

Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles™): Obtenção de Espuma Sintática

Ana C. R. Nery Barboza

Instituto de Química, UNICAMP e 3M do Brasil Ltda

Marco A. De Paoli

Instituto de Química, UNICAMP

Resumo: Espumas sintáticas são materiais cujas células são formadas por esferas ocas, de vidro ou poliméricas, com diâmetros na faixa de 10 a 100 μm . A utilização de *Glass Bubbles*™ para a obtenção de espumas sintáticas de polipropileno é uma opção para obter material de baixa densidade sem grande perda de propriedades mecânicas. Os espaços vazios no material também melhoram as propriedades de isolamento térmico. Além disso, o formato esférico da carga promove distribuição isotrópica de tensões e melhor acabamento superficial das peças. As principais etapas deste trabalho foram: experimentos preliminares em um reômetro de torque para determinar a resistência das esferas a um mínimo de cisalhamento; extrusão do material em escala piloto, utilizando uma extrusora mono-rosca, seguida por peletização e injeção de corpos-de-prova; análise da homogeneidade dos compósitos e do grau de interação entre a matriz polimérica e a carga na presença e na ausência de agentes de funcionalização, através de microscopia ótica de varredura.

Palavras-chave: *Funcionalização de polipropileno, anidrido maleico, extrusão, compósitos com esferas ocas de vidro.*

Polypropylene Filled with Glass Microspheres (Glass Bubbles™): Obtaining a Syntactic Foam

Abstract: Syntactic foams are foams where the cells (empty spaces) are created by hollow glass or polymeric spheres with diameters in the range of 10 to 100 μm . The use of *Glass Bubbles*™ is suitable for obtaining low-density syntactic polypropylene foam without great loss in mechanical properties. The hollow spaces in PP syntactic foams may also improve the thermal insulating properties, in addition to isotropy and better surface finishing, due to the presence of the spherical filler. The main steps of this work included preliminary experiments using a torque rheometer to determine the resistance of the spheres to a minimum shear; obtaining the material in a pilot scale using a Single Screw Extruder, followed by pelletization of the material and injection of test specimens. Also, the analysis of homogeneity of the composites and the degree of interaction between polymeric matrix/filler in the presence or absence of functionalization agents was done with Scanning Electron Microscopy.

Keywords: *Polypropylene functionalization, maleic anhydride, extrusion, hollow glass microspheres composites.*

Introdução

Polipropileno e suas aplicações

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos cujo volume de utilização mais cresce atualmente

no mundo. A produção anual mundial dessa resina se encontra acima de 10^9 t, com uma taxa de crescimento maior que a da maioria dos plásticos. O PP apresenta baixo custo e propriedades adequadas a produtos industriais e de consumo. É um material leve,

Autor para correspondência: Marco A. De Paoli, UNICAMP, Instituto de Química, Caixa Postal: 6154, CEP: 13083-970, Campinas, SP. E-mail: mdepaoli@iqm.unicamp.br

flexível, de excelente resistência química e alta temperatura de fusão. Estas propriedades contribuem para sua extensa gama de aplicações^[1].

Microesferas Ocas de Vidro

Microesferas são partículas esféricas, normalmente com menos de 200 µm de diâmetro, que podem ser utilizadas como cargas para polímeros. Apresentam várias diferenças com relação às cargas não-esféricas (que podem se apresentar na forma de flocos, grânulos, fibras, partículas irregulares e outras). Por exemplo, a razão entre área e volume é menor que em todos os outros casos, de maneira que o aumento de viscosidade é menor quando se compara com a adição do mesmo volume de uma outra carga^[2].

As microesferas podem ser sólidas ou ocas. Microesferas sólidas são geralmente de vidro, cerâmica, carbono, grafite, zinco ou poliméricas – acrílicos, poli(cloreto de vinila), poliestireno. São usadas como cargas para conferir características específicas aos materiais poliméricos a que são adicionadas. Microesferas ocas podem ser de vidro, cerâmica, carbono, resina fenólica, poli(cloreto de vinilideno) ou poliestireno^[2,3].

As microesferas ocas mais comuns e com maior número de aplicações são as microesferas de vidro^[3,4] (Figura 1). Estas se apresentam sob a forma de pó branco de fluidez semelhante à de um líquido. De densidade bem mais baixa que as cargas convencionais, a adição de microesferas ocas de vidro a formulações de polímeros termofixos ou termoplásticos traz benefícios relacionados a diminuição do peso de peças extrudadas, injetadas, moldadas ou obtidas por diferentes tipos de processamento^[5-9], confere aos materiais uma boa constante dielétrica e proprieda-

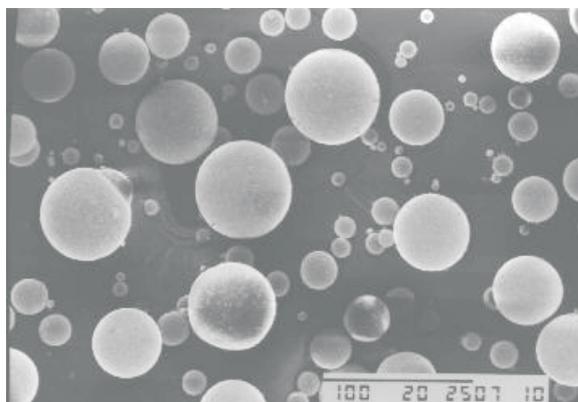


Figura 1. Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles® tipo K-37); micrografia eletrônica de varredura (aumento de 100 vezes).

des de isolamento térmico, devido a inclusão de “bolhas” de ar permanentes por toda a matriz polimérica.

Fabricação

As microesferas ocas de vidro podem ser obtidas de várias maneiras^[2]:

- Uma solução de borossilicato de sódio contendo um agente expensor passa pelo processo de “spray-dry” para formar um material particulado que simultaneamente funde e se expande em uma chama de gás, formando esferas ocas de vidro.
- A mistura de silicato de sódio e borato de amônio é “spray-dried” para formar microesferas ocas de vidro de borossilicato de sódio.
- Pequenos pedaços de vidro podem ser expandidos pela passagem através de uma chama a 1000°C, onde o vidro amolece e gases são gerados pela adição de um agente expensor. Este é o método utilizado pela 3M, fabricante das microesferas ocas utilizadas neste trabalho.

A incorporação de microesferas ocas de vidro a materiais poliméricos resulta em materiais com densidades menores que as dos polímeros puros, e também menores que polímeros adicionados de outros tipos de cargas, como por exemplo carbonato de cálcio (CaCO₃) e fibra de vidro^[2,6,10]. Isso ocorre porque um volume muito maior de microesferas ocas de vidro do que de outras cargas é adicionado, quando a mesma massa é considerada.

Tabela 1. Densidades de diversas cargas e resinas

Carga	Densidade / g cm ³
Microesferas Ocas de Vidro	0,15 – 0,40
Esferas de Vidro	2,5
Carbonato de Cálcio	2,7
Talco	2,6
Perlita	0,29
Fibra de Vidro	2,5
Resina de Poliéster	1,1 – 1,5
Resina Epoxi	1,1 – 1,4
Resina de Poliuretana	1,1 – 1,5
Resina de Polipropileno	0,91

Misturadas a resinas poliméricas em altas concentrações, as microesferas ocas formam um tipo especial de material muito leve conhecido como espuma sintática^[2,4].

A Tabela 1 lista a densidade das microesferas ocas de vidro e de tipos comuns de cargas e resinas^[10].

No presente trabalho foram avaliados compósitos com microesferas ocas de vidro adicionadas ao polipropileno puro e também a um sistema de polipropileno funcionalizado através de reação do fundido com anidrido maleico/peróxido de dicumila/benzofenona; nesse caso, o intuito foi aumentar a interação entre a matriz polimérica e a carga através da adição de grupos polares ao polipropileno^[1,11-12], melhorando conseqüentemente sua compatibilidade com a superfície do vidro.

Experimental

Materiais Utilizados

As microesferas ocas de vidro utilizadas neste trabalho são produzidas pela 3M na Inglaterra e comercializadas pela 3M do Brasil. Comercialmente, são denominadas Glass Bubbles® (*hollow glass microspheres*, HGM). Suas principais características se encontram descritas na Tabela 2.

O PP utilizado foi o H301, de índice de fluidez de 10 g.10min⁻¹ (ASTM D1238, 230 °C e 2,16 kg) e densidade de 0,9 g.cm⁻³, cedido pela OPP Petroquímica na forma de pelets, com estabilizantes primários do tipo fenólico e estabilizantes secundários do tipo arilfosfato. O polímero foi utilizado como fornecido.

Compósitos obtidos por mistura estática

As primeiras amostras dos compósitos foram preparadas no misturador interno de dois rotores contra-

Tabela 2. Principais características das microesferas ocas de vidro utilizadas^[10]

Composição	Vidro Borossilicato
Tratamento de superfície	nenhum
Resistência ao Esmagamento (90% permanecem íntegras) / Pa	6,90x10 ³
Densidade / g cm-3	0,37
Diâmetro médio das esferas / mm	85
Cor aparente	branco

rotatórios do Reômetro Haake 600. A adição dos pelets, das microesferas e dos reagentes de funcionalização, quando utilizados, foi feita de uma só vez. O tempo de mistura foi de 5 minutos. As condições escolhidas como ideais após uma série de experimentos foram temperatura de 200°C e velocidade de rotação de 50 ou 80 rpm.

Compósitos obtidos por extrusão

Em uma segunda etapa os compósitos foram obtidos em escala de laboratório em uma extrusora mono-rosca marca Wortex L/D = 32, D = 30 mm, com cinco zonas de aquecimento, matriz para espagete e rosca duplo filete.

As microesferas ocas de vidro foram misturadas aos pelets de polipropileno em um percentual aproximado de 10 % em massa (correspondente a 20% em volume) e a mistura foi adicionada à extrusora em funcionamento a 57 rpm com o seguinte perfil de temperatura (da alimentação para o cabeçote): 180; 190; 195; 200 e 210°C.

Para obtenção dos compósitos onde houve adição dos agentes de funcionalização do PP, aproximadamente 20 % da massa total de polipropileno a ser utilizada foi misturada até homogeneidade à mistura dos reagentes de funcionalização na seguinte razão^[12]:

anidrido maleico: peróxido de dicumila: benzofenona
6,7 : 4 : 1

Os reagentes foram adicionados calculando-se 1% de anidrido maleico sobre a massa de polipropileno^[11], mantendo-se a razão entre eles.

O material obtido na extrusora foi resfriado em água, seco com ar comprimido e picotado em um moinho de facas para obtenção dos pelets. Os corpos de prova foram injetados na forma de “gravatas” e utilizados para realização de ensaios de tração segundo a norma ISO 527 (ou ASTM D 638).

Caracterização

As técnicas utilizadas foram:

Termogravimetria (TGA):

Equipamento: módulo TGA 2050 e controlador Thermoanalyser 5100, TA Instruments.

Ensaio realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N_{2(g)}.

Realizou-se também a termogravimetria de uma

amostra representativa de microesferas ocas de vidro, com o intuito de verificar a presença de umidade ou outros resíduos.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Equipamento: módulo DSC 2910 e controlador Thermoanalyser 5100, TA Instruments.

Ensaio realizado com taxa de aquecimento de 10°C/min; corrida única de aquecimento, de 25 °C a 350°C, atmosfera de N_{2(g)}.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Equipamento: microscópio JEOL JSM-T300.

Ensaio em fratura do material em nitrogênio líquido, metalizado com ouro.

Por MEV, foram analisados e comparados três tipos de amostras:

- fraturas dos espaguetes retirados diretamente da extrusora, após resfriamento e secagem, para avaliação das condições do material após o processo de extrusão;
- pedaços obtidos depois dos espaguetes serem picotados no moinho de facas;
- fraturas dos corpos de prova tipo gravata obtidos por injeção.

Medidas de Densidade

Equipamento: Picnômetro de Hélio Multivolume modelo 1305, Micrometrics.

Resultados e Discussão

As amostras obtidas tanto no misturador do reômetro quanto na extrusora mono-rosca foram caracterizadas com o auxílio de diversas técnicas, que permitiram analisar as amostras obtidas sob vários aspectos: percentual real de microesferas no compósito, integridade das cargas após o processamento, homogeneidade de sua distribuição na matriz polimérica e grau de interação matriz-carga em função da presença de agentes de funcionalização.

Termogravimetria das Microesferas Ocas de Vidro

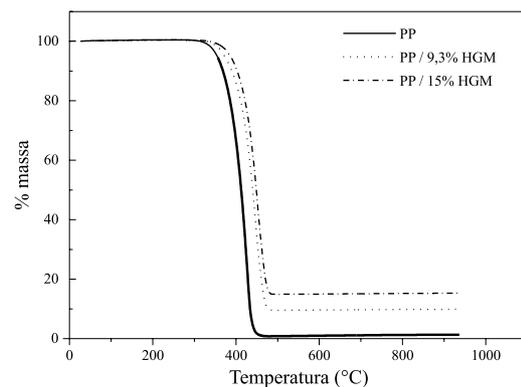
A curva de TG das microesferas K-37 indicou a ausência de umidade e impurezas voláteis na superfície das mesmas, pois não foi observada variação na massa da amostra de 25 a 1000°C.

Percentual de microesferas na matriz polimérica

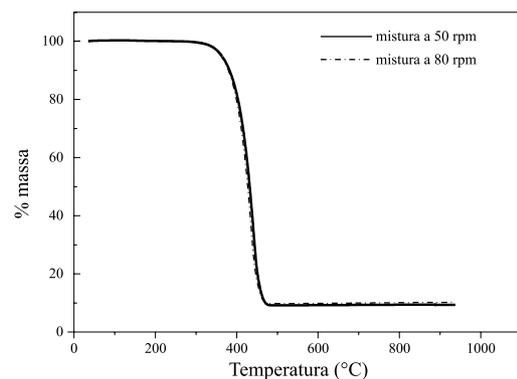
As curvas obtidas na termogravimetria permitem determinar o percentual de resíduo sólido após decomposição térmica dos compósitos, de maneira que todo o material polimérico e os aditivos tenham sido eliminados.

Para os compósitos preparados no reômetro (Figura 2), o percentual final de microesferas presentes no material ficou idêntico ao valor adicionado (9,3 % ou 15,0 %), dentro do erro da medida, pois toda a adição se faz em uma única etapa. A única perda ocorria no momento da adição quando, mesmo desligando-se o exaustor sobre o reômetro uma pequena quantidade de microesferas ia para o ar, na forma de aerossol.

Na Figura 2a é apresentada também a curva de TG de uma amostra de polipropileno puro processado estaticamente nas mesmas condições dos compósitos (linha cheia). Nas curvas relativas a diferentes percentuais de HGM, levou-se em conta o volume de microesferas



a)



b)

Figura 2. Curvas de TG de compósitos de PP/HGM obtidos no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios do reômetro Haake 600. a) variação do percentual de HGM adicionado ao PP não-funcionalizado, a 50 rpm; b) PP funcionalizado adicionado de 9,3 % em massa de HGM: variação das velocidades de rotação dos rotores durante o ensaio.

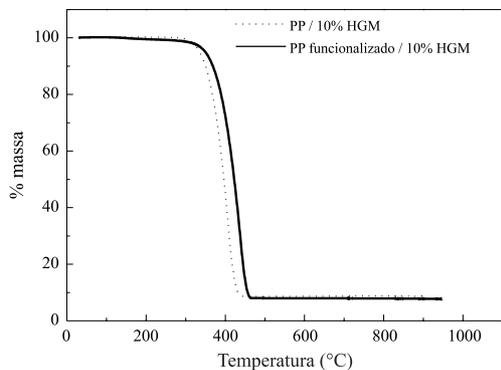


Figura 3. Curvas de TG de compósitos de PP/HGM obtidos na extrusora Wortex

adicionado; a curva pontilhada corresponde à adição de 20 % em volume de HGM no volume total, enquanto que a curva traço-ponto corresponde a 30 % em volume. Verifica-se decomposição de primeira ordem, tanto para o PP puro quanto para os compósitos com HGM.

A Figura 2b evidencia que a variação na velocidade de rotação dos rotores durante o processamento, para uma mesma formulação, permite a obtenção de compósitos idênticos do ponto de vista do percentual de carga presente e da perda de massa durante o aquecimento.

A partir das curvas de TG da Figura 3, observa-se que as amostras dos compósitos obtidos na extrusora mostraram um percentual real de microesferas nos compósitos (7,7 % e 8,5 %) mais baixo do que o adicionado (9,3 %). No processamento por extrusão, além da perda causada pelo levantamento de uma “nuvem” de microesferas no momento da adição, deve-se considerar que uma certa quantidade delas fica retida nos primeiros filetes da rosca da extrusora, sendo necessário adicionar um percentual em massa de microesferas maior do que o percentual que se deseja atingir no compósito.

Para ambas as curvas apresentadas, a decomposição é de primeira ordem. Verifica-se diferença na decomposição térmica entre o compósito de PP puro e o de PP funcionalizado da ordem de 30°C. Pode-se considerar tal diferença como um indicativo da modificação química introduzida em parte da matriz de PP, que teve seu comportamento térmico alterado pela introdução de grupos polares na reação com anidrido maleico.

Homogeneidade do Compósito e Integridade das Microesferas

Através das análises de MEV foi possível observar que, tanto as condições de trabalho no misturador do reômetro quanto na extrusora, permitiram obter

compósitos onde as microesferas se encontram homogeneamente distribuídas pela matriz polimérica.

No que concerne a integridade das microesferas ocas de vidro após o processamento, é necessário discutir cada caso separadamente:

- Todos os compósitos obtidos no misturador interno do reômetro apresentaram alto índice de microesferas íntegras em todas as velocidades de rotação dos rotores, independentemente da utilização ou não dos agentes de funcionalização do PP (Figura 4).
- As micrografias de fratura dos espaguets saídos da extrusora mostraram também alto grau de microesferas inteiras, o que indica sua resistência ao cisalhamento imposto pelo processo de extrusão nas condições em que se trabalhou, com ou sem o sistema de funcionalização. O fato de se observarem buracos indica que as microesferas que ali estavam também permaneceram inteiras durante o processamento e resfriamento do fundido, e foram destacadas somente durante a fratura do material sob resfriamento em nitrogênio líquido. A Figura 5

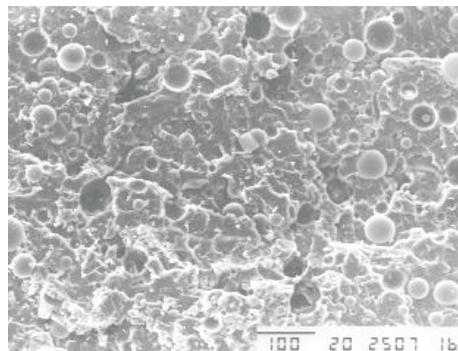


Figura 4. Compósito de PP puro/HGM obtido no reômetro; fratura em $N_2(l)$; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 150 vezes)

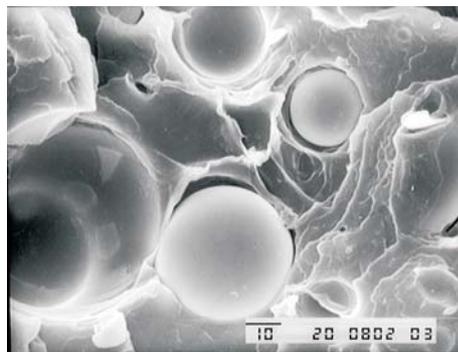


Figura 5. Compósito de PP puro/HGM; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 1000 vezes) de fratura em $N_2(l)$ de espagete extrudado

mostra a situação PP puro/HGM, e a Figura 6 mostra um sistema com PP funcionalizado.

- As micrografias de MEV obtidas após picotar os espaguetes indicam alto grau de quebra das microesferas, independente de se haver utilizado ou não o sistema de funcionalização (Figura 7).
- As micrografias de fratura de corpos de prova injetados mostraram a existência de HGM inteiras em meio à matriz polimérica, o que mostra sua resistência ao esforço mecânico a que foram submetidas durante o processamento na injetora; notam-se também cacos de vidro em meio ao polímero, resultantes das microesferas quebradas durante a picotagem do material (Figura 8).

Esses resultados indicam que a etapa crítica para a integridade das HGM é a peletização do material utilizando-se picotador de facas. Alternativas para esse problema poderiam ser a utilização dos compósitos em questão sob a forma de perfis extrudados, o que evita que o material seja picotado, ou ainda a peletização do material da seguinte forma: facas instaladas na saída da extrusora cortam o material fundido em pequenos

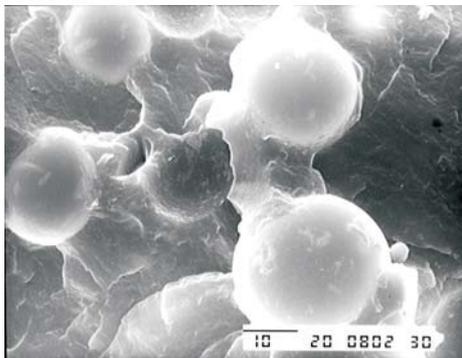


Figura 6. Compósito de PP funcionalizado/HGM; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 1500 vezes) de fratura em $N_2(l)$ de espagete extrudado



Figura 7. Compósito de PP puro/HGM; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 350 vezes) de pedaço picotado

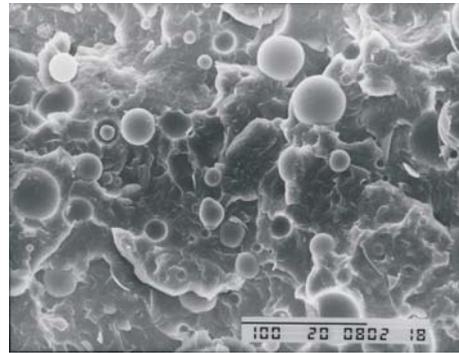


Figura 8. Compósito de PP puro/HGM; fratura em $N_2(l)$; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 350 vezes) de fratura em $N_2(l)$ de corpo de prova injetado

pedaços, que caem na água e resfriam sob a forma de pelets esféricos. Isso provavelmente evitaria a quebra de parte das esferas.

Interação entre a Matriz Polimérica e a Carga

Devido a grande diferença na polaridade dos materiais, a tendência de haver baixa adesão do polímero à carga poderia trazer prejuízos às propriedades mecânicas do compósito obtido^[11,12]. Esse fenômeno pode ser minimizado através da introdução de modificações químicas em um dos dois componentes, de maneira a levar a um maior grau de interação entre uma substância de baixa polaridade como é o caso do polipropileno (cadeias olefínicas) e as esferas de vidro borossilicato, de alta polaridade. Essas modificações químicas poderiam ser introduzidas em qualquer um dos dois componentes do material: na superfície das microesferas, por exemplo, isso poderia ser feito através da silanização do vidro^[13]. Optou-se por realizar a funcionalização do polipropileno através de processamento reativo, tanto quando se trabalhou no reômetro como na extrusora^[11,12]. A reação de funcionalização do polipropileno pelo sistema proposto pode ser descrita de maneira resumida pelo esquema na Figura 9^[12].

É possível notar bastante diferença entre o sistema sem compatibilizante e o sistema onde foram adicionados os reagentes para funcionalização do PP: na Figura 5 (sem compatibilizante) as microesferas não apresentam qualquer sinal de interação com o PP, permanecendo como que soltas em seus sítios; já no caso ilustrado na Figura 6, as microesferas se encontram “molhadas” pelo PP, ou seja, percebe-se nitidamente o polímero em contato com a superfície externa das HGM de maneira a não existir “espaços” entre a matriz e a carga.

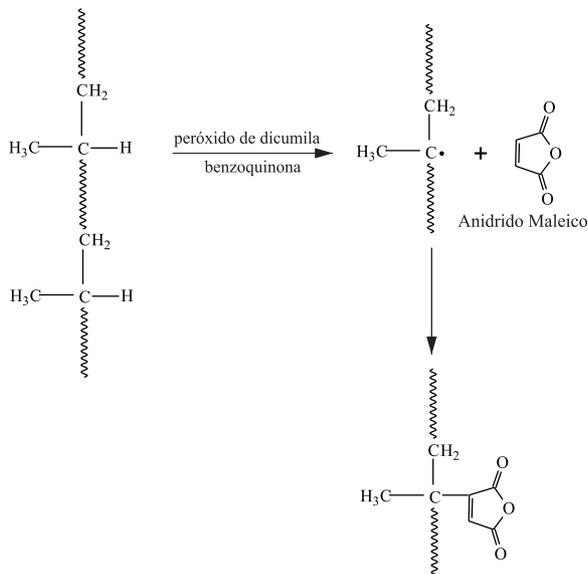


Figura 9. Esquema da reação de funcionalização do polipropileno pelo sistema anidrido maleico / peróxido de dicumila / benzoquinona

Essa mudança de comportamento pode ser explicada pela inserção de grupos polares na matriz de polipropileno, compostas por grupos carbonílicos, como exemplificado na Figura 9. A atração dessas terminações pelos grupos hidroxila presentes na superfície do vidro das HGM é responsável pela relativa adesão do polipropileno às microesferas, comparado à situação em que havia somente cadeias apolares no polipropileno.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 10a verifica-se que o ponto de fusão, tomado como o mínimo de cada curva, do PP virgem (170 °C) é aproximadamente 4 °C mais elevado que o do PP processado a 50 rpm (166 °C).

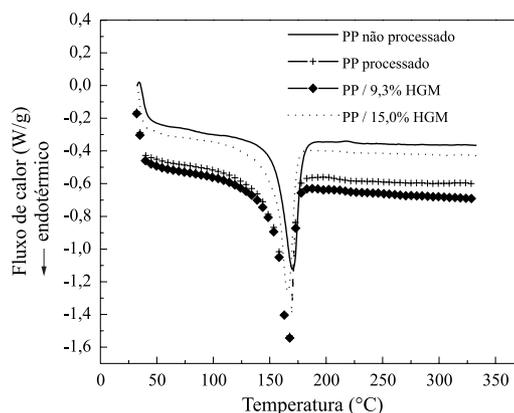
Já com relação às curvas relativas a polipropileno não-funcionalizado adicionado de microesferas ocas de vidro, nas concentrações de 10 % e 20 % em volume, verifica-se que a temperatura de fusão (166 °C) de ambos permanece igual à do PP puro processado, indicando que, nessas condições, a presença das microesferas ocas de vidro não causou modificações significativas na matriz polimérica, fato este que vem corroborar a baixa ou nenhuma adesão do polipropileno não-funcionalizado à superfície do vidro, conforme foi observado através das fotos de microscopia eletrônica de varredura apresentadas anteriormente (Figuras 4 e 5).

Essas observações são válidas também para o grupo de amostras obtidas em processamento no reômetro a 80 rpm.

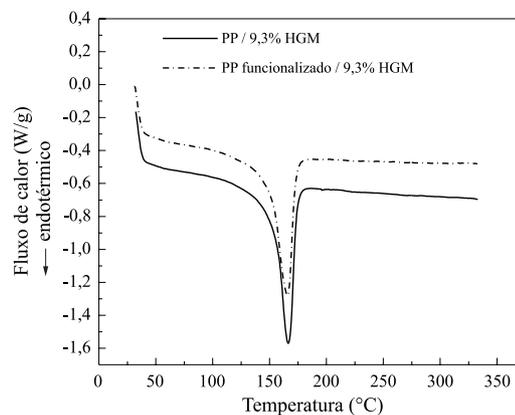
A Figura 10b apresenta as curvas de DSC relativas a polipropileno puro e funcionalizado, adicionado de 20 % em volume de microesferas ocas de vidro, obtidos na extrusora. A temperatura de fusão é idêntica para as duas amostras (166 °C). Os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos para o compósito de PP/HGM e para o de PP funcionalizado/HGM foram 102 J/g e 98 J/g, respectivamente, podendo ser considerados iguais dentro da variação experimental. Não foi possível detectar nesses ensaios uma diminuição na cristalinidade do PP quando funcionalizado, pois seria de se esperar uma diminuição no valor de ΔH_f como consequência da inserção de grupos polares na cadeia do PP, que dificultam o empacotamento das cadeias e a formação de cristalitos^[1]. Provavelmente em graus de funcionalização mais altos isto poderia ser verificado.

Densidade dos compósitos obtidos

Na Tabela 3 encontram-se os valores de densidade de alguns dos compósitos obtidos.



(a)



(b)

Figura 10: Curvas DSC de amostras obtidas por mistura estática. a) ensaios a 50 rpm; b) compósitos obtidos com PP e PP funcionalizado com anidrido maleico.

Tabela 3. Densidade de alguns materiais obtidos

Amostra	Densidade /g.cm ³	Varição
PP virgem	0,917	—
PP processado	0,923	—
PP / 20% HGM	0,867	-6,1 %
PP / 30% HGM	0,856	-7,3 %
PP func. / 20% HGM	0,879	-4,8 %

A variação observada é relativa ao PP processado, de densidade 0,923 g/cm³. A redução na densidade calculada, para compósitos de PP com 20% e 30% em volume de HGM, é de 12% e 18,5%, respectivamente. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de otimização do processamento, com o intuito de se chegar a compósitos de densidade a mais baixa possível.

Conclusões

Compósitos de PP com microesferas ocas de vidro podem ter o grau de interação entre a matriz polimérica e a superfície das partículas de vidro aumentado pela funcionalização das cadeias de PP por processamento reativo durante a obtenção do compósito em extrusora. Ou seja, em uma só etapa é possível realizar a funcionalização do PP e a mistura das HGM.

Diferentes graus de interação entre a superfície da carga e a matriz polimérica podem ser atingidos, variando-se o sistema de compatibilização utilizado e sua concentração no meio. A obtenção de propriedades mecânicas adequadas à aplicação-fim do material está diretamente relacionada à otimização do sistema de compatibilização, às outras condições de processamento e às características físico-químicas dos materiais de partida: matriz polimérica, microesferas ocas de vidro e outras cargas e aditivos presentes.

As microesferas ocas de vidro utilizadas resistiram às condições em que se trabalhou, o que confirma sua aplicabilidade na obtenção de compósitos poliméricos onde redução de peso ou capacidade de isolamento térmico sejam importantes.

A etapa crítica para a integridade das HGM é a picotação do material, utilizando-se picotador de facas. Alternativas para esse problema poderiam ser a utilização dos materiais em questão sob a forma de perfis extrudados, que não requer que o compósito seja picotado, ou ainda a peletização do material no estado fundido.

Agradecimentos

Agradecimentos às seguintes pessoas e instituições: Katlen Alganer, Aline Reis e aos colegas do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem; 3M do Brasil Ltda; OPP Petroquímica; FAPESP (Processo 96/09983-0)

Referências Bibliográficas

- Ko, T. M.; Ning, P. – Polym. Eng. Sci., 40, p. 1589 (2000).
- Lee, S.M., *Embedding*, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, J.I. Kroschwitz (ed.), Vol.5, p. 792-828, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, (1986); Stoy, W.S.; Washabaugh, F.J., *Fillers*, idem, Vol.7, p. 53-73; Plummer, J.F., *Microspheres*, idem, Vol.9, p. 788-795; Lieberman, R.B.; Barbe, P.C., *Propylene Polymers*, idem, Vol.13, p. 464-531.
- “Update: Glass Microspheres”; *Plastics Compounding*, March/April (1981).
- Delzant, M. – Compos. Polym., 4, p. 217 (1991).
- Krouse, J. K. – Machine Design, 7, p. 90 (1978).
- Barber, E. C. – Plastics Design, 5, p.1 (1984).
- Dharia, A.; Wolkowicz, M. - “Relative Effects of Melt Viscosity and Melt Elasticity on the Dispersion of Inorganic Fillers in Polypropylene” in Antec’92 Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, p. 1914, Detroit (1992).
- Lindahl, K. - “Hollow Microsphere Fillers for Foam Applications” in Society of Plastics Engineers’s Regional Technical Conference, p. 77, New York, (1978).
- Jarvela, P. A.; Jarvela, P. K. – J. Mater. Sci, 31, p. 3853 (1996).
- Informações técnicas fornecidas pelo fabricante: 3M and Zeelan Industries, Inc. Microspheres: Performance Enhancements e 3M and Zeelan Industries, Inc. Microspheres: Selection Guide. <http://www.3m.com/microspheres>.
- Coleman-Kammula, S. M.; Ross, I. – European Patent EP 0 473 215 A1, 1992.
- George, S.; Joseph, R.; Thomas, S.; Varughese, K. T. – Polymer, 36, p. 4405 (1995).
- Fisher, I.; Zoldan, J.; Siegman, A. – Polym. Compos., 21, p. 476 (2000).

Recebido: 10/08/01
Aprovado: 06/04/02