

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANA PAULA DE AZEREDO

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DE DIFERENTES NUCLEANTES NA MORFOLOGIA E  
NAS PROPRIEDADES DE POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre Profissional em Química

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler  
Orientadora

Dr<sup>a</sup>. Adriane Gomes Simanke  
Co-orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2005 e julho de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Co-orientação da Doutora Adriane Gomes Simanke. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre Profissional em Química pela seguinte banca examinadora:

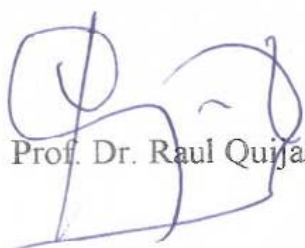
**Comissão Examinadora:**



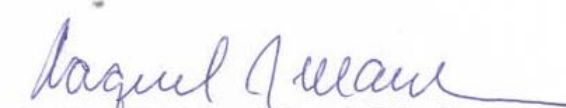
Prof. Dr. César Pezhold



Profª. Drª. Susana Alcira Liberman



Prof. Dr. Raul Quijada



Profª. Drª. Raquel Santos Mauler

Orientadora



Drª. Adriane Gomes Simanke  
Co-orientador



Ana Paula de Azeredo

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que tornaram possível a realização deste trabalho, principalmente as minhas orientadoras Prof. Dr<sup>a</sup> Raquel Santos Mauler e à Dr<sup>a</sup> Adriane Gomes Simanke, por todo apoio e todos os ensinamentos.

Aos colegas e amigos do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, principalmente a Cléia Barbosa, Norton Rossato, Rodrigo Brietzke, Cristóvão Lemos, Ecléia Roobe, Sandro Górski, Mariele Kaipers, Bruna Mendonça, Cheuza Lordelo, Marco Antônio da Silva, Susana Liberman, Ana Bárbara Maldaner, Caroline Vicente, meus sinceros agradecimentos pela atenção dedicada. Agradecimento especial a Priscila dos Santos pelo profissionalismo, dedicação e perseverança frente todas as dificuldades encontradas e a Wilman Terçariol por toda ajuda e paciência.

Aos meus pais e amigos, agradeço por todo o incentivo e, especialmente, ao meu esposo Marcelo, pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Agradeço também a Braskem S.A. pelo suporte financeiro e de infra-estrutura para a realização do trabalho.

## RESUMO

A cristalização é um processo no qual o polímero fundido é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão de forma que a ordem cristalina começa a se estabelecer. A cristalização ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento do cristal. A nucleação é um processo no qual as cadeias emaranhadas do polímero se orientam em uma conformação adequada, se alinhando em um padrão tridimensional perfeito, chamado núcleo. Durante o crescimento do cristal, as cadeias do polímero se orientam de acordo com o modelo tridimensional e se depositam sobre o núcleo. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em temperaturas bem abaixo da fusão em polímeros puros. A nucleação heterogênea ocorre em temperaturas mais elevadas, quando uma partícula estranha está presente no polímero fundido e reduz a barreira de energia para a nucleação. Essas partículas estranhas são chamadas nucleantes.

Nucleantes aumentam a temperatura de cristalização e também diminuem o tempo de cristalização, reduzindo o tempo de ciclo de processos de moldagem. Nucleantes aumentam o número de núcleos no polímero e, por consequência, diminuem o tamanho dos esferulitos, que se formam simultaneamente, com tamanho uniforme. Cristais menores melhoram as propriedades físicas do PP, como transparência, brilho e resistência ao impacto.

Os nucleantes podem ser solúveis ou insolúveis no polímero. Os insolúveis (como o benzoato de sódio) se dispersam no polímero e permanecem no estado sólido, mesmo em altas temperaturas. Os nucleantes solúveis (também chamados clarificantes, como os derivados de sorbitol) fundem e se dissolvem no polímero, em altas temperaturas.

Nesta dissertação foram testados três nucleantes em dois polipropilenos: um homopolímero e um copolímero propileno-etileno. Os resultados obtidos mostram que o efeito do nucleante é mais pronunciado no homopolímero, onde se observa, por exemplo, uma melhora significativa nas propriedades óticas. Além disso, foi possível verificar semelhanças e diferenças entre os nucleantes e seus efeitos sobre o PP. Verificou-se que, em termos de cinética de cristalização, os nucleantes não-solúveis são mais eficientes, enquanto que o clarificante causa melhorias muito mais significativas nas propriedades óticas. Através de análises de AFM, também foi possível verificar as diferenças de morfologia no PP nucleado com cada um dos aditivos e entender porque o clarificante apresenta desempenho superior nas propriedades óticas em relação aos demais nucleantes testados.



## ABSTRACT

Crystallization is a process in which the molten polymer is cooled below its melting temperature such that the crystalline order begins to reestablish. Crystallization occurs essentially in two stages: nucleation and crystal growth. Nucleation is a process in which the loose coiled polymer chains orient themselves into the proper conformation and align into a perfect three-dimensional pattern. The site at which the nucleation starts is called the nucleus. During crystal growth polymer chains orient to the three-dimensional pattern on the nucleus and mostly form a spherical crystal cluster which is called a spherulite. Nucleation in polymers may be homogeneous or heterogeneous. Homogeneous nucleation occurs at high super-cooling in pure polymers. Heterogeneous nucleation occurs at relatively low super-cooling, when a foreign body is present in the melt which reduces the free energy barrier for nucleation. These foreign bodies are called nucleating agents or nucleators.

Nucleators raise the crystallization temperature. They also shorten time required for crystallization, thus reducing the cycle time in molding processes. Nucleators increase the number of crystallization sites in a polymer thus reducing the spherulite size. They cause simultaneous growth and thus evenly sized crystals. Smaller evenly sized crystals improve the physical properties of the polymers like transparency, surface gloss and impact strength.

Most agents are insoluble in the polymer, like sodium benzoate. They are dispersed in the polymer and remain in solid state at the melting temperature of the polymer. There are also the soluble agents (also called clarifiers, like sorbitols derivatives) that melt and dissolve in the polymer at the processing temperature.

In this work, three different nucleators were tested in two types of polypropylene: PP homopolymer and a random propylene-ethylene copolymer. Results show that the effect of nucleants is more pronounced in homopolymer, that shows a great improvement in optical properties. Furthermore, it was possible to verify similarities and differences among the nucleators and their effects in PP. Nucleators that do not dissolve in PP are more efficient to accelerate the crystallization kinetics and the clarifier is more efficient to improve optical properties. AFM images allow to verify the differences caused in the morphology of PP nucleated with different nucleators and understand why clarifier shows bigger improvements in optical properties.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. O POLIPROPILENO .....	5
2.1.1. Homopolímeros .....	5
2.1.2. Copolímeros de propileno.....	6
2.2. CRISTALIZAÇÃO .....	7
2.2.1. Nucleação.....	14
2.2.2. Crescimento dos Cristais .....	17
2.2.3. Cristalização Isotérmica.....	19
2.2.4. Influência da cinética de cristalização e cristalinidade nas propriedades do PP .....	23
2.3. AGENTES NUCLEANTES .....	27
2.3.1. Benzoato de Sódio (NaBz) .....	32
2.3.2. 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol (DMDBS) .....	33
2.3.3. Sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (HYPER) .....	35
2.4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO .....	36
2.4.1. Ensaio Mecânicos.....	36
2.4.1.1. Módulo de flexão .....	37
2.4.1.2. Impacto Izod.....	38
2.4.2. Análises óticas .....	41
2.4.2.1. Opacidade, Claridade e Transmitância.....	41
2.4.2.2. Brilho 45° .....	42
2.4.3. Calorimetria exploratória de Varredura (DSC) .....	43
2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	44
2.4.5. Microscopia de força atômica (AFM) .....	45
2.4.6. Propriedades Reológicas.....	49
2.4.7. Microcalorimetria .....	49
2.4.8. Difração de Raios X de Alto Ângulo (WAXS) .....	50
3. EXPERIMENTAL .....	54
3.1. MATERIAIS .....	54
3.2. ENSAIOS MECÂNICOS .....	56
3.2.1. Preparação de corpos de prova injetados.....	56
3.2.2. Módulo de flexão .....	57
3.2.3. Impacto Izod .....	57
3.3. ANÁLISES ÓTICAS .....	57
3.3.1. Opacidade, Claridade e Transmitância .....	57
3.3.2. Brilho 45° .....	58
3.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC).....	58
3.4.1. Determinação das temperaturas de fusão e cristalização e grau de cristalinidade.....	58
3.4.2. Cinética de Cristalização Isotérmica.....	58
3.5. MICROSCOPIA ÓTICA .....	59
3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	59
3.7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	60
3.8. PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	61
3.9. MICROCALORIMETRIA .....	61
3.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTO ÂNGULO (WAXS).....	61
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	61
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NUCLEANTES .....	62

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLIPROPILENOS .....	63
4.2.1. Análise reológica .....	63
4.2.2. Análises térmicas .....	64
4.2.2.1. Temperaturas de cristalização e fusão .....	64
4.2.2.2. Cristalinidade .....	74
4.2.3. Cinética de cristalização .....	74
4.2.3.1. Cinética de cristalização do homopolímero .....	75
4.2.3.2. Cinética de cristalização do copolímero .....	78
4.2.3.3. Coeficientes de Avrami .....	80
4.2.4. Microscopia ótica (MO) .....	82
4.2.5. Microscopia de força atômica .....	84
4.2.6. Análises óticas e mecânicas .....	94
4.2.6.1. Análises mecânicas .....	94
4.2.6.2. Análises óticas .....	98
4.2.7. Difração de Raios X de Alto Ângulo (WAXS) .....	102
4.2.7.1. Formas cristalinas presentes .....	102
4.2.7.2. Determinação da cristalinidade .....	106
4.2.8. Microcalorimetria .....	106
5. CONCLUSÃO .....	109

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento .....	22
Tabela II. Picos de WAXS característicos para as fases cristalinas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ do iPP. Para cada fase, acima o ângulo $2\theta$ para $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ e, abaixo, o índice (hkl) .....	52
Tabela III. Características dos polipropilenos analisados .....	54
Tabela IV. Características dos nucleantes testados .....	55
Tabela V. Perfil de temperaturas utilizado na extrusão das diferentes formulações.....	55
Tabela VI. Condições de injeção dos PP's com diferentes nucleantes .....	56
Tabela VII. Resultados de análise térmica (temperatura de cristalização, temperatura de fusão e percentual de cristalinidade).....	65
Tabela VIII. Variação da Tc do homopolímero com diferentes teores de HYPER.....	67
Tabela IX: Variação da Tc do homopolímero com diferentes teores de NaBz.....	67
Tabela X. Parâmetros de Avrami para o homopolímero.....	81
Tabela XI. Parâmetros de Avrami para o copolímero.....	81
Tabela XII: Parâmetros de Avrami para o homopolímero com diferentes nucleantes .....	82
Tabela XIII: Parâmetros de Avrami para o copolímero com diferentes nucleantes .....	82
Tabela XIV: Propriedades óticas e mecânicas dos polipropilenos com e sem nucleantes. ....	95
Tabela XV: Resultados das amostras de HOMO + NaBz sem CaSt .....	101
Tabela XVI: Resultados das amostras de HOMO + HYPER sem CaSt.....	101
Tabela XVII. Percentual de cristalinidade medido por WAXS e por DSC .....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Configurações táticas tradicionais do PP: (a) atático, (b) isotático e (c) sindiotático e (d) sua configuração espacial em hélice.....	6
Figura 2. (a) Modelo da Micela Franjada e (b) Teoria das Cadeias Dobradas que formam o esferulito; (c) Imagem do Microscópio Ótico da Cruz de Malta característica do esferulito.....	11
Figura 3. Curvas de resfriamento por DSC. (a) copolímero randômico sem nucleante. ....	18
Figura 4. Pico da exoterma de cristalização.....	20
Figura 5. Evolução da cristalização em função do tempo.....	21
Figura 6. Isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami .....	22
Figura 7. Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante.....	27
Figura 8. Estrutura molecular do benzoato de sódio (NaBz) .....	32
Figura 9. Estrutura molecular do agente nucleante DMDBS.....	34
Figura 10. Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante e de clarificante .....	34
Figura 11. Representação da molécula de biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio	35
Figura 12. Representação esquemática de uma curva tensão/elongação para polímeros semicristalinos .....	37
Figura 13. Esquema representativo da análise de módulo de flexão (a) e curva tensão x deformação para cálculo do módulo secante (b) .....	38
Figura 14. Distribuição triaxial da força durante o impacto .....	39
Figura 15. Tipos de falhas devido à energia de impacto.....	40
Figura 16. Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana.....	42
Figura 17. Gráfico de força (F) x distância (r) para um par de partículas .....	47
Figura 18. Mudanças de fase percebidas ao longo da superfície da amostra indicam diferentes composições .....	48
Figura 19. Esquema representativo de um microcalorímetro .....	50
Figura 20: Representação da difração de raios X na estrutura cristalina .....	51
Figura 21. Padrão de difração típico do polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área sombreada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área sombreada) .....	52
Figura 22. Difratogramas de WAXS para as diferentes formas cristalográficas do PP <sup>[89]</sup> ....	53
Figura 23. Imagens de MEV dos nucleantes utilizados neste trabalho.....	62
Figura 24. Viscosidade complexa do homopolímero e suas formulações a 180°C.....	63
Figura 25. Viscosidade complexa do copolímero e suas formulações a 180°C.....	64
Figura 26. Variação da temperatura de cristalização dos polipropilenos com o teor de diferentes nucleantes .....	66
Figura 27. Variação da T <sub>c</sub> do homopolímero com o aumento do teor de HYPER.....	68
Figura 28: Variação da T <sub>c</sub> do homopolímero com o aumento do teor de NaBz.....	69
Figura 29: Termogramas de cristalização dos polipropilenos com diferentes teores de nucleantes.....	70
Figura 30: Termogramas de fusão do homopolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados.....	71
Figura 31: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (10°C/min).....	72

Figura 32: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (5°C/min).....	73
Figura 33: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (20°C/min).....	73
Figura 34: Variação do grau de cristalinidade dos PP's com diferentes teores de nucleante ..	74
Figura 35: Cinética de cristalização isotérmica do homopolímero com três teores de diferentes nucleantes (146,5°C).....	76
Figura 36: Cinéticas de cristalização do homopolímero com diferentes nucleantes a 146,5°C .....	77
Figura 37. Cinética de cristalização do homopolímero com baixos teores de NaBz (143°C) .	77
Figura 38. Cinética de cristalização isotérmica do copolímero com três teores de diferentes nucleantes (138,5°C).....	79
Figura 39. Cinéticas de cristalização do copolímero com diferentes nucleantes a 138,5°C ....	79
Figura 40. Linearização da equação de Avrami para a amostra HOMO + 1000ppm HYPER, em três temperaturas.....	80
Figura 41: microscopia ótica do homopolímero com e sem nucleantes a 145°C .....	83
Figura 42: Comparação entre 1000 e 2200ppm de DMDBS no homopolímero a 145°C.....	84
Figura 43: Imagem de AFM do esferulito formado durante a cristalização, a 145°C, do PP homopolímero puro. Este esferulito tem o diâmetro de aproximadamente 40µm.....	84
Figura 44: Imagens de AFM da amostra HOMO a 145°C.....	85
Figura 45: Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de NaBz a 155°C .....	86
Figura 46. Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de HYPER a 155°C .....	87
Figura 47. Comparação entre o tamanho dos esferulitos formados nas amostras de homopolímero com (a) NaBz (isoterma 22 de minutos, a 155°C) e (b) HYPER (isoterma de 13 minutos, a 155°C).....	88
Figura 48: Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de DMDBS a 155°C .....	90
Figura 49: Imagens de AFM da amostra RACO a 140°C.....	91
Figura 50: Imagens de AFM da amostra RACO a 135°C.....	91
Figura 51: Imagens de AFM da amostra RACO a 130°C.....	92
Figura 52: Imagens de AFM da amostra RACO a 125°C.....	92
Figura 53: Imagens de AFM para amostra RACO + 1000ppm NaBz, a 140°C .....	94
Figura 54: Resultados de módulo de flexão secante 1% para os polipropilenos puro e com diferentes nucleantes .....	96
Figura 55: Resultados de resistência ao impacto Izod a 23°C para os polipropilenos puro e com diferentes nucleantes .....	97
Figura 56: Influência do grau de cristalinidade do PP homopolímero e copolímero no módulo de flexão secante 1%. Grau de cristalinidade calculado através das análises de DSC.....	97
Figura 57: Resultados de resistência ao impacto Izod a -20°C para o copolímero puro e com diferentes nucleantes .....	98
Figura 58: Variação do brilho dos polipropilenos com a adição de diferentes nucleantes .....	99
Figura 59: Variação da opacidade dos polipropilenos com a adição de diferentes nucleantes	99
Figura 60. Difratomogramas do homopolímero puro e suas formulações com 1000ppm. ....	103
Figura 61. Difratomogramas do Copolímero puro e suas formulações com 1000ppm. ....	104
Figura 62: Termograma da primeira fusão da amostra HOMO (presença da fase β), em comparação com uma amostra que contém apenas fase α. ....	105
Figura 63. Comparação entre os difratogramas do HOMO e do RACO .....	105
Figura 64. Perfis de microcalorimetria das amostras nucleadas e não nucleadas .....	108

## LISTA DE SÍMBOLOS

AFM: microscopia de força atômica  
aPP: polipropileno atático  
Cp: calor específico  
DSC: calorimetria de varredura exploratória  
HDT: temperatura de deflexão térmica  
iPP: polipropileno isotático  
k: constante cinética de Avrami  
LP: espessura da lamela  
MEV: microscopia eletrônica de varredura  
Mn: massa molecular numérica média  
Mw/Mn: índice de polidispersão  
mW: massa molecular ponderal média  
Mz: massa molecular viscosimétrica média  
n: expoente de Avrami.  
ODCB: orto-dicloro-benzeno  
PEAD: polietileno de alta densidade  
PET: polietileno tereftalato  
PP: polipropileno  
ppm: partes por milhão  
PS: poliestireno  
PVC: poli(cloreto de vinila)  
sPP: polipropileno sindiotático  
SX: solúveis em xileno  
Tc: temperatura de cristalização  
TCB: triclorobenzeno  
Tf: temperatura de fusão ( $T_f = T_m$ )  
Tg: temperatura de transição vítrea  
Tm: temperatura de fusão  
Tm: temperatura de fusão  
Tm<sup>o</sup>: temperatura de fusão do cristal de espessura infinita  
Tm<sub>2</sub>: segunda temperatura de fusão (medida após apagar história térmica da amostra e cristalização com taxa de resfriamento controlada da amostra)  
T<sub>m</sub><sup>o</sup>: temperatura de fusão do equilíbrio  
Xc: percentual de cristalinidade ou grau de cristalinidade  
Xt: fração de massa cristalizada  
α-iPP: forma cristalina α do polipropileno isotático  
β-iPP: forma cristalina β do polipropileno isotático  
γ-iPP: forma cristalina γ do polipropileno isotático  
ΔH: entalpia de fusão  
ΔG<sub>η</sub>: energia livre para difusão dos segmentos moleculares no crescimento do cristal  
ΔG\*: de cristalização  
ΔG<sub>m</sub>: energia livre de Gibbs  
ΔH<sub>m</sub>: entalpia do processo de fusão  
ΔHm<sup>o</sup>: entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas  
ΔS<sub>m</sub>: entropia do processo de fusão.  
ΔT: delta de temperatura (temperatura final menos temperatura inicial)  
σ<sub>E</sub>: energia interfacial entre lamelas e região amorfa  
η\*: viscosidade complexa

# 1. INTRODUÇÃO

Giulio Natta e seus colaboradores da Politécnica de Milão, nos anos 50, através da polimerização com catalisadores estereoespecíficos, do tipo descoberto por Ziegler, obtiveram pela primeira vez o polipropileno (PP) <sup>[1]</sup>. Desde 1957, início da sua comercialização pela empresa Montecatini, em Ferrara (Itália), a produção e uso do PP apresenta uma demanda sempre crescente, mesmo com o aparecimento de outros polímeros com propriedades semelhantes.

Nos anos subseqüentes à sua descoberta, o polipropileno entrou em um desenvolvimento industrial tão dinâmico que atualmente é um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados e continua a apresentar um futuro muito promissor face à incrível combinação de propriedades e custos, adequação aos mais variados processos de transformação e tecnologias limpas utilizadas para produção do mesmo <sup>[1]</sup>.

O desenvolvimento de catalisadores para a polimerização de polipropileno, a partir de 1950, tornou possível a produção de polipropilenos estereoespecíficos e conduziu a um rápido crescimento mercadológico desta resina. Esse desenvolvimento continua ocorrendo até os dias atuais. Os catalisadores utilizados na polimerização de polipropileno são complexos organometálicos de metais de transição.

O polipropileno é um termoplástico semicristalino que, devido a sua estereorregularidade estrutural possui propriedades excepcionais, ocupando uma posição de destaque no mercado de resinas. Entre suas principais propriedades estão: boa resistência química e à umidade, facilidade de processamento e moldagem, baixa densidade, boas propriedades físicas e mecânicas, o que incluem razoável ductilidade e boa rigidez.

O polipropileno e seus copolímeros são amplamente usados em aplicações que vão desde peças duráveis, como peças para interior ou exterior de automóveis, até embalagens descartáveis, como sacolas. As resinas de polipropileno formam uma das famílias mais versáteis de termoplásticos <sup>[2]</sup>. Sua natureza semi-cristalina permite que as propriedades físicas e mecânicas sejam controladas a partir de uma série de variáveis tais como: estrutura molecular, massa e distribuição de massa molecular, teor e distribuição de comonomero, grau de cristalinidade e morfologia. Avanços no sistema catalítico, do processo de polimerização e das modificações pós-reator permitem ao polipropileno



superar as suas prévias limitações, tornando-o competitivo com diversos outros tipos de polímeros e materiais. Através da adequação do processo ou da composição, os fornecedores podem variar drasticamente suas propriedades, como a rigidez, por exemplo, que pode variar de muito rígido a extremamente flexível. Devido a isso, o polipropileno pode competir, em algumas aplicações, com polímeros de engenharia de maior custo, como ABS, poliamidas, policarbonato e poliestireno. Suas propriedades são definidas por sua estrutura <sup>[1]</sup>, que é relativamente complexa.

A adequação de propriedades pode ser feita através da copolimerização, formando copolímeros aleatórios ou em blocos, ou através do uso de cargas ou aditivos, como os agentes nucleantes.

A inserção de comonômero nas cadeias do polímero semicristalino impede o ordenamento eficiente e rápido das moléculas durante a cristalização e, como consequência, observa-se a diminuição da cristalinidade, influenciando fortemente as propriedades da resina.

Outro fator determinante nas propriedades é a taxa de resfriamento do polímero, podendo esta aumentar ou diminuir a cristalinidade, modificar a morfologia e influenciar propriedades como: resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento, fluência, resistência ao impacto, rigidez, permeabilidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, resistência à deformação térmica, entre outras <sup>[3]</sup>.

Comercialmente, as poliolefinas necessitam da adição de quantidades adequadas de aditivos, que exercem uma função técnica importante, tanto para prevenir a sua degradação e aumentar seu tempo de vida, como para obter melhor desempenho em suas aplicações. Através da escolha e dosagem adequada dos componentes, podem-se obter materiais poliméricos feitos sob medida para determinada aplicação.

Os aditivos são substâncias dispersas nos materiais poliméricos que tem como função tanto modificar o comportamento deles no curso do processo, como melhorar as propriedades finais. Os aditivos podem ser classificados de acordo com o efeito sobre as propriedades básicas dos materiais poliméricos e de acordo com a sua utilização prática. Esta concepção permite a divisão dos aditivos em dois grupos principais: no primeiro grupo estão os aditivos que modificam as propriedades físicas do polímero e no segundo grupo os aditivos que tem um efeito de proteção contra o envelhecimento e a degradação do polímero <sup>[4, 5]</sup>. Dentro do primeiro grupo existe uma categoria de aditivos que são os

agentes nucleantes que influenciam na morfologia de polímeros cristalizáveis, aceleram a velocidade de cristalização e alteram a estrutura cristalina.

O uso de agentes nucleantes pode afetar as propriedades físicas e óticas do polipropileno. Originalmente, o foco de agentes nucleantes específicos foi melhorar a transparência dos polímeros, porém, atualmente, a atenção tem sido dada aos efeitos da modificação da cristalinidade sobre as propriedades mecânicas. Atualmente, produtos de polipropileno aditivados com agentes nucleantes estão substituindo o PET e o PS, em algumas aplicações. Os benefícios dos agentes nucleantes são sentidos em seguimentos tão diferentes como o automotivo e de fabricação de dispositivos médicos.

Agentes nucleantes também são comumente utilizados na indústria para reduzir tempo de ciclo de determinados processos ou para melhorar propriedades físico-químicas [6]. Os agentes nucleantes causam modificação da estrutura do polipropileno isotático (i-PP). Apesar de, na prática, se utilizar vários tipos de nucleantes, muitos deles foram descobertos empiricamente [7].

Essas partículas estranhas adicionadas ao PP, como sílica, talco, derivados do sorbitol ou pigmentos, agem como sementes do processo de nucleação, o que acelera a taxa de cristalização [2]. A eficiência de um agente nucleante depende do seu tamanho, forma, morfologia, natureza química e do seu comportamento quando incorporado ao polímero [7]. Com o objetivo de maximizar a eficiência dos nucleantes e alcançar as melhores relações custo/benefício, alcançando propriedades cada vez mais diferenciadas, os nucleantes têm evoluído e já existem diversos tipos disponíveis no mercado, de diferentes famílias químicas. Os primeiros agentes nucleantes usados no polipropileno eram sais de ácidos carboxílicos aromáticos e são chamados de agentes nucleantes convencionais. No início dos anos 80, sais de ésteres de fosfato passaram a ser usados para melhorar a nucleação e foram chamados de agentes nucleantes avançados.

Entender o mecanismo de cristalização tem também aplicação prática na indústria. Polímeros sintéticos, como o PP apresentam mecanismos únicos em seus mecanismos de nucleação e cristalização. Entender esses mecanismos é fator crítico para o processamento e para as propriedades finais, assim como a distribuição de tamanho dos cristais, estabilidade térmica e propriedades mecânicas. O estudo da cristalização de polímeros já tem uma longa história, mas não há uma teoria unificada que descreva satisfatoriamente a cristalização de polímeros. A cristalização de polímeros é de interesse em vários campos, desde a ciência básica de polímeros até o seu processamento e aplicação. Como a

cristalização ocorre durante os processos de manufatura, o entendimento de seu mecanismo é importante para prever suas propriedades finais.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos causados pela adição de diferentes tipos de agentes nucleantes na cinética de cristalização do polipropileno. Serão comparados três diferentes tipos de agentes nucleantes, adicionadas em diferentes concentrações em uma resina comercial de polipropileno homopolímero e em um copolímero aleatório de polipropileno-etileno. O objetivo principal é avaliar a cinética de cristalização desses diferentes agentes de nucleação, mas também serão avaliadas propriedades mecânicas e óticas e realizadas caracterizações estruturais e morfológicas das amostras.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é produzido a partir da polimerização do propeno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura. O propeno é um hidrocarboneto insaturado, contendo somente átomos de carbono e hidrogênio [8]. Por meio de catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocenos, a reação de polimerização é altamente estereoespecífica.

As moléculas de propeno são adicionadas à cadeia polimérica somente em uma orientação específica, dependente da estrutura química e cristalina do catalisador. A estrutura repetitiva formada na cadeia polimérica -  $(C_3H_6)_n$  - é tridimensional. As moléculas de propeno são geralmente adicionadas no encadeamento cabeça-cauda e não nos encadeamentos cauda-cauda ou cabeça-cabeça [9, 10].

Quanto à regularidade espacial, o PP pode ser obtido em três configurações convencionais, são elas: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP), dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente (Figura 1). Devido à regularidade no arranjo seqüencial, o polipropileno isotático possui um alto grau de cristalinidade. As proporções de segmentos iPP, sPP e aPP no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. A configuração isotática do PP é a única que tem obtido boas aplicações industriais e por isso é a mais importante comercialmente. A grande maioria dos polímeros de PP são predominantemente isotáticos com pequenas quantidades de segmentos atáticos. A quantidade de aPP existente no polipropileno é indicada pelo teor de solúveis em xileno (SX) e pode variar de 1 a 20% em massa [10].

#### 2.1.1. Homopolímeros

Homopolímeros de propileno contêm somente propeno na cadeia polimérica e apresentam alta rigidez e resistência, porém baixa resistência ao impacto sob baixas temperaturas e propriedades óticas não adequadas para algumas aplicações. A temperatura teórica de fusão de um polipropileno homopolímero perfeitamente isotático é de

aproximadamente 171°C. As resinas de iPP comercialmente disponíveis possuem temperatura de fusão variando entre 160 e 166°C [11].

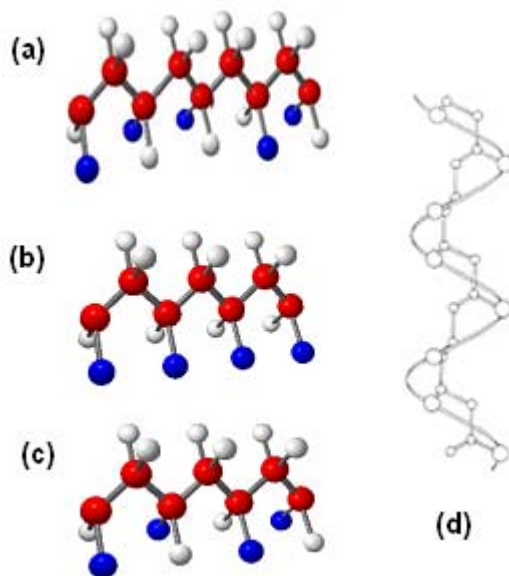


Figura 1. Configurações táticas tradicionais do PP: (a) atático, (b) isotático e (c) sindiotático e (d) sua configuração espacial em hélice.

### 2.1.2. Copolímeros de propileno

Copolímeros de propileno possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. Os copolímeros aleatórios são utilizados em aplicações que requerem excelentes propriedades óticas ou baixa temperatura de fusão. São produzidos pela adição de um comonômero, tal como eteno ou, menos comumente, o 1-buteno ou o 1-hexeno, no reator durante a reação de polimerização.

O comonômero é inserido aleatoriamente ao longo do crescimento da cadeia de propeno, podendo ocorrer inserção de somente um grupamento de comonômero (inserção única) ou de mais grupamentos deste (inserção múltipla ou seqüencial). Em geral, os copolímeros aleatórios de propeno e eteno possuem cerca de 1 a 7% em peso de eteno, com aproximadamente 75% de inserção única do grupamento eteno e 25% de inserção múltipla de grupamentos de eteno [12].

Os copolímeros de polipropileno aleatórios são um tipo importante de termoplásticos, amplamente utilizados na indústria de embalagens. A copolimerização

confere ao polipropileno boa resistência mecânica e rigidez, mantendo também excelentes propriedades óticas, sendo indicados para injeção e sopro de peças que requerem transparência como utilidades domésticas, frascos para cosméticos e produtos de limpeza. Atualmente, o mercado de injeção, seguido do sopro (em concorrência com o PET) e o da termoformagem têm sido bastante explorados. Por sua densidade baixa, os polímeros comerciais de última geração apresentam alta fluidez sem prejuízo nas propriedades mecânicas, permitindo projetar peças de paredes finas e de ciclos rápidos, gerando peças leves e favorecendo a utilização de equipamentos de menor porte.

## **2.2. CRISTALIZAÇÃO**

Desde que Keller descobriu finas lamelas de cristais de polímeros em solução, o estudo da cristalização de polímeros tem recebido atenção considerável. A cristalização de polímeros controla a estrutura macroscópica e, portanto, determina as propriedades finais dos produtos. A morfologia dos cristais poliméricos é diferente dos cristais de moléculas simples, devido ao emaranhamento existente entre as cadeias poliméricas. Isso afeta as estruturas dos cristais no equilíbrio e a cinética de crescimento dos cristais.

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização definem características importantes como: grau de cristalinidade, dimensão e estrutura dos cristais e, conseqüentemente, a morfologia do polímero. Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente, afetando sua aplicação industrial.

A transformação de um polímero do estado fundido para um sistema semicristalino não é instantânea, sendo este processo o objeto de estudo da cinética de cristalização. Sob o ponto de vista termodinâmico, a transformação do estado líquido para o cristalino pode ser descrita como uma transição de primeira ordem. A cristalização de uma substância de baixa massa molecular, na qual as cadeias estão completamente estendidas e as moléculas apresentam exatamente o mesmo comprimento, ocorre rapidamente quando a temperatura é reduzida apenas infinitesimalmente abaixo da temperatura de fusão em equilíbrio. No entanto, para cristalizar um polímero, a temperatura deve ser reduzida bem abaixo da temperatura de fusão e, em geral, o processo de cristalização nunca é completo. Cristais moleculares não se desenvolvem em polímeros mesmo para as amostras melhores

fracionadas, porque existe uma distribuição de comprimentos de cadeia e as terminações das mesmas não estão emparelhadas umas com as outras [13].

A teoria de fusão em equilíbrio para polímeros, desenvolvida por Flory [14], estabelece que, em uma determinada temperatura,  $T$ , apenas a fração de seqüências de unidades cristalizáveis com comprimento maior que um comprimento crítico, pode participar do processo de cristalização. A magnitude desse comprimento crítico e suas variações entre diferentes cristalitos depende, em geral, da regularidade estrutural das cadeias macromoleculares e também das condições de cristalização. À medida que a temperatura de cristalização diminui, o comprimento crítico também decresce. Quanto maior a espessura do cristalito, mais estável ele será, fundindo em temperaturas mais elevadas. [14, 15, 16].

Quando a temperatura de cristalização está bem próxima da temperatura de fusão, a nucleação é esporádica e apenas algumas estruturas cristalinas maiores vão se desenvolver. À baixas temperaturas, a nucleação ocorre rapidamente e um grande número de pequenas estruturas cristalinas se forma. O crescimento dos cristais pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões e a taxa de crescimento radial é linear à qualquer temperatura. O processo é geralmente incompleto porque a cristalização ocorre quando o polímero está na forma de um líquido viscoso. Neste estado, as cadeias estão altamente entrelaçadas e é necessário um intervalo de tempo suficiente para permitir que as cadeias difundam até atingirem a ordem tridimensional necessária para formação do cristal. Assim, o resfriamento rápido a partir do estado fundido geralmente impede o desenvolvimento de cristalinidade significativa. Como resultado, a fusão ocorre dentro de uma faixa de temperatura. A largura desta faixa de temperatura é indicativa do tamanho e perfeição dos cristalitos. Em temperaturas de cristalização baixas, os cristais formados são menores e menos perfeitos [17, 18].

Assim, quando um sistema polimérico cristaliza a partir do seu estado fundido, forma-se um estado policristalino de morfologia bastante complexa [14]. As propriedades microscópicas e macroscópicas deste estado semicristalino dependem da estrutura e características morfológicas do mesmo. Um grupo de variáveis estruturais, entre elas: grau de cristalinidade, estrutura da região não-cristalina residual, distribuição da espessura do cristalito, estrutura e teor da região interfacial, estrutura cristalina, estrutura supermolecular, temperatura de fusão, podem ser usadas para controlar determinadas

propriedades específicas dos polímeros, tais como: resistência ao impacto, resistência térmica e mecânica, propriedades óticas, etc. [18].

O processo de cristalização de um polímero, a partir do estado fundido, pode ser dividido em três etapas: nucleação primária, crescimento dos cristais (nucleação secundária) e cristalização secundária. A nucleação primária é o processo pelo qual os núcleos cristalinos são formados no fundido. Depois que o núcleo é formado, uma nova camada cresce na face do núcleo existente com a nucleação secundária, em um processo semelhante a nucleação primária. A cristalização não para com o crescimento dos cristais, mas um processo chamado de cristalização secundária ocorre, causando um aumento na cristalinidade e na espessura dos cristais já formados [19].

A energia livre de cristalização envolve o somatório da energia livre para formação de um núcleo estável ( $\Delta G^*$ ) e da energia livre para difusão dos segmentos moleculares no crescimento do cristal ( $\Delta G\eta$ ).  $\Delta G^*$  diminui quando a temperatura está abaixo da temperatura de fusão, enquanto  $\Delta G\eta$  aumenta, criando um máximo na taxa de nucleação [20].

A cristalização dos polímeros pode ser analisada pela observação do crescimento de uma face específica do cristal, a taxa de crescimento da superestrutura cristalina, ou pela taxa total de cristalização, que é o resultado da formação e crescimento de núcleos estáveis e a taxa na qual as cadeias poliméricas são incorporadas ao crescimento das unidades cristalinas. A taxa de formação de um núcleo estável não depende apenas da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), ou seja, do resfriamento do sistema, mas também da contribuição energética necessária para a formação dos núcleos, ou energia livre de nucleação, e da contribuição energética associada ao transporte das cadeias poliméricas através da interface fundido-cristal. Em temperaturas levemente menores que a temperatura de fusão ( $T_m$ ), e em condições isotérmicas, a taxa de formação do núcleo cristalino é mínima e, como o processo de cristalização é controlado pelo estágio de nucleação, a taxa do processo apresenta um coeficiente negativo com a  $T_c$ . Entretanto, em regiões onde a  $T_c$  é baixa, ou seja, com maior resfriamento e, normalmente, longe das condições isotérmicas, o transporte das cadeias poliméricas através da interface fundido-cristal se torna mais difícil quanto mais próximo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e, então, controla a taxa de cristalização com um coeficiente de temperatura positivo. O balanço entre os dois processos, nucleação e transporte, gera o máximo na taxa de cristalização [21].



A morfologia de um polímero semicristalino organiza-se de acordo com certa hierarquia: a unidade de célula, o cristalito e as estruturas supermoleculares. Os cristais do polímero possuem dimensões da ordem de Angström (10 a 200Å) e, por isso, são também chamados de cristalitos. A primeira interpretação do arranjo desses cristais surgiu em 1920 e ficou conhecida como Teoria da Micela Franjada (Figura 2a). Segundo esta teoria, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristalitos pequenos dispersos numa matriz amorfa. Posteriormente, na década de 50, verificou-se que as cadeias moleculares dobram-se sobre si mesmas para formar um arranjo ordenado, gerando lamelas dobradas. Essas lamelas possuem espessura entre 100 e 200Å e vários micrometros de dimensões laterais <sup>[11]</sup>.

A espessura da lamela está relacionada com a temperatura de fusão do cristal pela equação de Thomson-Gibbs <sup>[22]</sup>:

$$T_m = T_m^\circ [1 - 2\sigma_E / (\Delta H_m^\circ \cdot L_p)] \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $T_m$  = temperatura de fusão observada do cristal;  $T_m^\circ$  = temperatura de fusão do cristal de espessura infinita (no caso do PP, para a forma cristalina alfa,  $T_m^\circ = 459\text{K}$  ou  $186^\circ\text{C}$ ) <sup>[1, 3]</sup>;  $\Delta H_m^\circ$  = entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas ( $200 \pm 10\text{J/g}$ );  $\sigma_E$  = energia interfacial entre lamelas e região amorfa ( $5,05 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$ ) <sup>[23]</sup>;  $L_p$  = espessura da lamela. A densidade do iPP (forma  $\alpha$ ) 100% cristalina varia entre 0,936 e 0,946  $\text{g/cm}^3$  e entre 0,850 e 0,855  $\text{g/cm}^3$  para 100% amorfo <sup>[1]</sup>.

O polipropileno isotático cristaliza na forma de estruturas esféricas, chamadas esferulitos, que são agregados de cadeias dobradas, cristalitos fibrilares ou lamelares. Os cristalitos se formam a partir de um núcleo e crescem uniformemente em todas as direções espaciais radialmente <sup>[24]</sup>. Os esferulitos são constituídos por milhares de monocristais lamelares que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por material amorfo (Figura 2b). As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam-se formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas <sup>[11]</sup>. Como o crescimento é tridimensional, o formato do esferulito tende a ser uma esfera perfeita. Várias cadeias podem participar para formar um único cristalito, sendo que uma cadeia pode participar de um ou vários cristalitos ao mesmo tempo <sup>[23]</sup>. A Cruz de Malta é característica dos esferulitos quando vistos através de polaróides, e resulta da natureza birrefringente do filme polimérico (Figura 2c).

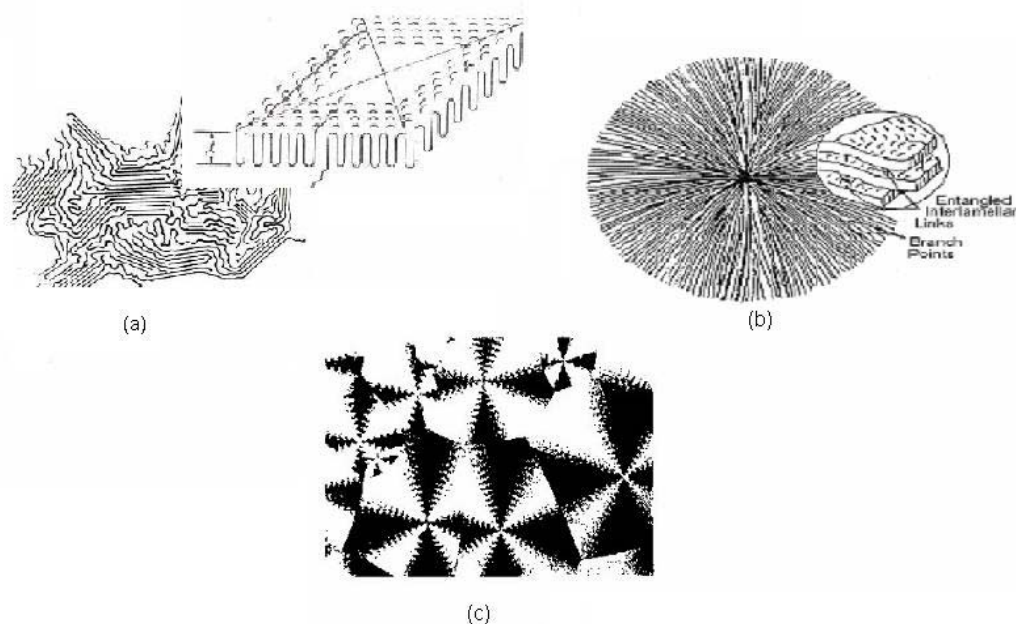


Figura 2. (a) Modelo da Micela Franjada e (b) Teoria das Cadeias Dobradas que formam o esferulito; (c) Imagem do Microscópio Ótico da Cruz de Malta característica do esferulito [30]

Os esferulitos são o tipo de estrutura supermolecular mais comumente encontrado no PP. Varga [25, 26] descreve que estruturas supermoleculares são agregados de cadeias dobradas (lamelas ou fibrilas), apesar da forma esférica ser a mais comum, também são encontrados registros de outras formas, denominadas cilindritos (axialitos), hedritos (formas poligonais), quadritos (formas tetragonais) e dendritos (“*pine-shaped formations*”) [27, 28, 29, 30]. As características das estruturas formadas são altamente influenciadas pelas condições térmicas, efeitos mecânicos e pela presença de materiais estranhos.

O polipropileno isotático, por um lado, é um polímero comum com uma estrutura química simples. Por outro lado, apesar dessa simplicidade química, ele apresenta uma marcante complexidade de estruturas cristalinas, sendo um material polimórfico, com diferentes tipos de esferulitos: monoclinico ( $\alpha$ ), trigonal ( $\beta$ ), ortorrômbico ( $\gamma$ ) e esmética ( $\delta$ ).

A forma cristalográfica formada é fortemente influenciada pelas condições térmicas de cristalização, pela história térmica do fundido, pela força mecânica aplicada ao polímero fundido em cristalização (pressão, cisalhamento, tração, etc.) e pela presença de materiais estranhos no fundido [24, 19].

As formas cristalinas que normalmente são encontradas no polipropileno, sem o uso de nucleantes específicos são a alfa ( $\alpha$ ) e a gama ( $\gamma$ ). A unidade de célula monoclinica (fase  $\alpha$ ) mais comum tem dimensões:  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,50 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99,8^\circ$ . A estrutura ortorrômbica (forma  $\gamma$ ) tem os seguintes parâmetros:  $a = 6,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,57 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,55 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \gamma = 97,4^\circ$  e  $\beta = 98,8^\circ$ .

A forma  $\alpha$  é estável e comumente observada, prevalece sobre as demais e é a encontrada em maior quantidade quando se cristaliza o PP a partir do estado fundido ou de soluções, a pressão atmosférica. A forma  $\gamma$ , normalmente, é encontrada em polímeros de baixa massa molecular e apresenta a forma ortorrômbica. Em geral, se observa a forma  $\alpha$  crescer primeiro, seguido do crescimento epitaxial da forma  $\gamma$  <sup>[31]</sup>, nas chamadas lamelas ramificadas (também chamadas lamelas filhas) na lamela inicial. A formação de lamelas ramificadas ocorre apenas na forma  $\alpha$  do PP. As ramificações podem se formar com um ângulo de  $80^\circ$  (forma  $\alpha$ ) ou, no caso de defeitos na cristalização, com um ângulo de  $40^\circ$ , formando cristais mistos da forma  $\alpha$  e da forma  $\gamma$ . Por isso a forma  $\gamma$  está mais presente em estruturas com mais defeitos, como na presença de comonômeros <sup>[32]</sup>.

A quantidade da forma  $\gamma$  formada está relacionada com: a) cristalização sob alta pressão, b) baixa massa molecular, c) a presença de defeitos na cadeia ou heterogeneidades causadas pela ataticidade e d) unidades de comonômero de etileno na cadeia. Estudos realizados mostram que a quantidade da forma  $\gamma$  é proporcional ao conteúdo de etileno e mostram que maior quantidade de material cristaliza na forma  $\gamma$  em temperaturas de cristalização maiores e menores taxas de resfriamento. Também foi observado que catalisadores metallocênicos geram maior quantidade da forma  $\gamma$  <sup>[31, 33]</sup>.

A forma  $\beta$  é normalmente gerada pela adição de um agente beta-nucleante seletivo ou em cristalização sob cisalhamento ou em gradientes de temperatura. A forma esmética, muito rara, pode ser obtida por “*quenching*”. As formas  $\alpha$  e  $\beta$  apresentam comportamentos térmicos bem diferentes:  $\alpha$ -iPP funde a  $\pm 165^\circ\text{C}$ , enquanto que o  $\beta$ -iPP funde a  $\pm 154^\circ\text{C}$ . Esferulitos  $\alpha$  crescem mais rapidamente que os  $\beta$  nas temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$  e acima de  $140^\circ\text{C}$ . Enquanto os esferulitos  $\beta$  crescem mais rápido nesse intervalo <sup>[34]</sup>.

As moléculas de iPP apresentam sua conformação mais estável na forma de hélice 3/1, isto é, realizando uma volta a cada 3 unidades monoméricas. Com essa conformação, os grupos metílicos laterais alcançam o máximo afastamento entre si, voltados para o exterior da hélice <sup>[22]</sup>. Essa microconformação na forma de pêntades isotáticas distribuídas ao longo das cadeias na conformação em hélice pode se organizar espacialmente em

diferentes celas unitárias, dando origem a diferentes formas cristalinas, também chamadas de células polimórficas supramoleculares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) do iPP [1].

Como consequência de suas cadeias longas, conseqüentes emaranhamentos e estrutura cristalina particular, o PP dito cristalizado nunca é totalmente cristalino, pois uma fração de sua massa é amorfa. O PP não alcança uma estrutura totalmente cristalina, pois suas cadeias não conseguem desemaranhar totalmente e se alinhar propriamente durante um dado período de resfriamento. Em geral, os cristalitos são bem menores em comprimento do que as moléculas do polímero, assim, estruturas lamelares são formadas, mas uma única cadeia polimérica pode passar através de várias lamelas, o que resulta em alguns segmentos da cadeia cristalizados dentro de uma lamela e outros na fase amorfa, entre lamelas adjacentes [35]. Para polímeros, picos de fusão ou de cristalização, obtidos por DSC, são, normalmente, largos (de 25 a 50°C), o que está associado aos diferentes tamanhos (espessuras) e perfeição das lamelas formadas durante a cristalização. Por serem compostos de macromoléculas com uma dada distribuição de peso molecular, é inevitável que pequenos defeitos e que diferentes tamanhos de cristais se formem. Isso é refletido na largura das endotermas e exotermas de cristalização e fusão, respectivamente. Lamelas mais finas precisam de menos energia para fundir do que lamelas mais espessas.

O tamanho e a porcentagem de cristalitos dentro de um esferulito, bem como o tamanho e morfologia deste, dependem da taxa de cristalização e da taxa com que se formam os núcleos e, ainda, da mobilidade das moléculas. A temperatura, taxa de resfriamento e o tempo de cristalização são parâmetros que governam a cristalização, influenciando no tamanho e na distribuição de tamanho dos cristais. No PP comercial, o teor de cristais, ou grau de cristalinidade ( $X_c$ ) costuma ser de  $50 \pm 10\%$  [36].

A inserção de comonômero nas cadeias de PP gera defeitos, pois o comonômero permanece fora da hélice do i-PP, interrompendo a seqüência isotática. Assim, somente os segmentos de cadeia entre estes “defeitos” são passíveis de cristalização. Quanto maior a quantidade de comonômero, menor o tamanho dos segmentos cristalizáveis, diminuindo a espessura da lamela e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de fusão e de cristalização [37].

Nos copolímeros, o processo de fusão ocorre normalmente próximo ao equilíbrio termodinâmico para o cristal considerado, isto é [1, 36]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \times \Delta S_m = 0 \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $\Delta G_m$  = energia livre de Gibbs,  $\Delta H_m$  = entalpia do processo de fusão e  $\Delta S_m$  = entropia do processo de fusão.

Além da diferença na faixa de temperatura de fusão quando comparado ao homopolímero, um copolímero de PP também pode apresentar múltiplos picos endotérmicos durante a sua fusão, devido a: fusão de cristais de diferentes formas polimórficas; efeitos de reorganização (fusão, recristalização e nova fusão) durante o curso do aquecimento; fusão de populações morfológicas da mesma forma cristalográfica, mas que diferem no tamanho e perfeição; efeitos de orientação; efeitos de segregação (taticidade, composição e/ou peso molecular) [38]. A largura do pico de fusão é um retrato do tamanho e perfeição dos cristais.

### **2.2.1. Nucleação**

A nucleação pode ser considerada como a menor formação ordenada de agregados de polímero no estado fundido ou em uma solução, que age como centros de crescimento para a cristalização.

A formação do núcleo do primeiro cristalito ou núcleo do esferulito pode ocorrer espontaneamente ou já existir no meio líquido. Dependendo se há uma segunda fase no sistema, como uma partícula estranha ou a superfície de outro polímero, a nucleação é classificada como homogênea (ou primária) ou heterogênea (ou secundária).

Na nucleação homogênea, a criação de um núcleo estável por forças intermoleculares ordena as cadeias em um arranjo paralelo. Como a temperatura está abaixo da temperatura de fusão, as moléculas tendem a alcançar sua conformação de menor energia, assim, a nucleação homogênea pode ocorrer ao longo das franjas da micela, no empacotamento de cadeias poliméricas com longas seções que permanecem soltas ou por dobramento das cadeias até atingir as dimensões críticas de um núcleo (núcleos de cadeias dobradas são mais prováveis que os demais) [35]. Como os núcleos aparecem ao longo da cristalização, forma-se uma distribuição de tamanhos de núcleos muito larga e isso faz com que a cristalização seja muito influenciada pelas condições de processamento.

Na nucleação heterogênea, a formação de um núcleo estável facilita o início da cristalização através de agentes nucleantes heterogêneos, como partículas de pó. Partículas sólidas, ou impurezas, iniciadores ou agentes nucleantes, ou até regiões altamente ordenadas de moléculas, podem servir como núcleos para o crescimento de um esferulito.

Seguindo a nucleação, os cristais crescem pela deposição de segmentos de cadeia na superfície do núcleo <sup>[35]</sup>. A nucleação heterogênea fornece cristais de tamanho mais uniforme, já que todos os núcleos estão presentes no início da cristalização e o nucleante controla a nucleação. A nucleação heterogênea leva a uma maior homogeneização estrutural, porque leva a uma temperatura de cristalização mais alta e uma distribuição de tamanhos de núcleo mais regular em todo o volume de polímero. A nucleação heterogênea pode ser causada por resíduos ou impurezas presentes no polímero ou, preferencialmente, pela adição de agentes nucleantes específicos, que permitem o controle do processo de nucleação <sup>[20]</sup>.

A nucleação homogênea é difícil de ocorrer e a maior parte dos polímeros cristaliza por núcleos heterogêneos. A nucleação heterogênea envolve a criação de um núcleo em uma superfície estranha existente, a qual diminui bastante  $\Delta G^*$ . Isso faz com que o tamanho crítico do núcleo diminua, e, assim, os núcleos podem se formar com menor diminuição de temperatura ( $\Delta T$ ) <sup>[20]</sup>.

A nucleação envolve o balanço de energia livre entre a criação de um novo cristal e a nova superfície associada ao cristal. A formação de um núcleo menor que o tamanho crítico causa um aumento inicial na energia livre devido a necessidade de criar uma superfície, e é termodinamicamente desfavorável. Com o crescimento do núcleo, a energia livre alcança um máximo e depois se torna negativa, deixando o núcleo estável. De acordo com a teoria de nucleação de Hoffman<sup>[17]</sup>, a taxa de nucleação ( $I$ ) é expressa pela seguinte equação:

$$I = I_0 \beta \exp(-\Delta\Phi^*/kT) \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $I_0$  é uma constante,  $\Delta\Phi^*$  é a barreira de energia livre para a formação do núcleo crítico e  $\beta$  é descrito pela Equação 4:

$$\beta = \beta_0(kT/h) \exp[-U^*/R(T - T_\infty)] \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $\beta_0$  é uma constante,  $U^*$  é a energia de ativação para transportar os segmentos de cadeia de polímero da fase fundida para a fronteira do cristal em crescimento e  $T_\infty$  é a temperatura na qual o transporte é cessado, normalmente ( $T_\infty = T_g$ ) para polímeros semicristalinos <sup>[39]</sup>.

Na prática, a não ser em condições específicas, é raro observar a nucleação homogênea para polímeros semicristalinos. Sempre que houver uma partícula estranha no polímero fundido, ela afetará o balanço de energia livre para a nucleação, normalmente, no sentido de aumentar a taxa de nucleação e evitar a nucleação homogênea. O principal efeito de uma partícula estranha é modificar o termo de superfície, que fica conforme a Equação 5:

$$\Delta\Phi^* = 16(\sigma\sigma_e \Delta\sigma)/\Delta F^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $\Delta\sigma = \sigma + \sigma_{os} - \sigma_s$ , no qual  $\sigma_{os}$  é a energia interfacial entre a superfície estranha e o polímero fundido e  $\sigma_s$  é a energia interfacial entre a superfície estranha e o cristal.

O mecanismo e a taxa de nucleação são variáveis e pouco entendidos. Entretanto, sabe-se que a taxa de nucleação depende do número de núcleos heterogêneos não fundidos presentes no polímero e da história térmica da amostra, bem como da temperatura de cristalização. A nucleação é fortemente influenciada por impurezas, aditivos, agentes nucleantes e especialmente pela “memória cristalina” do polímero. Chama-se de memória cristalina do polímero moléculas que retêm sua estrutura cristalina, devido à temperatura ou tempo de aquecimento insuficiente para apagar sua história térmica. Na prática, a memória cristalina pode ser apagada aquecendo-se o polímero a uma temperatura de fusão suficientemente elevada ( $T_f$ ) por certo período de tempo. Essa temperatura é, normalmente, maior que a temperatura de fusão do equilíbrio ( $T_f > T_m^0$ ). Se a temperatura ou o tempo de fusão não forem suficientes (fusão parcial), em um subsequente resfriamento, os resíduos cristalinos podem atuar como núcleos, que aumentarão a taxa de cristalização. Esse fenômeno é chamado de “auto-nucleação” [40].

Durante o processamento de polímeros, as amostras não são submetidas apenas a tratamento térmico, mas também a tratamento mecânico. A deformação durante o processamento pode levar a orientação molecular, o que também aumenta a taxa de nucleação. Esse efeito é chamado de “memória de orientação” [40].

Para eliminar os efeitos dos dois tipos de memória citados, é necessário manter a amostra em uma temperatura de fusão suficientemente alta por um tempo suficientemente longo, para eliminar o máximo de estruturas cristalinas e orientadas possível. Em alguns casos, pode-se utilizar esses efeitos para controlar a cristalização de um polímero, mas, para isso, é necessário entender esses efeitos em detalhe.

A nucleação normalmente ocorre pela deposição de uma primeira camada de cadeias dobradas do polímero sobre outras substâncias (nucleação heterogênea). O crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição sobre esta superfície <sup>[38]</sup>. No início da cristalização, a temperaturas mais altas, os núcleos de cristalização são instáveis e fáceis de desfazerem-se, porém há uma maior mobilidade das cadeias, dependendo da cinética do processo. À temperaturas mais baixas, o processo de cristalização é espontâneo ocorrendo uma alta taxa de nucleação <sup>[1, 36]</sup>.

### 2.2.2. Crescimento dos Cristais

O tamanho do esferulito é resultante da razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação. Um resfriamento rápido gera um maior número de núcleos estáveis para cristalização (maior taxa de nucleação), mas uma menor taxa de crescimento, resultando em esferulitos menores, enquanto taxas lentas de resfriamento geram esferulitos maiores e mais perfeitos, pois, apesar da menor taxa de nucleação, há maior tempo, à temperaturas mais altas, para as cadeias reorganizarem e dobrarem-se ordenadamente, obtendo-se assim uma maior cristalinidade.

Ao longo dos anos, várias teorias têm sido desenvolvidas para explicar a cinética de cristalização dos polímeros. Grande parte das teorias foi baseada na teoria de cristalização de Avrami <sup>[41]</sup>, a qual adapta as equações utilizadas na cristalização de metais e outras substâncias de baixo peso molecular para serem aplicadas no estudo de polímeros, possuindo por isso algumas limitações <sup>[22]</sup>.

A teoria desenvolvida por Hoffman e colaboradores, a teoria de nucleação de dobra de cadeia (“*chain folding*”), fornece uma explicação da maneira pela qual as estruturas do tipo lamela se formam a partir do estado fundido <sup>[17, 42]</sup>. Juntas, estas teorias e outras teorias mencionadas a seguir ajudam a compreender os complexos mecanismos envolvidos na cristalização de uma resina polimérica.

Uma teoria bem aceita atualmente é a que reúne os conceitos da teoria de nucleação e crescimento de Hoffman com os conceitos da teoria de reptação de De Gennes <sup>[43, 44, 45]</sup>. Segundo esta teoria a taxa de crescimento das estruturas supermoleculares é dependente da diferença entre a temperatura de fusão em equilíbrio ( $T_m^\circ$ ) do polímero em questão e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), sendo esta diferença chamada de super-resfriamento



(“*supercooling*”,  $\Delta T$ ). O super-resfriamento é a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura na qual a cristalização começa. Essa temperatura é chamada de “*onset crystallization temperature*”. Por exemplo, um copolímero aleatório de PP, sem nucleante, funde a, mais ou menos, 145°C, mas começa a cristalizar em 112°C. Essa diferença de temperatura significa que o PP deve ser resfriado a uma temperatura bem abaixo do seu ponto de fusão para começar a cristalizar. Agentes nucleantes diminuem o grau de super-resfriamento, aumentando a temperatura de início da cristalização (Figura 3) [46].

Grau de cristalinidade, estrutura da região não-cristalina residual, distribuição da espessura do cristalito, estrutura e teor da região interfacial, estrutura cristalina, estrutura supermolecular, temperatura de fusão podem ser utilizadas para controlar determinadas propriedades específicas dos polímeros tais como: resistência ao impacto, resistência térmica e mecânica, propriedades óticas, etc. [41]. Todas estas propriedades dependem da estrutura e características morfológicas do polímero, altamente dependentes da cinética de cristalização.

O estudo da cristalização de polímeros, geralmente, é conduzido em condições isotérmicas, pois o uso de uma temperatura constante permite um tratamento teórico mais simples e limita os problemas relacionados com gradientes de temperatura nas amostras. Entretanto, a análise da cristalização não-isotérmica é, também, de grande importância, visto que permite simular de forma mais realista as condições de processamento dos polímeros [19].

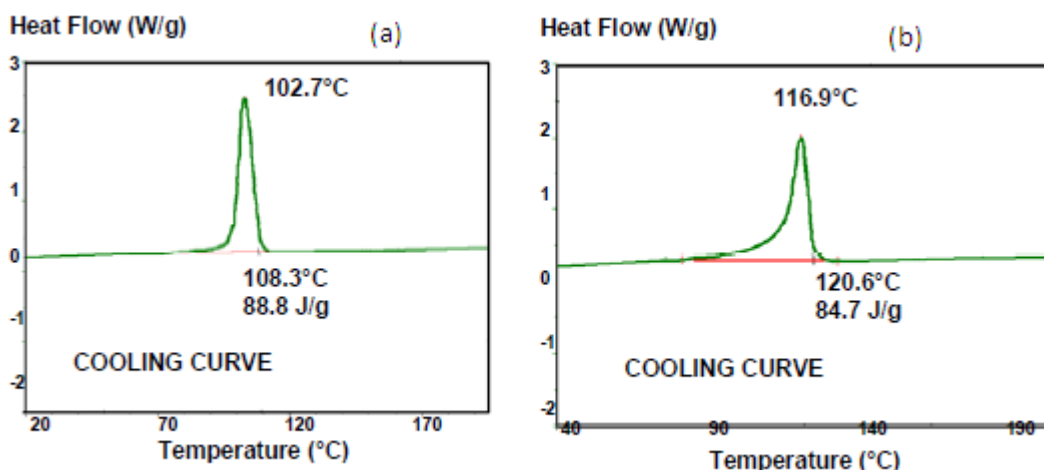


Figura 3. Curvas de resfriamento por DSC. (a) copolímero randômico sem nucleante. (b) copolímero randômico nucleado. Observa-se uma diminuição do super-resfriamento.

Para o estudo de cinética de cristalização de polímeros, pode-se fazer análises isotérmicas ou não-isotérmicas e os resultados podem ser analisados utilizando-se as equações de Avrami ou Ozawa, respectivamente. Nesse trabalho serão realizados apenas estudos de cinética de cristalização isotérmica, pois se deseja comparar o efeito de diferentes nucleantes no PP e a taxa de temperatura utilizada seria uma variável a mais nos sistemas estudados.

### 2.2.3. Cristalização Isotérmica

Como dito anteriormente, a cristalização a partir do estado fundido ocorre, em taxas finitas, em temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão. A mudança do polímero, da temperatura acima da fusão até uma pré-determinada temperatura de cristalização passa por três estágios: no primeiro estágio, nenhuma cristalinidade é observada. No segundo estágio, a cristalização ocorre a uma alta taxa e, finalmente, no terceiro estágio, o processo ocorre muito lentamente ao longo do tempo e um estado de pseudo-equilíbrio é alcançado [18].

Durante o crescimento do esferulito, o seu raio aumenta linearmente com o tempo, o que significa desenvolvimento de novos cristalitos sobre os já existentes. O crescimento radial linear pode ser acompanhado via Microscopia Ótica, mas esta é deficiente para analisar o efeito global da cinética de cristalização. A cinética de cristalização global (“*Overall Crystallization Kinetics*”) pode ser avaliada por meio da técnica de DSC (“*Differential Scanning Calorimetry*”) onde uma curva de fluxo de calor versus tempo é gerada, como mostra a Figura 4, pois a taxa de evolução do calor é proporcional à taxa de evolução da cristalização [47].

Assim, a fração de massa cristalizada ou cristalinidade relativa ( $X_t$ ) num certo tempo  $t$ , em relação a massa total cristalizada, pode ser obtida pela razão da integral das áreas parciais dos picos exotérmicos e da integral da área total:

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt} \quad (\text{Equação 6})$$

onde a variação da entalpia durante um certo intervalo de tempo em relação a variação total da entalpia representa a cristalinidade relativa do polímero.

Vale salientar a diferença entre cristalinidade relativa ( $X_t$ ) e a cristalinidade (ou grau de cristalinidade ( $X_c$ )) de uma amostra, sendo esta obtida pela razão entre o valor de  $\Delta H$  das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina ( $\Delta H_0$ ):

$$X_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia de fusão medida e  $\Delta H_0$  (PP) = 190J/g <sup>[1]</sup>.

O processo de cristalização dos polímeros é contínuo e é caracterizado por isotermas em forma sigmoideal. Quando a escala de tempo é apresentada na forma logarítmica, a fração cristalina ou cristalinidade relativa inicialmente é zero, crescendo lentamente nos primeiros momentos de cristalização, acelerando após e, no final da cristalização, desacelera, podendo permanecer constante ou evoluindo lentamente com o tempo (Figura 5). Este momento final caracteriza a chamada cristalização secundária, ocorrendo um aumento na perfeição dos cristais e um espessamento das lamelas <sup>[11]</sup>.

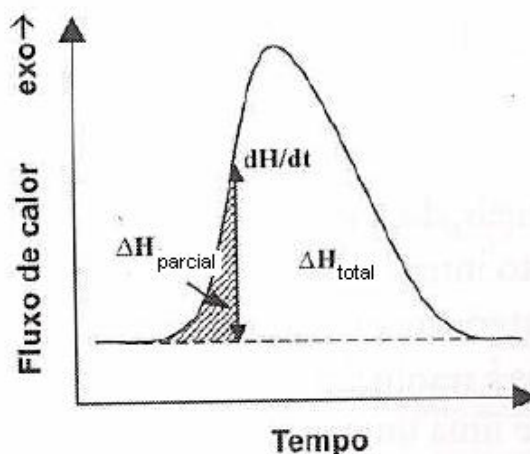


Figura 4. Pico da exoterma de cristalização <sup>[47]</sup>.

A taxa de cristalização é extremamente dependente da temperatura de cristalização. Logo abaixo da temperatura de fusão, a taxa de cristalização é baixa, mas baixando-se mais a temperatura, a taxa aumenta e passa por um máximo. À temperaturas ainda mais baixas, a taxa volta a diminuir. Esse comportamento é típico para processos controlados por nucleação <sup>[18, 19]</sup>.

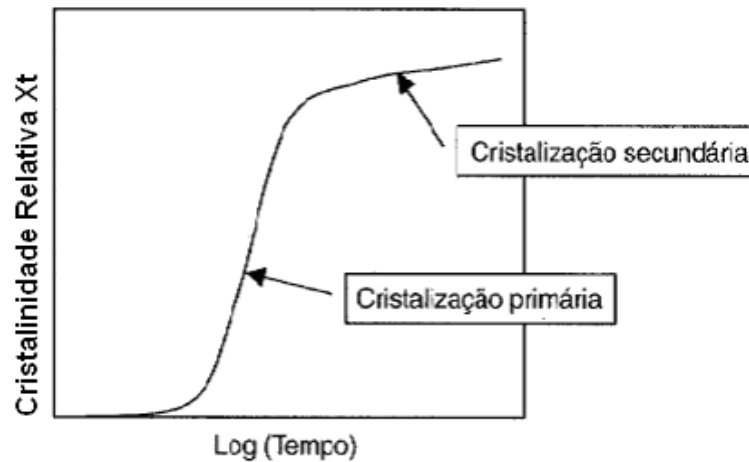


Figura 5. Evolução da cristalização em função do tempo <sup>[11]</sup>.

Dados mais significativos sobre a cinética de cristalização são obtidos aplicando a equação de Avrami <sup>[48, 49]</sup>, segundo a qual a fração a cristalizar é uma exponencial do tempo:

$$(1 - X_t) = \exp(-kt^n) \quad (\text{Equação 8})$$

onde K é a constante cinética e n é o expoente de Avrami.

A linearização da Equação 8 leva a um gráfico de  $\log(-\ln(1-X_t))$  versus  $\log(t)$ , que fornece os valores de n e k, respectivamente, pela declividade e intercepto da reta gerada (Figura 6). Também é possível calcular o valor de  $t_{1/2}$ , que é o tempo em que 50% da fração cristalizável está cristalina e dá uma idéia da velocidade da cristalização da amostra.

As constantes k e n são típicas de uma determinada morfologia cristalina e de um tipo de nucleação. k é a constante da taxa de cristalização e depende da temperatura. O valor de k é influenciado pelas taxas de nucleação e crescimento. Já o n é conhecido como índice de Avrami e está relacionado com os processos de nucleação e crescimento dos cristais, sendo influenciado pelo tipo de nucleação, morfologia dos cristais e ocorrência de cristalização secundária <sup>[11]</sup>. A interpretação do valor de n não é única e sua determinação pode ser complicada por fatores como a variação de volume durante a cristalização, cristalização incompleta, “annealing”, taxas de crescimento não lineares ou quando a concentração de impurezas é alta, o que também pode ocorrer em amostras pequenas, pós ou filmes devido à influência das superfícies. Essas complicações podem dar origem a valores fracionários de n <sup>[19]</sup>.

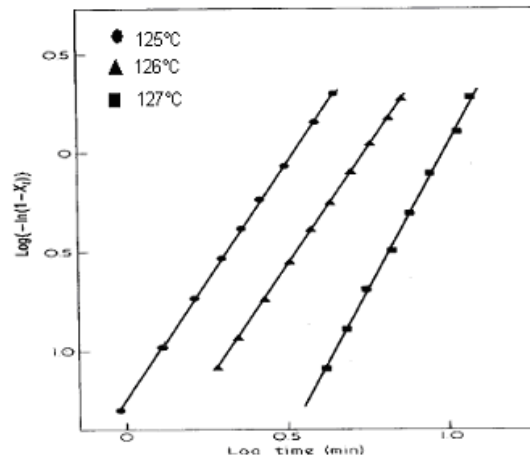


Figura 6. Isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami <sup>[50]</sup>.

Os valores de  $n$  para cada geometria e tipo de nucleação são apresentados na Tabela I. Dependendo do valor de  $n$ , a nucleação pode ser instantânea, onde todos os núcleos surgem simultaneamente, ou homogênea, onde existe uma distribuição do aparecimento dos núcleos ao longo do tempo. A geometria de crescimento pode ser na forma de discos, cilindros ou esferas e o controle do crescimento pode ser por difusão, onde o mais importante é a difusão de moléculas de e para a superfície, ou por interface, onde o controle é feito pela taxa de fixação de moléculas à superfície do cristal <sup>[30]</sup>.

Tabela I. Valores do expoente  $n$  para vários tipos de nucleação e crescimento <sup>[47]</sup>.

Tipo de Crescimento	Nucleação Homogênea				Nucleação Heterogênea
	Crescimento Linear		Crescimento Controlado por difusão		Crescimento Linear
	Estado de Equilíbrio	t=0 <sup>a</sup>	Estado de Equilíbrio	t=0	
Sheaf-like	6	5	7/2	5/2	5 ≤ n ≤ 6
Tridimensional	4	3	5/2	3/2	3 ≤ n ≤ 4
Bidimensional	3	2	2	1	2 ≤ n ≤ 3
Unidimensional	2	1	3/2	1/2	1 ≤ n ≤ 2

a : todos os núcleos ativados em t=0.

Devido a simplificações introduzidas na equação de Avrami, detalhes do crescimento geométrico e do tipo de nucleação não podem ser elucidados a partir do valor de  $n$  obtido da isoterma. Entretanto a análise de todo o processo de cristalização, para vários polímeros, tem demonstrado boa aderência dessa equação a parte inicial do processo de cristalização <sup>[19]</sup>. Portanto, a dedução de Avrami contém algumas simplificações que não são necessariamente aplicáveis à cristalização de materiais poliméricos. Por exemplo,

a taxa de crescimento dos cristais nem sempre é independente do tempo; o número de núcleos pode não crescer continuamente, mas alcançar um nível limitado pela exaustão dos núcleos gerados pelas impurezas (nucleação heterogênea). Além disso, podem ocorrer dois regimes de crescimento, especialmente quando os esferulitos atingem grandes frações do material, e uma vez desenvolvida, a cristalinidade pode sofrer um aperfeiçoamento com o tempo ou temperatura <sup>[30]</sup>.

Por isso, a aplicação da teoria de Avrami exige cuidado, mas tem sido tradicionalmente utilizada para se estudar a cinética de cristalização de polímeros puros e blendas. A relação de Avrami é válida somente para o início do processo de cristalização, pois não considera a cristalização secundária e a mudança de volume durante a cristalização <sup>[51]</sup>.

Deve-se destacar também que a maioria dos trabalhos sobre cinética de cristalização dos polímeros ocorre de forma isotérmica, apesar de em muitos casos as condições experimentais empregadas não atingirem uma taxa suficientemente alta de resfriamento, fazendo com que haja cristalização no resfriamento.

#### **2.2.4. Influência da cinética de cristalização e cristalinidade nas propriedades do PP**

O i-PP possui inúmeras aplicações industriais devido, principalmente, a sua excelente processabilidade oriunda da flexibilidade do controle da estrutura molecular durante a reação de polimerização, podendo variar a isotaticidade, a distribuição de massa molecular e a copolimerização com outros monômeros. Suas características principais são: alta rigidez, alta resistência à temperatura e excelente resistência química. Entretanto, sua aplicação é limitada pela baixa resistência ao impacto, principalmente à baixa temperatura, o que ocorre devido ao tamanho de seus cristais. Essa baixa resistência ao impacto pode ser melhorada através de blendas com elastômeros, ou copolimerização, ou ainda através da adição de agentes nucleantes, que diminuem as dimensões dos esferulitos <sup>[52]</sup>.

O número de produtos, onde transparência e claridade são exigências básicas está cada vez maior. Artigos usados na medicina são bons exemplos dessas aplicações, onde a claridade não é só um requisito estético, mas uma condição necessária para a rápida identificação de um produto. Polímeros amorfos, como PVC e PS, são muito utilizados nessas áreas, já que, em polímeros semicristalinos, como o PP, a luz era espalhada pelos cristalitos, esferulitos e também na interface entre as fases amorfa e cristalina, gerando

vários índices de refração. Normalmente, o tamanho das unidades cristalinas do PP é grande suficiente para interferir com a luz visível e essa interferência resulta em uma opacidade considerável <sup>[53]</sup>. Isso ocorre porque o PP cristaliza lentamente.

Quando o polímero fundido resfria, o crescimento desses cristais é, geralmente, iniciado ao redor de pequenos “defeitos” naturalmente presentes no material. Os esferulitos crescem até encontrarem outro cristal, sendo o seu tamanho dependente do número de núcleos formados no polímero. O tamanho dos cristais formados é grande suficiente para desviar a luz visível, deixando o PP menos transparente. A adição de um nucleante ao PP é equivalente a introduzir “defeitos artificiais”, ao redor das quais os esferulitos iniciarão o seu crescimento. Conseqüentemente, a adição de um clarificante de alta eficiência resulta na formação de esferulitos menores que o comprimento de onda da luz visível, fazendo com que o espalhamento seja consideravelmente menor do que no caso do PP sem aditivos, resultando em um polímero mais transparente <sup>[54]</sup>. Os agentes nucleantes também são utilizados para aumentar o grau de cristalinidade dos polímeros, o que causa melhorias em propriedades como dureza, módulo de elasticidade, tensão no escoamento, óticas e resistência mecânica <sup>[11]</sup>. A vantajosa relação preço/desempenho do PP e o desenvolvimento da tecnologia de aditivos, como nucleantes e clarificantes, permite o uso do PP nessas áreas onde as propriedades óticas são um requisito técnico básico.

Outra maneira de aumentar a transparência do PP é a copolimerização. No copolímero aleatório (também chamado randômico), a presença do monômero etileno na cadeia do polipropileno atua como um defeito, diminuindo a temperatura de fusão, o que acelera e diminui o custo de produção <sup>[55]</sup>. A presença de etileno inibe a cristalização da cadeia, dando origem a cristais menos perfeitos, com menor temperatura de fusão. Além disso, como os cristais formados são menores (normalmente menores que o comprimento de onda da luz), maiores níveis de claridade são alcançados.

A estrutura química do PP, ou seja, sua composição (homopolímero ou copolímero em bloco ou aleatório), a massa molecular e a distribuição de massa molecular podem influenciar na eficiência da nucleação. No caso de copolímeros de PP, a coexistência de unidades de propileno e etileno nas cadeias modifica a sensibilidade a nucleação. Os copolímeros em bloco são mais sensíveis a nucleação e nos aleatórios a modificação de morfologia é mais evidente, onde a nucleação provoca diminuição considerável no tamanho dos esferulitos (chegando a 10 vezes com benzoato de sódio e 50 vezes com derivados de sorbitol), o que provoca aumento da transparência do copolímero. Quanto à

massa molecular, quanto menor a massa, maior a sensibilidade ao nucleante, pois as moléculas de baixa massa molecular possuem maior mobilidade e são mais sensíveis a nucleação. Da mesma forma, maior distribuição de massa molar, maior sensibilidade aos agentes nucleantes <sup>[56]</sup>.

O tamanho e a porcentagem de cristalitos dentro de um esferulito, bem como o tamanho de cada esferulito, são altamente dependentes da taxa de cristalização, da taxa com que se formam os núcleos, do tipo e do teor de comonômero presente. Esferulitos grandes geram menor resistência ao impacto, para uma massa polimérica com a mesma porcentagem de cristalinidade. Devido à menor quantidade de moléculas interesferulito, isto é, moléculas que cruzam de um lado para outro na interface de dois esferulitos, há diminuição na capacidade da massa de absorver a propagação de uma trinca oriunda de um impacto. Esferulitos pequenos geram maior resistência ao escoamento, menor alongamento e grande tendência de romper durante um estiramento sob tração. O rompimento se dá porque esferulitos pequenos oferecem menor grau de ancoragem estrutural interesferulito, apesar de existirem muitas moléculas cruzando a interface de dois esferulitos <sup>[3]</sup>.

Entre as propriedades mais afetadas pela cristalinidade estão <sup>[3]</sup>:

- Tempo de relaxação: a restrição dos movimentos das cadeias da fase cristalina e da fronteira com a região amorfa aumenta o tempo de relaxação. O tempo de relaxação ( $\lambda$ ) está associado à viscosidade e ao módulo elástico de um polímero. Quanto menor a viscosidade, menor vai ser o módulo e a relação entre os dois e, nessas condições, diminui o tempo para que as moléculas relaxem ou voltem a seu estado estável, após uma solicitação.
- Volume específico e coeficiente de expansão térmica: a cristalinidade diminui o volume específico e o coeficiente de expansão térmica na faixa de temperatura onde coexistem a fase cristalina e a borrachosa. Abaixo da  $T_g$ , esse efeito é muito pequeno.
- Solubilidade: Esta diminui sensivelmente com a presença de cristais no polímero. Na região cristalina a energia livre é mais baixa. Solubilidade ocorre quando  $\Delta G < 0$  (energia livre). Polímeros cristalinos necessitam de energia extra para serem solubilizados. A interação de polímeros cristalinos com aditivos, tais como plastificantes, é mais dificultada pelo mesmo princípio. Ao ser plastificado, um polímero perde cristalinidade e diminui a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).
- Permeabilidade a gases e a vapores: a cristalinidade reduz a permeabilidade.



- Propriedades Óticas: polímeros amorfos puros são transparentes e polímeros cristalinos podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, do tamanho dos cristais e da posição relativa entre eles.
- A fragilidade diminui com a diminuição da cristalinidade e a transição dúctil/frágil ocorre em temperaturas mais baixas.

Aumentando-se o grau de cristalinidade obtêm-se as seguintes alterações nas propriedades do moldado da injeção:

- Aumenta: densidade, resistência à tração, rigidez, encolhimento, dureza, resistência à abrasão e envelhecimento.
- Reduz: resistência ao impacto e resistência ao “*stress cracking*”.

A cristalização é muito importante também nos diferentes tipos de processamento a que o polipropileno pode ser submetido. Por exemplo, durante a fase de preenchimento do molde na injeção, ocorre o início do resfriamento do polímero fundido e, com isso, condições de cristalização são alcançadas. A cristalização normalmente inicia da parede para o centro da espessura. O tamanho e porcentagem de cristais variam de camada para camada na espessura da cavidade. Essa variação na cristalinidade gera propriedades específicas na peça. Formam-se, ao longo da espessura, multicamadas com cristalinidade e graus de orientação molecular variáveis, que geram comportamento (mecânico, por exemplo) parecido com o de um material conjugado (composto de muitas camadas de material de diferentes propriedades) e isso pode ser desejável ou não tendo em vista que é possível obter um espectro de propriedades em uma só peça <sup>[3]</sup>. Agentes nucleantes favorecem a formação de cristais mais uniformes porque a cristalização ocorre em todos os pontos quase que simultaneamente. A temperatura do molde também é utilizada largamente para controlar a cinética de cristalização, no caso dos polímeros semicristalinos.

As propriedades de uma peça acabada dependem do tipo do polímero e da sua estrutura, sendo que sua estrutura, por sua vez, depende do arranjo molecular, tanto no nível microscópico, como no macroscópico. Os arranjos moleculares dependem dos parâmetros do processo (temperatura de injeção, temperatura do molde, pressão de injeção, pressão de recalque, temperatura de resfriamento, geometria). Essas variáveis alteram a estrutura microscópica cristalina; porcentagem de cristais, tamanho e distribuição de tamanhos de cristais, formato e tipo de cristais; alteram a estrutura macroscópica da orientação molecular (distribuição, direção e quantidade); alteram também as tensões

internas localizadas (concentração em pontos, em planos, em linhas e sua distribuição); e finalmente tem influência sobre o encolhimento volumétrico (sua uniformidade ao longo das diferentes direções e regiões da peça).

### 2.3. AGENTES NUCLEANTES

As propriedades físicas de polímeros semi-cristalinos dependem fortemente de sua microestrutura e cristalinidade, já que a falha dos materiais ocorre a nível microscópico. A morfologia do iPP e sua taxa de cristalização podem ser modificadas por agentes nucleantes. Agentes nucleantes introduzem uma superfície heterogênea ao fundido super-resfriado e fazem com que a cristalização seja termodinamicamente mais favorável. O resultado é o aumento do número de núcleos, o que provoca maior taxa de cristalização e maior temperatura de cristalização e, freqüentemente, mas não sempre, um aumento da cristalinidade. O aumento da densidade de núcleos resulta na diminuição significativa do tamanho médio dos esferulitos, o que, normalmente, melhora as propriedades mecânicas e óticas do produto. A diminuição do tamanho dos esferulitos, normalmente, pode fazer com que eles se tornem menores que o comprimento de onda da luz visível, o que diminui o espalhamento de luz, permitindo que o material processado seja mais transparente [57, 58]. Esse processo pode ser visto na Figura 7.



Figura 7. Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante [59]

A adição de agentes nucleantes ao PP se tornou um importante método para melhorar suas propriedades, além de diminuir o tempo de ciclo de produção. Entre os principais benefícios do uso de nucleantes estão: o aumento da velocidade de processamento e suas propriedades físicas e mecânicas, como o balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto, o aumento da transparência e a diminuição da distorção em altas temperaturas (HDT) <sup>[60]</sup>.

Para avaliar a eficiência de um agente nucleante, diferentes pontos de vista, como melhoria das propriedades mecânicas e físicas, benefícios econômicos no processamento do polímero ou resistência a degradação, podem ser considerados. O preço de um nucleante específico também é importante, mas também deve ser considerada a quantidade de nucleante necessária para modificar a propriedade de interesse.

A processabilidade é outro fator importante na escolha de um agente nucleante. Nucleantes, normalmente, não são facilmente dispersos na matriz polimérica, principalmente quando se tratam de materiais inorgânicos, o que dificulta a obtenção de uma distribuição homogênea. Porém, a homogeneidade é um fator crucial na eficiência de um agente nucleante, pois pequenas mudanças no tamanho do esferulito causam mudanças importantes na transparência. Outro problema pode ser a degradação durante a reciclagem do PP, pois alguns nucleantes, especialmente os derivados de sorbitol, são muito sensíveis a processos repetidos de aquecimento e resfriamento, resultando em sua degradação química. Esse efeito pode ser facilmente detectado pelo odor e coloração no produto.

De acordo com a estrutura química do nucleante, eles podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Os agentes nucleantes inorgânicos incluem talco, sílica, caolin, negro de fumo, argila, etc. O efeito dos agentes nucleantes inorgânicos é pobre, quando comparado aos orgânicos e, além disso, a presença dessas cargas minerais no polímero pode afetar fortemente propriedades mecânicas, como módulo e impacto. Os agentes nucleantes orgânicos incluem o benzoato de sódio, os derivados de sorbitol e os organofosfatos.

Os diferentes agentes nucleantes não apenas apresentam diferentes efeitos nucleantes, mas também influenciam as propriedades físicas e mecânicas do PP nucleado de forma diferente. Uma maior concentração de agente nucleante, normalmente, significa maior número de núcleos, mais centros de cristalização, levando, normalmente, a uma morfologia mais homogênea de esferulitos. Uma quantidade apropriada de nucleante distribuída homogeneamente na matriz polimérica resulta em cristalização simultânea em

quase todo o volume da matriz polimérica. O efeito é uma matriz mais homogênea, com menor diferenciação de propriedades no produto processado, com propriedades óticas e mecânicas homogêneas. Esses efeitos de homogeneidade de estrutura e propriedades são importantes principalmente na produção de peças de grande volume por injeção. Quando os polímeros semicristalinos não são nucleados, a distribuição de velocidades na secção transversal do fluxo do polímero fundido durante o preenchimento do molde e a formação de diferentes estruturas, devido ao resfriamento não homogêneo, resultam em uma diferenciação de estrutura e propriedades induzidas pelo processamento. A adição de pequenas quantidades de nucleante no PP já é capaz de minimizar esse efeito e dá uma homogeneização satisfatória de propriedades [56].

O aumento da temperatura de cristalização com o aumento da quantidade de nucleante, normalmente, é observado, independente da forma cristalina. A formação de formas cristalográficas específicas em polímeros semicristalinos é outro parâmetro da eficiência dos agentes nucleantes. Esse efeito, importante do ponto de vista de aplicações mecânicas específicas, é bastante conhecido em PP, onde o uso de agentes nucleantes específicos leva a formação de formas cristalográficas específicas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). A adição de agentes nucleantes  $\alpha$  ou  $\beta$  podem induzir o iPP a formar esferulitos  $\alpha$  ou  $\beta$ , respectivamente. Também se deve considerar que a transição  $\alpha/\beta$  pode ser causada pela aplicação de vários pigmentos no polímero.

Entre os nucleantes que induzem a cristalização  $\beta$  do PP, está a quinacridona, outros melhoram principalmente as propriedades óticas do PP nucleado, como os derivados de sorbitol, e alguns melhoram principalmente as propriedades mecânicas do PP nucleado, como os organo-fosforados [7]. Agentes  $\alpha$  nucleantes podem melhorar as propriedades de tração e flexão do iPP, assim como a transparência, enquanto o  $\beta$  nucleante pode melhorar a resistência ao impacto, a radiação ultra-violeta e a temperatura de distorção (HDT) do iPP, mas diminuir a rigidez [34, 61].

Os agentes nucleantes podem ser sensíveis à fusão, quando fundem abaixo ou próximo da temperatura de processamento, ou insensíveis à fusão, quando não fundem na temperatura de processamento do polímero. Os agentes nucleantes sensíveis à fusão formam uma rede do tipo gel com o polímero, enquanto que os nucleantes insensíveis a fusão promovem pontos únicos de nucleação dentro do polímero [20], pois permanecem no estado sólido, mesmo na temperatura de fusão do polímero. Os nucleantes insensíveis à fusão, também ditos heterogêneos, como o talco e o benzoato de sódio, normalmente

melhoram as propriedades mecânicas, mas não melhoram as propriedades óticas, consideravelmente. Clarificantes, normalmente derivados do sorbitol, são parcialmente ou totalmente solúveis no PP, melhoram as propriedades mecânicas numa menor extensão, mas reduzem consideravelmente a opacidade e melhoram a claridade, pois, ao contrário dos agentes nucleantes, os clarificantes são transparentes. Sendo assim, pode-se afirmar que todos os agentes clarificantes são nucleantes, mas nem todo nucleante atua como clarificante, mas, ainda assim, provoca redução da opacidade <sup>[58]</sup>.

Todos os tipos de nucleantes têm vantagens e desvantagens. Propriedades óticas mais pobres são a desvantagem dos nucleantes heterogêneos, enquanto o uso de clarificantes é limitado por sua baixa estabilidade térmica, além do alto preço <sup>[62]</sup>. A degradação térmica dos clarificantes pode causar odor e até aumentar a opacidade do PP, quando processado a temperaturas muito altas <sup>[46]</sup>.

O tamanho de partícula e a dispersão dos agentes nucleantes são fatores determinantes para sua eficiência. <sup>[60, 63]</sup>. Os nucleantes estão disponíveis em uma variedade de tamanhos de partícula. De forma geral, quando bem dispersas, partículas menores fornecem melhores resultados. O benefício de se usar nucleantes mais finos deve ser avaliado em relação a possíveis desvantagens, como dificuldades de manuseio. Até mesmo os clarificantes a base de sorbitol, que são solúveis no polipropileno, devem ser propriamente dispersos para resultados otimizados. Uma boa solução é o uso de pacotes de aditivos na forma de “*masterbatches*” <sup>[60]</sup>.

Estudos <sup>[53, 64]</sup> mostram que a opacidade do PP diminui, mais ou menos, linearmente com o aumento da concentração de clarificantes, mas agentes nucleantes, por outro lado, parecem ter uma concentração limite, acima da qual, a opacidade aumenta. Isso sugere que existem diferenças no mecanismo de clarificantes e nucleantes. Na presença de nucleantes, a estrutura esferulítica conhecida do PP se desenvolve. Aumentando a sua eficiência ou concentração, ocorre um aumento no número de núcleos, o que resulta numa considerável diminuição do tamanho dos esferulitos. Quando os esferulitos alcançam um tamanho crítico, a transparência aumenta consideravelmente. Entretanto, clarificantes (sorbitol e seus derivados) provocam a formação de uma morfologia diferente. Eles formam uma estrutura tridimensional, na qual os cristais de PP crescem epitaxialmente. Normalmente, não se consegue observar a estrutura esferulítica na presença de clarificantes <sup>[64]</sup>. Considerando que não se formam esferulitos nos produtos contendo clarificantes, a transparência aumenta linearmente com a eficiência do aditivo.

Para que o processo de cristalização de um polímero seja sensível a um nucleante, a taxa de crescimento do cristal não deve ser nem muito alta, nem muito baixa. O polipropileno possui uma taxa de crescimento do cristal intermediária, cerca de cem vezes menor que a do polietileno de alta densidade (PEAD) <sup>[65]</sup>, respondendo muito bem a nucleação heterogênea, sendo um dos polímeros mais fáceis de nuclear.

Outros fatores extremamente importantes para assegurar ótima eficiência do aditivo são o tamanho de partícula dos agentes nucleantes e a mistura destas partículas com o polímero fundido <sup>[66]</sup>. A boa dispersão é um dos principais fatores para a eficiência de um nucleante no polímero. A dispersão não homogênea causa a formação de cristais com morfologia não-uniforme, o que se reflete em baixa transparência e propriedades mecânicas mais pobres <sup>[55]</sup>.

Algumas características indicativas de um bom agente nucleante são <sup>[66]</sup>:

- Conter um grupo polar e um não-polar (o último em contato com o polímero fundido);

- Dispersar-se homogeneamente no polímero;
- Ser insolúvel ou tornar-se insolúvel com o polímero;
- Ter emparelhamento epitaxial com o cristal do polímero;
- Ser cristalino;
- Ter um ponto de fusão maior que o do polímero;
- Ser quimicamente estável na faixa de temperatura de processamento do polímero.

A natureza física ou química do agente nucleante pode ser diversa, a qual pode ser:

- Impurezas como, por exemplo, resíduos do catalisador;
- Compostos orgânicos, como o ácido benzóico;
- Compostos inorgânicos, tais como talco ou pigmento;
- Cristais de um polímero diferente como, por exemplo, policiclopentano, que é um agente nucleante para o polipropileno;
- Diluentes, ou seja, solventes podem induzir a cristalização <sup>[67]</sup>.

Basicamente, todo aditivo heterogêneo apresenta um tipo de efeito nucleante, mas a eficiência varia em uma larga escala <sup>[66]</sup>. Os agentes nucleante originais utilizados no polipropileno foram sais de ácidos carboxílicos aromáticos tal como o benzoato de sódio, que é utilizado até hoje. Cargas, como talco, carbonato de cálcio e pigmentos, também são

utilizados para efeitos de nucleação. Esses são chamados de agentes nucleantes convencionais. No início dos anos 80, uma nova classe de agentes nucleantes, os agentes nucleantes avançados, tornaram-se amplamente utilizados e os mais importantes são os sais de ésteres de fosfato e os derivados do sorbitol. Os *hyper* nucleantes são a família mais recente de nucleantes e permitem ciclos ainda mais rápidos de processamento, com a mesma melhora nas características físicas dos agentes nucleantes avançados [58].

### 2.3.1. Benzoato de Sódio (NaBz)

O benzoato de sódio (NaBz – Figura 8) é um tipo de agente nucleante convencional, que tem sido usado como agente antimicrobiano e ácido aceptor. Devido ao baixo custo e forte habilidade de nucleação, o benzoato de sódio, que é um pó sintético, branco e opaco, é o nucleante mais amplamente utilizado. Algumas restrições ao seu uso ocorrem devido a sua interferência com pigmentos vermelhos, deixando-os cor de laranja, e também porque diminui a claridade em copolímeros [46].

O NaBz pertence a família dos nucleantes que se dispersam no polímero e permanecem no estado sólido na temperatura de fusão do PP. Apesar de ser conhecido como um nucleante da forma  $\alpha$  do iPP, já foi verificada a ação do NaBz sobre a indução de cristais  $\beta$ , sob certas condições de cristalização [6].

Para alcançar máxima eficiência, o NaBz deve ser disperso na matriz polimérica na forma mais fina possível, a fim de aumentar o número de núcleos.

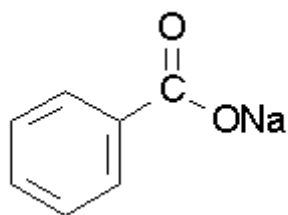


Figura 8. Estrutura molecular do benzoato de sódio (NaBz)

O benzoato de sódio é um agente nucleante altamente reativo, capaz de reagir com outros componentes da formulação, incluindo estearato de cálcio. Esse co-aditivo é amplamente utilizado como antiácido e lubrificante em poliolefinas. Esse problema pode ser evitado substituindo-o por um antiácido a base de hidrotalcita. A interação com

benzoato de sódio não ocorre com agentes nucleantes a base de sorbitol e sais de éster fosfato (“*phosphate ester salts*”).

### **2.3.2. 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol (DMDBS)**

Os derivados de sorbitol são um grupo de nucleantes de eficiência comprovada para a forma  $\alpha$  do iPP. São considerados nucleantes com atividade de moderada a forte e também são chamados clarificantes <sup>[53]</sup>. A adição de pequenas quantidades desses produtos pode melhorar drasticamente a claridade e reduzir a opacidade do iPP, aumentando sua transparência. Ao contrário dos nucleantes clássicos, como sais de ácidos carboxílicos orgânicos, os derivados de sorbitol se misturam no iPP fundido, durante o processamento, facilitando a sua dispersão.

O sorbitol e seus derivados têm sido amplamente utilizados, desde os anos 80, como agentes clarificantes para o polipropileno. O 1,3:2,4-dibenzilideno sorbitol (DBS), que é chamado de primeira geração dos derivados de sorbitol <sup>[46]</sup>, foi o primeiro nucleante derivado de sorbitol aceito na indústria de PP. O DBS permitiu chegar a níveis de claridade que não eram alcançados com aditivos mais comuns, como o benzoato de sódio. Porém, o DBS apresenta baixa estabilidade térmica, o que causa evaporação durante o processamento e migração no filme de PP. Para resolver esses problemas, a estrutura do DBS foi modificada através da incorporação e grupos metila laterais, dando origem a segunda geração de nucleantes derivados do sorbitol <sup>[51]</sup>.

A segunda geração dos agentes nucleantes derivados do sorbitol compreende seus alquis e halo-derivados, como o 1,3:2,4-bis(p-metildibenzilideno) sorbitol (MDBS). Com maior estabilidade térmica, temperaturas mais elevadas de processamento foram permitidas e melhor claridade foi alcançada. Porém as propriedades organolépticas ficaram prejudicadas devido ao odor característico do aldeído usado na fabricação do MDBS (p-tolualdeído), o que restringiu o seu uso em embalagens que entram em contato com alimentos <sup>[54]</sup>.

Mais recentemente, o 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol (DMDBS- Figura 9) foi desenvolvido como um representante da terceira geração, sendo um dos agentes nucleantes derivados do sorbitol mais recentes para o iPP. A presença do DMDBS faz com que os cristalitos do PP sejam tão pequenos que a quantidade de luz espalhada pelos cristais é muito pequena, o que confere ótimas propriedades óticas.



O modo como os agentes clarificantes agem no PP é diferente dos agentes nucleantes que não fundem. Agentes clarificantes, como o DMDBS, se misturam no PP fundido durante o processamento. Durante resfriamento do polímero, o clarificante cristaliza primeiro, na forma de uma rede fibrilar tridimensional de dimensões nanométricas (fibras com diâmetro de aproximadamente 10nm) e age como um nucleante para o PP <sup>[55, 67]</sup>. Essa rede fibrilar garante a dispersão extremamente fina dos núcleos e pode facilitar os processos posteriores de nucleação e crescimento dos cristais, mas para alcançar essa configuração, é necessário que ocorra a fusão do clarificante, caso contrário, ele agirá como um agente nucleante heterogêneo comum, de menor eficiência, podendo ocorrer diminuição da eficiência de nucleação e até efeito negativo, ou seja, diminuição da taxa de nucleação com o aumento da concentração do nucleante.

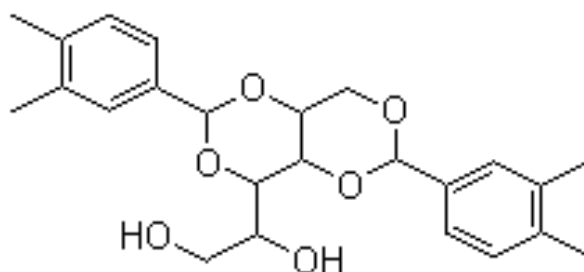


Figura 9. Estrutura molecular do agente nucleante DMDBS

Quando sua concentração alcança esse valor crítico, as fibrilas de DMDBS se auto-organizam em uma rede tridimensional (Figura 10) com a diminuição da temperatura, mas antes da cristalização <sup>[67, 68]</sup>.

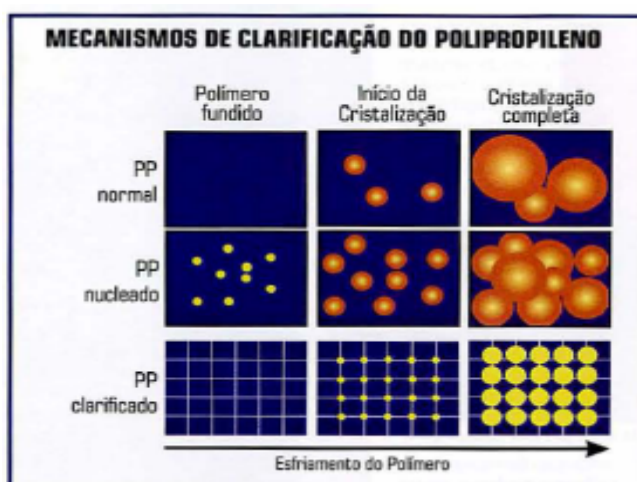


Figura 10. Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante e de clarificante <sup>[69]</sup>

### 2.3.3. Sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (HYPER)

O sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (Figura 11) é o representante da classe de agentes nucleantes “*hyper*” ou de alto desempenho, que representam um avanço tecnológico em relação aos métodos de nucleação avançados e convencionais <sup>[70]</sup>. A tecnologia de nucleação “*hyper*” é caracterizada por promover altas taxas de cristalização para o polipropileno, junto com outros benefícios práticos, tais como: menor empenamento, maior estabilidade dimensional, eliminação de efeitos de superfície, cerca de 10% de aumento de rigidez, HDT 20% maior e redução de 10 a 20% em ciclo.

O sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio consiste de dois principais grupos: uma parte polar, que fornece a habilidade de se movimentar na matriz, e um grupo hidrofóbico, apolar, que é responsável pela sua solubilidade no polímero <sup>[55]</sup>.

O sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio permite o uso de temperaturas mais altas, promovendo uma contração mais uniforme (“*isotropic shrinkage*”) durante o resfriamento, reduzindo a deformação (“*warpage*”). Segundo a Milliken <sup>[71]</sup>, o sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio é o agente nucleante mais eficiente por ppm, a qualquer concentração. Sendo também o aditivo mais eficiente para alcançar encolhimento isotrópico. Se propriamente disperso, esse agente fornece a mais alta taxa de cristalização dos nucleantes conhecidos para polipropileno <sup>[55]</sup>.

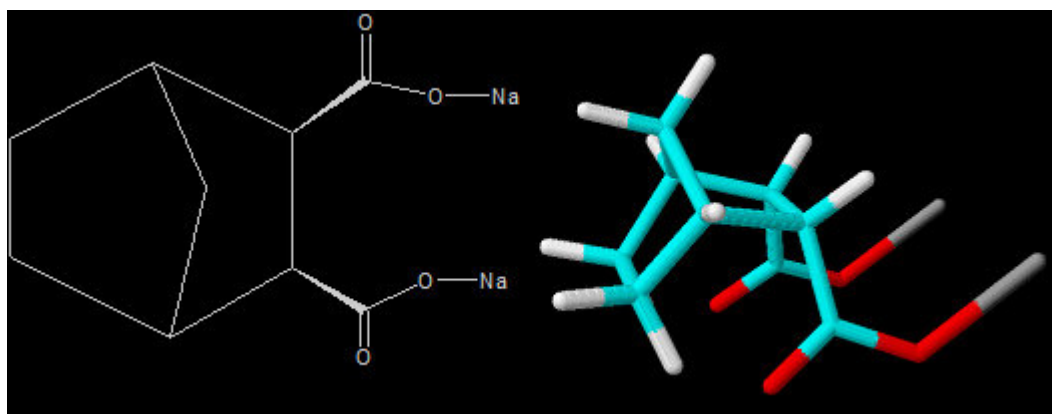


Figura 11. Representação da molécula de biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio <sup>[72]</sup>

## 2.4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO

Para a avaliação da cinética de cristalização e do desempenho dos nucleantes testados no polipropileno foram realizadas análises térmicas, óticas, mecânicas, de microscopia, difração de raios X e análise de fracionamento por cristalização.

### 2.4.1. Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas são um fator importante na avaliação do desempenho de diferentes polímeros, assim como para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes). Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção de materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou de um produto. Esses valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados [73].

Os polímeros apresentam diferentes tipos de comportamento mecânico e respondem diferentemente quando submetidos à ação de forças externas. O comportamento depende da velocidade de reorganização estrutural a nível molecular dos segmentos de cadeia que, por sua vez, depende de fatores tais como massa e distribuição de massa molecular, estrutura química, irregularidade da cadeia, grau de cristalinidade e morfologia, sendo necessário o conhecimento das mesmas para que as propriedades possam ser avaliadas.

A Figura 12 apresenta um esquema idealizado de uma curva tensão/elongação para polímeros semicristalinos. A porção linear inicial da curva (até 2-3% de elongação) é geralmente reversível. A amostra continua deformando até que o ponto de escoamento é atingido e é observada uma diminuição da força. A partir deste ponto, inicia-se a deformação plástica ou não homogênea. Nesta região a força se mantém praticamente constante. Na parte final, ocorre um aumento acentuado da força (*strain hardening*), atingindo um valor máximo até que a amostra se rompe.

Em geral, tem sido postulado <sup>[11]</sup> que nas regiões de pequena deformação (geralmente menores que 10%) o comportamento (ou as propriedades) do PP é governado pela região cristalina e regiões associadas aos cristais. Por sua vez, as propriedades

associadas às regiões de deformações maiores são governadas basicamente pela estrutura da região amorfa.



Figura 12. Representação esquemática de uma curva tensão/elongação para polímeros semicristalinos<sup>[11]</sup>.

Conclui-se, assim, que o grau de cristalinidade e espessura do cristal exercem grande influência na região inicial e que, depois do ponto de escoamento, o fator chave é a massa molecular do polímero. Quanto maior a massa molecular, maior a densidade de entrelaçamentos de cadeias e, conseqüentemente, maior a resistência<sup>[74, 75, 76]</sup>.

Sendo assim, a adição de agentes nucleantes deve apresentar influencia nas propriedades mecânicas, visto que modifica a estrutura cristalina, mudando o tamanho e a quantidade de cristais.

#### 2.4.1.1. Módulo de flexão

O ensaio de flexão é um teste onde a sollicitação mecânica ocorre de forma a flexionar a amostra. Durante o teste de flexão, a amostra é deformada até atingir 5% de deformação na parte externa do corpo de prova. O módulo de flexão está relacionado à rigidez da amostra. Através da curva de tensão x deformação obtida no teste (Figura 13b), é possível determinar o módulo, que pode ser expresso através de diferentes formas de cálculo (módulo de Young, módulo secante, módulo tangente, etc).

Neste trabalho será utilizado o módulo secante a 1% de deformação. O módulo secante é uma relação da tensão para a correspondente deformação para qualquer ponto

selecionado na curva tensão-deflexão, isto é, a declividade da reta que une a origem com o ponto correspondente à deformação estipulada. O módulo secante é calculado usando-se a equação abaixo.

$$E_B = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (\text{Equação 9})$$

onde:  $E_B$  é o módulo secante (MPa),  $L$  é o espaçamento do suporte (mm) (Figura 13a),  $b$  é a largura da gravata (mm),  $d$  é a espessura da gravata (mm) e  $m$  é a declividade da reta secante da origem ao ponto estipulado na curva carga-deflexão (N/mm).

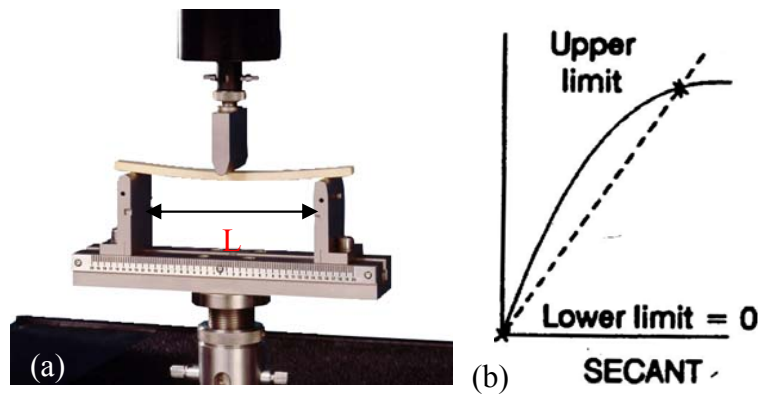


Figura 13. Esquema representativo da análise de módulo de flexão (a) e curva tensão x deformação para cálculo do módulo secante (b) [77]

#### 2.4.1.2. Impacto Izod

As propriedades de impacto dos materiais poliméricos são diretamente relacionadas à tenacidade do material. Essa tenacidade é definida como a capacidade do polímero de absorver a energia aplicada a ele. A área abaixo da curva tensão versus deformação é diretamente proporcional a tenacidade do material. A energia de impacto é a medida de tenacidade e a resistência ao impacto é a capacidade de materiais de resistirem à quebra sob uma força de impacto ou capacidade de resistirem à fratura sob tensão aplicada a alta velocidade.

A teoria atrás da tenacidade e fragilidade dos polímeros é bastante complexa, já que essas determinações estão ligadas diretamente a flexibilidade molecular do material.

As propriedades de impacto dos polímeros são freqüentemente modificadas pela simples adição de modificadores de impacto como borrachas ou fases borrachosas introduzidas na massa polimérica.

Existem diversos tipos de ensaios sob impacto, destacando-se os ensaios com pêndulos como os de impacto Izod e Charpy, onde são determinadas as resistências à quebra por choques; os de impacto por tração e os ensaios de impacto por queda de um peso.

Dentre os tipos de ensaios citados acima, o mais comum para polímeros é o impacto Izod. Nesse caso, é utilizado um pêndulo que é liberado contra o corpo-de-prova, deformando-o e causando-lhe a propagação do entalhe. Os resultados são expressos em termos de energia de impacto absorvida por unidade de espessura ao longo do entalhe. Nessa análise a distribuição da força ocorre triaxialmente (Figura 14) de forma a se obter a falha catastrófica (frágil) do material simulando as condições mais drásticas as quais o material pode ser submetido.

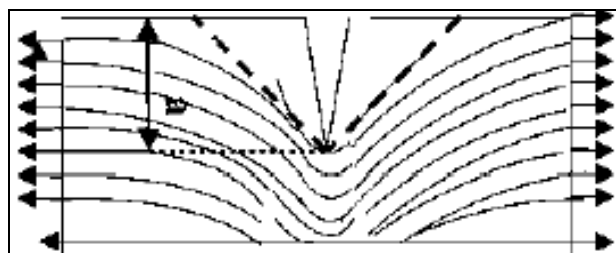


Figura 14. Distribuição triaxial da força durante o impacto<sup>[73]</sup>.

A maioria dos polímeros, quando submetida a forças de impacto apresenta fraturas de estilos característicos. Os ensaios padronizados sob impacto são realizados em corpos-de-prova com entalhes, ou seja, simulam defeitos estruturais inerentes a sua constituição química ou falhas geradas no próprio processo de fabricação. Esse entalhe gera um ponto de concentração de tensão, o que faz com que o material seja avaliado sob uma condição crítica de sollicitação mecânica. A energia para iniciar a quebra é chamada de energia inicial de impacto. Se a força exceder a energia inicial, ocorrerá a propagação da falha. Conforme mostra a Figura 15, as falhas que ocorrem nesse tipo de teste são classificadas, segundo a ASTM D790, em quatro tipos:

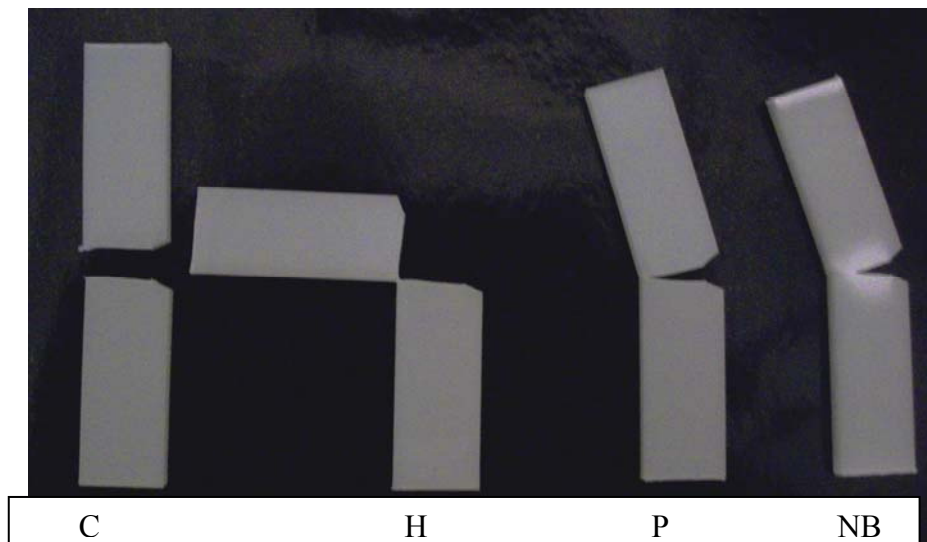


Figura 15. Tipos de falhas devido à energia de impacto

- “*complete break*” ou quebra tipo C: ocorre a quebra total do corpo de prova, separando o mesmo em duas ou mais partes;
- “*hinge break*” ou quebra tipo H: ocorre evidência de falha, mas como uma ruptura incompleta, de tal forma que uma parte da amostra fica na horizontal quando a outra parte é mantida na vertical;
- “*partial break*” ou quebra tipo P: não ocorre a quebra, porém tem-se uma deformação óbvia de, no mínimo, 90% entre o vértice do entalhe e o lado oposto;
- “*non break*” ou quebra tipo NB: não ocorre quebra do material ou ocorre de forma parcial, ou seja, a ruptura menor que 90% entre o vértice do entalhe e o lado oposto.

A distinção entre os quatro tipos de falha não são muito claras e algumas sobreposições são possíveis.

A resistência ao impacto é amplamente utilizada para especificação e avaliação de materiais poliméricos para diferentes aplicações. Contudo, não pode ser considerada como propriedade intrínseca do material, já que esse valor é dependente de um número significativo de variáveis, como temperatura de ensaio, velocidade de impacto, sensibilidade de entalhe, orientação molecular, geometria do corpo de prova, condições de processamento, história térmica e condições do ensaio.

À baixas temperaturas, a resistência ao impacto reduz drasticamente, podendo haver mudanças nas características de comportamento dúctil para frágil. No caso de temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, a mobilidade molecular dos

polímeros tem efeito dissipativo de energia o que aumenta a resistência à quebra do material. A velocidade com que o corpo de prova é atingido também tem efeito significativo sobre o comportamento que ele irá apresentar. Quanto mais alta a velocidade de impacto menor é o tempo disponível para que a energia seja dissipada (tempo de relaxação), assim, um aumento de velocidade de impacto pode ter o mesmo efeito que uma diminuição na temperatura.

Em relação à sensibilidade do entalhe, tem-se uma queda brusca na capacidade de resistência do mesmo, já que essa falha produz um ponto de concentração de tensão localizada e isso proporciona uma fratura essencialmente frágil. Para que materiais possam ser comparados é fundamental que tanto a profundidade quanto o raio de curvatura sejam padronizados.

#### **2.4.2. Análises óticas**

Um dos principais objetivos do uso de agentes nucleantes no PP é a melhoria das propriedades óticas.

As propriedades óticas analisadas neste trabalho foram opacidade e brilho 45°.

##### **2.4.2.1. Opacidade, Claridade e Transmitância**

A transparência e a opacidade de um material plástico não estão diretamente relacionadas com a estrutura química ou massa molecular, mas são principalmente determinados pela morfologia do polímero. Sendo assim, qualquer mudança no percentual de cristalinidade ou nos tamanhos dos cristais formados pode afetar essas propriedades. São, portanto, propriedades importantes na avaliação da eficiência de agentes nucleantes.

Na Figura 16 encontra-se uma representação de como são definidas opacidade, claridade e transmitância, mostrando os ângulos utilizados para a leitura de cada uma.

**Opacidade:** É a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que 2,5°. Depende apenas da superfície do filme.

**Claridade:** É a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo menor que 2,5°.



**Transmitância:** É o total da luz incidente que é transmitida. Ela é reduzida pela reflectância e pela absorção.

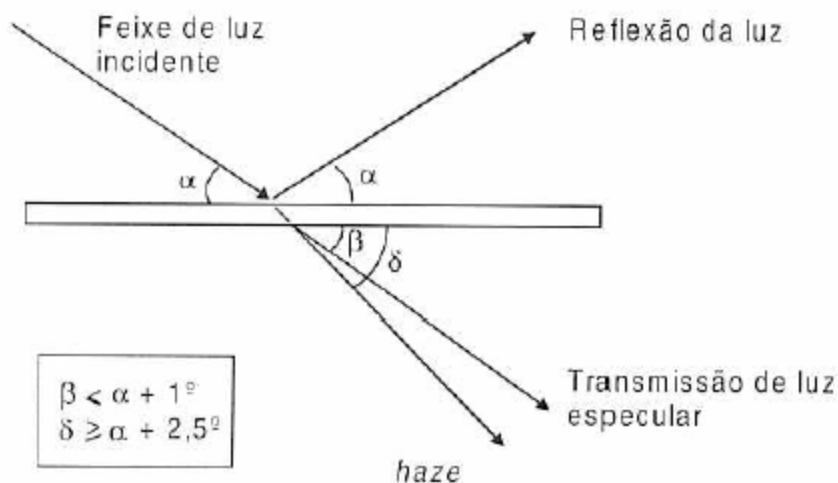


Figura 16. Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana <sup>[78]</sup>.

#### 2.4.2.2. Brilho 45°

O brilho pode ser definido como o grau ao qual uma superfície simula um vidro perfeito em sua capacidade de refletir luz incidente, isto é, a intensidade de luz refletida com ângulo igual ao ângulo de incidência. Isto pode ser definido como a quantidade de luz espalhada dentro de um pequeno ângulo em torno da direção de reflexão do espelho. Na maioria dos medidores de brilho, brilho especular é a propriedade determinada e expressa como a razão entre a luz refletida de uma amostra de teste e a luz refletida de uma amostra padrão (de alto brilho, que é a referência).

O brilho é uma propriedade ótica, que é baseada na interação da luz com as características físicas de uma superfície. Sendo a capacidade de uma superfície para refletir a luz na direção especular (fortemente direcional). Os fatores que afetam o brilho são: o índice de refração do material, o ângulo da luz incidente e da topografia da superfície. Sendo assim, o brilho depende também da morfologia do polímero, sendo diretamente afetado pela cristalinidade e pelo tamanho dos cristais. Brilho pode ser dito como sendo uma visão da aparência do material. Materiais com superfícies lisas parecem brilhantes,

enquanto que superfícies rugosas, não refletem qualquer luz especular e, portanto, parecem foscos.

Os valores medidos em uma análise de brilho referem-se a intensidade da luz refletida como uma porcentagem de uma fonte de superfície ideal. O brilho é definido como uma porcentagem da luz incidente que é refletida em um determinado ângulo, que é o mesmo de incidência (usualmente 45°). O brilho especular é medido dentro de um intervalo de angulo especificado. Um padrão, polido, de um vidro preto de índice de refração conhecido é considerado como tendo brilho especular de 100%.

### **2.4.3. Calorimetria exploratória de Varredura (DSC)**

O método é baseado na comparação da temperatura da amostra com a temperatura de uma referência quando aquecidas (ou resfriadas) ao mesmo tempo. Em equipamentos de DSC do tipo compensação de calor, quando alguma diferença de temperatura aparece entre a amostra e a referência, o instrumento compensa esta diferença através da mudança do fluxo de calor. A medida da diferença de fluxo de calor, a diferença de energia térmica por unidade de tempo, é dada por:  $\Delta H = d\Delta H/dt$

Neste método, a fusão e a cristalização aparecem como picos endotérmico e exotérmico, respectivamente. A troca de calor envolvida na transição pode ser determinada pela medida da área dos picos.

Assim, é possível medir as transições de materiais poliméricos, associados à variação de temperatura e fluxo de calor. Qualquer evento físico-químico que ocorra na amostra (fusão, cristalização, transição vítrea), que envolva a troca de calor com o meio, será compensado com fornecimento ou retirada de energia para que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência permaneça constante. Tais medidas fornecem informações de transformações físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças de calor específico do material.

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com taxa de variação de temperatura programada. Há ainda a possibilidade de o sistema ser mantido a uma temperatura constante, isto é, operar no modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, durante um tempo determinado.

A amostra é colocada no equipamento, juntamente com a amostra de referência (cadinho vazio) e aquecida a uma taxa de aquecimento uniforme, sendo que nesta técnica a temperatura da amostra acompanha a temperatura da referência através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. No entanto, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Assim, as curvas obtidas por meio desta técnica representam a quantidade de energia elétrica para o sistema e não apenas a variação de temperatura. Dessa forma, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. A calibração do equipamento permite a determinação quantitativa da capacidade calorífica de uma amostra.

Sendo assim, o DSC é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura ou tempo, enquanto são submetidos a um programa controlado de temperatura. Com isso, é possível determinar: temperatura, entalpias de fusão e de cristalização e grau de cristalinidade de polímeros semi-cristalinos, temperatura de transição vítrea, composição de blendas poliolefinicas, calor específico ( $C_p$ ), além dos parâmetros que abordados neste trabalho como  $t_{1/2}$ ,  $k$  (constante cinética),  $n$  (expoente de Avrami), energia de ativação e outros <sup>[11]</sup>.

#### **2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com

um spot menor que 4nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo [79].

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retro-espalhados [80].

#### **2.4.5. Microscopia de força atômica (AFM)**

O AFM faz parte de um grupo de instrumentos denominados de microscópios de varredura por sonda. A microscopia de força atômica não oferece somente características morfológicas e topográficas da amostra investigada, mas também outras propriedades físicas, como por exemplo, a condutibilidade elétrica de estruturas sustentadas em substratos condutores.

O AFM, ou microscópio de força atômica, ou ainda, SFM (“*Scanning Force Microscope*”), pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200µm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para obter imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de

informações. Os modos de obter as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada [81].

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar (esquema representado na Figura 17).

Observa-se no gráfico representado na Figura 17, duas regiões (1 e 2) delimitadas pelo eixo da distância entre superfície e ponta. Na região 2, a ponta está a poucos nanômetros da superfície da amostra e a haste fica arqueada para cima, devido à forte interação repulsiva existente pelo princípio de exclusão de Pauli e pela blindagem dos elétrons mais próximos ao núcleo atômico, nesta região o AFM opera em modo contato. Na região 1, a ponta está de dezenas a centenas de nanômetros da superfície da amostra, nestas distâncias há o predomínio de forças atrativas de van der Waals e a haste fica arqueada para baixo, nesta região o AFM opera em modo não contato. No intervalo que começa na região 1, onde há o início da marcação em cinza na curva e termina na região 2 na marcação de mesma cor, tem-se o modo intermitente ou também denominado de “*tapping-mode*” ou modo dinâmico, onde a haste oscila com determinada frequência entre os modos contato e não contato.

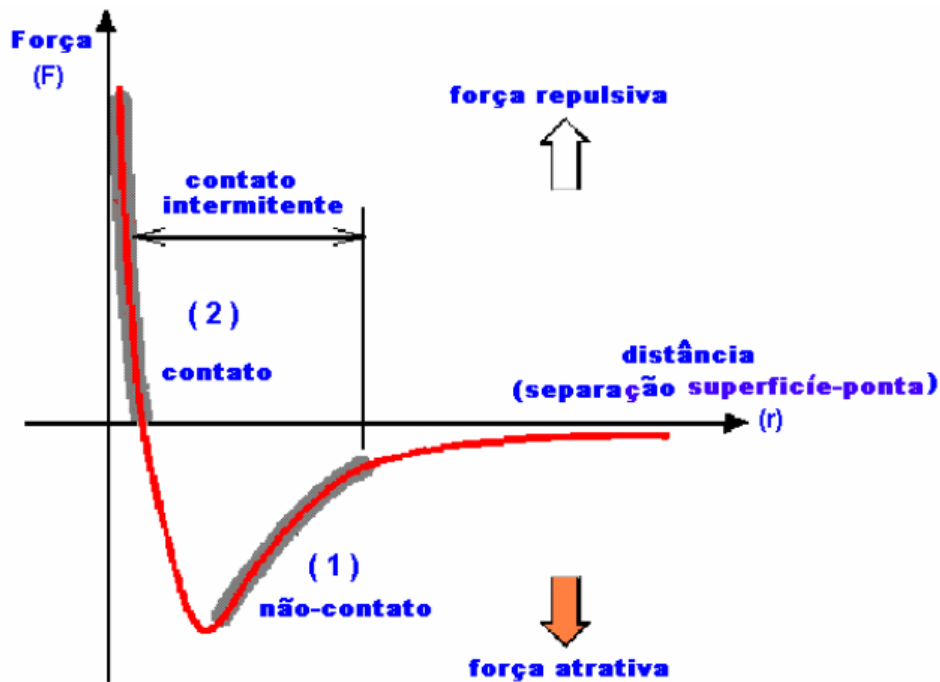


Figura 17. Gráfico de força (F) x distância (r) para um par de partículas <sup>[82]</sup>

No ‘*tapping mode*’, a haste oscila de forma, praticamente, ressonante. A ponteira fica em contato intermitente com a superfície da amostra. Assim, as forças laterais são consideravelmente menores do que no modo de contato e amostras macias, como polímeros fundidos podem ser analisadas sem danos a superfície.

Para a obtenção de uma imagem tridimensional, a sonda se movimenta para cima e para baixo (direção Z) e varre a amostra (direções X e Y), percorrendo as diferentes topografias. A deflexão da ponteira é registrada por um sensor de laser (ou fotodiodo) e o transdutor XYZ ajusta a amostra ou a ponteira (dependendo do tipo de microscópio) para cima ou para baixo, para dar a ponteira sua orientação original. Um programa de computador registra cada uma das posições verticais e gera a imagem. A taxa de magnificação pode chegar a 1000x ou mais, o que permite fácil percepção de diferenças entre superfícies lisas <sup>[83]</sup>.

Resultados topográficos podem ser obtidos usando-se simultaneamente outros modos de captura no AFM, como o modo de fase. Além da análise topográfica, o modo fase permite analisar diferenças na dureza da superfície percorrida pela ponteira, através das diferentes interações da sonda com o material. Através da diferença de fase entre a oscilação aplicada e a oscilação percebida pela ponteira durante o contato com a amostra

(Figura 18), esse modo permite, diferenciar regiões mais duras ou mais macias (mais aderentes), o que permite verificar a existência de diferenças na composição química das amostras, ou diferenciar regiões cristalinas de regiões amorfas ou fundidas <sup>[84]</sup>. Através de diferenças no contraste das imagens (regiões mais claras ou mais escuras), as diferentes composições podem ser identificadas. A informação obtida nas imagens é difícil de ser quantificada e depende de tratamentos de imagem, mas está relacionada às propriedades viscoelásticas da amostra, o que faz com que este método seja ideal no estudo da cristalização de polímeros.

As diferenças de contraste verificadas nas imagens obtidas no modo de fase podem ser vistas em uma variedade de amostras, mas também refletem diferenças de topografia. Isso ocorre por que a fase é, na verdade, uma medida de dissipação de energia envolvida no contato entre a ponteira e a amostra, que depende de muitos fatores, como viscoelasticidade, adesão e área de contato. Como a área de contato depende da inclinação da amostra, a imagem de fase também tem contribuição da topografia <sup>[85]</sup>.

Analisando-se, em conjunto, a imagem topográfica com a imagem de fase, é possível relacionar o relevo e a composição de diferentes regiões da amostra estudada.

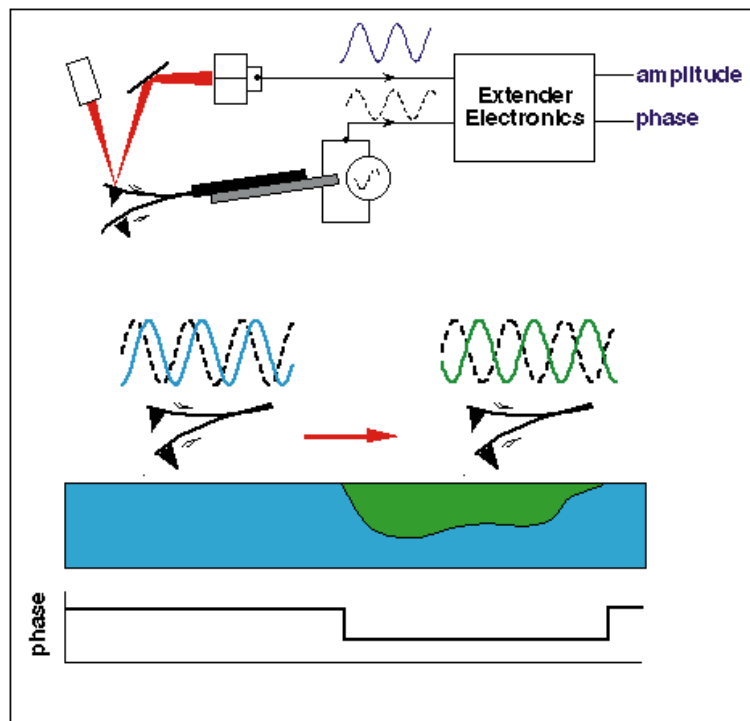


Figura 18. Mudanças de fase percebidas ao longo da superfície da amostra indicam diferentes composições <sup>[82]</sup>

#### **2.4.6. Propriedades Reológicas**

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria, analisando as respostas às deformações e tensões aplicadas [86, 87]. As propriedades reológicas são úteis na determinação das características moleculares, elásticas e físicas dos materiais poliméricos, bem como auxilia na determinação de condições de processamento e pesquisa para novos desenvolvimentos [66].

A deformação pode ocorrer por cisalhamento, por compressão ou dilatação e ainda pela combinação dessas anteriores. Alguns materiais podem se comportar como elásticos, viscosos e viscoelásticos. Em geral, os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, apresentando comportamento viscoso, com deformação sob tensão, e depois de retirada esta tensão ocorre ou recuperação parcial da deformação. O grau de recuperação depende principalmente da estrutura molecular do polímero (massa molecular e distribuição de massa molecular).

A elevada massa molecular das macromoléculas que constituem os polímeros faz com que ocorram inúmeras conformações levando ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas, formando entre si laços ou nós temporários em contínuos movimentos. A intensidade e duração dessas conformações determinam o tempo de relaxação do material após a aplicação da tensão ou deformação [8894].

A análise reológica realizada nesse trabalho foi a reometria rotacional. Nela, o polímero é aquecido entre dois pratos paralelos, sendo o inferior fixo e o superior móvel. O prato superior realiza movimentos oscilantes, em uma determinada frequência, deformando o polímero. Durante a análise, essa frequência varia, variando a taxa de cisalhamento a que é submetido o polímero. A medida da resistência do polímero a essa deformação é medida, obtendo-se curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

#### **2.4.7. Microcalorimetria**

A microcalorimetria é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em solução e a um material de referência (solvente puro) em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa controlado de temperatura. Na Figura 19, encontra-se um esquema representativo do equipamento.



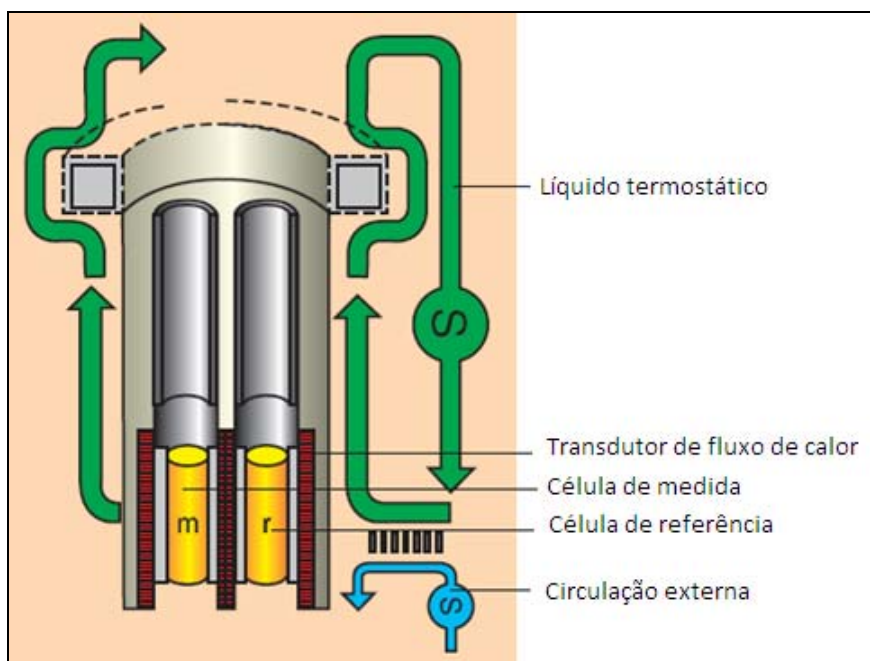


Figura 19. Esquema representativo de um microcalorímetro

O microcalorímetro é similar a um DSC convencional, sendo a principal diferença o fato de a amostra estar em solução diluída. A referência utilizada é o solvente TCB (triclorobenzeno). Além disso, microcalorímetro possui alta sensibilidade, podendo utilizar taxas de resfriamento de até 0,1°C/min, o que aumenta a sensibilidade a pequenas modificações na estrutura do material. A sua faixa de temperaturas é de -20 a 120 °C.

#### 2.4.8. Difração de Raios X de Alto Ângulo (WAXS)

O experimento de difração de raios X é utilizado para investigar aspectos da cristalização dos polímeros. Um feixe monocromático de raios X incide sobre a amostra e é espalhado pelos planos da estrutura cristalina, em um ângulo específico,  $\theta$ . A relação entre esse ângulo de difração e o espaçamento entre os planos regulares do cristal é dada pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  = espaço interplanar do cristal e  $\theta$  = ângulo de difração.

O ângulo do feixe incidente também é  $\theta$ , assim o ângulo entre o feixe incidente e o ângulo difratado é  $2\theta$  (Figura 20). Sendo assim, os difratogramas de WAXS constituídos da intensidade em função de  $2\theta$  [89].

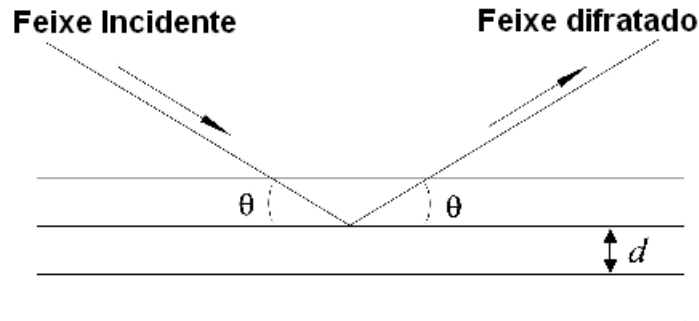


Figura 20: Representação da difração de raios X na estrutura cristalina [89]

A determinação da cristalinidade de amostras de PP, normalmente, é realizada a partir de ajustes matemáticos de curvas ao padrão de difração através das curvas de Gauss, Lorentz ou Voigt, considerando-se o modelo de duas fases em sistemas semi cristalinos para realizar os ajustes. É possível obter-se, dos parâmetros fornecidos, as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim, a cristalinidade ( $X_c$ ) pode ser calculada da seguinte forma:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (\text{Equação 11})$$

onde  $A_c$  corresponde ao total das áreas correspondentes à frações cristalinas e  $A_a$ , a área sob o halo amorfo. A Figura 21 mostra o limite entre as frações cristalinas e amorfas de um padrão de difração típico de polipropileno isotático. A região sombreada mostra a área correspondente ao halo amorfo e as áreas situadas acima desta, correspondem às áreas cristalinas [90].

A determinação da cristalinidade por raios-X de alto ângulo é baseada na medida da intensidade dos raios-X espalhados pelas fases cristalina e amorfa do polímero [91]. O cálculo da cristalinidade é feito pela comparação entre as intensidades dos raios-X espalhados por cada fase, descontando-se o halo amorfo. A intensidade do espalhamento é proporcional à área embaixo da curva de espalhamento.

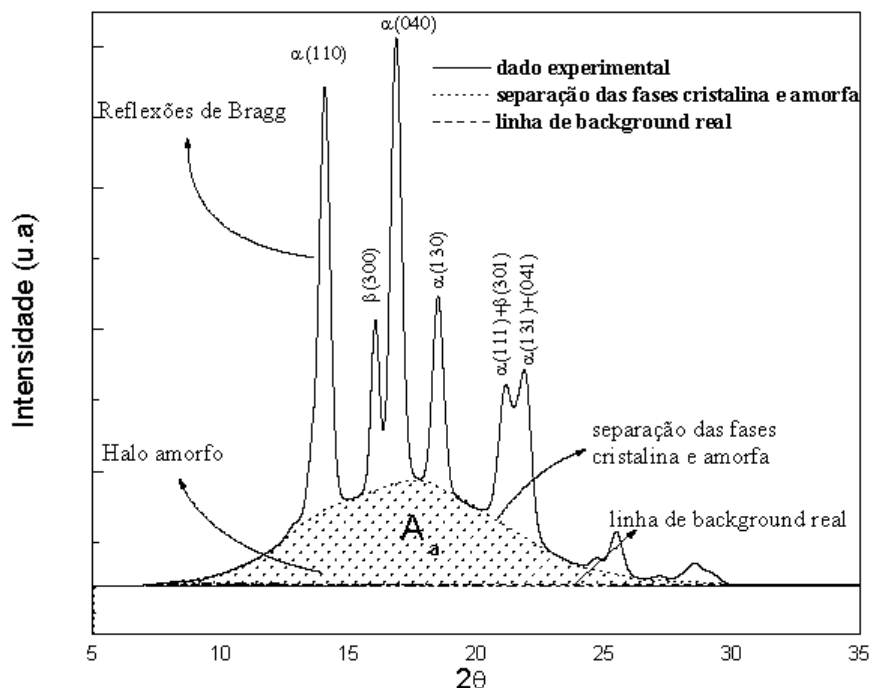


Figura 21. Padrão de difração típico do polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área sombreada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área sombreada) <sup>[89]</sup>.

Segundo Foresta et al. <sup>[31]</sup>, os picos característicos para as fases cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  estão dispostos na tabela II. Segundo este mesmo estudo, nos difratogramas característicos da fase  $\alpha$ , o segundo pico é sempre menor que o primeiro. Para a fase  $\gamma$ , o segundo pico é maior ou igual ao primeiro, além da presença do pico  $2\theta = 20,07$ , que é o mais indicado para a quantificação dessa fase.

Na Figura 22, estão dispostos perfis típicos para cada uma das fases cristalinas mais comumente encontradas no PP. As áreas sombreadas são as utilizadas para identificação das fases.

Tabela II. Picos de WAXS característicos para as fases cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  do iPP. Para cada fase, acima o ângulo  $2\theta$  para  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  e, abaixo, o índice (hkl) <sup>[31]</sup>.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\alpha$	14.08 (110)	16.95 (040)	18.5 (120)	21.2 (131)	21.85 (041)	25.5 (060)	28.45
$\beta$	16.1	16.6 (008)	21.3	24.7	28.07		
$\gamma$	13.84 (111)	15.05 (113)	16.72 (008)	20.07 (117)	21.2 (202)	21.88 (026)	

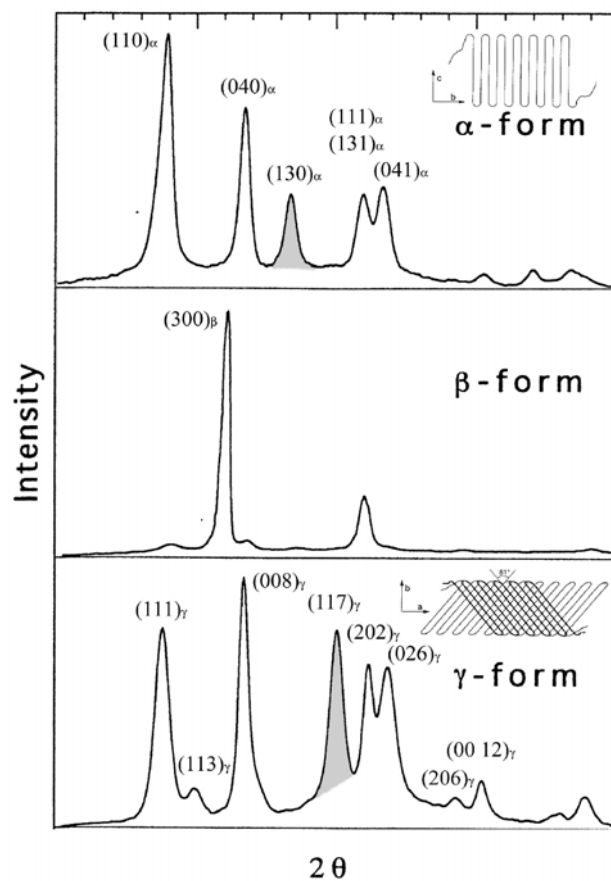


Figura 22. Difractogramas de WAXS para as diferentes formas cristalógraficas do PP <sup>[89]</sup>.

### 3. EXPERIMENTAL

Como o principal objetivo desse trabalho é estudar a influência dos diferentes nucleantes na cinética de cristalização do polipropileno (homopolímero e copolímero), maior enfoque será dado às análises térmicas. Porém, com o objetivo de verificar a influência da estrutura cristalina nas propriedades finais das amostras estudadas, também foram realizadas análises mecânicas, microscópicas, óticas e reológicas.

#### 3.1. MATERIAIS

Para este estudo, foram selecionadas duas amostras de polipropileno: um homopolímero e um copolímero aleatório, com cerca de 3,5 % de eteno. As principais características desses materiais estão na Tabela III. Os polipropilenos citados foram aditivados com três diferentes agentes nucleantes: benzoato de sódio (NaBz), DMDBS (Millad 3988i da Milliken) e o sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de dissódio (HPN-68L, da Milliken) que foram adicionados aos polímeros em três concentrações: 1000, 1600 e 2200ppm. As concentrações foram escolhidas com base no que normalmente é utilizado na indústria. As amostras de PP e aditivos foram fornecidas pela Braskem S.A.

Tabela III. Características dos polipropilenos analisados

Amostras	Índice de Fluidéz (230°C/2,16kg)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Teor de eteno (% em massa)
HOMO	20	0,905	39200	163700	488600	4,2	0
RACO	10	0,902	61200	276000	805300	4,5	3,5

Na tabela IV, encontra-se a composição dos nucleantes, obtida com seus fornecedores. O HPN-68L, que neste trabalho será chamado de HYPER, foi introduzido no mercado, em 2002, pela Milliken Chemical e tem como principal componente o sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de disódio<sup>[72]</sup>, além de outros componentes para evitar sua aglomeração devido a umidade. O Millad 3988i, que neste trabalho será chamado apenas de DMDBS, possui também em sua formulação 4% de sílica para evitar aglomeração e facilitar sua dispersão no polímero. É importante salientar que, quando, neste trabalho, for citado que se adicionou, por exemplo, 1000ppm do nucleante HYPER à

uma determinada amostra, essa amostra possui apenas, 800ppm do sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de disódio, os 200ppm restantes são compostos por sílica. O mesmo ocorre, nas devidas proporções, com o DMDBS.

Tabela IV. Características dos nucleantes testados

Produto Comercial	Composição	Quantidade
DMDBS	1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol	96%
	composto de sílica (confidencial)	4%
NaBz	benzoato de sódio	100%
HYPER	sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de disódio	80%
	13-docosenamida (13-Z)	10%
	sílica	10%

Visando promover a integridade das amostras frente às condições de temperatura e cisalhamento elevados a que seriam submetidas durante a extrusão e injeção, elas foram formuladas com aditivos antiácido e antioxidantes, além do nucleante. Foram, assim, adicionados a cada uma das amostras 1200ppm de Irganox B-215 e 500ppm de estearato de cálcio. O Irganox B-215 é uma mistura de dois antioxidantes: Irganox 1010 (fenólico) e Irgafós 168 (fosfito) na proporção de 1:2, respectivamente. Já o estearato de cálcio (CaSt) é um aditivo com função antiácida que também atua na estabilização do sistema. A função do estearato de cálcio é reagir com resíduos catalíticos, protegendo o antioxidante e as máquinas contra a corrosão <sup>[92]</sup>. A mistura física dos aditivos com o polímero (em esferas) efetuou-se por meio de um misturador intensivo Mixaco modelo CM-600 D com tempo de mistura de 30s a 1600rpm em sistema sob nitrogênio.

Após a mistura física, as amostras passaram pelo processo de extrusão em uma extrusora monorosca Rulli EF-70 L/D 1:25 com diâmetro de rosca 70mm. O perfil de temperaturas utilizado é apresentado na Tabela V, sendo que a rotação de rosca foi mantida constante em 130rpm para cada uma das amostras, o que culminou com uma taxa de produtividade de 125 kg/h para o copolímero e de 120 kg/h para o homopolímero.

Tabela V. Perfil de temperaturas utilizado na extrusão das diferentes formulações

Perfil de temperaturas (°C)							
Zona1	Zona2	Zona3	Zona4	Zona5	Filtro	Adaptador	Matriz
180	185	190	195	200	225	225	230

### 3.2. ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos realizados foram: módulo de flexão e impacto Izod a 23°C e -20°C.

#### 3.2.1. Preparação de corpos de prova injetados

Para a realização dos ensaios mecânicos, foi necessário fazer a moldagem dos corpos de prova apropriados para cada teste. A injeção foi realizada em uma injetora da marca ARBURG (Arburg Allrounder 270U 400-170), capaz de atender as exigências das normas ASTM D-4001 e ASTM D-3641.

As amostras foram injetadas nas condições dispostas na Tabela VI, que seguem as normas citadas acima, com exceção das amostras com DMDBS. As amostras com DMDBS devem ser injetadas em temperatura superior a indicada na norma (250°C) para permitir a fusão do nucleante, como explicado anteriormente.

Foram injetadas gravatas para as análises de módulo de flexão e impacto Izod a 23°C e -20°C. Também foram injetados corpos de prova (placas de 1 mm de espessura) para análises óticas (opacidade e brilho 45°).

Tabela VI. Condições de injeção dos PP's com diferentes nucleantes

Amostras	Nucleante	Temperatura de injeção	Vazão* (g/cm <sup>3</sup> )
HOMO	DMDBS	250	17
	NaBz	190	
	HYPHER	190	
RACO	DMDBS	250	
	NaBz	210	
	HYPHER	210	

\* vazão utilizada para injeção das gravatas

### **3.2.2. Módulo de flexão**

A avaliação do módulo de flexão das amostras foi realizada segundo a norma ASTM D-790 – Método A, fazendo uso de uma Instron 4301, com célula de carga de 1kN. Para este estudo foram utilizados os valores de módulo de flexão secante 1%.

As amostras foram condicionadas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa, por 40 horas após a injeção antes de serem analisadas. Foi utilizado o valor do módulo secante a 1% de deformação.

### **3.2.3. Impacto Izod**

As amostras testadas nesse trabalho foram submetidas a análise de impacto Izod com entalhe, de acordo com a norma ASTM D-256, fazendo uso de um Resil Impactor. Utilizou-se o martelo de 4J.

As amostras de copolímero foram analisadas a  $23^\circ\text{C}$  e  $-20^\circ\text{C}$ . As amostras de homopolímero não foram testadas a  $-20^\circ\text{C}$ , pois sua resistência nessa temperatura é muito baixa.

## **3.3. ANÁLISES ÓTICAS**

As propriedades óticas analisadas neste trabalho foram opacidade e brilho  $45^\circ$ .

### **3.3.1. Opacidade, Claridade e Transmitância**

Neste trabalho foram utilizados apenas os valores de opacidade das amostras testadas. As amostras analisadas consistem de placas injetadas de 1mm de espessura x 60mm x 60mm. Os corpos de prova foram condicionados a  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50\% \pm 5\%$  de umidade relativa, por 40 horas após a injeção. As análises de opacidade foram realizadas em um equipamento BYK-Gardner, Modelo Haze-Garde Plus, segundo a norma ASTM D 1003-00.



### **3.3.2. Brilho 45°**

A análise de brilho 45° foi realizada em um Brilhômetro BYK-Gardner, modelo Micro Gloss 45°, segundo a norma ASTM D 2457-03. Foi utilizada a fonte de luz C (luz do dia com o céu encoberto). Os corpos de prova e o condicionamento das amostras são os mesmos da análise de opacidade.

## **3.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC)**

Através dessa técnica foram medidas as temperaturas de fusão e cristalização, o grau de cristalinidade e a cinética de cristalização das amostras.

### **3.4.1. Determinação das temperaturas de fusão e cristalização e grau de cristalinidade**

Os experimentos foram realizados em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q1000. A fim de eliminar a história térmica, as amostras foram aquecidas a 200°C e mantidas nessa temperatura por 5 minutos. Após, as amostras foram resfriadas à -20°C, em uma taxa de resfriamento de 10°C/min, determinando-se assim, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das amostras. A temperatura e entalpia de fusão ( $T_m$  e  $\Delta H$ ) das amostras foram obtidas em um segundo aquecimento de -20°C até 200°C a 10°C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, numa vazão de 50 ml/min. O valor de  $\Delta H$  foi obtido através da área dos picos de fusão. O percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado pela razão entre o valor de  $\Delta H$  das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra teórica de PP 100% cristalina ( $\Delta H_0$ ). No caso do polipropileno, o valor geralmente utilizado é 190 J/g<sup>[1]</sup>.

### **3.4.2. Cinética de Cristalização Isotérmica**

Os experimentos isotérmicos foram realizados em um equipamento da TA Instruments Q1000, pois este possui um sistema de resfriamento LNCS (“*Liquid Nitrogen Cooling System*”), que pode ser acoplado ao DSC, proporcionando uma taxa nominal de resfriamento de cerca 140°C/min. Da mesma forma com que são preparadas as amostras para caracterização, estas são aquecidas até 200°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos a fim de apagar a história térmica, sendo posteriormente resfriadas até a

temperatura de isoterma definida por um tempo suficiente para que haja a completa cristalização da amostra. A taxa de resfriamento utilizada é a máxima possível proporcionada pelo equipamento para que não haja cristalização durante o resfriamento. O tempo de isoterma varia de acordo com as características de cada amostra e deve ser suficiente para permitir toda a cristalização possível de cada amostra.

As temperaturas de isoterma foram definidas escolhendo-se uma temperatura intermediária entre a temperatura de cristalização e de fusão. Teve-se o cuidado de se utilizar a mesma temperatura para todas as formulações de homopolímero e outra para todas as formulações do copolímero aleatório. Cada formulação foi analisada em três diferentes temperaturas. Para o homopolímero as temperaturas utilizadas foram 146,5°C, 147°C e 147,5°C. Para o copolímero, as temperaturas utilizadas foram 137,5°C, 138°C e 138,5°C.

### **3.5. MICROSCOPIA ÓTICA**

A cinética de cristalização via microscopia ótica dos PP's foi realizada em um microscópio Leica DMLM, utilizando um acessório de aquecimento/resfriamento LINKAM Scientific Instruments. Um pedaço da amostra foi colocado diretamente no acessório de aquecimento. As imagens foram obtidas através de uma câmera SCC-131 e analisadas através do software Leica Qwin. As amostras foram aquecidas até 200°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos, sendo resfriadas posteriormente a uma taxa de 130°C/min até a temperatura adequada de isoterma (entre a  $T_{m2}$  e a  $T_c$ ) a fim de que a amostra cristalize isotermicamente. Foi utilizado como acessório de resfriamento um Dewar com nitrogênio líquido.

Não foi possível verificar a taxa de crescimento linear dos cristais das amostras nucleadas devido à grande quantidade, ao tamanho e a alta velocidade de crescimento dos esferulitos. Assim, foi verificada apenas a morfologia dos cristais formados.

### **3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A análise de MEV dos nucleantes utilizados foram realizadas em um MEV de bancada, com baixo vácuo, TM 1000, da Hitachi. As análises foram realizadas com 15kV, utilizando um detector “*back scattering*”. As amostras não foram metalizadas.

### 3.7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas em um AFM Veeco, modelo NanoScope V, com módulo de aquecimento, modelo Veeco diTAC, utilizando elemento de aquecimento de 60 a 250°C, com “*probe holder*” de vidro específico para alta temperatura. O equipamento foi configurado para ser operado no modo intermitente (“*tapping*”). No módulo de aquecimento, define-se tanto a temperatura de isoterma da amostra, quanto a voltagem a ser aplicada na sonda, de modo que ambos estejam em equilíbrio. A sonda utilizada foi de haste única, modelo TESPW, que apresenta constante de mola ( $k$ ) de 20-80 N/m e frequência de oscilação de 250 a 299 kHz.

As amostras foram prensadas a 175°C e 6atm de pressão, para confecção do filme de espessura fina que foi utilizado nas análises de AFM. Após inserida a amostra sobre o elemento de aquecimento e instalados todos os acessórios para análise de topografia (“*height*”), fase (“*phase*”) e variação da amplitude, as amostras foram aquecidas à 180°C (voltagem da sonda igual a 13,8V), para garantir a completa fusão e, posteriormente, resfriadas rapidamente até a isoterma de análise. As isotermas foram selecionadas de forma que a cristalização não ocorresse muito rapidamente para que fosse possível visualizar cristais separadamente.

Foram analisadas apenas as amostras de polipropileno homopolímero puro e com 1000ppm de cada um dos nucleantes e o copolímero puro e com 1000ppm de NaBz. A amostra HOMO foi analisada em uma isoterma de 145°C (voltagem da sonda igual a 12,0 V). As amostras HOMO com 1000ppm de nucleante foram analisadas a 155°C. A amostra RACO analisada, inicialmente, a 140°C (voltagem da sonda igual a 11,7V), mas como sua cristalização foi bastante lenta nessa temperatura, também foram geradas imagens a 135, 130 e 125°C (voltagens de sonda igual a 11,4, 11,1 e 10,8 V, respectivamente). A amostra RACO + 1000ppm de NaBz foi analisada a 135°C (voltagem da sonda igual a 11,4V).

O tempo de isoterma variou de amostra para amostra, dependendo da velocidade de cristalização. O objetivo não foi determinar a cinética de cristalização, mas apenas observar a morfologia dos cristais formados.

### **3.8. PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

As análises de reometria rotacional foram realizadas a 180°C, variando a frequência de 0,01 a 100Hz, em um reômetro MCR-501, da Physica, da Anton Paar. Foram obtidas curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) x frequência.

### **3.9. MICROCALORIMETRIA**

As análises de microcalorimetria foram realizadas em um equipamento DSC III (“*Differential Scanning Calorimetry and microcalometry*”) da marca Setaram.

As amostras são dissolvidas em TCB (triclorobenzeno) a 120°C, em uma concentração de 4,5mg/ml. A solução é, então, resfriada numa taxa de 0,1°C/min até 30°C.

### **3.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTO ÂNGULO (WAXS)**

As análises de raios-X foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS em um difratômetro Siemens D-500, utilizando radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  filtrada como fonte ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados em uma faixa angular ( $2\theta$ ) entre 2° e 45° e ângulo de passo de 0,05°, em temperatura ambiente. As amostras foram analisadas na forma de filmes com espessura em torno de 0,35-0,45 cm. Os filmes foram confeccionadas através da prensagem, a 175°C, seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente, sem controle de taxa de resfriamento.

Um programa de ajuste de curva (Origin 8.0) foi utilizado na análise dos difratogramas obtidos. Os componentes cristalino e amorfo foram separados por deconvolução das curvas, usando função Gaussiana.

## **4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Os polipropilenos nucleados com os diferentes agentes nucleantes, descritos anteriormente, foram caracterizados, tendo como foco principal as propriedades térmicas e óticas e seu comportamento durante o processo de cristalização. Foram comparadas amostras puras com amostras nucleadas. Os resultados obtidos serão discutidos a seguir. Além dos polipropilenos, também foi analisada a morfologia dos nucleantes.

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NUCLEANTES

Para a caracterização dos nucleantes foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de avaliar sua morfologia. Os nucleantes foram analisados em pó (Figura 23).

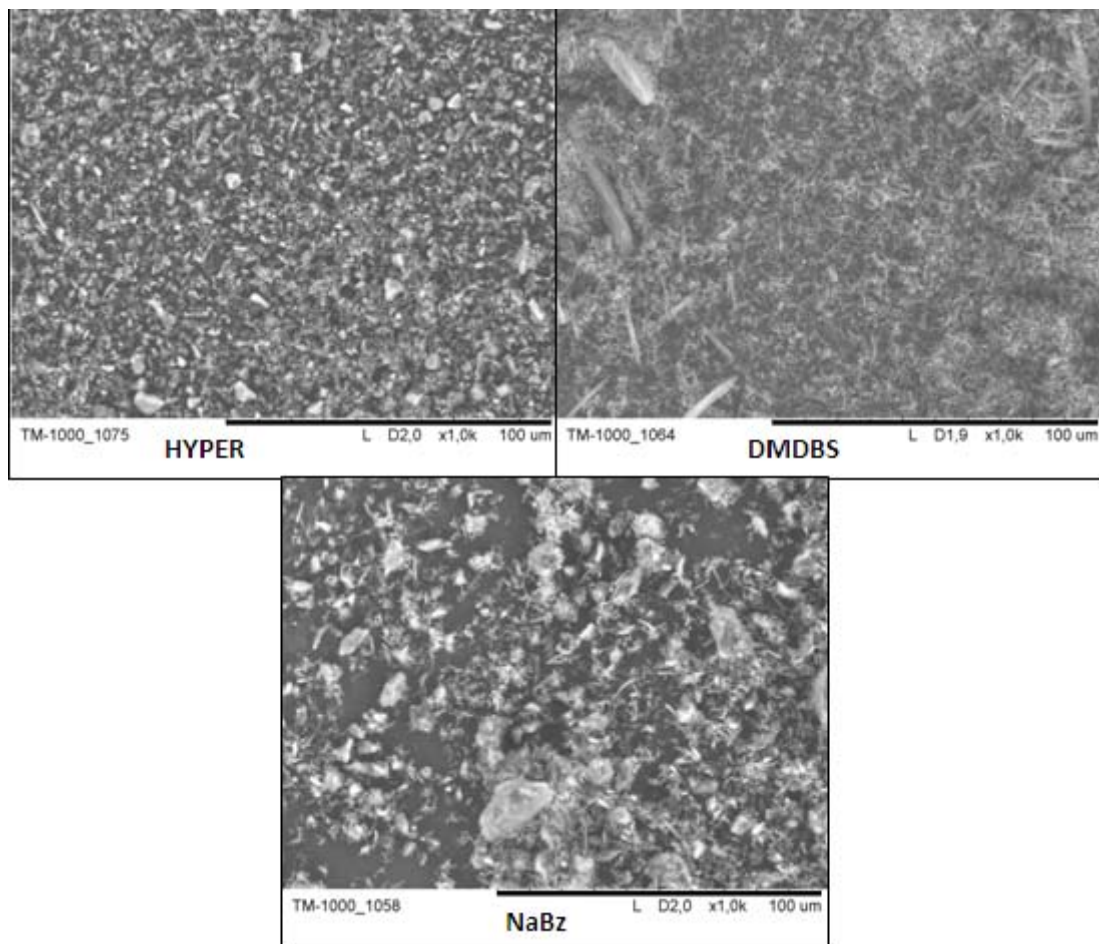


Figura 23. Imagens de MEV dos nucleantes utilizados neste trabalho

Nas imagens, é possível verificar a morfologia fibrilosa do DMDBS e a morfologia mais granular do HYPER e do NaBz, sendo os grânulos do HYPER menores e mais uniformes que do NaBz. Na imagem do NaBz é possível verificar a presença de alguns aglomerados do pó, que podem ser facilmente formados devido a sua higroscopicidade<sup>[93]</sup>.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLIPROPILENOS

### 4.2.1. Análise reológica

A viscosidade dos polímeros pode ser afetada pelo uso de deslizantes ou auxiliares de fluxo. O objetivo dessa análise no presente trabalho foi verificar se algum dos agentes nucleantes utilizados estava atuando como deslizante.

Como se esperava, os agentes nucleantes não alteram a viscosidade da amostra no estado fundido, pois, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25, as amostras nucleadas apresentam viscosidade praticamente igual a da amostra sem nucleante. Esse mesmo comportamento foi observado tanto para o homopolímero quanto para o copolímero.

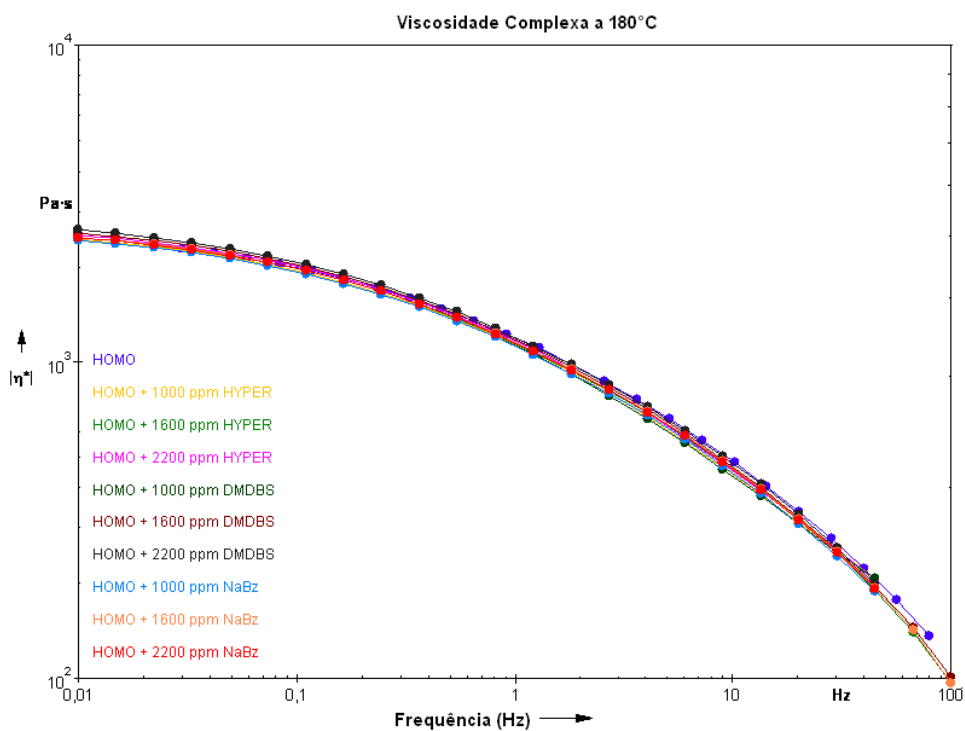


Figura 24. Viscosidade complexa do homopolímero e suas formulações a 180°C

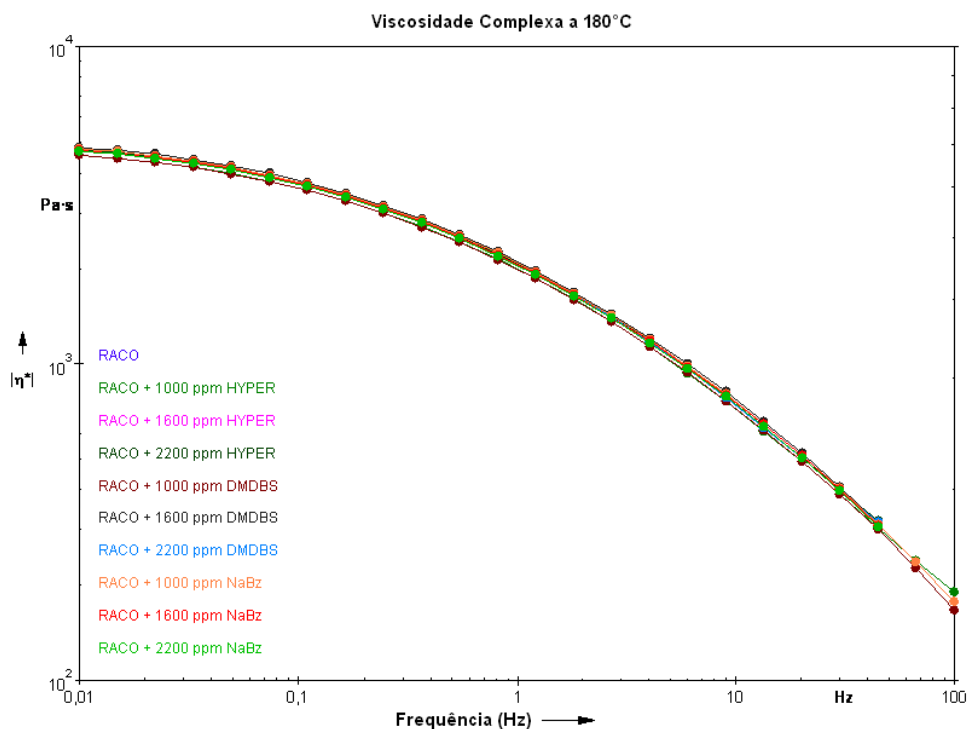


Figura 25. Viscosidade complexa do copolímero e suas formulações a 180°C

## 4.2.2. Análises térmicas

### 4.2.2.1. Temperaturas de cristalização e fusão

As análises térmicas das amostras foram realizadas no DSC, com o objetivo de verificar o efeito dos diferentes agentes nucleantes na temperatura de cristalização ( $T_c$ ), na temperatura de fusão ( $T_m$ ) e na cristalinidade dos polipropilenos testados. Os resultados encontram-se na Tabela VII. Também foram realizadas análises isotérmicas, com o objetivo de estudar a cinética de cristalização dos polipropilenos com diferentes teores dos nucleantes testados.

Na Tabela VII, observa-se, em primeiro lugar, a diferença entre as temperaturas de cristalização do homopolímero e do copolímero, sendo a deste último 15°C menor. Isso ocorre porque o comonômero, neste caso, o etileno, aleatoriamente distribuído ao longo da cadeia de polipropileno, atua como um defeito, que é excluído do cristal. Sendo assim, são cristalizáveis apenas as seqüências de cadeia localizadas entre os comonômeros. Por serem menores, em relação ao homopolímero puro, onde os defeitos ocorrem apenas por falhas na isotaticidade, os segmentos cristalizáveis precisam de um maior super-resfriamento para

crystalizar. Por consequência, os cristais formados no copolímero são menores e, por isso, apresentam também, temperatura de fusão menor que a do homopolímero, uma vez que é preciso menos energia para fundir cristais menores.

Tabela VII. Resultados de análise térmica (temperatura de cristalização, temperatura de fusão e percentual de cristalinidade)

Resultados DSC	HOMO	HOMO + 1000 ppm DMDBS	HOMO + 1600 ppm DMDBS	HOMO + 2200 ppm DMDBS
T <sub>c</sub> (°C)	113	130	132	132
T <sub>m2</sub> (°C)	162	165	165	165
X <sub>c</sub> (%)	58	56	58	60
Resultados DSC	HOMO	HOMO + 1000 ppm NaBz	HOMO + 1600 ppm NaBz	HOMO + 2200 ppm NaBz
T <sub>c</sub> (°C)	113	132	130	128
T <sub>m2</sub> (°C)	162	165	165	164
X <sub>c</sub> (%)	58	59	57	55
Resultados DSC	HOMO	HOMO + 1000 ppm HYPER	HOMO + 1600 ppm HYPER	HOMO + 2200 ppm HYPER
T <sub>c</sub> (°C)	113	135	136	136
T <sub>m2</sub> (°C)	162	165	165	165
X <sub>c</sub> (%)	58	59	58	60
Resultados DSC	RACO	RACO + 1000 ppm DMDBS	RACO + 1600 ppm DMDBS	RACO + 2200 ppm DMDBS
T <sub>c</sub> (°C)	98	120	120	121
T <sub>m2</sub> (°C)	143	137/150	137/150	138/150
X <sub>c</sub> (%)	47	43	44	42
Resultados DSC	RACO	RACO + 1000 ppm NaBz	RACO + 1600 ppm NaBz	RACO + 2200 ppm NaBz
T <sub>c</sub> (°C)	98	121	120	118
T <sub>m2</sub> (°C)	143	138/151	139/149	136/149
X <sub>c</sub> (%)	47	42	45	45
Resultados DSC	RACO	RACO + 1000 ppm HYPER	RACO + 1600 ppm HYPER	RACO + 2200 ppm HYPER
T <sub>c</sub> (°C)	98	123	123	124
T <sub>m2</sub> (°C)	143	137/151	138/151	138/151
X <sub>c</sub> (%)	47	44	44	45

Comparando-se as amostras nucleadas com as amostras não nucleadas, verifica-se que a adição de 1000ppm de qualquer um dos agentes nucleantes testados é suficiente para causar aumento significativo na T<sub>c</sub>, chegando a um aumento de 25°C no caso da adição de 1000ppm do nucleante HYPER ao copolímero. Para o homopolímero o maior aumento de T<sub>c</sub> também é alcançado com o nucleante HYPER, chegando a 22°C, com 1000ppm. O aumento na T<sub>c</sub> é esperado, visto que o nucleante acelera o aparecimento dos núcleos, fazendo com que a cristalização ocorra em temperaturas mais altas do que na ausência do nucleante, já que a etapa de nucleação, que é a etapa determinante para o início da cristalização, ocorre de maneira “artificial”, ou seja, através de agentes externos, não havendo necessidade, assim, de se chegar a temperaturas muito baixas para atingir a



energia livre necessária para a formação dos núcleos críticos <sup>[55]</sup>. Os aumentos encontrados na Tc estão de acordo com muitos estudos realizados anteriormente <sup>[2, 54, 58, 60, 62, 68, 71, 88, 94]</sup>.

Observa-se, porém, que o incremento no valor da Tc não é proporcional ao incremento do teor de agente nucleante (Figura 26). As temperaturas de cristalização das amostras com 1600 ou 2200ppm de nucleante são apenas 1 ou 2°C maiores do que a Tc das amostras com 1000ppm, o que pode ser a indicação de um limite na ação do nucleante no incremento da Tc ou que há problema de dispersão.

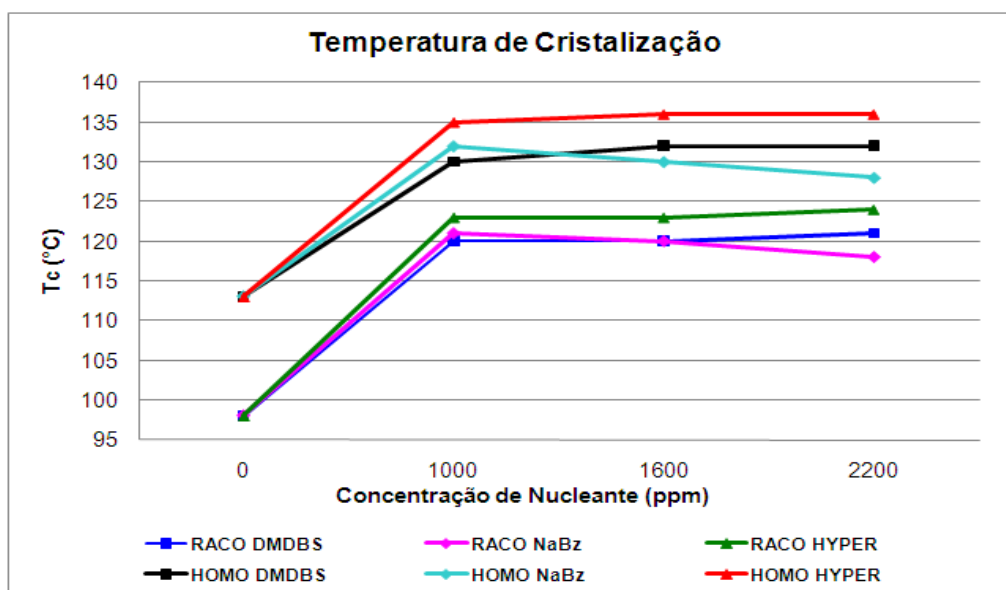


Figura 26. Variação da temperatura de cristalização dos polipropilenos com o teor de diferentes nucleantes

Estudos de literatura <sup>[2, 54, 68, 71, 95]</sup> indicam que, para o DMDBS, esse limite está em torno de 2% em massa, podendo, acima desse valor, ocorrer separação das fases na blenda. Sendo assim, não seria essa a causa do pequeno aumento na Tc, com o aumento do teor de DMDBS.

Estudos <sup>[55]</sup> também demonstram que uma boa dispersão do sal cis-endo-biciclo [2,2,1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio causa uma supersaturação já em concentrações baixas, sendo que o acréscimo de 1100 ou 3300ppm do nucleante não causa melhoria nas propriedades nem na cinética de cristalização do PP. Segundo esses estudos, altas concentrações do nucleante são redundantes, provavelmente, porque não conseguem prover núcleos adicionais, não mudando, assim, a taxa de cristalização. Isso explica os

resultados de Tc praticamente iguais encontrados para os diferentes teores de HYPER, tanto para o homopolímero quanto para o copolímero.

No caso das amostras com NaBz, percebe-se, inclusive, uma diminuição na Tc com o aumento do teor de nucleante. O mesmo comportamento é observado no homopolímero e no copolímero. Esse comportamento é um forte indicativo de que a quantidade de NaBz utilizada esteja acima da concentração ideal para máxima nucleação e o excesso do aditivo adicionado pode estar causando a aglomeração, o que faz com que o número de núcleos diminua <sup>[57]</sup>, diminuindo a Tc. Este efeito de aglomeração do NaBz já foi citado em trabalhos anteriores. Jang et al. <sup>[94]</sup> reportam esse tipo de comportamento a partir de 500ppm.

Problemas de dispersão não devem ocorrer com clarificantes, como é o caso do DMDBS, pois eles fundem e se dissolvem no PP, o que facilita sua homogeneização. Estudos <sup>[55, 60, 63]</sup> mostram que a dispersão é um fator determinante da eficiência de nucleantes que não fundem. Com o objetivo de verificar se algum problema de dispersão ocorreu com os dois nucleantes que não se dissolvem no PP (NaBz e HYPER), foram preparadas amostras com concentrações menores: 500ppm de HYPER e 200 e 500ppm de NaBz foram adicionados ao homopolímero. Os resultados estão dispostos nas Tabelas VIII e IX.

Tabela VIII. Variação da Tc do homopolímero com diferentes teores de HYPER

Resultados DSC	Tc (°C)	$\Delta H$ crist (J/g)	Tm2 (°C)	Xc (%)
HOMO	113	104,3	162	58
HOMO + 500 ppm HYPER	134	115	165	60
HOMO + 1000 ppm HYPER	135	114,6	165	59
HOMO + 1600 ppm HYPER	136	112,1	165	58
HOMO + 2200 ppm HYPER	136	116,4	165	60

Tabela IX: Variação da Tc do homopolímero com diferentes teores de NaBz

Resultados DSC	Tc (°C)	$\Delta H$ crist (J/g)	Tm2 (°C)	Xc (%)
HOMO	113	104,3	162	58
HOMO + 200 ppm NaBz	122	109,6	162	57
HOMO + 500 ppm NaBz	123	113	163	59
HOMO + 1000 ppm NaBz	132	117,6	165	59
HOMO + 1600 ppm NaBz	130	111,7	165	57
HOMO + 2200 ppm NaBz	128	109,2	164	55

A amostra com 500ppm de HYPER apresentou Tc de 134°C, ou seja, 1°C menor do que a amostra com 1000ppm. Assim, as formulações testadas apresentam aumento de Tc com o aumento do teor de HYPER. Apesar de o aumento ser pequeno, como pode ser visualizado na Figura 27, não se pode dizer que esteja ocorrendo aglomeração do aditivo, apenas confirma-se o apontamento feito por Libster et al.<sup>[55]</sup> de que o desempenho máximo do HYPER é atingido em baixas concentrações.

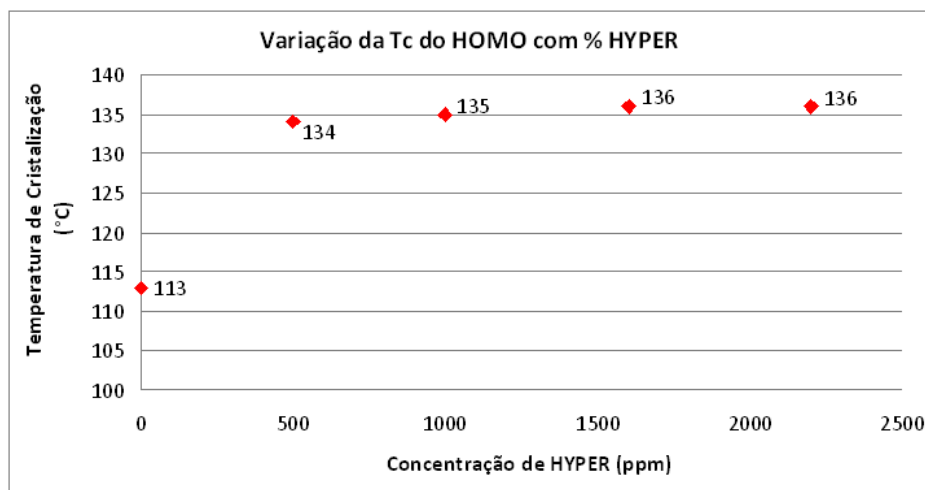


Figura 27. Variação da Tc do homopolímero com o aumento do teor de HYPER

No caso do NaBz, observa-se também que a Tc das amostras com 200 e 500ppm são menores que da amostra com 1000ppm. Porém, ao analisar a curva disposta na Figura 28, verifica-se que o aumento do teor de NaBz adicionado ao polipropileno causa aumento da Tc até uma certa concentração, que está, neste caso, em torno de 1000ppm (resultado de acordo com estudo realizado por Botkin et al.<sup>[60]</sup>). A partir desse ponto, a adição de mais agente nucleante causa diminuição da Tc, o que confirma a hipótese de aglomeração.

Analisando-se os termogramas de cristalização (Figura 29), se percebe a diferença citada nos valores das Tc's, além das diferenças na forma dos picos. Observa-se, para o homopolímero puro, uma exoterma de cristalização com pico mais largo do que para as amostras nucleadas. Isso ocorre, pois, na ausência de um nucleante heterogêneo, a nucleação do PP é lenta. Os fenômenos de nucleação, cristalização primária e secundária ocorrem concomitantemente, o que faz com que a distribuição de tamanho (espessura) dos cristais seja mais larga do que as amostras com nucleante. Os picos de cristalização das amostras nucleadas são mais estreitos, pois a nucleação heterogênea faz com que os núcleos surjam ao mesmo tempo e, assim, os cristais crescem de maneira mais uniforme.

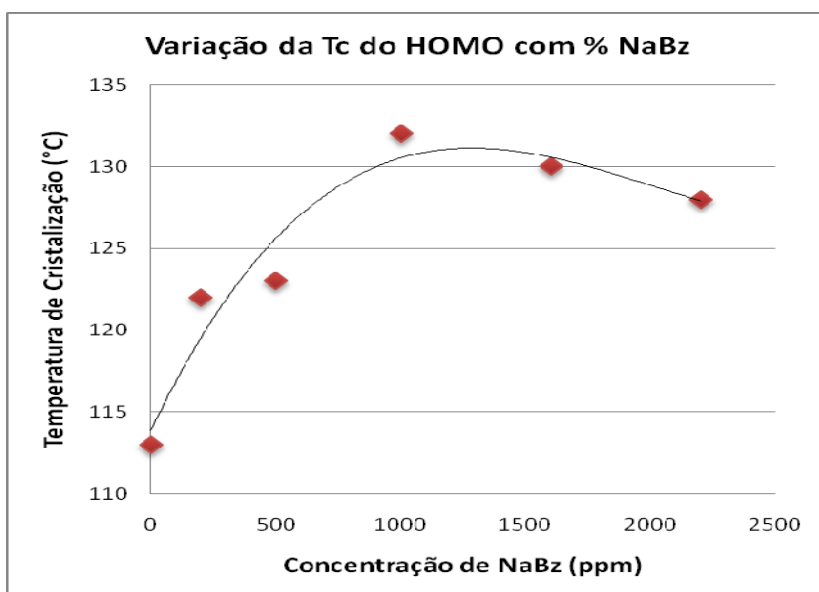


Figura 28: Variação da Tc do homopolímero com o aumento do teor de NaBz

Nos termogramas de cristalização do HOMO com NaBz, observa-se que os picos de cristalização das amostras com 200 e 500ppm de NaBz são mais estreitos que as concentrações mais altas, apesar de terem Tc mais baixa, o que pode ser uma indicação de uma dispersão homogênea do nucleante.

No caso da amostra HOMO com DMDBS, percebe-se que a adição de 2200ppm do nucleante, além de não aumentar a Tc, em relação à amostra com 1600ppm, causa alargamento do pico, o que pode ser um indicativo de uma queda de eficiência a partir dessa concentração.

Para o homopolímero, verifica-se que as exotermas mais estreitas são obtidas quando se adiciona o nucleante HYPER, que também é o que mais aumenta a sua Tc, em relação à amostra pura. Nos resultados de cinética, será possível verificar que o HYPER é o nucleante que mais acelera a cristalização do PP, ou seja, os processos de nucleação e cristalização primária e secundária ocorrem muito rapidamente, o que pode explicar picos de cristalização bastante estreitos.

Comparando-se os termogramas de cristalização dos homopolímeros e dos copolímeros nucleados, verifica-se que as amostras de copolímero nucleadas apresentam um alargamento do pico de cristalização em direção às baixas temperaturas, o que não é observado nos homopolímeros. Isso ocorre, pois, com a presença do nucleante, os segmentos de cadeia mais aptos a cristalizar têm a sua cristalização acelerada, ocorrendo

em temperaturas mais elevadas, mas as moléculas muito modificadas continuam precisando de temperaturas menores para cristalizar, mesmo na presença do nucleante.

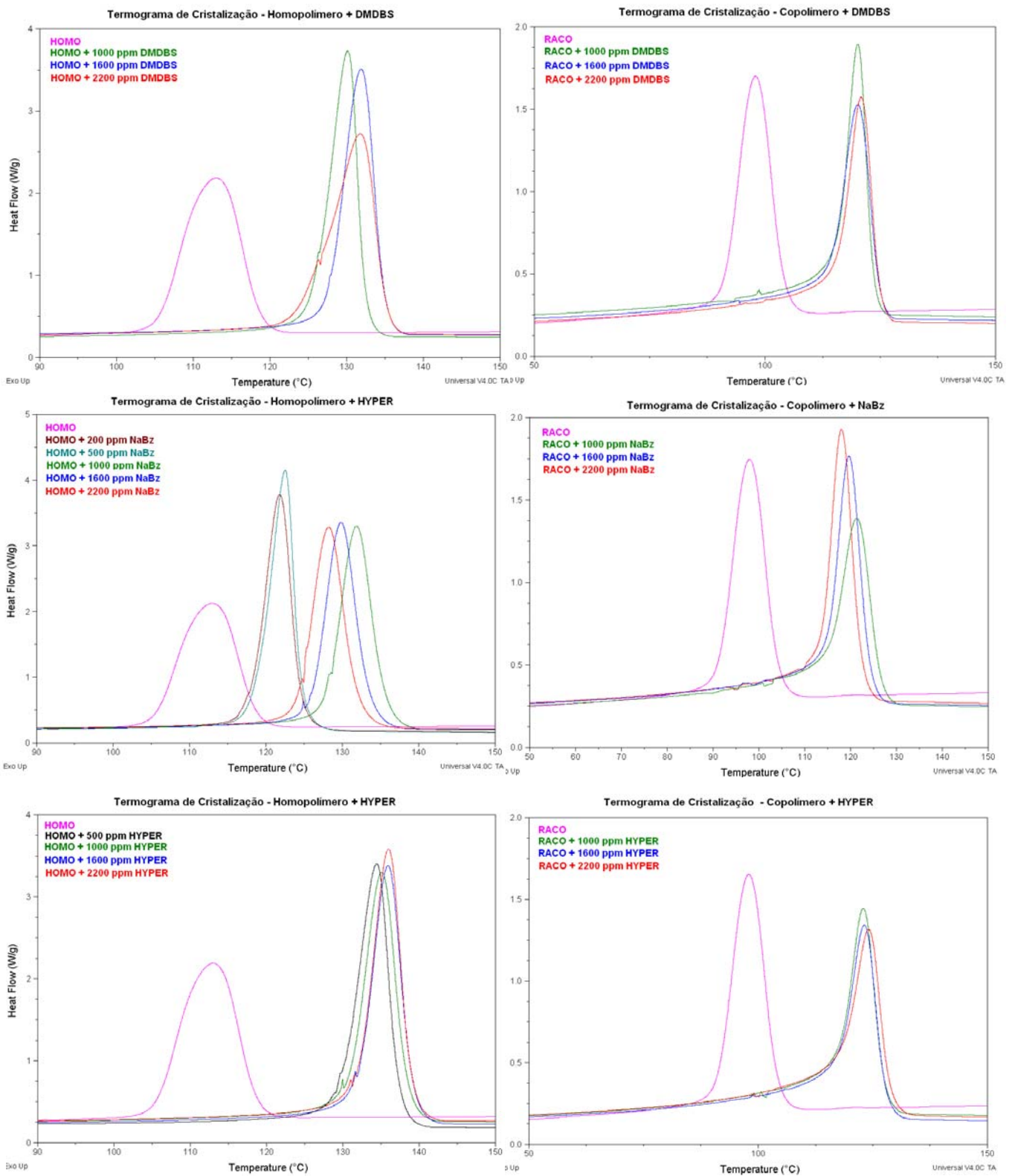


Figura 29: Termogramas de cristalização dos polipropilenos com diferentes teores de nucleantes

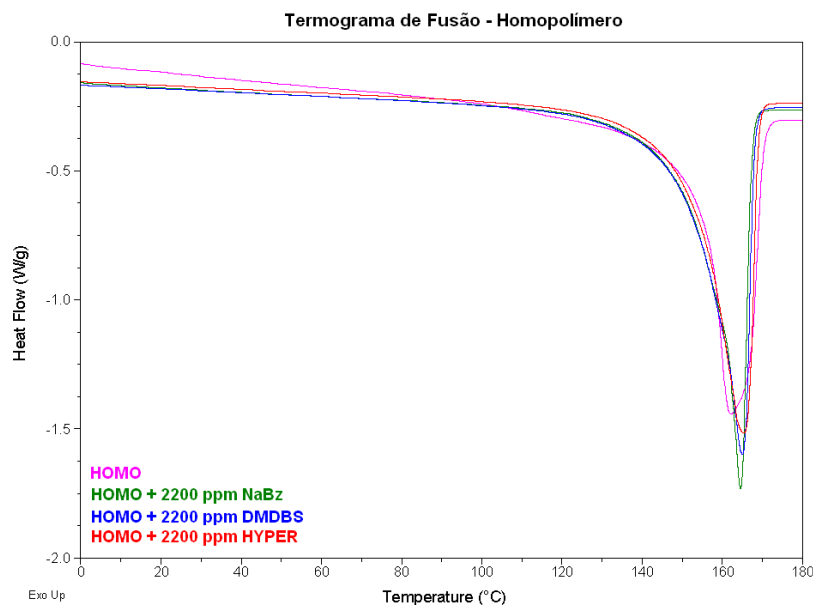


Figura 30: Termogramas de fusão do homopolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados

Ao analisar os termogramas de fusão das amostras, verifica-se que a adição de agentes nucleantes ao homopolímero não altera significativamente a temperatura de fusão (os valores estão dispostos na Tabela VII), mas ocorre um estreitamento do pico, como pode ser visto na Figura 30. Isso ocorre porque os cristais das amostras nucleadas apresentam tamanho mais uniforme que o homopolímero puro.

No caso do copolímero, a adição de agentes nucleantes faz com que se observem dois picos nas endotermas de fusão, como pode ser observado no termograma da Figura 31. O pico de fusão do copolímero puro é largo, pois o comonômero, aleatoriamente distribuído ao longo da cadeia, faz com que os segmentos de cadeia cristalizáveis tenham tamanhos mais heterogêneos, formando cristais com uma distribuição de tamanhos mais larga, que fundem em uma faixa de temperatura mais ampla que a do homopolímero. Além disso, a temperatura de fusão do copolímero é menor que a do homopolímero porque os cristais formados são menores e menos perfeitos. Ao se adicionar nucleantes ao copolímero, a cristalização é acelerada e grande parte dos segmentos cristalizáveis cristaliza em temperaturas mais altas do que cristalizariam na ausência do nucleante, apresentando tamanhos mais uniformes. Porém, existem segmentos de cadeia muito pequenos, mais modificados, que formam cristais menores, que fundem em temperatura mais baixa. A presença do nucleante faz com que os diferentes (tamanhos de) cristais formados no copolímero se dividam em dois grupos, os que fundem em uma temperatura

mais alta (151°C), que são maiores e mais perfeitos, formados pelas frações menos modificadas da cadeia, e os que fundem em temperaturas mais baixas (138°C), onde o pico de fusão também é mais largo, que são menores e com mais defeitos, que contêm as frações mais modificadas do polímero.

A presença de dois picos de fusão (ou mais) também pode ocorrer pela presença de diferentes fases cristalinas no polipropileno, que se formariam durante o resfriamento da amostra. Como a formação das fases cristalinas  $\gamma$  e  $\beta$  do polipropileno depende diretamente da taxa de resfriamento, as amostras de copolímero apresentadas na Figura 31 foram analisadas utilizando-se duas outras taxas de resfriamento para verificar essa hipótese. Os termogramas de fusão das amostras nas taxas de 5°C/min e 20°C/min estão dispostos nas Figuras 32 e 33.

Através dos termogramas de fusão das amostras de copolímero com diferentes nucleantes, apresentados nas Figuras 31, 32 e 33, verifica-se que os dois picos de fusão permanecem nas três taxas de resfriamento testadas, um pouco deslocados em relação ao eixo da temperatura, devido às diferentes taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas. Isso significa que os picos observados não se tratam de recristalização de uma das fases cristalinas do PP, mas sim de cristais de espessuras diferentes que apresentam diferentes pontos de fusão, como explicado anteriormente.

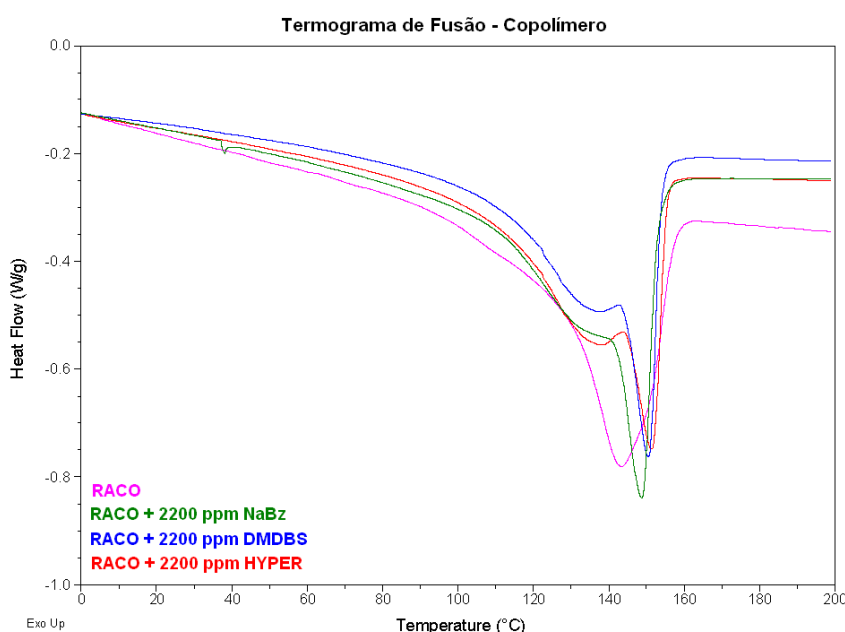


Figura 31: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (10°C/min)

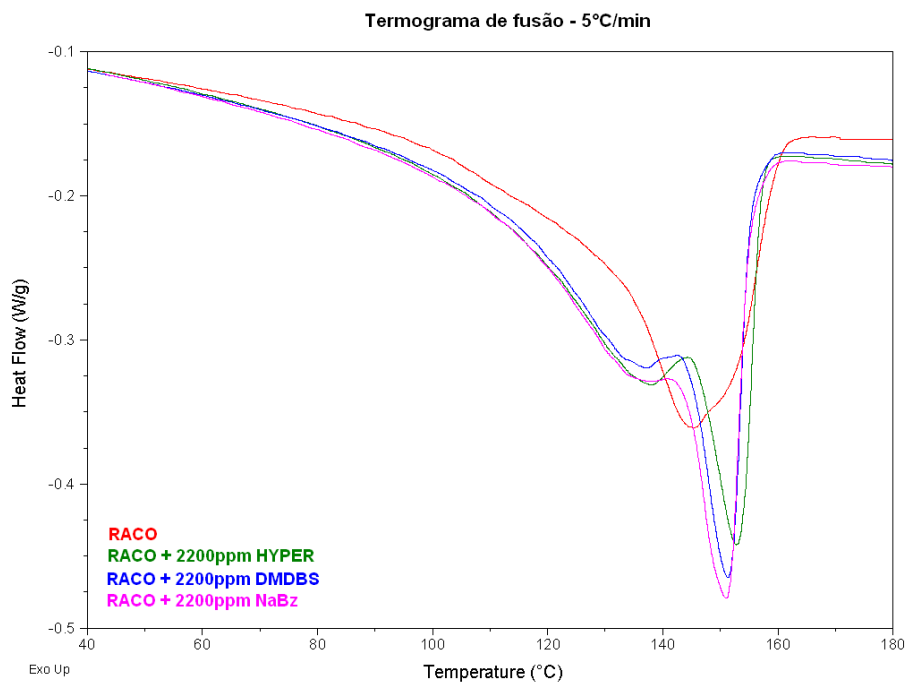


Figura 32: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (5°C/min)

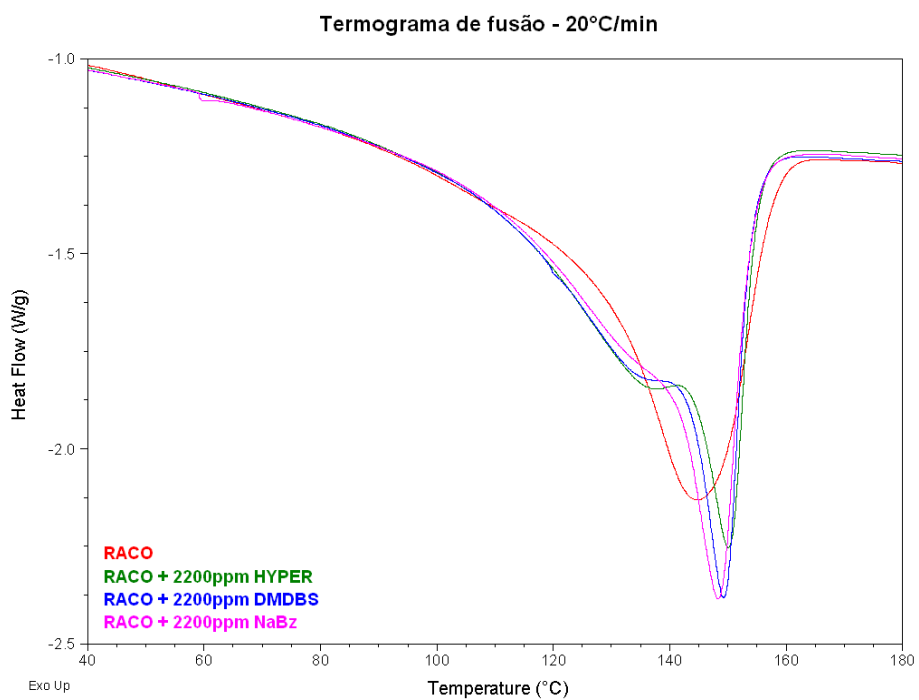


Figura 33: Termogramas de fusão do copolímero com 2200ppm dos diferentes nucleantes testados (20°C/min)



#### 4.2.2.2. Cristalinidade

A adição de agentes nucleantes pode causar mudanças na cristalinidade dos polímeros [11]. Entretanto, através dos cálculos realizados a partir das medidas de entalpia de fusão medidas no DSC, não é possível afirmar que a cristalinidade das amostras tenha mudado com a adição do nucleante, pois ocorreram pequenas variações, sem uma tendência definida. Além disso, o erro desta medida está na ordem de 10%, segundo os dados levantados no equipamento utilizado. Na Figura 34, encontra-se um gráfico com a cristalinidade das amostras puras e nucleadas, onde é possível verificar variações máximas de 3% para o homopolímero, e de 5% para o copolímero.

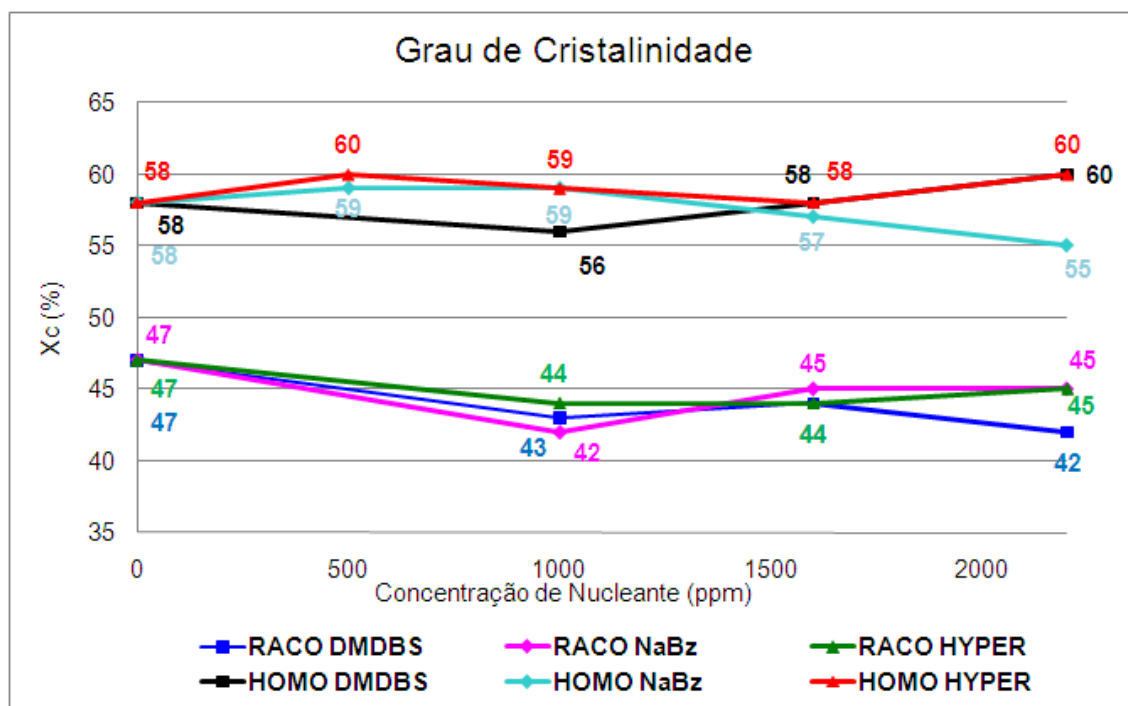


Figura 34: Variação do grau de cristalinidade dos PP's com diferentes teores de nucleante

#### 4.2.3. Cinética de cristalização

Foram realizados experimentos de cristalização isotérmicos para verificar a cinética de cristalização das amostras, em três temperaturas. Assim, foi possível observar tendências no comportamento das amostras nas diferentes temperaturas e calcular os parâmetros de Avrami.

#### 4.2.3.1. Cinética de cristalização do homopolímero

Para o homopolímero as isotermas foram realizadas nas seguintes temperaturas: 146,5°C, 147°C e 147,5°C. Os polipropilenos puros não cristalizaram nas temperaturas em que foram analisadas as amostras nucleadas. Foi necessário baixar a temperatura de isoterma para que houvesse cristalização do homopolímero puro, o que pode ser explicado pela diferença entre as temperaturas de cristalização entre as amostras nucleadas e a pura, como foi demonstrado anteriormente. Sendo assim, as amostras puras foram analisadas nas seguintes temperaturas: 134°C e 136°C.

Observando-se o perfil das curvas de cinética de cristalização isotérmica do polipropileno homopolímero com diferentes teores dos diferentes nucleantes (Figura 35), pode-se confirmar o comportamento observado nas exotermas de cristalização. Os homopolímeros nucleados apresentaram o mesmo comportamento nas três temperaturas testadas, variando apenas o tempo de cristalização, que foi maior para as temperaturas mais altas, como pode ser visto através do  $t_{1/2}$ , na tabela XII.

Na figura 36, encontra-se a sobreposição das cinéticas realizadas, a 146,5°C, para as formulações do homopolímero testadas neste trabalho. A velocidade de cristalização é maior com o nucleante HYPER, em todas as temperaturas testadas. Esse nucleante acelera a cristalização com maior eficiência que os demais nucleantes testados, nos três teores analisados. Observa-se, porém, que a variação na taxa não é muito significativa ao se aumentar o teor desse aditivo, confirmando o que foi observado ao se analisar a temperatura de cristalização, que seu desempenho máximo, em termos de propriedades térmicas, é alcançado com baixas concentrações.

O aumento do teor de NaBz faz com que a taxa de cristalização diminua, o que pode ser explicado pela aglomeração do aditivo, o que diminui o número de núcleos formados. Esse comportamento é o mesmo nas três temperaturas analisadas. Porém, ao ser comparado com os demais nucleantes testados, a taxa de cristalização alcançada com o NaBz é maior do que a alcançada com o DMDBS.

Observa-se que a cristalização mais lenta, nas três temperaturas, ocorre ao se adicionar 1000ppm de DMDBS. Porém, ao aumentar o teor do aditivo, ocorre um aumento significativo na taxa de cristalização. Isso indica que esse nucleante precisa de uma concentração mínima para começar a ter efeito nucleante no polipropileno, o que também

foi demonstrado em estudos sobre derivados de sorbitol [54, 62, 66, 68, 96]. Nesses estudos, verificou-se que é necessária uma concentração mínima, de 0,1% em massa, para a formação da rede tridimensional do DMDBS, o que está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho. Kristiansen et al.<sup>[96]</sup> mostraram que o melhor desempenho do DMDBS no PP ocorre entre 0,5 e 1% em massa.

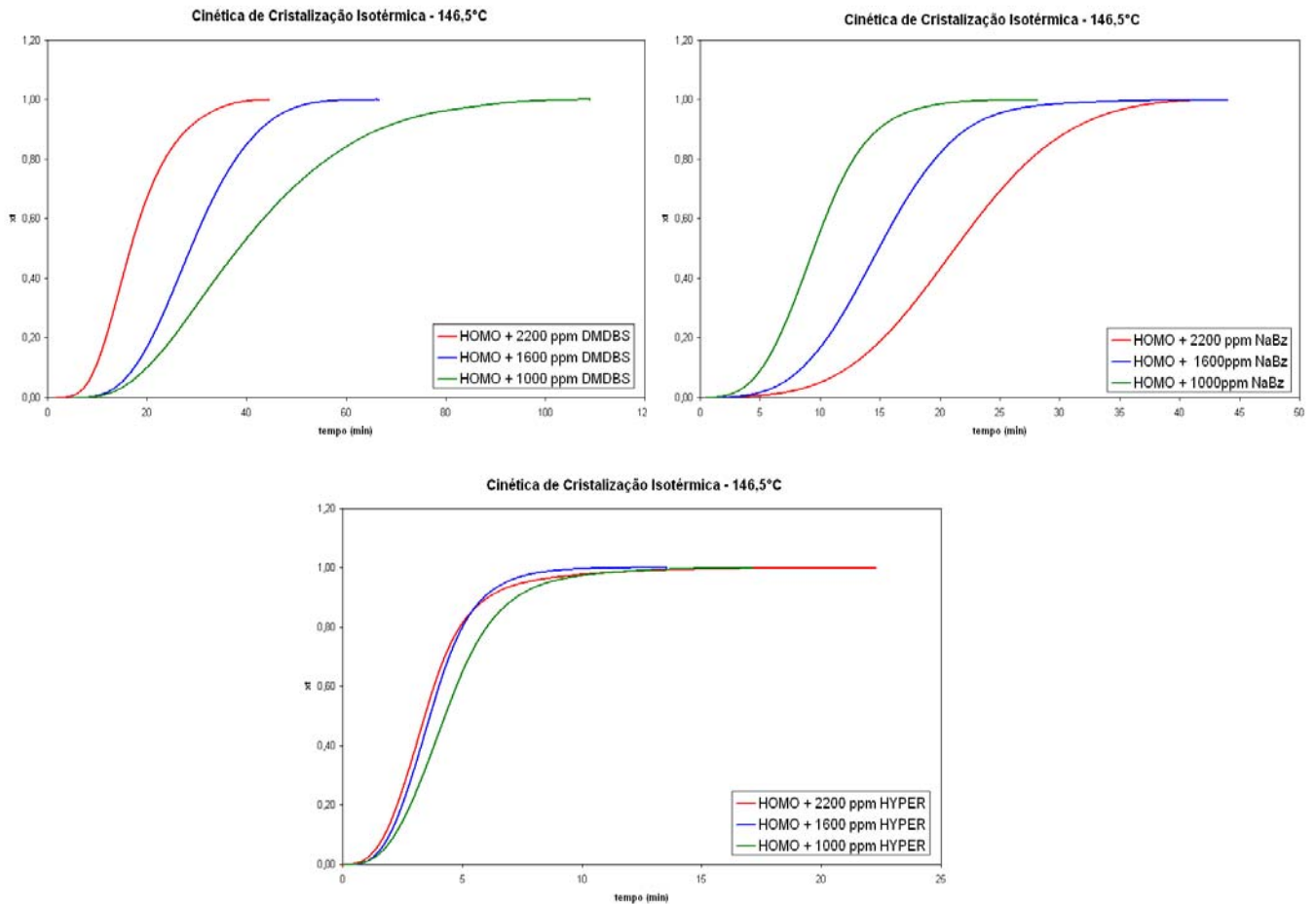


Figura 35: Cinética de cristalização isotérmica do homopolímero com três teores de diferentes nucleantes (146,5°C)

As amostras com 200 e 500ppm de NaBz não cristalizaram nas temperaturas utilizadas para as demais formulações do homopolímero. Assim, foi realizada uma única isoterma, a 143°C, com o objetivo de verificar o comportamento dessas amostras em comparação com a amostra com 1000ppm de NaBz (Figura 37). O que se verifica é que a taxa de cristalização das amostras com 200 e 500ppm de NaBz é praticamente igual, mas

bem mais lenta que a amostra com 1000ppm, o que pode ser explicado pela diferença das temperaturas de cristalização das amostras.

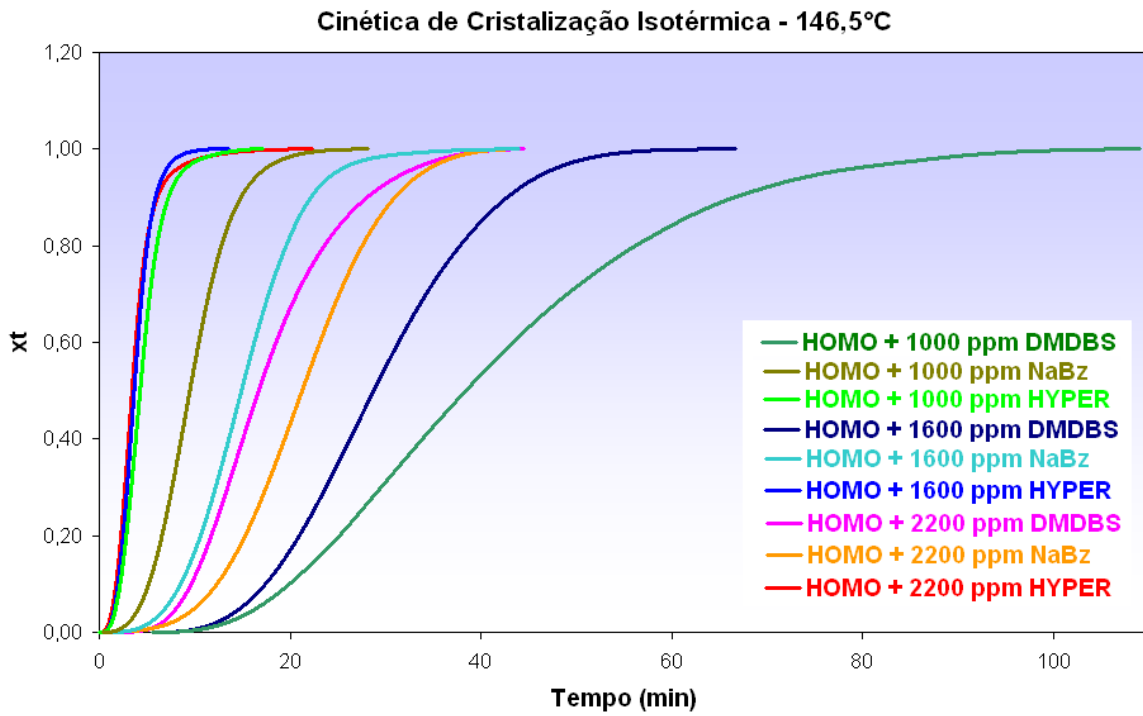


Figura 36: Cinéticas de cristalização do homopolímero com diferentes nucleantes a 146,5°C

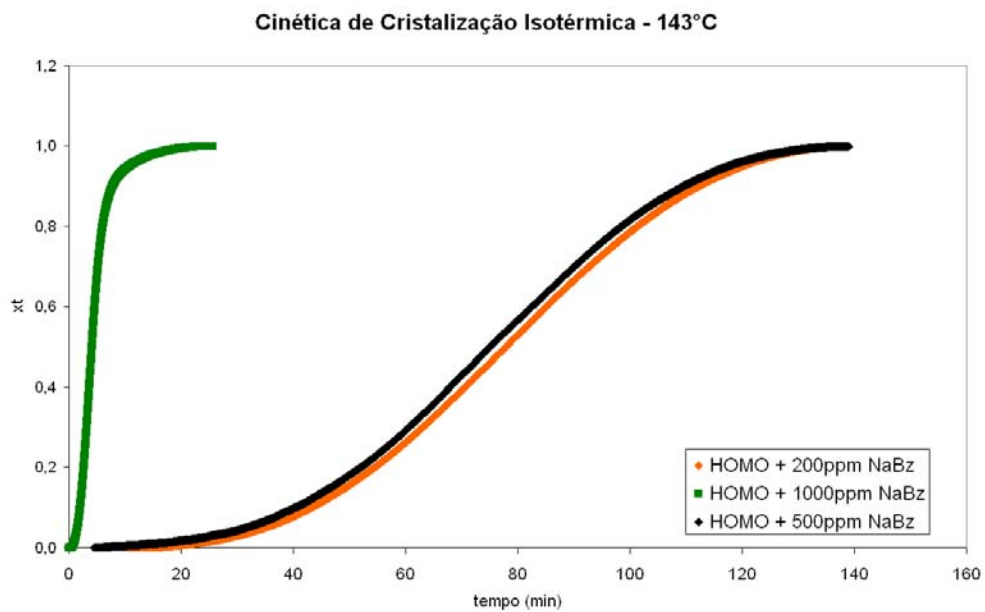


Figura 37. Cinética de cristalização do homopolímero com baixos teores de NaBz (143°C)

#### 4.2.3.2. Cinética de cristalização do copolímero

Para as amostras nucleadas de copolímero, as temperaturas das isotermas foram 137,5°C, 138°C e 138,5°C. O copolímero puro não cristalizou em nenhuma dessas temperaturas e foi analisado a 119°C e 121°C.

Na Figura 38, encontram-se as curvas de cinética de cristalização isotérmica (138,5°C) do polipropileno copolímero com diferentes teores dos nucleantes, onde verificam-se variações de velocidade entre os teores dos nucleantes, diferentes do que se esperaria observando as temperaturas de cristalização. Por exemplo, a amostra RACO + 1600ppm de NaBz apresenta uma cinética de cristalização mais rápida que a amostra com 1000ppm de NaBz, enquanto que sua  $T_c$  é 2°C menor. Além disso, nos copolímeros, a diferença entre as curvas de cinética dos diferentes teores de nucleante é menor do que o observado para o homopolímero. Na Figura 39, também é possível verificar que mesmo a diferença entre os diferentes nucleantes não é tão grande quanto o observado para o homopolímero.

A variação de 0,5°C na isoterma foi suficiente para ocasionar algumas inversões na taxa de cristalização entre os diferentes teores de mesmo aditivo. Por exemplo, a 138,5°C, a amostra com 1600ppm é a mais lenta, mas, a 138°C, esta amostra é a mais rápida, como pode ser verificado através do  $t_{1/2}$ , na Tabela XIII.

Observando-se a sobreposição das cinéticas de todas as amostras de copolímero, a 138,5°C, na Figura 39, verifica-se que, assim como ocorreu com o homopolímero, o nucleante HYPER é o que mais acelera a cristalização, havendo pouca variação entre os três teores testados.

No caso do NaBz, a amostra com 1000ppm começa a cristalização juntamente com a amostra com 1600ppm, porém essa última é mais rápida, enquanto que a primeira é lenta, mais lenta, inclusive, que a amostra com 2200ppm de NaBz, que começa a cristalização mais tarde.

Para o copolímero, a amostra com 1000ppm de DMDBS é mais lenta que as amostras com 1600 e 2200ppm (que apresentam curvas muito semelhantes), mas não se observa a discrepância em tempo de cristalização observado para o homopolímero, onde a amostra com 1000ppm de DMDBS levou quase o dobro de tempo da amostra com 2200ppm para cristalizar.

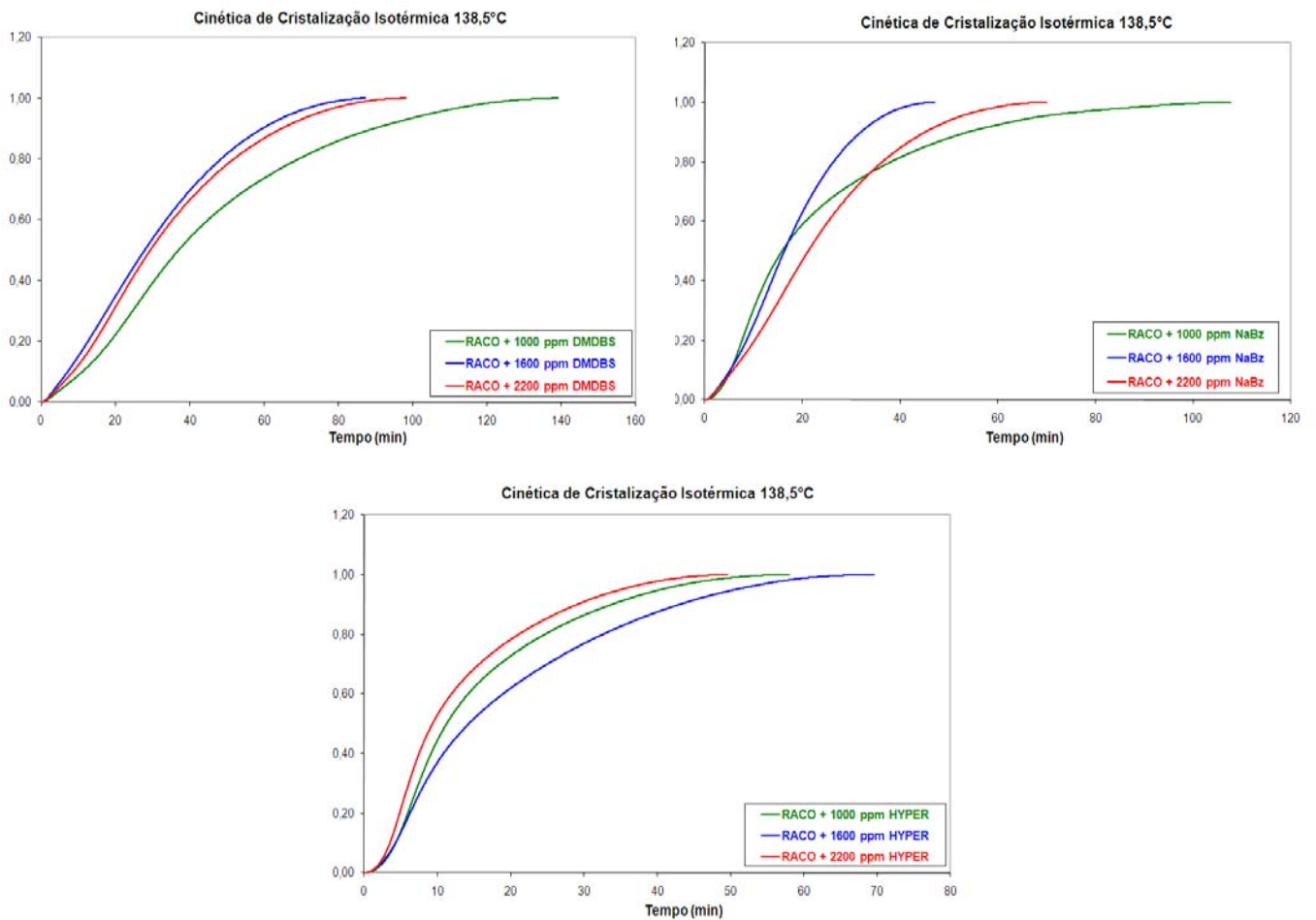


Figura 38. Cinética de cristalização isotérmica do copolímero com três teores de diferentes nucleantes (138,5°C)

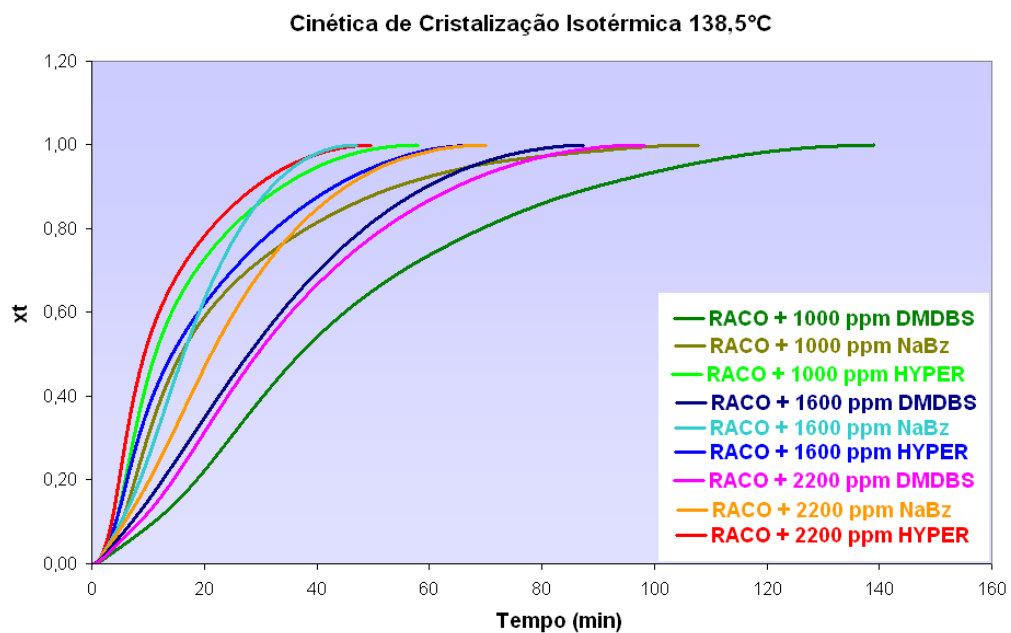


Figura 39. Cinéticas de cristalização do copolímero com diferentes nucleantes a 138,5°C

#### 4.2.3.3. Coeficientes de Avrami

Aplicando-se a equação linearizada de Avrami nos dados de cinética de cristalização, é possível calcular, através da equação da reta, os coeficientes  $n$  (constante de Avrami) e  $k$  (constante cinética de Avrami). Na Figura 40, encontra-se um exemplo das retas obtidas através da linearização das curvas da amostra HOMO + 1000ppm HYPER, em três temperaturas. Através da equação da reta, foram calculados  $n$  (declividade da reta) e  $k$  (intercepto é igual ao  $\log k$ ). Os coeficientes foram calculados para cada amostra em cada temperatura e foi calculada a média para cada formulação. Os resultados estão dispostos nas tabelas X, XI, XII e XIII.

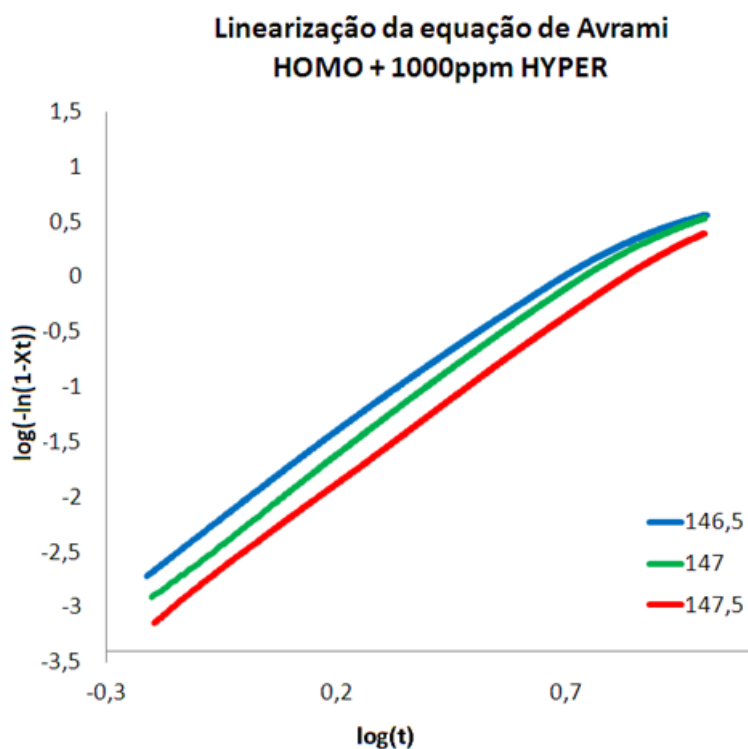


Figura 40. Linearização da equação de Avrami para a amostra HOMO + 1000ppm HYPER, em três temperaturas

Para os polipropilenos puros, foram calculados os parâmetros de Avrami em apenas duas temperaturas. O valor de  $n$  para o homopolímero foi de 2,7 e para o copolímero 1,8. Os valores de  $n$  do homopolímero estão de acordo com resultados encontrados na literatura [51, 97, 98].

Para o homopolímero nucleado, os valores de  $n$  ficaram em torno de 3,0, variando entre 2,1 e 3,4, ou seja, a cristalização ocorre formando cristais que variam entre bidimensionais e tridimensionais. Os menores valores de  $n$  foram encontrados para as amostras que apresentaram cristais de menores tamanhos (HYPER e DMDBS). Os valores de  $k$  deveriam diminuir com o aumento da temperatura. No caso dos valores medidos, é possível observar essa tendência para algumas das formulações, mas em outros casos ocorrem inversões, talvez, pelo fato de as temperaturas das isotermas variarem apenas 0,5°C umas das outras.

Para o copolímero, os valores de  $n$  são menores do que para o homopolímero, de um modo geral, o que pode ser justificado pelo tamanho dos cristais formados. Resultado semelhante já foi encontrado em trabalhos anteriores <sup>[99]</sup>, onde quanto maior o teor de comonômero, menor o valor de  $n$  encontrado.

Os valores de  $k$  e os valores de  $t_{1/2}$  refletem o comportamento da cinética de cristalização. Sendo possível verificar diminuição desses valores com o aumento do teor de NaBz (devido a aglomeração),  $k$  e  $t_{1/2}$  muito semelhantes entre os diferentes teores das amostras nucleadas com HYPER e um aumento significativo nos valores de  $k$  e  $t_{1/2}$  quando se aumento de 1000 para 2200ppm o teor de DMDBS.

Tabela X. Parâmetros de Avrami para o homopolímero

Coeficientes	n		n Médio	k		t <sub>1/2</sub> (min)	
	134°C	136°C		134°C	136°C	134°C	136°C
HOMO	2,5	2,8	2,7	9,23E-05	6,11E-05	30,1	32,9

Tabela XI. Parâmetros de Avrami para o copolímero

Coeficientes	n		n Médio	k		t <sub>1/2</sub> (min)	
	119°C	121°C		119°C	121°C	119°C	121°C
RACO	1,7	1,9	1,8	5,88E-03	1,79E-03	14,1	14,8



Tabela XII: Parâmetros de Avrami para o homopolímero com diferentes nucleantes

	Coeficientes		n			n Médio	k			t <sub>1/2</sub>		
	Isotermas		146,5°C	147°C	147,5°C		146,5°C	147°C	147,5°C	146,5°C	147°C	147,5°C
	HOMO	DMDBS	1000	3,1	3,4		2,7	3,1	2,51E-06	7,94E-07	3,98E-05	47,4
1600			3,0	2,7	3,2	3,0	2,51E-05	1,00E-04	5,01E-06	28,8	27,3	40,7
2200			2,1	2,1	2,2	2,1	2,51E-03	1,58E-03	6,31E-04	16,7	19,1	24,6
NaBz		1000	3,1	3,0	3,4	3,2	6,31E-04	6,31E-04	1,58E-04	9,5	10,2	11,8
		1600	3,1	3,0	3,1	3,1	1,26E-04	1,58E-04	2,51E-05	14,9	16,3	20,0
		2200	3,5	3,2	3,4	3,4	1,58E-05	3,16E-05	1,58E-05	21,3	22,0	24,0
HYPER		1000	3,0	3,2	3,1	3,1	1,00E-02	6,31E-03	3,16E-03	4,3	4,8	5,9
		1600	2,9	2,7	2,9	2,8	1,58E-02	2,00E-02	1,00E-02	3,7	3,8	4,4
		2200	2,7	2,9	3,1	2,9	2,51E-02	1,58E-02	7,94E-03	3,4	3,8	4,4

Tabela XIII: Parâmetros de Avrami para o copolímero com diferentes nucleantes

	Coeficientes		n			n Médio	k			t <sub>1/2</sub>		
	Isotermas		137,5°C	138°C	138,5°C		137,5°C	138°C	138,5°C	137,5°C	138°C	138,5°C
	RACO	DMDBS	1000	2,1	2,0		2,2	2,1	2,00E-03	3,16E-03	3,16E-03	34,2
1600			1,6	2,0	1,9	1,8	6,31E-03	1,58E-03	3,16E-03	21,1	22,0	27,9
2200			3,0	3,4	2,9	3,1	2,51E-04	1,26E-03	3,98E-03	18,2	18,4	29,4
NaBz		1000	1,0	1,2	1,8	1,3	5,01E-02	2,51E-02	5,01E-03	11,7	18,0	15,8
		1600	2,3	2,1	2,7	2,4	2,00E-03	2,00E-03	6,31E-03	12,4	17,4	16,3
		2200	1,6	1,8	1,3	1,6	5,01E-03	3,98E-03	1,00E-02	15,9	17,6	21,2
HYPER		1000	1,1	1,0	1,1	1,0	7,94E-02	6,31E-02	5,01E-02	8,7	11,7	11,3
		1600	1,3	1,5	1,1	1,3	6,31E-02	3,16E-02	3,16E-02	7,0	7,7	14,3
		2200	1,1	1,0	0,9	1,0	1,26E-01	7,94E-02	1,00E-01	5,9	9,8	9,3

#### 4.2.4. Microscopia ótica (MO)

Foram analisados, por microscopia ótica, apenas as amostras de homopolímero puro e com 1000ppm de cada um dos três nucleantes. As demais formulações não foram analisadas pois, como pode ser visto na Figura 41, os esferulitos ficam muito pequenos nas amostras nucleadas, não sendo possível perceber diferenças entre as formulações através dessa técnica. As amostras de copolímero não foram analisadas pelo mesmo motivo (cristais muito pequenos, mesmo para a amostra pura).

Através da microscopia ótica, é possível verificar o comportamento observado nas análises de DSC e cinética de cristalização. As análises foram realizadas a 145°C.

Na Figura 41, observa-se a diferença no tamanho dos esferulitos formados. No homopolímero puro, pode-se visualizar esferulitos grandes e perfeitos. Nas amostras nucleadas com NaBz e HYPER, o tamanho dos esferulitos é tão pequeno que não é possível distingui-los. No caso do DMDBS, mesmo após 55 minutos a 145°C, não se percebe a presença de esferulitos, mas acredita-se que ocorra cristalização, visto que na

isoterma realizada no DSC, a 146,5°C, o  $t_{1/2}$  dessa amostra é de 47,5 minutos. Provavelmente, os cristais formados são muito pequenos, tornando difícil a visualização dos mesmos por esta técnica.

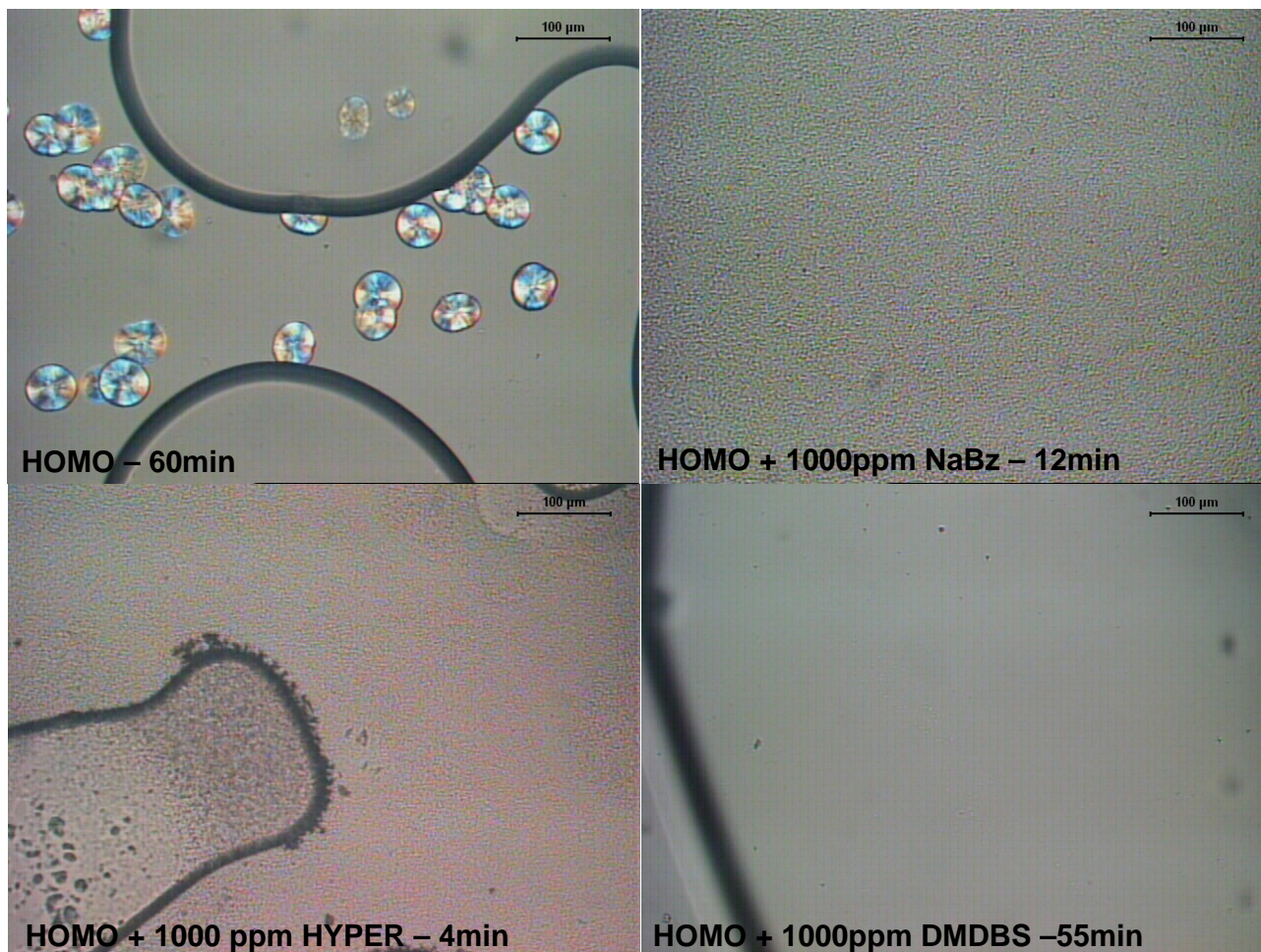


Figura 41: microscopia ótica do homopolímero com e sem nucleantes a 145°C

Os tempos indicados em cada uma das imagens da Figura 41 refletem o comportamento observado na cinética de cristalização (DSC), ou seja: na concentração de 1000ppm, o nucleante HYPER é o mais eficiente, seguido do NaBz, seguido do DMDBS.

Adicionando-se 2200ppm de DMDBS, verifica-se, com apenas 10 minutos de isoterma (Figura 42), a presença de cristais, mas não é possível definir esferulitos na estrutura formada, o que também foi observado em outros estudos <sup>[64, 100]</sup>, que reportam que não é possível detectar a presença (textura característica) de esferulitos no polipropileno clarificado com DMDBS e outros derivados do sorbitol.

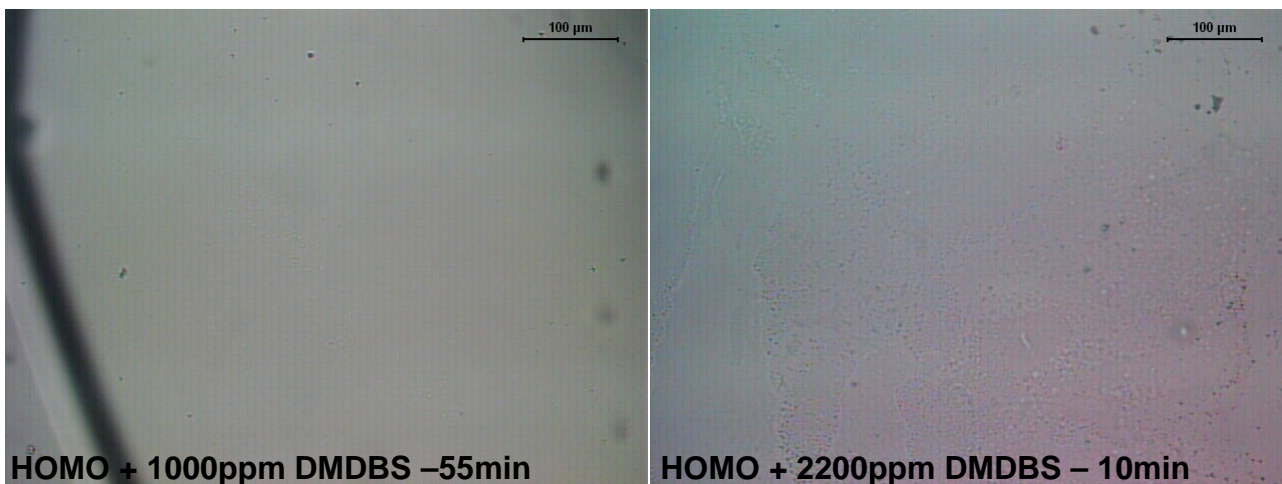


Figura 42: Comparação entre 1000 e 2200ppm de DMDBS no homopolímero a 145°C

#### 4.2.5. Microscopia de força atômica

Através das imagens geradas no microscópio de força atômica, verifica-se que apenas a amostra HOMO apresentou esferulito com borda definida, ratificando as observações realizadas por microscopia ótica. Além disso, este esferulito apresenta altura e textura, ou seja, não se trata de uma morfologia plana, como pode ser percebido na Figura 43.

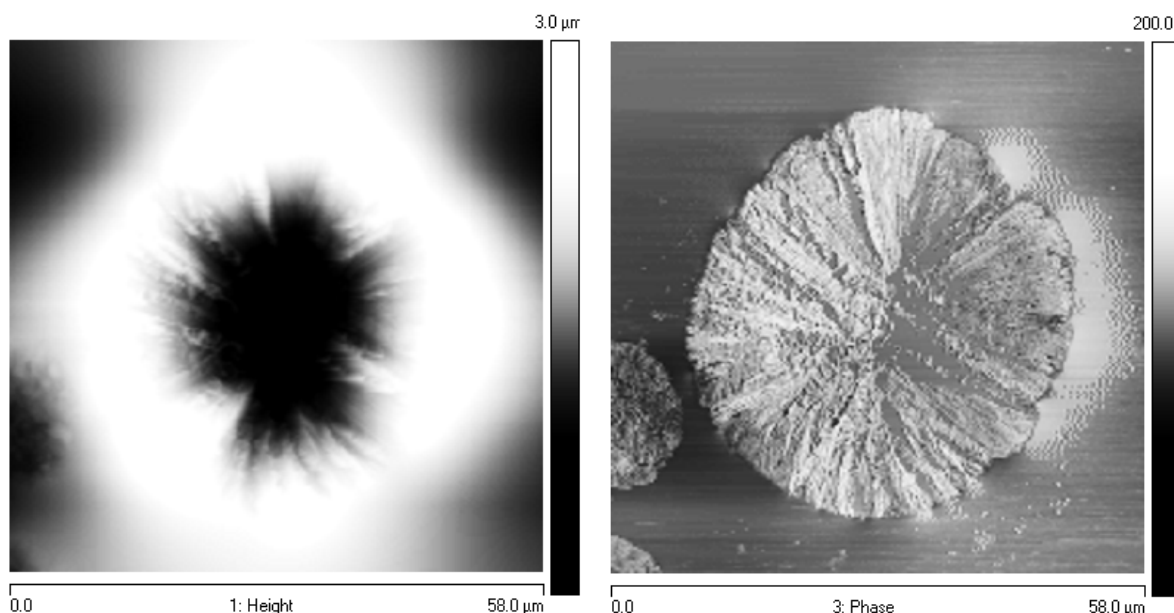


Figura 43: Imagem de AFM do esferulito formado durante a cristalização, a 145°C, do PP homopolímero puro. Este esferulito tem o diâmetro de aproximadamente 40µm



Nas imagens de topografia, as regiões mais escuras indicam menor altura. Na imagem de fase, verifica-se, através das diferenças de contraste, as regiões cristalinas (duras) e as regiões da amostra que ainda encontram-se no estado fundido (moles e/ou pegajosas).

As análises de AFM foram realizadas em isoterma de 145°C para o HOMO (Figura 44) e de 155°C para os homopolímeros nucleados (1000ppm).

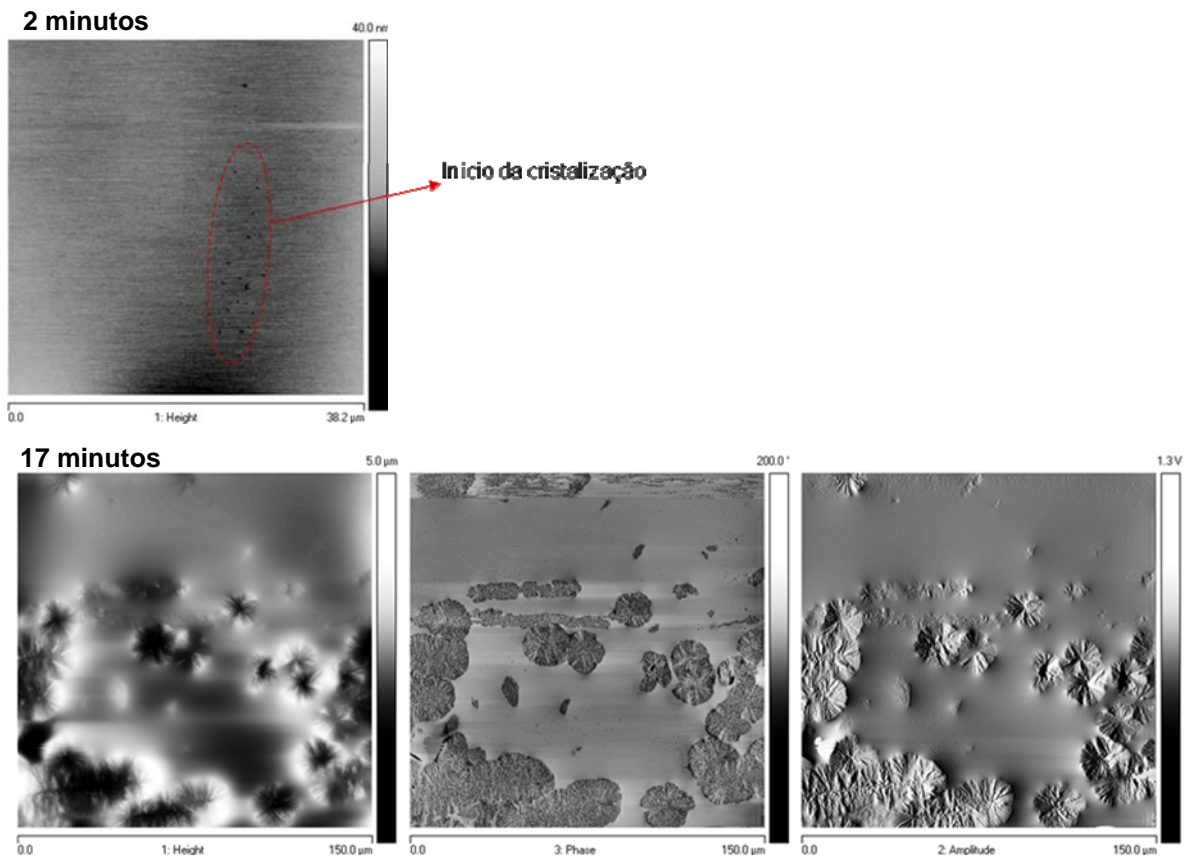


Figura 44: Imagens de AFM da amostra HOMO a 145°C

Na Figura 45, é possível visualizar a formação e o crescimento dos cristais da amostra HOMO + 1000ppm de NaBz ao longo do tempo. A presença de NaBz, favorece a redução no tamanho do esferulito, em relação ao homopolímero puro. Nas imagens, visualiza-se os esferulitos em processo de formação, sendo possível distinguir as primeiras lamelas formadas. O mesmo ocorre no caso da amostra HOMO + 1000ppm HYPER (Figura 46).

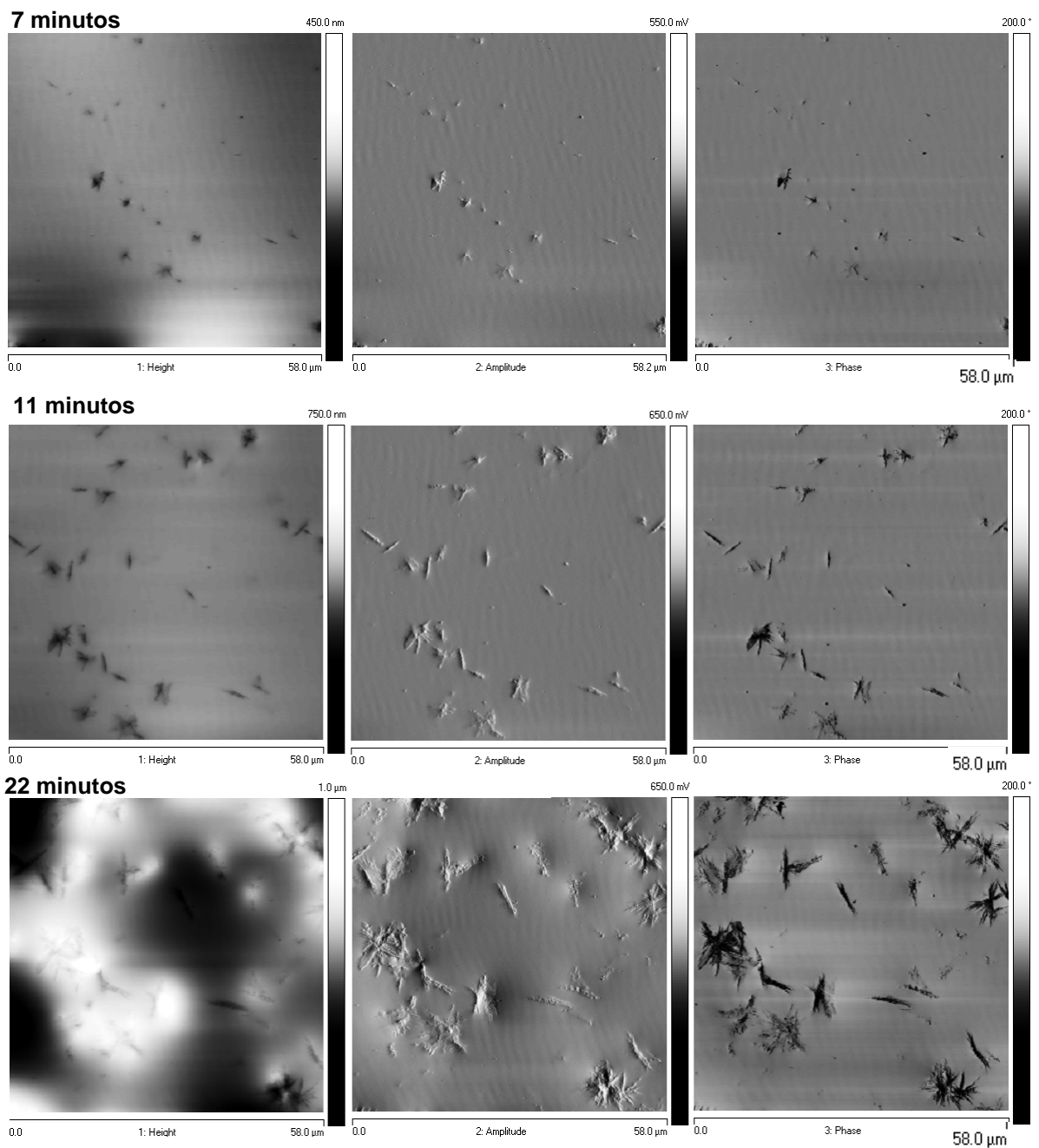


Figura 45: Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de NaBz a 155°C

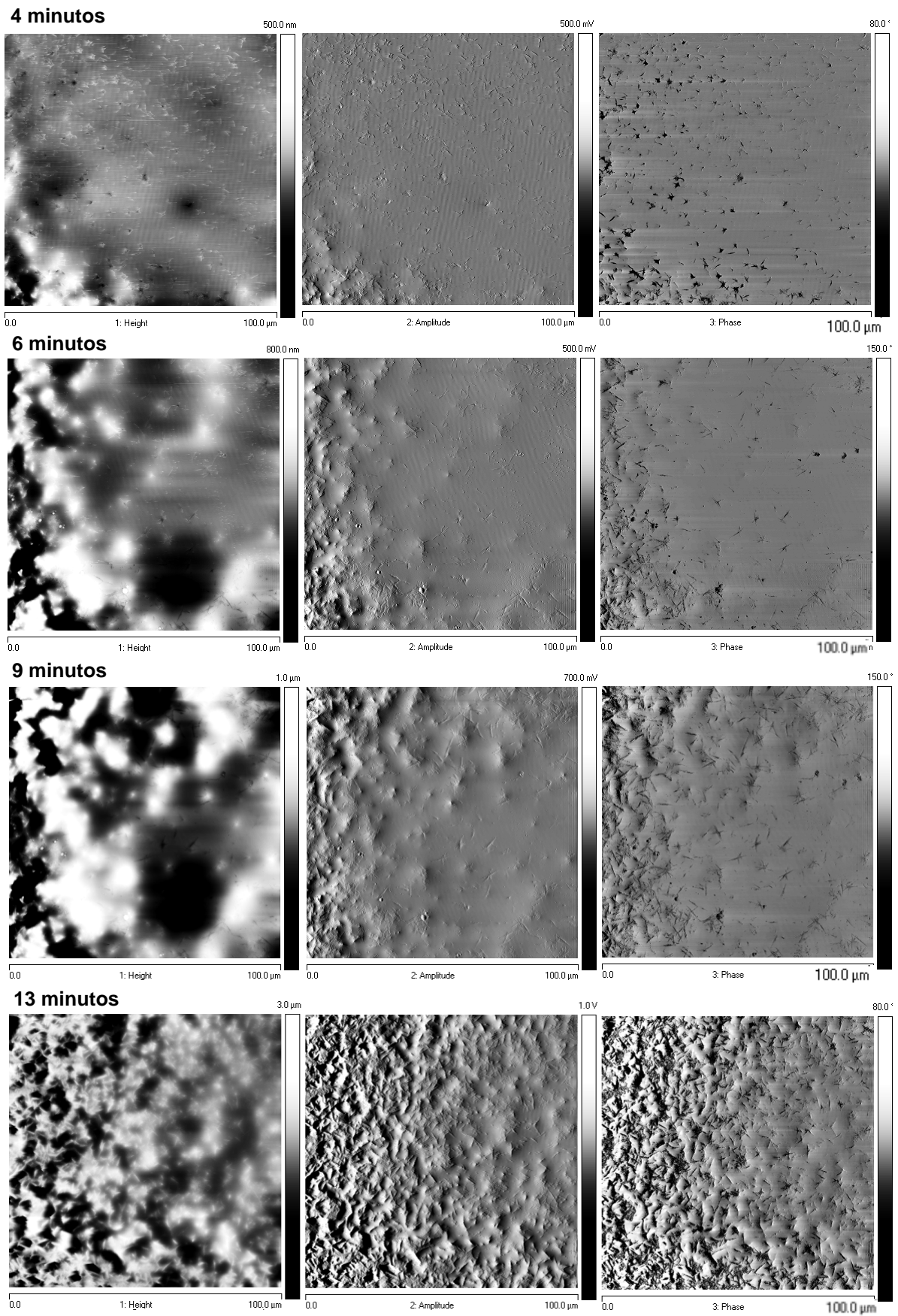


Figura 46. Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de HYPER a 155°C

Comparando as imagens das amostras com 1000ppm de NaBz e HYPER, na Figura 47, verifica-se que ambos apresentaram morfologia semelhante, porém a presença do nucleante HYPER favoreceu a redução do tamanho do cristal, além do aumento do número de núcleos de cristalização. Apesar de não ser possível visualizar com perfeição os esferulitos, pode-se verificar a diferença na cinética de cristalização das duas amostras, visto que o tempo de isoterma da amostra com NaBz é de 22 minutos, enquanto a isoterma da amostra com HYPER é de 13 minutos, e, no entanto, o número de núcleos formados na amostra com HYPER é bem superior a amostra com NaBz. Nas imagens das amostras nucleadas, não se consegue distinguir nenhum esferulito, mas estruturas na forma de ramos, distribuídos radialmente em torno de um núcleo, que, possivelmente, são o início da formação dos esferulitos.

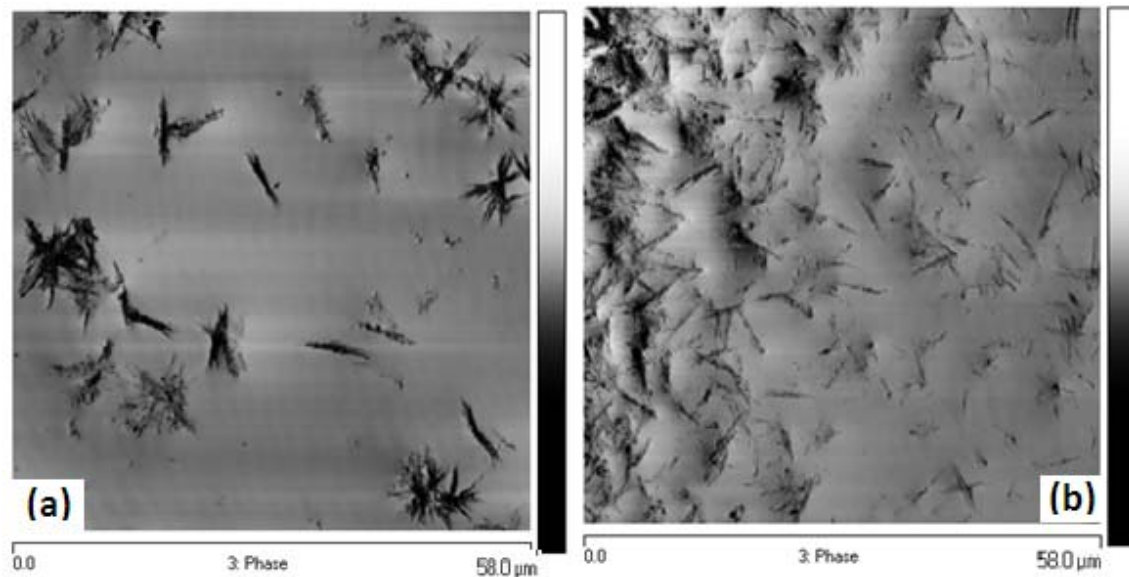


Figura 47. Comparação entre o tamanho dos esferulitos formados nas amostras de homopolímero com (a) NaBz (isoterma 22 de minutos, a 155°C) e (b) HYPER (isoterma de 13 minutos, a 155°C)

Já na amostra HOMO + 1000ppm de DMDBS, não é possível verificar a morfologia característica do esferulito, nem estruturas semelhantes, como pode ser visualizado nos diferentes aumentos das imagens de AFM dispostos na Figura 48. O que se observa é uma estrutura fibrilar muito fina e única, de redes de entrelaçamento, sem a formação de núcleos, o que também foi observado em trabalhos realizados com nucleantes derivados do sorbitol [55, 64, 68, 100]. Provavelmente, essa morfologia é responsável pela melhoria nas

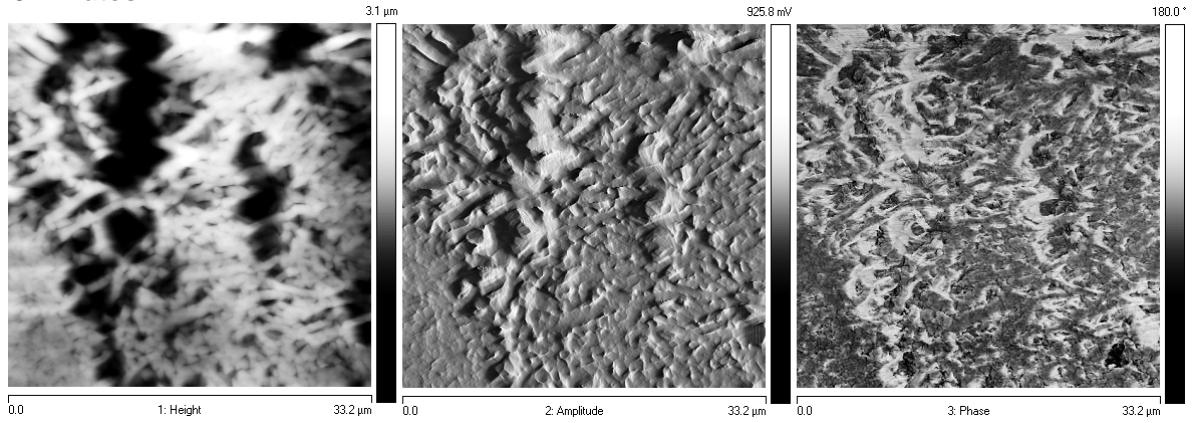
propriedades óticas, diminuindo sensivelmente a interação da fase cristalina com a luz visível, justificando o seu emprego como clarificante, além de agente de nucleação.

A análise de AFM da amostra RACO (copolímero puro) foi realizada em diferentes isotermas. Iniciou-se com isoterma de 140°C, onde foi possível observar a formação de algumas formas cristalinas (Figura 49). Como o crescimento dos cristais é muito lento, optou-se por baixar a temperatura, gradualmente. Foram obtidas imagens a 135, 130 e 125°C (Figuras 50, 51 e 52). Nas imagens de AFM foi possível identificar, além de esferulitos, estruturas supermoleculares cristalinas que não se parecem com esferulitos, devido a sua morfologia retangular, onde é possível verificar a presença de lamelas. Essas estruturas podem ser chamadas de “quadritos” e foram descritas na literatura como uma das estruturas supermoleculares do PP. Apesar dessa forma ser mais comumente encontrada em cristalizações em solução, Weng et al. <sup>[29]</sup> afirmam que esse tipo de estrutura pode ser encontrada em PP cristalizado a partir do estado fundido, porém não é comumente visualizada pois apresenta uma estrutura muito fina e raramente seu plano transversal coincide com o plano da amostra.

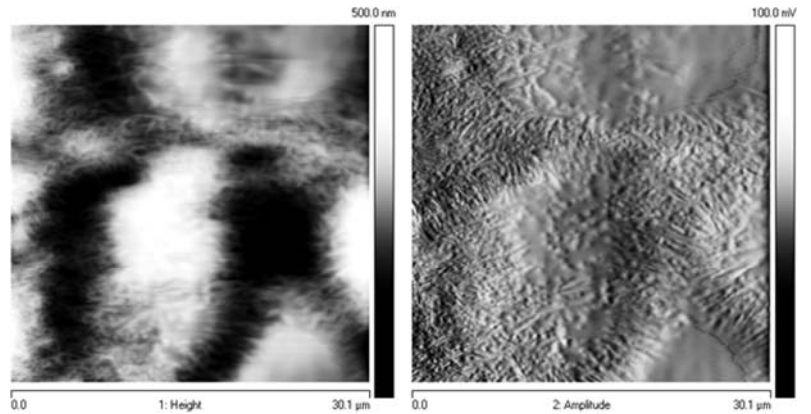
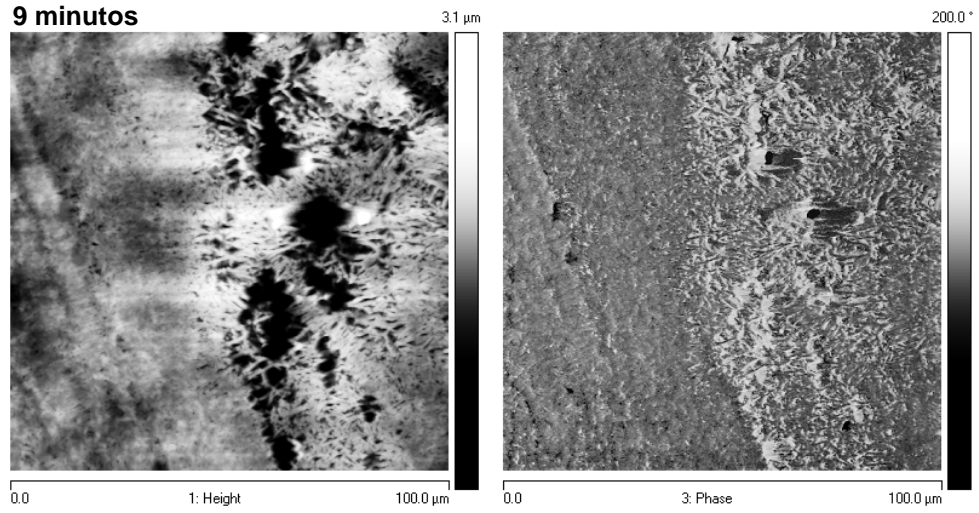
Dentre os copolímeros nucleados, foi realizada análise de AFM somente para a amostra RACO + 1000ppm de NaBz. A análise foi realizada em uma isoterma de 140°C, onde a cristalização ocorreu lentamente. As imagens podem ser observadas na Figura 53. Apesar dos cristais da amostra nucleada apresentarem tamanho bem reduzido, em relação ao RACO, é possível (principalmente na isoterma de 20 minutos) visualizar as estruturas cristalinas “quadritos”.



5 minutos



9 minutos



11 minutos

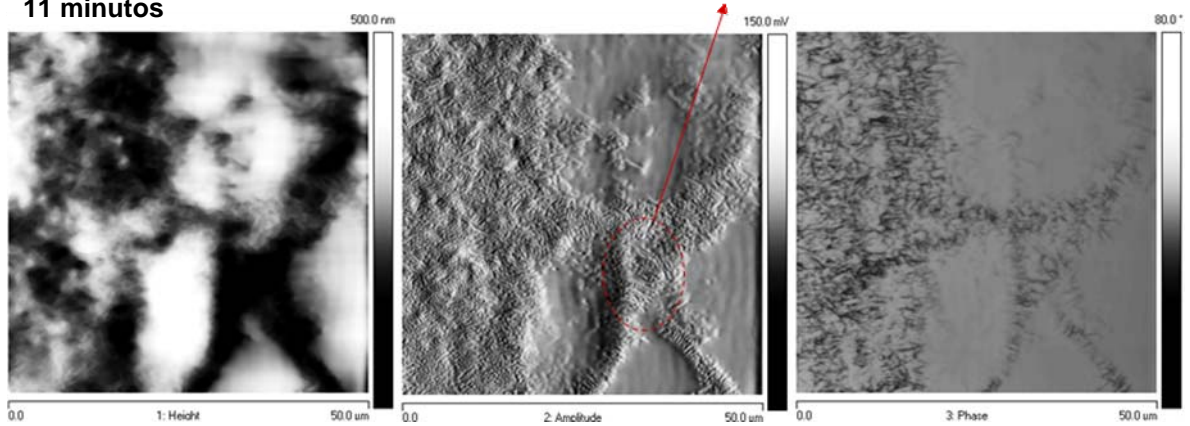
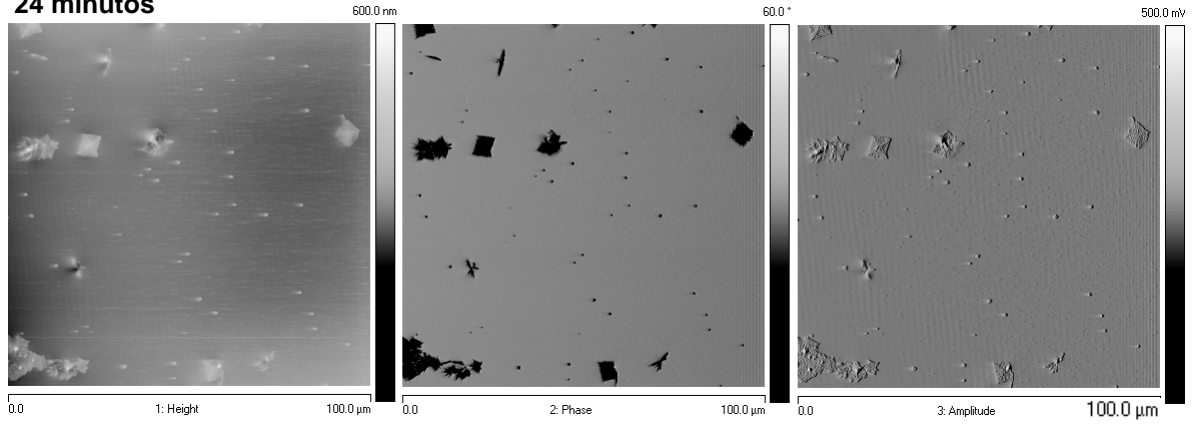


Figura 48: Imagens de AFM da amostra HOMO + 1000ppm de DMDBS a 155 $^\circ\text{C}$

**24 minutos**



**33 minutos**

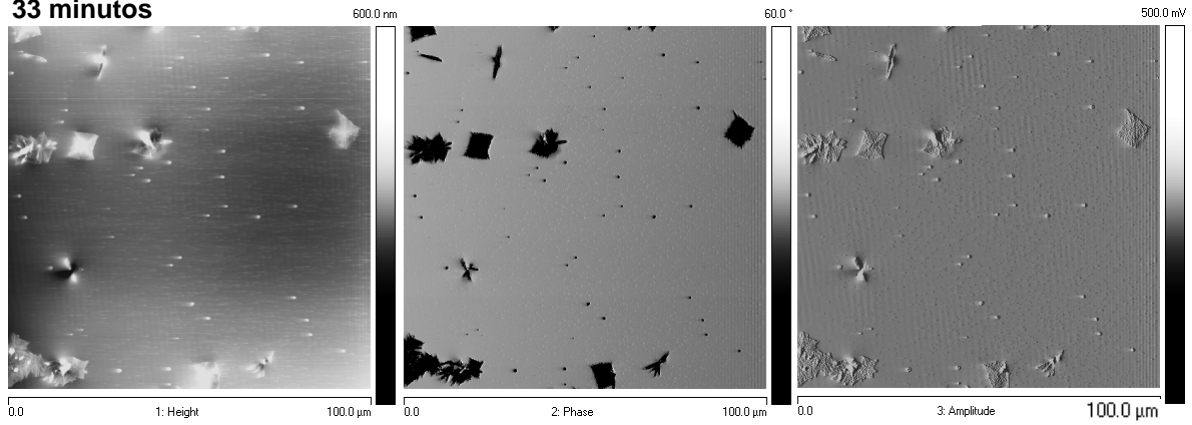


Figura 49: Imagens de AFM da amostra RACO a 140°C

**37 minutos**

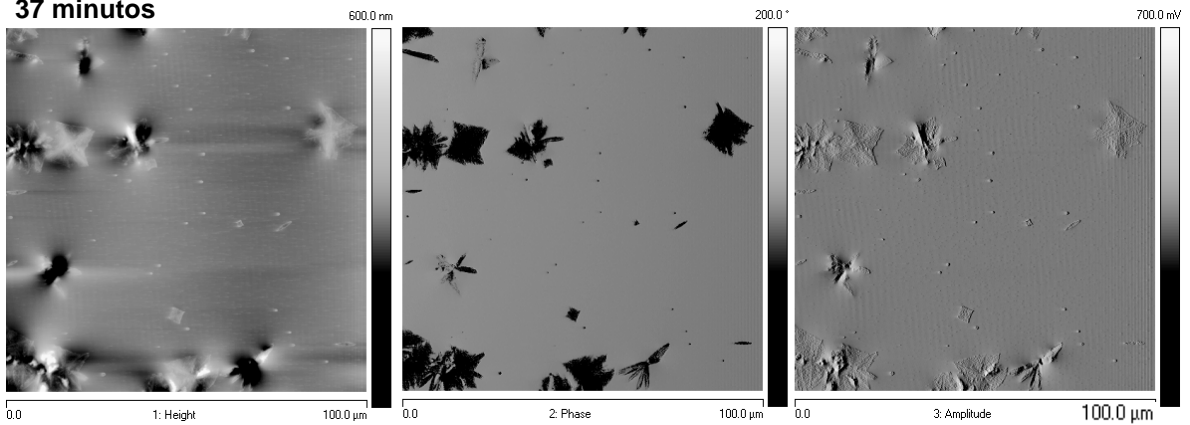


Figura 50: Imagens de AFM da amostra RACO a 135°C

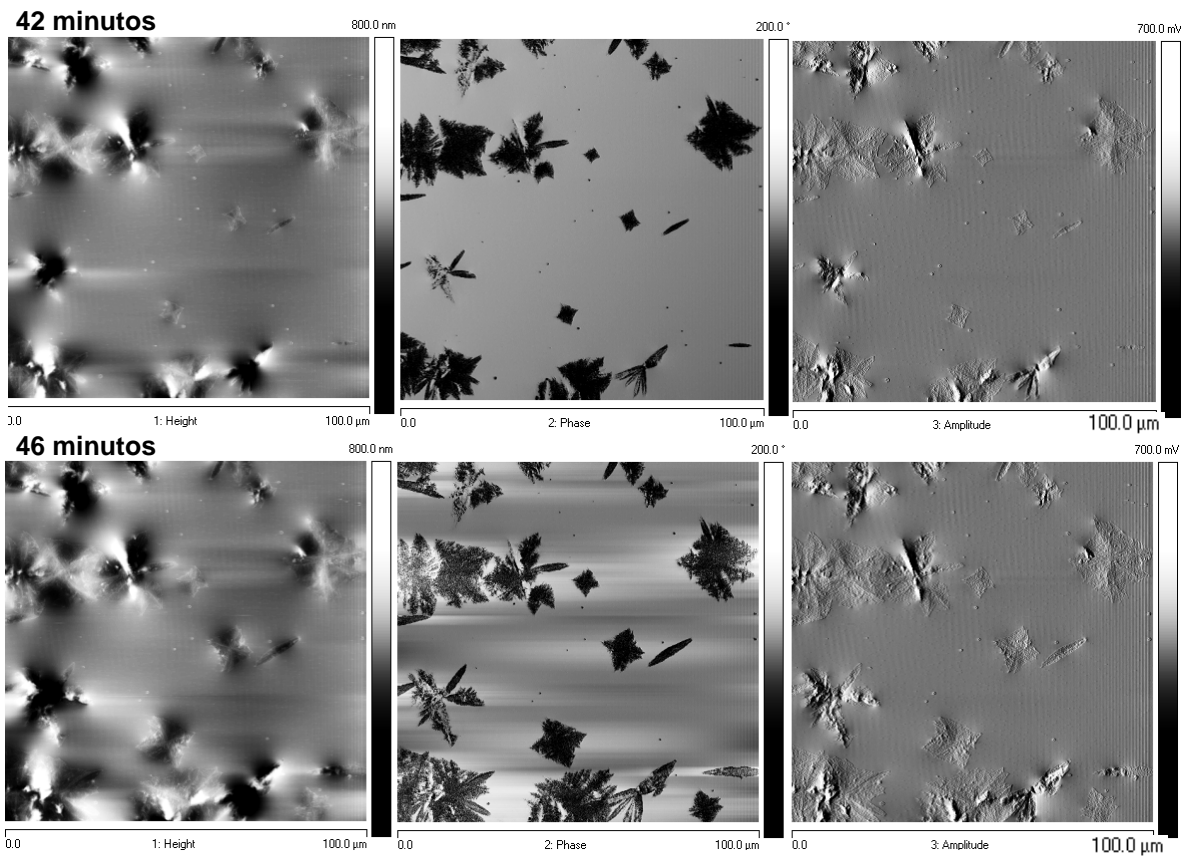


Figura 51: Imagens de AFM da amostra RACO a 130°C

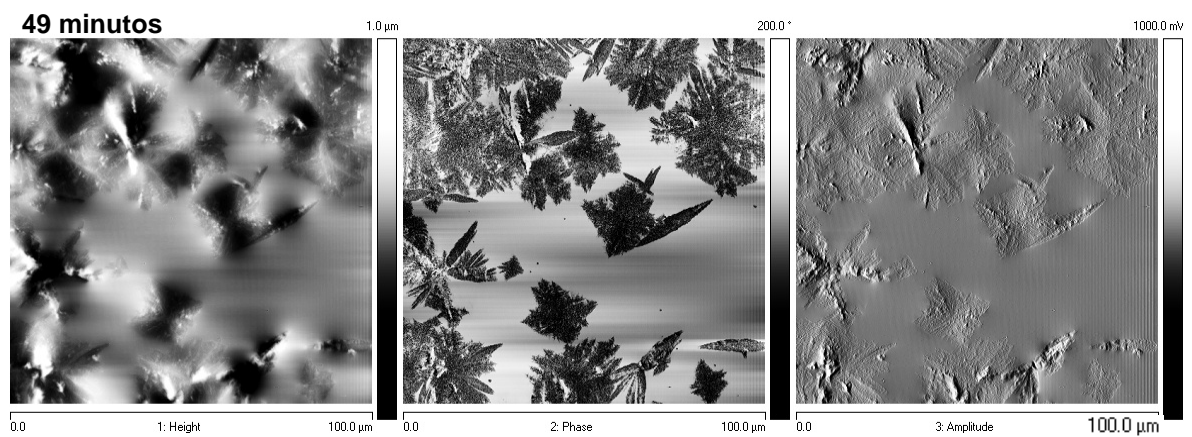
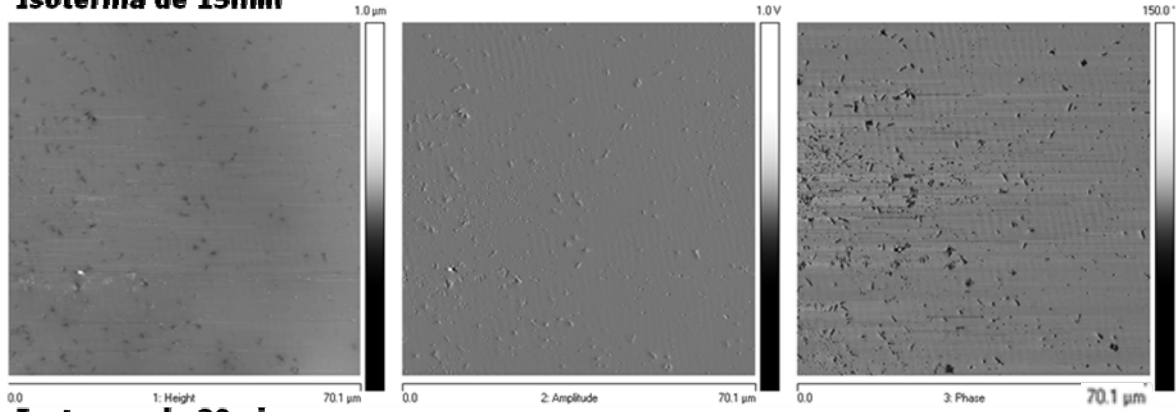
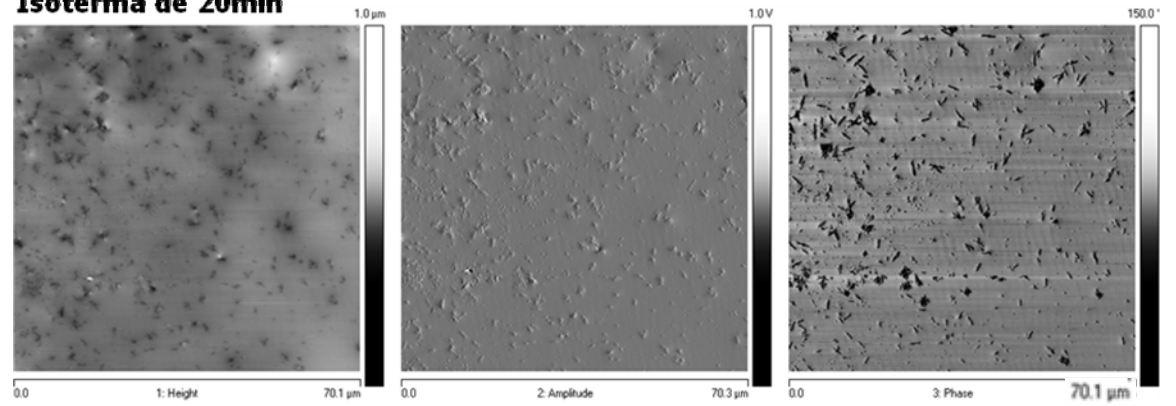


Figura 52: Imagens de AFM da amostra RACO a 125°C

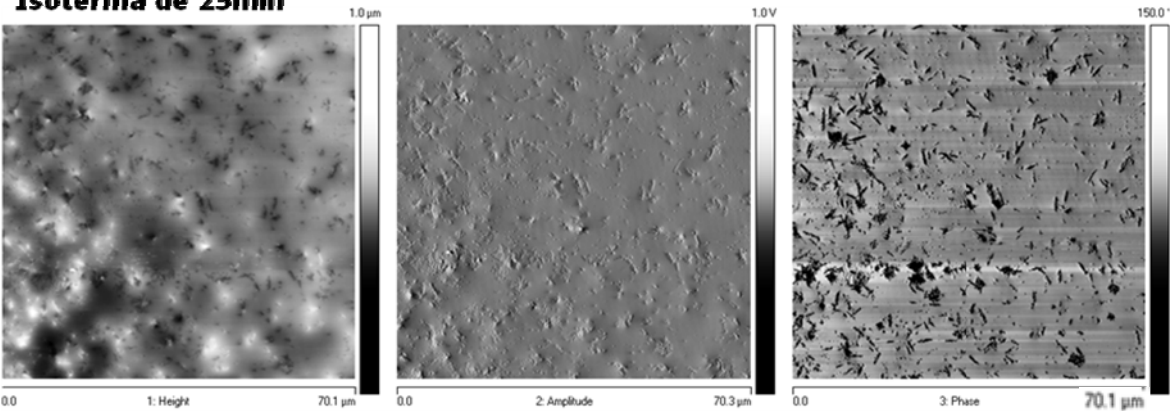
### Isoterma de 15min



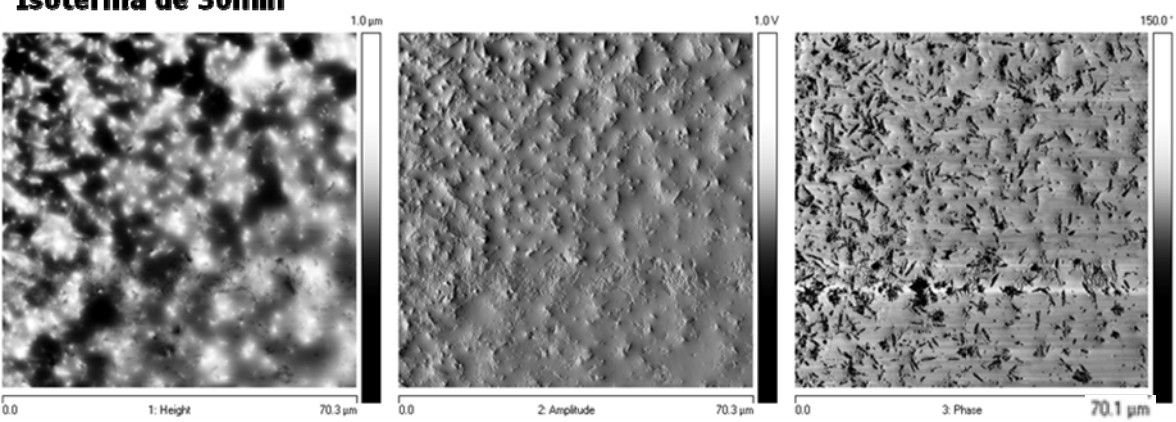
### Isoterma de 20min



### Isoterma de 25min



### Isoterma de 30min





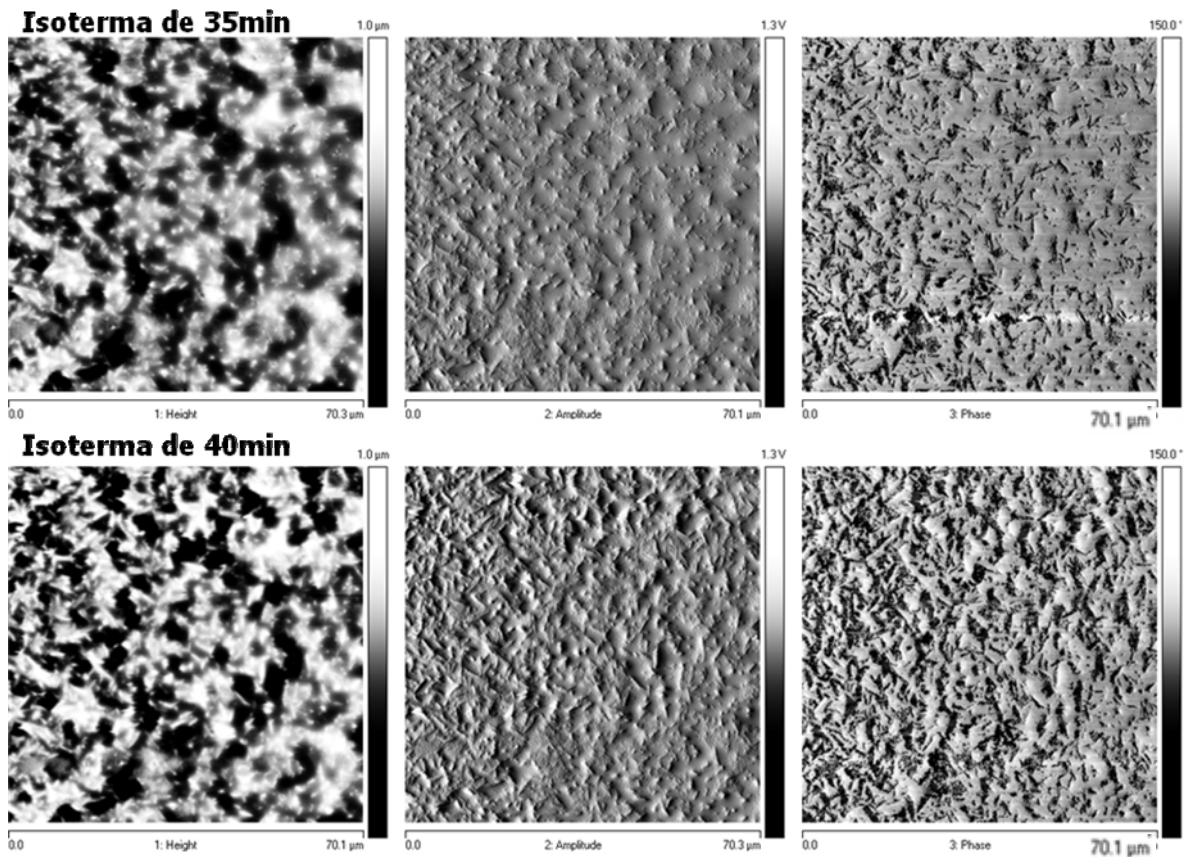


Figura 53: Imagens de AFM para amostra RACO + 1000ppm NaBz, a 140°C

#### 4.2.6. Análises óticas e mecânicas

As diferenças percebidas na morfologia das amostras com diferentes nucleantes também podem ser percebidas nas suas propriedades óticas e mecânicas, principalmente nas óticas (Tabela XIV).

##### 4.2.6.1. Análises mecânicas

O homopolímero apresenta maior rigidez que o copolímero. A presença do comonômero diminui a cristalinidade e faz com que os cristais formados sejam menores que do homopolímero (mesmo na ausência de nucleantes), o que diminui sua rigidez, mas lhe confere melhores propriedades óticas e melhor resistência ao impacto. Para uma massa polimérica com a mesma porcentagem de cristalinidade, esferulitos menores geram maior resistência ao impacto, devido à maior quantidade de moléculas interesferulito, que são amorfas e têm a capacidade de absorver impacto [3].

Tabela XIV: Propriedades óticas e mecânicas dos polipropilenos com e sem nucleantes.

Propriedades Físicas	HOMO	HOMO + 1000 ppm DMDBS	HOMO + 1600 ppm DMDBS	HOMO + 2200 ppm DMDBS
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1428 ± 15	1482 ± 5	1565 ± 9	1625 ± 11
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	24,0 ± 5	18,5 ± 3	19,7 ± 3,8	17 ± 1,8
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	54,7 ± 2	61,6 ± 2	67,8 ± 3,1	77,4 ± 2,3
Opacidade (%) <sup>c</sup>	72,5 ± 0,8	56,2 ± 3	36,1 ± 1,7	21,1 ± 3
Propriedades Físicas	HOMO	HOMO + 1000 ppm NaBz	HOMO + 1600 ppm NaBz	HOMO + 2200 ppm NaBz
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1428 ± 15	1562 ± 14	1543 ± 8	1558 ± 9
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	24,0 ± 5	30,1 ± 1,2	27,2 ± 2,4	27,9 ± 3,1
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	54,7 ± 2	55,4 ± 1,6	52,9 ± 2,1	54 ± 1,9
Opacidade (%) <sup>c</sup>	72,5 ± 0,8	76,5 ± 2,4	87,1 ± 3	86,7 ± 2,2
Propriedades Físicas	HOMO	HOMO + 1000 ppm HYPER	HOMO + 1600 ppm HYPER	HOMO + 2200 ppm HYPER
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1428 ± 15	1627 ± 6	1640 ± 5	1638 ± 6
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	24,0 ± 5	23,9 ± 3	26,6 ± 3,1	24,1 ± 4,5
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	54,7 ± 2	63,7 ± 0,9	63,8 ± 2,5	64 ± 2,8
Opacidade (%) <sup>c</sup>	72,5 ± 0,8	45,8 ± 1,1	45,8 ± 1,7	45,7 ± 0,8
Propriedades Físicas	RACO	RACO + 1000 ppm DMDBS	RACO + 1600 ppm DMDBS	RACO + 2200 ppm DMDBS
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1023 ± 13	929 ± 8	952 ± 4	1048 ± 6
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	60,3 ± 5	48,1 ± 6,6	52,4 ± 6,2	46,5 ± 5
Izod a -20°C (J/m) <sup>b</sup>	20,2 ± 1,5	19 ± 0,5	18,6 ± 0,9	19,1 ± 1
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	71,2 ± 2,3	77,8 ± 2,4	83,4 ± 2	80,9 ± 1
Opacidade (%) <sup>c</sup>	32,7 ± 0,2	22,3 ± 0,6	14,2 ± 1	16,2 ± 0,7
Propriedades Físicas	RACO	RACO + 1000 ppm NaBz	RACO + 1600 ppm NaBz	RACO + 2200 ppm NaBz
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1023 ± 13	915 ± 4	916 ± 3	938 ± 5
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	60,3 ± 5	43,2 ± 4,9	47,7 ± 9,5	38,4 ± 6,2
Izod a -20°C (J/m) <sup>b</sup>	20,2 ± 1,5	15,9 ± 0,6	19,9 ± 0,7	19,2 ± 1,3
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	71,2 ± 2,3	60,1 ± 2,1	56,1 ± 1,2	56,3 ± 1,2
Opacidade (%) <sup>c</sup>	32,7 ± 0,2	60,8 ± 2	80,9 ± 2,8	79,3 ± 2,3
Propriedades Físicas	RACO	RACO + 1000 ppm HYPER	RACO + 1600 ppm HYPER	RACO + 2200 ppm HYPER
Módulo (MPa) <sup>a</sup>	1023 ± 13	1023 ± 11	1024 ± 10	1027 ± 7
Izod a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	60,3 ± 5	44 ± 6,3	44,9 ± 7,4	45,4 ± 15
Izod a -20°C (J/m) <sup>b</sup>	20,2 ± 1,5	19,1 ± 0,7	19,5 ± 1,1	19,6 ± 0,6
Brilho 45° (%) <sup>c</sup>	71,2 ± 2,3	66 ± 1,8	67,6 ± 2,1	66,3 ± 2,2
Opacidade (%) <sup>c</sup>	32,7 ± 0,2	43,6 ± 1,1	41,8 ± 3,1	39,1 ± 0,8

<sup>a</sup> módulo de flexão = módulo de flexão secante 1%. <sup>b</sup> quebra frágil (C). <sup>c</sup> placas de 1 mm de espessura.

No homopolímero, verifica-se que a adição de nucleantes causa um aumento em torno de 10% no módulo de flexão. Para o copolímero, verifica-se que há uma tendência de diminuição do módulo, com exceção da amostra nucleada com HYPER, onde não ocorre mudança na rigidez, em relação a amostra pura. Considerando o alto desvio padrão das análises de resistência ao impacto, pode-se dizer que a adição de nucleantes não causa mudanças significativas nessa propriedade. Porém, observa-se uma tendência de

diminuição da resistência ao impacto para todos os PP's, com exceção da amostra HOMO + NaBz, onde se percebem aumentos de até 25%, como é o caso da amostra com 1000ppm. Nas Figuras 54 e 55, estão dispostos gráficos que permitem uma melhor visualização das mudanças nas propriedades mecânicas aqui descritas.

O aumento do módulo de flexão poderia ser explicado por um aumento de cristalinidade. Na figura 56, está disposto um gráfico que ilustra a variação de módulo de flexão com o percentual de cristalinidade (calculado por DSC). Não se percebe relação entre essas propriedades, a não ser no caso da amostra de homopolímero com DMDBS, onde as amostras nucleadas demonstram aumento do módulo com o aumento da cristalinidade, assim como foi observado por Marco et al. [101].

Para as amostras de copolímero também foi realizada a análise de impacto Izod a -20°C, onde não foram encontradas variações significativas em relação à amostra RACO e entre os diferentes teores de nucleante (55).

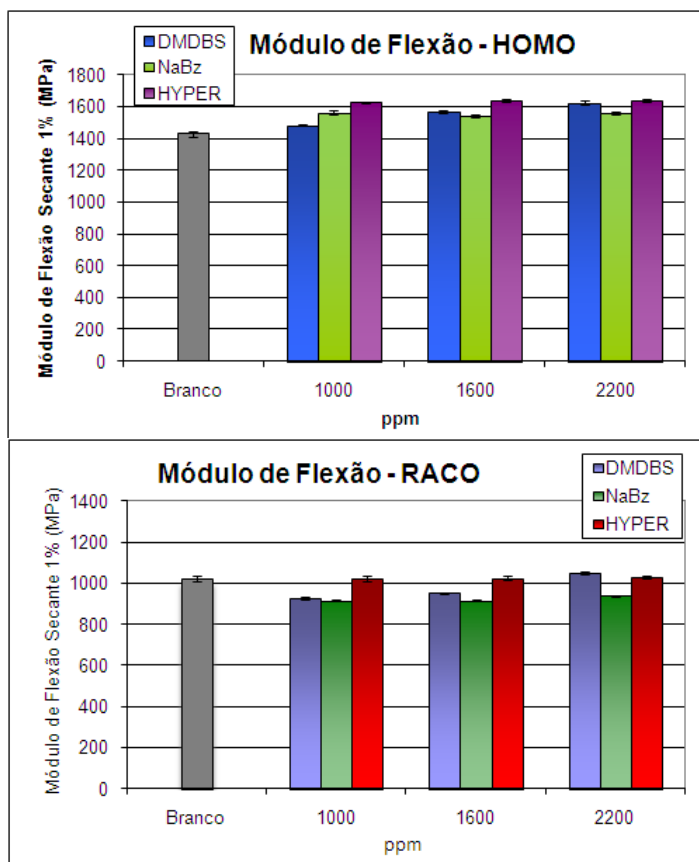


Figura 54: Resultados de módulo de flexão secante 1% para os polipropilenos puro e com diferentes nucleantes

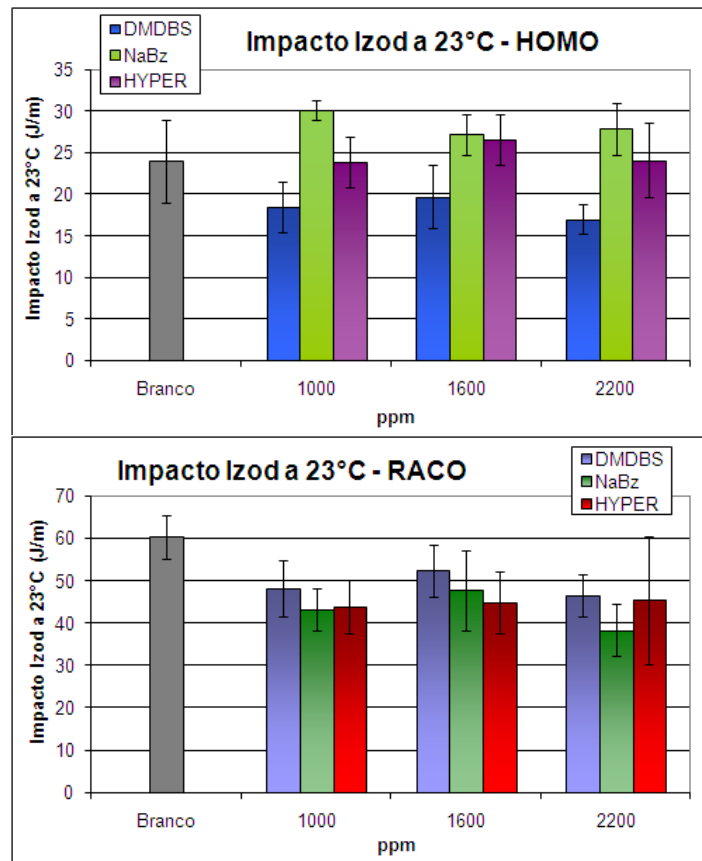


Figura 55: Resultados de resistência ao impacto Izod a 23°C para os polipropilenos puro e com diferentes nucleantes

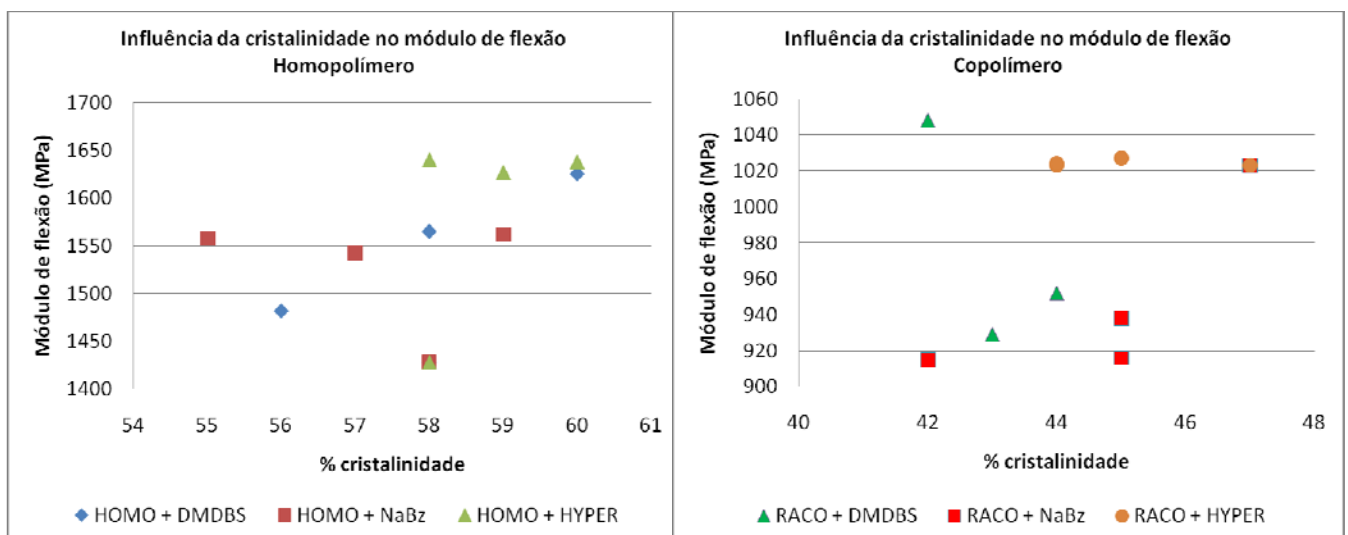


Figura 56: Influência do grau de cristalinidade do PP homopolímero e copolímero no módulo de flexão secante 1%. Grau de cristalinidade calculado através das análises de DSC



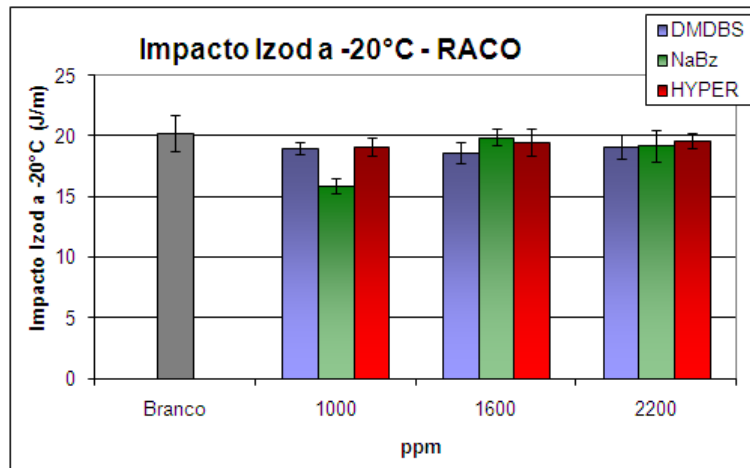


Figura 57: Resultados de resistência ao impacto Izod a -20°C para o copolímero puro e com diferentes nucleantes

#### 4.2.6.2. Análises óticas

Nas propriedades óticas, o efeito esperado seria aumento de brilho e opacidade para todos os nucleantes, em todos os teores, tanto para o homopolímero quanto para o copolímero. E é isso que se observa na maior parte das formulações testadas, com exceção das amostras nucleadas com NaBz e dos copolímeros nucleados com HYPER, onde se percebe uma piora nas propriedades óticas, como pode ser percebido nas Figuras 58 e 59.

No caso das amostras nucleadas com DMDBS, se observa os melhores resultados de brilho 45° e opacidade, comparando-se com os demais nucleantes testados. Por isso o DMDBS pode ser classificado como um clarificante e não apenas como um nucleante. A melhora significativa da opacidade ocasionada pela adição do DMDBS pode ser explicada por sua estrutura, que apresenta um perfil fibriloso (como foi possível verificar nas imagens de microscopia). No caso do homopolímero, o brilho aumenta gradualmente com o teor de DMDBS, chegando a 40%, e a opacidade diminui gradualmente, chegando a 70%. Para o copolímero, o maior aumento de brilho é com 1600ppm de DMDBS, sendo de 17%, e a opacidade diminui até 50%, não havendo diferenças entre 1600 e 2200ppm de DMDBS. Sendo assim, no caso do homopolímero a melhoria das propriedades óticas parece ser contínua com o aumento do teor de DMDBS e, para o copolímero, a melhoria máxima foi atingida com 1600ppm de DMDBS.

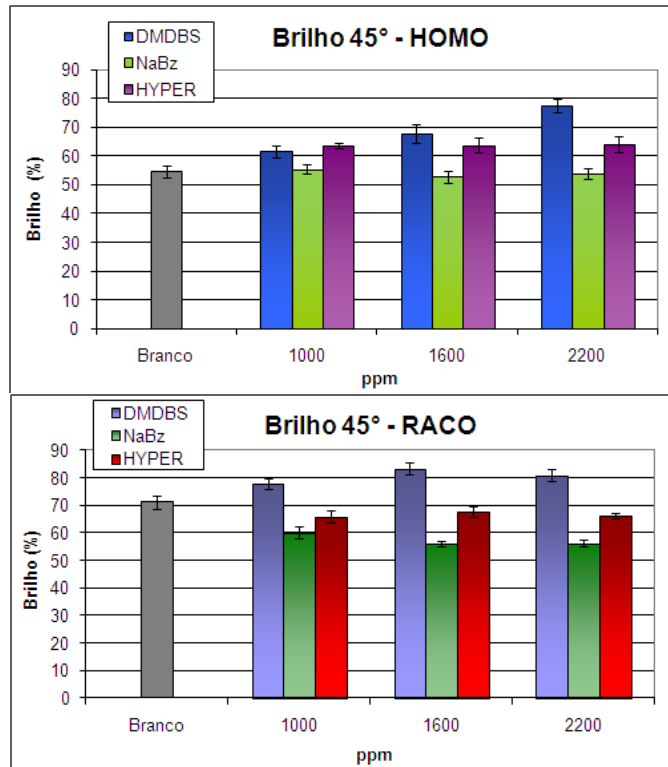


Figura 58: Variação do brilho dos polipropilenos com a adição de diferentes nucleantes

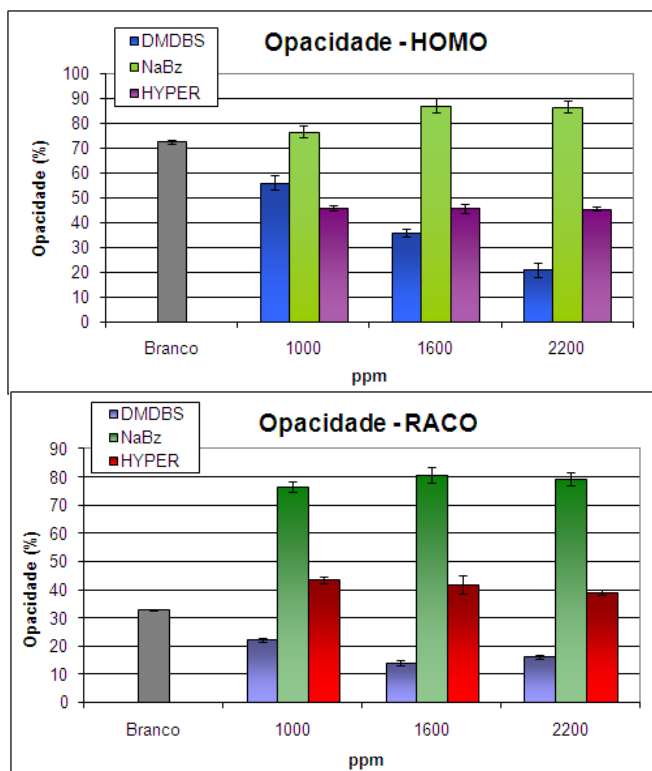


Figura 59: Variação da opacidade dos polipropilenos com a adição de diferentes nucleantes

Com a adição do nucleante HYPER, se observa um aumento de brilho de 17% e diminuição de opacidade de 36% no caso do homopolímero, sendo que as melhorias são praticamente as mesmas nos três teores testados. Já, para o copolímero, não se observa melhoria significativa no brilho e se observa piora na opacidade, sendo que a opacidade das amostras nucleadas com HYPER chega a um aumento de opacidade de 33%, em relação ao RACO, com a adição de 1000ppm desse nucleante. Essa piora cai para um aumento de 20% quando se adiciona 2200ppm de HYPER.

Com a adição de NaBz, ocorre piora das propriedades óticas de todas as amostras testadas. No caso do homopolímero, ocorre diminuição pouco significativa no brilho (3%) e aumento de 20% de opacidade. Para o copolímero, ocorre diminuição de 20% do brilho e aumento de mais de 100% da opacidade para os três teores testados. A aglomeração verificada através dos resultados de Tc e cinética não explica o que ocorre com as propriedades óticas, pois, sendo assim, a amostra com 1000ppm de NaBz deveria apresentar uma melhoria em relação ao polímero puro, uma vez que foi comprovado, via microscopia (ótica e de força atômica) a diminuição do tamanhos dos cristais das amostras nucleadas com NaBz.

Estudos de nucleação do polipropileno <sup>[67, 93, 102]</sup> mostram que a presença de estearato de cálcio (CaSt), utilizado nas formulações deste trabalho como anti-ácido, pode interferir na ação do NaBz, comprometendo seu desempenho como nucleante. Alguns estudos <sup>[67, 93]</sup> propõem uma troca de íons, formando estearato de sódio e benzoato de cálcio, que não age como nucleante para o PP. Entretanto, Dieckmann <sup>[92]</sup> mostra em seu estudo que o efeito negativo ocorre, não pela presença do íon cálcio, mas pela presença do estearato de íon metálico. Seu estudo verifica que a presença de estearato de cálcio ou estearato de sódio (também utilizado como anti-ácido) em amostras sem nucleante tem efeito negativo sobre a Tc. Também demonstrou que a substituição de estearato de cálcio por estearato de sódio, em formulações com NaBz, não evita a perda de eficiência do nucleante. Como o escopo deste trabalho não é verificar o mecanismo de ação da interferência do estearato de cálcio sobre amostras nucleadas com NaBz, foram produzidas amostras de homopolímero com 500 e com 1000ppm de NaBz, utilizando o mesmo pacote de aditivos anti-oxidantes, mas sem CaSt. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela XV. Não foram analisadas as propriedades óticas e mecânicas das amostras HOMO + 500ppm NaBz (com e sem CaSt).

Como o nucleante HYPER é um sal de sódio e também é um nucleante que não funde no PP, assim como o NaBz, foi preparada uma amostra com 1000ppm de HYPER, sem CaSt, para verificar se ocorre interferência entre esses aditivos. Os resultados das amostras sem CaSt estão dispostos na Tabela XVI.

Tabela XV: Resultados das amostras de HOMO + NaBz sem CaSt

Propriedades Físicas	HOMO	HOMO + 1000 ppm NaBz	HOMO + 1000ppm NaBz (sem CaSt)	HOMO + 500 ppm NaBz	HOMO + 500 ppm NaBz (sem CaSt)
Módulo (MPa)	1428 ± 15	1562 ± 14	1768 ± 16	-	-
Izod a 23°C (J/m)	24,0 ± 5	30,1 ± 1,2	25,2 ± 5,7	-	-
Brilho 45° (%)	54,7 ± 2	55,4 ± 1,6	58,4 ± 0,4	-	-
Opacidade (%)	72,5 ± 0,8	76,5 ± 2,4	64,8 ± 1,8	-	-
Tc (°C)	113	132	132	123	129
Xc (%)	58	59	60	59	56

Tabela XVI: Resultados das amostras de HOMO + HYPER sem CaSt

Propriedades Físicas	HOMO	HOMO + 1000 ppm HYPER	HOMO + 1000ppm HYPER (sem CaSt)
Módulo (MPa)	1428 ± 15	1627 ± 6	1735 ± 9
Izod a 23°C (J/m)	24,0 ± 5	23,9 ± 3	29,6 ± 7,0
Brilho 45° (%)	54,7 ± 2	63,7 ± 0,9	58,9 ± 0,6
Opacidade (%)	72,5 ± 0,8	45,8 ± 1,1	65,6 ± 0,3
Tc (°C)	113	136	133
Xc (%)	58	60	60

No caso do NaBz, a ausência de CaSt provoca melhoria significativa nas propriedades óticas e mecânicas. O módulo da amostra HOMO + 1000ppm NaBz sem CaSt é 13% maior que o da amostra com CaSt e 23% maior que a amostra HOMO. Já a opacidade da amostra sem CaSt é 15% menor que da amostra com CaSt e 10% menor que da amostra pura. Porém, a amostra HOMO + 1000ppm NaBz sem CaSt apresentou o mesmo valor de Tc verificado para a amostra sem CaSt (132°C). Já a amostra HOMO + 500ppm NaBz sem CaSt apresenta um aumento de 6°C em relação ao seu contratipo com CaSt (de 123 para 129°C). Esses resultados indicam que a proporção NaBz/CaSt presente na amostra, pode influenciar os efeitos observados. Nas amostras com CaSt, foram adicionados 500ppm. Assim, na amostra com 500ppm de NaBz, a proporção em massa entre os dois aditivos é de 1:1. Já na amostra com 1000ppm de NaBz, a proporção é de 2:1. Ou seja, considerando a hipótese de alguns estudos anteriores <sup>[67, 93]</sup>, de que o CaSt reage

com o NaBz, no caso da amostra com 1000ppm, a quantidade de NaBz remanescente, capaz de atuar como nucleante, é maior. Por isso não se verifica um aumento maior na Tc da amostra de 500ppm sem CaSt. Considerando a Tc de todas as amostras com CaSt, pode-se dizer que todas elas tiveram um aumento de Tc, em relação a amostra pura, e que esse aumento foi maior nos casos em que a proporção de CaSt/NaBz era menor. Entretanto, fica evidente a ação negativa do CaSt sobre o NaBz quando se analisa as propriedades das amostras sem CaSt.

Para a amostra nucleada com HYPER não se verifica influência negativa do CaSt, pelo contrário, a amostra HOMO + 1000ppm HYPER (sem CaSt) apresentou menor Tc, menor brilho e maior opacidade que a amostra com CaSt. Esse resultado está de acordo com os resultados encontrados na patente US2006/0142452 A1<sup>[102]</sup>, onde diferentes estearatos foram testados em formulações com o nucleante HYPER e observou-se uma otimização da eficiência desse nucleante quando utilizado em conjunto com estearatos de cálcio e de zinco.

#### **4.2.7. Difração de Raios X de Alto Ângulo (WAXS)**

Através dos difratogramas de Raios X de alto ângulo, é possível calcular a cristalinidade, verificar as fases cristalinas presentes nas amostras. A análise de WAXS foi realizada para os polipropilenos puros e para as formulações com 1000ppm dos nucleantes, em temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos para o homopolímero estão na Figura 60 e para o copolímero estão na Figura 61.

##### **4.2.7.1. Formas cristalinas presentes**

Segundo Foresta et al.<sup>[31]</sup>, nos difratogramas característicos da fase  $\alpha$ , o segundo pico é sempre menor que o primeiro (picos dispostos na Tabela II, mostrada anteriormente, no item 2.11 ). Para a fase  $\gamma$ , o segundo pico é maior ou igual ao primeiro, além da presença do pico  $2\theta = 20,07$ , que é o mais indicado para a quantificação dessa fase.

Em todos os difratogramas dos polipropilenos e suas formulações com 1000ppm dos três nucleantes, é possível observar a presença dos picos característicos da fase  $\alpha$  (Figuras 60 e 61). Para todas as amostras foram observados os seguintes picos, em  $2\theta$ : 14,05°, 16,9°, 18,5°, 21,1°, 21,9° e 25,4°.

Na amostra HOMO, além dos picos citados, também foi observado um pico intenso em  $2\theta = 16,1^\circ$ , que é um pico característico da fase  $\beta$ , que não se esperava encontrar nessa amostra. A presença da fase  $\beta$  na amostra HOMO pode ser confirmada pelo pequeno pico em  $24,7^\circ$ , como pode ser visto na Figura 60. O difratograma da amostra HOMO está de acordo com o mostrado por Moore <sup>[1]</sup> para a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Como não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico ou cisalhamento ou orientação na amostra encaminhada para WAXS, não há motivo aparente para a formação da forma  $\beta$ . Para comprovar esse resultado, foi realizada a análise de DSC na mesma fração de amostra utilizada para a análise de WAXS. Através do termograma da primeira fusão ( $T_{m1}$ ), que pode ser visualizado na Figura 61, em comparação com a amostra HOMO + 1000ppm de NaBz, que não apresenta fase  $\beta$ , é possível verificar a presença de dois picos menores, nas temperaturas de 143 e 151°C, que se devem, muito provavelmente, à presença da fase  $\beta$ , principalmente o pico a 151°C, visto que a temperatura de fusão de cristais  $\beta$  é de 154°C.

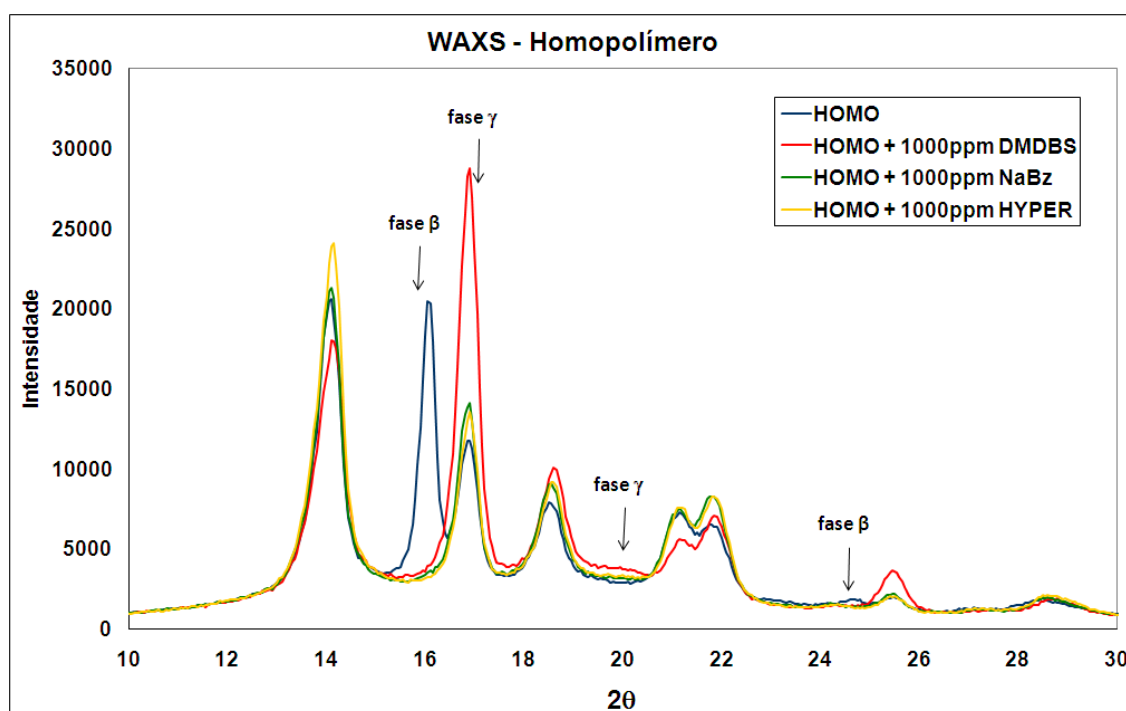


Figura 60. Difratogramas do homopolímero puro e suas formulações com 1000ppm.

Para o copolímero puro, não foram observadas as formas  $\gamma$  e  $\beta$ , apenas a forma  $\alpha$ , como pode ser visto nas Figuras 61 e 63.

A adição de DMDBS aos dois polipropilenos causou a formação da fase  $\gamma$ . Nos difratogramas das amostras com 1000ppm de DMDBS, é possível visualizar, além dos picos característicos da forma  $\alpha$ , (Figuras 60 e 61), a presença, mesmo que discreta, como no caso da amostra HOMO + 1000ppm DMDBS, do pico em  $2\theta = 20,07^\circ$ , além do aumento significativo da intensidade do pico a  $2\theta = 16,9^\circ$ . Este resultado está de acordo com os resultados encontrados por Foresta et al.<sup>[31]</sup>, onde foi verificado que a presença de DMDBS aumentou a quantidade de cristais  $\gamma$ . Estudos <sup>[31, 103, 104]</sup> mostram que tanto a presença de comonômeros, como a de agentes nucleantes aumentam a quantidade da fase  $\gamma$  no PP.

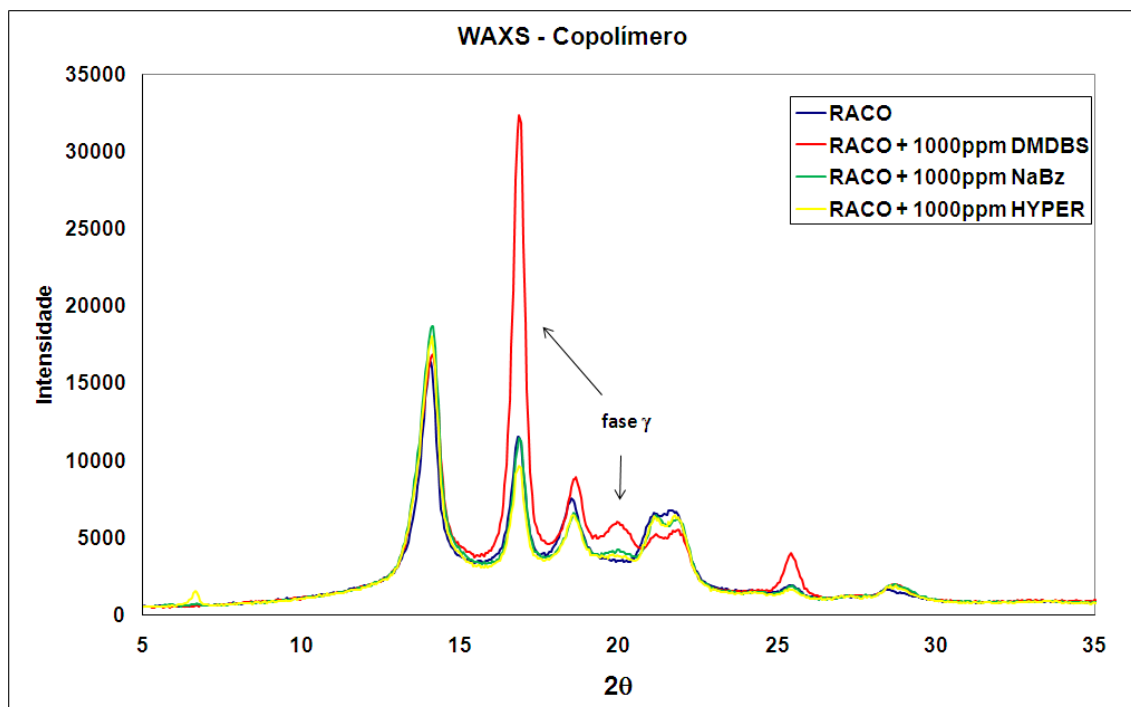


Figura 61. Difratogramas do Copolímero puro e suas formulações com 1000ppm.

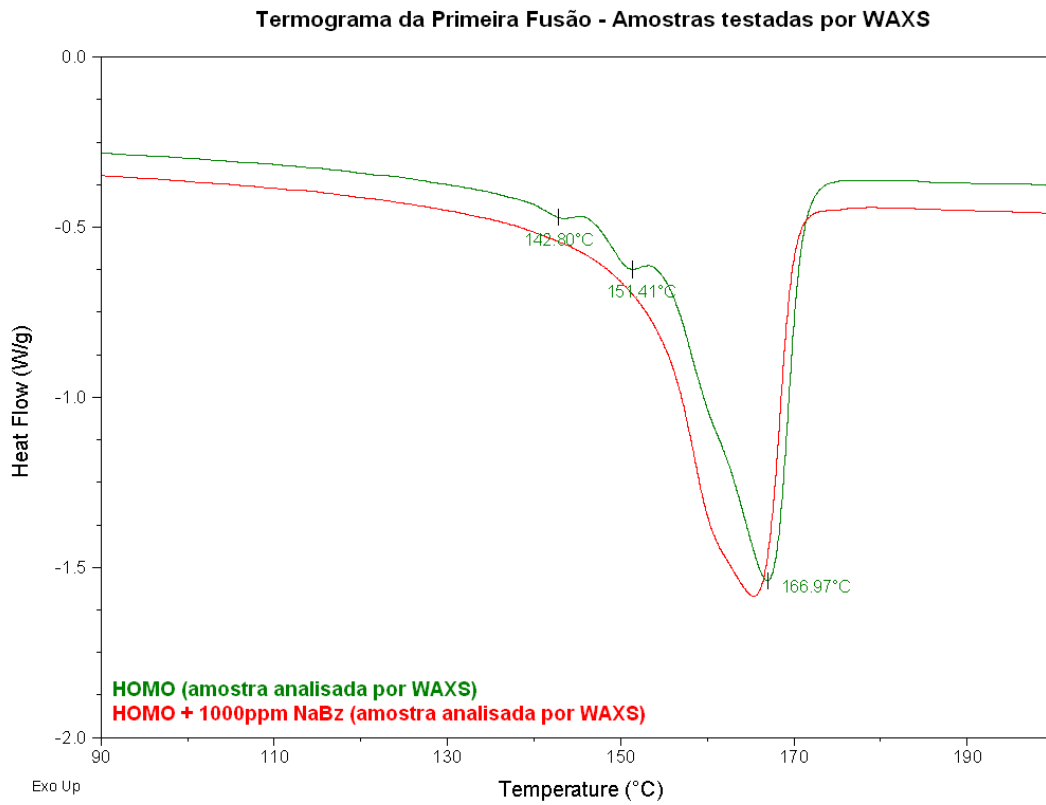


Figura 62: Termograma da primeira fusão da amostra HOMO (presença da fase  $\beta$ ), em comparação com uma amostra que contém apenas fase  $\alpha$ .

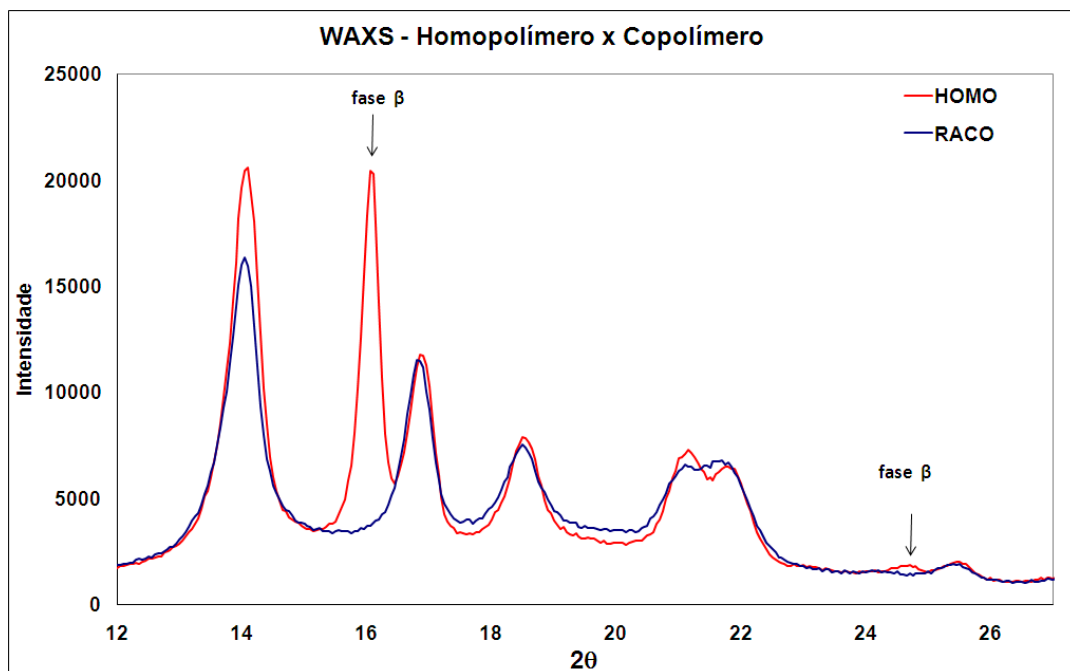


Figura 63. Comparação entre os difratogramas do HOMO e do RACO



#### 4.2.7.2. Determinação da cristalinidade

A cristalinidade calculada para cada uma das amostras está na Tabela XVII. Comparando com os valores de cristalinidade obtidos por DSC, verifica-se que não há uma relação direta entre os valores encontrados pelas duas técnicas. Isso pode ser explicado pelo fato de as amostras não terem a mesma história térmica. A cristalinidade no DSC é calculada com base na entalpia da segunda fusão, ou seja, a amostra teve sua história térmica apagada em uma primeira fusão e passou por um processo de resfriamento controlado de 10°C/min antes de ser fundida. Já as amostras analisadas por WAXS foram fundidas e deixadas em temperatura ambiente para resfriar.

Tabela XVII. Percentual de cristalinidade medido por WAXS e por DSC

Amostras	Xc(%)	Xc(%) DSC
HOMO	51	58
HOMO + 1000ppm DMDBS	55	56
HOMO + 1000ppm NaBz	57	59
HOMO + 1000ppm HYPER	51	59
RACO	40	47
RACO + 1000ppm DMDBS	51	43
RACO + 1000ppm NaBz	47	42
RACO + 1000ppm HYPER	41	44

#### 4.2.8. Microcalorimetria

Através das análises de microcalorimetria é possível observar, detalhadamente, o comportamento das amostras em processo de cristalização em solução. Os termogramas obtidos estão na Figura 64.

Através da microcalorimetria, observou-se o mesmo comportamento verificado nas exotermas de cristalização realizados por DSC. Porém, verifica-se a presença de picos e alargamentos de picos que não era possível ver por DSC. O fato de as amostras estarem em solução diluída e a baixa taxa de resfriamento fazem com que a microcalorimetria seja uma técnica muito mais sensível do que o DSC.

No caso das amostras de homopolímero com diferentes teores de NaBz, verifica-se, assim como foi observado anteriormente, que a adição de 1000ppm de NaBz causa o aumento da T<sub>c</sub> (de 89 para 99°C), mas que o incremento do teor de nucleante causa a sua

diminuição (98°C com 1600ppm e 94°C com 2200ppm). Entretanto, observa-se que as amostras com 1000 e 1600ppm de NaBz apresentam um pequeno pico em 85°C, que não é observado para a amostra com 2200ppm. O que pode ser um indício de que a amostra com 2200ppm seja mais homogênea que as demais, apesar da Tc menor.

Comportamentos semelhantes são observados para os demais nucleantes no homopolímero: aumento da Tc, praticamente igual para todos os teores, e pequenos picos de cristalização em temperaturas semelhantes ou mais baixas que a Tc do homopolímero.

Para o copolímero, os perfis de cristalização são bem mais complexos devido a presença do comonômero. Para as formulações com NaBz, verifica-se aumento da Tc e divisão do pico em, pelo menos, dois picos. Para o DMDBS, ocorre a formação de um pequeno pico em temperatura mais alta que a Tc do RACO, mas o que mais chama a atenção é a formação de um pico intenso em torno de 70°C, além do pico na mesma temperatura da Tc do RACO. Para as formulações com HYPER, ocorre um pequeno aumento da Tc, mas há formação de picos menos intensos em temperaturas mais altas e mais baixas que a Tc da amostra pura.

Os picos formados em temperaturas mais baixas que a Tc do RACO, como os observados nas amostras com DMDBS, podem estar relacionados ao alargamento observado nas exotermas de cristalização dos copolímeros nucleados, mostradas anteriormente. Ou seja, podem corresponder a cristalização de cadeias com maior teor de comonômero, que formam cristais menores e, portanto, cristalizam em temperaturas menores, além de melhorarem as propriedades óticas.

A formação desses picos pode estar associada a diferentes fases cristalinas, assim como foi observado por WAXS. Porém não é possível fazer uma comparação direta entre essas análises, pois não se pode afirmar que as amostras tiveram a mesma história térmica, além de, neste caso, estarem em solução. Além de formação de diferentes fases cristalinas, pode ocorrer o rearranjo de formas cristalinas menos estáveis em outras mais estáveis ou mais perfeitas.

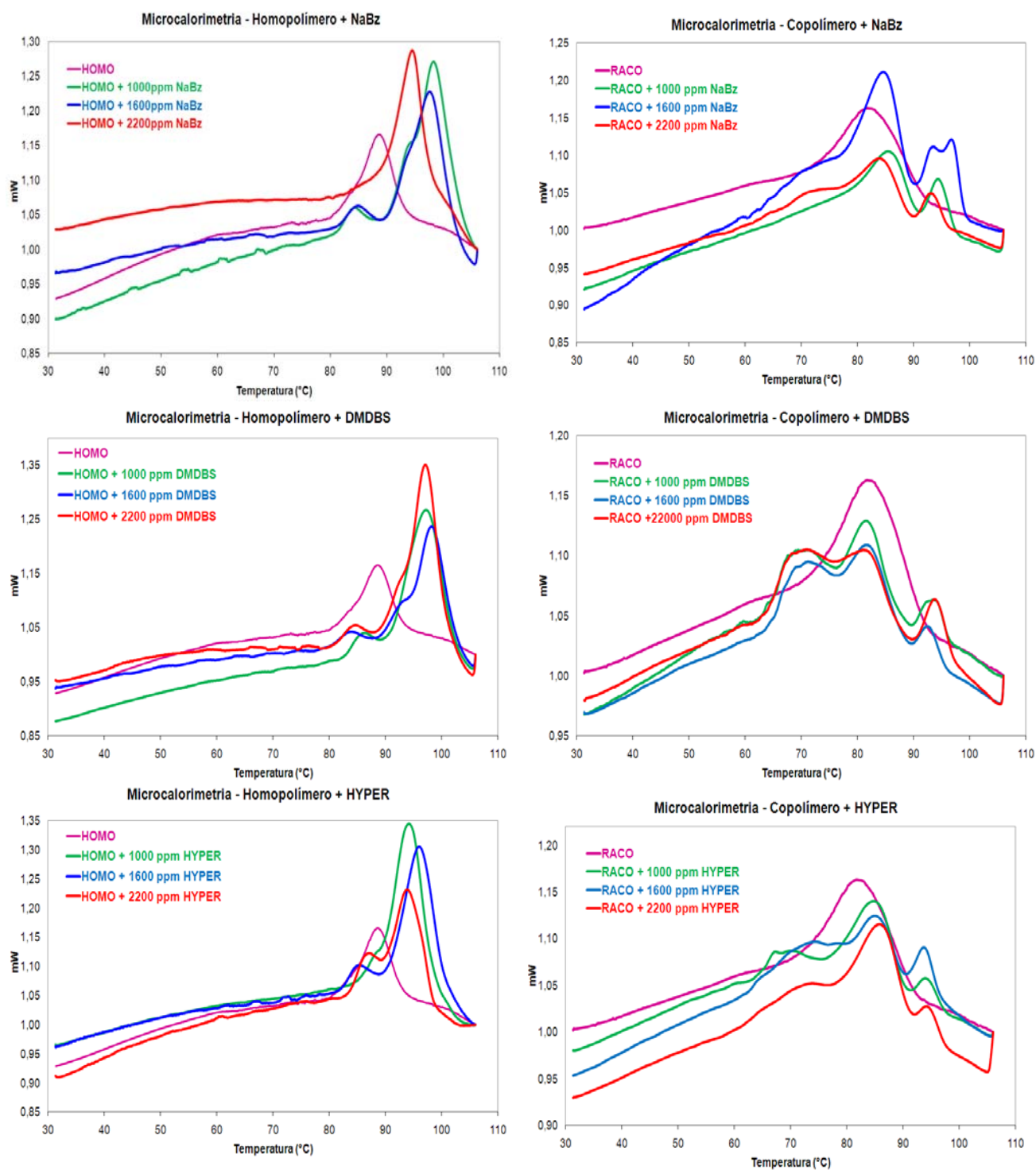


Figura 64. Perfis de microcalorimetria das amostras nucleadas e não nucleadas

## 5. CONCLUSÃO

Diferentes teores de três diferentes agentes nucleantes foram testados em amostras de polipropileno homopolímero e copolímero propileno-etileno. O efeito destes nucleantes na cinética de cristalização foi verificado e as propriedades afetadas pela cristalização foram analisadas.

Como esperado, as propriedades variam com o teor e tipo de nucleante utilizado, além de ser possível perceber também algumas diferenças na ação dos nucleantes sobre o homopolímero e o copolímero. De uma forma geral, os três nucleantes testados causaram melhoria da cinética de cristalização e aumento da  $T_c$ . Além disso, o copolímero é menos sensível a ação dos nucleantes do que o homopolímero, pois seus cristais são naturalmente menores. Não foram observadas mudanças consistentes na cristalinidade das amostras e também não houve mudanças significativas nas propriedades mecânicas das amostras.

Verificou-se que, apesar de ser o nucleante mais antigo, mais comum e mais barato dentre os testados, o NaBz causa uma excelente aceleração da cristalização, tanto para o homopolímero quanto para o copolímero. Porém, sua adição deve ser feita com cautela, pois teores muito altos desse aditivo podem causar aglomeração e, a partir de um determinado limite (neste caso, 1000ppm), causar queda da  $T_c$ . Além disso, verificou-se uma interação negativa entre o nucleante NaBz e o anti-ácido CaSt. O mecanismo de interferência não foi estudado, pois não era o foco deste trabalho, mas verificou-se que o teor relativo entre os dois aditivos interfere nas propriedades das amostras, afetando a  $T_c$  e prejudicando significativamente as propriedades óticas.

O HYPER demonstrou ser o nucleante mais eficiente para acelerar a cristalização dos polipropilenos, causando os maiores aumentos na  $T_c$ , entretanto, não causa melhorias significativas nas propriedades óticas. Apesar de ser um aditivo bastante caro (cerca de 7 vezes mais caro que o NaBz), foi verificado que pequenas concentrações deste aditivo causam grandes aumentos na  $T_c$ . O nucleante HYPER apresenta excelente taxa de cristalização, mas não traz melhorias significativas às propriedades óticas e mecânicas do PP. Foi observado que, ao contrário do NaBz, a adição de CaSt tem uma interferência positiva com o HYPER, aumentando a  $T_c$  e melhorando as propriedades óticas.

Já o nucleante DMDBS, que é conhecido como clarificante do PP, apresenta comportamento totalmente diferente dos demais. Esse nucleante tem uma concentração

mínima, abaixo da qual, a cinética de cristalização não é afetada. Acima dessa concentração limite, a taxa de cristalização aumenta significativamente. O DMDBS confere excelentes propriedades óticas ao PP, o que pode ser explicado pela indução da formação de uma rede cristalina fibrilar muito fina, como foi observado nas análises de microscopia ótica e AFM. Foi observada, também, a formação da forma cristalina  $\gamma$  nas amostras modificadas com DMDBS, o que pode ser consequência da morfologia conferida aos cristais do PP na presença desse clarificante.

Através das análises de AFM foi possível fazer uma boa avaliação da cristalização e da morfologia dos polipropilenos nucleados, o que atualmente não é possível através de microscopia ótica, pois os cristais dos polipropilenos nucleados são muito pequenos. Neste trabalho, não foi realizada a análise de cinética de cristalização via microscopia, mas fica claro que isso é possível por AFM, o que permite uma avaliação mais detalhada da morfologia das amostras nucleadas.

Aplicando-se a teoria de Avrami nas isotermas realizadas, verifica-se um bom alinhamento entre teoria e prática.

Para avaliação da influência dos diferentes nucleantes nos PP's testados, foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização (DSC, AFM, MEV, MO, microcalorimetria, WAXS e análises mecânicas e óticas) e foram encontradas correlações bastante consistentes entre os resultados obtidos. Um exemplo é a correspondência encontrada entre os resultados de  $T_c$ , cinética de cristalização, microcalorimetria e propriedades óticas.

Através deste estudo foi possível verificar que diferentes nucleantes conferem, além de propriedades muito distintas, tempos de cristalização muito diferentes, o que afeta diretamente o tempo de ciclo na produção do PP. Com base nestes resultados, pode-se dizer que, de acordo com o objetivo da nucleação, seja melhoria de propriedades óticas ou ganho de ciclo, o nucleante mais indicado pode ser um ou outro, para alcançar a melhor relação custo/benefício.

## BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> Moore, E.P. Jr.; *Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, application*. Cincinnati: Hanser-Gardner Publications; 1996.
- <sup>2</sup> Mubarak, Y., Harkin-Jones, E., Martin, P.J., Ahmad, M., "Crystallization of Isotactic Polypropylene: Pigment, Nucleating Agent and Recycling Effects". 57th SPE ANTEC, New York, 3796-3800, 1999.
- <sup>3</sup> Manrich, S.; *Processamento de Termoplásticos*, São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- <sup>4</sup> Mascia, L.; *The Role of Additives in Plastics*. EdwardArnold, London 1974.
- <sup>5</sup> Stepek, J.; Daoust, H.; *Additives for Plastics*, Springer-Verlag New York inc, 1983.
- <sup>6</sup> Dong, M., Guo, Z., Su, Z., Yu, J.; Study of the Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene with Sodium Benzoate as a Specific Versatile Nucleating Agent. Wiley InterScience, 2008.
- <sup>7</sup> Wang, K., Mai, K., Zeng, H.; *Isothermal Crystallization Behavior and Melting Characteristics of Injection Sample of Nucleated Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, (2000) 2547-2553.
- <sup>8</sup> Ram, A.; *Fundamentals of Polymer Engineering*; Springer – Verlag, 1997.
- <sup>9</sup> Maier, C.; Calafut, T.; *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.
- <sup>10</sup> Karger-Kocsis, J.; *Polypropylene: An A-Z Reference*; Kluwer Publishers, Dordrecht, 1999.
- <sup>11</sup> Canevarolo.S., *Ciência dos polímeros*. São Paulo:Artliber, 2004.
- <sup>12</sup> Almada, F.C. *Avaliação das Condições de Moldagem por Injeção nas Propriedades Mecânicas de Blendas de Reator de Polipropileno* Dissertação (mestrado); Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- <sup>13</sup> Mandelken, L., *The Crystalline State*, em "Physical Properties of Polymers", 145-200, American Chemical Society Professional Reference Book, 2ª edição, 1993.
- <sup>14</sup> Flory, J. P., *J. Chem. Phys.*, 17(3) (1949) 223.
- <sup>15</sup> Flory, J. P., *J. Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 848.
- <sup>16</sup> Richardson, M. J., Flory, P. J., Jackson, J. B., *Polymer*, 4 (1963) 221
- <sup>17</sup> Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I., em "*Treatise on Solid State Chemistry*", Vol. 3, Cap. 7, 497-614, Hannay, N. B., Ed., Plenum Press, New York, 1976.
- <sup>18</sup> Fatou, J. G., em "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Ed., John Wiley & Sons: USA, 1986.
- <sup>19</sup> Silvestre, Clara; Di Lorenzo, Maria L.; Di Pace, Emilia; *Crystallization of Polyolefins Enciclopedia*. Marcel Dekker, 2000.
- <sup>20</sup> Shanks, R.A., Tiganis, B. E.; *Nucleating Agents for Thermoplastics*. Plastics Additives: An A-Z Reference. Chapman & Hall: London, 1998.

- 
- <sup>21</sup> Marco C.; Ellis, G.; Gómez, M. A.; Arribas, J.M.; *Analysis of the Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene Nucleated with Sorbitol Derivatives*. Journal of Applied Polymer Science, 88 (2003) 2261-2274.
- <sup>22</sup> Mandelkern, L.; *Crystallization of Polymers*, 2.ed., v.1, p.9-13, New York: McGraw-Hill, 2002.
- <sup>23</sup> Zimmermann, H.J.; J.; *Macromol. Sci.-Phys.*, v.B32, n°.2 (1993) 141-161.
- <sup>24</sup> Varga, József; *Spherulitic crystallization and structure. Polypropylene: An A-Z Reference*. Kluwer Publishers, Dordrecht, 2007.
- <sup>25</sup> Varga, J.; *Supermolecular structure of isotactic polypropylene*. Journal of Material Science 27 (1992) 2557-2579.
- <sup>26</sup> Varga, J.; *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*. Chapman & Hall: Londres: 1995.
- <sup>27</sup> Zhao, Y, et ali.; *On nucleation and the evolution of morphology in a propylene/ethylene copolymer*. Polymer 42 (2001) 6599-6609.
- <sup>28</sup> Stocker, W et al.; *Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic Poly(propylene),  $\beta$  phase*. Macromolecules, 31(1998) 807-814.
- <sup>29</sup> Weng, J. et al.; *Crystallization of Propylene-Ethylene Random Copolymers*. Journal of Polymer Science 42 (2004) 3318-3332.
- <sup>30</sup> Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing; V. 2*. New York: Academic Press, 1976.
- <sup>31</sup> Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G.; *Competition between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates*. Polymer 42 (2001) 1167-1176.
- <sup>32</sup> Hosier, Ian L.; Alamo, Rufina G.; Lin, J. S.; *Lamellar morphology of random metallocene propylene copolymers studied by atomic force microscopy*. Submetida para publicação em Polymer, 2004.
- <sup>33</sup> Hosier, I. L., Alamo, R. G., Estes, P., Isasi, J. R., Mandelkern, L.; *Formation of the  $\alpha$  and  $\gamma$  Polymorphs in Random Metallocene-Propylene Copolymers. Effect of Concentration and Type of Comonomer*. American Chemical Society. 2003.
- <sup>34</sup> Zhang, Y.; *Crystallization and Melting Behaviors of Isotactic Polypropylene Nucleated with Compound Nucleating Agents*. Wiley InterScience, 2008.
- <sup>35</sup> Yang, J.; *A Distribution Kinetics Approach For Polymer Crystallization And Phase Separation*. Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical, 2006.
- <sup>36</sup> Ojeda, T; *Copolímeros de Propeno-Etileno com baixas quantidades de etileno: Estrutura, Morfologia e Propriedades*. Tese (doutorado), Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 1996.
- <sup>37</sup> Hanamoto, L. S.; *Estudo da Cinética de Cristalização do Polietileno de Baixa Densidade: Influência da Microestrutura*. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2000.

- 
- <sup>38</sup> Ferreira, M. P., *Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de PP, Borracha Etileno Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE)*. Dissertação (mestrado); Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- <sup>39</sup> Zhou, H. Nucleation and Nucleating Agents in Crystalline Polymers: a Literature Review. 98CRD138, 1998.
- <sup>40</sup> Supaphol, P., Spruiell, J.E. *Crystalline Memory Effects in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 2000.
- <sup>41</sup> Simanke, A. G.; *Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metalocênicos*. Dissertação (doutorado), Pós-graduação em ciência dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- <sup>42</sup> Lauritzen Jr., J. I., Hoffman, J. D., J.Appl. Phys, 44(10) (1973) 4340.
- <sup>43</sup> Hoffman, J. D.; *Surface nucleation theory for chain-folded systems with lattice strain: curve edges*, Macromolecules, v.22, (1993) 038-3054.
- <sup>44</sup> De Gennes, P. G.; *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*; The Journal of Chemical Physics, v.55, n°2, p.572-579, 1971.
- <sup>45</sup> Di Souza, L.; *Morfologia de filmes de i-PP obtidos com cristalização não isotérmica a distintas taxas de resfriamento*. Dissertação (doutorado); Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos; UFSCar, São Carlos, 1996.
- <sup>46</sup> Boletim Técnico Equistar- Lyondell Additives: Nucleating and Clarifying Agents.
- <sup>47</sup> Mandelkern, L.; *Crystallization of Polymers*; v.2,2.ed, p.141-227, New York: McGraw-Hill Book Company, 2004.
- <sup>48</sup> Avrami, M., *J.Chem. Phys.*,8,p. (1940) 212.
- <sup>49</sup> Supaphol, Pitt; *Kinetics of Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene: Avrami and Urbanovici-Segal Analyses*. ANTEC, 2001, vol.2.
- <sup>50</sup> Supaphol, P. and Spruiell, J. E.; *Kinetics of Non-Isothermal Crystallization of Syndiotactic PP: Avrami, Ozawa and Kissinger Approaches*. Metalloocene Technology, 2004.
- <sup>51</sup> Nagarajan, K.; Levon, K.; Myerson A. S.; *Nucleating Agents in Polypropylene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 59, (2000) 497-508.
- <sup>52</sup> Feng, Y., Jin, X., Hay, J. N.; *Effect of Nucleating Agent Addition on Crystallization of Isotactic Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, (1998) 2089-2095.
- <sup>53</sup> Pukánszky, B. *Optical Clarity of Polypropylene Products*. Polypropylene: An A-Z Reference. Kluwer Publishers, 1999.
- <sup>54</sup> Santamaria, E., Phan, H., Killough, L.; *Clarified Polypropylene – Old Technology vs. New Chemistry*. SPE, 2008.
- <sup>55</sup> Libster, D., Aserin, A., Garti, N.; *A novel dispersion method comprising a nucleating agent solubilized in a microemulsion, in polymer matrix. I. Dispersion method and polymer characterization*. Journal of Colloid and Interface Science 299 172-181, 2006.



- 
- <sup>56</sup> Sterzynski, T. *Nucleation by Additives in Semi-Crystalline Polymers: Effects on Mechanical Behavior* in Performance of Plastics, edited by Witold Brostow. Munich, Hanser/Gardner, 2000.
- <sup>57</sup> Papazoglou, Elisabeth S., Narayan, Subramanian, Lee, Robert E.; *Optimization of nucleating forms to achieve handling ease and robustness at maximum dispersion efficiency in polypropylene*. ANTEC, 2003.
- <sup>58</sup> Martinez, K.; Turng, L. S.; Kramschuster, A.; Lee, J.; *Microcellular Injection Molding of Polypropylene with Nucleating and Clarifying Agents*. ANTEC, 2008.
- <sup>59</sup> [http://www.specialchem4polymers.com/tc/polyolefin-nucleators/index.aspx?id=principle&q=POLYOLEFIN\\_NUCLEATORS\\_PRINCIPLE](http://www.specialchem4polymers.com/tc/polyolefin-nucleators/index.aspx?id=principle&q=POLYOLEFIN_NUCLEATORS_PRINCIPLE). Acesso em 16 de julho de 2010.
- <sup>60</sup> Botkin, James H., Dunski, Neil and Maeder, Dietmar. *Improving molding productivity and enhancing mechanical properties of polypropylene with nucleating agents*. Ciba Speciality Chemicals Inc., 2002.
- <sup>61</sup> Chvátalová, L., Výchopnová, J., Cermák, R., Obadal, M.; *The role of Molecular Parameters of PP in the Sensitivity to Specific Nucleation*. Antec, 2008.
- <sup>62</sup> Menyhárd, A., Gahleitner, M., Varga, J., Bernreitner, K., Jääskeläinen, P., Øysæd, H., Pukánszky, B. *The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene*. European polymer Journal 45 (2009) 3138-3148.
- <sup>63</sup> Maier, Ralph D., Hild, David, Kristiansen P. Magnus, and Wunderlich, Wiebke.; *Processability and end use properties of polypropylene clarified by a high efficiency clarifier*. ANTEC, 2007.
- <sup>64</sup> Tenma, Miwa, Yamaguchi, Massayuki.; *Structure and Properties of injection-molded polypropylene with sorbitol-based clarifier*. Polymer Engineering and Science, 2007.
- <sup>65</sup> Harkin-Jones, E., Macauley, N., Murphy, W.R.; *The effect of Nucleating Agents on the Morphology and Crystallization Behaviour of Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 1991.
- <sup>66</sup> Suba, Péter. *The effects of nucleating/clarifying agents in polypropylene*. Mol Group, 2010.
- <sup>67</sup> Kurja, J.; Mehl, N. A. in *Plastics Additives Handbook*, Chapter 18. Ed. H. 5th Edition. Zweifel, 2001.
- <sup>68</sup> Wang, Ke Zhou, Chenjuan, Tang, Changyu, Zhang, Qin, Du, Rongni, Fu, Qiang, Li, Lin.; *Rheologically determined negative influence of increasing nucleating agent content on the crystallization of isotactic polypropylene*. Polymer 50 (2009) 696-706.
- <sup>69</sup> Janowitz, Marta. *Polipropileno clarificado oferece ampla variedade de aplicações*. Plástico Moderno (16-30). Janeiro, 2005.
- <sup>70</sup> Zhao, Ed. *Introducing Hyper Nucleation Technology* Milliken Chemical, Spartanburg SC, USA.
- <sup>71</sup> Dotson, Darin L.; Milliken Chemical, *Update on PP Nucleation*.
- <sup>72</sup> Byelov, Dmytro, Panine, Pierre, Remerie, Klaas, Biemond, Giovanni, Alfonso C., Jeu, Wim H.; *Crystallization under Shear in Isotactic Polypropylene Containing Nucleators*. Polymer, 49 (2008) 3076-3083.

- 
- <sup>73</sup> Canevarolo, S. V.; *Técnicas de caracterização de polímeros*, Ed. Artliber, 2004.
- <sup>74</sup> Haward, R. N., *Macromolecules*, 26 (1993) 5860.
- <sup>75</sup> Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather Jr., H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6127.
- <sup>76</sup> Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, 27 (1994) 5297.
- <sup>77</sup> Imagens retiradas do site [www.ptli.com/testlopedia/tests/flex-d790.asp](http://www.ptli.com/testlopedia/tests/flex-d790.asp), consultado no dia 11/11/2010.
- <sup>78</sup> Sarantópoulos, Claire I. G. L. et al.; *Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades* Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
- <sup>79</sup> Goldstein, J. I., et al.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - A Textbook*. Materials Scientists and Geologists. Nova Iorque. Plenum Press, 1992.
- <sup>80</sup> Dedavid, B. A.; Gomes, C. I., Machado, G.; *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- <sup>81</sup> Mirabella Jr., Francis M.; *Solving Practical Problems in the Plastics Industry with Atomic Force Microscopy*. ACS Book, 2005.
- <sup>82</sup> Babcock, K.L., Prater, C.B.; *Phase Imaging: Beyond Topography*. Digital Instruments. 1995
- <sup>83</sup> Hobbs, Jamie K., Farrance, Oliver E., Kailas, Lekshmi; *How atomic force microscopy has contributed to our understanding of polymer crystallization*. *Polymer*, 2009
- <sup>84</sup> Pereira, D. E. D., Chernoff, D., Silva Jr., C., Demuner, B. J.; The use of AFM to investigate the delignification process: Part I - AFM performance by differentiating pulping processes, ATIP magazine, vol 56 number 2, April -Mai 2001.
- <sup>85</sup> Eaton, P., West, P. *What is phase imaging?* Atomic Force Microscopy, 2010.
- <sup>86</sup> Bretas, Rosário, D'avila, Marcos. *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2000.
- <sup>87</sup> Karian, Harutun G.; *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Second Edition, 2003.
- <sup>88</sup> Jin, Y., Hiltner, A., Baer, E.; *Effect of a Sorbitol Nucleating Agent on fractionated Crystallization of Polypropylene Droplets*. Wiley Interscience, 2007.
- <sup>89</sup> Burgt, Frank P.T.J. van der. *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- <sup>90</sup> Machado, Giovanna; *Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2002.
- <sup>91</sup> Bodor, G., "Structural Investigation of Polymers", cap.5, p. 184, Kemp, T. J., Kennedy, J. F., (Ed.). Ellis Horwood Series, England, 1991.
- <sup>92</sup> Dieckmann, Dale. *The effect of various acid-neutralizers on the crystallization of nucleated polypropylene*. Journal of Vinyl and Additive Technology. 2001.
- <sup>93</sup> Zhao, Xiaodong Edward, Dotson, Darin L.; *Bicyclo[2.2.1]heptanes dicarboxylate salts as polyolefin nucleators*. US 6,465,551 B1. Milliken & Company, Spartanburg, Sc (US). 2002.

- 
- <sup>94</sup> Jang, Gu-Su, Cho, Won-Jei, Ha, Chang-Sik; *Crystallization Behavior of Polypropylene with or without Sodium Benzoate as a Nucleating Agent*. Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 39 (2001), 1001-1016.
- <sup>95</sup> Shepard, T. A, Delsorbo, C., Louth, R.M., Walborn, L.J., Norman, D.A., Harvey, N.G., et al. J Polym Sci Part B Polym Phys; 35 (1997) 2617.
- <sup>96</sup> Kristiansen, M., Werner, M., Tervoot, T., Smith, P., Blomenhofer, M., Schimidt, H. Macromolecules, 36 (2003) 5150.
- <sup>97</sup> Hay, J. N.; Application of the Modified Avrami Equations to Polymer Crystallization Kinetics. Br. Polym. J., 1971, Vol.3.
- <sup>98</sup> Supaphol, Pitt; *Application of the Avrami, Tobim, Malkin, and Urbanovici-Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene*. Termochimica Acta 370 (2001) 37-48.
- <sup>99</sup> Simanke, Adriane G.; Liberman, S.; Tomasi, L.; Maldaner, A. B.. *Crystallization Behaviour and Morphology of Propylene Copolymers and Terpolymers*. In: 17th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, 2004, Heidelberg (Alemanha). 17th ISPAC, 2004.
- <sup>100</sup> Nogales, A., Mitchell, G.R., Vaughan, A.S. Macromolecules, 36 (2003) 4898.
- <sup>101</sup> Marco, C.; Ellis, G.; Gómez, M. A.; Arribas, J. M.; *Comparative Study of the Nucleation Activity of Third-Generation Sorbitol-Based Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene*. Journal of Applied Science, 84 (2002) 2440-2450.
- <sup>102</sup> Walters, Sonya, Kemper Jr., David Lake, Gandhi, Bhavesh C., Li, Jiang, Xu, Jiannong; *Polyolefins, methods of making polyolefins and related plastic additive compositions*. US 2006/0142452 A1. 2006.
- <sup>103</sup> Jeon, K.; Palza, H; Quijada, R.; Alamo, R. G.; *Effect of comonomer type on the crystallization kinetics and crystalline structure of random isotactic propylene 1-alkene copolymers*. Polymer 50 (2008) 832-844.
- <sup>104</sup> Chiari, Y.L.; Vadlamudi, R.; Chella, R.; Jeon, K.; Alamo, R.G.; *Overall Crystallization kinetics of polymorphic propylene-ethylene random copolymers: A two-stage parallel model of Avrami kinetics*. Polymer 48 (2007) 3170-3182.