

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**COMPORTAMENTO DE EXPANSÃO DO POLIPROPILENO COM ADIÇÃO DE  
AGENTES DE NUCLEAÇÃO MICROMÉTRICO E NANOMÉTRICO**

Renan Demori

Porto Alegre, Novembro de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**COMPORTAMENTO DE EXPANSÃO DO POLIPROPILENO COM ADIÇÃO DE  
AGENTES DE NUCLEAÇÃO MICROMÉTRICO E NANOMÉTRICO**

Renan Demori

Tese realizada sob a orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Coorientação da Dra. Susana Alcira Liberman, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção de título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2015

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre Março/2011 e Outubro/2015, sob a orientação da Professora Dra. Raquel Santos Mauler e Coorientação da Dra. Susana Liberman.

Comissão Examinadora

Esta Tese foi considerada adequada para obtenção do título de Doutor em Ciência dos materiais pela seguinte comissão examinadora:

Doutor Mauro Alfredo Soto Oviedo – Braskem S.A.

Professor Doutor Otávio Bianchi – Universidade de Caxias do Sul.

Professora Doutora Marly Antonia Maldaner Jacobi – PPGCIMAT/UFRGS

Professor Doutor Altair Soria Pereira – PPGCIMAT/UFRGS

Aos meus pais, Elisa e Raul, e meus irmãos, Gabriela e Fernando, pois a vida com vocês certamente se enquadra no modelo atômico de Thomson, “o átomo é uma esfera uniforme carregada positivamente onde estão incrustados elétrons, num arranjo eletrostático estável”.

## AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, apoio financeiro no andamento deste trabalho, por sua amizade e pela oportunidade de desenvolver meus conhecimentos na área de polímeros.

A Dra. Susana Alcira Liberman pela coorientação, auxílio na obtenção de matéria prima, na discussão dos resultados bem como pela amizade e apoio na discussão dos resultados.

À Braskem S.A, pela bolsa de doutorado pelos materiais fornecidos e em especial a Mestre Ana Paula de Azeredo pelo suporte e auxílio na pesquisa.

Ao Professor Dr. Joao Maia da *Case Western Reserve University, USA*, por ter me recebido e orientado nesta pesquisa durante meu estágio no exterior.

À CAPES pela bolsa de Doutorado sanduíche.

A todos os professores do curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), que me deram oportunidade ao conhecimento através de suas disciplinas.

Aos meus grandes amigos, Dr. Antônio F. de Oliveira, Jucinéia de Souza, Mila Medeiros, que mais uma vez estão presentes na realização do meu trabalho.

Aos meus super amigos, bolsistas de iniciação científica e bolsistas de pós graduação do Laboratório K212 e K208-B, que sempre estiveram juntos na realização deste trabalho e pelos momentos de descontração.

A banca examinadora pela participação e contribuição ao trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

A Deus, para todo e sempre.

## RESUMO

Nesta pesquisa, o comportamento de expansão do PP bem como de misturas com polímeros ramificados, a adição de nanotubos de haloisita (HNT) e de talco foi estudado. Polipropileno ramificado (LCBPP) bem como copolímero de etileno-octeno (POE) foi utilizado para aumentar a expansividade em mistura com LPP. Em seguida, a expansão dos corpos de prova foi realizada por moldagem por injeção e agente químico de expansão. O PP expandido exibiu alta densidade de células bem como colapso mesmas enquanto que a modificação com 20 partes por cem (pcr) de polipropileno com ramificação de cadeia (LCBPP) ou de copolímero de etileno-octeno (POE), aumentaram a homogeneidade de distribuição das células bem como reduziram o efeito de colapso. Por sua vez, a adição de talco ou HNT nas composições propostas, aumentou o efeito de nucleação de células da matriz, porém com maior intensidade nas composições de PP com os polímeros ramificados. Apesar da adição de talco ter resultado no aumento superior em termos de densidade de células, a adição de 3 pcr de HNT reduziu a condutividade térmica do material expandido em 13%. Adicionalmente, a presença da carga na matriz aumentou a Tc bem como resultou em leve aumento nas propriedades dinâmico-mecânica medidas por DMTA. Dentre as composições propostas, a adição de POE na matriz de PP resultou em menor propriedade mecânica, térmica e morfológica, pois esta mistura é imiscível e assim apresentou baixa capacidade de expansão. Adicionalmente, as melhorias em termos de nucleação, para estas composições, tiveram pouco efeito na morfologia, a qual resultou na degradação das propriedades mecânicas e de isolamento térmico. Na tentativa de aumentar a densidade de células bem como a expansividade da matriz de PP/POE com maior massa molar, foram desenvolvidas composições utilizando HNT e sorbitol conjugados como agentes de nucleação. Como resultado houve aumento da eficiência de nucleação, porém a baixa propriedade reológica da matriz não favoreceu a expansividade das composições. Dessa forma, não houve ganho em termos de propriedades mecânicas ou físicas para estas composições. Assim, foi possível concluir que além de agentes de nucleação, é necessário que a matriz apresente propriedades reológicas suficientes para resultar em bom balanço entre expansividade, densidade e homogeneidade na distribuição de tamanho das células.

## ABSTRACT

In this research, the foaming behavior of polypropylene (PP) blended with ramified polymers and the use of halloysite and talc as nucleating agent is studied. The ramified PP (LCBPP) and ethylene-octene copolymer (POE) was used to improve expansion ratio of the PP. Subsequent foaming experiments were conducted using chemical blowing agent (CBA) in injection molding processing. PP foam exhibited high cell density and cell size as well as a collapsing effect, whereas the blend with ramified polymer showed reduction of the collapsing and increases the homogeneous cell size distribution. The introduction of a small amount of HNT or talc as nucleating agent in the blend improved the foaming behavior of the matrix, with a uniform cell structure distribution in the resultant foams. Although the addition of talc showed increasing in terms of the cell density, the use of 3 pcr of HNT reduced the thermal conductivity of the expanded material around 13%. In addition, the presence of filler increased Tc and slightly increased dynamic-mechanical properties measured by DMTA. Among the compositions studied, the use of POE in the LPP matrix, showed reduction of the mechanical, thermal and morphological properties due to the low expansion ratio resulted by the incompatibility between the LPP and POE. Additionally, the improvements in terms of the cell nucleation in the blends of PP with POE resulted in lower nucleating effect in which the degradation of the mechanical and insulation properties occurred. In attempt to improve cell density as well as cell morphology, new compositions were developed using higher molecular weight polymers. The polymers used were a mixture between PP, POE and HNT and sorbitol as nucleating agent. Although improvements of the nucleation efficiency, the lack of strain hardening presented by the polymers did not improve cell morphology. As a result, the collapsing effect governed the expansion behavior in these formulations. It was concluded that, besides the use of the nucleating agent, it's necessary to use polymers with rheological properties such as strain hardening to achieve a better performance in terms of the cell nucleation as well as expansion ratio.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MECANISMO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE CÉLULA NO POLÍMERO FUNDIDO (• GÁS DISSOLVIDO NO FUNDIDO / ○ CÉLULA) [4].	20
FIGURA 2- MEDIDA DE VISCOSIDADE ELONGACIONAL DE MISTURAS DE PP COM LCBPP COM DIFERENTES TEORES DE LCBPP E DIFERENTES TAXAS DE DEFORMAÇÃO [2].	23
FIGURA 3. IMAGENS DE MEV PARA AS AMOSTRAS DE ESPUMAS DE PP COM ADIÇÃO DE MMT. ADAPTADO DE SINHA E COLABORADORES [64].	25
FIGURA 4. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA INTERCONECTIVIDADE DENTRE AS CARGAS BEM COMO A RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO DE EXPANSÃO APÓS A EXPANSÃO DA MATRIZ, ADAPTAÇÃO DE PARK E COLABORADORES [72].	26
FIGURA 5. MEV DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS PELO AUTOR, <i>BEAD FOAM</i> , 0,15 G/CM <sup>3</sup> (A); MOLDAGEM POR COMPRESSÃO 0,34 G.CM <sup>-3</sup> (B) [88].	29
FIGURA 6. RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA COM RELAÇÃO DO TEOR E TAMANHO DA CARGA ESTUDADO PELO AUTOR, ADAPTADO DE GAO E COLABORADORES [91].	30
FIGURA 7. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE HGB NAS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA ESTUDADAS PELOS AUTORES, ADAPTADO DE LIANG & LI [92].	31
FIGURA 8. MORFOLOGIA DA HNT UTILIZADA PARA ESTE ESTUDO.	34
FIGURA 9. ESPECTRO DE RAIO-X DA HNT; * E § REFEREM-SE A QUARTZO E AO FELDSPATO, RESPECTIVAMENTE.	34
FIGURA 10. MORFOLOGIA CARACTERÍSTICA DO TALCO [95].	35
FIGURA 11. FÓRMULA QUÍMICA DO DMDBS SORBITOL.	35
FIGURA 12. PERFIL DE ROSCA UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DAS MISTURAS.	36
FIGURA 13. ESQUEMA DO PERFIL DE ROSCA UTILIZADO NA MISTURA DAS COMPOSIÇÕES ANTES DA EXPANSÃO. ...	37
FIGURA 14- VISÃO ESQUEMÁTICA DO MÉTODO DE MOLDAGEM DAS ESPUMAS, COM O BICO DE INJEÇÃO NO CENTRO DA CAVIDADE (ESQUERDA) E ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CÉLULAS NA AMOSTRA EXPANDIDA (DIREITA).	40
FIGURA 15. DESENHO ESQUEMÁTICO DA MEDIDA DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA UTILIZANDO O SENSOR TPS, ADAPTADO DE ANTUNES E COLABORADORES [88].	43
FIGURA 16. MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE PP COM 0.5 PCR DE TALCO OU DE HNT.	44
FIGURA 17. MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE PP/LCBPP COM 0.5 PCR DE TALCO OU DE HNT.	45
FIGURA 18. MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE PP/POE COM 0.5 PCR DE TALCO OU DE HNT ANTES DA EXPANSÃO. OS CÍRCULOS EM PRETO NAS IMAGENS ESTÃO REPRESENTANDO ALGUMAS FASES DO POE NA MATRIZ DE PP.	46
FIGURA 19. IMAGENS DE POM OBTIDAS DOS POLÍMEROS VIRGENS E COMPOSIÇÕES AVALIADAS NESTA PESQUISA.	48
FIGURA 20. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COMPLEXA VERSUS FREQUÊNCIA PARA OS POLÍMEROS PP, LCBPP, POE BEM COMO SUAS MISTURAS.	50
FIGURA 21- DEPENDÊNCIA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E DA DEFASAGEM DE TENSÃO (TAN δ) VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR OS POLÍMEROS PP, LCBPP, POE BEM COMO SUAS MISTURAS.	51



FIGURA 22. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COMPLEXA VERSUS FREQUÊNCIA PARA A MATRIZ DE PP COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT.....	52
FIGURA 23. DEPENDÊNCIA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E DO ÂNGULO DE PERDA ( $TAN \delta$ ) VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR PARA AS AMOSTRAS DE PP COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT...	52
FIGURA 24. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COMPLEXA VERSUS FREQUÊNCIA PARA A MATRIZ DE PP/LCBPP COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT. ....	53
FIGURA 25. DEPENDÊNCIA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E DO ÂNGULO DE PERDA ( $TAN \delta$ ) VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR O PP/LCBPP COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT.....	53
FIGURA 26. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COMPLEXA VERSUS FREQUÊNCIA PARA A MATRIZ DE PP/POE COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT. ....	54
FIGURA 27. DEPENDÊNCIA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E DO ÂNGULO DE PERDA VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR O PP/POE COMPARANDO COM A ADIÇÃO DE TALCO OU DE HNT. ....	54
FIGURA 28. DEPENDÊNCIA DA VISCOSIDADE ELONGACIONAL EM FUNÇÃO DA TAXA DE ENSAIO PARA AS AMOSTRAS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS (AS CURVAS FORAM MULTIPLICADAS PELO FATOR DESCRITO AO LADO DE CADA CURVA PARA NÃO SE APRESENTAREM SOBREPOSTAS). ....	56
FIGURA 29. PADRÃO DA ESTRUTURA PELE-NÚCLEO DAS AMOSTRAS EXPANDIDAS PRESENTES EM TODAS AS COMPOSIÇÕES DE PP. ....	57
FIGURA 30. MEV DAS COMPOSIÇÕES BEM COMO DOS POLÍMEROS VIRGENS. ....	58
FIGURA 31. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS ESPUMAS DE PP E PP/CARGA. ....	61
FIGURA 32. IMAGENS DE MICROSCOPIA DAS AMOSTRAS DE PP/LCBPP E PP/LCBPP/CARGAS.....	62
FIGURA 33. IMAGENS DE MICROSCOPIA DAS AMOSTRAS DE PP/POE E PP/POE/CARGAS.....	64
FIGURA 34. TERMOGRAMA DE DSC PARA AS AMOSTRAS CONTENDO HNT COMO CARGA. VARREDURA REALIZADA NA PRIMEIRA CORRIDA DO ENSAIO. ....	68
FIGURA 35. ANÁLISE DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE PP BEM COMO COM A ADIÇÃO DE HNT, EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA B QUANDO A HNT ESTÁ PRESENTE NO SISTEMA. ....	68
FIGURA 36. VALORES DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS COMPOSIÇÕES EXPANDIDAS UTILIZANDO TALCO OU HNT. ....	69
FIGURA 37. VISÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA OCA DA HNT [80].....	70
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA RIGIDEZ ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO USO DE CARGA NAS COMPOSIÇÕES EXPANDIDAS.74	
FIGURA 39. ESQUEMA DO CONFINAMENTO DA CARGA ENTRE AS CÉLULAS FORMADAS NA MATRIZ DO PP EXPANDIDO, ADAPTADO DE MITTAL E COLABORADORES [66].....	74
FIGURA 40. VISÃO INTERNA DAS PAREDES DAS CÉLULAS FORMADAS APÓS A EXPANSÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	78
FIGURA 41. PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA BEM COMO A COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS SÓLIDAS (S PP SIGNIFICA AMOSTRA NÃO FOI EXPANDIDA, ASSIM COMO AS DEMAIS AMOSTRAS COM S). ....	80
FIGURA 42. PERDA DE MASSA FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA PP/CARGA BEM COMO A COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS SÓLIDAS (S PP/CARGA SIGNIFICA AMOSTRA NÃO FOI EXPANDIDA, ASSIM COMO AS DEMAIS AMOSTRAS COM S). ....	80

FIGURA 43. PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA PP/POE BEM COMO A COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS SÓLIDAS (S PP/POE SIGNIFICA AMOSTRA NÃO FOI EXPANDIDA, ASSIM COMO AS DEMAIS AMOSTRAS COM S).....	81
FIGURA 44. PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA PP/LCBPP BEM COMO A COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS SÓLIDAS (S PP/LCBPP SIGNIFICA QUE A AMOSTRA NÃO FOI EXPANDIDA, ASSIM COMO AS DEMAIS AMOSTRAS COM S).....	81
FIGURA 45. IMAGENS DE TEM PARA AS AMOSTRAS DE PP/POE/HNT 0,5 (4S) E 3 PCR (5S) DE HNT E PP/POE/SORBITOL/HNT COM 0,5 (6S) E 3 PCR (7S) DE HNT.....	83
FIGURA 46. ESQUEMA QUE MOSTRA O EFEITO SINÉRGICO DO USO DE NANOCARGA COM SORBITOL, ADAPTADO DE BASRUR E COLABORADORES [123].....	84
FIGURA 47. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA OS POLÍMEROS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.....	85
FIGURA 48. VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE PERDA E DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA OS POLÍMEROS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.....	86
FIGURA 49. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE ELONGACIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TAXA PARA OS POLÍMEROS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.....	87
FIGURA 50. MICROSCOPIAS DE POM DAS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS. S1 – PP2; S2- PP2/POE2 ; S3- PP2/POE2/SORBITOL.....	88
FIGURA 51. MICROSCOPIAS DE POM DAS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS. S4 – PP2/POE2/HNT 0,5 PCR; S5- PP2/POE2/HNT 3 PCR ; S6- PP2/POE2/SORBITOL/HNT 0,5 PCR; S7- PP2/POE2/SORBITOL/ HNT 3 PCR. ESQUEMA DA INTERAÇÃO ENTRE AS MICROFIBRILAS DO SORBITOL E A NANOCARGA NA MATRIZ NA QUAL RESULTA NA FORMAÇÃO DE MORFOLOGIA REGULAR DOS CRISTALITOS.....	89
FIGURA 52. RESULTADOS DE DENSIDADE APARENTE E DE DIÂMETRO MÉDIO DAS CÉLULAS DAS COMPOSIÇÕES EXPANDIDAS.....	90
FIGURA 53. MICROSCOPIAS DE MEV DAS COMPOSIÇÕES UTILIZANDO SORBITOL E HNT EM COMPARAÇÃO COM O PP VIRGEM.....	92
FIGURA 54. RESULTADOS DE DENSIDADE DE CÉLULAS E DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS COM PP2/POE2/SORBITOL/HNT.....	93
FIGURA 55. AMPLIAÇÃO DA PAREDE CELULAR DA AMOSTRA CONTENDO SORBITOL E HNT.....	95
FIGURA 56. EXOTERMAS DE CRISTALIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES UTILIZANDO PP2 E POE2 EXPANDIDAS.....	96
FIGURA 57. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS EXPANDIDAS; S1 – PP; S2- PP/POE; S3- PP/POE/SORBITOL; S4 – PP/POE/HNT 0,5 PCR; S5- PP/POE/HNT 3 PCR ; S6- PP/POE/SORBITOL/HNT 0,5 PCR; S7- PP/POE/SORBITOL/ HNT 3 PCR.....	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. RESULTADOS DAS MEDIDAS MORFOLÓGICAS E DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS ESPUMAS.....	60
TABELA 2. RESULTADOS DA MEDIDA DE DENSIDADE APARENTE E DE CÉLULAS, TEOR E VAZIO E DO DIÂMETRO MÉDIO DA CÉLULA DAS AMOSTRAS EXPANDIDAS. ....	65
TABELA 3. RESULTADOS DA ANÁLISE DE DSC PARA AS ESPUMAS OBTIDAS. ....	67
TABELA 4. RESULTADOS OBTIDOS POR DMTA PARA O PP EXPANDIDO E COMPOSIÇÕES. ....	73
TABELA 5. RESULTADOS DE TEMPERATURA DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.....	96
TABELA 6. RESULTADOS DA ANÁLISE DE TGA; TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS EXPANDIDAS.	98
TABELA 7. VALORES DAS TRANSIÇÕES BEM COMO DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS EXPANDIDAS OBTIDAS DA ANÁLISE DE DMTA. ....	98

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

ACA - Azodicarbonamida

DMTA - Análise térmico dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

G' - Módulo de armazenamento (Pa)

G'' - Módulo de perda (Pa)

HNT - Nanotubos de haloisita

LCBPP - Polipropileno com ramificação de cadeia longa

LPP - polipropileno homopolímero com cadeia linear

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MFI - Índice de Fluidez

MW - Peso Molecular

MWD - Distribuição de peso molecular

$N_0$  - Número de células em uma área específica

NA - Agente de Nucleação

pcr - partes por cem de polímero

POE – Poli(etileno-co-octeno)

PP - Polipropileno

SEM - Microscopia eletrônica de Varredura

T - Temperatura (°C)

t - Tempo (s)

T<sub>10%</sub> - Temperatura na qual ocorreu 10% de degradação térmica

T<sub>50%</sub> - Temperatura na qual ocorreu 50% de degradação térmica

T<sub>c</sub> - Temperatura de Cristalização (°C)

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

$T_i$  – Temperatura inicial de degradação térmica

$T_m$  - Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )

TSE - Extrusora de dupla rosca

VER - Razão entre volume e expansão

$X_c$  - Grau de Cristalinidade (%)

$\gamma$  - Tensão interfacial entre o polímero e o gás ( $\text{J/m}^2$ )

$\delta$  - Ângulo de fase ( $^{\circ}$ )

$\Delta G_{het}$  - Energia de ativação da nucleação heterogênea ( $\text{J/g}$ )

$\Delta G_{hom}$  - Energia de ativação da nucleação homogênea ( $\text{J/g}$ )

$\eta^*$  - Viscosidade Complexa ( $\text{Pa.s}$ )

$\theta$  - Ângulo de difração ( $^{\circ}$ )

$\theta_c$  - Ângulo de contato da interface sólido-gás-líquido ( $^{\circ}$ )

$v_f$  - Fração de Vazio

$\rho_f$  - Densidade aparente da amostra expandida ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_p$  - Densidade aparente da amostra não expandida ( $\text{g/cm}^3$ )

$\omega$  - Frequência angular ( $\text{rad/s}$ )

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1. ESPUMAS POLIMÉRICAS E MECANISMO E EXPANSÃO .....	19
2.2. ESPUMAS DE PP .....	21
2.3. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM ESPUMAS POLIMÉRICAS .....	27
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
4.1. MATERIAIS .....	33
4.2. MÉTODOS .....	36
4.2.1. <i>Obtenção das Misturas entre o Polipropileno e as cargas</i> .....	36
4.2.2. <i>Caracterização reológica das misturas obtidas</i> .....	38
4.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	38
4.2.4. <i>Difração de raios-X</i> .....	39
4.2.5. <i>Microscopia ótica de luz polarizada (POM)</i> .....	39
4.2.6. <i>Expansão das composições</i> .....	39
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES EXPANDIDAS .....	40
4.3.1. <i>Medida da Densidade aparente das composições expandidas</i> .....	40
4.3.2. <i>Microscopia eletrônica de Varredura e análise das imagens</i> .....	40
4.3.3. <i>Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)</i> .....	41
4.3.4. <i>Análise de DSC modulado</i> .....	42
4.3.5. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	42
4.3.6. <i>Análise de Condutividade térmica</i> .....	43
4.3.7. <i>Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i> .....	43
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>44</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ DE PP E DAS MISTURAS ENTRE PP/POE, PP/LCBPP BEM COMO ADIÇÃO DE HNT OU TALCO - ANTES DA EXPANSÃO .....	44
5.1.1. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	44
5.1.2. <i>Microscopia de luz Polarizada (POM)</i> .....	46
5.1.3. <i>Reometria de placas paralelas</i> .....	49
5.1.4. <i>Reometria Elongacional</i> .....	54
5.1.5. <i>Expansão e Caracterização das Composições</i> .....	56
5.1.6. <i>Efeito da adição de cargas na morfologia das espumas de PP</i> .....	60
5.1.7. <i>Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	66
5.1.8. <i>Condutividade térmica</i> .....	68
5.1.9. <i>Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i> .....	72
5.1.10. <i>Propriedades reológicas em relação a expansão e o uso de carga nas composições de PP</i> .....	74
5.1.11. <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	79

<b>5.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ENTRE PP2/POE2 100/20 CONTENDO HNT E AGENTE NUCLEANTE DO TIPO DMDBS SORBITOL.</b>	<b>82</b>
5.2.1.	<i>Análise de Microscopia de Transmissão eletrônica (TEM)</i>	83
5.2.2.	<i>Reometria de placas paralelas</i>	84
5.2.3.	<i>Viscosidade Elongacional</i>	87
5.2.4.	<i>Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM)</i>	88
5.2.5.	<i>Expansão e caraterização das amostras</i>	90
5.2.6.	<i>Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	96
5.2.7.	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	97
5.2.8.	<i>Análise Térmico Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i>	98
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>100</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>102</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A obtenção de espumas por meio de processamento de expansão utilizando gás envolve a deformação do polímero fundido devido ao crescimento (expansão) da fase criada pelo gás. Adicionalmente, propriedades reológicas incluindo viscosidade no fundido bem como resistência no fundido (*strain hardening*) são as propriedades inerentes a considerar quando se escolhe o tipo de polímero para expansão. No entanto, estas propriedades são também intimamente inter-relacionadas, ou seja, um material com alta viscosidade geralmente possui maior resistência no fundido (considerando materiais de mesma estrutura química), porém estes efeitos na matriz polimérica e sua relação com o processo de expansão não foram ainda entendidos isoladamente. É evidente também que quaisquer outras propriedades dos polímeros, tal como temperatura de cristalização em polímeros semicristalinos não deve ser desconsiderada.

Em estudos, o principal efeito do qual resulta em incremento na expansividade (em termos de aumento na densidade de célula bem como na morfologia, ou seja, aumento na homogeneidade e redução da razão de aspecto das células na matriz) é a resistência do PP no estado fundido (resistência extensional no estado fundido). Estudos mostraram forte relação entre resistência extensional (*strain hardening*) e expansividade do PP [1-6]. Nestes casos, o aumento da resistência extensional resultou em aumento nas propriedades morfológicas na matriz expandida bem como maiores níveis de expansão (redução da razão de aspecto das células bem como aumento da homogeneidade das mesmas).

No entanto, posteriores investigações mostraram que as reações ou modificações pelas quais realizam no PP para que o mesmo aumente resistência no estado fundido (adição de ramificações de cadeia longa ou mesmo alargamento do peso molecular por meio de introdução de cadeias pequenas com peso molecular baixo) muitas vezes não resulta em *strain hardening* e mesmo assim o PP expandido apresenta como resultado incremento nas propriedades morfológicas, ou seja, aumento da homogeneidade de distribuição de tamanho bem como densidade de células [5, 7].

A adição de nanocargas também apresenta tais efeitos em matrizes poliméricas semicristalinas, ou seja, atuam como agentes de nucleação de cristalitos aumentam a  $T_c$  e também atuam como agente nucleante de células durante a



expansão da matriz [8, 9]. Em muitos estudos as nanocargas foram utilizadas para se obter espumas poliméricas [10-21]. Estes estudos mostraram que o tipo, teor e dispersão da carga são os principais fatores que alteram a capacidade de nucleação de células bem como de cristalitos na matriz polimérica, sem alterar de forma significativa o comportamento reológico do material.

No contexto de desenvolvimento de PP expandido, esta tese foi contextualizada na relação entre estrutura, propriedades térmicas e reológicas de poliolefinas relacionado ao comportamento de expansão utilizando micro e nanocarga. Para tal fim, se optou pelo desenvolvimento de composições utilizando poliolefinas comerciais bem como um *grade* de LCBPP de teste oferecido pela empresa Braskem S.A.

A dificuldade do trabalho se mostrou pela obtenção de materiais de alto peso molecular, pois comercialmente o PP com maior viscosidade é com o MFI de 0,5 g/10 min ou mesmo da aquisição de LCBPP comercial, uma vez que apenas uma empresa possui este polímero, no qual a mesma não mostrou interesse em enviar uma amostra ou mesmo vender tal *grade* para o estudo.

O diferencial do trabalho está na adição de nanotubos de haloisita (HNT) e talco nas composições, comparando e relacionando tais resultados, uma vez que a área de PP expandido não possui HNT como uma carga usual para pesquisa. Adicionalmente, o uso de carga teve como objetivo aumentar a expansividade das composições de poliolefinas bem como de deixar esta pesquisa com maior relevância industrial, mostrando os principais efeitos da composição no comportamento de expansão do PP em composições de polímeros comerciais.

Assim, o objetivo da tese é estabelecer a relação entre a estrutura, propriedades térmica e reológica de composições de poliolefinas e o comportamento de expansão utilizando agentes de nucleação por meio de moldagem por injeção. O principal objetivo é entender quais os principais efeitos que definem a morfologia do material expandido e promover a expansividade em *grades* de poliolefinas comerciais.

Esta tese possui as seguintes composições: PP homopolímero, misturas entre PP/LCBPP e PP/POE com teor de 20 partes por cem (ppr) de PP bem como a adição de talco e HNT. E na tentativa de aperfeiçoar o processo de nucleação de

células, foram realizadas composições com PP e POE com maior peso molecular bem como o uso de HNT e agente nucleante do tipo 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (DMDBS). Os polímeros LCBPP ou POE possuem ramificações de cadeia longa, as quais podem melhorar a expansividade em misturas de LPP. O PP e POE com maior peso molecular foram descritos durante a escrita da Tese como sendo PP2 e POE2.

Os ensaios e testes foram realizados no laboratório sob coordenação da Prof. Raquel Mauler, laboratórios multiusuário da UFRGS, Laboratório de Ciência de Polímeros da Braskem no qual os testes ficaram sob coordenação da Ana Paula de Azeredo e também o trabalho foi desenvolvido em parceria com o laboratório da *Case University, USA*, sob Coordenação do Professor Dr. Joao Maia.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ESPUMAS POLIMÉRICAS E MECANISMO E EXPANSÃO

Espuma polimérica consiste de uma fase sólida porosa derivada do polímero e outra fase gasosa, derivada de um agente expensor. O agente expensor pode ser químico ou físico. Dentre os agentes químicos de expansão, o mais comum é a azodicarbonamida (ACA) [22-24]. Durante sua decomposição térmica, a ACA libera nitrogênio (65%), monóxido de carbono (32%), dióxido de carbono e gás de amônia (3%) [22]. Os agentes físicos de expansão são comumente empregados na forma de gases e são alimentados durante o processamento no polímero fundido.

Existem várias formas de processamento para fabricação de espumas de poliolefinas como a extrusão, compressão ou a moldagem por injeção. Independente da técnica utilizada para a fabricação, a expansão da matriz de poliolefina ocorre em três principais etapas [25-28]: nucleação, crescimento da célula e estabilização. A nucleação envolve a formação de núcleos para as bolhas na matriz polimérica fundida. Depois da nucleação, as bolhas começam a crescer de acordo com a difusão do agente de expansão na matriz até que elas estabilizam ou ocorra o colapso.

No caso do uso de ACA, a sua decomposição inicia em torno de 150°C liberando gás que dissolve entre as cadeias do polímero durante o processamento no estado fundido. Quando se baixa a pressão, ocorre rapidamente a nucleação das células pela fase gasosa. Depois da nucleação, as bolhas continuarão a crescer até que o agente de expansão difunda entre a matriz e estabilize a estrutura. Portanto, o crescimento das células está completo quando não existe mais a difusão do gás na matriz e existe um equilíbrio entre a pressão dentro da célula, ao redor da mesma e a tensão superficial do polímero, ou quando o polímero se solidifica.

A Figura 1 representa de forma esquematizada a formação e o crescimento de células no polímero fundido. No primeiro momento (figura 1a) o polímero e o agente expensor começam a ser aquecidos, mas ainda estão numa temperatura na qual não ocorre a decomposição do agente expensor. Com o aumento da temperatura (figura 1b) o agente expensor começa a se decompor. A decomposição do agente expensor prossegue, agora em maior intensidade, (figuras 1c e 1d) de tal

forma que a quantidade de gás gerada excede a solubilidade do gás no fundido, formando uma matriz supersaturada e criando as condições para a nucleação das células. A parcela de agente expansor que não se decompõe provoca o processo de nucleação. O crescimento das células no fundido é apresentado nas figuras 1e, 1f, 1g e 1h. Uma vez formada a célula, o crescimento ocorre pela difusão do gás (em solução na fase líquida) do polímero fundido para dentro da célula. As células crescem até que a pressão atinja um ponto de equilíbrio com a tensão superficial das paredes da célula.

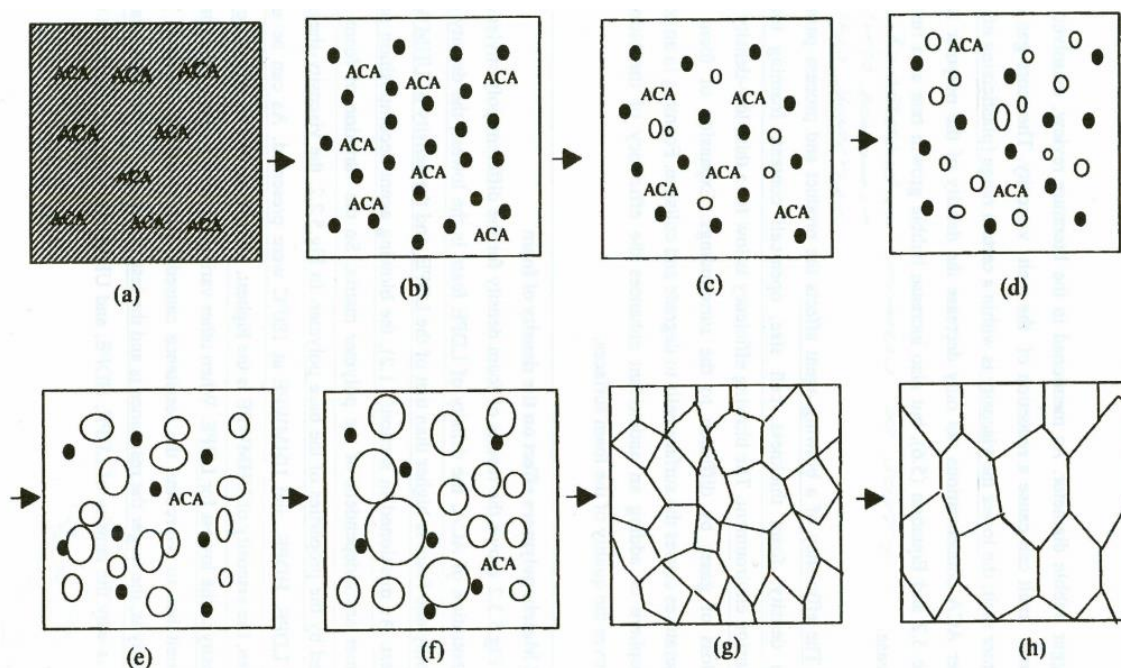


Figura 1. Mecanismo de formação e crescimento de célula no polímero fundido (• gás dissolvido no fundido / ○ célula) [4].

Em se tratando de nucleação, existem dois mecanismos de nucleação em sistemas poliméricos expansíveis, a nucleação homogênea e a heterogênea [12, 29-34]: a nucleação homogênea se refere a teoria clássica de nucleação utilizada para descrever o comportamento de nucleação de células num sistema de componente simples, na ausência de quaisquer impurezas; por sua vez, a nucleação heterogênea ocorre devido a impurezas na própria amostra, ou mesmo na presença de agentes nucleantes, tais como as cargas ou partículas do agente de expansão químico.

No entanto, existe um maior número de outros fatores que mostra um maior efeito na taxa de crescimento das bolhas, tais como a densidade populacional de

núcleos, pressão ao redor das células, a concentração inicial de agente de expansão dissolvido e o coeficiente de difusão, o qual é principalmente dependente da matriz polimérica [35]. Utilizando um sistema de PS/dióxido de carbono, Leung e colaboradores [36] modelaram um processo de expansão e encontraram que alta difusividade do agente de expansão conduziu a um aumento na taxa de crescimento das células. No entanto, em tempos mais longos, as células cresceram em tamanho e as demais (posteriores) células foram limitadas pelo baixo teor de gás restante na matriz. Os autores mencionaram que nem as características de *strain hardening* do polímero fundido nem a tensão superficial tem um efeito significativo na taxa de expansão. No entanto, Taki e colaboradores [37] examinaram a relação entre propriedades reológicas e coalescência de células e encontraram que o tempo de coalescência foi maior quando o comportamento de *strain hardening* mostrou-se mais pronunciado.

## 2.2. ESPUMAS DE PP

Espumas de polipropileno (PP) possuem grande interesse industrial devido a sua alta rigidez, alta resistência ao impacto, boa estabilidade térmica e baixo custo de fabricação. As espumas de PP são utilizadas em peças de veículos bem como em embalagens e outras aplicações que necessitam de leveza e resistência mecânica bem como alta capacidade de absorção de energia [27, 28, 31, 38, 39].

As espumas de PP apresentam vantagens quando comparadas as espumas de outras olefinas, como: maior rigidez e conseqüentemente, maiores propriedades mecânicas; maior estabilidade térmica e maior faixa de temperatura de aplicação. No entanto, *grades* de PP lineares não apresentam bom desempenho devido a alta temperatura de fusão a qual resulta em baixa resistência no estado fundido da matriz durante sua expansão [1-3, 40-44]. Adicionalmente, baixa resistência no estado fundido reduz a capacidade da matriz de reter as células, ocasionando coalescência ou ruptura das mesmas bem como distribuição heterogênea e baixo nível de expansão. Todos estes efeitos indesejáveis em termos de expansão e aplicação do material produzido.

Assim, pesquisas foram realizadas na tentativa de promover a expansividade na matriz de LPP e desta forma se pode separar tais pesquisas em quatro tipos principais:

- mistura polimérica entre o LPP e LCBPP bem como polímeros ou copolímeros ramificados (POE) [5, 43, 45-48];
- modificação química pós reator de adição de cadeia longa [49-52];
- controle da distribuição e do peso molecular do PP [1, 3, 53];
- e adição de nanocargas como agentes de nucleação para maior controle da expansão e estabilização de sistemas expandidos em matriz de PP [15, 19, 40, 45, 54].

No caso de reações de modificação do LPP, o principal objetivo foi em aumentar a expansividade da matriz por meio do *strain hardening* e reduzir o efeito de coalescência. Assim, modificações químicas do PP utilizando acrilatos [55], silanos [56] ou peróxidos [57, 58] foi também uma forma eficiente para aumentar a expansividade bem como a uniformidade de células do material expandido. Muito mais que melhorar o comportamento reológico da matriz, tais modificações também mostraram aumento da Tc e nucleação de células. A introdução de ramificações de cadeia longa (LCB) também mostrou resultados satisfatórios em termos de expansão. A introdução de LCB nas cadeias de PP pode aumentar a resistência no estado fundido, assim promovendo o *strain hardening* [1, 6]. Porém, tais pesquisas mostraram que estas reações são dependentes do coagente modificador bem como da estratégia de modificação que se pretende utilizar e muitas vezes não se alcança o *strain hardening* da matriz [6].

Misturas poliméricas entre PPs mostraram também efeito sinérgico em sistemas com adição de LCBPP, que pode resultar em maior resistência no fundido bem como maior grau de nucleação de células e eventualmente o teor de LCB do polímero modificador pode resultar em *strain hardening* na mistura polimérica. Pesquisas mostraram que a adição do LCBPP a partir de 10% na matriz de PP já mostrou resultados satisfatórios em termos de expansividade, conforme mostra a Figura 2 [2, 40, 59].

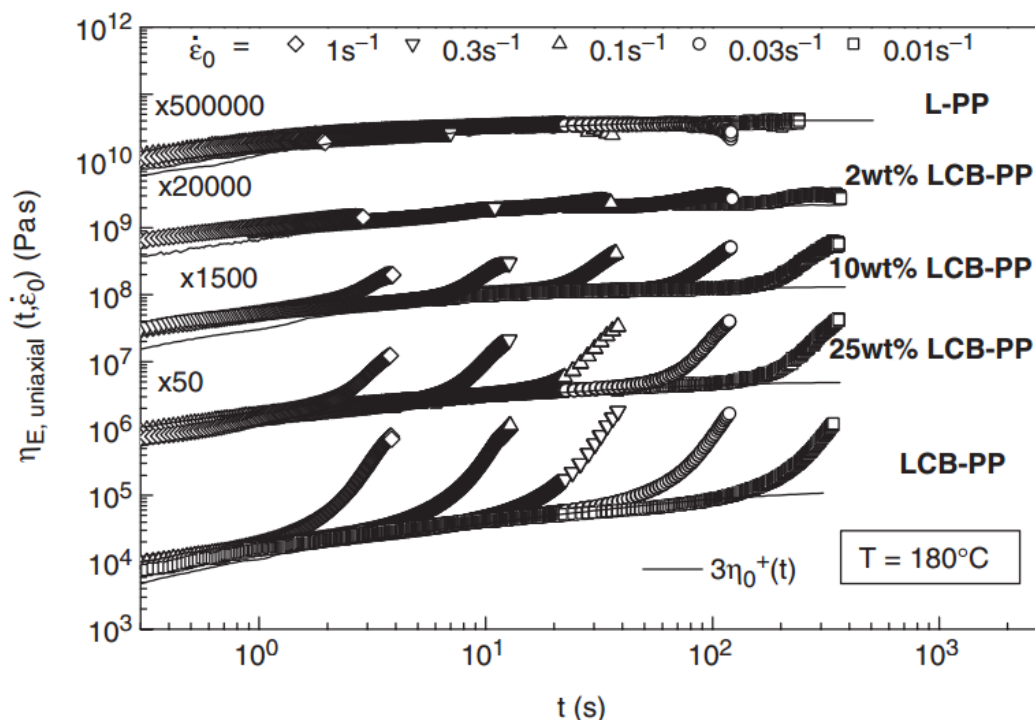


Figura 2- Medida de Viscosidade elongacional de misturas de PP com LCBPP com diferentes teores de LCBPP e diferentes taxas de deformação [2].

Assim, estas misturas apresentam maior nível de expansão, retardo da coalescência e estabilização da estrutura. Adicionalmente, estudos mostraram que a mistura dentre PP com LCBPP é mais vantajoso em termos de expansividade do que utilizar apenas o LCBPP. Isto ocorreu porque a densidade de ramificações em níveis elevados atrapalha a expansão da matriz e assim reduz a expansividade. Outro caso de sinergia em misturas poliméricas é o caso das misturas entre PP com copolímero de etileno-octeno (POE). O uso de POE em misturas com LPP melhora o comportamento no estado fundido em termos de plastificação; viscosidade no fundido e melhora também a elasticidade e flexibilidade, uma vez que a fase de POE na matriz atua como um elastômero. Assim, tais melhorias apresentaram interesse no processamento e expansão do LPP [5, 43, 47].

A adição de nanocargas se mostrou outra forma eficiente no processamento de expansão do PP. Nanocargas bem distribuídas na matriz polimérica podem melhorar as propriedades reológicas e a resistência no fundido durante o processo de expansão [15, 51]. Adicionalmente, as nanocargas atuam como agente de nucleação de células e também aumentam a temperatura de cristalização da matriz ( $T_c$ ). Apesar do mecanismo de nucleação ainda apresentar-se sob investigação, é

conhecido que o tamanho, a forma e a distribuição das nanocargas na matriz, bem como o tratamento superficial (modificação química) podem afetar o comportamento e a eficiência da nucleação [47, 60-62]. A falta de homogeneidade na dispersão do agente de nucleação resulta na falta de uniformidade na distribuição do tamanho das células formadas. Portanto, se faz necessário uma boa dispersão da nanocarga para iniciar a nucleação em maiores pontos da matriz polimérica e obter como resultado, redução e homogeneidade no tamanho das células formadas. A utilização de modificadores ou mesmo agentes de compatibilização da matriz polimérica com a nanocarga, aumenta a compatibilidade do sistema formado o qual aumenta a também a dispersão da nanocarga na matriz [47].

Jung e colaboradores [63] estudaram o efeito de expansão da mistura entre PP (MFI 80) e copolímero de etileno-octeno (POE) (MFI 13). As misturas foram obtidas em extrusora de dupla rosca com os teores de 10, 30 e 50% em massa de POE. As espumas foram produzidas por extrusão em monorosca com N<sub>2</sub> como agente de expansão, talco como agente de nucleação (aplicação na composição de 0, 1, 5 e 10% em massa) e temperatura de processamento foi de 200°C. Como resultado, a expansão da espuma a partir da mistura de PP/POE 50/50 apresentou maior densidade de células formadas no mesmo tempo de processamento que as demais. A adição de 5% de talco aumentou ao nível máximo a densidade das células na matriz, quando comparado aos resultados com teores de adição maiores que 5%. Já a adição de 10% de talco reduziu o tempo de formação das células quando comparado aos demais teores utilizados.

O comportamento observado na expansão de espumas de PP com a adição de teores de argila do tipo montmorilonita (MMT) foi estudado por Okamoto e colaboradores [64]. As espumas foram produzidas em diferentes temperaturas e o agente expensor utilizado foi CO<sub>2</sub>. Como resultado (Figura 3) pode ser visto que gradualmente o tamanho das células formadas reduz de acordo com o aumento do teor de nanocarga utilizado, e conseqüentemente maior foi a densidade de células na matriz (maior quantidade de células por unidade de volume). Pode ser visto também que ocorreu maior homogeneidade no tamanho das células formadas devido ao efeito sinérgico quando se utiliza nanocargas na preparação das espumas. Conforme descrito pelo autor, com o aumento do teor de nanocarga no sistema, houve o aumento da viscosidade do PP durante o seu processamento o



qual aumentou a resistência do polímero no estado fundido favorecendo assim a formação, o crescimento e a estabilização de células menores. Também o autor comparou o efeito da temperatura na expansão do PP. Quando se altera a composição para ser expandida (diferentes teores de MMT) muitas vezes, deve ser reavaliados alguns parâmetros de processo, neste caso, o autor aumentou a temperatura para 143°C, quando utilizou 7,5 % de MMT, para obter a espuma com maior nível de expansão e homogeneidade do tamanho e distribuição das células, que anteriormente a espuma foi obtida na temperatura de 130°C sem a adição da nanocarga.

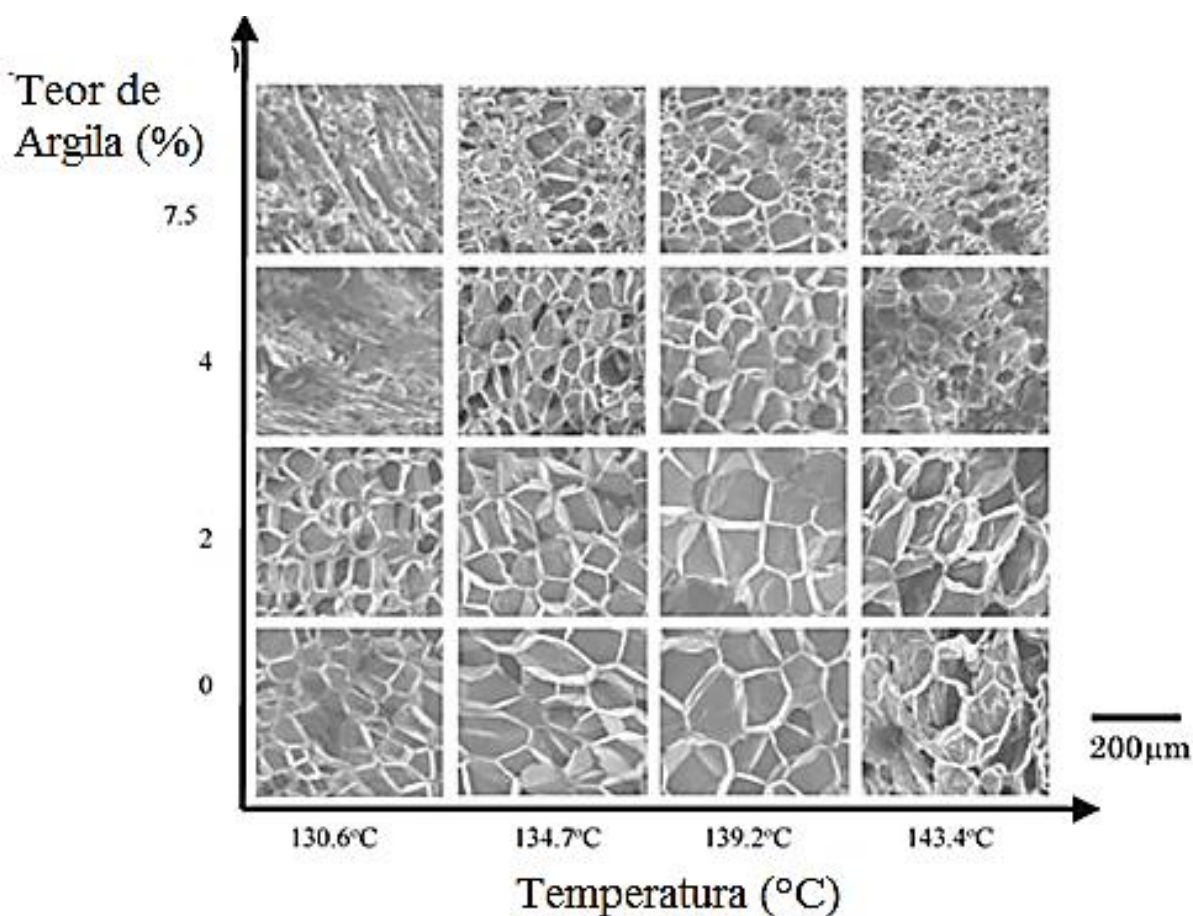


Figura 3. Imagens de MEV para as amostras de espumas de PP com adição de MMT. Adaptado de Sinha e colaboradores [64].

Uma área de pesquisa que apresenta avanço é a área de materiais com características especiais. As espumas poliméricas mostraram avanços em termos de novos desenvolvimentos. Assim, o uso de nanocargas em sistemas expandidos mostram maiores potenciais em termos de propriedades físicas ou mecânicas que apenas o efeito de melhoria em termos de expansão [8, 65, 66]. Neste sentido, o uso

de nanotubos de carbono ou grafite pode ser usado como exemplo [14, 67-71]. Além de atuarem como nucleantes, eles são utilizados em polímeros por possuírem propriedades de condução elétrica ou térmica, por exemplo. No trabalho de Park e colaboradores [72], a condutividade elétrica foi alterada devido a expansão do PP. Isto ocorreu devido ao efeito de confinamento da carga que, depois da expansão, se acomodou nas paredes das células, conforme mostra o esquema na Figura 4. Para o estudo, foi utilizado moldagem por injeção e nitrogênio como gás de expansão. Assim, os autores verificaram que a medida da condutividade elétrica aumentou de acordo com a razão de expansão, devido a interconectividade dentre as cargas ter aumentado. Desta forma este material expandido pode ser usado como um condutor elétrico, na aplicação de sensores de peso (sob pressão ou tensão o material altera a condutividade) e mesmo em escudo de radiação eletromagnética [73]. Adicionalmente, estas características estão em um material de baixa densidade e com espessura e razão de expansão que pode ser controlável.

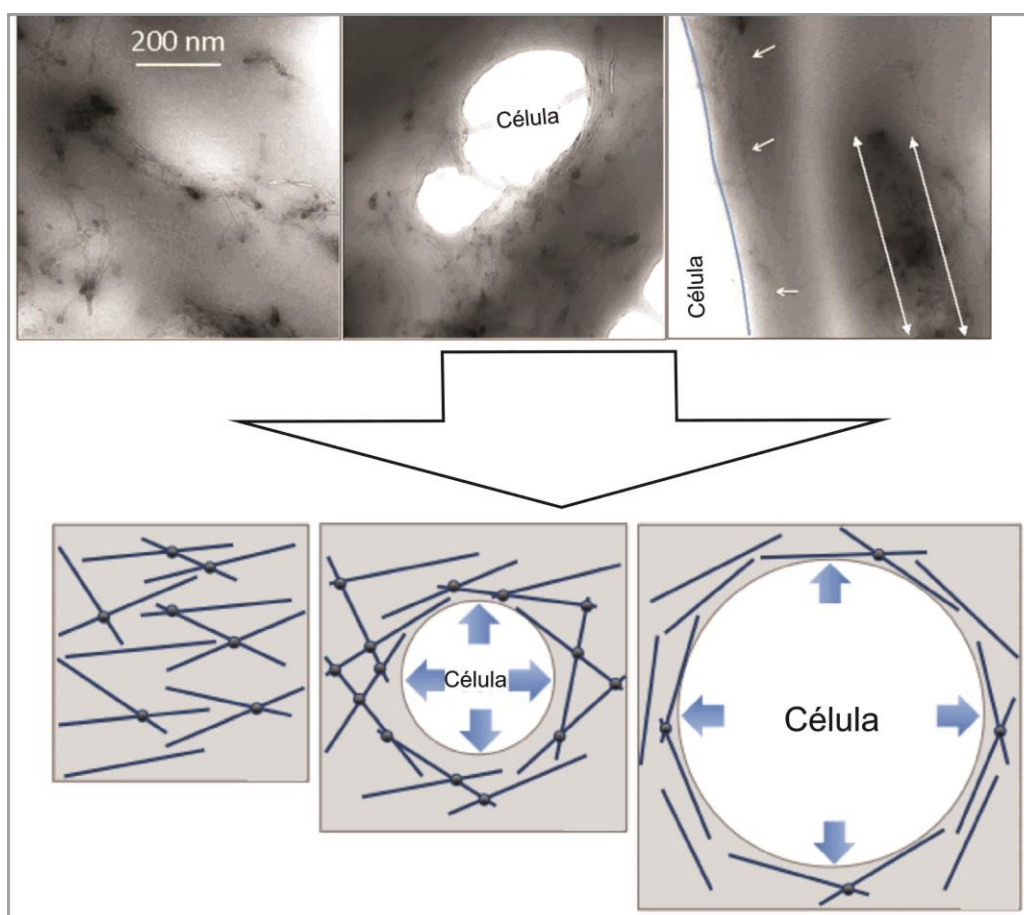


Figura 4. Esquema de formação da interconectividade dentre as cargas bem como a relação entre a razão de expansão após a expansão da matriz, adaptação de Park e colaboradores [72].

Sempre que se expande uma matriz, qualquer carga utilizada aumenta a interconectividade dentre as mesmas, e dependendo da natureza da carga bem como da matriz algumas propriedades são degradadas, enquanto que outras são potencializadas. Se tratando de propriedades mecânicas, a interconectividade pode atuar de forma negativa sobre uma matriz rígida e fragilizar a mesma. No entanto, se for uma carga que apresente condutividade térmica ou elétrica, por exemplo, esta pode apresentar melhorias em termos de propriedades físicas após a expansão da matriz devido ao efeito de interconectividade citado anteriormente [73, 74].

Também, as espumas são utilizadas em aplicações em engenharia de tecidos, principalmente com matrizes de PLA devido a biocompatibilidade com o corpo humano [75-77]. Devido a presença da porosidade, as células conseguem se fixar em maior área e em rede tridimensional e assim se multiplicar.

Atualmente, a haloisita mostrou potencial aplicação em espumas de olefinas [78], pois atua como agente de nucleação e em matriz de PP pode estabilizar a fase cristalina  $\beta$  [79]. Outra propriedade de interesse que a HNT pode promover é a redução da condutividade térmica, uma vez que a HNT é uma argila da família do caulim e assim possui baixo valor de condutividade térmica e também sua estrutura oca possui teor de vazio a qual pode aumentar o efeito de isolamento térmico da matriz [21, 80, 81].

### 2.3. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM ESPUMAS POLIMÉRICAS

A condutividade térmica ( $\lambda$ ) é a propriedade física de um material que descreve a capacidade de conduzir calor. Adicionalmente, está diretamente relacionada ao movimento das moléculas. Ela é definida como a velocidade pelo qual o calor se espalha através da superfície, perpendicular ao fluxo de calor, por unidade de comprimento e de temperatura [82]. Pelo sistema internacional de unidades, a condutividade térmica é medida em Watts por metro-Kelvin ( $Wm^{-1}K^{-1}$ ) [83].

Polímeros são materiais com características isolantes termicamente, pois possuem baixa condutividade térmica devido a irregularidade da cadeia [84], que atrasam e dispersam a propagação do calor [83-85].

Materiais poliméricos celulares ou espumas poliméricas são utilizados em isolamento térmico devido a natureza isolante, intrínseca deste sistema. No entanto, no caso de espumas com nanoporos, a condutividade térmica pode se tornar mais baixa que a condutividade térmica medida para o gás, devido ao efeito de Knudsen o qual limita a condução de calor através da fase gasosa confinada em células menores que 3  $\mu\text{m}$  [82, 83, 86]. No entanto, fabricar tal espuma se mostra ainda um desafio em termos de obtenção das nanocélulas ou mesmo em termos de desenvolvimento de um material com baixíssima condutividade térmica, considerando os métodos convencionais de desenvolvimento [83, 86, 87].

De forma geral, a condução de calor em espumas poliméricas pode ser dividida em quatro partes [10, 82, 88, 89]: condução via fase sólida; via fase gasosa; fenômeno de radiação; e convecção gasosa (a qual pode ser ignorada se o tamanho da célula for menor que 3  $\mu\text{m}$ ). Portanto, a condutividade térmica total é a soma das contribuições de cada fase componente do sistema. Assim, a fase que mais contribui para a condutividade de calor é a fase sólida. Desta forma, materiais isolantes possuem alta densidade de poros (alto teor de vazio) com a menor fase sólida possível.

Em termos práticos, estudos aplicados sobre condutividade térmica de espumas poliméricas mostraram que a capacidade de isolamento está diretamente relacionada com a densidade aparente, fração de vazio, anisotropia de célula, a natureza da carga utilizada e também com a estratégia de moldagem para a obtenção da espuma [10, 87, 90].

Na pesquisa de Antunes e colaboradores [88] em espumas de PP sem a adição de carga, a capacidade de isolamento se mostrou melhorada pela redução do tamanho das células, redução da anisotropia bem como aumento da fração de vazio das amostras, ou seja, pela produção de uma espuma com maior homogeneidade de tamanho e maior razão de expansão. Também, o autor relacionou a influência de duas formas de obtenção da espuma sobre a condutividade térmica. Espumas obtidas em reator com pressão e  $\text{CO}_2$  como agente de expansão (método *bead foams*), bem como espumas de PP obtidas por prensagem e expensor químico azodicarbonamida (ACA) foi estudada. Os resultados mostraram que os valores de condutividade térmica medidos estão associados a densidade da espuma bem como a morfologia das células obtidas, ou

seja, relacionado com sua razão de aspecto. No estudo realizado com o modo de medida *standard*, as espumas produzidas pelo método *bead foams*, mostraram faixas de densidade entre 0,08 a 0,15 g/cm<sup>3</sup> e resultados de condutividade térmica na ordem de 0,064 a 0,068 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Por sua vez, espumas com densidade na faixa de 0,29 a 0,34 g/cm<sup>3</sup> mostraram valores similares de condutividade térmica, 0,09 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Quando avaliado as amostras expandidas usando ACA a faixa de densidade obtida ficou entre 0,38 e 0,48 g/cm<sup>3</sup>. O resultado de condutividade pelo modo *standard* mostrou-se entre 0,12 e 0,14 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. No entanto, Quando utilizado o modo *transient* (o qual associa a anisotropia de células durante a medida de condutividade térmica), as amostras produzidas usando ACA mostraram os mesmos valores de condutividade térmica medido pelo método *standard*, pois a razão de aspecto das células, calculada pelo autor, ficou na faixa de 1 (células com morfologia circular). Porém, nas espumas produzidas por *bead foams*, o efeito da razão de aspecto mostrou forte influência nos resultados. As espumas produzidas por *bead foams* possuem densidade de 0,08 e neste caso razão de aspecto de 9,3. Assim, a estrutura da célula formada apresentou-se alongada e o fluxo do calor nesta direção (fluxo axial) é facilitado. Desta forma, a medida da condutividade térmica ficou na mesma faixa do PP não expandido, com valor medido pelo ensaio de 0,265 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Assim, o autor mostrou que a orientação das células afetam os valores de condutividade térmica para as espumas de PP. Na Figura 5 é possível visualizar a estrutura das células para as espumas confeccionadas pelo autor.

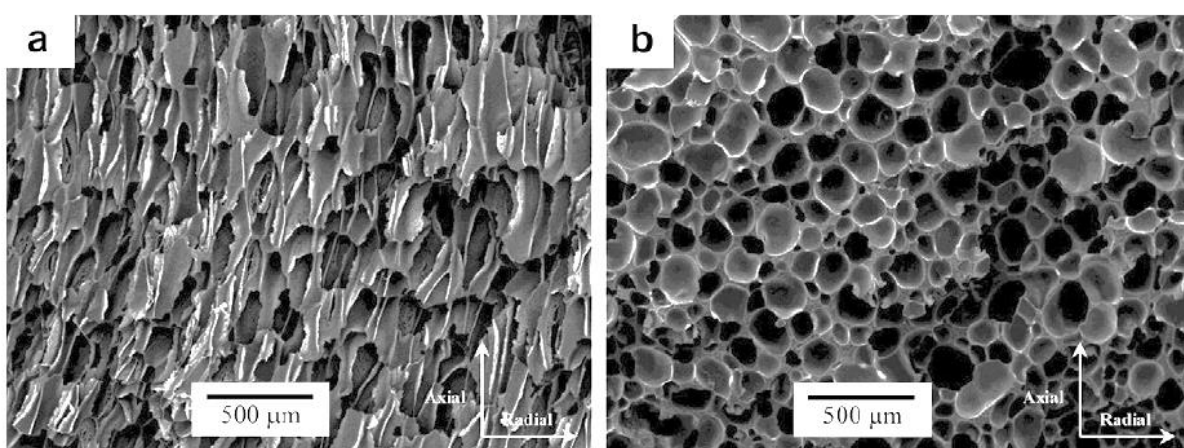


Figura 5. MEV das amostras confeccionadas pelo autor, *bead foam*, 0,15 g/cm<sup>3</sup> (a); moldagem por compressão 0,34 g.cm<sup>-3</sup> (b) [88].

No estudo de Jie Gao e colaboradores [91], os mesmos compararam a adição de sílica e de nanocápsulas de vidro ocas (HGB; com tamanho de 2,6 microns) em espuma de silicone. A análise de condutividade térmica mostrou que a adição de sílica em teores de 10 phr mostrou resultado na faixa de  $0,146 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Quando adicionado HGB a condutividade se mostrou reduzida, passou para  $0,073 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Outra medida que o autor realizou foi para a adição de 20 phr de sílica, a qual resultou em condutividade de  $0,16 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , muito próximo ao valor de condutividade térmica da matriz,  $0,17 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . A avaliação do autor mostrou também o efeito do tamanho da carga sobre sua concentração na matriz. Conforme mostra a Figura 6, teores acima de 20 phr mostraram que o tamanho da carga influenciou nos valores de condutividade térmica. Assim, a adição de maiores teores de carga com maior dimensão conduz mais calor que partículas menores.

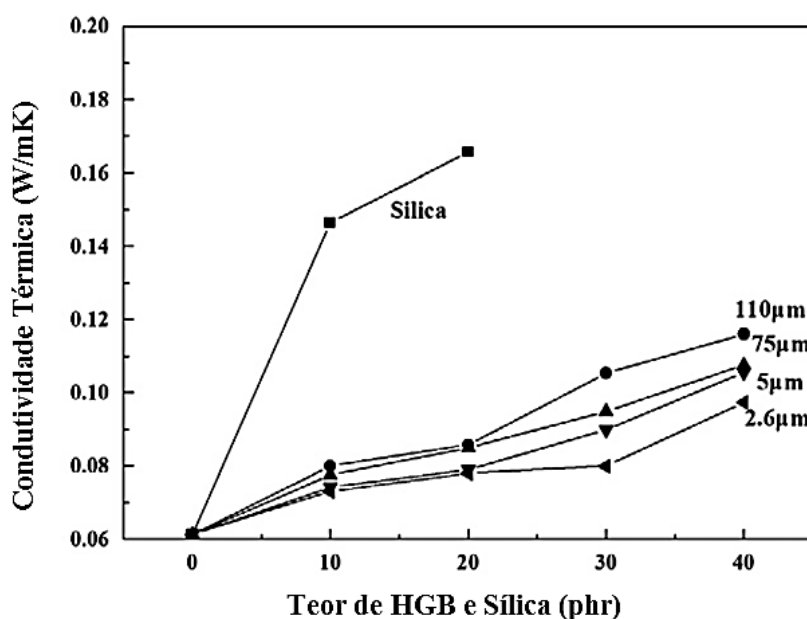


Figura 6. Resultados de condutividade térmica com relação do teor e tamanho da carga estudado pelo autor, adaptado de Gao e colaboradores [91].

No trabalho de Liang & Li [92], a adição de HGB com dimensões de  $35\mu\text{m}$  (TK35) e  $70\mu\text{m}$  (TK70) em matriz de PP foi estudado. A adição foi de 5 a 20% de HGB na matriz polimérica. Os resultados de condutividade térmica ( $K$ ) foram similares para ambas as amostras com tendência de redução da medida, independente do tamanho da carga, conforme mostra a Figura 7. A redução nos

valores de condutividade térmica foi de 20% com a adição de 20% de carga na matriz de PP.

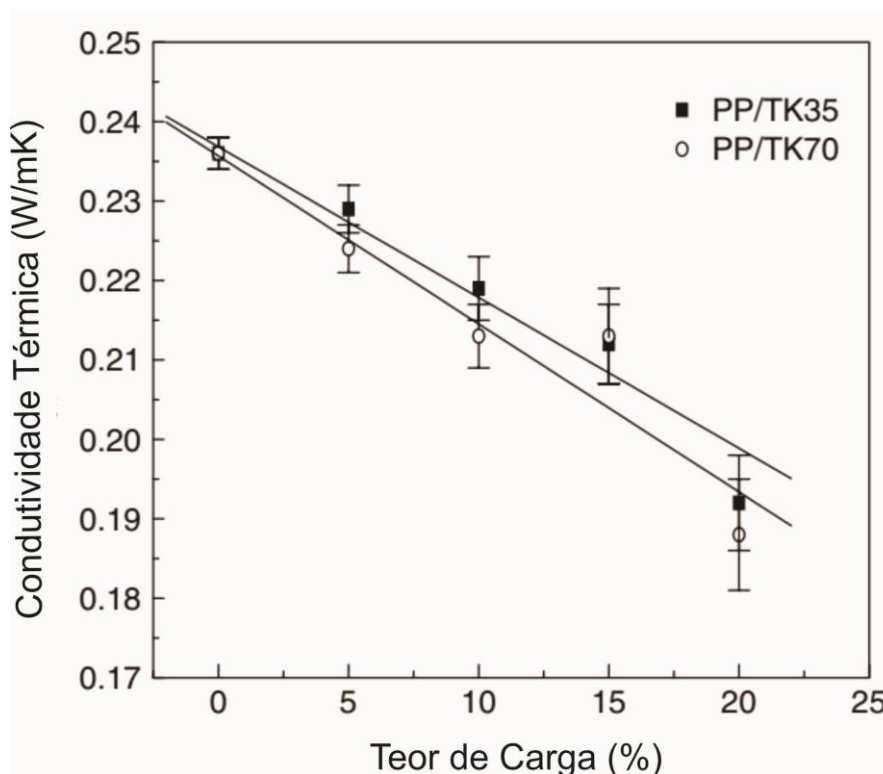


Figura 7. Influência do tamanho da partícula de HGB nas medidas de condutividade térmica estudadas pelos autores, adaptado de Liang & Li [92].

Por sua vez, Luo e colaboradores [87] sintetizaram nanocápsulas ocas de látex reticulado, com tamanho de partícula na faixa entre 30 - 500 nm. O autor estudou a condutividade térmica destas partículas em matriz polimérica e constatou que seu uso reduz levemente os valores de condutividade térmica. Segundo o autor, este fato ocorreu pois a estrutura da nanocápsula, que é oca (apresenta volume de vazio) e desta forma a condutividade térmica foi menor, quando a medida foi comparada com a mesma carga, porém sólida (sem teor de vazio).

De forma resumida, os melhores resultados em termos de redução da condutividade térmica podem estar associados ao controle da razão de aspecto das células, no alto teor de vazio e quando utilizado carga, na homogeneidade de distribuição da carga ao longo da matriz. Adicionalmente, cargas que possuem fração de vazio podem auxiliar também na redução da condutividade térmica dos sistemas expandidos [10, 87, 91, 92].

### 3. OBJETIVOS

O objetivo dessa tese é estabelecer a relação entre a estrutura, propriedades térmica e reológica de composições de poliolefinas no comportamento de expansão utilizando agentes de nucleação por meio de moldagem por injeção. O principal objetivo é entender quais os principais efeitos que definem a morfologia do material expandido e promover a expansividade em *grades* de poliolefinas comerciais.

#### 3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência da adição de polímeros ramificados (POE ou LCBPP) no comportamento de expansão da matriz de PP linear (LPP).

Avaliar a influência de diferentes teores de incorporação de talco e nanotubos de halosita bem como DMDBS sorbitol como agentes de nucleação na expansão, morfologia e nas propriedades físicas dos materiais expandidos.

Avaliar as propriedades térmicas, dinâmico-mecânica e de condutividade térmica das amostras expandidas.



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

- ✓ Homopolímero de polipropileno (PP) na forma de esferas sem adição de aditivos, com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> fornecido pela Braskem S.A.
- ✓ Polipropileno com ramificação de cadeia LCBPP na forma de pellets, com índice de fluidez de 3,5 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> fornecido pela Braskem S.A.
- ✓ Poli(etileno-co-octeno) (POE) na forma de pellets com índice de fluidez de 30 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,87 g/cm<sup>3</sup> fornecido pela Dow Chemical.
- ✓ Homopolímero de polipropileno (PP2) comercial na forma de pellets, com índice de fluidez de 1,5 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.
- ✓ Poli(etileno-co-octeno) comercial (POE2) na forma de pellets com índice de fluidez de 1,1 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,87 g/cm<sup>3</sup> fornecido pela ExxonMobil.
- ✓ Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de um fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).
- ✓ Nanotubos de haloisita comercializada pela Sigma Aldrich com área superficial 64 m<sup>2</sup>/g e densidade de 2.53 g/cm<sup>3</sup>. A haloisita foi utilizada neste estudo como recebida. A Figura 8 mostra a micrografia da Haloisita obtida por TEM e o padrão de raio-X da haloisita é mostrado na Figura 9. A partir da análise de raio-X e de TEM se confirmou a estrutura nanotubular com multicamadas da haloisita [81, 93]. É possível também, através da análise de raio-X, visualizar pequena quantidade de quartzo e feldspato, próprio da amostra de HNT [93, 94].
- ✓ Talco Talmag GM-20 comercializado por Magnesita S.A., densidade de 0,75 g/cm<sup>3</sup> e área superficial mínima de 5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e com 0,1% de retenção de partículas em peneira de 325 mesh (45 µm). O talco possui morfologia irregular e lamelar, conforme mostra a Figura 10 [95].

- ✓ Agente de nucleação 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol (DMDBS) sob nome comercial de Millad 3988i fornecido pela Milliken. A Figura 11 mostra a fórmula química do DMDBS.
- ✓ Agente expansor azodicarbonamida (ACA) fornecido pela empresa Sinochem Qin Gdao Co., China.
- ✓ Catalisador para o expansor, óxido de zinco (ZnO) fornecido pela empresa Lanxess. O óxido de zinco foi utilizado com a finalidade de baixar a temperatura de ativação do agente expansor para 150°C [96, 97].

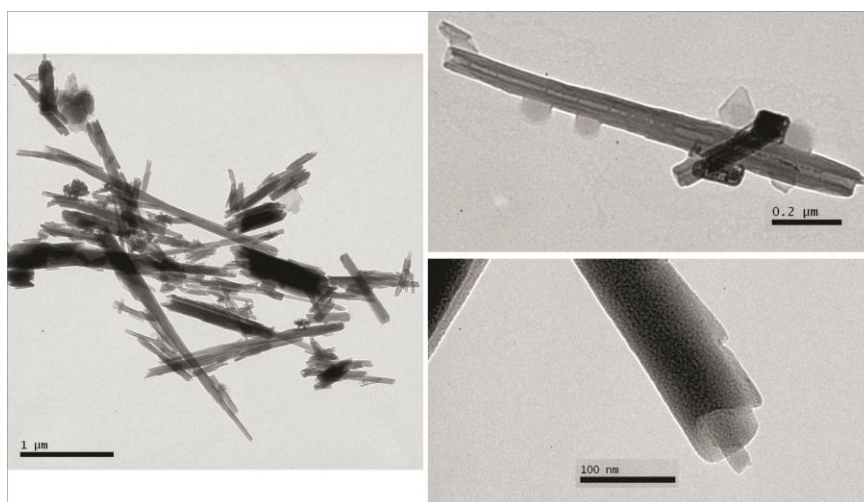


Figura 8. Morfologia da HNT utilizada para este estudo.

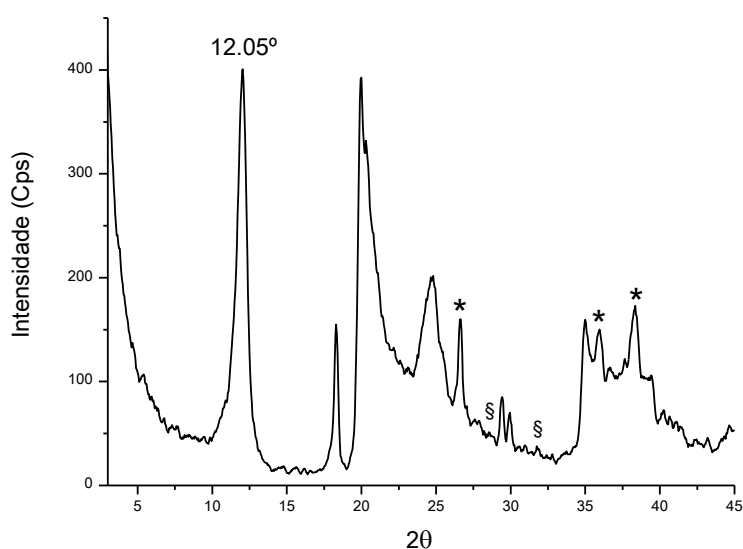


Figura 9. Espectro de raio-X da HNT; \* e § referem-se a quartzo e ao feldspato, respectivamente.

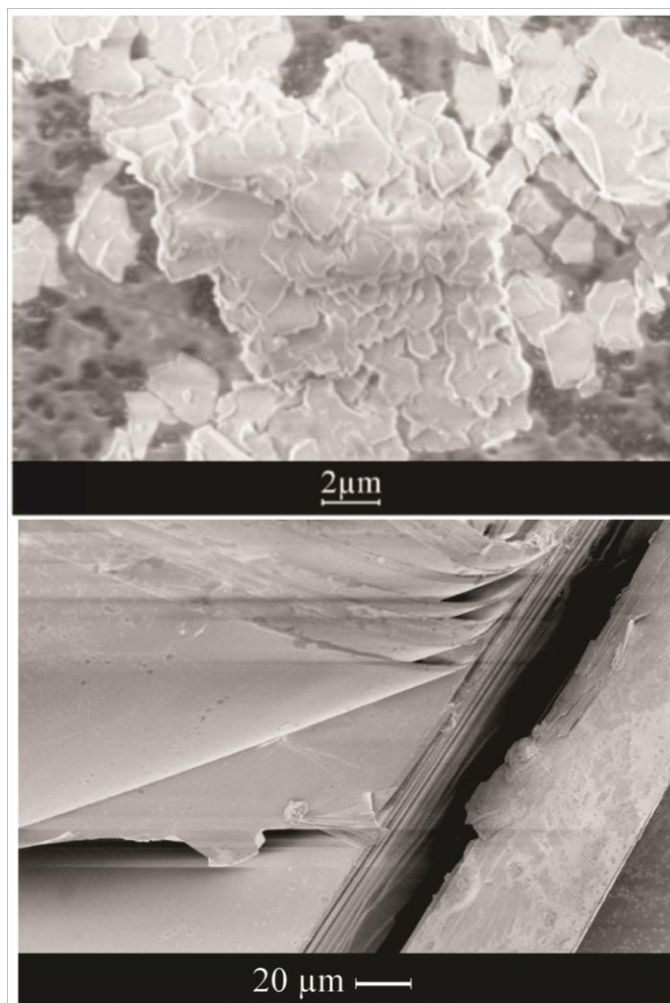


Figura 10. Morfologia característica do talco [95].

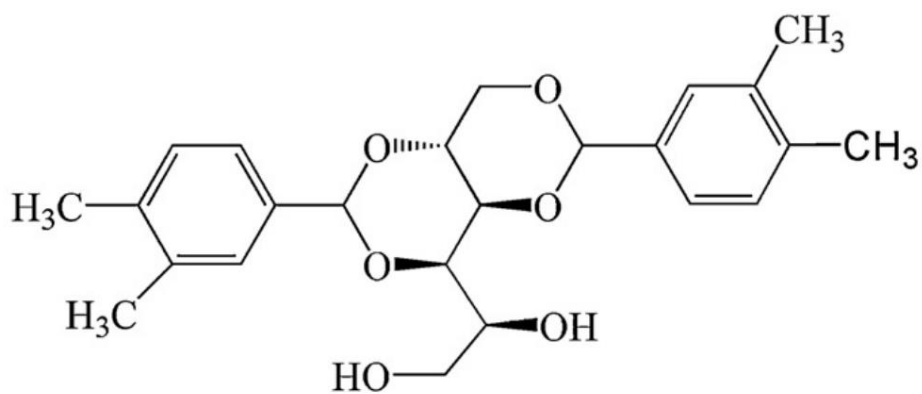


Figura 11. Fórmula química do DMDBS Sorbitol.

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Obtenção das Misturas entre o Polipropileno e as cargas

Antes da expansão, as misturas entre os polímeros e as cargas foram realizadas no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória Coperion modelo ZSK18K38 com diâmetro de 18 mm e  $L/D = 40$ . O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 200 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 4 kg/h, resultando em um torque na faixa entre 70 e 80% do torque máximo desta extrusora. O perfil de rosca utilizado neste trabalho é um perfil que rende alto cisalhamento durante o processamento e o desenho esquemático do mesmo encontra-se na Figura 12. O tempo de residência médio do polímero na extrusora para estas condições de processamento ficou em 58 segundos.

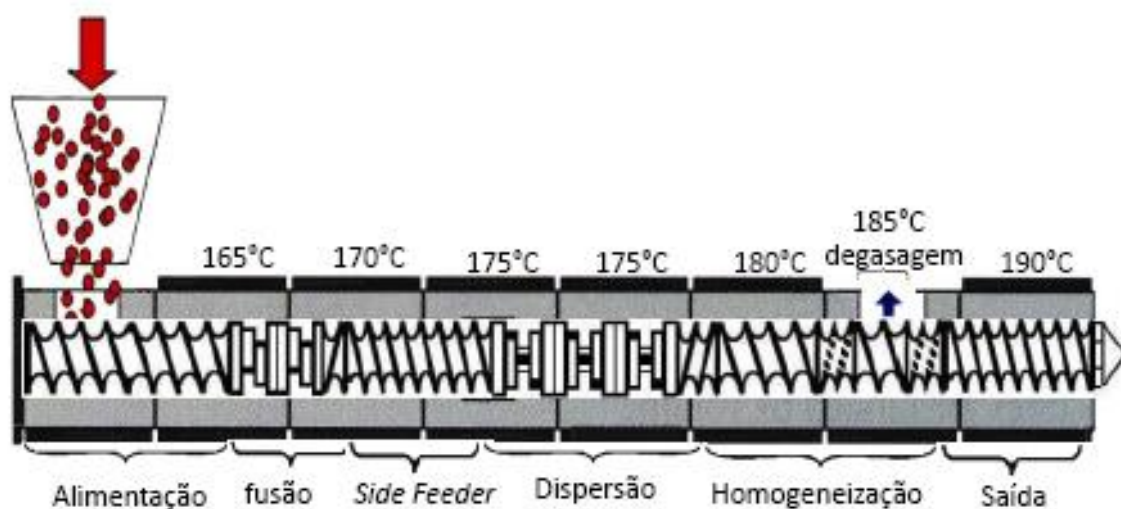


Figura 12. Perfil de rosca utilizado para a realização das misturas.

As composições das misturas de PP foram de forma geral:

O homopolímero foi previamente misturado a um antioxidante IB215 (2000 ppm). Os compósitos foram preparados em três tipos de composições diferentes:

- ✓ PP/CARGA com teor de 0,5 e 3 pcr de HNT ou de talco;
- ✓ PP/LCBPP/CARGA com teor fixo de 20 pcr de LCBPP e teor de carga de 0,5 e 3 pcr de HNT ou de talco.

- ✓ PP/POE/CARGA com teor fixo de 20 pcr de poli(etileno-co-octeno) e teor de carga de 0,5 e 3 pcr de HNT ou de talco.

Neste trabalho se utilizou a unidade de medida partes por cem, isso significa que, por exemplo, na amostra de PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5 pcr, está presente 20 partes de LCBPP e 0,5 partes de HNT em relação a 100 partes de PP.

Para as composições com DMDBS foram utilizados PP2 com MFI de 1,5 e POE2 com MFI de 1,1. Estas misturas também foram realizadas no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória da marca Thermo Scientific. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190°C, com uma velocidade de 200 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 4 kg/h, resultando em um torque na faixa entre 70 e 80% do torque máximo desta extrusora. O tempo de residência médio das amostras ficou em torno de 1 minuto. O perfil da rosca utilizado se encontra na Figura 13 e também se trata de um perfil de rosca que rende alto cisalhamento.

As composições de poliolefinas foram de forma geral:

- ✓ PP/POE com teor fixo de 20 partes por cem (pcr) de POE.
- ✓ PP/POE/HNT com teor fixo de carga de 0,5 e 3 pcr de HNT.
- ✓ PP/POE/HNT/Sorbitol com teor fixo de sorbitol de 0,5 pcr.

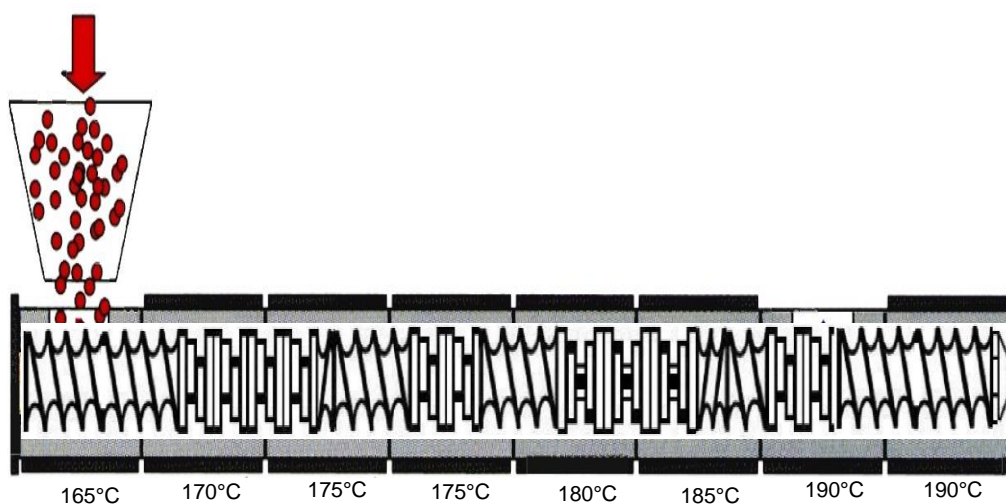


Figura 13. Esquema do perfil de rosca utilizado na mistura das composições antes da expansão.

Para facilitar a leitura foram determinados os seguintes códigos para as composições utilizando DMDBS sorbitol como agente de nucleação:

**S1** - compreende a amostra apenas de **PP, 100 partes de PP**.

**S2** - Mistura entre o PP e o POE, amostra **PP/POE 100/20**.

**S3** – Mistura entre **PP/POE/Sorbitol 100/20/0,5** pcr de DMDBS.

**S4** – Mistura entre **PP/POE/HNT 100/20/0,5** pcr de HNT.

**S5** – Mistura entre **PP/POE/HNT 100/20/3** pcr de HNT.

**S6** - Mistura entre **PP/POE/Sorbitol/HNT 100/20/0,5/0,5** com 0,5 pcr de sorbitol e 0,5 pcr de HNT.

**S7** - Mistura entre **PP/POE/Sorbitol/HNT 100/20/0,5/3** com 0,5 pcr de sorbitol e 3 pcr de HNT.

#### 4.2.2. Caracterização reológica das misturas obtidas

As curvas de viscosidade complexa, módulo de perda ( $G'$ ) e módulo de armazenamento ( $G''$ ) em função da frequência foram determinadas em um reômetro de torque, marca Anton Paar, modelo Physica MCR501, com temperatura de 180°C com frequência variando de 0,1 até 100  $s^{-1}$ . O espaçamento entre as placas paralelas foi de 1 mm. Os ensaios foram realizados para as todas as composições. Os corpos de prova utilizados foram obtidos a partir da prensagem das amostras em formato de discos de 25 mm de diâmetro e espessura de 1,12 mm. Todas as análises foram conduzidas na região de viscoelasticidade linear, pela utilização de uma tensão de cisalhamento constante de 500 Pa a qual foi determinada, utilizando o mesmo reômetro, pela amplitude de frequência.

As curvas de resistência elongacional uniaxial foram obtidas em um reômetro Anton Paar Physica MCR 501 com temperatura de 180°C e em 3 taxas de deformação 0,01 , 1 e 10 /s. Os corpos de prova foram obtidas por moldagem por compressão com dimensões de 12,45 comprimento por 10,46 largura e 0,85 mm de espessura.

#### 4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Antes da expansão, corpos de prova moldados por injeção em uma injetora Haake MiniJet II foram utilizados para preparação da amostra para microscopia de transmissão. A morfologia das cargas dispersa na matriz não expandida de PP bem

como das misturas foram examinadas usando um microscópio de transmissão JEOL JEM-120 Ex II operando em uma aceleração de 80 kV. Os cortes de 70 nm de espessura foram obtidos utilizando um crioultramicrotomo RMC CRX e navalha de diamante em temperatura de -80°C e dispostos em grids de cobre de 300 mesh. As amostras utilizadas para esta análise foram as misturas com teor de carga de 0,5 pcr antes da expansão.

#### 4.2.4. Difração de raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada caracterizar a HNT recebida bem como os corpos de prova moldados por injeção para verificação da fase  $\beta$ . A HNT foi analisada na forma de pó. As medidas de raios-X foram realizadas em radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  com filtro de comprimento de onda de  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  em um Difrátômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial =  $2^\circ$ , ângulo final =  $45^\circ$ , passo =  $0,05^\circ$  e tempo por ponto = 2 s.

#### 4.2.5. Microscopia ótica de luz polarizada (POM)

A morfologia dos cristalitos da matriz de PP e das composições foi estudada em filmes finos por meio de Microscopia de Luz Polarizada utilizando um microscópio óptico da marca Olympus com lentes polarizadas equipado com uma câmera digital para captação das imagens. Os filmes finos foram obtidos por meio de prensagem a  $180^\circ\text{C}$  e 30 ton durante 5 minutos. Depois da prensagem, os mesmos foram retirados da prensa e deixados resfriar em temperatura ambiente.

#### 4.2.6. Expansão das composições

Depois da extrusão, as composições foram processadas em uma máquina Battenfeld Plus 350 equipada com bico de injeção valvulado e perfil de temperatura de  $195\text{-}200^\circ\text{C}$ . O molde possui apenas uma cavidade com dimensões de 115 mm de altura, 55 mm largura e 7 mm de espessura e o bico de injeção está posicionado no centro da peça, como mostra no esquema da Figura 14. A pressão de injeção e de plastificação utilizada ficou em 800 psi e o volume de injeção de 85% da capacidade total desta máquina, pois o material expande e completa o volume do molde. O tempo de injeção e o tempo de resfriamento ficaram em 2s e em 60s

respectivamente. Para todas as composições foi mantido teor fixo de óxido de zinco em 0,5% e de ACA de 1,5%.

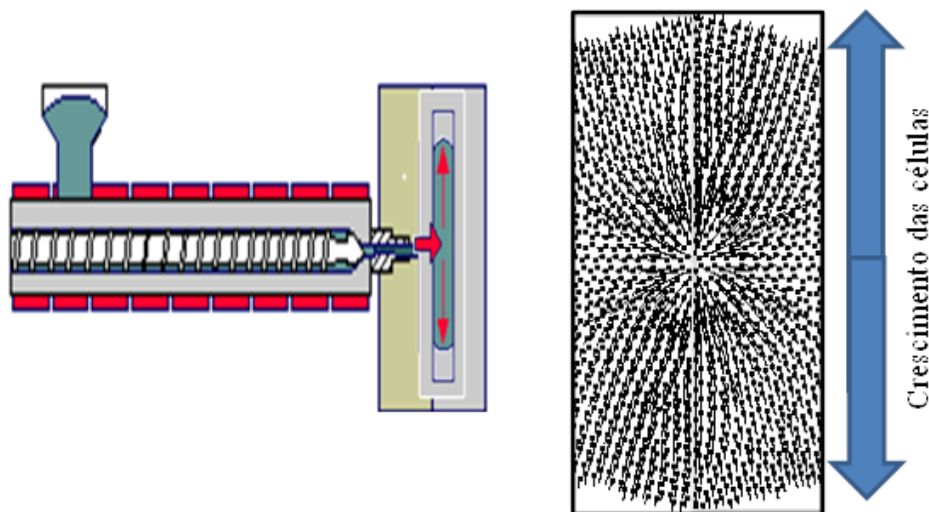


Figura 14- Visão esquemática do método de moldagem das espumas, com o bico de injeção no centro da cavidade (esquerda) e esquema da distribuição das células na amostra expandida (direita).

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES EXPANDIDAS

#### 4.3.1. Medida da Densidade aparente das composições expandidas

A densidade aparente foi medida conforme a norma ASTM D3575. A expressão densidade aparente é utilizada para materiais celulares devido ao fato da densidade ser calculada com o volume do material expandido. Consiste em medir as dimensões da amostra da espuma e sua massa. A densidade aparente foi calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

#### 4.3.2. Microscopia eletrônica de Varredura e análise das imagens

A análise morfológica das espumas de PP foi realizada utilizando microscopia eletrônico de varredura (MEV) em um equipamento Jeol modelo JSM 6060 com ampliação de 20 vezes. As amostras para ensaio de MEV foram obtidas por corte não criogênico e uma navalha a partir do corpo de prova expandido. As micrografias obtidas foram tratadas no software ImageTool com a finalidade de verificar o tamanho médio das células bem como a estatística de distribuição das mesmas na amostra. O tamanho médio foi considerado utilizando duas imagens por amostra, considerando com ampliação da imagem de 20x e que cada amostra possui, no mínimo, mais de 200 células.



A densidade de células ( $N_0$ ), que se caracteriza pelo número de células por unidade de volume ( $\text{cm}^3$ ) bem como o teor de vazio do material expandido, foi determinado usando as seguintes expressões [98, 99]:

$$N_0 = (n/A)^{3/2} \cdot (\rho_s/\rho_f) \quad (\text{Equação 1})$$

O teor de vazio foi calculado pela seguinte expressão:

$$V_f = 1 - (\rho_f/\rho_s) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- n: número de células presentes na micrografia;
- A: área da micrografia, em  $\text{cm}^2$ ;
- $\rho_s$ : densidade do material sólido;
- $\rho_f$ : densidade da espuma.

#### 4.3.3. Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura foi realizada em DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

- ✓  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra medido a partir dos resultados de DSC;
- ✓  $w$  é a fração em peso do PP encontrado nas misturas.
- ✓ O valor de  $\Delta H_m^0$  para o PP foi de 209 J/g [100].

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de  $7,0 \pm 0,3$  mg de amostra expandida. As amostras foram submetidas a aquecimento a partir da temperatura de  $30^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$  a uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  com isoterma de 5 minutos. O resfriamento ocorreu até  $-30^\circ\text{C}$ , na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de temperatura de fusão

( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o teor de cristalinidade ( $X_c$ ) foram obtidos na primeira corrida.

#### 4.3.4. Análise de DSC modulado

Para determinar a Capacidade calorífica ( $C_p$ ) das amostras expandidas e então calcular a difusividade térmica, foi utilizado a análise de DSC modulado em um aparelho Thermal Analyst Q2000/TA Instruments. As condições de ensaio foram: taxa de aquecimento de 5°C por minuto, amplitude de modulação de 1 e período de modulação de 100s na faixa de temperatura compreendendo -30 a 200°C, somente aquecimento. Antes de realizar a análise, o equipamento foi calibrado de acordo com as normas do fabricante do equipamento utilizando safira como material de referência.

A difusividade térmica foi calculada pela seguinte relação [85, 101, 102]:

$$\alpha = (C_p \cdot \rho) / \lambda \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$\alpha$ = difusividade térmica;

$C_p$ = capacidade calorífica;

$\rho$ = densidade aparente;

$\lambda$ = condutividade térmica.

#### 4.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizado em um aparelho T.A. modelo QA50 e utilizada para a avaliação do perfil de decomposição das composições expandidas e a possível existência de agente expensor não reagido no interior das amostras.

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de  $10,0 \pm 0,3$  mg de amostra expandida. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C até 700°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

#### 4.3.6. Análise de Condutividade térmica

A condutividade térmica foi medida em um equipamento Hot Disk TPS-1500 conforme a norma ISO 22007-2, método transiente com disco aquecido (TPS). O diâmetro do sensor utilizado foi de 9,868 mm, a potência aplicada foi de 0,8 W e o tempo de medida de 20s no modo *standard*. Todas as medidas foram realizadas em duplicata. Esta técnica de medida é muito utilizada em materiais poliméricos, pois não se necessita de um volume muito grande de amostra [88]. O corpo de prova utilizado foi a amostra expandida com dimensão de 55 x 57,5 x 7 mm. A análise é realizada com o sensor no meio da amostra expandida, conforme esquema na Figura 15.

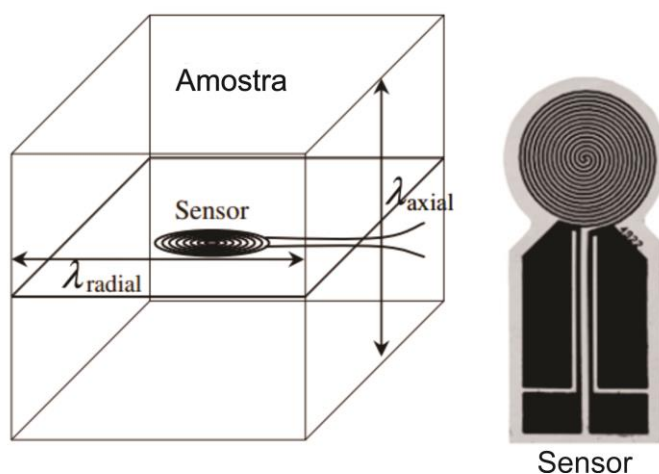


Figura 15. Desenho esquemático da medição de condutividade térmica utilizando o sensor TPS, adaptado de Antunes e colaboradores [88].

#### 4.3.7. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Com o objetivo de avaliar termo-mecanicamente as composições expandidas, a análise de DMTA foi realizada em um aparelho T.A. modelo QA800 operando em modo de *“single cantilever”* com dimensões aproximadas de 12,00 x 7,00 x 13,75 mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz e amplitude da deformação de 0,02%. As amostras, obtidas por corte a laser das chapas expandidas, foram analisadas em perfil de temperatura na faixa de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ DE PP E DAS MISTURAS ENTRE PP/POE, PP/LCBPP BEM COMO ADIÇÃO DE HNT OU TALCO - ANTES DA EXPANSÃO

#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microestrutura das composições não expandida de PP (Fig. 16), PP/LCBPP (Fig. 17) e PP/POE (Fig. 18) com adição de 0,5 pcr de talco ou HNT, foi analisada por TEM. De forma geral, a carga se mostrou bem distribuída na matriz, porém pequenos agregados coexistem na amostra. Também pode ser visto nas imagens partículas de talco ou de HNT individuais e bem definidas ao longo da matriz.

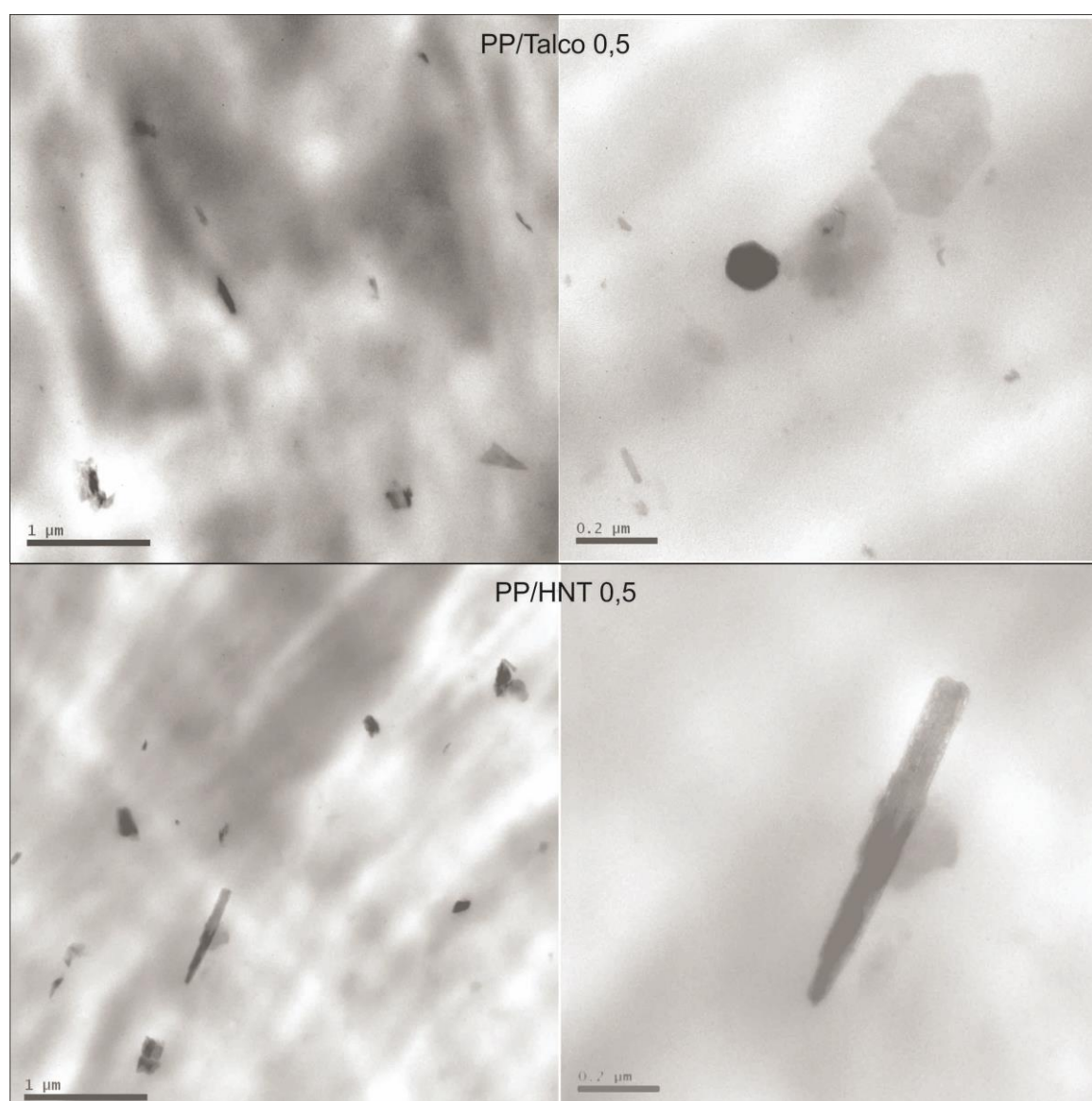


Figura 16. Microscopia de transmissão das amostras de PP com 0.5 pcr de talco ou de HNT.

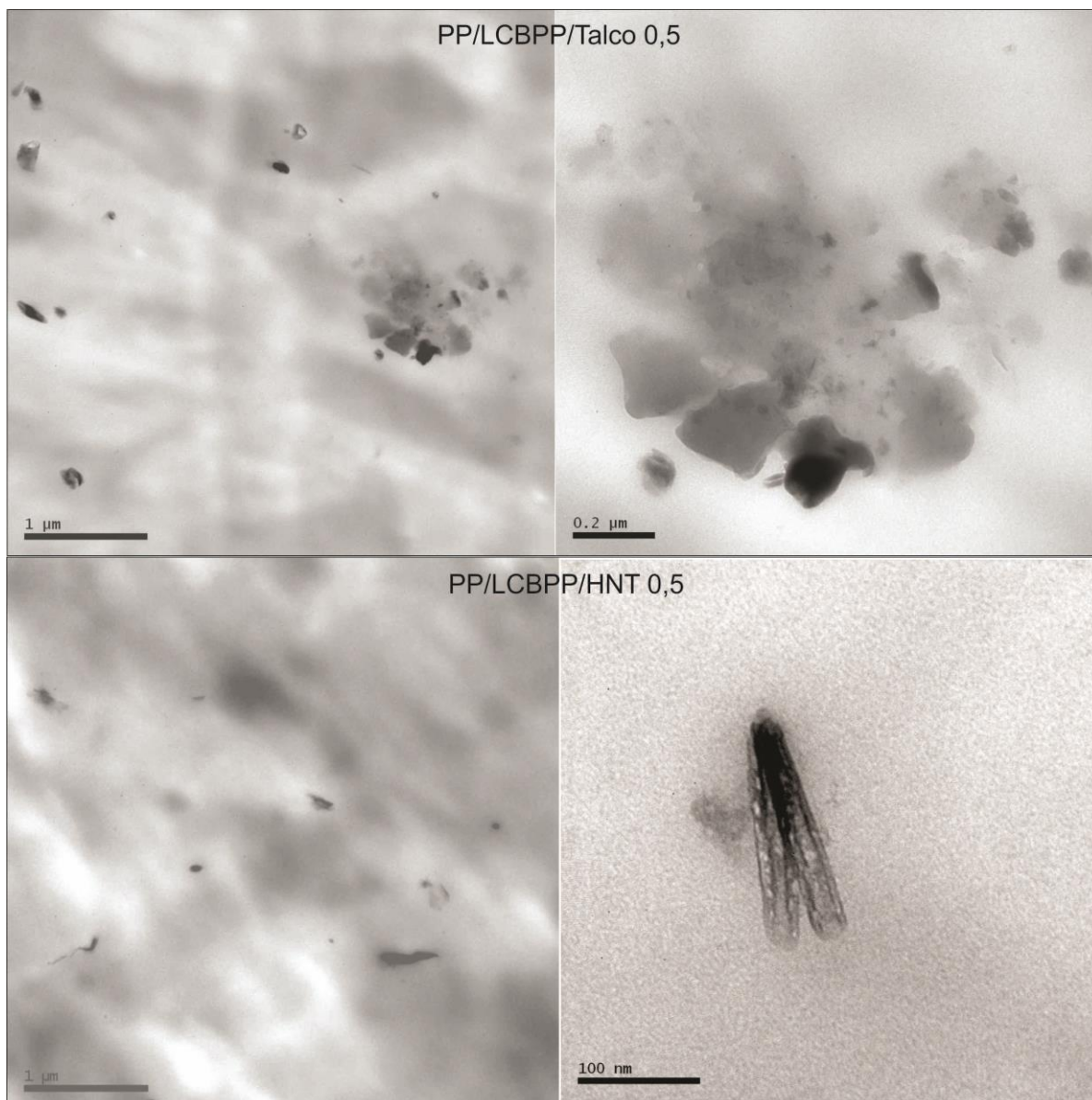


Figura 17. Microscopia de transmissão das amostras de PP/LCBPP com 0.5 pcr de talco ou de HNT.

Por se tratar de uma mistura polimérica incompatível e imiscível, a fase do copolímero POE pode ser visualizada nas imagens de TEM (Fig. 18). Assim, a fase do POE na matriz de PP se mostrou bem dispersa com diâmetro na faixa de  $0,27 \pm 0,05 \mu\text{m}$ , conforme evidenciado nas imagens utilizando um círculo preto.

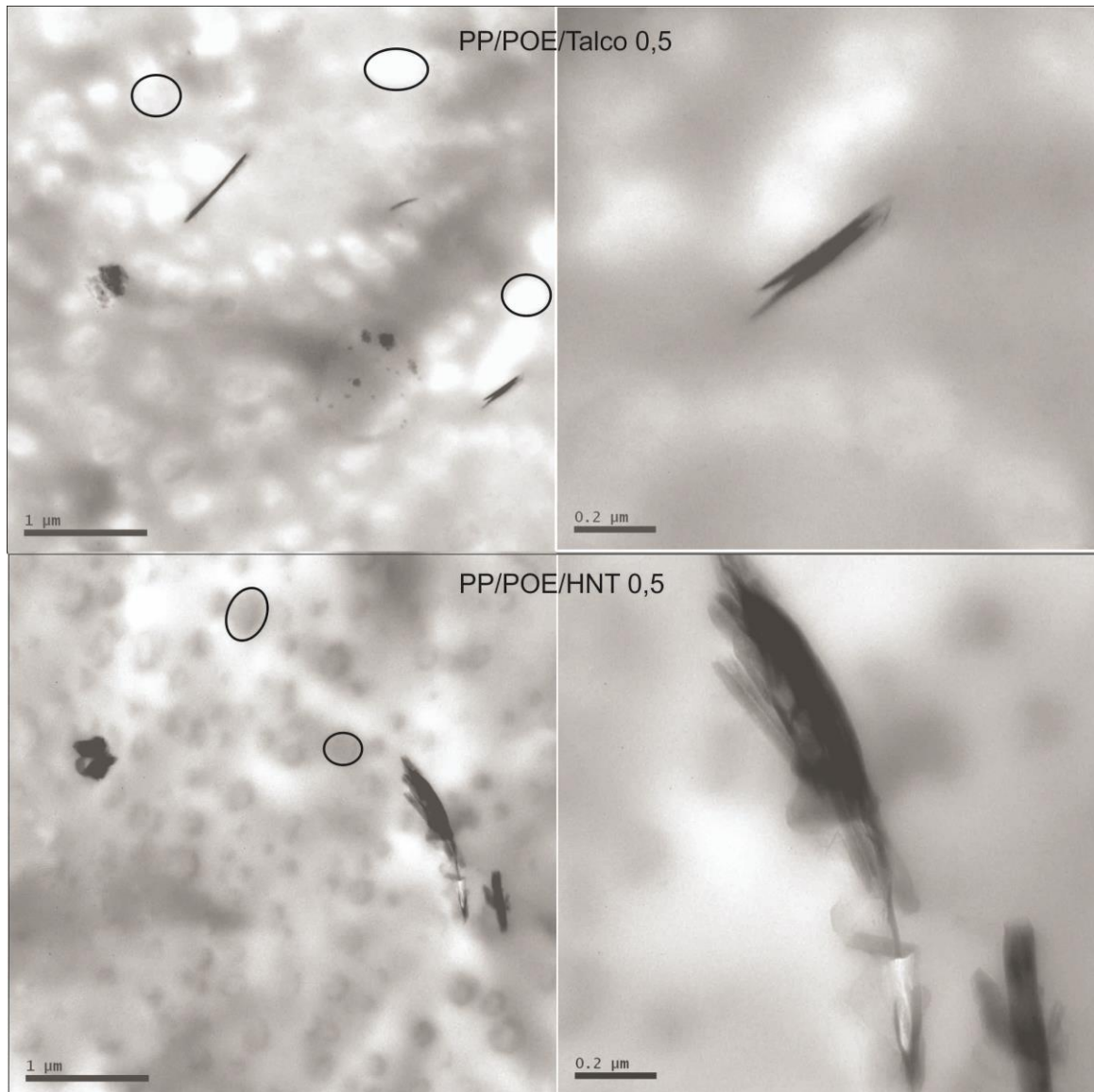


Figura 18. Microscopia de transmissão das amostras de PP/POE com 0.5 pcr de talco ou de HNT antes da expansão. Os círculos em preto nas imagens estão representando algumas fases do POE na matriz de PP.

Pode também ser visto nas imagens de PP/POE/Carga é que a carga se apresenta dispersa em ambas as fases, ou seja, a carga pode ser vista na fase de POE e também na fase de PP.

#### 5.1.2. Microscopia de luz Polarizada (POM)

As propriedades de cristalização também afetam o comportamento de expansão em termos de nucleação de células e também de estabilização da estrutura celular durante o processamento e estabilização, uma vez que os agentes de nucleação geralmente aumentam a  $T_c$  da matriz polimérica. Por sua vez, durante



a expansão, os cristalitos reduzem a difusão do gás na matriz e assim, a formação de cristalitos menores e homogêneos colabora na formação de uma estrutura celular homogênea.

A partir da análise de POM foi possível visualizar o tamanho dos cristalitos formados na matriz de PP em função da composição, como pode ser visualizado na Figura 19. Como esperado, o PP apresentou morfologia com maior tamanho dos cristalitos dentre as composições. Por sua vez o LCBPP mostrou distribuição homogênea bem como formação e distribuição dos cristalitos pequenos ao longo da matriz. Segundo pesquisas, este comportamento morfológico do LCBPP ocorreu devido a presença das ramificações de cadeia decorrente da reação de modificação que atuaram como agentes de nucleação de cristalitos [48]. Por sua vez a mistura entre o PP com 20 pcr de LCBPP mostrou efeito positivo em se tratando de nucleação dos cristalitos bem como em homogeneidade na sua distribuição. Devido a compatibilidade dentre o LCBPP com a matriz de PP, a fase de LCBPP atua como agente de nucleação de cristalitos a qual melhorou também as propriedades térmicas e processabilidade da matriz [48].

O mesmo ocorreu com a amostra PP/POE 100/20, quando comparado as imagens da amostra de PP, houve redução dos cristalitos na matriz. [103]. Misturas de POE com PP são de natureza imiscíveis e o teor de octeno presente no copolímero altera a energia interfacial dentre o POE e o PP na mistura, a qual aumentando o teor de octeno se reduz a energia interfacial em mistura de PP/POE, e assim, menor são os domínios de POE na matriz de PP [103]. Pode ser visualizado que a mistura PP/POE reduziu o tamanho dos cristalitos na matriz, quando comparado ao PP. Estudos mostraram que a fase do copolímero no PP dificulta a cristalização da matriz, ou seja, o POE cria obstáculos atrasando a formação dos cristalitos na matriz e assim, se comparado com a amostra de PP/LCBPP, não foi possível obter cristalito com menor tamanho.

Cargas também são conhecidas por atuarem como agentes de nucleação de cristalitos. Assim, nas amostras de PP (Fig. 19) com a adição de 0,5 pcr de talco ou HNT mostraram resultados similares entre estas amostras em termos de tamanho dos cristalitos formados. No entanto, com a adição de HNT ou de talco na matriz, os cristalitos se apresentaram levemente menores quando comparado a matriz de PP. Estudos de POM em compósitos sugerem que, quanto maior a dispersão da

nanocarga na matriz, maior a formação de núcleos e então menor será o tamanho dos cristalitos. Nesta pesquisa, como a distribuição de ambas as cargas na matriz se mostraram semelhante, o resultado de nucleação de cristalitos também obteve resultados semelhantes, como foi visto nas amostras de PP/carga na Figura 19.

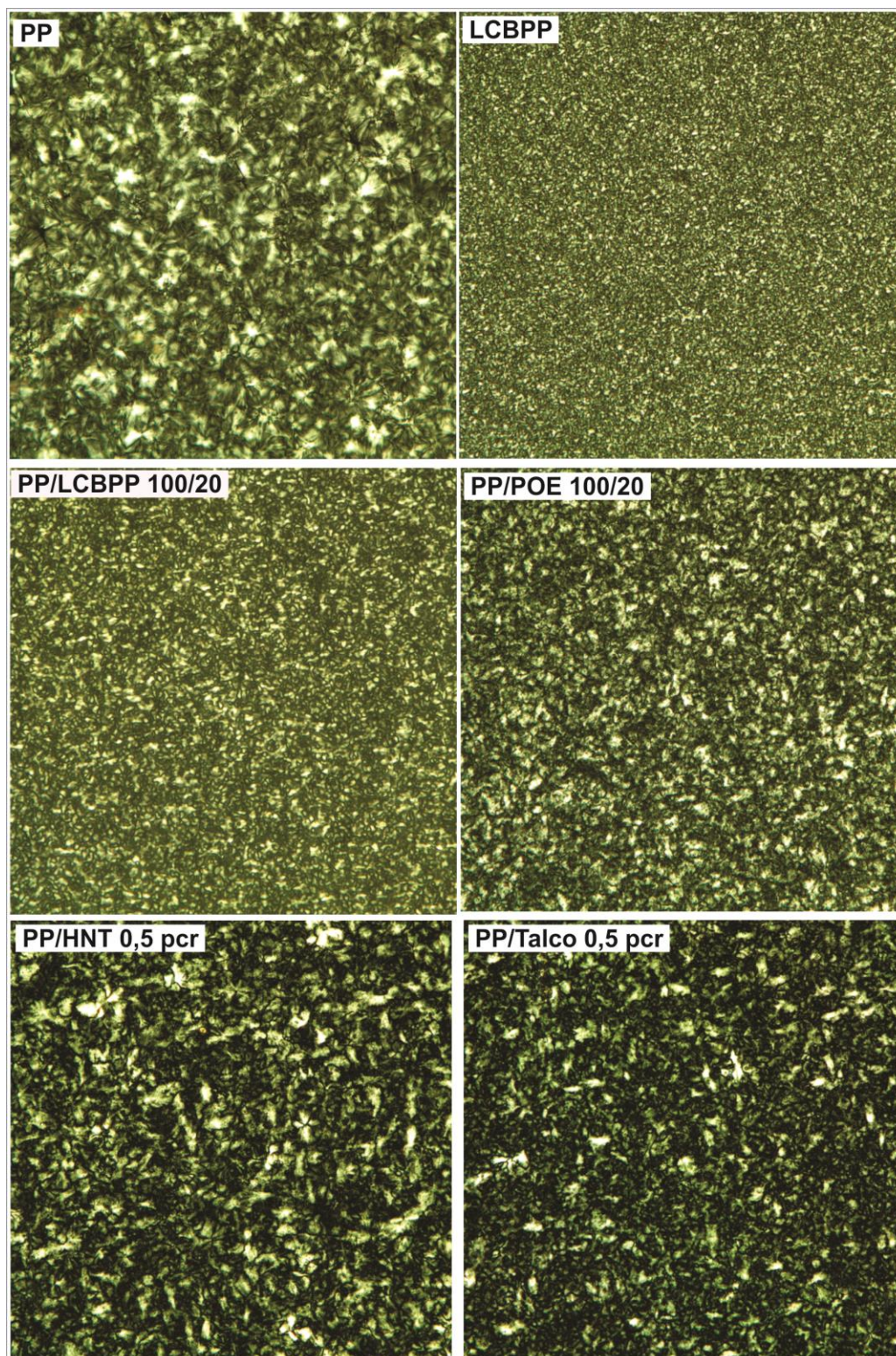


Figura 19. Imagens de POM obtidas dos polímeros virgens e composições avaliadas nesta pesquisa.



O efeito do comportamento de cristalização da matriz e sua relação com a nucleação e estabilização de células também é estudado em espumas de PP [35, 39, 104]. Estes estudos mostraram que os cristalitos podem influenciar a capacidade de nuclear células durante o processo de expansão. Tais pesquisas concluíram que o polímero semicristalino virgem que possui a capacidade de se cristalizar em cristalitos menores e homogêneos resultou em maior homogeneidade da estrutura celular formada após a expansão da matriz.

### 5.1.3. Reometria de placas paralelas

As principais características que definem o comportamento reológico de polímeros fundidos são o peso molecular, a distribuição de peso molecular (DPM) e a presença de ramificação de cadeia. Assim, os valores de viscosidade complexa rendem informações que podem ser associadas diretamente com o peso molecular bem como DPM dos polímeros analisados.

A variação da viscosidade complexa com a frequência para os polímeros PP, LCBPP, POE bem como as misturas PP/LCBPP 100/20 e PP/POE 100/20 é mostrada na Figura 20. O LCBPP exibiu comportamento reológico típico de um polímero ramificado, mostrando comportamento pseudoplástico pronunciado, sem a presença do platô Newtoniano na frequência de ensaio avaliada [48, 51]. Tal efeito ocorreu devido às ramificações, que em baixas frequências de ensaio possuem efeito de memória e apresentam maior valor de viscosidade e elasticidade, as quais em altas frequências se desenrolam e favorecem o fluxo do material [48]. O POE por sua vez, possui menor viscosidade complexa dentre os polímeros analisados em baixas frequências de ensaio. Adicionalmente, este comportamento está associado ao seu baixo peso molecular e o comportamento ao longo do ensaio mostra que em altas frequências sua viscosidade é elevada. Este valor de viscosidade elevada em altas taxas de ensaio é típico do polímero POE o qual possui índice de polidispersão do peso molecular estreito (DPM) [105]. Este índice de DPM indica que este polímero possui a maior parte de suas cadeias do mesmo tamanho, sendo assim com ausência de cadeias pequenas. Por isso o valor de viscosidade permanece maior em altas taxas de cisalhamento, pois sem a presença de cadeias pequenas, o polímero possui maior resistência ao fluxo.

Na mistura entre os polímeros PP/LCBPP bem como o PP/POE, é possível visualizar que o comportamento da viscosidade complexa se mostrou superior a seus polímeros constituintes. No entanto, com o aumento da frequência as misturas possuem comportamento do PP. Adicionalmente, misturas entre PP/POE mostraram efeito sinérgico em relação a viscosidade, ou seja, aumento da viscosidade em baixas frequências e também aumento do efeito de plastificação em matrizes de PP, que pode ser visualizado em altas frequências de ensaio. [5, 54, 106].

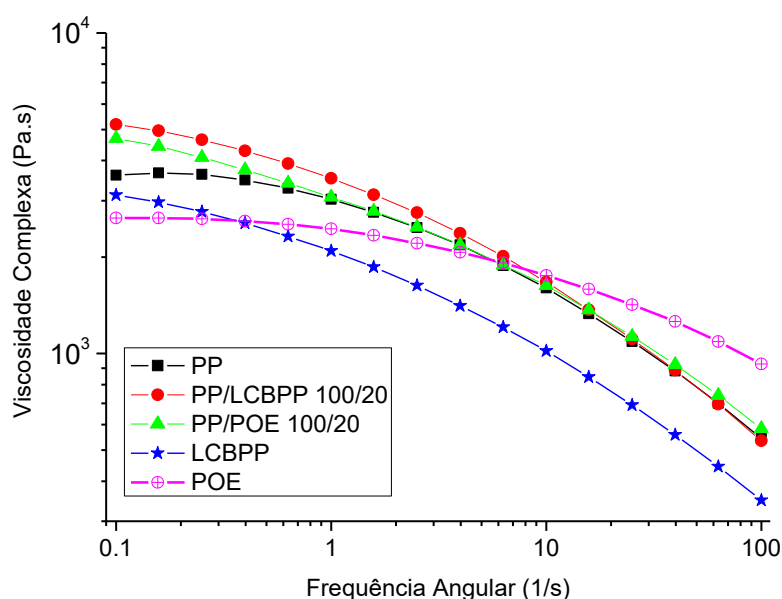


Figura 20. Variação da viscosidade complexa versus frequência para os polímeros PP, LCBPP, POE bem como suas misturas.

O resultado de módulo de armazenamento mostrou comportamento semelhante das misturas PP/LCBPP 100/20 e PP/POE 100/20, como pode ser visto na Figura 21.

O ângulo de perda ( $\tan \delta = G''/G'$ ) (Fig. 21) se refere a defasagem da tensão durante a exposição do polímero fundido ao campo alternado de tensão. Então, quanto menor for este ângulo, mais rápido o fundido reage elasticamente e obviamente, maior a resposta elástica do polímero [13]. Pode ser observado que a 180°C, o LCBPP possui o menor ângulo de defasagem bem como as misturas PP/LCBPP e PP/POE 100/20. Portanto estas três amostras se mostraram com maior elasticidade no estado fundido. Foi possível visualizar o efeito sinérgico da adição de POE na matriz de PP. O PP bem como o POE possuem alto ângulo de perda, no entanto a mistura dentre eles reduziu a intensidade deste ângulo. Assim, a mistura

entre PP e POE mostrou comportamento similar ao LCBPP, ou seja, maior resposta elástica da matriz a 180°C. O efeito que explica a redução dos valores de  $\text{Tan } \delta$  na mistura entre PP e POE é o fato da mistura ser imiscível. Tal imiscibilidade, como foi visto pela análise de TEM, criou os domínios do copolímero na matriz. Estes domínios, durante o ensaio de reometria, se deformaram e tendem a voltar ao seu estado original. Desta forma, a tensão interfacial da mistura entre PP/POE é alterada, resultando numa resposta elástica [107]. Desta forma, ocorreu o aumento da viscosidade bem como da elasticidade em baixas taxas de cisalhamento, como visto nos resultados de viscosidade complexa e de  $\text{Tan } \delta$ . Já no caso da amostra de PP/LCBPP 100/20, devido a compatibilidade dos polímeros, houve redução dos valores de  $\text{Tan } \delta$ , ou seja, comportamento da fase do LCBPP na matriz.

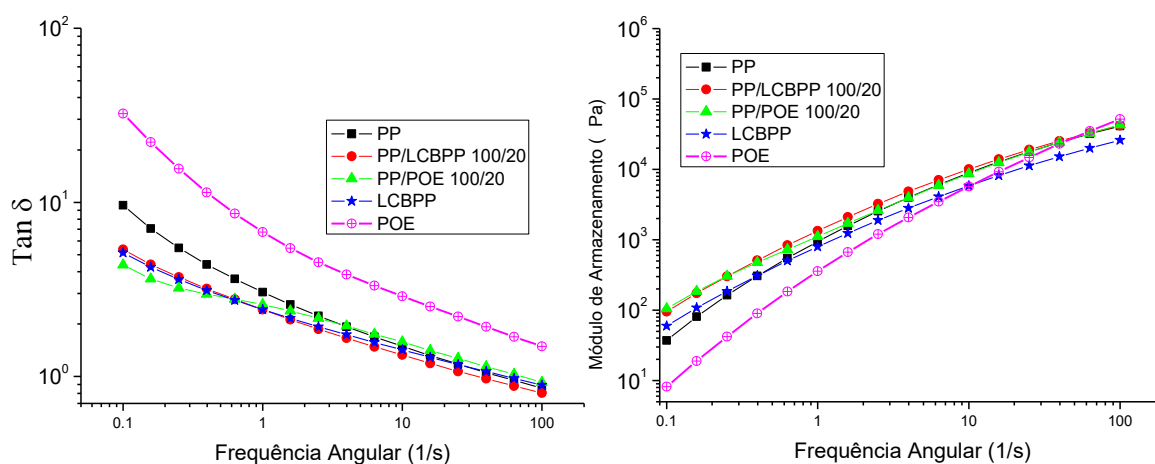


Figura 21- Dependência do módulo de armazenamento e da defasagem de tensão ( $\text{Tan } \delta$ ) versus frequência angular os polímeros PP, LCBPP, POE bem como suas misturas.

O comportamento reológico em função da adição das cargas na matriz pode ser vista nas Figuras 22 e 23. Para os sistemas de PP/Carga, a adição da mesma alterou levemente os valores de viscosidade da matriz, porém o comportamento ao longo do ensaio das composições permaneceu o mesmo. Similar efeito foi observado para o módulo de armazenamento ou para  $\text{Tan } \delta$ , portanto a adição de carga não alterou o comportamento reológico da matriz bem como não alterou a interface dos polímeros nas misturas.

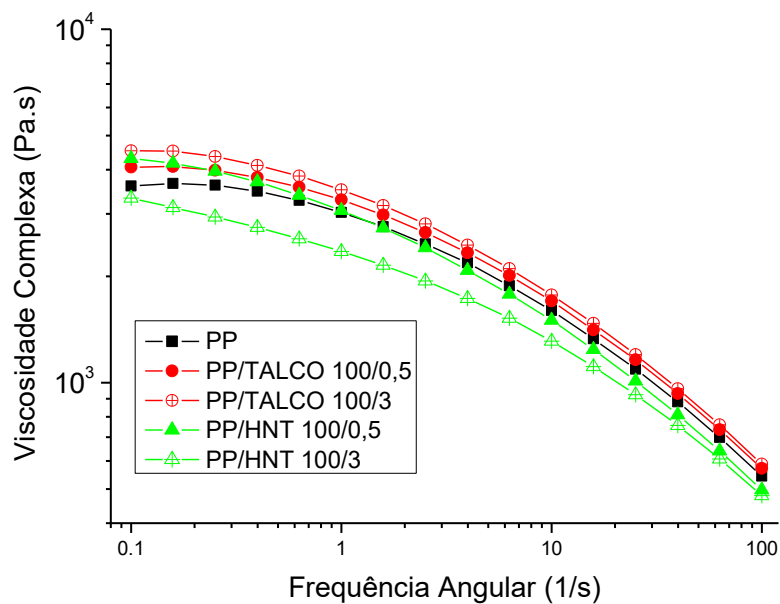


Figura 22. Variação da viscosidade complexa versus frequência para a matriz de PP comparando com a adição de talco ou de HNT.

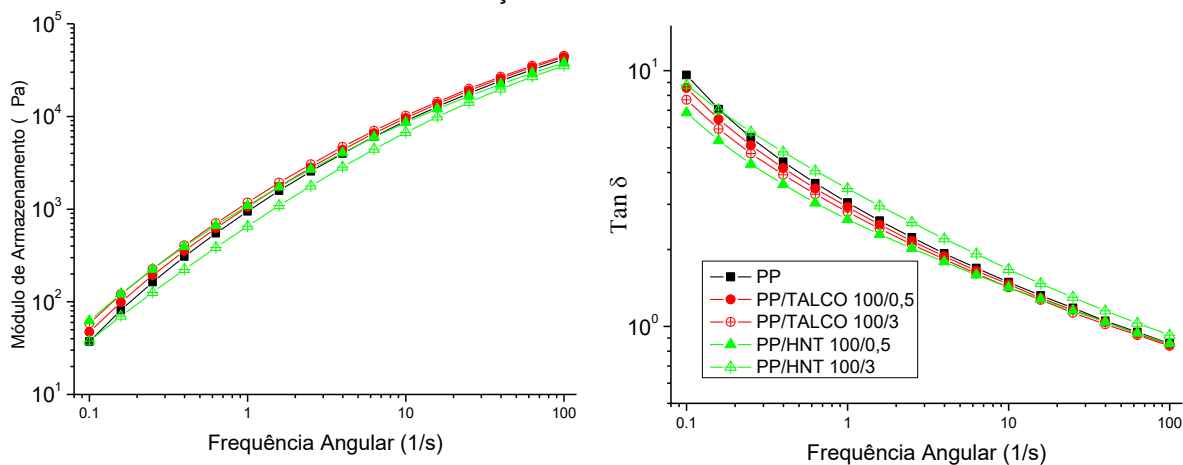


Figura 23. Dependência do módulo de armazenamento e do ângulo de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) versus frequência angular para as amostras de PP comparando com a adição de talco ou de HNT.

Nos sistemas de PP/LCBPP/Carga a viscosidade se mostrou sem grandes alterações e com comportamento similar dentre as amostras. No entanto o módulo de armazenamento e  $\text{Tan } \delta$  permaneceram semelhante dentre as amostras, Figuras 24 e 25.

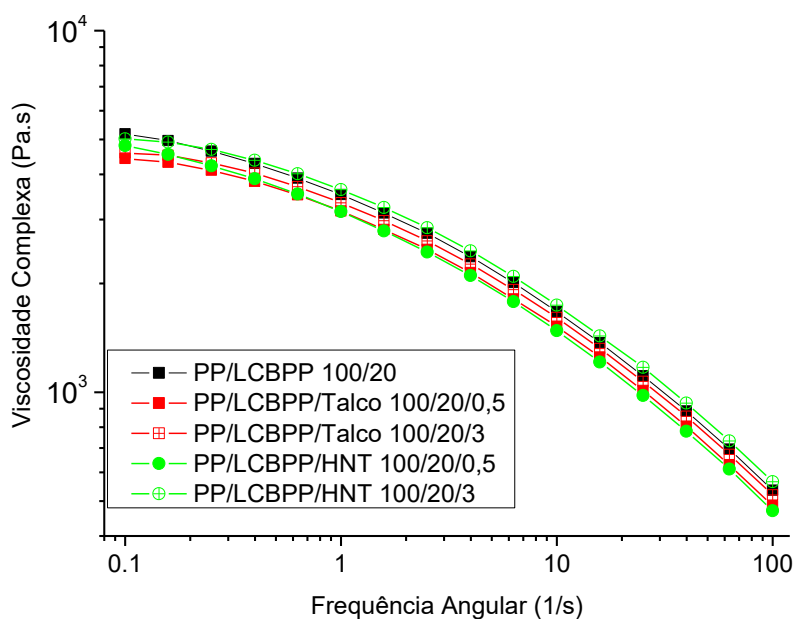


Figura 24. Variação da viscosidade complexa versus frequência para a matriz de PP/LCBPP comparando com a adição de talco ou de HNT.

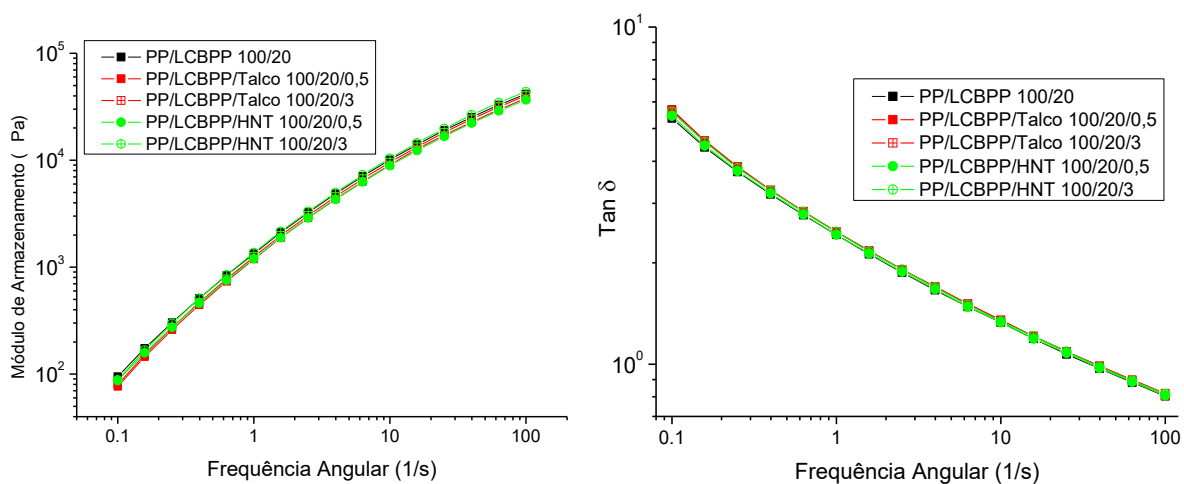


Figura 25. Dependência do módulo de armazenamento e do ângulo de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) versus frequência angular o PP/LCBPP comparando com a adição de talco ou de HNT.

Por sua vez o sistema com PP/POE/Carga não mostrou mudanças significativas com a adição de talco ou HNT no comportamento reológico dos sistemas (Figuras 26 e 27).

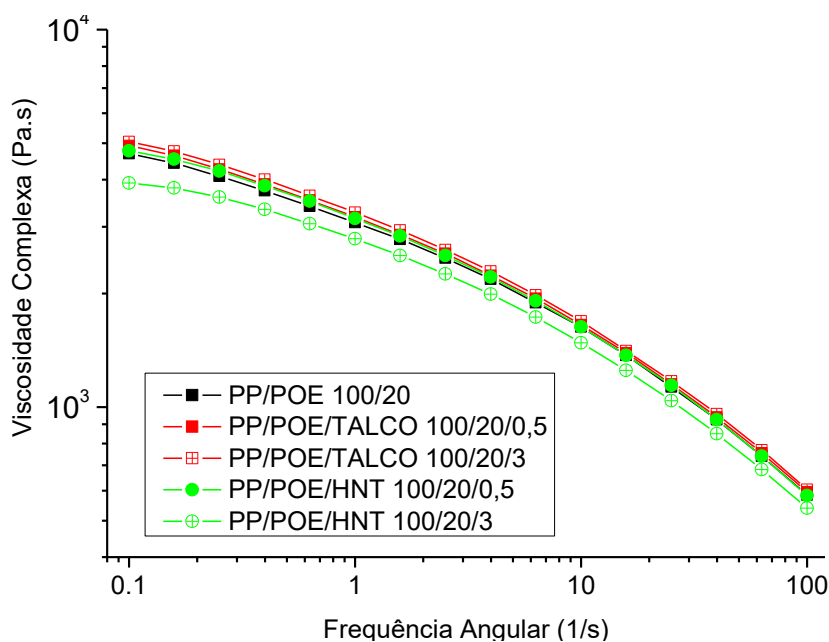


Figura 26. Variação da viscosidade complexa versus frequência para a matriz de PP/POE comparando com a adição de talco ou de HNT.

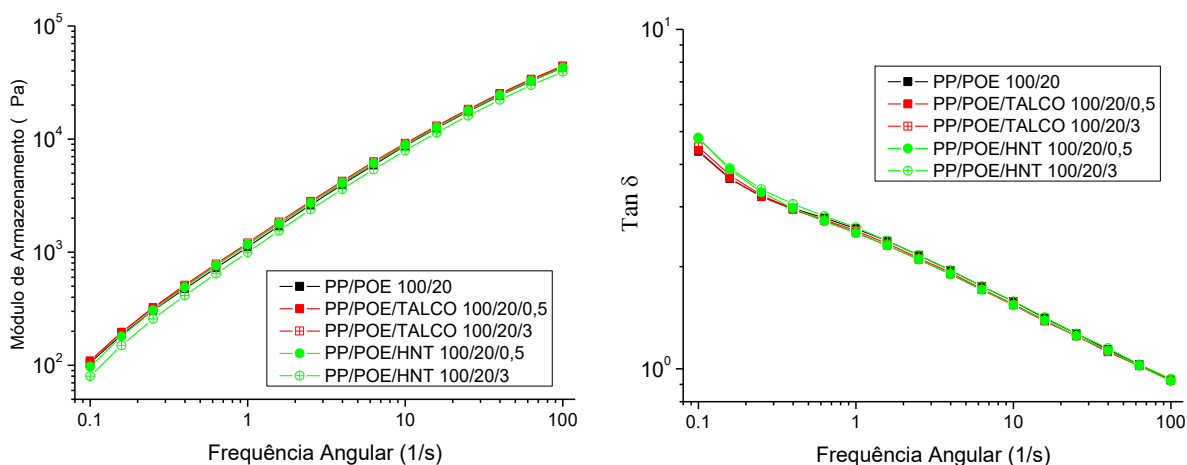


Figura 27. Dependência do módulo de armazenamento e do ângulo de perda versus frequência angular o PP/POE comparando com a adição de talco ou de HNT.

#### 5.1.4. Reometria Elongacional

Em processamento de expansão de polímeros, a viscosidade no fundido (*melt strength*) impacta diretamente na estabilidade da bolha bem como na expansividade da matriz. Assim, a viscosidade no fundido pode ser descrita como a resistência do polímero, no estado fundido, as forças elongacionais. Desta forma, a cadeia polimérica desempenha o principal papel de resistência elongacional e está relacionado principalmente com o emaranhando das cadeias. Polímeros ramificados

ou com larga DPM necessitam de maiores forças elongacionais para desemaranhar as cadeias e então fluir. Polímeros lineares, por sua vez, possuem cadeias longas e lineares com a presença ou não de pequenas ramificações as quais são fáceis de desemaranhar quando uma tensão é aplicada, e assim fluir sem um aumento excessivo da tensão.

A reometria elongacional é uma técnica utilizada também para caracterização de matrizes poliméricas na área do desenvolvimento de polímeros expandidos. Por meio desta técnica é possível medir a viscosidade em regime elongacional, ou seja, medir a resistência uniaxial no estado fundido de polímeros termoplásticos e realizar analogias com a cadeia polimérica bem como com o processo de expansão.

Comparando os resultados dos polímeros, as misturas bem como da adição de carga na matriz (Figura 28), se observou que os materiais exibem resistência no estado fundido, pois a viscosidade elongacional medida por este método respeitou a relação entre a viscosidade linear [48, 108], ou seja, três vezes o valor da viscosidade em regime cisalhante. No entanto, o polímero LCBPP bem como as amostras contendo LCBPP apresentaram *strain hardening*. Apesar do polímero POE ter mostrado leve *strain hardening*, as amostras contendo POE nas composições não mostraram tal efeito. Nas amostras de PP/LCBPP/carga, houve maior evidência em termos de *strain hardening* na taxa do ensaio de 10/s, porém com leve aumento. Assim, nesta pesquisa, a adição da carga reduziu a capacidade do material de resistir às forças elongacionais no estado fundido. Provavelmente a carga presente no polímero atuou como lubrificante durante a elongação e assim a tensão necessária para desemaranhar as cadeias se mostrou reduzida em relação as amostras sem carga.

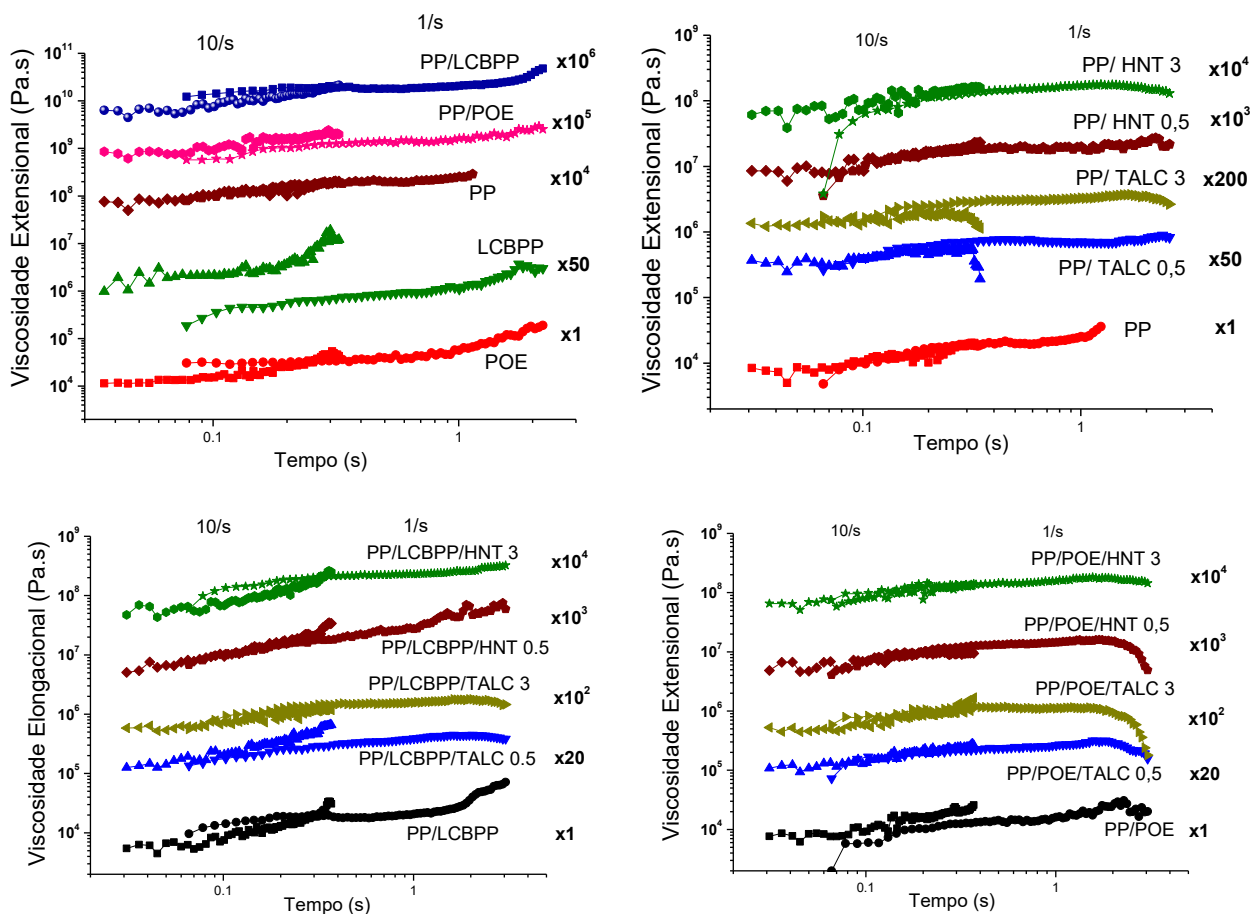


Figura 28. Dependência da Viscosidade Elongacional em função da taxa de ensaio para as amostras e composições estudadas (as curvas foram multiplicadas pelo fator descrito ao lado de cada curva para não se apresentarem sobrepostas).

### 5.1.5. Expansão e Caracterização das Composições

Durante o processo de moldagem por injeção de espumas de PP, o material que encosta no molde não expande, formando uma estrutura pele-núcleo. Desta forma é no núcleo que ocorre a formação das células, as quais são dependentes da estratégia de moldagem adotada. Parâmetros como espessura, geometria e temperatura do molde, a velocidade bem como o ponto de injeção possuem forte influência sobre a formação, distribuição de tamanho e crescimento de células no processo de moldagem por injeção [109]. Adicionalmente, a mesma estratégia de regulagem de máquina pode proporcionar em semelhante formação bem como tamanho e distribuição das células no material expandido.

Observou-se que as amostras expandidas possuem um padrão de pele com espessura na faixa de 1 a 1,5 mm (Fig. 29), exceto na amostra de POE, que não apresentou a formação da pele devido a sua característica elastomérica, a qual



possui  $T_c$  muito baixa e então a matriz não congela facilmente em contato com o molde frio e assim, o polímero ainda possui mobilidade para continuar expandindo. Adicionalmente, o POE possui maior difusão do gás na matriz, uma vez que a fase elastomérica possui volume livre dentre as cadeias a qual facilita a difusão do gás de expansão [54].

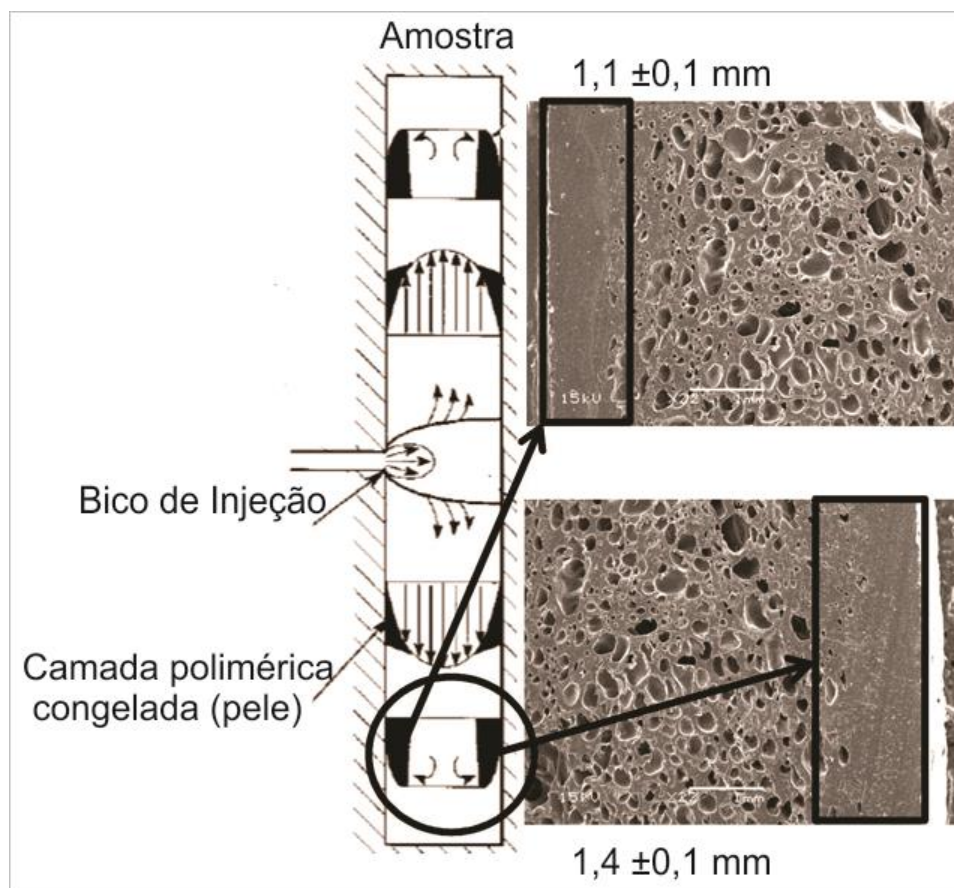


Figura 29. Padrão da estrutura pele-núcleo das amostras expandidas presentes em todas as composições de PP.

É possível visualizar na Figura 30, as micrografias das espumas obtidas com o polímero virgem bem como as misturas com os polímeros ramificados. Observou-se que cada amostra possui morfologia diferente a qual está diretamente associada com as propriedades reológicas e térmicas dos polímeros utilizados. É conhecido que polímeros com cadeia ramificada possuem maior capacidade de expansão, ou seja, maior quantidade de células e redução do efeito de colapso [1, 15, 35]. Desta forma, a estrutura celular do PP apresentou falta de homogeneidade na distribuição de tamanho das células formadas e também ocorreu colapso das mesmas. Houve maior nível de homogeneidade e redução do efeito de colapso quando o PP foi

modificado com 20 pcr de POE ou com o LCBPP. A distribuição de tamanho bem como a densidade de células nas amostras se apresentaram distintas. Para melhor explicar os resultados morfológicos, usou-se o software ImageTool, o qual facilitou a contagem estatística de distribuição bem como de diâmetro médio das células.

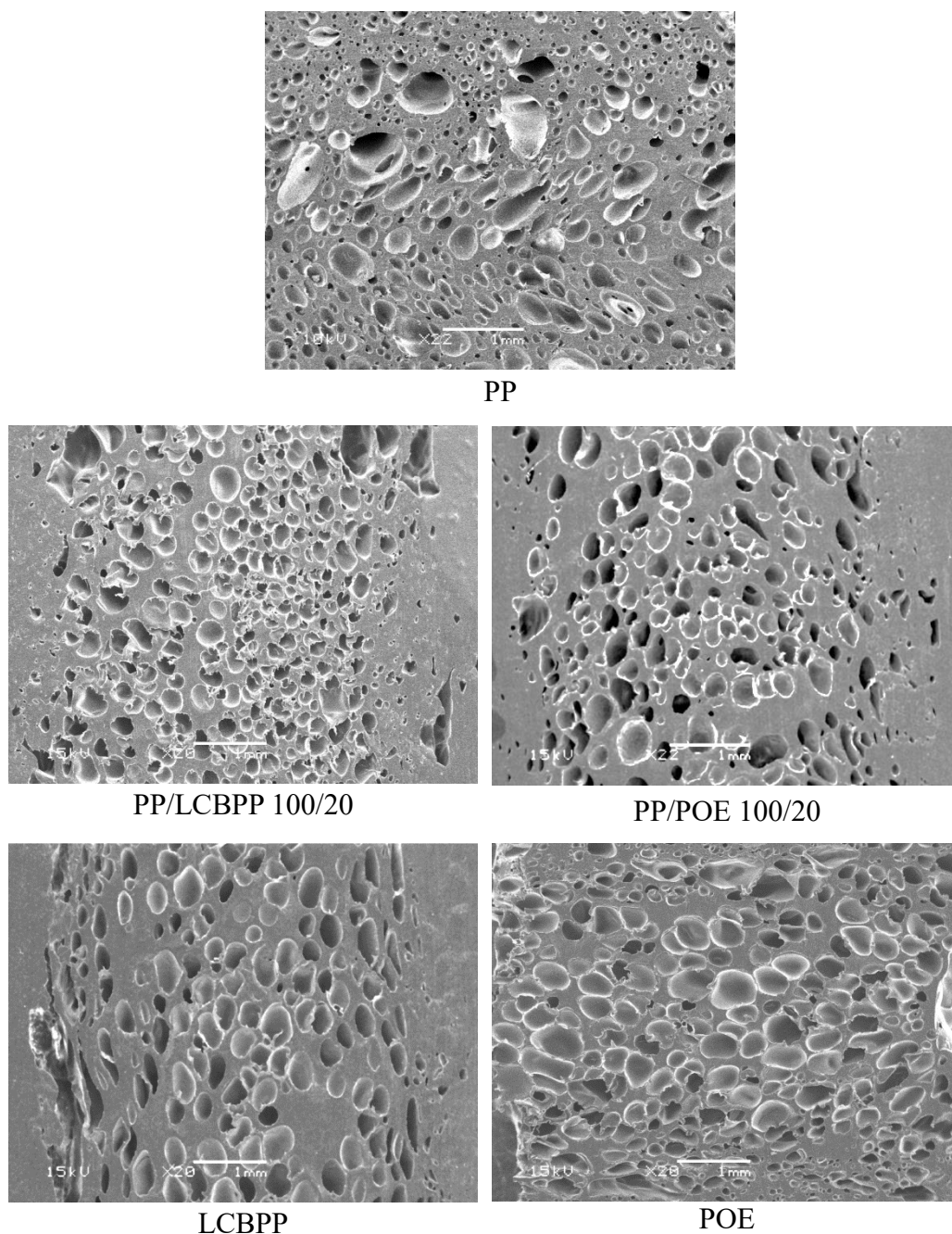


Figura 30. MEV das composições bem como dos polímeros virgens.

Considerando a mesma área de contagem, a amostra de PP mostrou 450 células na imagem, por sua vez as misturas PP/LCBPP 100/20 e PP/POE 100/20 possuem 321 e 205 células respectivamente.

Em relação a distribuição de tamanho, a amostra de PP apresentou cerca de 60% das células na faixa de tamanho de até 100  $\mu\text{m}$ , enquanto que na amostra PP/LCBPP ou PP/POE 100/20 mostrou redução na contagem nesta faixa de tamanho, 45% e 42% respectivamente. No entanto, nas amostras modificadas com os polímeros ramificados, a distribuição de tamanho de célula mostrou-se mais homogênea, pois cerca de 90% das células encontram-se na faixa de tamanho de até 200  $\mu\text{m}$ . Desta forma, a modificação com polímeros ramificados não aumentou o número de células, mas aumentou a homogeneidade na distribuição de tamanho.

Outra relação que pode ser realizada é entre as amostras PP/LCBPP 100/20 e o LCBPP. Na amostra PP/LCBPP ocorreu 41% de aumento na contagem de células quando comparado a amostra de LCBPP. Assim, como nesta pesquisa, alguns autores citaram que a mistura entre PP com LCBPP mostra resultados melhores em termos de expansividade bem como de densidade de células que apenas o LCBPP [2, 59]. Isto ocorreu, pois a densidade de ramificações presentes no LCBPP aumentou a capacidade de expansão (nucleação) da matriz de PP. Adicionalmente, existe uma densidade de ramificações ideal na qual propicia a expansão adequada da matriz, densidade de ramificação muito elevada leva a redução da densidade de células no material expandido, suprimindo a capacidade de expansão. Por isso apenas o uso de LCBPP muitas vezes não é vantajoso.

Por sua vez a amostra PP/POE 100/20 apresentou efeito contrário, redução de 23% na formação de células em relação a amostra de POE. Este efeito ocorreu, pois a fase do POE presente na matriz de PP não favoreceu a nucleação e a difusão do gás na matriz durante a expansão, devido a baixa compatibilidade entre os polímeros e assim não favoreceu a nucleação de células [54].

Os cálculos de densidade aparente e densidade de células são mostrados na Tabela 1. O PP expandido possui densidade de  $0,48 \text{ g.cm}^{-3}$ . Por sua vez as misturas mostraram aumento no valor da densidade, levando em consideração o desvio padrão da análise, houve aumento médio de 26% no valor da densidade aparente para as amostras PP/POE e PP/LCBPP. Como observado nos resultados morfológicos, a adição de POE ou LCBPP reduziram os níveis de expansão em

relação ao PP. Provavelmente isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade a qual aumentou a resistência ao crescimento das células durante a expansão.

Os resultados de densidade de células mostraram que o PP obteve maior densidade de células que as demais composições. A adição de LCBPP reduziu a densidade de células em 64% e a adição de POE em 74%.

Tabela 1. Resultados das medidas morfológicas e de condutividade térmica das espumas.

Amostra	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Teor de Vazio	Densidade aparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Densidade de Células ( $\cdot 10^4$ células. $\text{cm}^{-3}$ )
PP	291 $\pm$ 176	0,46	0.48 $\pm$ 0.01	13.9
PP/LCBPP 100/20	157 $\pm$ 105	0,28	0.64 $\pm$ 0.03	4.88
PP/POE 100/20	243 $\pm$ 143	0,36	0.57 $\pm$ 0.05	3.61
LCBPP	302 $\pm$ 183	0,31	0.62 $\pm$ 0.02	3.00
POE	250 $\pm$ 159	0,37	0.56 $\pm$ 0.01	4.28

#### 5.1.6. Efeito da adição de cargas na morfologia das espumas de PP

Na Figura 31 é possível visualizar o efeito da adição de micropartículas de talco ou de nanotubos de haloisita nas propriedades morfológicas das espumas de PP.

A densidade de células, tamanho e distribuição apresentou comportamento diferenciado dentre os sistemas estudados. O efeito observado com a adição de agente de nucleação na matriz de PP mostrou aumento na contagem de células na faixa de 50 a 100 $\mu\text{m}$ , ou seja, aumento do número de células pequenas. Por sua vez, os valores de densidade aparente mostraram leve aumento com a adição de carga, como mostra a Tabela 2.

A densidade de células calculado para as amostras de PP/carga com a adição de 0,5 pcr, sendo de talco ou HNT, resultou na redução na quantidade de células em cerca de 28%. No entanto, a adição de 3 pcr de carga mostrou efeito contrário, níveis de formação de células semelhante ao obtido para o PP. Assim, nos sistemas expandidos de PP/carga não houve incremento de expansividade, uma vez que não houve a redução da densidade da espuma ou mesmo aumento dos níveis de expansão.

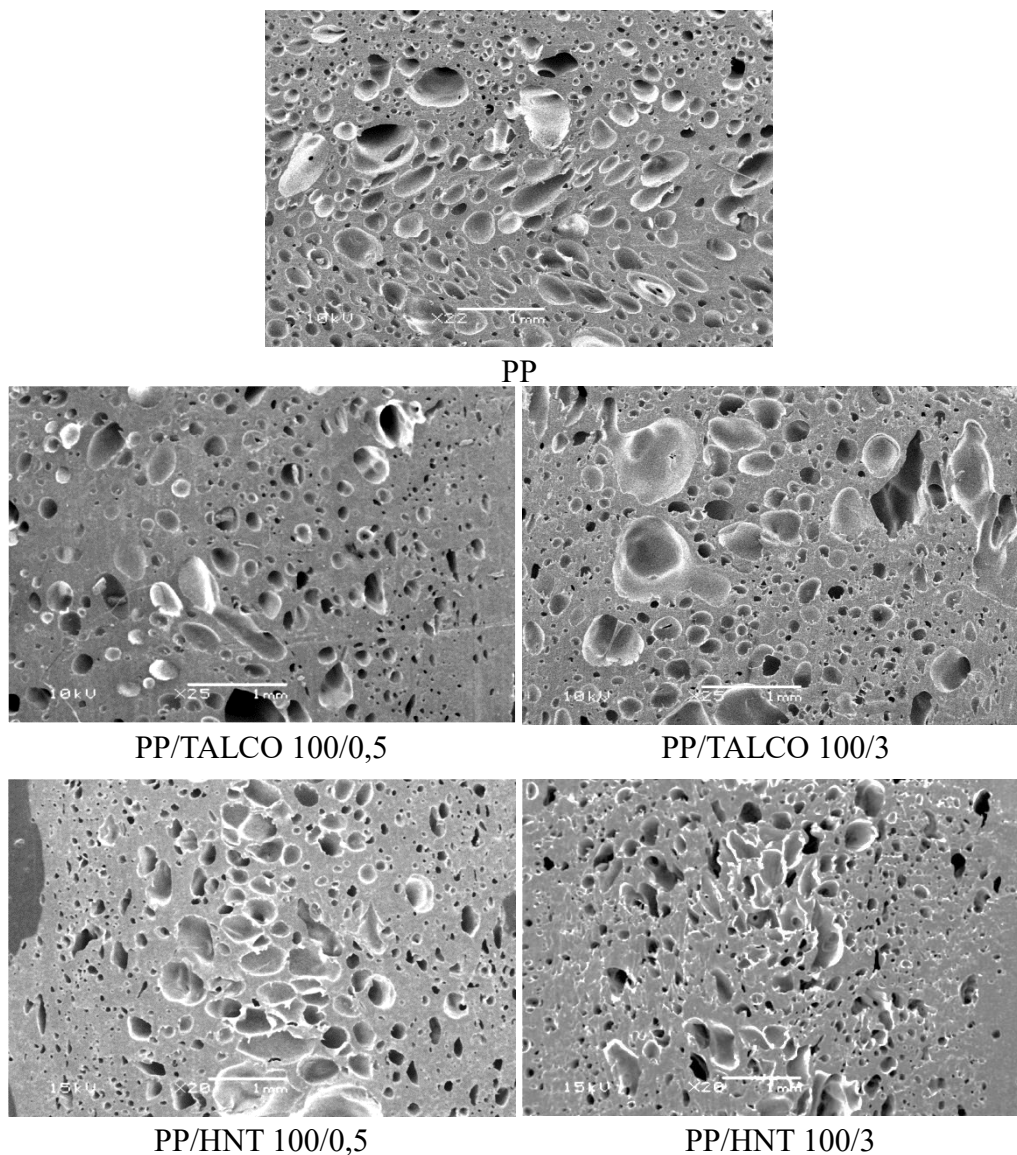
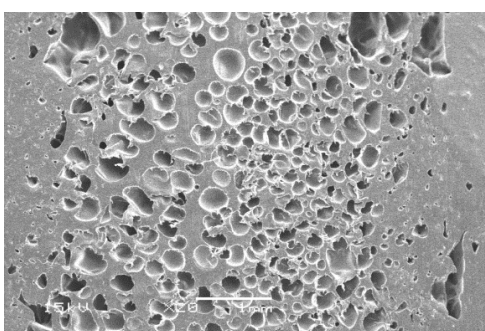


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das espumas de PP e PP/CARGA.

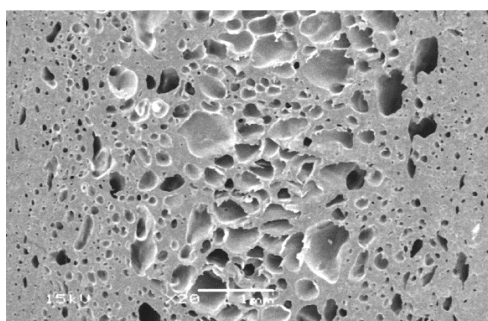
Quando se avaliou a adição de carga na amostra PP/LCBPP 100/20, Figura 32, se observou que a adição de 0,5 pcr de talco resultou em 42% mais células pequenas, ou seja, células com até 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A adição de 3 pcr de talco mostrou efeito semelhante na contagem, aumento de 31% na formação de células pequenas.

A adição de 0,5 pcr de talco mostrou que a densidade de células aumentou, porém não houve distribuição homogênea e também foi possível visualizar o aparecimento de células grandes no centro da amostra, diferentemente da adição de 3 pcr de talco, que mostrou menor quantidade de células formadas com homogeneidade de tamanho e distribuição.

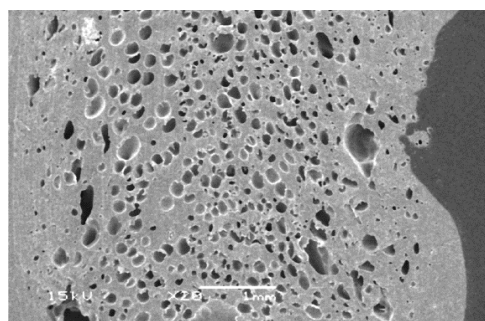
No entanto, o uso de HNT com teor de 0,5 pcr não aumentou a contagem de célula para a amostra PP/LCBPP 100/20, apenas influenciou a distribuição de tamanho. Desta forma, ocorreu maior homogeneidade de distribuição de tamanho, aonde 80% das células se concentraram no tamanho de até 200  $\mu\text{m}$ . Em comparação, a adição de 3 pcr de HNT mostrou aumento de 8% de células pequenas em relação a amostra sem a presença de HNT, a qual também possui cerca de 80% das células com diâmetro de até 200  $\mu\text{m}$ , ou seja, o mesmo comportamento apresentado quando se adicionou 0,5 pcr de HNT na amostra.



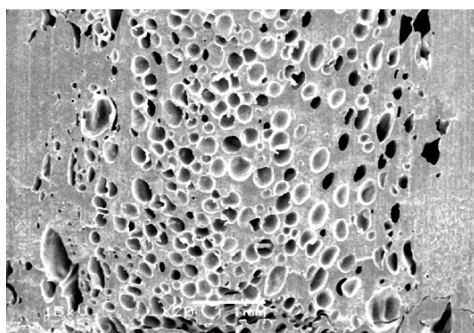
PP/LCBPP 100/20



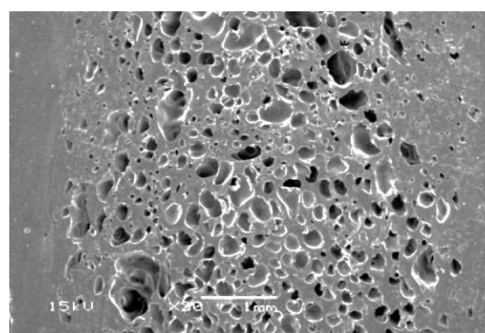
PP/LCBPP/TALCO 100/20/0,5



PP/LCBPP/TALCO 100/20/3



PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5



PP/LCBPP/HNT 100/20/3

Figura 32. Imagens de Microscopia das amostras de PP/LCBPP e PP/LCBPP/CARGAS.

A densidade aparente mostrou leve redução com a adição de carga para o sistema PP/LCBPP 100/20 (Tabela 2). No entanto, a densidade de células apresentou aumento de 175% e 284% com a adição de 0,5 e 3 pcr de talco respectivamente. Com o uso de HNT, a quantidade de células aumentou na faixa de 85% e 136% com a adição de 0,5 e 3 pcr, respectivamente. Neste sistema, o uso de talco ou de HNT se mostrou com maior potencial em termos de nucleação de células, pois aumentou a densidade de células bem como reduziu levemente a densidade da espuma obtida.

O comportamento da adição de carga para a amostra PP/POE 100/20 (Fig. 33) resultou na mudança não significativa da densidade aparente (Tabela 2). No entanto, a densidade de células na matriz foi afetada pela presença da carga. O aumento foi de 334% e 527% com adição de 0,5 e 3 pcr de talco, respectivamente e comparando com a amostra PP/POE. A adição de HNT aumentou a quantidade de células no sistema contendo 0,5 pcr. A utilização de 3 pcr de HNT não aumentou de forma considerável a contagem de células da amostra.

Observou-se que a adição de 3 pcr de talco resultou em boa dispersão do tamanho de células bem como na homogeneidade de distribuição de tamanho. O que não foi obtido com a adição de HNT para este sistema. Por se tratar de um polímero elastomérico, o POE reduziu a  $T_c$  na amostra PP/POE, portanto maior foi a difusão do gás durante a expansão, uma vez que esta amostra demorou mais para solidificar durante a etapa de moldagem. Portanto, com a adição de talco no sistema além de aumentar a  $T_c$  da composição, seu alto grau de difusividade térmica auxiliou na estabilização da estrutura celular homogênea na amostra PP/POE/Talco 3 pcr. Apesar da HNT também alterar a  $T_c$  das composições ao mesmo nível que a adição de talco, a HNT não estabilizou estrutura celular homogênea para este sistema.



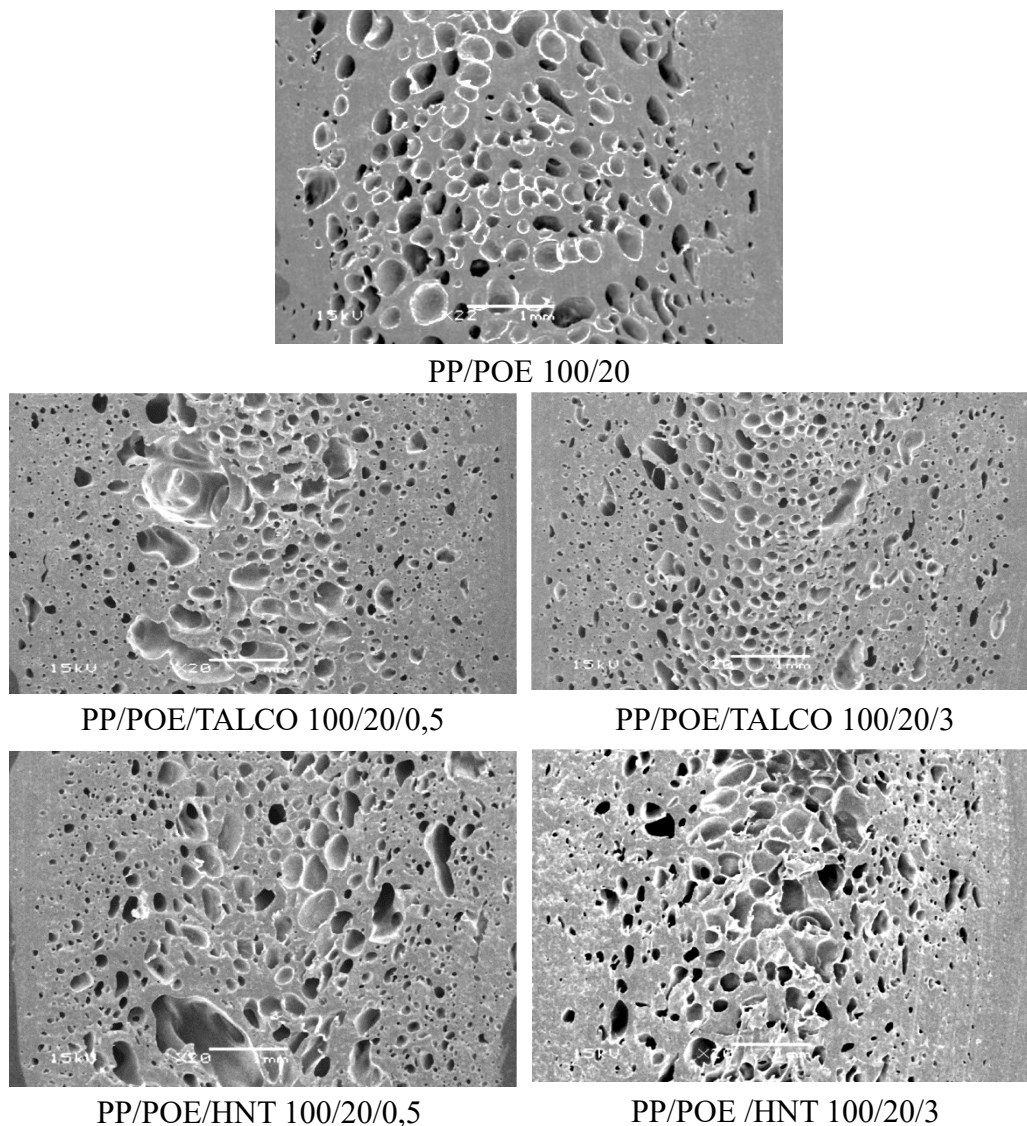


Figura 33. Imagens de Microscopia das amostras de PP/POE e PP/POE/CARGAS.

Nesta pesquisa, o uso de carga como agente de nucleação se mostrou dependente do tipo e teor, já que a dispersão da mesma se apresentou semelhante na matriz. Apesar da estatística de tamanho médio das células ter apresentado desvio padrão alto e assim similaridade na distribuição de diâmetro dentre as amostras, ficou evidente que a adição de carga reduziu o diâmetro das células bem como aumentou a homogeneidade de tamanho. Adicionalmente, a adição de carga também aumentou o efeito de nucleação, o qual se relatou pelos resultados de densidade de células. Ambas as cargas, talco ou haloisita, aumentaram o efeito de nucleação de células, atuando como sítios de nucleação heterogênea.



Tabela 2. Resultados da medida de densidade aparente e de células, teor e vazio e do diâmetro médio da célula das amostras expandidas.

Amostra	Diâmetro mm	Teor de Vazio	Densidade aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade de Células (.10 <sup>4</sup> células.cm <sup>-3</sup> )
PP/LCBPP 100/20	157 ±105	0,28	0,64 ±0,03	4,88
PP/LCBPP/TALCO 100/20/0,5	110 ± 75	0,41	0,53 ±0,01	13,4
PP/LCBPP/TALCO 100/20/3	106 ± 62	0,34	0,59 ±0,04	18,8
PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5	140 ±100	0,31	0,62 ±0,01	8,93
PP/LCBPP/HNT 100/20/3	126 ±83	0,35	0,58 ±0,03	11,6
PP/POE 100/20	243 ±143	0,36	0,57 ±0,05	3,61
PP/POE/TALCO 100/20/0,5	103 ±72	0,37	0,56 ±0,01	15,7
PP/POE/TALCO 100/20/3	103 ±63	0,36	0,57 ±0,03	22,6
PP/POE/HNT 100/20/0,5	126 ±96	0,35	0,58 ±0,06	10,6
PP/POE/HNT 100/20/3	125 ±105	0,36	0,57 ±0,03	4,23
PP	291 ±176	0,46	0,48 ±0,01	13,9
PP/TALCO 100/0.5	103 ±76	0,41	0,53 ±0,04	10,2
PP/TALCO 100/3	104 ±73	0,35	0,58 ±0,03	13,5
PP/HNT 100/0.5	105 ±70	0,36	0,57 ±0,03	9,84
PP/HNT 100/3	102 ±62	0,37	0,56 ±0,02	13,4

O efeito da adição de carga sobre a morfologia em sistemas poliméricos expandidos pode ser explicado pelos estudos sobre o comportamento de nucleação de células. Estes estudos confirmaram que a presença de partículas induz a uma variação de tensão na solução de polímero/gás e assim reduz a energia de nucleação durante a formação da bolha. A maior parte destes estudos teóricos revelou que o mecanismo fundamental do processo de nucleação de células se baseia na Teoria Clássica de Nucleação [8, 30, 69, 110]. A teoria explica que, a eficiência de nucleação das cargas é dependente da dispersão, geometria, razão de aspecto, concentração e tratamento superficial da partícula. Como resultado, e de acordo com a teoria clássica, as nanocargas podem gerar maior número de sítios de nucleação os quais são, obviamente, dependentes do teor de dispersão da carga na matriz [61, 68, 91]. Portanto, as nanocargas geram maior quantidade de núcleos quando se apresentam bem dispersas na matriz. Estes estudos também mostraram que quando nanocargas são utilizadas, comparado ao uso de microcargas, a quantidade máxima de 1% de nanocarga bem distribuída na matriz é suficiente para atingir ao máximo a densidade de células no material expandido [19, 40, 92].

Por outro lado, estudos com talco mostraram que este possui capacidade de nucleação devido a sua morfologia [95]. Quer dizer, por se tratar de uma folha com formato irregular e com a presença de cantos [95], tais imperfeições aprisionam maior quantidade de gás derivado do agente de expansão [25, 30] e assim, o talco reduz com maior intensidade a energia necessária para que ocorra a nucleação da célula. Desta forma, o talco se mostrou mais eficiente nesta pesquisa que a HNT em termos de nucleação e estabilização de células, uma vez que a dispersão se mostrou semelhante para ambas as cargas utilizadas. Provavelmente, se houvesse maior dispersão da HNT na matriz, maior seria o nível de densidade de células como resultado.

#### 5.1.7. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O resultado da análise de DSC mostrou que as misturas entre os polímeros, bem como a adição de cargas nas amostras não modificaram a temperatura de fusão, conforme mostra a Tabela 3. No entanto, o desenvolvimento de espumas mostrou que os valores de  $T_c$  influenciam no crescimento e na estabilização da estrutura celular durante a moldagem [15, 40, 104, 111]. Valores baixos de  $T_c$  podem causar encolhimento e resultar em baixo nível de expansão, pois a matriz polimérica possui maior mobilidade para continuar expandindo. Por sua vez,  $T_c$  em temperaturas elevadas 'congela' a estrutura celular formada, contribuindo para a estabilização de uma estrutura homogênea. Assim, o efeito colapso de células pode ser reduzido ou até anulado e inclusive alcançar níveis de rigidez maior da estrutura celular formada.

Dentre as misturas poliméricas, foi possível verificar que a adição de LCBPP aumentou os valores de  $T_c$  nas composições, devido sua estrutura ramificada que aumentou a mobilidade das cadeias do PP e conseqüentemente reduziu o tamanho dos cristalitos durante o resfriamento [48]. A adição de POE na mistura mostrou efeito contrário, redução nos valores de  $T_c$  devido a sua natureza amorfa e elastomérica bem como a falta de compatibilidade dentre os polímeros que dificultou as cadeias do PP de cristalizar, como discutido nos resultados de POM. Quando se adicionou carga, houve aumento na temperatura de cristalização. Dentre as amostras, o uso de talco ou HNT resultou em nível semelhante de aumento para os valores medidos de  $T_c$  e  $T_c$  onset. Os valores de  $T_c$  onset mostraram que no

sistema de PP/LCBPP com a adição de carga, a temperatura de início da cristalização da matriz ficou na faixa de 138°C, valor este mais elevado dentre as composições. Assim, e de acordo com os resultados morfológicos, a T<sub>c</sub> auxiliou na estabilização da morfologia das amostras durante a expansão, porém não influenciou no tamanho e distribuição das células.

Tabela 3. Resultados da análise de DSC para as espumas obtidas.

Sample	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>c</sub> onset (°C)
PP	166	74	35	122	130
PP/TALCO 100/0,5	165	78	38	126	135
PP/TALCO 100/3	165	74	37	126	135
PP/HNT 100/0,5	164	88	42	123	133
PP/HNT 100/3	164	70	35	127	136
PP/LCBPP 100/20	164	82	39	126	135
PP/LCBPP/TALCO 100/20/0,5	163	65	32	130	139
PP/LCBPP/TALCO 100/20/3	164	66	33	129	139
PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5	165	88	43	128	137
PP/LCBPP/HNT 100/20/3	163	63	31	129	138
PP/POE 100/20	166	68	33	118	127
PP/POE/TALCO 100/20/0,5	164	65	32	126	135
PP/POE/TALCO 100/20/3	164	68	34	124	133
PP/POE/HNT 100/20/0,5	165	69	33	125	135
PP/POE/HNT 100/20/3	166	58	29	124	134

No sistema de PP/POE, a carga auxiliou também na estabilização da estrutura celular, porém com maior intensidade quando utilizado talco, como citado anteriormente nos resultados morfológicos.

O grau de cristalinidade mostrou leve aumento com o uso de 0,5 pcr de HNT, nas amostras de PP/HNT 100/0,5 e PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5. Em estudos de nanocompósitos de PP com o uso de HNT, foi observado que a aplicação de pequenos teores de HNT auxiliou na formação da fase cristalina β na matriz de PP [79]. Conforme o termograma na Figura 34 bem como pela análise de Raio-X na Figura 35, foi possível visualizar que a HNT mostrou este efeito nos sistemas que apresentou maior índice de cristalinidade, nas amostras de PP/HNT com adição de 0,5 ou 3 pcr da carga. No caso da amostra de PP/HNT 100/0,5, composição a qual

mostrou maior intensidade dos picos referente a fase  $\beta$ . Nos sistemas com POE, não houve mudanças significativas no teor de cristalinidade.

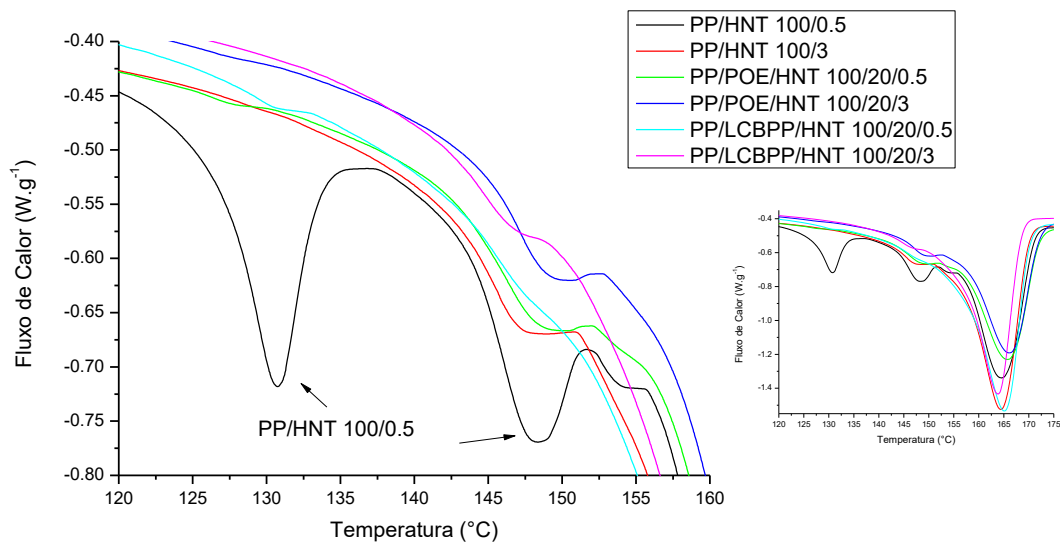


Figura 34. Termograma de DSC para as amostras contendo HNT como carga. Varredura realizada na primeira corrida do ensaio.

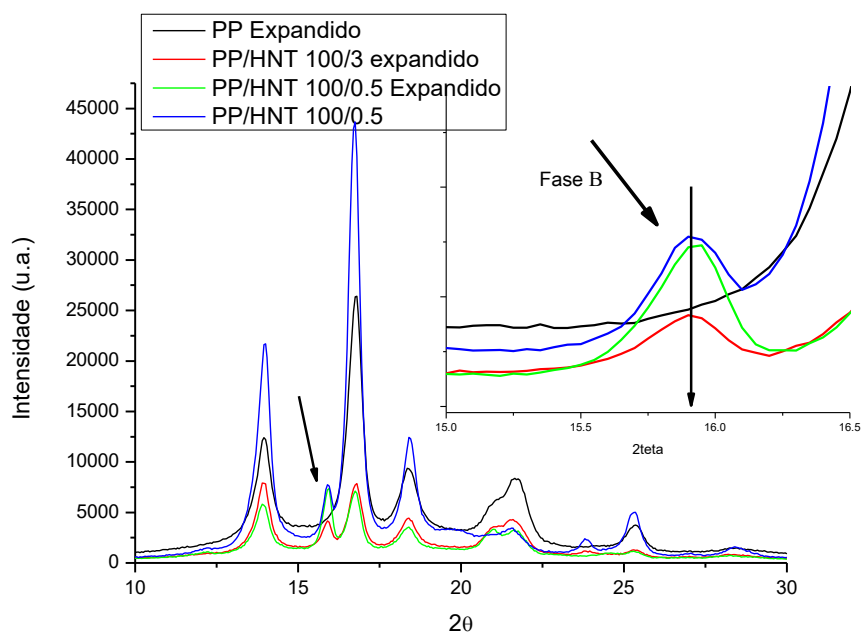


Figura 35. Análise de Raio-X das amostras de PP bem como com a adição de HNT, evidenciando a formação da fase cristalina  $\beta$  quando a HNT está presente no sistema.

### 5.1.8. Condutividade térmica

Os valores de condutividade térmica para as espumas com composições sem carga apresentaram resultados na mesma faixa, 0,10 e 0,11  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , uma vez que

a obtenção por moldagem por injeção resultou em células com morfologia na sua maioria circular. O PP não expandido usado nesta pesquisa mostrou condutividade térmica de 0,24 W/mK, medida pela mesma técnica. A redução nos valores medidos de condutividade térmica ficou na faixa de 54% em comparação com o PP não expandido. Neste caso, a quantidade de células ou mesmo o teor de vazio não mostrou relação direta com a medida de condutividade térmica, mas sim a densidade aparente das amostras. O valor medido para a amostra de POE se mostrou levemente maior que as demais amostras expandidas, 0,15 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Pode ser visto que a adição de carga nos sistemas modificaram os valores de condutividade térmica, Figura 36. A adição de talco mostrou aumento dos valores medidos enquanto que a HNT mostrou redução da condutividade e inclusive levemente abaixo dos sistemas sem a presença de carga.

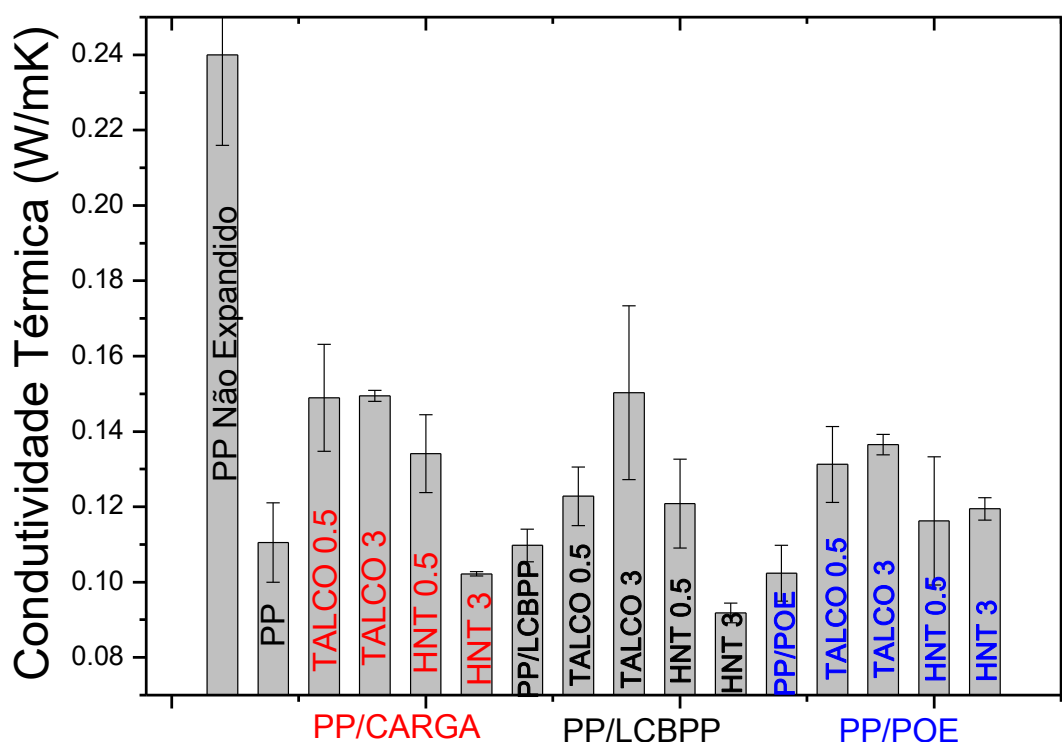


Figura 36. Valores de condutividade térmica das composições expandidas utilizando talco ou HNT.

Neste estudo, a adição de 3 pcr de talco ou de HNT mostrou resultados distintos em termos de condutividade térmica. Houve aumento na faixa de 36% da condutividade térmica quando talco foi utilizado como carga e redução de até 13% com a adição de HNT quando comparado com os resultados da amostra PP/LCBPP expandida.

O tipo de carga bem como sua natureza influenciam os valores de condutividade térmica de sistemas poliméricos. Por sua vez, cargas derivadas de argilas exibem valores de condutividade térmica muito baixo, menores que  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [37], ou mesmo cargas que apresentam frações de vazios (ocas) contribuem com o isolamento térmico do sistema [91, 92, 112, 113].

Desta forma, os valores de condutividade térmica levemente inferior apresentado pelas composições com HNT podem estar associados a sua estrutura. Por se tratar de um tipo de argila nanotubular derivado da família do caulim, a HNT possui fração de vazio (lúmen) na faixa de 25% [80, 81] como pode ser visto no esquema na Figura 37. Como foi observado, apesar das amostras com talco possuir maior densidade de células, o uso de HNT, devido a sua estrutura oca e valor de condutividade térmica intrínseca muito baixa [21], resultou em baixa condutividade térmica do material expandido.

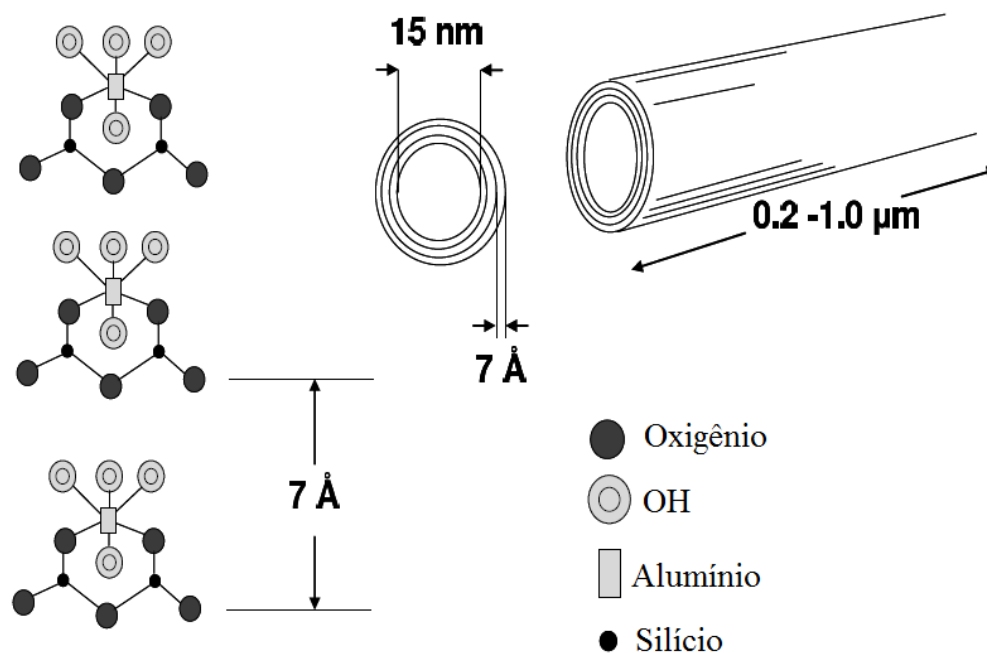


Figura 37. Visão esquemática da estrutura oca da HNT [80].

Estudos recentes sobre condutividade térmica em espumas poliméricas mostraram que a capacidade de isolamento está relacionada com a densidade aparente, fração de vazio, anisotropia de célula (razão de aspecto), da natureza da

carga utilizada e também da estratégia de moldagem adotada para a expansão [87, 88, 90].

No trabalho de Antunes e colaboradores [88], o estudo da condutividade térmica mostrou que espumas de PP sem a adição de carga, tais melhorias em termos de isolamento térmico ocorreram pela redução do tamanho e da redução da anisotropia das células bem como do aumentando da fração de vazio.

Como evidenciado em estudos prévios, no caso do uso de talco ou nanoargilas em composições de expandidas, o melhor desempenho pode também estar associado a redução da razão de aspecto da célula bem como na homogeneidade da distribuição das mesmas [10, 87].

Sendo assim, a condutividade térmica como um todo não pode ser explicada somente pelas diferenças entre as propriedades das cargas nas amostras expandidas de PP. Como foi discutido nas imagens de TEM (ver Figuras 16, 17 e 18) ambas as cargas mostraram o mesmo padrão de dispersão, porém na amostra PP/POE levemente mais aglomerada. Adicionalmente, a condutividade térmica nas amostras contendo talco pode estar relacionada com a interconectividade entre as partículas (devido a maior densidade de células nestas amostras) bem como pela condutividade térmica intrínseca do talco, que varia na faixa de 1,76 a 2,09 W/mK [114, 115]. Portanto ambos os efeitos, alta condutividade térmica bem como a interconectividade dentre as partículas decorrente da expansão do PP são as razões pela qual a adição de talco mostrou valores mais altos de condutividade térmica quando 3 pcr foi utilizado. Por outro lado, 3 pcr de HNT mostrou o resultado oposto. Provavelmente a baixa densidade de células obtida nas amostras utilizando HNT, comparado ao talco, conduziu a baixos teores de interconectividade dentre HNT's o qual resultou numa interferência positiva nos valores de condutividade térmica e assim aumentando o efeito de isolamento.

Apesar da falta de estudos de espumas de PP com HNT, algumas relações podem ser feitas envolvendo estudos sobre espumas poliméricas e nanoargilas. O mecanismo de condutividade térmica através das espumas poliméricas pode ser considerado como a soma dos seguintes componentes: condução via fase gasosa e via fase sólida, o fenômeno de radiação e convecção do gás [60, 114]. Portanto, quando a HNT está presente na amostra expandida, ela interage com a radiação de

calor e quando a radiação de calor alcança a estrutura da HNT dentro da amostra de PP expandido, este meio de condução de calor é interrompido então disperso. Assim, a condutividade térmica resultante é interrompida ou mesmo atrasada, aumentando o efeito de isolamento térmico deste sistema.

Em termos de difusividade térmica, a amostra expandida de PP/LCBPP ficou na faixa de  $0,17 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ . O uso de 3 pcr de talco, amostra PP/LCBPP/talco 3 pcr, mostrou difusividade térmica no valor  $0,45 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  enquanto que a adição de 3 pcr de HNT mostrou resultado de  $0,12 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ . Portanto, como o esperado e de acordo com as referências citadas, o talco apresentou maior capacidade de difusão de calor no sistema. Devido a este efeito, maior condutividade térmica ocorreu nestas amostras bem como maior estabilização das células durante a moldagem e solidificação.

#### 5.1.9. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Os resultados da análise de DMTA são mostrados na Tabela 4 e para melhor visualizar os resultados, a Figura 38 traz um gráfico comparativo dentre a adição das cargas nas composições expandidas. Os valores de módulo de armazenamento, o qual se associa a rigidez do material, mostrou variação nos valores que é dependente da estrutura e principalmente da densidade do material expandido. Portanto, para normalizar e comparar os valores obtidos do módulo de armazenamento foi calculado a rigidez específica, a qual se relacionou com a densidade da espuma. Desta forma os dados obtidos mostraram influência da composição nos sistemas, uma vez que a densidade do material expandido apresentou variação.

Dentre as misturas sem a presença de carga, a amostra PP/POE 100/20 apresentou o menor valor de módulo devido a natureza amorfa e flexível do POE o qual flexibilizou a matriz. Por sua vez a amostra PP/LCBPP 100/20 mostrou maior rigidez dentre as amostras sem a presença de carga. O LCBPP expandido neste trabalho, possui rigidez específica na faixa de  $178 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ , o qual aumentou a rigidez no sistema PP/LCBPP 100/20, que apresentou valor na faixa de  $176 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ .



Tabela 4. Resultados obtidos por DMTA para o PP expandido e composições.

Amostra	Módulo de armazenamento		Tg (°C)	Transição $\alpha$ (°C)
	23° (MPa)	*Rigidez Específica (MPa.cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )		
PP	77	159	4	77
PP/TALCO 100/0,5	79	149	3	75
PP/TALCO 100/3	113	195	4	77
PP/HNT 100/0,5	93	163	6	75
PP/HNT 100/3	92	164	5	78
PP/LCBPP 100/20	113	176	2	79
PP/LCBPP/TALCO 100/20/0,5	97	182	6	75
PP/LCBPP/TALCO 100/20/3	106	179	2	79
PP/LCBPP/HNT 100/20/0,5	114	183	2	80
PP/LCBPP/HNT 100/20/3	73	125	2	81
PP/POE 100/20	59	104	7	77
PP/POE/TALCO 100/20/0,5	76	135	6	72
PP/POE/TALCO 100/20/3	68	118	6	75
PP/POE/HNT 100/20/0,5	101	174	8	75
PP/POE/HNT 100/20/3	57	99	7	83

\*Relação do módulo de armazenamento com a densidade da espuma obtida.

Dentre o uso das cargas, o teor de adição de 0,5 pcr mostrou melhora na rigidez específica quando utilizado HNT, enquanto que o uso de talco mostrou melhora com o uso de 3 pcr. Portanto, o uso de nanocarga mostrou incremento nas propriedades quando utilizado 0,5 pcr enquanto que o uso de talco (microcarga) mostrou efeito na rigidez com a adição de 3 pcr.

Em particular, no sistema PP/POE/Carga ocorreu efeito semelhante, a adição de 0,5 pcr de carga melhorou a rigidez específica do sistema enquanto que 3 pcr não apresentou os mesmos níveis de aumento e inclusive abaixo dos valores obtidos quando utilizado 0,5 pcr de carga.

Como foi visto na análise de TEM, esta composição resultou em maior formação de agregados de ambas as cargas. Adicionalmente, como o teor de carga aumentou para 3 pcr e a densidade da matriz expandida se manteve similar dentre as amostras, a carga é obrigada a se confinar entre as células formadas, conforme esquema na Figura 39 [66]. Desta forma, ocorreu a degradação das propriedades mecânicas desta composição com maior intensidade que as demais, uma vez que a aglomeração das partículas degradou a interface entre o polímero/carga.

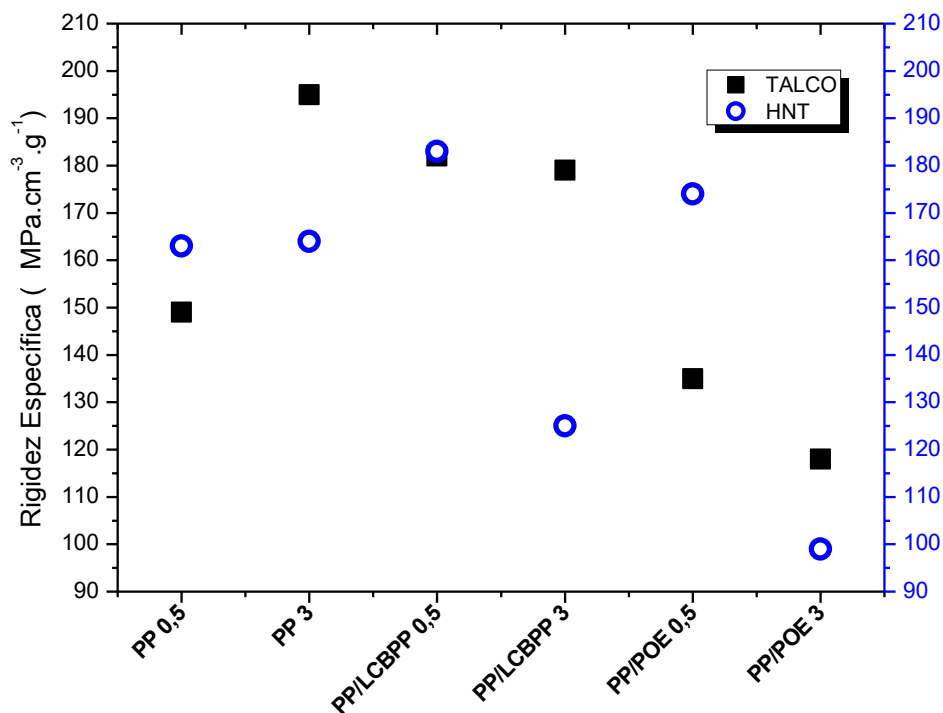


Figura 38. Variação da Rigidez Específica em função do uso de carga nas composições expandidas.

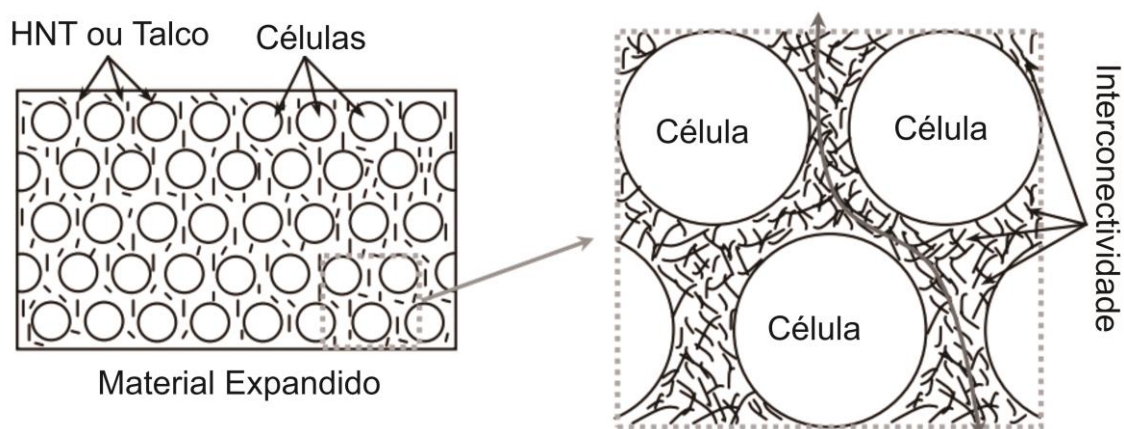


Figura 39. Esquema do confinamento da carga entre as células formadas na matriz do PP expandido, adaptado de Mittal e colaboradores [66].

#### 5.1.10. Propriedades reológicas em relação a expansão e o uso de carga nas composições de PP.

Os estudos reológicos em pesquisas de expansão de poliolefinas mostraram forte relação entre a viscosidade bem como expansividade da matriz [2, 3, 116]. Assim, alguns autores mostraram que quando a composição de PP possui *strain hardening*, esta resultou em incremento na expansividade das amostras (aumento

da densidade e homogeneidade de tamanho das células e redução de colapso) [2, 3, 116]. Porém, estudos utilizando matriz de PP sem a presença de *strain hardening*, o autor propôs a importância do módulo de armazenamento, quando se trata de relação entre reologia e expansão de poliolefinas, ou seja, de forma comparativa a composição que tiver maior módulo de armazenamento resultará em melhor expansividade [60]. Adicionalmente, as pesquisas de desenvolvimento de LCBPP objetivaram a redução do efeito de colapso e estabilização da estrutura celular homogênea durante a expansão da matriz de PP [35]. Também, no estudo de expansão de LPP por meio de extrusão, a obtenção de uma estrutura morfológica homogênea se mostrou possível com a adição de nanocarga e claro, a chave para obter boa expansão neste caso ficou na estratégia de processamento [15, 40].

Portanto, todos os efeitos que melhoraram a processabilidade da matriz como o aumento da  $T_c$ , a adição de carga e o efeito de nucleação aliado com a estratégia de moldagem também melhoram o desempenho da composição durante a expansão [35]. Adicionalmente, este tipo de conclusão vem sendo realizada por vários autores, ou seja, a estratégia de moldagem aliada ao conjunto de propriedades da matriz polimérica bem como as propriedades de uma composição (agente nucleante, viscosidade da composição, teor de agente de expansão, etc) trazem os benefícios e resultados satisfatórios.

Considerando que nesta pesquisa os valores de viscosidade elongacional se mostrou com leve aumento apenas nas composições com LCBPP e que o agente de expansão foi o mesmo em todas as amostras bem como os parâmetros de máquina utilizados na expansão, portanto o mesmo volume de gás bem como o número inicial de núcleos potenciais para geração de células podem ser considerados iguais. Assim, o que alterou a expansividade dentre as composições foram as propriedades dos polímeros modificadores e a adição da carga (o qual alterou o efeito de nucleação e dispersão do gás de expansão pela matriz). Portanto a capacidade de expansão se mostrou dependente da natureza do polímero modificador e na presença da carga, a qual mostrou maior relação com o tipo da carga utilizada na matriz, já que a distribuição de ambas cargas foram similares, com leve aumento de aglomerados na amostra PP/POE/carga.

Neste estudo, um leve efeito de nucleação ocorreu quando utilizado HNT, comparado com o uso de talco. Adicionalmente, o uso de 3 pcr de HNT não aumentou consideravelmente os sítios de nucleação, provavelmente, devido a

formação dos agregados e assim comprometendo a nucleação de maior número de células durante a expansão, quando comparado com 0,5 pcr de HNT ou mesmo da adição de talco. No entanto, mesmo com formação de agregados, as amostras com 0,5 e 3 pcr de HNT mostraram maior densidade de células com o diâmetro reduzido comparado com a amostra de PP/LCBPP ou de PP/POE.

Como citado, esta diferença em termos de nucleação de células quando utilizado talco ou HNT pode ser explicada pelas pesquisas em espumas poliméricas utilizando cargas. Assim, existem efeitos distintos de nucleação quando se utiliza carga na matriz [16, 25, 117]:

- o efeito da dispersão sobre o sistema: quanto maior a dispersão, mais pontos de nucleação são favorecidos pela carga, principalmente quando se utiliza uma nanocarga;
- o efeito de energia interfacial das cargas: esse efeito é dependente da morfologia da carga. O talco como foi citado, é uma microcarga que possui morfologia que qual propicia maior redução da energia durante a nucleação heterogênea. No entanto, além da energia interfacial, a carga pode alterar a difusividade e o ângulo de contato do gás durante a expansão e assim alterar a capacidade da expansão. Pode-se citar como exemplo, nanocargas de grafite a qual reduz o coeficiente de difusão do gás de expansão e assim se reduz também a capacidade de nucleação quando comparado a maiores teores da carga utilizada durante a expansão [16]. Por isso que baixo teor de nanocarga favorece a nucleação enquanto que maiores teores pode prejudicar, no entanto, reduzir tal difusão do gás na matriz durante a expansão pode gerar maior quantidade de núcleos e assim micro ou nanocélulas (dependente da estratégia) [16].

Nesta pesquisa, embora ambas as cargas mostrem o mesmo nível de incremento dos valores de  $T_c$  bem como mesmo efeito sobre a nucleação dos cristalitos (conforme análise de POM), a maior diferença em termos de densidade de células após a expansão pode estar associado a propriedade intrínseca da carga. O talco possui alta difusividade térmica em relação a HNT, portanto, durante a expansão o uso de talco se mostrou com maior potencial para estabilizar a estrutura formada, uma vez que a alta difusão facilitou o resfriamento interno da estrutura. Assim, o uso de talco retardou o efeito de coalescência e então as amostras com talco mostraram maior homogeneidade quando comparado com o uso de HNT.

Em estudos de nucleação em polímeros expandidos utilizando nanotubos de carbono, a maior eficiência se mostrou com o uso de pequenos nanotubos, ou seja, a maior quantidade de extremidades dos tubos se mostrou com maior nível de nucleação de células, pois o componente que mostrou maior eficiência em termos de nucleação heterogênea foram as extremidades dos nanotubos [12, 16]. Neste estudo, o talco apresentou efeito de nucleação com maior eficiência, devido a sua morfologia. A HNT por sua vez, resultou em menor intensidade de nucleação, provavelmente devido ao modo pela qual a mesma foi dispersa na matriz bem como sua morfologia, a qual, por analogia aos nanotubos de carbono, possui maior capacidade de nucleação nas extremidades dos tubos. Provavelmente, uma maior dispersão da HNT favoreceria maior densidade de formação de núcleos.

Outro fator observado dentre as amostras expandidas, e principalmente nas amostras de PP/POE/Carga foi que a falta de *strain hardening* comprometeu a expansão. Como pode ser visualizado no esquema da Figura 40, a falta de propriedades reológicas durante a expansão das composições com carga, afetou a formação da estrutura celular. Portanto, quando se aumentou o número de núcleos potenciais para geração de células e a matriz polimérica não possui capacidade para expansão (*strain hardening*), se deteriorou a parede da estrutura celular e então ocorreu colapso das células. Assim, tais propriedades como a rigidez (medido por meio de DMTA) bem como de isolamento térmico (como citado nos resultados de condutividade térmica) foram deteriorados. Provavelmente o efeito de confinamento da carga aliado a baixa propriedade reológica da amostra resultou neste comportamento bem como na degradação das propriedades. Pode ser visualizado que nas amostras de PP/Carga bem como a composição de PP/LCBPP/Carga, não apresentaram este comportamento e assim, melhores propriedades foram alcançadas.

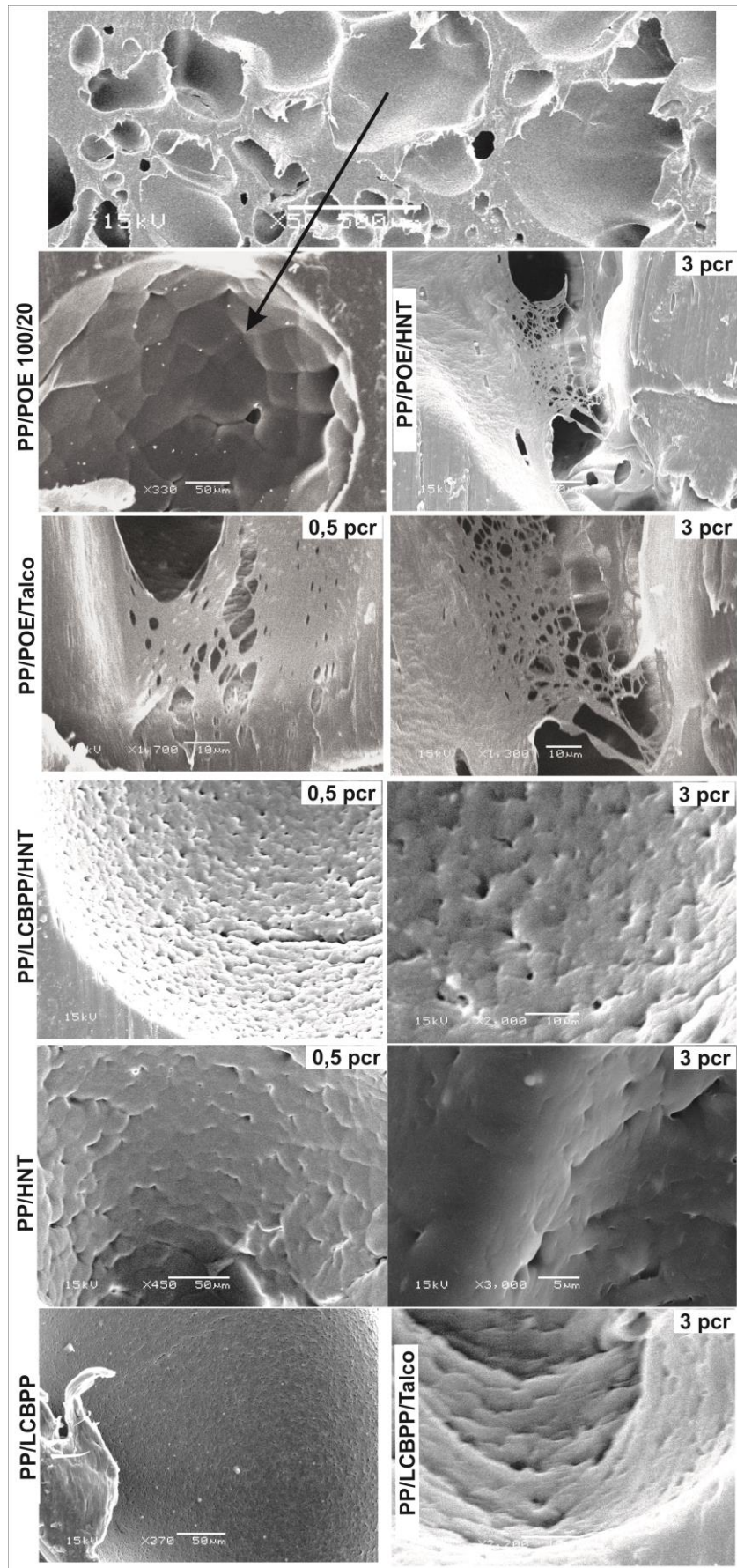


Figura 40. Visão interna das paredes das células formadas após a expansão das diferentes composições.

### 5.1.11. Análise Termogravimétrica

Os estudos em nanocompósitos ou mesmo a adição de cargas em matrizes de PP trazem que o comportamento de degradação por meio de TGA resulta em aumento da temperatura de degradação térmica e se relaciona com a capacidade do compósito de resistir a queima devido a propriedade de barreira das cargas. Adicionalmente, esta capacidade está relacionada com a dispersão da carga no sistema a qual se for bem dispersa, a temperatura de degradação será mais elevada. Porém, este tipo de análise não é comumente utilizada em polímeros expandidos e então não foi possível comparar os resultados deste trabalho com resultados de bibliografias.

Nos resultados observados nesta pesquisa, o material expandido, em todas as amostras, possui maior temperatura de degradação térmica que a respectiva amostra sem ser expandida (chamada de sólida), como pode ser visualizado na Figura 39. Provavelmente este aumento na temperatura de degradação das amostras expandidas está associado ao uso de óxido de zinco (ZnO) na composição. O ZnO foi utilizado para reduzir a temperatura de degradação do agente de expansão durante o processamento, e assim promover maior eficiência e total degradação do ACA [97]. Estudos mostraram que o uso de ZnO aumenta a estabilidade térmica de sistemas poliméricos [118, 119], provavelmente o aumento da estabilidade térmica dos polímeros expandidos nesta pesquisa está associado ao uso deste agente na composição.

Outro evento térmico que pode ser visualizado por meio do TGA é que não houve degradação do agente de expansão durante a análise. Assim, todo o agente de expansão se degradou durante o processamento na injetora.

A adição da carga em espumas de PP alterou de forma significativa a resistência térmica do sistema, como pode ser visto nos termogramas nas Figuras 42, 43 e 44. Neste caso, a adição da carga reduziu consideravelmente a temperatura de degradação térmica das amostras expandidas. Porém, esta redução ficou acima das amostras sólidas.

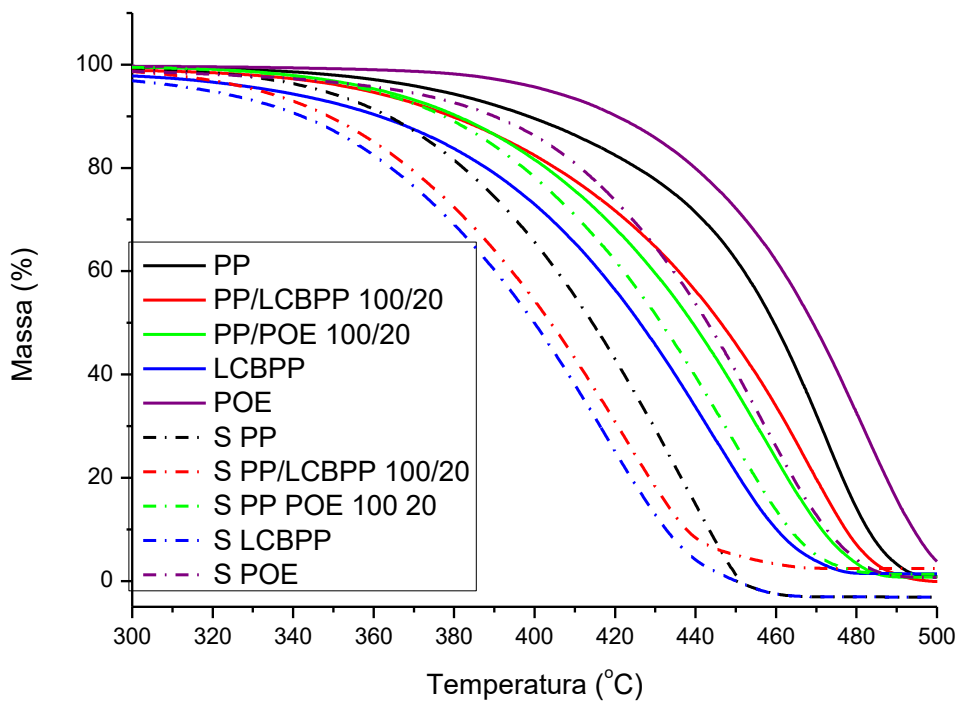


Figura 41. Perda de massa em função da temperatura bem como a comparação com as amostras sólidas (S PP significa amostra não foi expandida, assim como as demais amostras com S).

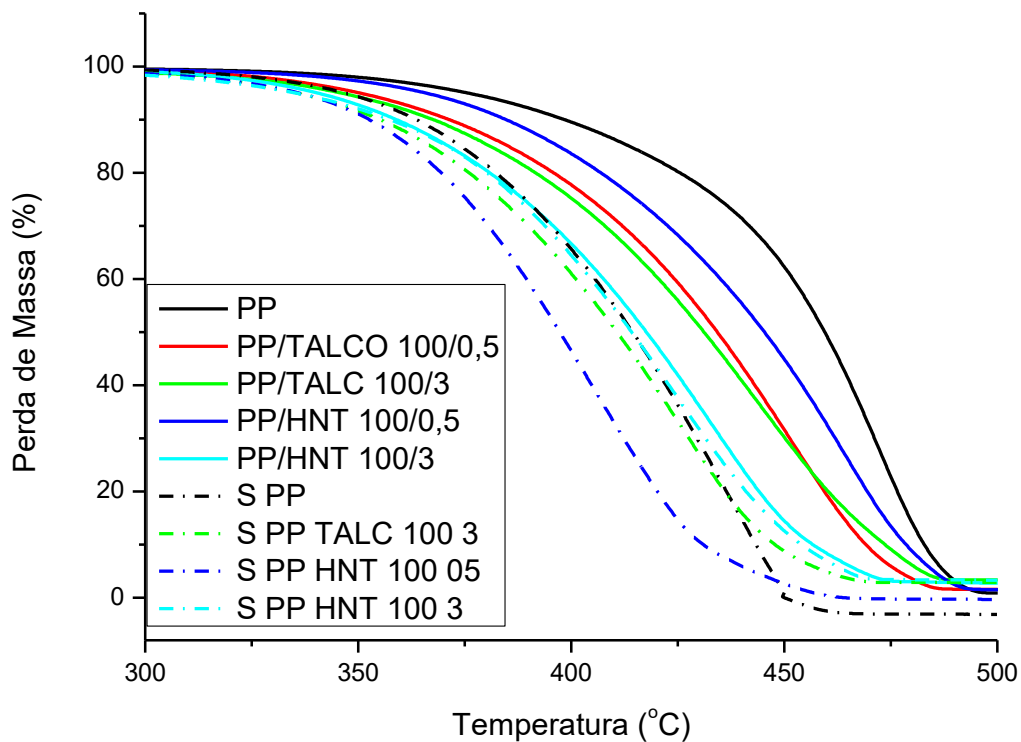


Figura 42. Perda de massa função da temperatura para o sistema PP/Carga bem como a comparação com as amostras sólidas (S PP/Carga significa amostra não foi expandida, assim como as demais amostras com S).



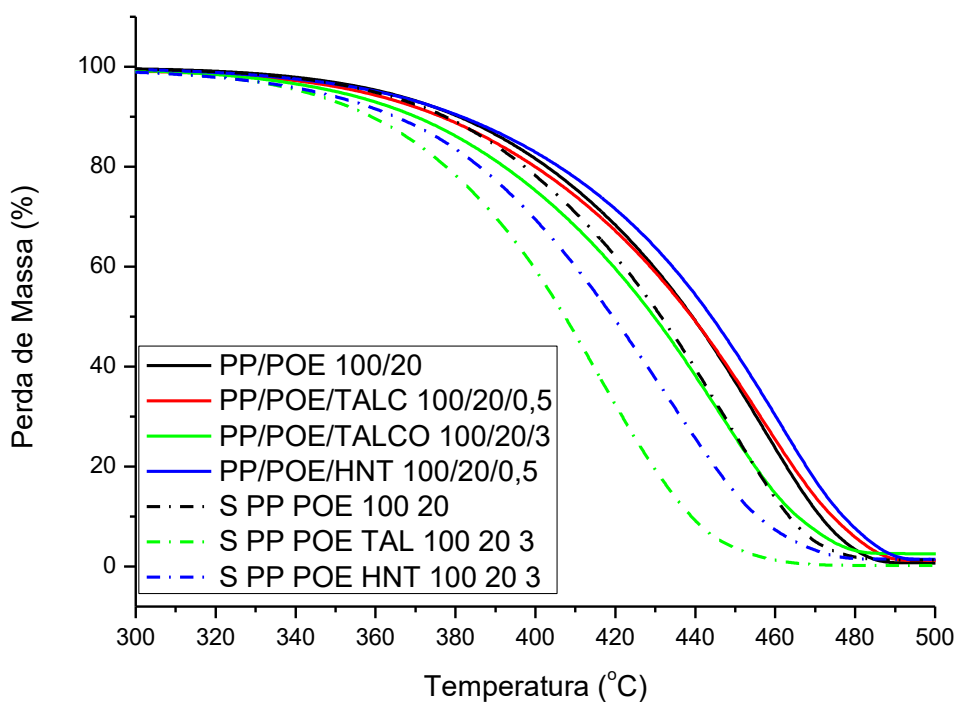


Figura 43. Perda de massa em função da temperatura para o sistema PP/POE bem como a comparação com as amostras sólidas (S PP/POE significa amostra não foi expandida, assim como as demais amostras com S).

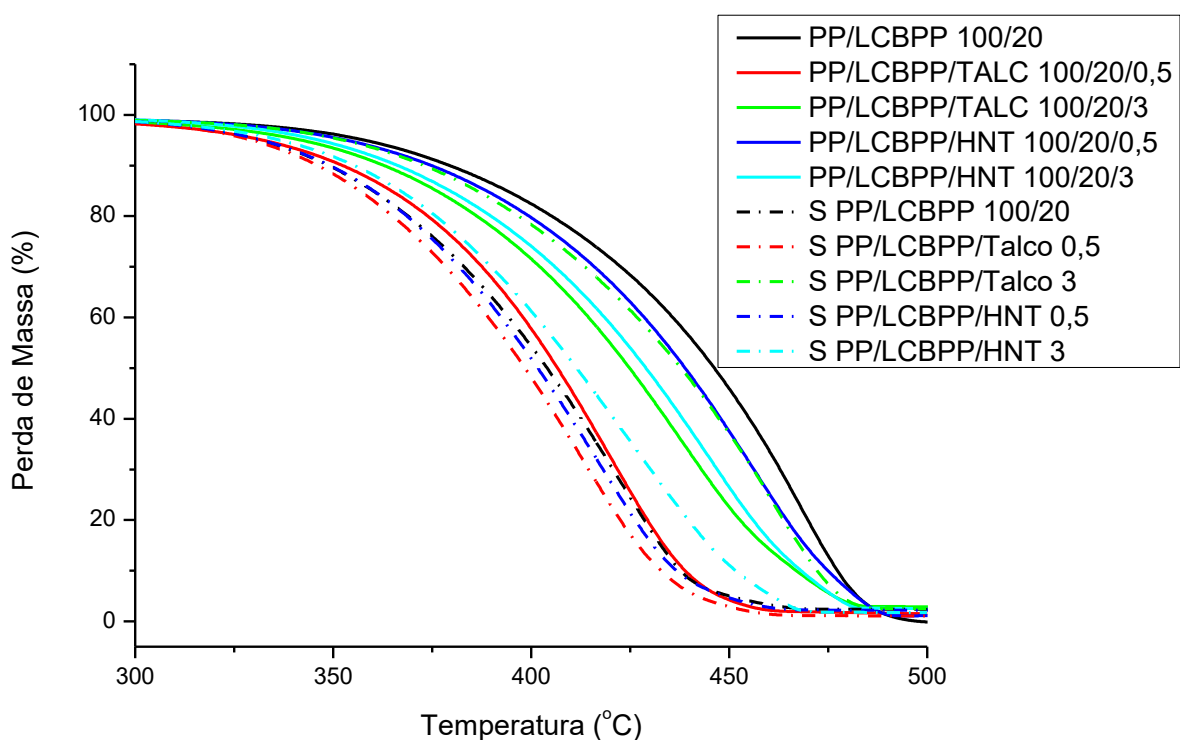


Figura 44. Perda de massa em função da temperatura para o sistema PP/LCBPP bem como a comparação com as amostras sólidas (S PP/LCBPP significa que a amostra não foi expandida, assim como as demais amostras com S).

Em estudos de degradação térmica por TGA de compósitos de matriz polimérica, quando a carga se apresenta dispersa por meio de agregados, a interface carga/matriz é deteriorada e assim a estabilidade térmica não apresenta melhoria [81, 120]. Considerando que a dispersão da carga bem como houve a expansão das amostras e, portanto a carga apresentou aumento da interconectividade, ocorreu obrigatoriamente a formação de agregados os quais não favoreceram a estabilidade térmica da matriz expandida. Devido a este efeito, as amostras expandidas sem carga mostraram resultados superiores em termos de estabilidade térmica.

## **5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ENTRE PP2/POE2 100/20 CONTENDO HNT E AGENTE NUCLEANTE DO TIPO DMDBS SORBITOL.**

O desenvolvimento de espumas de PP ainda apresenta um desafio em termos de obtenção e fabricação de uma estrutura de baixa densidade, alto teor de vazios e alta densidade celular bem como propriedades desejáveis como baixa condutividade térmica. Devido a sua baixa resistência no estado fundido na temperatura de processamento, o PP de estrutura linear não possui propriedades reológicas suficientes para expansão e estabilização de uma estrutura celular homogênea e assim desejável em termos de aplicação. Apesar dos estudos mostrarem maior eficiência em termos de expansão, o efeito das modificações em relação com a estrutura bem como o efeito no comportamento reológico nos diversos estágios da expansão da matriz ainda não é entendido devido a complexidade do processo. Torna-se então um pouco difícil entender como tais modificações na matriz de PP altera o mesmo durante a expansão, e a partir disso criar tal modificação mais adequada. Sendo assim, recentes pesquisas se voltaram ao estudo da expansão em função da otimização da nucleação de células. Assim, o uso de agentes de nucleação do tipo sorbitol em matriz de PP teve o objetivo de aumentar a expansividade da matriz. Adicionalmente, estudos mostraram que o sorbitol mostrou influência positiva na expansão da matriz de LPP [61].

Assim, o objetivo destas composições é estudar a influência nas propriedades reológicas na expansividade de PP2/POE2 de maior massa molecular com o uso de DMDBS sorbitol como agente de nucleação e utilizando HNT como carga.

### 5.2.1. Análise de Microscopia de Transmissão eletrônica (TEM)

A Figura 45 traz o padrão de dispersão da carga na matriz de PP/POE antes da expansão. Foi possível visualizar que as amostras apenas com HNT (S4 e S5), a dispersão na matriz se mostrou bem dispersa, porém por meio de pequenos agregados. Por sua vez, a adição de sorbitol nas amostras resultou em leve aumento no nível de dispersão da HNT na matriz, pois é possível visualizar os nanotubos da HNT separados e individuais. Assim, como na observação de outro autor sobre sistema de sorbitol com nanocarga [121, 122], houve aumento do nível de dispersão devido a formação de ligações de Hidrogênio entre o sorbitol a carga [123].

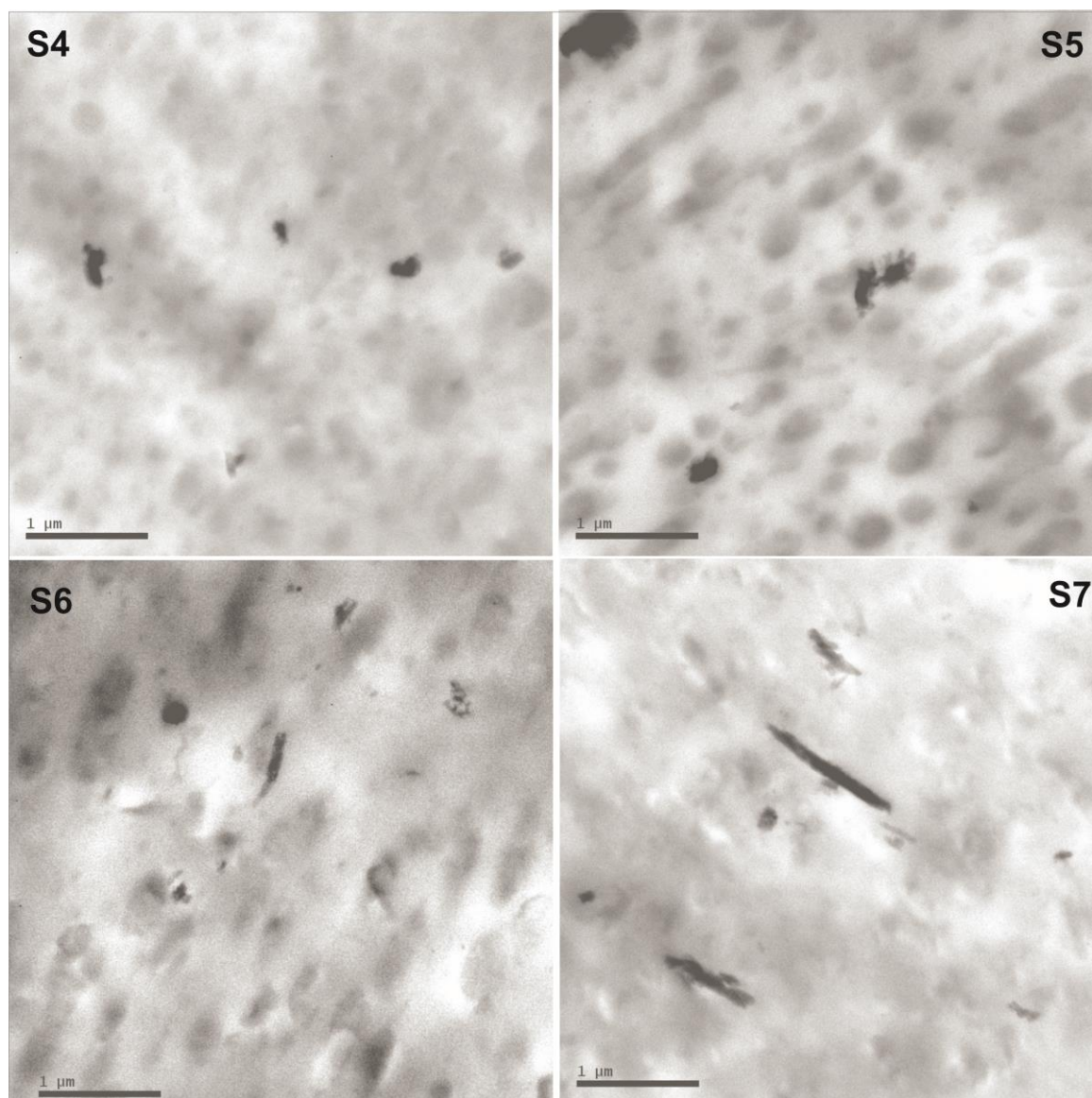


Figura 45. Imagens de TEM para as amostras de PP/POE/HNT 0,5 (4S) e 3 pcr (5S) de HNT e PP/POE/Sorbitol/HNT com 0,5 (6S) e 3 pcr (7S) de HNT.

O mesmo autor conseguiu visualizar, por meio de TEM, a interação entre o sorbitol e a carga (Figura 46), e assim desenvolveu um diagrama para mostrar a interação dentre a carga e o sorbitol [123].

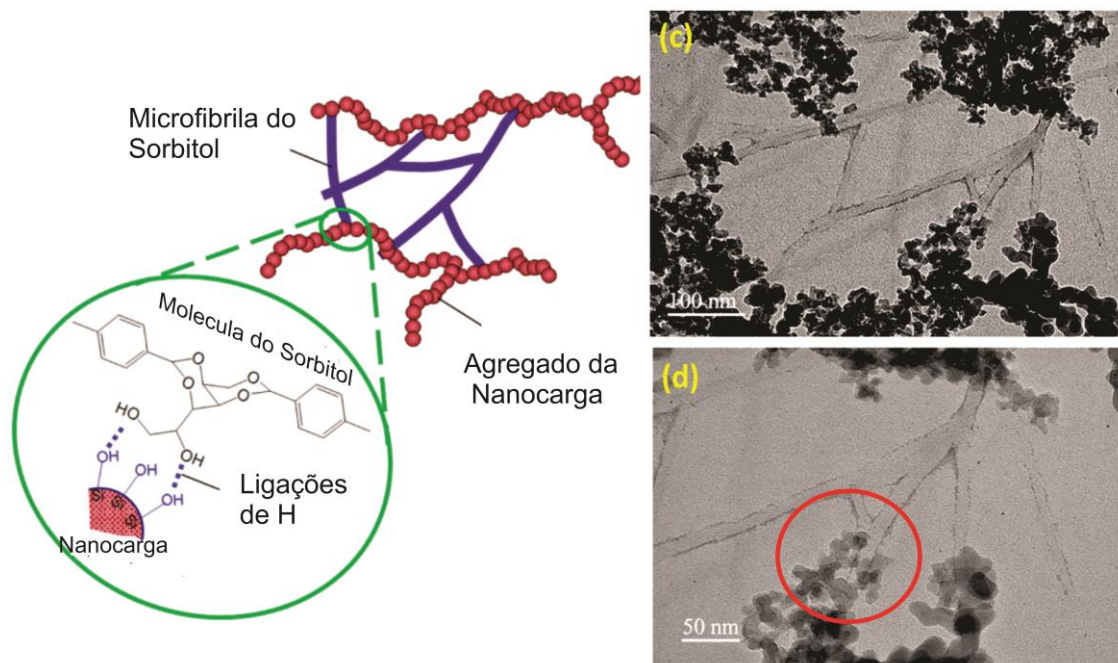


Figura 46. Esquema que mostra o efeito sinérgico do uso de nanocarga com sorbitol, adaptado de Basrur e colaboradores [123].

Através do diagrama (Fig. 46) foi possível visualizar que a carga, no caso sílica, é atraída para as microfibrilas do sorbitol.

### 5.2.2. Reometria de placas paralelas

Os resultados de viscosidade complexa em regime cisalhante em função da frequência são mostrados na Figura 47. De forma geral, os polímeros virgens bem como as composições exibiram comportamento pseudoplástico pronunciado devido ao peso molecular elevado dos polímeros utilizados, o qual aumentou a plasticidade dos mesmos em altas frequências de ensaio.

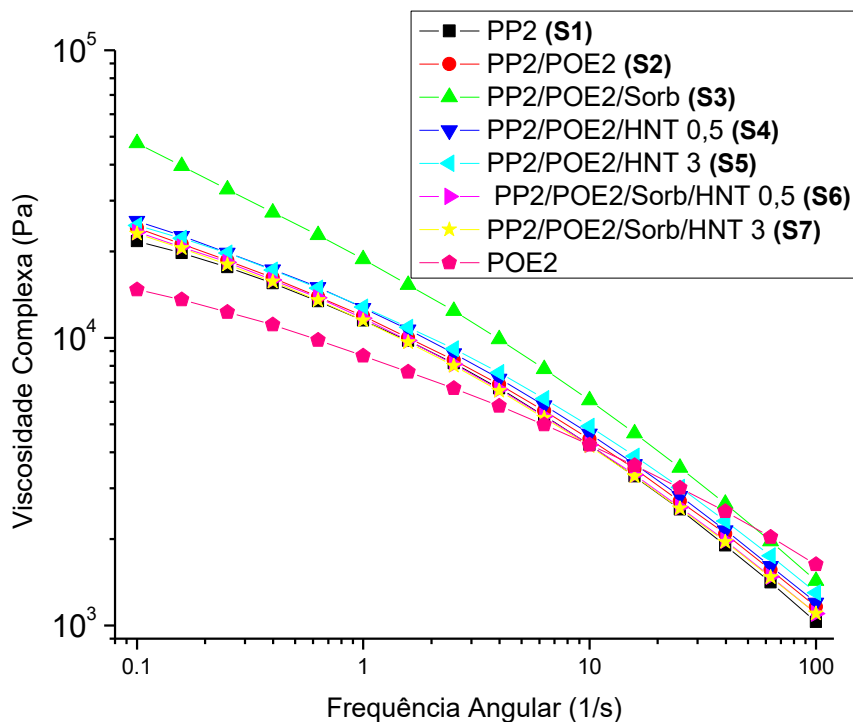


Figura 47. Variação da viscosidade complexa em função da frequência para os polímeros e composições estudadas.

A adição de 20 pcr de POE2 na matriz de PP2 não modificou o comportamento reológico do PP2 na mistura PP2/POE2. Por outro lado, a adição de sorbitol na amostra PP2/POE2 100/20 aumentou a viscosidade, mostrando um efeito de gel. Este comportamento de gel pode ser explicado pelo efeito que o sorbitol tem na matriz polimérica [124, 125]. O sorbitol funde na matriz durante o processamento no estado fundido e assim, ele se apresenta em morfologia microfibrilar [126]. Nesta pesquisa, a formação das microfibrilas, por causa do efeito de gel, também aumentou a viscosidade bem como a elasticidade da composição, como pode ser visto na Figura 48, no gráfico de ângulo de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) bem como no módulo de armazenamento em função da frequência.

Resultados similares ocorreram, o copolímero POE2 mostrou o mais baixo valor de elasticidade, avaliado a  $180^{\circ}\text{C}$ , dentre as composições e a utilização de 20 pcr na amostra de PP2 não modificou o comportamento da mistura em relação a apenas o PP2. A adição de haloisita também não modificou o comportamento reológico. Apesar da adição de HNT e sorbitol simultaneamente não ter mostrado mudanças no comportamento, apenas a adição de sorbitol na amostra de

PP2/POE2 aumentou o comportamento elástico, como já citado nos resultados de ângulo de perda.

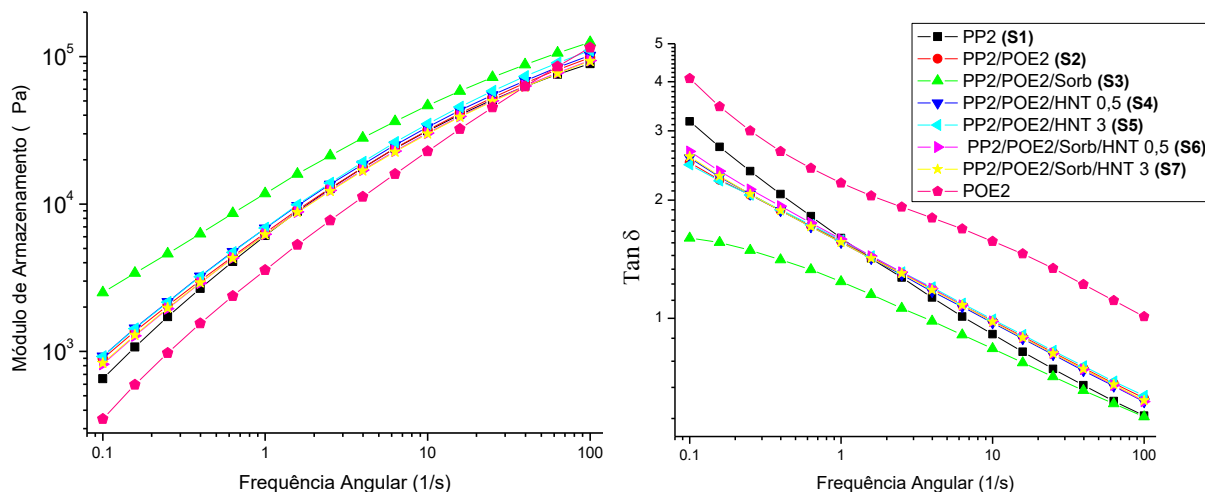


Figura 48. Variação do ângulo de perda e do Módulo de Armazenamento em função da frequência para os polímeros e composições estudadas.

Nesta pesquisa, o uso de sorbitol na mistura ternária de PP2/POE2/Sorbitol mostrou aumento nas propriedades reológicas, em termos de viscosidade bem como elasticidade. Estes efeitos mostraram relação direta à formação das microfibrilas do sorbitol. Enquanto que o uso de sorbitol mudou as propriedades reológicas, a adição de HNT nas composições bem como a adição de HNT e sorbitol simultaneamente, não alterou o comportamento reológico, quando comparado a amostra de PP2/POE2.

Os estudos que compreendem misturas entre PP, sorbitol e nanopartículas mostraram que a adição das nanocargas altera a capacidade do sorbitol de formar as microfibrilas [123, 124]. Neste caso, o uso de HNT controlou a formação das microfibrilas do sorbitol nas amostras analisadas, uma vez que o sorbitol interagiu com a nanocarga e não mais com a matriz polimérica. Nestes mesmos estudos, o uso de sorbitol também atuou como surfactante, o qual auxiliou na dispersão e distribuição da nanocarga na matriz polimérica, como foi visualizado na análise de TEM (Fig. 45), bem como pelo esquema da Figura 46.



### 5.2.3. Viscosidade Elongacional

A variação da viscosidade elongacional no estado fundido foi estudada também para as amostras de PP2/POE2/Sorbitol/HNT. O resultado se encontra na Figura 49. Por meio desta técnica foi possível medir a resistência no estado fundido das composições em diferentes taxas de ensaio: 0,1/s, 1/s e 10/s (as curvas foram multiplicadas por um fator para não se apresentarem sobrepostas).

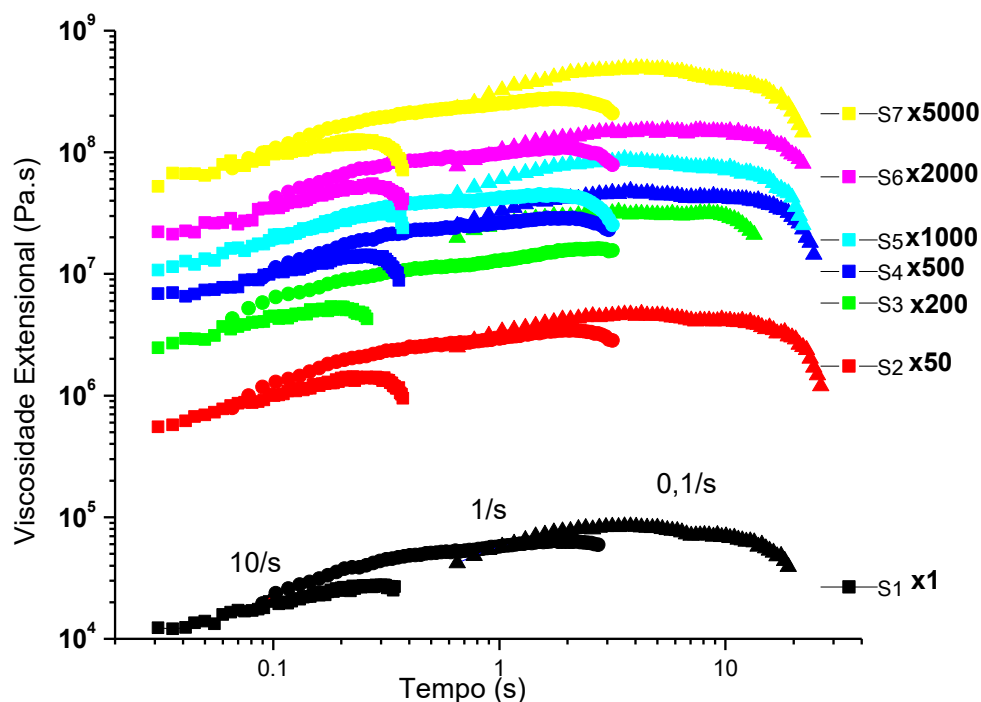


Figura 49. Variação da viscosidade elongacional em função do tempo e da taxa para os polímeros e composições estudadas.

Como esperado, o PP2 apresentou comportamento linear ao longo do ensaio aonde a viscosidade elongacional mostrou-se três vezes a viscosidade medida em regime cisalhante. Ao contrário do esperado, as demais amostras analisadas também não apresentaram *strain hardening*. Assim, os resultados de resistência elongacional no estado fundido para os composições avaliadas mostraram boa estabilidade e desempenho durante a análise, mas não apresentam valores elevados de resistência elongacional a 180°C (*strain hardening*).

Estudos mostraram que existem dois efeitos nos resultados de reometria extensional quando as amostras de PP2 possuem sorbitol na composição. Devido a formação das microfibrilas, o material apresenta comportamento de gel.

Adicionalmente, tal comportamento é dependente da temperatura. Na temperatura abaixo deste ponto de gel, o resultado da análise de reometria mostra o mesmo comportamento das amostras de PP2, ou seja, sem a alteração do comportamento reológico. No entanto, acima do ponto de gel, as amostras com sorbitol apresentam redução nos valores de resistência elongacional [121], ou seja, similar ao efeito lubrificante.

Nesta pesquisa e em relação ao uso das nanocargas nas composições, a HNT não apresentou alteração no comportamento reológico das amostras.

#### 5.2.4. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM)

Através da análise de microscopia de luz polarizada foi possível visualizar o tamanho e distribuição dos cristalitos formados na matriz polimérica bem como relacionar estes resultados com a análise de DSC, pois o principal uso do sorbitol em matriz de PP é como agente nucleante e sua função é reduzir ao máximo a taxa de formação bem como o tamanho dos cristalitos, produzindo um efeito clarificante na matriz polimérica [47, 126-128].

Na Figura 50 se observa o tamanho bem como a distribuição dos cristalitos na matriz polimérica. Para a amostra de PP2 (S1) observou-se distribuição homogênea dos cristalitos os quais apresentaram leve variação de tamanho na matriz. Na mistura entre PP2/POE2 (S2) se observou o mesmo comportamento, porém o tamanho dos cristalitos se apresentou levemente maiores.

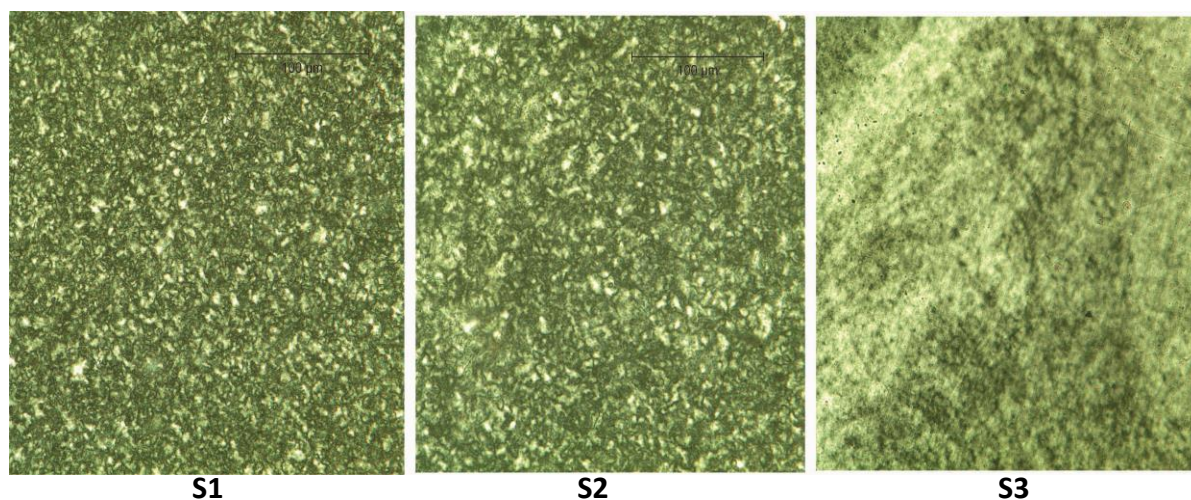


Figura 50. Microscopias de POM das composições estudadas. S1 – PP2; S2- PP2/POE2 ; S3- PP2/POE2/Sorbitol.



No entanto, na amostra PP2/POE2/Sorbitol (S3) o comportamento se mostrou diferente (Ver Figura 50). Nesta amostra, o tamanho dos cristalitos se apresentou consideravelmente pequeno e distribuído de forma homogênea na matriz. Esta morfologia ocorreu devido ao efeito das microfibrilas do sorbitol os quais reduziram consideravelmente o tamanho dos cristalitos na matriz, como visto em outro trabalho utilizando sorbitol como agente de nucleação [47].

A adição de HNT, amostras PP2/POE2/HNT (Fig. 51), mostrou que os cristalitos na matriz se apresentaram homogêneos, porém levemente maiores que na amostra de PP2/POE2 (S2). Por sua vez a adição de HNT e sorbitol simultaneamente, amostra PP/POE/HNT/Sorbitol (S6 e S7), os cristalitos desta matriz se apresentaram com uma regularidade particular devido as interações entre a HNT e o sorbitol, conforme se mostrou no esquema na Figura 46.

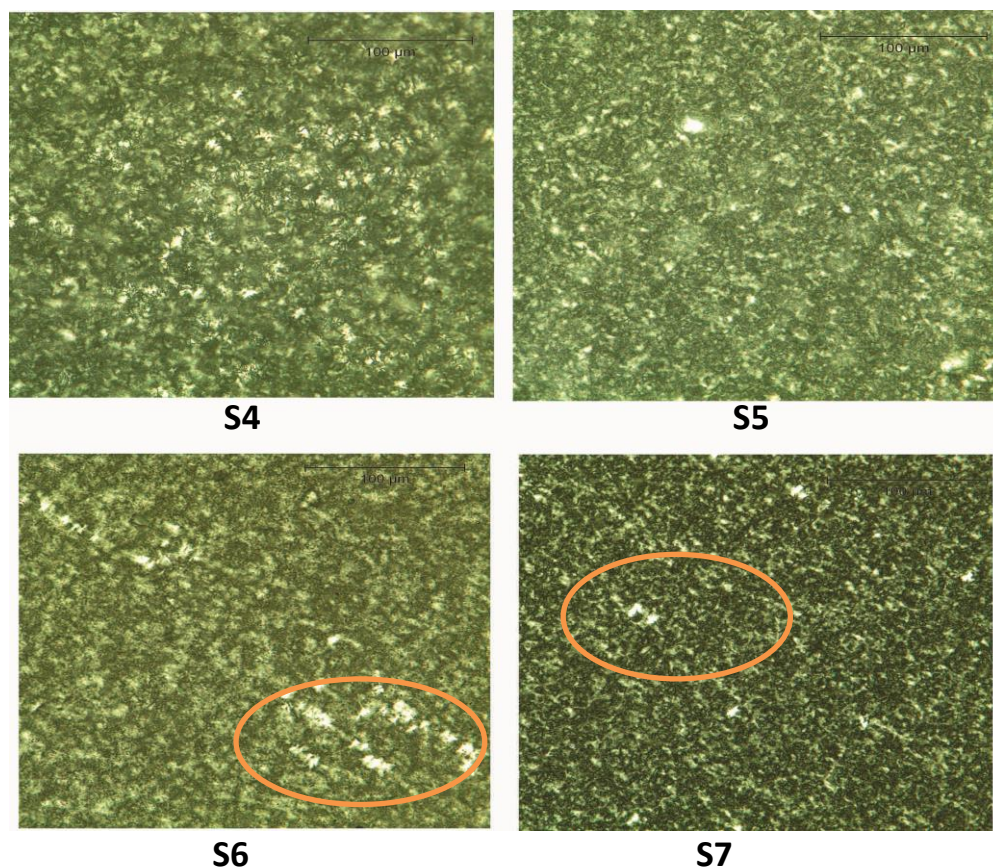


Figura 51. Microscopias de POM das composições estudadas. S4 – PP2/POE2/HNT 0,5 pcr; S5- PP2/POE2/HNT 3 pcr ; S6- PP2/POE2/Sorbitol/HNT 0,5 pcr; S7- PP2/POE2/Sorbitol/ HNT 3 pcr. Esquema da interação entre as microfibrilas do sorbitol e a nanocarga na matriz na qual resulta na formação de morfologia regular dos cristalitos.

Como foi visto na análise reológica, a adição de sorbitol simultaneamente com a HNT anulou o efeito das microfibrilas sobre a matriz e assim, como visto na análise de POM, não houve redução dos cristaltos da matriz quando utilizado HNT e sorbitol na composição. Na amostra S7, houve leve redução do tamanho dos cristais, provavelmente devido ao aumento da dispersão da nanocarga na matriz pelo uso do sorbitol.

### 5.2.5. Expansão e caracterização das amostras

A Figura 52 apresenta os resultados de densidade aparente bem como o diâmetro médio das células entre as composições expandidas. Considerando que as amostras apresentaram os mesmos índices de viscosidade elonacional, a morfologia pode ser associada às mudanças criadas pela introdução da HNT e do sorbitol. A densidade dentre as amostras se mostrou similar, apresentando variação entre 0,59 e 0,63  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Pode ser visualizado também que o diâmetro médio da célula se apresentou na mesma faixa. Este efeito na densidade bem como no tamanho médio das células aliado aos mesmos parâmetros de processamento pode ser atribuído a falta de viscosidade elongacional das amostras, uma vez que estas composições apresentaram alto teor de colapso de células, portanto a matriz não tem capacidade de reduzir a densidade ou melhorar a distribuição de tamanho de células mesmo com a otimização da nucleação (Fig. 53).

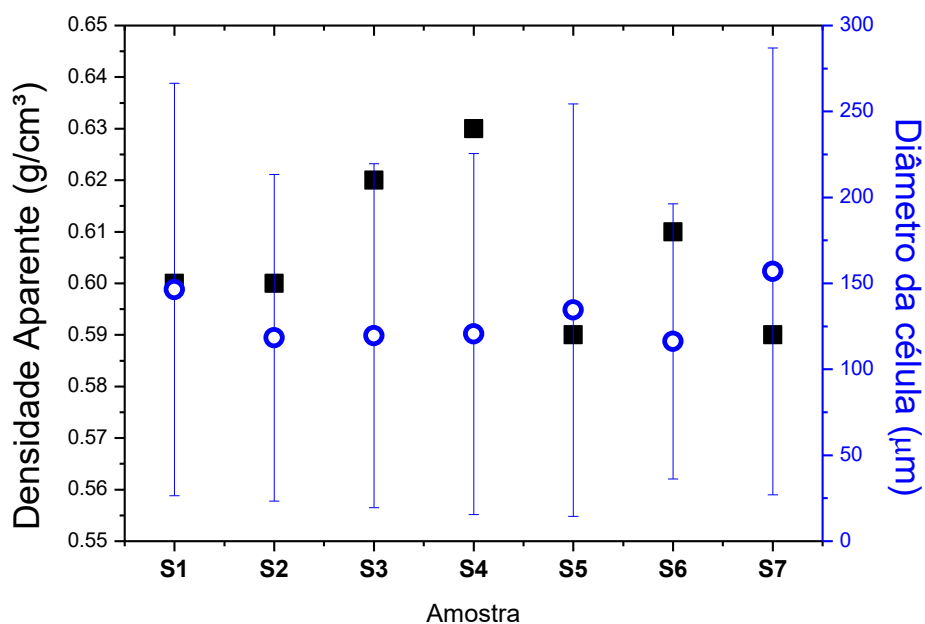


Figura 52. Resultados de Densidade aparente e de diâmetro médio das células das composições expandidas.

É possível visualizar na Figura 53, as micrografias das espumas obtidas pelo processamento por injeção. Como um padrão geral dentre as amostras analisadas, a pele não exibiu células e mostrou espessura dependente da composição. A amostra S1 mostrou espessura na faixa de  $0,83 \pm 0,11$ , S2 e S3 na faixa de  $0,44 \pm 0,10$ , S4 mostrou  $0,83 \pm 0,12$ , S5  $1,68 \pm 0,24$ , S6  $0,53 \pm 0,07$  e a S7  $0,67 \pm 0,07$  mm. Este padrão de morfologia é atribuído às altas temperaturas dentro da amostra moldada, na qual permite a expansão das células na fração mais quente e menos viscosa da amostra (núcleo), enquanto que a diferença de gradiente térmico criado pela parede fria do molde e a fração da amostra que toca a parede, ambos efeitos, aumentam rapidamente a viscosidade e assim inibiu a expansão.

As amostras S2 e S3 mostraram redução do tamanho de pele, o qual se relacionou com a adição do POE2 bem como do sorbitol na composição, ou seja, este aumento na flexibilização da matriz auxiliou numa menor formação de pele. Por sua vez a adição de HNT, aumentou a espessura da pele das amostras S4 e S5, o qual na amostra S5, a adição de 3 pcr de HNT reduziu consideravelmente a expansividade da composição, mostrando efeito de colapso e assim maior formação de pele. A adição de HNT e sorbitol simultaneamente flexibilizou a matriz e assim, reduziu a espessura da pele.

Apesar dos níveis de densidade aparente e de células (Fig. 54) se apresentar similar, a modificação do PP2 com 20 pcr de POE2 reduziu a expansividade das composições, resultando em morfologia de células sem homogeneidade bem como efeito de colapso. A adição de sorbitol por sua vez, amostra PP2/POE2/Sorbitol (S3) apresentou maior capacidade de expansão que a amostra comparativa (PP2/POE2; S2), porém ainda com falta de homogeneidade, formação de células grandes bem como colapso.

Apesar da falta de homogeneidade, a adição apenas de HNT nas composições mostrou como resultado um leve aumento na densidade de células com a adição de 0,5 pcr porém não houve aumento da homogeneidade ou mesmo redução do efeito de colapso. No entanto, a adição 3 pcr de HNT resultou em aumento do tamanho da célula e maior efeito de colapso dentre as amostras estudadas.

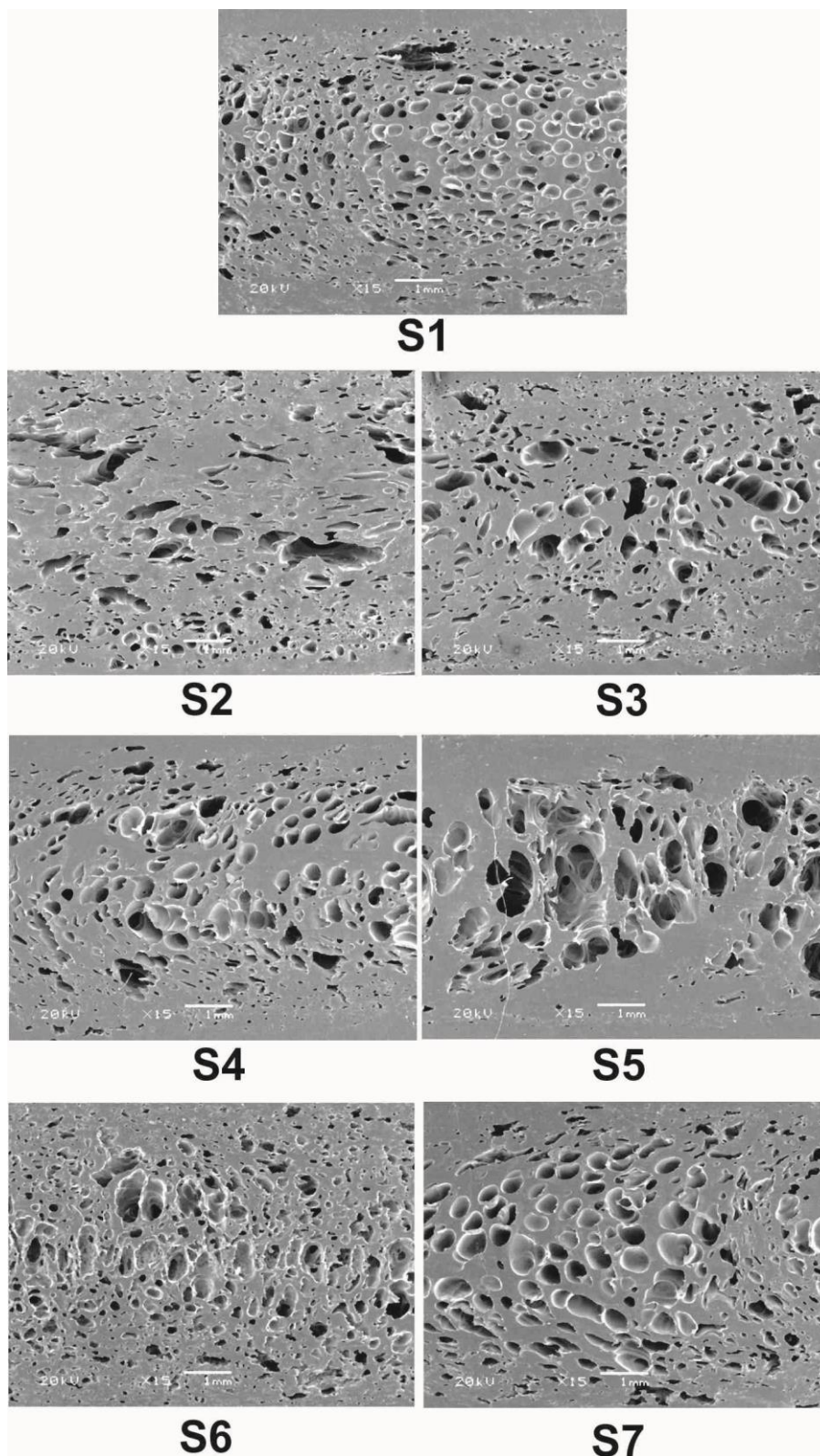


Figura 53. Microscopias de MEV das composições utilizando Sorbitol e HNT em comparação com o PP virgem.



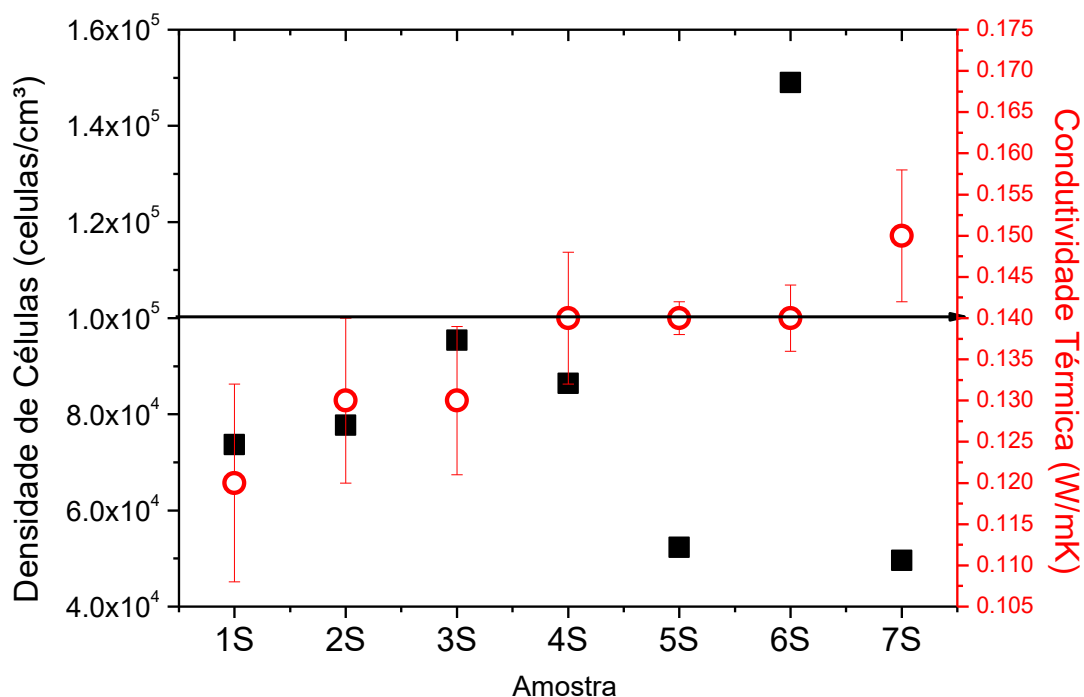


Figura 54. Resultados de Densidade de Células e de Condutividade térmica das amostras com PP2/POE2/Sorbitol/HNT.

A adição de sorbitol e 0,5 pcr de HNT simultaneamente (amostras S6 – Fig. 53) aumentou consideravelmente a densidade de células, chegando a uma densidade na faixa de  $10^5$  células/cm<sup>3</sup>. Adicionalmente, houve aumento de células pequenas e maior homogeneidade na distribuição de tamanho das mesmas, provavelmente este resultado ocorreu devido a maior dispersão da carga na matriz devido ao uso do sorbitol, uma vez que comparando com a amostra de PP2/POE2/Sorbitol, esta não apresentou melhorias em termos de nucleação ou homogeneidade de tamanho de células.

A adição de 3 pcr de haloisita e o uso de sorbitol (amostra S7 - Fig. 53) por sua vez, resultou em morfologia homogênea porém com células maiores se comparado com a amostra com 0,5 pcr de HNT.

Assim, a adição de HNT simultaneamente com o sorbitol melhorou consideravelmente a expansividade da matriz, aumentando a densidade bem como a homogeneidade das células. Houve diferença na expansividade das amostras de acordo com a adição de HNT. Mantendo-se fixo o teor de sorbitol em 0,5 pcr e variando o teor de HNT em 0,5 e 3 pcr, mostrou dois comportamentos distintos sobre a morfologia da matriz expandida. O uso de 0,5 pcr de HNT mostrou aumento

da densidade de células pequenas e maior quantidade de células se comparado a mesma amostra porém com 3 pcr de HNT. Por sua vez, a adição de 3 pcr de HNT resultou em aumento da homogeneidade da distribuição de células da matriz porém a morfologia apresentou-se com células com maior tamanho.

A condutividade térmica dos sistemas expandidos também pode ser visualizada na Figura 54. Ao contrário do esperado, se observou que a condutividade térmica das amostras aumentou, mesmo com a adição da HNT no sistema. Na Figura 55 é possível visualizar a ampliação da parede celular das amostras de PP2/POE2/Sorbitol e assim realizar uma avaliação mais explicativa sobre as amostras expandidas. A partir da imagem, foi possível visualizar que algumas paredes celulares se apresentaram rompidas. Este fato pode ser associado a baixa resistência no estado fundido das composições aliado ao aumento do efeito de nucleação das células. Apesar da composição da amostra S7 não ter mostrado tanta influência com a falta de *strain hardening*, não houve melhoria em termos de isolamento térmico. Portanto, a falta de *strain hardening* comprometeu a expansão da matriz e também comprometeu as propriedades de reforço e de isolamento térmico, pois as células colapsaram e assim se apresentaram abertas.

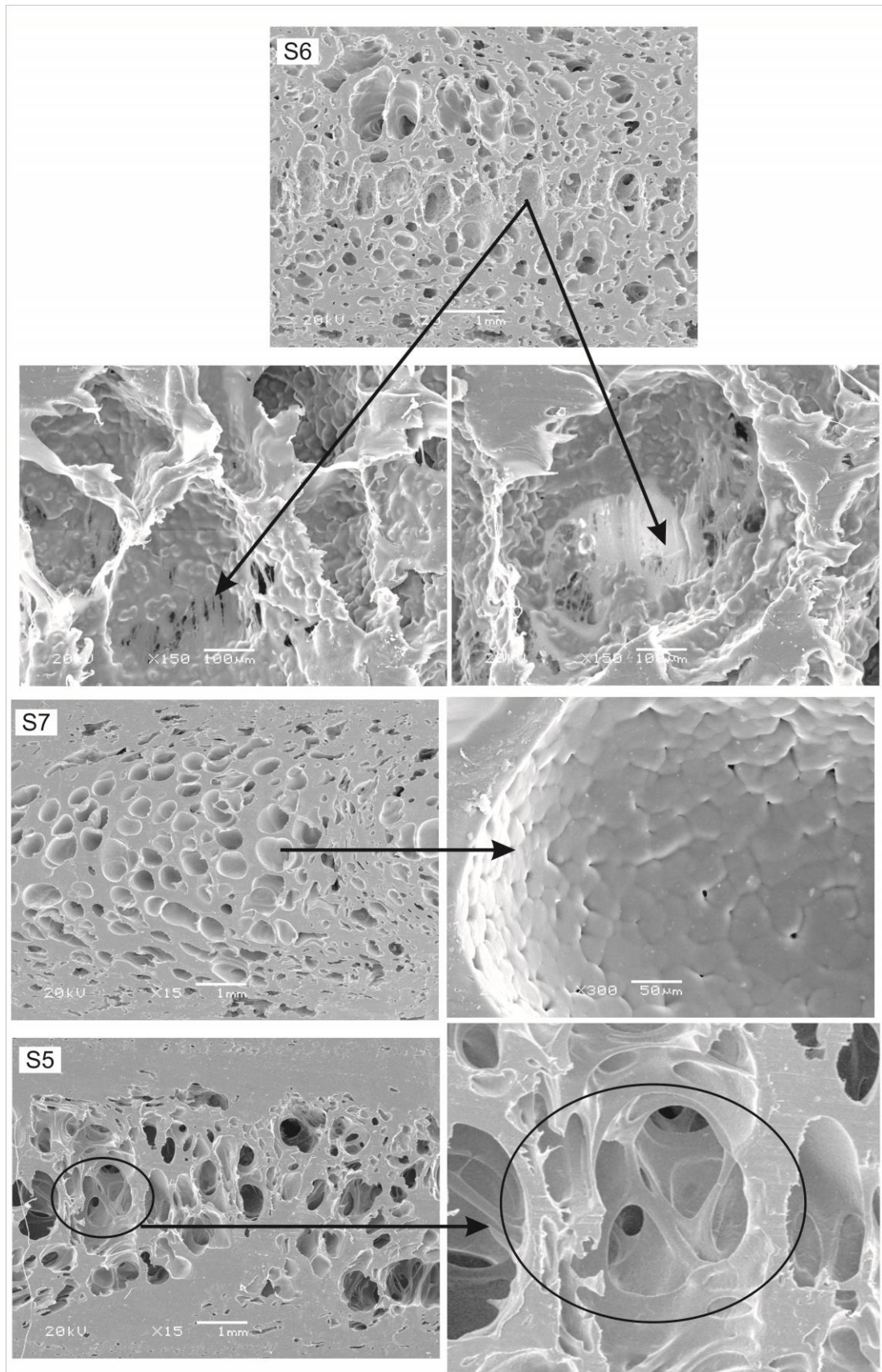


Figura 55. Ampliação da parede celular da amostra contendo sorbitol e HNT.

### 5.2.6. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Como descrito nos resultados anteriores, um parâmetro muito importante no desenvolvimento de espumas de PP é a temperatura de cristalização ( $T_c$ ). A  $T_c$  ajuda a congelar a estrutura celular formada durante a moldagem e resfriamento da amostra, assim reduzindo o efeito de colapso. Adicionalmente, sorbitóis são conhecidos por aumentar consideravelmente a  $T_c$  na matriz de PP [126].

Os exotermas de cristalização (Figura 56) bem como os valores de temperatura (Tabela 5), se mostraram distintos dentre as amostras.

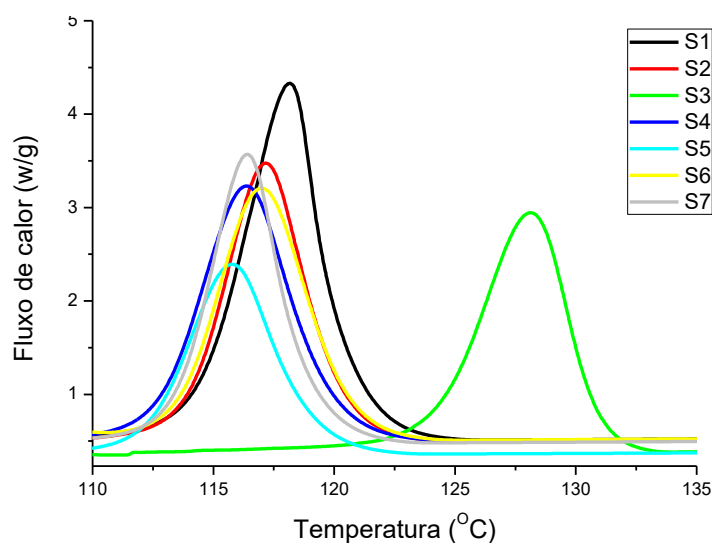


Figura 56. Exotermas de cristalização das composições utilizando PP2 e POE2 expandidas.

Tabela 5. Resultados de Temperatura de Fusão e cristalização das composições estudadas.

Amostras	Tm (°C)	Tc (°C)	Tc onset (°C)
S1	162	118	126
S2	162	117	124
S3	164	128	133
S4	164	116	125
S5	164	116	123
S6	163	115	124
S7	163	116	123

S1 – PP2; S2- PP2/POE2; S3- PP2/POE2/Sorbitol; S4 – PP2/POE2/HNT 0,5 pcr; S5- PP2/POE2/HNT 3 pcr ; S6- PP2/POE2/Sorbitol/HNT 0,5 pcr; S7- PP2/POE2/Sorbitol/ HNT 3 pcr.



Nesta pesquisa, os resultados de Tc mostraram o mesmo nível de aumento, ou seja, a adição de HNT não apresentou resultados diferenciados das demais amostras, exceto para a amostra com PP2/POE2/Sorbitol. Portanto, houve maior aumento da Tc apenas com o uso de sorbitol na composição aumentou devido à formação das microfibrilas.

As melhorias em termos de aumento de sítios de nucleação bem como aumento nos valores de Tc foram as principais razões na qual os componentes da composição mostraram mudanças no processo de desenvolvimento da morfologia das espumas. De fato, as melhores morfologias obtidas foram com a adição de HNT e sorbitol simultaneamente, provavelmente devido ao controle homogêneo de aumento de sítios de nucleação na matriz polimérica devido ao aumento do teor de dispersão da carga na matriz, já que não houve mudanças significativas da Tc para estas composições.

#### 5.2.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados de degradação térmica das amostras se encontram na Figura 57 e na Tabela 6. O mesmo comportamento ocorreu, a adição de carga diminuiu a resistência térmica, pois todas as composições mostraram degradação abaixo da amostra PP2/POE2 (amostra S2). Também não foi visível degradação da ACA durante a análise de TGA.

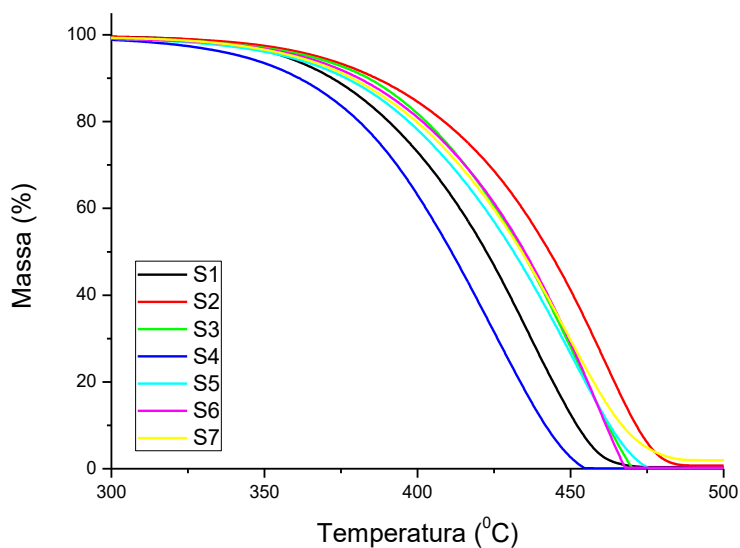


Figura 57. Análise termogravimétrica das amostras expandidas; S1 – PP; S2- PP/POE; S3- PP/POE/Sorbitol; S4 – PP/POE/HNT 0,5 pcr; S5- PP/POE/HNT 3 pcr ; S6- PP/POE/Sorbitol/HNT 0,5 pcr; S7- PP/POE/Sorbitol/ HNT 3 pcr.

Tabela 6. Resultados da análise de TGA; temperaturas de degradação das amostras expandidas.

Amostra	T <sub>i</sub> °C	T <sub>10%</sub> °C	T <sub>50%</sub> °C
S1	296	371	422
S2	296	385	442
S3	288	382	431
S4	291	360	410
S5	285	375	431
S6	296	379	435
S7	293	378	434

S1 – PP2; S2- PP2/POE2; S3- PP2/POE2/Sorbitol; S4 – PP2/POE2/HNT 0,5 pcr; S5- PP2/POE2/HNT 3 pcr ; S6- PP2/POE2/Sorbitol/HNT 0,5 pcr; S7- PP2/POE2/Sorbitol/ HNT 3 pcr.

### 5.2.8. Análise Térmico Dinâmico-Mecânica (DMTA)

O aumento nas propriedades mecânicas e o efeito de reforço da adição da carga podem ser vistos nos resultados de DMTA. Na Tabela 7 pode ser visto que o módulo de armazenamento do PP não alterou de forma significativa com a adição de HNT no sistema, quando visualizado na temperatura ambiente. Houve aumento da rigidez quando utilizado 3 pcr de HNT e sorbitol simultaneamente, na amostra S7. Os valores obtidos para a transição  $\alpha$  se mostraram levemente maiores quando utilizado sorbitol, HNT bem como ambas nos sistemas. A T<sub>g</sub>, por sua vez permaneceu sem grandes alterações.

Tabela 7. Valores das transições bem como do módulo de armazenamento das amostras expandidas obtidas da análise de DMTA.

Amostra	Módulo de Armazenamento		Transição $\alpha$ (°C)	T <sub>g</sub> °C
	23°C (MPa)	50°C (MPa)		
S1	342	205	70	8
S2	319	198	77	9
S3	294	210	84	10
S4	301	202	82	11
S5	296	207	84	11
S6	300	201	81	12
S7	390	233	82	10

S1 – PP2; S2- PP2/POE2; S3- PP2/POE2/Sorbitol; S4 – PP2/POE2/HNT 0,5 pcr; S5- PP2/POE2/HNT 3 pcr ; S6- PP2/POE2/Sorbitol/HNT 0,5 pcr; S7- PP2/POE2/Sorbitol/ HNT 3 pcr.

Relacionando os resultados desta análise com a estrutura celular, a falta de homogeneidade nas amostras bem como o colapso das células comprometeram as propriedades dinâmico-mecânicas. Assim, o melhor resultado ficou para a amostra S7, composição com maior homogeneidade em termos de estrutura celular.

## 6. CONCLUSÕES

A adição de 20 pcr de POE ou mesmo de LCBPP na matriz de PP alterou o comportamento de expansão, aumentando a homogeneidade do sistema formado. O uso de talco ou de HNT nestas composições contribuiu para o aumento dos sítios de nucleação de células. No entanto, para o sistema PP/POE, a adição de carga prejudicou a capacidade de expansão das amostras e assim reduziu a capacidade de isolamento térmico e reforço.

Em se tratando de nucleação, o uso de talco mostrou aumento acentuado na quantidade de células na matriz, por sua vez, o uso de HNT mostrou leve efeito de nucleação, o qual foi dependente da morfologia da carga. No entanto, a adição de 0,5 pcr de HNT já mostrou bom balanço entre propriedades de reforço e morfologia do material expandido .

Ficou demonstrado que os valores de Tc bem como a difusividade térmica das amostras contendo carga auxilia na estabilização da estrutura celular.

As medidas de condutividade térmica mostraram que a adição de HNT pode aumentar o efeito de isolamento térmico do material expandido. Desta forma, o uso de polímeros com ramificação de cadeia mostrou forte influência no comportamento de expansão, bem como o uso de 0,5 pcr de HNT mostrou forte potencial como agente de nucleação de células e aumento as propriedades físicas e mecânicas no material expandido.

Apesar dos polímeros PP2 e POE2 não terem apresentado propriedades reológicas satisfatórias, foi possível visualizar que o seu uso auxiliou no processo de expansão devido a sinergia entre a HNT e o Sorbitol. Assim, a nucleação foi eficiente, mas não foi possível aumentar a expansividade da matriz devido a falta do *strain hardening*.

Ficou evidente que o principal parâmetro que determinou a expansividade da matriz é a resistência elongacional no estado fundido. Assim, na tentativa de aumentar a expansividade por meio da melhoria da nucleação de células não houve aumento da razão de expansão devido a falta de *strain hardening* das composições estudadas.

Também foi observado que o uso de polímeros com maior massa molar não apresentou vantagens em termos de expansividade, uma vez que as composições utilizando PP com menor massa molar se mostrou com maior potencial para expansão. Considerando o mesmo teor de agente de expansão, maior massa molar apresentou maior dificuldade da bolha crescer dentro da matriz. Assim, a baixa viscosidade favoreceu a nucleação e o crescimento de células com maior velocidade e a  $T_c$  elevada nas composições de PP/LCBPP auxiliou na estabilização das mesmas antes do colapso. Adicionalmente, nas amostras que apresentaram leve *strain hardening* levaram a um leve aumento da expansividade e também auxiliou na estabilização das células.

A redução da condutividade térmica ficou evidente nas amostras que apresentaram leve resistência no estado fundido e na presença de HNT.

Os fatores que mostraram maior influência na expansão da matriz de PP por moldagem por injeção foram o *strain hardening*, a  $T_c$  e o uso de polímeros com menor massa molar.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como foi estudado e concluído, o sistema de PP, LCBPP e HNT mostrou potencial para estudos aprofundados e para aplicação de novas estratégias de moldagem na tentativa de reduzir a densidade aparente do expandido e aumentar a homogeneidade do sistema.

Assim, para etapas futuras de estudo:

- Desenvolvimento de nanocompósitos com LCBPP e HNT em diferentes teores de HNT bem como o uso de sorbitol para aumentar a dispersão da HNT.
- Avaliar outros parâmetros de máquina e aumentar o teor de agente de expansão para aumentar a expansão das amostras e assim estudar a relação com a condutividade térmica em relação ao tipo de composição bem como a razão de expansão.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kaewmesri, W., et al., *Effects of CO<sub>2</sub> and Talc Contents on Foaming Behavior of Recyclable High-melt-strength PP*. Journal of Cellular Plastics, 2006. **42**(5): p. 405-428.
2. Stange, J. and H. Münstedt, *Effect of Long-chain Branching on the Foaming of Polypropylene with Azodicarbonamide*. Journal of Cellular Plastics, 2006. **42**(6): p. 445-467.
3. Xu, Z., et al., *Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming*. Journal of Cellular Plastics, 2013. **49**(4): p. 317-334.
4. Cheng, Z., et al. *Control of Cell Morphology in Polypropylene Foaming*. in *Future Computer Science and Education (ICFCSE), 2011 International Conference on*. 2011.
5. Gunkel, F., et al., *Understanding Melt Rheology and Foamability of Polypropylene-based TPO Blends*. Journal of Cellular Plastics, 2008. **44**(4): p. 307-325.
6. Lugão, A.B., et al., *Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation*. Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(11–12): p. 1691-1695.
7. Naguib, H.E., C.B. Park, and S.-W. Song, *Effect of Supercritical Gas on Crystallization of Linear and Branched Polypropylene Resins with Foaming Additives*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(17): p. 6685-6691.
8. Lee, L.J., et al., *Polymer nanocomposite foams*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(15–16): p. 2344-2363.
9. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
10. Ameli, A., et al., *Development of high void fraction polylactide composite foams using injection molding: Mechanical and thermal insulation properties*. Composites Science and Technology, 2014. **90**(0): p. 88-95.
11. Saiz-Arroyo, C., et al., *Influence of foaming process on the structure-properties relationship of foamed LDPE/silica nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2013. **48**(0): p. 40-50.
12. Zeng, C., et al., *Morphology and tensile properties of PMMA carbon nanotubes nanocomposites and nanocomposites foams*. Composites Science and Technology, 2013. **82**(0): p. 29-37.
13. Liu, W., et al., *Study on rheological and extrusion foaming behaviors of chain-extended poly (lactic acid)/clay nanocomposites*. Journal of Cellular Plastics, 2013.
14. Chen, L., et al., *Controlling bubble density in MWNT/polymer nanocomposite foams by MWNT surface modification*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(2): p. 190-196.
15. Nofar, M., et al., *The foamability of low-melt-strength linear polypropylene with nanoclay and coupling agent*. Journal of Cellular Plastics, 2012. **48**(3): p. 271-287.
16. Sorrentino, L., et al., *Nanocomposite foams from high-performance thermoplastics*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **122**(6): p. 3701-3710.

17. Antunes, M., V. Realinho, and J.I. Velasco, *Foaming Behaviour, Structure, and Properties of Polypropylene Nanocomposites Foams*. Journal of Nanomaterials, 2010. **2010**: p. 1-11.
18. Jayaraman, K., T.J. Pathak, and A.K. Chaudhary, *Novel nanocomposites and nanocomposite foams and methods and products related to same*. 2010, Google Patents.
19. Zhai, W., et al., *Cell Structure Evolution and the Crystallization Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposites Foams Blown in Continuous Extrusion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(20): p. 9834-9845.
20. Ngo, T.T.V., et al., *Processing of nanocomposite foams in supercritical carbon dioxide. Part I: Effect of surfactant*. Polymer, 2010. **51**(15): p. 3436-3444.
21. Bourret, J., et al., *Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(9): p. 1487-1495.
22. Quinn, S., *Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers*. Plastics, Additives and Compounding, 2001. **3**(5): p. 16-21.
23. Petchwattana, N. and S. Covavisaruch, *Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull*. Materials & Design, 2011. **32**(5): p. 2844-2850.
24. Saiz-Arroyo, C., et al., *Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: structure–properties relationship*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(15): p. 5680-5692.
25. Yang, J., et al., *A New Promising Nucleating Agent for Polymer Foaming: Applications of Ordered Mesoporous Silica Particles in Polymethyl Methacrylate Supercritical Carbon Dioxide Microcellular Foaming*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(39): p. 14169-14178.
26. Mills, N.J., *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Polymer, 1993. **34**(10): p. 2237.
27. Raps, D., et al., *Rheological and crystallisation behaviour of high melt strength polypropylene under gas-loading*. Polymer, 2014. **55**(6): p. 1537-1545.
28. Raps, D., et al., *Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology*. Polymer, 2015. **56**(0): p. 5-19.
29. Rende, D., L.S. Schadler, and R. Ozisik, *Controlling Foam Morphology of Poly(methyl methacrylate) via Surface Chemistry and Concentration of Silica Nanoparticles and Supercritical Carbon Dioxide Process Parameters*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**: p. 13.
30. Leung, S.N., C.B. Park, and H. Li, *Effects of Nucleating Agents' Shapes and Interfacial Properties on Cell Nucleation*. Journal of Cellular Plastics, 2010. **46**(5): p. 441-460.
31. Wong, A., Y. Guo, and C.B. Park, *Fundamental mechanisms of cell nucleation in polypropylene foaming with supercritical carbon dioxide—Effects of extensional stresses and crystals*. The Journal of Supercritical Fluids, 2013. **79**(0): p. 142-151.
32. Leung, S.N., et al., *Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents*. The Journal of Supercritical Fluids, 2012. **63**(0): p. 187-198.



33. Leung, S.N., et al., *Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(23): p. 4899-4907.
34. Wang, X., et al., *Study on the effect of dispersion phase morphology on porous structure of poly (lactic acid)/poly (ethylene terephthalate glycol-modified) blending foams*. Polymer, 2013. **54**(21): p. 5839-5851.
35. Zhang, Y., et al., *Crystallization and foaming of coagent-modified polypropylene: Nucleation effects of cross-linked nanoparticles*. Polymer, 2013. **54**(18): p. 4814-4819.
36. Leung, S.N., et al., *Computer Simulation of Bubble-Growth Phenomena in Foaming*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(23): p. 7823-7831.
37. Taki, K., et al., *Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes*. Journal of Cellular Plastics, 2003. **39**(2): p. 155-169.
38. Zhai, W., et al., *Foaming behavior of isotactic polypropylene in supercritical CO<sub>2</sub> influenced by phase morphology via chain grafting*. Polymer, 2008. **49**(13–14): p. 3146-3156.
39. Liao, R., W. Yu, and C. Zhou, *Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semi-crystalline polymers*. Polymer, 2010. **51**(26): p. 6334-6345.
40. Chaudhary, A.K. and K. Jayaraman, *Extrusion of linear polypropylene–clay nanocomposite foams*. Polymer Engineering & Science, 2011. **51**(9): p. 1749-1756.
41. Zhu, C., et al., *Control of Cell Morphology in Polypropylene Foaming*. 2011: p. 114-118.
42. Jahani, Y., M. Ghetmiri, and M.R. Vaseghi, *The effects of long chain branching of polypropylene and chain extension of poly(ethylene terephthalate) on the thermal behavior, rheology and morphology of their blends*. RSC Advances, 2015. **5**(28): p. 21620-21628.
43. McCallum, T.J., et al., *Effect of branched PP content on the physical properties and cell growth during foaming of TPOs*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(2): p. 817-824.
44. Stange, J. and H. Münstedt, *Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures*. Journal of Rheology, 2006. **50**(6): p. 907-923.
45. Huang, H.-X., J.-K. Wang, and X.-H. Sun, *Improving of Cell Structure of Microcellular Foams Based on Polypropylene/High-density Polyethylene Blends*. Journal of Cellular Plastics, 2008. **44**(1): p. 69-85.
46. Chaudhary, B.I., R.P. Barry, and M.H. Tusim, *Foams Made from Blends of Ethylene Styrene Interpolymers with Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene*. Journal of Cellular Plastics, 2000. **36**(5): p. 397-421.
47. Zhang, X., et al., *Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene–octene) blends*. European Polymer Journal, 2002. **38**(1): p. 1-6.
48. Tabatabaei, S.H., P.J. Carreau, and A. Aji, *Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(22): p. 4719-4731.
49. Tian, J., W. Yu, and C. Zhou, *The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene*. Polymer, 2006. **47**(23): p. 7962-7969.

50. Borsig, E., et al., *Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions*. European Polymer Journal, 2008. **44**(1): p. 200-212.
51. Li, S., et al., *The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene*. Polymer, 2009. **50**(25): p. 6121-6128.
52. El Mabrouk, K., et al., *Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching*. Polymer, 2009. **50**(23): p. 5390-5397.
53. Sugimoto, M., et al., *Melt Rheology of Polypropylene Containing Small Amounts of High-Molecular-Weight Chain. 2. Uniaxial and Biaxial Extensional Flow*. Macromolecules, 2001. **34**(17): p. 6056-6063.
54. Zhai, W. and C.B. Park, *Effect of nanoclay addition on the foaming behavior of linear polypropylene-based soft thermoplastic polyolefin foam blown in continuous extrusion*. Polymer Engineering & Science, 2011. **51**(12): p. 2387-2397.
55. Nojiri, A., T. Sawasaki, and T. Koreeda, *Crosslinkable polypropylene composition*. 1984, Google Patents.
56. Donuiff, T.M. and F.H. Collins, *Moldable silane-crosslinked polyolefin foam beads*. 1989, Google Patents.
57. Xu, Z., et al., *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, 2005. **41**(2): p. 169-185.
58. Lagendijk, R.P., et al., *Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 10035-10043.
59. Antunes, M., V. Realinho, and J.I. Velasco, *Study of the Influence of the Pressure Drop Rate on the Foaming Behavior and Dynamic-Mechanical Properties of CO<sub>2</sub> Dissolution Microcellular Polypropylene Foams*. Journal of Cellular Plastics, 2010. **46**(6): p. 551-571.
60. Forest, C., et al., *Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO<sub>2</sub> foaming*. Progress in Polymer Science, 2015. **41**(0): p. 122-145.
61. Miyamoto, R., et al., *Preparation of micro/nanocellular polypropylene foam with crystal nucleating agents*. Polymer Engineering & Science, 2014. **54**(9): p. 2075-2085.
62. Yang, J., et al., *Synthesis of silica particles grafted with poly(ionic liquid) and their nucleation effect on microcellular foaming of polystyrene using supercritical carbon dioxide*. The Journal of Supercritical Fluids, 2012. **62**: p. 197-203.
63. Jung, U.P., *Investigation of Foaming Behavior of Thermoplastic Polyolefin (TPO) Blend*. 2007, University of Toronto.
64. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
65. Ibeh, C.C. and M. Bubacz, *Current Trends in Nanocomposite Foams*. Journal of Cellular Plastics, 2008. **44**(6): p. 493-515.
66. Mittal, V., *Polymer nanocomposite foams*. 2013: CRC Press.
67. Antunes, M., M. Mudarra, and J.I. Velasco, *Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams*. Carbon, 2011. **49**(2): p. 708-717.
68. Antunes, M. and J.I. Velasco, *Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(3): p. 486-509.
69. Shen, J., C. Zeng, and L.J. Lee, *Synthesis of polystyrene-carbon nanofibers nanocomposite foams*. Polymer, 2005. **46**(14): p. 5218-5224.

70. He, T., et al., *Novel electric conductive polylactide/carbon nanotubes foams prepared by supercritical CO<sub>2</sub>*. Progress in Natural Science: Materials International, 2013. **23**(4): p. 395-401.
71. Monnereau, L., et al., *Supercritical CO<sub>2</sub> and polycarbonate based nanocomposites: A critical issue for foaming*. Polymer, 2014. **55**(10): p. 2422-2431.
72. Ameli, A., et al., *Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold*. Carbon, 2014. **71**(0): p. 206-217.
73. Ameli, A., P.U. Jung, and C.B. Park, *Through-plane electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon-fiber composite foams*. Composites Science and Technology, 2013. **76**(0): p. 37-44.
74. Gao, Z. and L. Zhao, *Effect of nano-fillers on the thermal conductivity of epoxy composites with micro-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles*. Materials & Design, 2015. **66, Part A**: p. 176-182.
75. Richards, E., et al., *Biodegradable Composite Foams of PLA and PHBV Using Subcritical CO<sub>2</sub>*. Journal of Polymers and the Environment, 2008. **16**(4): p. 258-266.
76. Sheng, S.-J., et al., *Mechanical and thermal property characterization of poly-l-lactide (PLLA) scaffold developed using pressure-controllable green foaming technology*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **49**: p. 612-622.
77. Shah Mohammadi, M., M.N. Bureau, and S.N. Nazhat, *11 - Polylactic acid (PLA) biomedical foams for tissue engineering*, in *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*, P.A. Netti, Editor. 2014, Woodhead Publishing. p. 313-334.
78. Lee, K., Y.-W. Chang, and S.W. Kim, *Ethylene-propylene-diene terpolymer/halloysite nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(11): p. n/a-n/a.
79. Liu, M., et al., *Halloysite nanotubes as a novel  $\beta$ -nucleating agent for isotactic polypropylene*. Polymer, 2009. **50**(13): p. 3022-3030.
80. JOUSSEIN, E., et al., *Halloysite clay minerals — a review*. Clay Minerals, 2005. **40**(4): p. 383-426.
81. Du, M., B. Guo, and D. Jia, *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)*. European Polymer Journal, 2006. **42**(6): p. 1362-1369.
82. Han, Z. and A. Fina, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 914-944.
83. Liu, S., J. Duvigneau, and G.J. Vancso, *Nanocellular polymer foams as promising high performance thermal insulation materials*. European Polymer Journal, 2015. **65**: p. 33-45.
84. Zhang, X., et al., *Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Polymer Melts with the Short-Hot-Wire Method*. International Journal of Thermophysics, 2002. **23**(4): p. 1077-1090.
85. Agari, Y., et al., *Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends*. Polymer, 1997. **38**(4): p. 801-807.
86. Forest, C., et al., *Generation of nanocellular foams from ABS terpolymers*. European Polymer Journal, (0).

87. Luo, Y. and C. Ye, *Using nanocapsules as building blocks to fabricate organic polymer nanofoam with ultra low thermal conductivity and high mechanical strength*. *Polymer*, 2012. **53**(25): p. 5699-5705.
88. Antunes, M., et al., *Thermal conductivity anisotropy in polypropylene foams prepared by supercritical CO<sub>2</sub> dissolution*. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **136**(1): p. 268-276.
89. Ferkl, P., et al., *Heat transfer in one-dimensional micro- and nano-cellular foams*. *Chemical Engineering Science*, 2013. **97**: p. 50-58.
90. Antunes, M., et al., *Heat Transfer in Polypropylene-Based Foams Produced Using Different Foaming Processes*. *Advanced Engineering Materials*, 2009. **11**(10): p. 811-817.
91. Gao, J., et al., *Preparation and properties of hollow glass bead filled silicone rubber foams with low thermal conductivity*. *Materials & Design*, 2013. **46**(0): p. 491-496.
92. Liang, J.Z. and F.H. Li, *Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites*. *Polymer Testing*, 2006. **25**(4): p. 527-531.
93. JOUSSEIN, E., et al., *Halloysite clay minerals -- a review*. *Clay Minerals*, 2005. **40**(4): p. 383-426.
94. Deng, S., et al., *Toughening epoxies with halloysite nanotubes*. *Polymer*, 2008. **49**(23): p. 5119-5127.
95. Ferrage, E., et al., *Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization*. *Journal of Materials Science*, 2002. **37**(8): p. 1561-1573.
96. Gendron, R. and C. Vachon, *Effect of Viscosity on Low Density Foaming of Poly(Ethylene-Co-Octene) Resins*. *Journal of Cellular Plastics*, 2003. **39**(2): p. 117-132.
97. Almeida, M.G., et al., *Morphological Analysis of Polyethylene Foams with Post-use Material Incorporated*. *Polymer Bulletin*, 2007. **59**(1): p. 83-90.
98. Gómez-gómez, J.F., et al., *Influence of the injection- molding parameters on the cellular structure and thermo-mechanical properties of ethylene-propylene block copolymer foams*. *Advances in Polymer Technology*, 2012: p. n/a-n/a.
99. Li, S., et al., *A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology*. *European Polymer Journal*, 2012. **48**(2): p. 362-371.
100. Santos, K.S., et al., *Polyolefin-based nanocomposite: The effects of processing aids*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(3): p. 1567-1575.
101. Ahn, K., K. Kim, and J. Kim, *Thermal conductivity and electric properties of epoxy composites filled with TiO<sub>2</sub>-coated copper nanowire*. *Polymer*.
102. Nunes dos Santos, W., P. Mummery, and A. Wallwork, *Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique*. *Polymer Testing*, 2005. **24**(5): p. 628-634.
103. Svoboda, P., et al., *Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends*. *Polymer Testing*, 2009. **28**(2): p. 215-222.
104. Doroudiani, S., C.B. Park, and M.T. Kortschot, *Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers*. *Polymer Engineering & Science*, 1996. **36**(21): p. 2645-2662.
105. Al-Malaika, S., X. Peng, and H. Watson, *Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomer content on thermo-mechanical,*

- rheological, and thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an internal mixer.* *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(12): p. 3131-3148.
106. Bagheri-Kazemabad, S., et al., *Morphology, rheology and mechanical properties of polypropylene/ethylene–octene copolymer/clay nanocomposites: Effects of the compatibilizer.* *Composites Science and Technology*, 2012. **72**(14): p. 1697-1704.
  107. Yan, X., et al., *Phase morphological evolution and rheological properties of polypropylene/ethylene–octene copolymer blends.* *Materials Science and Engineering: A*, 2008. **476**(1–2): p. 120-125.
  108. Wan, D., et al., *Preparation and characterization of long chain branched polypropylene mediated by different heteroaromatic ring derivatives.* *Polymer*, 2013. **54**(2): p. 639-651.
  109. Gómez-gómez, J.F., et al., *Influence of the Injection-Molding Parameters on the Cellular Structure and Thermo-Mechanical Properties of Ethylene-Propylene Block Copolymer Foams.* *Advances in Polymer Technology*, 2013. **32**(S1): p. E692-E704.
  110. Yan, L., C. Zhenhua, and Z. Changchun, *Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanocomposite Foams*, in *Polymer Nanocomposite Foams*. 2013, CRC Press. p. 1-34.
  111. Mortazavi, B., et al., *Experimental and multiscale modeling of thermal conductivity and elastic properties of PLA/expanded graphite polymer nanocomposites.* *Thermochimica Acta*, 2013. **552**(0): p. 106-113.
  112. Liang, J.-Z., *Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites.* *Composites Part B: Engineering*, 2014. **56**: p. 431-434.
  113. Liang, J.Z. and F.H. Li, *Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow micro-spheres: A theoretical model.* *Polymer Testing*, 2007. **26**(8): p. 1025-1030.
  114. Weidenfeller, B., M. Höfer, and F.R. Schilling, *Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004. **35**(4): p. 423-429.
  115. Radhakrishnan, S. and P.S. Sonawane, *Role of heat transfer and thermal conductivity in the crystallization behavior of polypropylene-containing additives: A phenomenological model.* *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **89**(11): p. 2994-2999.
  116. Spitael, P. and C.W. Macosko, *Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming.* *Polymer Engineering and Science*, 2004. **44**(11): p. 2090-2100.
  117. Qingfeng Wu, et al., *Effect of Temperature on Foaming Behaviors of Homo- and Co-polymer Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends with CO<sub>2</sub>.* *Journal of Cellular Plastics*, 2009. **45**(4): p. 303-319.
  118. Demir, M.M., et al., *PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization.* *Macromolecular Rapid Communications*, 2006. **27**(10): p. 763-770.
  119. Tang, E., G. Cheng, and X. Ma, *Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles.* *Powder Technology*, 2006. **161**(3): p. 209-214.

120. Wang, B. and H.-X. Huang, *Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(9): p. 1601-1608.
121. Roy, S., et al., *Exploiting POSS–Sorbitol Interactions: Issues of Reinforcement of Isotactic Polypropylene Spun Fibers*. *Macromolecules*, 2012. **45**(5): p. 2420-2433.
122. Roy, S., et al., *Self-assembled structure formation from interactions between polyhedral oligomeric silsesquioxane and sorbitol in preparation of polymer compounds*. *Polymer*, 2012. **53**(8): p. 1711-1724.
123. Basrur, V.R., et al., *Synergistic Gelation of Silica Nanoparticles and a Sorbitol-Based Molecular Gelator to Yield Highly-Conductive Free-Standing Gel Electrolytes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(2): p. 262-267.
124. Perilla, J.E., B.-J. Lee, and S.C. Jana, *Rheological investigation of interactions between sorbitol and polyhedral oligomeric silsesquioxane in development of nanocomposites of isotactic polypropylene*. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2010. **54**(4): p. 761-779.
125. Uematsu, H., et al., *The effect of 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-d-sorbitol (PDTS) on uniaxial elongational viscosity of polypropylene*. *Rheologica Acta*, 2008. **47**(2): p. 237-242.
126. Libster, D., A. Aserin, and N. Garti, *Advanced nucleating agents for polypropylene*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007. **18**(9): p. 685-695.
127. Kristiansen, M., et al., *The Binary System Isotactic Polypropylene/Bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties*. *Macromolecules*, 2003. **36**(14): p. 5150-5156.
128. Tolinski, M., *10 - Nucleation and Clarity*, in *Additives for Polyolefins (Second Edition)*, M. Tolinski, Editor. 2015, William Andrew Publishing: Oxford. p. 117-125.