



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Avaliação da Contração e do Coeficiente de Expansão Térmico Linear em
Copolímeros Heterofásicos**

Aluno: Cynthia Thompson
Nº Cartão: 135882

Professor Orientador: Sandro Campos Amico

Dezembro de 2009

AGRADECIMENTOS

Ao professor Sandro Campos Amico pela orientação e apoio recebidos durante a realização deste trabalho.

Aos engenheiros e amigos Alessandro Cauduro, Susana Liberman, Fernando Almada e Alexandre Di Pintor cujo auxílio e ensinamentos foram fundamentais para a realização e conclusão do trabalho, bem como os demais colegas de trabalho da empresa pela colaboração e ajuda oferecida durante o período que permaneci na empresa.

À empresa Braskem pela infraestrutura oferecida, oportunidade e apoio ao trabalho.

Aos professores do Departamento de Materiais pelos ensinamentos, dedicação e compreensão durante a minha graduação.

Aos colegas e amigos da faculdade que fizeram destes anos momentos felizes e que guardarei com carinho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo nível de educação oferecido e pela infraestrutura proporcionada para a realização do curso.

Ao meu namorado Diógenes Savi Mondo pelo incentivo e também pela ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais e meu irmão, por tudo que me ensinaram até hoje, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado durante todos os momentos de minha vida.

RESUMO

O polipropileno é um material muito versátil que vem apresentando um forte crescimento no mercado, sendo utilizado em uma série de artigos para as mais variadas aplicações. Devido aos avanços tecnológicos dos materiais, bem como a busca por alternativas que visam substituir diferentes materiais por polímeros, os copolímeros heterofásicos de polipropileno, um tipo de polipropileno onde há uma fase elastomérica dispersa na matriz de polipropileno, surgiram para atender a demanda de materiais poliméricos com boa resistência ao impacto, inclusive a baixas temperaturas, propriedade não encontrada no polipropileno homopolímero. Porém, por ser um material polimérico, ele apresenta um elevado coeficiente de expansão térmica quando sujeito a variações de temperatura, além de possuir também uma elevada contração térmica após sua injeção.

Neste trabalho foram realizadas medidas do coeficiente de expansão térmica linear em diferentes direções de quatro amostras de copolímeros heterofásicos através da técnica de Análise Termomecânica (TMA). Foram feitas também medidas de contração térmica e ensaios em laboratório em sete copolímeros heterofásicos com diferentes propriedades, onde também foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a intenção de observar a morfologia destas amostras.

Conforme esperado, foram encontradas diferenças nos valores de coeficiente de expansão térmica linear quando variada a direção de extração do corpo de prova. Foi observada também a influencia de algumas propriedades dos copolímeros heterofásicos em estudo na contração térmica.

ÍNDICE

1. Introdução.....	8
2. Objetivo.....	9
3. Revisão Bibliográfica	10
3.1. Polipropileno	10
3.1.1. Propriedades do Polipropileno.....	10
3.1.1.1. Massa molar e distribuição da massa molar	11
3.1.1.2. Cristalinidade.....	12
3.1.1.3. Estereoespecificidade.....	13
3.1.2. Tipos de Polipropileno	14
3.1.2.1. Homopolímero.....	15
3.1.2.2. Copolímero Randômico.....	15
3.1.2.3. Copolímero Heterofásico ou em Bloco.....	16
3.1.3. Processo <i>Spheripol</i>	17
3.2. Contração.....	19
3.3. Expansão Térmica	20
4. Procedimento Experimental.....	24
4.1. Materiais Utilizados	24
4.2. Preparação das Amostras.....	25
4.3. Caracterização das Amostras	27
4.3.1. Índice de Fluidez – IF	27
4.3.2. Viscosidade Intrínseca.....	28
4.3.3. Contração em Placa	28
4.3.4. Análise Termomecânica - TMA	28
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	30
5. Resultados.....	31
6. Conclusões	41
7. Sugestões para Futuros Trabalhos	42
8. Referências Bibliográficas	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do mecanismo de ligação dos termoplásticos.....	10
Figura 2: Estéreo-isomeria do Polipropileno.	14
Figura 3: Polimerização do Propeno.	15
Figura 4: Representação da estrutura molecular do PP homopolímero.	15
Figura 5: Representação da estrutura molecular do PP copolímero randômico.....	16
Figura 6: Representação da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico. ...	16
Figura 7: Diagrama Simplificado do processo <i>Spheripol</i>	17
Figura 8: Parâmetros de processo e de projeto que levam ao aumento da contração.	20
Figura 9: Coeficiente de expansão térmico linear de diferentes materiais [2].	21
Figura 10: Definição das direções: DF para direção do fluxo, DT para direção transversal ao fluxo e DN para direção normal ao fluxo.....	22
Figura 11: Desenho esquemático dos cortes realizados nos corpos de prova para análise. (a) Corte no sentido longitudinal; (b) Corte no sentido volumétrico.	26
Figura 12: Representação feita no <i>Solid Works</i> do molde de placa do tipo D2.	27
Figura 13: Esquema de um analisador termomecânico.	29
Figura 14: Gráfico comparativo entre DN e DF na faixa de temperatura de -30 a 80°C.	32
Figura 15: Gráfico comparativo entre DN e DF na faixa de temperatura de -30 a 150°C.	32
Figura 16: Contração nas direções DM e DT para cada amostra.	34
Figura 17: Comparativo entre a contração média e o teor de eteno de cada amostra.	34
Figura 18: Comparativo entre a contração média e o índice de fluidez de cada amostra.	35
Figura 19: Micrografia da Amostra A, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	36
Figura 20: Micrografia da Amostra B, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	36
Figura 21: Micrografia da Amostra C, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	37

Figura 22: Micrografia da Amostra D, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	38
Figura 23: Micrografia da Amostra E, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	39
Figura 24: Micrografia da Amostra F, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	39
Figura 25: Micrografia da Amostra G, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura de massa estipulada conforme IF da resina.....	25
Tabela 2: Valores de CETL obtidos para uma varredura de -30 a 80°C.....	31
Tabela 3: Valores de CETL obtidos para uma varredura de -30 a 150°C.....	31
Tabela 4: Resultados das análises realizadas para avaliação da contração.	33
Tabela 5: Limites de classificação das faixas de viscosidade intrínseca.	33

1. Introdução

Devido às suas características de processamento, propriedades mecânicas e boa relação custo benefício, o polipropileno, seus copolímeros (presença de uma fase elastomérica) e compósitos (incorporação de reforços) têm apresentado uma crescente utilização no mercado em substituição a materiais convencionais, como aços e outros metais. Por estas razões, eles vêm sendo largamente utilizados como artigos na indústria automotiva, de bens de consumo, de aparelhos elétricos, filmes, entre outras aplicações.

Em algumas dessas aplicações, o PP-i fica sujeito a condições severas de temperatura que podem alcançar 50°C, como é o caso de um pára-choque, ou 150°C em um sistema de ventilação de um motor. Já em outras aplicações, como é o caso de algumas embalagens para alimentos, o PP pode ser usado em temperaturas negativas. A amplitude térmica à qual ele é exposto pode acarretar em variação dimensional, podendo inclusive produzir um *gap* entre peças feitas de materiais diferentes, como um metal e um polímero. Isso ocorre pois o PP possui um elevado coeficiente de expansão térmica quando comparado a metais e outros polímeros amorfos, uma característica indesejada nestas aplicações.

Há também que se considerar a contração na moldagem, que é uma propriedade relevante na obtenção de artigos plásticos por injeção, pois afeta a precisão dimensional das peças. Algumas estratégias, como a incorporação de cargas, contribuem fortemente para o controle dessas propriedades, porém geram problemas nos processos de reciclagem do material. Logo, são realizados estudos em resinas livres de cargas com o intuito de viabilizar maneiras para restringir ou minimizar sua contração e expansão térmica. Assim, procura-se entender a correlação entre a estrutura morfológica dos copolímeros de PP-i e as suas propriedades, como a contração térmica pós-injeção e o coeficiente de expansão térmico linear (CETL).

2. Objetivo

Este trabalho teve como principal objetivo obter copolímeros heterofásicos de PP-i/EPR para aplicações que necessitem boa resistência ao impacto, aliada à estabilidade térmica. Foram avaliados coeficientes de expansão térmico linear em corpos de prova extraídos de diferentes direções de um artigo injetado, sendo estas estabelecidas de acordo com o fluxo de injeção. Também foi estudada a variação da contração pós-injeção para diferentes amostras de copolímeros PP-i/EPR.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma resina termoplástica produzida a partir do propeno. Ele é uma poliolefina, ou seja, um polímero produzido através de um hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla entre carbonos.

No polipropileno, as ligações intermoleculares que unem suas macromoléculas são fracas (Figura 1), do tipo *Van der Waals*. Como consequência, funde no aquecimento e solidifica por resfriamento, em um processo reversível.

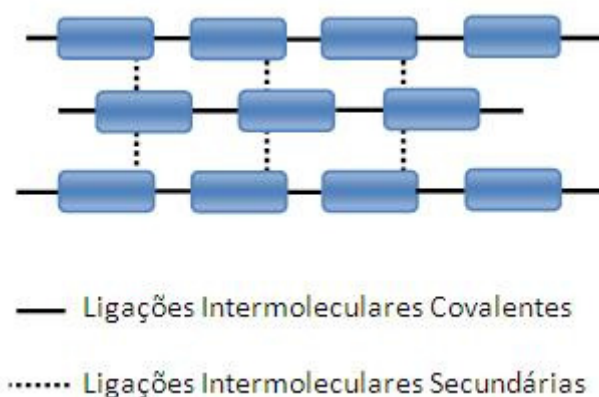


Figura 1: Desenho esquemático do mecanismo de ligação dos termoplásticos.

O mercado mundial para o PP vem crescendo fortemente nas últimas décadas devido ao fato dele apresentar um baixo custo e possuir propriedades adequadas aos mais variados produtos, tais como baixa densidade, bom equilíbrio entre suas propriedades térmicas, químicas e elétricas, com uma resistência mecânica moderada, que pode ser aumentada pela incorporação de cargas. Além disso, não prejudica o meio ambiente, durante seu processamento, uso e estágios de reciclagem.

3.1.1. Propriedades do Polipropileno

As propriedades moleculares básicas que determinam as características do PP são as seguintes:

- Massa Molar e Distribuição da Massa Molar;

- Cristalinidade;
- Estereoespecificidade.

3.1.1.1. Massa molar e distribuição da massa molar

Quando os polímeros estão no seu estado fundido, as cadeias moleculares adquirem uma forma irregular, com entrelaçamento de suas cadeias. Quanto maior for a massa molar de uma molécula, maior será o número de moléculas vizinhas com que ela se entrelaça. Em virtude disso, uma alta massa molar produz uma elevada viscosidade no estado fundido e, conseqüentemente, uma elevada tenacidade no estado sólido.

Normalmente, a massa molar do PP é estimada através da medida de viscosidade. Na prática, o modo mais simples de determinar a viscosidade é através do índice de fluidez (ou MFR – *Melt Flow Rate*) do fundido [1], sendo este inversamente proporcional à massa molar para um determinado polímero. Algumas técnicas mais sofisticadas, como cromatografia de permeação por gel (GPC), também são utilizadas para medição do massa molar.

Assim como todos os termoplásticos, o polipropileno apresenta um grau médio de polimerização, apresentando macromoléculas de diferentes tamanhos. Este parâmetro também pode ser representado e avaliado através do índice de fluidez, que expressa a facilidade do material fluir durante o processamento.

A influência da massa molar nas propriedades do PP é geralmente o oposto do esperado para a grande maioria dos polímeros conhecidos. Embora uma elevação da massa molar do polímero conduza a um aumento da viscosidade e da resistência ao impacto, como ocorre com a maioria dos materiais poliméricos, ela também leva a uma menor resistência ao alongamento, menor dureza, menor rigidez e menor temperatura de amolecimento

Durante a polimerização, o comprimento da cadeia é determinado por eventos aleatórios, sendo que há formação de macromoléculas de diversos tamanhos ao longo da reação. Por isso, é possível obter apenas um indicativo de grau de polimerização ou da massa molar média.

A distribuição de massa molar (DMM) resultante poderá ser avaliada estatisticamente através de uma curva de distribuição, podendo ser classificada como estreita ou larga. De uma maneira geral, na distribuição estreita as

macromoléculas possuem em sua maioria os tamanhos, ou massas molares similares, enquanto que a larga é composta por macromoléculas de diferentes tamanhos ou massas molares.

A DMM pode ser determinada por cromatografia de permeação por gel (GPC) ou por interpretação de dados reológicos.

3.1.1.2. Cristalinidade

Além da massa molar e de sua distribuição, a estrutura macromolecular dos materiais é um fator relevante que afeta suas propriedades. Para que não exista apenas uma estrutura onde as cadeias estão entrelaçadas aleatoriamente é essencial que exista um grau de organização das macromoléculas, no qual será possível que os segmentos assumam conformações que favoreçam a formação de estruturas repetidas regularmente.

Os polímeros podem existir em estado amorfo ou cristalino, sendo que na grande maioria dos casos as estruturas apresentam as duas formas simultaneamente. Na estrutura amorfa, tem-se uma disposição desorganizada das moléculas e na cristalina, tem-se estruturas que apresentam uma ordenação tridimensional.

Pode-se então definir a cristalinidade como um arranjo organizado da matéria, com regularidade nas repetições dos grupos atômicos ou moleculares. Para os polímeros, a cristalinidade é influenciada principalmente pelos seguintes fatores:

- Massa molar;
- Presença de uma segunda fase (ou molécula);
- Estrutura química;
- Condições de processamento.

Para todos os fatores listados, sempre que há aumento da ordem ou regularidade da molécula, facilita-se o empacotamento e conseqüentemente a formação de cristalitos e o aumento da cristalinidade [2].

3.1.1.3. Estereoespecificidade

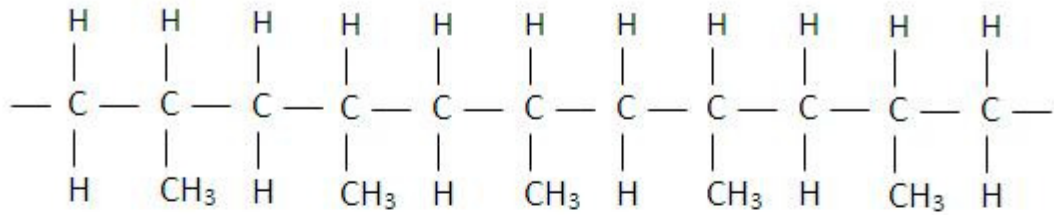
A posição espacial do grupo metila (-CH₃) existente em cada segundo átomo de carbono da molécula de polipropileno pode ser distinta ao longo da cadeia do polipropileno. Quando todos os grupos metila estão situados do mesmo lado da cadeia molecular, o polipropileno é denominado isotático. Sua estrutura uniforme favorece a formação de zonas cristalinas, cuja proporção oscila entre 60 e 70%. Atualmente, do ponto de vista comercial, o PP isotático (PP-i) é o mais relevante em termos de utilização no mundo.

O polipropileno sindiotático possui grupos metila ordenados alternadamente no espaço e, em relação ao PP isotático, possui aproximadamente 20% menos zonas cristalinas. Por essa razão, ele é um material mais flexível, com menor temperatura de fusão e menor densidade, possuindo assim uma menor resistência ao impacto.

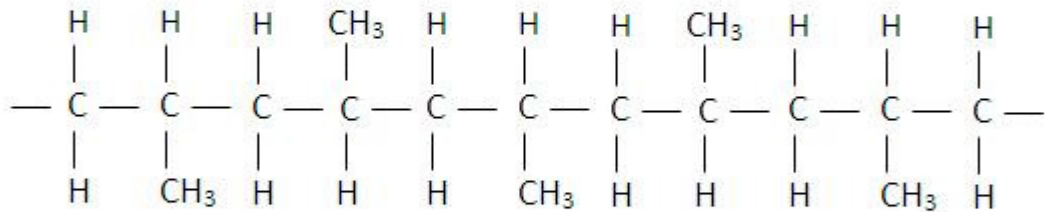
No polipropileno atático, os grupos metila estão em uma sucessão desordenada, anulando a capacidade de cristalização, gerando um material amorfo com propriedades mecânicas deficientes. Este PP encontra aplicação comercial apenas como adesivos. Em geral, em qualquer processo de polimerização, sempre é gerada uma pequena quantidade de estrutura atática.

Abaixo (Figura 2), pode-se ver a representação esquemática das diferentes estruturas do PP.

Polipropileno Isotático



Polipropileno Sindiotático



Polipropileno Atático

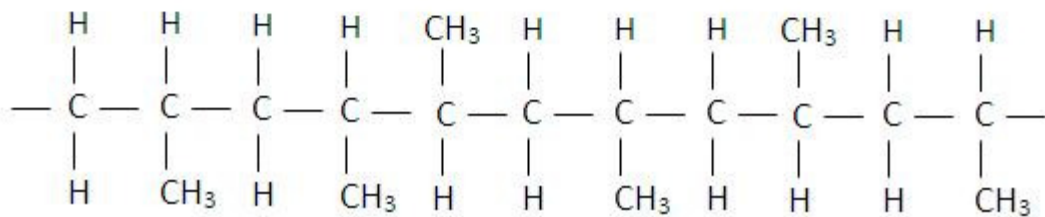


Figura 2: Estéreo-isomeria do Polipropileno.

3.1.2. Tipos de Polipropileno

A polimerização do propeno foi descoberta pelo italiano Giulio Natta, em 1954. Através do emprego de catalisadores seletivos (formados por uma substância organometálica com um metal de transição), denominados Ziegler-Natta, obteve-se o primeiro polímero cristalino formado pelo encadeamento ordenado das moléculas de propeno. Na reação de polimerização (Figura 3), milhares de moléculas de propeno se unem sequencialmente formando as cadeias poliméricas.

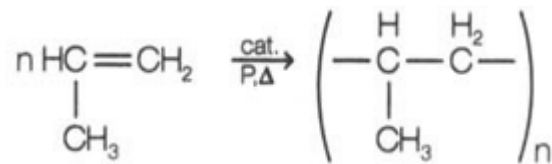


Figura 3: Polimerização do Propeno.

Utilizando como parâmetro os monômeros encontrados na cadeia [3][4], o polipropileno pode ser classificado em homopolímero, copolímero randômico ou aleatório e copolímero heterofásico. Cada tipo possui características intrínsecas que vão definir suas propriedades.

3.1.2.1. Homopolímero

O polipropileno homopolímero contém apenas o monômero (propeno) ao longo de sua cadeia molecular (Figura 4). Ele apresenta uma estrutura de elevada cristalinidade, o que proporciona elevada rigidez e dureza além de possuir melhor resistência a altas temperaturas do que os copolímeros. Entretanto, para utilizações em baixas temperaturas, suas propriedades são limitadas. Possui utilização em variados processos de transformação, como injeção, extrusão e termoformagem, que resultam em produtos para as mais variadas aplicações.

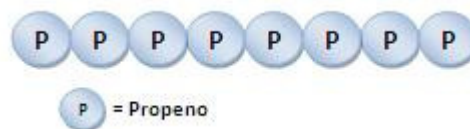


Figura 4: Representação da estrutura molecular do PP homopolímero.

3.1.2.2. Copolímero Randômico

O polipropileno copolímero randômico (Figura 5) é produzido pela adição de um comonômero (geralmente eteno) aleatoriamente durante a reação de polimerização. Deste modo, o eteno substitui parcialmente o propeno na cadeia polimérica.

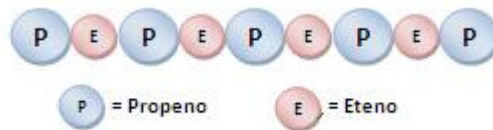


Figura 5: Representação da estrutura molecular do PP copolímero randômico.

A presença do comonômero diminui a tendência à cristalização, o que resulta em um incremento da resistência ao impacto, maior resistência ao dobramento e aumento da transparência do material. Devido à baixa cristalinidade, ele também possui menor densidade e temperatura de fusão mais baixa.

3.1.2.3. Copolímero Heterofásico ou em Bloco

O polipropileno copolímero heterofásico é polimerizado com eteno e seu teor é superior ao dos copolímeros randômicos. Este copolímero consiste em uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico na qual se encontra disperso um copolímero de etileno-propileno (EPR – *Ethylene Propylene Rubber*) (Figura 6) com características elastoméricas, que o diferenciam do copolímero randômico.



Figura 6: Representação da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico.

Como resultado dessas características, o copolímero heterofásico é muito mais resistente do que o homopolímero, podendo alcançar alto impacto mesmo a baixas temperaturas, porém com perda de transparência e diminuição do ponto de amolecimento.

É utilizado em aplicações semelhantes as dos polipropilenos modificados com elastômeros, as quais necessitam de elevada resistência ao impacto, em especial a baixas temperaturas. A resistência ao impacto dependerá do tipo, quantidade e morfologia da fase elastomérica, enquanto a rigidez é determinada pela matriz de polipropileno.

3.1.3. Processo *Spheripol*

O processo *Spheripol* [5] é, atualmente, o mais utilizado na produção industrial de polipropileno e de seus copolímeros, envolvendo polimerização do tipo em massa (*bulk polymerization*), em meio líquido, e copolimerização em leito fluidizado. Ele utiliza catalisadores de alta seletividade, de alto rendimento e de morfologia controlada, os quais são capazes de produzir esferas de polímero diretamente nos reatores. O processo é composto por dois reatores tipo *loop* em série e um reator tipo fase gás também em série, como pode ser visto na Figura 7.

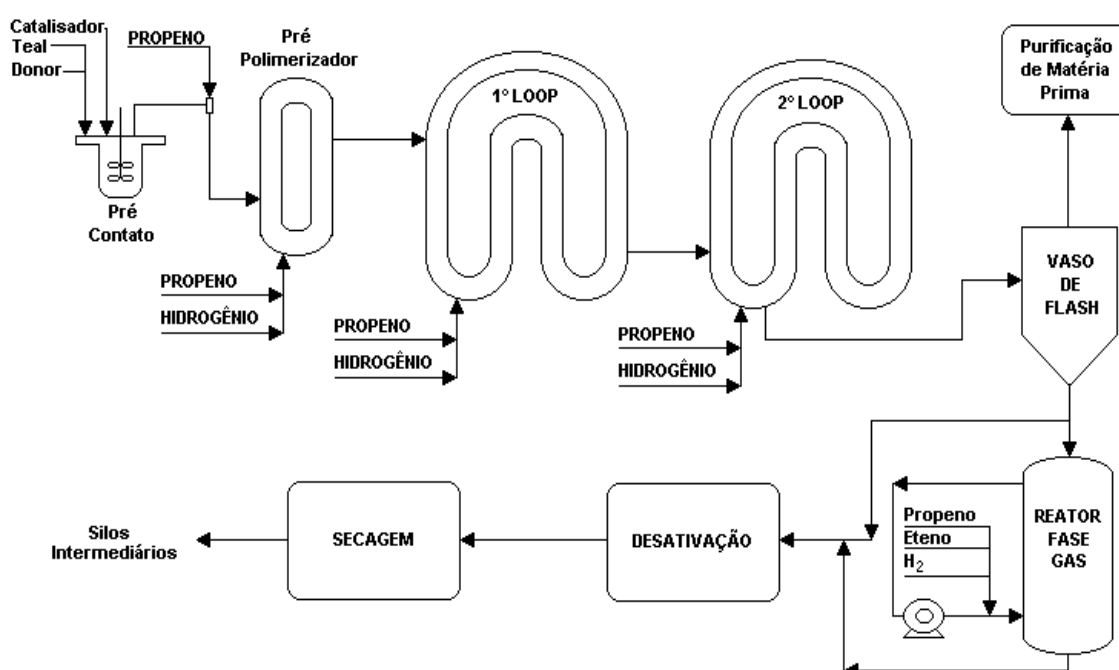


Figura 7: Diagrama Simplificado do processo *Spheripol*.

Dentre as vantagens do processo *Spheripol* frente aos demais processos, pode-se citar:

- possibilidade de operação com alta concentração de monômero, em função deste se encontrar em fase líquida, gerando alta taxa de polimerização;
- redução tanto do consumo de matérias-primas quanto das emissões provenientes do processo, devido principalmente ao elevado rendimento do sistema reacional, à ausência da etapa de recuperação de solvente, à recuperação e posterior reciclo dos monômeros não reagidos e à inexistência de produtos indesejados provenientes da reação;

- operação em condições brandas de temperatura e pressão;
- elevada taxa de transferência de calor provocada pela alta velocidade da mistura reacional e pela boa relação volume/área do reator;
- possibilidade de operação com alta concentração de polímero, podendo chegar a até 60% em massa.

O processo de polimerização inicia-se com a mistura dos componentes do sistema catalítico em um vaso de pré-contato e posterior pré-polimerização para sua ativação. Ambas as operações são necessárias para se alcançar um desempenho superior do catalisador em termos de rendimento, taticidade e para se obter um polímero com morfologia adequada.

Depois disso, a descarga do vaso de pré-polimerização para o primeiro reator de polimerização (*loop*) é executada por diferença de pressão. Do primeiro reator *loop*, o polímero suspenso em propeno líquido (monômero) é transferido ao segundo reator *loop*, em um processo contínuo. Uma mistura de propeno fresco e propeno reciclado, provenientes do vaso de estocagem, é dividida em dois fluxos controlados separadamente, alimentando o primeiro e o segundo reator *loop*. Em cada fluxo de propeno é adicionado hidrogênio na proporção necessária para se obter o índice de fluidez desejado.

Em seguida, as partículas de polímero suspensas em propeno líquido, e na presença de propano e hidrogênio, são descarregadas do segundo reator e conduzidas para um ciclone por meio de uma linha aquecida, onde ocorre a vaporização (*flash*) dos monômeros não reagidos por aquecimento e subsequente queda de pressão. Nesse ciclone, o propeno vapor é então separado para ser recuperado e a fase mais densa (polímero e propeno não evaporado) é conduzida para o sistema de desativação e secagem, em caso de campanhas de homopolímero ou copolímero randômico, ou para o primeiro reator fase gás, em campanhas para produção de copolímeros heterofásicos.

Os copolímeros heterofásicos possuem um teor elevado de comonômero (mais comumente eteno) e são conhecidos como materiais altamente resistentes ao impacto à temperatura ambiente ou inferior, pela presença de uma fase borracha. Como já comentado, sua produção ocorre através de um reator fase gás (leito fluidizado) que opera em série com os reatores *loop*. As partículas do polímero são

mantidas em suspensão no reator em um nível que propicie a colisão constante das partículas do polímero e também entre essas partículas e as paredes do reator.

Nesse reator ocorre a formação de uma segunda fase amorfa no interior da matriz polimérica produzida no primeiro estágio da reação. Essa fase amorfa de copolímero eteno-propeno possui característica borrachosa e é conhecida como EPR (*Ethylene-propylene Rubber*). A partir deste ponto, o polímero está pronto para ser armazenado na forma de esferas ou extrudado para formar os *pellets*, que é a forma usual de comercialização do polipropileno.

3.2. Contração

Entende-se por contração, ou encolhimento, a diferença resultante entre as dimensões finais da peça injetada (após alcançar o equilíbrio térmico em temperatura ambiente) e as dimensões da cavidade interna do molde onde a peça foi injetada [6].

A contração é uma propriedade inerente ao processo de injeção e ocorre porque a densidade do polímero nas condições de temperatura e pressão durante o processamento é diferente da densidade nas condições normais em que as peças permanecem após a injeção. É uma propriedade importante [7], pois afeta a precisão dimensional das peças e, no caso do PP, são esperados valores de contração entre 0,8% e 2,5%.

Deve-se distinguir entre contração absoluta (chamada contração do volume) e contração direcional. A primeira resulta de uma diminuição em todas as dimensões do produto de acordo com o coeficiente de contração de cada material plástico. Ela depende da densidade e da taxa de fluidez, dos parâmetros de processamento e da espessura da peça. Já a segunda, refere-se à diferença entre a contração linear na direção do fluxo e a contração linear transversal a esta direção, sendo causada pela orientação das macromoléculas devido ao fluxo do material fundido quando entra no molde, sendo maior neste sentido.

A cristalização dos polímeros é dificultada por ramificações, portanto quanto menor o grau de ramificações, maior será a cristalinidade do material, e por consequência, maior a densidade e a rigidez. Materiais cristalinos e semicristalinos tendem a contrair mais do que materiais amorfos, pois quando resfriados abaixo da sua temperatura de fusão, as moléculas se organizam mais ordenadamente

formando cristais. Por outro lado, os materiais amorfos não sofrem alteração na sua microestrutura quando passam do estado líquido para o sólido.

O aumento da densidade, da massa molar, bem como altas temperaturas de fusão, pode levar a uma contração além dos limites aceitáveis. Além disso, condições inadequadas de processamento, tais como pressão de injeção ou de recalque baixas, pouco tempo de recalque ou de refrigeração, temperatura de injeção e do molde altas, também podem contribuir para o aumento da contração. A influência das condições de processamento sobre a contração das peças pode ser observada na Figura 8.

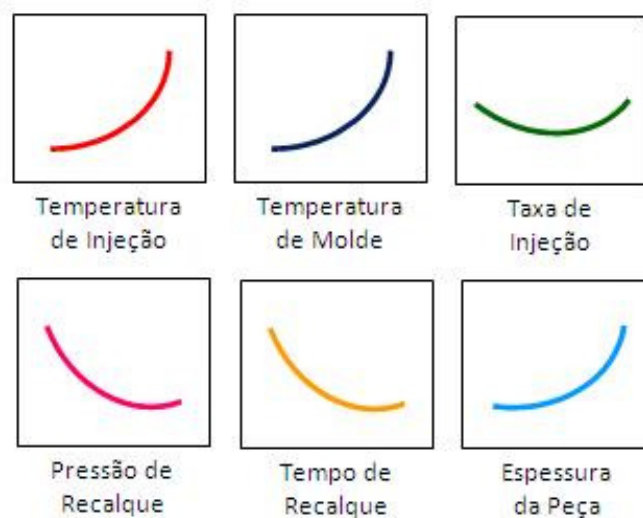


Figura 8: Parâmetros de processo e de projeto que levam ao aumento da contração.

3.3. Expansão Térmica

Alterações dimensionais observadas nos polímeros devido a mudanças de temperatura são estimadas através da expansão térmica. Esta propriedade mede o volume adicional requerido pelo polímero para acomodar os átomos e moléculas que começam a vibrar mais rápido e com maior amplitude devido ao aumento de temperatura [6]. A expansão térmica é de grande importância para uma série de aplicações, visto que gradientes de temperatura em um mesmo material ou diferença de coeficientes de expansão térmica em materiais diferentes podem gerar tensões e distorções em componentes e peças.

Esta propriedade é avaliada pelo coeficiente de expansão térmica linear (CETL), que é representado pelo alongamento relativo da peça por unidade de

temperatura [8]. O CETL é uma propriedade intrínseca e específica para cada tipo de material. Existe uma boa correlação entre o CETL e a energia de ligação, e em geral materiais que possuem ligações químicas mais fortes possuem menor CETL, sendo o inverso dos materiais poliméricos que possuem ligações fracas entre suas cadeias e, portanto, um elevado valor desta propriedade.

Através da Figura 9, pode-se observar o valor de CETL de diferentes materiais [9], destacando os materiais poliméricos, que possuem os maiores valores. Este comportamento pode ser explicado pela elevada mobilidade dos segmentos macromoleculares, que é mais significativa que nos casos de ligações metálicas e iônicas.

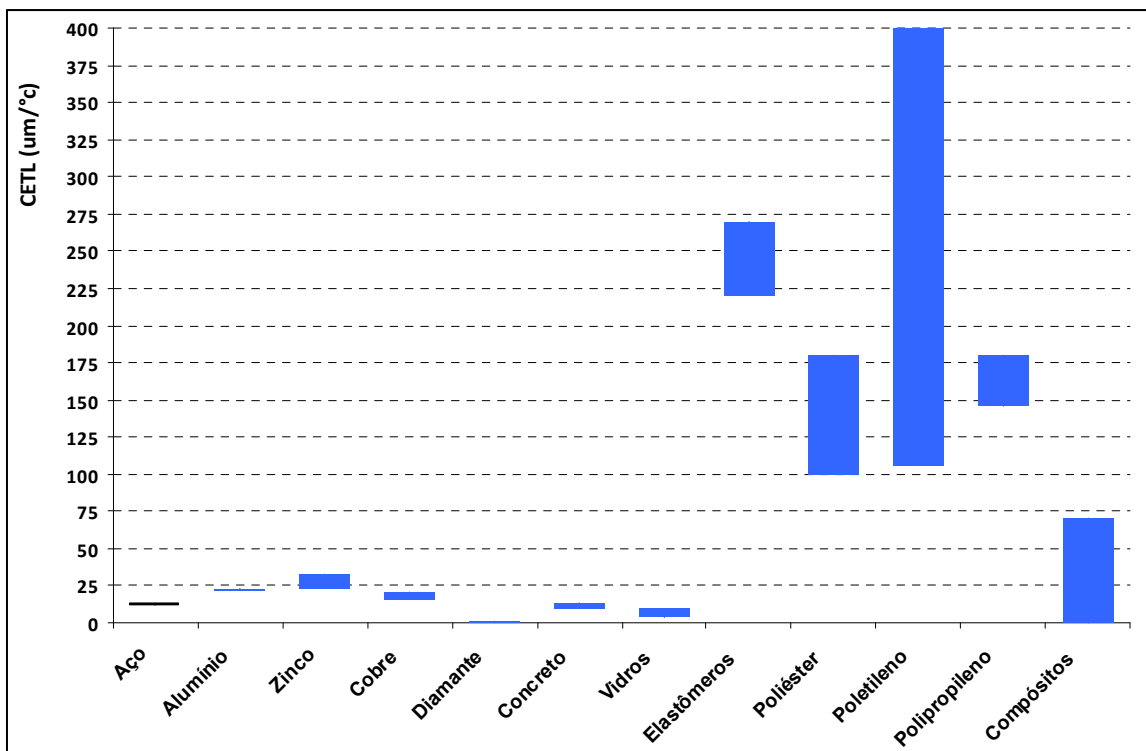


Figura 9: Coeficiente de expansão térmico linear de diferentes materiais.

O CETL é expresso em $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ e pode ser calculado através da equação abaixo [10][11]:

$$\alpha_m = \frac{\Delta L_{sp} \times k}{L \times \Delta T}$$

Onde:

$$k = 1 \text{ (ISO 11359) ou } k = \frac{\alpha_{ref} \times L_{ref} \times \Delta T_{ref}}{\Delta L_{ref}} \text{ (ASTM E831),}$$

α_{μ} = coeficiente linear de expansão térmica ($\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$).

ΔL_{sp} = variação do comprimento da amostra (m)

k = coeficiente de calibração,

L = comprimento da amostra na temperatura ambiente (m).

ΔT = variação de temperatura.

Segundo a literatura [12][13][14][15], a alternativa convencional para redução da expansão térmica é a adição de um segundo componente (como cargas inorgânicas), que diminuem a expansão volumétrica através do mecanismo de restrição mecânica. Entretanto além da desvantagem de um acréscimo no peso final das peças devido ao aumento de densidade, essas cargas dificultam a reciclagem do polímero ou sua recuperação energética por combustão.

Uma das estratégias [13] para controle da expansão térmica que vem sendo estudadas e documentadas por pesquisadores é a adição de borracha a um material plástico. Apesar de geralmente os elastômeros apresentarem valores altos de CETL comparados com materiais poliméricos, foi observado que o valor dessa propriedade pode mudar com o controle da morfologia da mistura final.

Quando as fases da borracha e do plástico são ajustadas de modo a se sobreporem e se organizarem numa estrutura lamelar [14], a expansão térmica na direção transversal (DT – definida na Figura 10) e na direção de fluxo (DF) é minimizada, sendo favorecida na direção normal (DN) devido à orientação preferencial das moléculas no sentido de fluxo.

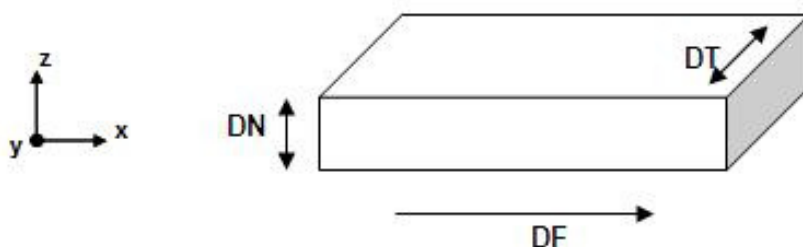


Figura 10: Definição das direções: DF para direção do fluxo, DT para direção transversal ao fluxo e DN para direção normal ao fluxo.

Considerando as diversas aplicações, o ideal é que o CETL seja menor na direção DF, pois isso acarretará menores variações no sentido de comprimento e largura das peças, não gerando problemas dimensionais.

4. Procedimento Experimental

4.1. Materiais Utilizados

Para a avaliação de diferenças nos valores de CETL conforme direções de extração do corpo de prova foram escolhidas aleatoriamente quatro amostras diferentes de copolímeros heterofásicos, sendo que as propriedades de cada um eram irrelevantes neste momento, tendo apenas como objetivo a avaliação dos valores de CETL. Elas foram nomeadas conforme segue:

- HECO A
- HECO B
- HECO C
- HECO D

Para a contração térmica, foram selecionadas sete amostras diferentes de copolímeros heterofásicos, e estas foram identificadas em ordem crescente de teor de eteno, identificadas abaixo junto com seus respectivos índices de fluidez:

- HECO E – 5,7 g/10 min
- HECO F – 49 g/10 min
- HECO G – 13 g/10 min
- HECO H – 10 g/10 min
- HECO I – 19 g/10 min
- HECO J – 11 g/10 min
- HECO K – 7,3 g/10 min

Essas amostras foram escolhidas de modo a entender a influência de algumas propriedades na contração, sendo necessária a escolha de copolímeros heterofásicos que apresentassem diferentes valores das propriedades em estudo.

As amostras foram injetadas de acordo com as condições fixadas pela norma ASTM D4101, sendo que as temperaturas de massa variam conforme o índice de fluidez de cada amostra, conforme mostra Tabela 1 retirada da norma citada.

Tabela 1: Temperatura de massa estipulada conforme IF da resina.

índice de Fluidez (g/10 min)	Temperatura (°C)
1,0 - 1,5	250
1,6 - 2,5	240
2,6 - 4,0	230
4,1 - 6,5	220
6,6 - 10,5	210
10,6 - 17,5	200
17,6 - 30,0	190

4.2. Preparação das Amostras

Foram obtidos corpos de prova do tipo gravata para a avaliação do CETL e também do tipo placa de 2 mm de espessura para avaliação da contração. A temperatura de molde foi de $60 \pm 3^\circ\text{C}$, sendo realizadas medidas de temperatura em cada cavidade do molde para controle. O colchão foi mantido mínimo, entre 5 e 10 mm, para minimizar o acúmulo de tensões proveniente de variações de temperatura durante o processamento e resfriamento. O tempo total de ciclo foi de 45 s, sendo este dividido em 20 s de injeção, 20 s de resfriamento e 5 s para a abertura do molde. A contrapressão foi fixada em 0,7 MPa. A pressão de injeção e a velocidade de injeção foram estabelecidas de modo a produzir peças de mesma massa, sendo essas variáveis ajustadas durante o processo conforme as características do material.

De modo a verificar os valores de CETL nos diferentes sentidos de fluxo, pequenos corpos de prova, no sentido longitudinal e volumétrico, foram obtidos das gravatas, conforme as especificações das normas ASTM E831 e ISO 11359, garantindo sempre que as superfícies da amostra fossem as mais planas possíveis, de modo a evitar alterações nas medidas. Conforme mostra a Figura 11, no sentido volumétrico foram obtidos cilindros de 3 mm de altura e 5 mm de raio, através de um furador hidráulico, e no sentido longitudinal (sentido de fluxo), foram obtidos poliedros com o auxílio de um micrótomo.

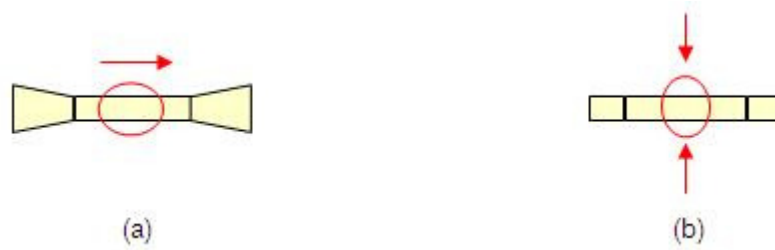


Figura 11: Desenho esquemático dos cortes realizados nos corpos de prova para análise. (a) Corte no sentido longitudinal; (b) Corte no sentido volumétrico.

Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma estufa a 100°C durante 2 h para relaxamento das tensões provenientes do corte e obtenção dos corpos de prova. Em seguida, foram retiradas da estufa, e colocadas durante 24 h em um dessecador para garantir que não ocorressem alterações em suas dimensões devido à umidade.

Depois da climatização, as amostras foram colocadas em um analisador termomecânico, calibrado com uma referência de alumínio, onde foi realizada uma varredura de -50°C a 150°C . Para se chegar à temperatura inicial, foi acoplado nitrogênio líquido e, quando se atinge -50° , a análise é iniciada. Obviamente, o limite máximo do método deve estar abaixo da temperatura de fusão do material.

Para a avaliação da contração e da influência de algumas características dos copolímeros heterofásicos nessa propriedade, foram injetadas placas de 60×60 mm, em um molde de duas cavidades, conforme mostra a Figura 12. Também foram realizadas análises em laboratório das propriedades relevantes para o estudo utilizando os *pellets* de cada amostra. As superfícies dos corpos de prova devem estar livres de rebarbas e não apresentar imperfeições. As amostras devem ser condicionadas por um período 24 h à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, anteriormente às medições.

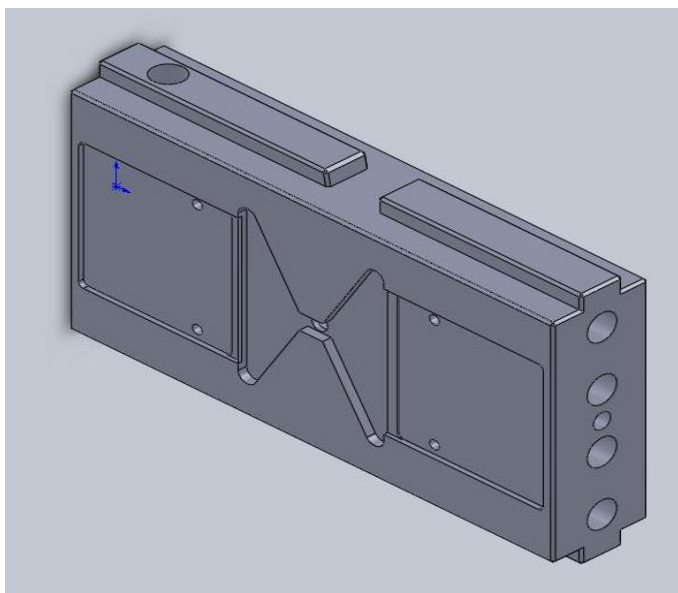


Figura 12: Representação feita no *Solid Works* do molde de placa do tipo D2.

Sabe-se que a contração é afetada por condição de processamento e o estudo não tinha como objetivo avaliar a influência dessa variável. Logo, todos os corpos de prova foram injetados em um mesmo dia e nas mesmas condições para garantir que as respostas das análises fossem apenas consequência de sua composição e/ou microestrutura.

4.3. Caracterização das Amostras

Para as quatro amostras relativas à avaliação do CETL, foram realizadas medidas nas direções DN (direção normal ao fluxo) e DF (direção de fluxo), através da técnica de análise termomecânica. Para avaliação da contração, foram realizadas em todas as amostras medidas do índices de fluidez e da viscosidade intrínseca, além da observação por MEV das estruturas de cada amostra.

4.3.1. Índice de Fluidez – IF

O Índice de Fluidez (IF) é definido como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e pressão, sendo determinado através de medidas da massa do termoplástico fundido que escoou pelo capilar em um determinado intervalo de tempo. Este método de ensaio é particularmente utilizado para indicar a uniformidade da taxa de fluxo do

polímero em um processo, sendo por isto um indicativo de outras propriedades. Embora com ressalvas, o IF serve também como uma medida indireta da massa molecular e da processabilidade do polímero.

O equipamento utilizado para a realização dos testes foi um Plastômetro *Ceast*, com jogo de pesos para cargas de 2,16 kg, 5 kg e 21,6 kg, podendo ser o método tanto automático quanto manual. A análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D1238.

4.3.2. Viscosidade Intrínseca

Medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímeros são importantes para a caracterização das macromoléculas. Entre as várias definições de viscosidade, a viscosidade intrínseca (VI) é das mais úteis por ser diretamente proporcional à massa molar. Esta é de fato a técnica mais empregada para a determinação da massa molar e se baseia na determinação do tempo de escoamento do solvente puro e de uma solução diluída de polímero em um viscosímetro capilar. Esses dados, em conjunto com a concentração da solução e as constantes do viscosímetro, possibilitam o cálculo da viscosidade intrínseca do polímero. O equipamento utilizado para a realização das análises foi um viscosímetro do tipo *Ubbelohd*, com sistema LAUDA.

4.3.3. Contração em Placa

O princípio desta análise é comparar as dimensões da cavidade do molde e as dimensões finais do corpo de prova injetado após sua climatização adequada. Para esta avaliação foram utilizados corpos de prova no formato placa obtidos através da moldagem por injeção (conforme ASTM D 955). A medição dos moldes e dos corpos de prova pode ser feita com um paquímetro ou outro equipamento de medição adequado e devidamente calibrado (precisão de 0,025 mm).

4.3.4. Análise Termomecânica - TMA

A análise termomecânica é uma técnica na qual as deformações de uma amostra, sob ação de uma carga constante, são medidas em função do tempo para

uma temperatura constante, ou em função da temperatura quando o material é submetido a um programa controlado de temperatura.

A Figura 13 apresenta o esquema de um analisador termomecânico. O sensor aplicado é um transformador diferencial variável linear (LVDT), que é posicionado no eixo de deslocamento do aparelho e detecta o quanto este eixo se desloca durante a análise.

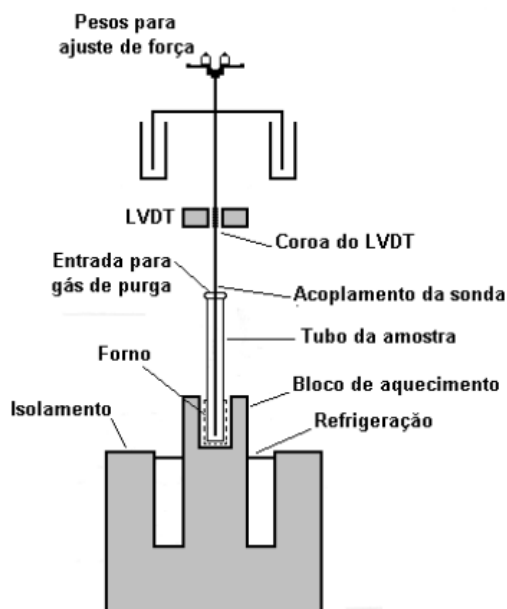


Figura 13: Esquema de um analisador termomecânico.

Este ensaio propicia medidas precisas de temperatura, que são relacionadas com as propriedades viscoelásticas do material, sendo possível medir alterações dimensionais ou avaliar o comportamento viscoelástico de algum material em função da temperatura e do tempo. Ensaio no modo de expansão fornecem dados relativos ao coeficiente de expansão térmica linear e identificam transições pela mudança destes coeficientes, ou seja, alterações na inclinação das curvas de expansão. Através dessas curvas, que são chamadas de curvas de TMA, e das equações anteriormente citadas, pode-se obter as informações necessárias para o cálculo do CETL.

O equipamento utilizado para a realização das análises foi um analisador termomecânico fabricado pela *TA Instruments*, modelo 2950, com sistema de resfriamento para utilização de nitrogênio líquido acoplado. O procedimento de análise e obtenção dos resultados foi realizado de acordo com as normas ASTM E831 e ISO 11359.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Com o intuito de observar a microestrutura das amostras, foram realizadas análises em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), empregando detector de elétrons secundários (SE).

A fim de não danificar a morfologia dos domínios de borracha existentes, as amostras foram polidas em um micrótomo, depois de realizada fratura criogênica em nitrogênio líquido. Após isso, foram imersas em hexano aquecido ($\pm 70^{\circ}\text{C}$) durante 40 - 45 min para solubilização da fase amorfa, possibilitando assim a observação dos domínios da borracha. Por fim, a amostra foi metalizada com ouro para viabilizar a análise por MEV.

As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *Phillips*, modelo XL 20 empregando ampliações de 1000, 3000 e 5000 \times em três regiões distintas:

- centro do corpo de prova;
- entre o centro e a borda do corpo de prova;
- próximo da borda do corpo de prova.

5. Resultados

Os resultados das medidas de CETL nos sentidos DN e DF obtidos para cada amostra encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Valores de CETL obtidos para uma varredura de -30 a 80°C.

	α - DN (um/°C)		α - DF (um/°C)	
HECO A	182	189	135	126
HECO B	186	196	135	130
HECO C	258	238	117	104
HECO D	209	206	136	150

Tabela 3: Valores de CETL obtidos para uma varredura de -30 a 150°C.

	α - DN (um/°C)		α - DF (um/°C)	
HECO A	204	213	144	140
HECO B	215	233	181	178
HECO C	350	325	129	112
HECO D	258	250	153	171

Foi observado que para as amostras HECO A, C e D, a diferença entre DN e DF é menor quando medido apenas até 80°C, sendo o HECO C a que apresenta a maior diferença entre DN e DF em ambas as faixas de temperatura. Também se pode ver que a amostra que apresenta o maior valor de DN, também apresenta o menor valor de DF, sendo esta o HECO C.

Comparando os valores encontrados, pode-se perceber que para todas as amostras, independentes da faixa de temperatura, foram obtidos valores inferiores de CETL para o sentido de fluxo, conforme evidenciam as Figuras 14 e 15.

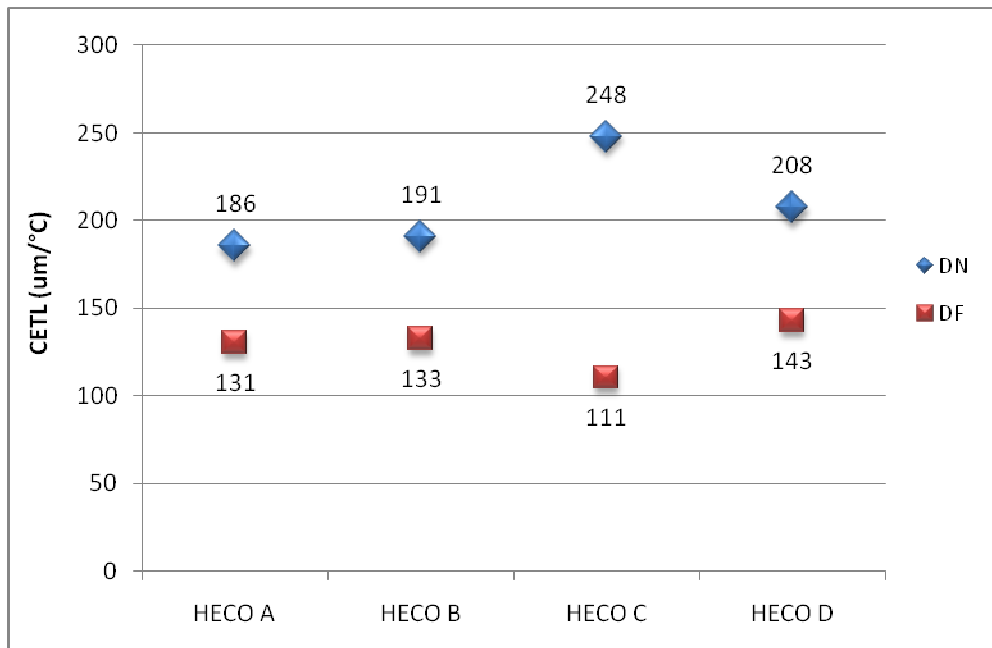


Figura 14: Gráfico comparativo entre DN e DF na faixa de temperatura de -30 a 80°C.

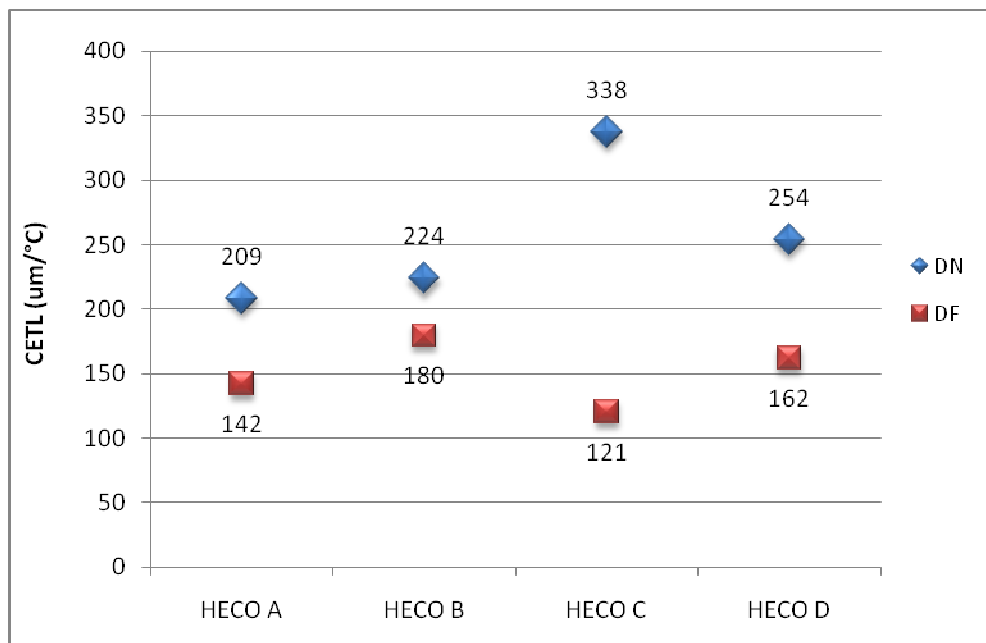


Figura 15: Gráfico comparativo entre DN e DF na faixa de temperatura de -30 a 150°C.

Os outros resultados obtidos para as demais amostras, incluindo a avaliação da contração, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados das análises realizadas para avaliação da contração.

Amostra	Eteno	DPM	IF (g/10 min)	% Contração (Placa)		VI Matriz	VI EPR	VI _{epr} /VI _{matriz}
				DM	DT			
HECO E	0.19	Longa	5.7	1.70	1.51	alto	alto	baixo
HECO F	0.41	Estreita	49	2.03	1.87	baixo	baixo	alto
HECO G	0.62	Longa	13	1.71	1.48	alto	baixo	alto
HECO H	0.62	Longa	10	1.70	1.58	alto	baixo	baixo
HECO I	0.79	Estreita	19	1.56	1.48	baixo	baixo	baixo
HECO J	0.94	Estreita	11	1.49	1.11	baixo	baixo	baixo
HECO K	1.00	Estreita	7.3	1.72	1.58	alto	alto	alto

Por motivos de propriedade intelectual, o teor de eteno foi normalizado, sendo que a amostra que apresenta o valor máximo foi identificada como uma unidade, e as demais foram identificadas como uma fração desta quantidade máxima. Os valores de viscosidade são apresentados como “Alto” ou “Baixo”, sendo que as faixas aproximadas em que se encaixam estes valores estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Limites de classificação das faixas de viscosidade intrínseca.

	VI Matriz (dL/g)	VI EPR (dL/g)	VI _{EPR} /VI _{matriz}
Baixo	0,4 – 1,4	1,0 – 3,1	0,7 - 1,6
Alto	1,5 – 4,0	3,2 – 4,5	1,7 – 4,0

Através dos resultados encontrados, nota-se que os menores valores de contração foram obtidos para HECO J, destacando também que ela se encontra na faixa de razão das viscosidades dentro do limite classificado como “Baixo”. Os maiores valores de contração foram da Amostra B, sendo esta classificado como “Alto” em relação às viscosidades (Figura 16).

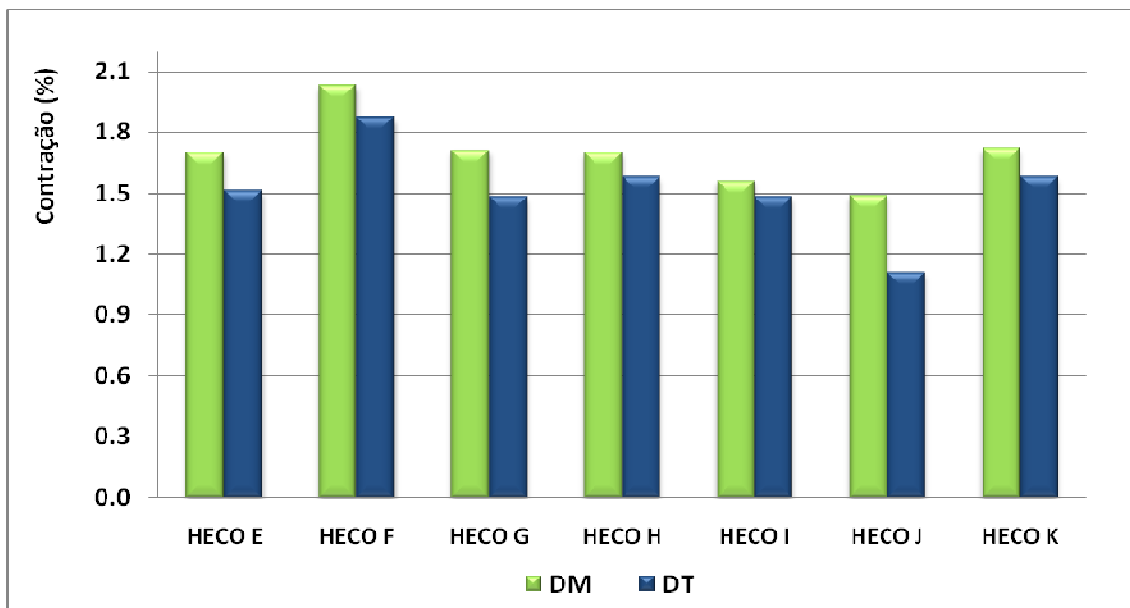


Figura 16: Contração nas direções DM e DT para cada amostra.

Na Figura 17, é possível visualizar que HECO J apresenta um alto teor de eteno. Constata-se também que HECO F apresentou o maior valor de índice de fluidez (Figura 18) combinado a um baixo teor de eteno, sendo o segundo menor em comparação às demais amostras.

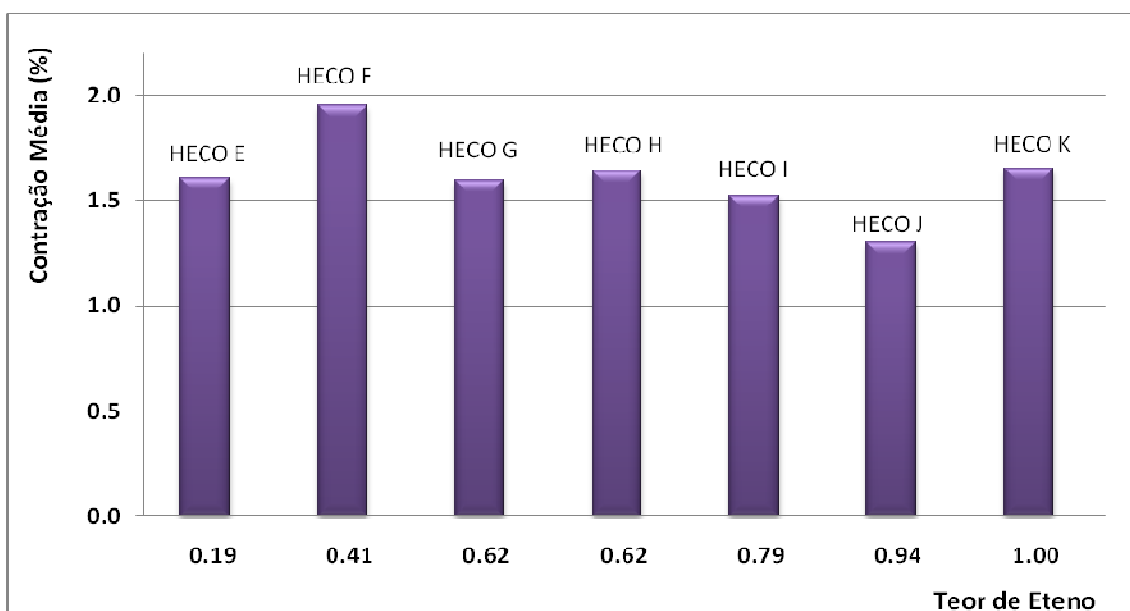


Figura 17: Comparativo entre a contração média e o teor de eteno de cada amostra.

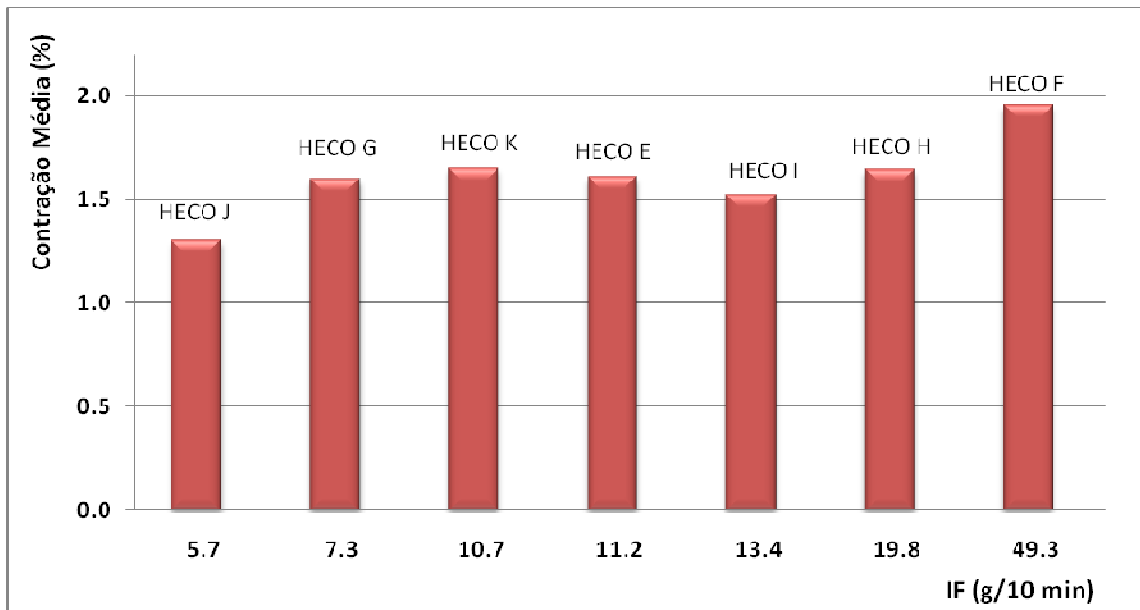
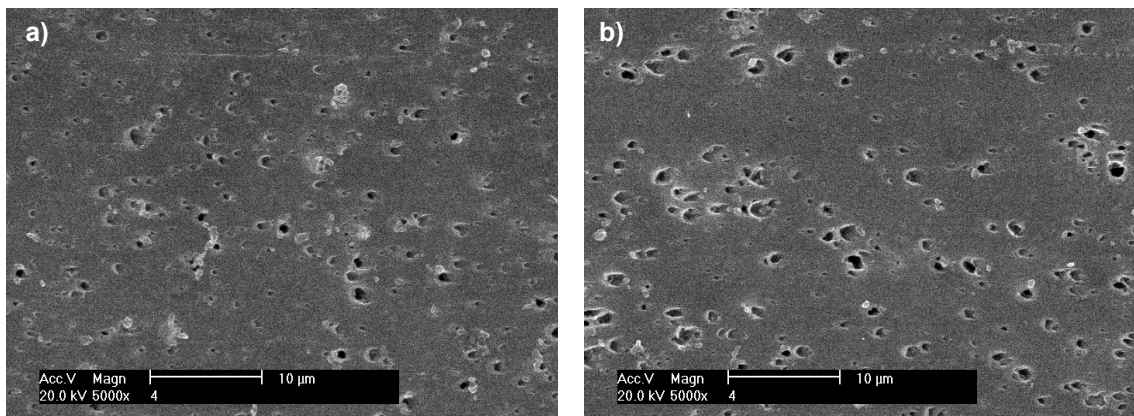


Figura 18: Comparativo entre a contração média e o índice de fluidez de cada amostra.

As análises de MEV foram realizadas com o intuito de observar a morfologia do copolímero. Nas Figuras 19-25, pode-se observar as imagens obtidas para as diversas amostras.

Para HECO E, verificou-se uma grande teor de fase amorfa com boa distribuição e uniformidade, sendo que apenas algumas inclusões apresentam tamanho maior que a média de tamanho de tamanho dos domínios observados. Na região mais próxima à borda verifica-se alongamento e orientação dos domínios da EPR.



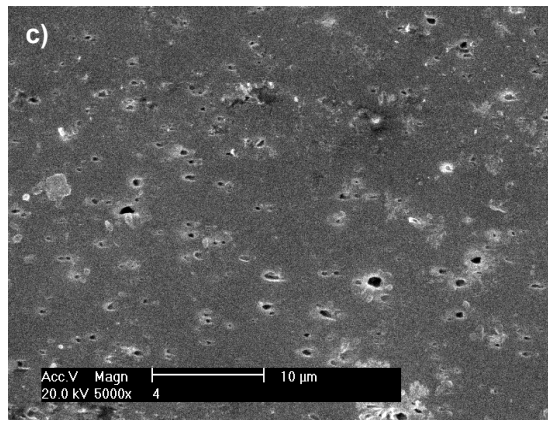


Figura 19: Micrografia do HECO E, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

Para HECO F, são observados domínios mais esféricos e de diferentes tamanhos mais ao centro do corpo de prova. À medida que se aproximam da borda, os domínios de borracha começam a apresentar deformação, ficando com formato mais alongado e com certa orientação.

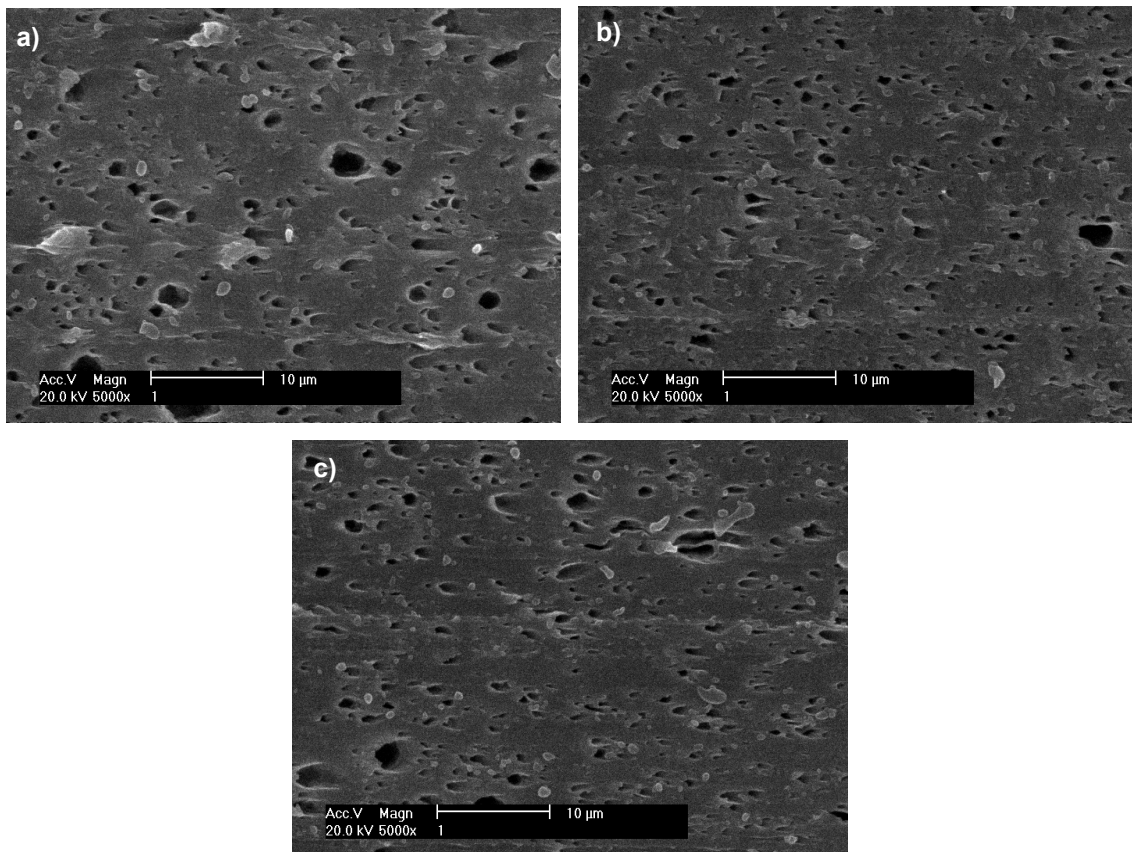


Figura 20: Micrografia do HECO F com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

No HECO G a matriz apresenta um bom preenchimento, com distribuição regular e uniforme das inclusões principalmente no volume do corpo de prova. Nas proximidades da borda, verifica-se uma redução no número de domínios e modificação no formato, passando de esférico a alongado.

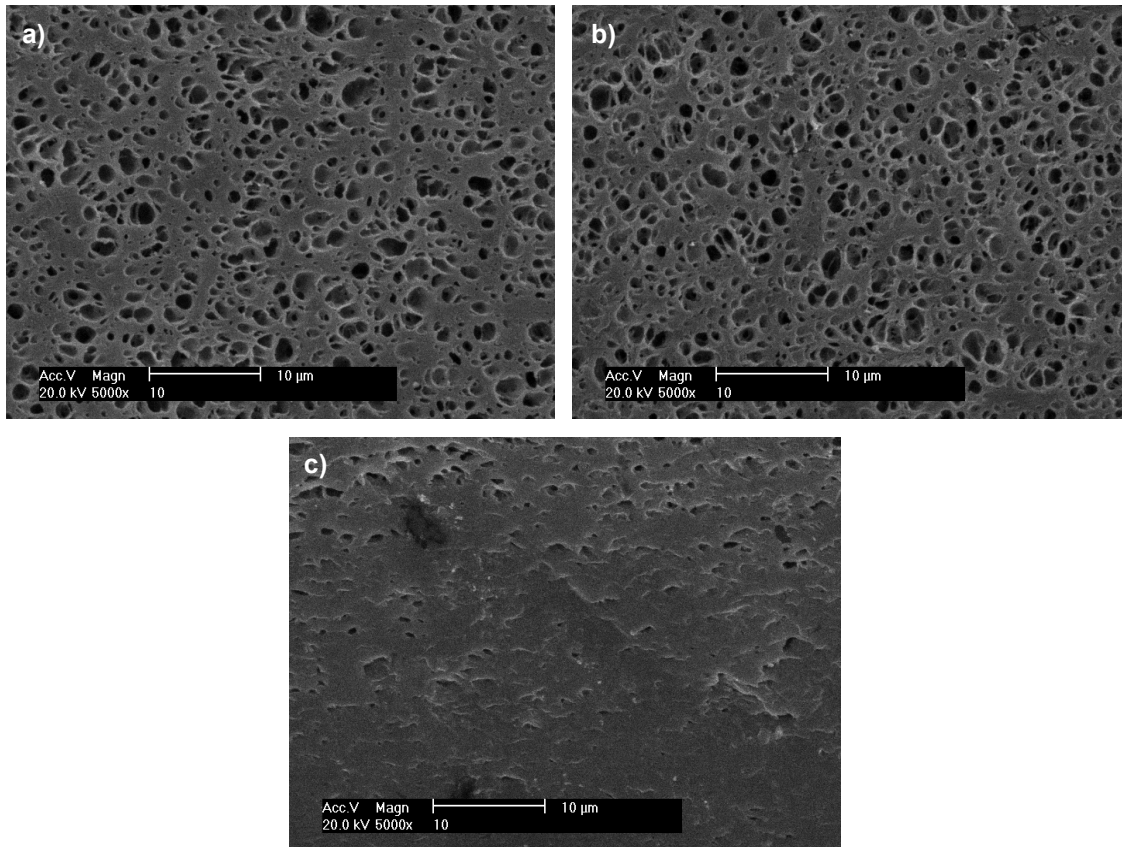


Figura 21: Micrografia do HECO G, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

Para HECO H, a matriz apresenta um preenchimento uniforme, desde o centro até a borda, com distribuição regular das inclusões. Neste caso, não foi observada uma modificação significativa no formato das inclusões.

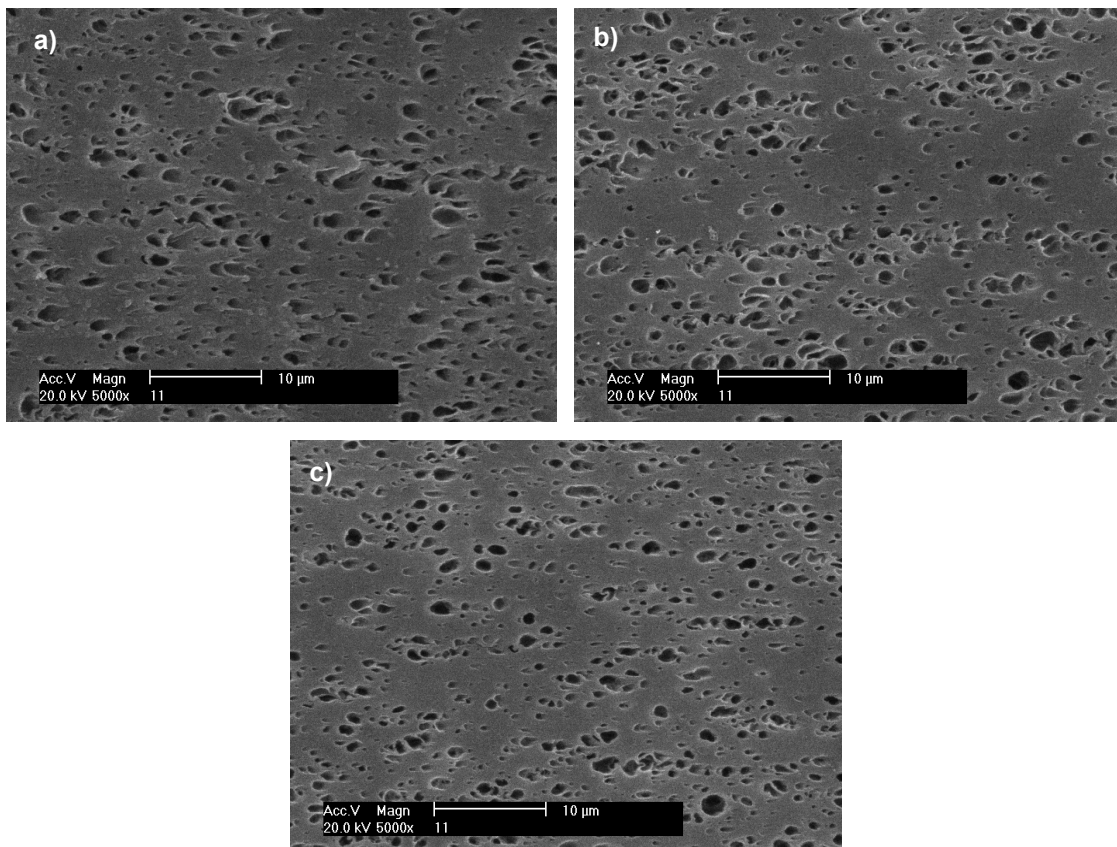
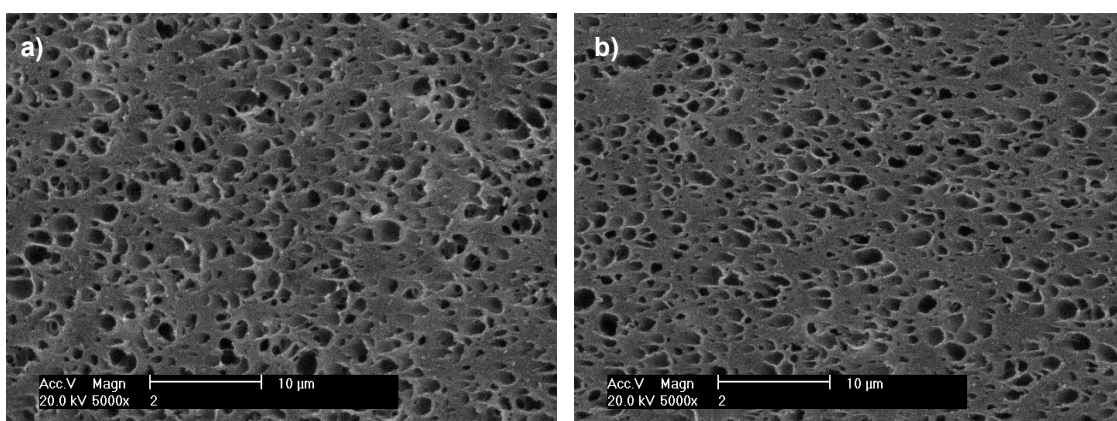


Figura 22: Micrografia do HECO H, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

Para o HECO I, foi observada uma quantidade elevada de domínio da fase amorfa, de diferentes tamanhos. Na região entre o centro e a borda verifica-se uma tendência de orientação, sendo este comportamento não observado mais na borda do corpo de prova.



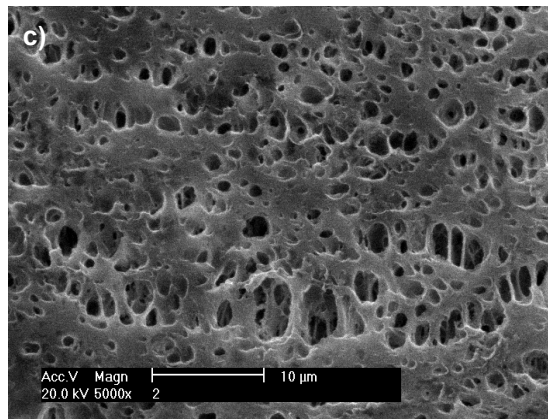


Figura 23: Micrografia do HECO I, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

Para o HECO J foi evidenciada uma matriz com preenchimento irregular, com inclusões de diferentes formatos superficiais, não tendo sido verificada nenhuma orientação preferencial destas inclusões. Nesta amostra, com elevado teor de EPR, podem ter ocorrido problemas de extração da fase amorfa.

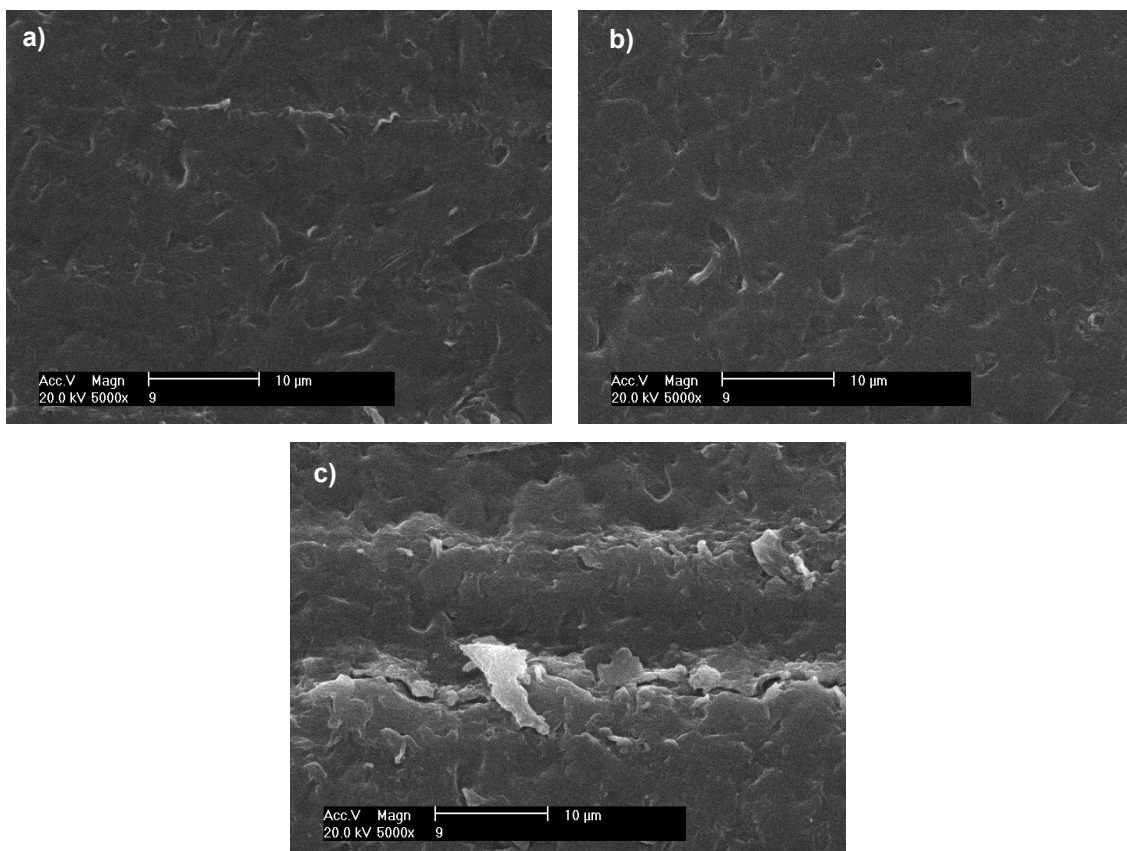


Figura 24: Micrografia do HECO J, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

No HECO K, conforme esperado, foi verificada uma quantidade inferior de domínios de EPR em relação às demais amostras, apresentando boa distribuição e uniformidade, com poucas inclusões de tamanho superior ao total de domínios observados. Foi observado também que mais próximo à borda do corpo de prova, a quantidade de inclusões é menor sendo que elas permanecem no formato esférico.

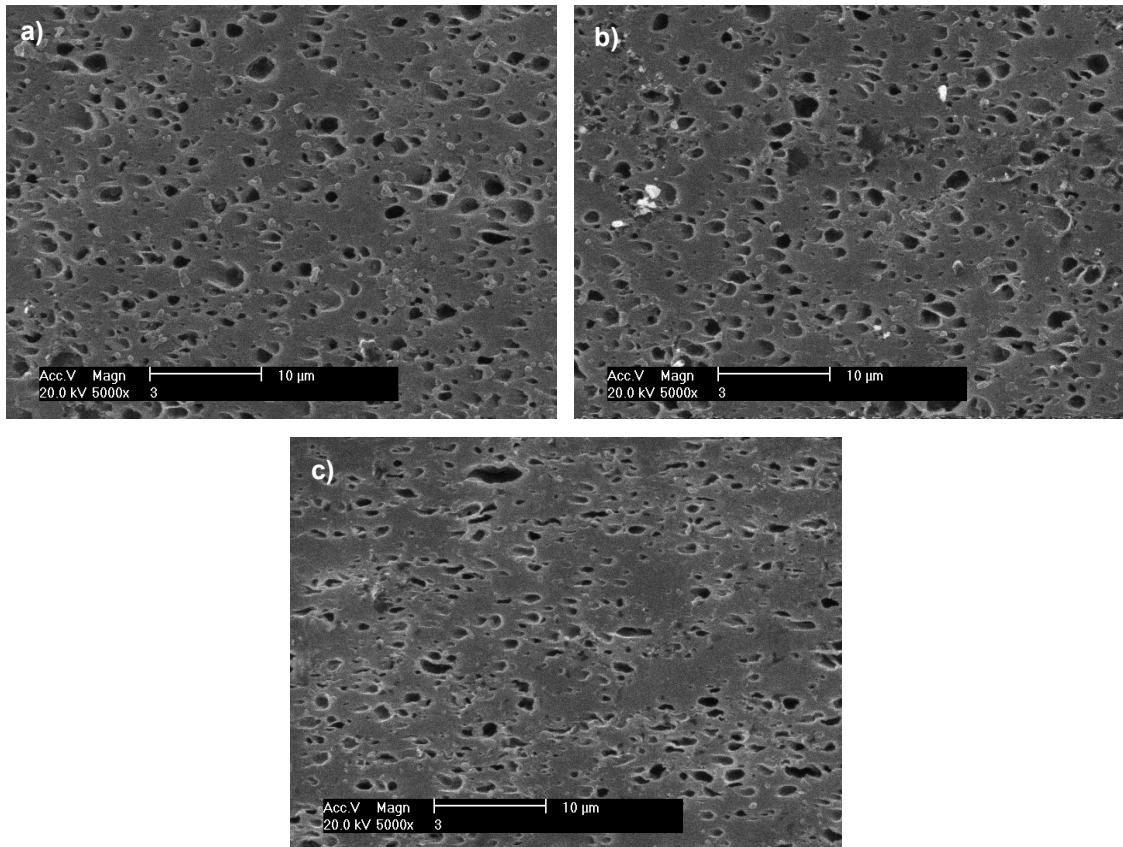


Figura 25: Micrografia do HECO K, com ampliação de 5000 x: a) do centro do corpo de prova; b) entre a borda e o centro; c) na borda.

6. Conclusões

Pelos resultados obtidos foi possível confirmar que os valores de CLTE no sentido volumétrico (DN) são sempre superiores aos obtidos no sentido longitudinal (DF), conforme citado em artigos científicos. Este efeito deve ser relacionado à cristalinidade do material e a sua capacidade de orientação durante o processamento. No sentido longitudinal (paralelo ao fluxo de injeção) ocorre uma maior orientação das moléculas, o que faz com que a matriz plástica restrinja a expansão da borracha, fazendo com que o material não sofra aumento em suas dimensões quando sujeito a uma variação de temperatura, podendo inclusive apresentar uma tendência a contrair. Como o material precisa relaxar as tensões geradas, ocorre então um aumento na espessura do material, que é o sentido onde se tem uma baixa orientação das moléculas, justificando o aumento do CLTE no sentido volumétrico.

Já para a avaliação da contração, foi possível observar que as características específicas do material afetam a contração. Foi observado que altos teores de comonômero (no caso, eteno) levam a baixos valores de contração, sendo esse comportamento resultante da supressão simultânea do movimento das cadeias amorfas do PP e da EPR. Entretanto, também é necessário que o material possua uma taxa de fluidez adequada. Os resultados obtidos deixam clara a importância de se manter uma correlação ideal entre o teor de eteno, o índice de fluidez e a razão das viscosidades da fase amorfa e da matriz para o controle da contração dos copolímeros heterofásicos.

Na avaliação morfológica, verificou-se que em razões de viscosidades mais altas, as amostras apresentam uma morfologia mais alongada dos domínios da EPR próximo à superfície do corpo de prova. Também cabe salientar a importância de se manter uma dispersão adequada da EPR na matriz de PP para se obter menor contração no material injetado.

7. Sugestões para Futuros Trabalhos

- Realizar simulação computacional do processo de injeção através do software *Mold Flow*;
- Avaliar as características e propriedades de produto que influenciam o CETL;
- Avaliar a influência dos parâmetros de processamento na contração;
- Realizar análise MEV em diferentes direções do corpo de prova.

8. Referências Bibliográficas

- [1] ASTM D 1238-04C, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
- [2] Devesh Tripathi; Practical Guide to Polypropylene; Rapra Technology Limited, 2002.
- [3] Eloisa Biasotto Mano; Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blücher LTDA., 2000.
- [4] Canevarolo Jr, Sebastião V. - Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros - São Paulo: Artiber Editora, 2002.
- [5] Spheripol Process and Services- Production of PP Homopolymer, random copolymer, heterophasic impact copolymer www.basell.com. (Ultimo acesso em 02/10/2009).
- [6] Eloisa Biasotto Mano; Polímeros como Materiais de Engenharia, Editora Edgard Blücher LTDA., 2000.
- [7] ASTM D 955 -00, Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics.
- [8] Turi E.; Thermal Characterization of Polymeric Materials, 1981.
- [9] William D. Callister, Jr., Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução, LTC – Editora, 2002.
- [10] ASTM E 831-06, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis.
- [11] ISO 11359:1999, Thermomechanical Analysis.
- [12] Ono M.; Wasshiyama J.; Nakajima K.; Nishi T.; Anisotropic thermal expansion in polypropylene/poly(ethylene-co-octene) binary blends: influence of arrays of elastomer domains.
- [13] Wu G.; Nishida K.; Takagi K.; Rubber as additives to lower thermal expansion coefficient of plastics: Morphology and properties.
- [14] Ono M.; Nakajima K.; Nishi T.; Study on Thermal Expansion in Injection-Molded Isotactic Polypropylene and Thermoplastic Elastomer Blends.
- [15] Ono M.; Nakajima K.; Nishi T.; Filler-Less PP/Elastomer Blends with Extremely Low Thermal Expansion.