DSC para os polímeros e blends PPh/PPr a diferentes razões de resfriamento.

APÊNDICE D



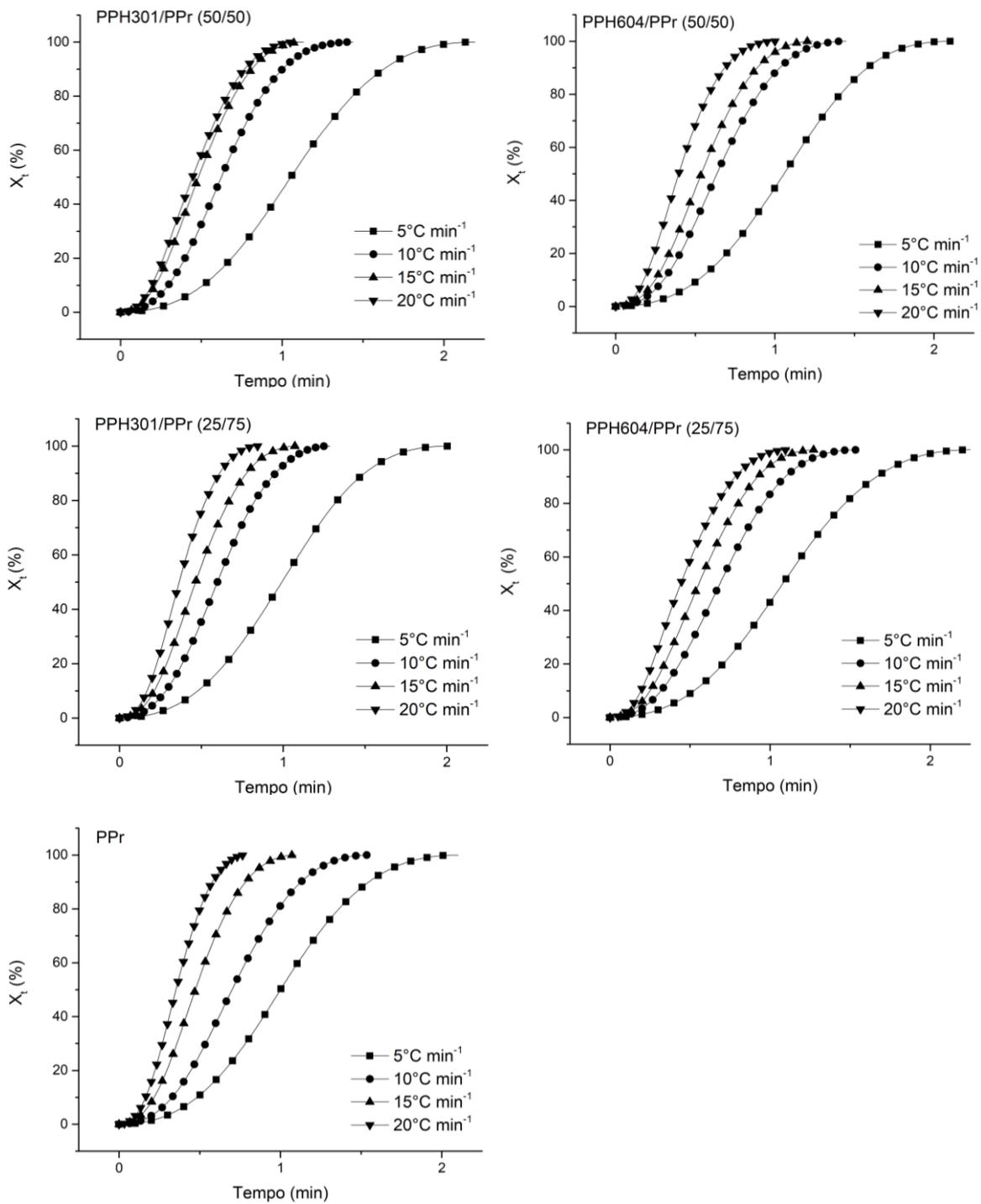
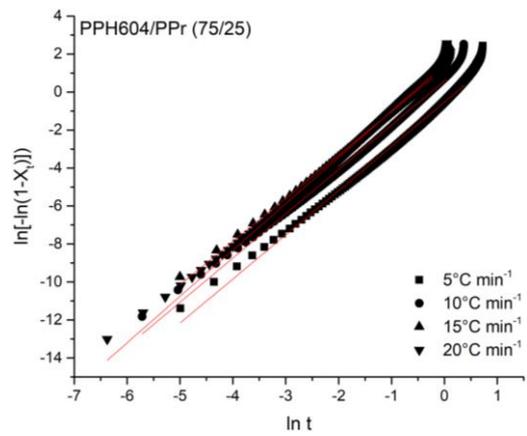
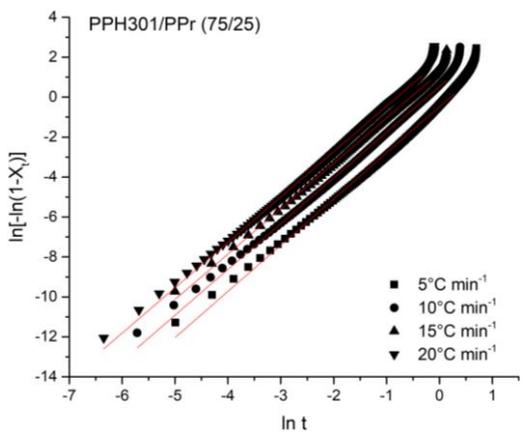
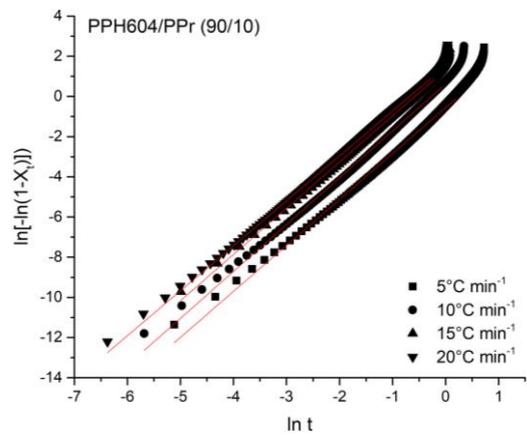
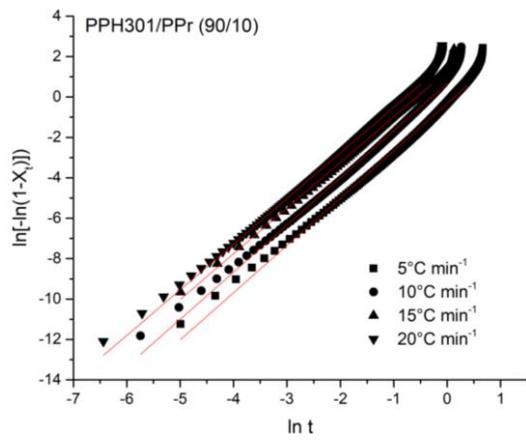
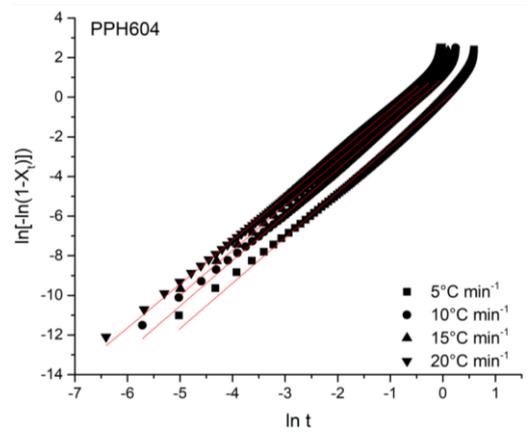
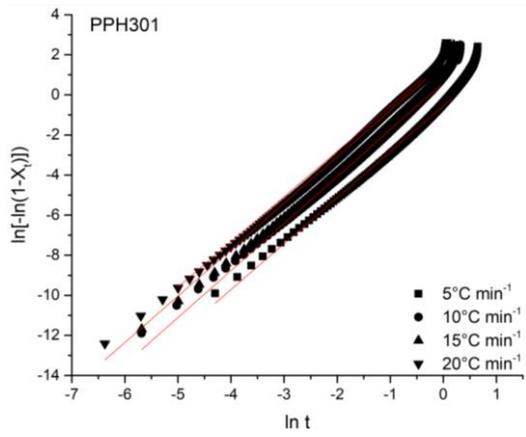


Figura 52: Cristalinidade relativa (X_t) versus tempo (t) para os polímeros puros e blends poliméricas

APÊNDICE E



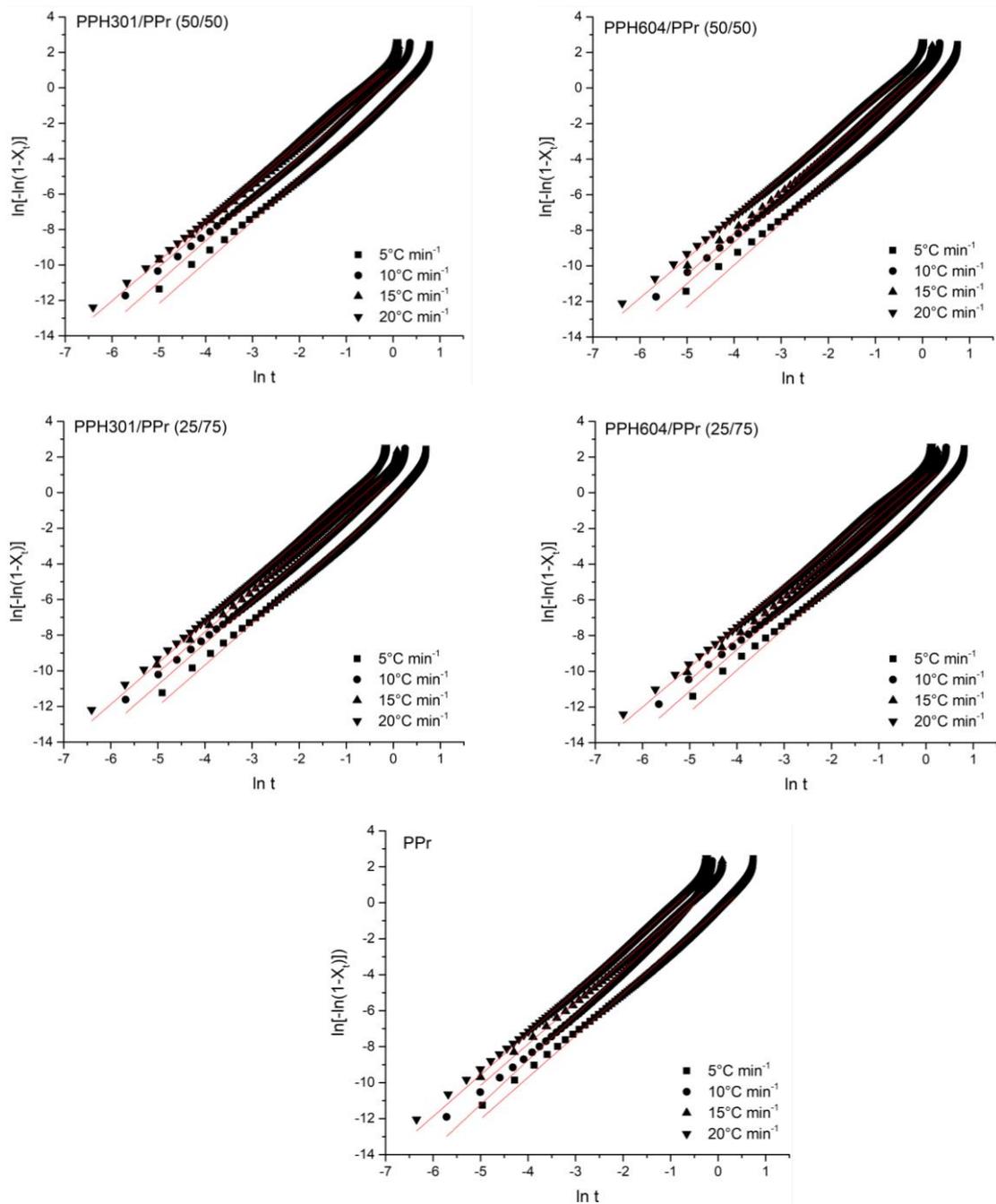


Figura 53: Gráficos de Avrami ($\ln(-\ln(1-X))$) versus $\ln t$ para a cristalização não isotérmica a partir do fundido dos polipropilenos e das blendas poliméricas.

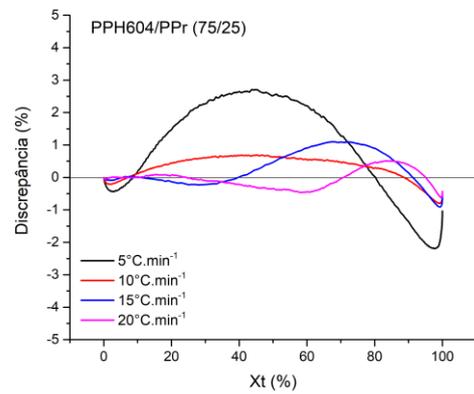
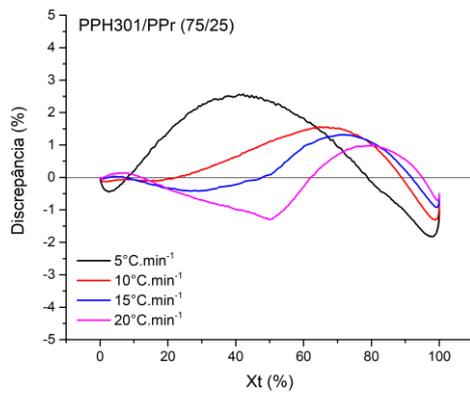
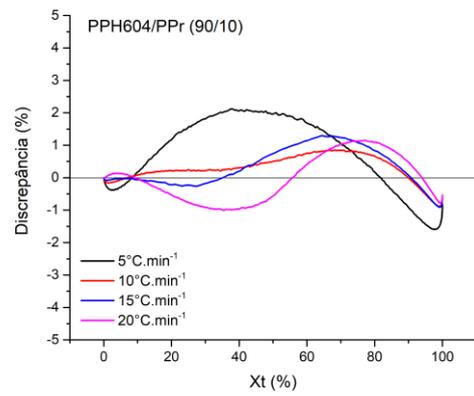
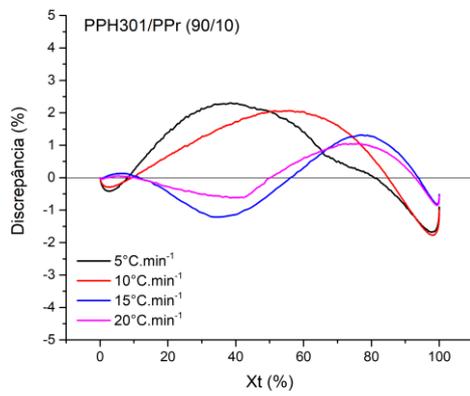
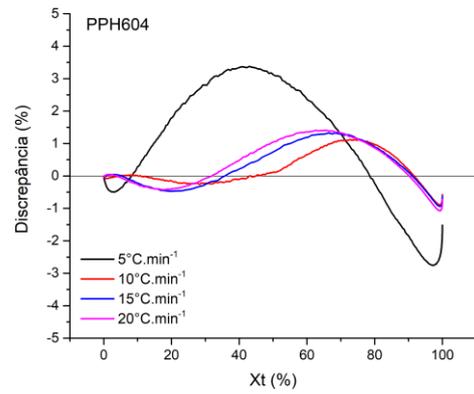
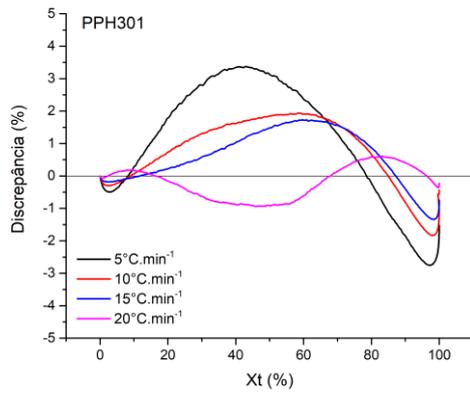
Tabela 13: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami/Jeziorny para os polipropilenos e blendas PPH301/PPr.

Material	Razão de resfriamento	n'			Ln k'			K'	Kc	R ²
	°C/min	n'	±	%	Ln k'	±	%			
PPH301	5	2,72	0,01	0,50	0,33	0,01	2,18	1,40	1,07	0,995
	10	2,62	0,01	0,26	0,82	0,01	0,64	2,26	1,09	0,998
	15	2,53	0,01	0,20	1,09	0,00	0,37	2,98	1,08	0,999
	20	2,43	0,00	0,06	1,65	0,00	0,09	5,22	1,09	0,999
PPH301/PPr (90/10)	5	2,66	0,01	0,35	0,23	0,01	2,18	1,26	1,05	0,997
	10	2,58	0,01	0,26	0,84	0,01	0,62	2,31	1,09	0,998
	15	2,32	0,00	0,20	1,34	0,00	0,33	3,83	1,09	0,999
	20	2,35	0,00	0,09	1,86	0,00	0,12	6,43	1,10	0,999
PPH301/PPr (75/25)	5	2,68	0,01	0,37	0,33	0,01	1,60	1,40	1,07	0,997
	10	2,44	0,00	0,16	0,63	0,00	0,44	1,87	1,06	0,999
	15	2,35	0,00	0,18	1,30	0,00	0,30	3,68	1,09	0,999
	20	2,34	0,00	0,09	1,89	0,00	0,13	6,62	1,10	0,999
PPH301/PPr (50/50)	5	2,62	0,01	0,26	0,46	0,00	0,78	1,59	1,10	0,998
	10	2,52	0,00	0,09	0,83	0,00	0,20	2,29	1,09	0,999
	15	2,34	0,00	0,16	1,34	0,00	0,26	3,82	1,09	0,999
	20	2,25	0,00	0,12	1,45	0,00	0,19	4,27	1,08	0,999
PPH301/PPr (25/75)	5	2,64	0,01	0,35	0,28	0,01	1,84	1,32	1,06	0,997
	10	2,53	0,00	0,15	0,96	0,00	0,31	2,60	1,10	0,999
	15	2,39	0,00	0,15	1,46	0,00	0,24	4,29	1,10	0,999
	20	2,40	0,00	0,07	2,04	0,00	0,10	7,66	1,11	0,999
PPr	5	2,61	0,01	0,26	0,33	0,00	1,11	1,39	1,07	0,998
	10	2,49	0,00	0,11	0,54	0,00	0,35	1,71	1,05	1,000
	15	2,41	0,00	0,12	1,43	0,00	0,19	4,20	1,10	0,999
	20	2,46	0,00	0,07	2,19	0,00	0,10	8,94	1,12	0,999

Tabela 14: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami/Jeziorny para os polipropilenos e blendas PPH604/PPr.

Material	Razão de resfriamento	n'			Ln K'			K'	Kc	R ²
	°C/min	n'	±	%	Ln K'	±	%			
PPH604	5	2,62	0,01	0,39	0,04	0,01	13,82	1,04	1,01	0,997
	10	2,42	0,00	0,11	1,05	0,00	0,20	2,87	1,11	1,000
	15	2,32	0,00	0,20	1,38	0,00	0,32	3,99	1,10	1,000
	20	2,24	0,00	0,12	1,67	0,00	0,17	5,30	1,09	0,999
PPH604/PPr (90/10)	5	2,67	0,01	0,32	0,38	0,00	1,20	1,46	1,08	0,998
	10	2,53	0,00	0,11	0,77	0,00	0,27	2,16	1,08	1,000
	15	2,40	0,00	0,18	1,43	0,00	0,30	4,18	1,10	1,000
	20	2,28	0,00	0,10	1,57	0,00	0,15	4,80	1,08	1,000
PPH604/PPr (75/25)	5	2,68	0,01	0,41	0,43	0,01	1,35	1,54	1,09	0,996
	10	2,55	0,00	0,12	0,73	0,00	0,29	2,07	1,08	1,000
	15	2,38	0,00	0,17	1,36	0,00	0,29	3,88	1,09	1,000
	20	2,44	0,01	0,21	1,44	0,01	0,56	4,21	1,07	0,997
PPH604/PPr (50/50)	5	2,70	0,01	0,35	0,45	0,00	1,11	1,57	1,09	0,997
	10	2,50	0,00	0,08	0,76	0,00	0,20	2,15	1,08	1,000
	15	2,42	0,00	0,12	1,13	0,00	0,22	3,10	1,08	1,000
	20	2,29	0,00	0,09	1,73	0,00	0,13	5,62	1,09	1,000
PPH604/PPr (25/75)	5	2,63	0,01	0,25	0,53	0,00	0,65	1,69	1,11	0,998
	10	2,49	0,00	0,12	0,60	0,00	0,36	1,82	1,06	0,999
	15	2,37	0,00	0,17	1,03	0,00	0,32	2,81	1,07	1,000
	20	2,23	0,00	0,16	1,42	0,00	0,24	4,13	1,07	0,999
PPr	5	2,61	0,01	0,26	0,33	0,00	1,11	1,39	1,07	0,998
	10	2,49	0,00	0,11	0,54	0,00	0,35	1,71	1,05	1,000
	15	2,41	0,00	0,12	1,43	0,00	0,19	4,20	1,10	0,999
	20	2,46	0,00	0,07	2,19	0,00	0,10	8,94	1,12	0,999

APÊNDICE F



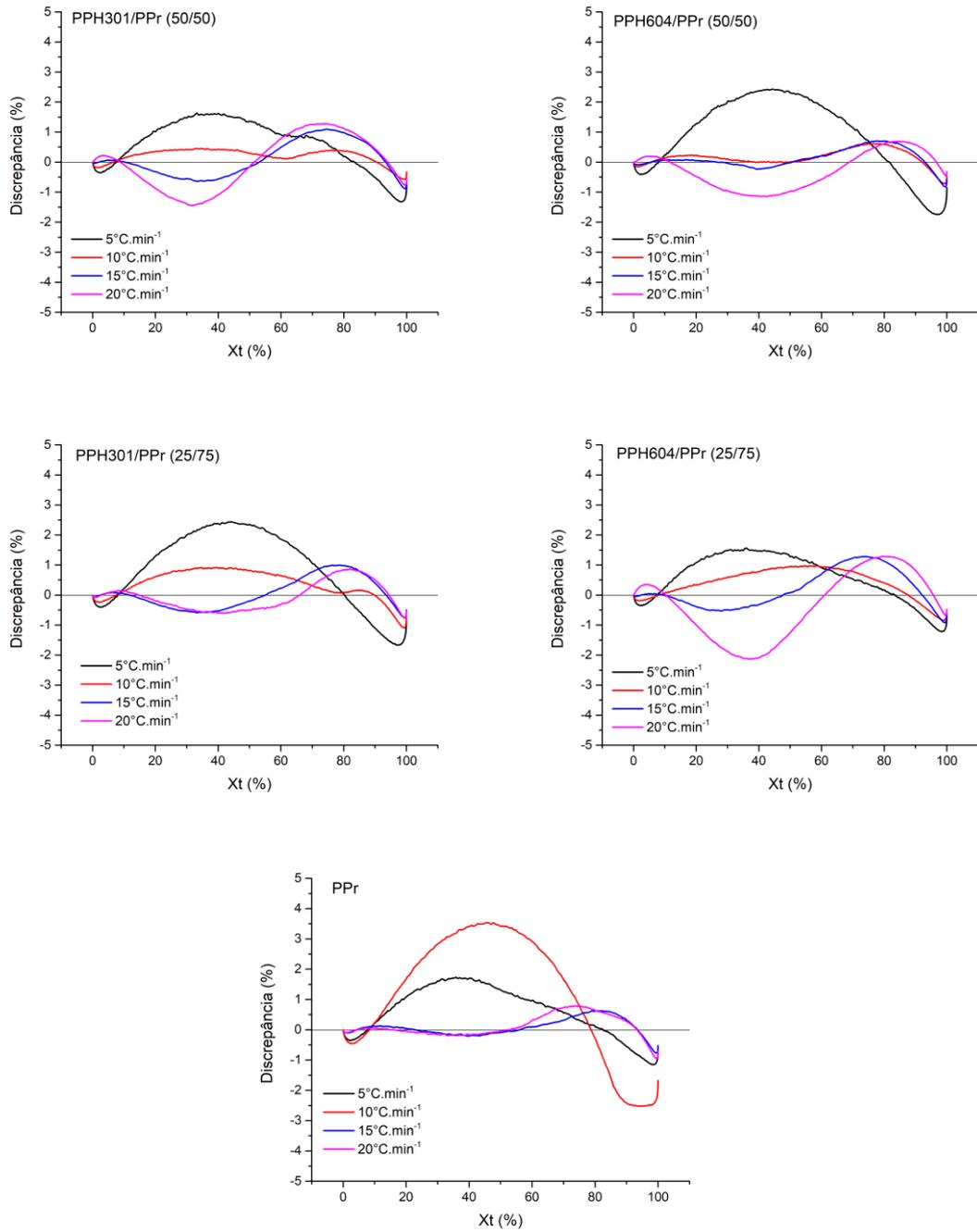


Figura 54: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de Pseudo-Avrami de todas as composições da blenda polimérica.

APÊNDICE G

Tabela 15: Resultados de cristalinidade relativa para diferentes temperaturas (entre 110 e 120°C) dos polipropilenos e blendas poliméricas estudadas (razões de resfriamento 5, 10, 15 e 20°C/min).

Material	Φ (°C/min)	T (°C)	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
PPH301	5	X(T)	96,2	95,7	95,0	93,9	91,6	86,8	77,8	64,6	49,4	34,8	22,8
	10	X(T)	72,4	62,7	52,0	41,2	30,9	21,9	14,6	9,0	5,5	3,3	2,0
	15	X(T)	35,8	27,9	20,8	14,7	9,9	6,5	4,2	2,8	2,1	1,7	1,4
	20	X(T)	18,9	13,6	9,7	6,9	5,0	3,9	3,1	2,6	2,3	2,0	1,8
PPH301/PPr (90/10)	5	X(T)	98,7	98,5	98,3	98,0	97,8	97,5	97,2	96,8	96,4	95,9	95,3
	10	X(T)	96,9	96,6	96,1	95,7	95,1	94,4	93,5	92,4	90,9	88,9	85,8
	15	X(T)	93,6	92,7	91,5	89,9	88,0	85,4	82,0	77,8	72,6	66,5	59,7
	20	X(T)	88,1	85,9	83,1	79,6	75,5	70,5	64,7	58,2	50,8	43,2	35,2
PPH301/PPr (75/25)	5	X(T)	98,0	97,7	97,4	97,1	96,8	96,4	96,0	95,6	95,1	94,6	94,0
	10	X(T)	97,4	97,1	96,7	96,3	95,8	95,2	94,4	93,5	92,2	90,5	88,1
	15	X(T)	93,2	92,3	91,2	89,9	88,1	85,9	83,0	79,4	74,9	69,4	63,0
	20	X(T)	87,2	85,3	83,0	80,1	76,7	72,6	67,7	62,1	55,8	49,1	41,8
PPH301/PPr (50/50)	5	X(T)	97,4	97,2	96,9	96,7	96,4	96,1	95,8	95,4	94,9	94,4	93,8
	10	X(T)	97,1	96,7	96,3	95,9	95,4	94,9	94,2	93,5	92,5	91,4	90,0
	15	X(T)	93,9	93,0	92,0	90,7	89,1	87,1	84,6	81,5	77,6	73,3	67,8
	20	X(T)	83,2	81,1	78,4	75,3	71,7	67,4	62,7	57,4	51,8	45,9	39,8
PPH301/PPr (25/75)	5	X(T)	98,2	98,0	97,7	97,4	97,1	96,7	96,4	95,9	95,5	94,9	94,4
	10	X(T)	96,9	96,5	96,1	95,5	94,9	94,2	93,3	92,4	91,3	90,0	88,2
	15	X(T)	95,8	95,1	94,2	93,1	91,8	90,2	88,2	85,6	82,3	78,1	72,8
	20	X(T)	88,1	86,5	84,7	82,4	79,6	76,2	72,1	67,2	61,6	55,2	47,8
PPr	5	X(T)	96,2	95,8	95,5	95,1	94,6	94,2	93,7	93,1	92,5	91,9	91,2
	10	X(T)	95,9	95,4	94,9	94,3	93,6	92,9	92,0	91,0	89,7	88,2	86,3
	15	X(T)	91,6	90,7	89,7	88,5	87,0	85,2	82,9	80,1	76,9	72,6	67,4
	20	X(T)	89,0	87,4	85,5	83,3	80,7	77,5	73,9	69,6	64,7	58,9	52,3
T (°C)			110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
PPH604	5	X(T)	92,2	91,7	91,0	90,4	89,6	88,7	87,7	86,5	85,0	82,9	79,8
	10	X(T)	92,6	91,4	89,8	87,7	84,9	81,0	75,7	68,3	59,1	48,4	36,6
	15	X(T)	70,1	64,8	58,6	51,6	44,0	36,2	28,3	20,8	14,0	8,4	4,5
	20	X(T)	52,9	46,8	40,0	33,3	26,8	20,5	14,6	9,7	5,9	3,4	2,1
PPH604/PPr (90/10)	5	X(T)	96,6	96,1	95,7	95,1	94,5	93,8	93,0	92,2	91,1	89,9	88,3
	10	X(T)	93,0	92,1	90,9	89,5	87,8	85,6	82,6	78,7	73,4	66,7	58,7
	15	X(T)	82,3	79,9	76,8	73,0	68,3	62,6	55,9	48,6	40,8	32,9	25,2
	20	X(T)	66,1	61,3	56,0	50,4	44,5	38,3	31,8	25,3	18,9	13,6	9,2
PPH604/PPr (75/25)	5	X(T)	95,7	95,3	94,9	94,4	93,8	93,2	92,6	91,8	91,0	90,1	88,9

	10	X(T)	94,0	93,2	92,3	91,2	89,9	88,3	86,2	83,6	80,1	75,4	69,4
	15	X(T)	85,5	83,7	81,4	78,5	75,0	70,6	65,3	59,1	52,2	44,7	36,9
	20	X(T)	74,6	70,7	66,1	60,9	55,2	48,8	41,8	34,4	27,5	21,1	15,5
PPH604/PPr (50/50)	5	X(T)	98,8	98,5	98,2	97,9	97,5	97,0	96,5	96,0	95,3	94,6	93,8
	10	X(T)	94,5	93,9	93,1	92,3	91,4	90,2	88,9	87,2	85,1	82,3	78,6
	15	X(T)	87,0	85,2	82,9	80,2	77,0	73,1	68,5	63,1	57,1	50,4	43,2
	20	X(T)	81,7	79,4	76,6	73,2	69,1	64,4	59,1	53,2	46,6	39,6	32,1
PPH604/PPr (25/75)	5	X(T)	95,9	95,5	95,1	94,7	94,3	93,8	93,3	92,7	92,1	91,4	90,6
	10	X(T)	94,3	93,7	93,0	92,3	91,6	90,5	89,2	87,6	85,5	82,9	79,4
	15	X(T)	88,4	86,8	84,8	82,3	79,3	75,7	71,4	66,3	60,5	54,3	47,6
	20	X(T)	80,4	77,7	74,6	71,0	66,9	62,4	57,3	52,0	46,3	40,4	34,1
PPr	5	X(T)	96,2	95,8	95,5	95,1	94,6	94,2	93,7	93,1	92,5	91,9	91,2
	10	X(T)	95,9	95,4	94,9	94,3	93,6	92,9	92,0	91,0	89,7	88,2	86,3
	15	X(T)	91,6	90,7	89,7	88,5	87,0	85,2	82,9	80,1	76,9	72,6	67,4
	20	X(T)	89,0	87,4	85,5	83,3	80,7	77,5	73,9	69,6	64,7	58,9	52,3

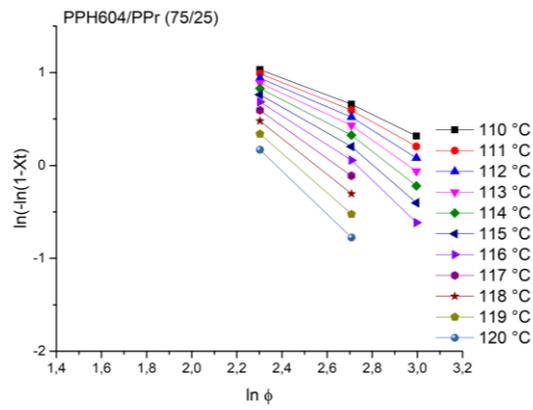
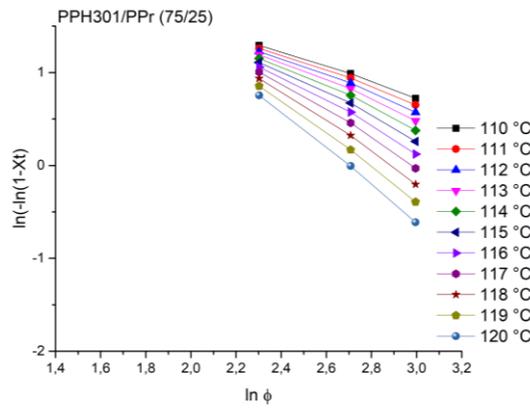
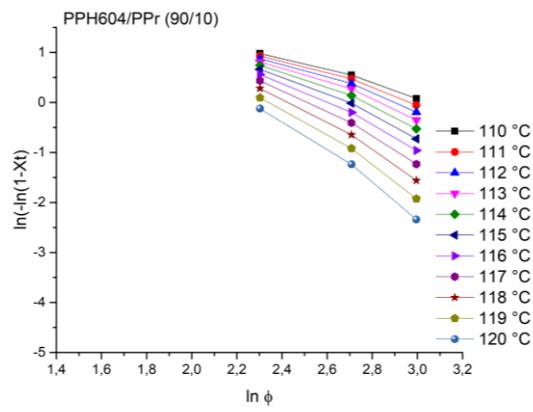
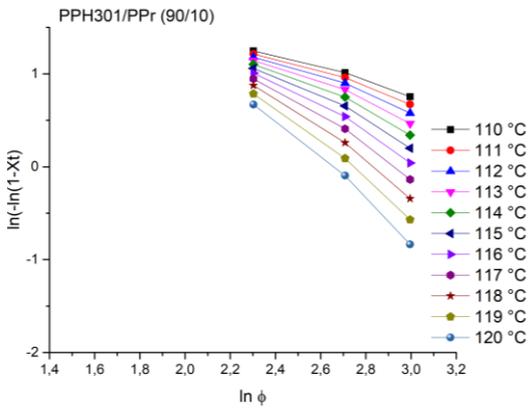
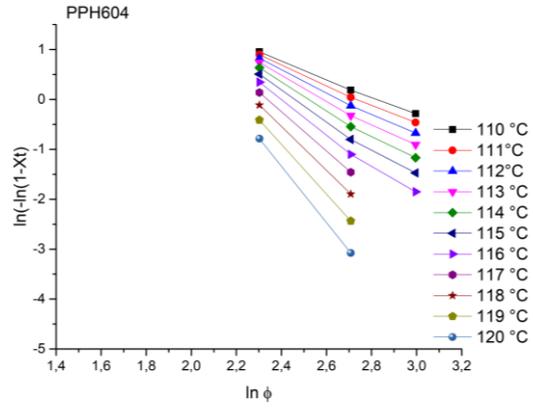
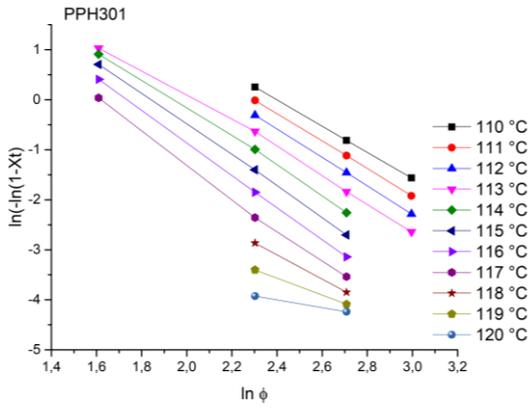
Tabela 16: Parâmetros de Ozawa para os polipropilenos e blendas poliméricas estudadas.

Material	T (°C)	m			ln K(T)			K(T)	R ²	Material	T (°C)	m			ln K(T)			K(T)	R ²
			±	%		±	%						±	%		±	%		
PPH301	110	1,97	0,25	13	4,51	0,61	13	90,61	0,95	PPH604	110	0,88	0,35	40	2,56	0,86	34	12,96	0,76
	111	2,20	0,21	9	4,81	0,51	11	123,09	0,97		111	0,99	0,37	38	2,73	0,92	34	15,29	0,78
	112	2,43	0,16	7	5,11	0,39	8	166,15	0,99		112	1,13	0,40	36	2,93	0,99	34	18,77	0,80
	113	2,65	0,10	4	5,36	0,24	4	212,25	1,00		113	1,28	0,43	33	3,16	1,05	33	23,53	0,82
	114	2,82	0,06	2	5,46	0,16	3	234,88	1,00		114	1,45	0,45	31	3,42	1,11	32	30,47	0,84
	115	2,91	0,15	5	5,33	0,38	7	207,19	0,99		115	1,65	0,47	29	3,72	1,17	31	41,09	0,86
	116	2,89	0,28	10	4,94	0,69	14	139,64	0,97		116	1,89	0,50	26	4,09	1,23	30	59,54	0,88
	117	2,78	0,41	15	4,31	1,02	24	74,26	0,94		117	2,18	0,52	24	4,51	1,28	28	91,24	0,90
	118	2,59	0,52	20	3,50	1,29	37	33,21	0,89		118	2,52	0,54	22	5,02	1,33	27	151,08	0,92
	119	2,33	0,63	27	2,54	1,56	61	12,66	0,81		119	2,90	0,56	19	5,55	1,37	25	258,23	0,93
120	2,01	0,73	36	1,45	1,78	123	4,27	0,69	120	3,24	0,56	17	5,98	1,37	23	395,33	0,94		
PPH301/PPr (90/10)	110	0,49	0,08	17	2,31	0,21	9	10,06	0,94	PPH604/PPr (90/10)	110	0,79	0,20	25	2,60	0,48	19	13,43	0,89
	111	0,53	0,10	19	2,34	0,25	11	10,33	0,93		111	0,85	0,22	26	2,67	0,54	20	14,48	0,88
	112	0,57	0,12	21	2,38	0,29	12	10,80	0,92		112	0,92	0,24	26	2,76	0,59	21	15,82	0,88
	113	0,62	0,14	22	2,45	0,34	14	11,55	0,91		113	1,00	0,26	26	2,87	0,64	22	17,62	0,88
	114	0,69	0,16	23	2,53	0,39	16	12,54	0,90		114	1,10	0,28	26	3,00	0,69	23	20,03	0,88
	115	0,76	0,18	24	2,63	0,45	17	13,92	0,90		115	1,21	0,30	25	3,15	0,74	23	23,37	0,89
	116	0,85	0,21	24	2,76	0,51	18	15,79	0,89		116	1,35	0,32	24	3,34	0,79	24	28,29	0,90
	117	0,95	0,23	24	2,91	0,57	20	18,31	0,89		117	1,51	0,34	22	3,57	0,83	23	35,49	0,91
	118	1,08	0,26	24	3,09	0,64	21	21,89	0,90		118	1,71	0,36	21	3,85	0,89	23	46,77	0,92
	119	1,21	0,28	23	3,28	0,69	21	26,52	0,90		119	1,93	0,38	20	4,15	0,93	22	63,44	0,93

	120	1,37	0,31	22	3,50	0,75	21	33,20	0,91		120	2,17	0,39	18	4,49	0,96	21	89,05	0,94
PPH301/PPr (75/25)	110	0,45	0,14	32	2,16	0,35	16	8,69	0,83	PPH604/PPr (75/25)	110	0,58	0,17	29	2,19	0,42	19	8,90	0,85
	111	0,47	0,15	33	2,18	0,38	17	8,85	0,83		111	0,63	0,19	30	2,25	0,46	21	9,48	0,85
	112	0,50	0,17	33	2,21	0,41	19	9,12	0,82		112	0,70	0,21	30	2,33	0,51	22	10,27	0,85
	113	0,55	0,18	33	2,25	0,45	20	9,53	0,82		113	0,77	0,23	30	2,43	0,56	23	11,33	0,85
	114	0,60	0,20	33	2,31	0,49	21	10,10	0,82		114	0,86	0,25	29	2,55	0,62	24	12,76	0,85
	115	0,66	0,22	33	2,39	0,53	22	10,91	0,82		115	0,96	0,27	29	2,69	0,67	25	14,79	0,86
	116	0,73	0,23	32	2,49	0,58	23	12,05	0,83		116	1,08	0,30	28	2,87	0,74	26	17,71	0,87
	117	0,82	0,26	31	2,61	0,63	24	13,59	0,84		117	1,23	0,33	27	3,09	0,82	26	22,02	0,87
	118	0,92	0,27	30	2,75	0,67	25	15,61	0,85		118	1,39	0,36	26	3,33	0,88	26	27,84	0,88
	119	1,03	0,29	28	2,90	0,71	24	18,22	0,86		119	1,58	0,38	24	3,60	0,93	26	36,43	0,90
120	1,16	0,31	26	3,09	0,75	24	21,94	0,88	120	1,78	0,39	22	3,89	0,97	25	48,74	0,91		
PPH301/PPr (50/50)	110	0,46	0,21	45	2,15	0,51	24	8,55	0,71	PPH604/PPr (50/50)	110	0,70	0,04	5	2,63	0,09	3	13,84	0,99
	111	0,49	0,22	44	2,18	0,54	25	8,88	0,72		111	0,72	0,05	7	2,62	0,12	5	13,75	0,99
	112	0,53	0,23	43	2,23	0,56	25	9,33	0,73		112	0,75	0,06	8	2,63	0,15	6	13,94	0,99
	113	0,58	0,24	42	2,29	0,60	26	9,92	0,74		113	0,79	0,08	10	2,66	0,20	7	14,36	0,98
	114	0,64	0,26	41	2,37	0,64	27	10,68	0,75		114	0,84	0,10	12	2,71	0,24	9	15,07	0,97
	115	0,70	0,28	40	2,46	0,68	28	11,66	0,76		115	0,91	0,12	13	2,78	0,29	11	16,15	0,97
	116	0,77	0,30	38	2,56	0,73	29	12,93	0,77		116	0,98	0,14	14	2,87	0,35	12	17,64	0,96
	117	0,86	0,32	37	2,68	0,78	29	14,56	0,78		117	1,07	0,17	15	2,98	0,41	14	19,73	0,95
	118	0,95	0,34	36	2,81	0,84	30	16,64	0,79		118	1,18	0,19	16	3,12	0,47	15	22,71	0,95
	119	1,05	0,37	35	2,95	0,90	30	19,17	0,80		119	1,31	0,22	16	3,29	0,53	16	26,91	0,95
120	1,16	0,39	33	3,12	0,95	31	22,63	0,82	120	1,47	0,24	16	3,51	0,59	17	33,36	0,95		
PPH301/PPr	110	0,40	0,15	38	2,10	0,37	18	8,16	0,78	PPH604/PPr	110	0,47	0,13	28	1,99	0,32	16	7,29	0,86

(25/75)	111	0,42	0,15	36	2,10	0,38	18	8,19	0,79	(25/75)	111	0,51	0,14	28	2,03	0,35	17	7,61	0,87
	112	0,45	0,16	35	2,12	0,39	18	8,29	0,80		112	0,55	0,15	28	2,09	0,38	18	8,06	0,87
	113	0,48	0,16	34	2,14	0,40	19	8,49	0,81		113	0,61	0,17	28	2,16	0,41	19	8,66	0,87
	114	0,52	0,17	33	2,18	0,42	19	8,82	0,82		114	0,67	0,18	28	2,24	0,45	20	9,42	0,87
	115	0,57	0,18	32	2,23	0,45	20	9,31	0,83		115	0,74	0,20	27	2,34	0,49	21	10,36	0,88
	116	0,63	0,20	31	2,30	0,48	21	9,99	0,83		116	0,83	0,21	26	2,45	0,53	21	11,62	0,88
	117	0,70	0,21	31	2,39	0,52	22	10,96	0,84		117	0,92	0,23	25	2,58	0,56	22	13,16	0,89
	118	0,78	0,23	30	2,51	0,57	23	12,31	0,85		118	1,02	0,24	23	2,72	0,59	22	15,13	0,90
	119	0,88	0,25	29	2,65	0,62	24	14,17	0,86		119	1,14	0,25	22	2,87	0,62	21	17,69	0,91
	120	1,01	0,28	28	2,83	0,69	24	16,95	0,87		120	1,27	0,26	20	3,06	0,64	21	21,34	0,92
PPr	110	0,29	0,10	34	1,70	0,24	14	5,49	0,82	PPr	110	0,29	0,10	34	1,70	0,24	14	5,49	0,82
	111	0,31	0,10	33	1,72	0,25	15	5,57	0,82		111	0,31	0,10	33	1,72	0,25	15	5,57	0,82
	112	0,34	0,11	32	1,74	0,27	15	5,71	0,83		112	0,34	0,11	32	1,74	0,27	15	5,71	0,83
	113	0,37	0,12	31	1,77	0,29	16	5,88	0,84		113	0,37	0,12	31	1,77	0,29	16	5,88	0,84
	114	0,41	0,13	31	1,81	0,31	17	6,12	0,84		114	0,41	0,13	31	1,81	0,31	17	6,12	0,84
	115	0,46	0,14	30	1,86	0,34	18	6,44	0,84		115	0,46	0,14	30	1,86	0,34	18	6,44	0,84
	116	0,51	0,15	30	1,93	0,37	19	6,87	0,85		116	0,51	0,15	30	1,93	0,37	19	6,87	0,85
	117	0,57	0,17	29	2,01	0,41	20	7,44	0,86		117	0,57	0,17	29	2,01	0,41	20	7,44	0,86
	118	0,65	0,18	28	2,10	0,45	21	8,18	0,86		118	0,65	0,18	28	2,10	0,45	21	8,18	0,86
	119	0,74	0,20	27	2,23	0,49	22	9,27	0,87		119	0,74	0,20	27	2,23	0,49	22	9,27	0,87
120	0,85	0,22	26	2,38	0,54	22	10,83	0,88	120	0,85	0,22	26	2,38	0,54	22	10,83	0,88		

APÊNDICE H



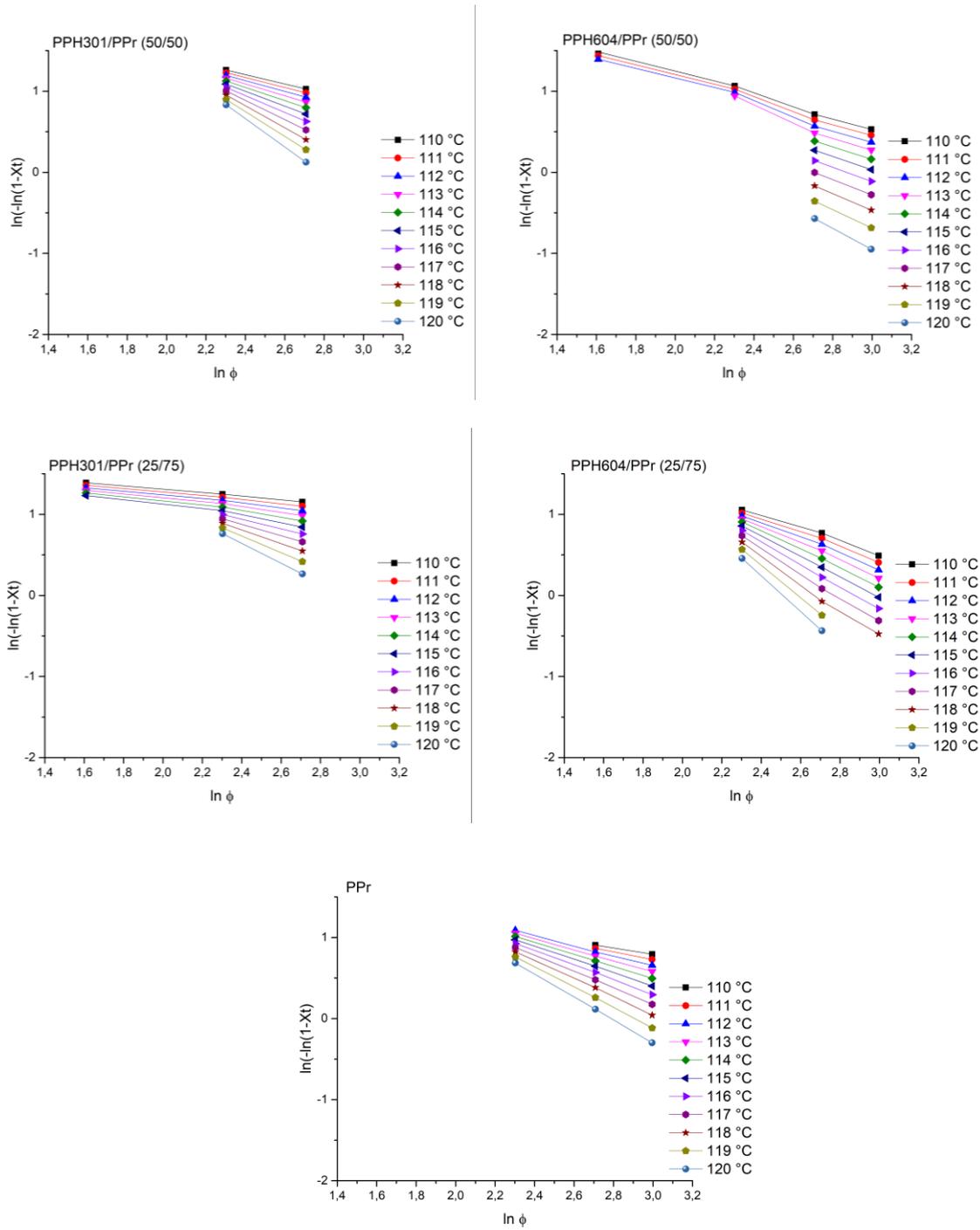


Figura 55: Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln \phi$ para a cristalização dos polipropilenos e blendas PPh/PPr.

Tabela 17: Resultados dos coeficientes de Ozawa recalculados

Material	T (°C)	m	ln K(T)	Material	T (°C)	m	ln K(T)
PPH301	110	2,62	6,29	PPH604	110	1,80	5,09
	111	2,75	6,31		111	1,97	5,42
	112	2,85	6,26		112	2,17	5,81
	113	2,65	5,36		113	2,39	6,21
	114	2,87	5,55		114	2,62	6,64
	115	3,09	5,70		115	2,88	7,10
	116	3,23	5,61		116	3,19	7,66
	117	3,28	5,28		117	3,94	9,22
	118	2,43	2,73		118	4,40	10,01
	119	1,69	0,49		119	4,99	11,08
	120	0,78	-2,14		120	5,65	12,21
PPH301/PPr (90/10)	110	0,70	2,88	PPH604/PPr (90/10)	110	1,28	3,96
	111	0,77	3,01		111	1,40	4,18
	112	0,86	3,17		112	1,52	4,42
	113	0,97	3,39		113	1,66	4,68
	114	1,09	3,63		114	1,81	4,96
	115	1,22	3,90		115	1,98	5,26
	116	1,38	4,21		116	2,17	5,60
	117	1,55	4,53		117	2,38	5,96
	118	1,74	4,92		118	2,63	6,39
	119	1,94	5,28		119	2,89	6,80
	120	2,16	5,67		120	3,17	7,22
PPH301/PPr (75/25)	110	0,82	3,18	PPH604/PPr (75/25)	110	1,03	3,41
	111	0,87	3,28		111	1,12	3,58
	112	0,94	3,40		112	1,23	3,79
	113	1,02	3,55		113	1,35	4,03
	114	1,11	3,72		114	1,50	4,30
	115	1,22	3,93		115	1,66	4,62
	116	1,34	4,17		116	1,85	4,99
	117	1,48	4,44		117	1,74	4,60
	118	1,64	4,72		118	1,93	4,93
	119	1,79	4,99		119	2,13	5,24
	120	1,97	5,29		120	2,33	5,53
PPH301/PPr (50/50)	110	0,58	2,60	PPH604/PPr (50/50)	110	0,70	2,63
	111	0,62	2,65		111	0,72	2,62
	112	0,67	2,73		112	0,75	2,63
	113	0,73	2,84		113	0,98	3,17
	114	0,81	2,99		114	0,77	2,48
	115	0,91	3,18		115	0,83	2,52
	116	1,03	3,43		116	0,89	2,54
	117	1,18	3,73		117	0,95	2,58
	118	1,36	4,09		118	1,04	2,65
	119	1,53	4,41		119	1,15	2,76
	120	1,75	4,85		120	1,31	2,97
PPH301/PPr (25/75)	110	0,21	1,74	PPH604/PPr (25/75)	110	0,81	2,92
	111	0,23	1,74		111	0,87	3,03
	112	0,25	1,74		112	0,95	3,18
	113	0,28	1,75		113	1,05	3,37
	114	0,31	1,77		114	1,16	3,58
	115	0,34	1,80		115	1,27	3,77
	116	0,59	2,35		116	1,39	4,00

	117	0,70	2,56		117	1,51	4,21
	118	0,85	2,84		118	1,65	4,43
	119	1,02	3,19		119	2,00	5,18
	120	1,22	3,58		120	2,20	5,53
PPr	110	0,39	1,97	PPr	110	0,39	1,97
	111	0,48	2,15		111	0,48	2,15
	112	0,63	2,53		112	0,63	2,53
	113	0,68	2,61		113	0,68	2,61
	114	0,74	2,73		114	0,74	2,73
	115	0,82	2,87		115	0,82	2,87
	116	0,91	3,02		116	0,91	3,02
	117	1,01	3,21		117	1,01	3,21
	118	1,12	3,42		118	1,12	3,42
	119	1,26	3,67		119	1,26	3,67
	120	1,42	3,96		120	1,42	3,96

APÊNDICE I

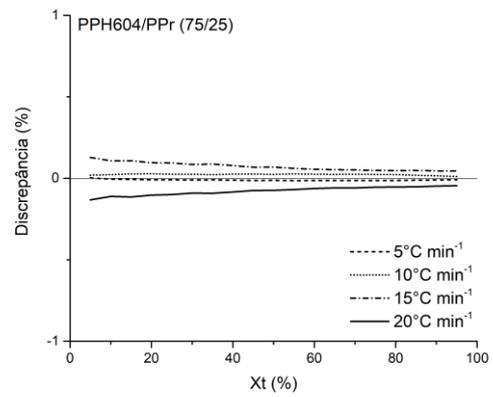
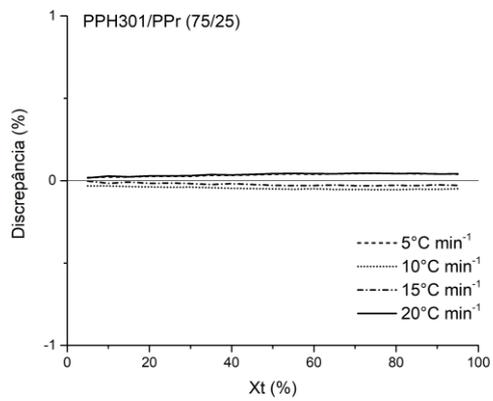
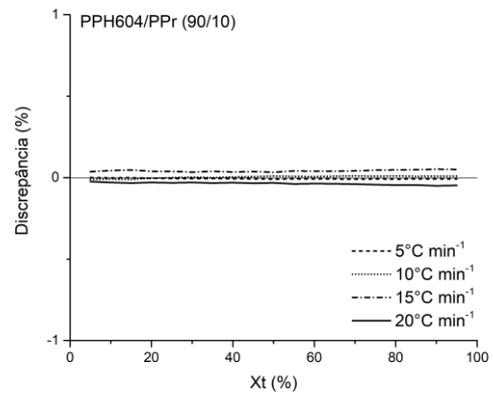
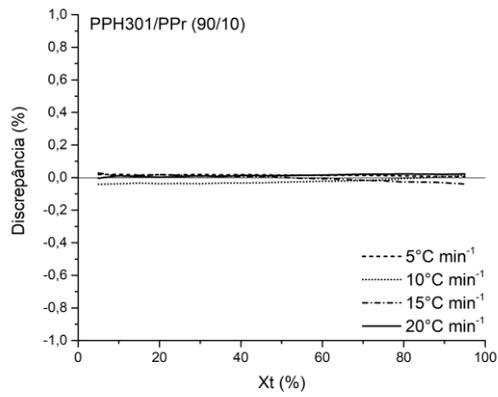
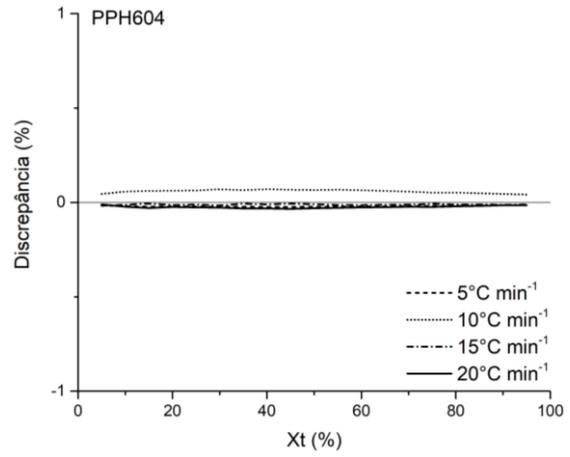
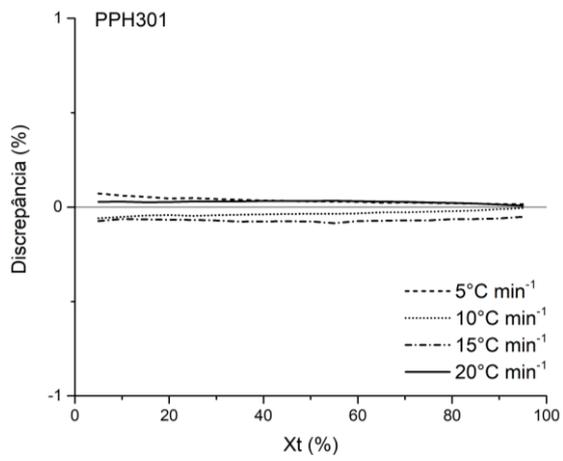
Tabela 18: Resultados do tempo para diferentes cristalinidades relativas (20, 40, 60 e 80%) dos polipropilenos e blendas poliméricas estudadas (razões de resfriamento 5, 10, 15 e 20°C/min).

	Razão de resfriamento (°C/min)						Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
PPH301	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)	PPH604	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,68	0,42	0,36	0,27		20	0,59	0,35	0,29	0,24
	40	0,92	0,58	0,51	0,38		40	0,81	0,49	0,41	0,36
	60	1,12	0,72	0,64	0,49		60	1,01	0,63	0,54	0,46
	80	1,34	0,89	0,79	0,62		80	1,22	0,80	0,69	0,60
PPH301/PPr (90/10)	Razão de resfriamento (°C/min)					PPH604/PPr (90/10)	Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)		Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,64	0,41	0,29	0,24		20	0,67	0,41	0,29	0,26
	40	0,87	0,57	0,41	0,34		40	0,92	0,57	0,42	0,37
60	1,07	0,71	0,54	0,44	60	1,14	0,72	0,54	0,49		
80	1,31	0,88	0,70	0,56	80	1,38	0,90	0,68	0,63		
PPH301/PPr (75/25)	Razão de resfriamento (°C/min)					PPH604/PPr (75/25)	Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)		Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,67	0,42	0,30	0,23		20	0,69	0,42	0,30	0,30
	40	0,91	0,59	0,43	0,33		40	0,94	0,58	0,43	0,42
60	1,12	0,76	0,56	0,43	60	1,16	0,73	0,55	0,52		
80	1,35	0,95	0,71	0,55	80	1,40	0,91	0,70	0,66		
PPH301/PPr (50/50)	Razão de resfriamento (°C/min)					PPH604/PPr (50/50)	Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)		Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,69	0,40	0,29	0,26		20	0,70	0,41	0,33	0,24
	40	0,94	0,56	0,42	0,38		40	0,95	0,56	0,47	0,35
60	1,17	0,69	0,55	0,51	60	1,17	0,71	0,61	0,45		
80	1,43	0,87	0,70	0,66	80	1,41	0,90	0,77	0,58		
PPH301/PPr (25/75)	Razão de resfriamento (°C/min)					PPH604/PPr (25/75)	Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)		Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,65	0,38	0,29	0,23		20	0,71	0,43	0,34	0,26
	40	0,89	0,53	0,41	0,32		40	0,97	0,61	0,48	0,38
60	1,09	0,67	0,53	0,41	60	1,19	0,77	0,63	0,51		
80	1,33	0,83	0,67	0,53	80	1,47	0,96	0,80	0,67		
PPr	Razão de resfriamento (°C/min)					PPr	Razão de resfriamento (°C/min)				
		5	10	15	20			5	10	15	20
	Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)		Xt (%)	t (min)	t (min)	t (min)	t (min)
	20	0,66	0,35	0,29	0,22		20	0,66	0,35	0,29	0,22
	40	0,90	0,46	0,41	0,31		40	0,90	0,46	0,41	0,31
60	1,11	0,55	0,53	0,40	60	1,11	0,55	0,53	0,40		
80	1,36	0,65	0,67	0,50	80	1,36	0,65	0,67	0,50		

Tabela 19: Parâmetros de Mo para os polipropilenos e blendas poliméricas estudadas.

Material	Xt	α			lnF			F	R ²	Material	Xt	α			lnF			F	R ²
			\pm	%		\pm	%						\pm	%		\pm	%		
PPH301	20	1,6	0,1	9,0	1,0	0,1	13,4	2,73	0,98	PPH604	20	1,6	0,1	7,4	0,7	0,1	17,3	2,1	0,99
	40	1,6	0,2	10,5	1,5	0,1	7,5	4,39	0,97		40	1,7	0,2	9,1	1,2	0,1	9,5	3,4	0,98
	60	1,7	0,2	10,7	1,8	0,1	4,6	6,15	0,97		60	1,8	0,2	8,9	1,6	0,1	5,5	4,9	0,98
	80	1,8	0,2	10,3	2,2	0,1	2,7	8,64	0,97		80	1,9	0,1	7,7	2,0	0,1	2,7	7,1	0,99
PPH301/PPr (90/10)	20	1,4	0,1	4,3	1,0	0,1	6,3	2,7	1,00	PPH604/PPr (90/10)	20	1,4	0,1	4,6	1,0	0,1	6,4	2,9	1,00
	40	1,5	0,1	4,0	1,4	0,0	3,0	4,2	1,00		40	1,5	0,1	4,6	1,5	0,0	3,4	4,4	1,00
	60	1,6	0,1	3,3	1,7	0,0	1,6	5,7	1,00		60	1,6	0,1	5,9	1,8	0,0	2,6	6,0	0,99
	80	1,7	0,1	4,2	2,1	0,0	1,3	8,0	1,00		80	1,7	0,1	7,6	2,1	0,0	2,1	8,5	0,99
PPH301/PPr (75/25)	20	1,3	0,1	5,1	1,1	0,1	6,5	3,0	0,99	PPH604/PPr (75/25)	20	1,5	0,2	15,1	1,0	0,2	21,1	2,8	0,96
	40	1,4	0,1	6,5	1,5	0,1	4,4	4,6	0,99		40	1,6	0,2	12,8	1,5	0,1	8,9	4,5	0,97
	60	1,4	0,1	8,1	1,8	0,1	3,4	6,2	0,99		60	1,6	0,2	9,9	1,8	0,1	4,2	6,3	0,98
	80	1,5	0,1	9,3	2,1	0,1	2,5	8,5	0,98		80	1,7	0,2	9,1	2,2	0,1	2,4	8,8	0,98
PPH301/PPr (50/50)	20	1,4	0,1	7,5	1,1	0,1	10,1	2,9	0,99	PPH604/PPr (50/50)	20	1,3	0,1	8,3	1,1	0,1	9,9	3,1	0,99
	40	1,5	0,1	8,7	1,5	0,1	6,1	4,4	0,99		40	1,4	0,1	9,1	1,5	0,1	5,9	4,7	0,98
	60	1,6	0,2	11,1	1,8	0,1	4,8	6,1	0,98		60	1,5	0,1	9,0	1,9	0,1	3,7	6,4	0,98
	80	1,7	0,2	11,9	2,2	0,1	3,1	8,8	0,97		80	1,6	0,1	8,5	2,2	0,0	2,2	8,8	0,99
PPH301/PPr (25/75)	20	1,3	0,0	1,6	1,0	0,0	2,3	2,8	1,00	PPH604/PPr (25/75)	20	1,3	0,1	9,6	1,0	0,1	13,5	2,8	0,98
	40	1,4	0,0	2,4	1,4	0,0	1,8	4,2	1,00		40	1,3	0,2	13,5	1,4	0,1	10,3	4,2	0,96
	60	1,4	0,1	3,9	1,7	0,0	1,9	5,7	1,00		60	1,3	0,2	18,4	1,7	0,2	9,0	5,6	0,94
	80	1,5	0,1	5,0	2,0	0,0	1,6	7,8	0,99		80	1,3	0,3	24,3	2,0	0,2	7,7	7,4	0,89
PPr	20	1,3	0,1	9,6	1,0	0,1	13,5	2,8	0,98	PPr	20	1,3	0,1	9,6	1,0	0,1	13,5	2,8	0,98
	40	1,3	0,2	13,5	1,4	0,1	10,3	4,2	0,96		40	1,3	0,2	13,5	1,4	0,1	10,3	4,2	0,96
	60	1,3	0,2	18,4	1,7	0,2	9,0	5,6	0,94		60	1,3	0,2	18,4	1,7	0,2	9,0	5,6	0,94
	80	1,3	0,3	24,3	2,0	0,2	7,7	7,4	0,89		80	1,3	0,3	24,3	2,0	0,2	7,7	7,4	0,89

APÊNDICE J



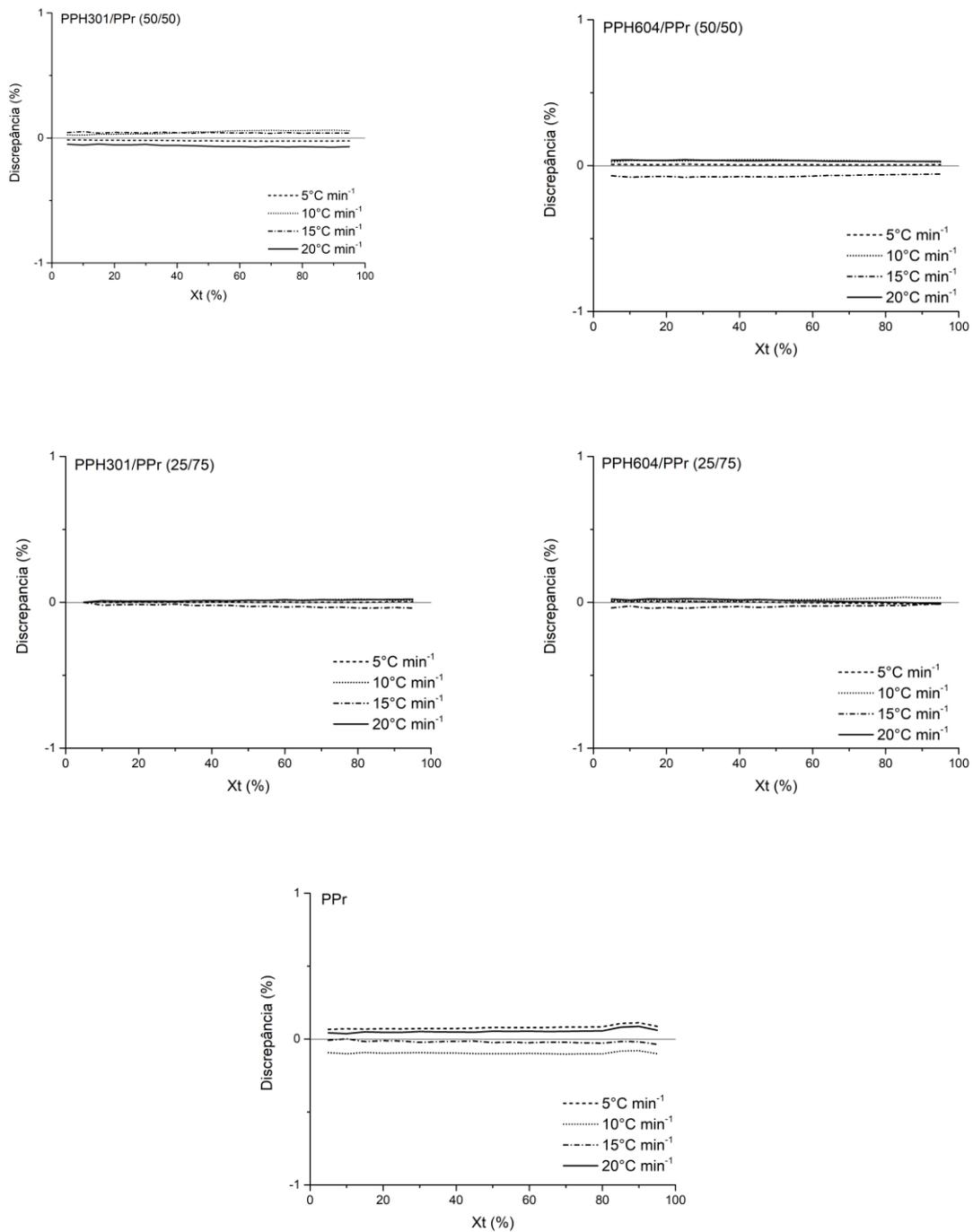


Figura 56: Discrepância entre os dados experimentais e dados teóricos calculados a partir do modelo de Mo de todas as composições da blenda polimérica.