

# A INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE ESPÉCIMES, NA AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA CELULAR DE ESPUMAS DE POLIPROPILENO

Elisabeth C. L. Cardoso<sup>1</sup>, L. Filipe C. P. Lima<sup>1</sup>, Duclerc F. Parra<sup>1</sup>, Ademar B. Lugão<sup>1</sup>, N. R. Bueno<sup>1</sup>, Eleosmar Gasparin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN, Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brazil

Entre todos os polímeros, o polipropileno isotático (iPP) é um dos mais pesquisados, devido à relação preço/desempenho e temperatura de distorção sob a ação do calor acima de 100°C. O comportamento reológico do fundido do polímero, na temperatura de processamento tem um papel decisivo nas aplicações nas quais domina o fluxo extensional, como a espumagem. Se a viscosidade for muito alta, não será possível a expansão do polímero; e se for muito baixa, a espuma ou filme colapsará imediatamente após a formação. Um dos grandes problemas do iPP é a falta de elasticidade do fundido, devido à estrutura linear das moléculas. Para resolver este problema, se utilizou a técnica de modificação do iPP por radiação gama, na dose de 12,5 kGy, em acetileno, seguido de recombinação por via térmica, obtendo-se o Polietileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP – High Melt Strength Polypropylene). A mistura 50% iPP/HMSPP foi utilizada em nosso trabalho, a fim de produzir espuma pelo processo físico, usando Nitrogênio como agente físico de expansão durante a extrusão. As espumas obtidas tiveram sua estrutura avaliada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que se mostrou extremamente sensível à metodologia aplicada na preparação dos espécimes.

**Palavras-chave:** espumas; HMSPP; expansão física; resistência do fundido

## *The Influence of Specimens Preparation Method on Assessment of Polypropylene Foams Cellular Morphology*

Among the polymers, isotatic polypropylene (iPP) is one of the most investigated, due to price/performance ratio and distortion temperature under heat action above 100° C. Rheological behavior of polymer melt, at processing temperature, plays a fundamental role in applications where dominates extensional flow, as foaming. If the viscosity is very high, it will not be possible polymer expansion; but, if the viscosity is very low, the foam or film will collapse immediately after formation. One of the great problems inherent to iPP is lack of melt elasticity, due to molecules linear structure. In order to solve this problem, it was used iPP modification technique via gamma radiation, at 12.5 kGy, in acetylene, followed by thermal recombination, obtaining HMSPP – High Melt Strength Polypropylene. 50% iPP/HMSPP mixture was employed in our work, in order to produce foams by physical process, using Nitrogen as blowing physical agent, on extrusion. Resulting foams structure was assessed via Scanning Electron Microscopy (SEM), extremely sensible to methodology applied on specimens evaluation.

**Keywords:** foams; HMSPP; physical expansion; melt strength.

## **Introdução**

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

Muitas razões fundamentam este crescimento contínuo das espumas, tais como: baixo peso, propriedades isolantes, maciez, excelente relação resistência/peso, custo dos materiais, absorção de energia, proteção pessoal na forma de almofadas, sapatos e capacetes, entre outras.

Na maioria das vezes a redução no custo dos materiais após a espumagem atinge 30%, sem comprometer a função ou a resistência desejada; esta redução de custo é uma das vantagens que torna a espuma muito atraente para a indústria, com um leque de aplicações altamente diversificado.<sup>[1]</sup>

As espumas podem ser preparadas a partir de qualquer polímero, pela introdução de um gás dentro da matriz polimérica. A seleção dos polímeros para as aplicações industriais das espumas depende das suas propriedades, da sua facilidade de fabricação e do custo do sistema de espumagem.

A maioria das espumas termoplásticas é produzida pelo processo de expansão, baseado na fase gasosa dispersa em todo o polímero fundido. A fase gasosa pode ser gerada pela difusão de um gás dissolvido, vaporização de um líquido volátil ou liberação de gás a partir de uma reação química.

Independentemente do tipo de agente de sopro (químico e/ou físico), o processo de expansão compreende três etapas principais:

nucleação, crescimento da bolha e estabilização.

A nucleação ou formação de bolhas expansíveis pode começar dentro do fundido do polímero que foi supersaturado com o agente de sopro e é crucial para obter uma estrutura de célula de parede fina e uniforme no produto final. Uma vez nucleada, a bolha continua a crescer devido ao agente de sopro que se expande dentro dela. Este crescimento continuará até que a bolha estabilize ou rompa<sup>[2]</sup>. A temperatura do fundido é um dos mais importantes parâmetros do processo na extrusão de espumas. Quando a temperatura do fundido for muito baixa, a espumagem será limitada porque o material solidificará antes que as células tenham oportunidade de se expandir completamente; se a temperatura for muito alta, a espuma se expandirá primeiro e depois colapsará, devido à falta de estabilização da estrutura.

As espumas termoplásticas possuem uma estrutura celular, que fornece propriedades únicas que direcionam as espumas plásticas para várias aplicações industriais, tais como: embalagens, assentos para automóveis, forros acústicos, materiais esportivos, etc....<sup>[2]</sup>

O PP (polipropileno), comercializado desde a década de 60, vem registrando um crescimento mercadológico expressivo entre os polímeros plásticos. Produzido em quase 50 países, tem volume de vendas anual de mais de 30 milhões de toneladas, sendo que 33% desse total é utilizado para a fabricação de embalagens.

O PP é um membro da família das poliolefinas semi-cristalinas, resistente aos produtos químicos e à abrasão e tem uma série de vantagens sobre o poliestireno e o polietileno, tais como:

- maior rigidez ;
- resistência superior à do polietileno e melhor resistência ao impacto do que o poliestireno;
- faixa superior de temperatura de serviço e boa estabilidade térmica.

Entretanto, no PP originado do monômero propeno, a força de ligação entre as moléculas é baixa; sua estrutura totalmente linear faz com que o material seja altamente fluido e de difícil processamento no estado fundido, o que inibe sua aplicação em algumas técnicas de moldagem e a produção de espumas especiais.

Quando a resistência do fundido é muito baixa, as paredes da célula que separam as bolhas podem não possuir resistência suficiente para suportar a força extensional e podem romper-se muito facilmente durante a espumagem. Consequentemente, os produtos espumados de PP convencional têm um alto teor de células abertas, inadequados para muitas aplicações nobres<sup>[3]</sup>.

A fim de melhorar a espumabilidade e a termoformabilidade, foram realizadas modificações no PP, que contribuíram para uma otimização do material, possibilitando o seu uso em áreas consideradas anteriormente restritas e inadequadas.

Um grau especial de PP denominado HMSPP- *High Melt Strength Polypropylene* – ou polipropileno com alta resistência do fundido, desenvolvido a partir da aditivação do PP virgem com promotores de reticulação e/ou supressores de degradação, seguido de irradiação e estabilização, mostrou-se satisfatório para a produção de espumas de células fechadas, impossível de obter a partir do polipropileno convencional. Em geral, comparado ao PP linear convencional, este, de grau ramificado (*HMSPP*), tem resistência do fundido e elasticidade do fundido bem superiores, favorecendo, consequentemente, a estabilidade da bolha<sup>[4]</sup>.

O HMSPP, usado em blendas 50% com o PP linear, permite a obtenção controlada de espumas de células abertas e fechadas, sendo a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a técnica fundamental de caracterização.<sup>[5]</sup>

## **Experimental**

O polipropileno isotático (iPP) e o polipropileno modificado por irradiação a 12,5 kGy, em acetileno, posteriormente tratado termicamente para recombinação (HMSPP), usados neste estudo, em blendas 50%, e todos na forma de *pellets*, apresentam as suas propriedades características principais testadas na Tabela 1.

O índice de fluidez foi medido em um plastômetro Modular Melt Flow da Ceast, a 230°C com carga de 2,16 kg de acordo com a norma ASTM D1238.

As análises térmicas referentes a Ponto de Fusão (PF) e Cristalinidade foram feitas no DSC 821 – Differential Scanning Calorimeter, Mettler Toledo, na programação: 50 – 280°C, 10° C/min, ida e volta, com os espécimes pesando aproximadamente 10 mg..

Neste teste, a força tênsil necessária para o alongamento do filamento da blenda extrudada é medida em função da razão de estiramento. As amostras são extrudadas em reômetro Haake acoplado ao Rheotens modelo 71.97 da Göttfert. A temperatura de extrusão é de 200°C e a velocidade varia de 40 a 575 mm.s<sup>-1</sup>.

A fração gel das amostras testadas foi determinada pela extração dos componentes solúveis sob agitação em xileno a 135°C durante 24 horas. Posteriormente, esta fração foi seca por 24 horas até atingir massa constante, de acordo com a norma ASTM D 2765.

**Tabela 1.** Propriedades características do iPP e HMSPP correspondente, usados na proporção 50% para a produção de espumas

Material	Nome comercial	IF (*) (g/10 min)	TF (° C)	Cristalinidade (**) (%)	Resistência do Fundido (***) (cN)	Gel (****) (%)
iPP	Braskem H503	3,5	168,3	45	4,5	Zero
HMSPP	Modificado a partir do H503	3,7	165,9	46	12,1	Zero
50% iPP/HMSPP		3,6	168,8	46	7,3	Zero

IF: Índice de Fluidez; TF: Temperatura de Fusão

(\*): 230° C, 2,16 kg, em 10 min.

(\*\*): Cristalinidade: erro = ± 5%

(\*\*\*): Resistência do Fundido, à 200° C.

(\*\*\*\*): Extração em xileno, durante 24 horas

As amostras: iPP, HMSPP e mistura 50% de iPP e HMSPP foram, separadamente, submetidas ao processo de extrusão mono-rosca, no Rheomex 332p, com parafuso especial para espumagem, 19/33. O agente de sopro – nitrogênio – foi introduzido no polímero fundido, por injeção direta, a 25 bar, para a obtenção das espumas.

Os corpos de prova (espumas) extraídos das 3 extrusões foram preparados por duas técnicas diferentes, e posteriormente submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Philips, XL30 - para avaliação da morfologia:

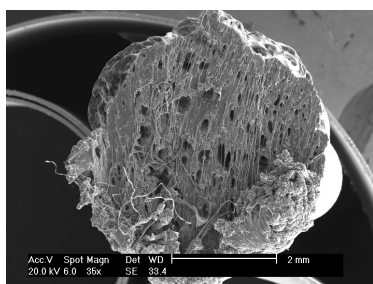
Na primeira, os espécimes foram cortados à temperatura ambiente, usando um disco de corte Mallory MMR 135, de 0,4 mm, diâmetro 24 mm e rotação de 22.000 rpm; na segunda, os espécimes foram mantidos em nitrogênio líquido, durante 1 hora e após, fraturados para expor a

morfologia celular. Em ambas as técnicas, as seções transversais foram revestidas com ouro (*sputtering coated*) no aparelho Balzers, SCD050 (*sputter coater*), durante 10 minutos.

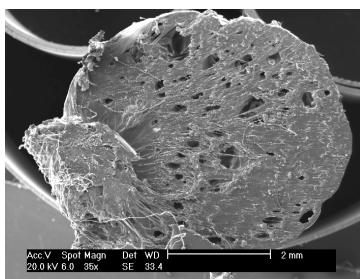
## Resultados e Discussão

Embora visualmente as superfícies preparadas pelas duas técnicas fossem idênticas e sem imperfeições, as micrografias obtidas revelaram diferenças fundamentais, como mostram as Figuras 1 e 2, onde estão apresentadas as amostras obtidas na extrusora com pressão de nitrogênio igual a 25 bar. Na Figura 1 as superfícies das amostras foram obtidas por meio de corte com disco Mallory. Na Figura 2, as superfícies representam as fraturas das amostras à temperatura do nitrogênio líquido.

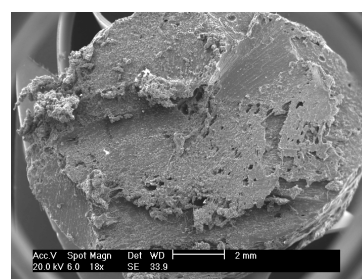
Nota-se no conjunto apresentado na Figura 1 que o corte com disco influenciou na forma das células, tornando-as alongadas na direção do deslocamento do disco e encobrindo algumas. Isto se deve à deformação ocorrida à temperatura ambiente, o que já não aconteceu na fratura à baixa temperatura (Figura 2) devido à fragilidade das amostras, onde se observa que as células, embora de tamanho e distribuição não homogêneos, apresentam forma esférica.



iPP

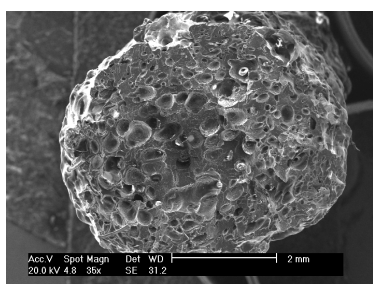


HMSPP

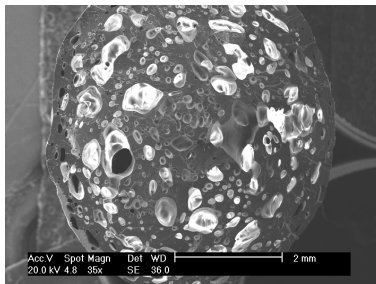


50% iPP/HMSPP

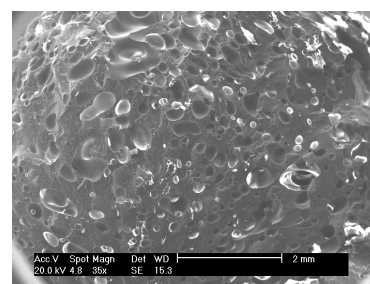
Figura 1: Morfologia das células do iPP, HMSPP e 50% iPP/HMSPP, para os espécimes preparados pelo disco de corte Mallory.



iPP



HMSPP



50% iPP/HMSPP

Figura 2: Morfologia das células do iPP, HMSPP e 50% iPP/HMSPP, para os espécimes mergulhados em nitrogênio líquido, durante 1 hora

## Conclusões

A avaliação da morfologia celular das amostras espumadas de iPP, HMSPP e 50% iPP/HMSPP deve ser efetuada somente após a imersão dos espécimes testados, em nitrogênio líquido. Embora a

olho nu as superfícies transversais cortadas pelo disco de corte sejam lisas e homogêneas, as micrografias obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) revelaram imperfeições que impossibilitaram a avaliação da espumagem dos polímeros testados.

### **Agradecimentos**

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado à Elisabeth C. L. Cardoso

### **Referências Bibliográficas**

1. Borealis - *DAPLOY HMS POLYPROPYLENE FOR FOAM EXTRUSION*, 2004.
2. Shau-Tarng Lee, Chul B. Park e N.S. Ramesh, *POLYMERIC FOAMS SERIES, POLYMERIC FOAMS, TECHNOLOGY AND SCIENCE*, (2004)
3. Pieter Spitael e Christopher W. Macosko *STRAIN HARDENING IN POLYPROPYLENES AND ITS ROLE IN EXTRUSION FOAMING*. Polymer Engineering and Science, November 2004, Vol. 44, No. 11, págs. 2090-2100.
4. A.B. Lugão, Tese de Doutorado, Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen- *ESTUDO DA SÍNTESE POR IRRADIAÇÃO DA ESTRUTURA E DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO*, 2004.
5. Zhijuan Xu, Ping Xue, Fuhua Zhu e Jimin He *EFFECTS OF FORMULATIONS AND PROCESSING PARAMETERS ON FOAM MORPHOLOGIES IN THE DIRECT EXTRUSION FOAMING OF POLYPROPYLENE USING A SINGLE-SCREW EXTRUDER*, Journal of Cellular Plastics, Volume 41, March 2005.