AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr Luis Filipe C. P. de Lima, pela paciência e colaboração, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao Dr Ademar Benévolo Lugão, pelo apoio prestado durantes todos estes anos, no IPEN, tanto no CTR como no CQMA.

À Dra Duclerc F. Parra, sempre pronta a cooperar para o desenvolvimento dos trabalhos.

À Dra Harumi Otaguro, pela contribuição de trabalhos pertinentes, de sua autoria, e pela cooperação no desenvolvimento da dissertação.

Ao Dr Hélio F. R. Ferreto, que teve participação fundamental na elaboração deste trabalho.

Ao Sr Nelson R. Bueno, sempre pronto para colaborar no desenvolvimento deste e de todos os outros projetos desenvolvidos no Laboratório de Polímeros - CQMA.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, pela oportunidade de desenvolver o presente trabalho, e mais precisamente à Dra Maria Aparecida F. Pires, gerente do CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente.

À Helena Nakahyra, do ex TE (atual CTR), pela cessão, em 1994, do material disponível para o estudo de espumas.

Aos meus colegas do CTR, mais precisamente a Wilson Calvo, Lucy Diva B. Machado, Leonardo G. de Andrade e Silva, Espiridiana Moura, Djalma B. Dias e Lúcio Severiano.

Aos meus colegas do CQMA: Sumair G. Araujo, Sizue O. Rogero, J.Sousa, Patrícia Ponce, Adriana N. Geraldes, Mara Alcântara, Renata Hage, Gilberto, Geyse Ribeiro, Edson Takeshi, João Batista de Andrade, Sandra Scagliusi, Maria

José de A. Oliveira, Roberta Momesso, Pedro Forster, Henrique Peres Ferreira, Camila P. de Souza, J. A. Pereira, bolsistas.

Ao Dr Luis Filipe C. P. de Lima, pelos ensaios no DMA.

Ao Sr Eleosmar Gasparin, do Laboratório de Polímeros – Centro de Química e Meio Ambiente – pelas análises térmicas realizadas.

À Heloisa A. Zen, principalmente pelas análises de Índice de Fluidez.

Ao Sr Vinicius Freire Elias, da Escola Politécnica de São Paulo, pelas análises de MEV realizadas.

Ao Sr Laerte Luiz, da Fatec – ZL, pela utilização de equipamentos do Laboratório de Plásticos.

Ao Sr Washington L. Oliani, pela contribuição continua de literatura pertinente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Empresa Brasileira de Radiações (EMBRARAD) pela irradiação das amostras de polipropileno.

À Empresa Braskem, pelo fornecimento da resina de Polipropileno H-503 usado na parte experimental.

RESUMO

"DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS A PARTIR DE MISTURAS POLIMÉRICAS DE POLIPROPILENO LINEAR (PP) E POLIPROPILENO DE ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO (HMSPP)"

Elisabeth Carvalho Leite Cardoso

"Os polímeros espumados são materiais do futuro", com um leque abrangente de aplicações. Podem ser usados em estruturas de isolamento, por exemplo, ou para reduzir custos com materiais. Este trabalho remete para a extrusão de misturas de Polipropileno isotático (iPP) / Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP), para a obtenção de espumas. O comportamento reológico do polímero fundido, principalmente a viscosidade na temperatura de processamento, tem um papel decisivo nas aplicações nas quais prevalece o fluxo extensional, como no caso da espumagem. Se a viscosidade for muito baixa, correspondente a uma baixa resistência do fundido, como no caso do homopolímero linear (PP isotático), a espumagem ficará prejudicada, face à impossibilidade de expansão acentuada. Entretanto, se a viscosidade for muito alta (HMSPP), com uma alta resistência do fundido, a espuma colapsará imediatamente após sua formação. A fim de obter espumas com uma estrutura celular homogênea e definida, foram efetuadas misturas 50% em peso entre o homopolímero linear (PP isotático) e o polipropileno ramificado (HMSPP), modificado por radiação gama, em ambiente contendo acetileno e na dose de 12,5 kGy. O processo de extrusão empregou a metodologia de espumagem solúvel, segundo o princípio de processamento/dissolução, que envolve a dissolução de um agente físico de sopro (*PBA = Physical Blowing Agent)*, na pressão em torno de 30 bar, homogeneamente misturado com o fundido polimérico. As condições de extrusão, que, geralmente, compreendem o controle de temperatura, pressão e fluxo do material viscoelástico, foram investigadas experimentalmente para definir as características dominantes em prol da

obtenção de espumas. O agente físico de sopro usado foi o nitrogênio. As principais características do PP e HMSPP foram obtidas via medidas reológicas (Índice de Fluidez e Resistência do Fundido) e análises térmicas (DSC/TGA), a fim de viabilizar e reproduzir *a posteriori* as espumagens pelo processo de extrusão. A morfologia celular das espumas foi investigada minuciosamente, com e sem a adição de talco, como agente nucleante, usando o Microscópio Eletrônico de Varredura. As propriedades mecânicas foram investigadas, via DMA, com base no Módulo de Young e tangente delta. A Rigidez Específica contribuiu com algumas considerações sobre a cristalinidade. As micrografias obtidas apontaram para espumas de células fechadas, nas quais a pressão é mantida durante o estágio de formação da célula. As espumas podem ser usadas em: mobílias; transporte; aterro sanitário; isolamentos; eletrodomésticos; como absorvedora de choque e de som; construção civil, incluindo chapas isolantes, proteção para pisos, perfis para acabamento, acabamentos de interiores; indústria automobilística, em painéis espumados; mercado de embalagem, em geral, incluindo embalagens para freezer e micro-ondas; acondicionamento de artigos médicos como seringas, catéteres intravenosos, frascos, materiais de sutura. fios e cabos e para finalidades estruturais (espumas estruturais), substituindo madeira, metais ou plásticos sólidos. As análises de densidade efetuadas nas espumas do presente trabalho apresentaram resultados típicos de espumas de alta densidade (faixa de 320 a 800 kg/m^3), em torno de 500 kg/m^3, usadas para fios e cabos e para finalidades estruturais (espumas estruturais), substituindo madeira, metais ou plásticos sólidos. As espumas estruturais têm densidades relativamente altas (acima de 320 kg/m^3) e as estruturas celulares são compostas principalmente de vazios.

ABSTRACT

"DEVELOPMENT OF FOAMS FROM LINEAR POLYPROPYLENE (PP) AND HIGH MELT STRENGTH POLYPROPYLENE (HMSPP) POLYMERIC BLENDS"

Elisabeth Carvalho Leite Cardoso

Foamed polymers are future materials, with a comprehensive application field. They can be used in order to improve appearance of insulation structures, for example, or to reduce costs involving materials. This work address to Isotactic Polypropylene / High Melt Strength Polypropylene blends, for foams production. Rheological behavior of polymer melt, especially referring to viscosity in processing temperature, plays a decisive role in applications where dominates extensional flow, as in case of foaming. If the viscosity is very low, it will correspond to a low melt strength, as in case of linear homopolymer (Isotact PP), and the foam will be prejudiced, due to the impossibility of expansion. Otherwise, if the viscosity is very high, with a high melt strength, the foam will collapse immediately after its formation. In order to get foams with an homogeneous and defined cellular structure, there were accomplished blends, 50% in weight, between linear homopolymer (isotactic PP) and HMSPP, from PP modified as per gamma radiation, in acetylene environment and at a 12.5 kGy dosis. Extrusion process used a soluble foaming methodology, according to a processing/dissolution principle, which involves the dissolution of a Physical Blowing Agent (PBA), under 30 bar pressure, homogeneously mixed with polymeric melt. Extrusion conditions, that generally involve temperature, pressure and viscoelastic material flow control were experimentally investigated to define prevalent characteristics for producing foams. Nitrogen was the used PBA and process extrusion parameters were adapted to PP, HMSPP and their 50% in weight mixtures thereof. Major PP and HMSPP characteristics were obtained via melt Index and melt strength and thermal analyses (DSC/TGA), in order to make viable and to reproduce foaming as per extrusion process. Foams cellular

morphology of PP, HMSPP and their 50% in weight mixtures thereof was investigated, with and without talc addition, as nucleating agent, by using Scanning Electron Microscope (SEM). Micrographs obtained pointed to closed cells foams, in which the pressure is kept during all cell formation stage, informing that closed cells foams are used in thermal insulation in Civil Construction and in thermal vials. Density analyses accomplished in foams produced in our work showed typical results for high density foams (320 to 800 kg/m^3 range), around 500 kg/m^3, used for wire and cables and for structural purposes (structural foams), by replacing wood, metals or solid plastics. Structural foams have high density (above 320 kg/m^3) and cellular structures are specially composed by holes.

Sumário

RESUMO ..... **III**

ABSTRACT ..... **V**

1 INTRODUÇÃO **1**

2 OBJETIVO **8**

3 REVISÃO DA LITERATURA **9**

3.1 Polipropileno (PP) **9**

3.2 Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP = High Melt Strength Polypropylene) **19**

3.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso **21**

3.4 Obtenção de espumas **22**

4 MATERIAIS E MÉTODOS **29**

4.1 Materiais **29**

4.1.1 Polipropileno 29

4.1.2 HMSPP (High Melt Strength Polypropylene) 29

4.1.3 PP/HMSPP, 50% em peso 30

4.1.4 Talco 31

4.1.5 Nitrogênio 31

4.2 Métodos **32**

4.2.1 Análises Térmicas 32

4.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 32

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) 34

4.2.2 Índice de Fluidez (IF) 36

4.2.3 Teor de gel 37

4.2.4 Resistência do Fundido (Melt Strength) 37

4.3 Extrusão **39**

4.3.1 Homogeneização 39
4.3.2 Incorporação com talco 40
4.4 Produção de espumas pelo método físico 41
4.4.1 Espumas 43
4.4.1.1 MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) 43
4.4.1.2 Densidade 44
4.4.1.3 DMA (Análise Mecanodinâmica) 47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Caracterização dos materiais usados na espumagem. 52
5.1.1 Índice de Fluidez. 52
5.1.2 DSC 54
5.1.3 TGA 61
5.1.4 Teor de gel 67
5.1.5 Resistência do Fundido (Melt Strength) 68
5.2 Obtenção de espumas pelo método físico de expansão 69
5.2.1 DSC 70
5.2.2 TGA 73
5.2.3 MEV 76
5.2.3.1 PP linear 503 76
5.2.3.2 PP modificado por radiação gama 79
5.2.3.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso 82
5.2.4 Densidade 87
5.2.4.1 PP linear 503 88
5.2.4.2 PP modificado por radiação gama 89
5.2.4.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso 89
5.2.5 DMA (Análise Mecanodinâmica) 90
6 CONCLUSÕES 95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 97

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Grãos de PP 9

FIGURA 2. Consumo de polipropileno, a nível mundial. (site *SRI Consulting*) 10

FIGURA 3. Disposição espacial dos monômeros ao longo da cadeia polimérica. 11

FIGURA 4. Configurações estruturais do PP. 13

FIGURA 5. Representação esquemática da estrutura cristalina mais comum em polímeros semicristalinos [40]. 14

FIGURA 6. Micrografia Óptica do PP, com estruturas esferulíticas visíveis [16]. 14

FIGURA 7. Conformação helicoidal de cadeia, segundo *Moore* (Moore, E. P. Polypropylene Handbook; Hanser Gardner, New York, 1996). 15

FIGURA 8. Lamela ou cristalito [9]. 15

FIGURA 9. Representação esquemática da geometria espacial das metilas no plano (a) *bc* e (b) *ab* e dos diferentes tipos de células cristalinas do iPP; (c) arranjo cristalino da forma α, (d) arranjo cristalino da forma β, (e) arranjo cristalino da forma γ. As metilas estão localizadas nos vértices dos triângulos [11].....16

FIGURA 10. Representação esquemática do arranjo cristalino α – γ do iPP, formado pelo empacotamento das cadeias em paralelo e perpendicular. 17

FIGURA 11. Curvas de reologia extensional para misturas PP / HMSPP [1]. 22

FIGURA 12. Microscopia óptica da estrutura celular de uma espuma de alta densidade (escala 0,5 mm) [61]. 28

FIGURA13. Nitrogênio, como *Physical Blowing Agent* (agente físico de sopro) [1].32

FIGURA 14. DSC-821 Calorímetro exploratório diferencial (DSC) 34

FIGURA 15. TGA/SDTA 851 Analisador termo-gravimétrico, Mettler-Toledo 35

FIGURA 16. Plastômetro Modular Melt Flow, Ceast 36

FIGURA 17. Vista parcial da aparelhagem usada no teste de teor de gel 37

FIGURA 18. Esquema de uma extrusora, com rosca simples (a) e equipamento Rheotens para medida da resistência do fundido (b). 38

FIGURA 19. Vista parcial da extrusora Haake. 39

FIGURA 20. Rosca utilizada nos experimentos (a) e esquema apresentando relação L/D e taxa de compressão x/y, que definem uma extrusora (b) 40

FIGURA 21. Granuladora Primotécnica (a) e respectivas facas de corte (b) 41

FIGURA 22. Esquema de extrusora, com indicação em vermelho da localização da entrada para o agente de sopro (nitrogênio). 42

FIGURA 23. Válvula de pressão 42

FIGURA 24. Sputter Coater Balzers SCD 050 (EPUSP) usado para revestir com ouro a seção transversal fracionada. 43

FIGURA 25. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 (EPUSP), para avaliar a morfologia celular fracionada (seção transversal).44

FIGURA 26. Amostras de HMSPP espumadas. 45

FIGURA 27. Esmeril.....45

FIGURA 28. Disco de corte.....46

FIGURA 29. Amostra espumada de HMSPP, “preparada” para o teste de densidade.....46

FIGURA 30. Balança Analítica Omnimark. 47

FIGURA 31. Esquema de um DMA sob carga vertical.....48

FIGURA 32. Exemplo de curvas obtidas com o DMA. 49

FIGURA 33. DMA - Analisador Mecanodinâmico Netzch 242.....50

FIGURA 34. Curvas de DSC obtidas para os materiais irradiados, a 12,5 kGy, em acetileno, a partir de PP-503, com índice de fluidez = 3,50 g(10 min)$^{-1}$ 56

FIGURA 35. Curvas de DSC obtidas para os materiais misturados 50% em peso, contendo PP-503 e PP irradiado, a 12,5 kGy, em acetileno, com índice de fluidez = 3,50 g(10 min)$^{-1}$.....58

FIGURA 36. DSC das amostras de PP-503, PP-503 modificado por irradiação gama a 12,5 kGy, em acetileno e mistura 50%, em peso, de PP-503 e PP-503 modificado, com talco, previamente homogeneizadas em extrusora.....60

FIGURA 37. Curva de perda de massa, em atmosfera inerte, de PP 503 e de sua modificação, sob irradiação gama, a 12,5 kGy. 63

FIGURA 38. Curva de perda de massa, de misturas 50% em peso de PP 503 e de sua modificação, em atmosfera inerte, sob irradiação gama, a 12,5 kGy.....65

FIGURA 39. Curva de perda de massa de materiais incorporados com talco. 67

FIGURA 40. Resistência do Fundido de PP modificado por radiação gama versus Índice de Fluidez. 68

FIGURA 41. Resistência do Fundido de PP/HMSPP, 50% em PESO. 69

FIGURA 42. Micrografia da amostra 503, D2 = 160^{o} C, escala 18 X.....77

FIGURA 43. Micrografia da amostra de 503, D2 = 180^{o} C, escala 35 X.....77

FIGURA 44. Micrografia da amostra 503 + 0,5% talco, D2 = 180^{o} C, escala 35 X78

FIGURA 45. Micrografia da amostra 503+ 1% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X ..78

FIGURA 46. Micrografia da amostra 503 + 2% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X ..79

FIGURA 47. Micrografia da amostra ABCC, D2 = 180^{o} C, escala 18 X.....79

FIGURA 48. Micrografia da amostra ABCC, D2 = 190^{o} C, escala 18 X. 80

FIGURA 49. Micrografia da amostra ABCC + 1% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X 80

FIGURA 50. Micrografia da amostra ABCC + 2% talco, D2 = 180^{o} C, escala 35 X 81

FIGURA 51. Micrografia da amostra I, D2 = 180^{o} C, escala 35 X.....81

FIGURA 52. Micrografia da amostra II, D2 = 180^{o} C, escala 18 X.....82

FIGURA 53. Micrografia da amostra AA/503, D_2= 180^{o}C, escala 35 X. 83

FIGURA 54. Micrografia da amostra DD/503, D2 = 165^{o}C, escala 35 X. 83

FIGURA 55. Micrografia da amostra ABC/503, D_2= 180^{o}C, escala 18 X 84

FIGURA 56. Micrografia da amostra ABC/503, D_2= 190^{o}C, escala 18 X 84

FIGURA 57. Micrografia da amostra I / 503, D_2= 180^{o}C, escala 18 X 85

FIGURA 58. Micrografia da amostra II / 503, D_2= 180^{o}C, escala 18 X 85

FIGURA 59. Micrografia da amostra CCC/503 + 0,5% talco, D_2= 180^{o}C, escala 35 X.....86

FIGURA 60. Micrografia da amostra ABC/503 + 1% TALCO, D_2= 180^{o}C, escala 18 X 86

FIGURA 61. Micrografia da amostra ABC/503 + 2% TALCO, D_2= 180^{o}C, escala 18 X 87

FIGURA 62. Amostras espumadas e preparadas na forma cilíndrica após tratadas no esmeril e disco de corte. 88

FIGURA 63. Rigidez Específica em função do teor de talco, para 503, 180^o C, ABCC e 94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do PP em função da isotaticidade[49]. 18

Tabela 2 – Amostras irradiadas usadas no desenvolvimento do trabalho. 30

Tabela 3 – Amostras preparadas a partir de amostras irradiadas, em proporção 50% em peso com PP (503) 30

Tabela 4 – Amostras incorporadas com talco, usadas no desenvolvimento do trabalho. 31

Tabela 5 – Índice de fluidez em amostras irradiadas 53

Tabela 6 - Índice de fluidez em amostras preparadas em função das amostras irradiadas. 54

Tabela 7 - PP 503 e materiais irradiados 55

Tabela 8 – PP 503 e misturas 50% em peso, PP/HMSPP, previamente homogeneizadas em extrusora e posteriormente granuladas.....57

Tabela 9 – PP 503 e materiais incorporados com talco 59

Tabela 10 – PP 503 e materiais irradiados 62

Tabela 11 - PP 503 e misturas 50% em peso, PP/HMSPP, previamente homogeneizadas em extrusora. 64

Tabela 12 - PP 503 e materiais incorporados com talco 66

Tabela 13 -: Espumas a partir de PP 503 (homopolímero linear), com e sem talco 71

Tabela 14- Espumas a partir de PP modificado por radiação gama 72

Tabela 15 - Espumas a partir de misturas PP/HMSPP, 50% em peso 73

Tabela 16 - Espumas a partir de PP 503 (homopolímero linear), com e sem talco. 74

Tabela 17 - espumas a partir de PP modificado por radiação gama.....74

Tabela 18 -Resultados de densidade para as amostras de 503. 88

Tabela 19 - Resultados de densidade para o 503 modificado por radiação gama. 89

Tabela 20 - Resultados de densidade para as misturas PP / HMSPP, 50% em peso 90

Tabela 21 - Resultados de E e Tan delta para PP (503), PP modificado por radiação gama (CCC e HMSPP) e Misturas 50% em peso de PP/HMSPP (BB/503 e PP/HMSPP) 91

Tabela 22 - Resultados de rigidez específica, E, Tan delta, densidade e cristalinidade para materiais espumados. 93

1 INTRODUÇÃO

A espuma de Polipropileno (PP) é um material resistente, durável e de baixo custo, com boas propriedades mecânicas e excelente resistência química.

O mercado de espumas de PP, a nível mundial, vem apresentando um crescimento anual superior a 20%, com as espumas poliméricas consumindo cerca de 3,5 milhões de toneladas de plásticos; atualmente, o mercado de espumas já é responsável por aproximadamente 10% de todo o mercado de polímeros na Europa [1].

Algumas razões fundamentam este crescimento contínuo das espumas, tais como: densidade baixa, propriedades isolantes, maciez, excelente relação resistência/peso e baixo custo, conferindo ao produto espumado uma redução de 30% em relação ao produto não espumado, sem comprometer a função ou a finalidade desejada. Esta redução é uma das vantagens que torna a espuma altamente atraente para a indústria, com um leque de aplicações amplamente diversificado, em mobílias; transporte; aterro sanitário; isolamentos; eletrodomésticos; como absorvedora de choque e de som. Na construção civil, incluindo chapas isolantes, proteção para pisos, perfis para acabamento, acabamentos de interiores. Na indústria automobilística, em painéis espumados; mercado de embalagem, em geral, incluindo embalagens para freezer e micro-ondas; em acondicionamento de artigos médicos como seringas, catéteres intravenosos, frascos, materiais de sutura, entre outros [2].

Devido às demandas ambientais, os polímeros espumados têm sido também ameaçados e as matérias-primas, assim como os processos de fabricação, vêm sendo direcionados para polímeros recicláveis, com estruturas mais resistentes a chamas e à temperatura, além de alternativas contemplando agentes de sopro que não comprometam a camada de ozona. Estes desafios acabaram por reduzir drasticamente o uso de

materiais tradicionais, como o poliestireno e poliuretano, que apresentam comumente muitos obstáculos à reciclagem, e remeteram para o uso de poliolefinas, como polietileno (PE) e polipropileno (PP), que têm contribuído significativamente para uma reciclagem mais eficaz; ao permitir uma maior redução de espessura, e, portanto, a produção de embalagens de paredes mais finas, propiciando uma melhor operacionalização e viabilização da reciclagem [3].

As espumas podem ser preparadas a partir de qualquer polímero. A seleção dos polímeros para as aplicações industriais das espumas depende das suas propriedades, da sua facilidade de fabricação e do custo do sistema de espumagem. A maioria das espumas termoplásticas (espumas produzidas a partir de resinas termoplásticas, que se encontram no estado sólido a baixa temperatura e que podem ser processadas ou moldadas pelo aquecimento) é produzida pelo processo de expansão, baseado na fase gasosa dispersa em todo o polímero fundido. A fase gasosa pode ser gerada pela difusão de um gás dissolvido, vaporização de um líquido volátil ou liberação de gás a partir de uma reação química. Portanto, os agentes de sopro ou espumagem usados para produzir estrutura celular durante a operação de espumagem se resumem em duas classes: agentes de sopro físico ou químico [4].

Independentemente do tipo de agente de sopro (químico e/ou físico), o processo de expansão compreende três etapas principais: nucleação, crescimento da bolha e estabilização.

A nucleação ou formação de bolhas expansíveis é iniciada dentro do fundido do polímero supersaturado com o agente de sopro e é fundamental para obter uma estrutura de célula de parede fina e uniforme. Após a nucleação a bolha continua a crescer em função do agente de sopro que se expande dentro dela; este crescimento continuará até a estabilização ou rompimento da bolha, em função do material usado e das condições empregadas [5].

A temperatura do fundido é um dos mais importantes parâmetros do processo na extrusão de espumas. Se for muito baixa, a espumagem será limitada porque o material solidificará antes que as células tenham oportunidade de se expandir completamente. Se for muito alta, a espuma se expandirá primeiro e depois colapsará, devido à instabilidade da estrutura.

As espumas termoplásticas podem apresentar diversas estruturas celulares, cujas propriedades as direcionam para as mais variadas aplicações industriais. As espumas plásticas podem ser classificadas, segundo: a natureza, flexível ou rígida; a densidade, alta ou baixa e a estrutura, célula aberta ou fechada [6].

Durante a espumagem, a distribuição das fases sólida e gasosa é determinada pela pressão dentro das células que tende a aumentar o volume da célula, pela tensão superficial, que tende a movimentar o material a partir das células em direção às suas intersecções, e pelo comportamento viscoelástico do polímero. Segundo estes três fatores, pode ser obtida uma espuma com a estrutura ideal desejada; entretanto, na prática, os fatores tendem a variar continuamente, comprometendo o produto final [7].

As espumas de células abertas são caracterizadas por células interligadas, de modo que a fase do gás seja contínua em toda a extensão, enquanto que as células nas espumas de células fechadas não se comunicam. As espumas de células abertas oferecem pouca resistência à passagem de líquidos e gases através delas. Geralmente as espumas flexíveis têm estrutura de célula aberta e as espumas rígidas, células fechadas. Nenhuma espuma é constituída por apenas células fechadas; por exemplo, a maioria das espumas rígidas de poliuretano tem 85 a 95% de células fechadas. Numa espuma de célula aberta a fase gasosa é inevitavelmente o ar. As espumas de células abertas possuem propriedades absorvedoras de som e, quando flexíveis, características de amortecimento de impactos.

Numa espuma de célula fechada, a membrana da resina, que forma as paredes da célula, age como uma barreira a gases e líquidos, embora os gases possam passar através da membrana por um lento processo de difusão [8].

A polimerização estereoespecífica do propileno por Natta (1954) foi um avanço científico de repercussão industrial imediata. Com a obtenção do alinhamento das moléculas de propileno, um polímero semicristalino, o polipropileno isotático, foi sintetizado em maior escala de tal forma que pode ser explorado comercialmente. O interesse no polipropileno isotático foi tão grande que decorreram apenas três anos entre a descoberta em laboratório e a primeira produção comercial.

A excelente combinação das propriedades térmicas e mecânicas foi rapidamente explorada numa variedade de aplicações, tais como moldagem por injeção e filmes e produção de fibras. Esta versatilidade, combinada com o favorável aspecto econômico, encorajou uma rápida expansão no uso deste material nos anos 60 e 70.

Atualmente, o polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos comerciais; seu consumo continua crescendo mais rapidamente do que o total englobando todos os termoplásticos. Esta situação tem grande probabilidade de perdurar, devido às seguintes razões:

1.O custo relativamente baixo do produto é devido ao baixo custo do monômero e à eficiente tecnologia de polimerização, quando comparado com os outros termoplásticos.

2.O polímero pode ser modificado para uma grande variedade de aplicações.

3.A facilidade no processamento destes polímeros permite o uso econômico na maioria das técnicas comerciais de fabricação. As modificações na reologia do fundido aumentam esta versatilidade [9].

Os dois *estados de ordem* principais nos polímeros são os estados amorfo e semicristalino. As regiões amorfas estão também presentes juntamente com o estado cristalino e a cristalinidade pode ser variada numa extensa faixa por meio das condições de cristalização e recozimento (*annealing*) [10].

A estereoquímica dos polímeros de propileno foi primeiramente estudada por *Natta*, que definiu três estruturas possíveis para o polipropileno, de acordo com a localização dos grupos metila pendentes na cadeia principal do polímero: isotática, sindiotática e atática.

O PP mais usado é do tipo isotático, no qual os grupos metilas se alinham no mesmo lado da cadeia polimérica. O PP isotático é altamente cristalino, o que contribui para uma boa rigidez, resistência mecânica e química. A estrutura cristalina é esferulítica, composta de fibrilas. As fibrilas são feitas de lamelas (ou cristalitos), com cadeias dobradas. O material amorfo se situa entre as fibrilas e dentro dos esferulitos [11].

O polipropileno ou polipropeno é um polímero derivado do propeno ou propileno, de forma molecular $(C_3H_6)_x$, que apresenta baixa resistência do fundido, o que pode acarretar várias dificuldades em aplicações, como: fabricação de espumas de baixa densidade, filmes de revestimento, partes termoformadas com geometrias complexas e de grandes dimensões, moldagem por sopro de grandes partes e extrusão plana. Durante a espumagem, o material pode se tornar altamente fluido e de difícil processamento no estado fundido, resultando na produção de células frágeis e abertas, com grande tendência à coalescência (união de partes que se achavam separadas; aglutinação). Quando as células coalescem, não somente a densidade da célula e a uniformidade de tamanho da célula são alteradas, mas também a taxa de expansão de volume é muito afetada devido à grande perda de gás através das paredes abertas da célula [12].

Devido a isto, foram concentrados esforços no sentido de aumentar a resistência do fundido do PP linear, produzindo um material HMSPP (High Melt Strength Polypropylene = Alta resistência do fundido), a partir de um PP homopolímero linear.

A propriedade de resistência do fundido: *força tensil necessária para o alongamento de um filamento extrudado medido em função da taxa de estiramento* de um polímero aumenta em função da massa molar e da ramificação na cadeia principal. Uma das técnicas eficazes para melhorar a resistência do fundido e a extensibilidade consiste na adição de ramificações na cadeia principal, durante o processo de irradiação. Entretanto, esta adição de ramificações pode provocar, simultaneamente, reticulação e cisão da cadeia principal.

Inicialmente o PP isotático de Índice de Fluidez igual a 3,5 g/10 minutos foi submetido à irradiação gama, na dose de 12,5 kGy, em ambiente acetileno. A etapa de aquecimento posterior à irradiação, que tem um papel fundamental na recombinação de radicais, consistiu de aquecimento em estufa, durante 1 hora, na temperatura típica de cristalização do PP: 120º C [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

O PP ramificado (HMSPP) durante o processo de espumagem física proporciona uma maior concentração de células fechadas, não suscetíveis à coalescência, devido ao *strain hardening (endurecimento por deformação)* inerente às ramificações do polímero. Em geral, comparado ao PP linear convencional, este, de grau ramificado *(HMSPP),* tem resistência do fundido e elasticidade do fundido bem superiores, favorecendo, consequentemente, a estabilidade da bolha, mas apresentando uma menor concentração de células quando comparados aos polímeros lineares [22]. Devido a isso, optou-se pela mistura física, 50% em peso, entre o PP linear e o PP ramificado (HMSPP), pois a adição de apenas 10% de PP ramificado no homopolímero já reduz consideravelmente o *endurecimento por deformação* [22]. O HMSPP, quando usado em misturas com o PP linear, permite a obtenção controlada de espumas de células abertas e fechadas [22, 23, 24, 25, 26, 27].

Foi desenvolvida uma metodologia específica para a obtenção de espumas, de aparência superficial e morfologia celular satisfatórias, com base na investigação exaustiva em busca de perfil de temperatura de extrusão adequado e das rotações mais favoráveis, usando nitrogênio, como agente de sopro e talco como agente nucleante.

No presente trabalho foi usada a mistura 50% de PP linear em HMSPP, e a caracterização de todos os materiais básicos (PP, HMSPP e PP/HMSPP 50%), bem como as espumas produzidas, foram obtidas por meio de técnicas recomendadas.

O efeito do talco, incorporado a níveis de 0,5 a 2% em peso no PP linear, HMSPP e PP/HMSPP, foi investigado quanto às propriedades térmicas (DSC/TGA), microestruturais (MEV) e mecânicas (DMA). O polipropileno apresenta uma boa processabilidade, aceitando diferentes tipos de cargas (*fillers*) naturais e sintéticas; geralmente é usado o talco que, além de reduzir os custos de produção, melhora as propriedades de rigidez, resistência, dureza, cristalinidade e condutividade térmica e elétrica. No processo de espumagem do PP, a adição de um agente nucleante foi essencial para atingir uma distribuição mais homogênea das células. [28, 29, 30, 31, 32].

2 OBJETIVO

Desenvolvimento de espumas a partir de misturas poliméricas de Polipropileno Linear (PP) e Polipropileno de Alta Resistência do Fundido (HMSPP), utilizando metodologia específica para a obtenção de espumas, com aparência superficial e morfologia celular satisfatórias, com base na investigação exaustiva em busca de perfil de temperatura de extrusão adequado, usando nitrogênio como agente físico de sopro e talco como agente nucleante.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polipropileno (PP)

O Polipropileno (PP) foi descoberto no início dos anos 50. Em 1953, Ziegler descobriu que o PP podia ser preparado como uma mistura de sais de metais e sais de metais de transição (*Busico and Cipullo (1997)* [33]. Giulio Natta deu continuidade na preparação de polipropileno, usando o catalisador Ziegler e foi capaz de obter e caracterizar o polipropileno isotático via fracionamento (*Salamone (1996)*) [34]. In 1957 o polipropileno foi obtido comercialmente (*Karger-Kocsis (1995)*) [35]. Desde então, têm ocorrido grandes desenvolvimentos na produção e aplicações do PP. O produto polimérico do catalisador (catalisadores Ziegler-Natta) aumentou de 0,8 kg/(grama de catalisador) para mais de 100 kg/(grama de catalisador), juntamente com um aumento significativo na isotaticidade, durante quatro gerações do sistema catalisador Ziegler-Natta (*Salamone (1996)* [34] e *Chadwick(2002)*) [36]. Na Figura 1 são apresentados grãos de PP.

FIGURA 1. Grãos de PP

Usualmente, o termo polipropileno significa polipropileno isotático obtido a partir do catalisador Ziegler-Natta.

A produção mundial de polipropileno é estimada em 33 milhões de toneladas (site ***Bioplastic-News***, 03 de outubro de 2009) [37]. Na Figura 2 está apresentado o consumo de Polipropileno, a nível mundial.

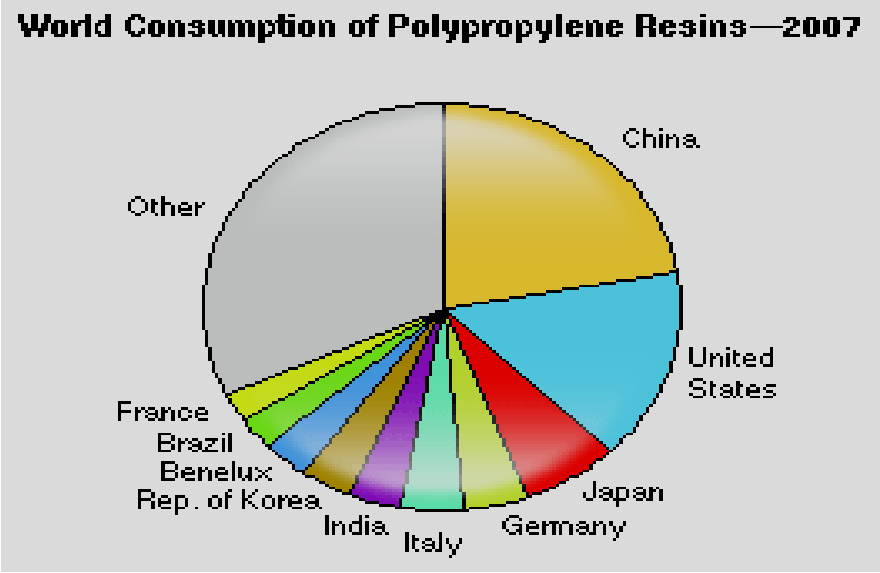


FIGURA 2. Consumo de polipropileno, a nível mundial. (site *SRI Consulting*)

Bens duráveis na indústria automotiva, eletrodomésticos e tapetes já contabilizam aproximadamente 50% das aplicações do PP nas áreas industrializadas do mundo. O consumo nestes mercados é dependente dos ciclos econômicos e do poder de compra do consumidor. A embalagem é outro grande mercado do PP e é, frequentemente, considerada à prova de recessão, quando comparada com outros usos do PP, com relação a uma demanda segura.

Após a descoberta da polimerização estereoespecífica (*polimerização na qual um polímero tático é formado*) foi possível a produção de PP isotático (iPP ou simplesmente PP).

Quanto à disposição espacial dos monômeros (do grego "mono" "um" e "meros" "parte", pequena molécula que pode ligar-se a outros monômeros formando moléculas maiores denominadas polímeros), alguns polímeros se classificam em: isotáticos, sindiotáticos e atáticos.

A taticidade é o ordenamento, de maneira organizada, da seqüência de unidades configuracionais repetitivas na cadeia principal de uma molécula de polímero. Nos polímeros isotáticos, os monômeros distribuem-se ao longo da cadeia de tal modo que unidades sucessivas, após rotação e translação, podem ser exatamente superpostas. Nos polímeros sindiotáticos a rotação e translação de uma unidade monomérica, em relação à seguinte, reproduz a imagem especular desta última.

Nos polímeros atáticos, as unidades monoméricas (X) dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de maneira aleatória, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

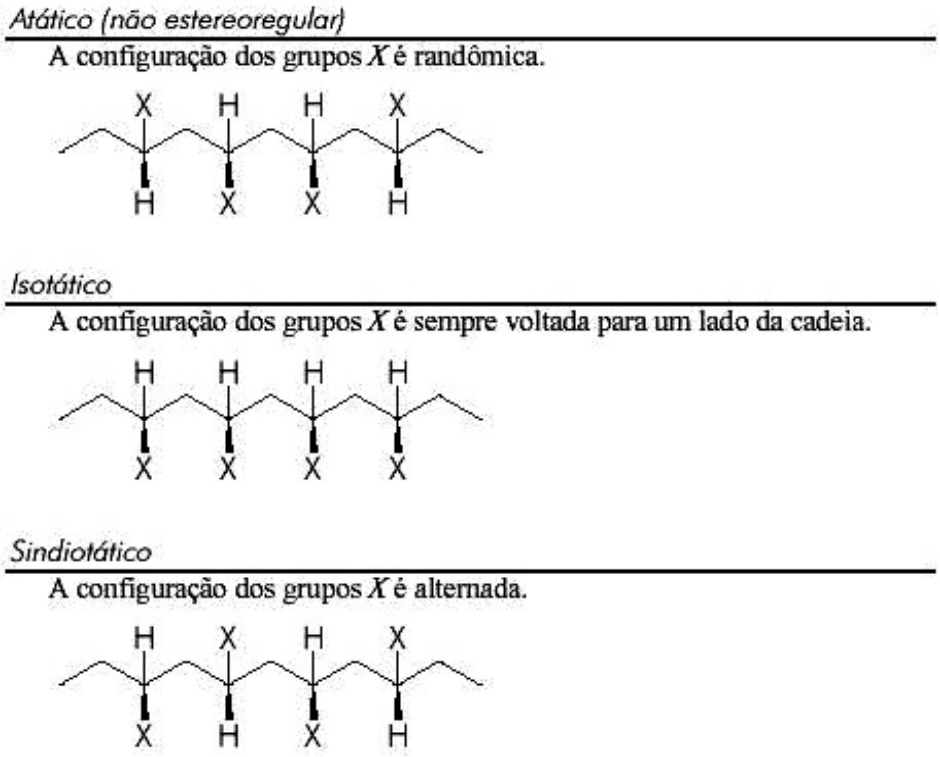


FIGURA 3. Disposição espacial dos monômeros ao longo da cadeia polimérica.

O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido pela polimerização do monômero propileno utilizando-se sistemas catalíticos estereoespecíficos. Foi polimerizado pela primeira vez em 1954, por Natta, porém sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se possíveis somente a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, que permitem a obtenção do polipropileno estereorregular (configuração isotática) [11, 38].

A estereoquímica dos polímeros de propileno, estudada por Natta, definiu três estruturas possíveis para o polipropileno, de acordo com a localização dos grupos metilas pendentes na cadeia principal do polímero:

-O polipropileno **isotático:** moléculas nas quais os grupos metila têm a mesma estereoquímica, como resultado de todas as inserções idênticas do monômero de propileno;

- O polipropileno **sindiotático:** produzido pela estereoquímica alternada e regular da inserção do monômero, resultando nas localizações alternadas dos grupos metila pendentes;

- O polipropileno **atático**, não cristalino, resultado da inserção de monômero não estereoespecífico e localização aleatória dos grupos metila pendentes.

A cristalinidade no polipropileno é determinada pela posição dos grupos metila (CH_3). Na Figura 4 estão representadas as configurações estruturais do PP.

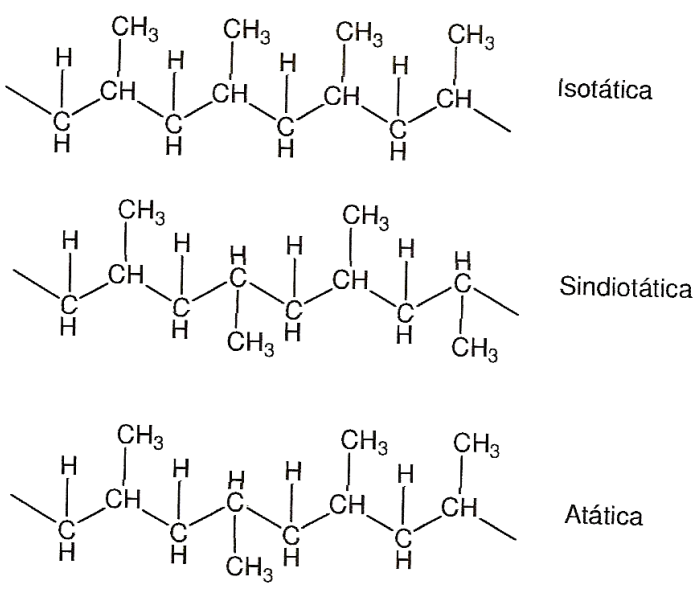


FIGURA 4. Configurações estruturais do PP.

A cristalinidade do iPP varia, em média, de 30 a 65%, e essa variação depende da cinética de cristalização, massa molar, distribuição da massa molar, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito de cisalhamento na indução de cristalização [11, 39].

Um polímero semicristalino cristalizado a partir do estado fundido, geralmente, forma supra-estruturas tridimensionais, conhecidas como esferulitos, com dimensões milimétricas, que são constituídos por vários conjuntos de fibrilas, com orientação radial em relação ao núcleo do esferulito. As fibrilas, que tem dimensões micrométricas, por sua vez, são constituídas por conjuntos de lamelas cristalinas organizadas. As lamelas com aproximadamente 5 a 20 nm de espessura são formadas por cadeias poliméricas dobradas. A Figura 5 mostra a representação esquemática desta relação [40] e a Figura 6 apresenta estruturas esferulíticas obtidas para o PP.

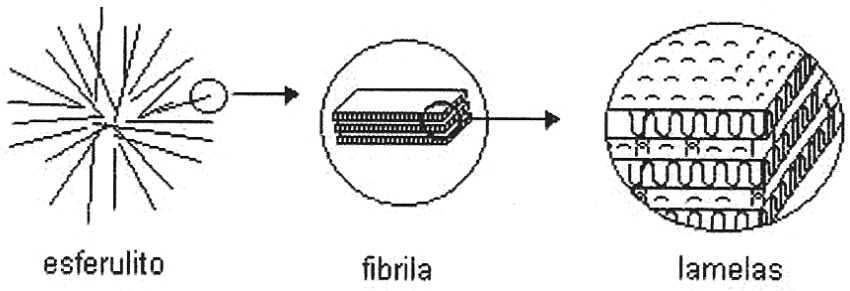


FIGURA 5. Representação esquemática da estrutura cristalina mais comum em polímeros semicristalinos [40].

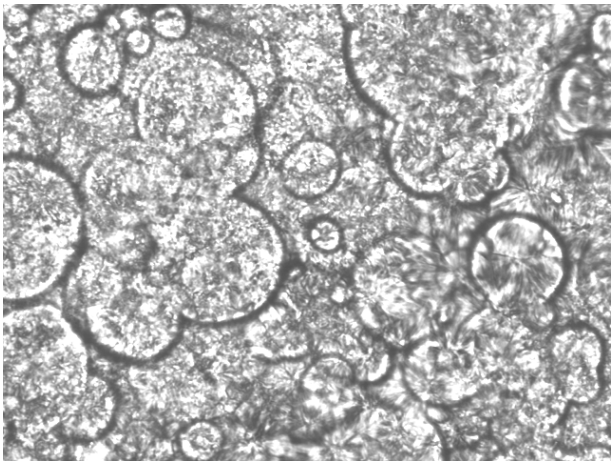


FIGURA 6. Micrografia Óptica do PP, com estruturas esferulíticas visíveis [16].

É amplamente reconhecido o fato da existência de diversas formas morfológicas de polipropileno isotático, caracterizando-se como um composto com características polimórficas, i.e., apresenta três formas cristalinas: **α, β** e **γ.** A estrutura cristalina predominante é a **α** e, em menor quantidade, **β** e **γ**. A estrutura cristalina α apresenta conformação helicoidal de cadeia, visualizada na Figura 7 [11].

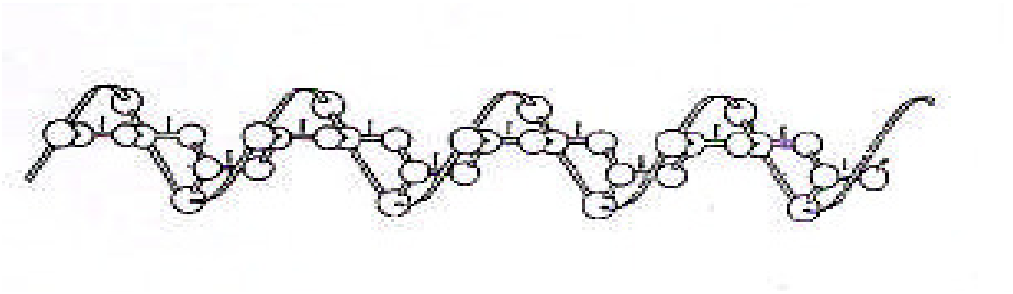


FIGURA 7. Conformação helicoidal de cadeia, segundo *Moore* (Moore, E. P. Polypropylene Handbook; Hanser Gardner, New York, 1996).

Estas cadeias costumam distribuir-se de tal modo que se dobram sobre si mesmas, para formar lamelas, formando uma estrutura condensada. Este comportamento pode ser visto na Figura 8, a partir de uma generalização de modelo para o polipropileno isotático:

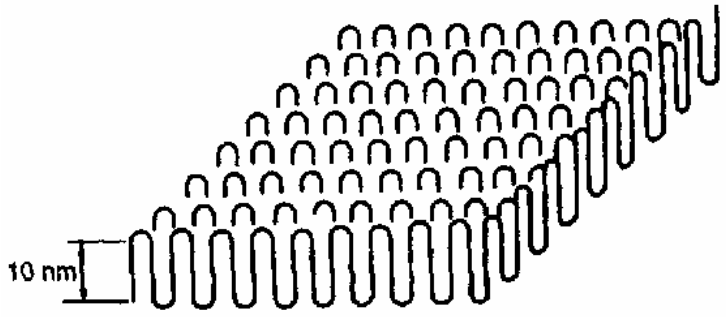


FIGURA 8. Lamela ou cristalito [9].

Além das 3 formas cristalinas: α, β e γ, o iPP também pode apresentar uma forma esmética. A forma esmética do iPP é obtida pelo rápido resfriamento do polímero fundido a baixas temperaturas. Esta forma consiste de moléculas com conformações em hélices.

A Figura 9 mostra as representações esquemáticas do iPP com conformação hélice no plano bc e ab. O triângulo representa a disposição espacial das metilas vista pela extremidade das cadeias com conformação hélice.

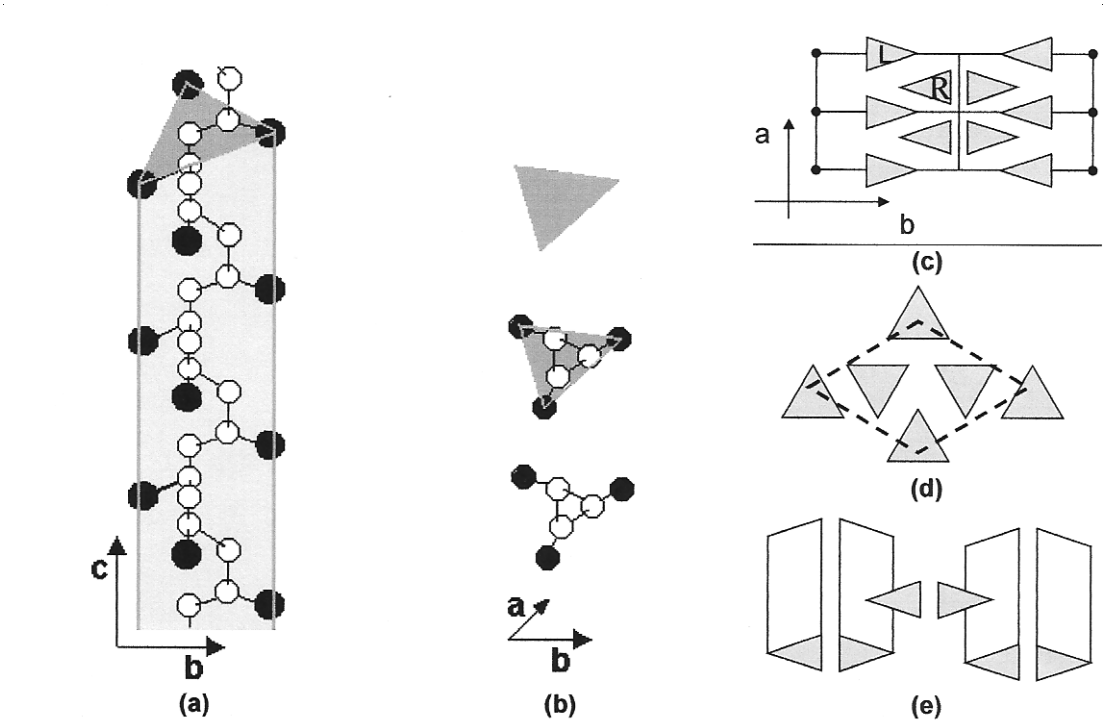


FIGURA 9. Representação esquemática da geometria espacial das metilas no plano (a) *bc* e (b) *ab* e dos diferentes tipos de células cristalinas do iPP; (c) arranjo cristalino da forma α, (d) arranjo cristalino da forma β, (e) arranjo cristalino da forma γ. As metilas estão localizadas nos vértices dos triângulos [11].

A forma α (Fig. 9 c) é termodinamicamente mais estável e, também, mais comum em iPP [43]. A unidade celular é monoclínica e contem 12 unidades monoméricas; a densidade apresenta valores variados: para o material 100% amorfo, ρ_a = 0,850 g/cm^3 a 0,855 g/cm^3 e, para o material 100% cristalino, ρ_c = 0,936 g/cm^3 a 0,946 g/cm^3. O ponto de fusão de um PP isotático, de alto peso molecular, na fase α, se encontra em uma faixa bastante larga que varia de 180 a 220^o C. A entalpia de fusão do iPP é ΔH_f = 209 kJ kg^{-1} e a temperatura de transição vítrea é ao redor de -3,2 ^{o} C.

A forma β (Fig. 9 d), conhecida como estrutura frustrada, porque é uma estrutura única, que não obedece as regras da cristalografia clássica que postula a equivalência estrutural ou simetria [44, 45, 46]., é comumente encontrada na literatura como unidade celular hexagonal com dimensões a = b = 19 Ă e c = 6,5 Ă.

Sob condições normais de cristalização a forma α predomina e a forma β ocorre esporadicamente [47] e pode ser obtida pelo rápido resfriamento do iPP entre 100 e 130 ^{o} C, a partir do estado fundido. As duas estruturas podem coexistir numa mesma espécie, mas cada esferulito é constituído por apenas um tipo de forma cristalina, por isso as duas formas também são denominadas de fase α e fase β. O recozimento (ou annealing) a 170^{o} C de β iPP moldado por injeção induz a transformação da forma β para a forma α.

Na análise de DSC, o iPP pode apresentar 2 picos de fusão: um em torno de 152^{o} C, relacionado à estrutura cristalina β e o outro em torno de 167^{o} C, relacionado à estrutura cristalina α.

A forma γ (Fig. 9 e) tem célula unitária triclínica formada pelo empacotamento de cadeias em hélices perpendiculares [48]. Esta estrutura pode ser obtida durante a cristalização do iPP sob alta pressão e o aquecimento do γ-iPP também promove a transformação para α –iPP [42] . Normalmente a estrutura γ não forma uma fase diferente, como a estrutura α e β, mas co-cristaliza dentro da fase α, na qual a estrutura α apresenta terminações com empacotamento similar à estrutura γ [48]. A representação esquemática da estrutura α – γ está apresentada na Figura 10.

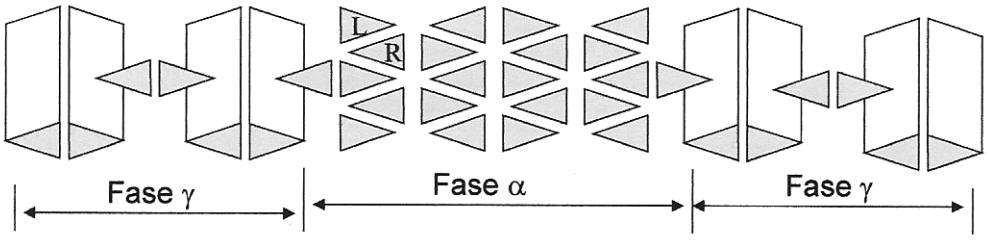


FIGURA 10. Representação esquemática do arranjo cristalino α – γ do iPP, formado pelo empacotamento das cadeias em paralelo e perpendicular [11].

O iPP é uma configuração estrutural de interesse comercial. Esta configuração pode variar o grau de isotaticidade e em conseqüência, suas propriedades físicas e

químicas. Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades do PP em função da isotaticidade de 80%.

Tabela 1. Propriedades do PP em função da isotaticidade[49].

Grau de isotaticidade / Propriedades	100%	90%	80%	60%	40%
T_m (°C)	171	169	167	165	162
T_g (°C)			-17		
Densidade (g cm^{-3})			0,90 – 0,91		
Constante dielétrica a 1 kHz			2,2 – 2,3		
Elongação (%)			$3x10^{-4} – 1x10^{-3}$		
Modulo flexão (n mm^{-2})			1172		
Dureza Shore D			70 – 80		
Condutividade térmica (W m^{-1} k^{-1})			11,7		

T_m: temperatura de fusão; T_g: temperatura de transição vítrea.

As principais características do iPP são: baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto, acima de 15° C e boa estabilidade térmica. É sensível à luz ultravioleta e a agentes de oxidação, sofrendo decomposição com grande facilidade [49].

3.2 Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP = High Melt Strength Polypropylene)

O PP é um termoplástico semicristalino e predominantemente, um polímero isotático, que degrada e reticula simultaneamente quando irradiado. O PP apresenta uma baixa resistência do fundido, no fluxo de cisalhamento livre, o que traz muitas dificuldades nas suas aplicações, principalmente no que se refere à produção de espumas [12].

Durante o processamento, o PP não oferece resistência ao estiramento, quando o material fundido é alongado, o que resulta em rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis e, portanto, impossibilidade de atingir o resultado esperado [1, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Uma das limitações de uso para o PP consiste nas suas propriedades reológicas insatisfatórias. A irradiação sob diferentes atmosferas visa induzir a predominância de um dos efeitos para se conseguir modificações na sua morfologia, que levem a melhorias das suas propriedades reológicas; daí, a utilização de atmosferas oxidativa, inerte ou reativa. A irradiação pode provocar modificações nos polímeros, como reticulação, enxertia, degradação (com cisão da cadeia e redução de peso molecular), formação de duplas ligações e liberação de produtos voláteis (como H_2 no PE, HCl no PVC, etc...). Estas modificações dependem de vários fatores, tais como: tipo de polímero, morfologia, presença de aditivos, atmosfera em que se realiza a irradiação, entre outros. A irradiação do PP em ar provoca preferencialmente a sua degradação, com diminuição do peso molecular. Esta degradação ocorre como cisão de moléculas atadoras e emaranhados preferencialmente na região amorfa do polímero, que é mais permeável ao oxigênio, e por ataque na superfície dos cristais [68].

Reologia: A palavra reologia vem do grego *rheo*= fluxo *logos*= estudo, sendo sugerido pela primeira vez por Bingham e Crawford, para descrever o fluxo, no caso de materiais líquidos e deformação, no caso de materiais sólidos [50].

É o ramo da Física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes. É, portanto, a ciência responsável pelos estudos do fluxo e deformações decorrentes deste fluxo, envolvendo o atrito do fluido.

A reologia procura racionalizar a deformação da matéria e o fluxo resultante. Os materiais poliméricos apresentam, simultaneamente, propriedades de sólidos e líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar, não cristalinos ou apenas parcialmente cristalinos. A técnica que utiliza ensaios destinados a estudar e medir propriedades reológicas é chamada Reometria.

Este atrito ocorre internamente no material, onde uma camada de fluido possui uma certa resistência ao se deslocar sobre outra. Tudo isto envolve uma complexidade de fatores, tais como, tamanho e geometria de cadeia. Enquanto os solventes possuem uma viscosidade desprezível, as resinas possuem uma viscosidade elevada, devido ao tamanho da cadeia polimerizada. Ambos são compostos orgânicos, mas seus comportamentos são totalmente diferentes.

A fim de conferir uma maior Resistência do Fundido ao PP, e com base na patente *US 2004/0171712 A1, Sep.2, 2004*, *Ademar B. Lugão et al* [13], procedeu-se à irradiação ionizante (gama), na dose de 12,5 kGy, na presença de uma atmosfera reativa (acetileno), do PP de índice de fluidez 3,5 g/10 minutos. A concentração de oxigênio foi mantida no menor nível possível, a fim de minimizar o efeito da degradação (os polímeros estão sempre sujeitos às reações de degradação oxidativa imediatamente após terem sido produzidos; entretanto, as reações degradativas não devem ser suprimidas, mas sim controladas, pois as reações oxidativas são a base da degradabilidade dos polímeros com consequências ambientais, citando, como exemplo, as espumas biodegradáveis).

Num primeiro passo do tratamento – **recombinação** – o material irradiado é mantido durante um certo período de tempo para formar quantidades substanciais de reticulações e ramificações de cadeia longa.

Num segundo passo do tratamento – **terminação** – o material irradiado é tratado numa temperatura próxima à de cristalização, a fim de desativar todos os radicais livres presentes.

3.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso.

O consumo de PP no mercado de espumas vem aumentando nos últimos anos. Este mercado tem sido dominado pelos polímeros amorfos, como o Poliestireno (PS), Poliuretano (PU) e Policloreto de Vinila (PVC), durante os últimos 50 anos. O motivo do PP ser retardatário neste mercado está relacionado com sua estrutura linear. O PP pode oferecer melhores propriedades de impacto, em relação ao PS (poliestireno), porque é um polímero semicristalino, com temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente. Entretanto, a produção de espumas de PP tem sido limitada, devido aos valores baixos de resistência e elasticidade do fundido, o que compromete a espumagem, quando o PP é comparado com outros plásticos [51].

Se a resistência do fundido e a extensibilidade do fundido são muito fracas, como no caso do PP, as paredes das células que separam as bolhas serão muito frágeis para suportar a força extensional gerada durante o processo de espumagem e as bolhas romperão com muita facilidade, resultando em produtos de PP espumados, com alto teor de células abertas, tornando as espumas insatisfatórias para muitas aplicações [52].

Na espumagem, o HMSPP proporciona uma maior concentração de células fechadas, sem tendência à coalescência, devido ao *strain hardening* (endurecimento por deformação) inerente às ramificações do polímero, apresentando resistência e extensibilidade do fundido bem superiores ao PP linear. Entretanto, os polímeros ramificados têm baixa produtividade durante o processamento e apresentam uma menor concentração de células quando comparados aos polímeros lineares [22].

Para resolver o problema de processamento, procedeu-se à mistura 50% PP/HMSPP. De acordo com *Borealis* [1], e conforme a Figura 11, misturas contendo 30% de HMSPP tornam possível acessar **a janela de espumagem de alto desempenho**.

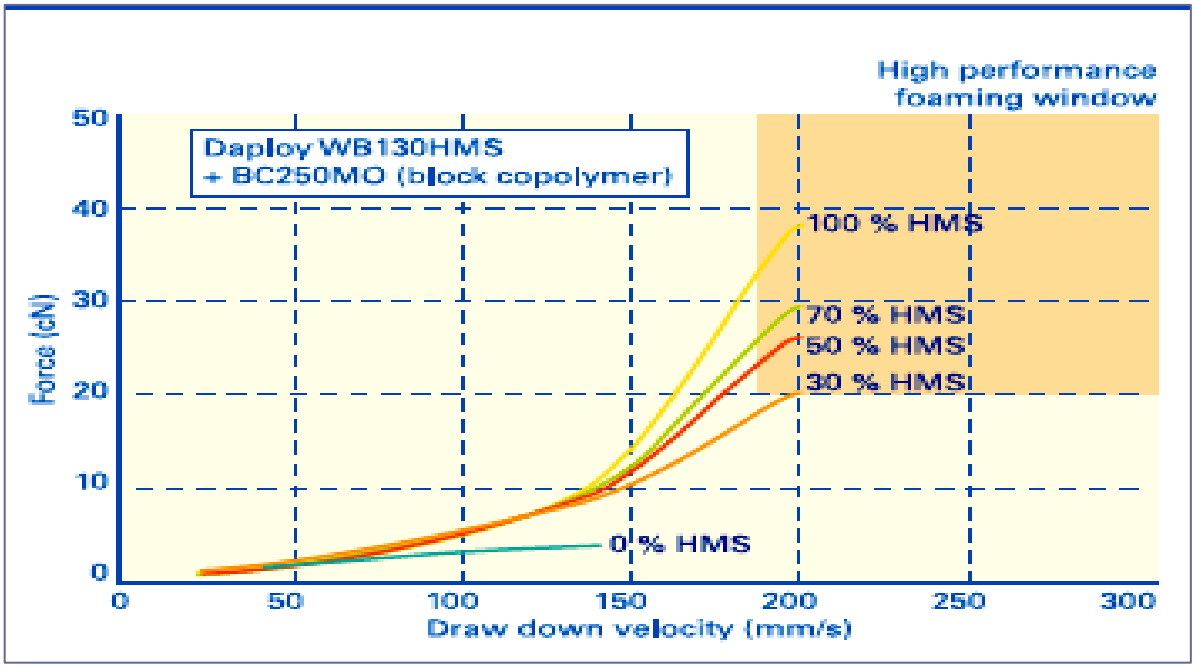


FIGURA 11. Curvas de reologia extensional para misturas PP / HMSPP [1].

3.4 Obtenção de espumas

A extrusão de espumas de poliolefinas é um processo estabelecido e passou por uma revolução tecnológica, quando os produtores de espumas foram obrigados a trocar todos os sistemas de expansão que empregavam gases refrigerantes clorados. Até o surgimento do HMSPP no mercado, só se produzia espuma de baixa densidade a partir do PEBD (polietileno de baixa densidade), pois este polímero possui estrutura ramificada com excelentes propriedades reológicas. No processamento do PP, o fabricante enfrentava dificuldades relacionadas com a baixa estabilidade da bolha, seu crescimento descontrolado e coalescência, produzindo espumas de alta densidade (600 a 700 $kg.m^{-3}$), porém com células abertas, impedindo as aplicações como espumas estruturais. [12].

Ladney Jr, na patente 4,185,060 [53], relata a fabricação de espumas estruturais, i.e., um método para a produção de tais produtos, pelo processo de extrusão. As composições utilizadas para as espumas estruturais (rígidas) pode compreender várias misturas de resinas termoplásticas desejadas e agentes de sopro, gasosos, líquidos ou sólidos, que serão termicamente decompostos para gerar um gás. *Ladney* recomenda o uso de uma extrusora mono-rosca de razão L/D = 20/1 e enfatiza que quanto maior a razão L/D, melhor será a mistura, garantindo mais uniformidade na espuma produzida.

De acordo com *Jaakko I. Raukoka* [6], para a produção de tubos e filmes espumados a partir de misturas PP/HMSPP, as condições de extrusão geralmente envolvem: temperatura, pressão e controle do fluxo do material viscoelástico. Estas condições foram avaliadas experimentalmente a fim de definir as características dominantes. As propriedades fundamentais dos materiais extrudados (PP, HMSPP, PP / HMSPP e incorporações com talco), definidas a partir das medidas reológicas, serviram para orientar os estudos de espumagem na extrusão. As deficiências inerentes ao Polipropileno foram sanadas empregando um Polipropileno de maior resistência do fundido.

Haas et al [54] apresentam um processo para a produção de espuma de PP, a partir de misturas de PP / HMSPP e um agente físico de sopro, no qual a mistura do fundido, na saída da matriz, não deve apresentar uma temperatura superior a 190°C e a resistência do fundido deve se situar na faixa de 25 a 60cN, sob pressão adequada para evitar a espumagem precoce. Após passar pela matriz, a mistura, exposta à pressão atmosférica e sob a ação do agente de sopro, expande, formando mais de 70% de células fechadas, numa espessura na faixa 0,05 a 0,25 mm. Informações básicas sobre: temperatura de transição α; espuma de célula pequena; célula fechada; temperatura de operação; temperatura de saída e pressão de saída; solução ou mistura do fundido; polímero puro; densidade da espuma; redução da densidade; polidispersão; uniformidade; esfericidade; matriz polimérica; olefina α; velocidade máxima de estiramento (*total draw ratio*) estão disponíveis.

Também são detalhados os testes convencionais de controle de qualidade das espumas, tais como: densidade, tamanho de célula e propriedades mecânicas.

Park et al [55] descrevem um processo para a obtenção de uma chapa de espuma de polipropileno rígido ou semi-rígido, termoformável, obtida pela extrusão de uma mistura entre um agente nucleante, um agente físico de sopro e uma resina de PP, com alta resistência do fundido (HMSPP) e alta extensibilidade do fundido. Os agentes nucleantes, que influenciam o tamanho e a homogeneidade das células da placa espumada, incluem a mistura ácido cítrico/bicarbonato de sódio, talco e dióxido de titânio, numa concentração ≤ a 1%. Os agentes físicos, usados basicamente para controlar a densidade da espuma, são butano, isopentano, hidrocarbonetos clorados, clorofuorocarbonetos, nitrogênio, dióxido de carbono e outros gases inertes, numa concentração de 2 a 15%.

Além dos testes convencionais mencionados no trabalho anterior, são citados: densidade aparente e espessura, no controle de qualidade das chapas produzidas.

Reimers et Berti [56] estabelecem um método para melhorar a solubilidade dos agentes de sopro em polímeros, pela seleção de aditivos, processo para formar espumas poliméricas e um método para a fabricação das espumas poliméricas contendo estes aditivos.

Afirmam também que os agentes de sopro podem ser combinados com aditivos para modificar a permeação do agente de sopro através da matriz polimérica, a fim de melhorar a propriedade isolante da espuma, agindo como agentes compatibilizantes. Para as espumas de polipropileno são recomendados aditivos que contenham ligações múltiplas de éter ou grupos hidroxílicos, tais como éter poliglicólico, poliglicol ou poliglicerol.

Park et al [57] apresentam uma espuma de polipropileno com até 80% de células fechadas e característica de espumabilidade inferior a 1,8, ressaltando que a resina de polipropileno usada deve possuir um índice de fluidez inferior a 10 g(10 min)$^{-1}$, a 230º C.

As espumas obtidas por este processo têm excelentes propriedades de amortecimento a baixas densidades (inferior a 0,08 $g.cm^{-3}$), amplamente usadas na área de embalagens. Ênfase especial é dada à avaliação das propriedades reológicas dos materiais envolvidos no processo, como pigmentos, antioxidantes, absorvedores de UV, retardantes de chama, facilitadores de processamento. O uso de agentes nucleantes, como talco, argila, carbonato de cálcio, sílica, sulfato de bário, diatomita é opcional, em proporções recomendadas na faixa de 0,1 – 3 partes por peso da resina de PP. Embora de uso opcional, é ressaltado nesta patente que o agente nucleante serve para controlar a dispersão e o tamanho da célula. São também relacionados diversos métodos para o controle de qualidade das espumas de PP de célula fechada e de baixa densidade.

Chul B. Park e Lewis K. Cheung [58] estudaram a nucleação e o crescimento inicial da célula do polipropileno linear e ramificado, usando CO_2 ou isopentano como agentes de sopro na extrusão. Descobriram que a densidade da célula aumentou em função de ambos e que a pressão de processamento mostrou-se sensível usando o CO_2. A morfologia da célula foi diferente para os dois tipos de PP usados. O fenômeno da coalescência da célula no PP linear foi maior, quando comparado com o PP ramificado. A maior parte das células nas espumas de PP ramificado era fechada enquanto que nas espumas obtidas de PP linear, as células eram abertas. Os resultados experimentais indicaram que a estrutura ramificada desempenhou um papel importante na determinação da morfologia da célula através de seus efeitos sobre a resistência do fundido e/ou elasticidade do fundido.

Hani E. Naguib, Chul B. Park e Patrick C. Lee [28] elucidam os efeitos da densidade da célula no comportamento de expansão de volume das espumas de PP obtidas com o agente de sopro butano durante a extrusão. A densidade da célula foi controlada variando o teor de talco e a expansão da espuma foi observada mantendo um teor fixo de agente de sopro, ao variar as temperaturas do fundido e da matriz. Quando o teor de talco aumentou, a curva de expansão inclinou-se em direção à menor temperatura, evidência de que as espumas expandidas com um maior teor de talco foram

mais suscetíveis à perda de gás em temperaturas elevadas. A temperatura ótima para maximizar a expansão foi reduzida em prol de uma maior concentração de talco.

Pieter Spitael e Christopher W. Macosko [22] avaliaram a viscosidade extensional de diversos polímeros de polipropileno e suas misturas e, também, estudaram a extrusão destas blendas, usando dióxido de carbono como agente de sopro. A viscosidade uniaxial extensional foi quantificada e a espuma caracterizada com base na densidade aparente, tamanho de célula e concentração de células. O polímero linear não apresentou nenhum "endurecimento devido à deformação" *(strain hardening)* enquanto que os polímeros ramificados mostraram um pronunciado *strain hardening*. O *strain hardening* evita a coalescência da célula e conduz a maiores concentrações de células. Os polímeros ramificados possuem uma menor concentração de células quando comparados aos polímeros lineares. Mesmo assim, as blendas PP linear / PP ramificado atingiram uma concentração de células superior à dos polímeros no estado puro, o que sugere que mesmo pequenas quantidades de PP ramificado misturadas no PP linear podem melhorar o processo de espumagem. Os polímeros de PP foram espumados com o agente de sopro CO_2, na faixa de concentração de 4,2 a 5,2%, em peso, e 0,5% de talco, como agente nucleante.

M. H. Wagner, V. Schulze e A. Göttfert [23] informaram que num experimento Rheotens, a força tensil necessária para a elongação de um filamento extrudado é medida em função da taxa de estiramento (*draw ratio*). As curvas Rheotens se aplicam para fundidos de polímeros termo-reologicamente simples e são invariáveis com relação às alterações na temperatura do fundido; identicamente, se aplicam para os fundidos de polímeros com diferentes massas molares médias, mas com distribuição de massa molar e estrutura de ramificação semelhantes.

Zhijuan Xu, Ping Xue, Fuhua Zhu e Jimin He [51] estudaram o processo de espumagem via extrusão do PP de baixa densidade numa extrusora mono-rosca. Foram investigados os efeitos de cinco variáveis no comportamento da expansão de volume e na morfologia celular. Três tipos de PP com diferentes índices de fluidez, dois tipos de

agente químico de sopro, métodos de modificação de reticulação e de mistura, dois parâmetros operacionais (velocidade do parafuso e temperatura da matriz) e morfologia da matriz foram usados. Os resultados experimentais provaram que: quanto menor o Índice de Fluidez (0,45 a 10 g(10 min)$^{-1}$) melhor o PP espumado; o uso de azodicarbonamida como agente de sopro (método químico de espumagem) favorece a obtenção de espumas de PP com maior volume de expansão. A resistência do fundido pode ser otimizada e espumas de PP de baixa densidade podem ser produzidas pela adição controlada de agentes de reticulação ou de agentes de mistura apropriados. Baixas temperaturas na matriz (cerca de 155°C) e altas velocidades do parafuso (de 16 a 48 rpm) mostraram-se benéficas à espumagem. A alta pressão na matriz, num determinado nível, pode favorecer a produção de espumas de baixa densidade.

Bambara, John D; Hurley, Robert; Hooper, Robert; Beckwith, Robert w; Kozma, Matthew L. [59] desenvolveram espumas poliméricas a partir de HMSPP misturado com um copolímero e/ou homopolímero de PP, nas concentrações: 20% a 60% de HMSPP e 80 a 40% de copolímero e/ou homopolímero. A espumagem foi obtida usando agentes químicos ou agentes físicos de sopro, com ênfase para o dióxido de carbono associado a um agente nucleante (inorgânico e geralmente talco). Um dos propósitos da invenção é prover espumas de alta qualidade, de longa durabilidade e de fácil manutenção, a um baixo custo de produção.

Hughes; Kevin R, Sammler; Robert L., Suh; Kyung W, Zhao; Jin, Jhoen; Johan A., Tusim; Martin H [52] apresentam um processo para a preparação de espumas a partir de vários tipos de polipropileno, com densidade variando de 9,6 a 801 kg.m^{-3}, com teor de células abertas variando de 20 a 50%. O processo inclui o aquecimento de um Polipropileno com IF de 0,2 a 20 g(10 min)$^{-1}$ e uma resistência do fundido de pelo menos 39 cN, que, num estado fundido, sob a ação de um agente físico de sopro, produzirá uma espuma com densidade entre 9,6 a 801 kg.m^{-3}.

Rabello, M. S. [60] enfatiza que a extrusão pode ser utilizada na obtenção de diversos materiais expandidos, como filmes, tubos e perfis. Existem basicamente duas

técnicas que podem ser empregadas, utilizando-se espumantes químicos ou espumantes físicos. O processamento com agentes químicos de expansão utiliza o mesmo equipamento para extrusão convencional e emprega-se até 10% em peso de espumante. É requerido um bom controle de temperatura e é utilizado preferencialmente uma rosca com seção de mistura. A extrusão com espumantes físicos é muito mais complicada de operar. Consiste basicamente em se injetar sob pressão o agente de expansão no canhão da extrusora, em um ponto em que o polímero já esteja fundido. Normalmente a densidade das espumas produzidas por este método é acima de 250 $kg.m^{-3}$.

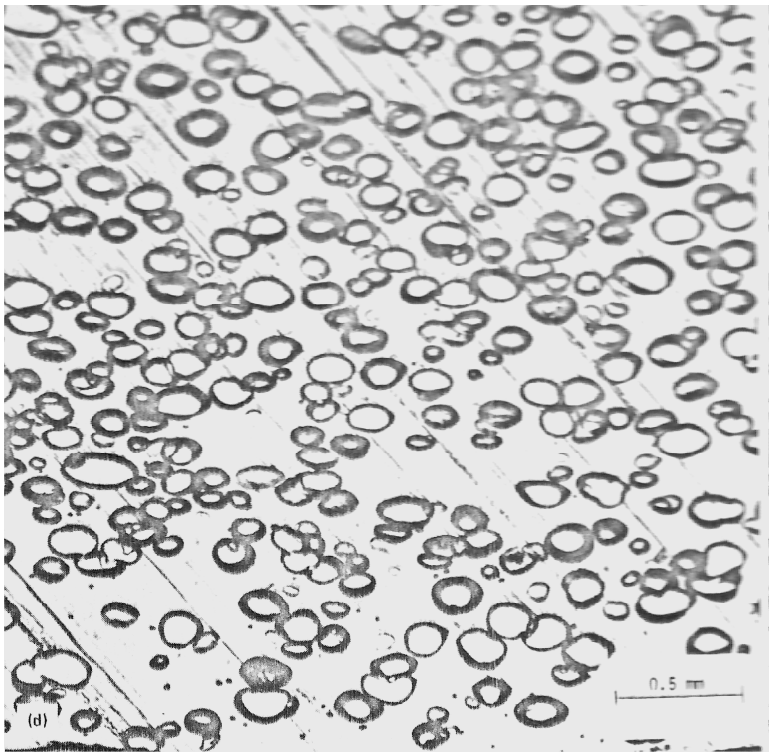


FIGURA 12. Microscopia óptica da estrutura celular de uma espuma de alta densidade (escala 0,5 mm) [61].

As espumas rígidas, estruturais, de alta densidade (Figura 12), foram obtidas com base nas informações obtidas na bibliografia suporte referenciada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno

O PP selecionado foi o H-503 (Braskem), na forma de grão, de Índice de Fluidez 3,5 g/10 minutos, visando enquadrar-se na janela de espumagem recomendada pela *Borealis* [1] , para o polipropileno: 2,0 – 3,0 g(10 min)$^{-1}$.

4.1.2 HMSPP (High Melt Strength Polypropylene)

Alíquotas do PP foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob acetileno, durante 48 horas. Posteriormente estas amostras foram irradiadas com radiação gama de Co^{60}, dose 12,5 kGy, a fim de obter o HMSPP ou Polipropileno com Alta Resistência do Fundido. Após a irradiação, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico *(annealing)*, 1 hora a 110°C em estufa, para eliminação dos radicais remanescentes e reações de terminação [12, 13].

A irradiação foi realizada na empresa Embrarad, que utiliza irradiadores de fonte de cobalto (^{60}Co) JS 7500 e JS 9699, de procedência MDS Nordion, Canadá, à temperatura ambiente e taxa de irradiação de 10 kGy h^{-1} , com monitoramento via dosímetro Harwell Red Perspex 4034 [39].

Remessas de PP 503 foram enviadas à Embrarad, para irradiação, e deram origem a 17 amostras de HMSPP, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Amostras irradiadas usadas no desenvolvimento do trabalho.

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	AMOSTRAS IRRADIADAS EM:
A, B, C, E	Fevereiro/2008
AA, BB, CC, DD	Novembro/2008
AAA, BBB, CCC, DDD	Março/2009
ABCC (Mistura de: AA, BB, CC e CCC)	Agosto/2009
I, II, III, IV, V	Agosto/2009

4.1.3 PP/HMSPP, 50% em peso

Foram preparadas misturas 50% em peso, de PP e HMSPP, a partir da Tabela 2, lembrando que todas as amostras irradiadas (HMSPP) foram previamente analisadas quanto ao índice de fluidez, teste que permite avaliar, indiretamente, a eficácia da preparação prévia de amostras para irradiação. [62].

Todas as misturas físicas entre PP e HMSPP, 50% em peso, foram previamente submetidas à extrusão, antes de efetuar as análises de IF, DSC e TGA e foram identificadas segundo a Tabela 3.

Tabela 3. Amostras preparadas a partir de amostras irradiadas, em proporção 50% em peso com PP (503).

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	AMOSTRAS PREPARADAS EM:
AA/503; BB/503; CC/503; DD/503	Novembro/2008
AAA/503; BBB/503; CCC/503; DDD/503	Março/2009
ABC/503 (Mistura entre AA/503, BB/503 e CC/503)	Agosto/2009
I/503; II/503	Setembro/2009

4.1.4 Talco

O talco (silicato de magnésio) empregado nas incorporações em PP, HMSPP e 50% PP/HMSPP foi o M-200 (malha 200 mesh), fornecido pela empresa Minérios Ouro Branco; na Tabela 4, estão apresentadas as amostras incorporadas com talco, utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 4. Amostras incorporadas com talco, usadas no desenvolvimento do trabalho.

AMOSTRAS INCORPORADAS COM TALCO	TALCO (%)
PP 503; ABCC; ABC/503	0,5
PP 503; ABCC; ABC/503	1
PP 503; RESÍDUO ESPUMADO DE PP 503; ABCC; ABC/503	2

4.1.5 Nitrogênio

O nitrogênio foi usado como agente físico de sopro **(*Physical Blowing Agent = PBA*).** Embora não tenha um bom coeficiente de difusibilidade, conforme mostra a Figura 13, foi selecionado para o desenvolvimento, por ser um gás ecologicamente correto (*eco-friendly gas*)

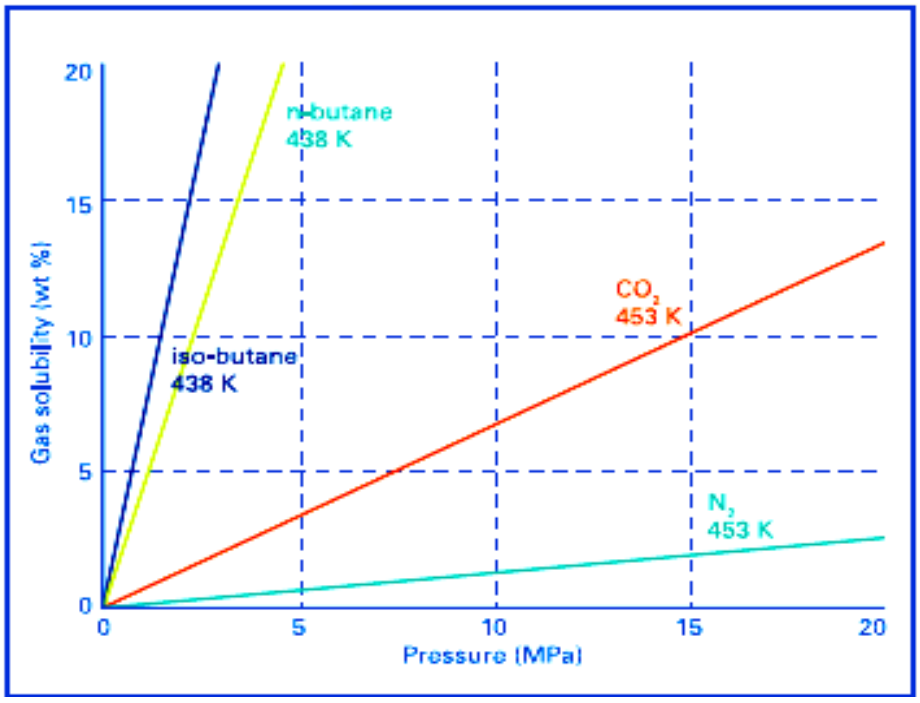


FIGURA13. Nitrogênio, como *Physical Blowing Agent* (agente físico de sopro) [1]

4.2 Métodos

4.2.1 Análises Térmicas

4.2.1.1 Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

O calorímetro exploratório diferencial (DSC) mede a diferença entre o fluxo de calor de uma amostra e um cadinho de referência, quando ambos são expostos ao mesmo programa de temperatura. Um fluxo de calor corresponde à energia transmitida, que é medida em Watts ou mW. A energia de integração, com relação ao tempo, resulta numa quantidade de energia expressa em mWs = mJ. A energia transmitida corresponde a uma mudança igual na entalpia da amostra. Quando a amostra absorve energia, a mudança de entalpia é endotérmica; quando a amostra libera energia, o processo é chamado exotérmico. As determinações de DSC fornecem informações sobre: efeitos térmicos na forma de picos, caracterizados por mudança de entalpia e faixa de

temperatura. Exemplos de tais efeitos térmicos incluem: fusão, cristalização, transição sólido-sólido, reação química.

Para obter a janela de temperatura de processamento do polímero é fundamental conhecer o ponto de fusão e sua resposta térmica durante o processo de aquecimento. O calorímetro exploratório diferencial (DSC) foi usado para estudar os comportamentos endotérmico e exotérmico dos materiais e determinar a cristalinidade das amostras.

A cristalinidade das amostras testadas foi calculada, usando a relação [63]:

$$\text{Grau de cristalinidade} = X_{DSC}(\%) = \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta H_T}\right) 100$$

na qual ΔH_T é a entalpia do PP 100% cristalino = 209 J.g^{-1} e ΔH_c é a entalpia apresentada pela amostra que está sendo avaliada.

As medidas foram obtidas usando o equipamento DSC-821 Differential Scanning Calorimeter, Mettler-Toledo (STAR software V3.10), apresentado na Figura 14, numa taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio, sob uma vazão de 50 mL.min^{-1}, em amostras pesando aproximadamente 10 mg. O nitrogênio usado possui grau de pureza 99,999%, com nível de oxigênio menor que 1 ppm (White Martins) [39]. O cadinho usado (*pan)* foi de alumínio, aberto, usando como referência, cadinho de alumínio, aberto, sem amostra. Para a primeira corrida, a célula foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 200°C e, em seguida, resfriada numa taxa de 10°C.min^{-1}, para a cristalização, até 50°C. Uma segunda corrida foi iniciada imediatamente após a primeira, e completada usando as mesmas condições anteriores, de acordo com o método ASTM D3417 [64].

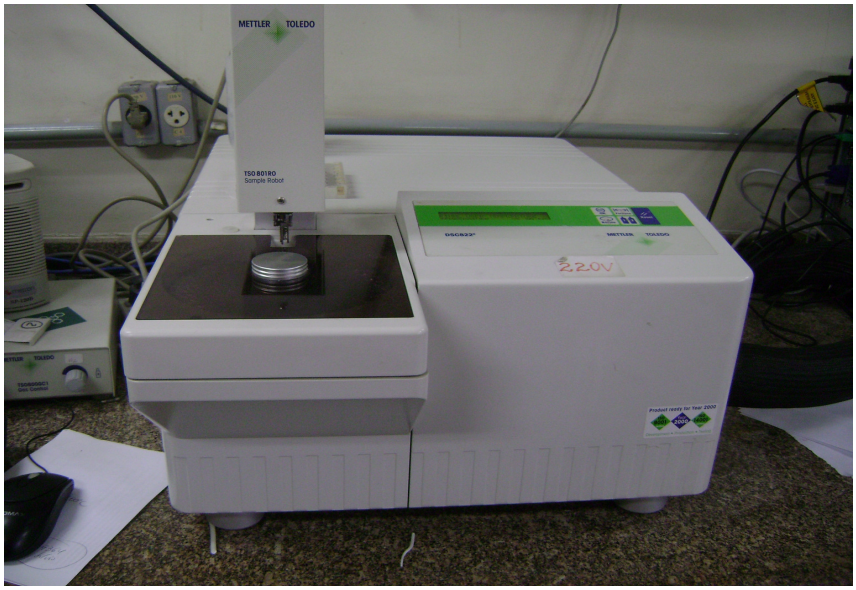


FIGURA 14. DSC-821 Calorímetro exploratório diferencial (DSC)

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a variação da propriedade física **massa** da amostra, em função da temperatura (ou comportamento de decomposição do material), foi usado o Analisador Termogravimétrico TGA/SDTA 851 Mettler-Toledo, com termobalança, apresentado na Figura 15, segundo o método ASTM E1641[65]. Os testes foram programados para atmosfera de nitrogênio, na vazão de 50 mL.min^{-1}, na faixa entre 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, capacidade 40 µL e o nitrogênio usado possui grau de pureza 99,999%, com nível de oxigênio menor que 1 ppm (White Martins).

O analisador termogravimétrico foi utilizado, com a finalidade de se obter os seguintes parâmetros:

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;

T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;

T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;

Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600°C;

$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante e as temperaturas de início de decomposição, a cada patamar. São, portanto, observadas mudanças na temperatura de início de decomposição (T_{onset}).

FIGURA 15. TGA/SDTA 851 Analisador termo-gravimétrico, Mettler-Toledo

4.2.2 Índice de Fluidez (IF)

O Índice de Fluidez é outro parâmetro que indica a viscosidade do fundido do polímero, a uma certa temperatura e é definido como a quantidade de polímero (em gramas) extrudado através de uma matriz com 2 mm de diâmetro, durante 10 minutos. O ensaio é realizado segundo o método ASTM D1238 [66] e na Figura 16 está mostrado o plastômetro empregado nas determinações.

O Índice de Fluidez está intimamente relacionado com a Resistência do Fundido do polímero; quanto maior for o resultado obtido para Índice de Fluidez, menor será o resultado apresentado para Resistência do Fundido [19, 67].

O Índice de Fluidez foi empregado como uma variável de controle do PP modificado por irradiação gama (HMSPP), na seleção de materiais para o desenvolvimento das espumas. Um rápido aumento de cisões de cadeia das macromoléculas de PP e, consequentemente, uma redução no peso molecular, é evidenciado pelo aumento do Índice de Fluidez [62].

FIGURA 16. Plastômetro Modular Melt Flow, Ceast

4.2.3 Teor de gel

Este ensaio permite determinar o grau de reticulação (ou enxertia) do polímero, proporcional ao teor de gel, que é a fração não solúvel, no solvente utilizado – xileno. O método ASTM D 2765 [69] consiste na extração da fração solúvel em xileno, à temperatura de ebulição, 135°C, durante 24 horas, conforme vista parcial da aparelhagem usada, apresentada na Figura 17. Após a extração, os espécimes retidos na malha de aço inoxidável de 60 mesh são removidos, secos e repesados. Para a obtenção de espumas, o objetivo da irradiação é apenas criar ramificações e não promover a reticulação. Na dose de 12,5 kGy, é esperado o valor ZERO para o homopolímero 503 [12].

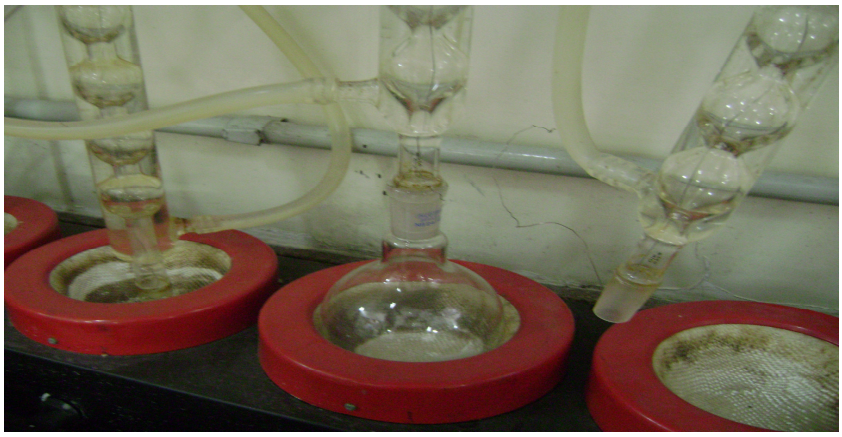


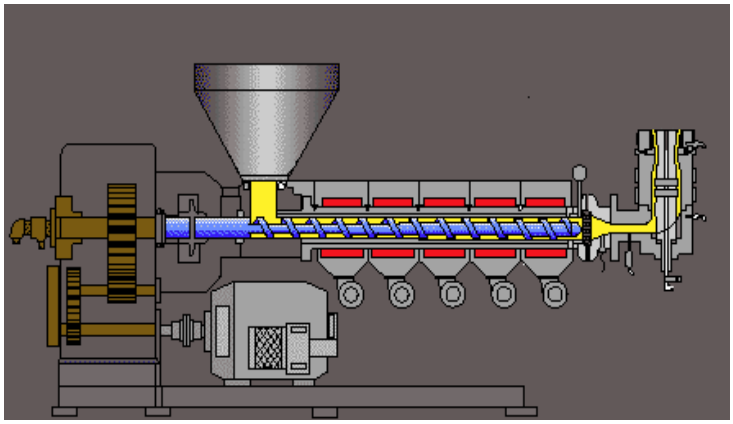
FIGURA 17. Vista parcial da aparelhagem usada no teste de teor de gel

4.2.4 Resistência do Fundido (Melt Strength)

A resistência do fundido depende dos entrelaçamentos entre as cadeias moleculares, que aumentam em função do aumento da massa molar. O equipamento usado para a avaliação da resistência do fundido consiste de uma extrusora mono-rosca de laboratório, marca Haake, equipada com uma matriz capilar e um aparelho Rheotens, como dispositivo de aplicação da força a uma dada aceleração para avaliação da resistência do filamento fundido, conforme apresentado na Figura 18, (a) e (b), respectivamente. Com este conjunto, as amostras são estiradas uniaxialmente e a força

tensil é registrada em função da velocidade tangencial das roldanas do Rheotens. A máxima força tensil atingida durante o teste é definida como a resistência do fundido [23, 24, 25].

Neste equipamento, as roldanas superiores são responsáveis pela medida e as inferiores pelo direcionamento do filamento. As condições experimentais utilizadas para a determinação da resistência do fundido foram as seguintes: temperatura de extrusão igual a 200°C; velocidade de extrusão de 10,0 rpm; diâmetro do capilar de 2,0 mm; distância entre roldanas de 0,2 mm e uma aceleração constante de 6,0 $mm.s^{-2}$.



(a)

(b)

FIGURA 18. Esquema de uma extrusora, com rosca simples (a) e equipamento Rheotens para medida da resistência do fundido (b).

4.3 Extrusão

4.3.1 Homogeneização da mistura PP / HMSPP, 50% em peso.

As misturas 50% PP/HMSPP (item 4.1.3) foram inicialmente extrudadas numa extrusora Haake mono-rosca, Rheomex 332 p, de porte pequeno, conforme apresentado na Figura 19. Esta extrusora foi equipada com parafuso especial para espumagem, taxa L/D 3:1,33 e taxa de compressão x/y 19/33 (Figuras 20, a e b). O perfil de processamento adotado foi o seguinte:

E1	**E2**	**E3**	**E4**	**D2**
175	200	210	220	180 **(°C)**

(**E1=zona de alimentação; E2 e E3=zona de compressão; E4=zona de cisalhamento da rosca de extrusão; D2=matriz.**

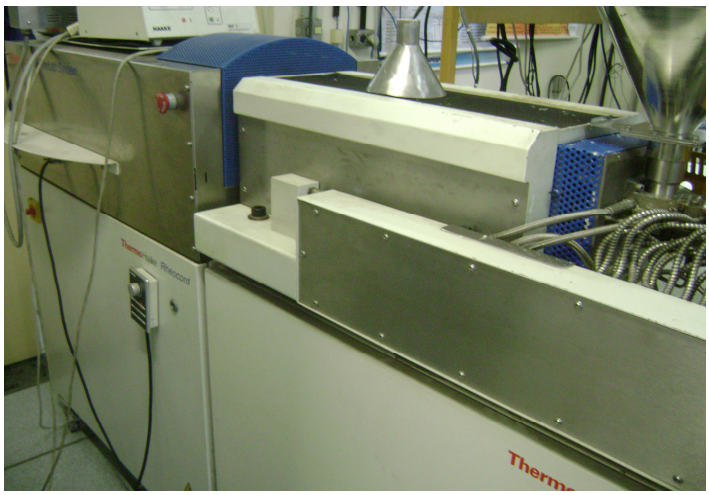
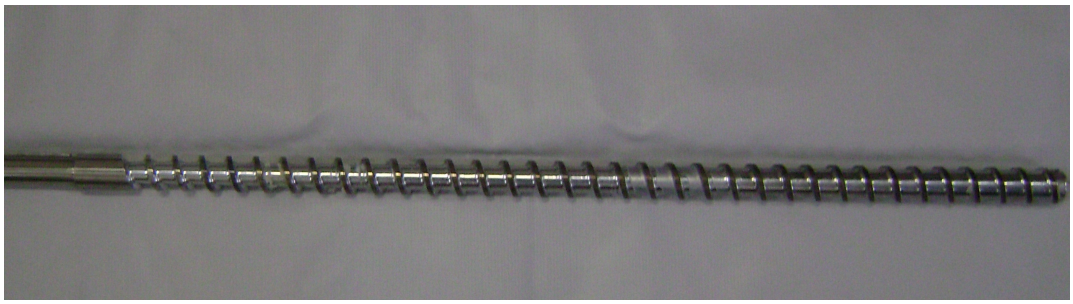
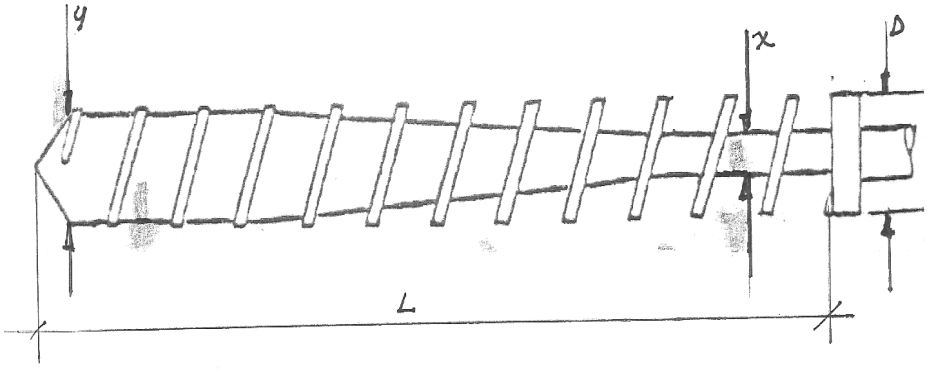


FIGURA 19. Vista parcial da extrusora Haake.

No processo de extrusão, o material sólido é introduzido na extrusora (Figura 19), por meio de um funil e, subsequentemente, por ação da gravidade, passa pela etapa de alimentação, seguida da de compressão e cisalhamento. Na zona de cisalhamento, o material está completamente no estado fundido.



(a)



(b)

FIGURA 20. Rosca utilizada nos experimentos (a) e esquema apresentando relação L/D e taxa de compressão x/y, que definem uma extrusora (b)

4.3.2 Incorporação com talco

Amostras de PP, HMSPP e PP/HMSPP 50% em peso foram individualmente incorporadas com talco, na extrusora, em concentrações ≤ 2%. Em seguida foram picotadas na granuladora Primotécnica (Figura 21 a, b), sendo parte para a confecção de corpos de prova para medidas no DMA e parte para a posterior extrusão sob pressão, com agente físico de expansão (nitrogênio), para a produção de espumas. O talco é um agente nucleante usado nas espumas, para conferir uma densidade homogênea de células.

(a)

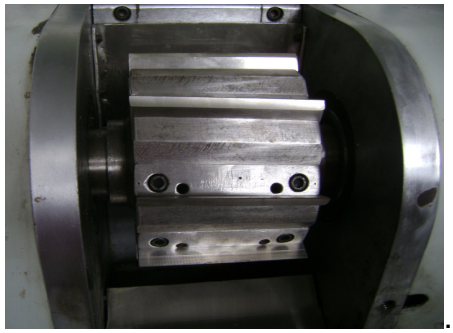

.(b)

FIGURA 21. Granuladora Primotécnica (a) e respectivas facas de corte (b)

4.4 Produção de espumas pelo método físico

Todas as amostras foram submetidas a extrusão sob pressão, pelo método físico de expansão, empregando o nitrogênio como agente de sopro. Na Figura 22 está apresentado esquema de uma extrusora, com indicação em vermelho, da localização da entrada para o agente de sopro (nitrogênio).

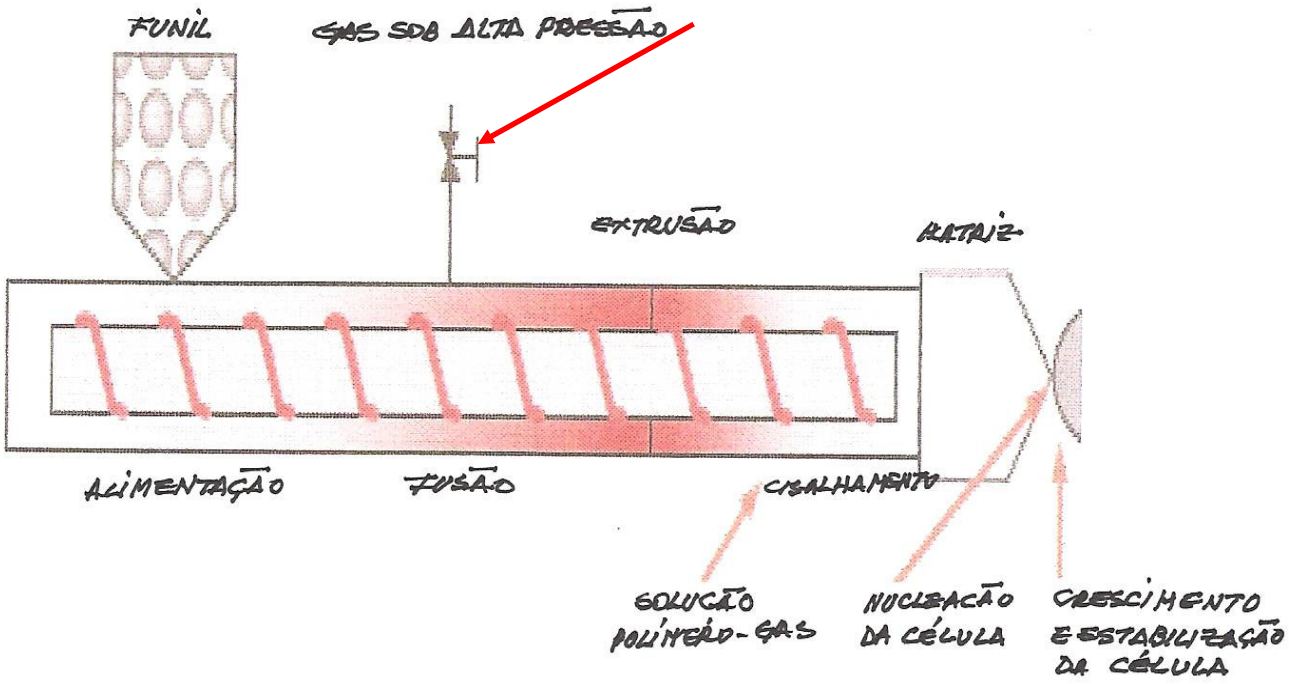


FIGURA 22. Esquema de extrusora, com indicação em vermelho da localização da entrada para o agente de sopro (nitrogênio).

Na Figura 23, detalhe da válvula de pressão que foi acoplada à extrusora Haake, no local indicado na Figura 22, acima.

FIGURA 23. Válvula de pressão

4.4.1 Espumas

As espumas obtidas pelo método físico de expansão, a partir dos materiais extrudados, foram devidamente identificadas, selecionadas e preparadas para os ensaios de: DSC, TGA, MEV, densidade e DMA.

4.4.1.1 MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

As amostras espumadas foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Philips, modelo XL30, na EPUSP, para avaliação da morfologia.

Após o período de imersão de 1 hora, em nitrogênio líquido, as amostras foram cuidadosamente fraturadas e suas seções transversais completamente revestidas com ouro, usando o *sputter coater* Balzers SCD 050 (Figura 24).

FIGURA 24. Sputter Coater Balzers SCD 050 (EPUSP) usado para revestir com ouro a seção transversal fracionada.

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 25) é um instrumento investigativo, fundamental no estudo da morfologia celular dos compostos espumados, visando a identificação das espumas em células abertas e fechadas.

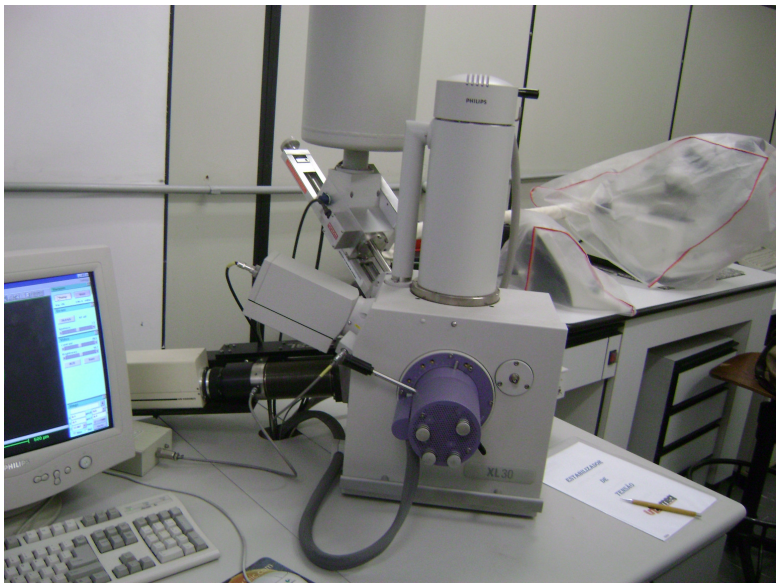


FIGURA 25. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 (EPUSP), para avaliar a morfologia celular fracionada (seção transversal).

4.4.1.2 Densidade

As amostras espumadas apresentaram uma aparência rígida, dura, de forma cilíndrica, porém irregular; na Figura 26 estão apresentados espécimes de HMSPP, para efeito demonstrativo.

FIGURA 26. Amostras de HMSPP espumadas.

Para a preparação de corpos de prova com uma configuração geométrica passível de cálculo volumétrico para a determinação da densidade, foi utilizado, basicamente, um esmeril (Figura 27) e um Disco de corte (Figura 28), ambos no laboratório de Polímeros da Fatec.

FIGURA 27. Esmeril

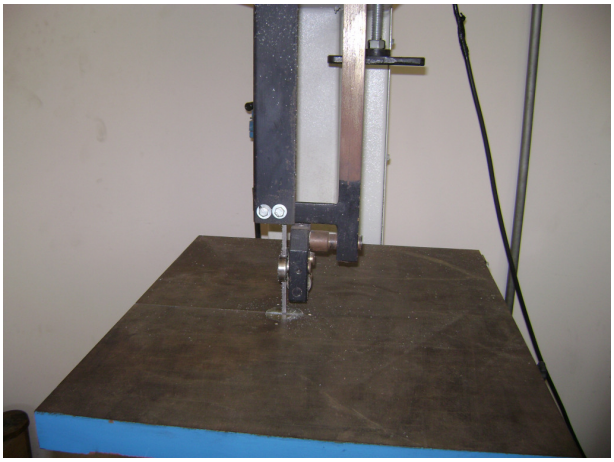


FIGURA 28. Disco de corte.

Com o emprego destas ferramentas, foi possível a obtenção de corpos de prova em forma cilíndrica, conforme mostrado na Figura 29.

FIGURA 29. Amostra espumada de HMSPP, “preparada” para o teste de densidade.

Ainda no Laboratório da Fatec, as amostras foram pesadas na balança analítica, mostrada na Figura 30.

FIGURA 30. Balança Analítica Omnimark.

As análises de densidade foram determinadas segundo o método ASTM D 1622[70].

4.4.1.3 DMA (Dynamic Mechanical Analysis = Análise Mecanodinâmica)

O DMA permite a determinação quantitativa das propriedades mecânicas de uma amostra ao submetê-la a uma carga oscilante, em uma dada freqüência, temperatura e durante um tempo determinado. A aplicação da carga tem por objetivo gerar uma deformação pre-determinada na amostra e as forças correspondentes são medidas. Na Figura 31, está representado o esquema de um DMA sob carga vertical.

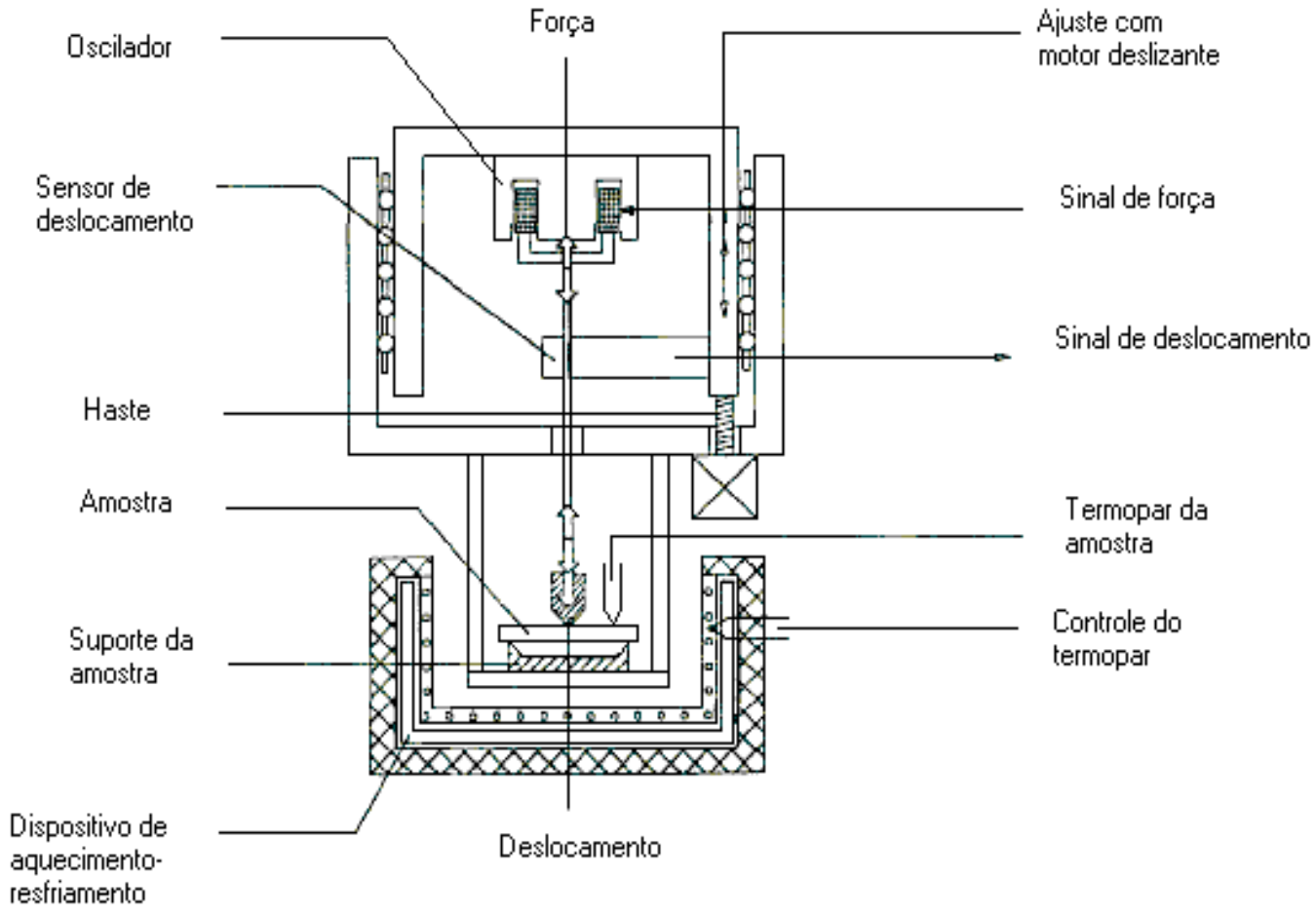


FIGURA 31. Esquema de um DMA sob carga vertical.

O analisador consiste de um oscilador (freqüência discreta na faixa de 0,01 a 100 Hz) que converte sinal elétrico em força, a qual é aplicada à amostra por meio de haste. A posição da amostra é registrada pelo transdutor de deslocamento, que mede a amplitude de deslocamento com grande sensibilidade (1 a 240 μm de amplitude). A temperatura da amostra é medida por um termopar colocado próximo à superfície lateral da amostra.

Na Figura 32 está apresentado um exemplo de curva obtida pelo método de DMA.

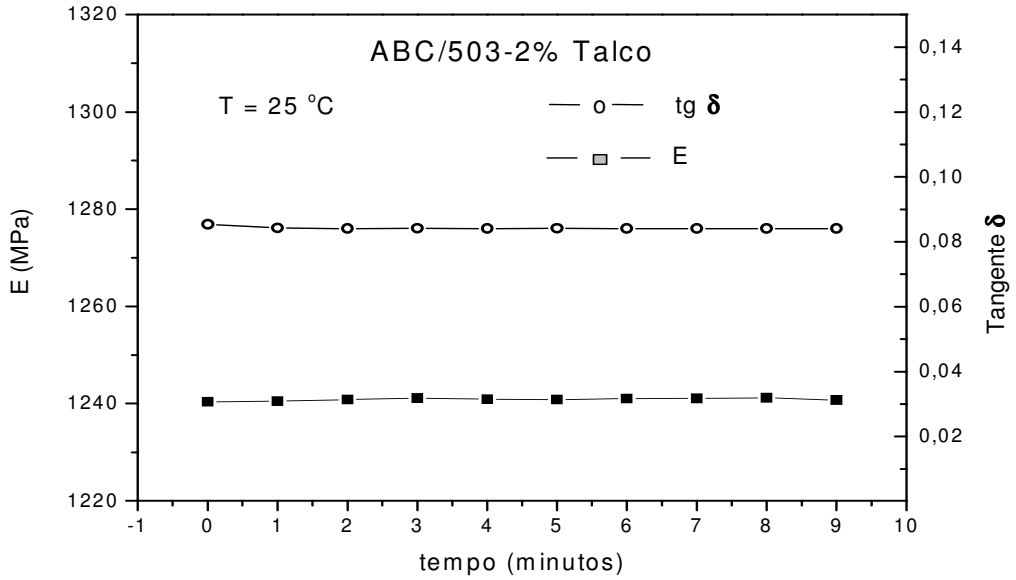


FIGURA 32. Exemplo de curvas obtidas com o DMA.

As curvas do exemplo da Figura 32 representam a variação do módulo de elasticidade e da tangente delta em função do tempo de ensaio. A tangente delta (Tan delta) é a quantificação da energia dissipada pelo material durante o ensaio dinâmico.

O modulo de Young (armazenamento) é dado pela relação entre a tensão e a deformação resultante. A importância técnica de que o módulo de Young seja grande com relação à densidade deu lugar ao desenvolvimento de diversas técnicas para incrementar o valor desta propriedade. Um módulo de elasticidade relativamente alto, com densidade baixa, permite obter uma rigidez específica muito elevada e pode minimizar o peso de uma estrutura. Na Figura 33, é mostrado o Analisador Mecanodinâmico Netzch 242.

FIGURA 33. DMA - Analisador Mecanodinâmico Netzch 242.

As amostras citadas no item anterior e usadas para as determinações de densidade foram preparadas na Oficina mecânica do Ipen, na forma retangular, para as análises de DMA. O método empregado para as determinações de DMA foi o ASTM D 4440 [71].

As dimensões utilizadas para as amostras foram: 45 – 50 mm x 2 – 3 mm x 5 – 10 mm (comprimento x espessura x largura), sendo as dimensões maiores obtidas com as amostras cortadas na fresa e as menores, nas termoformadas.

O cálculo do módulo de Young (E) é obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$E = \frac{l^3 F}{4.b.h^3.a}$$

na qual “E” é o módulo de Young, “l” a distância entre os suportes, “b” a largura da amostra, “h” a espessura desta, “F” a força aplicada e “a” a amplitude de deformação.

Como condições de análise, foi estabelecido que se aplicaria uma deformação de 60 μm (a = 60 μm), a uma freqüência de 1 Hz, à temperatura de 25 ± 1°C. Todas as amostras foram analisadas com os suportes a uma distância de 40 mm (l = 40). Todas as análises foram feitas em um intervalo de 10 minutos, com leituras tomadas a cada minuto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais usados na espumagem.

5.1.1 Índice de Fluidez.

Os materiais irradiados foram previamente submetidos aos testes de Índice de Fluidez, a fim de, indiretamente, verificar a eficácia da preparação das amostras e da irradiação, propriamente dita. Na tabela 5 estão apresentados os resultados de IF obtidos para as amostras irradiadas.

Embora as amostras tenham sido preparadas a partir do PP 503, seguindo todas as recomendações para evitar a entrada de oxigênio nas embalagens, permitindo apenas a presença de acetileno, os resultados variaram de 1,10 a 13,86 g(10 min)$^{-1}$.

As amostras 50% em peso de PP/HMSPP, preparadas em função dos resultados satisfatórios obtidos para as amostras irradiadas apresentados na Tabela 5, apresentaram resultados de Índice de Fluidez listados na Tabela 6, compatíveis com o esperado.

Tabela 5. Índice de Fluidez em amostras irradiadas

AMOSTRA IRRADIADA	**INDICE DE FLUIDEZ, 230°C, 2,16 kg (g.(10 min)$^{-1}$)**
A	12,54
B	6,48
C	13,82
D	11,80
E	4,55
AA	5,77
BB	6,39
CC	6,44
DD	3,72
AAA	9,98
BBB	12,25
CCC	6,37
DDD	13,86
ABCC (mistura entre AA, BB, CC e CCC) (*)	11,53
I	3,70
II	1,55
III	1,10
IV	2,00
V	8,66

(*) Amostra previamente homogeneizada em extrusora

Tabela 6. Índice de Fluidez em amostras preparadas em função das amostras irradiadas.

AMOSTRA 50% de PP 503 com PP modificado por radiação gama	**INDICE DE FLUIDEZ, 230°C, 2,16 kg (g.(10 min)$^{-1}$)**
AA/503	4,55
BB/503	4,28
CC/503	4,95
DD/503	3,67
AAA/503	7,46
BBB/503	9,38
CCC/503	5,98
DDD/503	9,59
ABC/503	6,30
I/503	3,65
II/503	1,60

5.1.2 DSC

Os materiais listados na Tabela 2, item 4.1.2 (HMSPP), Tabela 3, item 4.1.3 (PP/HMSPP) e as amostras incorporadas com talco apresentadas na Tabela 4, item 4.1.4, foram previamente homogeneizados em extrusora e posteriormente granulados, visando adequa-los para as análises térmicas no DSC e TGA.

Os resultados obtidos foram dispostos nas tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7. PP 503 e materiais irradiados.

	Δ H (mJ)	T_{m1} (° C)	Cristalinidade (%)	T_C (° C)	Δ H (mJ)	T_{m2} (° C)	Cristalinidade (%)
PP - 503	1407,43	168,32	44,60	115,61	1508,66	163,96	47,80
A	2269,78	173,90	55,41	106,50	2291,35	168,40	55.93
B	1505,88	165,88	51,84	120,23	1596,30	161,39	54,95
C	2260,12	173,18	59,41	111,36	1931,71	168,01	50,78
E	2100,08	171,72	66,54	108,86	2106,80	164,15	66,75
AA	1139,43	167,59	45,06	119,26	1264,61	162,12	50,00
BB	947,85	165,87	45,81	120,03	981,59	161,10	47,44
CC	1201,13	166,90	48,70	121,89	1300,58	162,15	52,74
DD	942,50	165,99	46,02	122,41	1076,40	161,06	52,55
AAA	926,56	168,44	39,93	108,56	1056,91	163,60	45,56
BBB	717,64	168,62	42,92	108,17	767,05	163,27	45,88
CCC	587,87	168,66	40,18	109,55	646,09	157,68	44,16
DDD	935,06	168,26	41,05	106,52	981,96	164,26	43,10
ABCC	1179,70	164,19	51,60	119,69	1296,42	159,71	56,60
I	2190,31	166,31	51,60	122,48	2374,24	161,84	56,00
II	1641,92	166,92	52,70	120,86	1761,52	161,07	56,60

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Os dados da Tabela 7, correspondentes à “segunda varredura”, foram inseridos num gráfico de fluxo de calor (entalpia) em função da temperatura, apresentado na Figura 34.

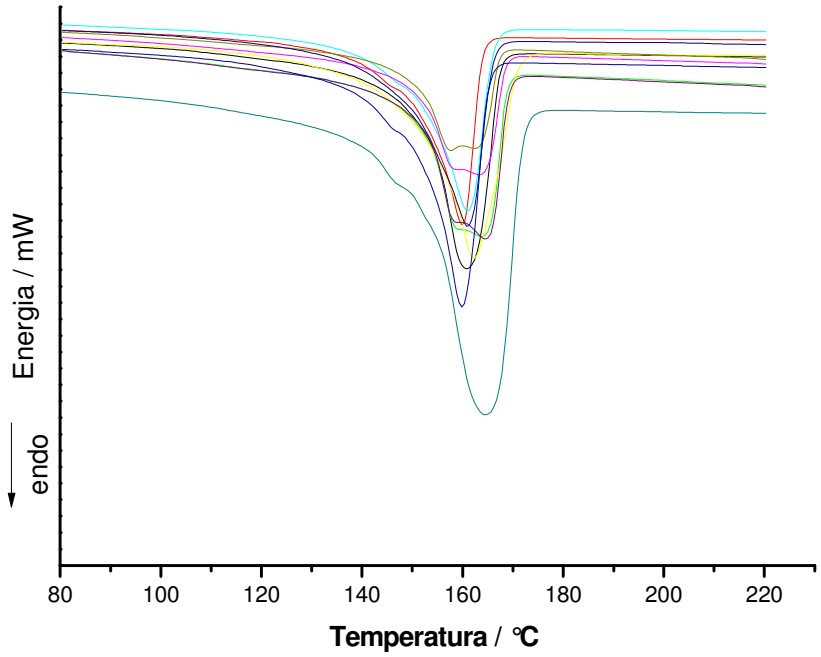


FIGURA 34. Curvas de DSC obtidas para os materiais irradiados, a 12,5 kGy, em acetileno, a partir de PP-503, com índice de fluidez = 3,50 g(10 min)$^{-1}$

A cristalinidade variou de 43,10% (amostra DDD, IF = 13,86 g(10 min)$^{-1}$ a 66,75% (amostra E, IF = 4,55 g(10 min)$^{-1}$). A tendência verificada é de que quanto maior o indice de fluidez, menor o valor da cristalinidade.

A cristalinidade em função da variação de T_{m2} apresentou a seguinte tendência: Os maiores valores obtidos para T_{m2} foram apresentados para as amostras A e C (168,40 e 168,01 °C, respectivamente), com valores para cristalinidade correspondendo a 55,93% e 50,78%, respectivamente. O menor valor para T_{m2} foi encontrado para a amostra CCC, correspondendo a uma cristalinidade igual a 44,16%. Foi observada, portanto, para as amostras analisadas, uma certa tendência da cristalinidade ser diretamente proporcional ao T_{m2}.

Tabela 8. PP 503 e misturas 50% em peso, PP/HMSPP, previamente homogeneizadas em extrusora e posteriormente granuladas.

	Δ H (mJ)	T_{m1} (° C)	Cristalinidade (%)	T_C (° C)	Δ H (mJ)	T_{m2} (° C)	Cristalinidade (%)
PP - 503	1407,43	168,32	44,60	115,61	1508,66	163,96	47,80
AA/503	1160,36	167,21	50,94	121,45	1244,44	161,60	54,63
BB/503	1358,96	157,83	47,46	120,46	1339,85	162,09	46,79
CC/503	1220,58	165,22	49,49	121,68	1316,79	162,08	53,39
DD/503	1406,67	168,86	46,10	122,76	1480,26	163,78	48,51
AAA/503	1273,78	170,77	39,58	107,60	1409,58	164,85	43,79
BBB/503	1461,76	170,62	39,97	106,89	1651,33	165,04	45,15
CCC/503	1488,93	168,13	43,71	108,99	1531,93	163,74	44,97
DDD/503	1302,26	171,64	36,65	105,55	1425,05	166,25	40,11
ABC/503	1054,00	165,97	49,20	120,89	1190,97	161,34	55,60
I / 503	1763,79	166,24	54,10	121,29	1842,10	163,12	56,50
II / 503	1350,34	167,98	51,70	121,17	1390,50	162,53	53,20

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Os dados da Tabela 8, correspondentes à “segunda varredura”, foram inseridos num gráfico de fluxo de calor (entalpia) em função da temperatura, apresentado na Figura 35.

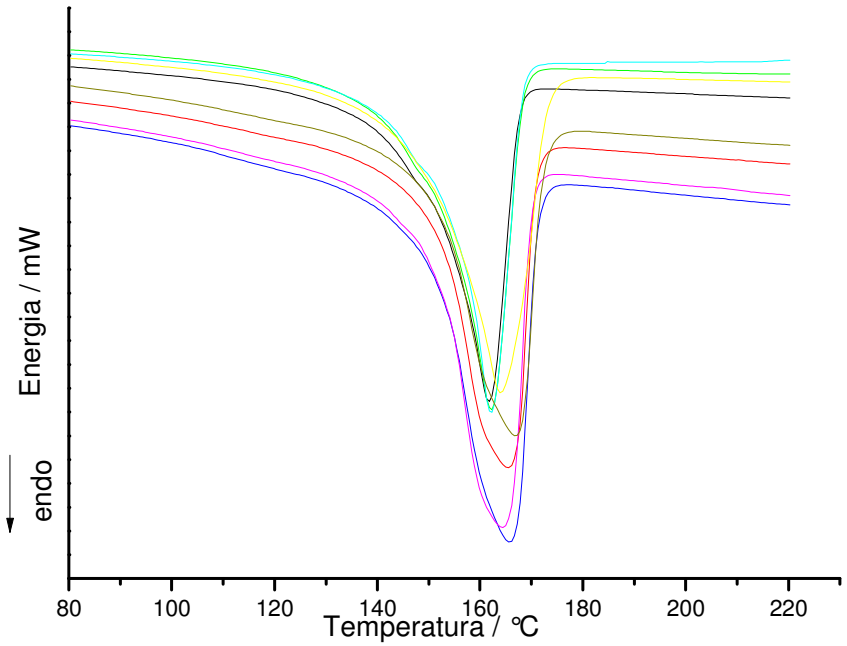


FIGURA 35. Curvas de DSC obtidas para os materiais misturados 50% em peso, contendo PP-503 e PP irradiado, a 12,5 kGy, em acetileno, com índice de fluidez = 3,50 g(10 min)$^{-1}$.

A Tabela 8 apresentou uma variação de cristalinidade de 40,11% (DDD/503, IF = 9,59 g(10 min)$^{-1}$) a 56,50% (I/503, IF = 3,65 g (10 min)$^{-1}$). Também neste caso, foi verificada a tendência de amostras com maiores valores de índice de fluidez apresentarem menores valores para cristalinidade, e, vice-versa.

O maior valor obtido para T_{m2} foi mostrado pela amostra DDD/503 (166,25°C) , correspondendo a um valor de 40,11% para cristalinidade, enquanto que o menor valor de T_{m2} foi apresentado pela amostra ABC/503 (161,34°C), correspondendo a uma cristalinidade igual a 55,60%. Neste caso, a tendência foi a de que quanto maior T_{m2}, menor a cristalinidade, e, vice-versa.

Na Figura 35, estão indicadas as amostras ABC/503, com menor T_{m2} e DDD/503, com maior T_{m2}.

Tabela 9. PP 503 e materiais incorporados com talco

	Δ H (mJ)	T_{m1} (° C)	Cristalinidade (%)	T_C (° C)	Δ H (mJ)	T_{m2} (° C)	Cristalinidade (%)
PP 503	1407,43	168,32	44,60	115,61	1508,66	163,96	47,80
PP 503 + 2% TALCO	974,95	166,16	41,50	118,20	1190,00	161,51	50,60
ABCC + 1% TALCO	1218,28	166,12	55,00	121,59	1254,43	161,19	56,60
ABCC + 2% TALCO	1562,18	166,27	54,20	122,63	1650,22	162,56	57,20
ABC/503 + 1% TALCO	1242,15	167,61	51,70	123,01	1321,50	162,48	55,00
ABC/503 + 2% TALCO	1306,93	167,29	52,10	119,93	1341,55	162,19	53,50

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Os dados da Tabela 9, correspondentes à “segunda varredura”, foram inseridos num gráfico de fluxo de calor (entalpia) em função da temperatura, apresentado na Figura 36.

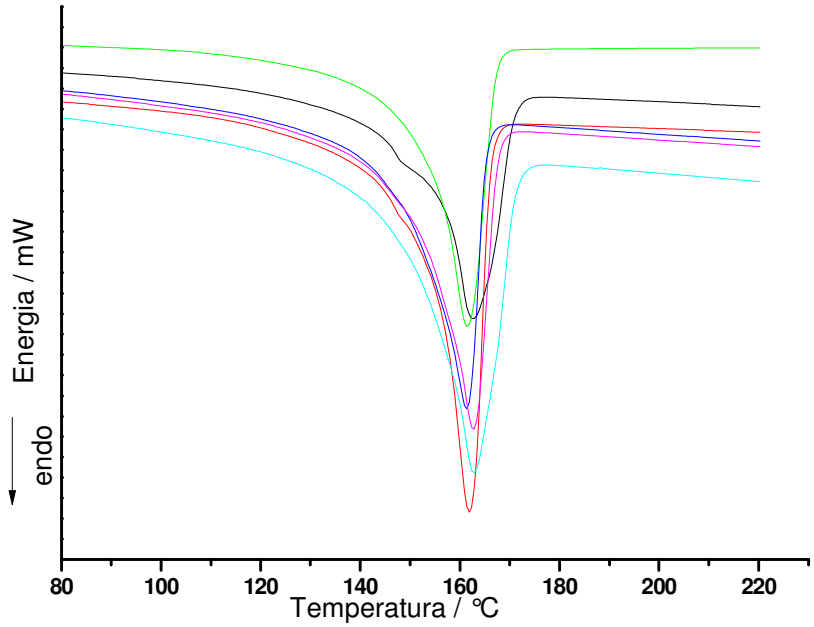


FIGURA 36. DSC das amostras de PP-503, PP-503 modificado por irradiação gama a 12,5 kGy, em acetileno e mistura 50%, em peso, de PP-503 e PP-503 modificado, com talco, previamente homogeneizadas em extrusora.

A Tabela 9 apresentou uma variação de cristalinidade de 50,60% (PP 503 + 2% talco) a 57,20% (ABCC + 2% talco).

A introdução de talco provocou o aumento de cristalinidade em todas as amostras analisadas.

O material reticulado (ABCC) mostrou maior cristalinidade com a introdução de talco, seguido do material referente à mistura 50% em peso de PP-503 e reticulado (ABCC/503). Os valores apresentados para T_{m2} apresentaram pouca variação, com a introdução de talco; apenas para a amostra de PP-503, foi verificada a tendência de que para um maior valor de T_{m2}, corresponde um menor valor para cristalinidade.

5.1.3 TGA

Os materiais listados na Tabela 2, item 4.1.2 (HMSPP), Tabela 3, item 4.1.3 (PP/HMSPP) e as amostras incorporadas com talco apresentadas na Tabela 4, item 4.1.4, foram previamente homogeneizados em extrusora e posteriormente granulados, visando adequá-los para a análise termogravimétrica de TGA.

Os resultados obtidos para TGA, nas amostras testadas, foram dispostos nas tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10. PP 503 e materiais irradiados.

	T_{ONSET}	T_{ENDSET}	T_{PEAK}	ΔT	RESÍDUO
	(° C)	(° C)	(° C)	(° C)	(%)
PP - 503	441,37	475,19	462	33,82	0,7947
A	441,02	473,80	461	32,78	1,1171
B	441,06	471,50	460	30,44	1,1719
C	440,45	475,09	461	34,64	0,9924
E	438,35	473,35	460	35,00	0,9509
AA	440,81	470,13	459	29,32	1,0796
BB	440,60	468,94	460	28,34	1,0151
CC	439,39	467,15	459	27,76	0,0496
DD	439,46	470,67	460	31,21	0,9122
AAA	435,17	472,55	460	37,38	0,6636
BBB	413,68	456,77	441	43,09	0,3038
CCC	436,13	470,79	431	34,66	0,8290
DDD	436,37	469,19	455	32,82	2,1826
ABCC	434,17	472,09	467	37,92	1,0900
I	438,23	471,20	470	32,97	1,1400
II	436,25	471,77	464	35,52	1,4100

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600^{o}C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

Os dados obtidos na Tabela 10 foram inseridos num gráfico de variação de massa em função da temperatura, apresentados na Figura 37.

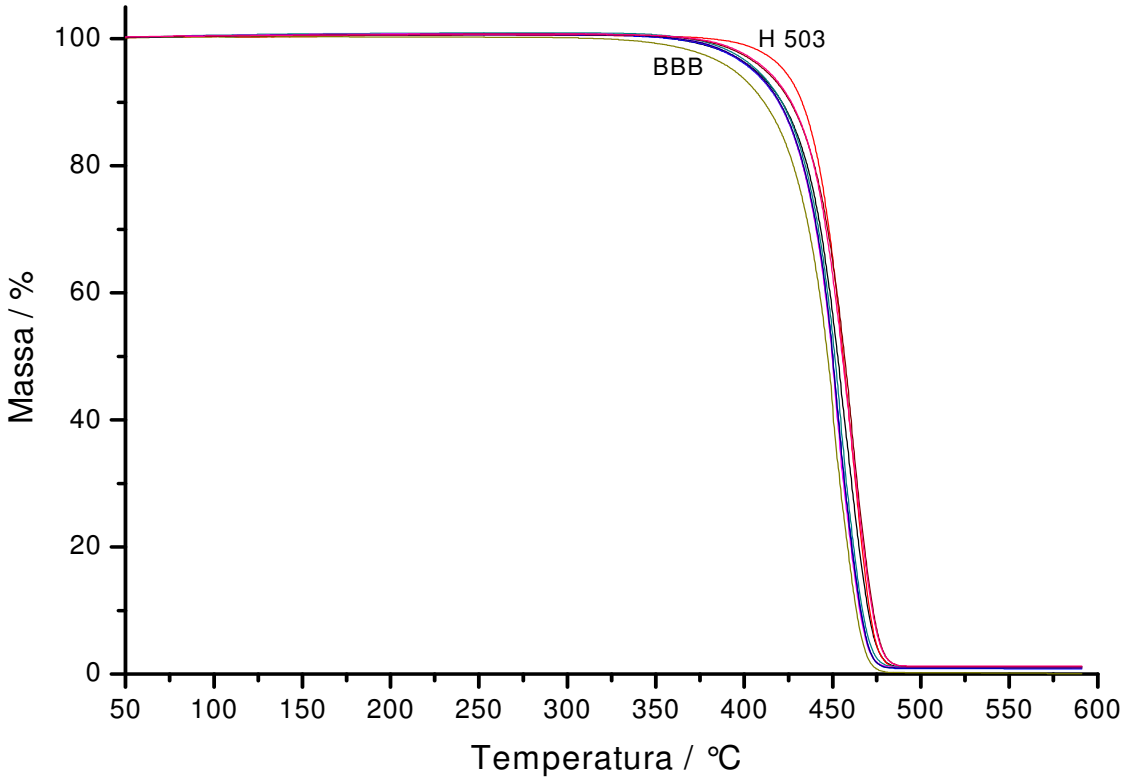


FIGURA 37. Curva de perda de massa, em atmosfera inerte, de PP 503 e de sua modificação, sob irradiação gama, a 12,5 kGy.

O menor T_{onset} (413,68°C) foi verificado para a amostra BBB (índice de fluidez igual a 12,25 g(10 min)$^{-1}$), enquanto que o maior T_{onset} (441,37°C), para o PP-503 (índice de fluidez igual a 3,50 g(10 min)$^{-1}$). A tendência, neste caso, é a de que quanto menor o T_{onset}, maior será o índice de fluidez, e vice-versa.

Na Figura 37, estão indicadas as amostras BBB (menor T_{onset}) e PP-503 (maior $T_{onset)}$

Tabela 11. PP 503 e misturas 50% em peso, PP/HMSPP, previamente homogeneizadas em extrusora.

	T_{ONSET} (° C)	T_{ENDSET} (° C)	T_{PEAK} (° C)	ΔT (° C)	RESÍDUO (%)
PP - 503	441,37	475,19	462	33,82	0,7947
AA/503	438,16	473,94	460	35,78	1,1656
BB/503	438,38	472,95	460	34,57	1,4680
CC/503	437,94	473,53	460	35,59	1,4376
DD/503	438,02	472,87	460	34,85	1,8377
AAA/503	430,29	465,87	451	35,58	1,7433
BBB/503	435,77	472,25	459	36,48	0,8604
CCC/503	437,37	471,16	458	33,79	1,1562
DDD/503	435,66	470,26	453	34,60	1,6314
ABC/503	438,58	474,85	470	36,27	1,1500
I / 503	439,22	475,01	470	35,79	0,7772
II / 503	435,66	472,69	469	37,03	1,2013

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600°C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

Os dados obtidos na Tabela 11 foram inseridos num gráfico de variação de massa em função da temperatura, apresentados na Figura 38.

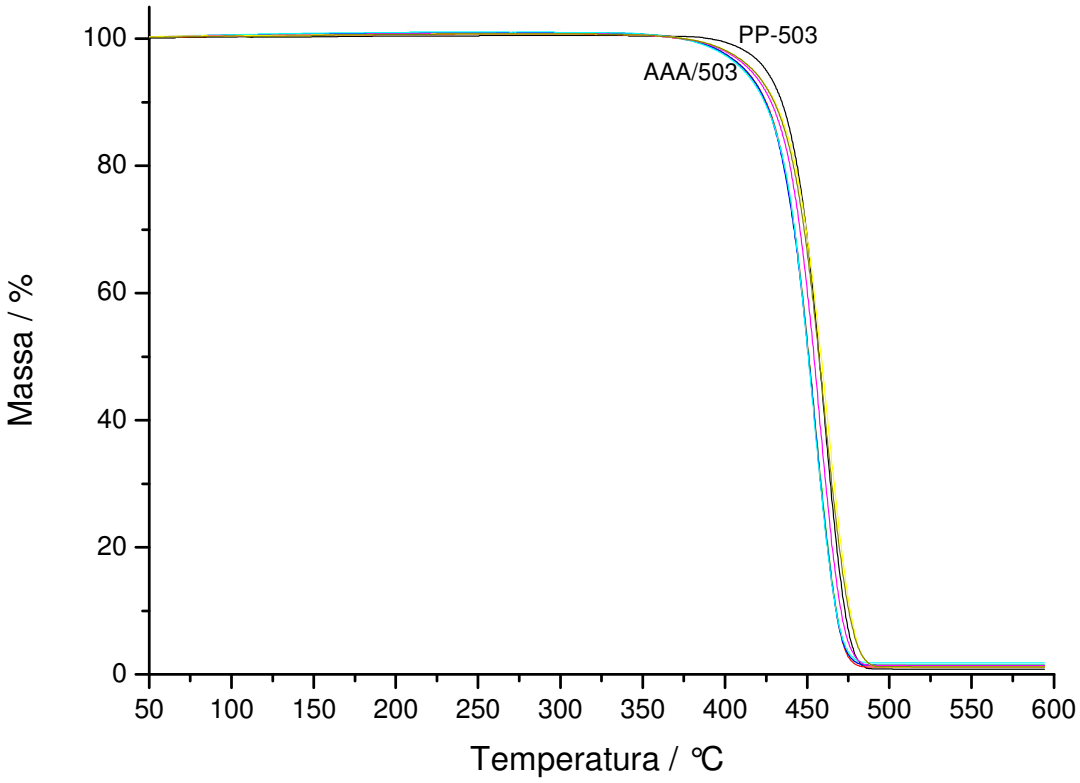


FIGURA 38. Curva de perda de massa, de misturas 50% em peso de PP 503 e de sua modificação, em atmosfera inerte, sob irradiação gama, a 12,5 kGy.

O menor valor obtido para T_{onset} (430,29°C) foi obtido para a amostra AAA/503 (índice de fluidez = 7,46 g(10 min)$^{-1}$) e o maior (441,37°C) para o PP-503 (índice de fluidez = 3,50 g(10 min)$^{-1}$) e a tendência continua sendo mantida: quanto maior o T_{onset}, menor o índice de fluidez e vice-versa.

Os dados obtidos na Tabela 12 foram inseridos num gráfico de variação de massa em função da temperatura, apresentados na Figura 39.

Tabela 12. PP 503 e materiais incorporados com talco

	T_{ONSET} (° C)	T_{ENDSET} (° C)	T_{PEAK} (° C)	∆T (° C)	RESÍDUO (%)
PP - 503	441,37	475,19	462	33,82	0,7947
PP 503 + 2% TALCO	441,94	478,43	472	36,49	4,9600
ABCC + 1% TALCO	437,44	472,05	465	35,61	0,4733
ABCC + 2% TALCO	438,45	473,63	468	35,18	2,0852
ABC/503 + 1% TALCO	438,52	473,68	469	35,16	2,5637
ABC/503 + 2% TALCO	439,13	474,67	469	35,54	2,6300

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600°C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

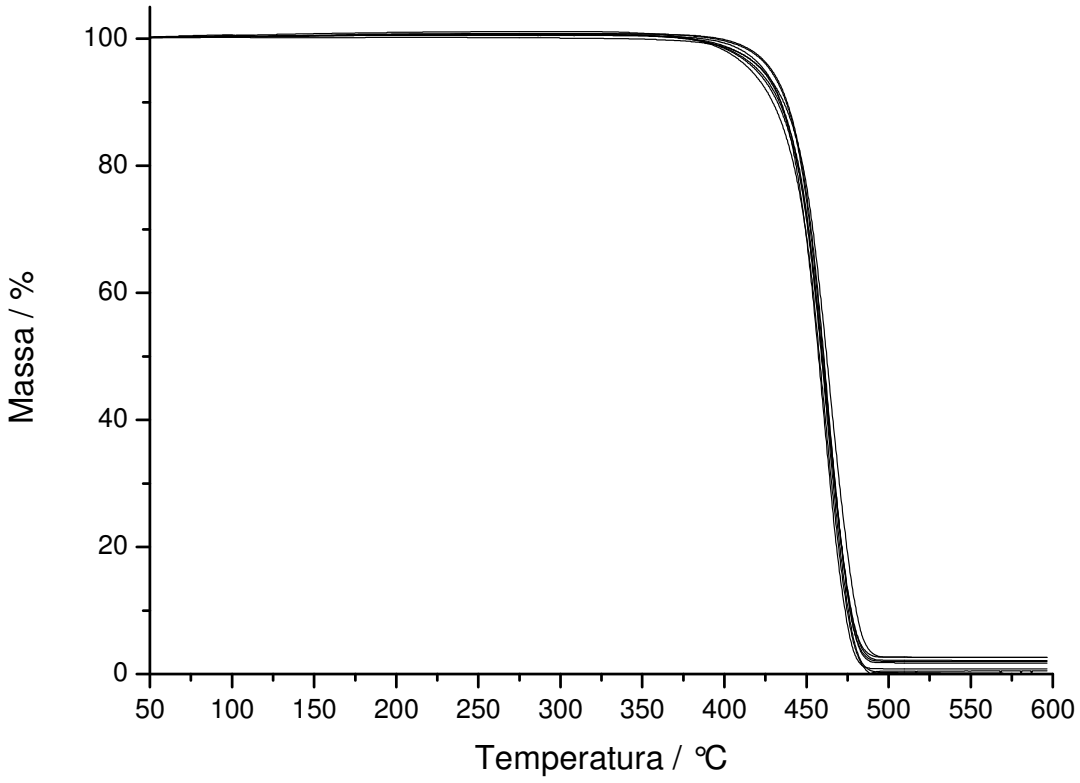


FIGURA 39. Curva de perda de massa de materiais incorporados com talco.

Os valores para T_{onset} apresentaram uma variação pequena (437,44 a 441,94°C) e, conforme mostrado na Figura 39, as curvas estão superpostas, sem nenhuma tendência a ser comentada, com resíduos aumentando com a maior concentração de talco.

5.1.4 Teor de gel

As amostras de HMSPP e PP/HMSPP, 50% em peso, apresentaram resultados iguais a zero para a fração gel.

O valor ZERO era esperado, uma vez que o 503 irradiado só apresenta valores diferentes de zero, para irradiações acima de 20 kGy [12]; além disso, para o desenvolvimento das espumas, é fundamental promover no material irradiado a enxertia e não a reticulação.

5.1.5 Resistência do Fundido (Melt Strength)

Algumas amostras de PP-503, HMSPP e PP/HMSPP 50% em peso foram analisadas para Resistência do Fundido, na temperatura de 200°C. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 40 e 41.

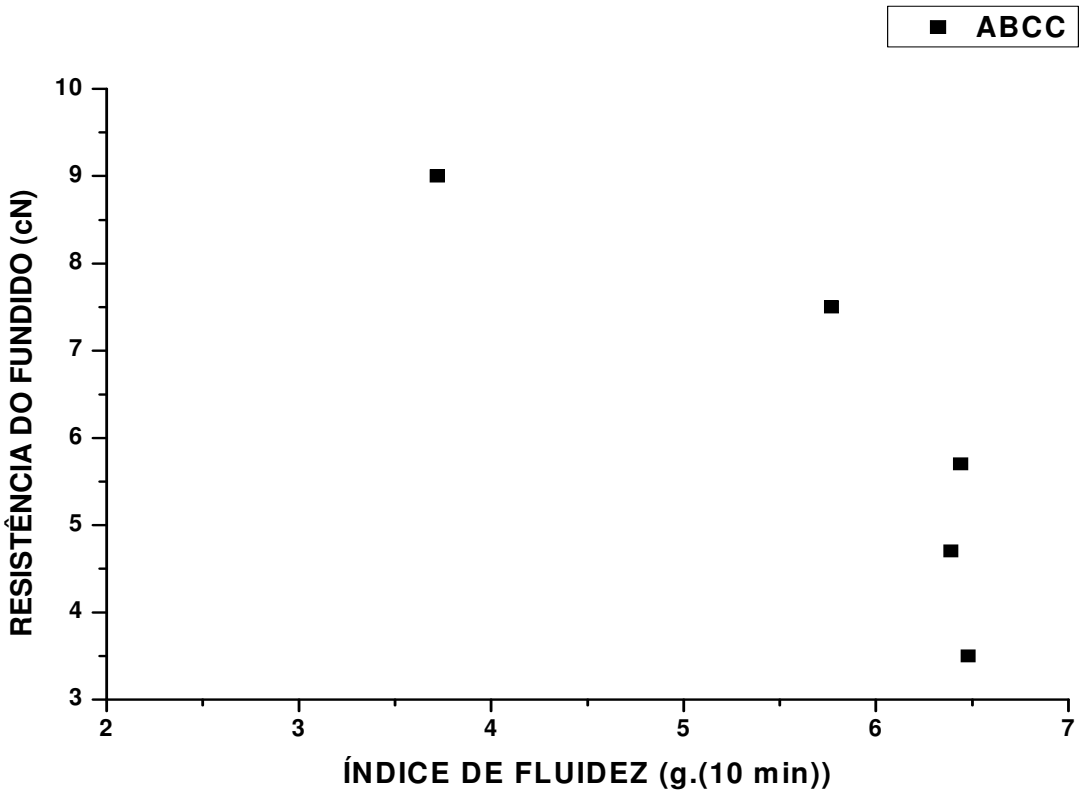


FIGURA 40. Resistência do Fundido de PP modificado por radiação gama versus Índice de Fluidez.

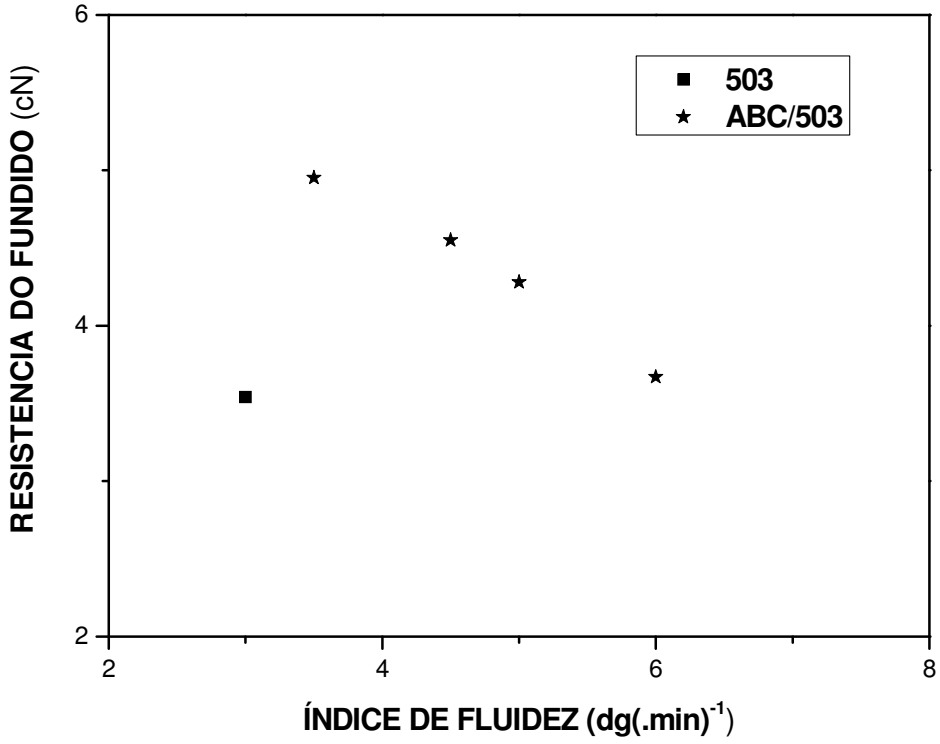


FIGURA 41. Resistência do Fundido de PP/HMSPP, 50% em PESO.

Os resultados obtidos para Resistência do Fundido, à temperatura de 200°C, indicaram que a Resistência do Fundido diminui, à medida que o Índice de Fluidez aumenta. No caso das misturas PP/HMSPP, 50% em peso, esta correspondência é linear.

5.2 Obtenção de espumas pelo método físico de expansão

Após as várias extrusões efetuadas durante a homogeneização de amostras, foi adotado para a espumagem o seguinte perfil de temperatura, usando a extrusora Haake com parafuso especial de espumagem:

E1 E2 E3 E4 D2

175 200 210 220 180**(°C)**

(**E1=zona de alimentação; E2 e E3=zona de compressão; E4=zona de cisalhamento da rosca de extrusão; D2=matriz**

Em algumas espumagens o valor de **D2** foi alterado, com a finalidade de alterar a resistência do material fundido, sempre na busca de um material espumado de aparência e estrutura celular satisfatórias.

A pressão de trabalho, inicialmente na faixa de 20 a 40 bar, foi possível ser mantida abaixo de 30 bar.

5.2.1 DSC

As espumas obtidas usando o perfil de extrusão citado no item 5.2, variando em alguns casos a temperatura de saída na matriz (**D_2**), foram dispostas nas tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13. Espumas a partir de PP 503 (homopolímero linear), com e sem talco

	Δ H (mJ)	T_{m1} (°C)	Cristalinidade (%)	T_C (°C)	Δ H (mJ)	T_{m2} (°C)	Cristalinidade (%)
503, 180	1098,15	167,49	48,4	107,28	1144,38	163,09	50,5
503, 190	1139,61	165,88	50,3	111,88	1189,77	160,80	52,5
Espumado de 503, 190	1708,57	166,76	53,3	111,57	1734,31	163,38	54,1
503 + 0,5% talco, 180	1239,18	166,23	48,0	117,99	1507,01	162,42	58,4
Espumado de 503 + 0,5% talco, 180	1119,17	165,71	54,3	118,05	1151,07	162,69	55,9
503 + 1% talco, 180	1417,61	166,71	53,2	117,72	1488,72	162,44	55,9
Espumado de 503 + 1% talco, 180	1438,74	165,71	52,0	118,51	1543,92	161,49	55,8
503 + 2% talco, 180	1437,81	166,89	54,9	119,69	1472,39	161,89	56,2
Espumado de 503 + 2% talco, 180	1188,75	166,86	52,4	119,42	1220,29	161,58	53,8

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Na Tabela 13, os resultados obtidos indicaram uma variação de cristalinidade de 50,5% (503, 180) a 58,4% (503 + 0,5% talco).

O "espumado" consiste na amostra de espuma previamente extrudada, coletada, granulada e novamente submetida à extrusão. Esta prática teve como objetivo verificar a possibilidade do reaproveitamento das espumas, sem prejudicar a nova "história térmica". Todos os "espumados" das amostras de PP 503, contendo talco, apresentaram menores valores para cristalinidade, na 2ª varredura (ou 2ª fusão). O espumado de "503, 190", sem talco, apresentou um maior valor para cristalinidade, na 2ª fusão.

Todas as amostras contendo talco (inclusive seus “espumados”) apresentaram maiores valores para cristalinidade, tanto na 1ª, como na 2ª fusão. A única exceção foi apresentada pela amostra “503 + 0,5% talco, 180”, que na 1ª fusão apresentou 48,0% de cristalinidade.

Tabela 14. Espumas a partir de PP modificado por radiação gama

	Δ H (mJ)	T_{m1} (° C)	Cristalinidade (%)	T_C (° C)	Δ H (mJ)	T_{m2} (° C)	Cristalinidade (%)
ABCC, 180 ºC	1287,10	165,45	54,8	122,66	1229,24	161,35	57,0
ABCC, 190 ºC	1699,77	166,49	65,4	121,56	1814,91	161,79	69,8
I, 180 ºC	1248,98	164,76	55,9	121,15	1272,22	160,32	56,9
II, 180 ºC	1043,72	164,88	54,9	122,46	1081,91	160,87	56,9

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Na tabela 14, os resultados de cristalinidade foram elevados e variaram de 56,9% (I, 180 e II, 180) a 69,8% (ABCC, 190).

Todos os resultados obtidos para cristalinidade foram superiores aos encontrados para os materiais-base relacionados na Tabela 7.

Tabela 15. Espumas a partir de misturas PP/HMSPP, 50% em peso

	Δ H	T_{m1}	Cristalinidade	T_C	Δ H	T_{m2}	Cristalinidade
	(mJ)	(° C)	(%)	(° C)	(mJ)	(° C)	(%)
ABC/503, 180	1199,60	167,14	53,9	122,69	1249,71	161,71	56,2
ABC/503, 190	1271,62	162,49	46,0	122,50	1542,63	162,25	55,8
I/503, 180	1338,59	167,39	54,3	122,15	1393,85	162,35	56,5
II/503, 180	1729,06	166,91	50,5	121,93	1802,30	164,14	52,6

Δ H = Variação de entalpia.
T_{m1} = Temperatura da 1ª fusão.
T_C = Temperatura de Cristalização.
T_{m2} = Temperatura da 2ª fusão.

Na tabela 15, os resultados de cristalinidade se mantiveram próximos e elevados e variaram de 52,6% (II/503, 180) a 56,2% (ABC/503, 180).

Com exceção do "ABC/503, 190", que apresentou um valor inferior de cristalinidade, em relação ao "ABC/503,180", os demais resultados obtidos para cristalinidade mantiveram-se quase inalterados em relação aos materiais-base da Tabela 8.

5.2.2 TGA

As espumas obtidas usando o perfil de extrusão citado no item 5.2, variando em alguns casos a temperatura de saída na matriz (**D_2**), foram dispostas nas tabelas 16, 17 e 18

Tabela 16. Espumas a partir de PP 503 (homopolímero linear), com e sem talco.

	T_{ONSET} (° C)	T_{ENDSET} (° C)	T_{PEAK} (° C)	ΔT (° C)	RESÍDUO (%)
503, 180	441,95	474,80	469	32,85	1,51
503, 190	440,77	475,19	468	34,42	0,91
Espumado de 503, 190	439,61	472,69	468	33,08	0,80
503 + 0,5% talco, 180	441,49	474,00	468	32,51	1,71
503 + 1% talco, 180	442,50	472,38	468	29,88	2,64
503 + 2% talco, 180	441,97	476,27	470	34,30	3,07
Espumado de 503 + 2% talco, 180	441,99	476,27	470	34,28	3,72

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600°C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

Na tabela 16, os valores obtidos para T_{onset} mantiveram-se praticamente inalterados, após a introdução de talco no PP 503, 180. Os teores encontrados para "RESÍDUO" aumentaram em função dos percentuais de talco introduzidos. Entretanto, pode se observar que o PP 503, sem a adição de talco, já apresenta níveis para resíduo em torno de 1%, provavelmente uma característica do processo de fabricação do polipropileno.

Tabela 17. Espumas a partir de PP modificado por radiação gama.

	T_{ONSET} (° C)	T_{ENDSET} (° C)	T_{PEAK} (° C)	ΔT (° C)	RESÍDUO (%)
ABCC, 180	433,42	470,90	460	37,48	0,5838
ABCC, 190	436,67	473,28	465	36,61	0,9500
I, 180	436,20	471,94	465	35,74	1,1419
II, 180	436,33	470,69	462	34,36	1,7717

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600^{o}C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

Na tabela 17, os valores obtidos não apresentaram variações significativas, quando comparados com os materiais-base, relacionados na Tabela 10.

Tabela 18. Espumas a partir de misturas PP/HMSPP, 50% em peso

	T_{ONSET} (° C)	T_{ENDSET} (° C)	T_{PEAK} (° C)	ΔT (° C)	RESÍDUO (%)
ABC/503, 180	440,60	474,01	468	33,41	0,9441
ABC/503, 190	438,15	472,97	466	34,82	0,9000
I/503, 180	439,22	475,01	470	35,79	0,7772
II/503, 180	437,93	472,91	466	34,98	1,2782

T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
T_{peak} = temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600°C;
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

Na Tabela 18, os valores obtidos não apresentaram variações significativas, quando comparados com os materiais-base, relacionados na Tabela 11.

5.2.3 MEV

O desempenho das espumas apresentou-se conforme as micrografias selecionadas e relacionadas nas Figuras a seguir e é típico de **espumas estruturais de células fechadas, de alta densidade.**

5.2.3.1 PP linear 503

O homopolímero linear 503 apresentou para as seções transversais analisadas as micrografias relacionadas nas FIGURAS 42, 43, 44, 45 e 46.

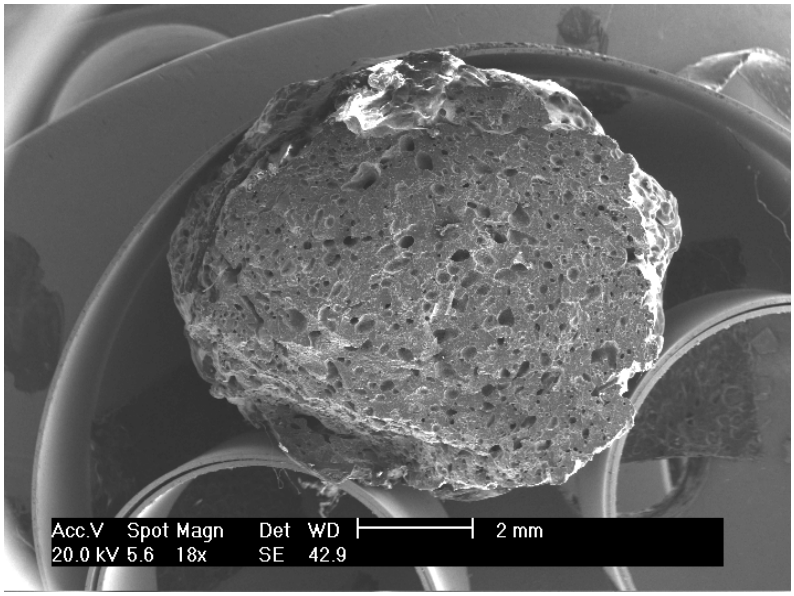


FIGURA 42. Micrografia da amostra 503, D2 = 160^{o} C, escala 18 X

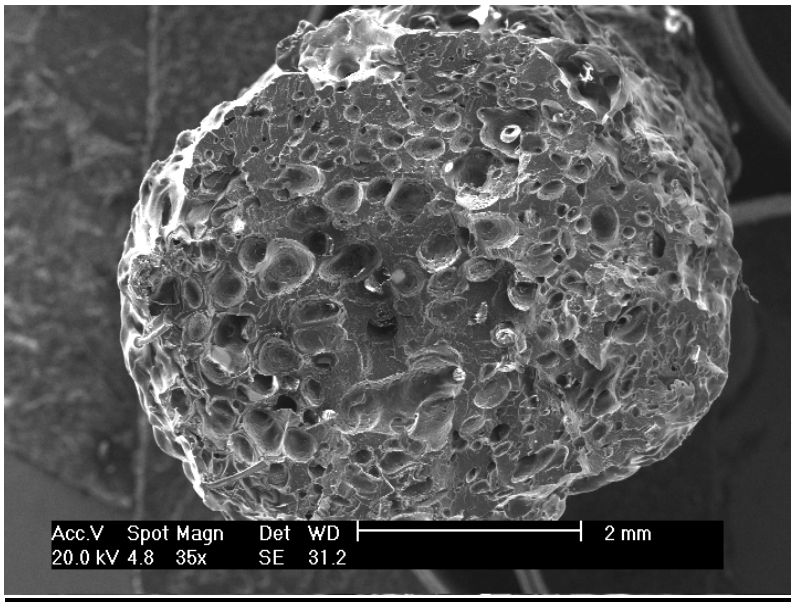


FIGURA 43. Micrografia da amostra de 503, D2 = 180^{o} C, escala 35 X

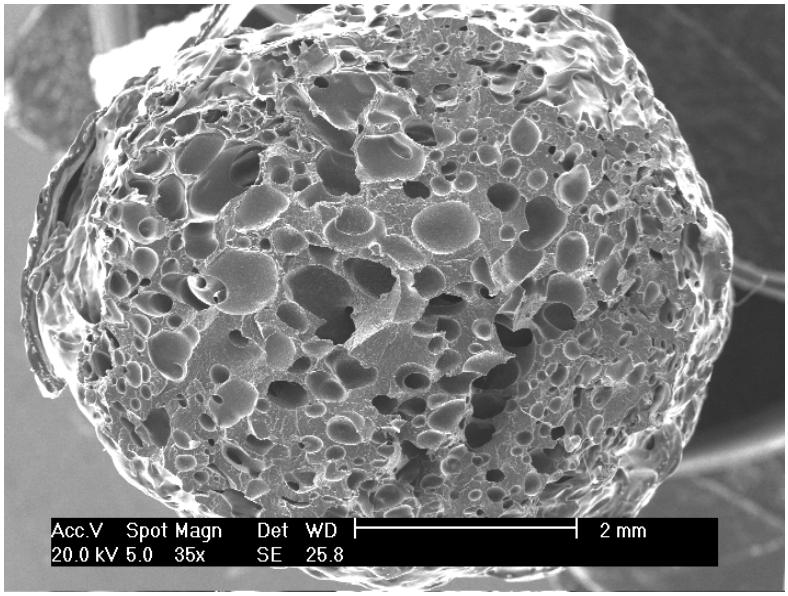


FIGURA 44. Micrografia da amostra 503 + 0,5% talco, D2 = 180^{o} C, escala 35 X

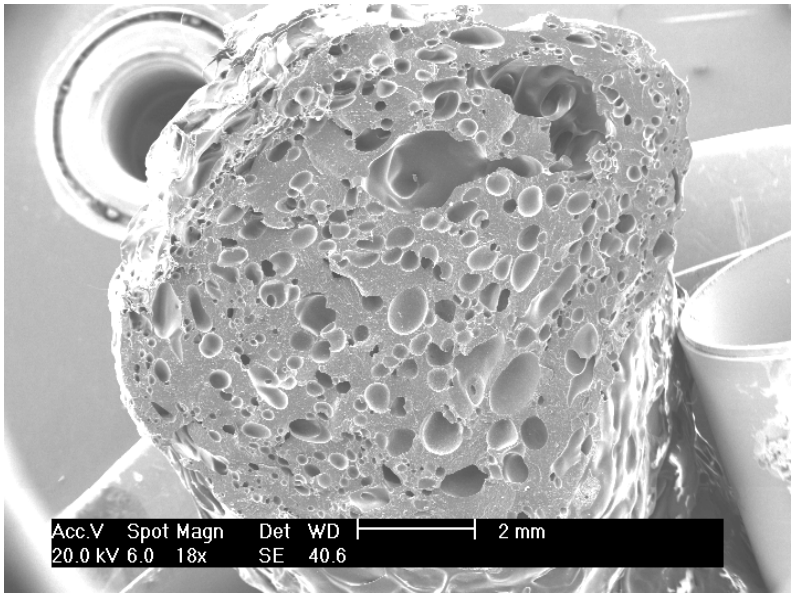


FIGURA 45. Micrografia da amostra 503+ 1% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X

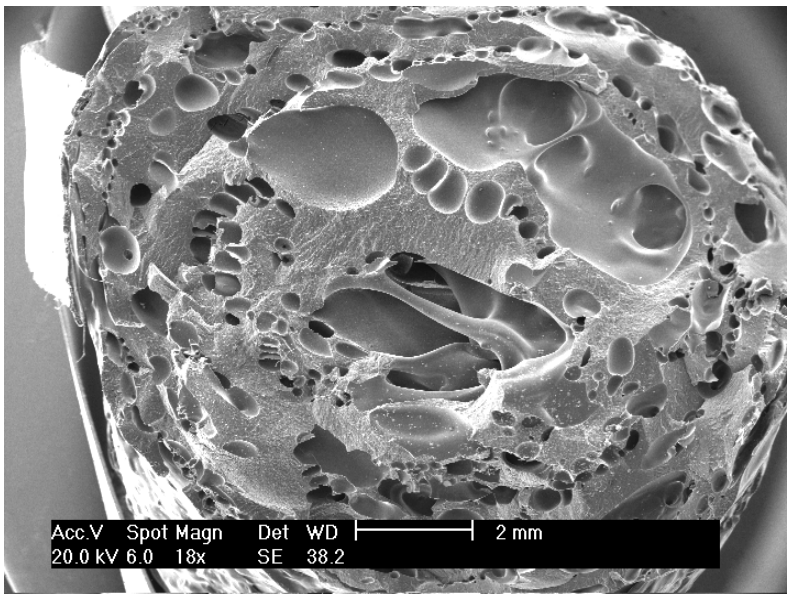


FIGURA 46. Micrografia da amostra 503 + 2% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X

5.2.3.2 PP modificado por radiação gama

Foram feitas algumas micrografias dos materiais irradiados, conforme demonstram as Figuras 47, 48, 49, 50, 51 e 52.

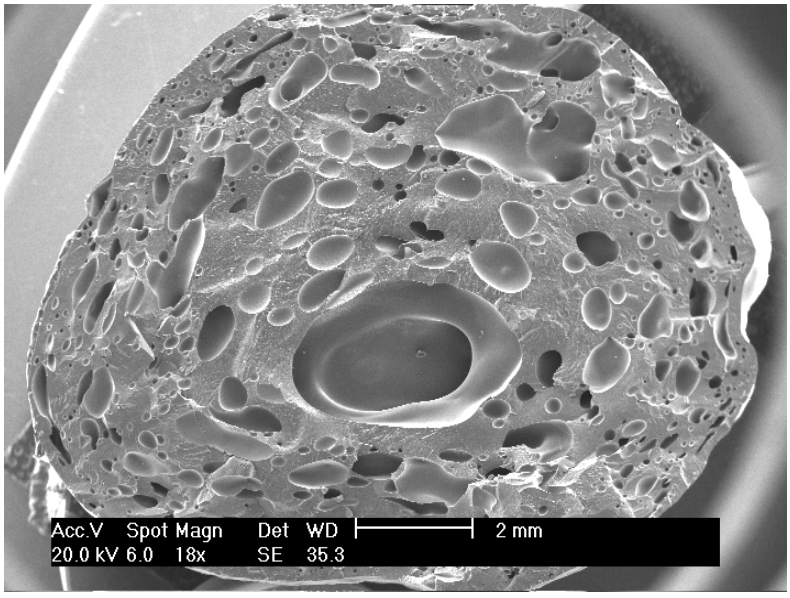


FIGURA 47. Micrografia da amostra ABCC, D2 = 180^{o} C, escala 18 X

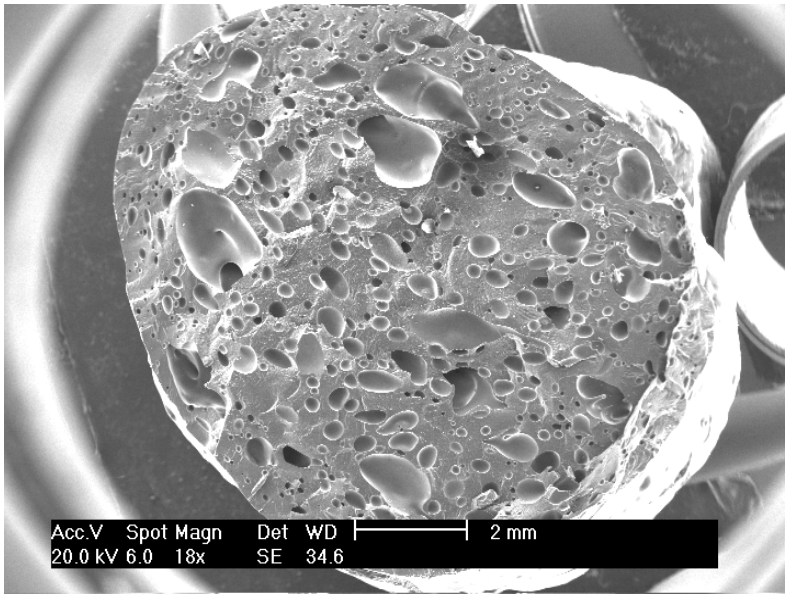


FIGURA 48. Micrografia da amostra ABCC, D2 = 190^{o} C, escala 18 X.

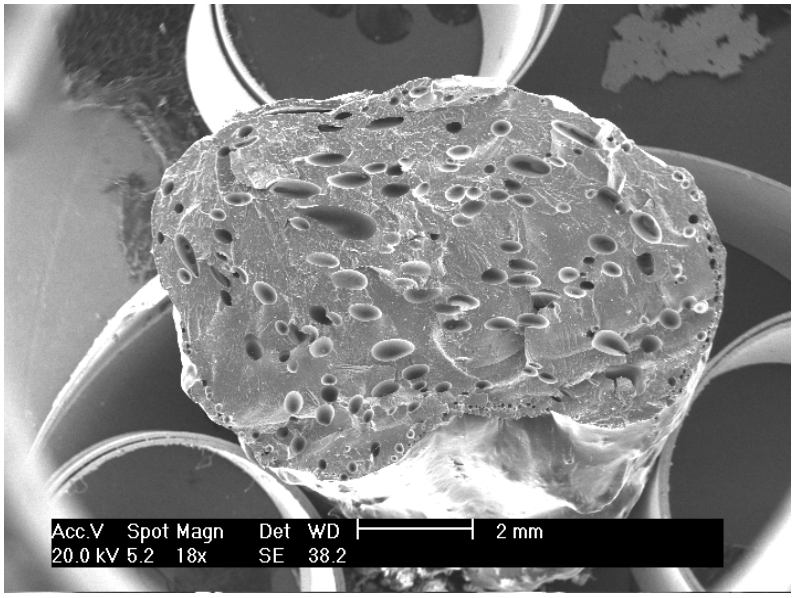


FIGURA 49. Micrografia da amostra ABCC + 1% talco, D2 = 180^{o} C, escala 18 X

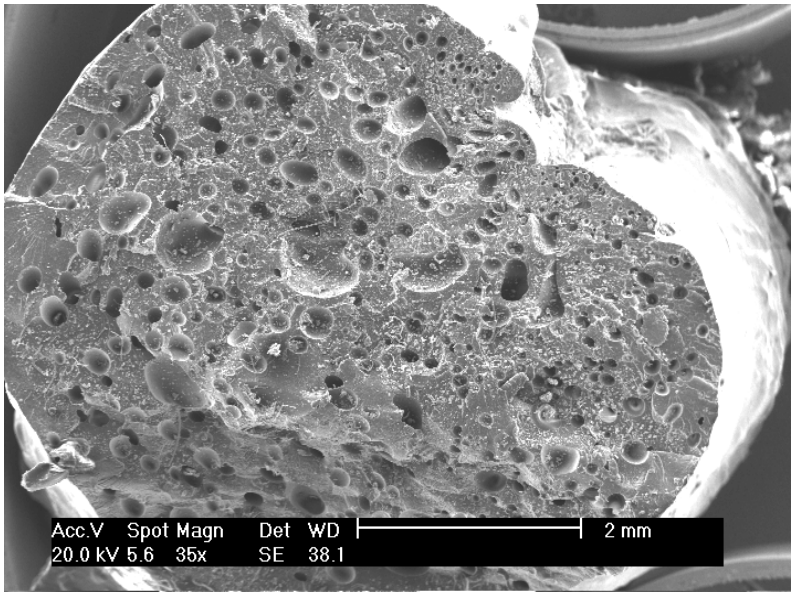


FIGURA 50. Micrografia da amostra ABCC + 2% talco, D2 = 180^{o} C, escala 35 X

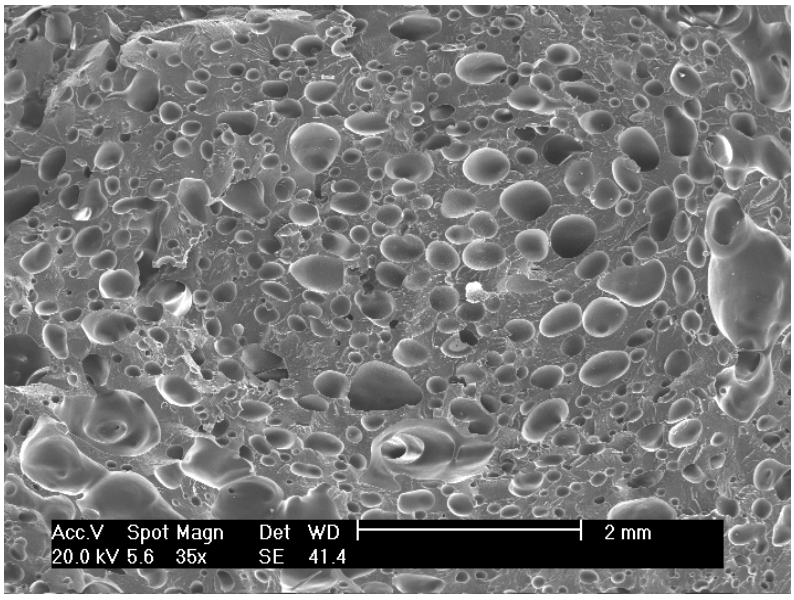


FIGURA 51. Micrografia da amostra I, D2 = 180^{o} C, escala 35 X

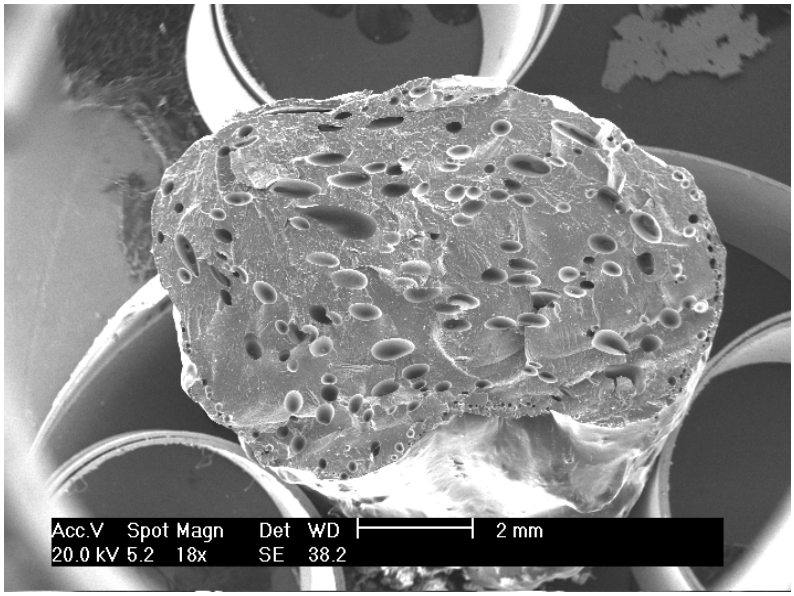


FIGURA 52. Micrografia da amostra II, D2 = 180^{o} C, escala 18 X

5.2.3.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso

As micrografias obtidas para as misturas PP/HMSPP, 50% em peso, apresentaram aparências conforme as Figuras 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 e 61.

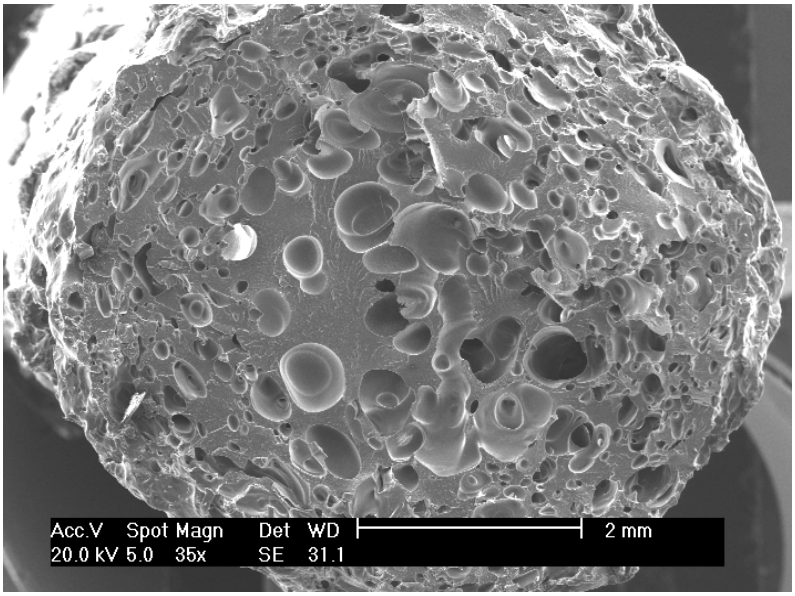


FIGURA 53. Micrografia da amostra AA/503, D_2= 180°C, escala 35 X.

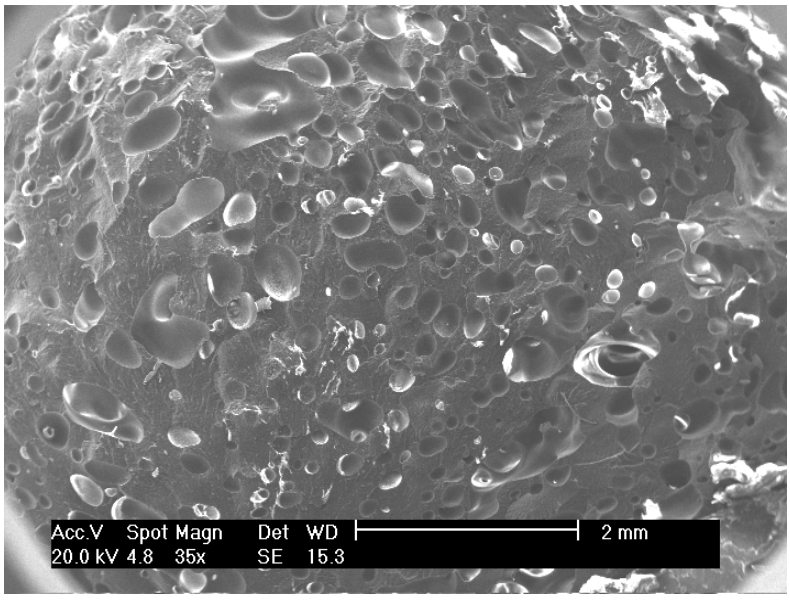


FIGURA 54. Micrografia da amostra DD/503, D2 = 165°C, escala 35 X.

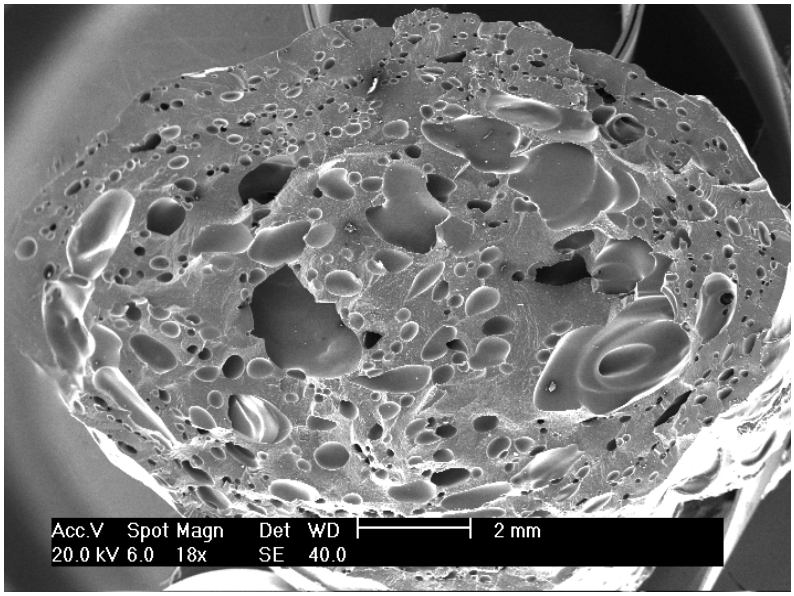


FIGURA 55. Micrografia da amostra ABC/503, D_2= 180°C, escala 18 X

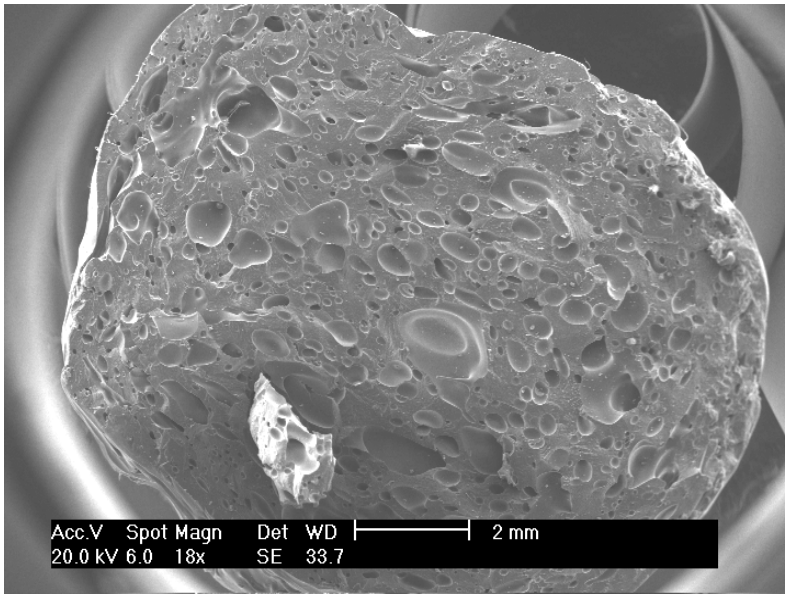


FIGURA 56. Micrografia da amostra ABC/503, D_2= 190°C, escala 18 X .

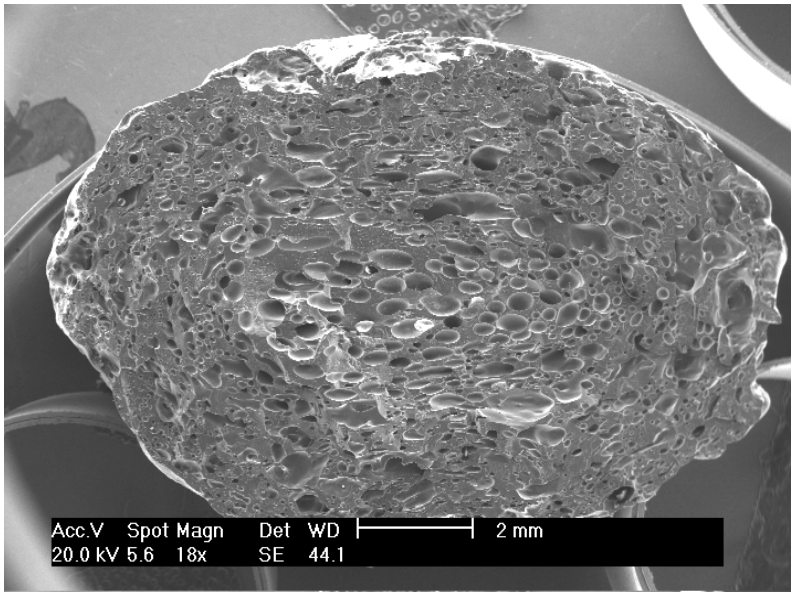


FIGURA 57. Micrografia da amostra I / 503, D_2= 180^{o}C, escala 18 X .

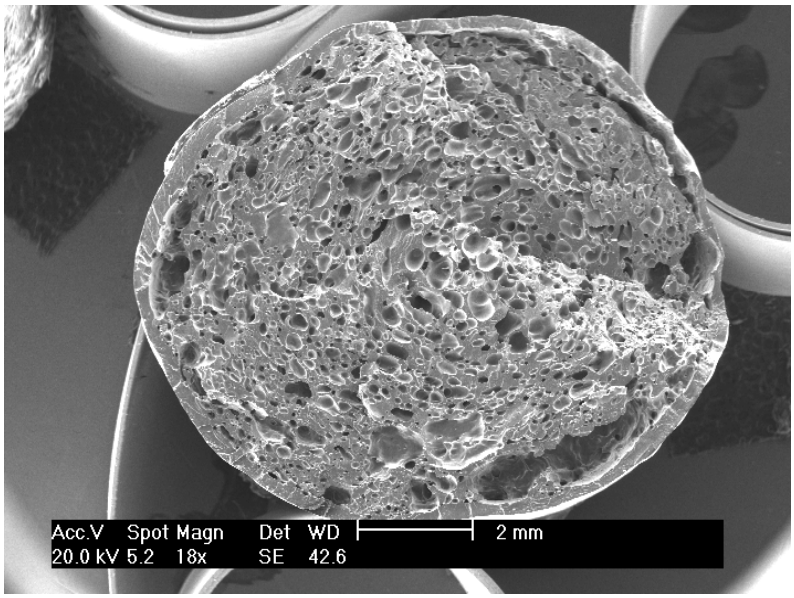


FIGURA 58. Micrografia da amostra II / 503, D_2= 180^{o}C, escala 18 X .

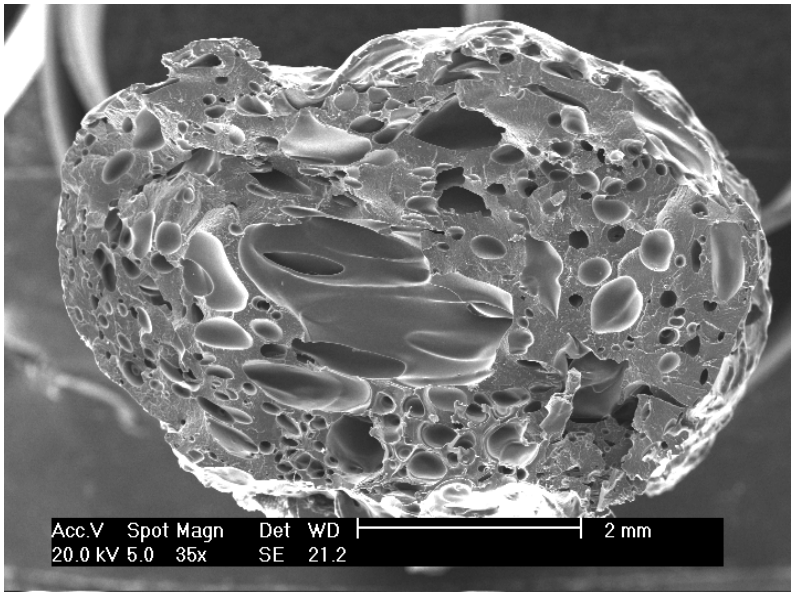


FIGURA 59. Micrografia da amostra CCC/503 + 0,5% talco, D_2= 180°C, escala 35 X

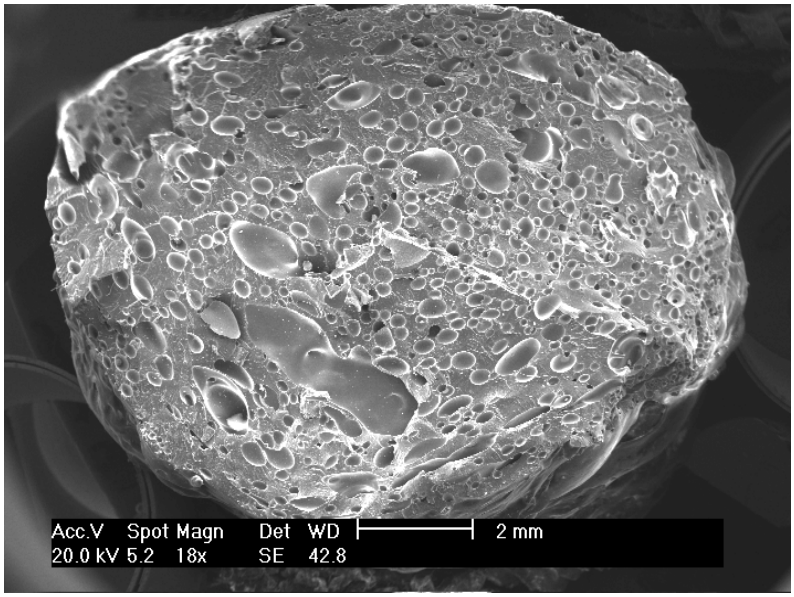


FIGURA 60. Micrografia da amostra ABC/503 + 1% TALCO, D_2= 180°C, escala 18 X .

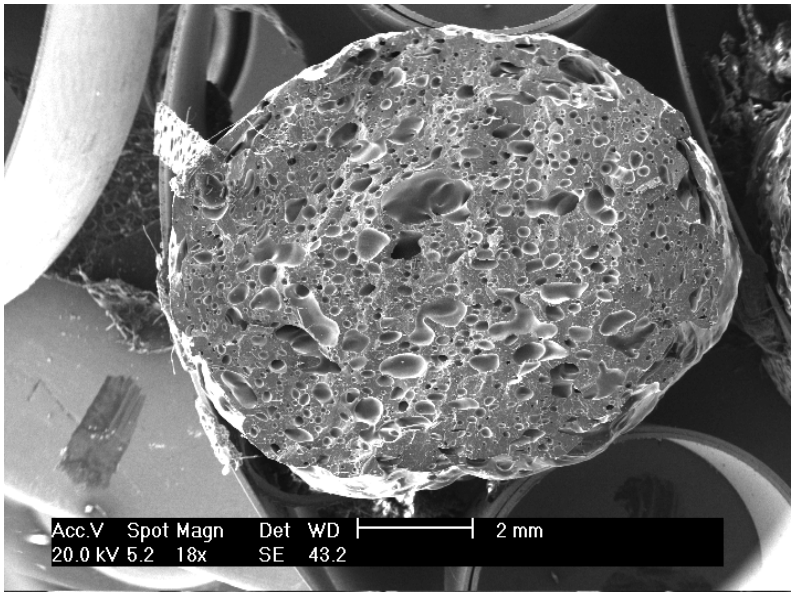


FIGURA 61. Micrografia da amostra ABC/503 + 2% TALCO, D_2= 180°C, escala 18 X .

As micrografias obtidas apresentaram estruturas típicas de células fechadas, para as espumas analisadas via MEV. Deve ser ressaltado que a amostra irradiada I e sua respectiva mistura com 50% de 503 apresentaram micrografias com distribuição mais homogênea de células.

5.2.4 Densidade

Conforme mencionado no item 4.4.1.2, a partir de 19 amostras espumadas, rígidas e de difícil manuseio, previamente selecionadas, foram preparados corpos de prova, no formato cilíndrico, para a realização de testes de densidade e DMA.

Na Figura 62 estão apresentadas as 19 amostras devidamente preparadas para as medições e pesagens.

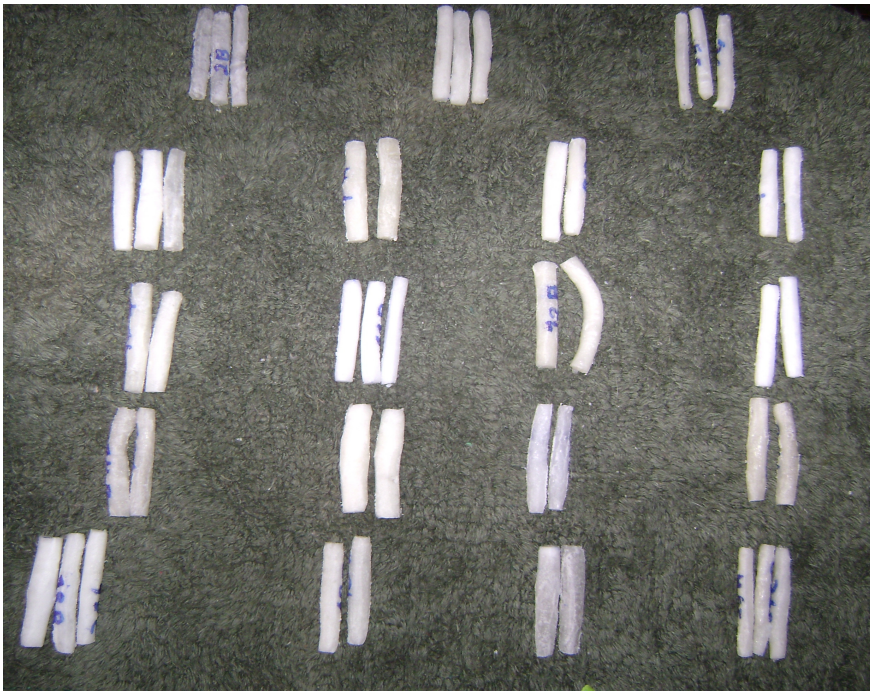


FIGURA 62. Amostras espumadas e preparadas na forma cilíndrica após tratadas no esmeril e disco de corte.

5.2.4.1 PP linear 503

Na Tabela 19, estão dispostos os resultados obtidos para as análises de densidade, a partir das determinações de volume e pesagens

Tabela 19. Resultados de densidade para as amostras de 503.

AMOSTRA	MASSA (g)	VOLUME (cm^3)	DENSIDADE ($g.cm^{-3}$)
503, 160°C	1,50	2,214	0,678
503, 170°C	1,70	2,737	0,621
503, 180°C	1,65	2,083	0,581
503 + 1% TALCO	1,58	2,895	0,546
503 + 2% TALCO	1,89	3,366	0,562

5.2.4.2 PP modificado por radiação gama

Na Tabela 20, estão dispostos os resultados obtidos para as análises de densidade, a partir das determinações de volume e pesagens.

Tabela 20. Resultados de densidade para o 503 modificado por radiação gama.

AMOSTRA	MASSA (g)	VOLUME (cm^3)	DENSIDADE ($g.cm^{-3}$)
ABCC, 180°C	2,22	3,391	0,655
ABCC, 190°C	0,88	1,443	0,610
ABCC + 2% TALCO, 180°C	2,07	2,790	0,742
I, 180°C	1,57	2,577	0,609
II , 180°C	2,33	4,637	0,502

5.2.4.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso

Na Tabela 21, estão dispostos os resultados obtidos para as análises de densidade, a partir das determinações de volume e pesagem.

Tabela 21. Resultados de densidade para as misturas PP / HMSPP, 50% em peso

AMOSTRA	MASSA (g)	VOLUME (cm^3)	DENSIDADE ($g.cm^{-3}$)
ABC/503, 180°C	1,67	2,792	0,598
ABC/503, 190°C	1,26	2,079	0,606
ABC/503 + 1% TALCO, 180°C	1,52	2,674	0,568
ABC/503+2% TALCO, 180°C	1,44	2,620	0,550
I / 503, 180°C	1,73	3,334	0,519
I / 503, 180°C	1,49	2,625	0,568
II / 503, 180°C	1,75	3,50	0,500
II / 503, 180°C	1,13	1,993	0,567

As densidades obtidas variaram numa faixa de 0,500 a 0,742, compatível com a faixa de 0,320 a 0,800 $g.cm^{-3}$, estabelecida para espumas estruturais.

5.2.5 DMA

Foram selecionadas algumas amostras para os testes de DMA. Os resultados obtidos para E (módulo de elasticidade ou módulo de Young) e Tan delta (relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento) foram dispostos na Tabela 22, juntamente com os valores de Índice de fluidez e Cristalinidade,

Tabela 22. Resultados de E e Tan delta para PP (503), PP modificado por radiação gama (CCC e HMSPP) e Misturas 50% em peso de PP/HMSPP (BB/503 e PP/HMSPP)

AMOSTRA	IF	E	Tan delta	DENSIDADE	CRISTALINIDADE
	g(10 min)$^{-1}$	(MPa)	(10^{-3})	(g.cm^{-3})	(%)
503	3,53	1178±36	79±4	0,850±0,009	44,60 / 47,80
CCC	6,37	1195±30	70±3	0,848±0,009	40,18 / 44,16
ABCC	11,53	1431±65	60±1	0,871±0,005	51,60 / 56,60
BB/503	4,28	1140±99	77±1	0,858±0,014	45,81 / 47,44
ABC/503	6,30	1455±13	60±3	0,867±0,012	49,20 / 55,60

As amostras 503 estavam inicialmente na forma de grão. A amostra CCC (503 modificado por radiação gama e posteriormente recozido, para tratamento térmico) também se encontrava na forma de grão. Entretanto, as amostras de ABCC, BB/503 e ABC/503 foram previamente extrudadas e granuladas, apresentando-se também, no final, na forma de grãos.

Na etapa seguinte, os grãos foram termoprensados a 190°C (10 minutos sem pressão e 5 minutos, com pressão de 8 MPa) e, em seguida, resfriados em água, até a temperatura ambiente, para as análises de DMA.

Os resultados obtidos para Índice de Fluidez enfatizam a influência da irradiação, pois todos apresentaram valores superiores ao da amostra 503, e particularmente o valor de 11,53 g(10 min)$^{-1}$, para o ABCC, que demonstrou maior suscetibilidade ao processo de extrusão (cisalhamento)

Os módulos de elasticidade apresentaram valores mais elevados para as amostras que contêm HMSPP. Estas amostras apresentaram também valores maiores para a densidade e menores para Tan delta. Embora a comparação entre as cristalinidades deva ser feita com cautela, essas amostras apresentaram maior cristalinidade. A coerência destes resultados reside no fato de que o maior índice de fluidez está relacionado a uma menor massa molar, que favorece a cristalização. Além disso, como a temperatura de transição vítrea é próxima a zero graus no Polipropileno, a contribuição para o módulo de elasticidade a 25°C é praticamente da fase cristalina, que dificulta a movimentação das cadeias, limitando a dissipação de energia e, portanto, diminuindo a Tan delta.

Foram selecionadas algumas amostras de espumas, para os testes de DMA; da mesma forma, os resultados obtidos para E e Tan delta foram dispostos em uma tabela, juntamente com os valores de Índice de fluidez e Cristalinidade; foi também acrescentada uma coluna referente à Rigidez Específica, que é a relação entre o módulo de elasticidade e a densidade do material.

Os valores do módulo de elasticidade podem ser divididos em dois grupos, o primeiro, entre 570 e 700 MPa e, o segundo, acima de 800 MPa. As amostras do segundo grupo são as que têm HMSPP com talco ou blendas de PP/HMSPP. A partir dos valores da Rigidez Específica da primeira coluna da Tabela 23, foi possível obter três gráficos utilizando os valores das amostras 503 180°C (0, 1 e 2% de talco), ABCC (0 e 2% de talco) e ABC/503 (0, 1 e 2% de talco) apresentados na Figura 63.

Tabela 23. Resultados de rigidez específica, E, Tan delta, densidade e cristalinidade para materiais espumados.

AMOSTRA	RIGIDEZ ESPECÍFICA (*) (MPa.cm3.g^{-1})	E (MPa)	Tan delta (10^{-3})	DENSIDADE (g.cm^{-3})	CRISTALINIDADE (%)
503, 180 °C	1050	648	83	0,617	48,40 / 50,50
503 + 1% talco, 180° C	1133	597	75	0,527	53,20 / 55,90
503 +2% talco, 180° C	1182	702	82	0,594	54,90 / 56,20
ABCC, 180° C	959	607	89	0,633	51,60 / 56,60
ABCC + 2% talco,180° C	1463	**970**	81	0,663	54,20 / 57,20
I,180 °C	1038	596	90	0,574	51,60 / 56,00
II, 180 °C	1048	566	82	0,540	52,70 / 56,60
ABC/503, 180° C	1360	**839**	81	0,617	49,20 / 55,60
ABC/503 + 1% talco, 180° C	1379	**862**	83	0,625	51,70 / 55,00
ABC/503 + 2% talco, 180° C	1903	**1239**	86	0,651	52,10 / 53,50

(*) Rigidez Específica é a relação entre Módulo de Elasticidade e a Densidade do material.

Pode-se notar que a incorporação de talco não altera a rigidez específica da amostra 503 mas provoca um aumento de cerca de 40% para a blenda ABC/503, que lhe confere o maior valor de rigidez específica dentre todas as amostras estudadas. Isto significa que o talco, de alguma forma interage com o HMSPP ou com uma combinação PP/HMSPP. Quanto à cristalinidade os valores apresentados nesta tabela são maiores dos que os apresentados na anterior, para as amostras termoprensadas, com exceção das amostras que continham HMSPP da tabela anterior. Isto pode ser devido ao fato de que estas amostras foram resfriadas em água à temperatura ambiente, ao passo que as

espumas foram resfriadas ao ar até à mesma temperatura, portanto, muito mais lentamente. Todas as amostras com talco apresentaram valores da cristalinidade elevados, mas não parece haver uma relação direta entre esta grandeza e a rigidez específica.

Na Figura 63 estão apresentadas as curvas da Rigidez Específica em função da concentração de talco, para as amostras 503,180°C, ABCC e ABC/503.

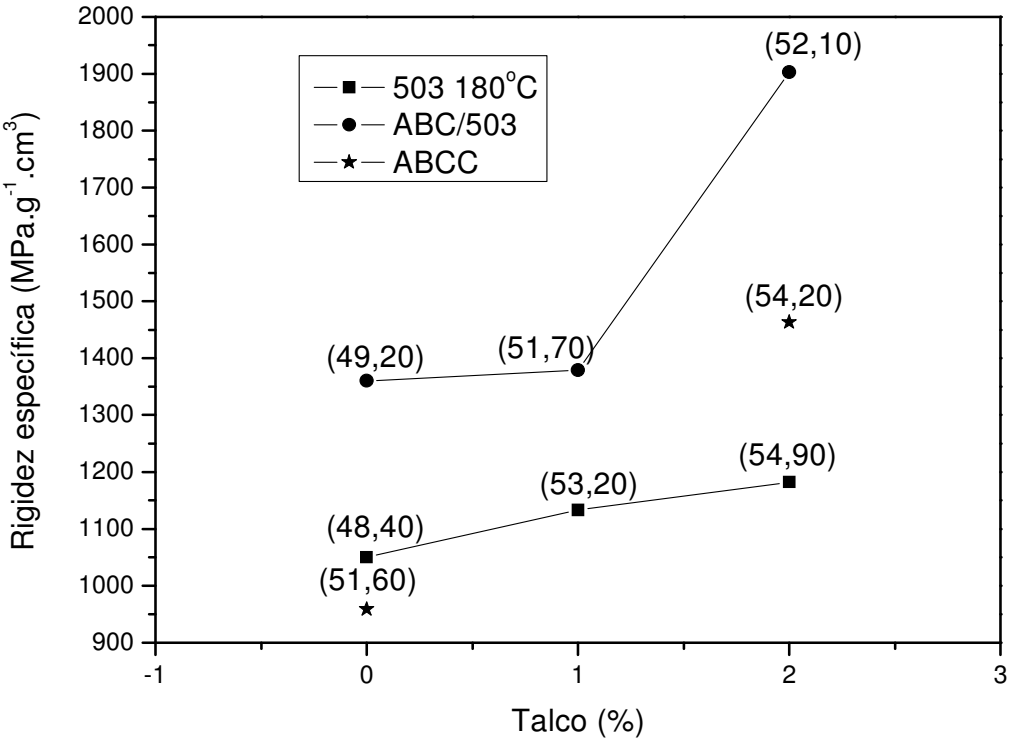


FIGURA 63. Rigidez Específica em função do teor de talco, para 503, 180° C, ABCC e ABC/503.

6 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu a obtenção de espumas com células fechadas e densidade variando na faixa de 0,500 a 0,871 g.cm^{-3}, consideradas portanto, espumas estruturais, que apresentam densidades de 0,320 a 0,800 g.cm^{-3} e células fechadas. Assim, não foi verificado o fenômeno da coalescência, típico de espumas de células abertas.

Espumas de média e baixa densidade poderão ser obtidas, aumentando a concentração de HMSPP; no nosso trabalho, foi usada a proporção de 50% em peso de PP e HMSPP.

Foi desenvolvida uma metodologia específica para a produção de espumas estruturais para extrusoras de pequeno porte, operando a pressões de 20 a 40 bar, e utilizando nitrogênio como agente de sopro e talco como agente nucleante.

As micrografias obtidas do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) evidenciaram a dificuldade de difusão do nitrogênio na massa do polímero fundido, que exigiu pressões de trabalho na faixa de 20 a 40 bar.

O agente nucleante (talco) favoreceu a homogeneidade do material espumado, nas concentrações empregadas de 0,5 a 2%, em peso, do PP, HMSPP e PP/HMSPP, 50% em peso.

A Resistência do Fundido para os materiais empregados nas espumagens apresentou valores em torno de 5,0 cN para o PP e mistura PP/HMSPP 50% em peso e, 10 cN, para o HMSPP. É notório a melhor processabilidade de materiais com menores

valores para Índice de Fluidez e, consequentemente, maiores valores para Resistência do Fundido.

As extrusões efetuadas com a injeção do agente de sopro nitrogênio indicaram um melhor desempenho para a obtenção de espumas, para as temperaturas do polímero fundido de 160^{o}C para o PP, 190^{o}C para o HMSPP e 180^{o}C para a mistura PP/HMSPP, 50% em peso. Rotações na faixa de 10 a 30 rpm favorecem as espumagens, conferindo uma melhor aparência do produto espumado.

Um módulo de elasticidade relativamente alto, com densidade baixa, permite obter uma rigidez específica muito elevada e pode minimizar o peso de uma estrutura, como é o caso da amostra ABC/503 180°C, de rigidez específica igual a 1239 MPa.cm^{3}.g^{-1}.

,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOREALIS - ***Daploy hms polypropylene for foam extrusion***, 2004.

2. THRONE, GAS MIGRATION IN LOW-DENSITY THERMOPLASTIC FOAMS – I; SHOCK MITIGATION IN LOW-DENSITY THERMOPLASTIC FOAMS PART II - DEALING WITH INBOUND KINETIC ENERGY; MICROCELLULAR FOAMS, ***Sherwood Publishers***, Ohio (1996)

3. SHAU-TARNG LEE, CHUL B. PARK and N.S. RAMESH, Polymeric foams series, Polymeric foams, ***Technology and Science***, (2004)

4. D. KLEMPNER and K. C. FRISCH, ***Handbook of polymeric foams and foam technology***, Hanser, N.Y. (1991)

5. FANGYI LIU, Processing of fine cell polyethylene and polypropylene foams in rotational molding, ***University of Toronto***, 1998.

6. JAAKKO I. RAUKOKA, A new technology to manufacture polypropylene foam sheet and biaxially oriented foam film 1998, ***VTT Chemical Technology***, Finland.

7. J. DENNIS GRIFFIN and RICHARD E. SKOCHDOPOLE – Plastic Foams, Chapter 15, ***Engineering Design for Plastics***, 1990.

8. W. SUH, D. D. WEBB, Cellular Materials, Vol. 3, ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***, Second Edition, 1990.

9. Propylene Polymers, Vol.13, pp. 464-529, ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***, 1990.

10. State of Order of Polymers, Chapter 1, Plastics, Properties and Testing, Vol.A21, ***Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry***, 1990.

11. MOORE, E. P., ***Polypropylene Handbook***, Hanser Gardner, New York, 1996.

12. LUGÃO, A.B., ***Estudo da síntese por irradiação da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido,*** 2004. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

13. LUGÃO ET AL..Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared therewith. ***U. S. Patent 20040171712,*** September 2, 2004..

14. MASAYYUKI YAMAGUCHI e MANFRED H. WAGNER, Impact of processing history on rheological properties for branched polypropylene***, Polymer***, volume 47, issue 10, pages 3629 – 3635, 3 May 2006.

15. ADEMAR B. LUGÃO; ELISABETH C. L. CARDOSO; LUIS FILIPE C. P. LIMA; BEATRIZ HUSTZLER; SHINICHI TOKUMOTO, Characterization study of gamma-irradiated, high melt strength polypropylene, ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,*** Section B: Beam interactions with materials and atoms, Ionizing Radiation and Polymers, Volume 208, August 2003, pages 252-255.

16. A. B. LUGÃO; B. W. H. ARTEL; A. YOSHIGA; L.F.C.P. LIMA; D. F. PARRA; N.R. BUENO; S. LIBERMAN; M. FARRAH; W. R. TERÇARIOL and H. OTAGURO, Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation, ***Radiation Physics and Chemistry***, Volume 76, issues 11-12, November-December 2007, pages 1691-1695.

17. H. C. LAU; S. N. BHATTACHARYA, and G. J. FIELD. Melt strength of polypropylene: its relevance to thermoforming, ***Polymer Engineering and Science,*** vol. 38, n°11, pages 1915-1923, 1998, .

18. *B. JOSEPH SCHEVE*; JOHN W. MAYFIELD; ANTHONY J. DENICOLA JR; all of New Castle County, Del. ***HIGH MELT STRENGTH, PROPYLENE POLYMER, PROCESS FOR MAKING IT AND USE THEREOF***, US Patent 4,916,198. April 10, 1990.

19. A. GHIJSELS and J. DE CLIPPELEIR, Melt Strength behavior of polypropylenes. *International Polymer Processing* IX, 3, p. 252-257, 1994.

20. F. YOSHII, K. MAKUUCHI, S. KIKUKAWA, T. TANAKA, J. SAITOH and K. KOYAMA, High-Melt-Strength polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers. ***Journal of Applied Polymer Science,*** v. 60, p. 617-623, 1996.

21. Y. J. LEE, H. S. SOHN and S. H. PARK, Effect of chain structure of polypropylenes on the melt flow behavior. ***Korea-Australia Rheology Journal,*** v. 12, p. 181-186, 2000.

22. PIETER SPITAEL and CHRISTOPHER W. MACOSKO. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. ***Polymer Engineering and Science***, November 2004, Vol. 44, No. 11, pages 2090-2100.

23. M. H. WAGNER, V. SCHULZE and A. GÖTTFERT. Rheotens-mastercurves and drawability of polymer melts***. Polymer Engineering and Science***, Mid-April 1996, Vol. 36, No. 7, pages 925-935.

24. S. N. BHATTACHARYA and G. J. FIELD, Extensional rheology: its relevance to polymer processing, ***Materials Australia,*** May/June, p. 32-35, 1997.

25. S. MUKE, I. IVANOV, N. KAO and S. N. BHATTACHARYA, The melt extensibility of polypropylene, ***Polymer International,*** October, v. 50, p. 515-523, 2001.

26. M. H. WAGNER, H. BASTIAN, A. BERNNAT, S. KURZBECK, C. K. CHAI, Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments, ***Rheol Acta,*** v. 41, p. 316-325, 2002.

27. M. FROUNCHI, A. S. PARKDAMAN, S. A. MOUSAVI and S. DABBIN, Polypropylene foaming in a reactive process, ***Journal of Cellular Plastics***, November, v. 43, p. 445-458, 2007.

28. HANI E. NAGUIB, CHUL B. PARK and PATRICK C. LEE. Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded pp foams, ***Journal of Cellular Plastics***, vol. 39, November 2003.

29. C. B. PARK, L. K. CHEUNG and S. W. SONG. The effect of talc on cell nucleation in extrusion foam processing of polypropylene with co_2 and isopentane, ***Cell. Polym,*** 17, 221 (1998).

30. M. EROGLU, Effect of talc and heat treatment on the properties of polypropylene / EVA composite, ***International Journal of Science & Technology,*** v. 2, p. 63-73, 2007.

31. WANRUDEE KAEWMESRI; PATRICK C. LEE, CHUL B. PARK and JANTRAWAN PUMCHUSAK. Effects of CO_2 and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength-pp. ***Journal of Cellular Plastics***, v.42, p. 405, 2006.

32. M. DENAC, V. MUSIL, I. SMIT, F. RANOGAJEC, Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene / talc composites, ***Polymer Degradation and Stability,*** v. 82, p. 263-270, 2003.

33. BUSICO and CIPULLO, New evidence on the nature of active sites in heterogeneous Ziegler-natta catalysts for propene polymerization, ***Macromolecules***, v. 30, p. 4786-4790, 1997.

34. SALAMONE, J. C. .***Polymeric Materials Encyclopedia*** – CRC press, Boca Raton, USA, 1996.

35. KARGER-KOCSIS, Polypropylene: structure, blends and composites, ***Structure and Morphology,*** Chapman and Hall, London, v.1, 1995.

36. CHADWICK, J. C., Ziegler-Natta catalysts – ***Encyclopedia of Polymer, Science and Technology,*** 2002.

37. http:// www.bioplastic-news, acessado em 03 de outubro de 2009.

38. MARK, H.F., ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***, Ed.2, New York: John Wiley and Sons, v. 3, p. 776-781, 1989.

39. OLIANI, W. L.. ***Estudo do comportamento de HMS-PP (Polipropileno com alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada.*** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

40. LOVINGER A. J., DAVIS D.D., LOTZ B., Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene, ***Macromolecules,*** v.26, p. 3494-3503, 1993.

41. http:// www.Wikipedia, acessado em 03 de outubro de 2009.

42. MARK H. F., BIKALES N. M., OVERBERGER C. G., MENGES G – ***Polypropylene polymers – Encyclopedia of polymer Science and Engineering,*** second edition, John Wiley & Sons, USA, v. 13, p. 464, 1988.

43. NATTA G, CORRADINE P, ***Nuovo Cimento Suppl,*** v. 15, p. 40, 1960, *apud* CORRADINE P, GUERRA G – Polymorphism in Polymers – ***Advances in Polymer Science***, v. 100, p. 183-217, 1992.

44. KEITH H.D., PADDEN F. J. Jr, WALTER N. M., WICKOFF H. W., ***J. Appl. Phys.***v. 30, p. 1485, 1959. *apud* LOTZ B., WITTMANN J. C., LOVINGER A. J. – Structure and Morphology of polypropylenes: a molecular analysis – ***Polymer***, v. 37, p. 4979-4992, 1996.

45. MEILLE S.V., FERRO D.R., BRÜCKNER S., LOVINGER A.J., PADDEN F.J. ***Macromolecules***, v. 27, p. 2615, 1994, *apud* LOTZ B., WITTMANN J.C., LOVINGER A.J. – Structure and morphology of polypropylenes: a molecular analysis – ***Polymer***, v. 37, p. 4979-4992, 1996.

46. LOTZ B., KOPP S., DORSET D.C.R., ***Acad, Sci. Paris***, 319, Ser. II b, p. 187, 1994, *apud*, LOTZ B., WITTMANN J.C., LOVINGER A.J. – Structure and Morphology of polypropylenes: a molecular analysis – ***Polymer***, v. 37, p. 4979-4992, 1996.

47. MINARDI A., BOUDEUILLE M., DUVAL E. – The effect of the moulding conditions on the semicrystalline structure of polypropylene – ***Polymer***, v. 38, p. 3957-3965, 1997.

48. LOTZ B., WITTMANN J.C., LOVINGER A.J. – Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis – ***Polymer*** 37 (22), p. 4979-4992, 1996.

49. ZEN, H. A..***Obtenção de membrana trocadora de prótons para uso em célula a combustível, à base de Polipropileno (PP)***. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

50. MARTIN, A. ***Physical Pharmacy***. 1993

51. ZHIJUAN XU, PING XUE, FUHUA ZHU e JIMIN HE Effects of formulations and processing parameters on foam morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a single-screw extruder, ***Journal of Cellular Plastics***, v. 41, p. 169-185, March 2005.

52. HUGHES; KEVIN R, SAMMLER; ROBERT L., SUH; KYUNG W, ZHAO; JIN, JHOEN; JOHAN A., TUSIM; MARTIN H. Propylene polymer foams***, US Patent 6,417,242***, July 9, 2002.

53. LADNEY Jr, Method of manufacturing structural foams plastic products free from undesirable contaminant constituents, ***U.S. Patent 4,185,060,*** January 22, 1980.

54. HAAS; CHRISTOPHER K, GEHLSEN; MARK D., MORTENSON; SARA B., STROBEL; JOAN M., SURA; RAVI K., VALL; DAVID L. Foam and method of making, ***US Patent 7,094,463***, August 22, 2006.

55. PARK; JOHN J., KATZ; LEON, GAYLORD; NORMAN G. Polypropylene foam sheets, ***US Patent 5,180,751***, January 19, 1993.

56. REIMERS; JAY, BERTI; DOUG, Blowing agent solubility in polymers, ***US Patent 7,060,736,*** June 13, 2006.

57. PARK; CHUNG P., MALONE; BRUCE A, Extruded closed-cell polypropylene foam, ***US Patent 5,527,573,*** June 18, 1996.

58. CHUL B. PARK e LEWIS K. CHEUNG, A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams, ***Polymer Engineering and Science***, Vol. 37, No. 1, pages 1-10, January 1997.

59. BAMBARA, JOHN D; HURLEY, ROBERT; HOOPER, ROBERT; BECKWITH, ROBERT W; KOZMA, MATTHEW L., Polypropylene foam and foam core structure, ***US Patent 030776497***, December 22, 2004.

60. RABELLO, M. S. ***Aditivação de Polímeros.*** São Paulo: Artiber, p. 206.

61. SKOCHDOPOLE R. E., , Foamed Plastics, Vol. 9, ***Encyclopedia of Chemical Technology***., 1990.

62. HELSON M. DA COSTA, VALÉRIA D. RAMOS and MARISA C.G.ROCHA, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, ***Polymer Testing***, v. 24, issue 1, p.86-93, February, 2005.

63. 6BRANDRUP,J; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. ***Polymer Handbook****,* v.1.4, Ed. Wiley – Interscience, 1999.

64. ***ASTM D3418-08*** - Standard Test method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.

65. ***ASTM E1641-07 -*** Standard Test method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry.

66. ***ASTM D1238-04C -***, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

67. A.D.GOTIS and B.L.F.ZEEVENHOVEN, Effect of long branches on the rheology of polypropylene, ***J. Rheol.*** v. 48 (4), p.895-914, July/August, 2004.

68. RABELLO, M.S., WHITE, J.R., Fotodegradação do Polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo, ***Polímeros: Ciência e Tecnologia,*** Abr/Jun, p. 47-57, 1997.

69. ***ASTM D 2765-01*** - Standard test methods for determination of gel Content and Swell ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.

70. ***ASTM D 1622-08*** - Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics.

71. ***ASTM D 4440-01*** - Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology.