



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Ricardo Jorge Machado Fonseca

## **Extrusão de Espumas de base em TPE**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do(s)

Professor Doutor José António Colaço Gomes Covas

Engenheiro Gonçalo Campos de Araújo Mesquita da Silveira



## **AGRADECIMENTOS**

À Doutora Isabel Furtado, administradora da TMG Automotive, e ao Engenheiro César Águia, diretor do departamento de investigação, desenvolvimento e inovação, pela oportunidade concedida de realização da dissertação de mestrado nesta empresa.

Ao orientador da universidade, Professor Doutor José Covas, por toda a ajuda, conhecimento científico e por todos os conselhos prestados.

Ao Engenheiro Gonçalo Silveira por todo o empenho, motivação, disponibilidade, pela vontade permante em ajudar ao longo deste projeto.

A todos os trabalhadores da TMG, em especial àqueles que trabalharam diretamente comigo. À Andreia por todos os ensinamentos relativamente aos equipamentos de laboratório. Ao Carlos Sampaio pelo auxílio na produção das espumas. À Engenheira Maria Inês, por todo o apoio demonstrado desde o primeiro dia de estágio na empresa.

Agradeço profundamente à minha família, especialmente aos meus avós, por serem as pessoas mais importantes na minha vida.

Aos meus amigos, que estão e sempre vão estar do meu lado.

A todos, o meu sincero obrigado.





## RESUMO

As espumas poliméricas produzidas por extrusão apresentam elevada importância na indústria automóvel, especialmente no que se refere ao interior automóvel. São materiais versáteis e oferecem propriedades únicas de isolamento térmico, acústico e absorção de impacto, que são essenciais para proporcionar conforto, segurança e qualidade aos passageiros.

Esta dissertação concentra-se no desenvolvimento e produção de espumas flexíveis de base TPE, com uma massa volúmica entre 400 kg/m<sup>3</sup> e os 700 kg/m<sup>3</sup> para aplicações em interior automóvel. Para isso, o projeto dividiu-se em três etapas.

Na primeira etapa foi possível a compreensão das propriedades termomecânicas das poliolefinas (PP e LDPE), dos TPEs (TPO, POE, TPV e SEBS) e dos *masterbatches* de agente de expansão (azodicarbonamida e bicarbonato de sódio). Observou-se que as poliolefinas apresentaram uma força máxima superior para romper o fundido e os TPEs velocidades de rotura superiores.

Na segunda etapa, produziram-se espumas com as matérias-primas e os agentes de expansão em diferentes percentagens, utilizando tanto uma extrusora monofuso como uma miniextrusora duplofuso. As espumas foram analisadas microscopicamente e morfologicamente. Os resultados indicaram que a extrusora duplofuso, com a utilização de azodicarbonamida, apresentou resultados promissores em termos de massa volúmica e estrutura celular desejada.

Na terceira etapa produziram-se espumas de receitas de TPO e POE com os dois agentes de expansão. Variou-se a percentagem de cada matéria-prima na receita e também a percentagem de masterbatch. As espumas foram analisadas numa lupa estereoscópica para averiguação da distribuição, dimensão e formato das células. O desempenho mecânico foi determinado em ensaios de resistência à tração, flexão e rasgo.

Em resumo, os resultados obtidos na dissertação forneceram informações valiosas para o desenvolvimento de espumas TPE de qualidade para aplicações no interior automóvel. Além disso, a pesquisa destacou a importância da escolha adequada de agentes de expansão e matérias-primas, bem como a influência dos parâmetros de processamento na qualidade das espumas produzidas. Essas conclusões representam um avanço significativo na busca por materiais mais eficazes e adaptáveis para atender às demandas da indústria automóvel.

## PALAVRAS-CHAVE

Espumas, extrusão, poliolefinas, TPEs, agentes de expansão, Rheotens.





## ABSTRACT

Polymeric foams produced by extrusion play a significant role in the automotive industry, particularly in the context of automotive interiors. They are versatile materials that offer unique properties of thermal insulation, sound absorption, and impact absorption, which are crucial to provide comfort, safety, and quality to passengers.

The dissertation “Extrusion of TPE based Foams” focuses on the development and production of flexible TPE based foams with a density ranging from 400 kg/m<sup>3</sup> and 700 kg/m<sup>3</sup> for automotive interior applications. The project was divided into three main stages.

In the first stage, a comprehensive understanding of the thermo-mechanical properties of polyolefins (PP and LDPE), TPEs (TPO, POE, TPV, and SEBS), and masterbatches of expansion agents (azodicarbonamide and sodium bicarbonate) was achieved. It was observed that polyolefins exhibited higher maximum force to break the melt, while TPEs showed higher rupture velocities.

In the second stage, foams were produced using various proportions of raw materials and expansion agents, employing both a single screw extruder and a twin screw miniextruder. The foams were microscopically and morphologically analyzed. The results indicated that the twin-screw extruder, with the use of azodicarbonamide, yielded promising results in terms of achieving the desired foam density and cellular structure.

The third stage involved the production of foams from TPO and POE formulations with the two expansion agents. The proportion of each raw material in the recipe, as well as the masterbatch percentage, was varied. The foams were examined using a stereoscopic microscope to assess the distribution, size, and shape of cells. Mechanical performance was determined through tensile, flexural, and tear tests.

In summary, the results obtained in this dissertation provided valuable insights for the development of high quality TPE foams for automotive interior applications. Furthermore, the research emphasized the significance of the proper selection of expansion agents and raw materials, as well as the influence of processing parameters on the quality of the produced foams. These findings represent a significant step forward in the quest for more effective and adaptable materials to meet the demands of the automotive industry.

## KEYWORDS

Foams, Extrusion, Polyolefins, TPEs, blowing agents, Rheotens.





## ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Motivação.....	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. TMG Automotive.....	4
2.1. Apresentação da empresa.....	4
2.2. Processos Produtivos.....	4
3. Objetivos.....	7
4. Estado da arte.....	8
4.1. Elastómeros Termoplásticos.....	8
4.1.1 Poliolefinas termoplásticas (TPO's).....	9
4.1.2 Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPV).....	10
4.1.3 Copolímeros em bloco estirénicos.....	10
4.1.4 Elastómeros Poliolefínicos (POE).....	12
4.2. Agentes de Expansão.....	12
4.2.1 Agentes de expansão físicos.....	12
4.2.2 Agentes de expansão químicos.....	13
4.3. Espumas.....	15
4.3.1 Revisão histórica, definição, classificação e propriedades das espumas.....	15
4.3.2 Mecanismo de formação das espumas.....	17
4.4. Extrusão de espumas.....	19



5.	Experimental.....	22
5.1.	Matérias-primas .....	22
5.2.	Extrusão de espumas .....	23
5.2.1	Extrusora monofuso.....	23
5.2.2	Processo de extrusão em duplofuso .....	24
5.3.	Técnicas de caracterização.....	25
5.3.1	Termogravimetria (TGA).....	25
5.3.2	Calorimetria diferencial de varrimento .....	26
5.3.3	Resistência de fundido.....	26
5.3.4	Massa volúmica.....	27
5.3.5	Microscopia ótica.....	27
5.3.6	Tração.....	28
5.3.7	Rigidez .....	29
5.3.8	Rasgo.....	30
6.	Apresentação e discussão dos resultados.....	31
6.1.	Caracterização das matérias-primas .....	31
6.1.1	Termogravimetria (TGA).....	31
6.1.2	Resistência de fundido.....	32
6.2.	Extrusão de espumas .....	37
6.2.1	Extrusão de espumas em monofuso.....	38
6.2.2	Extrusão de espumas em duplofuso.....	71
6.3.	Extrusão de misturas de TPO e POE .....	76
6.3.1	Morfologia .....	76
6.3.2	Massa volúmica.....	82
6.3.3	Rigidez .....	83
6.3.4	Tração.....	85
6.3.5	Rasgo.....	92
7.	Conclusões.....	93
8.	Proposta de trabalhos futuros .....	95



9. Bibliografia .....	96
Anexo I – Termogramas obtidos para os agentes de expansão .....	100
Anexo II – Curvas de viscosidade extensional do SEBS a 200°C e 220°C.....	101
10.....	101
Anexo III - Resultados de viscosidade extensional e taxa de deformação das matérias-primas.....	102
Anexo IV – Calorimetria diferencial de varrimento.....	103
Anexo V – Condições de processamento da extrusão de espumas de receitas de TPO e POE.....	108
Anexo VI – Fluxograma com etapas realizadas na extrusão das espumas .....	109
Anexo VII – Resultados do diâmetro equivalente e arredondamento das espumas produzidas apartir de misturas de TPO e POE .....	111
Anexo VIII – Resultados das propriedades mecânicas à tração da mistura de espumas.....	117
Anexo IX – Curvas de força de rasgo.....	118





## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Cronograma representativo do percurso da TMG Automotive. ....	4
<b>Figura 2</b> - Fluxo produtivo da TMG Automotive. ....	5
<b>Figura 3</b> - Constituição dos artigos mais produzidos na TMG Automotive. ....	5
<b>Figura 4</b> - Esquema simplificado do equipamento de extrusão utilizado em escala de produção na TMG Automotive (adaptado de [6]).....	5
<b>Figura 5</b> - Diagrama exemplo da família de TPE's. ....	9
<b>Figura 6</b> - Morfologia de uma mistura de TPO (adaptado de [10]).....	9
<b>Figura 7</b> - Morfologia de um elastómero termoplástico vulcanizado (adaptado de [13]). ....	10
<b>Figura 8</b> - Estrutura química do SEBS (adaptado de [5]).....	11
<b>Figura 9</b> - Morfologia de um copolímero em bloco S-E-B-S (adaptado de [16]).....	11
<b>Figura 10</b> - Estrutura química da ADCA (retirado de [12]). ....	14
<b>Figura 11</b> - Exemplo de uma imagem de microscopia de uma espuma produzida pelo processo de extrusão [33].....	15
<b>Figura 12</b> - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta (à esquerda), e de célula fechada (à direita) (adaptado de [35]). ....	16
<b>Figura 13</b> - Etapas de formação de uma espuma: a) nucleação; b), c) e d) crescimento; e) e f) estabilização da célula (adaptado de [39]). ....	17
<b>Figura 14</b> - Parâmetros para a extrusão de espumas. ....	19
<b>Figura 15</b> - Etapas gerais da produção de uma espuma por extrusão.....	19
<b>Figura 16</b> - Esquema de uma extrusora monofuso.....	23
<b>Figura 17</b> - Extrusora de duplo fuso e respetivos equipamentos. ....	24
<b>Figura 18</b> - Modelo esquemático do estiramento do fundido desde a saída do capilar até ao Rheotens (retirado de [56]). ....	27
<b>Figura 19</b> - Direções teia e trama da espuma. ....	28
<b>Figura 20</b> - Curvas obtidas nos ensaios de TGA. ....	31
<b>Figura 21</b> - Curvas de força por velocidade a 200°C (à esquerda) e a 220°C (à direita). ....	33
<b>Figura 22</b> - Força máxima e respetiva velocidade de cada matéria-prima a 200°C e 220°C. ....	33
<b>Figura 23</b> - Curvas de viscosidade extensional aparente. À esquerda a 200°C e à direita a 220°C...	35



<b>Figura 24</b> - Valores de viscosidade extensional máxima e respetiva taxa de deformação, a 200°C e 220°C.....	36
<b>Figura 25</b> - Influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida.....	39
<b>Figura 26</b> - Influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de <i>masterbatch</i> de bicarbonato de sódio.....	43
<b>Figura 27</b> - Influência da temperatura da fieira na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida.....	47
<b>Figura 28</b> - Influência da temperatura da fieira na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de <i>masterbatch</i> de bicarbonato de sódio.....	51
<b>Figura 29</b> - Influência da velocidade do fuso na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida.....	55
<b>Figura 30</b> - Influência da velocidade do fuso na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de <i>masterbatch</i> de bicarbonato de sódio.....	59
<b>Figura 31</b> - Influência da percentagem de <i>masterbatch</i> de ADCA na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das diferentes matérias-primas.....	63
<b>Figura 32</b> - Influência da percentagem de <i>masterbatch</i> de bicarbonato de sódio na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das diferentes matérias-primas.....	67
<b>Figura 33</b> - Estrutura celular das espumas obtidas de base TPO e POE com 3% de <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida, produzidas na miniextrusora duplofuso, com uma ampliação de 1.5x.....	71
<b>Figura 34</b> - Massas volúmicas das espumas de base em TPO e POE obtidas com 3% de <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida, produzidas na miniextrusora duplofuso.....	72
<b>Figura 35</b> - Estrutura celular das espumas obtidas de base TPO e POE com bicarbonato de sódio produzidas na miniextrusora duplofuso, com uma ampliação de 1.5x.....	73
<b>Figura 36</b> - Massas volúmicas das espumas obtidas com bicarbonato de sódio por extrusão em duplofuso.....	74
<b>Figura 37</b> - Fotografias das espumas com 2% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	76
<b>Figura 38</b> - Fotografias das espumas com 3% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	77
<b>Figura 39</b> - Fotografias das espumas com 4% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	77



<b>Figura 40</b> - Fotografias das espumas com 3% de bicarbonato de sódio: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	77
<b>Figura 41</b> - Fotografias das espumas com 6% de bicarbonato de sódio: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	78
<b>Figura 42</b> - Fotografias das espumas com 9% de bicarbonato de sódio: <b>A-</b> 25% POE/75% TPO; <b>B-</b> 50% POE/50% TPO; <b>C-</b> 75% POE/25% TPO.....	78
<b>Figura 43</b> - Massas volúmicas das espumas produzidas a partir de formulações de POE e TPO, com <i>masterbatches</i> de agente de expansão de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio, a diferentes percentagens.....	82
<b>Figura 44</b> - Resistência à deformação na direção da teia.....	83
<b>Figura 45</b> - Resistência à deformação em função da espessura na direção da trama.....	84
<b>Figura 46</b> - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com azodicarbonamida, na direção da teia.....	85
<b>Figura 47</b> - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com bicarbonato de sódio, na direção da teia.....	87
<b>Figura 48</b> – Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com azodicarbonamida, na direção da trama.....	89
<b>Figura 49</b> - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com bicarbonato de sódio, na direção da trama.....	90
<b>Figura 50</b> - Média das forças de rasgo em função da espessura das espumas de TPO e POE.....	92
<b>Figura 51</b> - Termograma referente ao masterbatch de azodicarbonamida.....	100
<b>Figura 52</b> - Termograma referente ao masterbatch de bicarbonato de sódio.....	100
<b>Figura 53</b> - Curva de viscosidade de extensional da matéria-prima SEBS a 200°C.....	101
<b>Figura 54</b> - Curva de viscosidade de extensional da matéria-prima SEBS a 220°C.....	101
<b>Figura 55</b> - Termograma da matéria-prima TPO.....	103
<b>Figura 56</b> - Tamanho e arredondamento das células com 2% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE, 75% TPO; <b>B-</b> 50% POE, 50% TPO; <b>C-</b> 75% POE, 25% TPO.....	111
<b>Figura 57</b> - Tamanho e arredondamento das células com 3% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE, 75% TPO; <b>B-</b> 50% POE, 50% TPO; <b>C-</b> 75% POE, 25% TPO.....	112
<b>Figura 58</b> - Tamanho e arredondamento das células com 4% de ADCA: <b>A-</b> 25% POE, 75% TPO; <b>B-</b> 50% POE, 50% TPO; <b>C-</b> 75% POE, 25% TPO.....	113



**Figura 59** - Tamanho e arredondamento das células com 3% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO..... 114

**Figura 60** - Tamanho e arredondamento das células com 6% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO..... 115

**Figura 61** - Tamanho e arredondamento das células com 9% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO..... 116

**Figura 62** - Curvas de força de rasgo (em função da espessura) por deslocamento das espumas com ADCA. .... 118

**Figura 63** - Curvas de força de rasgo (em função da espessura) por deslocamento das espumas com bicarbonato de sódio. .... 118



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação das espumas (adaptado de [21]).	16
<b>Tabela 2</b> - Massas volúmicas das matérias-primas em estudo.	22
<b>Tabela 3</b> - DOE realizado na extrusão de espumas em monofuso.	24
<b>Tabela 4</b> - Condições de ensaio das espumas extrudidas na extrusora duplofuso.	25
<b>Tabela 5</b> – Percentagem de perda de massa das amostras.	32
<b>Tabela 6</b> - Valores da temperatura da superfície do material à saída da feira das espumas com ADCA, a diferentes temperaturas de extrusora.	38
<b>Tabela 7</b> - Valores da temperatura do material à saída da feira das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio a diferentes temperaturas de feira.	46
<b>Tabela 8</b> - Valores da temperatura do material à saída da feira e do débito das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio a diferentes velocidades de fuso.	54
<b>Tabela 9</b> - Valores médios do número de células, diâmetro equivalente e arredondamento das espumas com diferentes percentagens de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio e diferentes quantidades de TPO e POE.	79
<b>Tabela 10</b> - Propriedades mecânicas à tração na direção da teia das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de azodicarbonamida.	86
<b>Tabela 11</b> - Propriedades mecânicas à tração na direção da teia das espumas de receitas de TPOE e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de bicarbonato de sódio.	88
<b>Tabela 12</b> - Propriedades mecânicas à tração na direção da trama das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de azodicarbonamida.	89
<b>Tabela 13</b> - Propriedades mecânicas à tração, na direção da trama, das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de bicarbonato de sódio.	91
<b>Tabela 14</b> - Resultados de viscosidade extensional e respetiva taxa de deformação máxima, e a viscosidade extensional e taxa de deformação extensional no ponto de rotura, a 200°C e 220°C.	102
<b>Tabela 15</b> - Valores obtidos segundo as curvas de DSC.	105
<b>Tabela 16</b> - Ensaio e respetivas condições de processamento da extrusão de espumas da receita de TPO+POE.	108
<b>Tabela 17</b> - Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de tração na direção da teia e da trama.	117

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS**

TMG	Têxteis Manuel Gonçalves
TPE	Elastómero termoplástico
TPV	Elastómero termoplástico vulcanizado
TPO	Poliiolefina termoplástica
POE	Elastómero poliolefínico
LDPE	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
HMSPP	Polietileno de alta resistência de fundido
SEBS	Copolímero de bloco estirénico
ADCA	Azodicarbonamida
DOE	Planeamento de experiências
TPU	Elastómero termoplástico de poliuretano
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
TPS	Copolímero de bloco estirénico
EPM	Borracha de etileno-propileno
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
PE	Polietileno
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
SPC	Copolímero de bloco sintético
EVA	Acetato de vinila
PVC	Policloreto de vinila
$N_2$	Azoto
$CO_2$	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
$NH_3$	Amoníaco
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L/D	Comprimento por diâmetro
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
TGA	Termogravimetria



cN	Centinewton
$\rho$	Massa volúmica
m	massa
V	Volume





## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido em ambiente industrial no âmbito da unidade curricular *Dissertação de Mestrado*, que integra o plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.

As espumas poliméricas apresentam um grande impacto no quotidiano das pessoas desde o seu aparecimento na década de 1930. Até aos dias de hoje a necessidade de espumas com melhores características tornaram esta indústria como uma das mais promissoras e isto deve-se ao facto de a maior parte da população mundial recorrer ao seu uso no dia a dia. Estas apresentam menor quantidade de matéria-prima por volume, o que implica menor massa do produto final, redução de custos e otimização do desempenho mecânico (como por exemplo o aumento da flexibilidade para a mesma espessura), quando comparadas com filmes de camada compacta. Existem diferentes métodos de processamento de espumas contudo, o método em foco, será a extrusão de espumas com *masterbatches* de agentes de expansão químicos [1,2].

Os elastómeros termoplásticos, conhecidos como TPE's, podem ser misturas de polímeros ou copolímeros de blocos que exibem um carácter termoplástico e comportamento elastomérico, não ocorrendo qualquer processo de reticulação no seu processamento o que faz com que seja possível a sua reprocessabilidade [3]. A sua origem dá-se nos anos de 1960 a partir da necessidade de materiais que aliassem a processabilidade dos termoplásticos e a flexibilidade dos elastómeros [4].

A extrusão de espumas foi desenvolvida a partir da extrusão de termoplásticos e, desde a década de 1970, que tem vindo a ser implementada em diversas indústrias como um processo fundamental na produção de espumas [5].

### 1.2. MOTIVAÇÃO

Desde a década de 1940 que existe um esforço, por parte da indústria automóvel, no desenvolvimento de espumas poliméricas, com o intuito de obter materiais com melhores propriedades e de carácter mais sustentável (de forma a reduzir o seu peso e a quantidade de matéria-prima utilizada). Isto tudo, sem comprometer a função ou a finalidade do produto final.

A crise mundial, que se sentiu nos últimos tempos, não tem afetado significativamente a exigência do mercado automóvel, pois este continua em crescente competitividade como se pode confirmar pelos avanços conseguidos nos últimos tempos. Posto isto, para acompanhar esta evolução é



necessário satisfazer adequadamente as necessidades dos consumidores, através da inovação por meio de desenvolvimento de novos materiais e processos de fabrico atualizados.

O setor automóvel é um setor fortemente rigoroso e competitivo, havendo por esta razão a necessidade por parte das empresas de uma sucessiva melhoria dos produtos existentes ou o desenvolvimento de novos produtos, com o intuito de manter ou ampliar a sua quota de mercado. Por este motivo, e devido à brecha existente na empresa relativamente à produção de espumas pelo processo de extrusão, a TMG Automotive, que é o 2º maior fornecedor europeu de tecidos plastificados e outros revestimentos para o interior automóvel, percebeu a exigência de desenvolver o material em questão, com o intuito de consolidar cada vez mais a sua posição como uma das empresas principais na investigação, desenvolvimento e inovação de produção para este setor.

### **1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

A dissertação que se apresenta está organizada em sete capítulos, sendo o primeiro a introdução, onde está inserida esta secção. Os capítulos seguintes são apresentados em seguida.

No capítulo 2 é feita uma pequena apresentação da empresa e uma descrição dos processos de fabrico utilizados na produção dos diferentes materiais comercializados.

No capítulo 3, são apresentados os objetivos da dissertação.

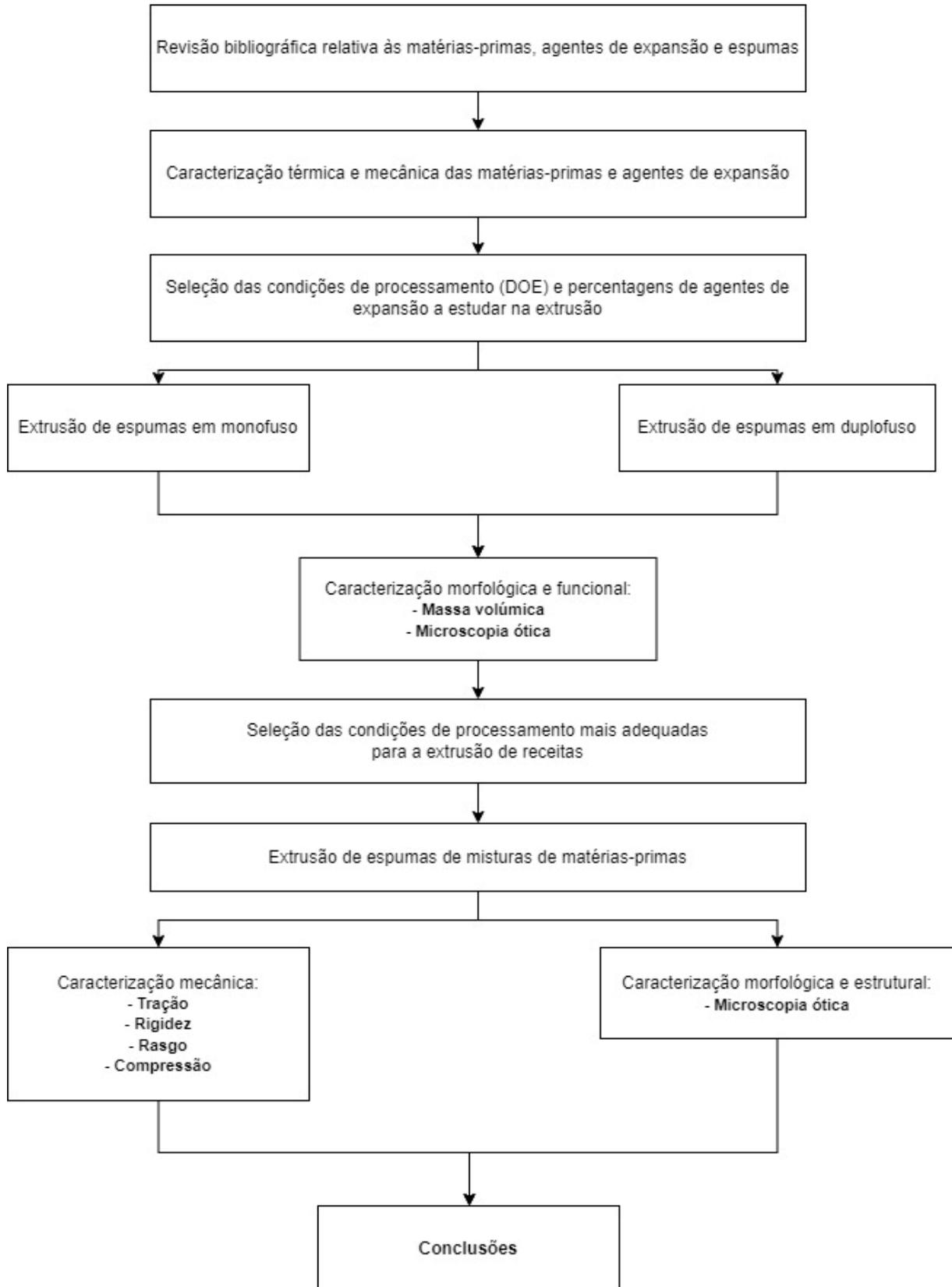
O capítulo 4 é dedicado ao estado da arte relativo aos materiais utilizados no trabalho – poliolefinas, elastómeros termoplásticos e agentes de expansão – e um estudo litográfico da formação das espumas, nomeadamente pelo processo de extrusão.

No capítulo 5 é feita uma descrição dos procedimentos experimentais para o processamento e caracterização das espumas produzidas, respetivamente.

O Capítulo 6 encontra-se reservado à apresentação e discussão dos principais resultados obtidos, no qual são apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas e das espumas produzidas.

No Capítulos 7 e 8 são abordadas todas as conclusões retiradas após a concretização deste projeto e algumas propostas para trabalhos futuros, respetivamente.

De seguida, em forma de fluxograma apresenta-se a estrutura da dissertação.

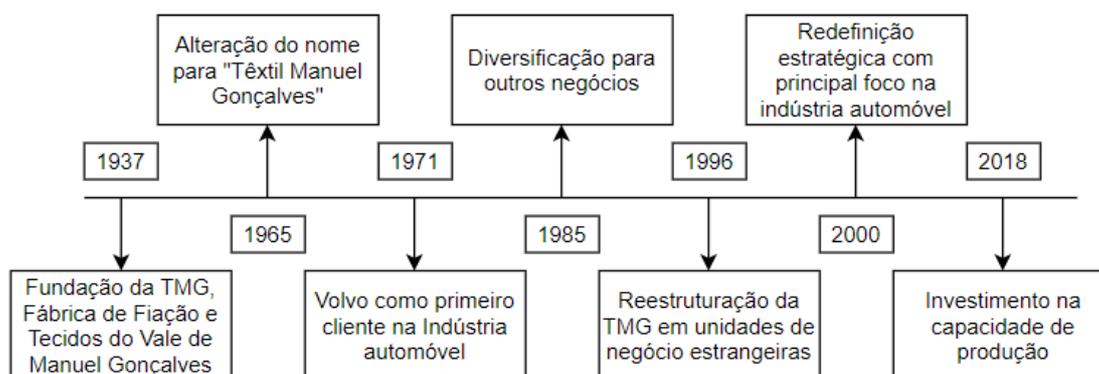




## 2. TMG AUTOMOTIVE

### 2.1. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

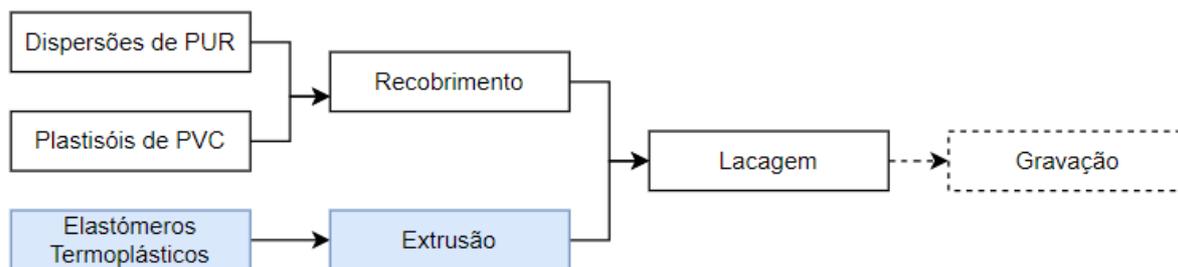
A *TMG Automotive – Tecidos Plastificados e Outros Revestimentos Para a Indústria Automóvel, S.A.* foi fundada em 1937 por Manuel Gonçalves, inicialmente com a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves, e posteriormente transformada em Sociedade Anónima, em 1965. Como o próprio nome indica, é uma empresa que se dedica ao fabrico de tecidos plastificados e de outros revestimentos de base polimérica para a indústria automóvel, mais especificamente para o interior automóvel. Entre os principais clientes encontram-se, como exemplo, a BMW, Daimler, Toyota e a Volvo. Na Figura 1 encontra-se representado um cronograma com o percurso do Grupo TMG ao longo dos anos.



**Figura 1** - Cronograma representativo do percurso da TMG Automotive.

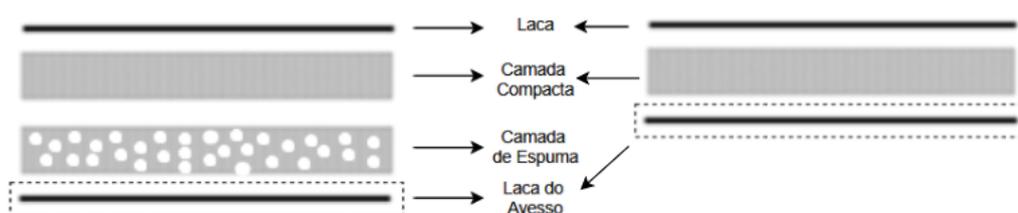
### 2.2. PROCESSOS PRODUTIVOS

Na TMG Automotive, os principais processos de transformação utilizados atualmente são o recobrimento e a extrusão. O processo de recobrimento em causa é o recobrimento por faca (método indireto), ao passo que o processo de extrusão usado é a co-extrusão. Independentemente do processo usado na produção do tecido plastificado ou do revestimento, posteriormente estes produtos podem ser submetidos a processos de acabamento, como é o caso da lacagem e da gravação (etapa opcional, dependente do requerido pelo cliente). A lacagem é utilizada com o intuito de obter maior resistência superficial e a gravação para conferir a textura desejada ao produto. Na Figura 2 encontra-se uma representação esquemática do fluxo produtivo da empresa.



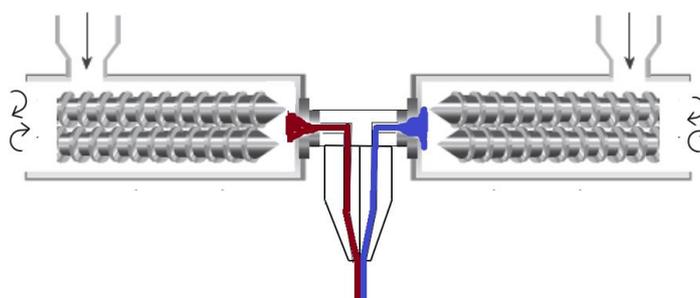
**Figura 2** - Fluxo produtivo da TMG Automotive.

Na empresa, os materiais de base TPE são constituídos por laca, camada compacta, camada de espuma e laca do avesso (sendo esta opcional) e artigos apenas compostos por laca, camada compacta e laca do avesso (sendo esta também arbitrária). Os materiais laminados na extrusora são apenas, salvo raras exceções, espumas reticuladas de base de polietileno ou polipropileno. Na Figura 3 é possível encontrar os artigos mais produzidos na TMG Automotive.



**Figura 3** - Constituição dos artigos mais produzidos na TMG Automotive.

O equipamento de extrusão utilizado pela empresa consiste em duas extrusoras de duplo-fuso acopladas à mesma feira. As extrusoras atuam em simultâneo, possibilitando a produção de até três camadas constituídas por duas formulações distintas. Na Figura 4 apresenta-se um esquema do equipamento de extrusão utilizado em escala de produção pela empresa.



**Figura 4** - Esquema simplificado do equipamento de extrusão utilizado em escala de produção na TMG Automotive (adaptado de [6])



Para o fabrico de um revestimento pelo processo de extrusão não há uma preparação prévia das matérias-primas, uma vez que são compradas em forma de grânulos e alimentadas diretamente na extrusora. Os materiais utilizados neste processo são os TPE's (TPV's, TPO's, POE's, TPS's e TPU's) e poliolefinas (PP, LDPE e LLDPE), entre outros. Todos os materiais usados já vêm adequadamente aditivados do fornecedor, sendo apenas necessária a incorporação de pigmentos em forma de *masterbatch*, de modo a garantir o cumprimento do objetivo de cor delineado pelo cliente.



### 3. OBJETIVOS

O principal objetivo da dissertação consiste, a partir do processo de extrusão, no desenvolvimento e produção de uma espuma flexível de base TPE, com uma massa volúmica entre 400 kg/m<sup>3</sup> e 700 kg/m<sup>3</sup> para aplicação no interior automóvel. Para isso, a dissertação encontra-se dividida nas seguintes etapas: caracterização das matérias-primas, extrusão de espumas com as diferentes matérias-primas e agentes de expansão, e extrusão de espumas a partir de misturas de matérias-primas.

Na primeira etapa, que foi a caracterização das matérias-primas, o objetivo focou-se na compreensão das características termomecânicas das matérias-primas e dos *masterbatches* de agente de expansão. Esta é uma etapa importante pois permite correlacionar as características das espumas com a análise feita nesta fase. Foram realizados ensaios de termogravimetria de forma a determinar as temperaturas de decomposição e quantidade de gás libertado por parte dos *masterbatches* de agentes de expansão. No caso das matérias-primas, foram realizados ensaios de DSC com o objetivo de observar as transições de fase ou térmicas, assim como a energia associada a essas transições. Os ensaios de Rheotens, que está acoplado ao reómetro capilar, tiveram como principal objetivo a determinação da viscosidade extensional das matérias-primas, o que é relevante pois fornece a “reação” do fundido aquando a expansão do gás.

Na segunda etapa o objetivo principal foi a compreensão do comportamento das espumas para diferentes parâmetros de processamento e diferentes percentagens de agente de expansão. Esta etapa foi realizada para todas as matérias-primas e agentes de expansão caracterizados anteriormente. Dado a extrusora da produção utilizada pela TMG ser duplofuso e a atividade de extrusão descrita na frase anterior ser monofuso, foram produzidas também espumas numa miniextrusora presente no departamento de polímeros com o objetivo de comparar o comportamento das espumas numa extrusora monofuso e duplofuso.

Na terceira e última etapa do projeto, foram produzidas misturas das matérias-primas TPO e POE com os dois *masterbatches* de agentes de expansão, cujo objetivo principal foi determinar a influência da quantidade de cada matéria-prima para diferentes percentagens de agente de expansão. Nesta última etapa o intuito da caracterização morfológica foi quantitativa, ou seja, a partir de imagens analisadas por um *software* disponível no departamento de engenharia de polímeros foi determinado o número de células, o tamanho e o arredondamento para as diferentes condições impostas. O mesmo foi observado quanto à caracterização mecânica, sendo o intuito a observação do comportamento das espumas aquando sujeitas a ensaios de tração e rasgo.



## 4. ESTADO DA ARTE

Para uma melhor compreensão dos assuntos abordados no decorrer deste relatório é importante entender alguns conceitos teóricos que estão diretamente relacionados com o tópico em análise. Posto isto, neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica relativamente às matérias-primas abordadas (TPE's, poliolefinas e agentes de expansão), às espumas poliméricas e à extrusão de espumas.

### 4.1. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os elastómeros termoplásticos, também conhecidos como TPE's, designam-se como materiais que apresentam características de fabrico dos termoplásticos e o comportamento elástico dos elastómeros convencionais. Os TPE's, contrariamente aos elastómeros, podem ser reciclados e reprocessados. Todas estas vantagens fazem com que a taxa de utilização destes materiais aumente de ano para ano. A procura global destes materiais aumenta cerca de três por cento anualmente e é previsto que o seu consumo chegue às sete milhões de toneladas em 2024 [7,8].

A maioria dos TPE's apresentam duas fases: rígida e flexível. A fase rígida confere ao TPE a sua integridade e, por outro lado, a fase elastomérica confere flexibilidade e elasticidade. Muitas vezes as fases são ligadas quimicamente por polimerização em bloco ou em enxerto [9].

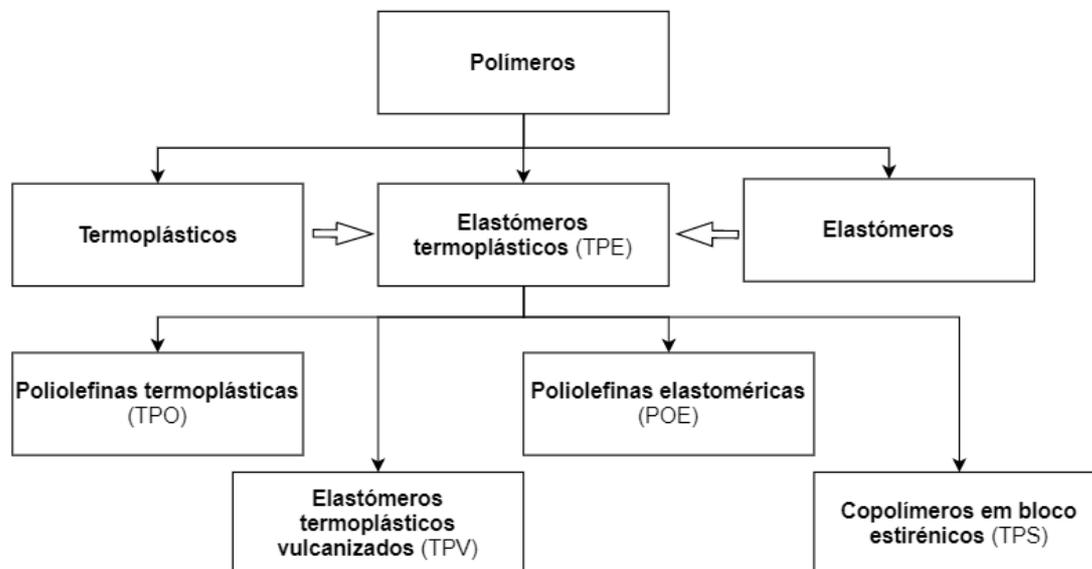
Os TPE's apresentam diversas vantagens e desvantagens em comparação com um elastómero convencional. No que diz respeito às vantagens, é possível salientar:

- Processamento mais simples e com menos etapas, uma vez que os TPE's apresentam a simplicidade de processamento dos termoplásticos, oferecendo maior eficiência e menor custo;
- Tempo de fabrico mais curto, levando a um produto final com menor custo;
- Reciclagem do material residual. Tal como nos termoplásticos, o desperdício inerente ao processamento dos TPE's pode ser reciclado para produzir peças com as mesmas propriedades do material virgem;
- Na maioria dos casos, os TPE's apresentam menor densidade que os elastómeros convencionais [9].

Algumas das desvantagens dos TPE's em comparação com a borracha vulcanizada convencional são a baixa resistência a temperaturas elevadas, a quantidade de TPE's no mercado com baixa dureza é reduzida e o módulo de elasticidade dos TPE's é inferior ao módulo das borrachas vulcanizadas convencionais [9].



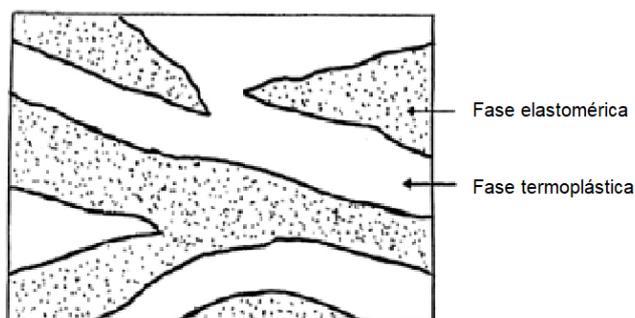
Na Figura 5 está apresentado um diagrama elementar com alguns TPE's que são utilizados pela TMG.



**Figura 5** - Diagrama exemplo da família de TPE's.

#### 4.1.1 Poliiolefinas termoplásticas (TPO's)

As poliiolefinas termoplásticas são materiais que combinam polipropileno (co ou homopolímero) e um componente elastomérico, normalmente POE ou EPDM não vulcanizado (que conferem ao material uma certa elasticidade). Na Figura 6 está representada uma vista em 2D de uma mistura de uma poliiolefina termoplástica [10].



**Figura 6** - Morfologia de uma mistura de TPO (adaptado de [10]).

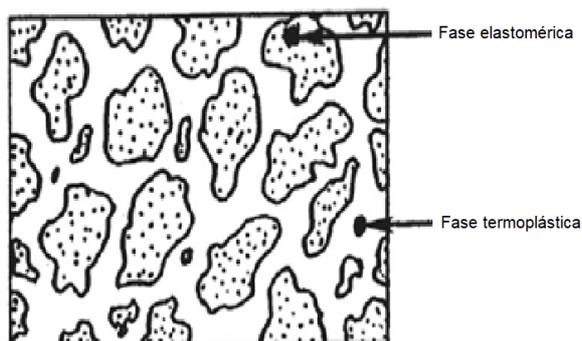
Estes materiais são produzidos usando catalisadores de metalloceno, e a geometria deste determina a sequência da cadeia do polipropileno (como atática, sindiotática ou isotática), bem como o peso e a distribuição molecular da matéria-prima. Portanto, estas características vão determinar a microestrutura da mistura polimérica [11].



As propriedades dos TPO's dependem muito do tamanho e distribuição das estruturas moleculares. As poliolefinas formam estruturas cristalinas denominadas como esferulites, que podem ser descritas como um conjunto de cadeias de polímero que se compactam umas às outras e formam um núcleo denso. Pode-se então dizer que os componentes poliolefinicos de uma mistura constituem a fase cristalina, à excepção do PP atático pois neste caso a cristalinidade é praticamente nula, e os componentes elastoméricos a fase amorfa. Devido à boa flexibilidade, resistência à degradação e excelente processabilidade estes materiais têm sido amplamente utilizados na indústria automóvel [11].

#### 4.1.2 Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPV)

Os elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPV's) são misturas de poliolefinas (PP ou polietileno) com um componente elastomérico (como por exemplo EPDM), no entanto, esta fase elastomérica é vulcanizada, contrariamente aos outros TPE's, cuja fase elastomérica não sofre vulcanização (ou apenas parcialmente) [12]. Na Figura 7 está representada a morfologia em 2D de um TPV.



**Figura 7** - Morfologia de um elastómero termoplástico vulcanizado (adaptado de [13]).

Um método bem estabelecido e muito utilizado na preparação de TPV's é chamado de "processo de vulcanização dinâmica". Neste método o elastómero é vulcanizado durante a sua mistura com o termoplástico e quanto mais rápida for a taxa de vulcanização mais rapidamente a mistura consegue garantir boas propriedades, como elevada resistência à fadiga e à tensão de rotura [14].

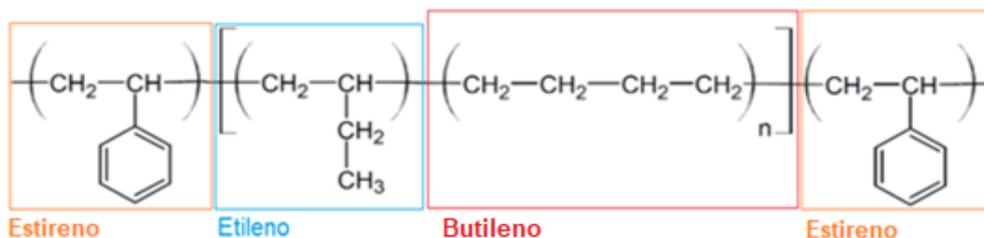
#### 4.1.3 Copolímeros em bloco estirénicos

Os copolímeros em bloco estirénicos são baseados em moléculas simples do tipo A-B-A, onde A é um poliestireno e B um segmento elastomérico. O tipo de copolímero estirénico abordado no trabalho é o SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno). Os materiais com esta estrutura formam duas fases



separadas, o que é muito diferente do que acontece com os copolímeros aleatórios correspondentes [5].

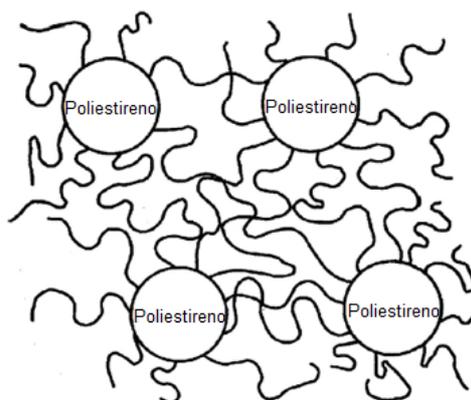
Na Figura 8 é apresentada a estrutura química do SEBS.



**Figura 8** - Estrutura química do SEBS (adaptado de [5]).

Estas duas fases retêm muitas das propriedades do respetivo homopolímero, e o copolímero exibe duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), ao contrário dos copolímeros com estrutura aleatória, que exibem uma única  $T_g$  intermédia. A consequência disto é que nos copolímeros em bloco estirénicos, à temperatura ambiente, o poliestireno é rígido e forte, e a fase elastomérica apresenta-se elástica e facilmente estendida [15].

Na Figura 9 está representada a morfologia de um SEBS (copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno). A fase de poliestireno, que se apresenta como uma pequena parte do volume total, consiste em regiões esféricas separadas. Essas regiões são ligadas às extremidades das cadeias elastoméricas e esta forma como eles formam pontos de junção multifuncionais são semelhantes às ligações cruzadas que ocorrem num elastómero vulcanizado convencional. A diferença é que estas ligações cruzadas são de natureza física e as ligações de vulcanização são de natureza química, e portanto, menos estáveis [16].



**Figura 9** - Morfologia de um copolímero em bloco S-E-B-S (adaptado de [16]).



#### 4.1.4 Elastómeros Poliolefinicos (POE)

Os elastómeros poliolefinicos consistem em copolímeros de base etileno ou outra  $\alpha$  – olefina, como por exemplo buteno ou octeno, e são uma classe de polímeros relativamente recente que surgiu devido aos avanços na polimerização por catalisadores de metaloceno [17]. Representam um dos maiores crescimentos em termos produtivos no mercado, dado a poderem substituir outros polímeros, tal como borrachas de etileno propileno (EPM e EPDM), etileno acetato de vinila (EVA), copolímeros em bloco estirénicos (SBC's) e policloreto de vinila (PVC).

Os POE's apresentam-se úteis quando existe a necessidade de promover a flexibilidade ou resistência ao impacto do produto final e é possível ser processado por extrusão. Para além disso são compatíveis com a maioria das poliolefinas e TPE's, tornando desta forma os POE's uns dos materiais mais requisitados para aplicações automóveis, especialmente em TPO's [18].

Atualmente, existem POE's disponíveis com diferentes propriedades desde amorfos a cristalinos e de reduzida a elevada massa molecular. Como principais vantagens, os POE's apresentam-se:

- Adequados para aplicações termoplásticas e termoendurecíveis, tanto como polímero principal ou em compósitos;
- São materiais com elevada elasticidade, rigidez e dúcteis a temperaturas reduzidas;
- São recicláveis [19].

## 4.2. AGENTES DE EXPANSÃO

Os agentes de expansão são os materiais responsáveis pela produção da estrutura celular que dá origem a uma espuma. Estes podem ser classificados como agentes de expansão físicos ou agentes de expansão químicos [20].

### 4.2.1 Agentes de expansão físicos

Os agentes de expansão físicos são materiais que são injetados no equipamento no estado líquido ou gasoso. Alguns são líquidos com reduzido ponto de ebulição, como por exemplo o pentano e o álcool isopropílico, permanecendo líquidos no fundido para pressões elevadas. Quando a pressão é reduzida, o agente expansor altera rapidamente do estado líquido para gasoso e expande a matriz polimérica. Outros tipos de agentes de expansão incluem os chamados gases inertes, tal como o dióxido de carbono e o azoto. Estes materiais dissolvem-se como vapores no fundido polimérico e, após uma



queda de considerável de pressão, aumentam o seu volume (expandindo desta forma a matriz polimérica) [5].

#### 4.2.2 Agentes de expansão químicos

Os agentes de expansão químicos são materiais que libertam gases quando são submetidos a temperaturas iguais ou superiores à sua temperatura de decomposição. De forma geral, a sua decomposição resulta na libertação de gases que provocam a expansão da matriz (geralmente azoto ( $N_2$ ), e/ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e em resíduos sólidos que permanecem na espuma final) [21,22].

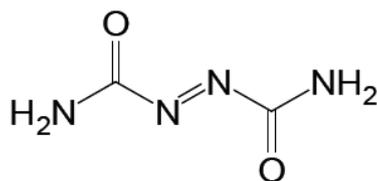
O processo de decomposição do agente de expansão pode ser exotérmico ou endotérmico. O gás libertado pelo agente de expansão químico exotérmico geralmente é o azoto ( $N_2$ ), enquanto nos endotérmicos o resultado da sua decomposição é o dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Esta reação é irreversível e o gás gerado deve solubilizar-se na matriz. A mistura formada entre o gás libertado e o polímero é imiscível e as condições de processamento e o tipo de polímero influenciam a solubilidade da mistura [23].

##### **i. Agentes de expansão químicos exotérmicos**

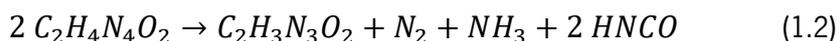
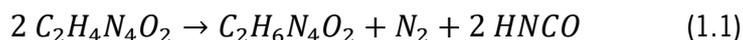
Os agentes de expansão químicos exotérmicos libertam energia durante a sua decomposição, posto que, quando é removido o estímulo, nomeadamente temperatura, este tipo de agentes de expansão continuam a decompôr durante um determinado período de tempo, devido ao facto de a sua reação libertar energia. Neste tipo de agentes de expansão químicos o principal gás libertado é o azoto [21].

A azodicarbonamida, designada também por ADCA, e respetivas misturas são a família de agentes de expansão químicos mais utilizados em todo o mundo, sendo que na Europa Ocidental representam 90% do consumo dos agentes de expansão químicos [14]. Na sua forma básica, esta é encontrada em pó fino mas também está disponível como um material pré-disperso num polímero na forma de *masterbatch*. A ADCA é considerada um agente de expansão químico barato e pode ser utilizado com a maioria dos polímeros, no entanto, em polímeros sensíveis como o policarbonato e o PET não podem ser usados devido à degradação destes durante o processo de formação da espuma. [21]

Na Figura 10 é possível observar a estrutura química da azodicarbonamida ( $C_2H_4N_4O_2$ ) e nas equações 1.1, 1.2 e 1.3 estão representadas as reações de decomposição propostas por *Stevens* [24] e *Lober* [25][26].



**Figura 10** - Estrutura química da ADCA (retirado de [12]).



Os resíduos sólidos resultantes da reação de decomposição atuam como agentes de nucleação de modo a promover a formação das células, como o urazol ( $C_2H_3N_3O_2$ ) e a hidrazocarbonamida ( $C_2H_6N_4O_2$ ), e os gases gerados promovem o crescimento da célula, como o ácido isocianico (HNCO), amoníaco ( $NH_3$ ), azoto ( $N_2$ ) e monóxido de carbono (CO). Normalmente os produtos da decomposição resultantes são 33% gasosos (dos quais 62% são  $N_2$ , 35% CO e 3%  $NH_3$  e  $CO_2$ ) e 67% resíduos sólidos. [27]

Este agente de expansão apresenta uma temperatura de decomposição dentro do intervalo de temperaturas de 200 e 215°C, podendo no entanto ser reduzida até aproximadamente 150°C através da utilização de ativadores (como por exemplo óxido de zinco, estanho, ureia, aminas de álcool e ácidos orgânicos). Esta redução da temperatura de decomposição pode ser benéfica se o intuito for que esta temperatura coincida com a temperatura de processamento da matriz polimérica [27].

## ii. Agentes de expansão químicos endotérmicos

Contrariamente ao descrito no parágrafo anterior, os agentes de expansão químicos endotérmicos absorvem energia durante a fase de decomposição, resultando em elevados intervalos de tempo e temperatura de decomposição. O principal gás libertado é o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e um exemplo de um agente de expansão químico com características endotérmicas é o bicarbonato de sódio [28].

O  $NaHCO_3$ , designado de bicarbonato de sódio, é um agente de expansão químico endotérmico e o principal gás resultante da sua decomposição é o dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Também gera da sua decomposição água como resíduo [27].



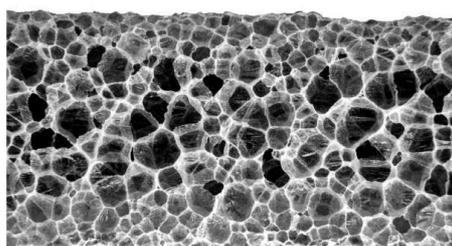
A temperatura de decomposição do bicarbonato de sódio pode variar entre 130°C e 150°C, mas se estiver combinado com ácido cítrico esta temperatura pode variar entre os 160°C e os 210 °C. Normalmente a mistura entre o ácido cítrico e o bicarbonato de sódio é de 44% e 56%, respetivamente [29].

### 4.3. ESPUMAS

#### 4.3.1 Revisão histórica, definição, classificação e propriedades das espumas

As espumas poliméricas apareceram na história da ciência entre 1910 e 1920, quando surgiu o primeiro polímero celular resultante da borracha natural. Na década de 1930 começaram a ser produzidas espumas flexíveis e semi-flexíveis tendo como polímero base as poliolefinas e o policloreto de vinilo. No caso das espumas rígidas, as mais estudadas, dentro do mesmo período de tempo citado, baseiam-se nas espumas de poliestireno e poliuretano. O poliuretano foi inventado pelo Dr. Otto Bayer em 1937, no início da Segunda Guerra Mundial, e tinha como função substituir a borracha no revestimento de materiais tais como, madeira e metais. Passado alguns anos, desenvolveu-se a espuma de poliuretano e começou a ser usada na indústria automóvel para estofos e na construção civil como isolamento térmico e sonoro [30, 31, 32].

O conceito de espuma pode ser definido basicamente como uma matriz contínua densa constituída por vazios gasosos, que se encontra normalmente no estado sólido ou líquido [5]. Na Figura 11 está representado um exemplo de uma espuma produzida através do processo de extrusão cuja matriz polimérica é de base TPE.

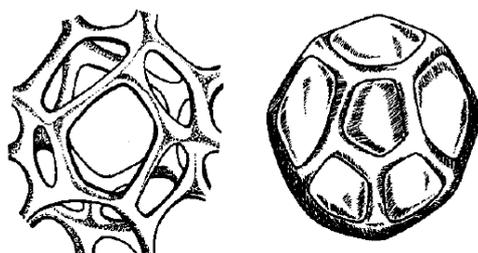


**Figura 11** - Exemplo de uma imagem de microscopia de uma espuma produzida pelo processo de extrusão [33].

Essencialmente, a nomenclatura padrão para uma espuma, ao nível da estrutura celular, densidade e materiais, como estabelecido pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) são necessários para minimizar a confusão de comunicação [5]. A fase gasosa presente nas células abertas são os gases atmosféricos e nas células fechadas essa fase pode ser composta por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ou por outros gases, dependendo do agente de expansão utilizado. As espumas



de célula aberta permitem uma melhor capacidade de absorção e permeabilidade, enquanto que as de célula fechada permitem melhores características mecânicas, fator importante para o estudo desta dissertação [34-36]. Na Figura 12 estão representadas em formato de desenho uma espuma de célula aberta e de célula fechada, respetivamente.



**Figura 12** - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta (à esquerda), e de célula fechada (à direita) (adaptado de [35]).

Na Tabela 1 encontram-se diferentes classificações das espumas.

**Tabela 1** - Classificação das espumas (adaptado de [21]).

<b>Categoria</b>	<b>Terminologia</b>	<b>Intervalo</b>
<b>Densidade</b>	Alta, média, baixa	$>0.5$ , $0.2-0.5$ , $<0.2$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
<b>Dimensão</b>	Placa, folha grossa e fina	$>2$ , $1-2$ , $<1$ (cm)
<b>Estrutura</b>	Célula aberta ou fechada	50% da célula aberta como limite
<b>Tamanho da célula</b>	Nano, microcelular, espuma	$<1$ , $1-100$ , $>100$ $\mu\text{m}$
<b>Natureza</b>	Flexível e rígido	-

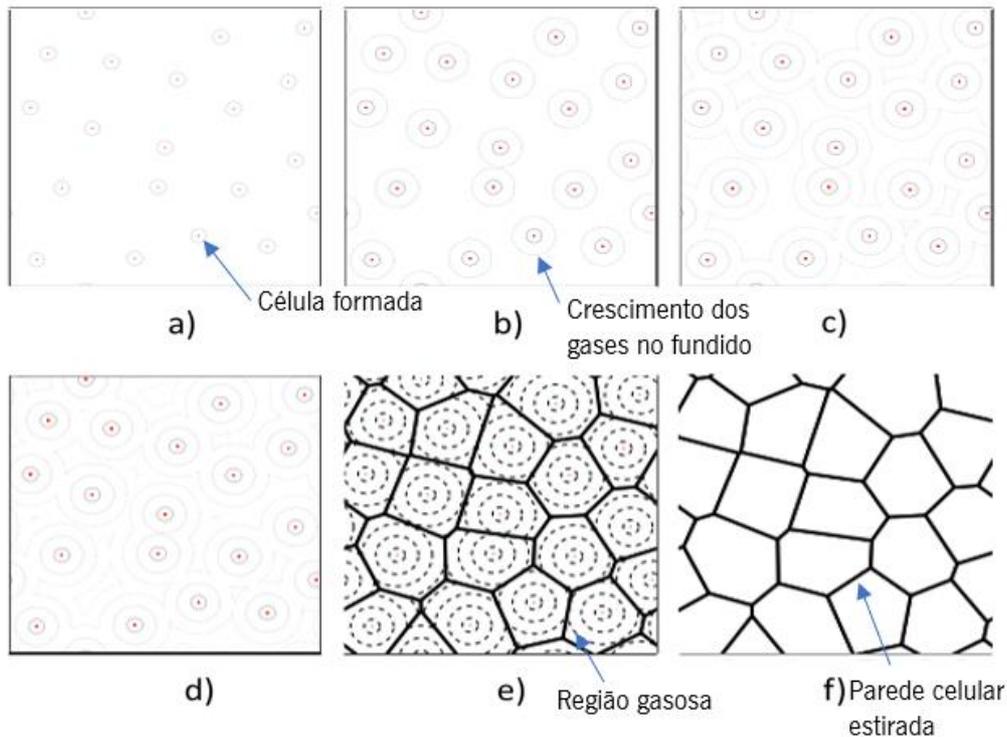
Passando para o domínio técnico, o tipo de polímero, de agente de expansão e da técnica de expansão da espuma formada são fatores que influenciam a formação e as propriedades da espuma final. [20] Concentrando na espuma, as variáveis independentes são o tipo de gás, o conteúdo do gás, condições de processamento e as variáveis dependentes são a sua estrutura, morfologia e propriedades finais. A morfologia da espuma está relacionada com a estrutura da matriz polimérica, sendo que as ramificações da cadeia polimérica e a cristalinidade os fatores mais importantes [37].

O intervalo de massa volúmica das espumas pode variar desde os  $1,6 \text{ kg}/\text{m}^3$  aos  $960 \text{ kg}/\text{m}^3$ , o que e promove a resposta a diferentes aplicações necessárias com massas volúmicas específicas consoante o pretendido [38].



#### 4.3.2 Mecanismo de formação das espumas

A produção de espumas poliméricas compreende três etapas essenciais: formação ou nucleação das células, crescimento das células e por último, estabilização da estrutura celular. O entendimento destas é fundamental de forma a entender como é alcançada a estrutura celular de uma espuma. Na Figura 13 é apresentada uma representação esquemática das respetivas etapas de formação de uma célula. [39]



**Figura 13** - Etapas de formação de uma espuma: a) nucleação; b), c) e d) crescimento; e) e f) estabilização da célula (adaptado de [39]).

##### i. Formação ou nucleação da célula

Nucleação é o termo designado a qualquer processo que provoca a formação de uma célula no polímero fundido. Considerando uma quantidade de polímero fundido completamente saturada com um determinado agente de expansão, com uma mudança de fase, seja por indução de pressão ou temperatura, a solução torna-se em um sistema supersaturado. Continuando a mesma linha de raciocínio, a mistura entre o polímero e o gás tem tendência a formar pequenas células de maneira a restabelecer um estado de energia estável. A teoria clássica da nucleação de células em polímeros classifica o processo de nucleação em dois tipos: nucleação homogénea e heterogénea [40, 41, 42].



Na nucleação homogénea, após a mudança de fase, dá-se de forma aleatória a formação espontânea de pequenos vazios gasosos dentro do polímero fundido e, quando uma célula atinge um tamanho crítico as outras células, de tamanho menor, tendem a migrar para esta zona, coalescendo e proporcionando o crescimento da unidade [43].

No caso da nucleação heterogénea, assume-se que o gás é disperso em um ambiente heterogéneo, com pelo menos duas fases distintas. Os elementos atribuídos à teoria heterogénea são, entre outros, as matrizes poliméricas, as cargas e também as cristalites (no caso dos polímeros semicristalinos). Quando ocorre a formação da célula, o gás tende a migrar para a região com menor energia. No processo de nucleação heterogénea com cargas, a região com menor energia encontra-se entre a área de contacto da matriz polimérica com a carga [43].

Os agentes de expansão químicos são normalmente por natureza de nucleação heterogénea. Os principais disponíveis no mercado são a azodicarbonamida e o bicarbonato de sódio [44].

## **ii. Crescimento da célula**

Após a célula estar formada, dá-se a segunda fase na produção da espuma, designada de crescimento da célula. Esta etapa ocorre devido à difusão dos gases dentro da fase líquida da célula e é condicionado pela formação do gás e pela capacidade desta de deformar a matriz polimérica [45].

Inicialmente a forma da célula é esférica e à medida vai crescendo passa a apresentar-se sob a forma de poliedros devido às interações com as células vizinhas, proporcionando assim uma redução da espessura das paredes que, no caso da resistência da película ser reduzida, pode acabar por romper a parede [40]. O tamanho da célula é influenciado por vários fatores tais como, a temperatura do material, a pressão interna do gás e a tensão superficial do polímero [20, 46].

## **iii. Estabilização da célula**

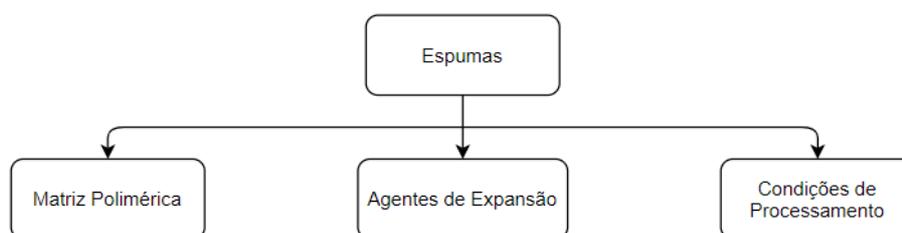
A estabilização das células dá-se devido ao processo de solidificação. Nesta etapa o sistema passa do estado gás-fundido para gás-sólido. Quando a mudança de estado se dá, a temperatura diminui, reduzindo a difusão do gás e a pressão de dilatação até ser impossível o crescimento da bolha devido ao rápido aumento de viscosidade ou pela formação de ligações cruzadas [20, 47].



#### 4.4. EXTRUSÃO DE ESPUMAS

Desde a década de 1970 que a extrusão de espumas tem vindo a ser aplicada na indústria como um método fundamental na produção de espumas poliméricas [5]. É um processo simples, com custo reduzido e pode ser utilizado na obtenção de espumas em forma de tubo, filmes e perfis.

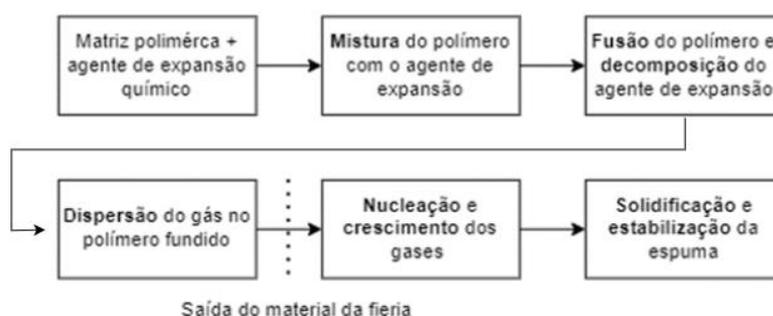
Para a produção de uma espuma por extrusão é necessário que exista uma matriz polimérica (no caso em estudo serão as poliolefinas e os elastómeros termoplásticos), um agente de expansão e uma extrusora com as devidas especificações. Na Figura 14 está representado um simples diagrama com os três parâmetros essenciais à sua produção.



**Figura 14** - Parâmetros para a extrusão de espumas.

No processamento de espumas poliméricas com agente de expansão químico, como por exemplo a azodicarbonamida, este deve ser decomposto na zona de plastificação e quando sai pela fiação expande formando a espuma. Se a extrusão for com agente de expansão físico, este processo consiste na injeção sob pressão do agente de expansão na extrusora (numa zona em que a matriz polimérica já se encontra no estado fundido). Na dissertação a extrusão de espumas ocorre a partir da utilização de *masterbatches* de agentes de expansão químicos.

Na Figura 15 encontra-se ilustrada uma representação geral da extrusão de espumas com a utilização de *masterbatches* de agentes de expansão químicos.



**Figura 15** - Etapas gerais da produção de uma espuma por extrusão.



Nas últimas décadas vários os autores estudaram e deram a conhecer com os seus relatos as espumas, quer seja por métodos de fabrico, materiais envolvidos na produção e ensaios efetuados.

Na patente de *Ladney Jr.* [48], é descrita a produção de espumas pelo processo de extrusão. Segundo *Ladney*, as composições podem conter várias misturas de matrizes poliméricas e diferentes agentes de expansão, sejam estes gasosos líquidos ou sólidos (no caso dos agentes de expansão químicos). *Ladney* aconselha o uso de uma extrusora monofuso com razão  $L/D = 20$  e afirma que quanto maior a razão  $L/D$ , melhor será a mistura e a uniformidade da espuma produzida.

Segundo *Jaakko I. Raukoka* [49], para extrudir espumas em forma de filme de misturas de PP/HMSPP, as condições de processamento a ter em conta são: temperatura, pressão e controle do fluxo do material viscoelástico. Adicionalmente, o PP apresenta reduzida resistência de fundido, fazendo com que este não tenha força suficiente para reter o gás expandido. Para além disso, o PP normalmente apresenta uma estrutura celular linear e tais polímeros não apresentam o comportamento necessário para resistir à força de alongamento durante a formação da célula formada. As razões descritas anteriormente tornam difícil a produção de espumas de estrutura celular uniforme e reduzido conteúdo de células abertas. De forma a melhorar a qualidade da estrutura celular desta poliolefina foram exercidas modificações que contribuíram para a melhoria do polipropileno. Neste estudo, as incapacidades inerentes ao polipropileno foram resolvidas a partir do uso de um polipropileno com alta resistência de fundido

*Pieter Spitael e Christopher W. Macosko* [50], analisaram a viscosidade extensional de vários polímeros e procederam ao estudo da mistura desses polímeros utilizando dióxido de carbono como agente de expansão. Neste trabalho foi quantificada a viscosidade extensional uniaxial e as espumas em termos de massa volúmica, tamanho de células e concentração de células. Foi observado que os polímeros com estrutura molecular linear não apresentaram *strain hardening* (endurecimento por tensão) enquanto que os polímeros ramificados mostraram um acentuado *strain hardening*. Também se concluiu que o *strain hardening* evita a coalescência das células e conduz a maiores concentrações de células. Foram produzidas espumas de PP com  $CO_2$ , usando 0,5% de talco como agente nucleante.

*M. H. Wagner et al.* [51] indicaram que a partir de experiências de reometria capilar acoplado a um acessório de Rheotens é possível determinar a força necessária para alongar um filamento extrudido em função da taxa de estiramento.

Segundo *Doroudiani et al.* [52], a estrutura celular das espumas semicristalinas é mais difícil de controlar em comparação com as espumas de polímeros amorfos, visto que as células não conseguem



crecer devido à formação de cristalites durante o arrefecimento, tornando a estrutura celular da espuma não uniforme.



## 5. EXPERIMENTAL

### 5.1. MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas na dissertação resumem-se a dois *masterbatches* de agente de expansão, duas poliolefinas e quatro elastómeros termoplásticos (TPE's). Todas as matérias-primas encontram-se na forma de grânulos.

Os dois *masterbatches* utilizados eram constituídos por um *carrier de* LDPE e por azodicarbonamida ou bicarbonato de sódio. Estes foram escolhidos com o intuito de avaliar um agente de expansão exotérmico e endotérmico com possível viabilidade comercial e temperaturas de decomposição distintas.

As duas poliolefinas são o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o polipropileno (PP). O LDPE foi escolhido devido à sua estrutura molecular ramificada, promovendo assim uma maior resistência de fundido, e o PP porque é um polipropileno de alta resistência de fundido, também conhecido como (HMSPP).

Por último, os quatro elastómeros termoplásticos (TPE's) escolhidos foram um elastómero termoplástico poliolefínico (TPO), elastómero poliolefínico (POE), copolímero em bloco estirénico (SEBS) e um elastómero termoplástico vulcanizado (TPV). Todas as matérias-primas indicadas anteriormente são utilizadas no processo produtivo da empresa, sendo nesta dissertação estudado o seu comportamento aquando extrudidas como espumas.

Na Tabela 2 é possível observar as massas volúmicas das matérias-primas em estudo.

**Tabela 2** - Massas volúmicas das matérias-primas em estudo.

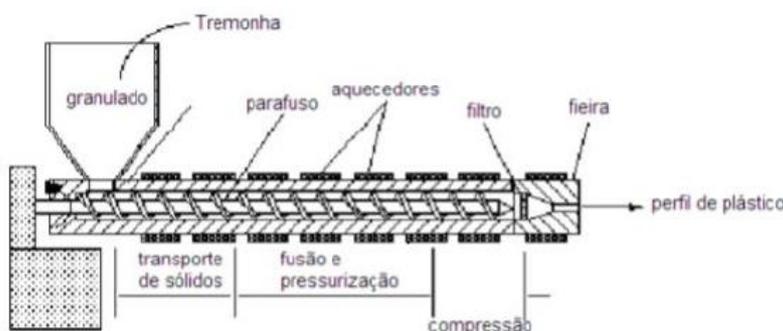
Matérias-primas	Método de teste	Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	MFI (g/10 min) 190° C, 2,16 kg
TPO	ISO 1183-1	880	0,53 ± 0,03
POE	ASTM D792	870	0,15 ± 0,00
TPV	ISO 1183-2	880	0,25 ± 0,00
PP	Não identificado	950	0,67 ± 0,04
LDPE	ISO 1183 (A)	921	0,24 ± 0,00
SEBS	Não Identificado	1100	-



## 5.2. EXTRUSÃO DE ESPUMAS

### 5.2.1 Extrusora monofuso

A extrusora utilizada para a produção das espumas é da marca *Periplast*, constituída por uma tremonha (onde é inserida a matéria-prima base misturada com o *masterbatch* de agente de expansão), um cilindro monofuso com L/D de 30 (no qual ocorre a fusão da matéria-prima, a decomposição do agente de expansão e a mistura entre ambos) e uma fieira (onde ocorre a enformação do material). Acoplada à extrusora encontra-se a calandra e os rolos de puxo.



**Figura 16** - Esquema de uma extrusora monofuso.

O perfil de temperaturas utilizado nas respetivas zonas foi de 160°C, 180°C, 200°C, 200°C, 190°C e de 180°C, 200°C, 220°C, 220°C, 200°C. As temperaturas impostas na extrusora aumentam de forma uniforme ao longo do cilindro de forma a proporcionar uma decomposição mais tardia do agente de expansão, garantindo que o mesmo só decompõe quando o fundido se encontra sob a pressão adequada.

O tempo de residência foi observado através da introdução de um material traçador no polímero alimentado na extrusora. Posto isto, mediu-se o tempo desde a entrada do pigmento na extrusora, até à sua saída pela fieira. Mediu-se para as duas velocidades em estudo (30 rpm e 90 rpm).

A fieira é de formato retangular, o que resulta em espumas que emergem perfil retangular perfeitamente definido. A abertura da fieira manteve-se constante para todos os ensaios realizados e compreende uma abertura entre 0,90 cm e 0,95 cm. A calandra e os rolos de puxo estiveram sempre abertos de forma a não comprometer a espuma formada. A cada ensaio realizado foram retirados os seguintes dados:

- Débito (g/min) – medição da massa de extrudido durante 1 minuto;
- Temperatura do material à saída da fieira (°C) – com o recurso a uma câmara termográfica, fez-se a medição da temperatura do material imediatamente após a saída da fieira;



Nesta atividade experimental foi criado um DOE Full Factorial (Tabela 3) de forma a estudar as influências e interações das condições de processamento na massa volúmica e estrutura celular das espumas. Os parâmetros em estudo são a temperatura da extrusora ( $^{\circ}\text{C}$ ), a temperatura da fieira ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a velocidade do fuso (rpm).

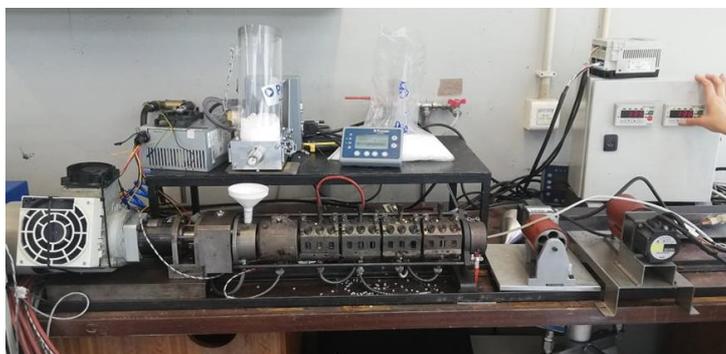
**Tabela 3** - DOE realizado na extrusão de espumas em monofuso.

Ensaio	Temperatura da extrusora ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura da fieira ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocidade do fuso (rpm)
1	190	200	30
2	190	200	90
3	190	220	30
4	190	220	90
5	200	200	30
6	200	200	90
7	200	220	30
8	200	220	90

Quanto à percentagem de agente de expansão, definiu-se para as espumas de ADCA uma percentagem de 3% e no bicarbonato de sódio de 9%. A percentagem de azodicarbonamida foi definida de acordo com estudos internos feitos anteriormente na TMG e revisão bibliográfica estudada para este projeto, e a percentagem de bicarbonato de sódio foi definida devido a este *masterbatch* de agente de expansão libertar cerca de um terço de gás comparativamente com a azodicarbonamida.

### 5.2.2 Processo de extrusão em duplofuso

Dado a extrusora utilizada na produção por parte da TMG ser duplofuso e a que se utiliza em escala laboratorial monofuso, foram produzidas espumas numa mini-extrusora duplofuso co-rotativa, que é um protótipo existente no Departamento de Engenharia de Polímeros. Na Figura 17 encontra-se representada a extrusora de duplo fuso utilizada.



**Figura 17** - Extrusora de duplo fuso e respetivos equipamentos.



A linha de extrusão em causa é constituída pela extrusora (com um comprimento de 90 cm), fieira circular (diâmetro de 3 mm) e dois rolos de puxo (a distância até ao primeiro rolo é de 12 cm e do primeiro ao segundo é de 28 cm).

A alimentação ocorre a partir de um doseador A dosagem foi variada conforme a velocidade do fuso, para 30 rpm a dosagem foi de 5% e para 90 rpm foi de 10%. As matérias-primas utilizadas foram o POE e o TPO com 3% de azodicarbonamida e 9% de bicarbonato de sódio a diferentes temperaturas de processamento e velocidades de fuso. Na Tabela 4 estão representadas as condições de ensaio adotadas na extrusão de espumas em duplofuso.

**Tabela 4** - Condições de ensaio das espumas extrudidas na extrusora duplofuso.

Agente de expansão	Matéria-prima	T <sub>extrusora</sub> (°C)	Velocidade do fuso (rpm)	
Azodicarbonamida	POE	190	30	
			90	
	TPO	200	30	
			90	
	Bicarbonato de Sódio	POE	190	30
				90
TPO		200	30	
			90	
Azodicarbonamida	POE	190	30	
			90	
	TPO	200	30	
			90	
	Bicarbonato de Sódio	POE	190	30
				90
TPO		200	30	
			90	

### 5.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 5.3.1 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é fundamental neste trabalho, visto que permite o conhecimento das temperaturas de decomposição e as percentagens de perda de massa dos *masterbatches* de agentes de expansão. O equipamento utilizado para a análise termogravimétrica foi o modelo Q500 da TA Instruments (Q500), presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.



O procedimento do ensaio consiste na colocação de grânulos de agente de expansão no cadinho sendo estes grânulos submetidos a uma atmosfera de nitrogénio (fluxo constante de 50 mL/min) variando de uma temperatura de 30 a 800°C. Os ensaios foram executados a uma taxa de varrimento de 10°C/min.

### 5.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento

No procedimento utilizado, as amostras foram submetidas a uma primeira fase de aquecimento que serve apenas para eliminar toda a memória processual da matéria-prima (que além do processo de polimerização e transformação em pellets do fornecedor), arrefecimento e novamente de aquecimento.

O ensaio de DSC foi realizado na TMG Automotive de acordo com a norma D4318-12. O equipamento utilizado foi um TA Instruments, modelo DSC Q200 (Figura 22), usando um cadinho em alumínio vazio como referência e outro com a matriz polimérica.

Foram realizados dois ensaios para cada amostra de forma a obter uma maior certeza nos valores obtidos. Para cada ensaio, o método de análise foi o seguinte:

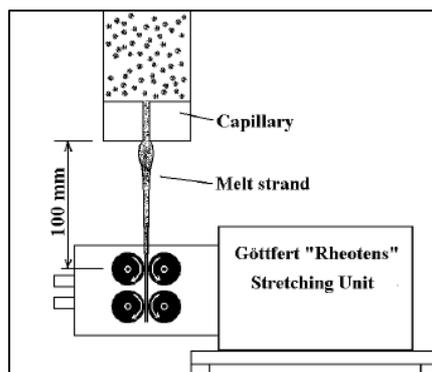
- 1 - Estabilização da temperatura a 40°C;
- 2 - Aumento da temperatura a uma taxa de 10°C/min até 220°C;
- 3 - Redução da temperatura a uma taxa de 10°C/min até -90°C;

Aumento da temperatura até aos 220 °C. O primeiro aumento de temperatura é realizado numa tentativa de eliminação da história térmica da amostra, sendo apenas válido como resultado final o segundo varrimento

### 5.3.3 Resistência de fundido

O ensaio para determinar a resistência de fundido das matérias-primas foi realizada no equipamento Rheotens 71.97, do fabricante Gottfert, que foi acoplado a um réometro capilar GOTTFERT Rheo Tester 2000, que gera o filamento do polímero fundido. O fio foi extrudido a 200°C e a 220°C no capilar de 2 mm e  $L/D=20$ , e foi estirado através de duas roldanas metálicas, a uma aceleração de 12 mm/s<sup>2</sup>, até romper. A distância entre a feira e as rodas foi de 10 cm, mantendo-se constante para todos os ensaios.

Na Figura 18 encontram-se apresentados: unidade de medição Rheotens (a) e o réometro utilizado na realização dos ensaios.



**Figura 18** - Modelo esquemático do estiramento do fundido desde a saída do capilar até ao Rheotens (retirado de [56]).

Através do software do equipamento, foi gerada uma curva de força (cN) por velocidade (mm/s). Os valores obtidos são a média de 3 medidas de força máxima (cN) e velocidade de estiramento (cm/s).

#### 5.3.4 Massa volúmica

Para a medição da massa volúmica o foi necessário uma balança de precisão, um medidor de espessuras, um cunho circular com 3,6 cm<sup>2</sup> de área e uma prensa. Foram cortadas 5 amostras para cada ensaio.

Foi feita uma comparação da massa volúmica das amostras antes e depois de serem secas e não foram observadas variações de massa nem de espessura. Após obtidos os valores de massa e espessura foi apenas necessário calcular a massa volúmica segundo a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

As unidades da massa volúmica utilizadas são as empregues pelo sistema internacional (kg/m<sup>3</sup>).

#### 5.3.5 Microscopia ótica

A morfologia das espumas foram analisadas por microscopia ótica, pelo facto de ser possível observar em detalhe a morfologia das células formadas através desta técnica.

Ao longo do projeto foram utilizados dois microscópios diferentes, visto que para a extrusão das espumas com matérias-primas singulares o equipamento utilizado foi um microscópio ótico Nikon SMZ – 2T com *software*, presente na TMG Automotive.

O equipamento utilizado na observação das amostras das espumas de misturas de TPO e POE foi a lupa estereoscópica Olympus SZ-PT disponível no laboratório de microscopia do Departamento de Engenharia de Polímeros, à qual se encontrava acoplada uma câmara digital Leica DFC280. A interface entre os equipamentos anteriores é o software apresentado acima. A ampliação utilizada foi de 4.5x, recorrendo sempre a uma ocular fotográfica de 2.5x (ampliação total de 4.5x2.5). Através da utilização



desta técnica de microscopia ótica em particular, é possível observar em detalhe a estrutura celular da espuma sendo também possível através do software “Leica Application Suite V4.4” fazer uma análise quantitativa das células, através do cálculo automático do número, da dimensão (diâmetro equivalente) e do alongamento das células, sendo apenas efetuar alguns ajustes em algumas das imagens.

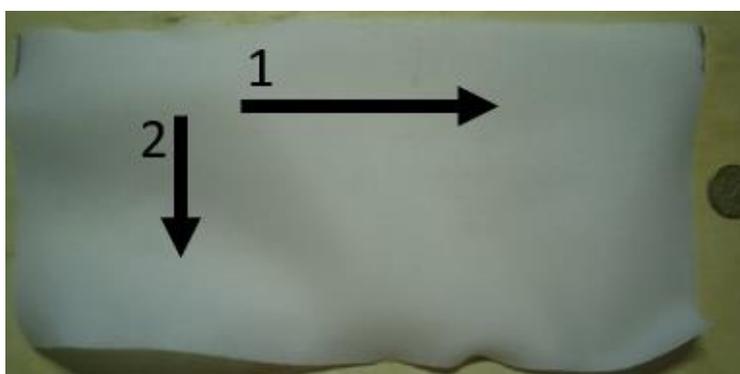
Os valores médios dos parâmetros em estudo (diâmetro equivalente e arredondamento) encontram-se definidos por intervalos, uma vez que são determinados a partir da maior população observada (número de células) em função de um determinado número de valores. Assumindo que os gráficos se assemelham por exemplo a uma distribuição normal, os valores médios são registados a partir do máximo da distribuição.

Relativamente ao diâmetro equivalente, a relação entre este parâmetro e o número de células encontra-se sempre representado do lado esquerdo. O número de células em função do seu arredondamento encontra-se sempre do lado direito da mesma figura. Estas relações podem ser observadas em maior detalhe no Anexo VII.

Quanto ao número de células, tendo as fotografias a mesma ampliação e, de modo a ser possível fazer uma comparação válida entre as diferentes condições, nas imagens em que a espessura da espuma é inferior à fotografia, foi feita a subtração da área total (área da fotografia) pela área não correspondente à superfície da espuma (área inaproveitável). O número de células encontrado nessa fotografia foi dividido pela área útil (área correspondente à superfície da espuma), sendo possível então obter o número de células por metro quadrado.

#### 5.3.6 Tração

Seguindo o indicado pela norma, os ensaios de rigidez, tração e rasgo estão caracterizados em duas direções. Na Figura 19 encontram-se ilustradas as duas direções, sendo a direção 1 correspondente à direção da teia e a direção 2 à trama.



**Figura 19** - Direções teia e trama da espuma.



O ensaio de resistência à tração foi realizado para as espumas produzidas com misturas de TPO e POE, segundo a norma ISO 1798. O equipamento utilizado para a realização do ensaio de tração foi um dinamómetro Shimadzu Autograph AG-X 5kN. As amostras foram acondicionadas por um período de pelo menos 16 horas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de humidade relativa. Após o acondicionamento das amostras, foram medidas as espessuras em três zonas diferentes, tendo sido calculada a média das dimensões para posterior introdução no *software* do dinamómetro.

### 5.3.7 Rigidez

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente a uma velocidade de 500 mm/min e com distância entre as amarras de 100 mm.

Tal como o ensaio de tração, o ensaio de determinação da rigidez foi realizado nas espumas produzidas com misturas de TPO e POE, de acordo com a norma VDA 230-209. Para a realização do ensaio, foi utilizado um medidor de rigidez em flexão, uma chave de fenda de binário, uma régua e um cunho.

De cada espuma produzida foram cortados 6 provetes (3 na direção da teia e 3 na direção da trama) com dimensões de 30 por 50 mm e as amostras foram acondicionadas durante pelo menos 24 horas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de humidade relativa. Em cada ensaio, o procedimento foi o seguinte:

- Corte dos provetes (30 x 50 mm) na direção da teia e trama, e respetivo acondicionamento;
- Ligar o equipamento de rigidez e selecionar o método “Bending test”;
- Efetuar o ensaio de referência;
- Definir no equipamento a distância do teste, selecionando uma distância de 5 mm;
- Colocar o provete na braçadeira de tensão alinhando a sua extremidade com a da braçadeira (confirmar com a régua que o comprimento da extremidade que permanece livre de aperto corresponde a 15 mm);
- Com recurso à chave de fenda de binário aperta-se o provete, regulando previamente o valor de binário;
- Início do ensaio.

Após a determinação dos resultados, é efetuada a média dos três ensaios realizados para cada direção. Os valores de rigidez são expressos em Newton (N).



#### 5.3.8 Rasgo

O ensaio de determinação da resistência ao rasgo foi realizado nas espumas produzidas com misturas de TPO e POE, segundo uma norma interna da empresa.

Relativamente às condições do ensaio, as amarras encontram-se a uma distância de 50 mm e a velocidade do ensaio é de 200 mm/min. As amostras foram acondicionadas, por um período mínimo de 24 horas, a  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 6\%$  de humidade relativa. O procedimento deste ensaio consiste em:

1. Cortar cinco provetes (com dimensão de 50 mm x 150 mm) uniformemente e paralelamente no sentido longitudinal;
2. Realização de um corte ao centro no sentido perpendicular com a dimensão de 50 mm;
3. Fixação das pernas do provete (que foram produzidas pelo corte) no centro das maxilas, de maneira a que o golpe longitudinal fique paralelo à direção de tração;
4. Execução do teste a uma velocidade de 200 mm/min.



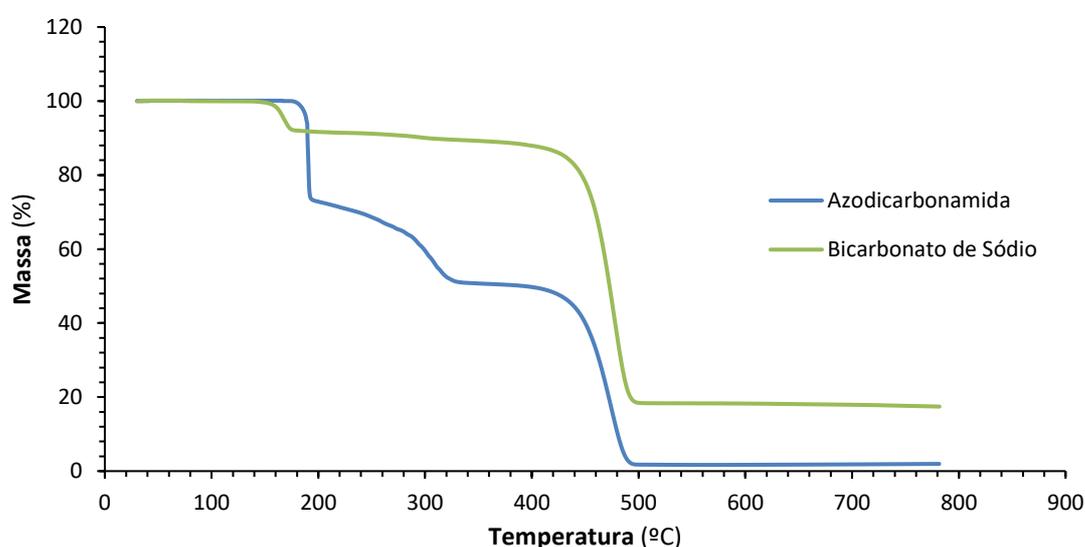
## 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos no âmbito do desenvolvimento de espumas flexíveis, por extrusão, com densidade inferior a  $700 \text{ kg/m}^3$ . Posto isto, serão apresentados os resultados obtidos quanto à caracterização das matérias-primas e extrusão de espumas das matérias-primas e de misturas destas com os dois agentes de expansão.

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 6.1.1 Termogravimetria (TGA)

As curvas de TGA obtidas para as amostras são apresentadas na Figura 20.



**Figura 20** - Curvas obtidas nos ensaios de TGA.

O *masterbatch* de bicarbonato de sódio apresenta uma temperatura de decomposição inferior ao *masterbatch* de azodicarbonamida. Também se observa que o bicarbonato apresenta duas fases de perda de massa, enquanto que a azodicarbonamida apresenta três fases. No entanto, nas temperaturas típicas de processamento do processo de extrusão na TMG (entre  $140^\circ\text{C}$  e  $240^\circ\text{C}$ ), apenas é possível verificar a ocorrência de um patamar de decomposição em ambos os casos.

As temperaturas de decomposição observadas para as amostras de *masterbatch* de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio foram de  $186,3 \pm 0,9^\circ\text{C}$  e  $159,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , respetivamente. Na Tabela 5, apresenta-se mais informações sobre a perda de massa de cada um dos agentes de expansão entre os  $140$  e  $240^\circ\text{C}$ . Essa variação de massa está diretamente relacionada com a eficiência do *masterbatch* de agente de expansão utilizado na produção da espuma.

**Tabela 5** – Percentagem de perda de massa das amostras.

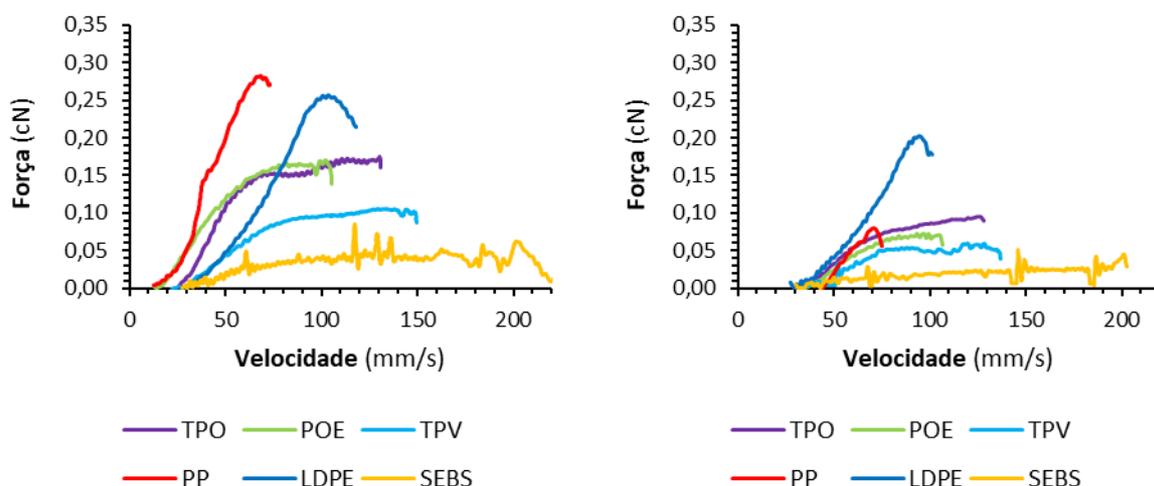
Temperatura (°C)	Azodicarbonamida		Bicarbonato de Sódio	
	Perda de massa (%)	Perda de massa cumulativa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa cumulativa (%)
<b>30 – 140</b>	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,3	0,3 ± 0,3
<b>140 – 160</b>	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,4
<b>160 – 180</b>	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	6,3 ± 0,2	8,1 ± 0,6
<b>180 – 200</b>	26,9 ± 0,2	27,6 ± 0,4	0,4 ± 0,1	8,5 ± 0,7
<b>200 – 220</b>	1,5 ± 0,0	29,1 ± 0,4	0,2 ± 0,0	8,7 ± 0,7
<b>220 – 240</b>	1,7 ± 0,1	30,8 ± 0,5	0,1 ± 0,0	8,8 ± 0,7
<b>Perda de massa total (%)</b>	<b>30,8 ± 0,5</b>		<b>8,8 ± 0,7</b>	

Segundo a tabela a gama de temperaturas em que a azodicarbonamida apresenta a maior perda de massa é entre 180 °C e 200 °C, enquanto que o bicarbonato de sódio apresenta maior redução da sua massa no intervalo entre 160 °C e 180 °C. Para além disso, é possível verificar que para o intervalo de temperaturas em análise, a ADCA apresenta uma perda de massa aproximadamente 3 vezes superior à do bicarbonato, o que demonstra a eficiência muito superior do *masterbatch* de azodicarbonamida na produção de espumas. Conclui-se, por este motivo, que é expectável a necessidade de se incorporar cerca de 3 vezes mais quantidade de *masterbatch* de bicarbonato de sódio do que de ADCA para obtenção da mesma redução de densidade (assumindo como temperatura de processamento em ambos os casos os 240 °C).

#### 6.1.2 Resistência de fundido

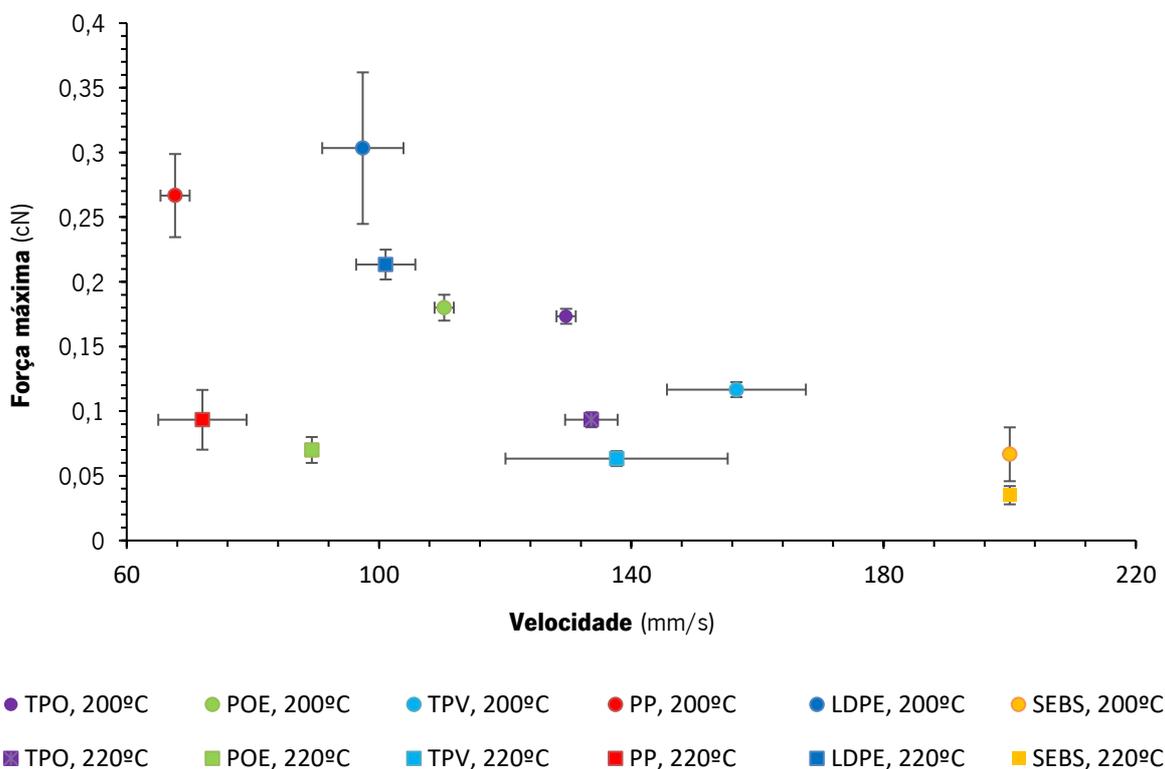
O ensaio de resistência de fundido foi obtido em reometria extensional,. Com base nisso, o objetivo desta análise consiste em compreender quais matérias-primas apresentam maior resistência extensional durante a expansão do gás, a diferentes temperaturas (200°C e 220°C), e posteriormente correlacionar os resultados com as características das espumas.

Na Figura 21, encontram-se representadas as curvas de força em função da velocidade para as resinas a 200°C e a 220°C, à esquerda e à direita, respetivamente.



**Figura 21** - Curvas de força por velocidade a 200°C (à esquerda) e a 220°C (à direita).

Visto que os resultados das curvas dos diferentes ensaios realizados apresentaram um desvio-padrão considerável, na Figura 22 são apresentados os valores de força máxima e respetiva velocidade das curvas apresentadas na Figura 21.



**Figura 22** - Força máxima e respetiva velocidade de cada matéria-prima a 200°C e 220°C.

À temperatura de 200°C, as poliolefinas (LDPE e PP) apresentam valores de força máxima superiores aos TPE's. Além disso, o LDPE tem um valor médio superior ao PP, embora com um desvio-



padrão elevado e que abrange o resultado médio deste último. Esses resultados podem ser justificados pelo facto de que esses materiais possuem uma estrutura molecular ramificada, necessitando de uma maior energia para romper.

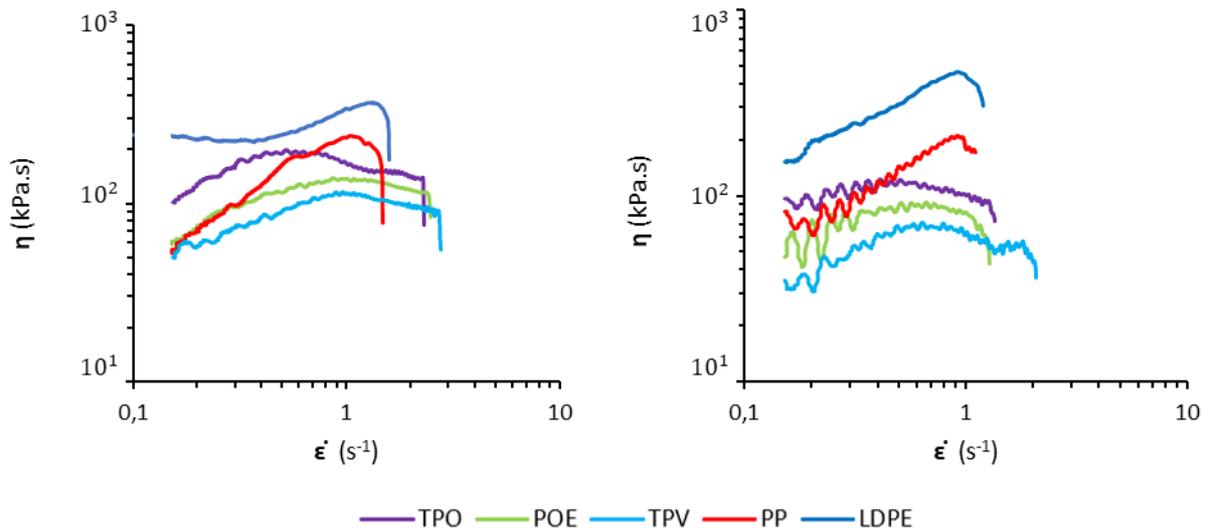
Embora as poliolefinas sejam as matérias-primas que apresentam maior força máxima, também são aquelas que atingem uma velocidade inferior na rotura. Por outro lado, o SEBS foi a matéria-prima que demonstrou uma velocidade superior na rotura, seguido pelo TPV, sugerindo que esses materiais têm uma maior capacidade de deformação quando submetidos a velocidades superiores. Portanto, é possível concluir que, a 200°C, embora seja necessária uma energia superior nas poliolefinas para que o estiramento ocorra, as velocidades alcançadas na rotura são inferiores.

Relativamente à temperatura de 220°C, pode-se observar que o aumento da temperatura resulta em uma diminuição da força, embora não tenha um impacto significativo na velocidade, exceto para o POE, que sofre uma redução significativa com o aumento da temperatura. Além disso, pode-se concluir que, a essa temperatura, o LDPE é a matéria-prima que apresenta maior força, enquanto que o PP sofre uma diminuição significativa na força máxima, demonstrando valores semelhantes aos TPE's.

Em relação à velocidade de rotura, constata-se que o aumento da temperatura não provoca um impacto significativo na velocidade, exceto para o POE, que apresenta uma diminuição significativa. Também pode-se observar que, a uma temperatura de 220°C, o TPO e o TPV exibem um comportamento semelhante, concluindo-se, portanto, que o TPO apresenta um decréscimo mais acentuado com o aumento da temperatura em comparação ao TPV.

Na Figura 23, são apresentadas as curvas de viscosidade extensional ( $\eta$ ) em função da taxa de deformação extensional ( $\dot{\epsilon}$ ). Os resultados foram obtidos apartir do software utilizado.

Os resultados do SEBS não estão incluídos devido ao ruído significativo nos dados obtidos para essa matéria-prima, impossibilitando a obtenção de conclusões confiáveis. No Anexo II, é possível encontrar as curvas obtidas para a matéria-primas SEBS, permitindo a visualização desses resultados de forma detalhada.



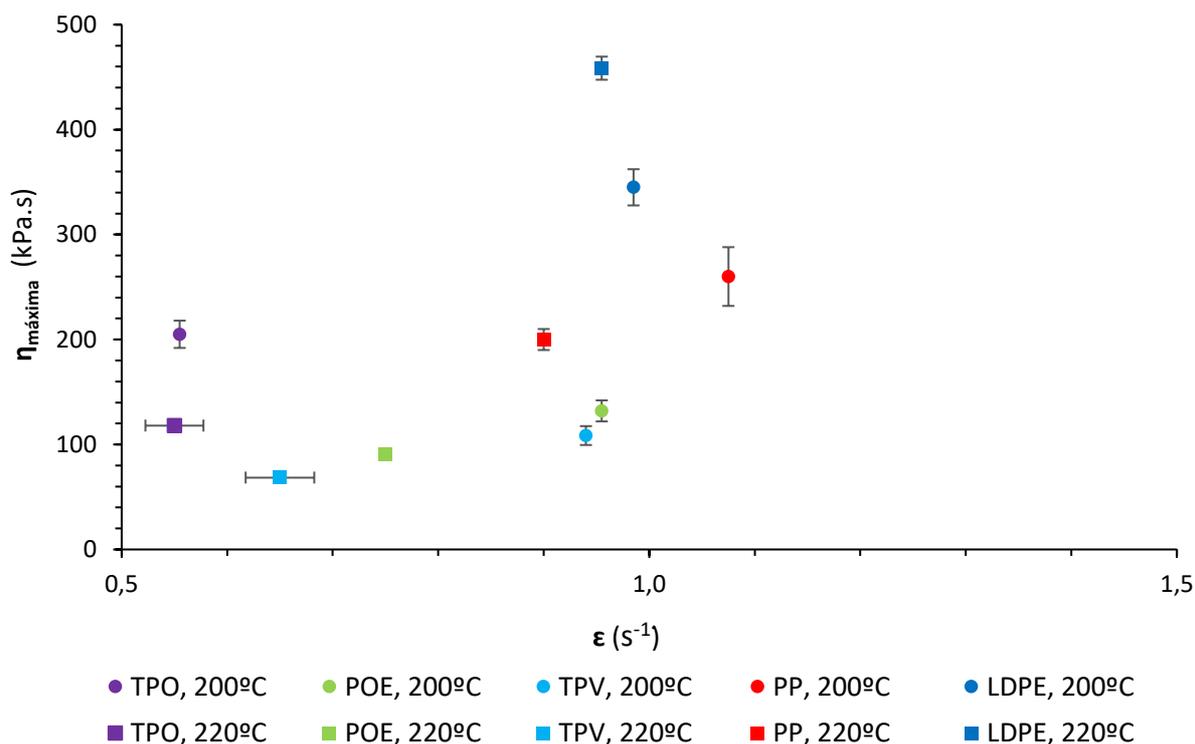
**Figura 23** - Curvas de viscosidade extensional aparente. À esquerda a 200°C e à direita a 220°C.

Na primeira parte das curvas, a viscosidade extensional aparente aumenta com a taxa de deformação até atingir um valor máximo (*strain hardening*). Após esse ponto máximo, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação.

Ao comparar as diferentes matérias-primas, verifica-se que as poliolefinas apresentam um valor máximo de viscosidade superior aos TPEs, porém com taxas de deformação de rotura inferiores. Além disso, observa-se que as poliolefinas possuem um valor máximo de viscosidade extensional mais próximo do valor de rotura em comparação aos TPEs.

Para uma melhor compreensão dos resultados, os valores de viscosidade extensional máxima e suas respectivas taxas de deformação são apresentados na Figura 24.

No Anexo III, estão disponíveis os valores numéricos dos pontos de viscosidade extensional, taxa de deformação máxima e taxa de deformação de rotura do material fundido.



**Figura 24** - Valores de viscosidade extensional máxima e respetiva taxa de deformação, a 200°C e 220°C.

Os valores de viscosidade extensional aparente e taxas de deformação dependem da matéria-prima utilizada. É possível notar que as poliolefinas (PP e LDPE) apresentam valores de viscosidade máxima e de rotura superiores em comparação aos TPE's, tanto a 200°C como a 220°C.

Em relação às taxas de deformação, observa-se que, quando a viscosidade extensional aparente atinge o máximo, as taxas de deformação correspondentes são inferiores nos TPE's em comparação às poliolefinas. No entanto, no momento em que ocorre a rotura do material fundido, as taxas de deformação são superiores nos TPEs em comparação às poliolefinas.

No caso da variação da temperatura, verifica-se que o aumento da temperatura resulta em uma diminuição da viscosidade extensional máxima e da viscosidade de rotura. Quanto à sua influência na taxa de deformação, observa-se que tem um grande impacto na taxa de deformação máxima, mas o aumento da temperatura também provoca uma diminuição na taxa de deformação de rotura.

Também se observa que, no caso das poliolefinas, o valor de taxa de deformação máxima encontra-se relativamente próximo ao valor de rotura, enquanto nos TPE's esses valores são distantes. Isto pode justificar-se pelo facto de que os TPEs são compostos por uma componente elastomérica e outra termoplástica.



Correlacionando os resultados obtidos com as características das espumas, prevê-se que o aumento da temperatura durante a produção das espumas resultará numa menor capacidade das matérias-primas em resistir ao estiramento provocado pela expansão do gás, embora de forma distinta dependendo da matéria-prima em questão. Por exemplo, com base nos resultados obtidos, espera-se que o PP sofra um maior impacto na estrutura celular com o aumento da temperatura em comparação ao SEBS e ao TPV.

## 6.2. EXTRUSÃO DE ESPUMAS

Nesta seção são apresentados os resultados da extrusão de espumas das seis matrizes poliméricas em estudo (TPO, POE, SEBS, PP, LDPE e TPV), utilizando os dois *masterbatches* de agente de expansão (azodicarbonamida e bicarbonato de sódio).

O objetivo é observar o comportamento de cada resina com cada agente de expansão em termos de massa volúmica e estrutura celular, considerando diferentes percentagens de incorporação de *masterbatch* e diferentes condições de processamento (temperatura da extrusora, velocidade do fuso e temperatura da feira).

Dado que a extrusora utilizada em ambiente laboratorial na empresa ser monofuso e a utilizada na produção ser duplofuso, serão também feitas comparações entre as espumas produzidas nessas duas configurações em termos de estrutura celular e massa volúmica.

No Anexo VI é apresentado um fluxograma que resume o trabalho realizado neste subcapítulo.



## 6.2.1 Extrusão de espumas em monofuso

**i. Influência da temperatura da extrusora**

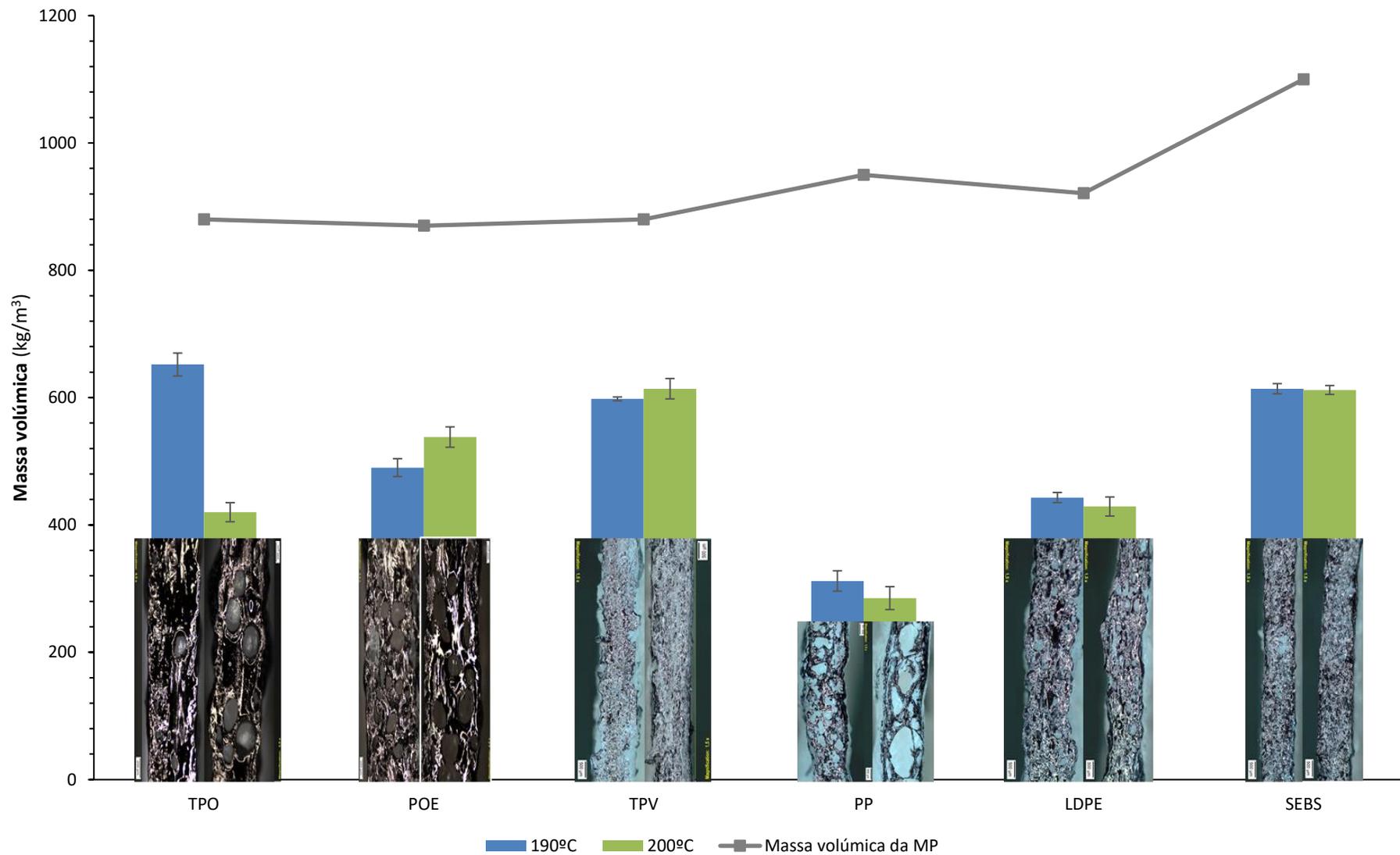
Na Tabela 6 estão representados os valores da temperatura superficial do material à saída da fieira (°C), diferença de pressão (bar) e débito (g/minuto) que foram registados ao longo do processo de extrusão. O tempo de residência observado a uma velocidade de extrusão de 30 rpm foi de 3 minutos e 40 segundos, e a uma velocidade de 90 rpm o tempo de residência registado foi de 1 minuto e 20 segundos.

**Tabela 6** - Valores da temperatura da superfície do material à saída da fieira das espumas com ADCA, a diferentes temperaturas de extrusora.

Matéria-prima	Temperatura da extrusora (°C)	Temperatura do material à saída da fieira (°C)		$\Delta P_{\text{fieira}}$ ( $P_{\text{entrada fieira}} - P_{\text{saída fieira}}$ )		Débito (g/min)	
		ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio
TPO	190	185	190	24	22	32	28
	200	200	195	24	23	35	29
POE	190	195	190	72	62	35	27
	200	200	200	53	57	31	30
TPV	190	195	195	24	62	35	27
	200	200	197	23	57	37	30
PP	190	185	185	13	10	22	24
	200	200	185	14	11	18	32
LDPE	190	190	200	25	23	32	28
	200	195	200	25	23	30	27
SEBS	190	185	195	24	26	39	38
	200	190	200	26	22	38	36

Na Figura 25 é apresentada a influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio, respetivamente.

Os valores de massa volúmica e respetiva estrutura celular são referentes a espumas com temperatura de fieira de 200°C e velocidade de fuso de 30 rpm. Foram escolhidos estes valores devido ao facto de serem os que apresentaram espumas com melhor qualidade celular.



**Figura 25** - Influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida.





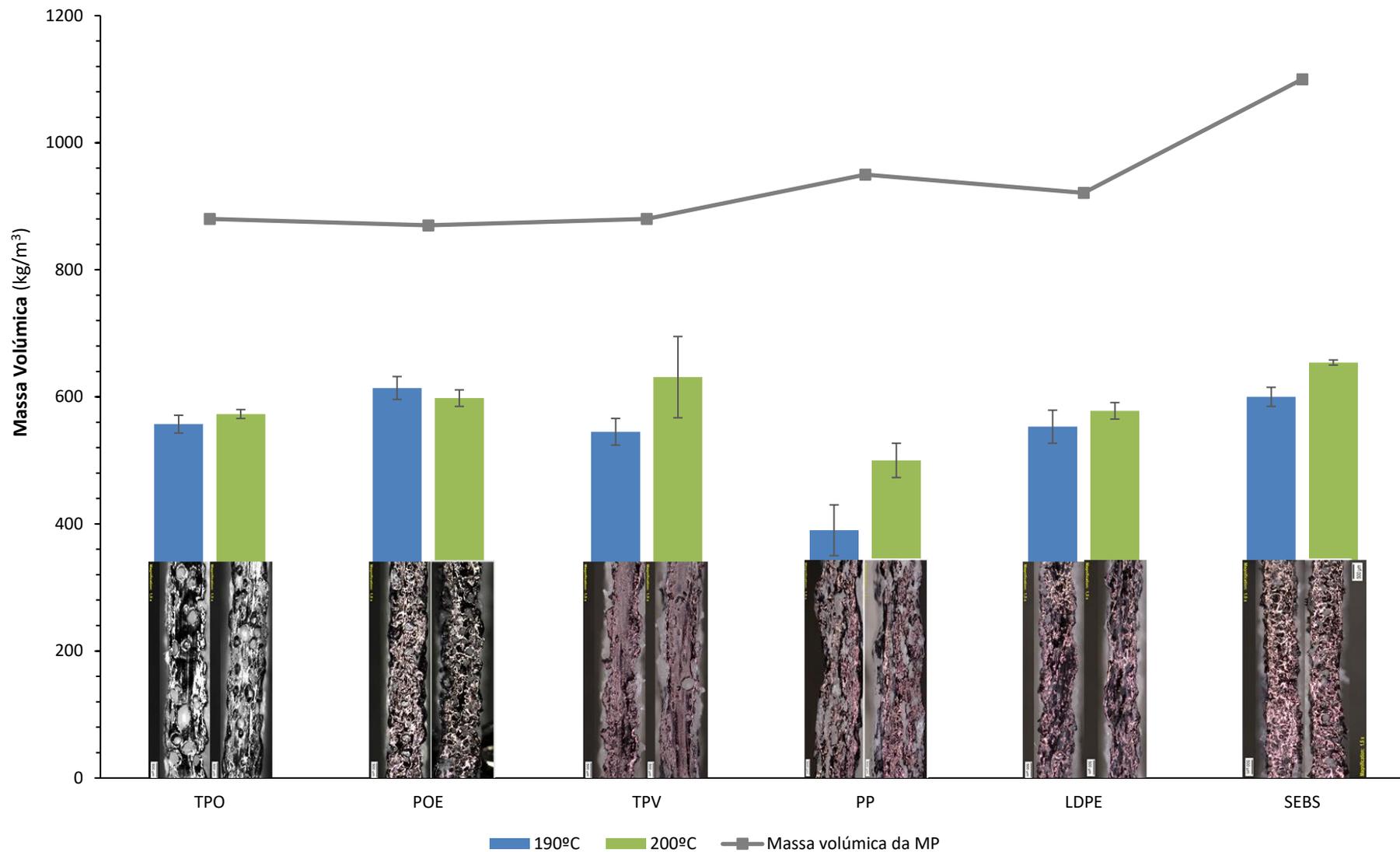
É possível observar que a influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e na estrutura celular é altamente dependente da matéria-prima em questão. No caso do TPO, verificou-se uma diminuição de cerca de 50% da massa volúmica com o aumento da temperatura, enquanto no POE houve um aumento ligeiro. Nas demais matérias-primas, a massa volúmica manteve-se praticamente constante. O mesmo padrão foi observado em relação à estrutura celular, em que o TPO apresentou um maior número de células por unidade de área, o PP mostrou células de tamanho superior, embora em menor quantidade, e nas outras matérias-primas não se observou um impacto significativo da condição de processamento em questão. Com base nisso, conclui-se que o TPO teve o impacto mais significativo na massa volúmica e, juntamente com o PP, apresentou um maior impacto relativamente à estrutura celular.

No caso de SEBS, LDPE e TPV, a temperatura superficial do material à saída da fiação não aumentou significativamente com o aumento da temperatura da extrusora. Como a resistência de fundido dessas matérias-primas não apresenta uma redução tão significativa em comparação com as outras, com o aumento da temperatura (Figura 25), esse parâmetro não teve um impacto significativo na massa volúmica e na estrutura celular. Por outro lado, no caso do PP, que apresenta uma redução significativa de resistência de fundido com o aumento da temperatura, e dado que a temperatura superficial do material aumentou com o aumento da temperatura da extrusora, a estrutura celular também foi afetada. No caso do TPO, a razão pela qual houve uma diminuição significativa na massa volúmica com o aumento da temperatura da extrusora, resultando em um maior número de células na estrutura celular, deve-se ao facto de a temperatura do material à superfície ser de 185°C, o que não permite uma decomposição eficiente do *masterbatch* de azodicarbonamida.

O PP foi a matéria-prima com menor massa volúmica. No entanto, considerando as características do método de medição da espessura e da espuma em si, dada a sua elevada rigidez, os resultados obtidos podem não apresentar a precisão desejada.

Na Figura 26 são apresentados os resultados da influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com bicarbonato de sódio.





**Figura 26** - Influência da temperatura da extrusora na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de *masterbatch* de bicarbonato de sódio.





Verifica-se um aumento considerável da massa volúmica no PP, no TPV e no SEBS, enquanto nas restantes matérias-primas a influência é pouco significativa. Em relação à estrutura celular, para a ampliação em causa, não foi possível observar nenhuma alteração da mesma com o aumento da temperatura da extrusora.

Dado que o aumento da temperatura da extrusora resultou no aumento da temperatura da superfície do material à saída da fiação (conforme indicado na Tabela 6), e considerando que o PP é a matéria-prima com maior decréscimo de resistência de fundido com o aumento da temperatura, justifica-se o aumento da massa volúmica deste material devido à maior capacidade do fundido em se deformar, resultando na rotura das paredes celulares.

No caso do TPV e do SEBS, este aumento não foi observado com tanto impacto devido ao facto de esses materiais não sofrerem uma diminuição tão significativa na sua resistência de fundido com o aumento da temperatura.

Após comparar o comportamento das diferentes matérias-primas com os dois agentes de expansão, constata-se que o impacto da temperatura da extrusora na massa volúmica não foi uniforme. Nas espumas de TPO, POE, PP e LDPE, verificou-se uma menor massa volúmica ao utilizar azodicarbonamida como agente de expansão, enquanto que nas espumas de TPV e SEBS os valores de massa volúmica foram semelhantes para ambos os agentes.

O mesmo padrão foi observado em relação à estrutura celular, uma vez que as espumas de TPO, POE e PP com azodicarbonamida apresentaram um aumento no tamanho das células mais significativo com o aumento da temperatura em comparação com as espumas com bicarbonato de sódio. Nas restantes matérias-primas, não foi observado um impacto significativo da influência da temperatura da extrusora na estrutura celular.



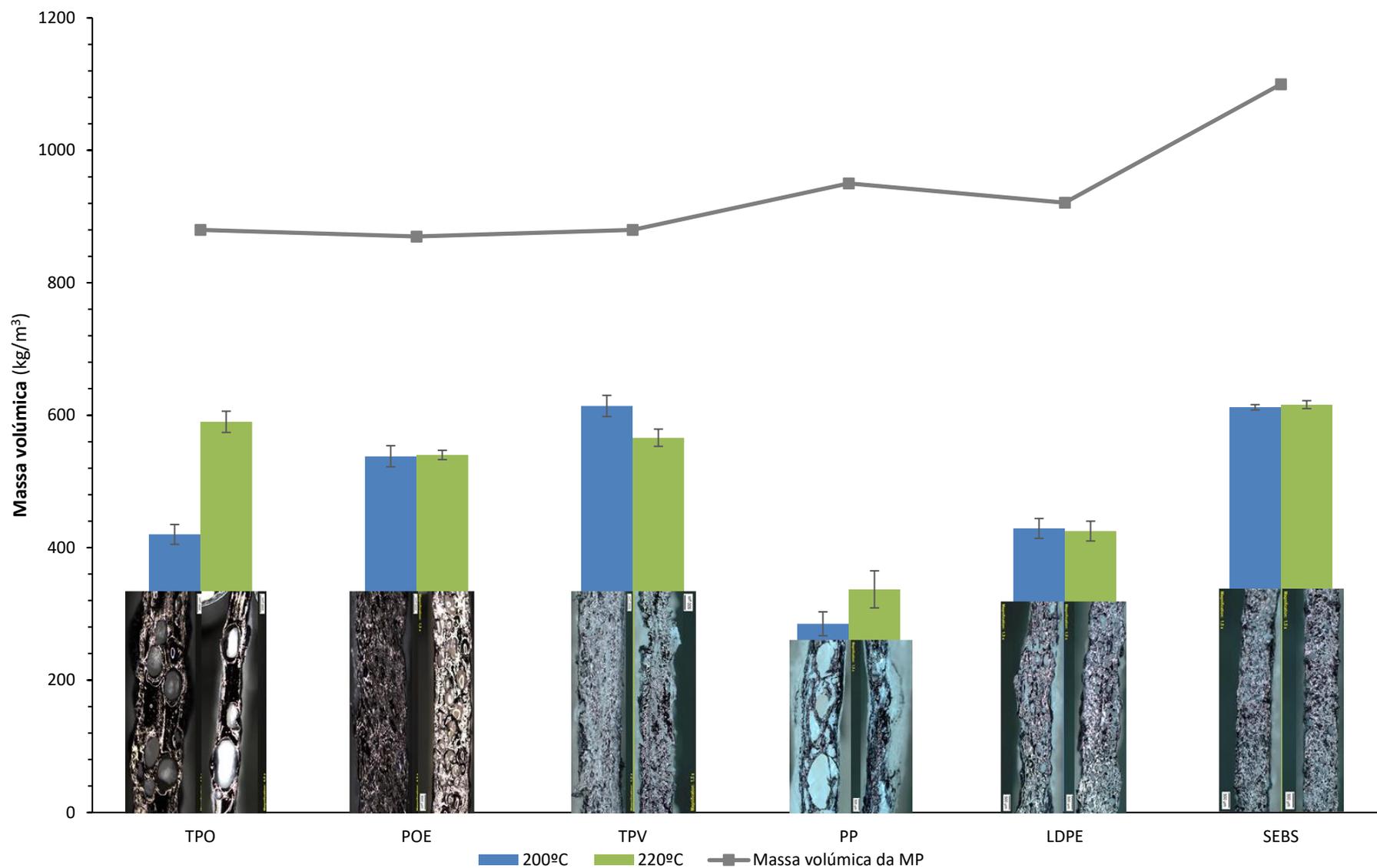
## ii. Influência da temperatura da feira

Na Tabela 7 estão representados os valores da temperatura superficial do material à saída da feira, da queda de pressão e do débito nas espumas das diferentes matérias-primas com azodicarbonamida e bicarbonato de sódio, a diferentes temperaturas de feira.

**Tabela 7** - Valores da temperatura do material à saída da feira das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio a diferentes temperaturas de feira.

Matéria-prima	Temperatura da feira (°C)	Temperatura do material à saída da feira (°C)		$\Delta P$ ( $P_{\text{entrada feira}} - P_{\text{saída feira}}$ )		Débito (g/min)	
		ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio
TPO	200	200	195	24	22	29	33
	220	215	205	21	20	27	31
POE	200	200	200	53	57	37	30
	220	212	205	78	59	33	30
TPV	200	200	197	23	20	37	36
	220	200	205	22	20	39	41
PP	200	200	185	14	11	18	32
	220	207	195	13	11	21	24
LDPE	200	195	200	25	24	30	32
	220	205	200	25	20	30	33
SEBS	200	190	200	21	22	27	36
	220	200	205	22	22	26	39

Nas Figuras 27 e 28 é apresentada a influência da temperatura da feira na massa volúmica e estrutura celular das espumas com ADCA. Os valores de massa volúmica e respetiva estrutura celular são referentes a espumas com temperatura de extrusora de 200°C e velocidade de fuso de 30 rpm.



**Figura 27** - Influência da temperatura da feira na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida.





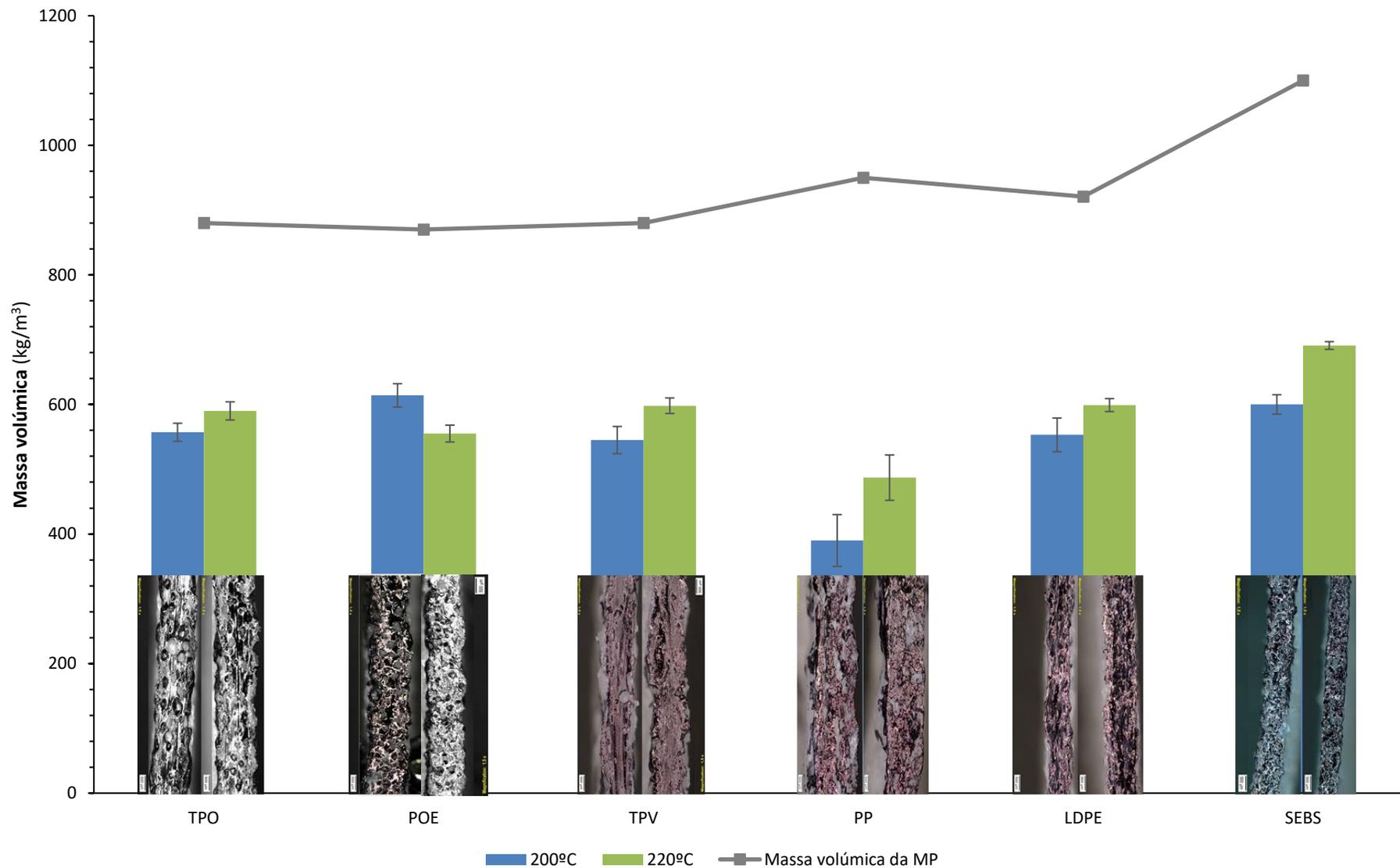
Ao analisar a Figura 28, constata-se que a influência da temperatura da feira nas espumas de azodicarbonamida varia de acordo com a matéria-prima utilizada. No caso do TPO e do PP, verifica-se um aumento da massa volúmica com o aumento da temperatura da feira, enquanto que o TPV apresenta uma diminuição de massa volúmica. Nas restantes matérias-primas, a massa volúmica mantém-se praticamente constante. Quanto à estrutura celular, observa-se um aumento do tamanho das células nas espumas de TPO, embora em menor quantidade, e no caso das espumas de PP ocorre o coalescimento das células para o exterior.

Após ser observado que o TPO regista um aumento significativo da massa volúmica com o aumento da temperatura da feira, também se observa que a par deste aumento, o tamanho das células aumentou, embora em menor número, e a temperatura do material à saída da feira também aumentou. É possível concluir que o aumento da temperatura resultou numa diminuição da resistência de fundido, levando à rotura de células nas espumas de TPO com azodicarbonamida. O mesmo ocorreu com o PP, no entanto, devido à sua acentuada diminuição na resistência de fundido com o aumento da temperatura, constatou-se que o aumento da temperatura da feira provocou a rotura das paredes celulares. Nas restantes matérias-primas, o aumento da temperatura da feira não teve um impacto significativo na massa volúmica nem na estrutura celular, o que é coerente, uma vez que essas resinas não apresentam um impacto significativo na sua resistência de fundido com o aumento da temperatura.

Posto isto, é possível concluir que o aumento da temperatura da feira não resultou numa melhoria da qualidade das espumas de TPO e de PP, visto que ocorreu coalescência de células, resultando num aumento da massa volúmica. Não obstante, nas restantes matérias-primas o aumento da temperatura não demonstrou grande impacto.

Na Figura 28 apresentam-se os resultados da influência da temperatura da feira na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com bicarbonato de sódio.





**Figura 28** - Influência da temperatura da feira na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de *masterbatch* de bicarbonato de sódio.





Com base na análise da figura anterior, verifica-se que o aumento da temperatura da fieira resulta numa diminuição da massa volúmica no caso do POE, enquanto que nas restantes resinas ocorre um aumento. No que diz respeito à estrutura celular, não foi possível identificar nenhuma alteração significativa com o aumento da temperatura da extrusora.

Ao contrário do que foi observado na influência da temperatura da extrusora, constata-se que a temperatura da fieira exerce um impacto significativo na massa volúmica das espumas das diferentes matérias-primas com bicarbonato de sódio.

Desta forma, é possível concluir que, de uma forma geral, o aumento da temperatura da fieira não se revelou benéfico para a produção de espumas. Este aumento provocou uma redução indesejada da resistência de fundido das matérias-primas, no caso das espumas com ADCA, o que levou a uma pior qualidade da estrutura celular. No caso das espumas com bicarbonato de sódio, esse aumento de temperatura levou a uma decomposição indesejada e prematura do agente de expansão.



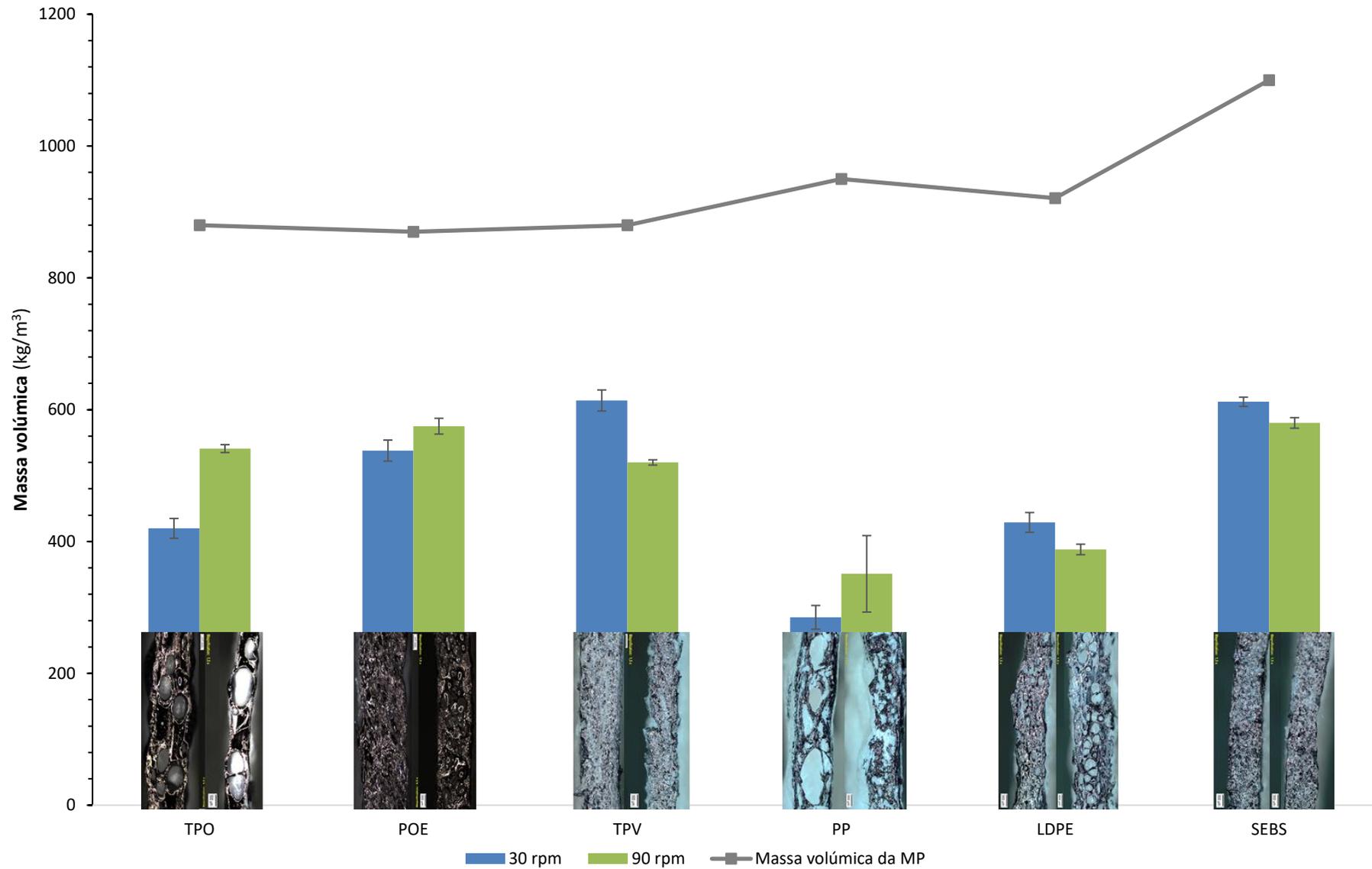
### iii. Influência da velocidade do fuso

Na Tabela 8 são apresentados os valores de temperatura superficial do material à saída da feira (°C), da queda de pressão (bar) e do débito (g/minuto) nas espumas das diferentes matérias-primas com azodicarbonamida e bicarbonato de sódio, a diferentes velocidades de fuso.

**Tabela 8** - Valores da temperatura do material à saída da feira e do débito das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio a diferentes velocidades de fuso.

Matéria-prima	Velocidade do fuso (rpm)	Temperatura do material à saída da feira (°C)		$\Delta P$ ( $P_{\text{entrada feira}} - P_{\text{saída feira}}$ )		Débito (g/min)	
		ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio	ADCA	Bicarbonato de sódio
TPO	30	200	195	24	22	32	34
	90	220	200	30	29	88	89
POE	30	200	200	53	57	31	30
	90	203	205	78	83	89	92
TPV	30	200	197	23	20	37	36
	90	205	210	30	30	94	90
PP	30	200	185	14	11	18	32
	90	200	205	18	15	56	62
LDPE	30	195	200	25	24	21	32
	90	205	210	36	30	50	66
SEBS	30	190	200	24	22	33	36
	90	200	210	25	22	100	109

Nas Figuras 29 e 30 é apresentada a influência da temperatura da feira na massa volúmica e estrutura celular das espumas com ADCA e bicarbonato de sódio, respetivamente. Os valores de massa volúmica e respetiva estrutura celular são referentes a espumas com temperatura de extrusora de 200°C e temperatura de feira de 200°C.



**Figura 29** - Influência da velocidade do fuso na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida.





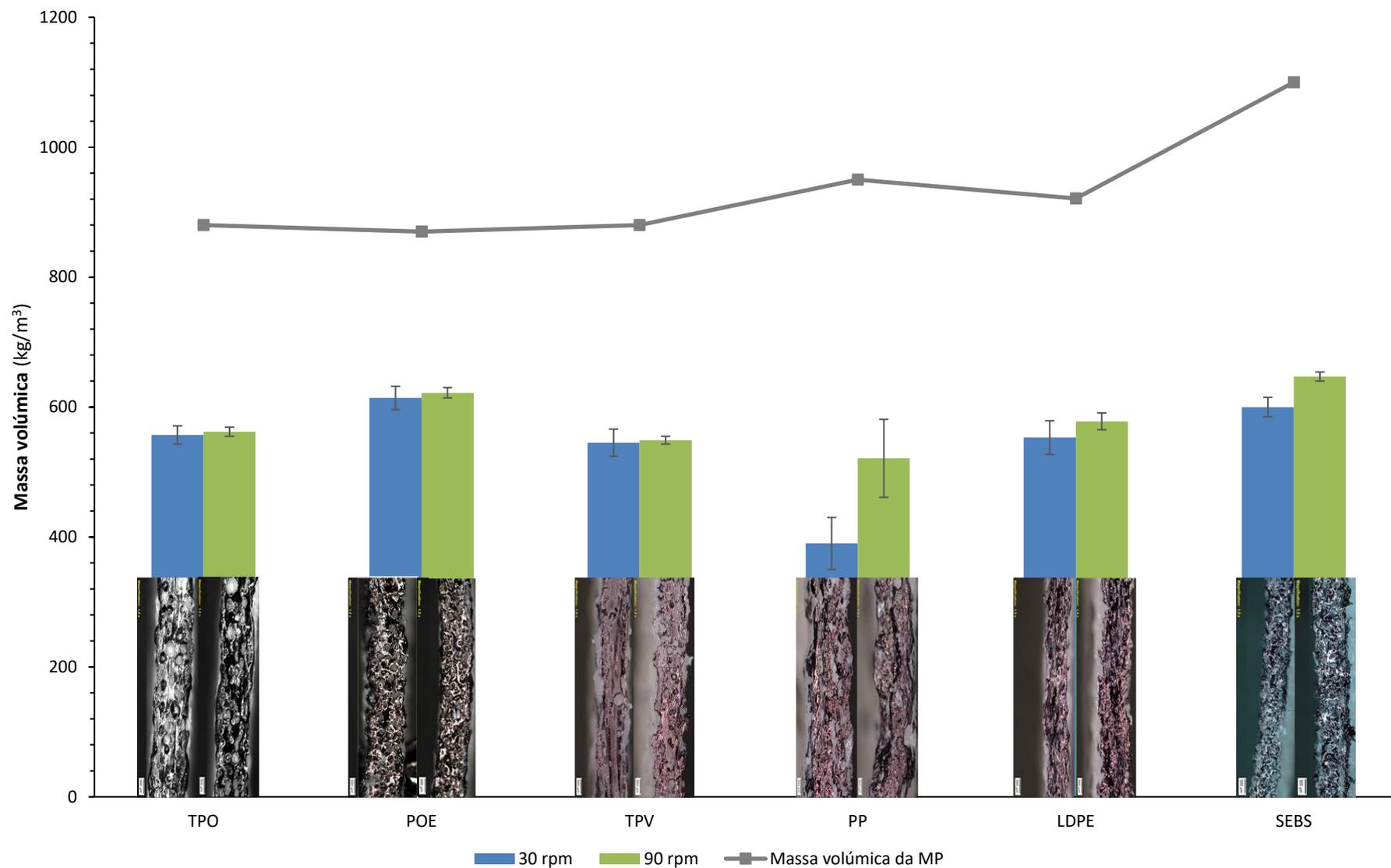
A partir da análise da Figura 30, é possível observar que no caso das espumas de TPO, POE e PP a massa volúmica aumentou com o aumento da velocidade do fuso e, no caso das espumas de TPV, LDPE e SEBS, diminuiu. O mesmo foi observado quanto à estrutura celular, visto que o aumento da velocidade do fuso provocou um aumento do tamanho das células das espumas de TPO, POE, PP e LDPE, e nas restantes não se observou um impacto significativo.

Como mencionado no parágrafo anterior, a massa volúmica das espumas de TPO, POE e PP aumentou com a velocidade do fuso. A par deste aumento, observa-se o crescimento do tamanho das células, o que se deve ao facto de que, como a temperatura do material à saída da fieira aumentou, originou uma menor resistência ao estiramento por parte do fundido, levando a um aumento do tamanho de células no entanto em menor número aparente (coalescência das células), gerando espumas com maior massa volúmica. Devido também à diminuição da resistência de fundido, o tamanho das células de LDPE aumentou, mas neste caso traduziu-se numa diminuição da massa volúmica.

Com isto é possível concluir que, embora no caso das espumas de TPO, PP e POE a diminuição da resistência de fundido não ser benéfica, no caso das espumas com LDPE revela-se conveniente, visto esta matéria-prima apresentar uma elevada resistência de fundido.

Na Figura 30 apresentam-se os resultados da influência da velocidade do fuso na massa volúmica e estrutura celular das espumas das diferentes matérias-primas com *masterbatch* de bicarbonato de sódio.





**Figura 30** - Influência da velocidade do fuso na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das matérias-primas com 9% de *masterbatch* de bicarbonato de sódio.





Relativamente à figura anterior, observou-se que a influência da velocidade do fuso não causou um impacto significativo na massa volúmica das matérias-primas, visto que só o PP é que demonstrou uma resposta distinta ao estímulo, verificando-se um aumento da massa volúmica com a velocidade do fuso.

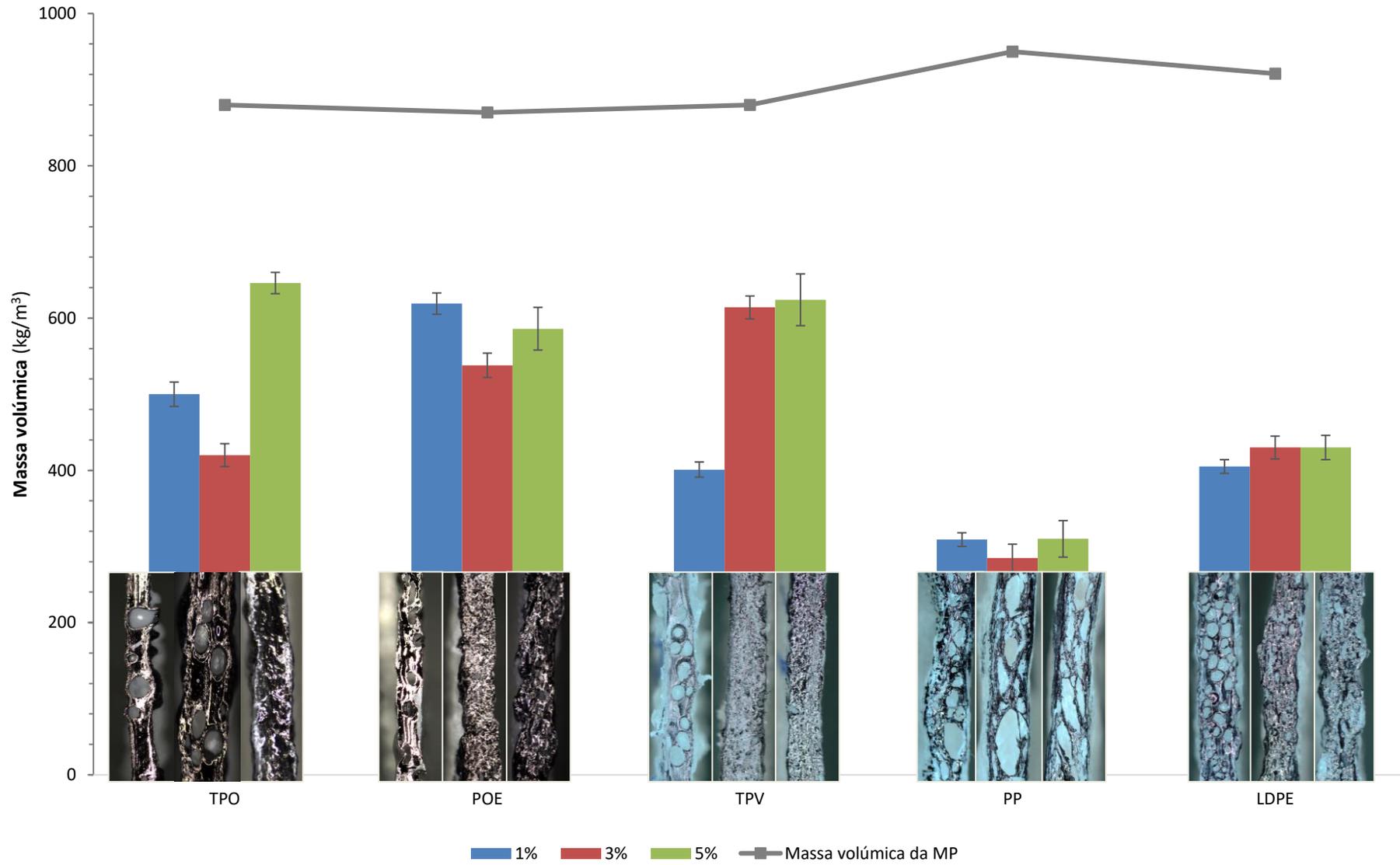
A razão pela qual a massa volúmica ter aumentado no PP deve-se ao facto de que, com o aumento da velocidade do fuso, a temperatura do material à saída da fiação também aumentou (devido ao aumento da dissipação viscosa no interior da extrusora) e, visto que o PP é a matéria-prima que apresenta uma maior diminuição da resistência de fundido com o aumento da temperatura, este não foi capaz de reter o crescimento das células, traduzindo-se numa espuma com uma superfície muito mais irregular .

Comparando o impacto da velocidade do fuso nos dois agentes de expansão, é possível observar que a variação deste parâmetro não apresentou o mesmo impacto nas espumas com azodicarbonamida e bicarbonato de sódio. Nas espumas de TPO e POE com azodicarbonamida, verificou-se um aumento na massa volúmica, enquanto que nas espumas com bicarbonato de sódio manteve-se constante. Já nas espumas de TPV, LDPE e SEBS com azodicarbonamida, observou-se uma diminuição da massa volúmica e nas espumas com bicarbonato de sódio esta manteve-se constante com o aumento da velocidade do fuso. Apenas no caso das espumas de TPO é que ambas as matérias-primas apresentaram um comportamento semelhante. O mesmo padrão foi observado quanto à estrutura celular, onde constatou-se que nas espumas de TPO, POE e LDPE com azodicarbonamida, o tamanho das células aumentou, enquanto que com o bicarbonato de sódio não houve impacto. Esses resultados podem ser justificados pelo facto de a azodicarbonamida e o bicarbonato possuírem temperaturas de decomposição diferentes, o que influencia o seu comportamento, para as mesmas temperaturas de processamento.

### **iii. Influência da percentagem de agente de expansão**

Na Figura 31 estão representados os resultados da influência da percentagem de agente de expansão na massa volúmica e estrutura celular das espumas das diferentes matérias-primas com *masterbatch* de azodicarbonamida.





**Figura 31** - Influência da percentagem de *masterbatch* de ADCA na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das diferentes matérias-primas.





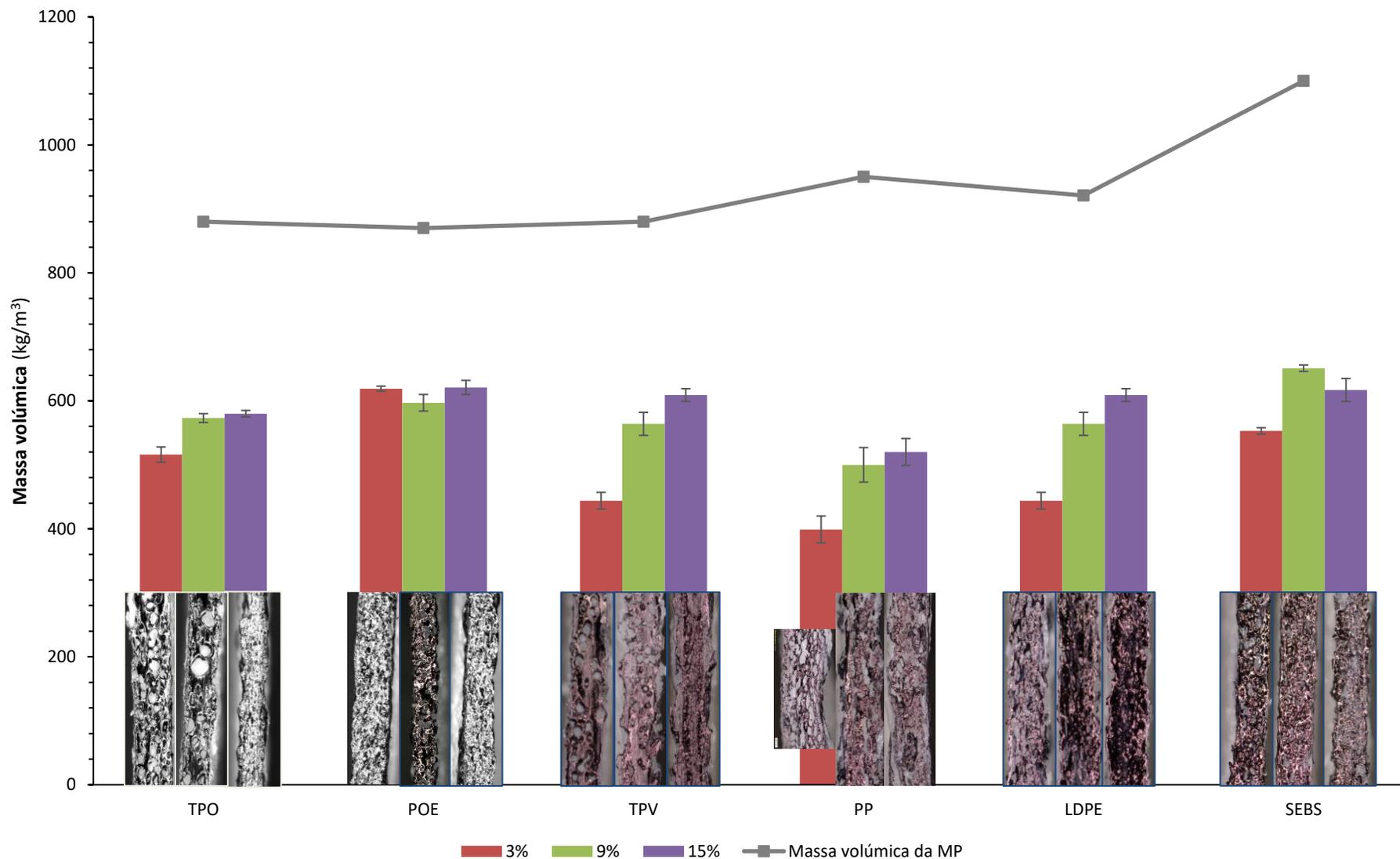
Em função da quantidade de agente de expansão, a massa volúmica das espumas de TPO, POE e TPV aumenta com o aumento da percentagem de azodicarbonamida. Já nas espumas com matriz de polipropileno e LDPE, a massa volúmica mantém-se constante com o aumento da percentagem de agente de expansão. No que diz respeito à estrutura celular, de uma forma geral, é observada uma diminuição do número e do arredondamento das células com o aumento da quantidade de azodicarbonamida. O mesmo padrão é verificado em relação à dimensão das células, exceto nas espumas de PP, onde ocorre um aumento entre 1% e 3%, seguido de uma diminuição entre 3% e 5%.

Provavelmente, a quantidade de *masterbatch* de azodicarbonamida utilizada nos estudos é consideravelmente superior ao *threshold*, ou seja, a quantidade deste foi demasiado elevada em comparação ao ideal, e que, para alcançar reduções mais significativas na massa volúmica e otimização das estruturas celulares, devem ser utilizadas quantidades de agente de expansão inferiores.

Tendo em conta os resultados obtidos e as conclusões retiradas, uma potencial gama de percentagem de incorporação ideal de *masterbatch* deve constar, no caso das espumas de TPO e POE, entre 2% e 4% e nas restantes matérias-primas entre 1% e 3%.

Na Figura 32 apresentam-se os resultados da influência da percentagem de agente de expansão na massa volúmica e estrutura celular das espumas das diferentes matérias-primas com *masterbatch* de bicarbonato de sódio.





**Figura 32** - Influência da percentagem de *masterbatch* de bicarbonato de sódio na massa volúmica e estrutura celular nas espumas das diferentes matérias-primas.





Nas espumas de POE a massa volúmica manteve-se constante com o aumento da percentagem de *masterbatch* de bicarbonato de sódio, enquanto que nas restantes aumentou. O mesmo é observado em relação à estrutura celular, uma vez que o TPO apresenta um crescimento do tamanho de células de 3% para 9%, no entanto em menor número, e uma redução do tamanho das células de 9% para 15%. O POE mantém-se constante, enquanto as restantes revelam uma diminuição no número de células à medida que a percentagem de *masterbatch* de agente de expansão aumenta.

Justificando os resultados obtidos, no caso do TPO, verificou-se um aumento na massa volúmica de 3% para 9%, resultando numa redução na qualidade da estrutura celular, com aglomerados de células ao longo da matriz. Ao aumentar a percentagem para 15%, deixaram de se observar as células e a qualidade superficial ficou distorcida. A razão para isto ter acontecido deve-se ao facto de que a 9% e 15% foi ultrapassado o limite de agente de expansão a utilizar, podendo-se concluir que 3% de bicarbonato será a solução mais viável de modo a obter espumas com menor massa volúmica e melhor qualidade da estrutura celular. O mesmo foi observado nas restantes matérias-primas, em que se deu o aumento da massa volúmica acompanhado de uma pior qualidade da superfície.

É possível concluir que, tanto nas espumas de azodicarbonamida como nas de bicarbonato, a percentagem que conduz a uma melhor qualidade da estrutura celular e menor massa volúmica é a de 3%.

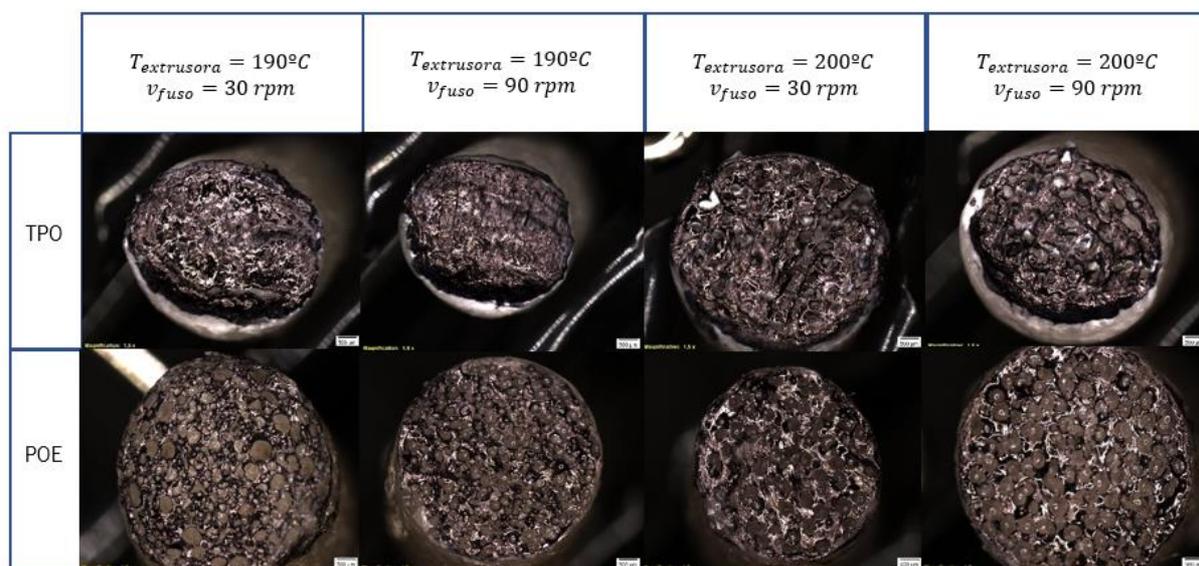




### 6.2.2 Extrusão de espumas em duplofuso

Nesta seção é feita uma análise das espumas produzidas na miniextrusora de duplofuso em termos de massa volúmica e estrutura celular. Primeiramente são analisadas espumas com *masterbatch* de azodicarbonamida e de seguida com bicarbonato de sódio. Depois de analisadas as espumas de cada *masterbatch* de agente de expansão, serão comparadas as espumas dos mesmos. Por fim será feita uma comparação entre as espumas produzidas na extrusora monofuso e na miniextrusora duplofuso.

Na Figura 33 apresentam-se as imagens observadas, através do microscópio, da estrutura celular das espumas obtidas com azodicarbonamida.



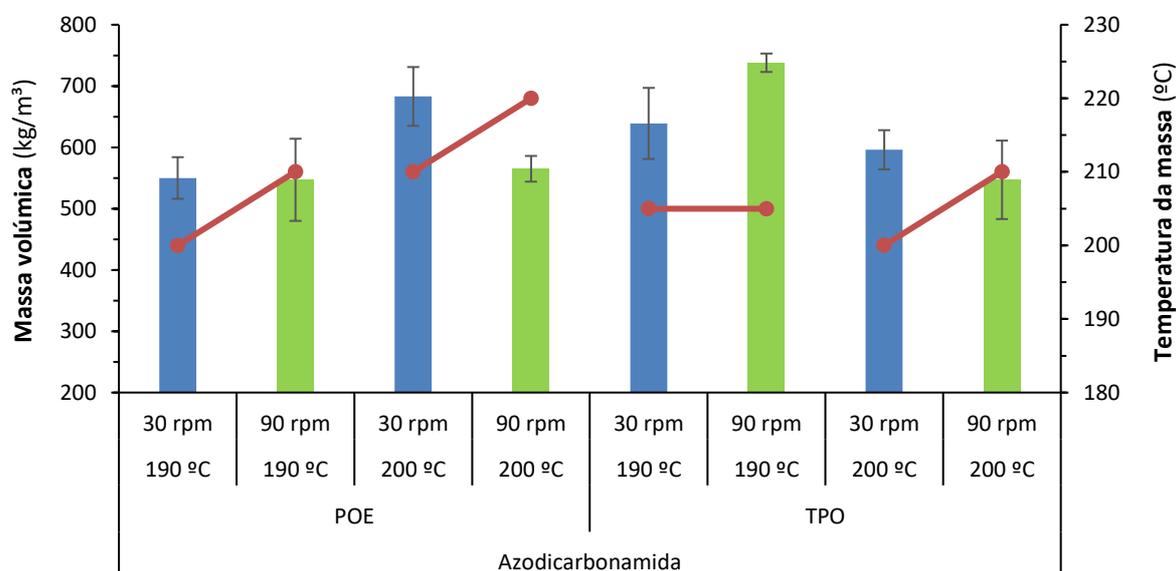
**Figura 33** - Estrutura celular das espumas obtidas de base TPO e POE com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida, produzidas na miniextrusora duplofuso, com uma ampliação de 1.5x.

Segundo resultados obtidos por *Dourodiani et al.* [15], espumas de matrizes poliméricas com menor cristalinidade apresentam estruturas celulares mais uniformes. Continuando a mesma linha de raciocínio é possível observar que na figura anterior as espumas de POE apresentam uma estrutura celular de melhor qualidade que as espumas de TPO.

A partir das imagens da figura anterior também é possível observar que a estrutura celular é dependente da velocidade do fuso, nomeadamente no caso do TPO a 200°C, onde se verifica o aparecimento de células com o aumento da velocidade do fuso. Este aparecimento deveu-se ao facto de a temperatura ter aumentado com a velocidade do fuso, devido a uma maior capacidade do gás em estirar o fundido.



Na Figura 34 estão representadas as massas volúmicas das espumas de POE e de TPO com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida. De modo complementar, também são apresentadas as temperaturas superficiais das espumas à saída da feira registadas ao longo da realização dos ensaios.



**Figura 34** - Massas volúmicas das espumas de base em TPO e POE obtidas com 3% de *masterbatch* de azodicarbonamida, produzidas na miniextrusora duplofuso.

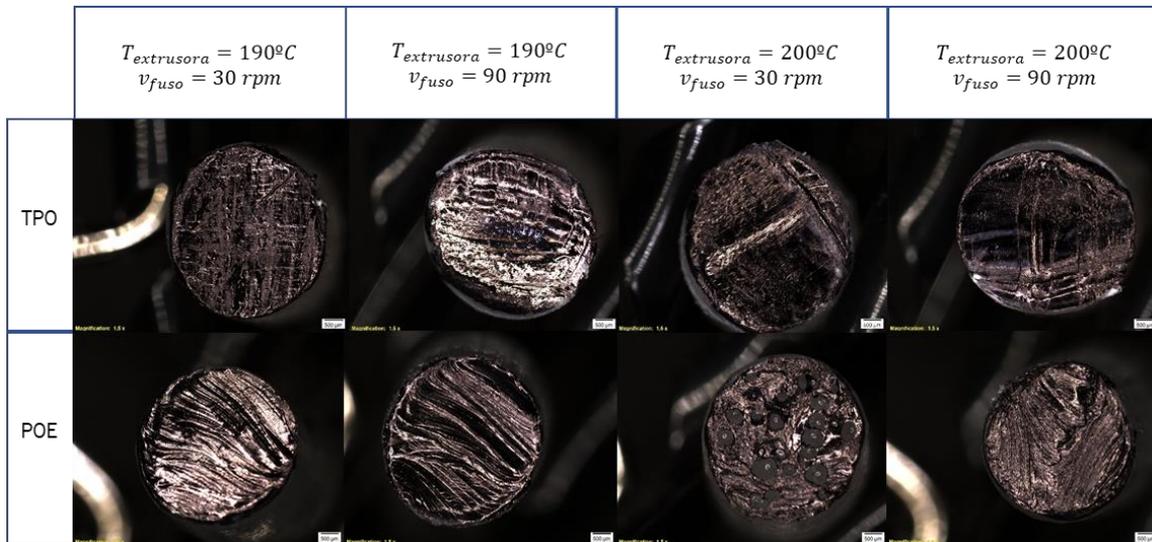
A influência da temperatura da extrusora na massa volúmica é dependente da matéria-prima em questão, uma vez que no caso do POE (a 30 rpm) a massa volúmica aumenta com o aumento da temperatura da extrusora e que no TPO (a 90 rpm) a massa volúmica diminui com o aumento da temperatura da extrusora. O mesmo é observado para a velocidade do fuso, visto que para espumas de POE a 200°C a massa volúmica diminui com o aumento da velocidade, e para espumas de TPO a 190°C a massa volúmica aumenta.

Verifica-se que, no caso da matéria-prima POE a 200°C, a massa volúmica diminuiu com o aumento da velocidade do fuso. Ao observar as imagens correspondentes (Figura 33), é possível visualizar o colapso das células, o que pode ser justificado devido a um aumento da temperatura da massa e, conseqüentemente, a uma diminuição da resistência do material ao estiramento, levando a uma diminuição da massa volúmica. Da mesma forma, a diminuição da massa volúmica das espumas de TPO (a 200°C) com o aumento da velocidade do fuso que, devido a uma maior dissipação viscosa do fundido, que desencadeou num aumento da temperatura da massa, observa-se que as células aumentaram de tamanho, provocando uma diminuição da massa volúmica.



Estes resultados são favoráveis e promissores visto que a extrusora utilizada na produção pela empresa é em duplofuso.

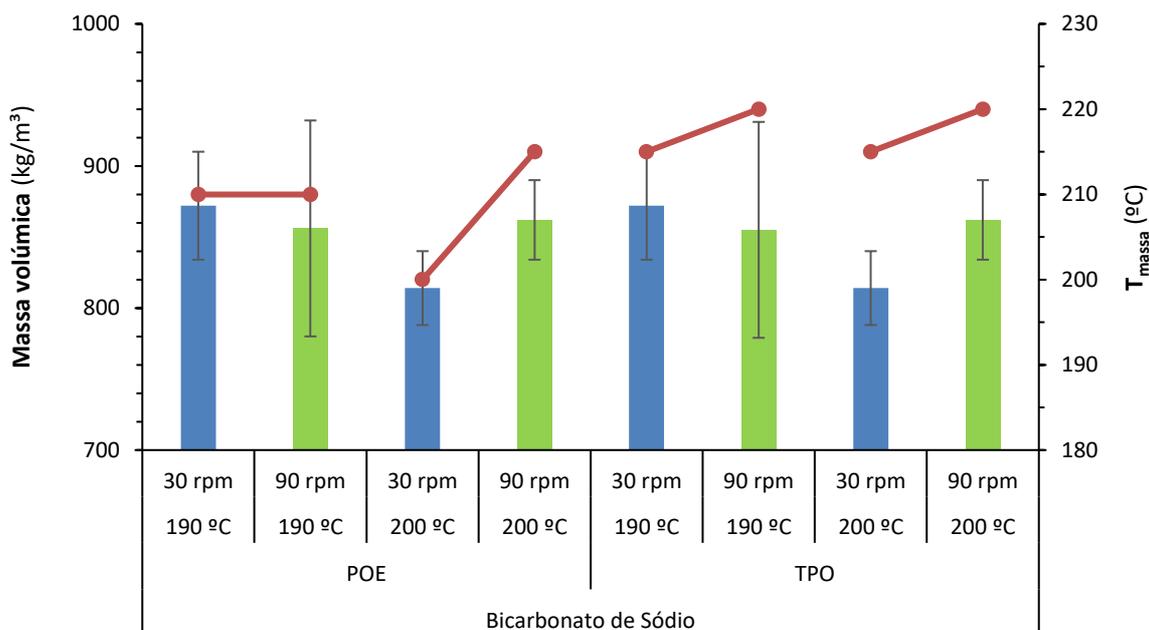
De seguida serão abordados os resultados obtidos relativamente à extrusão de espumas com 9% de *masterbatch* de bicarbonato de sódio. Na Figura 35 são apresentadas as imagens observadas, através do microscópio, da estrutura celular das espumas obtidas com bicarbonato de sódio.



**Figura 35** - Estrutura celular das espumas obtidas de base TPO e POE com bicarbonato de sódio produzidas na miniextrusora duplofuso, com uma ampliação de 1.5x.

Após a análise das figuras anteriores, não foi possível observar a presença de células nas espumas de TPO com bicarbonato de sódio e, no caso das espumas com POE, só foi possível observar a uma temperatura de extrusora de 200°C e uma velocidade do fuso de 30 rpm.

Na Figura 36 são apresentados os valores de massa volúmica obtidos nas espumas com bicarbonato de sódio.



**Figura 36** - Massas volúmicas das espumas obtidas com bicarbonato de sódio por extrusão em duplofuso.

Conclui-se que não ocorreu uma expansão eficaz das espumas de bicarbonato de sódio, visto que as massas volúmicas estão muito próximas das matérias-primas virgens (a massa volúmica do TPO é de 880 kg/m<sup>3</sup> e do POE é de 870 kg/m<sup>3</sup>).

Pela análise do gráfico da Figura 36, conclui-se que a expansão das espumas com bicarbonato de sódio foi praticamente nula, o que é justificado dado o perfil de temperaturas da extrusora manter-se uma temperatura constante ao longo da mesma e, por sua vez, ser muito elevado, levando a uma precoce decomposição do masterbatch de agente de expansão, saindo o gás pela tremonha e não permitindo a produção de espumas. Contudo, nas espumas de POE, a uma temperatura de extrusora de 200°C e uma velocidade do fuso de 30 rpm, foi observada a presença de células, mas numa quantidade muito reduzida. O mesmo não aconteceu nas espumas com *masterbatch* de ADCA porque a temperatura de decomposição deste agente de expansão é mais elevada, promovendo uma decomposição mais tardia na extrusora.

Após analisadas as espumas com os dois agentes de expansão, é possível concluir que, para as condições impostas, as espumas de ADCA apresentam uma maior viabilidade. No entanto, caso as temperaturas impostas nas espumas de bicarbonato fossem inferiores, provavelmente seria possível obter resultados promissores.

Comparando os resultados obtidos nas duas extrusoras, conclui-se que a temperatura do material à saída da fieira foi genericamente superior na extrusora duplofuso, dado a dissipação viscosa neste equipamento ser também superior, e por esse motivo só ser possível a produção de espumas na



extrusora monofuso, para as condições de processamento impostas. Relativamente à distribuição das células formadas ao longo da matriz, a extrusora duplofuso apresentou uma melhor distribuição celular, o que é compreensível dado o facto de ser duplofuso permitir que a mistura matéria-prima/agente de expansão seja mais eficaz.



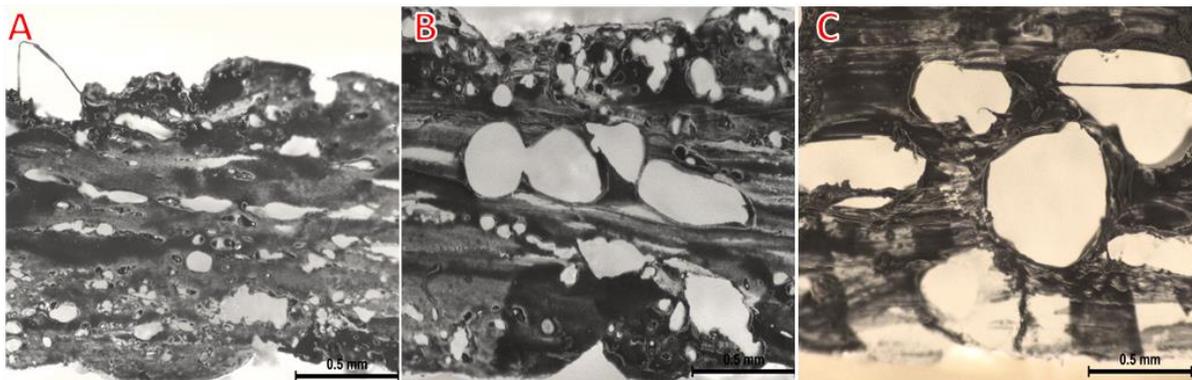
### 6.3. EXTRUSÃO DE MISTURAS DE TPO E POE

Fez-se formulações de TPO com POE com intuito de combinar a flexibilidade do POE e a integridade térmica do TPO. Nesta atividade, os objetivos principais foram a observação da influência de cada agente de expansão, da sua quantidade e da percentagem de cada resina nas espumas.

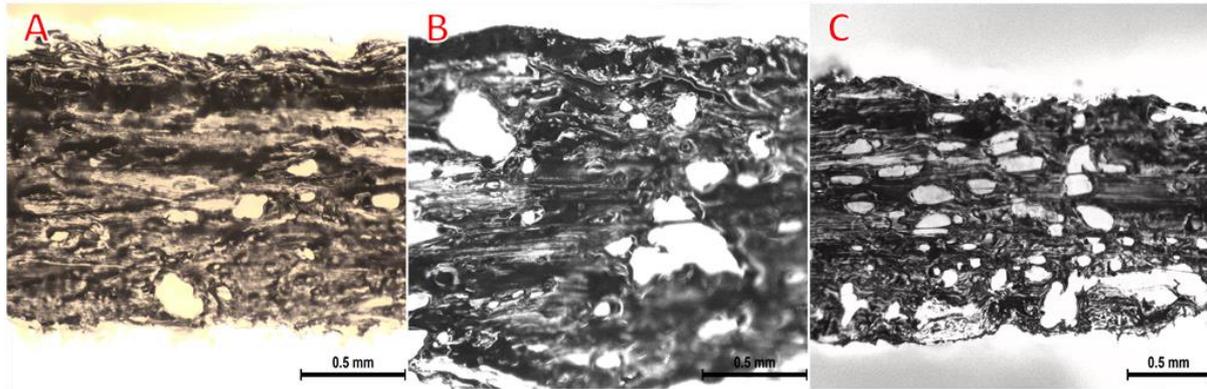
No Anexo V apresentam-se, em forma de tabela, as condições de cada ensaio e as respetivas condições. As quantidades usadas de *masterbatch* de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio foram de 2, 3 e 4% e de 3, 6 e 9%, respetivamente. No caso das resinas de POE e TPO, a razão percentual entre ambas foi de 25%, 50% e 75%, .

#### 6.3.1 Morfologia

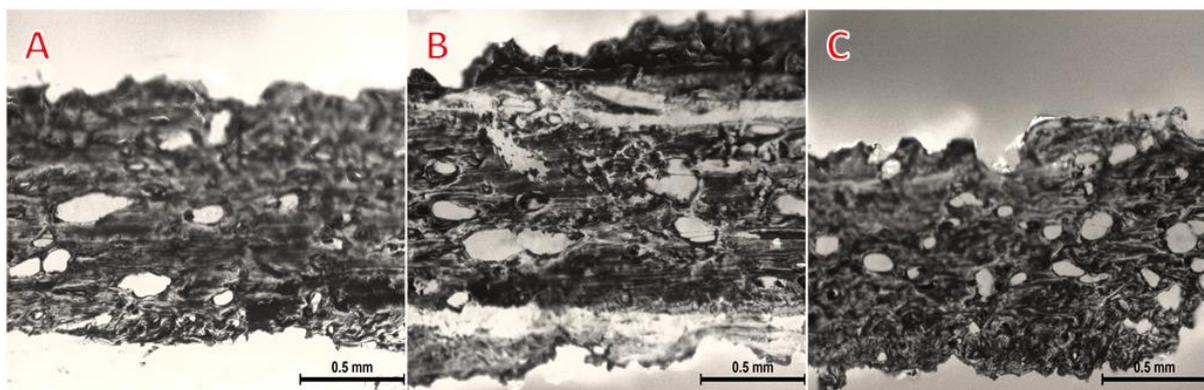
Nas figuras 37, 38 e 39 estão representadas as imagens das estruturas celulares observadas para as espumas com azodicarbonamida e nas figuras 40, 41 e 42 as imagens com bicarbonato de sódio. As imagens apresentam todas a mesma ampliação.



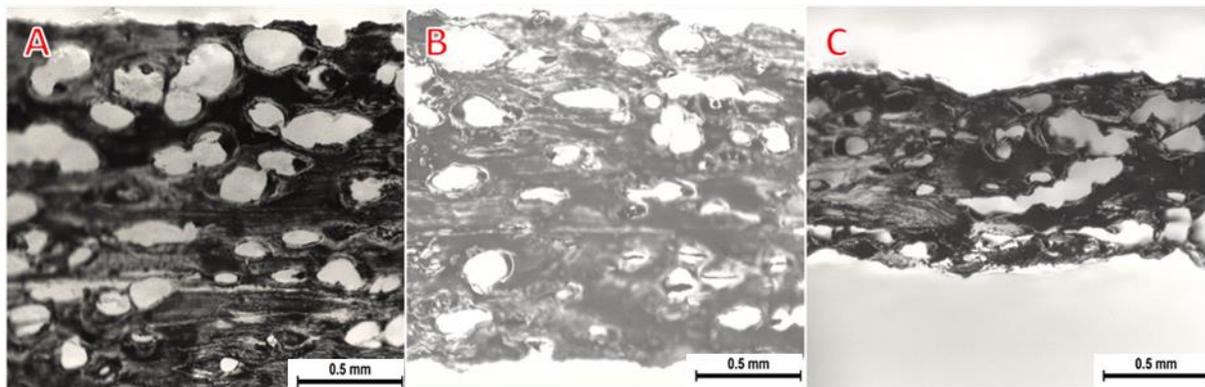
**Figura 37** - Fotografias das espumas com 2% de ADCA: **A-** 25% POE/75% TPO; **B-** 50% POE/50% TPO; **C-** 75% POE/25% TPO.



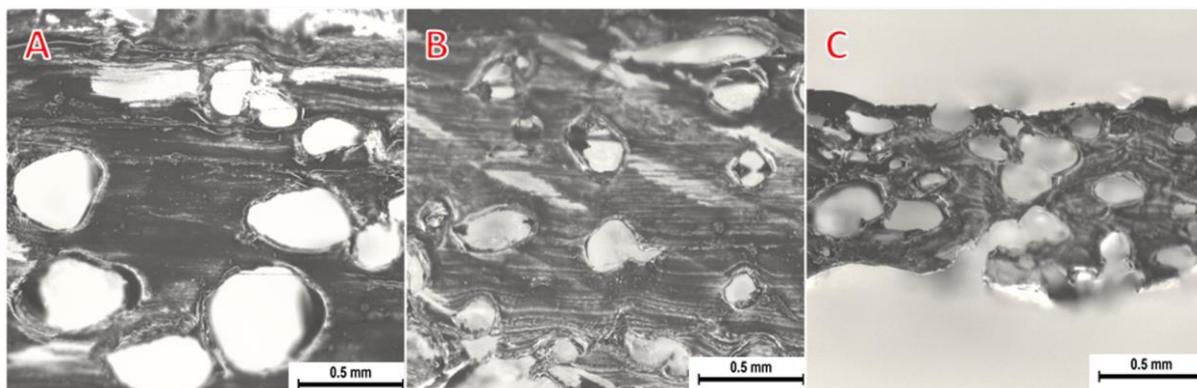
**Figura 38** - Fotografias das espumas com 3% de ADCA: **A**- 25% POE/75% TPO; **B**- 50% POE/50% TPO; **C**- 75% POE/25% TPO.



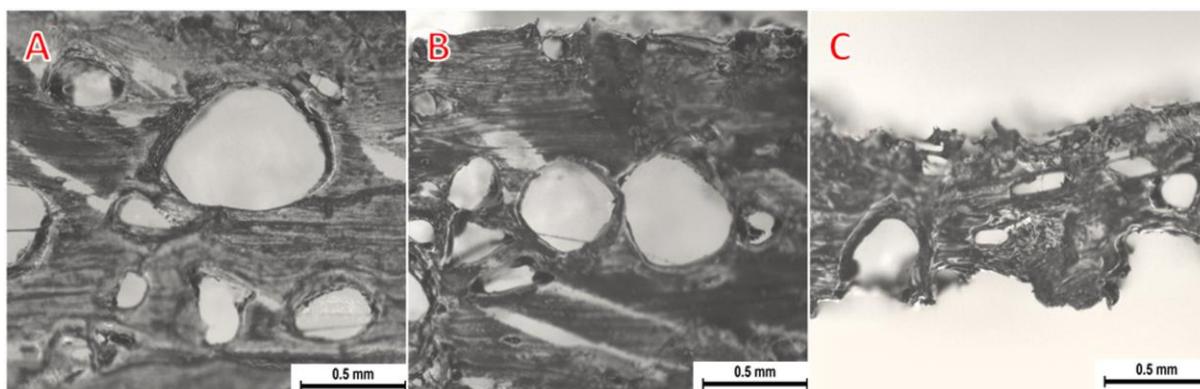
**Figura 39** - Fotografias das espumas com 4% de ADCA: **A**- 25% POE/75% TPO; **B**- 50% POE/50% TPO; **C**- 75% POE/25% TPO.



**Figura 40** - Fotografias das espumas com 3% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE/75% TPO; **B**- 50% POE/50% TPO; **C**- 75% POE/25% TPO.



**Figura 41** - Fotografias das espumas com 6% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE/75% TPO; **B**- 50% POE/50% TPO; **C**- 75% POE/25% TPO.



**Figura 42** - Fotografias das espumas com 9% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE/75% TPO; **B**- 50% POE/50% TPO; **C**- 75% POE/25% TPO.

Observa-se que ambos os agentes de expansão permitem a produção de espumas de misturas de TPO e POE. As espumas de ADCA apresentam genericamente uma diminuição da espessura com o aumento da percentagem de agente de expansão, enquanto que nas espumas de bicarbonato de sódio o aumento da percentagem deste *masterbatch* suscita espumas com células de tamanho aparentemente superior mas em menor número por unidade de área. Relativamente à quantidade de mistura usada, verifica-se uma diminuição genérica na espessura das espumas com 75% de POE, concluindo-se então que este material não deve ser adequado em elevadas quantidades por não permitir uma expansão eficaz do filme.

De modo a obter dados quantitativos que permitam uma análise mais detalhada, determinou-se número, dimensão e diâmetro equivalente das células a partir do *software* Leica (Tabela 9). Os gráficos de suporte à construção desta podem ser consultados no Anexo VII.



**Tabela 9** - Valores médios do número de células, diâmetro equivalente e arredondamento das espumas com diferentes percentagens de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio e diferentes quantidades de TPO e POE.

	% POE/ % TPO	Nº de células/m <sup>2</sup>	Diâmetro equivalente médio (µm)	Observações da distribuição do diâmetro	Arredondamento médio	Observações da distribuição do arredondamento
Azodicarbonamida	25/75	53 ± 11	60 – 90	Positive skew	1,5 – 2,0	Distribuição normal
	2% 50/50	20 ± 6	90 – 120	Positive skew	1 – 1,5	Positive skew
	75/25	5 ± 2	210 – 240	Positive skew	0,8 – 1,2	Distribuição normal
	25/75	14 ± 6	60 – 90	Distribuição normal	1,5 – 2	Positive skew
	3% 50/50	10 ± 4	90 – 120	Positive skew	1,5 – 2	Positive skew
	75/25	36 ± 8	60 – 90	Positive skew	2,4 – 3,6	Positive skew
	25/75	12 ± 3	60 – 80	Distribuição normal	1,6 – 1,8	Distribuição normal
	4% 50/50	14 ± 4	90 – 120	Distribuição normal	1,6 – 1,8	Distribuição normal
	75/25	9 ± 2	75 – 100	Distribuição normal	1,4 – 1,6	Distribuição normal
Bicarbonato de sódio	25/75	14 ± 3	140 – 210	Positive skew	1,8 – 2,4	Positive skew
	3% 50/50	18 ± 2	140 – 210	Positive skew	2 – 2,4	Positive skew
	75/25	18 ± 3	100 – 150	Distribuição normal	2 – 2,2	Negative skew
	25/75	3 ± 1	400 – 500	Distribuição normal	1,6 – 2	Distribuição normal
	6% 50/50	7 ± 1	150 – 200	Positive skew	1,5 – 1,8	Positive skew
	75/25	11 ± 2	200 – 300	Positive skew	1,8 – 2	Negative skew
	25/75	3 ± 1	200 – 300	Distribuição normal	1,6 – 1,8	Negative skew
	9% 50/50	5 ± 1	150 – 225	Distribuição normal	1,4 – 1,6	Negative skew
	75/25	6 ± 2	200 – 300	Distribuição normal	1,4 – 1,6	Distribuição normal





Observa-se que a 2% de ADCA o aumento da quantidade de POE na matriz polimérica provoca uma diminuição do número de células e, conseqüentemente, um aumento do tamanho das células e diminuição do arredondamento. Observando os valores a 3% e 4% o mesmo não acontece, não sendo então possível concluir uma linearidade entre o aumento da quantidade de POE e o número de células, tamanho e arredondamento. Comparando com as imagens das Figuras 40, 41 e 42, é possível observar que, a partir de 3% e 4% de ADCA, as espumas com 75% de POE apresentam uma redução significativa da espessura, o que pode significar que a partir destas percentagens de ADCA, as espumas com predominância de POE não apresentaram uma expansão eficiente da matriz polimérica.

Quanto às espumas com bicarbonato de sódio, é possível concluir que o aumento da quantidade de POE provoca um aumento do número de células por metro quadrado. No entanto este valor é justificado pelo facto de que, nas espumas com 75% de POE, a expansão da matriz foi muito menor, fazendo com que a área em estudo também o seja, aumentando assim o número de células por m<sup>2</sup>.

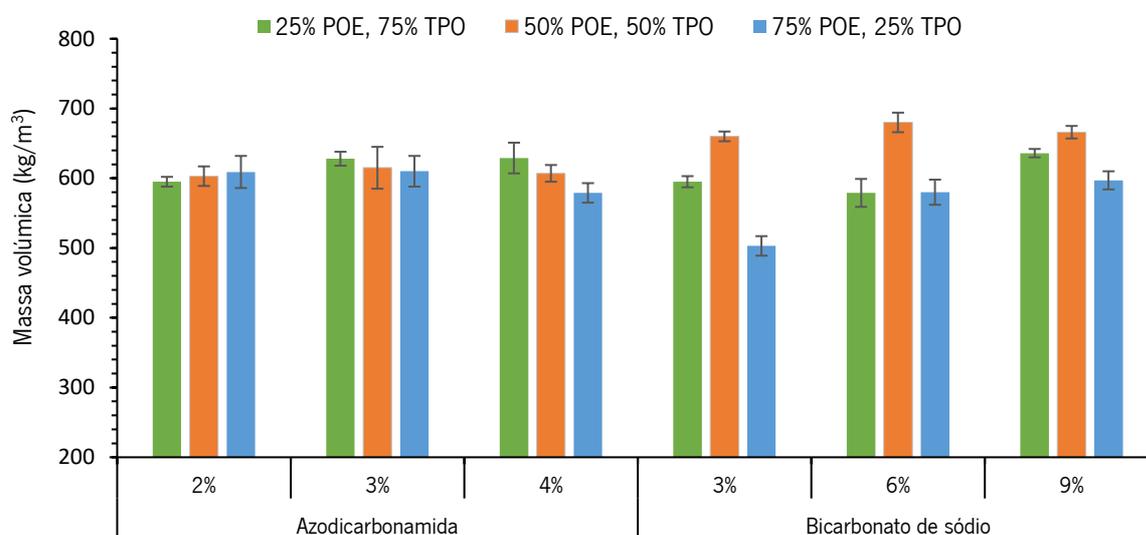
Comparando as espumas de *masterbatch* de bicarbonato de sódio quanto ao aumento da percentagem de agente de expansão, verifica-se que o aumento provoca uma diminuição do número de células por m<sup>2</sup>. Quanto ao diâmetro equivalente e arredondamento não é possível retirar nenhuma conclusão válida.

Segundo *S. Lee et al* [26], o bicarbonato de sódio forma espumas com células de tamanho superior relativamente à azodicarbonamida e, comparando com os dados fornecidos na Tabela 9, é possível concluir que, de facto, nas espumas de bicarbonato de sódio as células formadas apresentam um diâmetro superior.



## 6.3.2 Massa volúmica

Estão representadas na Figura 43 as massas volúmicas obtidas.



**Figura 43** - Massas volúmicas das espumas produzidas a partir de formulações de POE e TPO, com *masterbatches* de agente de expansão de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio, a diferentes percentagens.

Os valores de massa volúmica obtidos encontram-se dentro dos objetivos propostos na dissertação, entre os 400 kg/m<sup>3</sup> e os 700 kg/m<sup>3</sup>.

Comparando os dois agentes de expansão, verificou-se que as espumas produzidas com bicarbonato de sódio apresentaram uma maior oscilação de massas volúmicas relativamente às espumas de ADCA, que se encontraram sempre em torno dos 600 kg/m<sup>3</sup>. Com isto, e tal como observado na microscopia, pode-se concluir que o *masterbatch* de bicarbonato de sódio em estudo apresenta uma maior “sensibilidade” nos resultados com a variação das condições impostas.

Pela observação das massas volúmicas referentes às espumas produzidas com bicarbonato de sódio, verifica-se que o aumento da quantidade de agente de expansão provocou uma menor oscilação no *output*, gerando espumas com maior massa volúmica. Também foi possível observar que, genericamente, o aumento da percentagem induz em um menor número de células. Estes resultados levam a acreditar que ocorre uma saturação da quantidade deste agente de expansão para as percentagens superiores utilizadas, pois com o aumento da quantidade de gás libertado, a expansão foi menos eficiente.

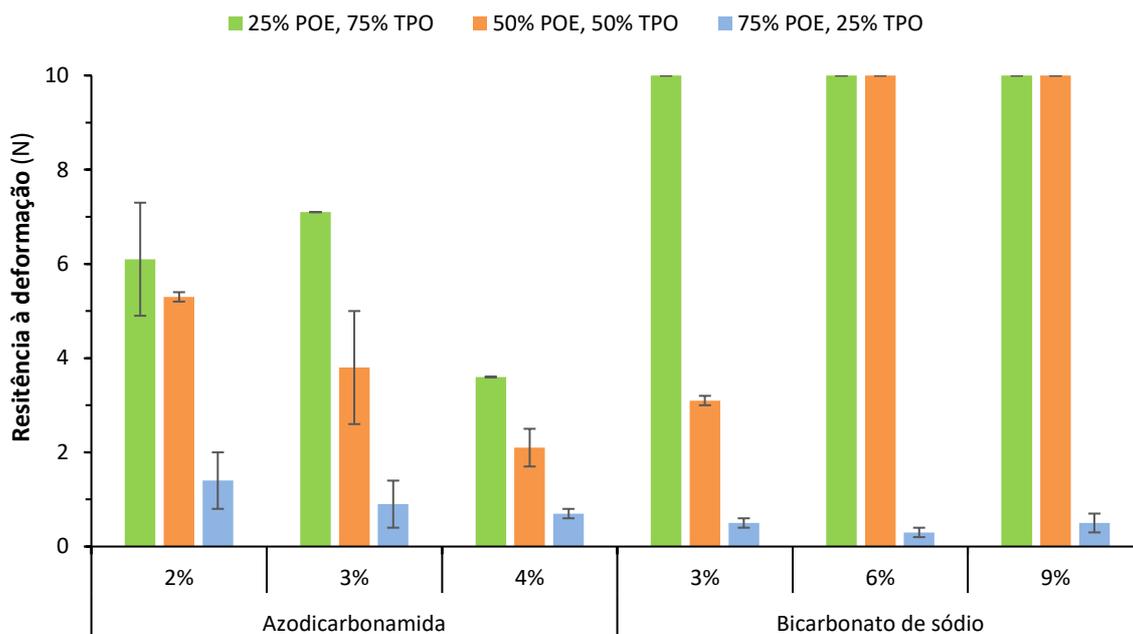
Quanto às massas volúmicas relativas às espumas com azodicarbonamida, não foi observado um impacto significativo dos *inputs*, visto a massa volúmica manter-se em torno dos 600 kg/m<sup>3</sup>.



### 6.3.3 Rigidez

Em primeiro lugar, serão discutidas as propriedades mecânicas dos artigos na direção da teia, sendo depois discutidas as mesmas propriedades na direção da trama.

A primeira análise é relativa ao impacto dos *inputs* na rigidez das espumas. Na Figura 44 apresentam-se os valores de rigidez das espumas na direção da teia. De notar que a célula de carga máxima imposta foi de 10 N.



**Figura 44** - Resistência à deformação na direção da teia.

As espumas produzidas com os dois agentes de expansão têm comportamentos distintos, visto a ADCA apresentar valores inferiores de resistência à deformação comparativamente ao bicarbonato de sódio. Isso está relacionado com um maior número de células por unidade de área das espumas produzidas com este *masterbatch*. Em outras palavras, visto que existe um maior número de vazios (espessura das paredes celulares menor), por conseguinte a resistência à deformação é menor.

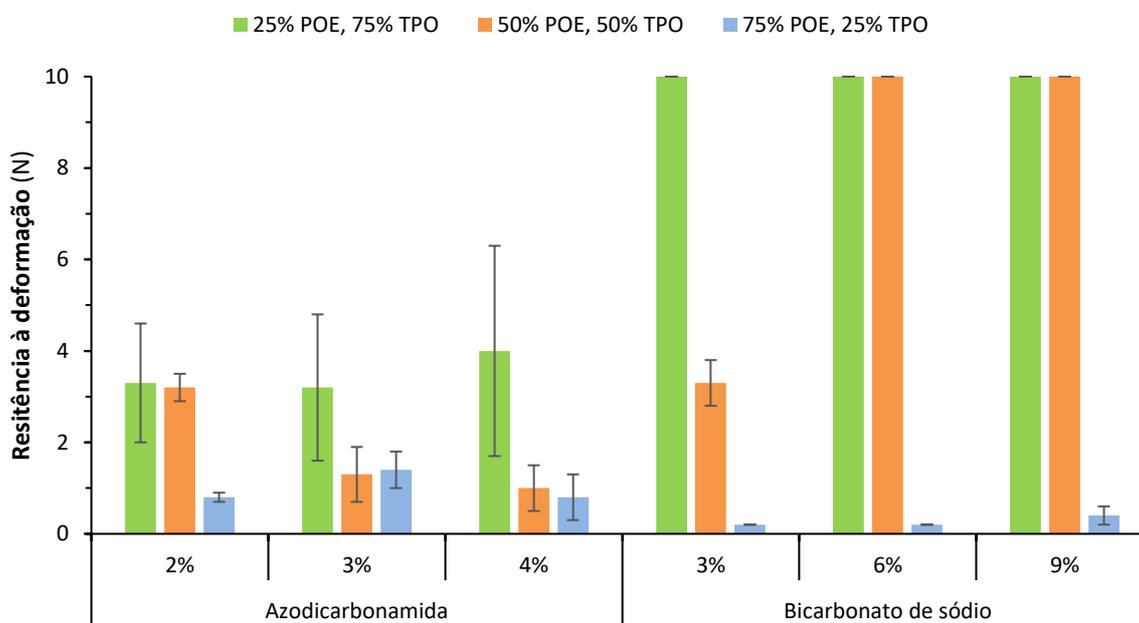
Tal como seria de esperar, o aumento da quantidade de POE resultou em resistências à deformação inferiores, dado o carácter altamente elastomérico deste TPE.

Comparando a influência do aumento da percentagem de *masterbatch* de azodicarbonamida, verifica-se que a 4% a diminuição da resistência à deformação, com o aumento de POE, é menos acentuada, o que é correlacionado com o observado em microscopia, dado o número de células e tamanho ser o que se manteve mais constante com o aumento de POE.



Quanto às espumas com bicarbonato de sódio, verifica-se que só a elevadas quantidades de POE é que a resistência à deformação é reduzida, visto que a quantidades inferiores deste TPE a resistência à deformação revela-se superior à célula de carga.

Na figura 45 apresentam-se os valores de rigidez das espumas na direção da trama.



**Figura 45** - Resistência à deformação em função da espessura na direção da trama.

Tal como o observado na direção da teia, também na direção da trama as espumas produzidas com *masterbatch* de ADCA apresentaram uma menor resistência à deformação comparativamente às espumas produzidas com *masterbatch* de bicarbonato de sódio. Também não foi possível observar a influência da percentagem de bicarbonato de sódio a baixas quantidades de POE, dado os valores de resistência à deformação serem superiores à célula de carga utilizada (10 N).

No entanto, e como já tinha sido observado na direção da teia, a 3% de bicarbonato de sódio e 50% de TPO/POE, verifica-se que, em ambas as direções, a resistência à deformação é inferior que 10 N, o que não foi observado para percentagens superiores deste agente de expansão. Nesta condição, o número de células é consideravelmente superior às restantes, levando a uma menor resistência à deformação.

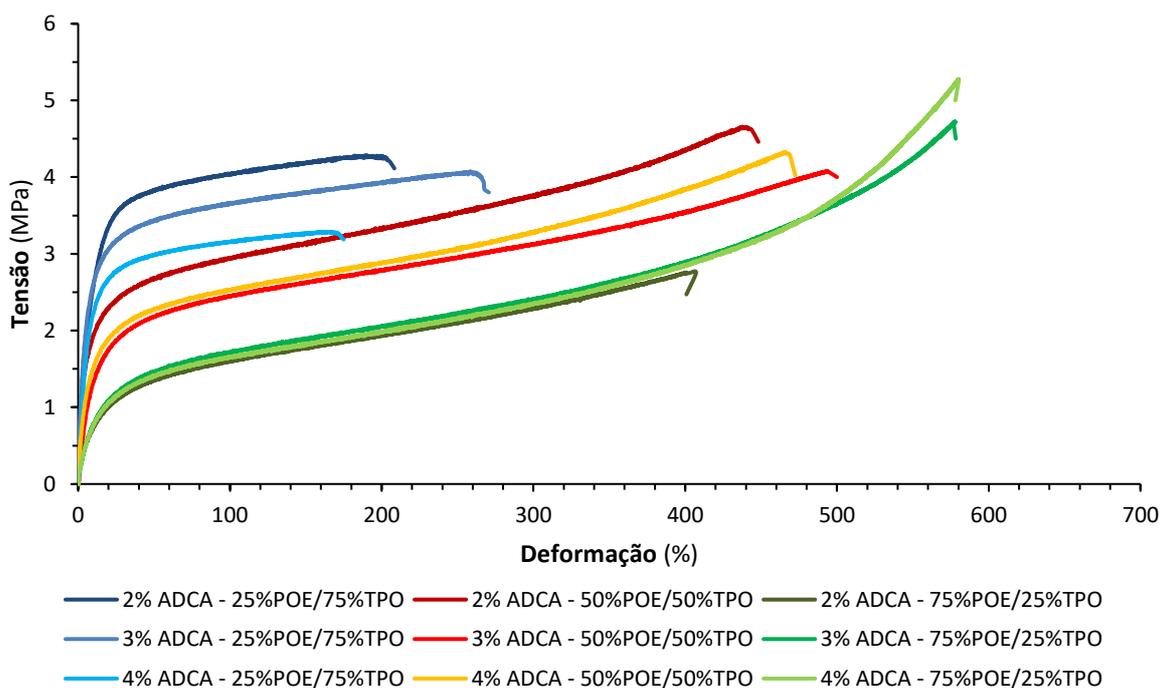
Quanto à influência do aumento da percentagem de ADCA na resistência à deformação, não foi possível observar de uma forma genérica um impacto significativo dado os elevados desvios-padrão apresentados. Ao comparar as duas direções, observa-se que os desvios-padrão das medições observadas na direção da teia são inferiores aos da direção da trama, o que leva a concluir que na primeira as espumas apresentam uma maior uniformidade na estrutura celular.



### 6.3.4 Tração

Na Tabela 10, 11, 12 e 13 é possível encontrar valores quantitativos relativos ao módulo secante, tensão máxima e à deformação à rotura das espumas analisadas, tanto na direção da teia como da trama.

Na Figura 46 estão representadas as curvas de tensão - deformação dos artigos na direção da teia utilizando azodicarbonamida como *masterbatch* de agente de expansão.



**Figura 46** - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com azodicarbonamida, na direção da teia.

As curvas exibem um comportamento semelhante, ou seja, revelam características de materiais dúcteis, mas não têm um ponto de cedência nítido, como é comum em curvas de termoplásticos mais amplamente utilizados. As curvas são coerentes com a natureza dos elastómeros termoplásticos.

Também é possível observar que a percentagem de matéria-prima base e agente de expansão em causa tem um impacto significativo no comportamento à tração da espuma produzida, as espumas produzidas com uma maior quantidade de POE apresentarem um comportamento mais dúctil, o que já seria esperado pelo alto teor elastomérico nesta resina, apresentando então uma maior capacidade de deformação com o aumento da tensão.

Relativamente à variação da percentagem de agente de expansão, é possível observar que, genericamente, o aumento da percentagem de azodicarbonamida provocou uma aparente diminuição da tensão máxima.



Está disponibilizada na Tabela 10 informação relativa ao módulo secante, tensão máxima à deformação na rotura das espumas.

**Tabela 10** - Propriedades mecânicas à tração na direção da teia das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de azodicarbonamida.

Percentagem de ADCA	Percentagem de TPO/POE, (%)	Módulo secante, E (MPa)	Tensão máxima, $\sigma_{\max}$ (MPa)	Deformação à rotura, $\epsilon_{\text{rot}}$ (%)
2%	75/25	100,7 ± 6,1	4,4 ± 0,4	247,0 ± 63,8
	50/50	80,3 ± 3,3	4,4 ± 0,4	415,7 ± 38,2
	25/75	22,7 ± 2,9	3,0 ± 0,4	420,3 ± 45,9
3%	75/25	55,0 ± 4,3	4,0 ± 0,2	237,7 ± 25,0
	50/50	18,3 ± 11,1	3,3 ± 1,0	479,3 ± 37,0
	25/75	23,7 ± 8,4	5,1 ± 0,5	578,0 ± 8,2
4%	75/25	53,3 ± 19,2	3,5 ± 0,2	231,3 ± 77,5
	50/50	39,3 ± 2,5	4,1 ± 0,5	470,7 ± 31,0
	25/75	17,0 ± 0,0	5,0 ± 0,5	569,3 ± 26,6

Os desvios-padrão apresentados, para algumas formulações usadas, são consideráveis, revelando desta forma uma elevada oscilação dos resultados. Tal ocorrência deve-se a uma má distribuição das células ao longo da espuma. Não obstante, é possível apurar correlações que serão discutidas de seguida.

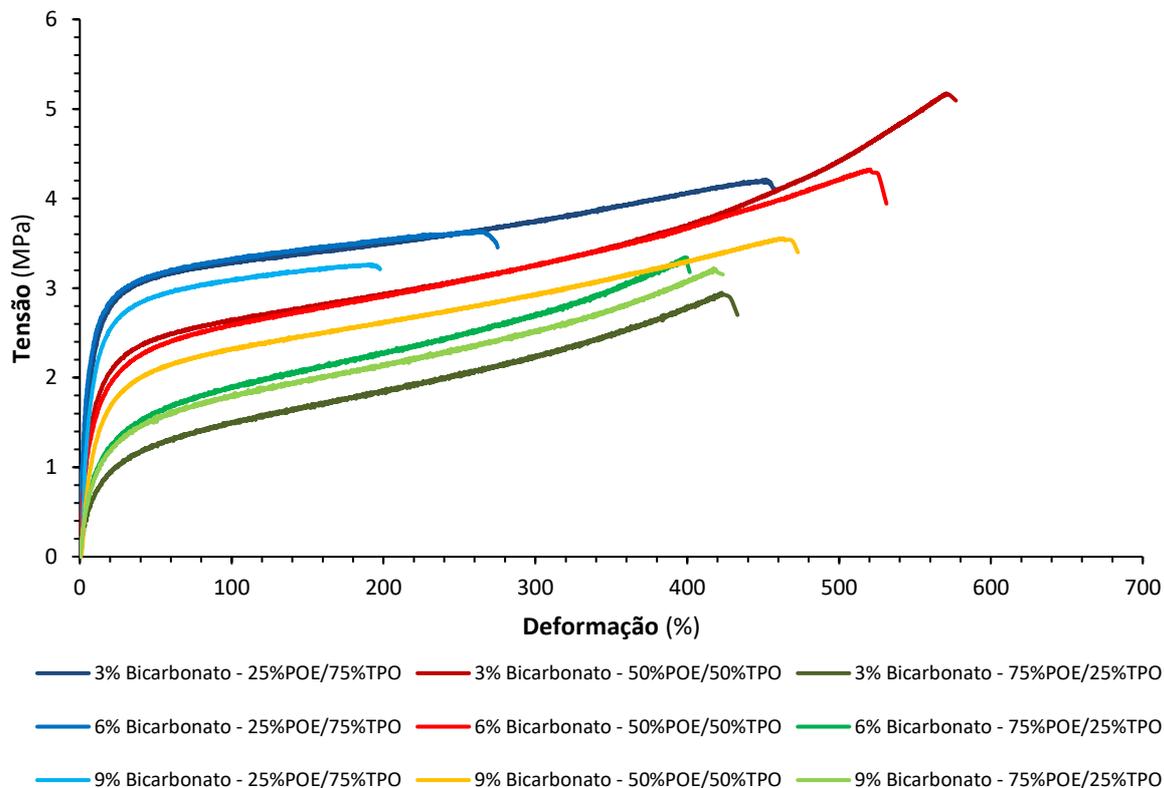
Relativamente à influência da quantidade de matéria-prima base na resistência à tração, verifica-se novamente que o incremento de POE induz numa diminuição do módulo secante e um aumento da deformação de rotura, o que seria expectável dado o comportamento dúctil desta resina. Quanto à tensão máxima, para um teor de 2% de azodicarbonamida, observou-se uma diminuição com o aumento da quantidade de POE, enquanto para os níveis de 3% e 4%, foi observado o oposto.

A redução da tensão, com o aumento de POE, a 2% de ADCA justifica-se pelo aumento significativo no tamanho das células, resultando, conseqüentemente, em uma menor resistência da espuma à tração. Quanto ao aumento da tensão a 3% e 4%, pode ser justificado pela ocorrência de *strain hardening*, dado as espumas com elevada quantidade de POE a estas percentagens de agente de expansão apresentarem um elevado aumento da tensão com o aumento da deformação na região plástica.

Quanto à influência da percentagem de agente de expansão não foi possível correlacioná-la com a resistência à tração devido aos elevados desvios-padrão apurados.



Na Figura 47 são apresentadas as curvas de tensão por deformação das espumas produzidas com o respetivo agente de expansão.



**Figura 47** - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com bicarbonato de sódio, na direção da teia.

Analisando as curvas é possível observar a matéria-prima base é o influenciador principal no comportamento à tração das diferentes espumas. A formulação de TPO/POE tende a ter um papel esclarecedor quanto este comportamento, sendo claro que com o aumento da quantidade de POE as espumas tendem a ter um comportamento cada vez mais dúctil.

Na Tabela 11 estão representados os resultados quantitativos relativamente ao módulo secante, tensão máxima e à deformação à rotura das espumas produzidas com *masterbatch* de bicarbonato de sódio na direção da teia.



**Tabela 11** - Propriedades mecânicas à tração na direção da teia das espumas de receitas de TPOE e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de bicarbonato de sódio.

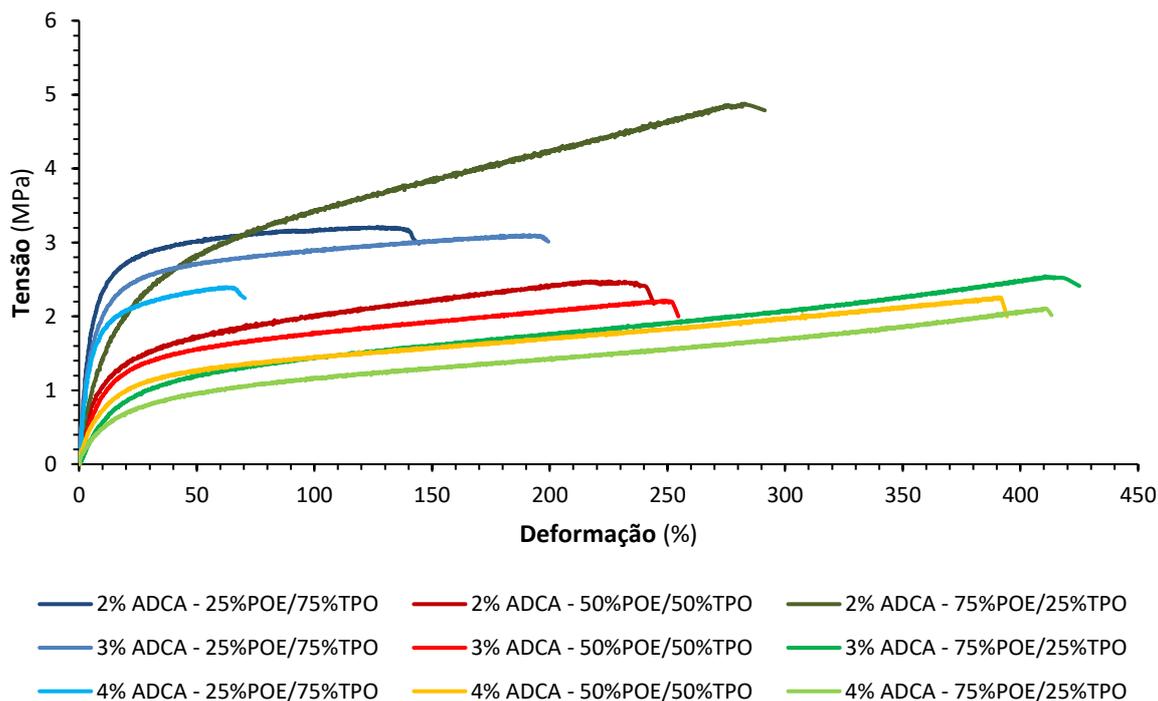
Percentagem de bicarbonato	Percentagem de TPO/POE (%)	Módulo secante, E (MPa)	Tensão máxima, $\sigma_{\max}$ (MPa)	Deformação à rotura, $\epsilon_{\text{rot}}$ (%)
3%	75/25	52,0 ± 14,5	4,5 ± 0,5	449,7 ± 27,5
	50/50	39,3 ± 1,2	5,2 ± 0,6	574,7 ± 17,6
	25/75	15,3 ± 3,4	3,0 ± 0,1	429,7 ± 25,7
6%	75/25	63,3 ± 17,0	3,5 ± 0,3	280,3 ± 24,0
	50/50	52,3 ± 20,1	5,9 ± 2,3	443,0 ± 118,8
	25/75	19,7 ± 10,3	2,8 ± 0,9	466,3 ± 49,7
9%	75/25	8,0 ± 7,1	3,3 ± 0,2	231,0 ± 32,7
	50/50	2,5 ± 0,5	3,4 ± 0,2	459,3 ± 35,4
	25/75	12,3 ± 2,9	3,1 ± 0,2	398,7 ± 41,7

Tal como esperado e já justificado anteriormente, as espumas com maior quantidade de POE apresentam uma diminuição do módulo e da tensão máxima, dado serem espumas com um comportamento dúctil.

de um modo genérico o aumento da percentagem de *masterbatch* provocou espumas com maiores desvios-padrão, o que pode ser correlacionado a uma pior distribuição da estrutura celular ao longo das espumas. Como já referido anteriormente, as percentagens utilizadas podem ter ultrapassado o *threshold* de *masterbatch* de bicarbonato de sódio que deve ser utilizado, de forma a cumprir os objetivos propostos.

A comparação entre os dois agentes de expansão na direção da teia revela discrepâncias quanto à uniformidade da estrutura celular. Os resultados evidenciam que as espumas obtidas através da utilização de bicarbonato de sódio apresentam desvios-padrão superiores, em comparação com as produzidas com azodicarbonamida, o que sugere que as espumas produzidas com bicarbonato de sódio possuem uma estrutura celular menos homogênea. Esta diferença pode resultar numa maior viabilidade à produção de espumas com azodicarbonamida, para as condições impostas, dado a uniformidade da estrutura celular ser um fator fundamental na produção de materiais com propriedades mecânicas e funcionais consistentes.

Na Figura 48 estão representadas as curvas de tensão por deformação dos artigos na direção da trama utilizando azodicarbonamida como *masterbatch* de agente de expansão.



**Figura 48** – Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com azodicarbonamida, na direção da trama.

Primeiramente, destaca-se a aparente presença de um *outlier*, a 2% de azodicarbonamida e 75% de POE, dado a tensão máxima desta condição ser consideravelmente superior aos restantes dados.

Na Tabela 12, são apresentados os resultados das propriedades mecânicas à tração na direção da trama das espumas de receitas de TPO e POE com *masterbatch* de azodicarbonamida.

**Tabela 12** - Propriedades mecânicas à tração na direção da trama das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de azodicarbonamida.

Percentagem de ADCA	Percentagem de TPO/POE (%)	Módulo secante E (MPa)	Tensão máxima $\sigma_{\max}$ (MPa)	Deformação à rotura $\epsilon_{\text{rot}}$ (%)
2%	75/25	43,0 ± 9,6	3,0 ± 0,3	132,7 ± 44,6
	50/50	25,3 ± 4,1	2,4 ± 0,1	261,7 ± 38,4
	25/75	38,7 ± 8,2	7,8 ± 0,3	374,3 ± 61,8
3%	75/25	47,3 ± 19,2	3,0 ± 0,3	157,7 ± 36,5
	50/50	15,3 ± 8,6	1,7 ± 0,4	148,3 ± 82,4
	25/75	6,0 ± 2,2	2,4 ± 0,2	425,7 ± 20,4
4%	75/25	8,0 ± 2,2	2,4 ± 0,1	86,3 ± 28,2
	50/50	16,0 ± 3,7	2,4 ± 0,2	408,7 ± 50,9
	25/75	10,7 ± 0,9	2,1 ± 0,1	400,3 ± 36,2

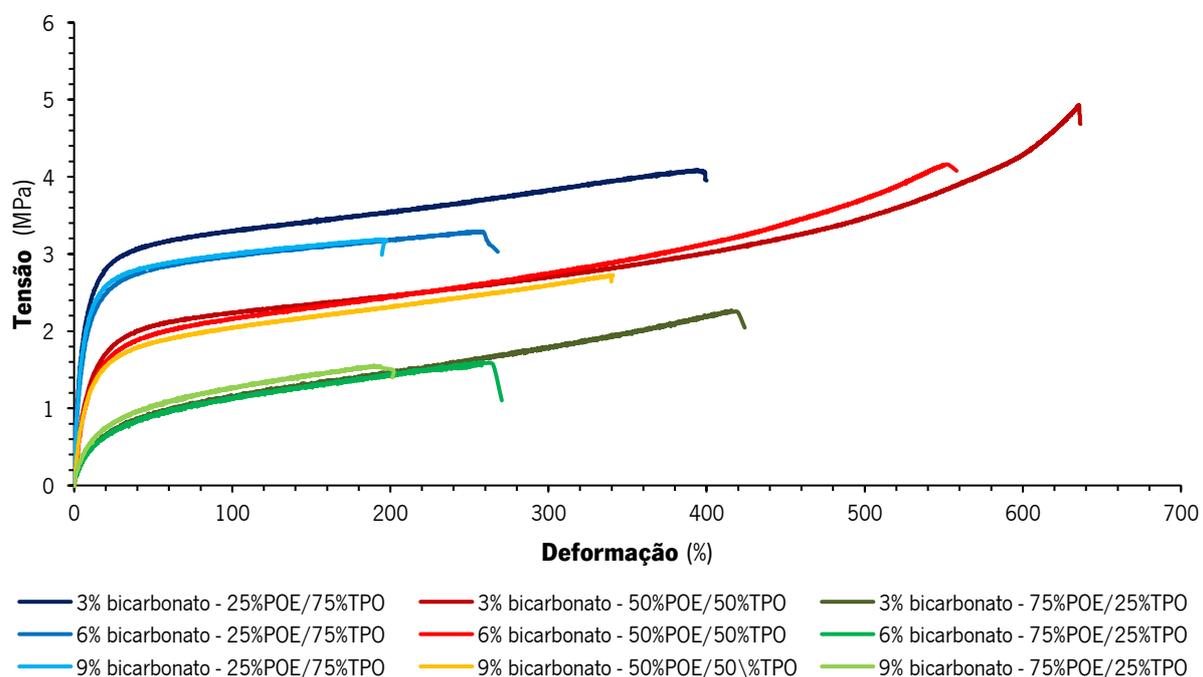


Pela análise do impacto da quantidade de TPO/POE, verifica-se que o aumento da quantidade de POE provocou um aumento da deformação de rotura, tal como observado nas curvas anteriores. Genericamente também é observada uma diminuição da tensão máxima com o aumento da quantidade de POE. A única exceção foi o *outlier* já mencionado, o que pode sugerir uma estrutura celular pobre nos ensaios realizados, visto os valores apresentados serem tão distintos dos restantes.

Relativamente à influência da percentagem de *masterbatch* de azodicarbonamida na resistência à tração, constata-se que o seu aumento provocou, de uma forma genérica, uma diminuição do módulo secante. Com isto, constata-se que o aumento da percentagem de agente de expansão provocou uma diminuição da rigidez das espumas.

Comparando as duas direções, verifica-se que os valores, tanto de módulo, como de tensão e de deformação, são inferiores nas espumas na direção da trama, o que pode indicar que nesta direção a distribuição celular é pior, ou seja, o facto de as células não apresentarem uma distribuição uniforme ao longo do plano traduz numa menor capacidade da espuma em deformar e em resistir à deformação.

Segue-se a apresentação (Figura 49) das curvas de tensão por deformação das espumas produzidas com bicarbonato de sódio na direção da trama.



**Figura 49** - Curvas de tensão-deformação das espumas de formulações de TPO e POE com bicarbonato de sódio, na direção da trama.

Observa-se uma influência significativa da quantidade de matéria-prima base, comparativamente às curvas observadas nas figuras anteriores, dado que para as mesmas quantidades de TPO/POE as curvas aparentam ser similares. A Tabela 13 resume os valores das diferentes propriedades.



**Tabela 13** - Propriedades mecânicas à tração, na direção da trama, das espumas de receitas de TPO e POE a diferentes quantidades de matéria-prima base e de bicarbonato de sódio.

Percentagem de bicarbonato	Percentagem de TPO/POE (%)	Módulo secante E (MPa)	Tensão máxima $\sigma_{\max}$ (MPa)	Deformação à rotura $\epsilon_{\text{rot}}$ (%)
3%	75/25	32,0 ± 23,0	4,2 ± 0,1	416,7 ± 12,0
	50/50	28,0 ± 10,8	5,0 ± 0,1	636,7 ± 11,6
	25/75	13,0 ± 5,1	2,3 ± 0,4	403,3 ± 55,8
6%	75/25	95,0 ± 46,0	6,6 ± 2,4	258,0 ± 22,6
	50/50	11,3 ± 2,9	4,1 ± 0,2	554,7 ± 13,3
	25/75	13,3 ± 3,3	1,7 ± 0,1	264,3 ± 22,8
9%	75/25	32,3 ± 24,6	3,2 ± 0,0	197,0 ± 12,0
	50/50	9,3 ± 7,1	2,8 ± 0,1	339,7 ± 0,5
	25/75	13,7 ± 0,5	1,5 ± 0,2	194,0 ± 30,2

O aumento da percentagem de *masterbatch* de bicarbonato de sódio conduziu a uma diminuição da deformação de rotura e da tensão máxima, tal como observado na Figura 49. Estes resultados evidenciam que o aumento da percentagem de agente de expansão provoca espumas com inferior resistência à tração.

Quanto à influência da quantidade da matéria-prima base, constata-se que a tensão máxima e o módulo secante diminuem com o aumento da quantidade de POE, tal como o observado na direção da teia. Também foi observado que para quantidades superiores de TPO, o módulo secante apresenta desvios-padrão também superiores, o que pode estar relacionado com o facto de este material apresentar uma maior componente termoplástica na sua matriz, resultando em declives superiores, estando então os resultados do módulo secante suscetíveis a uma maior diferença, nos diferentes ensaios.

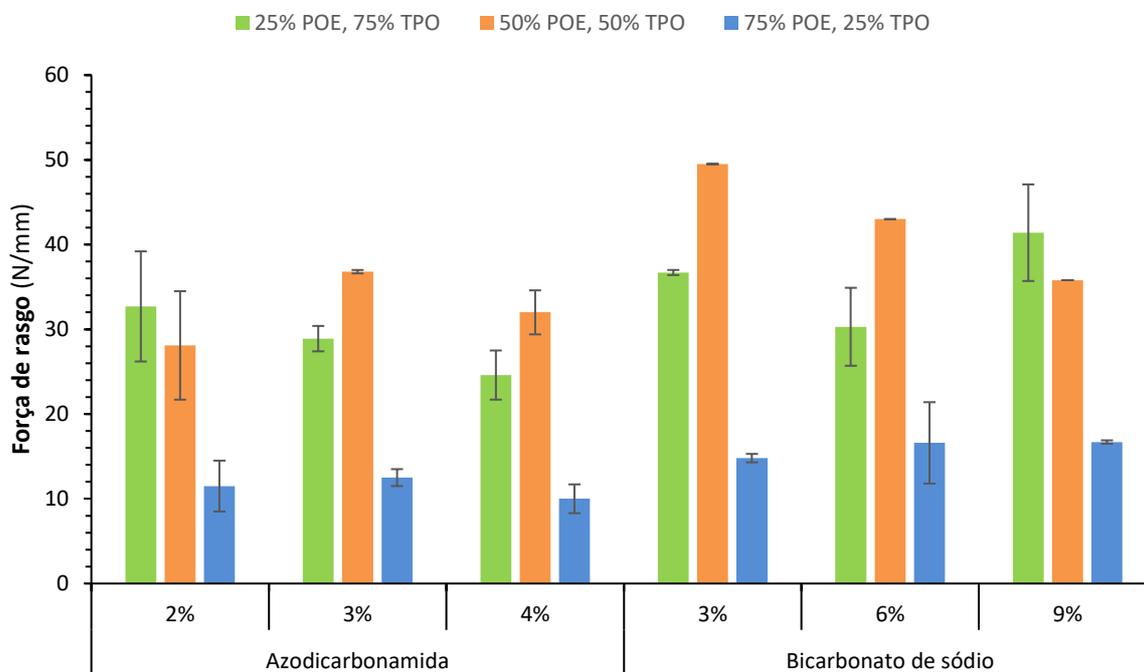
Comparando os resultados dos dois agentes de expansão na direção da trama, pode-se concluir que os valores de tensão máxima e deformação de rotura são inferiores nas espumas produzidas com azodicarbonamida, o que leva a concluir que, nesta direção, as espumas com bicarbonato de sódio apresentaram uma resistência à tração superior.

Ao comparar as espumas de bicarbonato de sódio em ambas as direções, é possível constatar que os desvios-padrão observados na direção da trama são superiores aos da direção da teia. Essa variabilidade pode ser indicativa de uma menor homogeneidade na estrutura celular quando observada na direção da trama.



## 6.3.5 Rasgo

Na Figura 50 estão apresentados os valores de força de rasgo em função da espessura das espumas. Em anexo é possível consultar as curvas obtidas (Anexo IX).



**Figura 50** - Média das forças de rasgo em função da espessura das espumas de TPO e POE.

Na figura anterior observa-se que a resistência ao rasgo é uma vez mais independente da quantidade de matéria-prima base, visto um evidente decréscimo a elevadas quantidades de POE.

Relativamente às espumas produzidas com bicarbonato de sódio, é possível verificar uma clara correlação entre a força de rasgo e a massa volúmica das espumas, o que justifica o aumento da força de rasgo das espumas produzidas com 25% de POE para as produzidas com 50%. Isto é, embora o aumento da quantidade de POE provoque uma diminuição da força de rasgo, neste caso em específico não foi o verificado devido ao aumento da massa volúmica.

Observando a influência da quantidade de agente de expansão na força de rasgo das espumas com azodicarbonamida, verifica-se que a 3% é quando o desvio-padrão é inferior, o que pode estar correlacionado com uma maior uniformidade da estrutura celular.

Comparando os dois agentes de expansão, constata-se que as espumas de bicarbonato de sódio permitiram a obtenção de forças de rasgo superiores, o que pode estar relacionado com o reduzido número de células observado para as espumas produzidas com este agente de expansão.



## 7. CONCLUSÕES

A metodologia adotada na produção de espumas através do processo de extrusão permitiu obter as seguintes conclusões:

### *i) Caracterização das matérias-primas*

Quanto às matérias-primas, o estudo do comportamento extensional permitiu correlacionar esse mesmo comportamento com o observado na massa volúmica e estrutura celular das espumas produzidas na etapa seguinte. Tal como seria esperado pela teoria, o aumento da temperatura provocou uma diminuição da força necessária para romper o material fundido. O facto das poliolefinas apresentarem uma estrutura molecular ramificada conduziu a uma maior necessidade de energia para romper o fundido, mas, por outro lado, os TPEs, devido à sua componente elastomérica, demonstraram velocidades superiores de rotura, levando a conclusão de que esses materiais exibem maior capacidade de deformação quando submetidos a velocidades mais elevadas.

No que diz respeito aos agentes de expansão, chegou-se à conclusão de que a diferença nas temperaturas de decomposição tem uma influência significativa nos parâmetros de processamento a serem utilizados na fase de produção das espumas. Assim, a ADCA apresenta temperaturas de decomposição superiores ao bicarbonato de sódio e uma perda de massa cerca de três vezes maior. Em virtude deste facto, na produção das espumas, optou-se por utilizar três vezes a quantidade de bicarbonato de sódio em comparação com a percentagem de azodicarbonamida. Esta escolha visa otimizar o processo de produção das espumas e garantir a qualidade desejada dos produtos finais.

### *ii) Extrusão de espumas*

Na extrusora monofuso, a temperatura que apresentou genericamente melhores resultados foi a de 200°C e, no caso das espumas com bicarbonato de sódio, foi a de 190°C. Quanto à temperatura da fieira, o aumento da temperatura não se mostrou benéfico, tanto ao nível da massa volúmica como da estrutura celular, para ambos os agentes de expansão. Tanto nas espumas contendo azodicarbonamida como nas espumas contendo bicarbonato, a percentagem de 3% emerge como aquela que resulta em um qualidade superior da estrutura celular e menor massa volúmica.

Na análise da extrusora duplofuso, foi constatado que as espumas contendo *masterbatch* de azodicarbonamida apresentaram resultados promissores. Estas espumas exibiram valores de massa volúmica dentro dos objetivos estabelecidos e, sobretudo, revelaram uma estrutura celular aparentemente bem distribuída. Esses resultados são particularmente positivos, uma vez que, como mencionado anteriormente, a extrusora utilizada pela empresa na produção é de duplofuso.



Por outro lado, no que diz respeito às espumas produzidas com *masterbatch* de bicarbonato de sódio, não foi observada uma expansão eficaz da matriz. Isso levou à conclusão de que, tendo em conta o facto de ser uma extrusora duplofuso (maior dissipação viscosa, logo, maior temperatura de fundido) e a temperatura de decomposição deste agente de expansão ser mais reduzida que a azodicarbonamida, o perfil de temperaturas utilizado foi muito elevado.

De uma forma genérica, a temperatura do fundido registada foi superior na extrusora duplofuso, o que é justificado dado o aumento da dissipação viscosa. Para além disso, verificou-se uma melhor distribuição da estrutura celular na extrusora duplofuso, o que é um resultado positivo dado a extrusora da produção ser também duplofuso.

### *iii) Extrusão de espumas de misturas*

Na etapa final também foi possível observar a produção de espumas com massas volúmicas dentro dos objetivos propostos, com misturas TPO e POE, a diferentes percentagens de *masterbatch* de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio.

Tal como seria esperado, o aumento da quantidade de POE permite a obtenção de espumas mais flexíveis, o que é interessante dado que o objetivo da empresa é a obtenção de espumas de carácter flexível. No entanto, verificou-se que, a elevadas quantidades deste TPE, a espuma não apresenta as melhores propriedades morfológicas e mecânicas. Posto isto, conclui-se que a utilização de POE é benéfica, mas em quantidades controladas.

Tal como o observado na etapa anterior, o aumento da percentagem de bicarbonato de sódio não se verificou benéfico à obtenção de espumas com as propriedades pretendidas, levando a concluir que a percentagem que apresentou melhores resultados foi a de 3%.

Comparando os dois agentes de expansão, foi possível concluir que a utilização de bicarbonato resulta em espumas de tamanho superior comparativamente à azodicarbonamida.



## 8. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Após a finalização da dissertação, ficou claro que deve ser explorada uma maior gama de matérias-primas e de *masterbatches* de agentes de expansão disponíveis no mercado. Ao considerar novas receitas com diferentes características será possível identificar combinações que atendam aos requisitos específicos de desempenho e custo pretendidos pela empresa.

Relativamente ao processo de extrusão, é importante a investigação visando a otimização dos parâmetros de extrusão, tais como a temperatura da extrusora, temperatura da fiação, velocidade do fuso e pressão nos diferentes sectores da extrusora. Isso pode levar a espumas com características morfológicas e propriedades mecânicas aprimoradas.

Poderá ser feita a realização de ensaios de caracterização elástica e de fadiga para entender o comportamento das espumas produzidas sob diferentes condições de carga e ciclos de deformação, contribuindo para a avaliação da sua durabilidade e desempenho a longo prazo.

Em termos de sustentabilidade e reciclagem, pode ser feita uma pesquisa de forma a tornar as espumas de TPE mais sustentáveis, seja por meio de incorporação de materiais reciclados ou a criação de métodos de reciclagem eficazes, o que está em sintonia com as preocupações ambientais atuais e pode abrir novas oportunidades de mercado.

Também devem ser realizados estudos de viabilidade económica, ou seja, fazer análises de custo-benefício e estudos para determinar a viabilidade de produção em larga escala das espumas de TPE para aplicações automóveis, tendo em consideração os custos das matérias-primas, do processo de fabricação e concorrência de mercado.



## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Zhang, «Scale-Up of Extrusion Foaming Process for Manufacture of Polystyrene Foams Using Carbon Dioxide», p. 137, 2010.
- [2] R. G. Griskey, Polymer Process Engineering, Springer Science, 1ª edição, 1995. ISBN 978-94-010-4257-4
- [3] CTBorracha, Elastómeros Termoplásticos. (3 de Maio de 2021). Retirado de <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/elastomeros-termoplasticos/>
- [4] S. Amin e M. Amin, Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 29, n. 1, pp. 15–30, 2011.
- [5] S. T. Lee, C. B. Park, Foam extrusion – Principles and Practice, 2ª edição, Polymeric Foam Series, CRC Press, 2014. ISBN 978-1-4398-9860-4
- [6] H. Patil, R. Tiwari, M. Repka, Encapsulation via Hot-Melt Extrusion, em: M. Mishra (Eds.), Handbook of Encapsulation and Controlled Release, CRC Press, Mississipi USA, 2015.
- [7] G. Holden, «Thermoplastic Elastomers», M. Morton (ed.), Rubber Technology, Can Nostrand Reinhold Company Inc., 1987.
- [8] E. N. Kresge, Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends, Exxon Chemical Company, Polymers Group, P. O. Box 45, Linden, New Jersey USA, 1990.
- [9] B. Walker, C. Rader, Handbook of thermoplastic elastomers, 2ª ed., Elsevier, 1988. ISBN 1858974425.
- [10] J. G. Drobny, Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2ª edição, Plastics Design Library, Lowell, 2014, ISBN 9780323221368.
- [11] M. C. Forte, Novas resinas produzidas com catalisadores metalocenicos, Polímeros, ciência e tecnologia, vol. 6, nº 3, pp. 49-60, 1996.
- [12] B. Walker, C. Rader, Handbook of Thermoplastic elastomers, 2ª edição, Springer US, 1988. ISBN 978-0-442-29184-6.
- [13] G. Holden, Thermoplastic Elastomers, em: Morton M. (Eds), Rubber Technology, Springer, Boston, MA, 1987. ISBN 978-1-4615-7825-3.
- [14] A. Y. Coran, R. Platel, Rubber-Thermoplastic Compositions, em: Open Journal of Organic Polymer Materials, vol. 53, pp. 141-150, 1980.



- [15] F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, e S. L. Aggarwal, Morphology and mechanical behavior of block polymers, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 26, n. 1, pp. 117–134, 1969.
- [16] D. G. Fesko e N. W. Tschoegl, Time-Temperature Superposition in Styrene/Butadiene/Styrene Block Copolymers, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 3, n. 1, pp. 51–79, 1974.
- [17] W. Y Chiang and W. -D Yang, “Polypropylene composites. I. Studies of the effect of graftinn of acrylic acid and silane coupling agent on the performance of polypropylene mica composites”, *Appl. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 807–823, 1988.
- [18] [12] John Scheirs and Walter Kaminsky, John Wiley & Sons, Ltd., 1999. "Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology", volume 2, published ISBN 0-471-98086-2.
- [19] T. Alves, Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica, Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
- [20] D. Eaves, *Handbook of Polymeric Foams*, Publisher: Smithers Rapra Press, 2004.
- [21] S. Ning and S. Leung, Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming theory, simulation, and experiment, Department of Mechanical & Industrial Engineering - University of Toronto, 2019
- [22] A. F. Shutov, *Integral/Structural Polymers Foams – Technology, Properties and Applications*, Springer, 1986.
- [23] H. P. Stevens and H. G. Emblem, “No Title,” *Indus. Chem.*, vol. 27, p. 391, 1951.
- [24] F. Lober, “No Title,” *Angew. Chem.*, vol. 64, p. 65, 1952.
- [25] P. Pereira, Fatores que influenciam a decomposição da azodicarbonamida nas espumas de PVC-plastisol, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia Química, 2017
- [26] G. Wypych, “Mechanisms of Action of Blowing Agents,” in *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, Toronto: ChemTec Publishing, 2017, pp. 29–34.
- [27] Salgado, T.P., Produção de espumas para calçado ortopédico. Tese de Mestrado do Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais – Universidade do Minho, 2013, pp.17-19
- [28] S. Lee, C. B. Park, N. S. Ramesh, *Polymeric Foams, Science and technology*, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2007.
- [29] K. C. Frisch, “History of science and technology of polymeric foams”, *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, vol.15, no. 6, pp. 1-2, 2007.
- [30] K. Sivertsen, “Polymer foams”, 3.063 *Polymer Physics*, pp. 1-2, 2007.



- [31] U. M. – Westhues, Polyurethanes – Coatings, adhesives and sealants. Hannover: European coatings tech files, 2007, pp. 14-15
- [32] K. C. Frisch, Handbook of polymeric foams and foam technology. Detroit: Hanser, 1991, pp.1; 5-10; 22-23; 188; 234-235; 376-382; 402-403.
- [33] A. H. Landrock, Handbook of plastic foams: Types, properties, manufacture and applications. New Jersey: Noyes Publications, 1995, pp 1-3.
- [34] M. A. Rodriguez-Perez, M. Álvarez-Láinez, and J. A. de Saja, Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams, Journal of Applied Science, vol. 114, pp. 176-1186, 2009.
- [35] H. X. Huang, J. K. Wang, X. H. Sun, Improving of cell structure of microcellular foams based on polypropylene/high-density polyethylene blends, J. Cell. Plast., 2008.
- [36] W. Michaeli, L. Schrickte, and K. Berdel, Structural analysis of polymeric foams, Composites Science and Technology, Germany, pp. 51 – 54.
- [37] Ribeiro, S. A.; Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials. Aeronautical and Vehicle Engineering Sciences, KungligaTekniska Hogskolan, Doctoral Thesis, Stockholm, Sweden 2005.
- [38] Park, C.B.; Baldwin, D.F.; Suh, N.P. Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers. Polymer Engineering and Science, v. 35(5), p. 432-440, 1995.
- [39] Jones, S.F.; Evans, G.M.; Galvin, K.P. Bubble Nucleation from Gas Cavities – A Review. Advances in Colloid and Interface Science, v. 80(1), p. 27-50, 1999.
- [40] Throne, J.L. Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction. Ed. Carl Hanser Verlag, Munich, 2004.
- [41] Leung, S.N.S. Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastics Foaming: Theory, Simulation, and Experiment. PhD Thesis. Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, 2009.
- [42] LEE, S. T.; RAMESH, N. S.; Polymeric Foams: Mechanisms and Materials, edited by CRC Press LLC, 2004.
- [43] L. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, and G. Xu, “Polymer nanocomposite foams”, Composites Science and Technology, vol. 65, no. 15–16, pp. 2344–2363, Dec. 2005.
- [44] M. Silveira, Propriedades da mistura polimérica de ABS/PVC expandida com azodicarbonamida e a sua combinação com bicarbonato de sódio e oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida), Instituto Federal de ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul, Farroupilha, 2017.

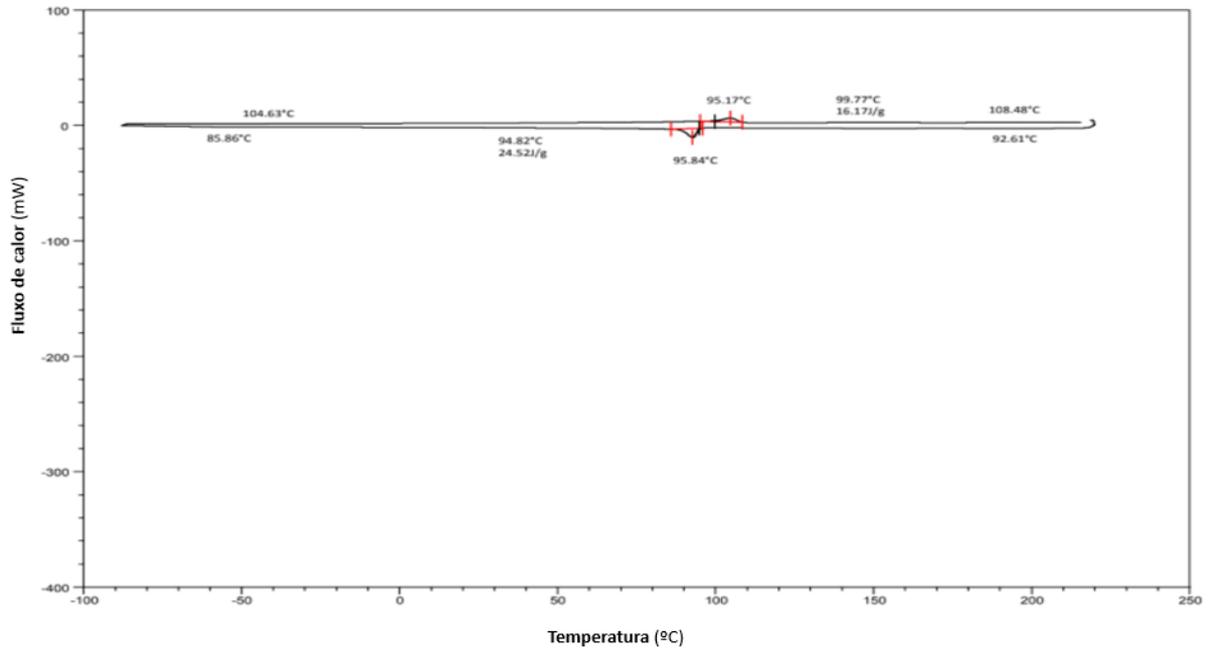


- [45] Zhijuan, X.; et. Al.; Effects of formulations and processing parameters on foam single-screw extruder morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a effects of formulations and processing parameters on Foam, *Journal of Cellular Plastics*, v 41, p.169-185, 2005.
- [46] Ladney Jr, Method of manufacturing structural foams plastic products free from undesirable contaminant constituents, U.S. Patent 4,185060, 22 de Janeiro,1980.
- [47] J. I. Raukoka, A new technology to manufacture polypropylene foam sheet and biaxially oriented foam film. VTT Chemical Technology, Finland, 1998.
- [48] P. Spitael, C. Macosko, Strain hardening and its role in extrusion foaming, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, 2004.
- [49] M. H. Wagner, V. Schulze e A. Gottfert Rheotens, - master curves and drawability of polymer melts. *Polymer Engineering and Science* .Vol. 36, No.7, pages 925-935, Mid-April1996.
- [50] Doroudiani, S., Park, C.B. and Kortschot, M.T. (1996). Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 36: 2645–2662.
- [51] Naguib, H.E., Park, C.B., Panzer, U. and Reichelt, N. (2002). Strategies for Achieving Ultra Low-Density Polypropylene Foams. *Polym. Eng. Sci.*, 42: 1481–1492.
- [52] Klempner, D. and Fritsch, K.C. (eds) (1991). *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Publishers, Munich.
- [53] T. Silva, Aplicação de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na Caracterização de Fibras Sintéticas, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de Évora, 2013.
- [54] Q. Wang, H. Huang, Detecting extensional viscosity of polypropylene melt using the Rheotens test: A comparison between standard and steady state test modes, *Polymer Testing*, 2013.

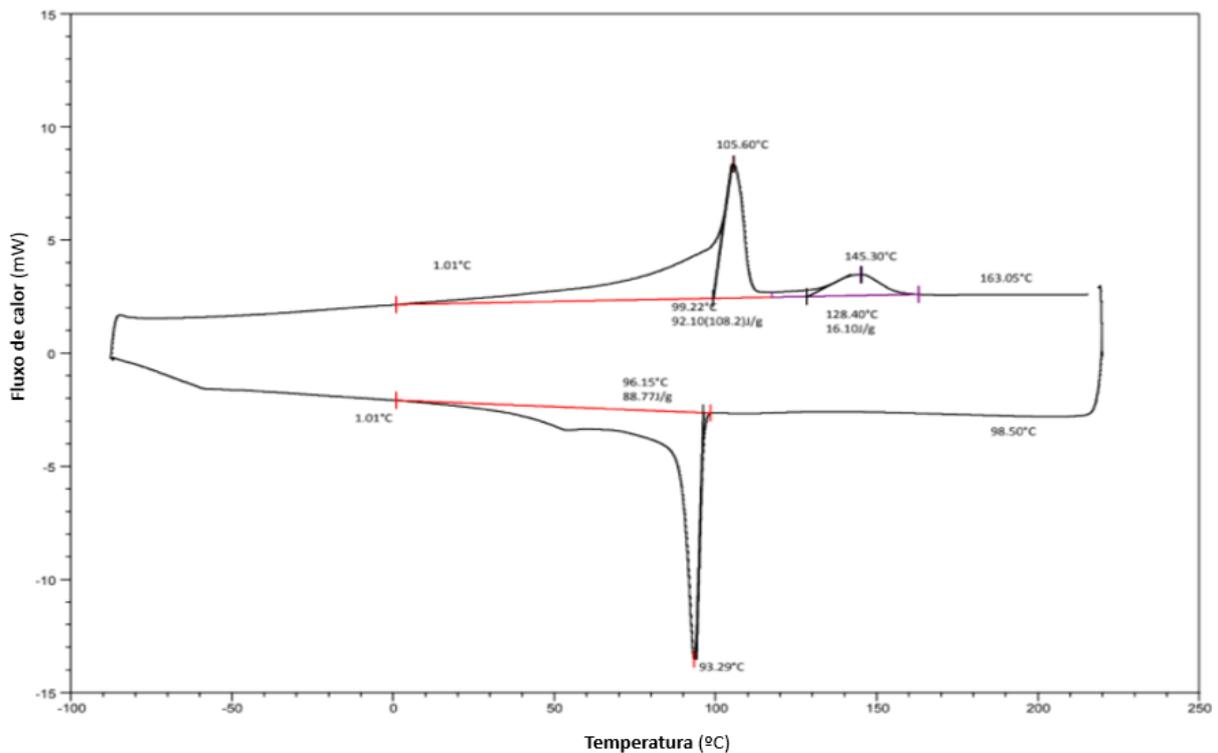


## ANEXO I – TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS AGENTES DE EXPANSÃO

Na Figura 51 e 52 estão apresentados os termogramas referentes às amostras dos masterbatches de azodicarbonamida e bicarbonato de sódio, respetivamente.



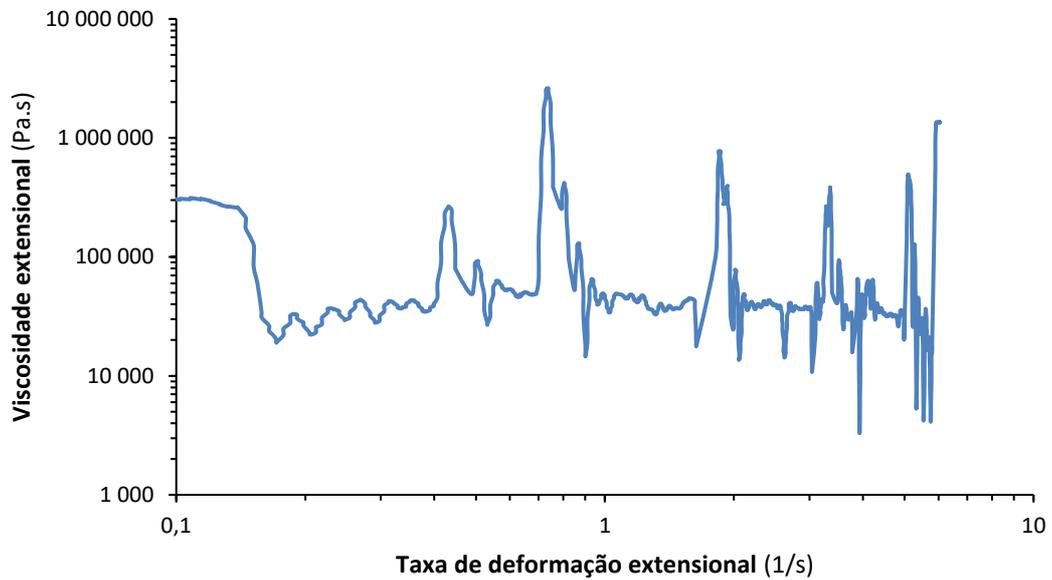
**Figura 51** - Termograma referente ao masterbatch de azodicarbonamida.



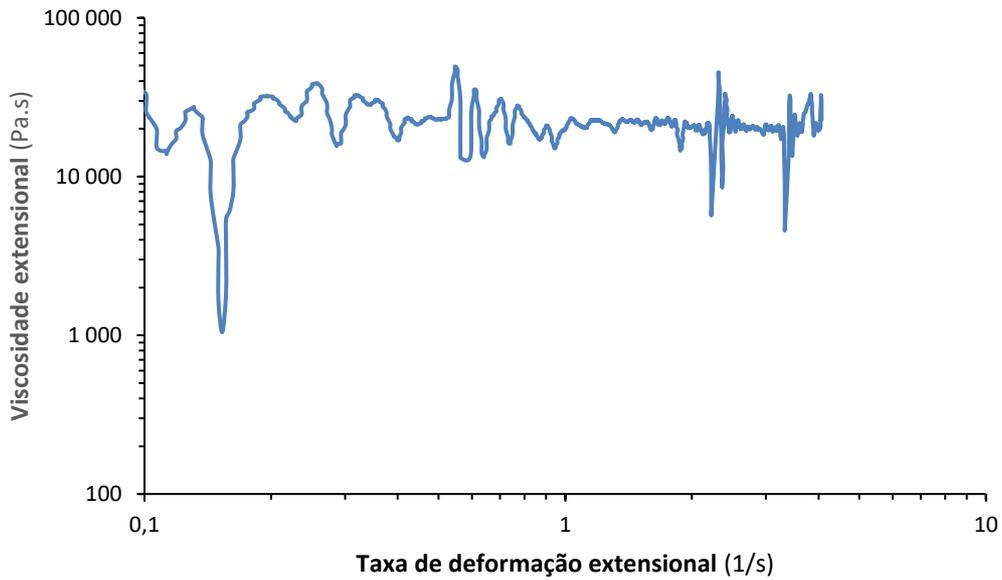
**Figura 52** - Termograma referente ao masterbatch de bicarbonato de sódio.



**ANEXO II – CURVAS DE VISCOSIDADE EXTENSIONAL DO SEBS A 200°C E 220°C**



**Figura 53** - Curva de viscosidade de extensional da matéria-prima SEBS a 200°C.



**Figura 54** - Curva de viscosidade de extensional da matéria-prima SEBS a 220°C.

10.



### ANEXO III - RESULTADOS DE VISCOSIDADE EXTENSIONAL E TAXA DE DEFORMAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

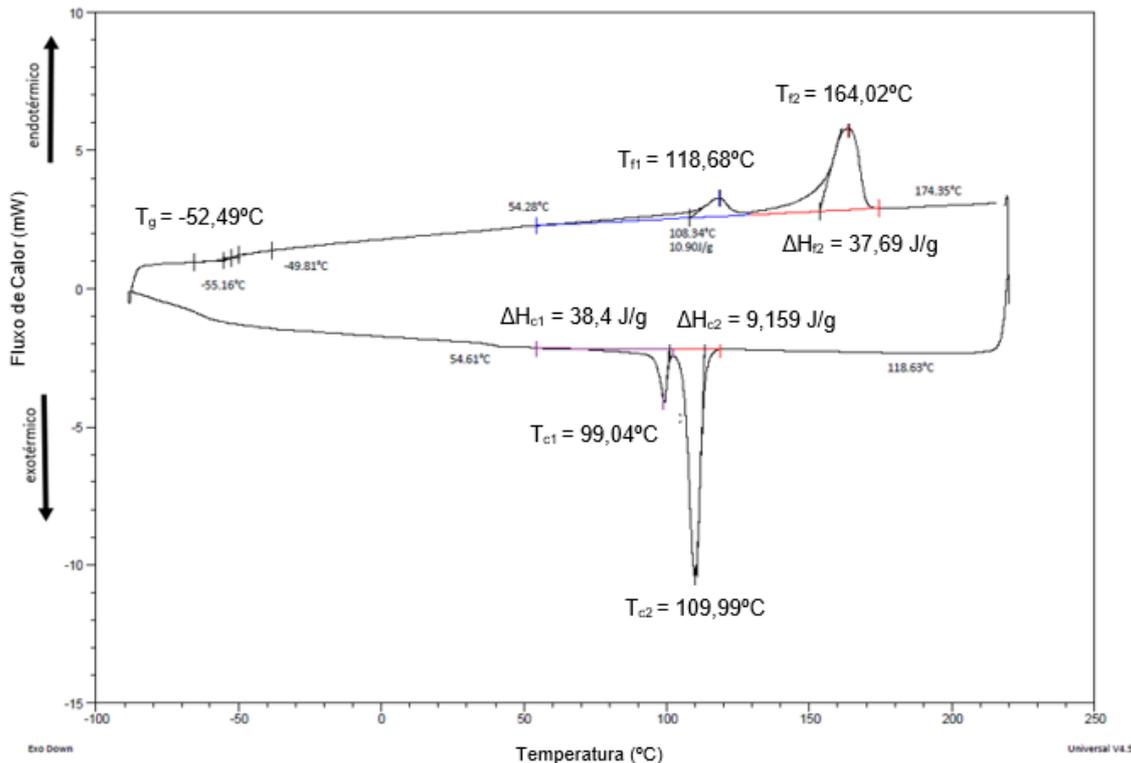
**Tabela 14** - Resultados de viscosidade extensional e respetiva taxa de deformação máxima, e a viscosidade extensional e taxa de deformação extensional no ponto de rotura, a 200°C e 220°C.

M.P.	Viscosidade extensional máxima $\eta$ (kPa.s)		Taxa de deformação máx. $\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )		Viscosidade extensional à rotura $\eta$ (kPa.s)		Taxa de deformação à rotura $\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	
	200°C	220°C	200°C	220°C	200°C	220°C	200°C	220°C
<b>TPO</b>	205 ± 13	118 ± 4	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	135 ± 7	76 ± 6	2,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1
<b>POE</b>	132 ± 10	91 ± 4	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,2	112 ± 11	58 ± 17	2,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1
<b>TPV</b>	109 ± 9	69 ± 7	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	85 ± 1	39 ± 8	2,7 ± 0,2	2,2 ± 0,3
<b>PP</b>	260 ± 28	200 ± 10	1,1 ± 0,0	0,9 ± 0,0	170 ± 14	171 ± 11	1,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1
<b>LDPE</b>	345 ± 21	293 ± 23	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1	275 ± 18	228 ± 21	1,6 ± 0,2	1,2 ± 0,1



## ANEXO IV – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

A análise por calorimetria diferencial de varrimento foi realizada de forma a determinar as transições de fase (do ponto de vista térmico) de cada uma das matérias-primas estudadas no relatório. Na Figura 55 está apresentado um termograma de uma das matérias-primas em estudo com todas as fases identificadas.



**Figura 55** - Termograma da matéria-prima TPO.

Embora tenham sido realizados os ensaios, não foram apresentados os resultados relativos aos agentes de expansão azodicarbonamida e bicarbonato de sódio devido a serem inconclusivos. Seria previsto que a uma determinada temperatura ocorresse, de acordo com o que foi observado no ensaio de TGA, um pico exotérmico no intervalo de temperaturas de 180 e 200 °C para o caso da azodicarbonamida e um pico endotérmico por volta dos 160°C no caso do bicarbonato de sódio, o qual não se verificou. No anexo I encontra-se a imagem do termograma obtido para os agentes de expansão.

Na Tabela 15 encontram-se apresentados os resultados obtidos através da observação dos ensaios de DSC.



**Tabela 15** - Valores obtidos segundo as curvas de DSC.

MP	T <sub>g</sub>	T <sub>f1</sub>	ΔH <sub>f1</sub>	T <sub>f2</sub>	ΔH <sub>f2</sub>	T <sub>c1</sub>	ΔH <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	ΔH <sub>c2</sub>
TPO	-52,5 ± 0,1	118,7 ± 0,0	10,5 ± 0,6	164,2 ± 0,2	38,1 ± 0,6	99,0 ± 0,1	9,4 ± 0,3	110,0 ± 0,0	38,7 ± 0,4
POE 1	-50,7 ± 1,2	53,1 ± 0,6	51,0 ± 3,9	-	-	36,9 ± 0,8	61,2 ± 8,2	-	-
TPV	-50,3 ± 0,8	118,7 ± 0,3	16,9 ± 0,3	143,3 ± 0,4	16,3 ± 0,0	100,1 ± 0,2	34,2 ± 0,4	-	-
PP	-	159,4 ± 0,9	95,5 ± 3,2	-	-	124,1 ± 0,1	94,3 ± 5,2	-	-
LDPE	-	111,5 ± 0,2	112,2 ± 4,5	-	-	94,9 ± 0,6	136,5 ± 4,5	-	-
SEBS	-64,4 ± 0,4	199,0 ± 0,1	3,4 ± 1,3	-	-	168,0 ± 2,2	3,9 ± 0,4	-	-

**MP** – Matéria-prima.

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

**T<sub>f1</sub> e T<sub>f2</sub>** – 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> temperatura de fusão, respetivamente.

**ΔH<sub>f1</sub> e ΔH<sub>f2</sub>** – 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> entalpia de fusão, respetivamente.

**T<sub>c1</sub> e T<sub>c2</sub>** – 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> temperatura de cristalização, respetivamente.

**ΔH<sub>c1</sub> e ΔH<sub>c2</sub>** – 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> entalpia de cristalização.





É possível indentificar as temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização das matérias-primas. Em forma de tópicos será apresentada a seguinte discussão de resultados das matérias-primas:

- O TPV apresenta picos de fusão de, aproximadamente, 118 e 143 °C o que pode ser uma indicação da presença de uma fase termoplástica de PP e LLDPE ou de um copolímero de etileno e propileno. Pela temperatura de transição vítrea observada a -50 °C, prevê-se uma fase elastômerica de EPDM o que pode indicar uma matéria com elevada flexibilidade e resistência de impacto a temperaturas negativas. Por isto, e atendendo apenas às transições de fase, prevê-se que este composto poderá ser adequado para a produção com qualquer um dos agentes de expansão, visto que esta matéria-prima já se encontra no estado fundido no início da decomposição dos dois agentes de expansão em estudo;
- O TPO apresenta uma temperatura de transição vítrea a uma temperatura idêntica ao TPV o que pode indicar a presença da mesma fase elastomérica, e uma temperatura de fusão da fase termoplástica na ordem dos 164 °C. Isto indica que a estrutura molecular do PP presente nesta matéria-prima seja mais organizada, o que demonstra termicamente que este é um material mais cristalino e rígido. Esta matéria-prima prevê-se adequada para produção com a azodicarbonamida. No caso do bicarbonato de sódio, embora apresente um pico de fusão ligeiramente superior, poderá vir a ser adequado pois, quando o agente de expansão se decompõe, o TPO já encontra-se na região de transição. Contudo, tal deverá ser comprovado posteriormente;
- O POE é uma resina que apresenta uma temperatura de fusão muito reduzida e uma temperatura de transição vítrea na ordem dos 50 °C o que pode indicar um material como sendo predominantemente elastomérico. Seria de esperar que este material fosse altamente amfofo, no entanto apresenta entalpias de fusão e cristalização elevadas. Do ponto de vista térmico, é uma matéria-prima que pode ser utilizada com os dois agentes de expansão;
- O SEBS é uma matéria-prima que apresenta temperaturas de fusão na ordem dos 199 °C, o que indica que não corresponde apenas a SEBS mas sim a um composto de base SEBS (mistura de SEBS e outra(s) resina(s) polimérica(s)) Posto isto, prevê-se que este material possa não ser adequado para a produção de espumas com qualquer um dos agentes de expansão em causa;
- Pela análise da tabela observa-se que os termoplásticos (PP, LDPE) são matérias-primas que se prevêem adequadas para a produção com qualquer um dos agentes de expansão em causa.



## ANEXO V – CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DA EXTRUSÃO DE ESPUMAS DE RECEITAS DE TPO E POE

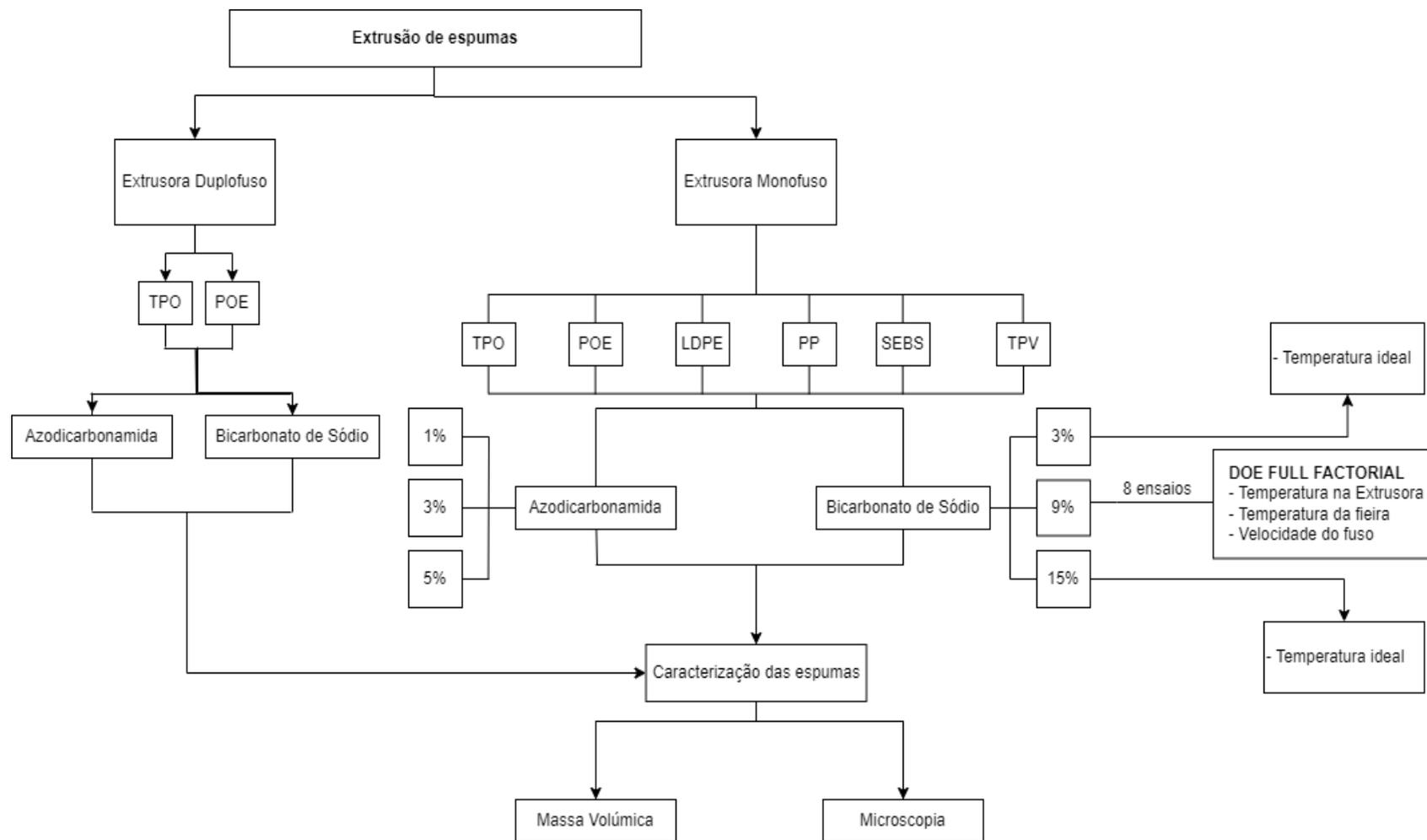
Na Tabela 16 estão apresentadas as condições de cada ensaio e as respetivas condições impostas na extrusão de espumas com misturas de TPO e POE.

**Tabela 16** - Ensaio e respetivas condições de processamento da extrusão de espumas da receita de TPO+POE..

Ensaio	Agente de expansão	% de agente de expansão	% POE	% TPO
1			25	75
2		2	50	50
3			75	25
4			25	75
5	Azodicarbonamida	3	50	50
6			75	25
7			25	75
8		4	50	50
9			75	25
10			25	75
11		3	50	50
12			75	25
13	Bicarbonato de sódio		25	75
14		6	50	50
15			75	25
16			25	75
17		9	50	50
18			75	25



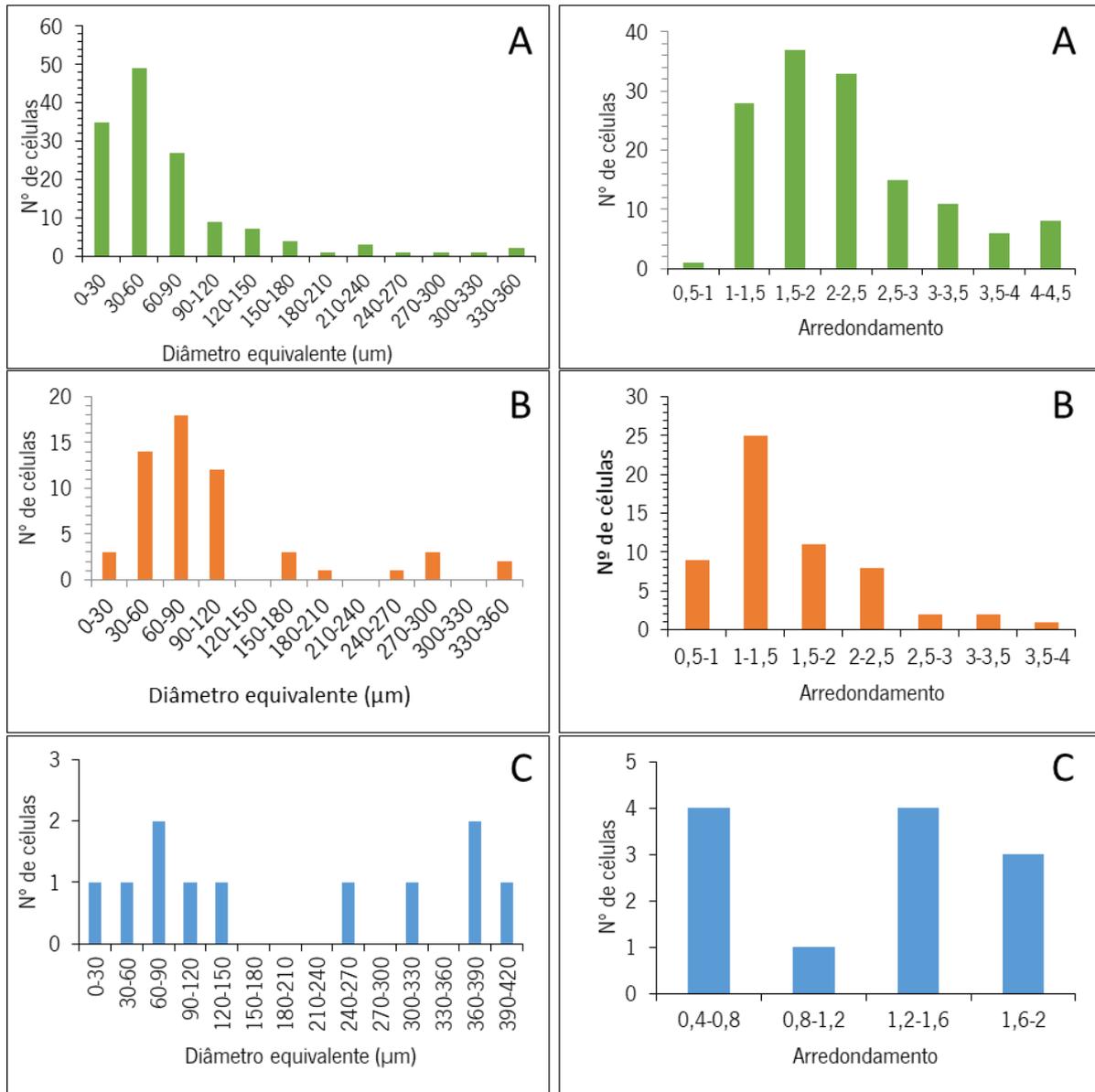
### ANEXO VI – FLUXOGRAMA COM ETAPAS REALIZADAS NA EXTRUSÃO DAS ESPUMAS



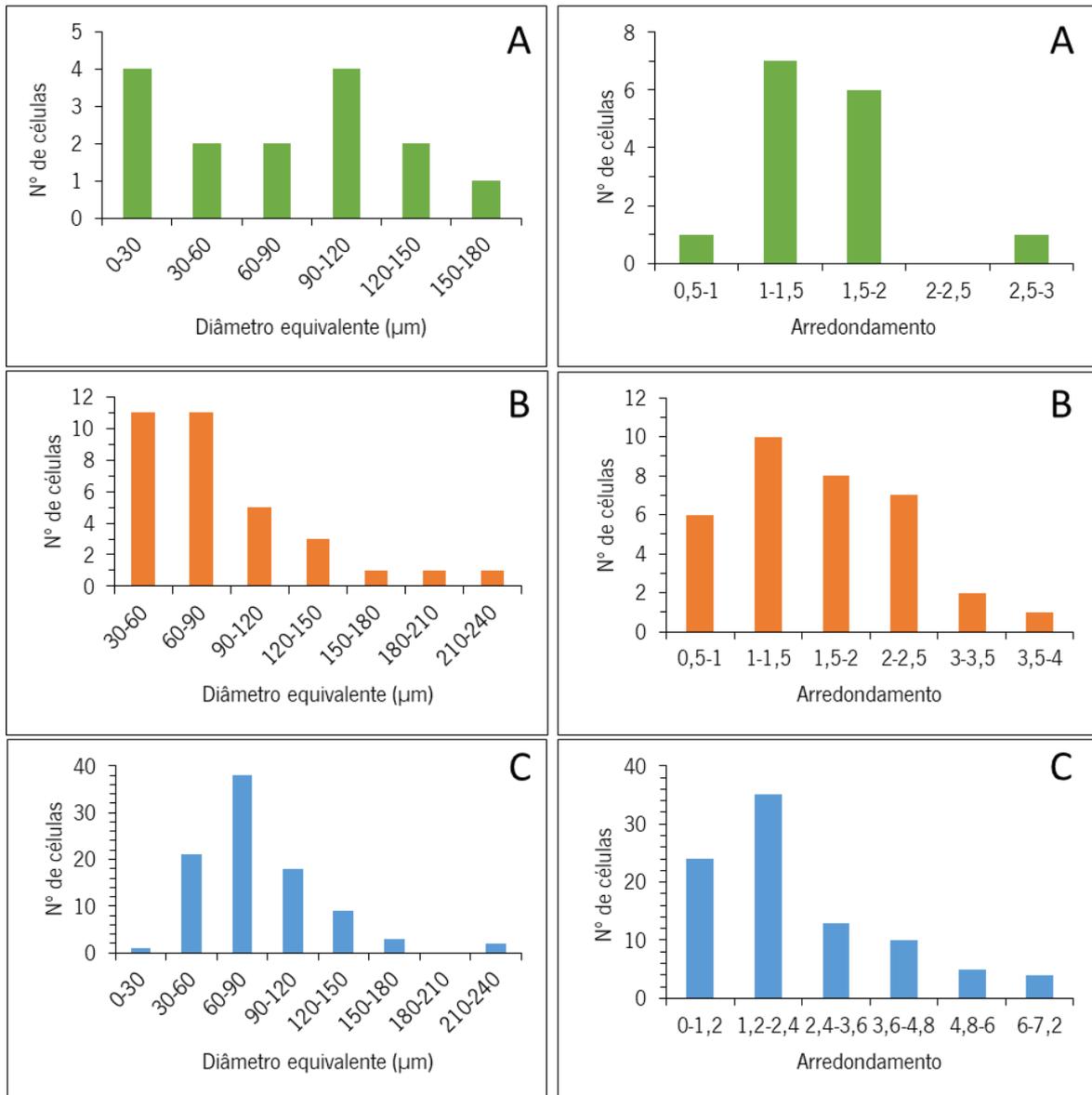




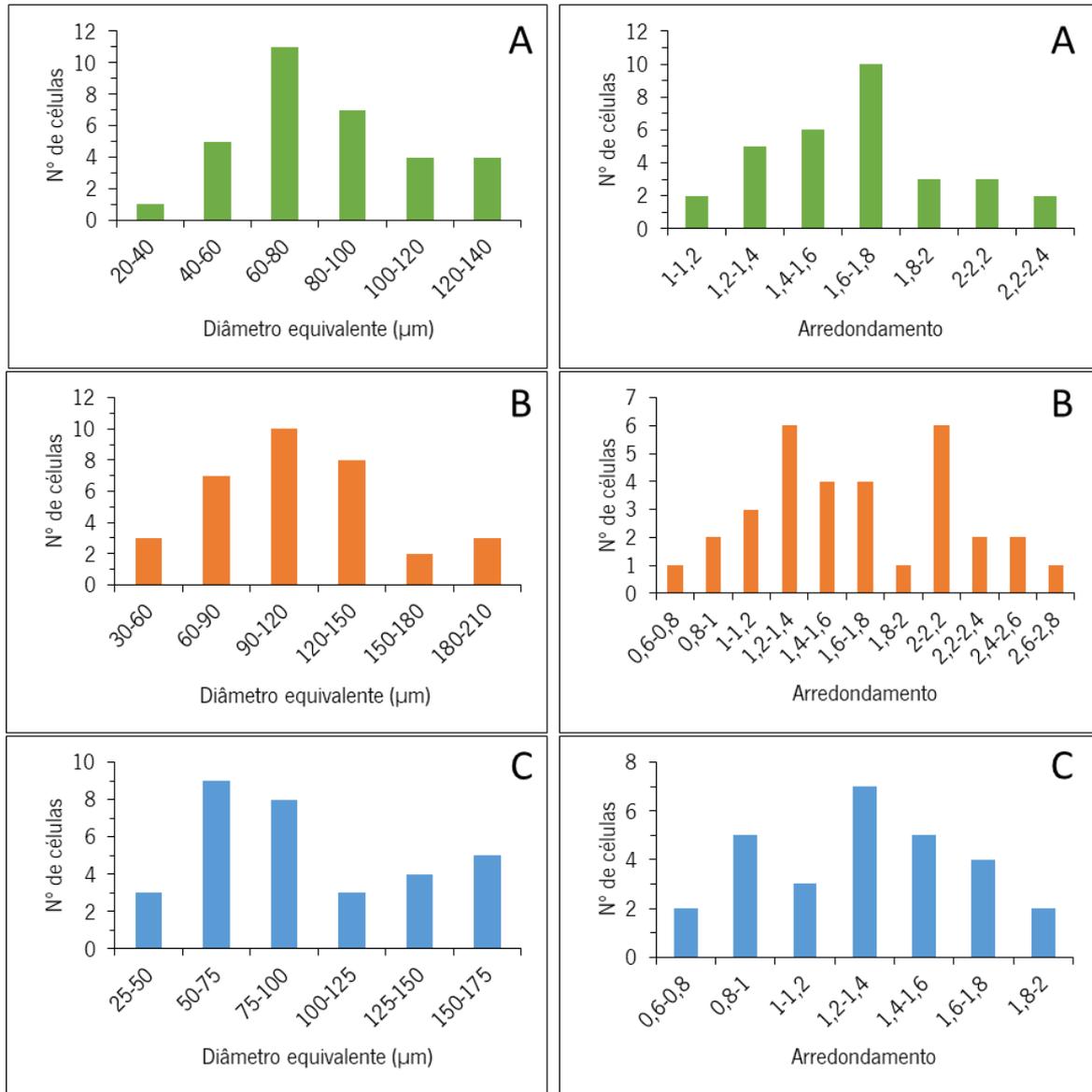
**ANEXO VII – RESULTADOS DO DIÂMETRO EQUIVALENTE E ARREDONDAMENTO DAS ESPUMAS PRODUZIDAS APARTIR DE MISTURAS DE TPO E POE**



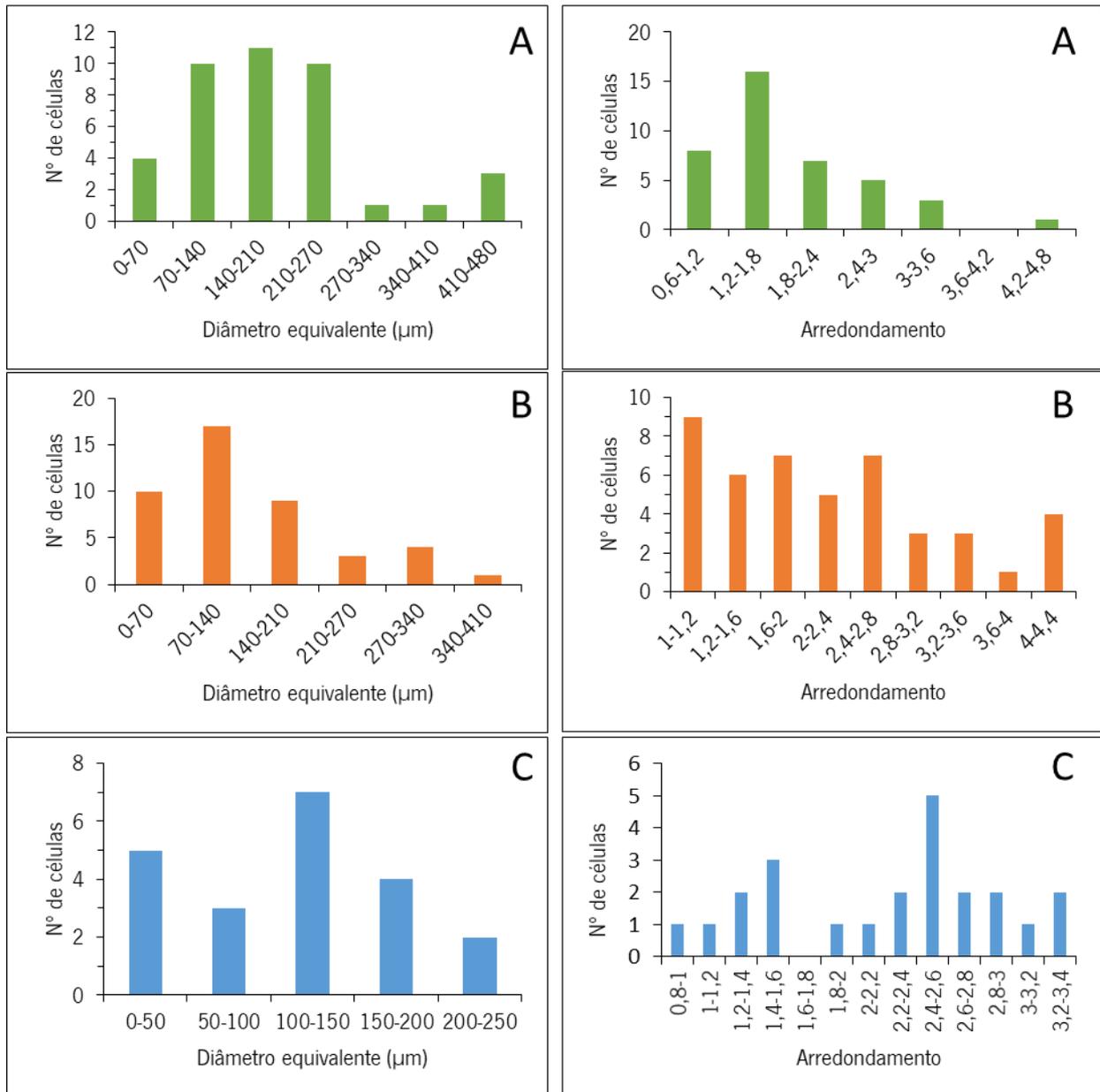
**Figura 56** - Tamanho e arredondamento das células com 2% de ADCA: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO.



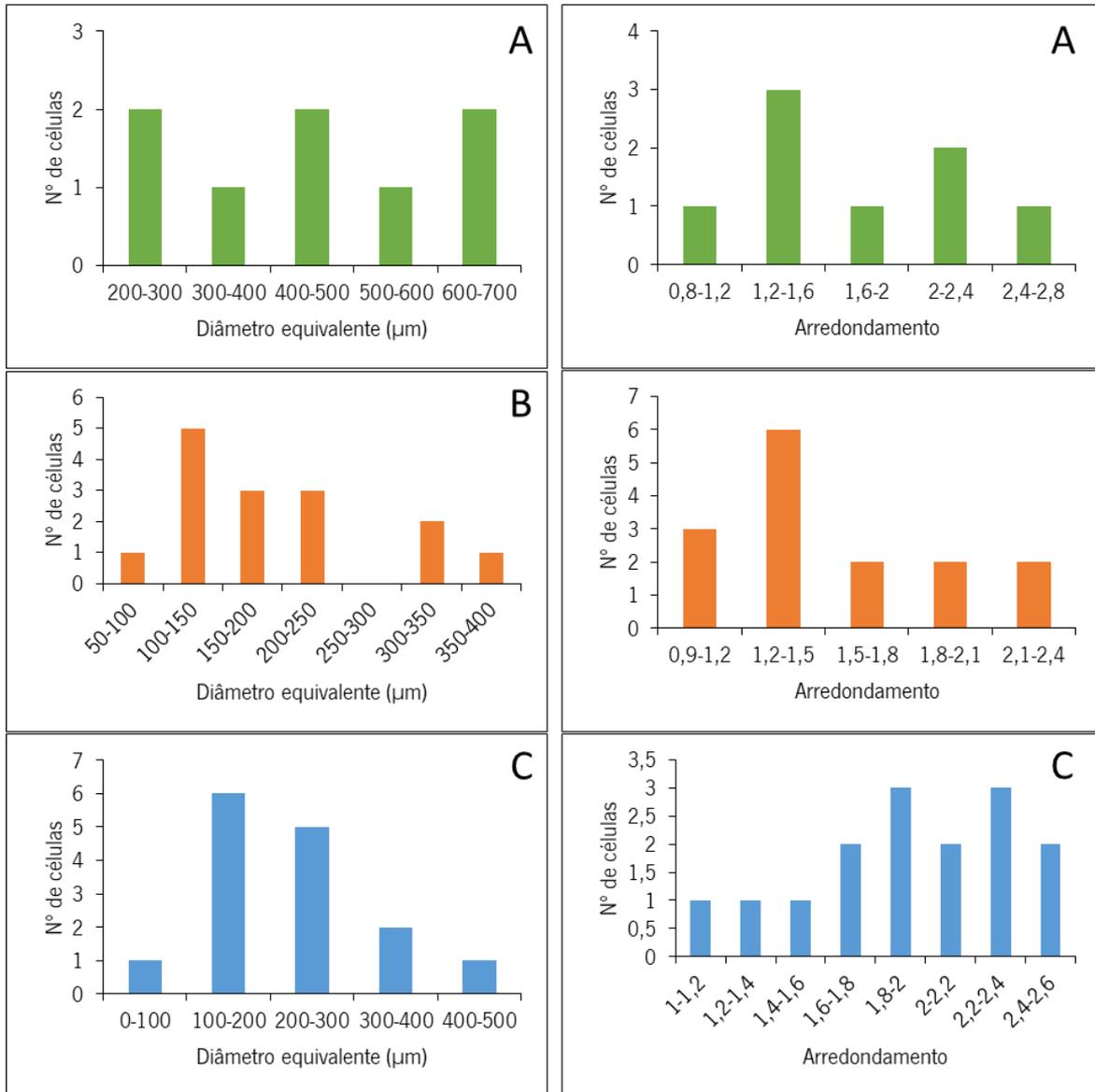
**Figura 57** - Tamanho e arredondamento das células com 3% de ADCA: **A-** 25% POE, 75% TPO; **B-** 50% POE, 50% TPO; **C-** 75% POE, 25% TPO.



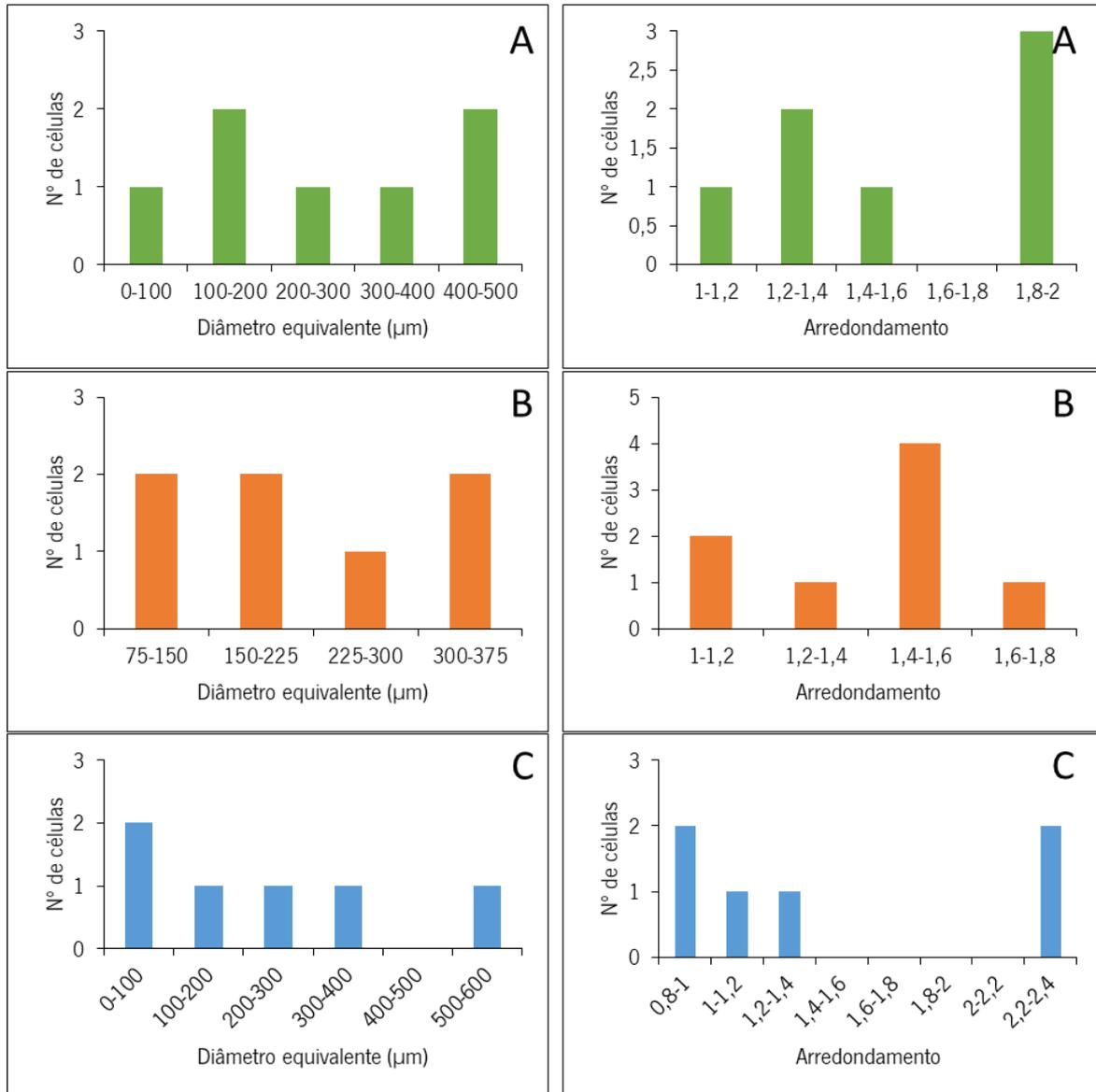
**Figura 58** - Tamanho e arredondamento das células com 4% de ADCA: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO.



**Figura 59** - Tamanho e arredondamento das células com 3% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO.



**Figura 60** - Tamanho e arredondamento das células com 6% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO.



**Figura 61** - Tamanho e arredondamento das células com 9% de bicarbonato de sódio: **A**- 25% POE, 75% TPO; **B**- 50% POE, 50% TPO; **C**- 75% POE, 25% TPO.



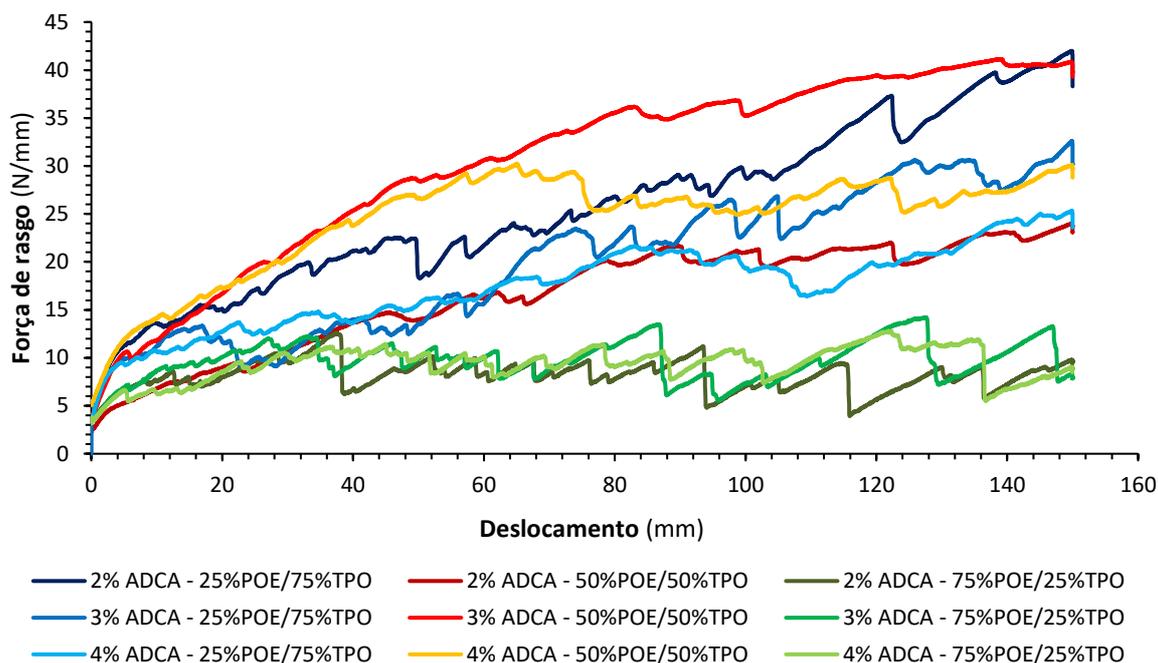
## ANEXO VIII – RESULTADOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS À TRAÇÃO DA MISTURA DE ESPUMAS

**Tabela 17** - Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de tração na direção da teia e da trama.

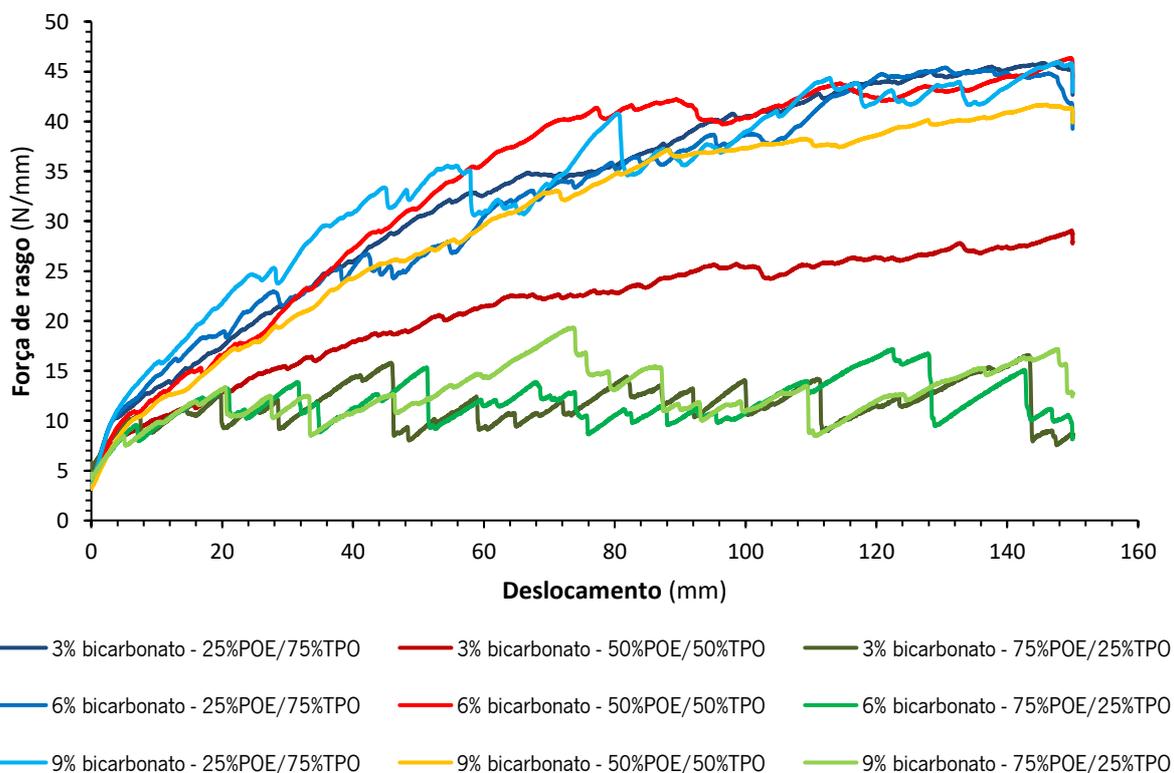
	% POE/ % TPO	Módulo secante a 1%, E (MPa)		Tensão máxima, $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		Deformação de rotura, $\epsilon_{\text{rot}}$ (%)		
		Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama	
Azodicarbonamida	2%	25/75	61,0 ± 2,0	49,5 ± 3,5	4,1 ± 0,3	3,3 ± 0,1	384 ± 39	160 ± 28
		50/50	21,0 ± 2,0	25,7 ± 3,8	2,7 ± 0,0	2,4 ± 0,2	255 ± 11	260 ± 44
		75/25	55,3 ± 3,8	38,7 ± 7,6	4,0 ± 0,2	7,8 ± 2,8	369 ± 13	377 ± 77
	3%	25/75	81,5 ± 3,5	47,7 ± 17,8	4,6 ± 0,0	3,0 ± 0,4	431 ± 21	157 ± 45
		50/50	12,5 ± 1,5	15,5 ± 7,4	4,1 ± 0,0	1,7 ± 0,5	403 ± 1	95 ± 63
		75/25	18,0 ± 3,0	6,2 ± 1,9	5,1 ± 0,6	2,4 ± 0,3	380 ± 6	430 ± 36
	4%	25/75	73,5 ± 1,5	42,1 ± 8,6	3,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	310 ± 1	87 ± 38
		50/50	39,3 ± 2,9	16,4 ± 3,3	4,1 ± 0,5	2,4 ± 0,2	399 ± 55	410 ± 62
		75/25	17,0 ± 0,0	7,5 ± 0,5	5,0 ± 0,6	2,0 ± 0,1	478 ± 82	379 ± 45
Bicarbonato de sódio	3%	25/75	35,0 ± 0,0	43,0 ± 8,0	4,5 ± 0,6	4,2 ± 0,1	410 ± 0	417 ± 15
		50/50	39,3 ± 2,9	30,0 ± 10,0	5,2 ± 0,8	5,0 ± 0,1	512 ± 69	639 ± 13
		75/25	17,0 ± 0,0	13,1 ± 4,6	3,1 ± 0,1	2,4 ± 0,5	290 ± 7	402 ± 68
	6%	25/75	70,0 ± 0,0	46,8 ± 9,8	3,5 ± 0,4	3,2 ± 0,1	357 ± 24	257 ± 28
		50/50	37,0 ± 7,0	15,5 ± 1,1	4,4 ± 0,2	4,1 ± 0,3	417 ± 25	555 ± 16
		75/25	14,3 ± 2,9	13,0 ± 2,2	3,4 ± 0,5	1,7 ± 0,1	300 ± 28	262 ± 26
	9%	25/75	2,5 ± 1,5	37,7 ± 19,0	3,3 ± 0,2	3,2 ± 0,1	313 ± 15	197 ± 15
		50/50	3,0 ± 1,3	12,7 ± 5,4	3,4 ± 0,3	2,8 ± 0,2	317 ± 21	360 ± 34
		75/25	12,0 ± 2,7	12,9 ± 1,0	3,1 ± 0,3	1,5 ± 0,2	300 ± 35	195 ± 37



### ANEXO IX – CURVAS DE FORÇA DE RASGO



**Figura 62** - Curvas de força de rasgo (em função da espessura) por deslocamento das espumas com ADCA.



**Figura 63** - Curvas de força de rasgo (em função da espessura) por deslocamento das espumas com bicarbonato de sódio.