

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE BLENDS PP/HMSPP APLICADO EM ROTOMOLDAGEM

Emanuela Santos Silva, emanuela.eng.ufcg@gmail.com¹

Diego Adalberto Teles Campos, diego_adalberto@msn.com²

Marcelo Massaioshy Uéki, marcelo_ueki@yahoo.com³

^{1,2,3} Universidade Federal de Sergipe, Cristóvão - SE, 49100-000.

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar blendas de PP/HMSPP (High Melt Strength), buscando investigar como a presença de ramificações e a variação do índice de fluidez do polipropileno linear, influencia na miscibilidade da blenda e nas suas propriedades térmicas. As blendas PPh1/HMSPP e PPh2/HMSPP foram produzidas variando-se o teor de PP heterofásico em 25, 50 e 75%. Os índices de fluidez dos PPs lineares e do PP heterofásico foram: 11g/10min(PPh1), 1,3g/10min(PPh2) e 0,8 g/10mi(HMSPP), respectivamente. As blendas foram preparadas em uma extrusora monorroscas, utilizando uma rosca com geometria de mistura Maddock para aumentar a eficiência de mistura. A análise do processo de cristalização não isotérmico foi realizada através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da temperatura ambiente até 200°C e as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente utilizando as seguintes taxas de resfriamento 5, 10, 20 °C/min. As composições das Blendas estudadas mostraram um aumento significativo nas temperaturas de fusão e de cristalização, confirmando a ideia de que a presença de ramificações restringe a fusão do PP, do mesmo modo que, funciona como agente nucleante, alterando o comportamento e a sua cinética de cristalização. Foi verificado também que quanto maior o teor de ramificações, mais elevada a temperatura de fusão, pois o aumento do grau de emaranhamentos entre as cadeias, significa mais pontos de restrições durante a fusão do material. Pode-se concluir que as blendas PPh2/HMSPP, para todos os teores de ramificações apresentaram propriedades intermediárias e única temperatura de transição vítrea, indicando que quanto menor for a diferença entre os índices de fluidez entre os PPs, linear e ramificado, mais miscível será a blenda, pois maior será a energia de interação interfacial envolvida, tornando assim, o sistema mais homogêneo.

Palavras-chave: polipropileno, blendas, ramificações

1. INTRODUÇÃO

O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico usado em muitas aplicações que podem variar, de aparelhos domésticos à embalagens e componentes automotivos. (Ferg; Bolo, 2013)(Guo; Zhou; Lv, 2013). Dentre as classificações do polipropileno, a configuração isotática (iPP) é a configuração usada comercialmente.

O iPP apresenta muitas propriedades físicas desejáveis e benéficas, tais como baixa densidade, alto ponto de fusão, e resistência química. No entanto, polipropilenos comerciais geralmente têm baixa resistência do fundido (*melt strength*), o que limita a sua utilização em aplicações como termoformagem, moldagem por sopro e rotomoldagem (Pol et al., 2014)(Stange; Münstedt, 2006)(Ramkumar et al., 2015).

Sabe-se ainda que o baixo percentual de uso do polipropileno (iPP) em aplicações industriais, como a rotomoldagem, por exemplo, quando comparado à moldagem por injeção, deve-se também a sua limitada resistência ao impacto em baixas temperaturas, uma consequência do grau de cristalinidade e do tamanho de cristais resultante da longa etapa de resfriamento durante a rotomoldagem (Crawford; Throne, 2002). Por outro lado, o polipropileno pode ser adicionalmente modificado de várias maneiras para alargar a sua gama de propriedades e aplicações, incluindo também, a preparação de blendas de PP (Bozsódi et al., 2016).

Estudos comprovam que o método mais eficaz para melhorar a resistência do fundido do PP é através da introdução de ramificações de cadeia longa (LCB), sobre a cadeia principal do PP (Tian; Yu; Zhou, 2006a).

Métodos como, misturadas de PP com polímeros tais como polietileno de baixa densidade e elastômeros, também estão sendo estudados e já mostram resultados de melhoria da resistência ao impacto em condições de baixa temperatura. Visto que, a variação da cristalinidade da matriz em combinação com a concentração e o conteúdo da fase elastomérica, proporciona materiais que combinam excelente rigidez e tenacidade, características importantes nas aplicações que exijam condições de temperatura muito baixa (Mileva et al., 2016).

Contudo, é respeitável a busca por novos materiais, a adaptação dos materiais já existentes para a obtenção de melhores propriedades e o estudo e avaliação dessas propriedades.

Assim sendo, o objetivo desse trabalho é investigar a influência da variação do índice de fluidez nas propriedades térmicas e reológicas blendas PP/HMSPP, ampliando assim, o leque de aplicações do polipropileno comercial.

2. POLIPROPILENO

2.2. Estrutura Molecular e Avaliação das Propriedades

Alguns relatos da literatura indicaram que a estrutura do polipropileno (PP) confere ao polímero, excelentes propriedades tais como, alta rigidez, resistência química, densidade específica baixa e boas propriedades mecânicas. Por outro lado, estudos mostram que o PP apresenta baixa resistência do fundido sob condições de deformação elongacional, como consequência da sua estrutura linear, o que torna a processabilidade deste material em algumas aplicações muito complicada e, às vezes impossível (Oliveira, 2010). Além disso, apresenta de modo geral, baixa dureza e recristaliza-se muito lentamente, convidando assim, ao empenamento e distorção das peças durante a fase de resfriamento em processos como rotomoldagem, por exemplo (Mello, 2010). A resistência no estado fundido ou *Melt Strength* pode ser definida como a força máxima de ruptura quando o material é submetido à elongação. Essa resistência é caracterizada pela presença do endurecimento por deformação (*Strain Hardening*) (Oliveira, 2010). O *Strain Hardening* é o aumento da viscosidade quando o material é submetido a uma deformação elongacional (Lagendijk et al., 2001).

Grandes esforços neste sentido estão sendo aplicados e vários métodos de modificação têm sido desenvolvidos, tais como, mistura de PP com polímeros de elevada viscosidade, reticulação química e ramificação de cadeia longa, com o objetivo de ampliar o leque de aplicação dos polipropilenos (Li et al., 2015) e até a utilização de compósitos para melhoria de algumas propriedades (Xie; Ziegmann, 2011)(Teng; Rahim; Lan, 2014).

Pesquisas mostram que a resistência do fundido do PP linear pode ser aumentada de quatro maneiras diferentes: aumentando o peso molecular médio do PP, alargando a distribuição do peso molecular por incorporação de frações de cadeia de elevado e baixo peso molecular, misturando o PP com polímeros tais como polietileno de baixa densidade (blendas), e introduzindo ramificação de cadeia longa (LCB)(Sengupta et al., 2015) (Pol et al., 2014). O acréscimo da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido deve-se ao fato do crescimento da densidade de emaranhamento das macromoléculas. Esse emaranhamento pode ser resultado da presença e da quantidade de ramificações na cadeia, da polidispersividade do material e da reticulação entre cadeias (Lugão, 2004)(Manrich, 2005)(Jahani; Barikani, 2005).

2.3. Blendas PP/HMSPP

O comportamento dos polipropilenos lineares com diferentes pesos moleculares e índices de fluidez e, PPs ramificados, com diferentes proporções de ramificações de cadeia longa (10, 25, 50 e 75%) e, índice de fluidez igual a 2,5g/10min, foi investigado. O estudo observou que, mesmo para uma concentração baixa de ramificações de cadeias longas, o desvio de comportamento que caracteriza o aumento de resistência do fundido é considerável (Maroufkhani; Golshan; Ebrahimi, 2015).

Comportamento semelhante foi verificado em um estudo com copolímeros, denominados de copolímeros de impacto. Foi avaliado o comportamento de três copolímeros, sendo que, dois deles foram modificados com peróxido através de extrusão reativa (Sengupta et al., 2015). Verificou-se que aumento de viscosidade durante a deformação alongacional, caracteriza o comportamento de *Strain Hardening* em extensão uniaxial (Sengupta et al., 2015). E a presença do *Strain Hardening* em condições de deformação alongacional, indica elevada resistência do fundido.

Pensando em todas as limitações do PP linear comercialmente utilizado, e sabendo que as propriedades de resistência do fundido de um polímero, aumentam com o aumento do peso molecular e com a presença de ramificações de cadeia longa, isso, devido ao aumento do nível de emaranhamento das macromoléculas no estado fundido; estudos propõem para melhorar a viscosidade em regime alongacional (ou extensional) do PP, a produção de polímero bimodal (Pol et al., 2014).

Assim como nos casos mencionados, recentemente, verificou-se que as blendas PP/elastômeros, também vêm sendo estudadas, apresentando aumento significativo da resistência ao impacto em baixas temperaturas. Além disso, o tamanho e a composição das partículas de elastômeros também afetam o comportamento de cristalização do PP. Os resultados mostram que a incorporação do elastômero ao PP, acelera a taxa de cristalização e aumenta o grau de cristalinidade, para o caso da fase elastomérica estar dispersa na forma de nanopartículas (Rezaei; Abadchi; Jalali-arani, 2015)(Uthaipan et al., 2015). Isso porque, é amplamente reconhecido também que, as propriedades das misturas de polímeros são fortemente influenciadas pela sua morfologia resultante (Kang; Lu; Xu, 2015)(Parpaite et al., 2016)(Baker; Scott, 2001).

As propriedades das misturas dependem da sua estrutura, o que, por outro lado, é determinado pela interação entre os componentes. Uma completa miscibilidade gera um material com as propriedades dos componentes que a compõe, enquanto que as misturas imiscíveis não apresentam boas propriedades, exceto para a resistência a fratura, que para este caso, é favorecida (Bozsódi et al., 2016).O grau de miscibilidade dos componentes depende das interações entre eles(Fu et al., 2012).

Estudos verificam com base na caracterização reológica e térmica, que blendas PP/HMSPP, apresentam características de misturas miscíveis. Geralmente, um único pico de fusão é observado para as misturas. No entanto, como os pontos de fusão dos componentes são muito próximos, esta não pode ser considerada como uma indicação absoluta de miscibilidade (Tabatabaei; Carreau; Ajji, 2009).

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação das Blendas

Blendas PP/HMSPP, foram preparadas usando dois PPs lineares homopolímeros com diferentes índices de fluidez, 11 e 1,5g/10min. E um copolímero (HMSPP) com índice de fluidez igual a 0,8g/10min. Ver Tab. (1). As composições foram preparadas variando-se o teor de HMSPP em 25, 50 e 75%, e estão descritas na Tab. (2).

Tabela 1 - Descrição dos polímeros estudados

	Descrição	Índice de Fluidez – MFI (g/10min)	Fornecedor
PPh(11)	HP502N	11	BRASKEM
PPh(1,5)	H604R	1,5	BRASKEM
HMSPP	CP 741	0,8	BRASKEM

Onde: o PPh, refere-se a um polipropileno homopolímero e o HMSPP, refere - se a um polipropileno copolímero de elevada resistência do fundido, também denominado comercialmente de copolímero heterofásico.

Defini-se como PP heterofásico, polipropilenos que apresentam uma fase elastomérica dispersa na matriz polimérica. Produzidos sequencialmente, numa configuração de dois reatores; tipicamente uma matriz PP isotática é produzida no primeiro reator e transferida para o segundo reator onde o etileno é introduzido em conjunto com propileno para produzir copolímeros de etileno-propileno. Apesar de muitos estudos que têm sido conduzidos em vários aspectos de morfologia, microestrutura, composição química, ainda não está claro como a fase elastomérica denominada de EPR, evolui no segundo reator e como ele interage com a matriz de PP isotática existente, produzida no primeiro reator para influenciar a morfologia das partículas e as propriedades da mistura(BOTHA; VAN REENEN, 2013).

Tabela 2- Composições estudadas

Composições	Teor de HMSPP (%)
100%PPh(11)	0
100%PPh(1,5)	0
75%PPh/HMSPP(11)	25
50%PPh/HMSPP(11)	50
25%PPh/HMSPP(11)	75
75%PPh/HMSPP(1,5)	25
50%PPh/HMSPP(1,5)	50
25%PPh/HMSPP(1,5)	75

3.2. Caracterização Térmica

3.2.1. Análise Isotérmica

Para a análise, cerca de 7mg de cada amostra foi selada em uma panela de alumínio e em seguida, aquecida desde a temperatura ambiente até 200°C. As amostras foram mantidas nessa temperatura durante 5min, para eliminar a história térmica do material (WANG et al., 2012). Após esse período, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente usando uma taxa de 10°C/min. As análises ocorreram sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Após o ensaio, as análises dos resultados foram realizadas no software Proteus Analysis do mesmo fabricante do equipamento.

O cálculo da cristalinidade foi realizado através da Eq. (1).

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \quad (1)$$

Onde: ΔH é a entalpia de fusão medida para uma dada amostra, e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão do material 100%, para o PP = 207 J/g(JAIN et al., 2005).

3.2.2. Análise Não Isotérmica

A análise do processo de cristalização não isotérmico foi realizada através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Foram determinados: o percentual de cristalinidade (X_c) e as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) da blenda e dos polipropilenos lineares utilizados. O equipamento utilizado foi o calorímetro DSC 200 F3 da NETZSCH, pertencente ao Núcleo de Ciências e Engenharia dos Materiais (NUCEM).

Para a análise, cerca de 7mg de cada amostra foi selada em uma panela de alumínio e em seguida, aquecida desde a temperatura ambiente até 200°C. As amostras serão mantidas nessa temperatura durante 5min, para eliminar a história térmica do material(Wang et al., 2012). Após esse período, as amostras serão resfriadas até a temperatura ambiente a 5, 10, 15 e 20°C/min, respectivamente . As análises ocorrerão sob atmosfera inerte de nitrogênio.

3.3. Caracterização Reológica

As propriedades reológicas em regime dinâmico oscilatório dos PPs e das suas Blendas, foram avaliadas em um reômetro de cisalhamento oscilatório ANTON PAAR, modelo MCR302. As amostras foram ensaiadas usando uma geometria de placas paralelas (d=25mm) a 190°C e distância entre as placas de 1 mm. Primeiramente será realizado teste para determinar a região de viscoelasticidade linear.

No ensaio de cisalhamento oscilatório com pequenas amplitudes, conhecido pela sigla (SAOS – small amplitude oscillatory shear), é possível analisar algumas propriedades dos materiais, como a viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G' – associado ao armazenamento de energia em cada ciclo) e módulo de perda (G'' - associado à dissipação de energia em cada ciclo) em função da frequência de oscilação (FERMINO, 2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Isotérmica

As curvas de resfriamento e aquecimento (DSC) das blendas PP/HMSPP são mostradas nas Fig. (3) e Fig.(4), respectivamente. Os parâmetros do processo de fusão, tais como: grau de cristalinidade (X_C), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_C) e temperatura de fusão (T_m), estão apresentados na Tab. (3). O grau de cristalinidade (X_C), foi calculado usando a Eq. (1)(Rezaei abadchi; Jalali-arani, 2015).

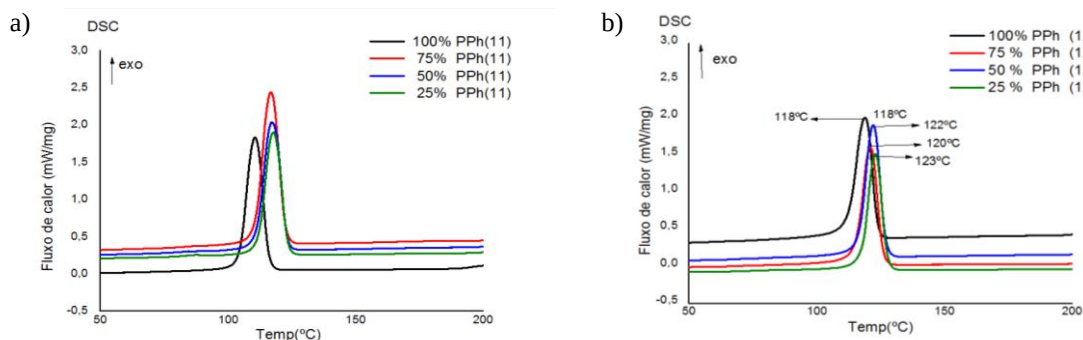


Figura 1 – DSC - Resfriamento das blendas PP/HMSPP (a) PPh(11)/HMSPP e (b) PPh(1,5)/HMSPP.

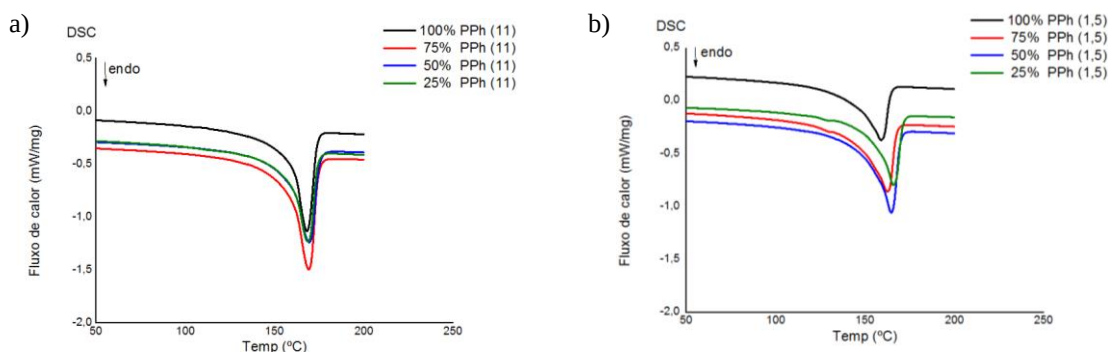


Figura 2 - DSC - Aquecimento das blendas PP/HMSPP(a) PPh(11)/HMSPP (b) PPh(1,5)/HMSPP.

Tabela 3- Propriedades térmicas das composições estudadas.

Composição	$X_C(\%)$	$\Delta H_f(\frac{J}{g})$	$T_C(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
100% PPh(11)	38	81,3	117	168
75% PPh(11)	46	96,8	116	169
50% PPh(11)	38	81,1	116	169
25% PPh(11)	36	76,6	117	168
100 PPh(1,5)	38	80	118	159
75 PPh(1,5)	34	71,9	120	162
50PPh(1,5)	38	79,5	122	164
25%PPh(1,5)	32	67,5	123	165
HMSPP	29	62,2	118	168

Pode-se observar que para as blendas PP/HMSPP, produzidas com PP homopolímero com índice de fluidez igual a 1,5 g/10min, as temperaturas de cristalização e de fusão aumentaram com o aumento do teor de HMSPP. Isso porque, através de alguns métodos é possível verificar que as cadeias do polímero contendo diferentes teores de comonômeros e massa molar, segreguem do polímero fundido, formando fases cristalinas com características específicas, tais como espessura de lamelas, e, portanto, temperaturas de fusão diferenciadas. Sabe-se que o comonômero atua como um defeito na cadeia, ficando fora da estrutura cristalina(Quental; Hanamoto; Felisberti, 2005). Assim, somente os segmentos de cadeia entre estes "defeitos" são passíveis de cristalização. Quanto menor o tamanho destes segmentos, menor será a espessura de lamela e, conseqüentemente, menor a temperatura de cristalização e de

fusão. Por outro lado, as cadeias livres de comonômeros cristalizam-se a maiores temperaturas formando cristais com lamelas mais espessas, apresentando assim também, maior temperatura de fusão(QUENTAL, 2000).

No entanto o mesmo resultado não pode ser verificado para as blendas PP/HMSPP, com PP homopolímero com índice de fluidez igual a 11g/10min, e isso pôde ser explicado através da caracterização reológica dessas blendas.

4.3. Caracterização Reológica

Nos últimos anos, a viscosimetria tem sido amplamente utilizada para estudar a interação do polímero-polímero e a miscibilidade entre eles, porque este método é simples, rápido e de baixo custo (Lewandowska et al., 2016)(Bozsódi et al., 2016).

O comportamento reológico das blendas PP/HMSPP está representado nas Figuras abaixo.

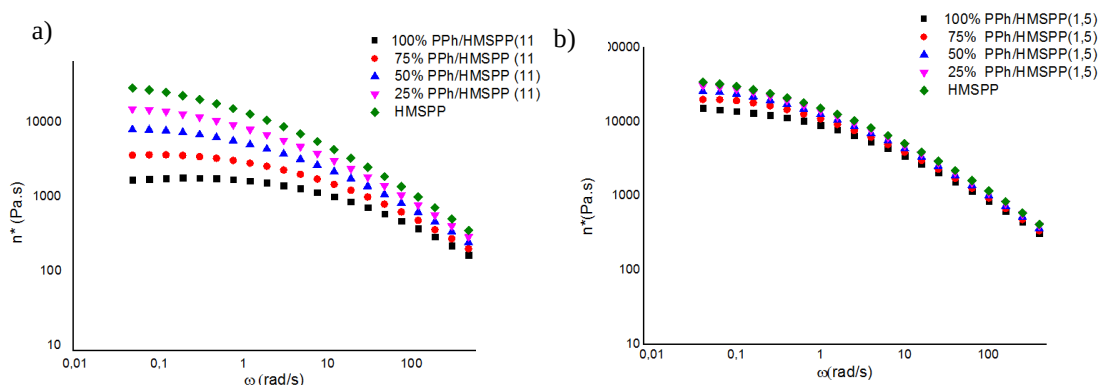


Figura 3 - Viscosidade complexa x frequência angular (a) PPh(11)/HMSPP (b) PPh(1,5)/HMSPP.

Os resultados de reologia mostraram que a introdução de HMSPP na cadeia principal do iPP, modificou o seu comportamento no estado fundido. Os valores de viscosidade complexa, aumentaram progressivamente com o conteúdo de HMSPP, e em baixa frequência chega a quase 10000 Pa.s para as blendas formadas com o PP homopolímero com índice de fluidez igual a 11g/10min, Fig. (5a). Esse comportamento era o esperado de acordo com estudos já realizados, visto que o HMSPP trata-se de um polímero ramificado (Mccallum et al., 2007). Porém, para as blendas formadas com o PP homopolímero com índice de fluidez igual a 1,5g/10min os valores de viscosidade complexa não foram fortemente afetados, com a introdução do HMSPP. Pois para esse caso, a viscosidade é praticamente mantida, devido os dois componentes da mistura se tratarem de polímeros viscosos, fato evidenciado a partir dos baixos índices de fluidez apresentados pelos componentes dessa mistura (PPh = 1,5 g/10min e HMSPP = 0,8g/10min).

Sabe-se também que, com o aumento do peso molecular, o comportamento de pseudoplasticidade é mais pronunciado e a zona de transição do platô newtoniano, torna-se menor (Maroufkhani; Golshan ebrahimi, 2015b). Esse comportamento pode ser verificado ao compararmos as curvas de viscosidade complexa na Fig. (5a), pode-se observar comportamento pseudoplástico mais pronunciado e a diminuição das regiões de platô newtoniano quando comparado ao comportamento da Fig. (5b), indicando assim, um maior peso molecular para as blendas PP/HMSPP, formadas com o PP homopolímero com índice de fluidez igual a 11g/10min. Esse resultado, justifica o comportamento térmico das blendas PP/HMSPP, para essa mesma composição. Uma vez que, o maior peso molecular irá retardar a cristalização das blendas.

Nas Fig. (6) e (7), são apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) retirados do ensaio de reologia em regime oscilatório na temperatura de 190°C.

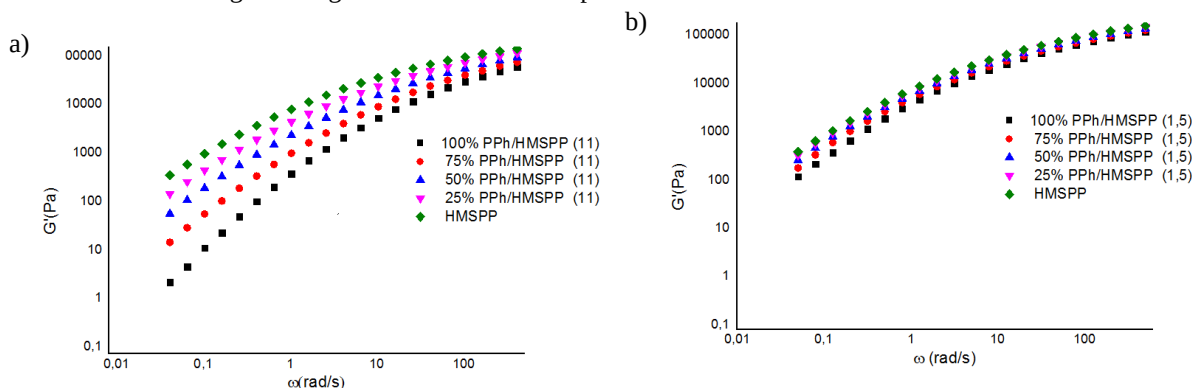


Figura 4 - Módulo de Armazenamento de Energia das blendas (a) PPh/HMSPP(11) (b) PPh/HMSPP(1,5).

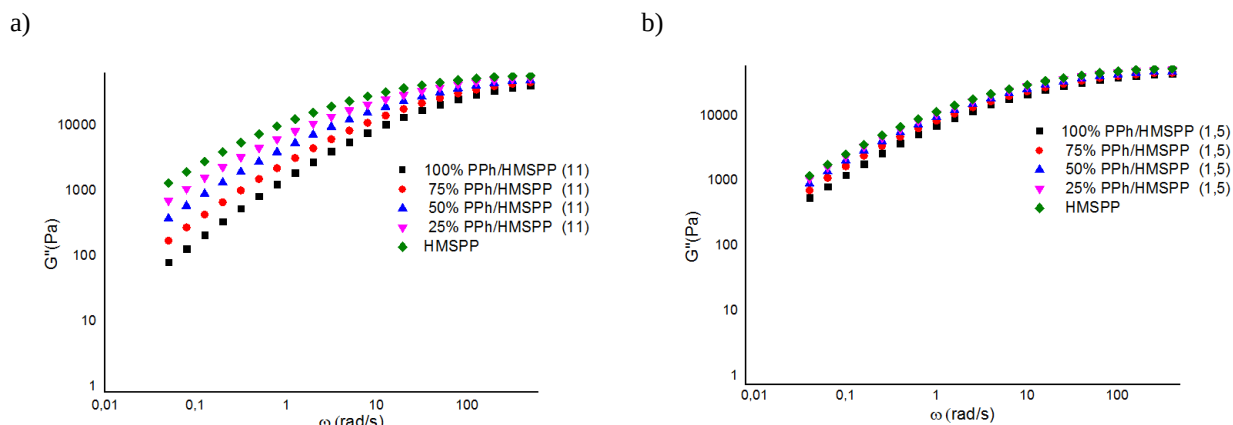


Figura 5- Módulo de Perda de Energia das blendas (a) PPh/HMSPP (11) (b) PPh/HMSPP (1,5).

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a variação do índice de fluidez dos componentes que compõem o sistema de mistura, e a variação do teor de HMSPP, influencia diretamente em seu comportamento reológico e térmico das blendas.

O estudo pode evidenciar que para as amostras com viscosidade elevada (blendas PPh/HMSPP(1,5)), indicada pelo baixo índice de fluidez dos elementos que compunham a mistura, as temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), foram deslocadas para valores mais elevados, comportamento esperado devido a presença de HMSPP. Entretanto, para blendas formadas com o PP homoplímero com índice de fluidez igual a 11g/10min, tais temperaturas foram mantidas, isso pôde ser explicado após a caracterização reológica da blenda, que indicou maior peso molecular para essa amostra, o que retarda a sua cristalização.

Com a caracterização reológica, foi possível observar o efeito da introdução do HMSPP na viscosidade complexa das blendas e em seus módulos de armazenamento e de perda de energia. O efeito desta introdução foi mais fortemente evidenciado nas blendas formadas pelo PP homopolímero com índice de fluidez igual a 11g/10min, pois nesse caso, a adição de HMSPP aumentou o comportamento viscoelástico da blenda, influenciando valores mais elevados tanto para o módulo de armazenamento como para o módulo de perda de energia do sistema.

6. REFERÊNCIAS

- Baker, W. E.; Scott, C. E. "Reactive Polymer Blending". 1. ed. [s.l: s.n.].
- Botha, L.; Van Reenen, A. J. "The effect of in-process ethylene incorporation on the evolution of particle morphology and molecular characteristics of commercial heterophasic ethylene propylene copolymers (HEPCs)". *European Polymer Journal*, v. 49, n. 8, p. 2202–2213, 2013.
- Bozsódi, B. et al. "Modification of interactions in polypropylene / lignosulfonate blends". *Materials & Design*, v. 103, p. 32–39, 2016.
- Crawford, R. J.; Throne, J. L. "Rotational molding technology". [s.l: s.n.].
- Ferg, E. E.; Bolo, L. L. "A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases". *Polymer Testing*, v. 32, n. 8, p. 1452–1459, 2013.
- Fermino, D. M. "Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita Brasileira". [s.l: s.n.].
- Fu, Y. et al. "Molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations for prediction of miscibility in polypropylene / polyamide-11 blends". *Journal of Molecular Structure*, v. 1012, p. 113–118, 2012.
- Guo, C.; Zhou, L.; Lv, J. "Inter-Relationship Between Processing Conditions and Mechanical Properties of Blown Film from Different Polypropylenes and High Melt Strength Polypropylene Blends Thomas". *Polymers and Polymer Composites*, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013.
- Jahani, Y.; Barikani, M. "Rheological and Mechanical Study of Polypropylene Ternary Blends for Foam". v. 14, n. 4, 2005.
- Jain, S. et al. "Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene". *Polymer*, v. 46, n. 20, p. 8805–8818, 2005.

- Kang, H.; Lu, X.; Xu, Y. "Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends". *Polymer Testing*, v. 43, p. 173–181, 2015.
- Legendijk, R. P. et al. "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties". *Polymer*, v. 42, p. 10035–10043, 2001.
- Lewandowska, K. et al. "The miscibility of collagen / hyaluronic acid / chitosan blends investigated in dilute solutions and solids". *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 726–730, 2016.
- Li, Y. et al. "High melt strength polypropylene by ionic modification: Preparation, rheological properties and foaming behaviors". *Polymer*, v. 70, p. 207–214, 2015.
- Lugão, A. B. "Estudos da síntese por irradiação, da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido", 2004.
- Manrich, S. "Processamento de termoplásticos". 1ª ed. [s.l.] ArtLiber Editora, 2005.
- Maroufkhani, M.; Golshan Ebrahimi, N. "Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends". *Iranian Polymer Journal*, v. 24, n. 9, p. 715–724, 2015a.
- Maroufkhani, M.; Golshan Ebrahimi, N. "Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends". *Iranian Polymer Journal*, v. 24, n. 9, p. 715–724, 2015b.
- Mccallum, T. J. et al. "The Rheological and Physical Properties of Linear and Branched Polypropylene Blends". *Polymer Engine*, 2007.
- Mello, F. B. DE. "Blenda PP / HIPS : Compatibilização , Propriedades e Processamento por Rotomoldagem". [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- Mileva, D. et al. "Crystallization behaviour of heterophasic propylene-ethylene copolymer at rapid cooling conditions". *Polymer*, v. 102, p. 214–220, 2016.
- Oliveira, C. F. De P. "Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas". [s.l.: s.n.].
- Parpaite, T. et al. "Janus hybrid silica / polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene / polyamide-6 melted blends". *Polymer*, v. 90, p. 34–44, 2016.
- Pol, H. et al. "Microstructure and rheology of high-melt-strength poly-(propylene) impact copolymer". *SPE Plastics Research Online*, p. 15–17, 2014.
- Quental, A. C. "Blendas de polietileno linear de baixa densidade". [s.l.] UNICAMP, 2000.
- Quental, A. C.; Hanamoto, L. S.; Felisberti, M. I. "Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido". *Polímeros*, v. 15, n. 4, p. 281–288, 2005.
- Ramkumar, P. L. et al. "Prediction of heating cycle time in Rotational Moulding. *Materials Today: Proceedings*", v. 2, n. 4–5, p. 3212–3219, 2015.
- Rezaei Abadchi, M.; Jalali-arani, A. "Crystallization and melting behavior of polypropylene (PP) in (vulcanized nanoscale polybutadiene rubber powder/PP) polymer-nanocomposites". *Thermochimica Acta*, v. 617, p. 120–128, 2015.
- Sengupta, R. et al. "Long Chain Branched Impact Copolymer of Polypropylene: Microstructure and Rheology". *Engineering*, v. 47, p. 21–25, 2015.
- Stange, J.; Münstedt, H. "Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures". *Journal of Rheology*, v. 907, n. May 2014, 2006.
- Tabatabaei, S. H.; Carreau, P. J.; Ajji, A. "Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes". *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 22, p. 4719–4731, nov. 2009.
- Teng, S. L.; Rahim, N. A. A.; Lan, D. N. U. "Rheological and thermal behavior of polypropylene kaolin composites". *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 18, n. 2, p. 360–367, 2014.
- Tian, J.; Yu, W. E. I.; Zhou, C. "Crystallization Kinetics of Linear and Long-Chain Branched Polypropylene". n. May, p. 969–985, 2006.
- Uthaipan, N. et al. "Effects of cooling rates on crystallization behavior and melting characteristics of isotactic polypropylene as neat and in the TPVs EPDM/PP and EOC/PP". *Polymer Testing*, v. 44, p. 101–111, 2015.
- Wang, L. et al. " Effects of long chain branches on the crystallization and foaming behaviors of polypropylene- g -poly (ethylene- co -1-butene) graft copolymers with well-de fi ned molecular structures". *Polymer*, v. 53, n. 21, p. 4737–4757, 2012.
- Xie, L.; Ziegmann, G. "Mechanical properties of the weld line defect in micro injection molding for various nano filled polypropylene composites". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 2, p. 226–233, 2011.