

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

FRANCISCO CARLOS RUIZ

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NA BLENDAS DE POLIPROPILENO E
POLIETILENO DESTINADA À PRODUÇÃO DE ARTIGOS OBTIDOS
POR PROCESSO DE TERMOFORMAGEM, MOLDAGEM POR
INJEÇÃO E MOLDAGEM POR SOPRO

São Paulo
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FRANCISCO CARLOS RUIZ

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NA BLENDA DE POLIPROPILENO
E POLIETILENO DESTINADA À PRODUÇÃO DE ARTIGOS
OBTIDOS POR PROCESSO DE TERMOFORMAGEM, MOLDAGEM
POR INJEÇÃO E MOLDAGEM POR SOPRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauro César Terence

São Paulo

2009

R934e Ruiz, Francisco Carlos.

Efeito da radiação gama na blenda de polipropileno e polietileno destinada à produção de artigos obtidos por processo de termoformagem, moldagem por injeção e moldagem por sopro / Francisco Carlos Ruiz. – 2009.

125 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) –
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2009.

Bibliografia: f. 119-125.

1. Polipropileno. 2. Polietileno. 3. Blendas. 4. Radiação gama.
I. Título.

CDD 668.4234

FRANCISCO CARLOS RUIZ

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NA BLENDAS DE POLIPROPILENO E
POLIETILENO DESTINADO À PRODUÇÃO DE ARTIGOS OBTIDOS
POR PROCESSO DE TERMOFORMAGEM OU MOLDAGEM POR
INJEÇÃO OU MOLDAGEM POR SOPRO

Dissertação apresentada à Universidade
Presbiteriana Mackenzie, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Materiais.

Aprovado em 10 / 08 / 2009

BANCA EXAMINADORA

ORIENTADOR: Prof. Dr Mauro César Terence
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Valdir Canavel
Faculdades Integradas de Guarulhos

Prof. Dra. Sonia Braunstein Faldini
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Francisco e Ursulina, meus pais, pela condição de um futuro melhor; Naira, minha esposa, pelo constante incentivo e direcionamento do caminho; à Carol, Chico e Carla, meus filhos, pela vibração e o engajamento de vida que me transmitem e ao Carlos, meu irmão, pelo exemplo de vida a ser seguido

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de humildade, sabedoria, conhecimento e o mais importante: fé.

Ao Prof. Dr. Mauro César Terence, orientador desta dissertação, pelos ensinamentos, pela compreensão, pela paciência, pela parceria, pela confiança e acima de tudo, pela amizade criada.

Ao Armando Bigueti, vice presidente da Quattor Petroquímica S.A., pelo patrocínio parcial da bolsa de estudos, fornecimento de amostras de polipropileno e polietileno e pelo crédito colocado nesse projeto com aplicação prática para a empresa.

Ao MackPesquisa, pelo também patrocínio de bolsa de estudos parcial.

Ao Marcelo Neves, pela disponibilidade do laboratório de Produto da Quattor Petroquímica S.A. e pelo reconhecimento técnico desse estudo para sua continuidade na empresa.

Ao José Ricardo Roriz Coelho, pelo grande incentivo nesse projeto de capacitação profissional.

À Yasko Kodama, pela gentileza na irradiação das amostras no IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Marcial César Vieira, da Quattor Petroquímica S. A., unidade de PE, a quem me ajudou na escolha das amostras para iniciar o trabalho de blenda com PP.

Ao Fábio do Nascimento, pelo apoio no preparo das blendas, determinação das condições de extrusão e injeção dos corpos de prova.

Ao Mauro da Silva Pereira, pela paciência e disponibilidade para realizar as incansáveis análises de propriedades mecânicas.

Ao Robson Rodrigues, pelo apoio na injeção de corpos de prova.

Aos amigos que contribuem na minha formação de um ser humano melhor, pelos seus atos e jeito de viver, a quem eu os considero serem “pessoas-coração”: Nabuco Nogueira da Silva, Jossair Roque da Silva Vargas (Roque), Jefferson Machado da Silva, Sidney dos Santos, João Campos, Edgar Barreto Filho, Thiago Gomes Shinzato, Waldimir Rocha de Carvalho.

E finalmente às pessoas que contribuem, direta ou indiretamente, para eu me tornar um melhor profissional: Yuzi Shudo, Felício Antonio Saad, José Rubens Turci Jr., Maria Iracema Machado da Silva.

Todo o trabalho é vazio a não ser que haja amor.

Khalil Gibran

RESUMO

O efeito da incorporação de 20% de polietileno com 80% de polipropileno foi investigado com o objetivo de estudar o comportamento mecânico da blenda quando submetida à diferentes doses de radiação gama, entre 25 e 500kGy, na presença de oxigênio e também seu efeito frente ao tempo de estocagem do material ao abrigo da luz. Corpos de prova foram obtidos via moldagem por injeção utilizando polipropileno puro e dois tipos de polietileno em cada blenda: polietileno linear de baixa densidade e polietileno de alta densidade, sendo avaliada a resistência ao impacto Izod, módulo de flexão e tensões e deformações no ensaio de tração. Análises de calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear foram utilizadas para contribuir no entendimento do processo de geração de espécies reativas nos polímeros. Muito embora todas as amostras apresentaram a mesma tendência de comportamento em cada ensaio, diferenças significativas foram visualizadas na resistência ao impacto Izod, onde as blendas mostraram degeneração menos acentuada, 25% em dose de radiação de 26kGy, do que o polipropileno puro que perdeu 65% dessa propriedade em 26kGy. O comportamento de rigidez para todos os materiais foi muito semelhante, indicando um aumento de cristalinidade que foi comprovado pelas análises de calor de fusão e aumento na tensão no escoamento durante o teste de tração. Na tensão na ruptura visualiza-se o efeito da reticulação das cadeias moleculares principalmente nas maiores doses de radiação gama, 200 e 500kGy, também comprovado pela análise de ressonância magnética nuclear indicando uma menor mobilidade molecular alcançada pela blenda com polietileno linear de baixa densidade. Com esses resultados alcançados, as blendas apresentam um melhor comportamento frente à radiação ionizante do que o polímero puro, tendo aplicações práticas na indústria de transformação de polímeros.

ABSTRACT

The effect of the incorporating 20% of polyethylene with 80% of polypropylene was investigated. The main objective was to study the mechanical behavior of these blends when submitted to different doses of radiation between 25 and 500kGy, in the presence of oxygen and also facing the influence of time. Sample tests were obtained by injection molding using pure polypropylene and two different kinds of polyethylene in each blend: linear low density polyethylene and high density polyethylene. In the mechanical tests it was evaluated the resistance to the Izod impact, flexural modulus, tension resistance and deformations. Analyses of differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance were used to help in the understanding the generation of reactive species in the polymers. Although all the samples presented the same tendency in each essay, significant differences were visualized in the resistance to the Izod impact, where the blends presented a less accentuated lose of this mechanical property, 25% in 26kGy dose of radiation, than the pure polypropylene, which lost 65% in the same dose. The behavior of stiffness for all of the samples was very similar, indicating an increase of the crystalline domain that was also verified by thermal analyses and by an increase in the yield stress during the stress-strain test. In the stress of rupture visualizes itself the crosslinking effect of the molecular chains mainly at highest doses of radiation, 200 and 500kGy. This result was also verified by nuclear magnetic resonance analysis which indicated a reduction in the molecular mobility of the linear low density polyethylene blends. Those results showed that both blends presented a better behavior facing the ionizing radiations than the pure polymer, having practical application in the polymers transformation industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Desenho 1 – Tipos de Cadeias Poliméricas.....	19
Desenho 2 – Lamela Macromolecular.....	23
Desenho 3 – Processo de cristalização do polímero.....	23
Desenho 4 – Representação esquemática da cadeia de PP.....	24
Desenho 5 – Adição de monômero à cadeia polimérica	25
Desenho 6 – Adição do monômero à cadeia em crescimento	25
Desenho 7 – Representação espacial da adição do monômero na cadeia	26
Desenho 8 – Formas táticas do polipropileno	26
Desenho 9 PP isotático e PP copolímero random.....	27
Desenho 10 - Conformação hélice 3 ₁ do PP no estado cristalino.....	36
Desenho 11 – Modelo miscela franjada	40
Desenho 12 – Modelo tipo switchboard.....	42
Desenho 13 – Modelo tipo superfície lisa	42
Desenho 14 – Modelo tipo superfície rugosa	43
Desenho 15 – Morfologia esquemática e detalhe das lamelas cross-hatched do PP....	43
Desenho 16 – Modelo de canibalização das lamelas menos espessas.....	46
Desenho 17 – Tamanho do esferulito controlando a espessura da camada interesferulítica	47
Desenho 18 – Cristalização: (a) esferulitos; (b) esferulitos levemente alongados; (c) esferulitos altamente alongados	47
Desenho 19 – Fratura interesferulítica e transesferulítica.....	48
 Desenho 20 - Deformação de um conjunto de lamelas interesferulíticas torcidas, sofrendo carga na direção normal ao eixo das fitas.....	 49
Desenho 21 – Representação esquemática do escorregamento inicial (b) e mais pronunciado (c) do polímero semicristalino na fase de escoamento	91
Diagrama 1 – Plano de Investigação	21
Diagrama 2 – Relação entre propriedades do PE e densidade	30
Diagrama 3 – Relação entre propriedades do PE e índice de fluidez.....	31
Diagrama 4 – Cristalização do polímero	34
Diagrama 5 – Deformação versus diâmetro dos esferulitos.....	50

Diagrama 6 – Exemplo de ensaios de tração	69
Diagrama 7 – Termograma típico obtido por análise via DSC	70
Diagrama 8 – Propriedade aditiva da amostra RPxxAD	81
Diagrama 9 – Análise de Tração das amostras não irradiadas	88
Diagrama 10 – Primeira fusão das amostras RP.....	102
Diagrama 11 – Primeira fusão das amostras RP20LBD.....	103
Diagrama 12 – Primeira fusão das amostras RP20AD.....	103
Espectro 1 – Assinalamento dos picos de copolímero etileno-propileno por 13 C.....	72
Espectro 2 –FTIR da amostra RP	109
Espectro 3 – FTIR da amostra R500	109
Espectro 4 –RMN de 13 C das amostras	112
Espectro 5 – RMN de 13 C das amostras após dose de 500kGy.....	112
Espectro 6 – RMN de 13 C da amostra RP20AD na região de 20-33ppm.....	113
Esquema 1 – Modelo de Desenvolvimento de Blendas	20
Esquema 2 – Características hierárquicas da morfologia do PP	32
Esquema 3 – Parâmetros que afetam a propriedade mecânica da blenda	52
Esquema 4 – Efeito do excesso de energia em núcleos atômicos	55
Esquema 5 – Efeito Fotoelétrico	59
Esquema 6 – Efeito Compton.....	60
Fotografia 1 – Micrografia por luz polarizada da cristalização do PP isotático.....	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características dos tipos de esferulitos	37
Quadro 2 – Isótopos radioativos usados como fontes de radiação	56
Quadro 3 – Produção e decaimento de isótopos radioativos	56
Quadro 4 – Energias de dissociação das ligações	64
Quadro 5 – Características do PP – Random (RP)	74
Quadro 6 – Características do PEAD	74
Quadro 7 – Características do PELBD	75
Quadro 8 – Formulação das blendas utilizadas	75
Quadro 9 – Condições de extrusão das blendas	76
Quadro 10 – Nível de radiação aplicado às amostras	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência ao impacto Izod logo após a irradiação	81
Tabela 2 – Resistência ao impacto Izod após 60 dias decorridos da irradiação.....	82
Tabela 3 - Módulo de flexão logo após a irradiação	85
Tabela 4 - Módulo de flexão após 60 dias decorridos da irradiação	86
Tabela 5 – Resistência à tração no escoamento logo após irradiação	89
Tabela 6 – Resistência à tração no escoamento após 60 dias decorridos da irradiação...	
Tabela 7 – Deformação no escoamento logo após irradiação	92
Tabela 8 – Deformação no escoamento após 60 dias decorridos da irradiação	92
Tabela 9 – Resistência à tração na ruptura logo após irradiação.....	95
Tabela 10 – Resistência à tração na ruptura após 60 dias decorridos da irradiação.....	95
Tabela 11 – Deformação na ruptura logo após irradiação.....	99
Tabela 12 – Deformação na ruptura após 60 dias decorridos da irradiação.....	99
Tabela 13 – Temperatura de fusão	104
Tabela 14 - Calor de Fusão.....	106
Tabela 15 – Áreas das regiões de 1700–1800cm ⁻¹ (Carbonila), 3300-3500 cm ⁻¹ (Hidroperóxido) e na região de 2720cm ⁻¹	110
Tabela 16 – Relação das áreas obtidas dos espectros de 13 C	113
Tabela 17 – Tensão na ruptura (MPa)	116

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Quantidade de PP utilizado em diversos segmentos	22
Gráfico 2 – Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP	83
Gráfico 3 - Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP20LBD	84
Gráfico 4 - Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP20AD	84
Gráfico 5 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP	86
Gráfico 6 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP20LBD	87
Gráfico 7 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP20AD.....	87
Gráfico 8 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP.....	90
Gráfico 9 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP20LBD.....	90
Gráfico 10 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP20AD.....	91
Gráfico 11 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP	93
Gráfico 12 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP20LBD	93
Gráfico 13 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP20AD	94
Gráfico 14 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP (A: etapa dúctil; B: total)	96
Gráfico 15 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP20LBD (A: etapa dúctil; B: total)	97
Gráfico 16 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP20AD (A: etapa dúctil; B: total)	98
Gráfico 17 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP	100
Gráfico 18 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP20LBD	100
Gráfico 19 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP20AD.....	101
Gráfico 20 – Temperatura de fusão da amostra RP.....	104
Gráfico 21 – Temperatura de fusão da amostra RP20LBD.....	105
Gráfico 22 – Temperatura de fusão da amostra RP20AD	105
Gráfico 23 – Calor de fusão da amostra RP	107
Gráfico 24 – Calor de fusão da amostra RP20LBD	107
Gráfico 25– Calor de fusão da amostra RP20AD.....	108
Gráfico 26 – Índice de Carbonila	110
Gráfico 27 – Índice de Hidroperóxido.....	111
Gráfico 28 – Elevação da ressonância $\Sigma_{\delta}^{+}\delta$ na amostra RP20AD.....	114

Gráfico 29 - Largura de pico da região do Metileno	115
Gráfico 30 – Largura de pico na região da Metina.....	115
Gráfico 31 – Largura de pico na região da Metila.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS

Cb	Carbonila
CV	Coeficiente de variação
D*	Diâmetro critic
DfE	Deformação no escoamento
DfR	Deformação na ruptura
DP	Desvio padrão
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier
Hp	Hidroperóxido
hv	Energia do fóton
IF	Índice de fluidez
IPEN	Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear
IR	Infravermelho
MFx	Módulo de flexão
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PP	Polipropileno
Q	Energia de ligação do elétron ao seu orbital
r^2	Coeficiente de determinação
RMN	Ressonância magnética nuclear
RP	Polipropileno random
RP20AD	Blenda 80/20 de RP com PEAD
RP20LBD	Blenda 80/20 de RP com PELBD
RTE	Resistência à tração no escoamento
RTR	Resistência à tração na ruptura
T_2	Tempo de relaxação spin-spin
T_m	Temperatura de fusão
Z	Número atomic
ZN	Ziegler Natta

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	ORIENTAÇÃO MOLECULAR	22
2.2	POLIPROPILENO	24
2.3	POLIETILENO.....	27
2.3.1	Polietileno de baixa densidade	28
2.3.2	Polietileno de alta densidade	28
2.3.3	Polietileno linear de baixa densidade	29
2.3.4	Propriedades características do polietileno	29
2.4	RELAÇÕES MORFOLOGIA CRISTALINA E ESTRUTURA.....	31
2.4.1	Cristalização do polímero	33
2.4.2	Estrutura do cristal	35
2.4.3	Morfologia esferulítica	36
2.4.4	Morfologia lamelar	38
2.4.5	Cristalização em polímeros	39
2.4.5.1	Modelo miscela franjada	40
2.4.5.2	Modelos lamelares.....	41
2.4.5.2.1	<i>Switchboard</i>	42
2.4.5.2.2	<i>Reentrada da cadeia dobrada</i>	42
2.4.6	Morfologia lamelar da forma α do PP	43
2.5	DEFORMAÇÃO	44
2.5.1	Campo deformacional	47
2.6	BLENDA POLIMÉRICA	51
2.6.1	Morfologia da blenda	52
2.7	RADIAÇÃO.....	53
2.7.1	Química das radiações	54
2.7.2	Fontes de radiação	57
2.7.3	Interações da radiação com a matéria	58
2.7.4	Irradiação de polímeros	61
2.7.5	Irradiação do polipropileno e polietileno	66
2.7.6	Irradiação de blendas	67

2.8	METODOLOGIA EMPREGADA	68
2.8.1	Propriedades mecânicas	68
2.8.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	69
2.8.3	Espectroscopia na região do infravermelho	70
2.8.4	Ressonância magnética nuclear	71
3	MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.1	MATERIAIS	73
3.1.1	Polipropileno	73
3.1.2	Polietileno	74
3.2	MÉTODOS.....	75
3.2.1	Produção das blendas	75
3.2.2	Produção dos corpos de prova	76
3.2.2.1	Propriedades mecânicas e ressonância magnética nuclear.....	76
3.2.3	Irradiação dos corpos de prova	76
3.2.4	Caracterização das amostras	77
3.2.4.1	Ensaio de propriedades mecânicas	77
3.2.4.2	Calorimetria exploratória diferencial	78
3.2.4.3	Espectroscopia no infravermelho	78
3.2.4.4	Ressonância magnética nuclear.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	80
4.1.1	Resistência ao impacto Izod	80
4.1.2	Módulo de flexão	85
4.1.3	Resistência à tração	88
4.1.3.1	Análise no escoamento.....	88
4.1.3.2	Análise na ruptura	94
4.2	ANÁLISES TÉRMICAS	102
4.2.1	Temperatura de fusão	102
4.2.2	Calor de fusão	106
4.3	ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO.....	108
4.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	111
5	CONCLUSÕES.....	117
	REFERÊNCIAS	119

1. INTRODUÇÃO

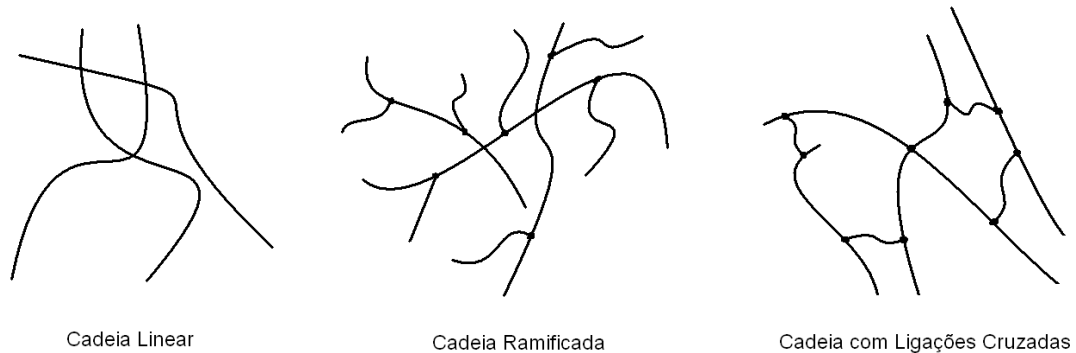
Polipropileno (PP) é uma resina termoplástica que possui inúmeras aplicações no mercado mundial graças à sua elevada temperatura de fusão, comparada com a de outros polímeros, o que lhe confere uma maior resistência térmica. O PP comercial é produzido por polimerização do monômero propeno através de catalisadores tipo Ziegler-Natta ou metalocênicos, resultando numa estrutura de cadeia linear que promove considerável perda de elasticidade do polímero fundido. Essa configuração linear do polímero explica sua reduzida resistência de fundido limitando, de alguma forma, sua aplicação em processos onde fluxos elongacionais são dominantes, como laminação por extrusão, produção de espumas e moldagem por sopro. Dessa forma, várias pesquisas têm sido conduzidas para aumentar a elasticidade do polímero fundido (SPERLING, 2006), seja na etapa de polimerização ou mudança na estrutura das cadeias macromoleculares.

A influência da estrutura molecular na resistência do fundido de polímeros tem sido exaustivamente estudada por muitos pesquisadores. Para vários tipos de polietilenos (PE) comerciais, foi observado que a resistência do fundido aumenta com a redução do índice de fluidez (IF) e também diminui com o aumento da temperatura, acompanhando mesmo comportamento da sua viscosidade. Medidas experimentais indicam que a resistência do fundido do polietileno de baixa densidade (PEBD) possui um fator 2 vezes maior que o do polietileno de alta densidade (PEAD), com mesmo IF. A razão desse fato se deve à presença de cadeias longas ramificadas no PEBD, o que também provoca o fenômeno de *strain hardening* na sua viscosidade elongacional (LAGENDIJK et al, 2001).

Apesar da estrutura linear do PP promover uma baixa viscosidade elongacional, pode-se obter um PP com alta resistência de fundido através da inserção de ramificações na sua cadeia linear, seja por meio de reações com peróxidos específicos e/ou por radiação ionizante de alta energia, como raios gama, raios X ou feixe de elétrons ou íons. A irradiação do polímero gera radicais, tanto na fase cristalina como também na fase amorfa, onde esses últimos possuem maior mobilidade para propagar o efeito da radiação, podendo ocorrer formação de cadeias ramificadas, cruzadas e/ou cisão dessas mesmas cadeias (UENOYAMA et al, 2002).

Do ponto de vista morfológico classifica-se o tipo de estrutura molecular de polímeros como linear, ramificadas ou com ligações cruzadas, conforme apresentado no Desenho 1. Quando cadeias longas se unem ao polímero linear cria-se assim um polímero

ramificado, também denominado de polímero ramificado, que se caracteriza por atingir altos valores de elasticidade e resistência do fundido (ROMANI et al, 2002).

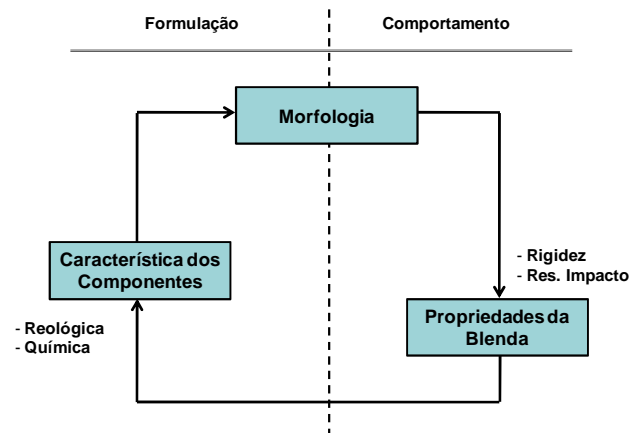


Desenho 1 – Tipos de Cadeias Poliméricas (ROMANI et al, 2002)

No caso do PP, quando alcança algum nível de ramificação é denominado de alta resistência de fundido, traduzido do termo em inglês de *high melt strength* (HMS) PP, sendo já oferecido comercialmente no mercado. A razão da propriedade de *strain hardening* do HMS PP ser diferente do PP é atribuída à presença de ramificações de cadeia longa, embora a caracterização dessas ramificações ainda seja pouco estudada na literatura.

O polímero de PP exibe, além de um número de propriedades interessantes, um comportamento intrinsecamente quebradiço na resistência ao impacto, especialmente em baixa temperatura e em alta velocidade de deformação (TOLLEFSON, 1997). Para sobrepujar essa desvantagem, a blenda com outros polímeros tem-se tornado comercialmente importante na obtenção de melhores propriedades que os polímeros puros.

O modelo de desenvolvimento de blendas apresentado no Esquema 1 ilustra as considerações típicas abordadas na fase de formulação e determinação do comportamento mecânico da blenda. Geralmente, o desenvolvimento de tal produto compreende um processo iterativo no qual são selecionados os componentes e o processo de mistura, chamada de etapa de formulação, sendo em seguida mensuradas suas propriedades, chamada de etapa de comportamento da blenda. Repete-se esse ciclo até quando forem atingidas as propriedades desejadas.



Esquema 1 – Modelo de Desenvolvimento de Blendas (PAUL; BUCKNALL, 2000)

Para entender a relação entre as etapas de formulação e comportamento, deve ser avaliada a estrutura da blenda (morfologia), a qual também é afetada pelo processamento e interações termodinâmicas entre os componentes. Obviamente que as propriedades intrínsecas dos componentes (propriedades reológicas, químicas, mecânicas, entre outros) irão influenciar significativamente nas propriedades da blenda resultante, onde a escolha de cada componente é muito importante para a obtenção das propriedades desejadas.

O presente trabalho não pretende investigar diferentes níveis de mistura de PP e PE, já amplamente difundido na literatura, mas sim objetiva avaliar o efeito de diferentes doses de radiação gama nas propriedades mecânicas de PP puro e em suas blendas com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e com PEAD, na proporção 80/20. O modelo descrito no Esquema 1 será adotado para desenvolver a avaliação de cada blenda, tanto pelas propriedades mecânicas, como também explicar morfologicamente o resultado atingido. Como PP, será utilizado o tipo copolímero randômico, com 3% de etileno presente randomicamente distribuído na cadeia molecular, o qual poderá influenciar na miscibilidade das blendas. Apresenta-se no Diagrama 1, o resumo da metodologia adotada nesse trabalho, num nível panorâmico em gráfico ilustrativo de três eixos, onde será avaliado o comportamento mecânico de determinada amostra (eixo Blenda), em diferentes doses de radiação (eixo Dose) e com diferentes tempos de estocagem (eixo tempo). Para ajudar na compreensão dos resultados obtidos, análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (RMN) foram utilizadas nas amostras obtidas.

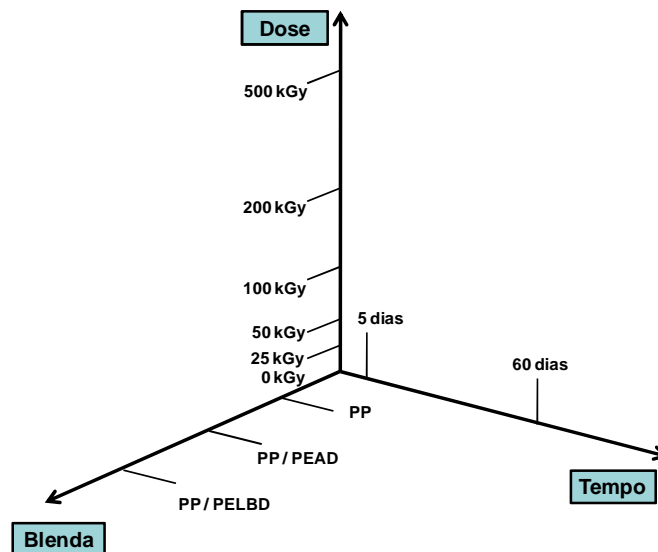


Diagrama 1 – Plano de Investigação

O estudo da influência da irradiação sobre esses materiais é fundamental, pois muitos polímeros são aplicados onde a presença de radiação se faz necessária, como no processo de esterilização, que consiste expor os produtos a uma fonte radioativa de ^{60}Co numa unidade industrial especialmente desenhada para essa finalidade. A radiação gama mata todos os microorganismos por meio de ruptura da estrutura do seu DNA, não afetando o produto em si. Devido ao alto poder de penetração dessa irradiação sobre a matéria, o processo pode ser executado com os produtos já na sua embalagem final para o consumidor, podendo ser utilizado imediatamente após o processo (DROBNY, 2006).

A radiação gama não deixa resíduos tóxicos e não induz radioatividade nos produtos, pois as energias envolvidas são insuficientes para permitir interações com o núcleo dos átomos dos materiais envolvidos na embalagem.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os artigos de bens de consumo, produzidos em PP, são obtidos por uma ampla variedade de processos de transformação, que tem sido essa a razão principal do sucesso comercial dessa resina. O parque industrial nacional de transformação de PP consumiu cerca de 1.100.000 toneladas dessa resina no ano de 2007, distribuído de acordo com cada segmento de atuação, conforme apresentado no Gráfico 1.

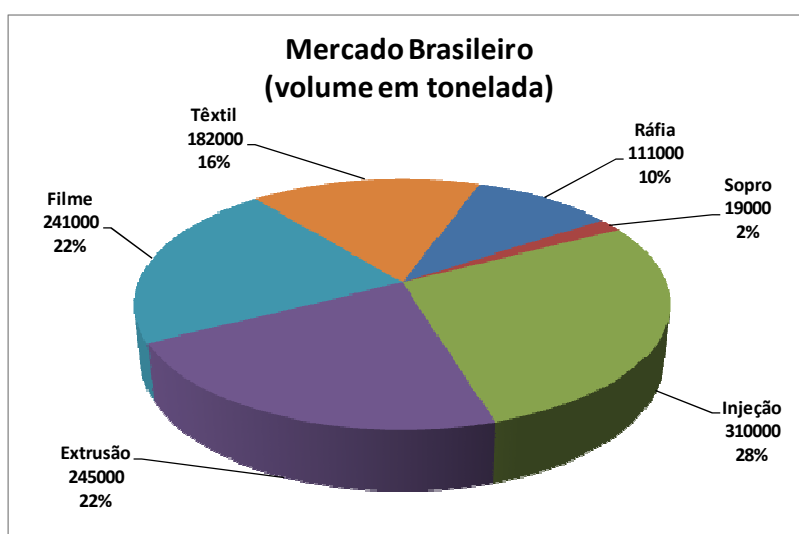


Gráfico 1 – Quantidade de PP utilizado em diversos segmentos (ABIQUIM, 2008)

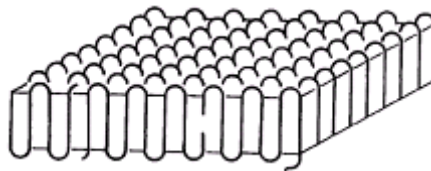
A facilidade de executar uma moldagem com esse polímero, aliado à resistência atingida, alta rigidez e a possibilidade de uso em alta temperatura, tem tornado a moldagem por injeção o processo com maior volume de vendas. Outro aspecto único e vantajoso dos processos de transformação do PP, comparado aos demais polímeros, se deve à facilidade de se fazer uso da orientação de suas moléculas para alcançar propriedades diferenciadas, principalmente no segmento de fibras, filmes e termoformagem, constituindo esses aproximadamente 70% do consumo de PP.

2.1 ORIENTAÇÃO MOLECULAR

A orientação molecular envolve forçar as moléculas a se orientarem em uma determinada direção ou plano, para obter melhores propriedades de resistência e rigidez na direção dessa orientação, em conjunto com outras características envolvidas nesse processo. Por se tratar de um polímero semicristalino, o PP é composto de regiões cristalinas e amorfas, no qual essa orientação provoca realinhamento das moléculas presentes nessas duas regiões,

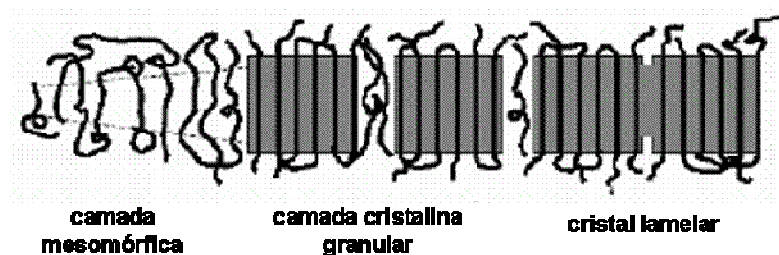
tendo uma grande importância com respeito à forma como cada uma dessas regiões está constituída e distribuída no polímero.

Não existe qualquer razão para se supor que as moléculas das cadeias de polímeros sejam estritamente retilíneas, no sentido de um arranjo tipo zigue-zague planar dos átomos na cadeia principal. As ligações simples na cadeia são capazes de sofrer rotações e torções nas três dimensões, onde uma molécula composta por uma única cadeia que contém muitos átomos pode assumir uma forma semelhante à representada esquematicamente no Desenho 2, compreendendo uma grande quantidade de dobras, torções e contorções (CALLISTER, 2007).



Desenho 2 – Lamela Macromolecular

A região representada no Desenho 2 corresponde à fase cristalina, com uma alta ordenação das moléculas presentes. Essa porção de massa cristalina é envolvida por moléculas sem qualquer organização, isto é, por uma região amorfa. Para exemplificar essas fases foi sugerido que a cristalização do polímero, a partir do seu estado fundido, corresponde a um processo envolvendo multiestágios, conforme apresentado no Desenho 3. Na primeira etapa tem-se a formação de uma camada mesomórfica, gerada pela flutuação de densidade molecular onde as cadeias possuem uma regularidade preferencial, mas mantendo ainda sua mobilidade no estado fundido. A espessura dessa camada mesomórfica aumenta até que uma dimensão crítica seja atingida, onde nesse ponto as cadeias, dentro dessa fase mesomórfica, cooperativamente se transformam numa camada cristalina granular. Finalmente esses blocos cristalinos granulares se unem em um cristal lamelar contínuo (STROBL, 2000).



Desenho 3 – Processo de cristalização do polímero (STROBL, 2000)

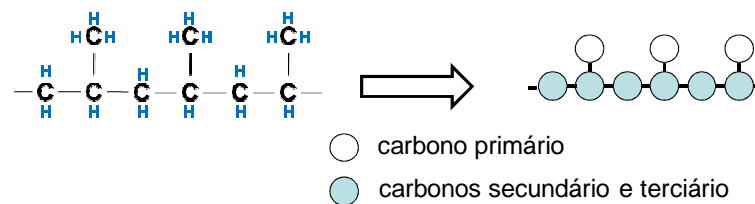
Por outro lado, a fase amorfa, por não conseguir alcançar uma adequada organização das cadeias moleculares, manterá essa desorganização e envolverá a região cristalina, determinando claramente regiões cristalinas e amorfas.

Algumas das características mecânicas e térmicas dos polímeros são influenciadas pela habilidade dos segmentos das cadeias em experimentar uma rotação, como forma de resposta a aplicação de tensões ou vibrações térmicas externas. A flexibilidade rotacional depende do empacotamento ou da compactação das cadeias moleculares, que por sua vez está diretamente relacionada com as dobras e torções da macromolécula. Esse empacotamento das cadeias, que numa forma ordenada é traduzida como cristalinidade polimérica, influencia várias propriedades do material como também a facilidade ou dificuldade de se orientar em determinado processo de transformação, definindo também sua aplicação em cada segmento do mercado. Conseqüentemente, a forma da cadeia molecular influenciará sua propriedade, principalmente devido sua habilidade de provocar maior ou menor índice de cristalização, determinando também diferenças marcantes entre o PP e o PE.

2.2 POLIPROPILENO

Considerando a definição de polímero, o PP poderia ser simplesmente qualquer material gerado a partir da polimerização do propeno. Anterior ao início da década de 50, o polímero obtido do monômero propeno apresentava-se como um material oleoso, com cadeia de baixa massa molecular e sem qualquer interesse comercial, muito diferente do obtido atualmente. Dessa forma, definindo o PP e suas aplicações atuais, pode-se salientar que se trata de um material que evoluiu a partir da descoberta do catalisador tipo Ziegler-Natta (ZN), capaz de produzir PP estereoregular.

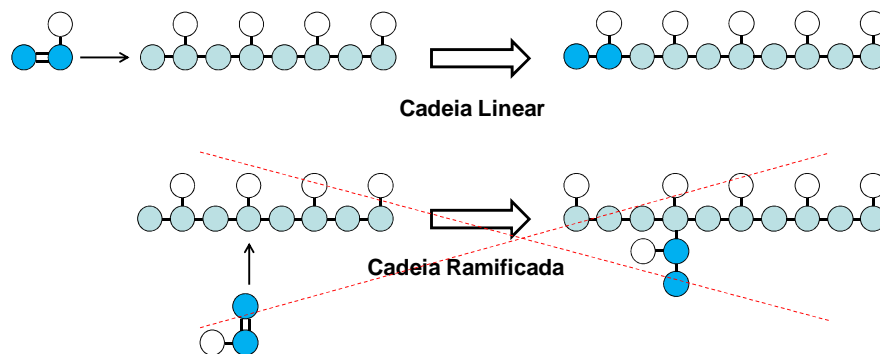
A configuração molecular do PP é apresentada no Desenho 4, como uma representação esquemática a ser adotada nesse trabalho, visando facilitar a compreensão dos conceitos de estereorregularidade.



Desenho 4 – Representação esquemática da cadeia de PP

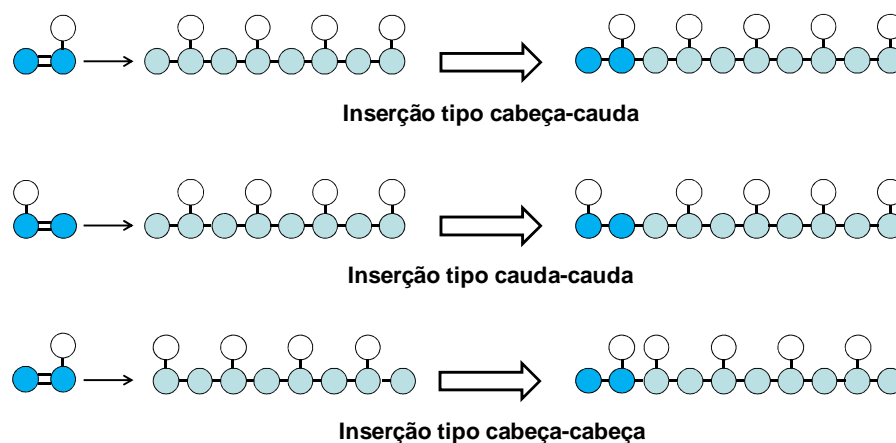
Explorando o conceito de estereoregularidade, o qual distingue o atual PP da variação obtida na época anterior ao descobrimento do catalisador ZN, temos três fatores que controlam o arranjo espacial desse polímero (PASQUINI, 2005):

- Forma da cadeia molecular: é linear, ou seja, a próxima unidade de monômero a ser adicionada à cadeia deverá ser inserida no final da cadeia e não lateralmente de forma a criar uma ramificação, conforme mostrado no Desenho 5.



Desenho 5 – Adição de monômero à cadeia polimérica

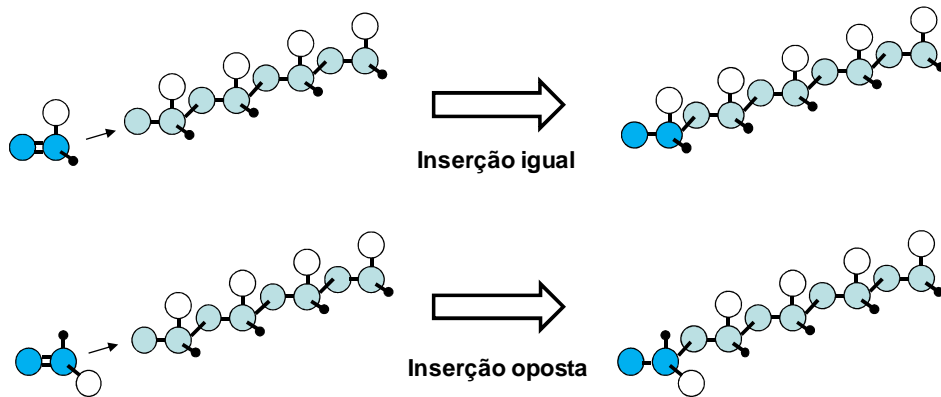
- Sequência do radical metila (carbono primário): chamado de regioespecificidade, onde a unidade do monômero obedece a uma forma específica ao ser inserida na cadeia polimérica em crescimento, chamado de inserção cabeça-cauda ou cauda-cauda ou cabeça-cabeça, conforme mostrado no Desenho 6.



Desenho 6 – Adição do monômero à cadeia em crescimento

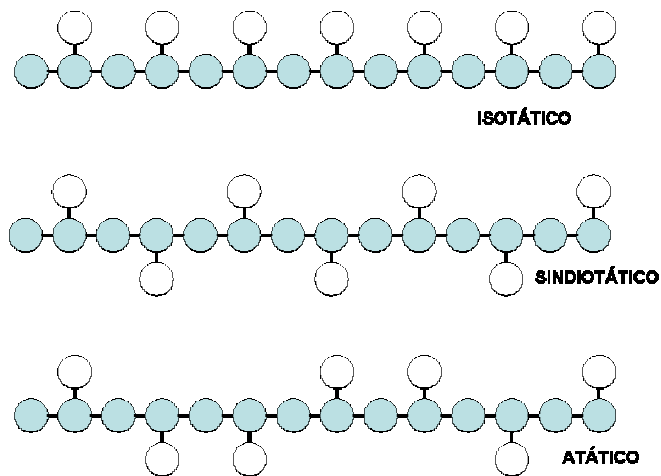
- Orientação do monômero na inserção: chamado de estereoespecificidade, com a unidade monomérica inserida, na cadeia molecular, tendo o carbono primário disposto no mesmo lado espacial que o monômero inserido anteriormente. O

Desenho 7 ilustra as duas possibilidades de inserção do monômero de propileno, ambas na condição cabeça-cauda.



Desenho 7 – Representação espacial da adição do monômero na cadeia

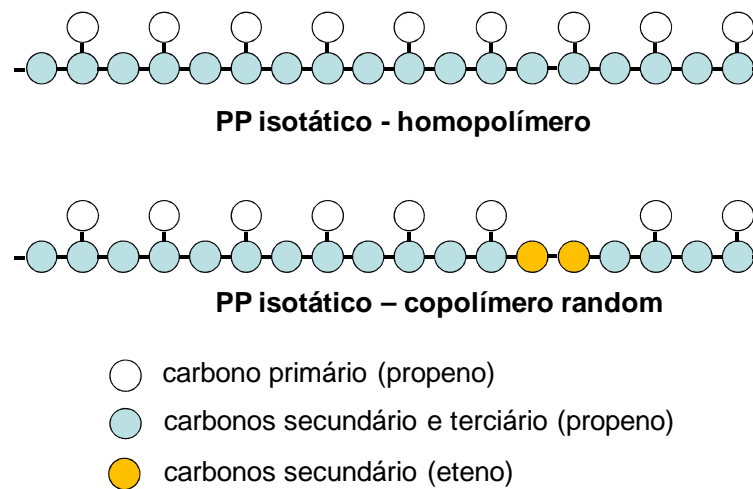
De acordo com esses três fatores que comandam a polimerização do propileno, podem-se gerar três tipos de polipropileno de acordo com a forma de inserção do monômero na cadeia polimérica. O primeiro e mais comumente encontrado comercialmente é o polipropileno isotático, quando o monômero é adicionado à cadeia em crescimento sempre no mesmo sentido e orientação. Quando ocorre alternância constante da forma dessa inserção, ou seja, ora o monômero é adicionado com o carbono primário em uma determinada orientação e ora em outra, o polímero é chamado de sindiotático. E quando a inserção não obedece a um padrão, o polímero é chamado de atático, não possuindo atratividade comercial por não permitir adequada cristalização do polímero. O Desenho 8 apresenta os três tipos de PP.



Desenho 8 – Formas táticas do polipropileno

O PP comercial é composto por uma grande fração de material isotático e, devido principalmente ao tipo de catalisador utilizado, uma pequena porção de material atático. Dessa forma, a regularidade presente nas cadeias, conforme Desenho 8, permitirá o PP cristalizar em níveis diferentes a depender do teor de cada fração. Uma cadeia isotática apresentará maior cristalinidade que uma cadeia atática e, portanto um maior empacotamento das moléculas, mas outros fatores, como a seqüência do radical metila (regioespecificidade - inserção cabeça-cauda ou cauda-cauda) também afetará essa cristalinidade do polímero (PASQUINI, 2005).

O PP pode também ser obtido através de polimerização com outros monômeros, no caso o PP randômico, onde cerca de 1 a 3% de um comonômero, mais usualmente etileno, é copolimerizado num mesmo reator, obtendo uma configuração espacial em que se reduz a cristalinidade do polímero pela inserção do comonômero, conforme ilustrado no Desenho 9.



Desenho 9 – PP isotático e PP copolímero random

2.3 POLIETILENO

O PE é também um dos termoplásticos mais utilizados atualmente, atingindo campo mais restrito de aplicações, quando comparado com o PP, mas podendo ser processado para produzir vários produtos utilizando diferentes processos de transformação como extrusão de perfis, extrusão de filmes, moldagem por injeção, sopro, rotomoldagem, entre outros.

O primeiro PE comercial foi produzido em condições de altíssima pressão (aproximadamente 300 MPa), através do processo de reação por radical livre, o qual produz PEBD com distribuição de massa molecular larga. Essa alta pressão de operação necessita de

alto capital de investimento, principalmente devido ao projeto dos equipamentos envolvidos e ao custo de operação, relativo aos compressores utilizados no processo produtivo (CARRAHER JR., 2003).

Tecnologias posteriores focaram no desenvolvimento em operação a baixa pressão, com o uso de catalisadores que permitissem a polimerização por coordenação em reatores de fase lama ou solução. Esses reatores operam a pressões muito menores quando comparados com o processo de alta pressão. Dessa forma vários tipos de PE podem ser produzidos, conforme o tipo de tecnologia empregada.

2.3.1 Polietileno de baixa densidade

A produção de PEBD é baseada na polimerização por radical livre a alta temperatura e pressão, utilizando iniciadores químicos, geralmente peróxidos e sendo a reação altamente exotérmica. O polímero produzido nesse processo contém cadeias de tamanho muito longas misturadas com cadeias contendo até 10 unidades de monômero. O grau de ramificação influencia propriedades como densidade, temperatura de fusão, rigidez, resistência ao impacto e à oxidação. Como um resultado das ramificações, o produto possui baixa cristalinidade e densidade ao redor $0,92 \text{ g/cm}^3$. Sua aplicação típica envolve principalmente o segmento de filmes.

No processo produtivo, além dos controles reacionais, pode-se controlar também o nível de ramificações na cadeia principal, onde o número de cadeias laterais inseridas na cadeia principal, bem como o tamanho dessas cadeias laterais, afeta a massa molecular, distribuição de massa molecular e cristalinidade do polímero. Após a reação de polimerização e separação do monômero, o polímero é transferido para o processo de extrusão recebendo aditivos como antioxidantes, agentes antibloqueio e de deslizamento (CARRAHER JR., 2003).

2.3.2 Polietileno de alta densidade

O PEAD possui características distintas quando comparado com o PEBD. Sua produção é baseada no processo de baixa pressão, utilizando catalisadores coordenados. O tipo de tecnologia empregado na polimerização ditará, em alguma extensão, as propriedades mecânicas do produto obtido. Esse tipo de polímero possui baixa densidade de ramificações e, por consequência, é mais cristalino, possuindo maior densidade, até $0,97 \text{ g/cm}^3$. Esses controles conferem o benefício de aumentar a rigidez do produto e sua resistência ao calor,

quando comparado com o PEBD, sendo assim mais indicado para alguns processos de moldagem por injeção (CARRAHER JR., 2003)

Algumas tecnologias permitem a obtenção desse produto na forma de pó, sem qualquer aditivação, ou aditivado com antioxidantes.

2.3.3 Polietileno linear de baixa densidade

Baseado também em processo catalítico de baixa pressão, o polímero produzido através dessa tecnologia, embora similar ao PEBD produzido em processos de alta pressão, não é idêntico. O PELBD é um copolímero de etileno com pequena quantidade de alfa olefina para introduzir ramificações laterais à cadeia principal. Essas ramificações impedem a cristalização perfeita da macromolécula e serve, dessa forma, para controlar a densidade desejada do produto final, bem como outras propriedades. As alfa-olefinas comumente utilizadas são 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno (GOWNDER, 2001).

O polímero resultante possui algumas diferenças básicas em relação ao PEBD convencional:

- a) PELBD possui curtas ramificações de cadeias regulares, enquanto que o PEBD possui grandes ramificações de cadeias irregulares.
- b) A distribuição de massa molecular é mais estreita no PELBD do que no PEBD
- c) PELBD possui maior grau de cristalinidade

O resultado dessas diferenças faz com que esses polímeros sejam adequados para finalidades específicas de utilização e manuseio.

2.3.4 Propriedades e características do polietileno

Duas importantes propriedades controladas na produção do polietileno são: densidade e índice de fluidez. É uma prática comercial muito comum de classificar a resina polimérica baseada nessas duas propriedades ao invés de explicitar outras como distribuição de massa molecular ou composição.

PE é normalmente classificado em:

- PEBD (0,91 a 0,93 g/cm³)
- PEAD (0,93 a 0,97 g/cm³)

O PELBD possui o mesmo intervalo de densidades que o PEBD, mas apresenta as mesmas características do PEAD. A medida de densidade é descrita pela norma ASTM D-1505.

Em geral, a densidade do PE diminui com o aumento de ramificações na cadeia polimérica; quanto maior o nível de ramificações, menor será a densidade. A cristalinidade do PE diminui significativamente com o aumento da frequência e tamanho das ramificações. Conseqüentemente, qualquer propriedade física relacionada à cristalinidade, tal como rigidez e tensão no escoamento, serão afetadas pela forma da cadeia macromolecular ou sua composição química. A densidade diminui também com o aumento da massa molecular do polímero, justamente devido à dificuldade de cristalização dessas grandes cadeias moleculares. A relação básica entre as propriedades do polímero e sua densidade está resumida no Diagrama 2.

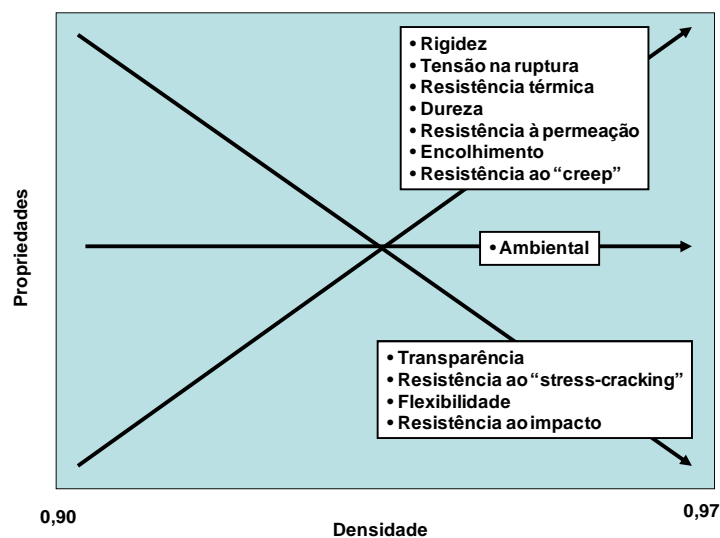


Diagrama 2 – Relação entre propriedades do PE e densidade (SPERLING, 2006)

O IF é uma medida indireta de viscosidade, que nos informa sobre o comprimento da cadeia molecular do polímero e conseqüentemente a sua massa molecular. Um polímero que possua alto valor de IF apresenta cadeias moleculares mais curtas. O Diagrama 3 sumariza a relação entre propriedade do polímero e massa molecular

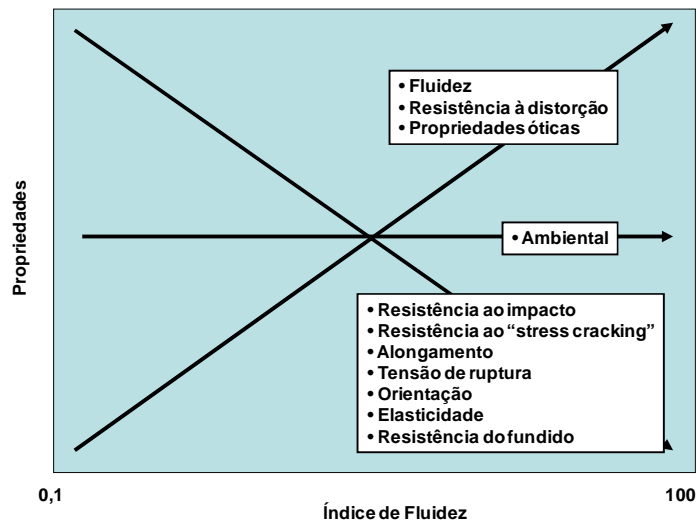


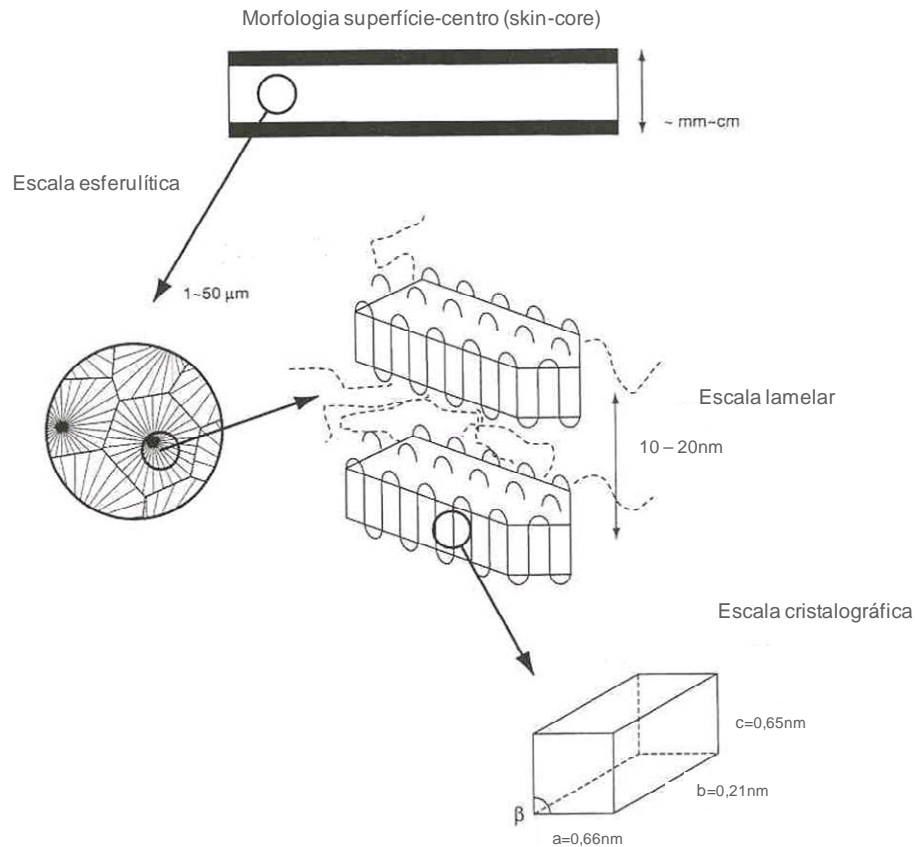
Diagrama 3 – Relação entre propriedades do PE e índice de fluidez (SPERLING, 2006)

As particularidades envolvidas na estrutura molecular da cadeia formada, seja na produção de PE como também em PP, influenciará a propriedade final do polímero empregado, bem como definirá sua melhor aplicação em cada segmento de mercado.

2.4 RELAÇÕES ENTRE MORFOLOGIA CRISTALINA, ESTRUTURA MOLECULAR E PROPRIEDADE DO POLÍMERO

A arquitetura cristalina do PP é complexa e multifacetada. Sua capacidade de cristalização e conseqüentemente sua cristalinidade é governada diretamente pela taticidade da cadeia deste polímero, sendo que o nível de taticidade varia consideravelmente no PP. Taticidade de 100% não é atingido na prática, mas é possível chegar muito próximo deste valor. O grau de cristalinidade, tanto das cadeias sindiotáticas quanto das isotáticas, varia de 40 a 70%. Maior cristalinidade requer sempre maior isotaticidade, o que implica na existência de seqüências estereoespecíficas longas e ininterruptas ao longo da cadeia. Qualquer disposição incorreta da molécula do propileno, na adição à cadeia, transforma-se num defeito estereoregular ou regio regular e reduz sua taticidade, diminuindo assim sua cristalinidade. A estereoregularidade pode ser vista sob dois pontos de vista: distribuição dos defeitos intramoleculares (entre cadeias moleculares) e intermoleculares (dentro da própria cadeia molecular). Natta (NATTA, 1960) sugeriu o fracionamento do polímero em solução com base na diferença de taticidade, o que implica discriminar as cadeias por grau de defeitos intermoleculares, sendo o termo estereobloco (ALBIZZATI et al, 2005) utilizado para descrever moléculas que possuem taticidade intermediária, com defeitos no interior da cadeia.

A morfologia final de uma peça, obtida através de moldagem por injeção, é constituído de diferentes escalas de organização: macroscópica, esferulítica, lamelar e cristalográfica, como ilustrado no Esquema 2.



Esquema 2 – Características hierárquicas da morfologia do PP (GOWNDER, 2001)

Sendo os componentes específicos desta hierarquia:

- Macromoléculas da superfície e centro da peça (TROTIGNON; VERDU, 1987): relacionada ao gradiente de temperatura presente na peça durante seu resfriamento, criando assim diferentes tamanhos de fase cristalina e morfologia diferenciada, podendo esta ser modificada também através das condições de processo (MINARDI; BOUDEULLE, 1997)
- Morfologia esferulítica e fases de blendas (VAN DER WAL; GAYMANS, 1999)
- Morfologia lamelar, tamanho e organização (VARGA, 1992)
- Estrutura do cristal (CORRADINI et al, 1980 e TONELLI, 1991)

A manifestação em diferentes níveis de hierarquia é resultado das várias combinações que podem ocorrer com esses componentes. Numa escala mais restrita, ao nível de um microscópio, pode ocorrer uma variedade de tipos de esferulitos classificados pela sua aparência obtida através de filtros polarizadores, indicando diferentes sinais e níveis de birrefringência. Num outro extremo da escala, no nível cristalográfico, tem-se a multiplicidade de polimorfismo, distinguidas pela forma do arranjo das cadeias. E num nível intermediário tem-se a estrutura lamelar, a qual, para o caso do PP isotático, pode se mostrar de diferentes tipos relacionados com a natureza e o arranjo dessas lamelas.

Antes de detalhar os principais componentes dessa hierarquia, é necessário esclarecer o mecanismo de cristalização do polímero, para assim entender a influência de cada etapa na propriedade mecânica do polímero.

2.4.1 Cristalização do polímero

Cristalização é um fator importante da transição de fases que determina a propriedade final de polímeros comerciais e tecnologicamente relevantes. Em princípio, todos os polímeros com uma arquitetura de cadeia linear e quimicamente regular podem ser transformados em um estado cristalino. A cristalização de polímeros ocorre quando as cadeias moleculares formam uma rede cristalina no seu próprio meio, por conta de características típicas como polidispersividade e massa molecular, sendo também prejudicadas por ligações químicas ramificadas e/ou cruzadas, consideradas como um impedimento espacial para o processo de cristalização. Como consequência dessa barreira geométrica, polímeros podem somente cristalizar parcialmente, denominando-se assim de polímeros semi-cristalinos, com obstrução espacial do arranjo molecular acumulado na região amorfa (SHONAIKE; ADVANI, 2003).

Na cristalização de polímeros semicristalinos ocorrem estágios importantes da formação da sua microestrutura/morfologia durante o resfriamento a partir do estado fundido. Esses estágios incluem um período inicial denominado de indução, onde as cadeias poliméricas se organizam para formar núcleos. A seguir, um estágio de nucleação é iniciado onde, ao mesmo tempo, ocorre o crescimento dos cristais denominado de esferulitos, que aumentam de tamanho físico até o momento em que esses cristais se chocam, uns contra o outro, e param de crescer pela limitação do próprio espaço físico disponível, sendo esse o final do processo. O Diagrama 4 apresenta esse processo, numa condição de resfriamento não isotérmica.

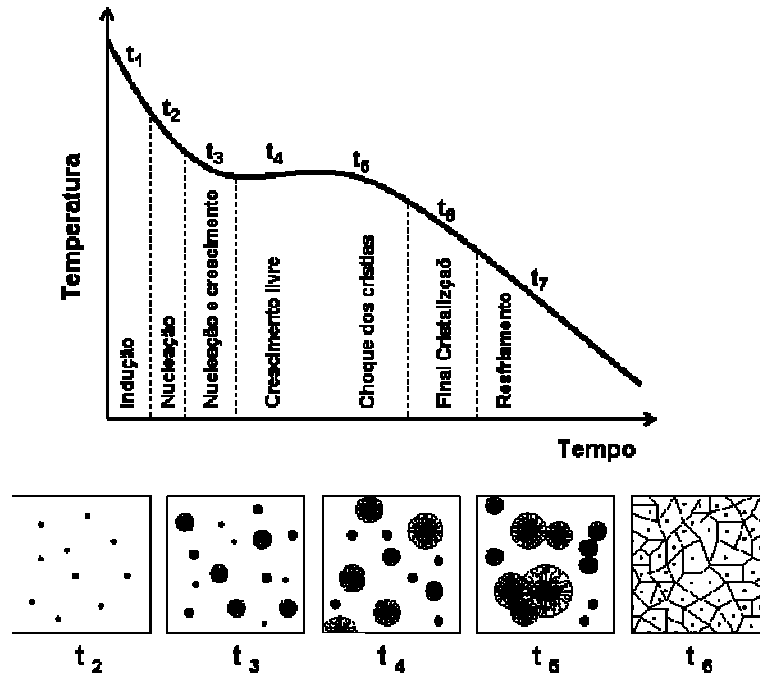


Diagrama 4 – Cristalização do polímero (SHONAIKE; ADVANI, 2003)

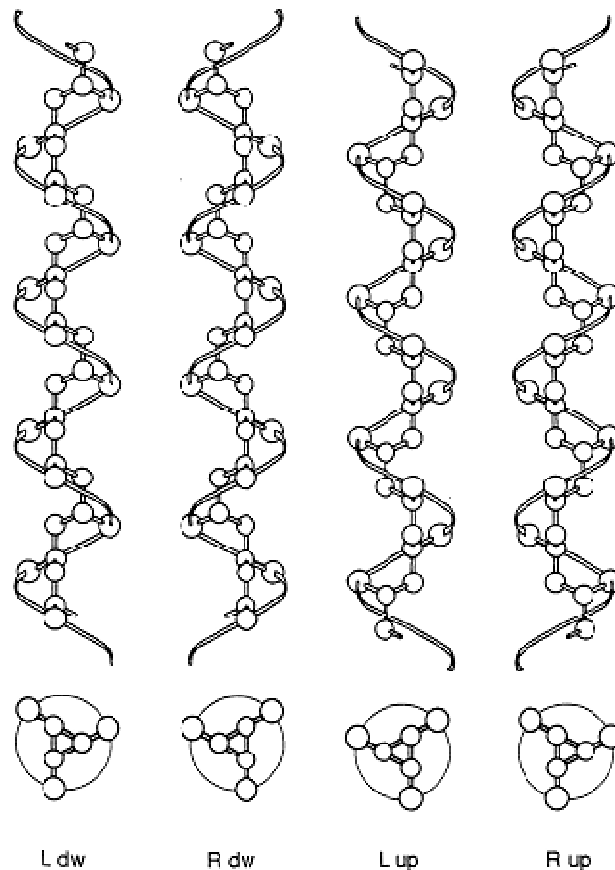
O mecanismo de formação da morfologia dos esfesulitos tem sido estudado por vários pesquisadores, pois seu entendimento ainda não é totalmente compreendido. Estudos do crescimento dos esfesulitos de polipropileno, a partir do estado fundido, revelaram possuir uma característica semelhante à das ligas metálicas, ao invés de substâncias puras, onde se supõe que duas condições são requeridas para a formação dos esfesulitos: alta viscosidade do meio e presença de material não cristalizável. Como parte do polímero não cristaliza, devido às características da cadeia molecular, ocorre então rejeição desse material do esfesulito em crescimento. Os componentes rejeitados do sistema são freqüentemente chamados de soluto. Esse soluto rejeitado do cristal compõe-se de uma alta concentração de impurezas que são literalmente empurradas, durante a cristalização, para a interface sólido-líquido. Assim como em metais, considera-se que essa camada de soluto na interface promova o crescimento de instabilidades na mesma, interferindo diretamente no crescimento do próprio esfesulito, uma vez que pode se acumular entre as lamelas, entre as cadeias poliméricas e entre os próprios esfesulitos. Essa camada de soluto que é empurrada à frente do crescimento cristalino possui também um efeito dúbio de diminuir o ponto de equilíbrio da cristalização, reduzindo assim a força motriz da cristalização e sua velocidade de crescimento devido ao déficit de material cristalizável.

Outro aspecto importante em sistemas poliméricos está relacionado aos polímeros ramificados. A presença de ramificações nas moléculas, mesmo em baixa

quantidade, aumenta a tensão nos cristais. Certa quantidade de ramificações é excluída do cristal, se acumulando entre as lamelas, provocando o efeito de reduzir a espessura da lamela e assim diminuindo a temperatura de fusão dos cristais (SHONAIKE; ADVANI, 2003).

2.4.2 Estrutura do cristal – Polimorfismo do PP

Polimorfismo é um fenômeno comum para polímeros cristalinos e consequentemente também para o PP. Os tipos de estruturas cristalinas, mais comuns, encontrado no PP isotático são alfa (α), beta (β) e gama (γ). A estrutura α , mais comumente encontrada, foi a primeira a ser determinada por Natta e Corradini em 1960 como uma rede monoclinica. Logo após, a estrutura polimórfica com rede hexagonal foi reconhecida e batizada como β , sendo que essa estrutura somente ocorre ocasionalmente e mesmo assim de forma minoritária no interior da amostra. Existe também uma terceira forma, muito rara de ocorrer, baseada na rede triclinica e denominada de γ (TURNER-JONES; AIZLEWOOD; BECKETT, 1964). Em todas as fases cristalinas no PP, a cadeia adota uma conformação idêntica e em forma de hélice 3_1 , ou seja uma hélice que necessita de 3 monômero para realizar uma volta completa. As hélices podem tomar a direção direita (R) ou esquerda (L), com um período de 0,65nm, como mostrado no Desenho 10. As formas direitas e esquerdas estão relacionadas pela simetria especular paralela ao eixo, onde a orientação da ligação C-CH, com respeito ao eixo da cadeia, pode estar localizada acima ou abaixo, as quais se sobrepõem ao rotacionar 180° em relação ao eixo das cadeias. Como consequência quatro configurações possíveis podem ser distinguidas em relação ao eixo, conforme também apresentado no Desenho 10.



Desenho 10 - Conformação hélice 3_1 do PP no estado cristalino (NATTA, 1960)

2.4.3 Morfologia esferulítica

O esferulito é a estrutura de organização cristalina do PP isotático no estado semicristalino (TROTIGNON; VERDU, 1987). É encontrado frequentemente também em outros polímeros semicristalinos como polietileno (LIN; ARGON, 1994), poliamida (ASANO et al, 1997), entre outros. Já em 1959, Padden e Keith identificaram uma variedade de tipos de esferulitos utilizando filmes finos cristalizados num intervalo de temperatura de 110 a 148°C, os quais foram classificados em quatro tipos distintos: I, II, III e IV (PADEN; KEITH, 1959). Os tipos I e II, além de serem formados a diferentes temperaturas, têm sido definidos por diferenças em seus respectivos valores de birrefringência, ou seja, positivo para o primeiro e negativo para o segundo. Tipos mais raros de esferulitos, denominados como III e IV, ocorrem esporadicamente e se formam em condições específicas de cristalização isotérmica ou através de agentes nucleantes específicos. O Quadro 1 apresenta os tipos de esferulitos bem como suas principais características.

Tipo do Esferulito	I	I e II	II	III	IV
	Monoclínico			Hexagonal	
Estrutura do Cristal	α	α	α	β	β
Magnitude da birrefringência	~0,003	+/- 0,002	0,002	0,007	0,007
Sinal da birrefringência	+ ve	+ ve/- ve	- ve	- ve	- ve
Temperatura de Cristalização	< 134°C	134 – 138°C	> 138°C	< 122°C	126 – 132°C

Quadro 1 – Características dos tipos de esferulitos (NORTON; KELLER, 1985).

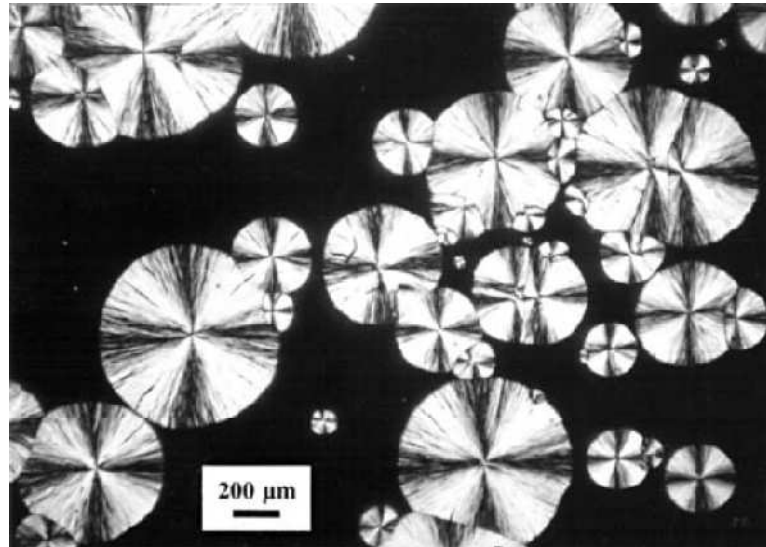
Os esferulitos tipo III e IV são caracterizados por uma forte birrefringência negativa (-ve), sendo facilmente distinguíveis oticamente no microscópio, aparecendo altamente luminosos quando comparados com os dos tipos I e II, que são menos brilhantes. Numerosos estudos mostram que os esferulitos tipo I e II cristalizam na forma monoclínica α , enquanto que os tipos III e IV cristalizam na forma estrutural hexagonal β (NORTON, 1985). Outra consideração que distingue as duas formas cristalinas está relacionada com a cinética de cristalização. Foi provado que as respectivas velocidades de nucleação e crescimento variam para os dois tipos de forma cristalina, o que implica em considerável diferença para a formação dos esferulitos. Os tipos III e IV nucleiam numa velocidade muito menor que os tipos I e II, onde uma vez nucleados conseguem crescer mais rápido em cerca de 20 a 70% superior aos tipos I e II (LOVINGER et al, 1977).

Cada polímero, e até mesmo variantes polimórficas do mesmo polímero, apresentam peculiaridades na formação do esferulito. Porém, suas características genéricas podem ser perfeitamente descritas. A origem é a formação de agregados cristalinos pela ordenação dos segmentos de cadeia, onde a participação desses segmentos de cadeia ocorre conforme descrito no Esquema 2 com os dobramentos da cadeia que delimita a espessura da lamela cristalina em formação. O estado inicial em que se encontra o polímero antes da cristalização também é um fator relevante para as características morfológicas e propriedades do material. Por exemplo, para o polietileno, a morfologia cristalina pode ser classificada em duas categorias (LIN; ARGON, 1994): monocristais formados em solução e esferulitos gerados pelo resfriamento da resina fundida. Claramente, estes dois tipos de materiais apresentam características diferentes e representam os caminhos extremos para as cadeias do polímero atingirem o estado sólido.

2.4.4 Morfologia lamelar

As lamelas são as ordenações cristalinas que se formam com a cristalização. No polietileno, por exemplo, a espessura destas lamelas varia de 5 a 25nm e as dimensões laterais de 1 a 50 μ m. A espessura das lamelas está correlacionada com o grau de perfeição e da regularidade estrutural da cadeia do polímero. Contudo, a história térmica do material cristalizado também influencia na morfologia e nas propriedades finais (BALTÁ CALLEJA et al, 1981). O tipo de célula cristalina é uma característica inerente à natureza do polímero. No caso do polietileno, os cristais possuem estrutura ortorrômbica e o zig-zag planar dos átomos de carbono da cadeia são paralelos ao eixo cristalográfico *c*. As ordenações cristalinas em polímeros apolares como polipropileno e polietileno, devem-se a interações de Van der Waals. Estudos com difração de elétrons mostraram que as cadeias moleculares estão sempre próximas da posição perpendicular à superfície plana das lamelas. No entanto, algumas investigações revelaram inclinações de até 30° em relação à face da lamela. Keller (KELLER, *Pep. Prog. Phys.*,1968) foi o primeiro a verificar que os segmentos de cadeia são essencialmente perpendiculares à superfície plana da lamela e que as cadeias longas dobram-se diversas vezes no plano perpendicular à essa superfície, uma vez que mais de 90% das moléculas são muito mais longas que a espessura da lamela. Na cristalização, a partir do polímero fundido, a formação dos cristais é verificada na parte central da lamela, ocorrendo espessamento da mesma com a progressão do fenômeno da cristalização. Já, quando se parte da solução, observa-se a incorporação dos segmentos de cadeia nos agregados cristalinos na espessura final da lamela (LIN; ARGON, 1994). Estas particularidades nos mecanismos de cristalização trazem diferenças em alguns parâmetros internos, como o ângulo entre o eixo cristalográfico *c* e o eixo normal da lamela, conduzindo a diferenças nas propriedades finais do material.

As lamelas assim formadas, finalmente, organizam-se radialmente entre si, formando uma estrutura esferoidal, denominada de esferulito. Esse arranjo radial das lamelas não significa que as mesmas estão perfeitamente estendidas na direção radial. As lamelas cristalinas, em forma de fitas, usualmente apresentam torção ao longo do eixo (BREEDON et al, 1973). Particularidade como formação de lamelas secundárias (MASADA et al, 1993) podem também ocorrer. É o caso dos esferulitos tipo α do polipropileno isotático. A Fotografia 1 ilustra um esferulito típico de PP formado a partir do estado fundido, com a característica forma de Cruz Maltesa, indicando uma simetria radial da lamela, um crescimento fibrilar, baixo ângulo de ramificações e nucleado a partir do centro do esferulito.



Fotografia 1 – Micrografia por luz polarizada da cristalização do PP isotático (MICHLER; BALTÁ-CALLEJA, 2005)

Dependendo das condições de resfriamento do produto, que envolve taxa de retirada de calor do meio, o tamanho do esferulito pode alcançar dimensões diferentes, alterando também o comportamento de sua propriedade mecânica.

2.4.5 Cristalização em polímeros: estrutura, modelos e relações

A cristalização de polímeros pode ser classificada em três grupos: a) cristalização durante a polimerização; b) cristalização induzida por orientação e c) cristalização no estado de ausência de fluxo (quiescência).

Cristalização de moléculas flexíveis de cadeia longa, com suficiente regularidade, é amplamente observado em condições de quiescência, onde podem exibir considerável ordem nas regiões cristalinas. É importante também classificar essa cristalização, na ausência de fluxo, que pode ocorrer através de dois métodos: cristalização através de soluções diluídas e cristalização através do estado fundido. A cristalização através de soluções diluídas fornece informações mais detalhadas para a análise estrutural do cristal do polímero, onde essas entidades podem ser isoladas e precisamente estudadas. Já a cristalização a partir do estado fundido fornece dados próximos à utilização prática do polímero, embora também acrescente um adicional grau de dificuldade para o estudo de sua estrutura fundamental. Enquanto essa dualidade de informações referente aos resultados obtidos é pertinente em qualquer avaliação, será adotado na presente avaliação o estudo da cristalização do fundido. O desenvolvimento da nucleação, crescimento e cinética das regiões cristalinas são de

fundamental importância e interesse prático, onde essas características estão diretamente envolvidas no entendimento de detalhes morfológicos das regiões cristalinas.

Para um melhor entendimento desse processo de cristalização, vários modelos foram propostos nas últimas seis décadas, cada um envolvendo consideráveis pontos controversos, sendo até hoje discutidos quanto à sua validade. Esses modelos são ilustrados nos Desenhos 11 a 14 onde, pelo tipo de morfologia adotado, podem ser classificados em dois pontos de vista: micela franjada e morfologia lamelar. A diferença entre esses modelos se concentra na natureza da superfície de dobramentos das cadeias, tipo de reentrada das cadeias e na criação de uma região intermediária para as cadeias se movimentarem entre a fase cristalina e a fase amorfa.

2.4.5.1 Modelo de miscela franjada

Na década de 30, Hermann e colaboradores (HERMANN et al, 1930) primeiramente criaram o modelo que explica a estrutura da gelatina, enquanto que o modelo de miscela franjada foi mais tarde totalmente expandido por Flory (FLORY, 1949 e FLORY, 1962). O modelo é baseado na idéia que partes de segmentos do polímero, tanto em solução como no estado fundido, se alinham de tal forma a criar setores específicos, sendo chamados de regiões cristalinas, conforme apresentado no Desenho 11.



Desenho 11 – Modelo miscela franjada (FLORY, 1949)

Esses setores podem crescer na direção do eixo das cadeias através de novos agrupamentos de cadeias que já participam da rede cristalina e também na direção lateral, por acréscimo de novos segmentos proveniente de outras moléculas. Por outro lado, o crescimento dessa estrutura é impedido pela presença de regiões emaranhadas de cadeias do próprio polímero, as quais constituem a fase amorfa. As “franjas” se caracterizam pelas

regiões de cadeias pertencentes à uma região cristalina e também à uma região amorfa vizinha (FLORY, 1981).

Um dos primeiros pontos a desconfiar desse modelo de cristalização ocorreu depois de ter sido coletado evidências das superestruturas cristalinas presente em alguns materiais, chamadas de esferulitos. Tal modelo não pode explicar prontamente o crescimento de estrutura esfericamente simétrica (GEIL, 1963). E também medidas de birrefringência nesses esferulitos, por microscopia ótica, sugeriram que, para a maioria dos sistemas, as cadeias poliméricas estavam mais ou menos tangenciais à estrutura esférica. Embora vários modelos foram colocados a favor para explicar o comportamento esferulítico baseado nesse conceito (KELLER, 1955), eles foram subseqüentemente abandonados em favor do modelo lamelar de cadeia dobrada.

Enquanto o modelo de miscela franjada parece ser inadequado para descrever comportamentos de cristalização quiescentes, sua modificação pode ainda ser útil para explicar vários fenômenos que ocorrem na cristalização de polímeros. Aspectos envolvendo a cristalização de géis termoreversíveis, onde a cristalização da solução diluída leva à geração de uma fase gel, pode ser explicado com base nesse modelo (BENSON, 1978). Ainda assim, esse modelo tem sido utilizado para corrigir certos polímeros que cristalizam durante um rápido resfriamento do estado fundido e onde o detalhe do esferulito não é discernível pela análise de microscopia ótica (KELLER, *Org of Mac.*, 1968).

2.4.5.2 Modelos lamelares

Já está bem estabelecido e provado o fato de que o cristal lamelar é a forma estrutural fundamental pela qual a maioria dos polímeros cristaliza, adotado a partir do estado fundido ou de solução. A primeira publicação evidenciando a estrutura lamelar foi realizado em 1938, onde foram reportados resultados de difração eletrônica de filmes, concluindo que os filmes continham cristais microscópicos com o eixo molecular menor que 4° do normal obtido no plano do próprio filme. Foi observado também que, enquanto o resultado da difração de elétrons informava haver somente reflexões, o comprimento total das cadeias era muito maior que a espessura do filme. Dessa forma, obteve-se um reconhecimento que primeiramente levou a propor a estrutura de cadeia dobrada para explicar a cristalização do sistema (STORCKS, 1938). Desde esse estudo, e outros que surgiram na época, o modelo de cristal lamelar tem mostrado ser o modo estrutural dominante de cristalização para um grande

número de polímeros. Vários modelos complementares propostos para explicar a natureza dessas estruturas foram concebidos, descrevendo a seguir os principais:

2.4.5.2.1 Modelo de reentrada randômica ou switchboard

Esse modelo foi primeiramente proposto por Flory (FLORY, 1981) e consiste de cadeias que randomicamente dobram de volta para a mesma lamela ou mesmo participam da lamela adjacente. As superfícies acima e abaixo da lamela consistem de “*loops*” de variados tamanhos e a quantidade de reentrada adjacente é pequena ou pode até não ocorrer, conforme apresentado no Desenho 12.

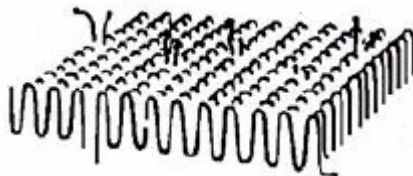


Desenho 12 – Modelo tipo *switchboard* (FLORY, 1981)

2.4.5.2.2 Modelos de reentrada da cadeia dobrada

a) Modelo tipo superfície lisa

Esse modelo é caracterizado pela existência de um limite muito distinto entre a fase cristalina e amorfa. O modo de reentrada das cadeias segue o comportamento do vizinho adjacente com somente raras exceções, graças à múltipla nucleação e defeitos de cadeia, conforme ilustrado no Desenho 13.

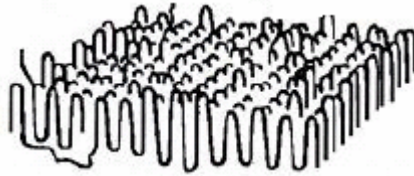


Desenho 13 – Modelo tipo superfície lisa (FLORY, 1981)

b) Modelo tipo superfície rugosa

A reentrada da cadeia ainda se localiza no plano mais próximo, embora grandes variações no comprimento da dobra possam existir numa escala local. Múltipla

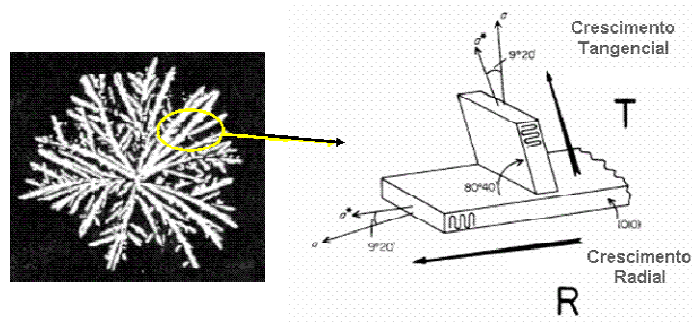
nucleação e defeitos de cadeia irão contribuir para a rugosidade na superfície. Desenho 14 apresenta tal modelo.



Desenho 14 – Modelo tipo superfície rugosa (FLORY, 1981)

2.4.6 Morfologia lamelar da forma α do PP

A espessura das lamelas da forma cristalina α do PP varia de 0,5nm a 20nm, dimensão muito menor em relação a sua largura e ao seu comprimento. A forma α tem tendência a gerar lamelas do tipo “*cross-hatched*” (OLLEY; BASSETT, 1989), ou seja, com ramificação secundária, detalhadamente apresentada no Desenho 15 (ALBIZZATI et al, 2005).



Desenho 15 – Morfologia esquemática e detalhe das lamelas *cross-hatched* do PP

A direção preferencial de crescimento das lamelas dominantes radiais (R, paternos) tem sido associada à direção cristalográfica a . Isto resulta que o eixo da cadeia (eixo cristalográfico c) torna-se aproximadamente perpendicular em relação à direção radial. A origem das lamelas filhas, aproximadamente tangenciais, tem sido explicada de diferentes formas, conforme sintetizado por Norton e Kelle (NORTON; KELLER, 1985).

A espessura da lamela radial aumenta à alta temperatura de cristalização. As lamelas tangenciais são menos espessas, com aproximadamente 40nm para uma espessura de lamela paterna de 50nm. A morfologia dos polímeros semicristalinos é estudada normalmente por técnicas como microscopia eletrônica e difração de raios-X, mas a técnica da

espectroscopia Raman (FAILLA et al, 1982) tem fornecido importantes contribuições, especialmente na avaliação da espessura das lamelas.

2.5 DEFORMAÇÃO

A busca para entender a correlação entre estrutura molecular e propriedade mecânica de polímeros tem sido motivo de estudos por vários grupos de pesquisadores. A dificuldade no entendimento do processo de deformação de polímeros semicristalinos se deve à presença de uma estrutura com duas fases distintas: cristalina e amorfa (SCHRAUWEN et AL, 2004). Dessa forma, o mecanismo de falha morfológica depende de três tipos de variáveis:

- a) Estrutura química da cadeia, massa molecular e grau de imperfeição;
- b) História termomecânica;
- c) Condições de solicitação

Em níveis de 0,1 a 1,0nm ocorrem interações entre segmentos de cadeia vizinhos, onde o comportamento da fase amorfa é controlado por interações nesse nível (WIEGAND, 1979). Dentro da fase cristalina, os defeitos causam aumento do espaçamento entre as cadeias, facilitando seu deslizamento entre as próprias cadeias. Isto diminui a resistência ao cisalhamento dos cristais (BALTÁ-CALLEJA et al, 1981).

A espessura, tanto da lamela quanto espaçamento entre elas está na ordem de 10nm e dispostas de forma alternada. Isto constitui o segundo nível mais importante na microestrutura. A fase amorfa consiste de cílios de terminação de cadeia, cadeias incluídas totalmente e segmentos de cadeia que participam de duas ou mais lamelas, os quais são chamados de moléculas interlamelares, ou alternativamente, ligações interlamelares. Essas ligações interlamelares determinam a continuidade mecânica do sistema. Com isto controlam o nível elástico do material (KRIEGBAUM, 1966) e afetam fortemente a resistência ao escoamento (McCREARY et al, 1979).

A elucidação da estrutura dos polímeros semicristalinos mostra a presença de materiais de baixa massa molecular e/ou de baixa estereorregularidade entre as pilhas de lamelas cristalinas. Estas, por sua vez, também se arranjam radialmente formando os esferulitos. Contudo, tal arranjo morfológico não explica o elevado módulo de flexão e a alta resistência à deformação plástica apresentados pelo material, quando o mesmo é submetido a uma tensão de deformação. O modelo morfológico considera essencialmente esferulitos não ligados entre si, e isto o torna inconsistente com as propriedades mecânicas observadas.

Assim foi sugerida a presença de moléculas interlamelares, interconectando uma lamela à outra. A comprovação da sua presença foi relatada em estudos na literatura (RYBNIKAR; GEIL, 1973).

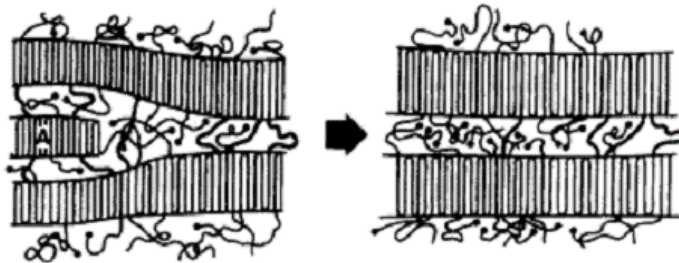
Keith (KEITH et al, 1966) apresentou uma sólida comprovação da presença de moléculas interlamelares através de micrografias, onde a difração de elétrons indicou que as ligações interlamelares são cristalinas. O eixo cristalográfico c destas é paralelo ao eixo longitudinal da ligação. Isto indica, segundo a proposta dos autores, que uma extremidade da cadeia cristaliza em uma lamela e a outra numa lamela adjacente, através do mecanismo normal de dobramentos de cadeia. À medida que a cristalização se processa, o segmento de interligação perde mobilidade e sofre estiramento das duas lamelas, assim esse segmento age como um substrato ou núcleo para cristalização de outras macromoléculas sobre o mesmo. Esta forma de explanação da existência de cristalinidade nas interligações apresenta alguns problemas. A cristalização subsequente de segmentos de cadeia sobre o segmento de nucleação não é um processo energeticamente favorável, pois a interligação original apresenta uma conformação estendida do segmento de cadeia e isso faz com que as moléculas subsequentes tenham preferência em dobrar-se e cristalizar-se nas lamelas a cristalizar-se sobre uma molécula interlamelar. A inexistência de cadeias dobradas nas estruturas de interligação entre as lamelas sugere que o processo de cristalização nas vizinhanças da ligação requer o fluxo do fluido. O fluxo orienta as moléculas no estado fundido e favorece o crescimento de cristais de cadeia estendida, ou seja, o fluxo eleva a energia livre do fundido.

A forma de cristalizar das ligações interlamelares, sugere que a espessura das lamelas no ponto de interligação seja mais espessa, fato que não ocorre na prática. Considerando estas inconsistências, a teoria clássica ainda prefere entender as ligações interlamelares como segmentos de cadeia não cristalinos, assim como os demais segmentos de cadeia presentes na região amorfa interlamelar. Para os propósitos práticos, a presença de moléculas interlamelares fornece uma explicação mais consistente das propriedades mecânicas dos polímeros, trazendo uma visão mais detalhada da morfologia dos polímeros semicristalinos.

O maior nível da estrutura morfológica consiste das colônias de esferulitos. Quando a cristalização ocorre sem deformação, a nucleação inicia em vários pontos do polímero fundido. A transformação processa-se esfericamente ao redor destes centros, através de um crescimento radial das lamelas e a formação paralela de novas lamelas para preencher o espaço esférico em crescimento. Os esferulitos crescem até se chocarem um contra o outro, formando um arranjo poligonal. As dimensões destes variam de 0,1 a 1000mm. Neste

processo de crescimento dos esferulitos, impurezas do sistema como aditivos tendem a ser expulsos para fora das mesmas (CALVERT; RYAN, 1978).

O recozimento do polímero semicristalino também é um fator importante que afeta a morfologia e as propriedades do material. A formação das lamelas a partir do fundido possibilita a heterogeneidade de suas espessuras. Lamelas cristalinas defeituosas e finas sofrem com o recozimento, provocando dissolução da ordenação original. Os segmentos de cadeia assim mobilizados espessam as lamelas adjacentes, num processo denominado de recozimento eutético lamelar (SCHULTZ, 1984). As conseqüências naturais deste processo são: a redução drástica da quantidade de ligações interlamelares e a manutenção das camadas amorfas em espessuras aproximadamente constantes. O Desenho 16 ilustra esse processo.

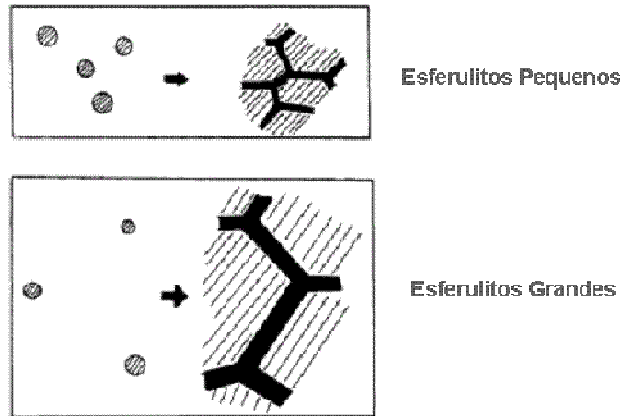


Desenho 16 – Modelo de canibalização das lamelas menos espessas (SCHULTZ, 1984)

O recozimento provoca uma redução da densidade do material, pois ocorre a fusão reversível dos cristalitos da superfície das lamelas. A manutenção do material na temperatura de recozimento conduz à segunda etapa que consiste de um gradual aumento da cristalinidade pelo próprio aperfeiçoamento dos cristalitos. A terceira etapa é o marcante aumento da cristalinidade durante o resfriamento até a temperatura ambiente. De uma forma geral, quanto mais alta a temperatura de recozimento, maior é o grau de cristalinidade na temperatura ambiente e mais espessa serão as lamelas (SCHULTZ, 1984).

Os defeitos de cadeia são também importantes na influência da morfologia e das propriedades do material. Defeitos são entendidos como qualquer interrupção da regularidade estrutural da molécula como ramificação de cadeia, regiodefeitos, estereodefeitos e, até mesmo, extremidades de cadeia. A conseqüência é a formação de lamelas mais finas, com os defeitos sendo acumulados na região amorfa. Por outro lado, os defeitos incorporados no cristal agem para expandir e deformar a rede cristalina e levam a uma redução das dimensões do cristal na direção normal ao eixo das cadeias (BALTÁ CALLEJA; HOSEMANN, 1980).

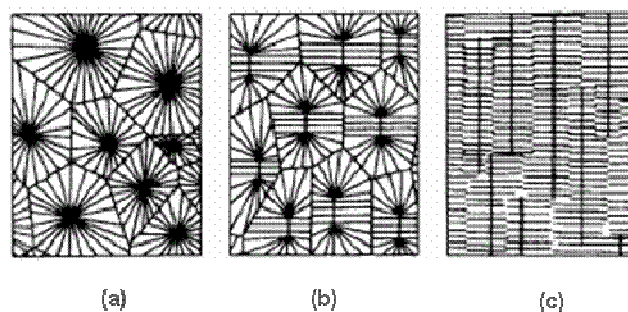
Os esferulitos grandes, obtidos normalmente através de baixas taxas de resfriamento (GRADYS et al, 2005), apresentam o espaçamento interesferulítico maior que os esferulitos pequenos, conforme indicado no Desenho 17. Esta diferença também afeta as propriedades mecânicas finais do material, uma vez que a parte amorfa acumulada nos contornos dos esferulitos tem efeito deletério sobre as propriedades mecânicas, principalmente em sua rigidez (SCHULTZ, 1984).



Desenho 17 – Tamanho do esferulito controlando a espessura da camada interesferulítica (SCHULTZ, 1984)

2.5.1 Campo deformacional

Quando o polímero no estado fundido é submetido à deformação durante sua cristalização, os centros de nucleação tornam-se alongados ao invés de serem pontuais. Ocorre uma rápida formação de cristais em forma de agulha orientados na direção do fluxo. Subseqüentemente crescem cristais epitaxiais em forma de placas na direção perpendicular a estes núcleos longos, formando pilhas paralelas.

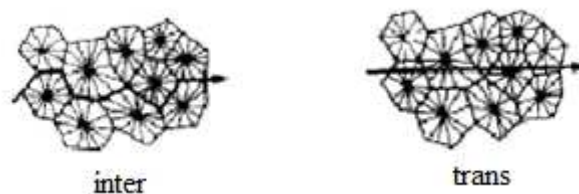


Desenho 18 – Cristalização: (a) esferulitos; (b) esferulitos levemente alongados; (c) esferulitos altamente alongados (SCHULTZ, 1984)

Numa situação intermediária, formam-se esferulitos alongados, com crescimento epitaxial de cristais fibrilares curtos, conforme Desenho 18.

Dessa forma, a colônia de cristais deve ser tratada como materiais compostos de lamelas cristalinas imersas em uma matriz amorfa. E as colônias individuais (esferulitos), tratadas como corpos homogêneos, tendo radialmente sistema simétrico de constantes elásticas. As fronteiras e os pontos nodais, onde os esferulitos se encontram, são pontos de descontinuidade elástica e produzem heterogeneidade na deformação e deslocamento do sistema. Isto promove a iniciação da fratura, seja ao longo da fronteira ou nas reentrâncias da mesma e ao longo das regiões intercristalinas.

Os esferulitos deformam por dobra, rotação ou destruição das lamelas interiores. Ao nível do cristal e zona amorfa, esta última se estende sendo que as lamelas cisalham. Ao nível interatômico, os defeitos de empacotamento facilitam o cisalhamento local, dando lugar ao escoamento do cristal. O Desenho 19 mostra que para os esferulitos do PP, de tamanho similar, o grau de fratura interesferulítica decresce com o aumento da taxa de deformação ou com a diminuição da temperatura, dando lugar à fratura transesferulítica, em ensaios de deformação cisalhante. A fratura passa a propagar não majoritariamente nos contornos dos esferulitos e sim, na direção radial às mesmas (SCHULTZ, 1984). Nessa situação passamos de uma situação de fratura dúctil para fratura frágil.



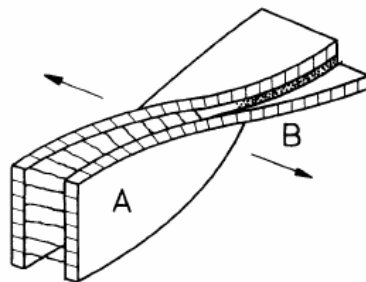
Desenho 19 – Fratura interesferulítica e transesferulítica (SCHULTZ, 1984)

O principal efeito que a estrutura morfológica cristalina confere ao material é a característica deste poder apresentar fratura dúctil ou frágil. Se a deformação plástica dos cristais ocorrer antes do início das fissuras, o sistema falhará na forma dúctil ou semifrágil, ou seja, com um fluxo viscoso, acompanhado pelo crescimento das bandas de cisalhamento ou fissuras.

Por outro lado, ocorre a dificuldade de isolar os efeitos da morfologia em nível esferulítico e em nível lamelar, o que impede a visualização clara do papel de cada ordem organizacional na resposta mecânica do material. Mas se tem observações importantes como o aumento do módulo de flexão do material não somente com o grau de cristalinidade, mas

também com a espessura e comprimento das lamelas de polietileno. A redução da rigidez dos esferulitos também é observada com o aumento dos defeitos moleculares, resultante do fácil cisalhamento nas regiões de interface entre os cristais (SCHULTZ, 1984).

É também importante observar que a deformação interesferulítica não é devida somente ao estiramento elástico das ligações interlamelares. As lamelas cristalinas, em forma de fitas, são torcidas ao longo do seu comprimento (KEITH, 2001). No exemplo do Desenho 20, a tensão de estiramento, agindo na direção normal ao eixo da fita, pode gerar uma resposta elástica somente de forma simultânea ao estiramento das ligações da camada amorfa e ao cisalhamento dos esferulitos orientados paralelamente ao eixo do estiramento (SCHULTZ, 1984). Foi observado que o estiramento e as deformações de cisalhamento respondem em diferentes tempos, isto é, eles possuem diferentes tempos de relaxação. Quando o polietileno é estirado até atingir deformações plásticas e em seguida a carga é aliviada, a camada amorfa relaxa suas tensões rapidamente, retornando ao seu estado original. Já o material cisalhado como um todo relaxa muito mais lentamente. Se o corpo de prova é fixado em um comprimento constante durante este processo de relaxação mais lento, o mesmo armazena uma tensão de contração tão intensa a ponto de promover uma ruptura. Sugere-se então que esta relaxação lenta é devido à recuperação da deformação cisalhante transcristalina (CEMBROLA et al, 1983).



Desenho 20 - Deformação de um conjunto de lamelas interesferulíticas torcidas, sofrendo carga na direção normal ao eixo das fitas (SCHULTZ, 1984)

As lamelas formam-se do polímero fundido pela ordenação que envolve os dobramentos de cadeia na superfície das mesmas. A carga externa é absorvida nos emaranhamentos da fase amorfa. O efeito das ligações interlamelares na fratura do material é também verificado na correlação entre a massa molecular e a tensão de fratura. À medida que a massa molecular diminui a probabilidade de formar ligações interlamelares durante a cristalização torna-se menor. Assim, a tensão de fratura e a resistência ao impacto do material,

geralmente, tornam-se menores (SCHULTZ, 1984). Ligações interlamelares possuem maior grau de importância nas propriedades mecânicas do polímero do que o nível de emaranhamento da fase amorfa.

Dessa forma, o efeito intrínseco do tamanho do esferulito está relacionado com a magnitude do deslocamento nos contornos dos próprios esferulitos. A descontinuidade elástica nos contornos dos esferulitos infere um deslocamento potencial a qual deve ser acomodado tanto pela deformação plástica dentro dos esferulitos ou por eventos de fratura local. A deformação plástica depende do grau de deformação imposto, enquanto que a iniciação da fratura depende do deslocamento, isto é, há uma dependência da fratura com a dimensão do esferulito (SCHULTZ, 1984). O Diagrama 5 apresenta a regra do tamanho do esferulito relacionado com o nível de deformação macroscópica necessária para gerar uma deformação interesferulítica e obter um deslocamento de contorno dos esferulitos, ou seja, deformação plástica. A deformação macroscópica independe do tamanho do esferulito, enquanto que o nível de deslocamento dos contornos diminui linearmente com o aumento do diâmetro dos esferulitos. De modo geral, abaixo de um diâmetro crítico (D^*), o escoamento interesferulítico ocorre e propicia a acomodação necessária para a compatibilidade dos esferulitos adjacentes. Acima do diâmetro D^* , a fratura transesferulítica se inicia antes de ocorrer escoamento. Em termos práticos, isso significa que o material apresentará fratura dúctil se as dimensões dos esferulitos forem inferiores a D^* e fratura frágil quando forem superiores a D^* .

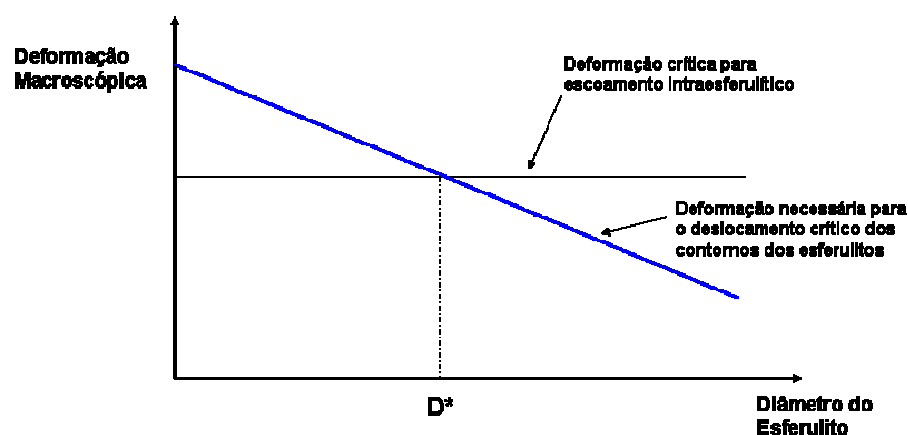


Diagrama 5 – Deformação versus diâmetro dos esferulitos

A conectividade ao longo dos contornos e nós dos esferulitos também é importante. A qualidade desses contornos depende pelo menos da pureza, da polidispersão e

da temperatura de cristalização. Materiais pouco cristalizáveis ou não cristalizáveis acumulam-se nos contornos, prejudicando a interconexão entre esferulitos. Uma rápida cristalização incorpora defeitos e materiais pouco cristalizáveis como moléculas muito pequenas na estrutura esferulítica, antes de serem exudados por difusão. Nesse caso, a qualidade dos contornos torna-se superior, melhorando as propriedades mecânicas do polímero (SCHULTZ, 1984).

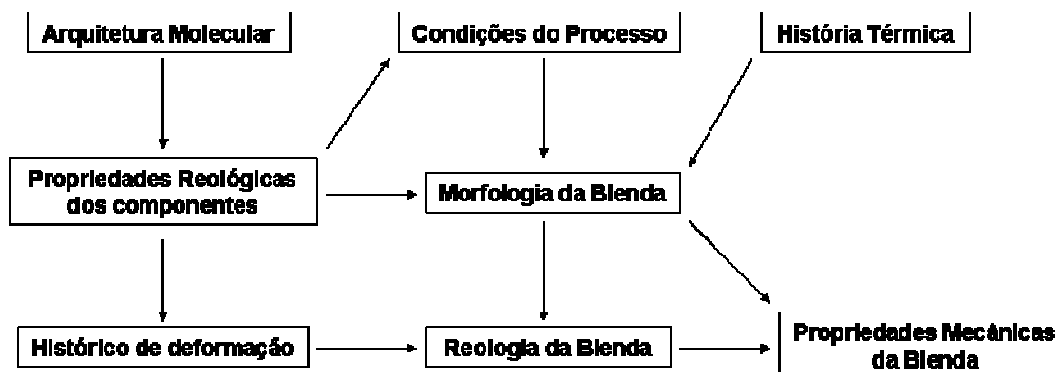
Há, dessa maneira, uma verdadeira competição entre os processos de deformação plástica e de fratura dentro dos esferulitos. Neste contexto, qualquer fator que eleve a deformação no escoamento age como inibidor de fratura. Estes fatores de deformabilidade atuam no aumento da fração amorfa e na produção de esferulitos pequenos, ou até mesmo produzir esferulitos com características mais deformáveis. O aumento da massa molecular, por exemplo, é um destes fatores. Cadeias moleculares defeituosas também realçam a ductibilidade do material por produzirem cristais coerentes somente em pequenos volumes, por aumentarem a fração e o volume livre da fase amorfa e por conduzirem à formação de lamelas mais finas. Todas essas mudanças morfológicas traduzem-se em maior deformabilidade do material.

2.6 BLENDAS POLIMÉRICAS

Blenda de polímeros, por definição, é uma mistura física de diferentes componentes poliméricos. Os componentes podem ser tanto miscíveis como imiscíveis, dependendo do nível de interação termodinâmica entre os mesmos. Para prever a miscibilidade de uma blenda utiliza-se o cálculo da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), que deve ser negativa e sua segunda derivada, em relação à fração volumétrica da fase dispersa ($\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi_1^2$), seja positiva para o sistema ser termodinamicamente estável. Outros critérios geralmente adotados são: observação de somente uma temperatura de transição vítrea, claridade ótica e homogeneidade na escala de 5 a 10nm (UTRACKI, 2003). Em geral, miscibilidade é definida como o nível adequado de uma mistura molecular obtendo material de fase única ao nível macroscópico. Blendas miscíveis são, portanto, mecanicamente compatíveis e exibem propriedades que estão de acordo com os constituintes da blenda. Miscibilidade não deve ser confundida com compatibilidade, o qual geralmente significa uma boa adesão interfacial entre os componentes num sistema de várias fases.

A tecnologia de blendas poliméricas é dominada por polímeros imiscíveis (UTRACKI, 2003) e isso é normalmente atribuído à pequena entropia da mistura, a qual é

causada pelo tamanho das grandes moléculas do polímero. A maior consequência dessas blendas é a incompatibilidade dos componentes que geralmente resulta em fracas propriedades mecânicas. A perda de adesão entre as fases imiscíveis e a morfologia imposta pelo sistema são consideradas responsáveis pelas propriedades inferiores. Sistemas imiscíveis são geralmente caracterizados por distintas temperaturas de transição e também por opacidade. Apesar dessas desvantagens, muitas das blendas imiscíveis estão ganhando importância comercial através da possibilidade de compatibilizá-las tanto pela adição de um agente compatibilizante, por meio de um solvente comum às fases ou mecanicamente utilizando um misturador com alto grau de cisalhamento. Isso resulta na formação de uma morfologia fina, dispersa e com boa adesão, a qual não somente melhora as propriedades mecânicas como também afeta as propriedades reológicas. Dessa forma, as várias propriedades estão interrelacionadas em uma maneira complexa, conforme apresentado no Esquema 3, onde uma configuração foi idealizada para relacionar os vários parâmetros que afetam o comportamento final da blenda.



Esquema 3 – Parâmetros que afetam a propriedade mecânica da blenda

2.6.1 Morfologia da blenda

O desenvolvimento da morfologia das fases numa blenda polimérica geralmente ocorre durante o processo de mistura ao nível macroscópico. Esse processo geralmente envolve uma redução do tamanho da fase dispersa e sua distribuição na matriz de um componente. A mistura considerada dispersa pode ser definida como um processo de separação em tamanhos menores da fase dispersa por ação de forças agindo junto à interface dos componentes. Essas forças são transmitida através da matriz polimérica por meio de uma superfície em movimento, por exemplo: lâminas rotativas, e agem contra a força interfacial das fases (UTRACKI, 2003).

Mistura de dois ou mais componentes procede através de vários estágios transientes de morfologia (SUNDARARAJ et al, 1992). Num processo de mistura, a maior taxa de redução das fases dispersas ocorre em conjunto com a fusão ou o amolecimento dos componentes. Inicialmente ocorre a formação de placas da fase dispersa, a qual então, graças aos efeitos de fluxo e tensão interfacial, se torna instável resultando na formação de verdadeiros buracos. Esses buracos, subseqüentemente, crescem em tamanho e concentração até atingir uma estrutura frágil tipo laço. Essa estrutura finalmente se quebra, formando as partículas da fase dispersa, tipo gotas, que podem ainda se quebrar mais ou coalescer para obter gotas estáveis e assim alcançar uma morfologia estável (PAUL; BUCKNALL, 2000).

Estudos teóricos e experimentais têm mostrado que as condições de processamento (composição, velocidade de cisalhamento, tipo do equipamento para formação da blenda e temperatura) e as propriedades do material (tensão interfacial, razão de viscosidade e elasticidade) são importantes no desenvolvimento da morfologia durante a mistura dos componentes.

2.7 RADIAÇÃO

O termo radiação de alta energia compreende todos os tipos de radiações eletromagnéticas ou corpusculares com energia quântica ou cinética apreciavelmente maior que as energias de dissociação das ligações (SCHNABEL, 1981 e JELLINEK, 1983). Os termos radiação ionizante ou radiação de alta energia cobrem um grande número de diferentes tipos de radiações, muitas das quais são ondas eletromagnéticas de alta energia, ou seja, raios X, raios gama (γ) e feixes de partículas carregadas que ionizam diretamente as moléculas do meio irradiado (CHAPIRO, 1962). Porém, o mesmo termo também pode ser utilizado para designar outros tipos de radiações, tais como partículas aceleradas sem carga que não produzem ionizações diretamente, mas são capazes de transferir sua energia às outras partículas ejetadas das moléculas absorventes e criam um trajeto ionizante secundário, como por exemplo, os nêutrons (BETTINI, 1992).

Raios gama são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou UV, porém de menor comprimento de onda (λ). São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais ou artificiais, sendo que o mais usado é o ^{60}Co . Devido à sua meia-vida longa de 5,3anos, e a sua facilidade de preparação (BETTINI, 1992), este radioisótopo é obtido em reator nuclear e apresenta a seguinte reação de formação, conforme descrito na Equação 1:



e o seguinte esquema de decaimento (Equação 2):



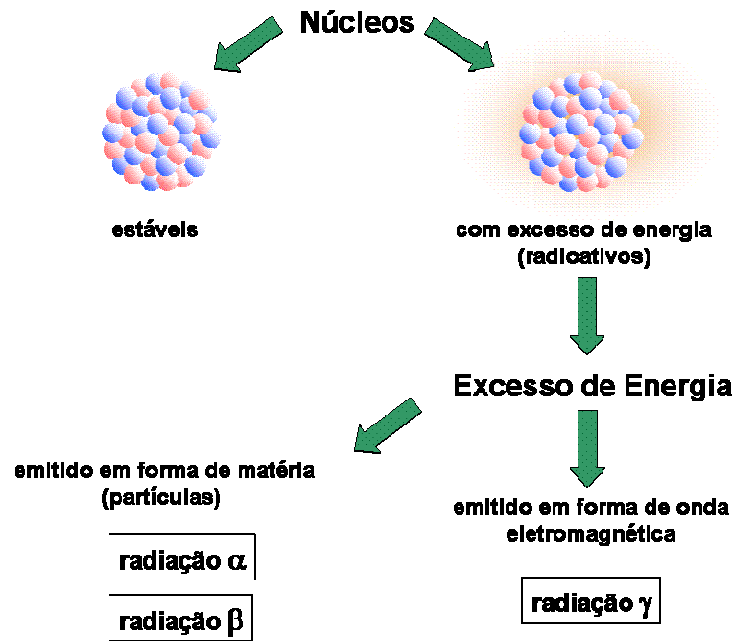
sendo β com energia de 0,314MeV e γ com energias de 1,173 e 1,332MeV (SPINKS; WOODS, 1990).

Apenas uma parte da energia da radiação pode ser transferida em uma interação, sendo o processo considerado como não seletivo. Existe suficiente energia disponível para quebrar qualquer ligação, mas na prática certas ligações podem ser quebradas preferencialmente (O'DONNELL; SANGSTER, 1970). O fóton ou outras partículas incidentes são capazes de produzir ionização na interação direta com a matéria e também ionização secundária, como consequência da interação de outras partículas formadas com excesso de energia. Assim, um fóton incidente pode interagir direta ou indiretamente com as moléculas.

2.7.1 Química das radiações

De uma forma geral, a radiação gama é emitida por um núcleo atômico, quando este também pode emitir outros tipos de radiação, seja ela alfa ou beta. A liberação ocorre na forma de radiação eletromagnética com energia definida, produzida pela transição de um estado excitado para um de menor excitação, no núcleo.

Um núcleo muito energético, por ter excesso de partículas ou de carga elétrica, tende a estabilizar-se emitindo algumas dessas partículas. Esse excesso de energia pode ser acompanhado no Esquema 4, onde vários tipos de radiações são possíveis de ocorrer, a depender do tipo de núcleo envolvido.



Esquema 4 – Efeito do excesso de energia em núcleos atômicos

As fontes de radiação utilizadas nos estudos de química das radiações podem ser divididas em dois grupos, aquelas que empregam isótopos radioativos naturais ou artificiais e aquelas que empregam algum tipo de acelerador de partículas. O primeiro grupo inclui as fontes clássicas de radiação: ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{90}Sr . O Quadro 2 lista os principais isótopos radioativos usados como fontes de radiação, seu tipo e a energia da radiação que eles emitem. Os processos pelos quais os radioisótopos decaem e o método de produção dos radioisótopos artificiais é mostrado no Quadro 3. A fonte do segundo grupo mais utilizada é o tubo de raio X, que foi desenvolvido na sua forma atual por Coolidge em 1913. Também inclusos neste grupo estão os aceleradores lineares e de Van de Graaff, o betatron, o ciclotron e outros equipamentos de alta energia. Reatores nucleares podem ser considerados como membros especiais do primeiro grupo.

Isótopos Naturais	Meia- vida	Tipo de energia (MeV) da radiação principal
²¹⁰ Polônio	138 dias	α , 5,304 (100%) γ , 0,8 (0,0012%)
²²⁶ Rádio	1620 anos	α , 4,777 (94,3%) α , 4,589 (5,7%) γ , 0,188 (4%)
²²² Radônio	3,83 dias	α , 5,49
Artificiais		
¹³⁷ Césio	30 anos	β , 1,18 (8%) β , 0,52 (92%) γ , 0,6616 (82%)
⁶⁰ Cobalto	5,27 anos	β , 0,314 γ , 1,332 γ , 1,173
³ Hidrogênio	12,26 anos	β , 0,018
³⁵ Enxofre	87,2 dias	β , 0,167

Quadro 2 – Isótopos radioativos usados como fontes de radiação (SPINKS; WOODS, 1990)

Isótopo	Formação	Fonte	Decaimento
²²⁶ Ra	—	Natural	²²⁶ Ra – α , β → ²²² Rn
¹³⁷ Ce	Separado de produtos de fissão	Reator	¹³⁷ Ce – α , γ → ¹³⁷ Ba
⁶⁰ Co	⁵⁹ Co (n, γ)	Reator	⁶⁰ Co – β , γ → ⁶⁰ Ni
³ H	⁶ Li (n, α)	Reator	³ H – β → ³ He

Quadro 3 – Produção e decaimento de isótopos radioativos (SPINKS; WOODS, 1990)

Esses radioisótopos são empregados de acordo com a energia da radiação a ser utilizada. Dependendo da energia da radiação emitida pelo radioisótopo e a composição do material a ser irradiado, a absorção da radiação ionizante ocorrerá por diferentes processos. Nos polímeros as reações fotoquímicas ocorrem quando estes são irradiados com luz visível ou UV e absorvem a energia. A energia é absorvida seletivamente por grupos cromóforos presentes nas macromoléculas.

Ao contrário do que ocorre na absorção de luz visível e UV, as radiações ionizantes são absorvidas não especificamente e todas as moléculas em uma mistura têm certa probabilidade de absorção que depende da densidade eletrônica.

A absorção da radiação gama pela matéria ocorre por meio de interações com o núcleo dos átomos e com a nuvem eletrônica ao seu redor (SPINKS; WOODS, 1990 e O'DONELL; SANGSTER, 1970). A interação com o núcleo atômico pode ser negligenciada

se a energia do fóton é menor que 100MeV e se o material consiste apenas de núcleos leves, como é o caso dos polímeros orgânicos que são constituídos essencialmente de C, O, H, N, S e P. Desta forma, a absorção de energia da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de ^{60}Co por materiais poliméricos ocorre em nível eletrônico, não tornando o material radioativo.

2.7.2 Fontes de radiação

Dentre os isótopos radioativos naturais ou artificiais, cinco tipos de radiação e suas principais interações com a matéria são importantes de estudar. Três desses tipos são partículas, com carga (α e β) e sem carga (n), e as outras duas são radiações eletromagnéticas, raios gama e raios X, similares à luz visível ou ultravioleta, mas com comprimento de onda muito curto e, portanto, os fótons transportando energias bem maiores:

- a) Partículas alfa: ao passar através da matéria, partículas α perdem energia principalmente por colisões inelásticas com elétrons dos orbitais, o que leva à excitação e à ionização de átomos e moléculas do material atingido. Como consequência, essas partículas gradualmente diminuem sua força como resultado de um grande número de pequenas perdas de energia, sem alterar a trajetória.
- b) Partículas beta: são elétrons rápidos e não apresentam nenhuma carga ou massa, produzindo efeito negligenciável ao passar pela matéria; sua existência foi postulada para permitir a conservação de energia.
- c) Nêutrons: são partículas com massa e sem carga. Já que não possuem carga, não conseguem produzir ionização direta na matéria, mas sim indiretamente. Interação quase que exclusivamente com o núcleo atômico, provocando reações nucleares.
- d) Raio X: possui energia contínua de zero até um máximo, sendo idêntico ao do feixe de elétrons.
- e) Raio gama: são radiações eletromagnéticas, de origem nuclear, com comprimento de ondas na região de $3 \times 10^{-9}\text{cm}$ até $3 \times 10^{-11}\text{cm}$. São também monoenergéticos como, por exemplo, o ^{60}Co apresenta quantidades iguais de fótons com energias de 1,332MeV e 1,173MeV. Diferente das partículas α e β , que perdem suas energias gradualmente através de uma série de pequenas transferências de energia, os raios γ tendem a perder a maior parte de sua energia através de uma única interação. O resultado final é que, enquanto partículas α e elétrons têm sua força diminuída por

absorvedores finos, uma parte dos raios γ incidentes são completamente absorvidos e a outra parte é transmitida com a energia incidente.

Geralmente, após a emissão de uma partícula alfa (α) ou beta (β), o núcleo resultante desse processo, ainda com excesso de energia, procura estabilizar-se emitindo esse excesso em forma de onda eletromagnética, de comprimento de onda muito curto, da mesma natureza da luz, denominada de radiação gama (MÖLLER, 2000).

A emissão da radiação gama apenas libera o excesso de energia, não necessariamente fornecendo estabilidade ao núcleo. O comprimento da onda dos raios gama é muito pequeno, da ordem de Angstrom e quanto menor o seu tamanho, maior é sua energia irradiada. Isso faz o raio gama ser a fonte mais potente do espectro eletromagnético. Sua partícula, por exemplo, transporta 10 mil vezes mais energia que a partícula de luz e sua radiação consegue atravessar camadas espessas de concreto, pelos espaços reais que existem entre os átomos e moléculas. A radiação gama funciona provocando ionizações, ou seja, ao encontrar um elétron ela o retira da sua órbita, obrigando o restante do átomo a se rearranjar. Esse processo gera fótons de radiação gama, provocando assim uma reação em cadeia que pode afetar a estrutura química do material envolvido.

Uma das classificações entre os diferentes tipos de radiação ionizante de alta energia pode ser definida como a distância de penetração através de um material. Radiações eletromagnéticas de alta energia, tais como raios gama de 1MeV e partículas neutras, como nêutrons, podem penetrar cerca de um metro em um sólido ou líquido. Por outro lado, partículas carregadas, como feixe de elétrons, partículas beta, feixe de prótons e partículas alfa, penetram não mais do que poucos milímetros em sólidos ou líquidos, ou alguns centímetros em gases. Raios X de equipamentos usuais (20 a 50kV), ou raios gama de energia similar, penetram distâncias intermediárias.

Nem todos os fótons incidentes interagem com qualquer espessura limitada de matéria, e aqueles que não interagem não sofrem, portanto, mudanças e são assim transmitidos com suas direções e energias originais. O efeito do material absorvedor tem a finalidade de reduzir o número de fótons transmitidos e assim diminuir a intensidade da radiação que passa através do material (SPINKS; WOODS, 1990).

2.7.3 Interações da radiação com a matéria

Para fótons com energia inferior a 0,1MeV e materiais com alto número atômico (Z) ocorre preferencialmente o espalhamento coerente. Os três processos mais

importantes de absorção de radiação pela matéria são: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de par eletrônica. No efeito fotoelétrico os raios γ com baixa energia são exclusivamente absorvidos fotoeletricamente. Neste processo, toda energia carregada pelo fóton incidente é transferida ao elétron da molécula irradiada, que se movimenta com energia cinética igual a $h\nu - Q$, onde Q é a energia de ligação do elétron ao seu orbital e $h\nu$ é a energia do fóton.

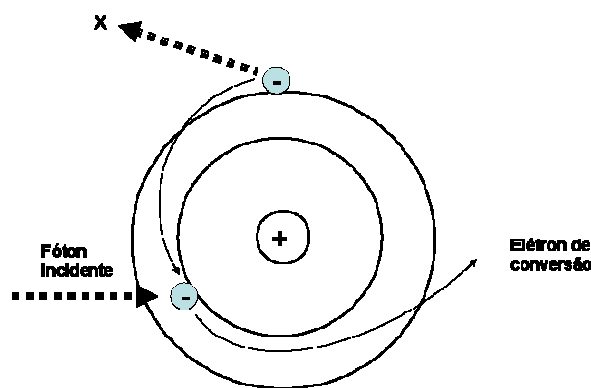
No caso das radiações ionizantes, $h\nu$ é muito maior que Q , portanto, o elétron tem energia suficiente para sair de seu orbital e ainda é capaz de liberar vários outros elétrons de seus respectivos orbitais ao longo do caminho percorrido.

A probabilidade de absorção fotoelétrica aumenta com o aumento do comprimento de onda da radiação e do Z do meio irradiado.

Fótons de baixa energia são absorvidos principalmente pelo efeito fotoelétrico, conforme apresentado no Esquema 5. Nesse tipo de interação a energia total do fóton (E_0) é transferida para um elétron atômico simples, que é ejetado de um átomo com uma energia igual à diferença entre a energia do fóton e o potencial de ionização do elétron no átomo (E_s).

Por meio de fótons de baixa energia, a maioria dos elétrons é ejetado perpendicularmente à direção dos fótons incidentes, mas quando a energia aumenta, a distribuição varia de modo crescente.

A vacância criada pela perda de um elétron, de determinada camada atômica interna, será ocupada por um elétron de uma camada externa, com a emissão de radiação X característica (radiação fluorescente) ou de elétrons Auger de baixa energia.



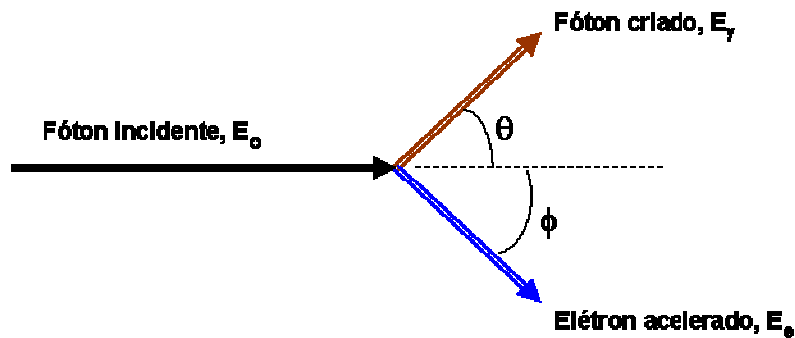
Esquema 5 – Efeito Fotoelétrico (SPINKS; WOODS, 1990)

No efeito Compton um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ao átomo ou estar livre, como os elétrons secundários. Uma parte da

energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado, sendo que a outra parte será utilizada na criação de um novo fóton com energia menor que a incidente. A energia total transferida pela absorção Compton em qualquer volume é diretamente proporcional à densidade eletrônica do meio irradiado, enunciada de acordo com a Equação 3.

$$E_e = E_o - E_\gamma \quad (3)$$

Onde E_o e E_γ são, respectivamente, a energia do fóton incidente e a do fóton criado. Dessa forma a energia e o momento do fóton incidente são divididos entre um fóton criado e o elétron acelerado, conforme ilustrado no Esquema 6.



Esquema 6 – Efeito Compton (SPINKS; WOODS, 1990)

Equações de conservação de energia e de momento permitem relacionar três das quatro variáveis envolvidas no Efeito Compton: θ sendo o ângulo entre a direção do fóton incidente e o criado; ϕ o ângulo de espalhamento do elétron e E_γ a energia do fóton criado, considerando também mc^2 como a energia do elétron teremos a Equação 4 com a seguinte correlação:

$$E_\gamma = \frac{E_o}{1 + (E_o / mc^2) \cdot (1 - \cos \theta)} \quad (4)$$

A Equação 4 indica que o ângulo θ ao ser pequeno, o fóton criado terá energia próxima ao do fóton incidente. Dessa forma, o aumento do ângulo θ implica em maior diferença de energias entre ambos os fótons.

Interações Compton são predominantes para fótons com energias entre 1 e 5MeV e em materiais com alto número atômico (SPINKS; WOODS, 1990). Em irradiações com raios gama, de uma fonte de ^{60}Co , com energia média de 1,25MeV, o efeito Compton é predominante, sendo que os elétrons expelidos possuem energia suficiente para causar novas ionizações.

Vale observar algumas características exclusivas da química da radiação:

- a) A excitação inicial induzida por radiação de alta energia é extremamente intensa, sendo capaz de ionizar a matéria durante sua passagem, por isso chamada de radiação ionizante.
- b) Durante o percurso da trajetória da radiação, atravessando a matéria, a mesma deposita sua energia de forma que as reações químicas se processam inicialmente de forma heterogênea. Em uma etapa posterior as espécies iniciadoras se difundem rapidamente, tornando as reações químicas homogêneas em termos de distribuição espacial.
- c) Espécies altamente reativas podem ser geradas independentes da temperatura do meio. Este é um fenômeno exclusivo da química das radiações.

Na produção de pares eletrônicos, ocorre a interação entre o fóton incidente e o campo elétrico do núcleo do átomo do meio absorvente. Nessa interação, quando o fóton tem energia maior que 1MeV e passa próximo a um campo elétrico existente ao redor do núcleo de um átomo, cujo material tem densidade da ordem de 1 g/cm³, sua energia é totalmente absorvida, produzindo um elétron e um pósitron. Essas partículas são denominadas de par eletrônico e perdem sua energia cinética na recombinação do pósitron com o elétron e são transformados em radiação de aniquilação, que consiste na emissão de dois raios γ de 0,51MeV em direções opostas.

2.7.4 Irradiação de polímeros

Sabe-se que os materiais poliméricos estão sujeitos à ação de diversos agentes que provocam alterações em sua estrutura. Tais agentes como: luz, calor, substâncias químicas, espécies biológicas, tensões mecânicas e radiações de alta energia podem provocar uma alteração das propriedades físicas e químicas, num processo que é denominado degradação. A interação da radiação com a matéria causa reações primárias e secundárias.

Certos autores (SCHNABEL, 1981 e JELLINEK, 1983) definem a degradação, como mudanças nas propriedades físicas e químicas do polímero, provenientes da cisão de

ligações da cadeia principal da macromolécula, a qual leva à diminuição da massa molecular do polímero. A formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que leva ao aumento da massa molecular, também é considerado um fenômeno de degradação. Essa definição se aplica aos biopolímeros, contudo, nesse caso, é estendida, de maneira a incluir a alteração de estruturas, mesmo sem cisão de ligações, pois esta pode levar a uma perda de funcionalidade dos biopolímeros, em um processo denominado desnaturação que, desse modo, também é considerado como um tipo de degradação biopolimérica.

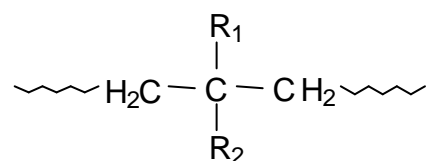
Devido à importância tecnológica e científica dos polímeros, existe um grande interesse no sentido de se conhecer as alterações causadas por vários agentes, seus mecanismos e como evitar ou reduzir as alterações de suas propriedades, ou ainda utilizar esta variação de propriedades para fins específicos.

As radiações de alta energia são importantes agentes de modificação polimérica e têm grande importância industrial, por exemplo, em esterilização de artefatos médicos e farmacêuticos, muitos dos quais são constituídos por polímeros. Outro exemplo é a reticulação, induzida por radiação ionizante, de fios e cabos para a indústria elétrica e automobilística.

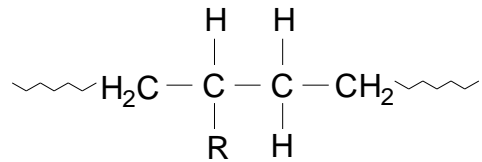
Muitos trabalhos foram publicados sobre os efeitos das radiações de alta energia em polímeros (JELLINEK, 1983 e JELLINEK; SCHLUETER, 1959), os quais buscaram uma melhor compreensão dos efeitos da interação da radiação com essas substâncias, marcadamente em relação às variações das propriedades físicas e da dependência desta com a estrutura das unidades repetitivas que compõem a cadeia polimérica.

Os raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , transportam uma energia média de 1,25MeV que interagem com o polímero provocando alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Esses radicais podem se recombinar entre si, com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas.

Uma regra geral (SPINKS; WOODS, 1990 , HARWOOD et al, 1958 e CLEGG. COLLYER, 1991) para os polímeros que reticulam e aqueles que sofrem cisão é que polímeros contendo as unidades:



sofrem cisão, ou seja, ocorre cisão homolítica na cadeia principal. Por exemplo, o poliisobutileno, onde R1 e R2 são grupos volumosos que geralmente impedem a aproximação das cadeias (HARWOOD et al, 1958). Por outro lado, polímeros contendo as unidades:



ocorre simultaneamente reticulação e cisão de cadeias moleculares, como por exemplo no PP onde a velocidade de reação de cisão de cadeias é maior.

Para PE, devido a característica envolvida em cada tipo de cadeia molecular ocorre predominantemente a reticulação das cadeias moleculares.

Se o polímero irradiado for um sólido semicristalino, os radicais livres podem ficar aprisionados na região cristalina por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero (PLATZER, 1967). Se ocorrer a cisão tem-se uma diminuição da massa molar do polímero e quando ocorrem reações de reticulação tem-se um aumento da massa molar do polímero. É importante ressaltar que, mesmo tendo pequenas alterações na massa molar, a radiação pode não provocar grandes alterações na distribuição da massa molar do polímero (FARHATAZIZ, 1987).

Durante o processo de irradiação, a energia será distribuída pela cadeia do polímero. O local onde ocorrerá a cisão será determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero (GUILLET, 1985). Além disso, podem-se ter aditivos protetores incorporados ao polímero ou grupos que dissipem a energia fornecida pela radiação, que impedirão um número elevado de cisões.

O Quadro 4 apresenta alguns valores de energias de dissociação para algumas ligações comumente encontradas em polímeros, que permite uma comparação com a energia transportada pelos raios γ (^{60}Co) que é de 1,25MeV ($2,0027 \times 10^{-16}\text{kJ}$).

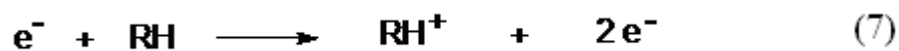
Ligação	Energia de dissociação (kJ/mol)
H - H	436
HO - H	498
CH ₃ - H	435
CHC - H	720
CH ₂ CH - H	>452
C - C (benzeno)	808
C ₆ H ₅ - H	461
H ₃ C - CH ₃	368

Quadro 4 – Energias de dissociação das ligações (GUILLET, 1985)

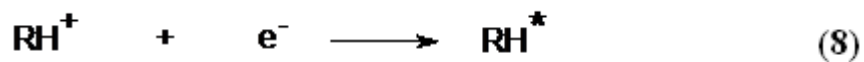
Quando uma molécula polimérica (RH) é irradiada com raios γ , o fóton transfere a sua energia através do efeito Compton de acordo com as Equações 5 e 6:



Porém, o elétron primário, com alta energia cinética, pode causar ionização direta de outras moléculas, produzindo mais elétrons (Equação 7):



A recombinação do elétron com o cátion produzido provocará a formação de uma molécula em estado eletrônico excitado (Equação 8).

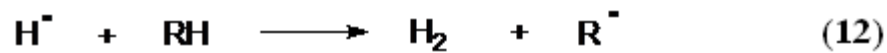


Essas moléculas excitadas podem perder o excesso de energia em processos de relaxação (Equação 9) ou sofrer cisão homolítica com a formação de radicais livres (Equação 10), ou heterolítica com formação de íons (Equação 11).





O radical hidrogênio pode abstrair outro átomo de hidrogênio da molécula polimérica formando um macrorradical (Equação 12).



Esses macrorradicais podem se recombinar tridimensionalmente através de reações de reticulação (Equação 13), que dificilmente se recombinam pelas extremidades.



Nos polímeros não ocorrem somente mudanças nas propriedades químicas em decorrência da interação com a radiação, mas também em suas propriedades físicas, tais como elétricas, mecânicas e ópticas, como resultado da reticulação ou da cisão da cadeia principal.

Vale ressaltar que, outras reações podem ocorrer ou predominar durante a irradiação na presença de oxigênio, quando outros tipos de espécies reativas também podem ser formadas (PLATZER, 1967), como ROO^\cdot , RO^\cdot , $\cdot\text{OH}$, HOO^\cdot , entre outras, ilustrado pelas Equações 14 a 18.



Outras espécies como, H_2 , CO_2 e CO podem ser formadas em quantidades significantes (BERNSTEIN, 2007).

Essas reações de oxidação podem ocorrer durante e após a irradiação, sendo que, o processo de cisão e o de reticulação podem continuar ocorrendo por um período indeterminado após o término da irradiação.

A radiação ionizante pode ser utilizada como agente iniciador em polimerizações via radicais livres. Nesse processo, os monômeros são irradiados e ocorrerá a formação dos radicais livres dando, então, início à reação de polimerização. Em algumas aplicações ocorre a formação de compósitos como, por exemplo, na manufatura de madeira-acrilato. Pode ser utilizada também, para promover a reticulação em polímeros, aumentando a sua massa molar em níveis que melhorem as suas propriedades mecânicas (FARHATAZIZ, 1987).

A radiação gama pode provocar mudanças na estrutura do polímero e alterar as propriedades do material. Os dois maiores efeitos nos polímeros expostos à radiação gama são a formação de reticulação e a cisão de cadeia polimérica. Ambos coexistem e a predominância de um deles depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições sob as quais a irradiação é realizada.

A ionização e a excitação são as reações primárias, onde a primeira ocorre por colisão inelástica de partículas aceleradas ou por efeito Compton, no caso de energias típicas do processamento industrial por radiação ionizante. A transferência de energia da partícula depende da sua carga, massa e do tempo que permanece nas proximidades da molécula. Portanto um elétron de alta velocidade irá causar menor nível de ionização do que uma partícula mais lenta e de maior massa. A excitação poderá ocorrer se a transferência de energia do elétron ou fóton não for suficiente para causar a expulsão do elétron da matéria, mas é suficiente para deslocar um elétron de seu estado fundamental para um estado de maior energia, criando assim uma molécula excitada.

2.7.5 Irradiação do PP e PE

O PP isotático tem suas propriedades físicas afetadas pela ação do calor, da luz e de alguns agentes químicos. Luz e oxigênio induzem reações de cisão molecular, que podem não somente modificar a aparência visual da peça final, mas também exercer uma influência negativa nas propriedades físicas e mecânicas. Com relação à radiação, o polipropileno possui dificuldade em promover formação de reticulação, principalmente devido ao fato que tanto a velocidade das reações de reticulação, como a velocidade de cisão da cadeia procedem quase que na mesma taxa de rendimento ocorrendo, como consequência, uma deterioração de suas

propriedades. Em geral, altas energias e tratamento térmico levam à exclusivamente cisão das cadeias do PP ao invés de obtenção de ligações cruzadas, enquanto que para PE a velocidade das reações de reticulação é predominante.

Mowery preparou amostras de PP nas quais três diferentes átomos de carbono, ao longo da cadeia, foram seletivamente enriquecidos isotópicamente com ^{13}C e sujeitos à radiação em atmosfera inerte e em presença de ar à diferentes temperaturas. Utilizando metodologia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C , foi capaz de diferenciar e quantificar os produtos de oxidação correspondentes a cada tipo de carbono do propeno, identificando assim os mecanismos de reações. A maior quantidade de subprodutos encontrado foram peróxidos e álcoois, ambos formados a partir do sítio do carbono terciário ao longo da cadeia polimérica. Outros produtos também foram identificados como metil-cetonas, ésteres e ácidos formados da reação no carbono terciário junto com cetonas da reação dos carbonos secundários (MOWERY et al, 2007).

2.7.6 Irradiação de blendas

Para sobrepujar a desvantagem do PP frente suas propriedades de resistência ao impacto, principalmente à baixa temperatura, a blenda com PE tem-se tornado comercialmente importante, principalmente quando se trabalha com material reciclado, onde a separação dos materiais é mais trabalhosa em processos comerciais.

Determinar o efeito da radiação em blendas vem sendo estudado por alguns pesquisadores, onde um ponto importante em qualquer comparativa de estudo se refere à forma como a blenda é produzida, tipo de rosca de extrusão, condições de extrusão, entre outros. Rizzo demonstrou que em blendas de PP com PEBD ocorrem algumas interações entre o efeito da blendagem com o efeito da irradiação, principalmente relacionado com a cristalinidade obtida e a própria cristalização da blenda (RIZZO et al, 1983). Já Kostoski (KOSTOSKI, 1986) informa que trabalhando com diferentes tipos de resfriamento, rápido e lento, pode alcançar um patamar importante para melhorar a estabilização da radiação e conseqüentemente as propriedades mecânicas da blenda. Chaudhari mostrou que a incorporação de PE no PP tem um efeito positivo nas propriedades da blenda irradiada, onde a resistência à tração, resistência ao impacto e dureza aumentaram para a blenda irradiada PP-PE quando a quantidade de PE é maior que 20% na blenda. Redução no alongamento para PP, PE e todas as blendas foi observado com o aumento da dose de radiação absorvida. Medidas de densidade revelaram aumento da reação de ligações cruzadas para domínios de PE e reação

de cisão molecular para os domínios de PP (CHAUDHARI et al, 2007). Com relação à blenda de PP com PEAD, Bartkzac (BARTCZAK et al, 1986) realizou experimentos com esses polímeros e com agente nucleante, observando migração dos núcleos heterogêneos do PP para o PEAD na fase de mistura, no estado fundido dos materiais, resultando assim uma diminuição no número de núcleos primários quando a blenda é cristalizada acima de 127°C, consequentemente aumentando o tamanho médio dos esferulitos.

2.8 METODOLOGIA EMPREGADA

A cristalização do material possui uma importância muito grande nas propriedades finais do PP e PE como também para outros polímeros semicristalinos. Diferentes fatores são atualmente conhecidos como forte influentes no comportamento da cristalização do PP isotático, tais como: estereorregularidade, tipo e quantidade de comonômero polimerizado randomicamente, distribuição de massa molecular e heterogeneidades presentes no meio como resíduo catalítico e agentes nucleantes. As unidades de etileno copolimerizados na forma randômica junto com propileno agem como perturbações na cadeia, impedindo o crescimento do cristal e forçando o dobramento da cadeia. Isso resulta não somente numa redução da cristalinidade do polímero, mas também no desenvolvimento de espécies com forma cristalina modificada (MEILLE, 1995).

2.8.1 Propriedades mecânicas

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. De acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados como um material rígido, frágil ou tenaz. O aspecto de um diagrama tensão versus deformação serve como base para tal classificação, apresentado no Diagrama 6.

Os cinco comportamentos típicos de polímeros em ensaios de tração são:

- a) Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa alongação na ruptura. Este material pode ou não escoar antes de sua ruptura.
- b) Polímeros com elevado módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada alongação na ruptura.
- c) Polímeros com elevado módulo elástico, tensão no escoamento, alongação na ruptura e resistência máxima à tração.
- d) Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevada alongação e tensão no ponto de ruptura.

- e) Polímeros com baixo módulo de elasticidade e tensão no escoamento, e uma alongação no ponto de ruptura de moderada a elevada.

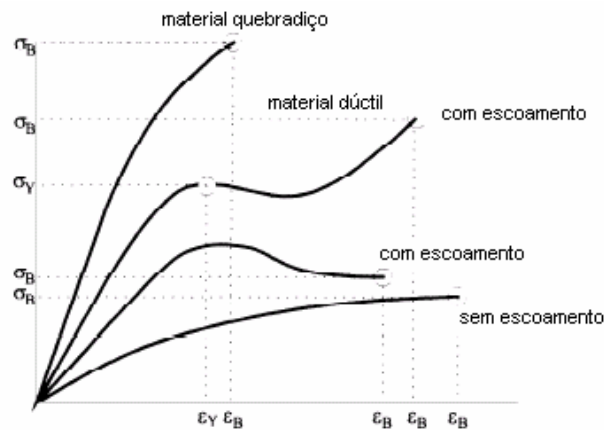


Diagrama 6 – Exemplo de ensaios de tração (CANEVAROLO JR., 2004)

Uma maneira simples e prática de classificar os polímeros a partir da curva tensão versus deformação é distinguir comportamentos como frágil ou dúctil. Polímeros com comportamento frágil não apresentam ponto de escoamento e, portanto, não se deformam plasticamente. Polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento nítido e deformam-se plasticamente. A tenacidade é uma medida da energia necessária para romper o polímero e pode ser avaliada através da medida da área sob a curva tensão versus deformação do polímero (CANEVAROLO JR., 2004).

2.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O processo de cristalização não é somente de interesse teórico para se entender a morfologia do polímero, mas também de grande importância em operações práticas na fabricação de plásticos. Ele afeta diretamente a densidade e a cristalinidade do polímero e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, térmicas e óticas. A cristalização de um polímero é acompanhada da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico bem definido na curva em que se relaciona entalpia com temperatura. Alguns fatores importantes que influenciam a cristalização a partir do fundido, tais como massa molar do polímero e taxa de resfriamento, podem ser estudados convenientemente por essa técnica. A taxa de cristalização é, em geral, inversamente proporcional à massa molecular do polímero. O Diagrama 7 mostra uma curva típica obtida de análise de DSC.

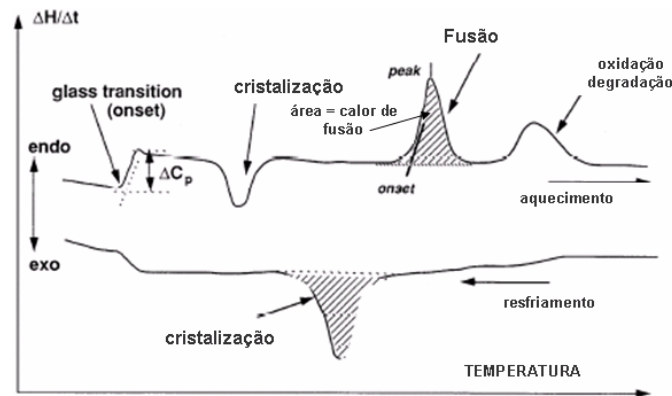


Diagrama 7 – Termograma típico obtido por análise via DSC (LOBO; BONILLA, 2003)

A área sob o pico resulta de uma transição endotérmica ou exotérmica, sendo proporcional à mudança de entalpia associada com cada tipo de transição para a amostra em análise. A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Para polímeros, essa transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presente nas macromoléculas. A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do polímero e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico endotérmico (CANEVAROLO JR., 2004).

A análise de DSC é uma técnica de medida de energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura aproximadamente zero entre uma substância e um material de referência inerte. Os dois materiais estão sujeitos à regimes idênticos de temperatura em um ambiente com velocidade controlada de aquecimento ou resfriamento.

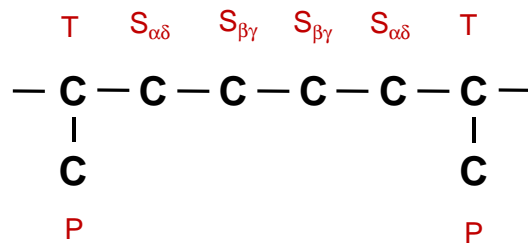
2.8.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento da radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares onde compreende a técnica de absorção do infravermelho. Estas vibrações normais podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção (CANEVAROLO JR., 2004).

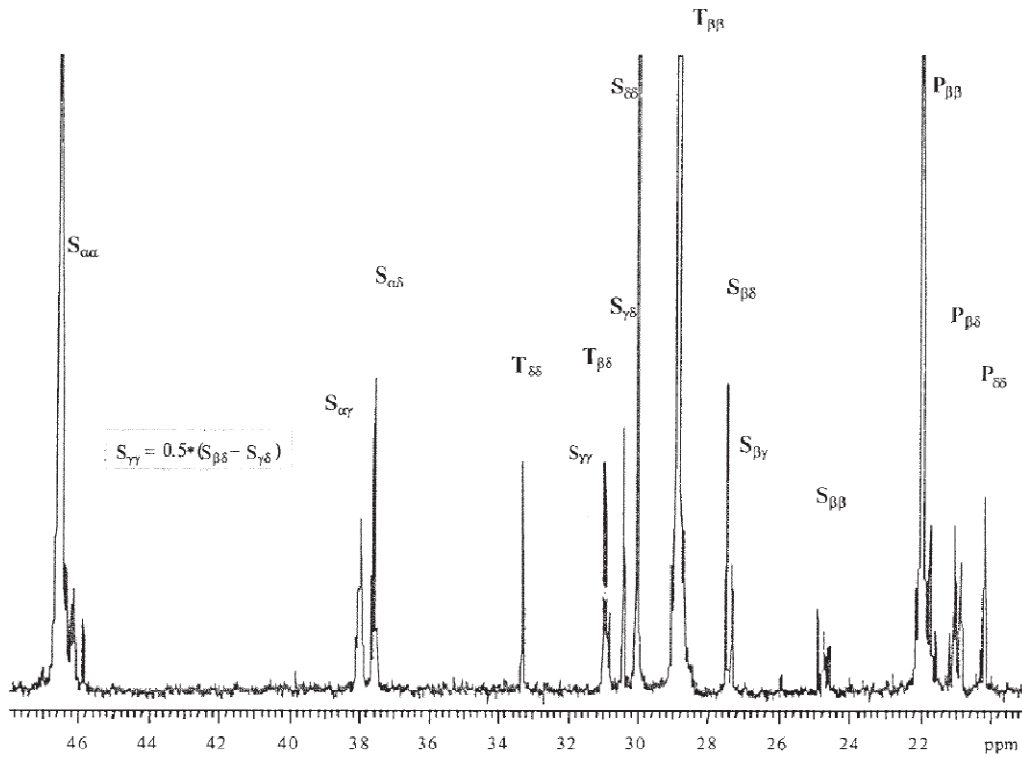
2.8.4 Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é também uma das mais versáteis ferramentas para o estudo da microestrutura dos polímeros. Para o caso do polipropileno, espectros de ^{13}C permitem obter informações sobre a taticidade do polímero, mecanismos de polimerização e percentual de inversões, ou seja, a conformação espacial que envolve a inserção do monômero na cadeia em crescimento. Essas informações são obtidas a partir da técnica de RMN em solução, onde o polímero é analisado em uma solução, desde que solúvel em um solvente apropriado.

A caracterização estrutural dos copolímeros de etileno e propileno é determinada a partir dos espectros de RMN de ^{13}C em solução, de acordo com a metodologia desenvolvida por Carman e colaboradores (CARMAN; WILKES, 1971 e CARMAN et al, 1977). Nesse método, as letras P, S e T se referem aos carbonos metílicos, metilênicos e metínicos, respectivamente, seguidas pelas letras gregas subscritas (α , β , γ e δ) para denotar o posicionamento do substituinte mais próximo do carbono terciário (metino) ao longo da cadeia. A estrutura abaixo ilustra essa nomenclatura adotada.



Onde o Espectro 1 apresenta um típico de RMN de ^{13}C para copolímero de etileno-propileno, com os devidos assinalamentos e nomenclatura comentada.



Espectro 1 – Assinalamento dos picos de copolímero etileno-propileno por ^{13}C (GAHLEITNER, 2005)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Várias investigações sobre a composição e estrutura molecular do PP têm mostrado o efeito do catalisador e condições de polimerização sobre o produto final. Para o presente estudo, os seguintes parâmetros foram avaliados: propriedades mecânicas por teste de tração, temperatura e calor de fusão por DSC, estrutura molecular por FTIR e ^{13}C .

3.1 MATERIAIS

Amostras comerciais de diferentes massas moleculares de polímeros foram utilizadas para os experimentos produzidas pela Quattor Petroquímica S.A. No caso do PP, foi utilizado o tipo copolímero randômico utilizando sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta. Por se tratar de um copolímero randômico, na reação de polimerização foi injetado quantidade suficiente de comonômero nos reatores. No processo de extrusão foi adicionado um antioxidante primário fenólico, um secundário fosforado e um agente clarificante a base de sorbitol. A resina foi também neutralizada quanto à acidez do resíduo catalítico com estearato de cálcio. Todos os aditivos foram homogeneizados, na resina, em extrusora corrotante.

Com relação às amostras de PE, tanto PEAD como o PELBD, ambas foram produzidos utilizando catalisador específico, também tipo Ziegler-Natta, com massa molecular controlada pela concentração de hidrogênio e densidade controlada pela dosagem de comonômero, no caso da produção de PELBD.

3.1.1 Polipropileno

Principais características apresentadas no Quadro 5, conforme folha de produto obtido no sítio da empresa Quattor Industria Petroquímica S.A (www.quattor.com.br). A amostra de PP utilizado nos experimentos foi denominada de RP.

Propriedades	ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	D-1238	g/10min.	1,5
Densidade	D-792	g/cm ³	0,903
Tensão no escoamento	D-638	MPa	30
Elongação no escoamento	D-638	%	11
Módulo de flexão	D-790	MPa	1150
Impacto Izod (23°C)	D-256	J/m	300
Dureza	D-2240	Shore D	68
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	127

Quadro 5 – Características do PP – Random (RP)

3.1.2 Polietileno

Principais características dos materiais utilizados são apresentados nos Quadros 6 e 7.

Propriedades	ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190°C/2,16 kg)	D-1238	g/10min.	7,0
Densidade	D-792	g/cm ³	0,960
Tensão no escoamento	D-638	MPa	33
Elongação no escoamento	D-638	%	9
Módulo de flexão	D-790	MPa	1200
Impacto Izod (23°C)	D-256	J/m	40
Dureza	D-2240	Shore D	70
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	125

Quadro 6 – Características do PEAD

Propriedades	ASTM	Unidade	Valor
Índice de fluidez (190°C/2,16 kg)	D-1238	g/10min.	2,8
Densidade	D-792	g/cm ³	0,918
Tensão no escoamento (DM/DT)	D-882	MPa	8/7
Tensão na ruptura (DM/DT)	D-882	MPa	46/30
Elongação na ruptura (DM/DT)	D-882	%	500/750
Módulo secante a 1% (DM/DT)	D-882	MPa	150/159
Impacto por queda de dardo	D-1790	g	92

Quadro 7 – Características do PELBD

3.2 MÉTODOS

As seguintes metodologias foram aplicadas para a produção das blendas, dos corpos de prova e análises do material estudado.

3.2.1 Produção das blendas

Foram preparadas amostras com a blenda de 80%PP e 20%PE, de acordo com a codificação apresentada no Quadro 8.

Amostras	Blenda Utilizada
RP20LBD	80% RP e 20% PELBD
RP20AD	80% RP e 20% PEAD

Quadro 8 – Formulação das blendas utilizadas

A mistura dos polímeros foi efetuada, na forma de grãos, no misturador Mecanoplast de baixa rotação por cerca de 30s, tempo suficiente para garantir perfeita homogeneização da mistura. Em seguida cada material foi extrudado numa matriz com sete furos, sendo o extrudado resfriado em banheira com água à temperatura ambiente e granulado na forma de *pellets*. Utilizado extrusor do tipo corrotante Reifenhauer, 26mm de diâmetro das roscas, relação L/D de 44 e com 11 zonas de aquecimento. O Quadro 9 apresenta as condições ajustadas para cada blenda produzida.

Amostra	RPM	Torque	P	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
RP20LBD	600	68%	26bar	191	192	190	200	201	211	211	212	221	220	218
RP20AD	596	70%	29bar	195	194	195	206	204	215	215	215	225	225	215

Quadro 9 – Condições de extrusão das blendas

Observa-se que a amostra de PP puro, denominada de RP, não sofreu extrusão nessa etapa dos experimentos

3.2.2 Produção dos corpos de prova

Após o preparo das blendas pelo extrusor corrotante, a amostra de PP puro, denominada de RP, bem como as blendas RP20LBD e RP20AD, foram destinadas à produção dos corpos de prova.

3.2.2.1 Propriedades mecânicas e ressonância magnética nuclear

Produzidos os corpos de prova por processo de moldagem por injeção numa injetora Battenfeld modelo TM750/210, diâmetro de rosca de 30mm, relação L/D de 22, 4 zonas de aquecimento (215, 230, 230 e 230°C) e força de fechamento do molde de 75 toneladas, pressão de injeção de 6MPa e pressão de recalque de 4,5MPa. Adotado essas condições de injeção para produção de corpos de prova descrito na norma ASTM D638.

3.2.2.2 Propriedades térmicas e infravermelho

Grânulos de PP puro (RP) e de suas blendas foram prensados por 1 minuto à 200°C e resfriados, em seguida, ao ambiente ainda sob pressão para produção de filmes com espessura máxima de 0,3mm. Em seguida, essas amostras sofreram as diferentes doses de radiação gama, conforme descrito no Quadro 10.

3.2.3 Irradiação dos corpos de prova

As irradiações foram efetuadas com raios gama proveniente de uma fonte de ⁶⁰Co multipropósito, com taxa de dose de 1,1 kGy/h, pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O intervalo de dose foi de 0 a 533 kGy e as amostras foram avaliadas, quanto à propriedades mecânicas, logo após irradiadas e também após estocagem

de 60 dias. Todas as irradiações, bem como o armazenamento das amostras para análise de propriedades mecânicas ocorreram na presença de ar e à temperatura ambiente, sendo que o armazenamento de 60 dias foi efetuado na ausência de luz.

As doses de radiação aplicadas nos corpos de prova, para cada análise específica, estão descritas no Quadro 10.

Análise	DOSES APLICADAS NAS AMOSTRAS				
Propriedades Mecânica	28kGy	50kGy	102kGy	200kGy	500kGy
DSC	26kGy	55kGy	140kGy	225kGy	533kGy
IR	26kGy	55kGy	140kGy	225kGy	533kGy
NMR¹³C	28kGy	---	102kGy	---	500kGy

Quadro 10 – Nível de radiação aplicado às amostras

3.2.4 Caracterização das amostras

A caracterização das amostras foi efetuada utilizando as técnicas descritas a seguir.

3.2.4.1 Ensaio de propriedades mecânicas

As medidas de tensão no ensaio de tração foram realizadas no instrumento Instron, modelo 1026, na temperatura controlada em $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, umidade controlada em 60%, com amostras de 10,0 mm de comprimento e uma velocidade de tracionamento de 50 mm/min. As energias reportadas nesse trabalho são ditas nominais, ou seja, assume-se que a área da seção transversal do corpo de prova seja constante durante todo o experimento. Foram realizadas de 4 a 5 análises para cada amostra. A precisão geralmente obtida foi de $\pm 5\%$ para a energia de rompimento e $\pm 15\%$ para a deformação de rompimento.

Para a determinação dos parâmetros medidos ou calculados através do ensaio de tração, foi seguido procedimento de acordo com a Norma ASTM D638.

A resistência ao impacto Izod foi determinado em equipamento Tinius Olsen, de acordo com Norma ASTM D256 na temperatura de $+ 10^{\circ}\text{C}$.

A rigidez do material, analisado como módulo de flexão, foi determinada no instrumento Instron, modelo 1026, de acordo com Norma ASTM D790.

3.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas utilizando essa técnica de calorimetria foram executadas num equipamento TA Instruments, modelo DSC 2920 utilizando massa de amostra entre 3 e 8mg. O comportamento das curvas de fusão e cristalização do polímero são fortemente dependentes da velocidade da varredura adotada e da história térmica da amostra. Nesse estudo fixou-se a varredura em 10°C/min para fusão. Com o objetivo de assegurar uma história térmica de análise, pós irradiação, constante para cada amostra, as mesmas foram aquecidas da temperatura ambiente para 210°C para obter o termograma de fusão. A calibração do equipamento foi realizada com o metal Índio, para verificar a temperatura (T_m índio = 156,6°C) e energia envolvida ($\Delta H_{\text{fusão}} = 28,45 \text{ J/g}$). O ponto de fusão das amostras foi tomado como a temperatura do pico de fusão.

3.2.4.3 Espectroscopia no infravermelho

O preparo das amostras para análise de Espectroscopia na região do infravermelho envolveu uma primeira etapa de prensagem de grânulos na forma de filmes, que posteriormente foram irradiados.

O espectro de infravermelho foi obtido no modo de transmissão com o equipamento Nicolet, modelo Nexus 670, com transformada de Fourier, operado no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Para eliminar o efeito da não uniformidade das espessuras dos filmes, normalizou-se os espectros utilizando o pico à 2720 cm^{-1} como referência. Esse pico está relacionado com as vibrações moleculares angular do grupo CH e axial do grupo CH₃, como sugerido em outras referências (RABELLO; WHITE, 1997, GARTON et al, 1978 e TOBIN, 1960). O pico a 2720 cm^{-1} , utilizado por Garton para normalizar o espectro de IR, obteve confirmação através da comparação de absorção de outros picos, concluindo de que é insensível à degradação oxidativa do PP. Foi determinado o índice de carbonila através da relação de área sob os picos da região entre 1700 e 1800 cm^{-1} e de hidroperóxidos da relação de área sob os picos da região entre 3300 e 3600 cm^{-1} .

3.2.4.4 Ressonância magnética nuclear

As amostras foram dissolvidas em 1,1,2,2 tetracloro etano P.A. a aproximadamente 20% m/v. Os espectros quantitativos de RMN de ¹³C foram obtidos em espectrômetro Varian Mercury VX de 300 MHz (7.4Tesla) a temperatura de 95°C, operando

nas seguintes condições experimentais: frequência do núcleo de ^{13}C 75,4 MHz, janela espectral 18.7 kHz, tempo de aquisição 1,7s, pulso de 90° () e intervalo entre pulsos de 10s. O número de transientes variou de 500 a 1024. Os deslocamentos químicos do ^{13}C foram referenciados ao 1,1,2,2 tetracloro etano deuterado à 73,8 ppm. Todos os espectros foram processados utilizando alargamento exponencial de linha de 1Hz. Os assinalamentos dos sinais de ^{13}C foram determinados de acordo com a literatura (CARMAN, 1971 e CARMAN, 1977).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades de tensão e deformação são interpretadas como respostas da estrutura morfológica e da microestrutura de um dado material. Desse modo, no presente trabalho foram determinadas as propriedades mecânicas do PP puro e de suas blendas, antes e após a irradiação. As propriedades mecânicas avaliadas foram: resistência ao impacto IZOD à +10°C, tensão e alongação no escoamento, tensão e alongação na ruptura e módulo de flexão

Para auxiliar no entendimento das propriedades mecânicas obtidas, foram também realizadas determinações de análises térmicas, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear numa tentativa de entendimento de sua estrutura molecular

4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nas Tabelas 1 a 12 são apresentados os dados de módulo de flexão (MFx), resistência ao impacto Izod (IZOD) e resistência à tração. Os resultados apresentados na tabela são valores médios obtidos em cada teste com o respectivo desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) da média obtida. Todos os ensaios foram realizados logo após irradiação, no prazo máximo de 5 dias e também após ter decorrido 60 dias de armazenamento em local com umidade e temperatura controlada (60% e 23°C respectivamente), na presença de ar e ao abrigo da luz.

4.1.1 Resistência ao impacto Izod a +10°C

O resultado de resistência ao impacto Izod, a + 10°C, da blenda RP20AD (20% de PEAD) é igual à 97 J/m sem sofrer irradiação, estando aquém do que espera-se alcançar caso fosse obedecida a lei das misturas, indicando a incompatibilidade entre as fases de PP e PEAD, conforme apresentado no Diagrama 8. Para a blenda RP20LBD (20% de PELBD), embora apresente uma resistência ao impacto Izod de 786,7 J/m, superior à amostra RP, não significa que haja compatibilidade entre as fases, mas pode-se considerar existir certa miscibilidade entre as fases dos polímeros, pois a amostra pura de PELBD não rompeu, quando submetida ao mesmo ensaio de resistência.

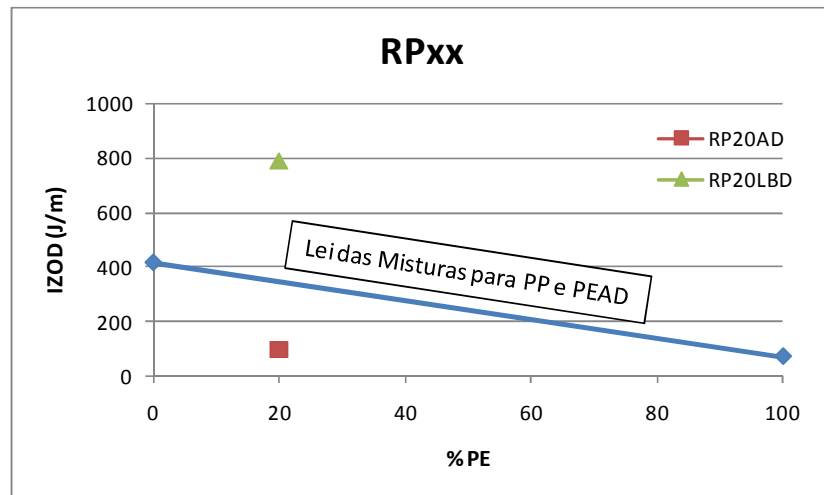


Diagrama 8 – Propriedade aditiva da amostra RPxxAD

Dessa forma estamos avaliando, para essa propriedade física, blenda com componentes totalmente incompatíveis, para o caso da amostra RP20AD, e blenda que possivelmente ocorra certa miscibilidade entre os seus componentes, para o caso da RP20LBD. Esse fato é importante para verificar o comportamento das blendas frente à radiação gama.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos de resistência ao impacto Izod, das amostras avaliadas, antes e após várias doses de radiação gama.

Tabela 1 – Resistência ao impacto Izod logo após a irradiação em diferentes doses

DOSE (kGy)	Resultado logo após radiação								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	IZOD (J/m)	DP	CV (%)	IZOD (J/m)	DP	CV (%)	IZOD (J/m)	DP	CV (%)
0	414,5	28,3	6,8	786,7	6,2	0,8	97,1	15,6	16,0
28	150,3	19,7	13,1	585,6	18,8	3,2	65,4	7,3	11,2
50	92,9	7,9	8,5	483,2	25,3	5,2	68,3	7,8	11,4
102	93,6	13,1	14,0	477,5	12,3	2,6	65,3	4,9	7,5
200	23,6	3,7	15,7	110,0	2,9	2,6	28,0	4,9	17,3
500	22,5	7,0	31,0	59,4	15,3	25,7	14,1	3,4	23,8

Os resultados apresentados na Tabela 1, mostram que o CV para resistência ao impacto acima de 400 J/m é de no máximo 6,8%, enquanto que para a faixa de 60 a 200 J/m é

de no máximo 16% e até 25,7% para valores de resistência ao impacto abaixo de 60 J/m. Isso significa que quanto menor a resistência ao impacto das amostras analisadas, maior sua variação e conseqüentemente mais imprecisa será nossa conclusão. Esse comportamento também é verificado para as amostras analisadas após 60 dias de estocagem, elevando ainda mais a variação para menores resistência ao impacto, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Resistência ao impacto Izod após 60 dias decorridos da irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado após 60 dias decorridos da irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	IZOD (J/m)	DP	CV (%)	IZOD (J/m)	DP	CV (%)	IZOD (J/m)	DP	CV (%)
0	414,5	28,3	6,8	786,7	6,2	0,8	97,1	15,6	16,0
28	107,4	21,2	19,8	497,4	9,9	2,0	65,2	6,8	10,5
50	89,3	5,1	5,7	445,5	28,5	6,4	61,6	8,1	13,2
102	34,8	10,1	28,9	185,6	19,1	10,3	62,4	1,9	3,0
200	21,6	6,4	29,6	123,7	17,8	14,4	21,8	5,4	24,6
500	7,3	0,8	7,3	43,3	30,5	70,3	13,1	3,0	22,5

O aumento do desvio padrão apresentado após 60 dias de estocagem do material (Tabela 2), se agrava para amostras que sofreram perda mais acentuada dessa propriedade, ou seja, em maiores doses de radiação. A amostra RP20LBD com dose de 500 kGy, apresentou CV de 70,3% em relação à sua média.

A resistência ao impacto, de determinado material, é influenciada diretamente pela sua estrutura molecular, principalmente referente às ligações interlamelares presente entre as regiões cristalinas e amorfas, conforme mencionado no item 2.5. Após irradiação, todas as amostras apresentaram diminuição de sua resistência ao impacto, como pode ser visualizado nos Gráficos 2 a 4, obtidos das Tabelas 1 e 2.

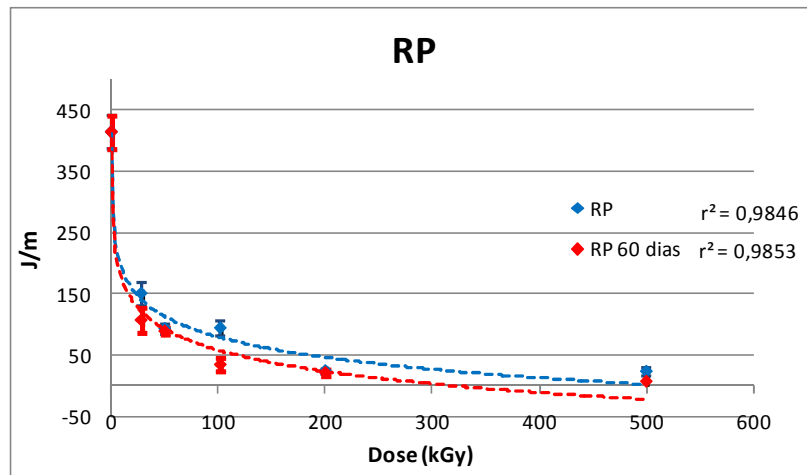


Gráfico 2 – Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP

O comportamento da propriedade de resistência ao impacto Izod, da amostra RP, apresentado no Gráfico 2, mostra uma redução acentuada dessa resistência frente à elevação do nível de dose de radiação, onde com 28kGy ocorre perda de aproximadamente 65% de sua propriedade. Na amostra armazenada por 60 dias, a perda dessa propriedade segue a mesma tendência, com um agravante maior provavelmente devido à continuidade da quebra das ligações intralamelares. Um ótimo coeficiente de determinação r^2 foi obtido para os pontos do gráfico. O coeficiente de determinação r^2 pode ser definido como o grau de ajuste da reta estimada ao conjunto de dados. A medida r^2 reflete até que ponto os valores de y estão relacionados com os de x, indicando assim a proporção da variação total na variável dependente y que é explicada pela variação da variável independente x. Se r^2 é próximo de 1, isso significa que a variação explicada, baseado na reta adotada, responde por uma grande percentagem da variação total. Por exemplo, no caso da amostra RP ensaiada logo após irradiação apresentou $r^2 = 0,985$, indicando que 98,5% da variação em y está relacionada com a variação de x e que 1,5% não é explicado por x, na curva adotada. Dessa forma o modelo da curva logarítma explica, com mais que 98% a variação da resistência ao impacto Izod em função da variação da dose de radiação gama.

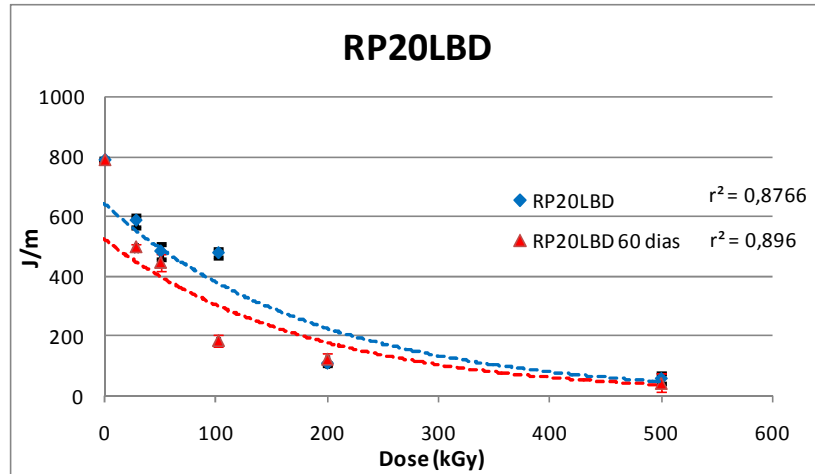


Gráfico 3 - Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP20LBD

Para a amostra RP20LBD, apresentado no Gráfico 3, embora também ocorra queda na resistência ao impacto, frente à elevação de dose de radiação, a perda dessa propriedade é mais branda. Com dose de 28kGy, a amostra perde cerca de 25% de sua propriedade. Temos também com um ótimo coeficiente de determinação r^2 , indicando que a curva exponencial explica, com mais de 88% a variação da resistência ao impacto Izod em função da variação da dose de radiação gama. Mesmo comportamento foi obtido para a amostra RP20AD, conforme apresentado no Gráfico 4.

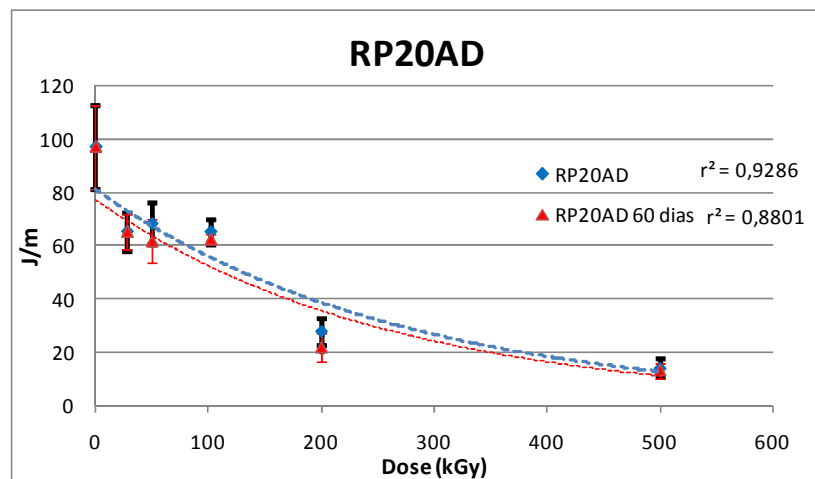


Gráfico 4 - Efeito da dose na resistência ao impacto Izod da amostra RP20AD

Verifica-se que além da elevação da dose de radiação provocar queda na resistência ao impacto das amostras avaliadas, a adição de PE ao PP promove um comportamento de degradação diferente do que o obtido com o PP puro. Enquanto que a amostra RP perde essa propriedade na forma de uma curva logarítmica, as blendas perdem

essa propriedade na forma de uma curva exponencial, apresentando menor porcentual de degradação em baixas doses de radiação onde, de certa forma, acaba protegendo o polipropileno.

4.1.2 Módulo de flexão

Em polímeros semicristalinos, o módulo de flexão (MF_x) é fortemente afetado pelas fronteiras entre a fase cristalina e a fase amorfa do esferulito (PETERLIN, 1975). As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos com as amostras ensaiadas.

Tabela 3 - Módulo de flexão logo após a irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado logo após irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	MF _x (MPa)	DP	CV (%)	MF _x (MPa)	DP	CV (%)	MF _x (MPa)	DP	CV (%)
0	999,2	23,3	2,3	782,0	10,2	1,3	913,2	10,8	1,2
28	1075,8	23,8	2,2	831,0	11,7	1,4	999,1	4,0	0,4
50	1105,6	20,7	1,9	844,9	13,2	1,6	1005,9	17,9	1,8
102	1077,9	13,0	1,2	868,0	28,8	3,3	1017,9	11,4	1,1
200	1143,9	11,8	1,0	879,8	10,1	1,1	1048,4	4,7	0,5
500	1107,2	16,1	1,5	878,8	6,2	0,7	1084,0	14,2	1,3

O maior CV alcançado nessa análise foi de 3,3% para a amostra RP20LBD com dose de 102 kGy e o menor CV, de 0,4%, para a amostra RP20AD com dose de 28 kGy. Em geral pode-se considerar que os resultados apresentaram uma variação pequena em relação à média.

Os resultados alcançados, após 60 dias de estocagem, conforme apresentados na Tabela 4, tiveram um desvio padrão muito próximo aos alcançados pelos resultados da Tabela 3.

Tabela 4 - Módulo de flexão após 60 dias decorridos da irradiação

DOSE (kGy)	Resultado após 60 dias decorridos da irradiação								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	MFx (MPa)	DP	CV (%)	MFx (MPa)	DP	CV (%)	MFx (MPa)	DP	CV (%)
0	999,2	23,3	2,3	782,0	10,2	1,3	913,2	10,8	1,2
28	1154,1	13,0	1,1	894,7	13,3	1,5	1041,9	30,2	2,9
50	1147,6	9,7	0,8	892,4	7,2	0,8	1053,8	5,0	0,5
102	1168,0	8,4	0,7	894,9	14,6	1,6	1054,4	8,4	0,8
200	1161,9	16,4	1,4	885,0	23,9	2,7	1065,8	17,6	1,6
500	1125,6	7,4	0,7	877,2	5,2	0,6	1078,5	8,7	0,8

Nos Gráficos 5 a 7 observa-se que a radiação gama interfere no grau de cristalinidade dos seus componentes a ponto de elevar a rigidez do material devido provavelmente ao enriquecimento criado entre as fases cristalinas e amorfas.

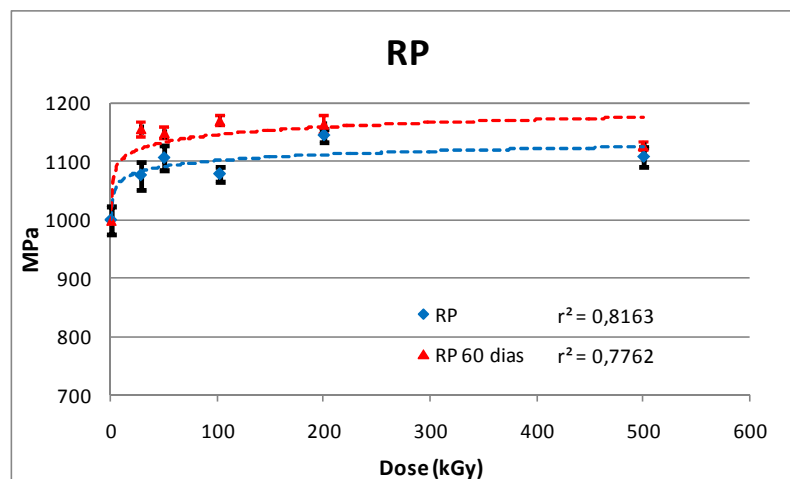


Gráfico 5 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP

A rigidez da amostra RP (Gráfico 5) apresenta elevação em função do aumento da dose de radiação. Essa rigidez eleva-se ainda mais após o tempo de estocagem de 60 dias, indicando uma menor mobilidade das cadeias poliméricas. De fato, os radicais livres presente na fase amorfa e aprisionados na região cristalina continuam causando efeitos de transformação química do polímero. A elevação da rigidez também é verificada em trabalho de Gupta (GUPTA et al, 2007), onde realizou ensaios de fotoxidação de PP homopolímero e

blenda com PELBD, observando que o número de eventos de cisão de cadeia aumenta com tempo de fotoxidação, assim como o seu grau de cristalinidade, sendo esse processo denominado de quimi-cristalização (RABELLO; WHITE, 1997 *Polymer*). Segundo os autores a formação de novos domínios cristalinos nas amostras irradiadas se deve à ruptura induzida das moléculas interlamelares presentes na região amorfa, onde a presença dessas cadeias moleculares mais curtas, no domínio amorfo, provenientes da degradação fotooxidativa resulta na geração de novas fases cristalinas, devido à possuírem maior mobilidade.

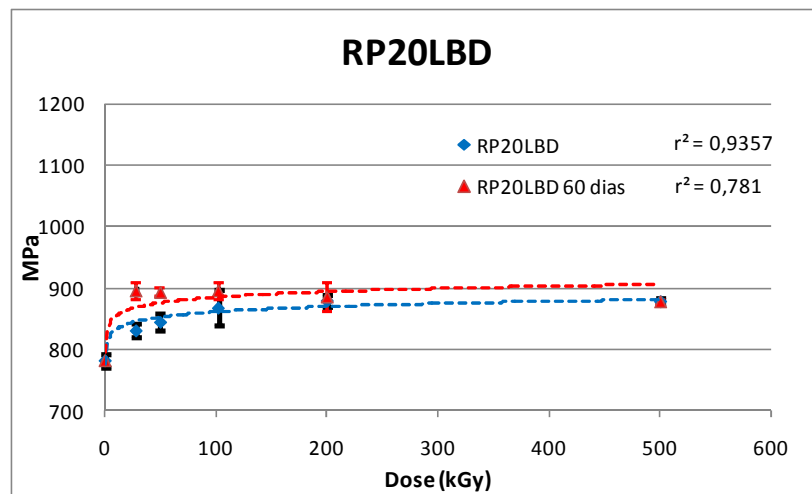


Gráfico 6 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP20LBD

O mesmo comportamento de aumento da rigidez com a elevação da dose de radiação e tempo de armazenamento é encontrado para a amostra RP20LBD, conforme Gráfico 6.

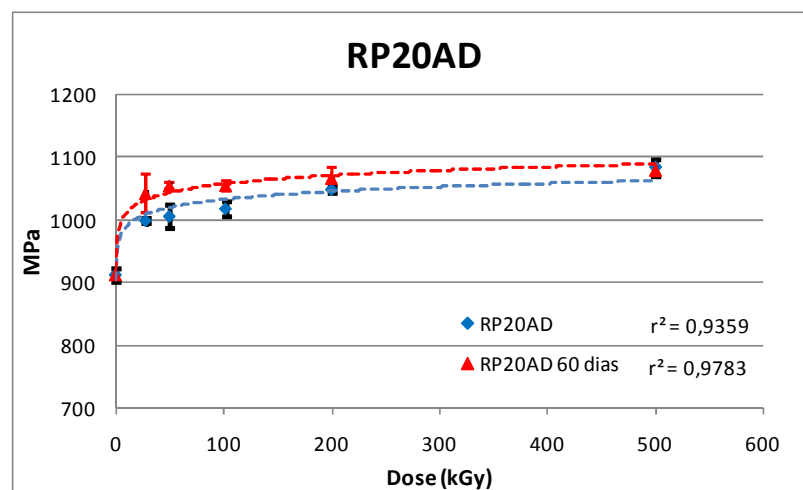


Gráfico 7 - Efeito da dose no módulo de flexão da amostra RP20AD

A amostra RP20AD, no Gráfico 7, também apresenta mesmo comportamento obtido com as amostras anteriores. De fato, todas apresentam um comportamento de aumento da rigidez com alto coeficiente de determinação r^2 explicado pela curva logarítmica, significando que nessa propriedade o PE utilizado na blenda não interfere no resultado final nem na formação de novos domínios cristalinos na região amorfa. O fato de ocorrer cisão das cadeias interlamelares com o aumento da dose de radiação, que promove elevação da cristalinidade do produto, confirma o resultado obtido pela resistência ao impacto, onde também a cisão dessas cadeias explica a razão da redução dessa propriedade de resistência.

4.1.3 Resistência à tração

Curvas típicas de tensão versus deformação, para as amostras RP, RP20LBD e RP20AD não irradiadas, são mostradas no Diagrama 9, tendo características típicas de polímeros dúcteis. O início não linear da curva até o ponto de escoamento é controlado por interações intermoleculares secundárias. Quanto maior a interação entre as cadeias, maior será a dificuldade dessas cadeias se moverem (que afetará o módulo) e iniciar o escoamento (escoamento). Conseqüentemente, o ponto de tensão de escoamento será alto para interações mais fortes entre as cadeias macromoleculares (GALESKI, 2003).

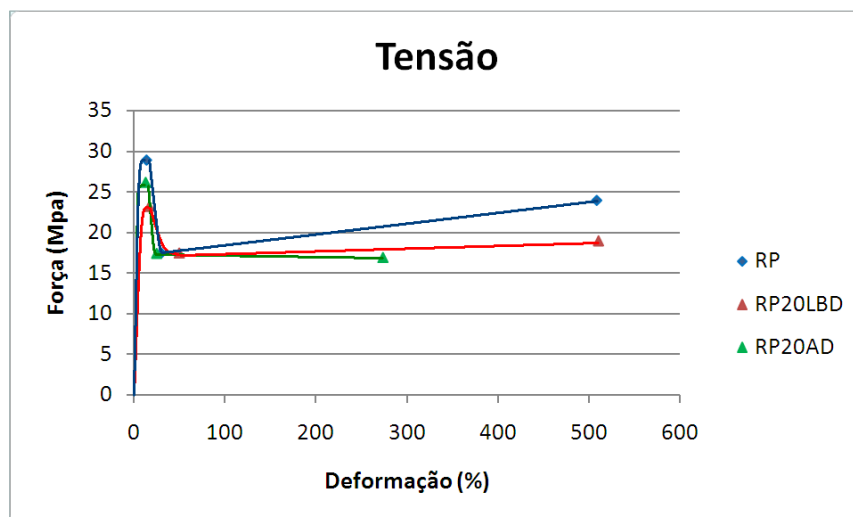


Diagrama 9 – Análise de Tração das amostras não irradiadas

4.1.3.1 Análise no escoamento

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados de resistência à tração no escoamento (RTE) das amostras ensaiadas.

Tabela 5 – Resistência à tração no escoamento logo após irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado logo após irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	RTE (MPa)	DP	CV (%)	RTE (MPa)	DP	CV (%)	RTE (MPa)	DP	CV (%)
0	29,0	0,08	0,3	23,2	0,32	1,4	26,3	0,22	0,9
28	31,2	0,29	0,9	25,0	0,17	0,7	28,0	0,35	1,2
50	29,9	0,19	0,6	24,7	0,39	1,6	27,8	0,34	1,2
102	30,8	0,15	0,5	25,2	0,10	0,4	27,9	0,23	0,8

A resistência a tração no escoamento (Tabela 5), apresentou resultados com CV próximo à 1,0%, tanto para a análise realizada logo após a irradiação, como também após 60 dias. Vale salientar também que as amostras apresentaram comportamento dúctil, com presença de escoamento, até dose de 102kGy. Doses maiores provocaram comportamento frágil, não apresentado nessas tabelas.

Tabela 6 – Resistência à tração no escoamento após 60 dias decorridos da irradiação

'DOSE (kGy)	<i>Resultado após 60 dias decorridos da irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	RTE (MPa)	DP	CV (%)	RTE (MPa)	DP	CV (%)	RTE (MPa)	DP	CV (%)
0	29,0	0,08	0,3	23,2	0,32	1,4	26,3	0,22	0,9
28	31,6	0,40	1,3	25,4	0,14	0,6	28,6	0,13	0,5
50	31,2	0,66	2,1	25,5	0,28	1,1	28,6	0,06	0,2
102	---	---	---	25,6	0,41	1,6	28,7	0,23	0,8

A partir das Tabelas 5 e 6 foram construídos os Gráficos 8 a 10 para as amostras RP, RP20LBD e RP20AD respectivamente, enfocando somente os resultados onde o polímero apresentou comportamento de falha dúctil, ou seja, até dose de 102kGy. Acima dessa dose as amostras apresentaram fratura frágil, portanto sem ponto de escoamento.

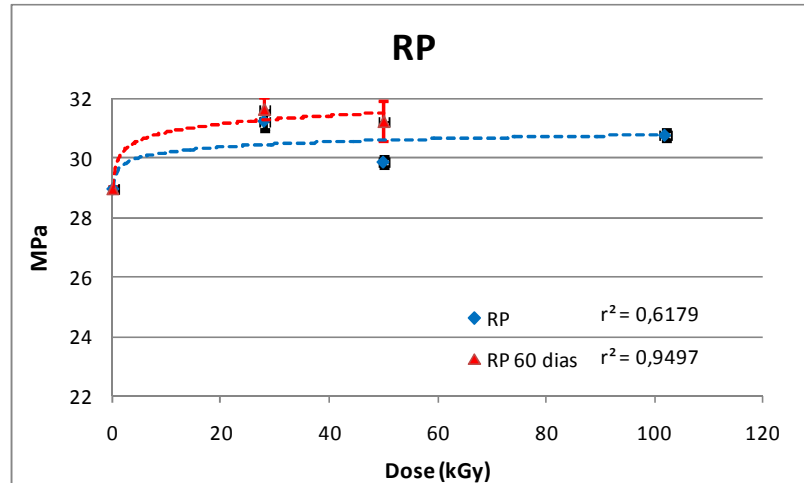


Gráfico 8 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP

A amostra RP, Gráfico 8, apresenta comportamento dúctil na amostra ensaiada logo após irradiação em doses de até 102kGy. Após 60 dias de armazenagem, a amostra irradiada com 102kGy apresentou comportamento frágil, não mais sendo incluído nesse gráfico.

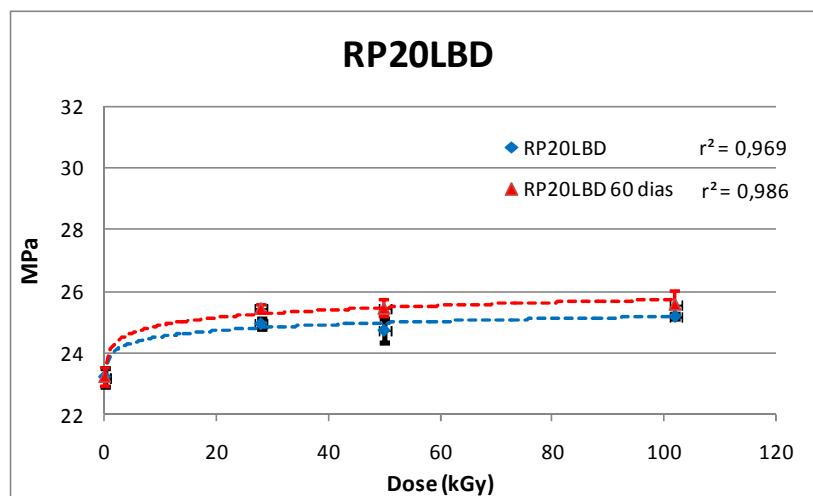


Gráfico 9 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP20LBD

A amostra RP20LBD apresenta ótimo coeficiente de determinação r^2 através do modelo de curva logarítmica entre variação da tensão no escoamento com a variação na dose de radiação, conforme apresentado no Gráfico 9, tanto para amostra analisada logo após irradiação como após armazenamento de 60 dias. A elevação da tensão para as amostras RP e RP20LBD, bem como a RP20AD apresentada no Gráfico 10 indica ocorrer, após radiação gama, uma maior interação entre as cadeias moleculares.

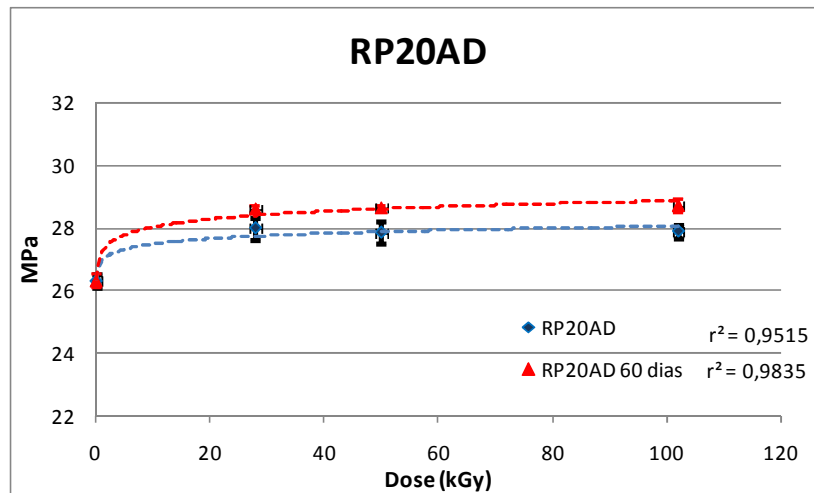
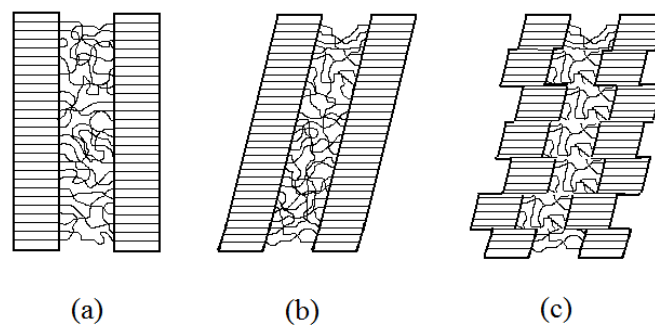


Gráfico 10 - Efeito da dose na tensão no escoamento da amostra RP20AD

O mecanismo de deformação no ponto de escoamento está associado com a combinação de escorregamento das cadeias poliméricas na fase cristalina, combinando uma deformação fina com uma mais grosseira, conforme ilustrado no Desenho 21.



Desenho 21 – Representação esquemática do escorregamento inicial (b) e mais pronunciado (c) do polímero semicristalino na fase de escoamento (THORAT et al, 1996)

Um dos fatores preponderantes no comportamento do escoamento é a interação entre as cadeias moleculares. Quanto maior a dificuldade da cadeia se mover, maior será a força necessária para realizar o movimento, que será traduzido em módulo e também maior a dificuldade de iniciar o escorregamento, traduzido em tensão de escoamento. Dessa forma, a tensão no escoamento corresponde ao aspecto de uma deformação plástica inicial das lamelas, provocando uma orientação sem retorno das cadeias moleculares (THORAT et al, 1996).

Todas as amostras apresentaram aumento da tensão, em relação à amostra que não sofreu irradiação e seu comportamento foi muito similar, obtendo coeficiente de determinação r^2 acima de 0,9, menos para a amostra RP. Provavelmente o incremento de

regiões cristalinas, na fase amorfa, pode explicar o aumento da interação entre as cadeias moleculares. O r^2 explica com mais de 90% a variação da tensão no escoamento em função da dose de radiação gama pelo modelo de curva apresentado, com uma tendência de atingir um patamar de estabilidade. Para as amostras ensaiadas após 60 dias de envelhecimento, todas necessitaram de maior energia para permitir o deslizamento das cadeias moleculares e somente a RP mostrou comportamento quebradiço em dose de 102 kGy. Nesse ponto pode-se verificar que o PE afeta o comportamento da blenda, pois após 60 dias de estocagem somente a amostra PP puro (RP) apresentou comportamento frágil.

O resultado obtido pelas amostras, na deformação no escoamento (DfE), é apresentado nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Deformação no escoamento logo após irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado após irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	DfE (%)	DP	CV (%)	DfE (%)	DP	CV (%)	DfE (%)	DP	CV (%)
0	13,8	0,44	3,2	17,0	0,66	3,9	12,9	0,98	7,6
28	12,6	0,31	2,4	15,1	0,96	6,3	11,7	0,90	7,7
50	13,5	1,08	8,0	16,1	0,55	3,4	13,1	0,10	0,8
102	13,3	0,21	1,6	15,1	0,40	2,7	12,8	0,37	2,9

Tabela 8 – Deformação no escoamento após 60 dias decorridos da irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado após 60 dias decorridos da irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	DfE (%)	DP	CV (%)	DfE (%)	DP	CV (%)	DfE (%)	DP	CV (%)
0	13,8	0,44	3,2	17,0	0,66	3,9	12,9	0,98	7,6
28	12,2	0,31	2,5	14,8	0,54	3,7	11,4	0,45	3,9
50	12,4	0,49	3,9	15,3	0,22	1,4	12,7	0,53	4,2
102	---	---	---	14,7	0,65	4,4	12,2	0,31	2,5

Os dados obtidos do ensaio de deformação no escoamento apresentaram CV maior que o ensaio de tensão no escoamento, atingindo variação de até 8,0%, nas duas etapas de medida, logo após irradiação e após 60 dias de estocagem.

Os Gráficos 11 a 13 foram obtidos a partir das Tabelas 7 e 8.

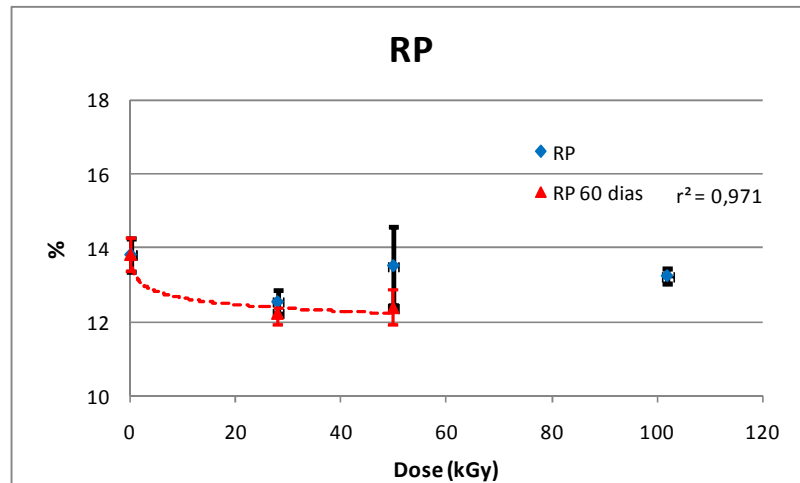


Gráfico 11 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP

A amostra RP, analisada logo após sofrer irradiação, não apresentou uma boa correlação dos dados de deformação com a variação da dose de radiação que pudesse ser adequadamente explicado por uma curva. Ainda assim, a rigor, ocorre uma queda na deformação no alongamento. Ao contrário da amostra armazenada por 60 dias, essa apresenta alto coeficiente de determinação r^2 , conforme verificado no Gráfico 11, também reduzindo sua deformação com o aumento da dose de radiação.

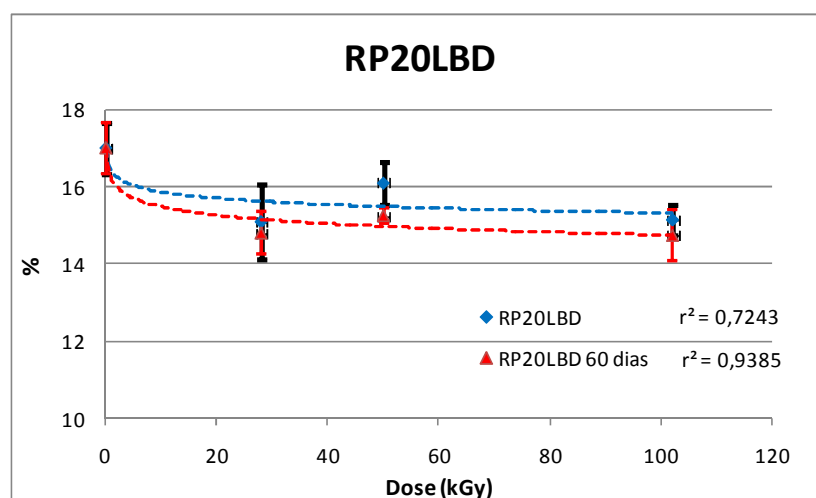


Gráfico 12 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP20LBD

A amostra RP20LBD, também apresenta um bom coeficiente de determinação, indicando ocorrer um maior enriquecimento da amostra devido à queda na deformação do escoamento, conforme ilustrado no Gráfico 12.

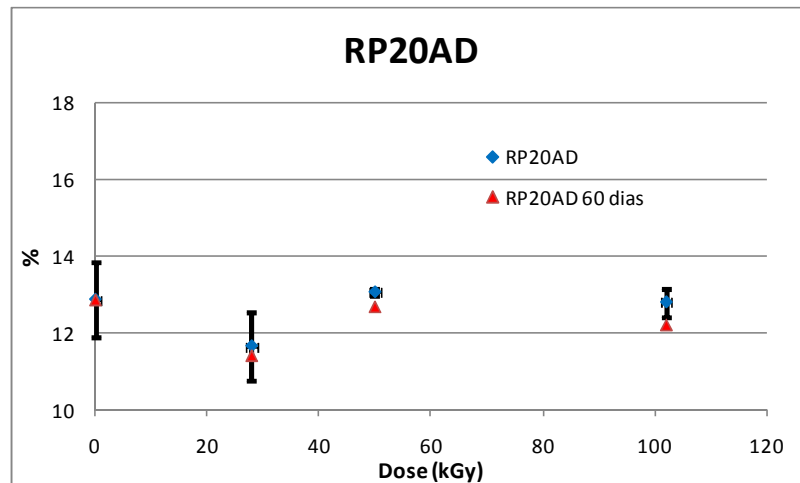


Gráfico 13 - Efeito da dose na deformação no escoamento da amostra RP20AD

O resultado apresentado pela amostra RP20AD, no Gráfico 13, não mostrou boas correlações, justamente onde também obtivemos alto CV envolvido no ensaio dessa amostra.

Segundo Galeski, uma deformação dúctil requer adequada flexibilidade dos segmentos da cadeia polimérica para garantir um fluxo plástico ao nível molecular. Já é bem conhecido que a mobilidade da cadeia é fator crucial na determinação do comportamento dúctil ou frágil do polímero. Um aumento da energia na tensão no alongamento e uma redução na deformação de um polímero com a diminuição da temperatura é causado pela diminuição da mobilidade macromolecular e vice-versa. Por analogia podemos inferir que a tensão e deformação no escoamento é um ótimo instrumento para medir, quantitativamente, a mobilidade das cadeias poliméricas (GALESKI, 2003). Dessa forma, os resultados obtidos indicaram haver uma diminuição da mobilidade molecular, causado pelo enriquecimento da fase amorfa e não havendo diferenças significativas com a adição de PE na blenda.

4.1.3.2 Análise na ruptura

A influência da dosagem de irradiação na propriedade mecânica na ruptura do corpo de prova tem de ser dividida em duas categorias: baixas doses (28 a 102kGy), onde as

amostras apresentam comportamento dúctil e altas doses (102 e 500kGy), onde apresentam comportamento frágil.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados obtidos com os ensaios de resistência à tração na ruptura (RTR).

Tabela 9 – Resistência à tração na ruptura logo após irradiação

<i>DOSE</i> (kGy)	<i>Resultado logo após irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	RTR (MPa)	DP	CV (%)	RTR (MPa)	DP	CV (%)	RTR (MPa)	DP	CV (%)
0	27,6	0,12	0,4	25,8	0,22	0,9	19,4	0,43	2,2
28	23,2	0,21	0,9	21,0	0,63	3,0	18,8	0,22	1,2
50	21,5	0,57	2,7	20,5	0,29	1,4	18,7	0,26	1,4
102	20,7	0,50	2,4	20,1	0,55	2,7	18,3	0,27	1,5
200	19,9	0,53	2,7	23,6	0,65	2,8	21,0	0,43	2,0
500	21,5	2,91	13,6	25,0	0,53	2,1	21,9	0,47	2,1

Tabela 10 – Resistência à tração na ruptura após 60 dias decorridos da irradiação

<i>DOSE</i> (kGy)	<i>Resultado após 60 dias decorridos da irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	RTR (MPa)	DP	CV (%)	RTR (MPa)	DP	CV (%)	RTR (MPa)	DP	CV (%)
0	27,6	0,12	0,4	25,8	0,22	0,9	19,4	0,43	2,2
28	22,6	0,37	1,6	20,2	0,15	0,7	18,2	0,25	1,4
50	20,8	0,21	1,0	19,8	0,71	3,6	17,7	0,22	1,2
102	27,0	1,11	4,1	18,9	0,35	1,8	17,0	0,20	1,2
200	19,4	0,53	2,7	21,9	0,56	2,5	20,6	0,31	1,5
500	27,5	0,08	0,3	24,5	0,20	0,8	26,6	1,15	4,3

A resistência à tração na ruptura, para as amostra irradiadas logo após sofrerem irradiação como após 60 dias de estocagem, apresentaram CV máximo em 13,6% e

4,1% respectivamente. Os maiores erros concentram-se nas amostras com maior dose de radiação.

Nos Gráficos 14 a 16, obtidos a partir das Tabelas 9 e 10, observa-se, para a etapa dúctil, o comportamento de redução da tensão na ruptura frente à diferentes doses de radiação, o qual se mantém similar para todas as amostras. Para o PP puro ocorre redução de 25% dessa propriedade até dose de 100kGy, a blenda RP20LBD reduz cerca de 22% e a blenda RP20AD somente 6% dessa propriedade. Na fase dúctil, todas as amostras apresentam ótimo coeficiente de determinação r^2 (acima de 0,96), onde consegue-se correlacionar muito bem, através das curva indicadas, a variação da tensão de ruptura com a variação da dose de radiação.

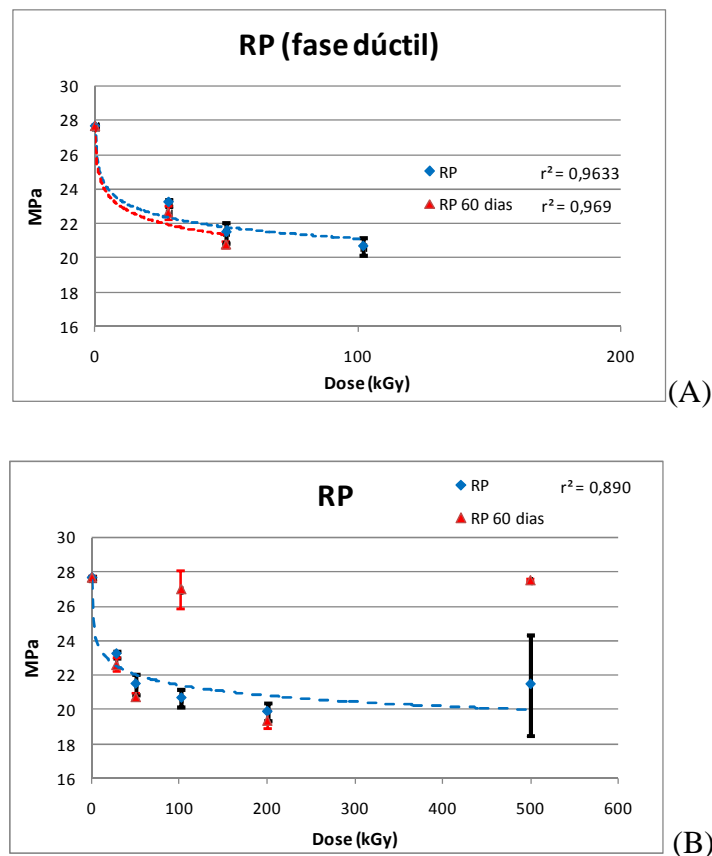


Gráfico 14 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP
(A: etapa dúctil; B: total)

Na amostra RP, após 60 dias de estocagem, tomando como base todo o perfil de dose até 500kGy (Gráfico 14-B), não apresentou boa correlação dos dados de tensão de ruptura com a variação da dose de radiação que pudesse ser adequadamente explicado por uma curva, mas chama a atenção o valor de tensão em 500kGy, obtendo mesmo nível da amostra sem sofrer irradiação.

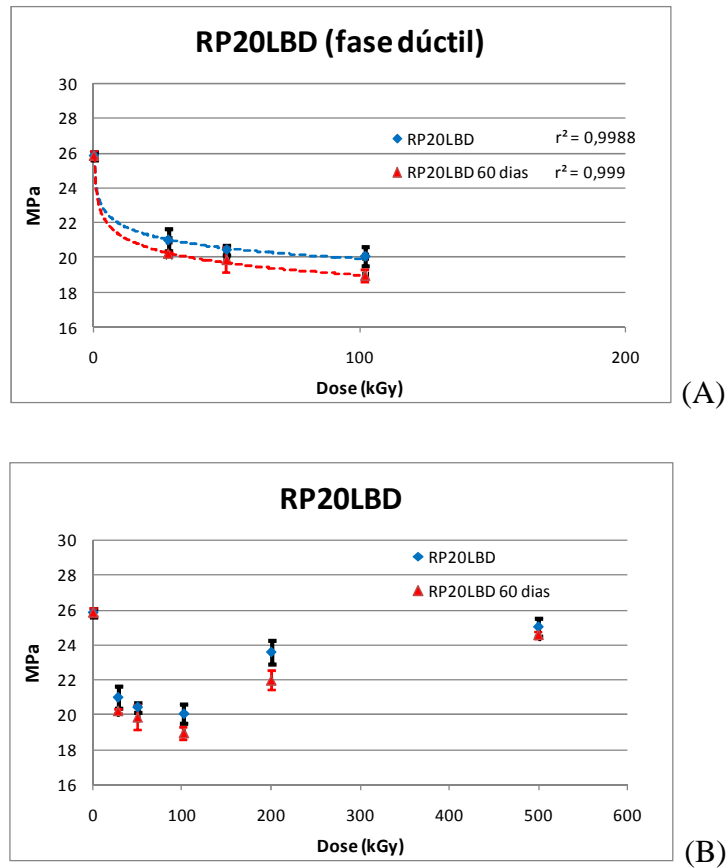


Gráfico 15 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP20LBD
(A: etapa dúctil; B: total)

Amostra RP20LBD apresenta excelente coeficiente de determinação r^2 com ajuste de curva logarítmica, na fase dúctil (Gráfico 15-A). Tomando todo o perfil de dose, até 500kGy, não se consegue uma correlação, entre as variáveis, que pudesse ser adequadamente explicado por uma curva (Gráfico 15-B). Mas ainda assim, em dose de 500kGy ocorre recuperação da propriedade de tensão de ruptura para para as amostras que foram ensaiadas logo após irradiação como também para as ensaiadas após 60 dias de estocagem.

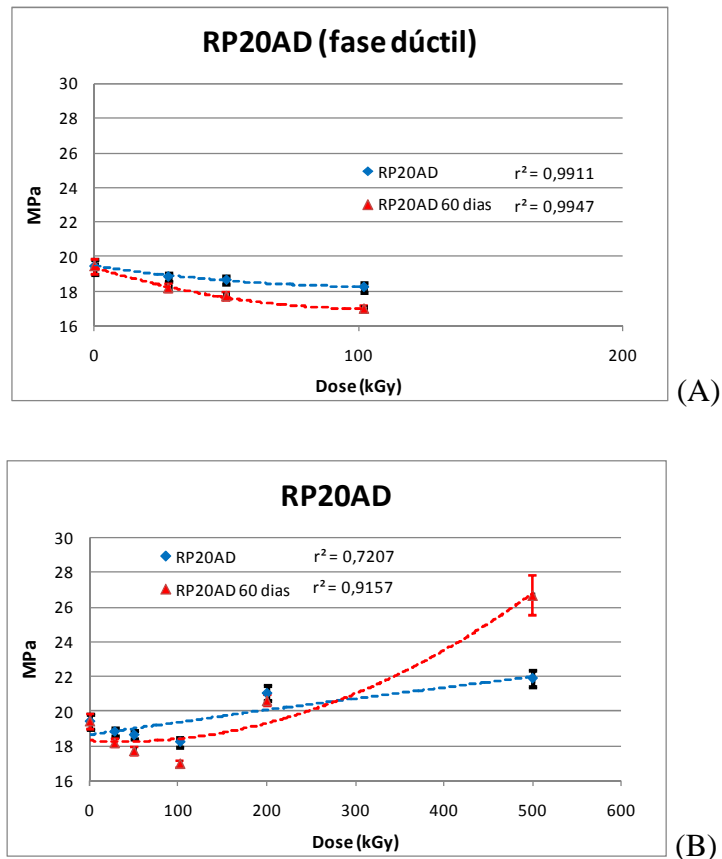


Gráfico 16 - Efeito da dose na tensão de ruptura da amostra RP20AD
(A: etapa dúctil; B: total)

A amostra RP20AD (Gráfico 16) alcançou o mesmo comportamento das outras amostras com relação ao excelente coeficiente de determinação r^2 na etapa dúctil. A perda de propriedade verificada em todas as amostras, até 102kGy é devido à ocorrência de cisão de cadeias, conforme também verificado por Hassan. A partir dessa dose de radiação, a cisão toma importância no sentido de provocar o rompimento frágil das amostras (HASSAN et al, 2008), sendo que inicia-se a competição com a ocorrência de reticulação entre as cadeias, a ponto de promover elevação da tensão na ruptura em dose de 500kGy.

Esse fato pode ser confirmado também pela análise da deformação na ruptura (DfR), pois uma redução dessa deformação na ruptura entende-se como uma falta de mobilidade das cadeias do polímero, seja puro ou na forma de blenda, de estirar a frio onde é diretamente dependente da densidade de reticulação e/ou cisão das cadeias.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados obtidos com as amostras na análise de deformação na ruptura.

Tabela 11 – Deformação na ruptura logo após irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado logo após irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	DfR (%)	DP	CV (%)	DfR (%)	DP	CV (%)	DfR (%)	DP	CV (%)
0	509,2	4,9	1,0	511,1	1,7	0,3	274,8	88,7	32,3
28	510,6	0,1	0,0	458,7	70,3	15,3	272,7	93,5	34,3
50	511,2	0,3	0,0	433,1	82,5	19,1	226,0	109,5	48,4
102	248,3	139,7	56,3	423,1	109,0	25,7	172,1	54,4	31,6
200	1,7	0,3	19,0	6,3	0,6	8,8	2,4	1,3	54,4
500	3,5	0,8	23,4	17,5	1,8	10,1	2,2	1,6	75,5

Os resultados de deformação na ruptura para o polímero puro, com dose de até 50 kGy, apresentou CV que 1,0%, ao contrário do obtido para maiores doses.

Tabela 12 – Deformação na ruptura após 60 dias decorridos da irradiação

DOSE (kGy)	<i>Resultado obtido após 60 dias decorridos da irradiação</i>								
	RP			RP20LBD			RP20AD		
	DfR (%)	DP	CV (%)	DfR (%)	DP	CV (%)	DfR (%)	DP	CV (%)
0	509,2	4,9	1,0	511,1	1,7	0,3	274,8	88,7	32,3
28	510,5	0,1	0,0	444,1	58,2	13,1	276,7	58,4	21,1
50	476,5	67,7	14,2	385,4	132,1	34,3	223,8	51,5	23,0
102	5,0	0,7	14,5	302,4	101,0	33,4	100,0	25,0	25,0
200	1,4	0,2	17,9	4,6	1,2	27,2	1,3	0,6	47,4
500	7,2	0,8	11,5	18,2	1,0	5,8	5,6	3,7	66,7

Acompanhando o mesmo padrão de erro verificado nas amostras logo após sofrerem irradiação, a estocagem do produto por 60 dias manteve a alta variação dos resultados obtidos. Todas as amostras RP apresentaram CV de até 15% nos resultados apresentados.

Nos Gráficos 17 a 19, obtidos a partir das Tabelas 11 e 12, é apresentado a correlação envolvida com a propriedade de deformação na ruptura até 102kGy, pois como já mencionado anteriormente, doses maiores apresentaram comportamento frágil, com uma deformação muito pequena.

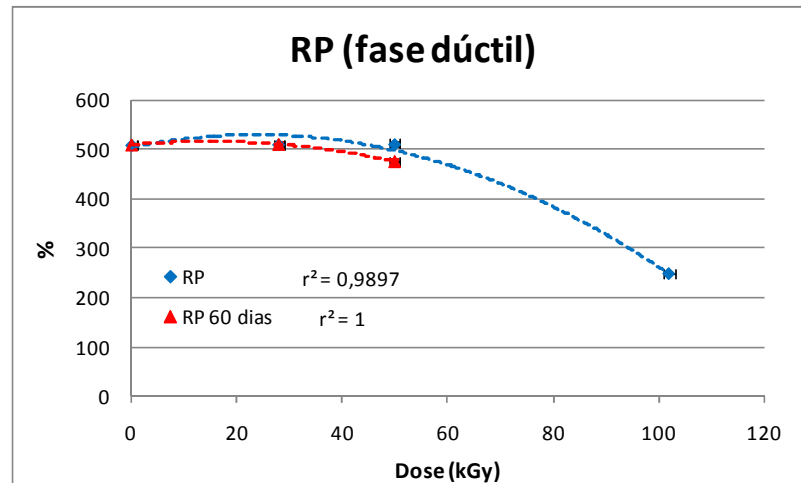


Gráfico 17 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP

Observa-se um ótimo ajuste da curva sugerida com os dados obtidos, no Gráfico 17, alcançando coeficiente de determinação r^2 próximo de 1,0, ou seja 100% da variação da deformação na ruptura está relacionada com a variação da dose de radiação através da curva aplicada para a amostra RP.

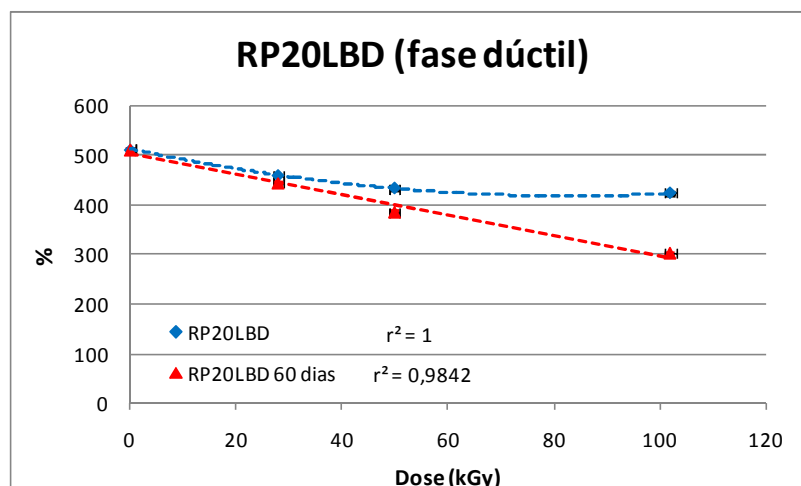


Gráfico 18 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP20LBD

Para a blenda RP20LBD, Gráfico 18, a queda da deformação na ruptura frente o aumento da dose de radiação, também é marcante e significativa com o coeficiente de

determinação r^2 também próximo de 1,0, mas apresentando uma degradação menos acentuada que a amostra RP, para análises logo após irradiação.

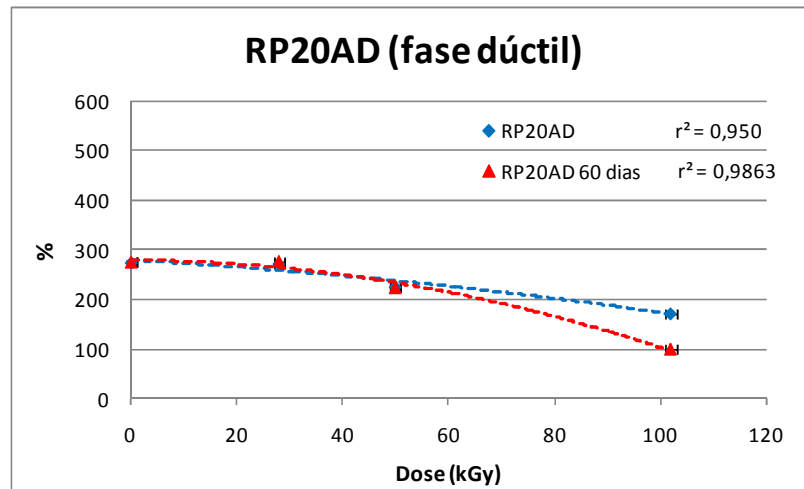


Gráfico 19 - Efeito da dose na deformação de ruptura da amostra RP20AD

Assim como as amostras anteriores o coeficiente de determinação r^2 para a amostra RP20AD, no Gráfico 19, também é ótimo, acompanhando a tendência de redução da deformação na ruptura. Dessa forma verifica-se que, comparando as três amostras, para o polímero puro (amostra RP), na dosagem de até 50kGy o comportamento da deformação praticamente não é alterado, mas chegando a reduzir pela metade com dose de 102kGy. Após 60 dias de armazenamento, a mesma amostra apresenta considerável queda de deformação à dose de 102kGy, alterando seu comportamento para fratura frágil.

A queda de deformação na ruptura nas amostras, especialmente no PP, é causada por uma extensiva cisão das cadeias moleculares, tendo como consequência a quebra das cadeias moleculares de ligação interlamelares, as quais são especialmente importantes para o comportamento dúctil do polímero (RABELLO; WHITE, 1997 Pol. Degrad. Stab.).

Com relação às blendas, a propriedade de deformação na ruptura apresenta comportamento diferente para a blenda RP20LBD, que perde somente 17% nessa propriedade até 102kGy, enquanto a blenda RP20AD apresenta queda de 37%. Após 60 dias de armazenamento, a blenda RP20LBD apresenta razoável estabilidade de propriedade até 50kGy, mas queda de 41% na dose de 100kGy, enquanto que a queda de propriedade na blenda RP20AD, em 102kGy, é de 64%. Pelos resultados apresentados, a blenda com PELBD apresenta uma maior densidade de ramificações (balanço cisão versus ramificação) do que a blenda com PEAD, embora ambas tendem a compensar a degradação do PP.

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS

É fato que as propriedades físicas de materiais poliméricos semicristalinos dependem fortemente de sua cristalinidade e microestrutura, onde a investigação do seu comportamento durante a fusão e cristalização ajuda a entender as diferenças de desempenho encontradas no uso do material.

4.2.1 Temperatura de fusão

A investigação de temperatura de fusão (T_m) das amostras foi realizada através de medidas calorimétricas, onde para o PP puro (amostra RP) só um pico foi observado durante toda avaliação, tanto na amostra que não sofreu irradiação como nas que receberam doses de 26 a 533kGy. Para as blendas, foi observado a presença de dois picos indicando não ter ocorrido cocrystalização dos componentes, ou seja, de fato os materiais poliméricos não formaram uma única fase. Os Diagramas 10 a 12 apresentam o comportamento da temperatura de fusão nos materiais avaliados, frente às diferentes doses de radiação. Para essa comparação foi registrada somente a temperatura da primeira fusão, pois na avaliação da segunda fusão ocorreu degradação do material nas amostras irradiadas com dose de 225 e 533kGy, não obtendo um valor confiável para comparar com os demais resultados.

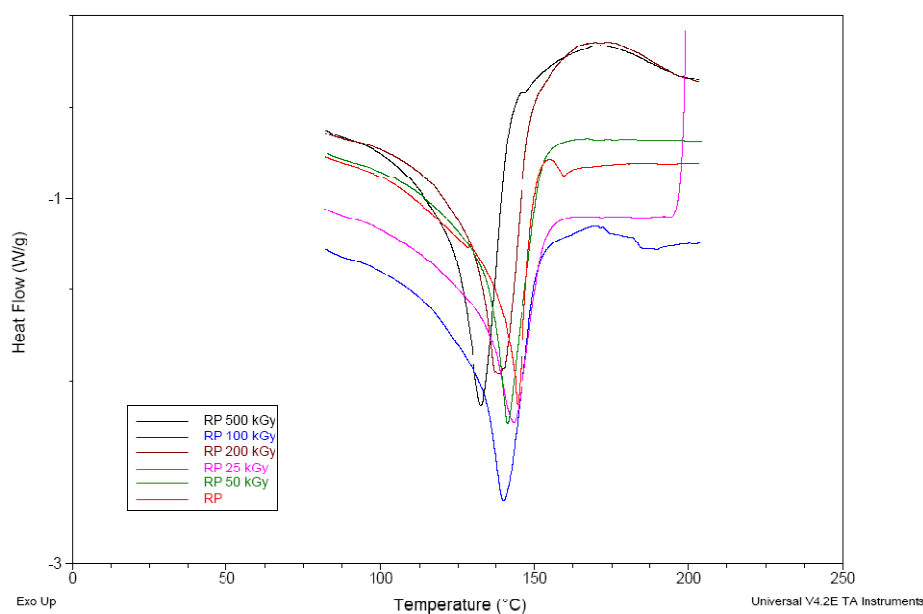


Diagrama 10 – Primeira fusão das amostras RP

Percebe-se que o formato do pico endotérmico (Diagrama 10) não altera com as diferentes doses de radiação aplicada nas amostras RP. Verifica-se também que ocorre um

pequeno deslocamento na direção de temperaturas menores, com o aumento da dose de radiação.

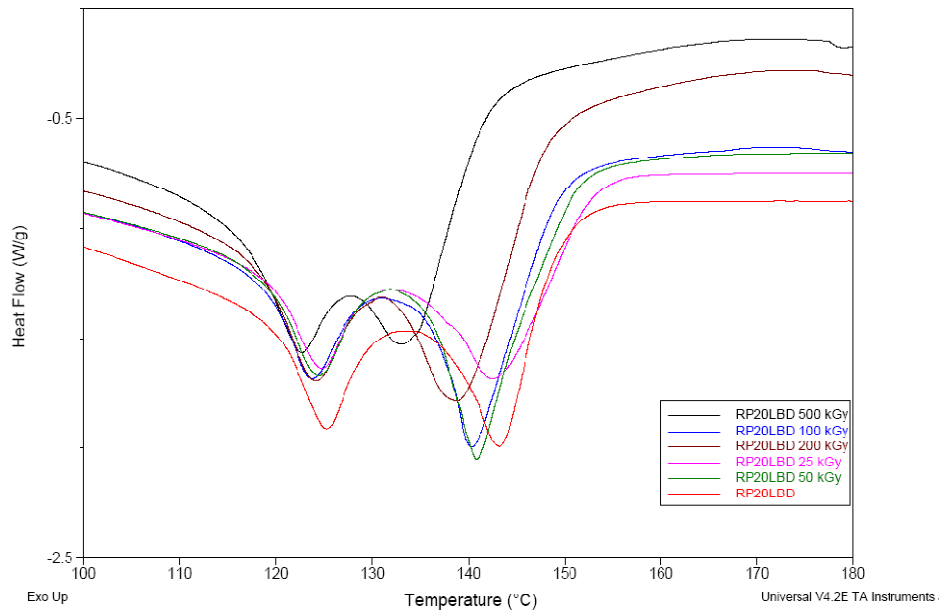


Diagrama 11 – Primeira fusão das amostras RP20LBD

Para a amostra RP20LBD, Diagrama 11, ocorre a presença de dois picos, sendo muito marcante, devido principalmente às diferenças de fusão entre o PP e o PELBD. Observa-se que o pico de PP se desloca para temperaturas menores com o aumento da dose de radiação, enquanto o deslocamento do pico de PE é muito menos sensível.

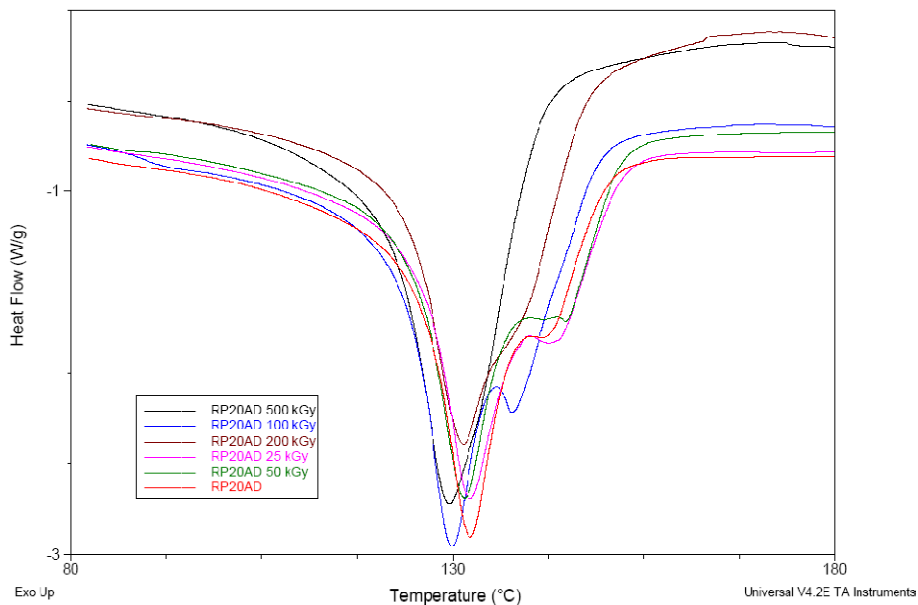


Diagrama 12 – Primeira fusão das amostras RP20AD

O pico de fusão do PP para a amostra RP20AD apresenta comportamento muito semelhante do deslocamento do pico de PP das amostras anteriores (Diagrama 12), mas pela proximidade de fusão do PP e PEAD e pelo maior deslocamento do pico de PP com o aumento da dose de radiação, com dose de 225 e 533kGy praticamente a fusão da amostra apresenta um pico único. A Tabela 13 apresenta os valores de Tm obtidos para cada amostra, diferenciando os picos referentes ao PP e ao PE.

Tabela 13 – Temperatura de fusão

DOSE (kGy)	RP	RP20LBD		RP20AD	
	PP	PP	PE	PP	PE
0	144,40	143,36	125,13	143,28	132,18
26	143,67	142,95	124,65	144,18	132,14
55	141,18	140,91	124,28	145,07	131,44
140	139,92	140,44	123,71	138,49	129,70
225	138,47	139,33	124,03	---	131,43
533	132,77	134,71	122,47	---	129,62

Para melhor comparar esse comportamento, apresenta-se nos gráficos 20 a 22 os valores de Tm, de cada amostra, visando correlacionar e comparar seu comportamento com a dose de radiação aplicada.

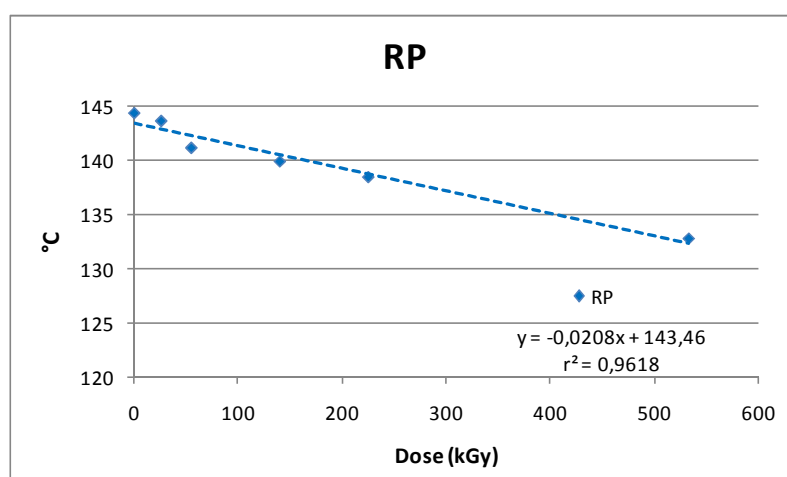


Gráfico 20 – Temperatura de fusão da amostra RP

O Gráfico 20 apresenta um ótimo coeficiente de determinação r^2 , indicando que a reta explica, com mais de 96% a variação da T_m em função da variação da dose de radiação gama.

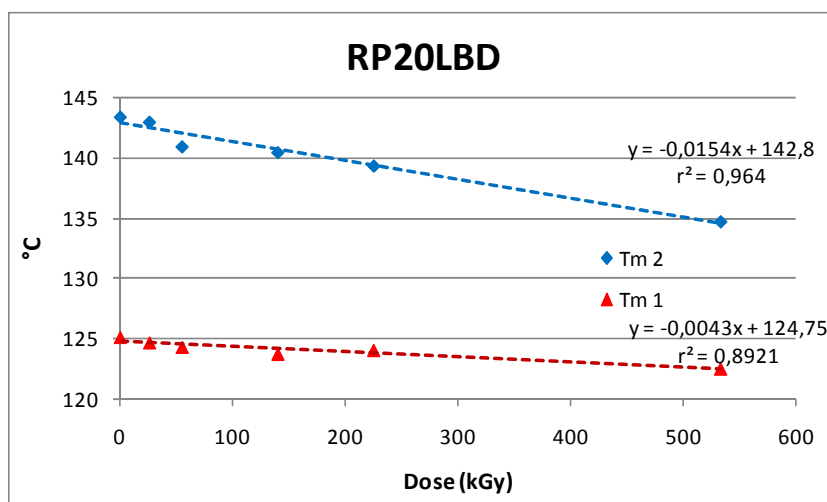


Gráfico 21 – Temperatura de fusão da amostra RP20LBD

Para a amostra RP20LBD, Gráfico 21, foram plotados os dois T_m obtidos pela análise, também com bons coeficientes de determinação. Verifica-se que a inclinação da reta do pico de PP nessa amostra é próxima à inclinação da amostra RP, no Gráfico 20.

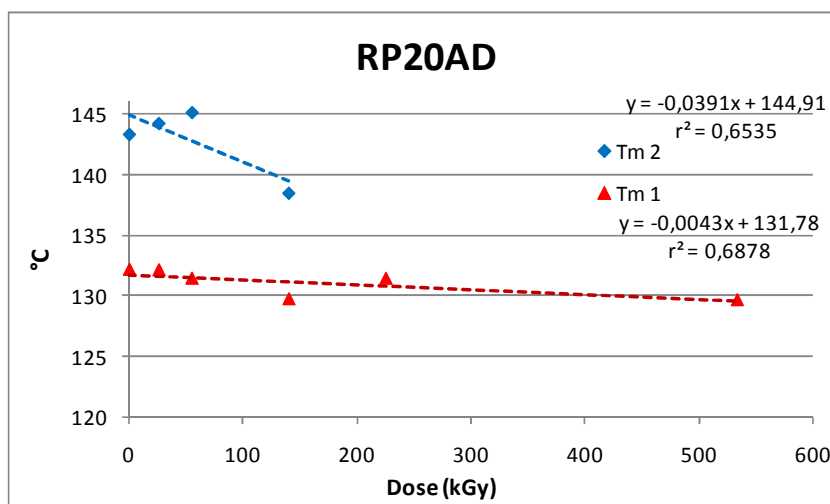


Gráfico 22 – Temperatura de fusão da amostra RP20AD

Na amostra RP20AD, no Gráfico 22, os dois picos foram claramente observáveis até dose de 140kGy. Em maiores doses não foi possível discernir uma separação perfeita dos picos, pois em 225kGy existe a presença de um ombro no pico de fusão e em 533kGy a presença de um pico simples, conforme visualizado no Diagrama 14.

Observa-se também, no Gráfico 22, que a inclinação da reta do pico de PE (T_m1) é a mesma da reta do pico de PE da amostra RP20LBD no Gráfico 21 sendo também menos acentuada que a de fusão do PP para ambas as blendas. Isso indica que a radiação gama na blenda não altera significativamente a perfeição da fase cristalina de PE, como também foi verificado em trabalho técnico para blenda de PP com PEBD (RIZZO et al, 1983). A queda mais pronunciada da temperatura de fusão é observada na fase do PP, mostrando que a perfeição da fase cristalina é mais afetada pela radiação, chegando ao ponto da amostra RP20AD apresentar um único pico de fusão para doses de 225 e 533 kGy.

A queda da temperatura de fusão do PP pode ser o resultado da cisão das cadeias moleculares que provoca redução no número de moléculas de ligação interlamelares na fase amorfa, onde o efeito da radiação é mais efetivo (ZHANG et al, 2000).

4.2.2 Calor de fusão

A Tabela 14 apresenta os valores de calor de fusão observado na primeira fusão das amostras.

Tabela 14 - Calor de Fusão

DOSE (kGy)	Calor de Fusão (J/g)		
	RP	RP20LBD	RP20AD
0	63,07	69,92	96,77
28	64,98	65,96	97,77
50	74,16	73,77	100,20
102	78,15	72,99	110,10
200	91,90	88,08	106,60
500	82,80	73,00	103,30

Nos Gráficos 23 a 25 é apresentado a correlação entre o calor de fusão total e dose de radiação, salientando a relação linear existente com a variação da dose de radiação, até 225kGy. Na dose de 533kGy, o ponto referente se mostra muito distante da reta, provavelmente devido à alta frequência da ocorrência de cisão de cadeias e portanto diminuição da massa molecular do polímero, que provoca redução da temperatura de fusão.

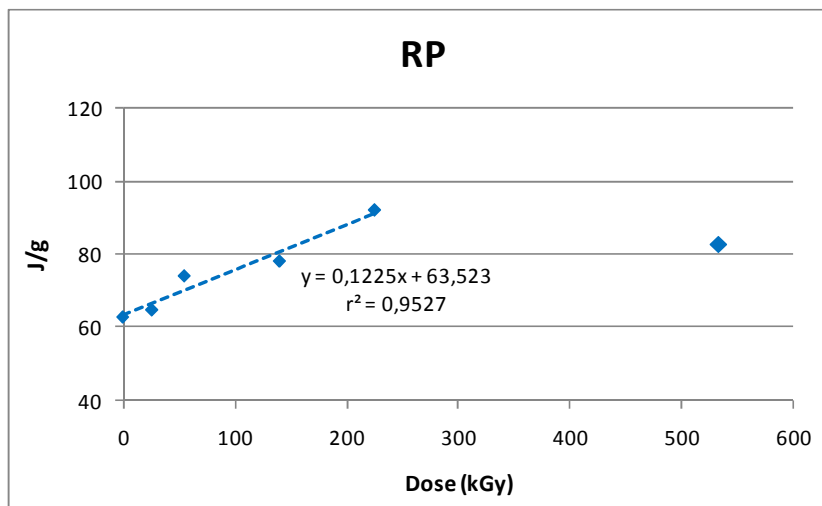


Gráfico 23 – Calor de fusão da amostra RP

O coeficiente de dispersão da reta aplicada na amostra RP, no Gráfico 23, apresenta excelente correlação entre os dados apresentados até dose de 225kGy.

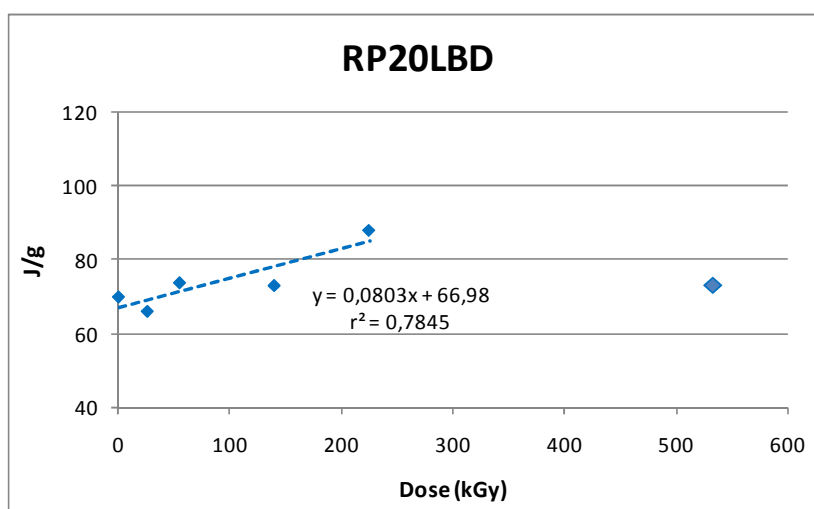


Gráfico 24 – Calor de fusão da amostra RP20LBD

Para a amostra RP20LBD, no Gráfico 24, o nível de energia envolvida é muito similar à amostra RP, mas a inclinação da reta que correlaciona com a dose da radiação é menor.

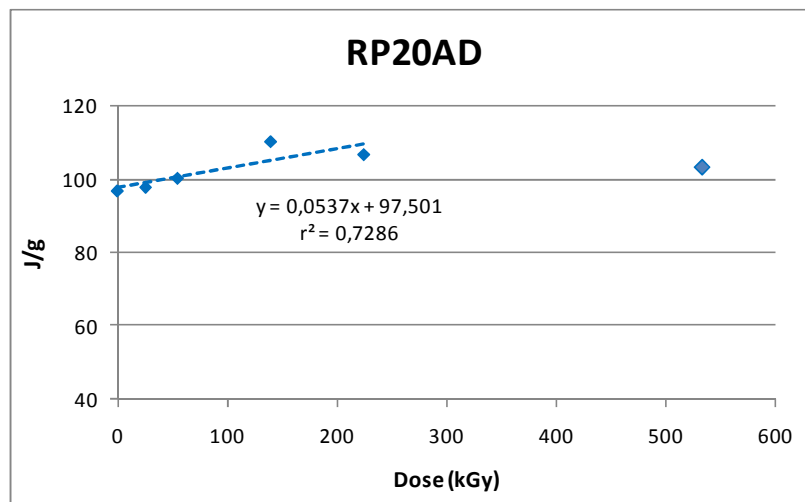


Gráfico 25– Calor de fusão da amostra RP20AD

Como o calor de fusão das amostras está ligado diretamente com sua cristalinidade, verifica-se que apesar de todas amostras apresentarem aumento de cristalinidade, esse aumento apresenta maior intensidade para o polímero puro (RP), verificado pelo coeficiente angular da equação da reta obtida. Esses dados confirmam o mesmo comportamento apresentado na propriedade de módulo de flexão das amostras analisadas, bem como também a tensão no escoamento.

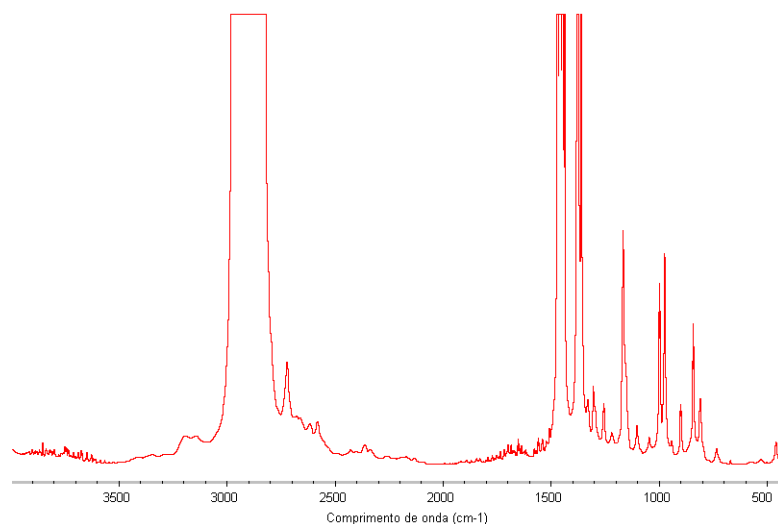
Para a dose de 533kGy, onde se nota o ponto fora da tendência da reta adotada, obtém-se também, com essa alta dose, a diminuição do tamanho do esferulito devido à presença de alto número de defeitos químicos (por exemplo, grupos carbonila) na cadeia polimérica, diminuindo assim também sua cristalização (GUPTA et al, 2007).

4.3 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

É apresentado o espectro por absorção obtido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para amostra RP no Espectro 2 . Verifica-se que a amostra sem sofrer irradiação já mostra traços de grupos carbonila, provavelmente atribuído à oxidação térmica sofrida durante o processamento. Os principais produtos de degradação, carbonilas e hidroperóxidos, são facilmente observáveis nos intervalos de comprimentos de onda de $1700\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ e $3300\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Esses picos tendem a se mostrar bem largos com o aumento da dose de radiação, devido ao resultado de absorção por diferentes produtos de degradação (GUPTA et al, 2007).

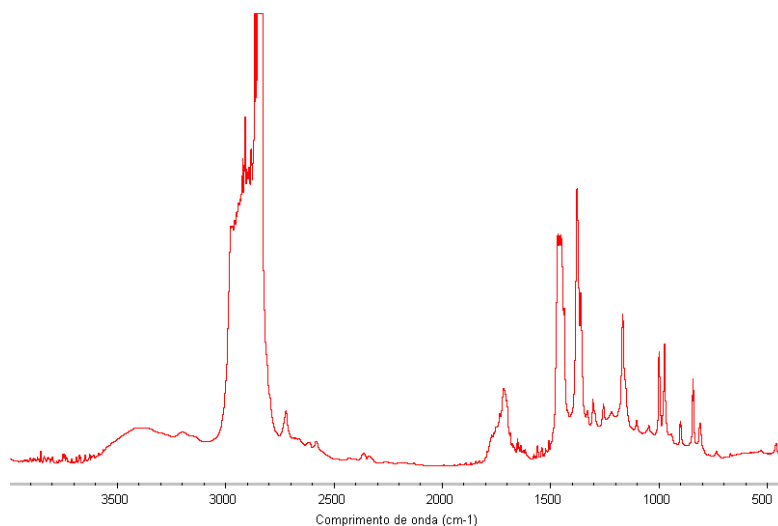
No Espectro 3, é apresentado o resultado obtido com a amostra para a dose de 533kGy, onde é facilmente perceptível o aumento da área nas regiões de compostos carbonilas e hidroperóxidos.

RP240G



Espectro 2 –FTIR da amostra RP

R 500



Espectro 3 – FTIR da amostra R500

O índice de carbonila obtido do espectro de FTIR é utilizado para caracterizar o grau de oxidação do PP e suas blendas, como descrito na seção experimental. A Tabela 15 apresenta as áreas envolvidas nas regiões de carbonila $1700\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ (Cb), hidroperóxidos $3300\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ (Hp) e na região de referência em 2720cm^{-1} (ref).

Tabela 15 – Áreas das regiões de 1700–1800cm⁻¹ (Carbonila), 3300-3500 cm⁻¹ (Hidroperóxido) e na região de 2720cm⁻¹

DOSE (kGy)	RP			RP20LBD			RP20AD		
	Cb	Hp	Ref	Cb	Hp	Ref	Cb	Hp	Ref
0	1,507	3,434	13,740	1,168	4,149	14,868	2,307	1,444	5,009
26	2,182	2,142	6,428	2,428	1,718	4,454	0,667	3,310	9,120
55	5,852	3,717	6,147	3,301	3,921	6,281	3,545	2,615	3,271
140	7,589	5,028	5,756	7,788	5,063	5,453	7,927	4,332	4,526
225	13,958	7,915	7,929	14,120	7,579	7,198	13,808	6,469	6,022
533	31,955	9,707	6,712	35,479	10,182	8,161	16,891	4,639	2,800

Os gráficos 26 e 27 apresentam o resultado do cálculo dos dados obtidos na Tabela 15, bem como traçam uma correlação da evolução de cada área com o aumento da dose de radiação.

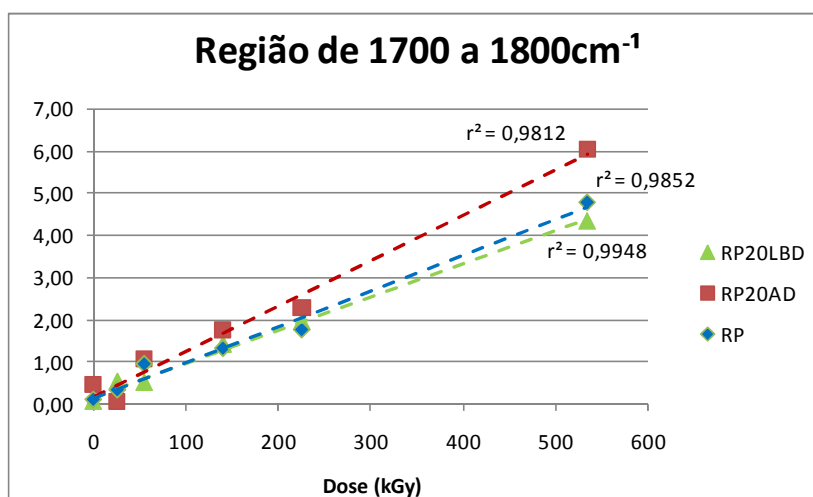


Gráfico 26 – Índice de Carbonila

O aumento da relação de radicais carbonila para as três amostras apresenta um coeficiente de determinação r^2 excelente para as retas adotadas. Pelo Gráfico 26 verifica-se que a amostra RP20AD apresenta maior nível de radicais carbonila do que as demais e a amostra RP20LBD menor nível. Ainda assim não se visualiza um comportamento muito

distinto entre as amostras. A relação referente aos radicais hidroperóxidos é apresentado no Gráfico 27.

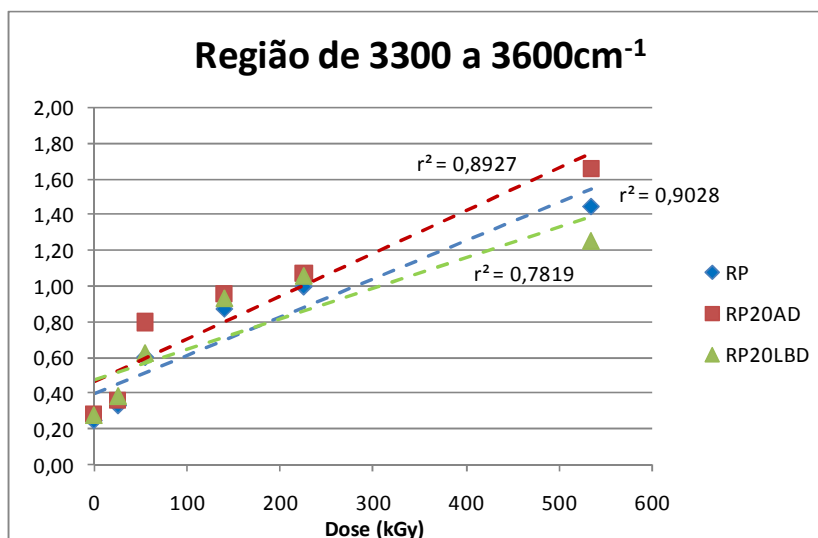


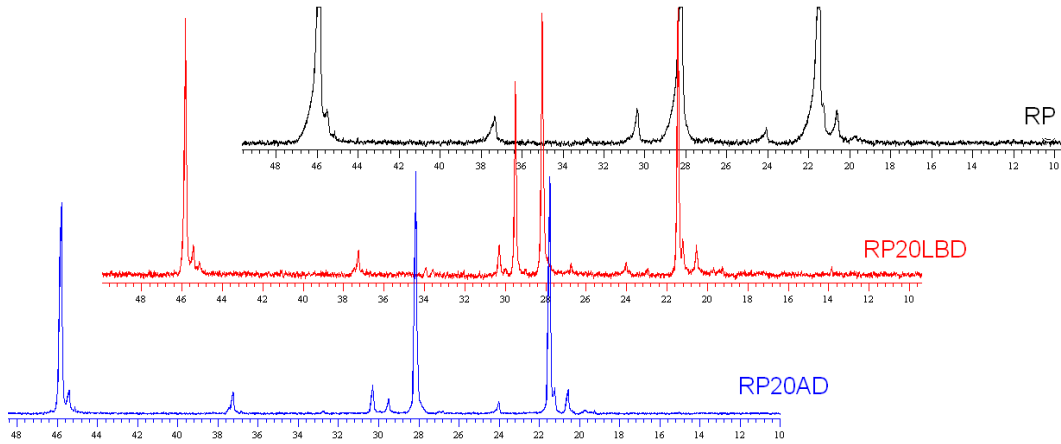
Gráfico 27 – Índice de Hidroperóxido

A relação das concentrações de radicais carbonila analisadas nas amostras, apresentada no Gráfico 26, é menor do que a apresentada para os radicais hidroperóxidos, mas todas as amostras apresentaram evolução muito parecida desses componentes em função da dose de radiação. Novamente a amostra RP20LBD apresenta menor nível de radicais hidroperóxidos à altas doses de radiação.

Entende-se que a presença do PE, nas blendas, não altera significativamente a geração de compostos de degradação em relação à amostra de PP (RP)

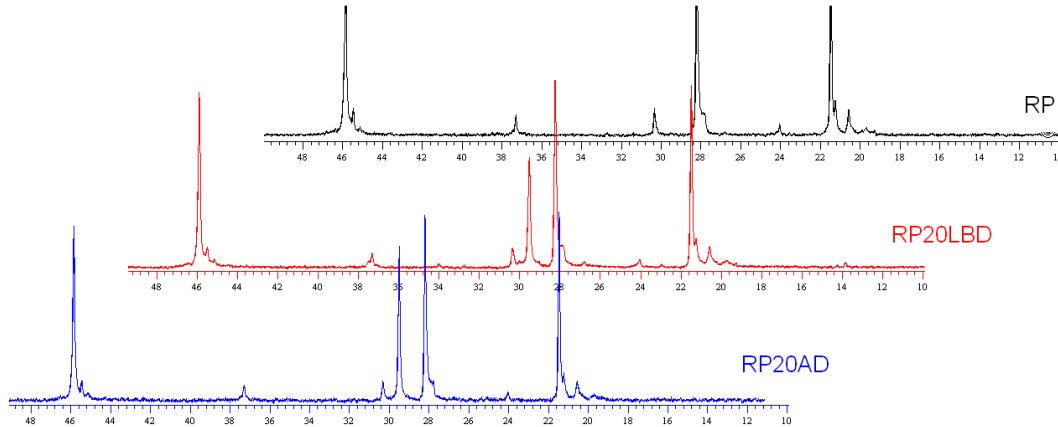
4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

É apresentado nos Espectros 4 e 5, os espectros de RMN das amostras antes de sofrerem irradiação. Comparativamente com a amostra de PP puro, as blendas RP20LBD e RP20AD apresentam, obviamente, sinais de RMN característicos de PP e PE.



Espectro 4 –RMN de ^{13}C das amostras não irradiadas

Apesar do espectro de PP puro apresentar menor resolução que os demais, verifica-se que as diferenças das amostras são sutis.



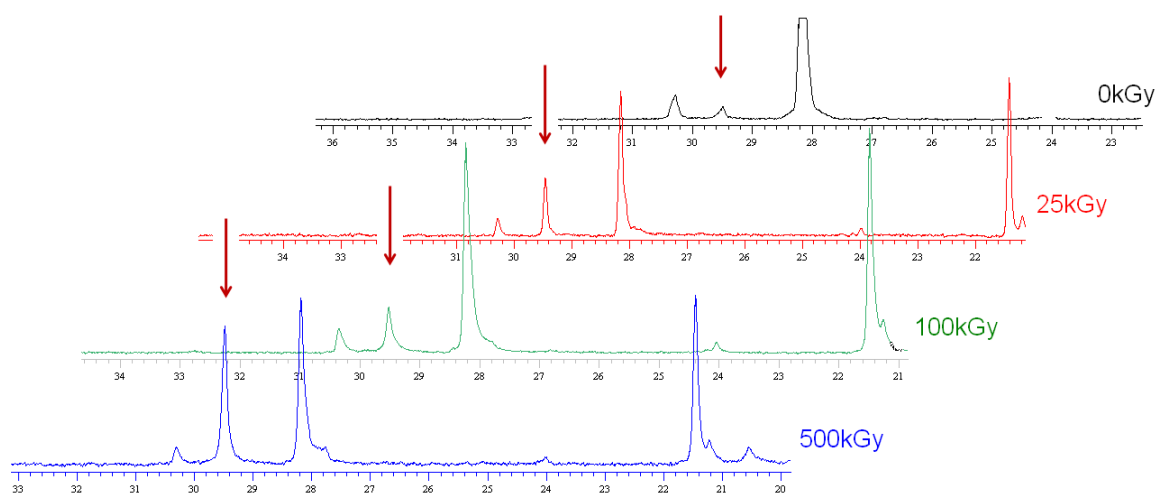
Espectro 5 – RMN de ^{13}C das amostras após dose de 500kGy

Comparando os espectros de maior dose de radiação aplicada nas amostras (Espectro 5), com os espectros das amostras não irradiadas (Espectro 4), não se percebe diferenças notórias, onde foi então elaborado a Tabela 16 com as áreas correspondentes a cada sinal para melhor quantificar essas diferenças.

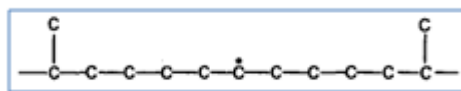
Tabela 16 – Relação das áreas obtidas dos espectros de ^{13}C

<i>Amostra</i>	<i>Dose</i>	$S_{\alpha\alpha}$	$S_{\delta+\delta+}$	$S_{\beta\beta}$	$S_{\alpha\gamma}$	$S_{\gamma\delta}$
RP	0kGy	0,32	0,00	0,017	0,032	0,032
	28kGy	0,33	0,00	0,009	0,023	0,027
	102kGy	0,31	0,00	0,010	0,025	0,030
	500kGy	0,31	0,00	0,010	0,019	0,032
RP20LBD	0kGy	0,28	0,15	0,008	0,021	0,027
	28kGy	0,27	0,17	0,007	0,018	0,022
	102kGy	0,27	0,18	0,008	0,018	0,023
	500kGy	0,25	0,15	0,009	0,014	0,033
RP20AD	0kGy	0,28	0,02	0,014	0,024	0,031
	28kGy	0,27	0,09	0,004	0,023	0,028
	102kGy	0,27	0,07	0,010	0,023	0,033
	500kGy	0,25	0,17	0,008	0,016	0,021

Pela Tabela 16 foi identificado apenas um sinal que mostrou intensidade diferente com diferentes doses de radiação, a ligação $S_{\delta+\delta+}$. Esse comportamento pode ser melhor visualizado no Espectro 6, que apresenta a evolução desse sinal na amostra RP20AD. As demais amostras não apresentaram diferenças significativas nesse sinal de ressonância.

Espectro 6 – RMN de ^{13}C da amostra RP20AD na região de 20-33ppm

A forma estrutural da configuração $S_{\delta+\delta+}$ é:



Onde, de fato, a razão do aumento da concentração desse componente, frente aos demais, é explicada pela inserção de carbonos secundários na cadeia polimérica, promovendo o distanciamento dos carbonos terciários. O Gráfico 28 (RP20AD) apresenta esse comportamento relacionando com o aumento da dose de radiação.

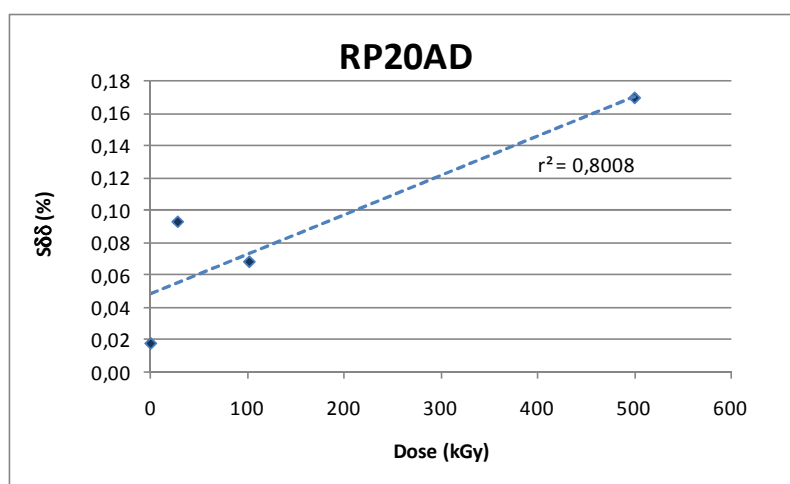


Gráfico 28 – Elevação da ressonância $S_{\delta^+ \delta^+}$ na amostra RP20AD

Na análise do espectro obtido de RMN de ^{13}C , observou-se uma alargamento dos picos em função do aumento da dose de radiação, conforme apresentado nos Gráficos 29 a 31, para os carbonos típicos do propeno: metila, metileno e metina. A razão do aumento da largura do pico é esperada devido principalmente à diminuição do tempo de relaxação spin-spin (T_2), indicando que a mobilidade molecular diminuiu com o aumento da irradiação, conforme verificado por experimentos de O'Donnell em copolímeros de etileno-propeno (O'DONNELL; WHITTAKER, 1992).

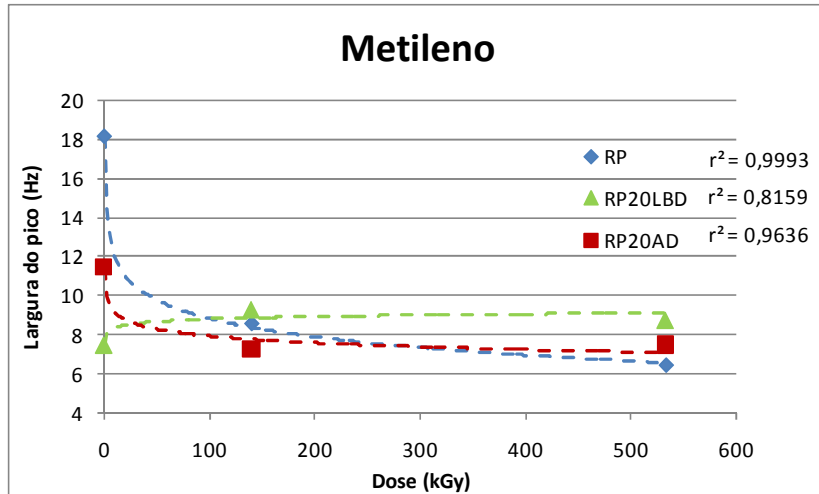


Gráfico 29 - Largura de pico da região do Metileno

Todas as curvas apresentam bons coeficiente de determinação r^2 com o aumento da dose de radiação aplicada nas amostras para o carbono metileno (Gráfico 29).

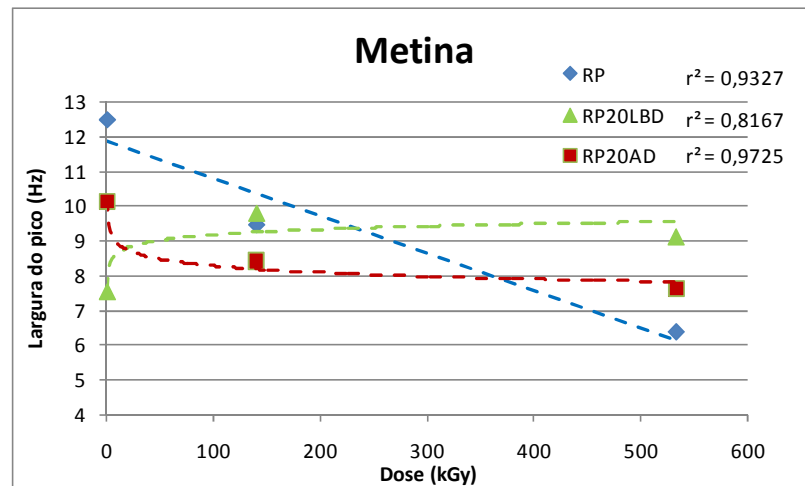


Gráfico 30 – Largura de pico na região da Metina

As curvas obtidas com o carbono metina, Gráfico 30, também apresentaram excelente coeficientes de determinação e resultados semelhantes ao Gráfico 29, assim como o resultado do Gráfico 31 para o carbono metila.

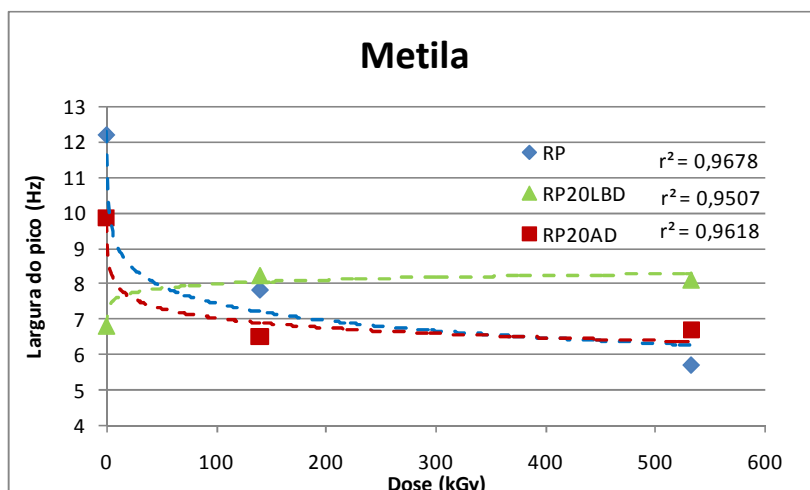


Gráfico 31 – Largura de pico na região da Metila

Dessa forma entendemos que as curvas das três ressonâncias típicas do PP puro e blenda RP20AD apresentaram a mesma tendência: diminuição da largura dos picos, indicando possuir maior mobilidade das cadeias, provavelmente devido à prevalecer alta taxa de cisão das cadeias moleculares. Ao contrário, a amostra RP20LBD apresentou aumento da largura do pico e estabilizando para dose de 500kGy, indicando estar ocorrendo menor mobilidade molecular, provavelmente devido ao aumento de ramificações presente na amostra.

Assim como mencionado no item 4.1.3.2 sobre a relação entre tensão na ruptura e condições das cadeias moleculares permitir estiramento, ou se mover durante a deformação, pode ser melhor compreendida com os dados de largura de pico da análise de RMN do ^{13}C . A Tabela 17 apresenta os dados de tensão na ruptura para as amostras na região de dose acima de 102kGy.

Tabela 17 – Tensão na ruptura (MPa)

<i>Dose</i>	<i>RP</i>	<i>RP20LBD</i>	<i>RP20AD</i>
102kGy	20,7	20,1	18,3
200kGy	19,9	23,6	21,0
500kGy	21,5	25,0	21,9

Com esses dados podemos verificar que a elevação da tensão de ruptura da amostra RP20LBD, em relação às outras amostras, justificado ter a presença de moléculas com menor mobilidade devido, provavelmente, à formação de ligações cruzadas com o aumento da dose de radiação.

5. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- ✓ A perda da resistência ao impacto Izod das blendas se mostrou muito menos pronunciada do que o polímero puro, indicando que PE, de alguma forma, retardou o efeito deletério da cisão das cadeias moleculares do PP.
- ✓ Propriedades mecânicas, após 60 dias de armazenamento, indicaram haver transformação química do polímero, indicando que os radicais livres, provenientes da irradiação, ainda estão presentes e ativos.
- ✓ A rigidez de todas as amostras aumentou frente ao aumento da dose de radiação e também ao tempo de armazenamento de 60 dias. Aparentemente o PE utilizado nas blendas não interferiu nesse comportamento a ponto de alterá-lo, mostrando que o efeito da radiação é mais efetivo nas bordas dos esferulitos, na interface com a região amorga, elevando sua cristalinidade.
- ✓ Na análise de propriedade de tensão no alongamento, as blendas apresentaram comportamento dúctil após 60 dias de armazenamento, até dose de 100kGy, enquanto que o polímero puro apresentou esse mesmo comportamento até dose de 50kGy. Assim como no resultado obtido de maior rigidez, através da análise de módulo de flexão, o aumento da tensão no escoamento confirma a maior dificuldade de escorregamento das cadeias, com o aumento da dose de radiação, verificado também pela redução da deformação no escoamento. A adição de PE não altera o comportamento da blenda frente ao polímero puro, nessa propriedade mecânica.
- ✓ A avaliação de resistência à tensão na ruptura apresentou comportamento distinto entre as doses de 0 a 102kGy e 102 a 500kGy, ocorrendo competição de mecanismo para as blendas, entre apresentar cisão das cadeias na fase do PP e formação de reticulação, principalmente na fase do PE. Até 102kGy todas as amostras apresentaram queda de tensão de ruptura. Acima de 200kGy, a ocorrência de cisão de cadeias continua a ocorrer, mas ligações cruzadas são formadas e a amostra RP20LBD apresenta uma elevação da tensão de ruptura, em 500kGy, para um valor maior que a própria amostra sem sofrer irradiação e conforme apresentado na Tabela 17. Para o polímero puro, verifica-se que o processo de cisão das cadeias, devido à irradiação, é mandatório na perda de suas propriedades de tração na ruptura, mostrando que o PE influencia o comportamento da blenda nessa propriedade mecânica.

- ✓ A mobilidade molecular obtido pela análise de RMN do ^{13}C indicou que a amostra RP20LBD apresentou maior rigidez que as demais, frente o aumento de dose de radiação, provavelmente devido à maior formação de ramificações. ,
- ✓ Devido a irradiação, todas as amostras apresentaram queda da temperatura de fusão, causada pela cisão das cadeias moleculares em função do aumento da dose de radiação. Os componentes das blendas, PP e PE, apresentam comportamento muito parecidos com relação à essa redução da T_m .
- ✓ A irradiação afeta mais a fase cristalina do PP puro do que do PE, pois a redução da T_m de cada componente é diferente, com inclinação da reta sendo mais acentuada para o PP.
- ✓ A geração de radicais carbonila e hidroperóxidos não é afetada pela presença de PE nas blendas. Todas amostras apresentaram comportamento similar.
- ✓ A formação de novos domínios cristalinos nas amostras foi verificado pelo aumento do calor de fusão obtido nas amostras com a elevação da dose de radiação. Por outro lado, a presença de PE na blenda indica promover uma redução da degradação oxidativa em relação ao polímero puro, devido à menor evolução desse calor de fusão.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM, Comissão Setorial de Termoplástico, Levantamento Anual 2007. São Paulo, 2008
- ALBIZZATI, E; CECCHIN, G., CHADWICK, J. C., COLLINA, G., GIANNINI, U., MORINI, G., NORISTI, L. PASQUINI, N. (org.). Polypropylene Handbook, 2 ed., cap II, Catalysts for Polymerization, Munich: Hanser Publishers, 2005. 584p.
- ASANO, T.; CALLEJA, F. J. B.; GIRI, L.; YOSHIDA, T.; MIYASHITA, N.; MATSUURA, M.; KITABATAKE, J.; HATANAKA, I.; SERI, K. Structure and mechanical properties of nylon 6.12 prepared by temperature slope crystallization. II. Rolling deformation and microhardness of the oriented negative spherulite, *J. Macromol. Sci. Phys.*, v.B36(6), p.799-812, 1997
- BALTÁ CALLEJA, F. J.; HOSEMANN, R. Distribution of chain defects and microstructures of melt crystallized polyethylene. II. Influence of defect size and of plastic deformation, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v.18, p.1159-1165, 1980
- BALTÁ CALLEJA, F. J.; SALAZAR, J. M.; CACKOVIC, H.; LOBODA-CACKOVIC, J. Correlation of hardness and microstructure in unoriented lamellar polyethylene, *J. Mater. Sci.*, v.16, p.739-751, 1981
- BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; PRACELLA, M., Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene, *Polymer*, v. 27, p. 537-543, 1986
- BENSON, R.; Maxfield, J.; Axelson, D. E.; Mandelkern, L., Gelation and precipitation of copolymers from solution, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.*, v.16, p.1583-1592, 1978
- BERNSTEIN, R.; THORNBERG, S. M.; ASSINK, R. A.; MOWERY, D. M.; ALAM, M. K.; IRWIN, A. N.; HOCHREIN, J. M.; DERZON, D. K.; KLAMO, S. B.; CLOUGH, R. L., Insights into oxidation mechanisms in gamma-irradiated polypropylene, utilizing selective isotropic labeling with analysis by GC/MS, NMR and FTIR, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, v.265, p. 8-17, 2007
- BETTINI, S.H.P. Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático. Campinas: 1992. Dissertação (Mestrado) - Univ. Estadual de Campinas.
- BREEDON, J. E.; JACKSON, J. F.; MARCINKOWSKI, M. J.; TAYLOR JR., M. E. Scanning electron microscopy observations of polyethylene spherulites, *J. Mater. Sci.*, v.8, p.1071-1073, 1973
- CALLISTER JR., W. D. Material Science and Engineering – An Introduction, 7 ed, New York: John Wiley & Sons. Inc., 2007. 750p.
- CALVERT, P. D.; RYAN, T. G. Redistribution of impurities in crystallizing polymers, *Polymer*, v.19, p.611-616, 1978.

CANEVAROLO JR., S. V., Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Ed., 2004, 448p.

CARMAN, C. J.; GARRINGTON, R. A.; WILKES, C. E., Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by ^{13}C NMR. 3. Use of Reaction Probability Model, *Macromolecules*, v.10, p.536, 1977

CARMAN, C. J.; WILKES, C. E., *Rubber Chem. Technol.*, v.44, p.781, 1971

CARRAHER JR., C. E. Giant Molecules: essential materials for everyday living and problem solving. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, 483p.

CEMBROLA, R. J.; KYU, T.; STEIN, R. S.; SUEHIRO, S.; KAWAY, H. Dynamic x-ray diffraction studies of high-density polyethylene, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.*, v.21, p.329-352, 1983

CHAPIRO A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, New York, N.Y.: 1962.

CHAUDHARI, C.V.; DUBEY, K. A.; BHARDWAJ, Y. K.; NAXANE, G.; SARMA, K. S. S.; SABHARWAL, S. Effect of electron beam radiation on the polypropylene/polyethylene blends: Radiation stabilization of polypropylene, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, v.263, p.451-457, 2007

CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. Irradiation Effects on Polymers, cap. 2, Elsevier Science Publishing, New York, N.Y., 1991.

CORRADINI, P.; GIUNCHI, G.; PETRACCONE, V.; PIROZZI, B.; VIDAL, H. M. *Gazzetta Chimica Italiana*, v. 110, p. 413, 1980

DROBNY, J. G. Modification of polymers by ionizing radiation: A review, *ANTEC 2006*, p.2465-2469, 2006.

FAILLA, M.; ÁLAMO, R. G.; MANDERKEM, L. On the analysis of the Raman internal modes of crystalline polyethylene, *Polym. Test.*, v.11, p.151-159, 1982

FARHATAZIZ; RODGERS M.A.J., Radiation Chemistry New York, N. Y.:VHC, 1987.

FLORY, P. J. On the Morphology of the Crystalline State in Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, v.84, p.2857, 1962

FLORY, P. J. Structural Orders in Polymers, Pergamon Press, New York, 1981

FLORY, P. J., Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents, *J. Chem. Phys.*, v.17, p. 223-240, 1949

GAHLEITNER, M.; JAASKELAINEN, P.; RATAJSKI, E.; PAULIK, C.; REUSSNER, J. W.; NEIBL, W. Propylene-ethylene random copolymers: Comonomer effects on crystallinity and application properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.95, p.1073-1081, 2005

GALESKI, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems, *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1643-1699, 2003

GARTON, A.; CARLSSON, D. J.; WILES, D. M., Role of polymer morphology in the oxidation of polypropylene *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, v. 16, p. 33-40, 1978

GEIL, P. H. Polymer Single Crystals, John Wiley & Sons, New York, 1963

GOWNDER, M. Branching of LLDPE as studied by crystallization fractionation and its effect on mechanical properties of films. *J. Plast. Film Sheeting*, v.17, p.53-61, 2001

GRADYS, A.; SAJKIEWICZ, P.; MINAKOV, A. A.; ADAMOVSKY, S.; SCHICK, C.; HASHIMOTO, T.; SAIJO, K. Crystallization of polypropylene at various cooling rates, *Mat. Sci. and Engin. A*, v.413/414, p.442-446, 2005.

GUILLET, J., Polymer photophysics and photochemistry. New York, N.Y.: Cambridge University, 1985.

GUPTA, A. P.; SAROOP, UL K.; GUPTA, V. Studies on the photo-oxidation of PP and PP/mLLDPE blend systems: thermal, physicochemical and mechanical behavior., *J. Appl. Polym. Sci.*, v.106, p.917-925, 2007.

HARWOOD, J.J.; HAUSNER, H.H.; MORSE, J.G.; RAUCH, W.G. Effects of Radiation on Materials, Reinhold, New York, N.Y.: p. 273, 1958.

HASSAN, M. M.; EL-KELESH, N. A.; DESSOUKI, A.M. The effect of gamma and electron beam irradiation on the thermal and mechanical properties of injection-moulded high crystallinity polypropylene, *Polym. Compos.*, 2008

HERMANN, K.; GERNGROSS, O.; ABITZ, W. Z.; *Phys. Chem.*, B10, p.371, 1930

JELLINEK, H.H.G. Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, N. Y.: 1983

JELLINEK, H.H.G.; SCHLUETER, W.A., Photodegradation of polyacrylonitrile in solution *Journal of Applied Polymer Science*, v. 3, n. 8, p. 206-212, 1960.

KEITH, H. D. Banding in spherulites: two recurring topics, *Polymer*, v. 42, p. 9987-9993, 2001

KEITH, H. D.; PADDEN JR.; F. J.; VADIMSKY, R. G. Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt, *J. Polym. Sci Part A-2: Polym. Phys.*, v.4, p.267-281, 1966

KELLER, A. Organization of the Macromolecules in the Condensed Phase, v.68, p.145, 1968

- KELLER, A. Polymer crystals, *Pep. Prog. Phys.*, v.31 part II, p.623-704, 1968
- KELLER, A. The spherulitic structure of crystalline polymers. Part II. The problem of molecular orientation in polymer spherulites, *J. Polym. Sci.*, v.17, p.291-308, 1955
- KOSTOSKI, D., Mechanical and thermal properties of gamma irradiated iPP-LDPE blends, *Rad. Phys. Chem.*, v.28, p.269-272, 1986
- KRIEGBAUM, W. R., *J. Polym. Sci.*, v.15C, p.251, 1966
- LAGENDIJK, R P.; HOGT, A. H.; BUIJTENHUIJS, A.; GOTSIS, A. D. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, v.42, p.10035-10043, 2001.
- LIN, L.; ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene, *J. Mater. Sci.*, v.29, p.294-323, 1994
- LOBO, H.; BONILLA, J. V. Handbook of Plastics Analysis. Marel Dekker Inc., 2003,
- LOVINGER, A. J.; CHUA, J. O.; GRYTE, C. C. Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v.15, p.641-656, 1977
- MASADA, II.; OKIHARA, T.; MURAKAMI, S.; OHARA, M.; KAWAGUCHI, A.; KATAYAMA, K. A bimodal structure of solution-grown isotactic polypropylene with orthogonally crossed lamellae, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v.31, p.843-852, 1993
- McCREARY, M. J.; SCHULTZ, J. M.; LIN, J. S.; HENDRICKS, R. W. Effect of crystallization time on the properties of melt-crystallized linear polyethylene, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v.17, p.725-740, 1979
- MEILLE, S., *Macromol Symp.*, v.89, p.499, 1995
- MICHLER, G.H.; BALTA-CALLEJA, F. J. Mechanical Properties of Polymer Based on Nanostructure and Morphology, Taylor & Francis Group, 2005, 455p.
- MINARDI, A.; BOUDEULLE, M.; Duval, E.; Etienne, S. The effect of the moulding conditions on the semicrystalline structure of polypropylene, *Polymer*, v.38, p. 3957-3965, 1997
- MÖLLER, S.V., Aplicações Industriais das Radiações Ionizantes – Radioatividade, Curso de Especialização em Ciências Radiológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000
- MOWERY, D. M.; ASSINK, R. A.; DERZON, D. K.; KLAMO, S. B.; BERNSTEIN, R.; CLOUGH, R. L., Radiation oxidation of polypropylene: A solid-state ^{13}C NMR study using selective isotopic labeling, *Radiat. Phys. Chem.*, v.76, p.864-878, 2007
- NATTA, G.; Corradini, P. For the fractal structure and scaling laws in polymers, *del Nuovo Cimento XV*, v.40, 1960

NORTON, D. R.; KELLER, A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, v.26, p.704-716, 1985

O'DONELL, J.H.; SANGSTER, D.F., Principles of Radiation Chemistry, 1 ed., London: Edward Arnold, 1970.

O'DONNELL, J. H.; WHITTAKER, A. Observation by ¹³C n.m.r. of H-crosslinks and methyl end groups due to main-chain scission in ethylene-propylene copolymers after g-irradiation. *Polymer*, v.33, p.62-67, 1992.

OLLEY, R. H.; BASSETT, D. C. On the development of polypropylene spherulites, *Polymer*, v.30, p.399-409, 1989

PADEN, F. J.; KEITH, H. D. Spherulitic Crystallization in Polypropylene, *J. Appl. Phys.*, v.30, p.1479-1484, 1959

PASQUINI, N.(org.), Polypropylene Handbook, 2. ed. cap I, Paquini, N., Moore JR., E. P., Introduction, Munich: Hanser Publishers, 2005. 584p.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. Polymer blends set: formulation & performance, 1^a Ed. New York: Wiley-Interscience, 2000.

PETERLIN, A., Proc. Symp. High Polymer Physics, Center for Theoretical Physics and Chemistry, Seoul, Korea, 1975

PLATZER, N.A.J., Irradiation of Polymers. Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R., Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization, *Polymer*, v.38, p.6379-6387, 1997

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R.; The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene., *Polym. Degrad. Stab.*, v.56, p.55-73, 1997.

RIZZO, G.; SPADARO, G; ACIERMO, D.; CALDERARO, E., Physico-chemical properties of γ -irradiated LDPE-iPP blends, *Radiat. Phys. Chem.*, v.21, p.349-353, 1983

ROMANI, F.; CORRIERI, R.; BRAGA, V.; CIARDELLI, F. Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology. *Polymer*, v.43, p.1115-1131, 2002.

RYBNIKAR, F.; GEIL, P. H. Lamellar structure of isothermally crystallized poly-4-methyl penten-1, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, v.7, p.1-17, 1973

SCHNABEL, W. Polymer Degradation - Principles and Practical Applications, Hanser International, New York, N.Y.: 1981.

SCHRAUWEN, B. A. G.; JANSSEN, R. P. M.; GOVAERT, L. E.; MEIJER, H. E. H. Intrinsic Deformation Behavior of Semicrystalline Polymers, *Macromolecules*, v.37, p. 6069-6078, 2004

SCHULTZ, J. M. Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polym. Eng. Sci.*, v.24, p.770-785, 1984.

SHONAIKE, G. O.; ADVANI, S. G. Advanced Polymeric Materials: structure, property and relationships. Florida, CRC Press, 2003, 560p.

SPERLING, L. H. Introduction to physical polymer science. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. 3.ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.

STORCKS, K. H., *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p.1753, 1938

STROBL, G., From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J. E*, v.3, p.165-183, 2000.

SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W.; ROLANDO, R. J.; CHAN, H. T., Morphology development in polymer blends, *Polym. Eng. Sci.*, v. 32, p. 1814-1823, 1992

THORAT, H. B.; PRABHU, C.S.; SURESH KUMAR, K.; PANDYA, M. V. Gamma Ray induced degradation in ethylene-propylene copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.59, p.1769-1773, 1996.

TOBIN, M. C., The infrared spectra of polymers. III. The infrared and Raman spectra of isotactic polypropylene, *J. Phys. Chem.*, v. 64, p. 216-219, 1960

TOLLEFSON, N. M. Evaluating irradiated polypropylenes by strain-rate dependence of tensile properties. *J. Appl. Med. Polym.*, v.1, 51-55, 1997.

TONELLI, A. E. Conformations and Motions of Polypropylenes Confined to Channels, *Macromolecules*, v.24, p.3069-3073, 1991

TROTIGNON, J. P.; VERDU, J. Skin-core structure — fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. II: Morphology-fatigue behavior relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.34, p.19-36, 1987

TURNER-JONES, A.; AIZLEWOOD, J. M.; e BECKETT, D. R. Crystalline forms of isotactic polypropylene, *Makromol. Chem.*, , v.75, p.134-158, 1964

UENOYAMA, M.; SHUKUSHIMA, S.; HAYAMI, H.; NISHIMOTO, S. Development of radiation cross-linked polypropylene. *Sei Technical Review*, v.54, p.61-66, 2002.

UTRACKI, L. A., Polymer blends handbook, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2003

VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R. J. Polypropylene–rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed, *Polymer*, v.40, p. 6057-6065, 1999

VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *J. Mater. Sci.*, v.27, p.2557-2579, 1992

WIEGAND, W. Density fluctuations and the state of order of amorphous polymers, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, v.66, p.355-366, 1979

ZHANG, X. C.; BUTLER, M. F.; CAMERON, R. R., *Polymer*, v.41(10), p.3797, 2000

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)