

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO E DAS PROPRIEDADES DE  
POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS COM AGENTES NUCLEANTES**

Caroline Pereira da Motta Freitag

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO E DAS PROPRIEDADES DE  
POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS COM AGENTES NUCLEANTES**

Caroline Pereira da Motta Freitag

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico  
Co-Orientadora: Prof. Dra. Izabel Cristina Riegel

Banca Examinadora:

Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana  
Dr. Sérgio Henrique Pezzin

Prof. Dr. –Ing. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

*“ Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o mundo pertence a quem se atreve...E a vida é muito para ser insignificante.”*

## DEDICATÓRIA

A minha família, pelo incentivo e por estarem sempre do meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Principalmente aos Professores Dr. Sandro Campos Amico e Dra. Izabel Cristina Riegel pela dedicação e orientação deste trabalho.

À Professora Dr. Sônia e Mauro Moresco pela disponibilização e auxílio na utilização do Haak. Dra. Michelli Lealis pelos ensaios de DMTA. Eng. Vanda Ribeiro, Luciana Valandro pelos testes de resistência à tração, densidade e índice de fluidez. Fabiano Mello, Naira pelos ensaios de TGA, e Jeanne da Silva Marques e Luis Fernando Rodrigues pela enorme e valiosa colaboração na realização deste trabalho. Palavras de agradecimentos são ínfimas para retribuir a ajuda fornecida por estas pessoas.

À Merquinsa e à Arteccla pela disponibilização das amostras para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Arteccla Ind. Químicas.

Aos amigos do peito que estiveram e estão sempre comigo em todas as horas.

Ao meu namorado, Vander Jocler Thomas, por todo o apoio incondicional, por todo o incentivo e por estar sempre do meu lado.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- Caroline Pereira da Motta Freitag, Izabel Cristina Riegel, César Liberato Petzhold, Sandro Campos Amico: Efeito da adição de talco na cristalização e nas propriedades mecânicas de poliuretanos termoplásticos. 18° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS – CBECIMAT, Porto de Galinhas, novembro de 2008 (trabalho completo), p. 11666 - 11677.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	3
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>3.1 História do Poliuretano</b> .....	4
<b>3.2 Poliuretanos</b> .....	5
<b>3.3 Constituintes Principais</b> .....	8
3.3.1 Isocianatos .....	8
3.3.2 Polióis poliésteres .....	9
3.3.3 Polióis poliéteres .....	11
3.3.4 Catalisadores .....	12
3.3.5 Extensores .....	13
<b>3.4 Cristalização de Polímeros</b> .....	15
<b>3.5 Teorias de Cristalização</b> .....	19
<b>3.6 Cinética de Nucleação</b> .....	23
<b>3.7 Agentes Nucleantes</b> .....	27
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	32
<b>4.1 Materiais e Métodos</b> .....	32
4.1.1 Preparação das misturas.....	33
4.1.2 Caracterização dos poliuretanos .....	34
4.1.2.1 Análise de densidade .....	34
4.1.2.2 Índice de fluidez .....	35
4.1.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	35
4.1.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	37
4.1.2.5 Caracterização mecânica.....	38
4.1.2.6 Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA).....	38
4.1.2.7 Microscopia óptica de luz plano polarizada (POM) .....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
<b>5.1 Primeira Etapa</b> .....	40

5.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	40
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	41
5.1.3 Caracterização mecânica .....	43
5.1.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA) .....	44
<b>5.2 Segunda Etapa</b> .....	<b>46</b>
5.2.1 Cinética de cristalização dos poliuretanos puros e aditivados.....	47
5.2.2 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Avrami.....	52
5.2.3 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Ozawa.....	55
5.2.4 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Avrami-Ozawa.....	60
5.2.5 Energia de ativação na cristalização não-isotérmica dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante .....	63
5.2.6 Eficiência de nucleação.....	68
5.2.7 Cristalização isotérmica.....	69
5.2.8 Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos TPU's .....	74
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>84</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>85</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da composição dos blocos que formam as cadeias do TPU (modificado de Krol <sup>7</sup> ).....	7
Figura 2 – Separação das microfases entre as cadeias poliméricas de TPU (modificado de Krol <sup>7</sup> ).....	7
Figura 3 – Estrutura química do MDI.....	9
Figura 4 – Mecanismo da catálise na formação dos poliuretanos.....	13
Figura 5 – Variação da taxa de cristalização em função da temperatura (adaptado de Di Lorenzo <sup>9</sup> ). ....	17
Figura 6 – Esquema da variação de energia livre com o tamanho dos núcleos (adaptado de Canevarolo <sup>26</sup> ) .....	23
Figura 7 – fluxograma das etapas da mistura dos TPU's aos agentes nucleantes. ...	33
Figura 8 – Esquema do programa de auto-nucleação realizado no DSC (adaptado de Schneider <sup>36</sup> ) .....	37
Figura 9 – (a) Efeito do teor de talco na temperatura do pico da cristalização sob resfriamento - $T_c$ ; (b) Efeito da taxa de resfriamento na $T_c$ do TPU <sub>1</sub> puro, e com 0,5%, 1,0% ou 1,5% de talco. ....	41
Figura 10 – Curvas de TGA mostrando a degradação térmica do (a) TPU <sub>1</sub> puro e amostras aditivadas com talco, (b) TPU <sub>2</sub> puro e amostras aditivadas com talco. ....	42
Figura 11 – Módulo de armazenamento do TPU puro e com 1,5% de talco - (a) e (b) para TPU <sub>1</sub> e TPU <sub>2</sub> , respectivamente. $\tan \delta$ do TPU puro e com 1,5% de talco - (c) e (d) para TPU <sub>1</sub> e TPU <sub>2</sub> , respectivamente e módulo de perda do TPU puro e com 1,5% de talco - (e) e (f) para TPU <sub>1</sub> e TPU <sub>2</sub> , respectivamente.....	45
Figura 12 – Sobreposição dos termogramas de resfriamento nas taxas de resfriamento ( $R_c$ ) de 5°, 10 e 20°C/min para os TPU's (a) TPU <sub>1</sub> puro, (b) TPU <sub>1</sub> Ag_1,	

(c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> Puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> Puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>. .....48

Figura 13 – Sobreposição das cristalinidades relativas versus tempo em diferentes velocidades de resfriamento (5, 10 e 20°C/min) para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (g) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.50

Figura 14 – Curvas de  $\ln[-\ln(1-X_c(t))]$  versus  $\ln t$  para os TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes para as taxas de resfriamento de 5, 10 e 20°C/min: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>. .....54

Figura 15 – (Coluna da direita) Cristalinidade relativa x temperatura e (coluna da esquerda) Análise de Ozawa, (isotérmicas entre 12 e 20°C) para: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>. .....57

Figura 16 – (Coluna da direita) Cristalinidade relativa x temperatura e (coluna da esquerda) Análise de Ozawa, (isotérmicas entre 12 e 20°C) para: (a) TPU<sub>2</sub> puro, (b) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>. .....58

Figura 17 – (Coluna da direita) Cristalinidade relativa x temperatura e (coluna da esquerda) Análise de Ozawa, (isotérmicas entre 12 e 20°C) para: (a) TPU<sub>3</sub> puro, (b) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>. .....59

Figura 18 – Sobreposição das curvas de  $\ln R_c$  versus  $\ln t$  para os TPU's puros e aditivados com os agentes de nucleação, para  $X_c$  de 0,1 a 0,9: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>. .....62

Figura 19 – Relação de Kissinger para os TPU's (a) TPU<sub>1</sub> puro, TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (b) TPU<sub>2</sub> puro, TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (c) TPU<sub>3</sub> puro, TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>. .....65

Figura 20 – Imagens de microscopia óptica de luz polarizada da cristalização dos TPU's, (a) TPU<sub>1</sub> puro inicial, (b) TPU<sub>1</sub> puro após 10 min, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub> inicial, (d) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub> após 10 min. ....67

Figura 21 – Eficiência de nucleação dos TPU's como uma função do agente nucleante e da taxa de resfriamento. ....	69
Figura 22 – Fluxo de calor em função do tempo durante a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas para (a) TPU <sub>1</sub> puro, (b) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub> , (c) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub> , (d) TPU <sub>2</sub> puro, (e) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub> , (f) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> , (g) TPU <sub>3</sub> puro, (h) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub> , (i) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> . ....	70
Figura 23 – Curvas da cristalinidade relativa <i>versus</i> tempo nas isotermas de 21, 22 e 23°C (a) TPU <sub>1</sub> puro, (b) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub> , (c) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub> , (d) TPU <sub>2</sub> puro, (e) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub> , (f) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> , (g) TPU <sub>3</sub> puro, (h) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub> , (i) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> . ....	71
Figura 24 – Sobreposição de $\ln(-\ln(1-X_c(t)))$ sobre $\ln t$ dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante a temperaturas de 294, 295 e 296 K (a) TPU <sub>1</sub> puro, (b) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub> , (c) TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub> , (d) TPU <sub>2</sub> puro, (e) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub> , (f) TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> , (g) TPU <sub>3</sub> puro, (h) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub> , (i) TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> . ....	73
Figura 25 – O efeito dos agentes nucleantes Ag <sub>1</sub> e Ag <sub>2</sub> nas propriedades mecânicas dos TPU's (a) Tensão de escoamento, (b) Deformação específica no escoamento, (c) Módulo de Elasticidade ....	75
Figura 26 – O efeito dos agentes nucleantes Ag <sub>1</sub> e Ag <sub>2</sub> nas propriedades mecânicas dos TPU's (a) Resistência à tração, (b) Deformação específica na ruptura, (c) tenacidade. ....	76
Figura 27 – Módulo de armazenamento (E') dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU <sub>1</sub> , (b) TPU <sub>2</sub> , (c) TPU <sub>3</sub> . ....	77
Figura 28 – Curvas de Tan $\delta$ para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU <sub>1</sub> , (b) TPU <sub>2</sub> , (c) TPU <sub>3</sub> . ....	78
Figura 29 – Curvas de TGA e DTGA dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes, (a) TPU <sub>1</sub> , (b) TPU <sub>2</sub> , (c) TPU <sub>1</sub> . ....	80
Figura 30 – Curvas de TGA e DTGA dos agentes nucleantes (a) Ag <sub>1</sub> e (b) Ag <sub>2</sub> . ....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Expoentes de Avrami para várias geometrias de crescimento de cristal (adaptado de Hiemenz ).....	20
Tabela 2 – Características dos TPU's utilizados. ....	32
Tabela 3 – Concentração dos agentes nucleantes nas amostras de TPU's. ....	34
Tabela 4 - Efeito da concentração de talco nas propriedades térmicas ( $T_c$ , $\Delta H_c$ e $t_c$ ) do TPU <sub>1</sub> e do TPU <sub>2</sub> , para uma taxa de resfriamento de 20 °C/min. ....	41
Tabela 5 – Efeito da concentração de talco nas propriedades termogravimétricas do TPU <sub>1</sub> e TPU <sub>2</sub> , onde é possível observar a variação da $T_{MP}$ (temperatura de degradação no ponto médio) e o percentual de resíduo das amostras.....	42
Tabela 6 – Propriedades mecânicas características do TPU <sub>1</sub> e TPU <sub>2</sub> puros e aditivados. ....	44
Tabela 7 – Dados cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante durante o processo de cristalização não-isotérmica.....	49
Tabela 8 – Dados cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante durante o processo de cristalização não-isotérmica.....	51
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmica dos TPU's puros e aditivados com agentes nucleantes.....	53
Tabela 10 – Parâmetros de Ozawa para os TPUs puros e aditivados com os agentes nucleantes.....	56
Tabela 11 – Valores de $F(T)$ e $a$ para a cristalização não-isotérmica dos TPU's puro e aditivados com os agentes nucleantes.....	63

Tabela 12 – Energia de ativação ( $\Delta E$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a cinética de cristalização não-isotérmica dos TPU's puro e aditivados com agentes nucleantes.....	64
Tabela 13 – Densidades das amostras de TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes.....	66
Tabela 14 – Índice de fluidez das amostras de TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes. ....	68
Tabela 15 – Valores das $T_{c1}$ e $T_{c2}$ dos TPU's puros a taxa de resfriamento de 5, 10 e 20 °C/min, obtidos através da auto-nucleação.....	69
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante a diferentes temperaturas.....	72
Tabela 17 – Valores das $T_g$ 's dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes, calculadas através de $E'$ , $E''$ e $\tan \delta$ .....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$(AB)_n$	A e B são unidades repetitivas dos blocos e n é a quantidade de repetições
$\Delta G$	variação da energia livre
$\Delta H_c$	variação de entalpia de cristalização
$\Delta H_m$	variação de entalpia de fusão
a	n/m razão entre os expoentes de Avrami e Ozawa
CFC	gás clorofluorcarbono
CNT	teoria da nucleação clássica
DMA	análise térmica dinâmica mecânica
DMBS	sorbitol de 1, 3, 2,4-dis-5-(3,d-dimetil benzilideno)
DBS	dibenzilideno sorbitol
DSC	calorimetria exploratória diferencial
$E_a$	energia de ativação
$E'$	módulo de armazenamento
$E''$	módulo de perda
$F(T)$	velocidade de resfriamento necessária para atingir um grau de cristalinidade
$F_{ic}$	cristalização por fluxo induzido
$G_c$	taxa de cristalização
$G'$	módulo de armazenamento em cisalhamento
$G''$	módulo de perda em cisalhamento
HS	segmento rígido
iPP	polipropileno isotático
K	constante da taxa de cristalização isotérmica
m	expoente de Ozawa
MDI	4,4 – difenil metano diisocianato
n	expoente de Avrami
OM	microscopia óptica
PE	polietileno



PEG	polietileno glicol
PES	poliéster saturado
PET	poli(tereftalato de etileno)
PLA	poli(ácido láctico)
POM	microscopia óptica de luz polarizada
PPG	polioxipropileno glicol
PTMEG	politetrametileno éter glicol
PVDF	polifluoreto de vinilideno
$R_c$	taxa de resfriamento
RIM	<i>reation injection molding</i>
$\Delta S$	variação de entropia
$ScCO_2$	dióxido de carbono supercrítico
SPS	poliestireno sindiotático
SS	segmento macio
Tan $\delta$	tangente de perda ou amortecimento
T(t)	temperatura em função do tempo
$T_c$	temperatura de cristalização
$T_{c1}$	temperatura referência de limite mínimo
$T_{c2}$	temperatura referência de limite máximo
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$t_{1/2}$	meio tempo da cristalização isotérmica
$T_i$	temperatura inicial
$T_m$	temperatura de fusão
$T_p$	temperatura absoluta do pico
TGA	análise termogravimétrica
TPU	poliuretano termoplástico
$X_c$	fração cristalina
$X_c(t)$	fração cristalina em função do tempo
$Z_c$	taxa de cristalização de Avrami corrigida para cristalização não-isotérmica
$Z_t(T)$	taxa de cristalização de Avrami em função da temperatura
$\sigma^*$	resistência à tração

## RESUMO

Poliuretanos termoplásticos aditivados com três diferentes agentes nucleantes, Ag\_1, à base de octacosanoato de sódio, e Ag\_2, à base de sulfato de sódio e talco (utilizado somente na primeira etapa) foram preparados em uma câmara de mistura fechada e a eficiência da nucleação foi relacionada às características de cristalização e às propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas obtidas. Três poliuretanos termoplásticos de mesma base química, porém com diferentes massas moleculares, foram utilizados sendo que o efeito nucleante mais pronunciado foi observado para o TPU de menor massa molecular. Um estudo preliminar com o talco mostrou que percentuais maiores que 0,5% não traziam benefícios para o material. Os modelos cinéticos de Avrami modificado e Ozawa foram aplicados ao processo de cristalização isotérmica e não-isotérmica, respectivamente, e indicaram que a cristalização foi mais rápida para os TPU's aditivados com o Ag\_1, sendo similar para os diferentes TPU's. O modelo de Avrami permitiu uma descrição parcial do processo de cristalização, enquanto que com o modelo de Ozawa não foi possível descrever o comportamento destes materiais. Não foi observado um efeito claro no comportamento mecânico dos TPU's nucleados em comparação aos polímeros puros. No entanto, as propriedades dinâmico-mecânicas dos TPU's mostraram alterações. Ambos agentes nucleantes causaram aumento no módulo de armazenamento do TPU<sub>1</sub> e aumento da T<sub>g</sub> de todos os TPU's, sugerindo que estes nucleantes influenciaram a morfologia dos TPU's, sendo o Ag\_1 o mais eficiente (maior grau de cristalização).

## ABSTRACT

Three different nucleating agents, Ag\_1 based on octacosanoic acid, Ag\_2 based on sodium sulfate and talc (used only on the first step), were added to thermoplastic polyurethanes prepared in a closed mixing chamber and the nucleation efficiency was related to the crystallization behavior and the final mechanical and dynamic-mechanical properties. Three thermoplastic polyurethanes, chemically identical but with different molecular weights, were used and the strongest nucleation effect was observed for the lowest molecular weight TPU. A preliminary study with talc showed that percentage higher than 0.5% does not bring benefits to the material. The modified Avrami and Ozawa kinetic models were applied to the isothermal and non-isothermal crystallization processes, respectively, indicating a faster crystallization for TPU's added with Ag\_1, regardless of the TPU used. The Avrami model allowed a partial description of the crystallization process, whereas the Ozawa model was not able to describe the behavior of these materials. No clear trend was identified regarding the mechanical behavior of the nucleated TPU's in comparison with the pure polymers. However, the dynamic-mechanical properties of the TPU's varied. Both nucleating agents increased the storage modulus of the TPU<sub>1</sub> and increased the  $T_g$  of all studied TPU's, suggesting that these agents influenced the crystalline morphology of the TPU's, being Ag\_1 the most efficient (higher degree of crystallization).

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de se desenvolver materiais com menor custo e maior disponibilidade no mercado tornou-se um dos grandes desafios para a indústria de componentes para calçados. O desenvolvimento de novos materiais para a aplicação como laminados para calçados vem criando novas oportunidades para o desenvolvimento de produtos mais competitivos. Dentro desta demanda, o estudo de materiais com boas propriedades adesivas, baixa temperatura de processamento e tempo de cristalização moderado é de grande importância.

Neste contexto, os poliuretanos termoplásticos ganham especial atenção. Dentre esses, os poliuretanos termoplásticos à base de poliéster apresentam adesividade, resistência mecânica e tempo de cristalização mais semelhantes às características do já muito utilizado poliéster (PES) à base de caprolactona. O PES apresenta custo elevado e baixa disponibilidade no mercado devido ao baixo número de fornecedores, aliado ao interesse de fornecimento para aplicações mais interessantes economicamente, como a área médica. Por estes motivos, é crescente o número de investimentos por parte de empresas do ramo calçadista nesta área. No entanto, poucos materiais apresentam propriedades de interesse comercial, com características similares ao do PES.

Uma das propriedades mais importantes no material a ser desenvolvido para esta aplicação é o tempo de cristalização. Alguns poliuretanos apresentam um tempo de cristalização muito elevado, que torna o processamento muito longo, e inviabiliza determinadas aplicações industriais. Essa característica é muito importante, pois para o laminado ser utilizado como estruturação posterior no calçado, este deve ser aquecido para amolecer e facilitar seu posicionamento dentro da peça a ser conformada. O tempo que o material permanece aquecido é que irá determinar a viabilidade técnica deste laminado. Materiais que permanecem por muito tempo amolecidos, ou seja, longo tempo de cristalização, atrasam o processamento do produto, além de resultarem em peças mal acabadas, pois sofrem deformação nas etapas posteriores. No outro extremo, materiais com tempo

de cristalização muito curto inviabilizam o posicionamento correto do laminado na peça, resultando também em calçados mal acabados.

Encontrar um material com as mesmas propriedades do PES é bastante difícil, o que torna a utilização de aditivos modificadores de propriedades interessantes. Agentes nucleantes são bastante utilizados para diminuir o tempo de processo na indústria de injetados. Há diversos estudos acerca do efeito destes agentes nas propriedades do PP, mas o mesmo não ocorre com relação aos poliuretanos termoplásticos.

A escolha do TPU para a realização deste trabalho foi baseada nas características mecânicas e físicas apresentadas por este material. O TPU é um polímero de dureza de aproximadamente 54 Shore D, temperatura de fusão entre 50 e 60°C, com tempo de cristalização demasiado grande para a aplicação a que se destina, portanto, optou-se por estudar a aditivação com nucleantes, que podem acelerar o processo de cristalização.

Neste sentido, a primeira parte deste trabalho se propõe a estudar assuntos relevantes aos componentes químicos do poliuretano, que determinam suas propriedades, tais como: tipos de isocianatos, polióis, extensores de cadeia, catalisadores, bem como os tipos de poliuretanos. Em seguida é realizada uma abordagem teórica sobre a cristalização de polímeros e um estudo da cinética de nucleação e de agentes nucleantes. São apresentados os materiais e a metodologia empregados ao longo da realização do trabalho, sendo também especificados os equipamentos utilizados na caracterização dos polímeros. Então, são apresentados os resultados obtidos com o uso do talco como nucleante e em uma seguida com nucleantes com interação química, que pode ter uma ação mais pronunciada que nucleantes de base mineral. Por último, apresenta-se as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição de diferentes agentes nucleantes na cristalização e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos (TPUs), buscando reduzir o tempo de cristalização.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as misturas obtidas através de análises de densidade, resistência à tração, propriedades morfológicas, calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica;
- Analisar a influência da massa molecular dos TPU's na sua cristalização;
- Analisar a influência de dois agentes nucleantes distintos para cada poliuretano analisado;
- Caracterizar a cinética de cristalização de cada sistema TPU/agente nucleante, utilizando as equações de Avrami, Ozawa e de Avrami-Ozawa, e calculando a energia de ativação e a eficiência de nucleação;
- Comparar o efeito do nucleante na cristalização dos TPU's com observações experimentais por microscopia óptica de luz polarizada.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 História do Poliuretano

Os poliuretanos são polímeros que foram desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937 e começaram a ser vendidos industrialmente na Alemanha e na Inglaterra no final dos anos 30. Utilizados inicialmente na fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas, foram também utilizados para a produção de espumas flexíveis, nos anos 40, passando mais tarde, anos 60, por uma grande expansão de mercado, devido a sua aplicabilidade em isolamento térmico. Nos anos 80, passaram a ser utilizados na produção de materiais moldados por injeção e reação, tecnologia RIM, direcionando diversos estudos referentes à relação entre a estrutura molecular do polímero e as suas propriedades físico-mecânicas, que até então não eram de grande interesse<sup>1</sup>. Finalmente, na década de noventa, pesquisas voltadas para a substituição do CFC, danoso à camada de ozônio, começaram a surgir por preocupações ambientais, e começou-se a utilizar o dióxido de carbono resultante da reação de água com o grupo isocianato para a expansão de espumas.

No mercado atual, são encontrados poliuretanos termoplásticos (TPU's), elastoméricos e termofixos, que diferem por suas propriedades. As propriedades finais destes materiais dependem tanto da sua natureza química, como da funcionalidade dos reagentes empregados na síntese. Como a variedade de combinações entre reagentes é grande, é possível obter materiais em uma grande faixa de propriedades físicas e químicas<sup>1</sup>.

A síntese ocorre por poliadição, utilizando como reagentes, isocianato, polióis e aditivos, como por exemplo, catalisadores, extensores de cadeia, surfactantes e cargas<sup>1</sup>, que reagem para formar um copolímero segmentado constituído de segmentos rígidos (HS) e segmentos macios (SS) alternados. Os segmentos macios são derivados de polióis, tais como poliésteres ligados a grupos isocianato, cujas cadeias são terminadas com o grupo –NCO reativo. Enquanto os segmentos rígidos são formados por diisocianatos e extensores de cadeia, que tipicamente são de baixa massa molecular contendo grupos amino ou hidroxila na sua molécula<sup>2</sup>. As propriedades físico-químicas dos poliuretanos podem ser

modificadas pela mudança na relação de segmentos macios e rígidos, de acordo com a sua aplicação final pretendida<sup>3</sup>.

### 3.2 Poliuretanos

A reação de poliisocianatos e polióis pode resultar em uma série de poliuretanos com diferentes propriedades de dureza, densidade, resistência à tração, resistência térmica, entre outras. Por esta razão os poliuretanos são separados em classes, como plásticos de engenharia poliuretânicos, espumas termofixas rígidas e flexíveis e por fim, os poliuretanos termoplásticos, que serão abordados neste estudo.

Os plásticos de engenharia poliuretânicos (ETP), caracterizados pela alta resistência ao impacto, alta rigidez e alta resistência à temperatura, originam-se de resinas de diisocianatos orgânicos, um isocianato reativo tendo uma média funcional de no mínimo de 1,9, temperatura de transição vítrea menor que 20°C e massa molecular de 500 - 20.000 g/mol, e de um ou mais extensores de cadeia de baixa massa molecular<sup>4</sup>. As espumas constituem o mais importante grupo de poliuretanos comerciais, que podem ser comumente classificadas como flexíveis ou rígidas, dependendo de suas propriedades mecânicas e densidade de reticulação. As espumas poliuretanas rígidas resultam da reação de dois componentes líquidos (isocianato e poliol). O aquecimento gerado durante este processo é utilizado para evaporar agentes líquidos de expansão, tal como, o clorofluorocarbono, resultando na formação da espuma. Já as espumas flexíveis de poliuretanos são fabricadas através da preforma de polímeros, como polietileno - PE, poli(cloreto de vinila) - PVC, e látex de diferentes elastômeros, como a borracha estireno-butadieno, que são usados como extensores de cadeia menor<sup>4</sup>.

Por fim, os poliuretanos termoplásticos (TPU's) que constituem uma classe de polímeros largamente usados, com excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade<sup>3</sup>. Na maioria dos casos, os TPU's segmentados são



considerados como copolímeros multiblocos do tipo  $(AB)_n$ , onde A e B representam unidades repetitivas de segmentos macios e rígidos<sup>5</sup>.

A imiscibilidade termodinâmica desses segmentos leva a uma separação da micro-fase<sup>6</sup>. Os segmentos rígidos apresentam elevada temperatura de fusão, que os tornam imiscíveis com os segmentos macios, de menor temperatura de fusão, e ocorre a separação da micro-fase. O total dos segmentos rígidos tem um importante papel dentro dos domínios cristalinos, onde as ligações de hidrogênio dos grupos uretanos estão próximas dos grupos carboxílicos. Estes domínios cristalinos evitam a deformação permanente do segmento macio de poliéster ou do poliéster elastomérico quando a cadeia polimérica está estirada. Desta forma, estes segmentos atuam como local reticulado, porém podem ser fundidos a alta temperatura e ainda serem processados por técnicas usuais, tais como extrusão e moldagem por injeção<sup>4</sup>.

Os TPU's lineares de alta massa molecular apresentam uma estrutura segmentada disposta alternadamente, como mostra a Figura 1. A estrutura de uma macro-molécula de poliuretano resulta de um arranjo espacial das cadeias do polímero na fase condensada, ou seja, após o processo de polimerização. Os TPU's lineares obtidos de MDI e 1,4 – butanodiol formam uma cadeia zig-zag onde os anéis benzênicos do MDI são arranjados uns contra os outros. A grande diversidade estrutural das cadeias de PU dá origem a fortes interações tanto dentro de cada macromolécula quanto entre as diferentes macromoléculas. Os segmentos rígidos podem interagir uns com os outros através de ligações de hidrogênio ou pela influência de grupos uretanos polares, que contribuem para a aglomeração destes grupos e a formação de uma fase compacta rígida. Esta fase é pouco miscível com a fase macia, que é formada por segmentos bem menos polares<sup>7</sup>.

Se a fase rígida e a fase macia de um PU linear se tornam completamente imiscíveis, duas fases de pontos de transição distintos podem ser frequentemente observadas, i. e. duas  $T_g$ 's. Em alguns casos, podem ser formadas fases cristalinas adicionais dentro de cada uma destas fases e temperaturas de fusão diferentes para cada segmento podem ser observadas. As interações através de ligações de hidrogênio podem também criar domínios rígidos separados na fase macia, ou domínios macios separados na fase dura, produzindo um sistema multifase no qual

normalmente a fase contínua macia se torna a matriz. Há casos em que uma determinada macro-molécula possui muitos domínios rígidos e macios, tipicamente em estruturas micelares semi-cristalinas. É característico de grupos uretanos agruparem-se (segmentos rígidos e macios) formando um domínio, que na maioria dos casos ocorre na interface, ocasionando a separação de microfases, conforme mostra a Figura 2.

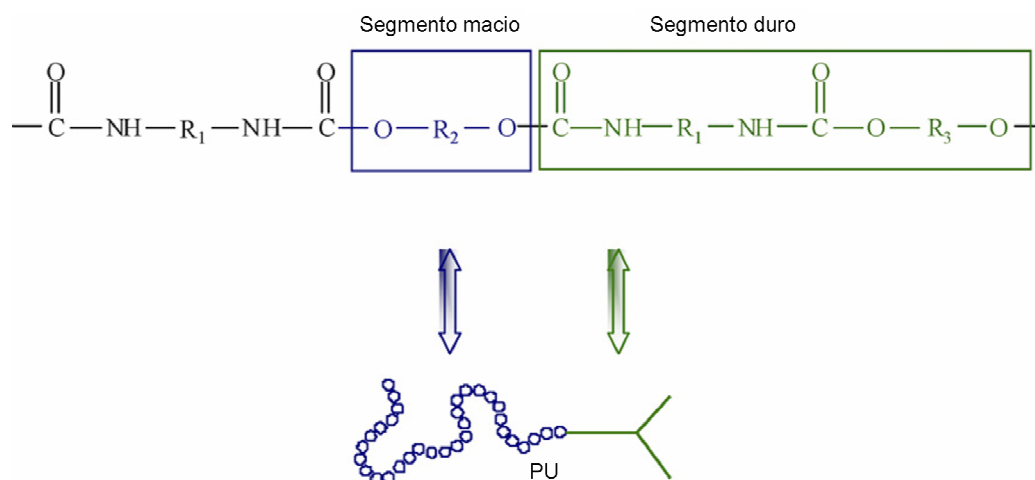


Figura 1 – Esquema da composição dos blocos que formam as cadeias do TPU (modificado de Krol<sup>7</sup>).

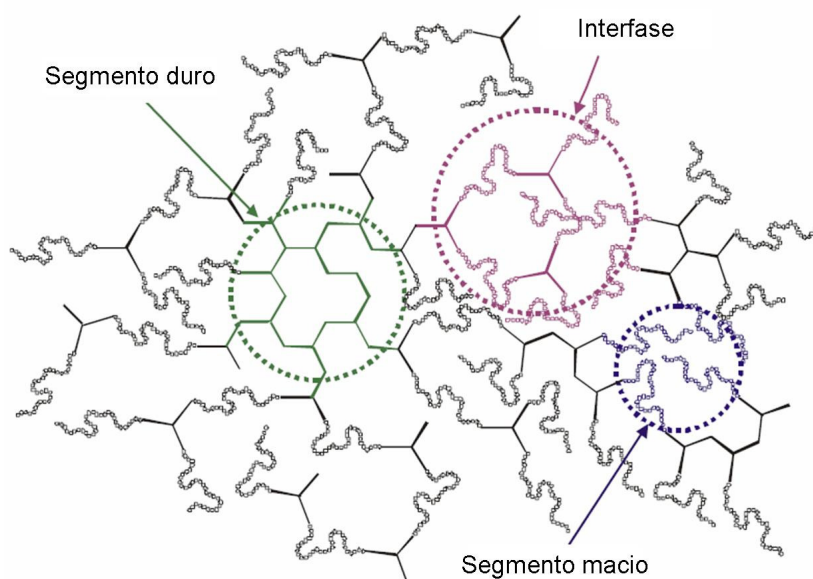


Figura 2 – Separação das microfases entre as cadeias poliméricas de TPU (modificado de Krol<sup>7</sup>).

Alguns poliuretanos termoplásticos podem ser polimerizados em um processo de uma única etapa, onde todos os reagentes são misturados simultaneamente. Por este processo o controle sobre o tamanho de cadeia e a ordem da reação não são possíveis. Há também o método de processamento em duas etapas, onde uma parte dos polióis reage com o isocianato formando o pré-polímero. O pré-polímero então reage com os demais polióis para formar o polímero, ocorrendo a cura total do polímero. O produto é posteriormente retirado do reator em *pellets* para uso<sup>4</sup>. Por este processo, é possível controlar o tamanho de cadeia e teor de NCO do poliuretano.

Esta classe de poliuretanos é bastante utilizada na indústria devido a suas vantagens, pois os TPU's apresentam excelente resistência à tração, resistência à abrasão, resistência a ozônio e a óleos, além de flexibilidade a baixas temperaturas<sup>8</sup>. No entanto, tanto as propriedades quanto a estrutura de micro-agregados, blocos formados pelos segmentos rígidos e flexíveis, são afetadas pela história térmica, deformações e *annealings* ocasionados pelo processamento. Na literatura, é apresentado que a temperatura de injeção de peças em PU tem uma profunda influência na variação do módulo de armazenamento e de perda ( $E'$  e  $E''$ , respectivamente) do polímero e que o estado das pontes de hidrogênio depende do tempo de processamento. Acredita-se que ocorra uma separação da micro-fase entre os segmentos rígidos e flexíveis e uma cristalização concorrente dos domínios da fase rígida produzindo um tipo de transição sol-gel e deste modo a microestrutura atinja um ponto gel crítico. Tanto a estrutura da micro-fase separada quanto as propriedades reológicas são extremamente afetadas pela reação de degradação no estado fundido e pela história térmica adquirida durante o processamento<sup>6</sup>.

### **3.3 Constituintes Principais**

#### **3.3.1 Isocianatos**

A estrutura química do grupo isocianato é favorável a possíveis estruturas de ressonância, devido a isto, a maior parte das reações dos isocianatos ocorre através

de adição à dupla ligação C=N, sendo os isocianatos aromáticos mais reativos que os alifáticos. As reações dos isocianatos para a formação de poliuretanos podem ocorrer através da adição de polióis, que originam uretanos; de aminas, que originam uréia; de água, que origina poliuréia e libera gás carbônico, principal componente para a expansão de espumas; e por fim uréia; que através de ligações cruzadas origina alofanatos e biuretos<sup>1</sup>.

A estrutura do isocianato tem uma grande importância na reatividade do grupo NCO. Os grupos NCO têm diferentes reatividades, que dependem da estrutura química, e reagem com velocidades diferentes. À medida que aumenta a carga positiva no carbono do grupo NCO, através de substituintes, é aumentada a reatividade do isocianato, por isso os isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos<sup>1</sup>. Há diversos tipos de isocianatos e o que foi utilizado como constituinte dos poliuretanos termoplásticos deste trabalho foi o 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI), cuja estrutura química se encontra na Figura 3.

A reatividade do isocianato também recebe interferências de outros fatores estéricos, como substituintes volumosos próximos ao sítio de reação<sup>1</sup>. Estes grupos dificultam a aproximação dos reagentes e conseqüentemente, diminuem a sua reatividade.

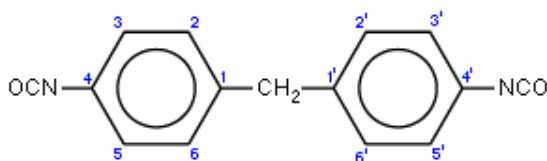


Figura 3 – Estrutura química do MDI.

### 3.3.2 Polióis poliésteres

Diversos tipos de polióis são empregados na fabricação de poliuretanos. As reações de polióis com um isocianato é uma reação exotérmica de velocidade

moderada, sendo catalisada normalmente por bases, como aminas terciárias e organometais<sup>1</sup>. A estrutura dos polióis influencia a reatividade do grupo, pois polióis com hidroxilas terciárias apresentam menor reatividade que polióis com hidroxilas primárias, devido ao impedimento estérico causado pelos demais carbonos.

Os principais tipos de polióis são os polióis poliésteres e os polióis poliéteres. Os polióis poliésteres são produzidos por policondensação de um diácido com excesso de um diol. Quando são utilizados monômeros bifuncionais na policondensação, obtêm-se polímeros lineares, já a utilização de monômeros de maior funcionalidade, como trimetilol propano e glicerina, origina polióis de cadeia ramificada. Quando se deseja um poliuretano com flexibilidade de cadeia, utiliza-se polióis poliésteres produzidos com ácido adípico. Quando o objetivo é enrijecer a cadeia são empregados polióis poliésteres produzidos com ácido ftálico, que apresentam um anel aromático<sup>1</sup>. Para a polimerização dos TPU's deste trabalho foi utilizado o 1,4 – butanodiol (OH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH).

Os polióis poliéster se dividem em duas categorias distintas, de acordo com sua composição e aplicação. O polioli convencional é baseado em um éster aromático ou alifático saturado, principalmente os poliésteres lineares de 2000-4000 g/mol, utilizados em espumas rígidas de alta pureza. E uma segunda categoria que consiste de um polioli poliéster aromático de baixa massa molecular, tais como PET e dimetiltereftalato. Estes polióis apresentam uma combinação única entre custo e resistência à flamabilidade, características indispensáveis na fabricação de espumas rígidas<sup>4</sup>.

Poliuretanos produzidos à base de polioli poliéster apresentam maior resistência estrutural a óleos, solvente e à oxidação, em comparação ao polioli poliéter. Também apresentam melhor resistência à tração, ao rasgo, ao corte e à abrasão. Uma outra propriedade fundamental na qual se destaca o polioli poliéster é a maior adesão aos substratos, além da estabilidade dimensional. No entanto, este polioli é mais sensível à hidrólise e a ação microbiana<sup>1</sup>.

As propriedades mecânicas apresentadas pelo polioli poliéster são melhores em relação ao polioli poliéter, pois ocorre maior compatibilidade dos segmentos flexíveis polares do poliéster com os segmentos rígidos também polares. Esta

afinidade que ocasiona uma separação de fases mais lenta, resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos, porém melhor distribuídos na matriz polimérica<sup>1</sup>.

Outro tipo de polioli poliéster empregado na fabricação de poliuretanos são os polióis poliésteres aromáticos, que derivam de ácidos tereftálicos. Este material é muito utilizado em revestimentos, pois apresentam alto ponto de fusão e conseqüentemente elevada resistência ao fogo. A reação de obtenção deste polioli ocorre através da polimerização do tereftalato de dimetila com o etileno glicol. Outra forma de obtenção é a partir de resíduos de resina poliéster de alta massa molecular de poli(tereftalato de etila) (PET), através de reação de transesterificação<sup>1</sup>.

### **3.3.3 Polióis poliésteres**

Os poliuretanos à base de polióis poliésteres são normalmente produzidos com ácido adípico e excesso de glicol, originando polímeros cristalinos, de cadeia curta e com baixo ponto de fusão, entre 50 e 60°C. Os polióis poliésteres mais utilizados para a obtenção de poliuretanos são os poli(tetrametileno) glicóis (PTMEG's), obtidos a partir da polimerização catiônica do tetrahidrofurano, e os polioxipropileno glicóis (PPG's), obtidos a partir da reação de poliadição catalisada por bases do óxido de propileno ou do óxido de etileno glicol como a água. Os PTMEG's são normalmente utilizados na fabricação de poliuretanos elastoméricos, pois apresentam melhores propriedades mecânicas que os poliuretanos obtidos por PPG's. Este tipo de polioli apresenta elevada resistência à tensão de ruptura, abrasão e resistência ao rasgo, devido à ausência de impedimento estérico e pela sua difuncionalidade<sup>1</sup>.

Os PPG's, por sua vez, apresentam baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia, geram poliuretanos com propriedades mecânicas pobres, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos grupos flexíveis. A presença de cadeias monofuncionais, quantificada pelo teor de

insaturação do polioli, também é responsável pela diminuição das suas propriedades mecânicas<sup>1</sup>.

### 3.3.4 Catalisadores

Os catalisadores são aditivos utilizados na obtenção de poliuretanos para aumentar a velocidade da reação. O grupo isocianato reage lentamente com álcoois, água e ele próprio. Diversos catalisadores são usados para a reação do isocianato, como por exemplo, aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. Na síntese de poliuretanos expandidos, são mais usados os catalisadores à base de aminas terciárias. O catalisador base organometálico é mais usado em reações de polimerização, onde a reação é mais lenta devido ao seu maior poder catalítico<sup>1</sup>.

O catalisador é empregado na reação para aumentar a seletividade, quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo, como na produção dos poliuretanos. Este aditivo exerce considerável influência nas propriedades finais dos poliuretanos, pois as ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianato, entre outras, dependem do catalisador. Dependendo da basicidade do catalisador, varia a intensidade da ocorrência de reações secundárias de formação de ligações cruzadas (alofanato e biureto), sendo que quanto maior a basicidade do catalisador maior seu efeito catalítico<sup>1</sup>.

O catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato ou ativar o composto que contém o átomo de hidrogênio ativo. O mecanismo que ocorre durante a catálise consiste na formação inicial de um complexo entre a base e o grupamento isocianato, ativando o grupo NCO e facilitando a reação com os elétrons não compartilhados do átomo de oxigênio do álcool. Este complexo, formado pelo isocianato, pela base e pelo álcool, se decompõe formando o PU e regenerando a base, conforme pode ser visualizado na Figura 4<sup>1</sup>.

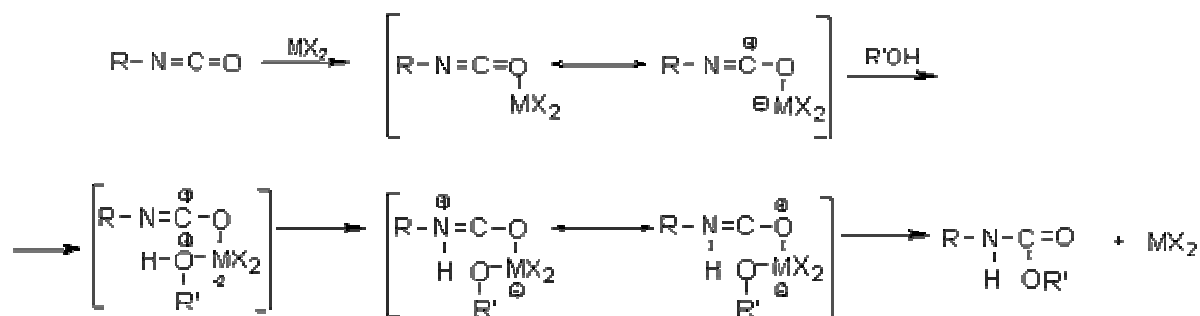


Figura 4 – Mecanismo da catálise na formação dos poliuretanos.

Os catalisadores que promovem fortemente a reação do isocianato com o poliál são os catalisadores de gelificação, e os catalisadores que promovem fortemente a reação do isocianato com a água, resultando na formação de uréia e liberação de gás carbônico, muito usado como agente de expansão na fabricação de espumas, são conhecidos como catalisadores de expansão. Existe ainda os catalisadores organometálicos, que possuem forte efeito na reação de polimerização. São compostos de estanho, que são bastante ativos na promoção da reação de gelificação, porém muito sensíveis à estabilidade hidrolítica e, na presença de água ou umidade, o estanho é facilmente oxidado<sup>1</sup>.

Outros catalisadores são usados na tecnologia de poliuretanos, tais como, os catalisadores de ação retardada, que combinam boas propriedades de escoamento com cura rápida, ideal para preenchimento de moldes; o catalisador de cura da pele, que promove cura da superfície da espuma, reduzindo o tempo de pega; e os catalisadores reativos, usados principalmente na fabricação de espumas, que são catalisadores amínicos reativos contendo um grupo hidroxila funcional<sup>1</sup>.

### 3.3.5 Extensores

Os extensores de cadeia ou agentes de cura são polióis ou poliamidas de baixa massa molecular utilizados para melhorar as propriedades dos poliuretanos<sup>1</sup>.



A escolha do extensor de cadeia e do diisocianato geralmente determinam as características do segmento rígido do poliuretano<sup>4</sup>.

Existem muitos glicóis extensores que podem ser usados, já que a maioria dos dióis com massa molecular menor que 400 pode ser considerada. Os mais importantes extensores de cadeia são etileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano dimetano e hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter. Estes extensores foram definidos para aplicação em poliuretanos por ocasionar boa separação de fases, por apresentarem baixa temperatura de fusão, e todos podem ser usados para a fabricação de poliuretanos termoplásticos, com exceção do etileno glicol. O etileno glicol não é normalmente usado por causa da degradação do derivado de bis-fenil uretano etileno glicol<sup>4</sup>.

A melhora nas propriedades físicas ocorre em polímeros onde o segmento rígido (glicol-isocianato) é originário de oligômeros de cadeias curtas com alto ponto de fusão. A presença de segmentos rígidos simétricos e moléculas volumosas como componente do segmento rígido é desejável onde a desordem, as moléculas flexíveis e a assimetria levam à deterioração das propriedades físicas do poliuretano. A dureza, o módulo e a temperatura de fusão aumentam e o alongamento na ruptura diminui com o aumento do tamanho dos segmentos rígidos. Aumentando o tamanho do extensor melhoram as propriedades a baixas temperaturas<sup>4</sup>.

O teor de segmentos rígidos e a escolha do glicol afetam a transparência do poliuretano. O sistema com extensores glicóis precisa ser capaz de impedir a cristalização do poliuretano por um determinado tempo para garantir propriedades óticas estáveis<sup>4</sup>.

Outro tipo bastante utilizado de extensor são as diaminas, que são usadas em processos de duas etapas, devido a sua alta reatividade. As diaminas aromáticas são utilizadas para os poliuretanos moldados por vazamento, por serem menos reativas que as alifáticas, resultando em um tempo de processo maior. As diaminas alifáticas são usadas nos processos de obtenção das dispersões aquosas de poliuretanos e as cicloalifáticas em revestimentos aplicados por spray feitos com isocianatos alifáticos para prevenir o amarelamento que ocorre nos poliuretanos aromáticos<sup>1</sup>.

### 3.4 Cristalização de Polímeros

A cristalização de polímeros tem sido de grande interesse por décadas e ainda proporciona uma frutífera área de pesquisa. A cristalização, como uma transição qualquer, obedece às leis da termodinâmica, onde sob condições específicas o cristal pode existir ou não, sendo determinada pela cinética de processo<sup>9</sup>.

Existem alguns requisitos estruturais básicos para que ocorra a cristalização em polímeros, por exemplo, a existência de regularidade da estrutura molecular, forças intermoleculares, massa molecular, entre outros. Quando os polímeros apresentam estas duas características são denominados de polímeros cristalizáveis, podendo desenvolver ordem estrutural quando submetidos a condições adequadas (resfriamento lento ou tempo prolongado em determinadas temperaturas). O nível de cristalinidade de um material polimérico, também chamado de grau de cristalinidade, pode ser determinado isotermicamente ou não isotermicamente (por resfriamento a partir do fundido ou solução)<sup>10</sup>.

Geralmente, estudos de cristalização são limitados por condições ideais, em que as condições externas são constantes. Em algumas situações, a análise teórica é relativamente fácil e dificuldades relacionadas à taxa de resfriamento e a gradientes térmicos dentro das amostras são toleradas. Em situações reais, entretanto, as condições externas mudam continuamente, então faz-se o tratamento da cristalização não-isotérmica, que é mais complexa. De fato, o estudo da cristalização em um ambiente de contínua mudança é de grande interesse, pois os processos industriais ocorrem geralmente sob condições não-isotérmicas. Além disso, do ponto de vista científico, o estudo da cristalização em condições dinâmicas pode expandir o entendimento geral da cristalização dos polímeros, onde métodos isotérmicos são frequentemente restritos para estreitas faixas de temperatura<sup>9</sup>.

A cristalização dinâmica de polímeros pode acontecer depois do *quenching*, quando o polímero fundido é rapidamente resfriado, principalmente se o resfriamento ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, seguido pelo aquecimento, que dará origem a um processo de recristalização rápida, que ocorre

em temperatura inferior à de fusão do polímero. Este processo é geralmente conhecido como cristalização fria. Apesar da grande importância do ponto de vista científico, a cristalização fria é de pouco interesse prático, pois o processamento do polímero ocorre na fase fundida e é o tamanho, dimensão e distribuição dos cristalitos desenvolvidos durante o resfriamento do fundido que determinam as propriedades finais do material<sup>9</sup>.

A cristalização de polímeros envolve basicamente duas etapas: (1) formação de núcleo, ou nucleação, e (2) crescimento. A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica (3D), no entanto, podem cristalizar também na forma de disco (2D) e bastonetes (1D). Os esferulitos são formados a partir de cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si (intra e interesferuliticamente) por moléculas que participam de mais de um cristalito mantendo-os unidos<sup>10</sup>. A nucleação é a etapa onde as moléculas dispersas (em solução ou no fundido) começam a se agrupar, em uma escala nanométrica. Estes agregados estáveis formam os núcleos. No entanto, estes núcleos devem atingir uma dimensão crítica para tornarem-se estáveis, que é ditada pelas condições de processamento (temperatura, supersaturação, taxa de resfriamento). É na fase da nucleação que os átomos se arranjam de forma definida e periódica, definindo a estrutura cristalina. O crescimento do cristal é a fase subsequente à nucleação e as duas podem ocorrer simultaneamente enquanto há fase fundida<sup>11</sup>.

A cristalização de polímeros de regularidade estrutural suficiente pode ocorrer em uma faixa de temperatura limitada pela temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão,  $T_m$ . Muitos estudos mostram que a taxa de cristalização varia com a temperatura, como é mostrado na Figura 5. A forma característica da curva é uma consequência do balanço entre o efeito do aumento da viscosidade próxima à  $T_g$ , e da diminuição das forças termodinâmicas com a aproximação do ponto de fusão<sup>9</sup>.

A cristalização não isotérmica é geralmente realizada sob condições de resfriamento contínuo, e a mudança de fase é dependente da taxa de resfriamento: em altas taxas de resfriamento a ativação de núcleos ocorre a baixas temperaturas,

enquanto que, se as amostras são resfriadas em taxas baixas, a cristalização ocorre a altas temperaturas<sup>9</sup>.

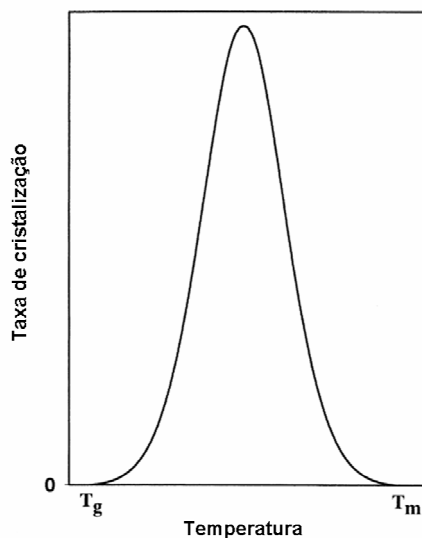


Figura 5 – Variação da taxa de cristalização em função da temperatura (adaptado de Di Lorenzo<sup>9</sup>).

O estudo da cristalização sob condições não-isotérmicas é bem mais complexo do que em condições isotérmicas, pois há um ou mais parâmetros que variam com a temperatura em função do tempo,  $T(t)$ , e precisam ser considerados em todos os tratamentos teóricos. Para condições isotérmicas, cada medição é realizada a uma temperatura fixa e isto limita os problemas relacionados com a variação dos parâmetros físicos em função da temperatura. Quando os experimentos são submetidos à mudança contínua de temperatura, a escala de temperatura precisa considerar a diferença de temperatura entre a amostra e o forno calorimétrico. Este atraso compreende o gradiente de temperatura dentro da amostra e a diferença de temperatura entre o fundo da amostra e o forno calorimétrico<sup>9</sup>.

A cristalização dos polímeros pode causar mudanças tanto nas propriedades óticas quanto mecânicas do material. Yang e colaboradores<sup>13</sup> investigaram a cristalização de poliuretano através de um método que simula a dinâmica molecular. Este método é uma poderosa ferramenta que investiga a cristalização do polímero

em uma determinada massa molecular. A massa molecular influencia diretamente a cinética de cristalização e muitos estudos já foram feitos com base neste parâmetro. Por exemplo, Kavassalis e colaboradores<sup>12</sup>, investigaram os processos de dobramento da cadeia do polietileno, e a reorganização da estrutura lamelar de uma cadeia simples de PE durante o aquecimento. No entanto, ainda não havia sido muito investigada por dinâmica molecular a influência da interação entre as ligações de hidrogênio no processo de cristalização dos polímeros, o que foi feito por Yang e colaboradores<sup>13</sup>.

Normalmente, os poliuretanos cristalizam a partir do fundido ou de solução, e o tamanho da cadeia estimada é uma ordem de magnitude maior que a espessura da lamela. Desta forma, a lamela é formada através de dobramentos da cadeia polimérica<sup>13</sup>. Segundo Yang, a introdução de unidades com ligações de hidrogênio, isto é, amida (-C(O)-NH-) ou uretano (-O-C(O)-NH-) em um polímero alifático influencia as propriedades do poliuretano. A presença destas unidades no polímero pode afetar não somente a estrutura do cristal, mas também a morfologia do polímero e a cinética de cristalização. O processo de cristalização de um polímero com ligações de hidrogênio pode ser controlado pela interação das forças de van der Waals e ligações de hidrogênio extras, e isto também influencia as propriedades do material no processamento<sup>13</sup>.

Sánchez-Adsuar<sup>14</sup> sugere que a cristalinidade dos TPU's é possibilitada pelos segmentos macios. Como os segmentos rígidos têm maior polaridade em relação aos segmentos macios, eles interagem uns com os outros mais rapidamente do que o segmento macio. Dessa forma, a parte rígida dos TPU's seria menos cristalina que a parte contínua de segmentos macios, que são capazes de se reorganizarem até chegar a uma posição mais estável antes de interagir uns com os outros e conseqüentemente, fornecer uma estrutura tão cristalina quanto possível. Apenas quando os segmentos rígidos são *annealed*, eles são capazes de reorganizarem-se antes da cristalização e fornecer cristalinidade ao TPU.

Ainda segundo Sánchez-Adsuar<sup>14</sup>, a cristalinidade dos TPU's pode ser observada por *Wide angle X-ray diffraction* (WAXD), e por este método observou uma tendência decrescente da cristalinidade quando o teor de segmentos rígidos

dos TPU's aumenta. Já Voda<sup>8</sup> sugere que a cristalinidade dos TPU's ocorre nos segmentos rígidos, sendo influenciada pelos segmentos macios.

### 3.5 Teorias de Cristalização

Análise da cristalização sob condições isotérmicas é geralmente realizada com o uso da equação de Avrami<sup>15,16</sup>, que permite calcular a fração cristalina,  $X(t)$ , como uma função do tempo decorrido<sup>17,18,19</sup>. Segundo Lorenzo e colaboradores<sup>20</sup>, através do expoente de Avrami ( $n$ ) é possível obter informações sobre nucleação e crescimento geométrico do cristal. O expoente de Avrami pode ser considerado como uma primeira aproximação que compõe dois termos (ver Eq.[1]):

$$n = n_d + n_n \quad [1]$$

Onde:  $n_d$  representa a dimensionalidade do crescimento do cristal e esta quantidade pode somente ter como valor os números inteiros 1, 2 ou 3, correspondendo a 1, 2 ou 3 direções de propagação do cristal formado. No caso dos polímeros, 2 e 3 são comumente obtidos, representando axialitos (agregados de lamelas bidimensionais) e esferulitas (agregados superestruturais tridimensionais de lamela radial), respectivamente.

A dependência com o tempo de nucleação é representada pelo  $n_n$ . A princípio, seu valor deve ser entre 0 e 1, onde 0 corresponde à nucleação instantânea e 1 à nucleação esporádica. No entanto, como em muitos casos a nucleação pode ser intermediária entre completamente instantânea ou totalmente esporádica, um expoente de Avrami não inteiro pode ser justificado. Nos casos em que o crescimento do esferulito não é linear com o tempo, o processo de cristalização pode ser regido pela difusão e  $n_n$  pode ter um valor de 0,5<sup>20</sup>.

Em outras palavras, um polímero que é esporadicamente nucleado e cristaliza em uma morfologia esferulítica deve apresentar um expoente de Avrami de 4. Se a nucleação é instantânea (e.g. em um super-resfriamento mais significativo, o expoente de Avrami deve ser em torno de 3. É concebível que em super-

resfriamento intermediário, obtenha-se expoentes entre 3 e 4, conforme comumente relatado na literatura. Isto pode ser aplicado à cristalização axialítica e os limites do expoente de Avrami seriam 3 e 2 para a cristalização esporádica e instantânea, respectivamente<sup>20</sup>.

Portanto, a interpretação do expoente  $n$  não é simples e a sua determinação é complicada por fatores como as mudanças de volume devido à transição de fase, à cristalização incompleta, ao *annealing* ou a mecanismos diferentes envolvidos durante o processo. Estas ocorrências ocasionam valores fracionários de  $n^9$ . Baseado na suposição original da teoria, um resumo sobre os possíveis valores de  $n$  são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Expoentes de Avrami para várias geometrias de crescimento de cristal (adaptado de Hiemenz<sup>21</sup>).

Forma de crescimento	Expoente de Avrami para nucleação homogênea	Expoente de Avrami para nucleação heterogênea
Tridimensional	4	$3 < n < 4$
Bidimensional	3	$2 < n < 3$
Em uma dimensão	2	$1 < n < 2$

A maior parte dos modelos cinéticos para a cristalização de polímeros está associada com a equação de Avrami. Um grande esforço tem sido feito para modificar a equação de Avrami sob condições variadas, especialmente para a cinética de etapas posteriores na cristalização de polímeros. Por exemplo, Lauritzen e Hoffmann<sup>22</sup>, propuseram uma equação para a taxa de crescimento dos esferulitos envolvendo a nucleação secundária de superfície, que é baseada no modelo de cristalização em dois estágios. Kim e Kim<sup>23</sup> desenvolveram o modelo cinético para a cristalização de polímeros sob uma condição que a taxa de crescimento do cristal varia com o tempo. Outras aproximações, como o processo de choques entre cristais ou a diminuição do volume, foram também sugeridos por outros grupos. O choque entre cristais é esperado no processo secundário da cristalização, especialmente para polímeros com alta taxa de cristalização.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para estudar os parâmetros cinéticos pelo processo de cristalização não-isotérmica, e a maioria das formulações propostas é baseada na equação de Avrami, Eq. [2]. Ziabicki, citado por Lorenzo<sup>9</sup>, para modelar a solidificação dinâmica de polímeros, propôs inicialmente que o processo da cristalização não-isotérmica poderia ser visto como uma sequência de etapas isotérmicas. A equação proposta é uma série expandida da equação de Avrami. Em condições quase-estáticas, desde que a nucleação e o crescimento dos cristais sejam governados somente pelo mecanismo térmico, que a dependência do tempo venha de uma mudança nas condições externas, e que o expoente de Avrami seja constante através de todo o processo, a cinética de cristalização não-isotérmica pode ser considerada uma função do tempo médio de cristalização, e  $\tau_{1/2}$  uma função do tempo e das condições externas aplicadas. A Eq. [3] é derivada da dependência do volume total do crescimento do cristal,  $E(t)$ , com o tempo:

$$X_c(t) = 1 - e^{(-Kt^n)} \quad [2]$$

$$E(t) = \ln 2 \left( \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \left[ 1 + a_1 \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} + a_2 \left( \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^2 + a_n \dots \right] \quad [3]$$

Onde:  $a_1, a_2, a_n$ , são os coeficientes das séries,  $n$  é o expoente de Avrami, e  $s$  é o tempo requerido para a nucleação do cristal.

Quando  $a_1 = a_2 = a_n = 0$ , a Eq. [3] torna-se:

$$E(t) = \ln 2 \left( \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \quad [4]$$

A Eq. [4] pode ser usada quando a razão entre a nucleação e a taxa de crescimento é constante com o tempo e, portanto, nucleação atérmica é negligenciável (aproximação isocinética). Com o conhecimento de  $E(t)$ , o índice de cristalinidade como uma função do tempo pode ser calculado pela Eq. [5].

$$X(t) = 1 - e^{-E(t)} \quad [5]$$



Recentemente Ziabicki, citado por Lorenzo<sup>9</sup>, apresentou um novo modelo para a análise da solidificação dinâmica de polímeros. Comparado a recentes modelos, este tratamento inclui efeitos transientes térmicos e atérmicos. Efeitos de relaxação causam algum retardo, pois as mudanças das condições externas diminuem a cristalização e influenciam o controle da cristalização pela nucleação térmica. Efeitos atérmicos são proporcionais à taxa de mudança das condições externas. Se a taxa de resfriamento é relativamente alta em comparação com o tempo de relaxação, uma diminuição do tamanho do núcleo crítico no sistema, sem uma variação da distribuição do tamanho dos núcleos, produz uma aceleração da transformação durante o resfriamento. O inconveniente da teoria de Ziabicki é que ela só pode ser aplicada em uma faixa de temperatura onde os dados da cristalização isotérmica estão disponíveis<sup>9</sup>.

Um método bastante simples foi desenvolvido por Ozawa, que calculou o efeito da taxa de resfriamento na cristalização dinâmica também por modificações da equação de Avrami. Este método pode ser usado quando ocorre cristalização a uma taxa de cristalização constante.

O recurso mais interessante do método de Ozawa é a possibilidade de comparar resultados de cristalização durante o resfriamento contínuo com os resultados obtidos através da equação de Avrami sob condições isotérmicas. Como este tratamento requer valores da cristalinidade relativa a uma dada temperatura para diferentes taxas de resfriamento, a faixa de temperatura acima da qual a análise pode ser aplicada pode ser muito estreita<sup>9</sup>.

Ozawa ignorou a cristalização secundária e a dependência da temperatura sobre o comprimento da dobra da lamela polimérica. Contudo, López e Wilkens<sup>24</sup> argumentam que, durante a cristalização, a cristalização secundária poderia ser ignorada desde que a temperatura fosse baixa.

### 3.6 Cinética de Nucleação

O estado metaestável usualmente passa pela fase de transição via processo de nucleação. Certa atividade energética é requerida para a formação de um pequeno núcleo, consistindo de um aglomerado de moléculas. Na teoria de nucleação clássica, a aparência de aglomerado molecular requer a ocorrência da flutuação térmica da densidade de um determinado tamanho crítico (o raio crítico), cujas probabilidades são determinadas pela energia livre em excesso do núcleo criado. A energia superficial livre destas pequenas partículas é considerada igual a tensão superficial da fase volumétrica<sup>25</sup>.

A nucleação ocorre espontaneamente para uma variação da energia livre ( $\Delta G$ ) < 0, ou seja, no caso da formação de um cristal tem-se a eq. [6]:

$$\Delta G = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad [6]$$

Onde; H é a entalpia e S a entropia. Assim, a curva da variação de energia livre com relação ao raio do núcleo é inicialmente positiva, passa por um máximo e depois reduz continuamente, tornando-se negativa, conforme pode ser visualizado na Figura 6<sup>26</sup>.

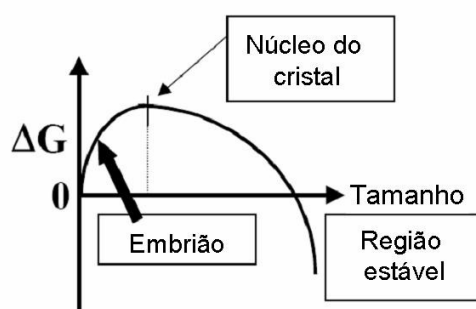


Figura 6 – Esquema da variação de energia livre com o tamanho dos núcleos (adaptado de Canevarolo<sup>26</sup>).

Para que haja estabilidade e crescimento do núcleo é necessário que no instante da nucleação um número suficiente de cadeias próximas se organize de forma regular, gerando um embrião. Assim, define-se um raio mínimo  $r^*$  (raio crítico) e valores abaixo deste raio geram energias livres positivas, que na tentativa de redução da energia diminuem o raio do embrião, provocando seu desaparecimento. Somente os núcleos que são gerados com raio acima de  $r^*$  podem reduzir a energia livre, aumentando seu raio e passando para a etapa de crescimento, pois são estáveis e geram cristais<sup>26</sup>.

A formação de núcleos de uma nova fase a partir da fase mãe saturada (ou super-resfriada) é um processo complexo. A nucleação pode ocorrer por um processo homogêneo ou heterogêneo<sup>27</sup>. Na nucleação homogênea, ou espontânea, ocorre uma agregação e orientação espontânea das moléculas no fundido, devido a flutuações de temperatura que possibilitam a contínua formação e desaparecimento dos aglomerados moleculares<sup>10</sup>. A nucleação homogênea começa em um lugar arbitrário dentro do volume de uma fase mãe e ocorre preferencialmente em superfícies externas, ou em alguns defeitos estruturais, que na maioria dos casos diminuem a barreira de energia para a formação de núcleos<sup>27</sup>. Nestes casos, a energia necessária para a nucleação é fornecida pelo super-resfriamento (diferença entre a temperatura de fusão e a de cristalização)<sup>10</sup>.

A nucleação em centros ativos, i.e. como sítios preferenciais de nucleação, devido à baixa barreira energética da formação de núcleos, pode ser considerada como um caso especial de nucleação heterogênea<sup>27</sup>. Na nucleação heterogênea, as impurezas presentes servem como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. Com base neste conceito, justifica-se a atuação dos agentes nucleantes<sup>10</sup>. Neste tipo de nucleação, a maior parte dos agentes nucleantes e polímeros são conhecidos por interagir através de um mecanismo epitaxial. Uma incompatibilidade aparente entre o polímero e o substrato é frequentemente resolvida quando se considera somente as duas geometrias dimensionais dos planos de contato<sup>28</sup>.

Já um outro conceito de nucleação, a nucleação atérmica, baseia-se no efeito onde todos os núcleos começam a se formar aproximadamente

simultaneamente. Este termo foi primeiramente usado por Fisher e colaboradores<sup>29</sup> na discussão de transformações que são observadas em processos onde as condições não são isotérmicas. Fisher considerou o caso em que uma população de embriões com tamanhos subcríticos a uma determinada temperatura pode ser mantida por um rápido resfriamento a uma temperatura muito abaixo da  $T_m$ . Se alguns dos embriões têm tamanhos maiores que o tamanho crítico em uma temperatura baixa, ocorrerá a nucleação. A essência da nucleação atérmica é que embriões com tamanhos subcríticos são automaticamente promovidos a núcleos quando, com o resfriamento, o tamanho crítico diminuir. Esta nucleação contrasta com a nucleação térmica, onde a ativação térmica ao longo de um trabalho gera núcleos à temperatura constante. Ou seja, novos núcleos são formados em uma temperatura em particular e diferentes tamanhos de cristais são observados, pois os núcleos se formam em tempos de cristalização diferentes<sup>30</sup>.

Após o aparecimento dos núcleos a partir do fundido, ocorre a formação dos esferulitos, que consistem de uma formação cristalina com uma ramificação de pequeno ângulo, não-cristalográfico, para encher o espaço esférico. As fibras são produzidas pelo efeito de impurezas de componentes de baixa massa molecular e componentes estéreos irregulares de polímeros, que são segregados e rejeitados preferencialmente durante o crescimento dos cristais. Quando a camada rica em impurezas é super-resfriada, o material começa a cristalizar se calor latente adicional é transmitido<sup>31</sup>. Alguns estudos relatam a existência de três faixas de temperaturas, ou regiões, correspondendo a diferentes temperaturas da faixa de nucleação<sup>32</sup>.

O comportamento de cristalização dos polímeros termoplásticos é fortemente afetado pelas condições de processamento. O grau de cristalização e o tamanho dos esferulitos resultantes dependem da temperatura e da taxa de variação da temperatura. Além disso, o fluxo mássico é conhecido por melhorar significativamente a cinética de cristalização e produzir morfologias altamente orientadas. O efeito global do fluxo na cristalização é frequentemente chamado de cristalização por fluxo induzido (FIC)<sup>32</sup>.

Em alguns polímeros, tais como os poliuretanos à base de poliésteres, a cristalização é tipicamente muito demorada, a menos que ocorra cristalização induzida por estiramento. Para aumentar a velocidade de cristalização podem ser

adicionados agentes nucleantes, que irão diminuir a energia livre de barreira da superfície para a nucleação, permitindo o início da cristalização em altas temperaturas mediante resfriamento. Diversos agentes nucleantes podem ser encontrados na literatura, como o talco, a sílica e os sais à base de sulfato de sódio<sup>33</sup>.

Um dos objetivos do estudo da nucleação é obter a distribuição de tamanho dos núcleos de ordem nanométrica, também denominada de nanonúcleos. Várias equações matemáticas são utilizadas para este estudo, onde se estipula que o tamanho, a forma e o número de núcleos evoluem com o aumento do tempo de cristalização, considerando-se o número de átomos, partículas ou unidades de repetição em um núcleo. Em recentes estudos de Okada e colaboradores<sup>34</sup> foi possível estimar uma distribuição de tamanho de núcleos, porém isto só foi obtido experimentalmente por meio de um super-resfriamento controlado.

Segundo Okada, a força motriz da nucleação e do crescimento é a energia livre do fundido ( $\Delta G$ ) e a curva  $\Delta G$  versus  $\Delta T$  é muito importante obter a distribuição de tamanho de núcleos experimentalmente<sup>34</sup>.

Embora, no trabalho de Okada os núcleos foram assumidos seguir a teoria da nucleação clássica (CNT), ainda não se obteve sucesso na observação direta de nanonúcleos. Isto se deve ao baixíssimo valor da densidade do nanonúcleo. No entanto, cristais macroscópicos, da ordem de microns, já foram observados por microscopia óptica (OM), e pelo estudo da nucleação clássica<sup>34</sup>.

Se a energia total livre de nucleação de um sistema fechado pudesse ser obtida, seria possível obter imagens claras do processo de nucleação. Através dos cálculos matemáticos de Okada e colaboradores<sup>34</sup> foi possível obter imagens claras e estudar a causa da nucleação. Também observaram que o processo de transição do fundido super-resfriado para o cristal corresponde a mudanças da variação da energia livre total de nucleação, de zero no fundido, para mínima no cristal super-resfriado, passando por uma barreira de ativação. O tempo de evolução também foi determinado por Okada, sendo possível confirmar que a nanonucleação é um processo onde energia livre total de nucleação passa através de um ponto máximo e

chega ao estado sólido mais estável pelo término da fase de transição sólido-fundido (cristal), que é conhecido como “amadurecimento Ostwald”<sup>34</sup>.

Sob condições de super-resfriamento os polímeros apresentam dobras repetidas várias vezes para formar cristais de lamelas de cadeias dobradas, cuja espessura é normalmente menor que o contorno do comprimento de toda a molécula. Normalmente, cristais lamelares de cadeia dobrada formam esferulitos ou, algumas vezes, largos cristais simples com diferentes formas ou modelos, altamente dependentes das condições de cristalização. Para amostras de filmes finos, a cristalização ocorre em um espaço dimensional denominado quasi-dois que pode tornar-se mais complexo, principalmente devido à interação entre macromoléculas e substratos sólidos<sup>35</sup>.

Em condições de super-resfriamento, diferentes modelos de cristais são encontrados devido à instabilidade do crescimento do cristal causada pelo campo de difusão. Nos casos onde se consideram as condições de fronteiras, eles têm diferentes formas, tais como dendritos, morfologia altamente ramificada e estrutura compacta.

Um outro fenômeno que pode ocorrer é a auto nucleação de polímeros. Schneider e colaboradores<sup>36</sup> investigaram a auto-nucleação de PVDF e segundo eles, a auto-nucleação envolve a fusão parcial de um estado padrão de um polímero, seguido da recristalização usando como núcleo fragmentos de cristais não fundidos produzidos na fusão parcial. Esta auto-nucleação é muito importante para entender o comportamento da cristalização do fundido de polímeros semi-cristalinos.

### **3.7 Agentes Nucleantes**

É comum o uso de agentes nucleantes para potencializar a cristalização de polímeros. O mecanismo exato da atuação destes aditivos nos polímeros ainda não foi completamente desvendado, mas sabe-se que o agente nucleante deve apresentar molhabilidade pelo polímero, pois quanto maior a afinidade, maior a taxa de nucleação, devendo ainda ser insolúvel no polímero, apresentar temperatura de

fusão maior que a do polímero e ser bem disperso em partículas pequenas (de 1 a 10  $\mu\text{m}$ )<sup>10</sup>.

Entre as classes de potenciais agentes de nucleação para TPU's poliésteres encontram-se os sais de sódio. O mecanismo produzido através da decomposição do sal e reação dos íons de sódio com as terminações ácidas do poliéster resultam em ionômeros poliméricos que formam um grupo compacto e atuam como espécies nucleantes<sup>33</sup>, como o 2,2-metileno-bis (4,6-di-tert-butilfenil) fosfato de sódio em polipropileno. No entanto, o uso de nucleantes à base de sal de sódio em poliuretanos termoplásticos ainda não foi explorado.

O talco é um outro tipo de aditivo usado como agente nucleante. Foi estudado recentemente que o talco nucleia a cristalização de polímeros através de um mecanismo epitaxial<sup>28</sup>. Em outro estudo é relatado que a adição de menos de 1% ao polímero PLA reduz o meio tempo de cristalização para menos de 1 min<sup>33</sup>, tempo considerado curto para a cristalização.

Em outro estudo, Ferrage e colaboradores<sup>37</sup> mostraram que o principal parâmetro que controla a eficiência da atuação do talco no aumento da temperatura de início de cristalização é a distribuição de tamanho das partículas. No estudo de Ferrage, talcos de diversos países (China, Itália, Espanha e Brasil) foram avaliados quanto a sua eficiência em PP. Por microscopia óptica de luz polarizada foi possível observar que os talcos da China e da Espanha apresentam tamanho de partículas menores que 1,5  $\mu\text{m}$ , já o talco produzido na Itália apresenta um tamanho de partícula de 2,2  $\mu\text{m}$  e macrocristalinidade longa, com flocos bem empilhados. O talco produzido no Brasil também apresenta flocos longos empilhados, porém com tamanho de partícula de 20  $\mu\text{m}$ . A principal diferença observada foi em relação ao tempo total de cristalização, pois o talco produzido na Itália permitia a cristalização total em 50 min, já com o talco produzido no Brasil, a matriz não cristalizava completamente mesmo após 2 horas. O polímero puro também cristalizou em um tempo superior a 2 horas, no entanto, a densidade de núcleos foi inferior ao do polímero nucleado com o talco brasileiro.

Em alguns casos, a reação entre o polímero e um sal orgânico leva à formação de uma terminação de cadeia iônica, e este processo é conhecido como

nucleação química. O resultado da interação iônica ocorre no precipitado, formando o núcleo. O cristal do talco tem uma elevada proporção de regiões de baixa reatividade. Embora ultrapassado pelos agentes de nucleação química em termos de eficiência, apresenta um baixo custo e atua também como carga de reforço, o que ainda promove o uso deste mineral atualmente<sup>28</sup>.

Uma alternativa para aumentar a taxa de cristalização é a adição de um plastificante para aumentar a mobilidade das cadeias e estender a curva da temperatura de cristalização. A presença de um plastificante diminui a temperatura de transição vítrea de alguns polímeros e melhora a ductilidade e a capacidade de estiramento, ampliando assim a faixa de aplicações potenciais. O polietileno glicol (PEG) é o plastificante mais estudado e a eficiência de plastificação é aumentada com a diminuição da massa molecular<sup>33</sup>.

Há poucas referências na literatura que focam o efeito da combinação de nucleação e plastificação na cinética de cristalização. O uso simultâneo de agentes nucleantes e plastificantes poderia gerar um efeito sinérgico na cinética de cristalização devido ao melhoramento da mobilidade das cadeias e ao realce da habilidade de nucleação<sup>33</sup>.

Em um estudo recente de Raab e colaboradores<sup>38</sup>, foram utilizados 0,03% e 0,1% do agente nucleante  $\beta$  - (N, N'-diclohexilnaftaleno-2,6-dicarbonato) e 1,0% de  $\alpha$  - (1,2:3,4-bis-o-(3,4-dimetilzilideno)sorbitol) em polipropileno para analisar o efeito das modificações cristalinas produzidas por estes agentes no comportamento mecânico em tração nas regiões de alta e baixa deformação. Os resultados mostraram um efeito de amolecimento da  $\beta$  nucleação, manifestado por valores menores de módulo elástico e tensão no escoamento, enquanto que a  $\alpha$  nucleação relata um distinto endurecimento e diminuição da plasticidade do material. Estes resultados refletem diferenças na morfologia entre as amostras aditivadas com os dois nucleantes.

Kotck e colaboradores<sup>39</sup> investigaram a combinação da  $\beta$  nucleação com as cargas inorgânicas (carbonato de cálcio recoberto por estearato) em polipropileno isotático (iPP). Foi observado que esta combinação aumenta a ductibilidade e o



módulo elástico do iPP, indicando um sinergismo do revestimento da superfície com a carga, obtendo-se uma morfologia da matriz ótima formada pela nucleação crítica.

Byelov e colaboradores<sup>40</sup> investigaram nucleantes orgânicos à base de sal de sódio, o HPN68L (cis-endo-biciclo [2, 2, 1] heptano 2,3-carboxilato disódio), e o Na11UH (2,2-metileno-bis [4,6-di-tert-butilfenil] fosfato de sódio), em polipropileno isotático para quantificar o efeito de um campo de cisalhamento acoplado a um agente nucleante na formação de núcleos no polímero fundido. A cristalização do iPP foi estudada sob condições quiescentes, bem como sob cisalhamento. Observou-se que a adição do agente nucleante HPN68L é extremamente eficiente, conduzindo a um acentuado aumento da velocidade quiescente de cristalização (número de densidade de núcleos), cerca de seis vezes maior que para o iPP puro. Já o agente Na11UH é menos eficiente, precisando de uma maior concentração no polímero para gerar um aumento de duas ordens de grandeza.

Nucleantes à base de fosfato de sódio dispersos em dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) também foram estudados por Li e colaboradores<sup>41</sup>, onde se utilizou o iPP como matriz polimérica. Foi avaliada a eficiência de nucleação em nano-dispersão e dispersão através de uma extrusora dupla-rosca. Foi observado que o Na40 (nucleante à base de fosfato de sódio) foi uniformemente distribuídos em scCO<sub>2</sub> por nano-dispersão e que a taxa de cristalização isotérmica e não-isotérmica foi muito maior para o iPP puro e para a mesma mistura dispersa pela extrusão convencional. A nano-dispersão também mostrou resistência à tração e à flexão superiores, bem como uma maior transparência.

Nagarajan e colaboradores<sup>42</sup> estudaram os agentes nucleantes DBS, cristal pino 1500, benzoato de sódio e potássio em iPP, usando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) como técnica exploratória. Os resultados observados indicaram que o DBS e o cristal pino foram mais eficientes no aumento da temperatura de cristalização e no número de núcleos formados durante a cristalização. Com a adição destes agentes nucleantes, foi obtido um aumento de aproximadamente 10°C na temperatura de cristalização do iPP com apenas 0,3% de concentração do nucleante. Também se observou que em concentrações maiores que 0,3% a temperatura de cristalização não aumentou proporcionalmente com a concentração do nucleante, mantendo-se constante ou mesmo com uma pequena diminuição.

Park e colaboradores<sup>43</sup> relatam o efeito de dois agentes nucleantes, um de base orgânica (DMBS) e outro de base inorgânica (talco), na cristalização não-isotérmica de poliestireno sindiotático (SPS). Ambos agentes de nucleação promoveram aumento na taxa de cristalização do polímero. No entanto, o DMBS atuou com maior eficiência de nucleação, pois uma maior  $T_c$  foi encontrada para o sistema SPS/DMBS em relação ao SPS/talco.

## 4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão citados os materiais utilizados, o método de mistura dos agentes nucleantes aos PU's termoplásticos e as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais das duas etapas do trabalho. A primeira etapa foi utilizada como parâmetro para a determinação das ações da segunda etapa.

### 4.1 Materiais e Métodos

Foi realizada uma primeira etapa para caracterização prévia do comportamento dos poliuretanos ao receber o agente nucleante. Foram utilizados dois poliuretanos termoplásticos lineares base poliéster, TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub> (Tabela 2). Os dois TPU's foram fornecidos pela empresa Merquinsa. Aos poliuretanos termoplásticos, foram adicionados teores de 0,5%, 1,0% e 1,5% de talco, em massa, com diâmetro médio de partícula de 0,5 µm, seco por 5 h em estufa de ar circulante a 100 °C. As misturas foram preparadas em câmara de mistura Haake Rheomix 600P, a 90 °C e velocidade de 70 rpm.

Na segunda etapa, foram utilizados outros dois agentes nucleantes com teor de 0,5%, e estudado também um outro poliuretano, denominado de TPU<sub>3</sub> (Tabela 2). Foram utilizados os agentes nucleantes comerciais à base de octacosanoato de sódio (Licomont NaV101) da Clariant, denominado de Ag\_1, e o nucleante orgânico à base de sulfato de sódio (T1339 N) da empresa Afine/Adeka, denominado de Ag\_2, ambos secos por 3 h em estufa de ar circulante a 100 °C.

Tabela 2 – Características dos TPU's utilizados.

Material	MFI (160°C/10 min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> (Dalton)	PD	ΔH <sub>m</sub> (J/g)*	T <sub>m</sub> (°C)*
TPU <sub>1</sub>	19,4	1,19	56495	1,66	28,58	51,8
TPU <sub>2</sub>	31,87	1,19	45584	1,68	32,72	53,0
TPU <sub>3</sub>	81,27	1,19	29792	1,65	34,45	52,6

\* Dados obtidos por DSC à taxa de 10 °C/min.

#### 4.1.1 Preparação das misturas

A incorporação dos agentes nucleantes aos poliuretanos termoplásticos foi realizada através de uma pré-mistura para facilitar a homogeneização. Os TPU's foram pré-aquecidos (100°C) em uma prensa quente (Hidraumak) por 5 min, em seguida foram prensados por 15 s em uma prensa (Eletrovale) à temperatura ambiente, sob pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup>. Após 24 h as placas de TPU foram pesadas, em seguida novamente pré-aquecidas por 5 min à 100°C, prensadas a frio, sob pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup>, sendo adicionado o agente nucleante e novamente prensada a frio por 15 s à temperatura ambiente sob 5 kgf/cm<sup>2</sup>. Após 24 h, as misturas foram pesadas para a verificação da massa total e novamente pré-aquecidas por 5 min, e prensadas a frio por 15 s, à temperatura ambiente, sob pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup>. As placas foram então cuidadosamente cortadas com uma tesoura em pedaços de aproximadamente 0,5 cm para o processamento posterior, conforme descrito na Figura 7.

Os pequenos pedaços de TPU da primeira etapa foram homogeneizados em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600P, a 90°C e velocidade de 70 rpm por 8 min. Os TPU's da segunda etapa da pesquisa foram misturados por 10 min para obter melhor homogeneização. As misturas homogeneizadas foram pré-aquecidas por 5 min a 90°C e prensadas por 30 s sob pressão de 50 kgf/cm<sup>2</sup> e em seguida prensadas a frio, à temperatura ambiente, sob pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup> por 15 s. Na Tabela 3 encontra-se a nomenclatura utilizada para as amostras estudadas.

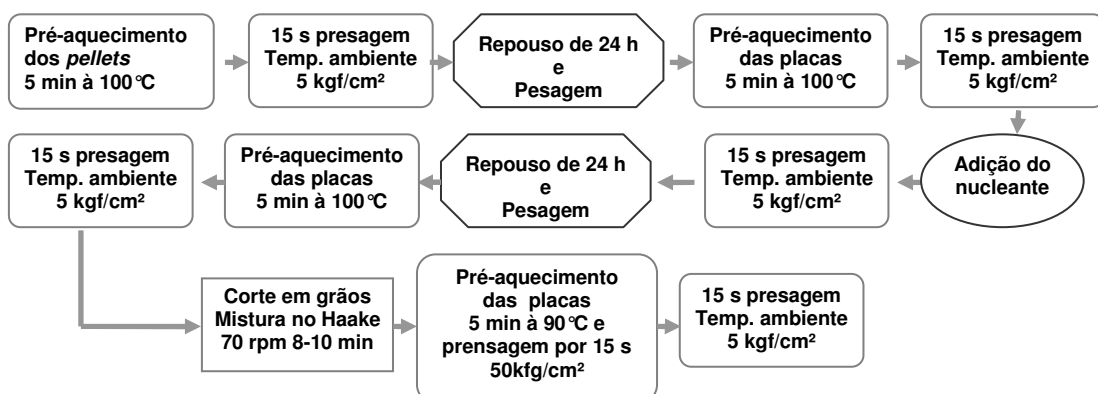


Figura 7 – Fluxograma das etapas da mistura dos TPU's aos agentes nucleantes.

### 4.1.2 Caracterização dos poliuretanos

Os poliuretanos foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas, térmicas, mecânicas, dinâmicas e morfológicas. As análises utilizadas estão detalhadas abaixo.

Tabela 3 – Concentração dos agentes nucleantes nas amostras de TPU's.

<b>Amostras</b>	<b>Agente nucleante (m/m%)</b>
TPU <sub>1</sub> Puro	0,0
TPU <sub>1</sub> talco	0,5
	1,0
	1,5
TPU <sub>1</sub> Ag_1	0,5
TPU <sub>1</sub> Ag_2	0,5
TPU <sub>2</sub> Puro	0,0
TPU <sub>2</sub> talco	0,5
	1,0
	1,5
TPU <sub>2</sub> Ag_1	0,5
TPU <sub>2</sub> Ag_2	0,5
TPU <sub>3</sub> Puro	0,0
TPU <sub>3</sub> Ag_1	0,5
TPU <sub>3</sub> Ag_2	0,5

#### 4.1.2.1 Análise de densidade

O ensaio de densidade foi conduzido conforme a norma ASTM D 792-08 Método A, utilizando uma balança analítica Shimadzu modelo AX200 e água destilada como líquido de imersão. A densidade é determinada, avaliando-se o peso da amostra dentro e fora do líquido de imersão. A densidade ( $\rho$ ) de cada corpo de prova foi calculada pela Eq. [7], onde  $a$  é o peso aparente do corpo de prova,  $d$  é a densidade da água destilada na temperatura do ensaio,  $w$  é o peso aparente do

arame mergulhado na água destilada,  $b$  é o peso aparente do corpo de prova mais o arame mergulhado na água destilada. O ensaio foi realizado em triplicata.

$$\rho = \frac{a \times d}{a + w - b} \quad [7]$$

#### 4.1.2.2 Índice de fluidez

O índice de fluidez (IF) foi determinado em um plastômetro, modelo MI-1, da DSM Instrumentação Científica Ltda, segundo uma adaptação da norma ASTM D-1238-4. Foram utilizados 2,160 kg de carga e temperatura de 150°C, com pré-aquecimento de 100 s e cortes a cada 15 s.

#### 4.1.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cristalização não-isotérmica foi estudada utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca Shimadzu, modelo DSC-60, na faixa de temperatura de -10 a 150°C. As amostras (aproximadamente 3,5 mg) foram ensaiadas em cadinho de alumínio e submetidas a: a) aquecimento de 20 a 150°C (taxa de 20°C/min), b) isoterma por 5 minutos; c) resfriamento a -10°C, a taxas de 5, 10 ou 20°C/min. O comportamento de cristalização foi estudado na etapa de resfriamento.

O comportamento térmico e de cristalização dos TPU's da segunda etapa foi determinado usando equipamento DSC Perkin Elmer Instruments, utilizando-se três métodos diferentes. A temperatura e a energia foram calibradas usando índio e zinco de acordo com as normas ASTM D3417 e D3418. Todas as medidas foram calibradas em atmosfera de nitrogênio.

**Método 1:** Para a determinação da  $T_c$ , do  $\Delta H_c$ , fração cristalina, e avaliação do comportamento de cristalização e da cinética de cristalização não isotérmica a amostra foi aquecida até 100 °C, sendo mantida nesta temperatura por 5 min e então resfriada a -10 °C à taxa constante de 5 °C/min, 10 °C/min ou 20 °C/min. Para a determinação do comportamento de cristalização não-isotérmica, os dados de cristalização obtidos nas análises de DSC, foram tratados conforme o modelo teórico da cinética. O grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função da temperatura é definido por:

$$X_c = \frac{\int_{T_o}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \quad [8]$$

Onde a  $T_o$  e  $T_\infty$  são as temperaturas de cristalização “onset” e “endset”, respectivamente, e  $dH_c/dT$  é o fluxo de calor.

Na cristalização não-isotérmica, o tempo  $t$  está relacionado com a temperatura como mostra a Eq. [9]:

$$t = \frac{T_o - T}{R_c} \quad [9]$$

Onde:  $T$  é a temperatura no tempo  $t$ ,  $T_o$  é a temperatura na qual a cristalização inicia (onset) e  $R_c$  é a taxa de resfriamento.

**Método 2:** Para a determinação da eficiência de nucleação (NE) utilizou-se o método baseado no modelo de auto-nucleação proposto por Schneider<sup>36</sup> para a determinação de  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$ . Este método foi realizado em quatro etapas (Figura 8):

- a) Eliminação da história térmica pelo aquecimento a uma temperatura  $T > T_m$  (utilizada a temperatura de 100 °C) por 10 min;
- b) A amostra foi submetida à cristalização não-isotérmica à taxa de 10 °C/min, onde foi determinada a  $T_{c1}$ , nesta etapa o resfriamento ocorre até a temperatura de -20 °C, ou seja, abaixo da temperatura de cristalização do material, e uma isoterma de 5 minutos a -20 °C foi realizada para estabilização da temperatura;

- c) A amostra foi aquecida à taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até uma temperatura na qual o material encontra-se parcialmente fundido ( $T_s$ ), entre o “onset” e a temperatura do pico máximo, a  $49^{\circ}\text{C}$ , onde foi realizada uma isoterma por 5 min;
- d) A amostra foi submetida a uma segunda cristalização sob resfriamento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Este segundo pico caracteriza a  $T_{c2}$ . Que deve ser maior ou igual à  $T_{c1}$ , pois reflete um aumento na concentração de núcleos resultado de uma fusão parcial. O mesmo procedimento foi realizado para a auto-nucleação, em taxas de 5 ou  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

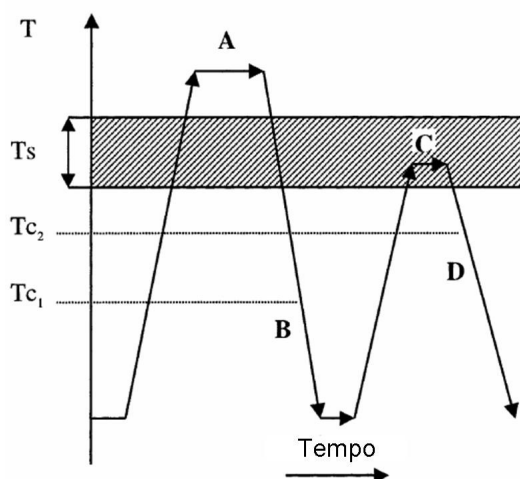


Figura 8 – Esquema do programa de auto-nucleação realizado no DSC (adaptado de Schneider<sup>36</sup>)

**Método 3:** Para a determinação da  $t_c$ , fração cristalina, e avaliação do comportamento de cristalização e da cinética de cristalização isotérmica a amostra foi aquecida até  $100^{\circ}\text{C}$ , sendo mantida nesta temperatura por 10 min, resfriada e aquecida à taxa constante de  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e mantida a 21, 22 e  $23^{\circ}\text{C}$  por 15 min.

#### 4.1.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo de degradação térmica foi realizado em um equipamento termogravimétrico, marca Shimadzu, modelo TGA-50, em uma faixa de temperatura



de 25 °C a 800 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de platina, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>).

#### **4.1.2.5 Caracterização mecânica**

As propriedades mecânicas são parâmetros do material que terminam sua resposta quando submetido a um determinado esforço mecânico. As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram a tensão no ponto de ruptura ( $\sigma^*$ ) e o módulo de elasticidade (E)<sup>44</sup>.

As amostras foram pré-aquecidas por 5 min a 70 °C e prensadas por 15 s a 50 kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida, as chapas planas foram prensadas (4 kgf/cm<sup>2</sup>) em prensa fria a 25 °C por 15 s, e acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h. Os corpos de prova da primeira etapa foram preparados conforme a norma ASTM D412 (tipo gravata IV), com 1 mm de espessura e submetidos à tração em uma máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 2000, à taxa de 500 mm/min, com a célula de carga de 10000 N, sem o uso de extensômetro. Já os corpos de prova da segunda etapa foram preparados conforme a norma ISO527, com a célula de carga de 1000 N, sob velocidade de 50 mm/min e à temperatura ambiente, com extensômetro. Os resultados mostrados correspondem à média de 5 corpos de prova para cada amostra.

#### **4.1.2.6 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica muito sensível para a investigação da conformação de cadeias macromoleculares durante a exposição dos polímeros a uma variação de temperatura<sup>45</sup>. É muito utilizada para detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, apresentando

sensibilidade muito superior às técnicas convencionais de análise térmica (e.g. DSC, TMA)<sup>46</sup>.

As propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\tan \delta$ ,  $E'$  e  $E''$  foram obtidas no modo tração em um equipamento DMA Diamond SEIKO/Perkin Elmer com sistema de resfriamento de nitrogênio líquido tipo Cryofill. As amostras foram preparadas com dimensões de 20 x 10 x 0,66 mm, sendo cortadas a partir das placas produzidas. Os ensaios foram realizados a 1 Hz, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em um intervalo de temperatura de -80 a 55 °C.

#### 4.1.2.7 Microscopia óptica de luz plano polarizada (POM)

Esta técnica é muito utilizada no estudo da cristalização de polímeros e permite avaliar a forma e a dimensão dos cristais. Quando se acopla ao microscópio a uma placa aquecida com temperatura controlada é possível determinar a velocidade de nucleação e de crescimento dos cristais<sup>47</sup>.

Os experimentos de POM foram executados em microscópio Leica DMLM com magnificação de 200x, e um *hot stage* da marca Linkam TMS 92, realizando o aquecimento de filmes finos a 100 °C, sendo mantidos nesta temperatura por 10 min. A cristalização foi monitorada durante o resfriamento até a temperatura de 33 °C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Primeira Etapa

Esta etapa foi realizada para uma verificação inicial de como os TPU's com diferentes massas moleculares iriam se comportar frente à adição de um agente nucleante. O talco foi escolhido inicialmente por ser bastante pesquisado na literatura para aplicações em PP. Neste etapa, também foi observado o comportamento dos materiais com diferentes teores do nucleante.

#### 5.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de cristalização,  $T_c$  (temperatura de cristalização),  $\Delta H_c$  (entalpia de cristalização) e  $t_c$  (tempo de cristalização) das amostras estudadas sob uma taxa de resfriamento de 20 °C/min. Observou-se para a amostra TPU<sub>1</sub> que a  $T_c$  aumentou com a adição de talco pelo efeito nucleante da carga. A presença de agente nucleante desloca a temperatura máxima do pico de cristalização,  $T_c$ , para valores superiores ao do polímero original, durante o processo de resfriamento, facilitando a cristalização, tal comportamento também foi observado em trabalhos anteriores<sup>41,48,49</sup>. No entanto, para a amostra TPU<sub>2</sub>, de menor massa molecular, a variação da  $T_c$  em função da adição de talco foi menos pronunciada. Tanto para o TPU<sub>1</sub> quanto para o TPU<sub>2</sub>, não foi observada alteração significativa no  $t_c$ , o que indica que o talco pouco alterou a taxa de cristalização destes polímeros.

O efeito do teor de talco e da taxa de resfriamento na  $T_c$  do TPU<sub>1</sub> são apresentados na Figura 9. A temperatura de cristalização do TPU<sub>1</sub> puro é de 21,5 °C à taxa de resfriamento de 5 °C/min, e este valor diminuiu à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Para todas as taxas de resfriamento, a  $T_c$  do TPU<sub>1</sub> puro foi superior em função da adição de talco, por outro lado, não se observou mudança na  $T_c$  entre as amostras com 0,5%, 1,0% e 1,5% deste aditivo, indicando que percentuais superiores a 0,5% de talco não afetaram esta propriedade.

Tabela 4 - Efeito da concentração de talco nas propriedades térmicas ( $T_c$ ,  $\Delta H_c$  e  $t_c$ ) do TPU<sub>1</sub> e do TPU<sub>2</sub>, para uma taxa de resfriamento de 20°C/min.

Amostras	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_c$ (min)
TPU <sub>1</sub> puro	12,0	72,85	18,6
TPU <sub>1</sub> Talco 0,5	19,4	68,09	18,2
TPU <sub>1</sub> Talco 1,0	18,9	67,14	18,3
TPU <sub>1</sub> Talco 1,5	19,5	67,86	18,1
TPU <sub>2</sub> puro	20,6	78,97	18,1
TPU <sub>2</sub> Talco 0,5	20,9	71,02	18,1
TPU <sub>2</sub> Talco 1,0	21,8	63,76	18,0
TPU <sub>2</sub> Talco 1,5	21,2	62,72	18,1

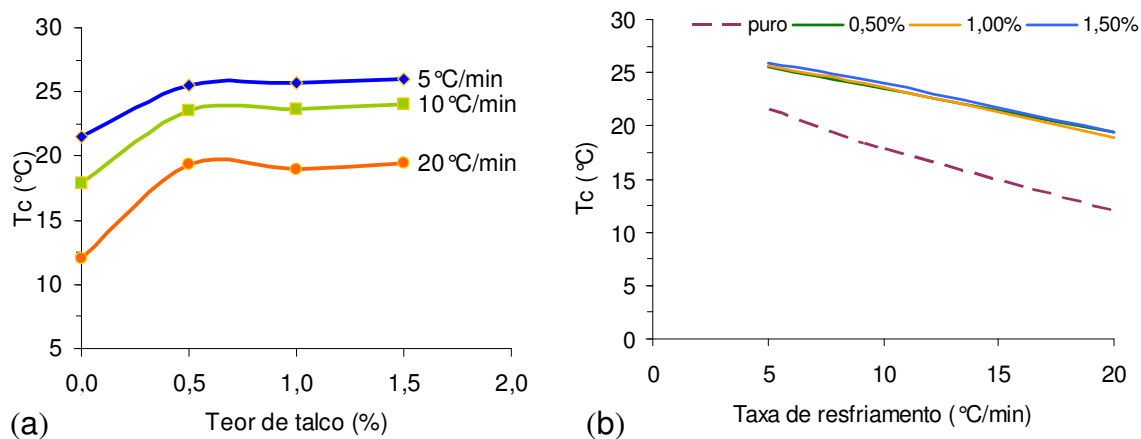


Figura 9 – (a) Efeito do teor de talco na temperatura do pico da cristalização sob resfriamento -  $T_c$ ; (b) Efeito da taxa de resfriamento na  $T_c$  do TPU<sub>1</sub> puro, e com 0,5% 1,0% ou 1,5% de talco.

### 5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Com a análise termogravimétrica (Figura 10) foi possível observar que a adição de talco ao TPU<sub>1</sub> não influenciou significativamente a estabilidade térmica do poliuretano, variando na faixa de 408 a 411°C, conforme pode ser visualizado na Tabela 5. Já para o TPU<sub>2</sub>, a adição de talco tendeu a ocasionar uma leve diminuição na estabilidade térmica do polímero. Observou-se que a temperatura média do pico

( $T_{MP}$ ) do TPU<sub>2</sub> puro apresentou uma maior estabilidade térmica (417,8°C) e o TPU<sub>2</sub> com 1,5% de talco apresentou a menor (411,0°C). Também se observa na Tabela 5 que o TPU<sub>2</sub> apresentou maior estabilidade térmica em relação ao TPU<sub>1</sub>.

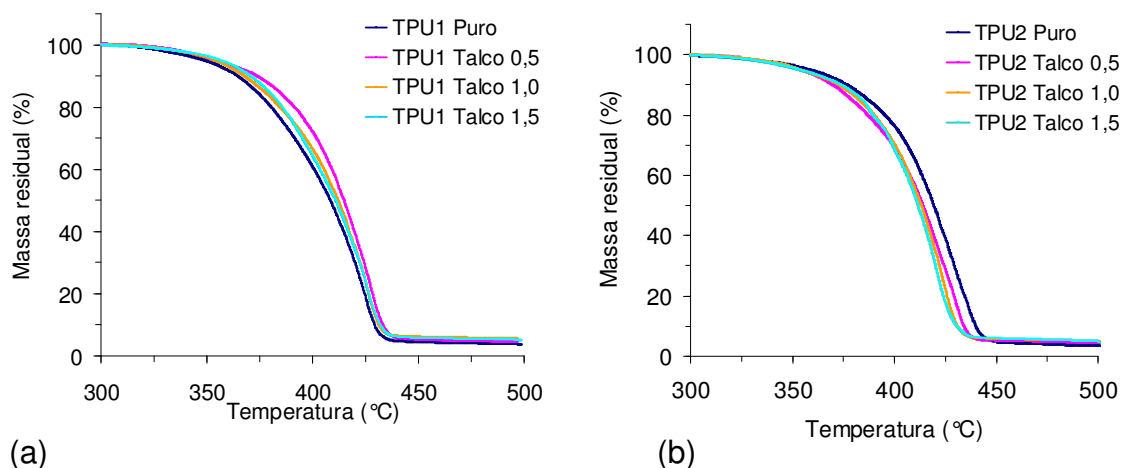


Figura 10 – Curvas de TGA mostrando a degradação térmica do (a) TPU<sub>1</sub> puro e amostras aditivadas com talco, (b) TPU<sub>2</sub> puro e amostras aditivadas com talco.

Tabela 5 – Efeito da concentração de talco nas propriedades termogravimétricas do TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub>, onde é possível observar a variação da  $T_{MP}$  (temperatura de degradação no ponto médio) e o percentual de resíduo das amostras.

Amostras	$T_{MP}$ (°C)	% Resíduo
TPU <sub>1</sub> puro	408,5	3,8
TPU <sub>1</sub> Talco 0,5	410,5	4,6
TPU <sub>1</sub> Talco 1,0	410,5	5,3
TPU <sub>1</sub> Talco 1,5	408,9	5,6
TPU <sub>2</sub> puro	417,8	3,6
TPU <sub>2</sub> Talco 0,5	413,5	4,5
TPU <sub>2</sub> Talco 1,0	412,7	5,0
TPU <sub>2</sub> Talco 1,5	411,0	5,0

Os resultados obtidos com a análise termogravimétrica também ajudaram na verificação da homogeneização das misturas, onde se observou que há uma diferença entre as perdas de massa do TPU<sub>1</sub> puro para o polímero aditivado com 1,5% de talco de 1,8%. Para o TPU<sub>2</sub>, a diferença entre o polímero puro e com 1,5%

de talco foi de 1,4%. Foram encontrados valores residuais de 3,6% para o TPU<sub>2</sub> puro e 3,8% para o TPU<sub>1</sub> puro, tais valores correspondem ao teor de resíduos oriundos de aditivos utilizados durante a polimerização. A diferença encontrada entre polímeros puros e os percentuais de 0,5% e 1% de talco mostrou que, para estas concentrações, os valores não são exatos aos adicionados inicialmente no material, no entanto, a variação foi relativamente pequena. Precisa-se considerar que o TGA utiliza uma amostra da ordem de mg que pode não ter sido representativa. Também foi analisada a degradação térmica do talco nesta mesma faixa de temperatura e foi observado que não ocorreu degradação térmica do talco. De fato segundo Ciminelli<sup>50</sup>, cada camada do talco é eletricamente neutra e altamente estável, apresentando temperatura de decomposição superior a 800 °C, quando ocorre a volatilização da água de cristalização, i.e. a desidratação<sup>51</sup>.

### 5.1.3 Caracterização mecânica

Os resultados obtidos nos ensaios de tração (Tabela 6) mostraram que a adição de talco não afetou consideravelmente a resistência à tração dos TPU's. O alongamento na ruptura mostrou uma tendência oposta, aumentando levemente para o TPU<sub>1</sub> com a incorporação do talco, chegando a alcançar 2020%. Também nesta tabela, observa-se que o TPU<sub>1</sub> apresenta uma maior resistência à tração que o TPU<sub>2</sub>, o que era esperado, já que o TPU<sub>1</sub> apresenta maior massa molecular média que o TPU<sub>2</sub>.

Trabalhos anteriores<sup>39,52</sup> revelam que o aumento de cristalinidade ou do tamanho dos esferulitos aumenta o módulo elástico, porque esferulitos grandes são considerados mais resistentes à deformação. Com a adição de agentes de nucleação ocorre uma diminuição do tamanho dos esferulitos devido ao aumento do número de núcleos. Portanto, com base nestes estudos, os agentes de nucleação podem favorecer a plasticidade e a tenacidade do material, por outro lado diminuindo a sua rigidez.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas características do TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub> puros e aditivados.

	$\sigma^*$ (MPa)	Deformação específica na ruptura (%)
TPU <sub>1</sub> puro	24,0 ± 1,6	1856 ± 5
TPU <sub>1</sub> Talco 0,5	22,4 ± 1,0	1881 ± 53
TPU <sub>1</sub> Talco 1,0	22,3 ± 1,5	1923 ± 78
TPU <sub>1</sub> Talco 1,5	22,3 ± 0,6	2020 ± 66
TPU <sub>2</sub> puro	18,5 ± 1,8	1899 ± 99
TPU <sub>2</sub> Talco 0,5	20,0 ± 1,2	1705 ± 37
TPU <sub>2</sub> Talco 1,0	16,2 ± 0,6	1634 ± 78
TPU <sub>2</sub> Talco 1,5	18,5 ± 1,6	1588 ± 66

#### 5.1.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)

A Figura 11 mostra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ), da  $\tan \delta$  e do módulo de perda ( $E''$ ) do TPU<sub>1</sub> puro e após incorporação de 1,5% de talco, e do TPU<sub>2</sub> puro e com 1,5% de talco, em função da temperatura. O  $E'$  para o TPU<sub>1</sub> puro aumentou com a adição do talco, o que indica a atuação do talco como carga de reforço. O mesmo comportamento não foi observado para o TPU<sub>2</sub>, onde a adição de talco apresentou comportamento contrário, reduzindo o  $E'$ . Tal comportamento pode ser compreendido pelo fato que este polímero apresenta menor viscosidade, e conseqüentemente pode apresentar uma maior cristalinidade, conforme entalpia de fusão. Tal resultado corrobora os obtidos nas análises calorimétricas, onde o TPU<sub>2</sub> apresentou maior entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) em relação ao TPU<sub>1</sub>, o que indica maior cristalinidade. Portanto, o TPU<sub>2</sub> pode possuir maior volume livre, tornando o talco uma impureza no sistema, não contribuindo para uma maior nucleação.

A Figura 11c mostra os valores de  $\tan \delta$  para o TPU<sub>1</sub> puro e aditivado com 1,5%, onde ocorreu um leve aumento nos valores da  $\tan \delta$ , ocasionado pela adição de talco. Segundo a literatura, o pico da  $\tan \delta$  pode ser relacionado com a resistência ao amortecimento do material<sup>53</sup>. Portanto, como comentado anteriormente, a incorporação do agente nucleante torna o polímero ligeiramente mais tenaz, ou seja, com maior resistência ao amortecimento. Já para o TPU<sub>2</sub> (Figura 11d), a adição do talco não influenciou o pico da  $\tan \delta$ , demonstrando que para o TPU<sub>2</sub> a nucleação ocasionada pelo talco não foi efetiva.

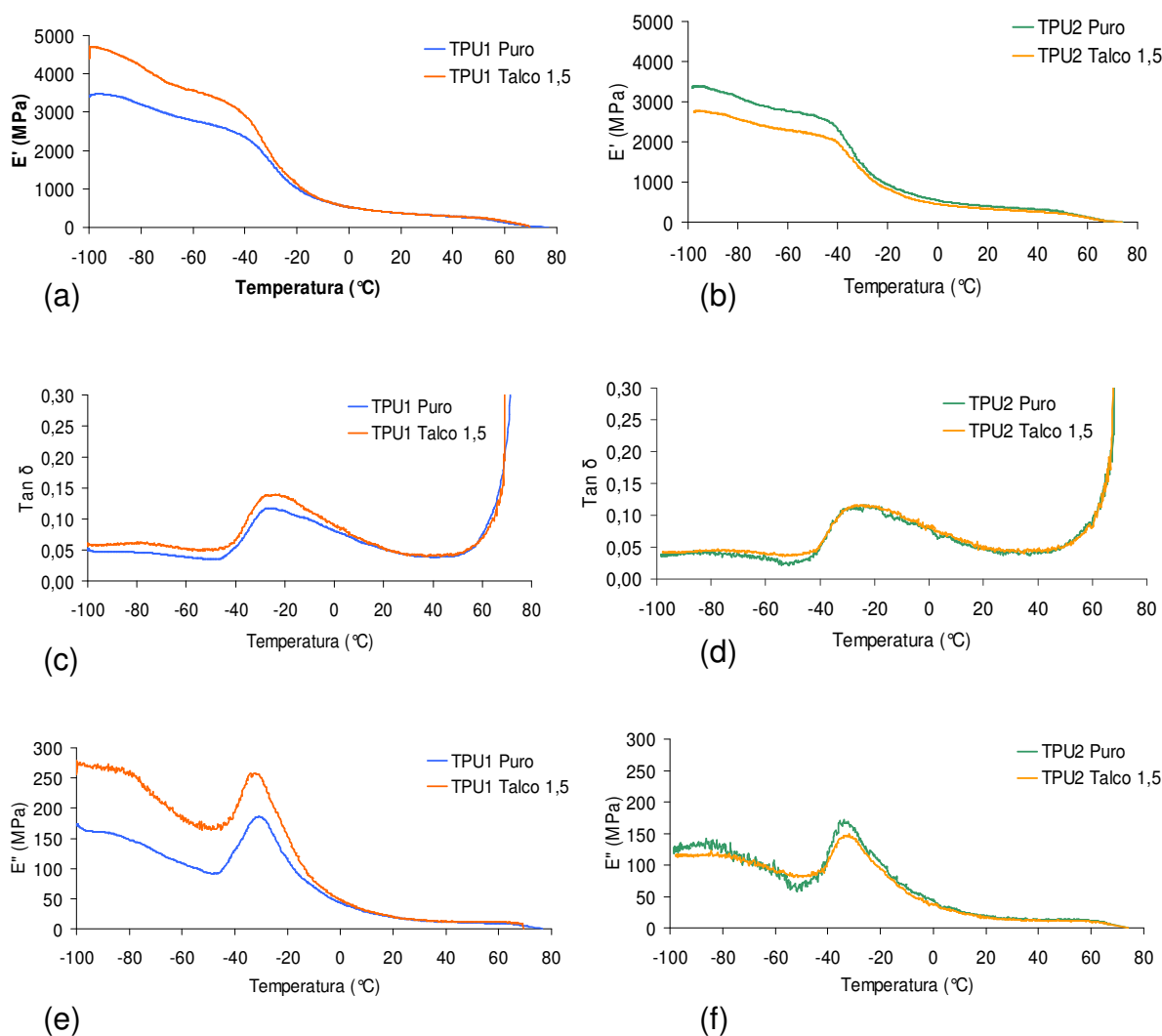


Figura 11 – Módulo de armazenamento do TPU puro e com 1,5% de talco - (a) e (b) para TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub>, respectivamente.  $\tan \delta$  do TPU puro e com 1,5% de talco - (c) e (d) para TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub>, respectivamente e módulo de perda do TPU puro e com 1,5% de talco - (e) e (f) para TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub>, respectivamente.

O módulo de perda do TPU<sub>1</sub> e do TPU<sub>2</sub> e de suas misturas com 1,5% de talco são mostrados na Figura 11(e-f), onde o máximo de perda, indica a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material<sup>53</sup>, próxima de -30°C para todos os poliuretanos. A transição vítrea está associada com a possibilidade de dissipação de energia através da fase amorfa livre e o aumento do valor da  $T_g$  significa uma menor mobilidade da fase amorfa no polímero<sup>53</sup>. No entanto, não foi observada alteração na temperatura de transição vítrea dos TPU's por este método.



Os resultados de DSC mostraram que a adição do talco aumentou a temperatura de cristalização do TPU<sub>1</sub> de 12°C para 19°C, mantendo-se nesta temperatura para todas as amostras aditivadas. Tal resultado indica que o talco foi eficiente como nucleante para este material. Esta atuação também pode ser comprovada pelos resultados nas análises de DMA, que indicou aumento do módulo de armazenamento com a aditivação do TPU<sub>1</sub>. Já para o TPU<sub>2</sub>, o aditivo não apresentou o mesmo desempenho, pois não alterou significativamente a temperatura de cristalização e o módulo de armazenamento diminuiu com a adição de talco. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato do TPU<sub>2</sub> apresentar uma menor massa molecular média em relação ao TPU<sub>1</sub>. Normalmente, quanto maior a massa molecular média, menor o número de terminais de cadeia, consequentemente maior a cristalinidade, e maior a facilidade de formar núcleos, por superação do raio crítico. Entretanto, a cristalinidade é dependente também da taxa de crescimento dos cristais e da viscosidade do meio. O TPU<sub>2</sub> apresenta menor viscosidade em relação o TPU<sub>1</sub>, o que pode contribuir para o TPU<sub>2</sub> ter uma cristalinidade um pouco maior. Neste caso, a adição do talco não contribuiu para o aumento da taxa de cristalização, não tendo efeito nucleante, sendo apenas uma carga de enchimento.

## 5.2 Segunda Etapa

Os resultados obtidos na primeira etapa indicaram que percentuais maiores que 0,5% de agente nucleante não traziam benefícios pelos resultados de cinética dos TPU's e que a mistura realizada a 70 rpm por 8 min não foi totalmente eficiente. Por estas razões, passou-se a utilizar somente 0,5% de aditivo e o tempo de mistura na câmara de mistura foi alterado para 10 min. Os resultados desses experimentos estão detalhados a seguir.

### 5.2.1 Cinética de cristalização dos poliuretanos puros e aditivados

Os poliuretanos puros e suas misturas com os agentes nucleantes foram submetidos ao tratamento térmico em diferentes velocidades de resfriamento, utilizando o DSC e a cristalização dos TPU's foi investigada sob condições não-isotérmicas. A cinética de cristalização não-isotérmica das amostras foi avaliada pelos modelos cinéticos de Avrami, Ozawa e combinações de Avrami e Ozawa.

A Figura 12 apresenta a sobreposição dos termogramas de resfriamento dos TPU's e de suas misturas com os agentes nucleantes variando-se a taxa de resfriamento de 5 a 20 °C/min. Através das curvas são determinadas a temperatura do pico, que corresponde ao máximo de cristalização ( $T_c$ ), e o tempo correspondente a este máximo ( $t_c$ ). Estes resultados são mostrados na Tabela 7. Pode-se observar que o processo de cristalização das amostras depende da taxa de resfriamento e do agente de nucleação.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados para agente nucleante à base de sal de sódio (Na40) disperso em polipropileno com auxílio de dióxido de carbono supercrítico<sup>41</sup>. Nota-se na Figura 12 e na Tabela 7 que a  $T_c$  e o  $t_c$  dos poliuretanos, decrescem com o aumento da taxa de resfriamento ( $R_c$ ). Este comportamento ocorre porque em taxas de resfriamento menores há mais tempo para se superar a barreira de nucleação, assim a cristalização do polímero inicia-se em temperaturas mais altas, enquanto que em uma taxa de resfriamento maior, a nucleação inicia em temperaturas menores. A presença do agente nucleante Ag\_1 no poliuretano promove o aumento da  $T_c$  em todas as taxas de resfriamento. O agente nucleante promove maior quantidade de núcleos ativos na matriz polimérica, que faz com que sua cristalização inicie antes. Na taxa de resfriamento de 10 °C/min a  $T_c$  do TPU<sub>1</sub> Puro é de 14,3 °C e para o TPU<sub>1</sub> Ag\_1 é de 18,1 °C, indicando que o Ag\_1 é um eficiente agente nucleante para este polímero, tal comportamento também ocorreu para as demais taxas e TPU's. Para o agente Ag\_2 não foi observada alteração na  $T_c$ .

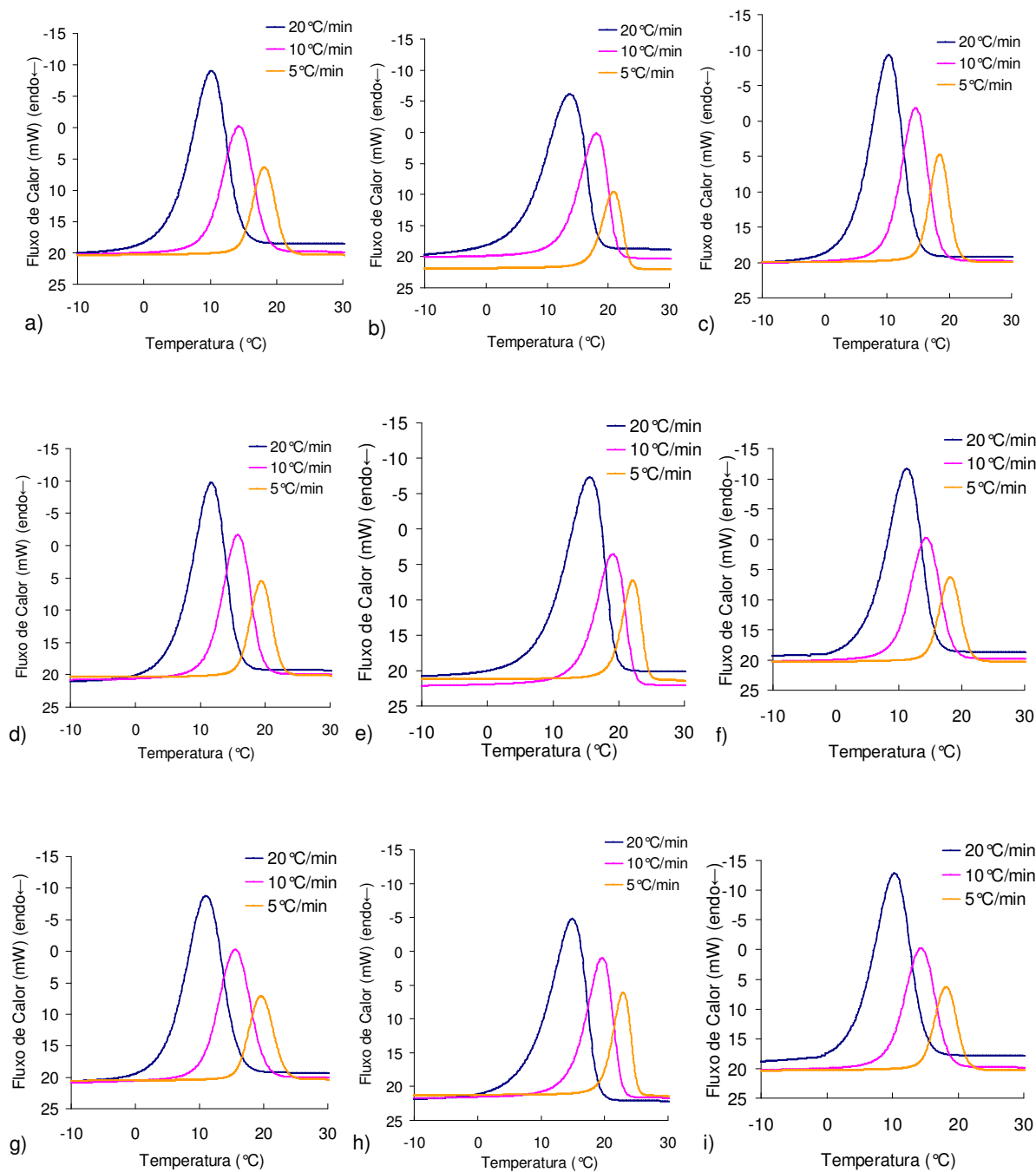


Figura 12 – Sobreposição dos termogramas de resfriamento nas taxas de resfriamento ( $R_c$ ) de 5°, 10 e 20 °C/min para os TPU's (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> Puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> Puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

A massa molecular também tem influência sobre a  $T_c$  dos materiais, pois quanto menor a massa molecular mais rápida será a cristalização. Foi observada uma  $T_c$  de 19,7 °C para o TPU<sub>3</sub>, 19,4 °C para o TPU<sub>2</sub> e de 18,2 °C para o TPU<sub>1</sub> à taxa de 5 °C/min (Tabela 7). Nas taxas de 10 e 20 °C/min, o TPU<sub>2</sub> apresentou  $T_c$  superior

ao TPU<sub>3</sub>. O tempo de cristalização ( $t_c$ ) é influenciado pela adição do agente nucleante e pela taxa de resfriamento ( $R_c$ ). O aumento da velocidade de resfriamento e a adição do Ag\_1 reduziram o tempo de cristalização para todos os TPU's em todas as taxas de resfriamento. Já o Ag\_2 não causou diminuição do tempo de cristalização em nenhuma das combinações.

A cristalinidade relativa ( $X_c$ ) foi obtida através da integração do pico exotérmico durante o processo de cristalização em função da temperatura ou do tempo. A Figura 13 mostra a  $X_c(t)$  versus tempo para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes em diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 7 – Dados cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante durante o processo de cristalização não-isotérmica.

<b>TPU<sub>1</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$T_c$ (°C)	18,19	14,34	10,12
$t_c$ (min)	16,73	8,93	4,90
<b>TPU<sub>1</sub> Ag_1</b>			
$T_c$ (°C)	20,88	18,10	13,80
$t_c$ (min)	16,18	8,55	4,70
<b>TPU<sub>1</sub> Ag_2</b>			
$T_c$ (°C)	18,46	14,66	10,37
$t_c$ (min)	16,68	8,90	4,90
<b>TPU<sub>2</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$T_c$ (°C)	19,44	15,87	11,76
$t_c$ (min)	16,48	8,78	4,82
<b>TPU<sub>2</sub> Ag_1</b>			
$T_c$ (°C)	22,16	19,20	15,56
$t_c$ (min)	15,93	8,45	4,60
<b>TPU<sub>2</sub> Ag_2</b>			
$T_c$ (°C)	19,57	15,62	11,28
$t_c$ (min)	16,47	8,81	4,85
<b>TPU<sub>3</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$T_c$ (°C)	19,66	15,68	11,10
$t_c$ (min)	16,43	8,79	4,86
<b>TPU<sub>3</sub> Ag_1</b>			
$T_c$ (°C)	22,95	19,57	14,94
$t_c$ (min)	15,78	8,40	4,62
<b>TPU<sub>3</sub> Ag_2</b>			
$T_c$ (°C)	18,56	14,57	10,35
$t_c$ (min)	16,66	8,91	4,91

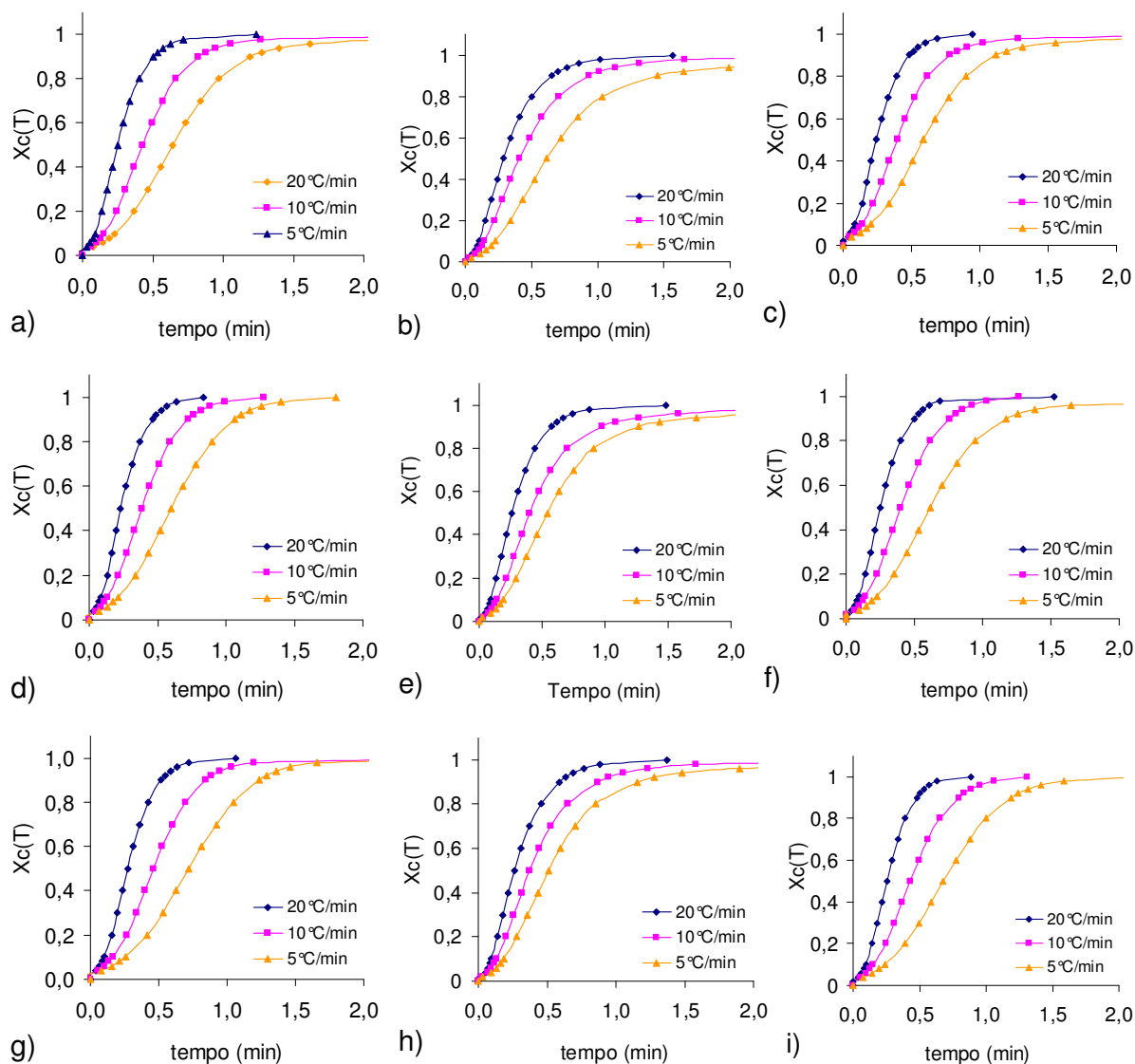


Figura 13 – Sobreposição das cristalinidades relativas versus tempo em diferentes velocidades de resfriamento (5, 10 e 20°C/min) para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>. (g) TPU<sub>3</sub> puro, (g) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

Observa-se que as amostras submetidas a taxas de resfriamento menores cristalizaram em um intervalo de tempo maior, conseqüentemente o processo de cristalização é controlado pela nucleação. A variação da taxa de resfriamento não alterou o formato das curvas, indicando que somente o efeito de retardação da taxa de resfriamento na cristalização é observado nestas curvas<sup>54</sup>. Nota-se que os TPU's inicialmente apresentam uma cristalização mais lenta, mas entre os percentuais de

20% a 70% a cristalização ocorre rapidamente, após esta etapa, o processo torna-se mais lento pelas colisões entre os cristais<sup>55</sup>.

Através destas curvas, foi obtido o tempo necessário para a cristalização de 50% da amostra,  $t_{1/2}$  (min), e a taxa de cristalização ( $G_c$ ). A taxa de cristalização é calculada pelo inverso de  $t_{1/2}$  e estes resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante durante o processo de cristalização não-isotérmica.

<b>TPU<sub>1</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$t_{1/2}$ (min)	0,64	0,43	0,25
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,56	2,33	4,02
$\Delta H_c$ (J/g)	46,9	46,3	46,5
<b>TPU<sub>1</sub> Ag_1</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,62	0,41	0,29
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,62	2,42	3,44
$\Delta H_c$ (J/g)	44,2	49,8	51,2
<b>TPU<sub>1</sub> Ag_2</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,59	0,40	0,24
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,71	2,53	4,14
$\Delta H_c$ (J/g)	48	47,2	46,2
<b>TPU<sub>2</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$t_{1/2}$ (min)	0,6	0,38	0,23
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,67	2,62	4,32
$\Delta H_c$ (J/g)	46,2	45,9	45,4
<b>TPU<sub>2</sub> Ag_1</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,54	0,29	0,26
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,86	3,41	3,89
$\Delta H_c$ (J/g)	44,0	43,4	47,9
<b>TPU<sub>2</sub> Ag_2</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,61	0,4	0,25
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,63	2,53	4,03
$\Delta H_c$ (J/g)	54,3	51,7	51,7
<b>TPU<sub>3</sub> Puro</b>	<b>5°C/min</b>	<b>10°C/min</b>	<b>20°C/min</b>
$t_{1/2}$ (min)	0,72	0,46	0,27
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,39	2,17	3,68
$\Delta H_c$ (J/g)	47,8	49,1	49,3
<b>TPU<sub>3</sub> Ag_1</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,51	0,38	0,26
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,96	2,67	3,80
$\Delta H_c$ (J/g)	46,0	46,6	45,9
<b>TPU<sub>3</sub> Ag_2</b>			
$t_{1/2}$ (min)	0,68	0,43	0,25
$G_c$ (min <sup>-1</sup> )	1,47	2,32	3,96
$\Delta H_c$ (J/g)	54,6	53,2	51,6

Observa-se que os TPU's apresentam valores de  $t_{1/2}$  que decrescem com o aumento da taxa de resfriamento. Também é possível observar que os TPU's aditivados com o Ag\_1 apresentam maior taxa de cristalização e menor  $t_{1/2}$  em relação aos TPU's puros. Já o nucleante Ag\_2 modifica a taxa de cristalização para os TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>3</sub> com menor eficiência que o Ag\_1, enquanto para o TPU<sub>2</sub> a taxa não supera a do TPU puro. Conseqüentemente, tal comportamento também foi observado em  $t_{1/2}$ .

### 5.2.2 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Avrami

A equação de Avrami foi desenvolvida para a cristalização isotérmica, entretanto ela também pode ser usada para o estudo em processo não-isotérmico, e é expressa como:

$$X_c(t) = 1 - e^{(-Z_t(T)t^n)} \quad [10]$$

Onde  $n$  é o expoente de Avrami,  $Z_t(T)$  a taxa constante de Avrami e  $X_c(t)$  a cristalinidade relativa ao tempo  $t$ . Embora o significado físico de  $Z_t$  e  $n$  não possa ser relacionado com a cristalização não-isotérmica de uma forma simples, a sua utilização fornece mais informações sobre a cinética de cristalização não-isotérmica. Para o processo não-isotérmico, a taxa de cristalização de Avrami  $Z_t$  deve ser corrigida, uma vez que a temperatura está em constante modificação durante as medições. Assim, o parâmetro caracterizando a cinética de cristalização não-isotérmica foi definido por Jeziorny<sup>56</sup> como:

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{R_c} \quad [11]$$

As curvas  $\ln [-\ln(1-X(t))]$  sob  $\ln t$  para os TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes são mostrados na Figura 14, onde através da inclinação das retas é possível determinar os valores de  $n$ ,  $Z_c$  e  $Z_t$  que são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmica dos TPU's puros e aditivados com agentes nucleantes.

	5°C/min			10°C/min			20°C/min		
	n	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub>	n	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub>	n	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub>
TPU <sub>1</sub> Puro	2,0	1,1	1,7	2,0	1,1	3,7	1,9	1,1	9,6
TPU <sub>1</sub> Ag_1	1,8	1,1	1,7	1,7	1,2	5,2	1,7	1,1	5,7
TPU <sub>1</sub> Ag_2	2,0	1,2	2,1	2,0	1,2	4,3	1,9	1,1	10,9
TPU <sub>2</sub> Puro	2,1	1,1	2,0	2,0	1,2	4,5	1,9	1,1	11,3
TPU <sub>2</sub> Ag_1	1,8	1,2	2,1	1,8	1,2	8,1	1,7	1,1	6,9
TPU <sub>2</sub> Ag_2	2,0	1,1	1,9	2,0	1,2	4,2	1,9	1,1	9,7
TPU <sub>3</sub> Puro	2,1	1,1	1,4	2,0	1,1	3,4	2,0	1,1	9,5
TPU <sub>3</sub> Ag_1	1,8	1,2	2,3	1,8	1,1	3,8	1,7	1,1	6,8
TPU <sub>3</sub> Ag_2	2,1	1,1	1,6	2,0	1,1	3,8	2,0	1,1	11,0

Os valores de  $n$  ficaram próximos a 2 para todas as amostras de TPU's puros. Ao receber o aditivo Ag\_1 os valores de  $n$  diminuíram para 1,7, ainda, próximos de 2. Já ao receberem o Ag\_2 os valores de  $n$  não sofreram alteração. Também foi observado que os valores de  $n$  e  $Z_c$  não apresentaram grandes variações em função da taxa de resfriamento, isto indica que o tipo de nucleação e a geometria dos cristais não foram influenciados pela velocidade de resfriamento do processo de cristalização não-isotérmica.

Segundo Medeiros<sup>57</sup> supõe-se que cargas nucleantes, quando incorporadas a polímeros, possam dar início à nucleação em temperaturas mais próximas à temperatura de fusão ou inibir o crescimento normal do cristal por causa da curta distância entre os centros de nucleação, afetando todo o processo. Os dados obtidos mostram que o expoente de Avrami,  $n$ , diminui com a incorporação de um agente nucleante efetivo, no entanto, esta variação não alterou a geometria dos cristais que, de acordo com os valores encontrados, pode-se supor ser axialítico para uma nucleação heterogênea, tanto para os TPU's puros, quanto para os TPU's aditivados com Ag\_1 e Ag\_2.



Na Tabela 9 observa-se que o agente Ag\_1 aumentou os valores de  $Z_t$  dos TPU<sub>2</sub> e TPU<sub>3</sub> nas taxas de resfriamento de 5 e 10°C/min. Para o TPU<sub>1</sub> a adição de Ag\_1 causou aumento de  $Z_t$  somente a 10°C/min, já a 5°C/min o  $Z_t$  permaneceu com o mesmo valor. Na taxa de 20°C/min o  $Z_t$  diminuiu para todos os TPU's. O Ag\_2 aumentou os valores de  $Z_t$  dos TPU<sub>1</sub> e TPU<sub>3</sub> em todas as taxas de resfriamento. No entanto, para o TPU<sub>2</sub> a adição deste agente diminuiu o  $Z_t$  em todas as taxas de resfriamento. No entanto, estes valores não podem ser considerados para a análise cinética, pois devem ser ajustados em função da taxa de resfriamento.

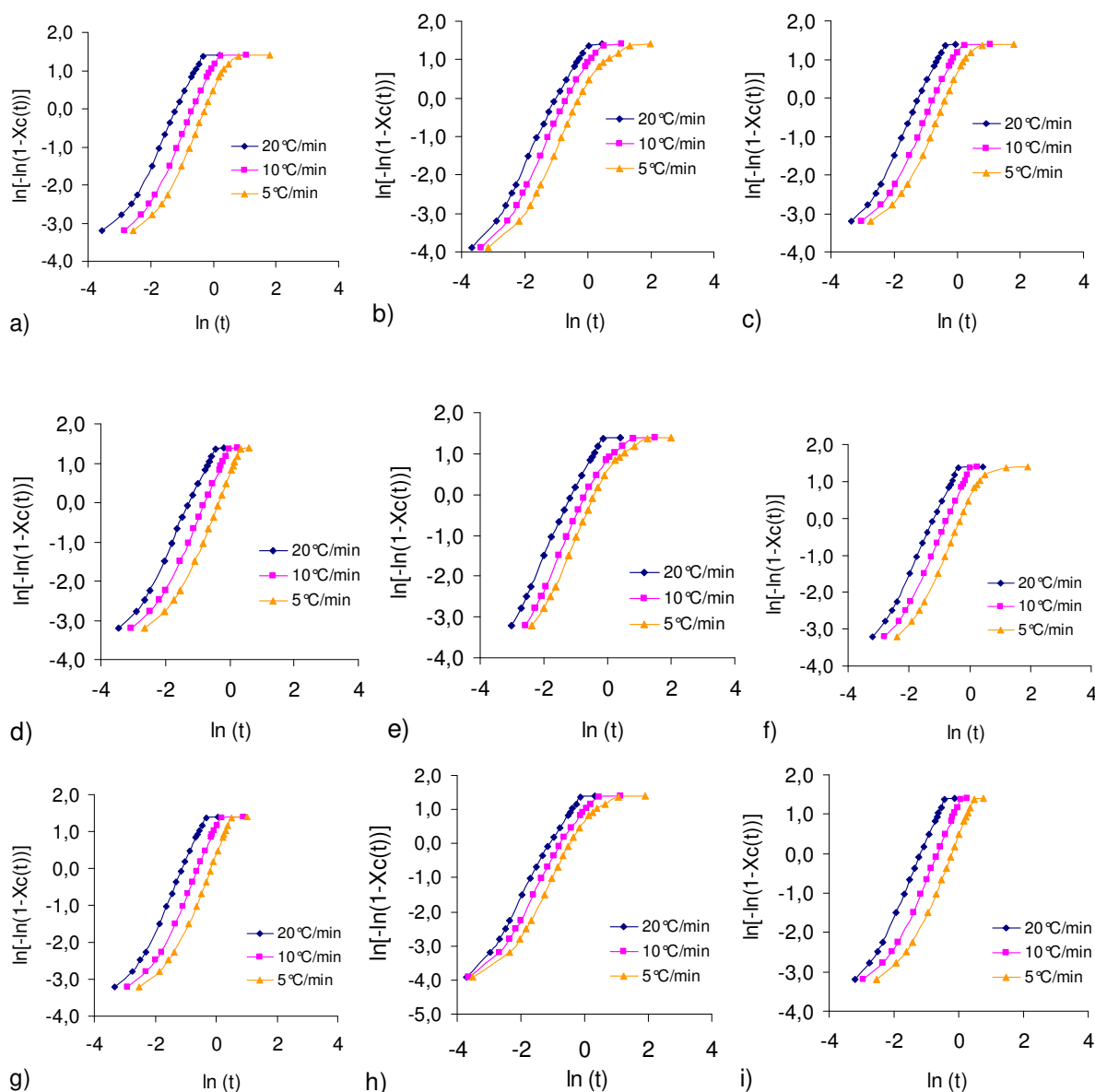


Figura 14 – Curvas de  $\ln[-\ln(1-X_c(t))]$  versus  $\ln t$  para os TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes para as taxas de resfriamento de 5, 10 e 20°C/min: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag\_1, (c) TPU<sub>1</sub> Ag\_2, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag\_1, (f) TPU<sub>2</sub> Ag\_2, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag\_1, (i) TPU<sub>3</sub> Ag\_2.

Não foi observada variação na taxa de cristalização de Avrami ( $Z_c$ ) entre os polímeros, entre as diferentes velocidades de resfriamento ou com a adição dos agentes nucleantes. No entanto, na Figura 14 foi possível observar que as curvas se desenvolvem em tempos diferentes, de acordo com a taxa de resfriamento, indicando que a cristalização dinâmica é influenciada pela taxa de resfriamento. Jain e colaboradores<sup>58</sup> encontraram comportamento semelhante de  $Z_c$  ao analisar PP com sílica, e observaram que a adição de 0,2% de carga resulta em um aumento pouco significativo nos valores de  $Z_c$  do polímero para uma mesma taxa de resfriamento.

### 5.2.3 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Ozawa

A equação de Avrami foi estendida por Ozawa para desenvolver um método simples para caracterizar a cinética de cristalização não-isotérmica assumindo que o processo de cristalização é resultado de um número infinito de etapas de cristalização isotérmica. O grau de conversão a uma determinada temperatura  $T$ ,  $X(T)$ , pode ser calculada como<sup>59</sup>:

$$1 - X_c(T) = e^{\left[ \frac{-K(T)}{R_c^m} \right]} \quad [12]$$

Onde a taxa constante  $K(T)$  é função da taxa de cristalização total e  $m$  (expoente de Ozawa) dependente da dimensionalidade do crescimento do cristal. A equação pode ser rearranjada em:

$$\ln[-\ln(1 - X_c(T))] = \ln K(T) - m \cdot \ln R_c \quad [13]$$

Ou seja, através dos gráficos de  $\ln[-\ln(1 - X_c(T))]$  versus  $\ln R_c$  a uma dada temperatura, é possível obter os valores de  $m$  e  $K(T)$ . A Tabela 10 mostra os dados obtidos para as taxas de resfriamento de 5, 10 e 20°C/min, no intervalo de

temperatura de 12 a 20 °C, selecionados dos gráficos  $X_c(T)$  versus temperatura das Figuras 14, 15 e 16. Foram considerados valores de  $X_c(T)$  entre 0,01 e 0,99.

Tabela 10 – Parâmetros de Ozawa para os TPUs puros e aditivados com os agentes nucleantes.

	Temperatura	12 °C	14 °C	16 °C	18 °C	20 °C
TPU <sub>1</sub> Puro	m	2,15	3,14	4,05	4,56	4,70
	ln K(T)	5,03	6,48	7,43	7,14	5,55
	R <sup>2</sup>	0,97	0,97	0,98	1,00	1,00
TPU <sub>1</sub> Ag_1	m	1,11	1,51	2,27	3,62	4,85
	ln K(T)	3,13	3,70	4,82	6,83	8,08
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,95	0,93	0,96
TPU <sub>1</sub> Ag_2	m	2,01	3,14	4,39	5,58	8,40
	ln K(T)	4,67	6,48	8,11	9,12	11,70
	R <sup>2</sup>	0,92	0,97	0,97	0,99	1,00
TPU <sub>2</sub> Puro	m	1,69	3,14	3,72	4,70	5,57
	ln K(T)	4,58	6,48	7,44	8,26	8,32
	R <sup>2</sup>	0,94	0,97	0,96	0,98	1,00
TPU <sub>2</sub> Ag_1	m	0,77	1,05	1,52	2,52	4,17
	ln K(T)	2,60	3,00	3,67	5,18	7,57
	R <sup>2</sup>	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96
TPU <sub>2</sub> Ag_2	m	2,48	2,89	4,08	3,74	8,76
	ln K(T)	6,48	6,46	8,07	6,45	14,12
	R <sup>2</sup>	1,00	0,97	0,96	1,00	0,96
TPU <sub>3</sub> Puro	m	1,84	3,14	3,54	4,40	5,46
	ln K(T)	4,83	6,48	7,12	7,75	8,29
	R <sup>2</sup>	0,92	0,97	0,97	0,99	1,00
TPU <sub>3</sub> Ag_1	m	1,03	1,34	1,93	3,15	4,90
	ln K(T)	3,19	3,64	4,55	6,48	9,20
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,95	0,92	0,93
TPU <sub>3</sub> Ag_2	m	2,31	3,14	4,17	5,17	7,67
	ln K(T)	5,60	6,48	7,87	8,59	11,54
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,97	0,99	0,97

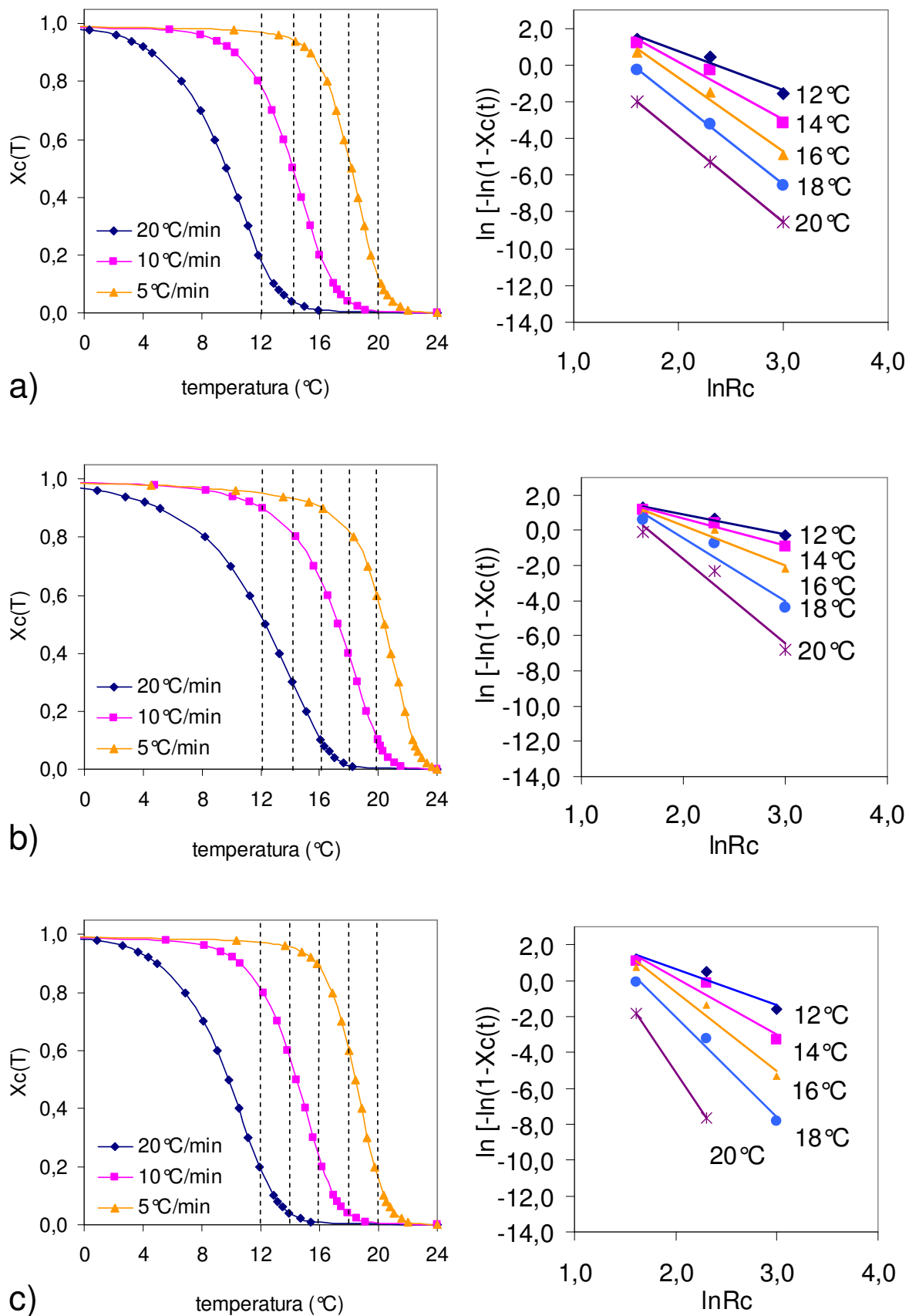


Figura 15 – Cristalinidade relativa x temperatura (coluna da direita) e Análise de Ozawa (coluna da esquerda), isotermas entre 12 e 20 $^{\circ}C$ , para: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>.

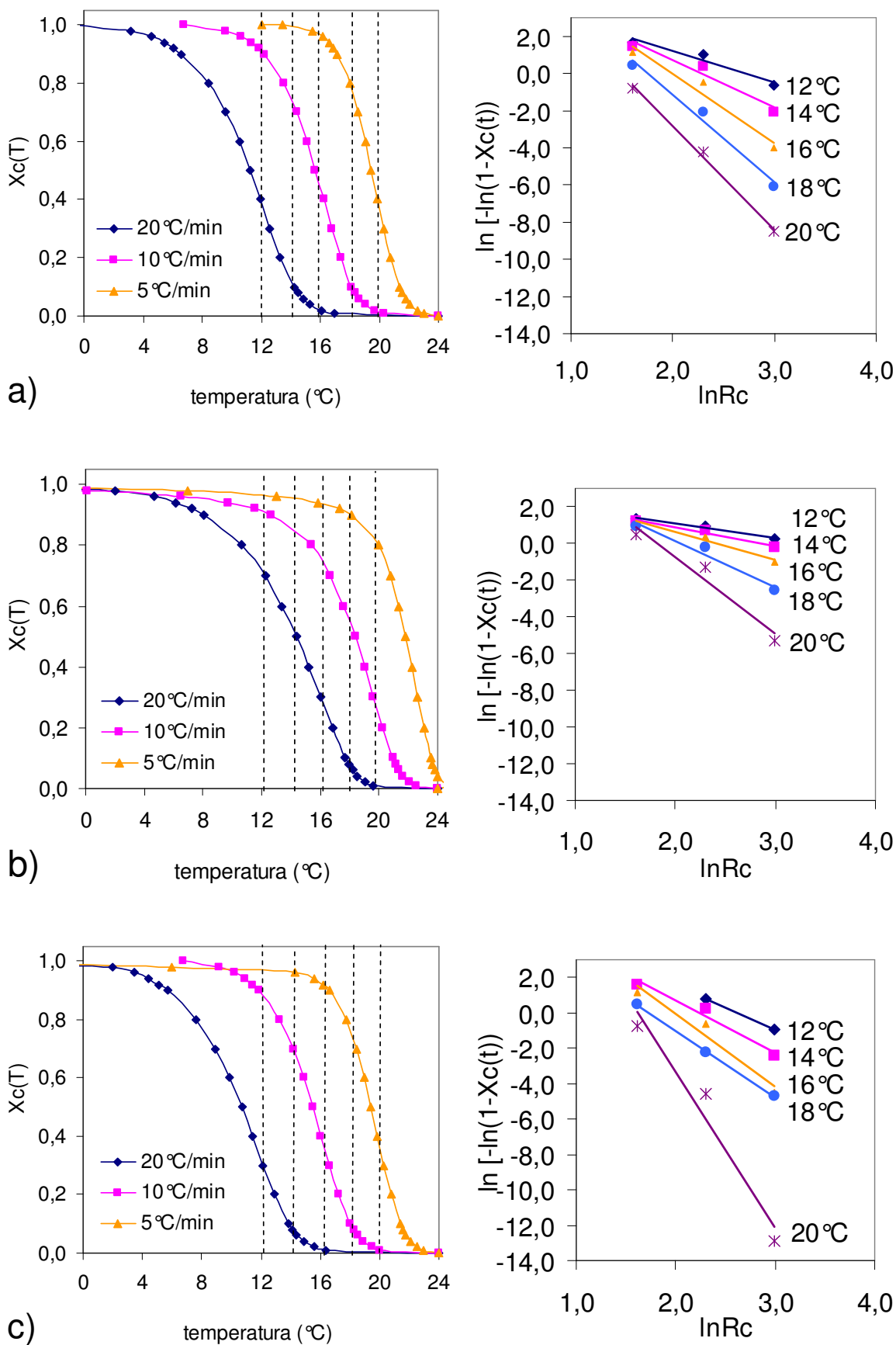


Figura 16 – Cristalinidade relativa x temperatura (coluna da direita) e Análise de Ozawa (coluna da esquerda), isotérmicas entre 12 e 20°C, para: (a) TPU<sub>2</sub> puro, (b) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>.

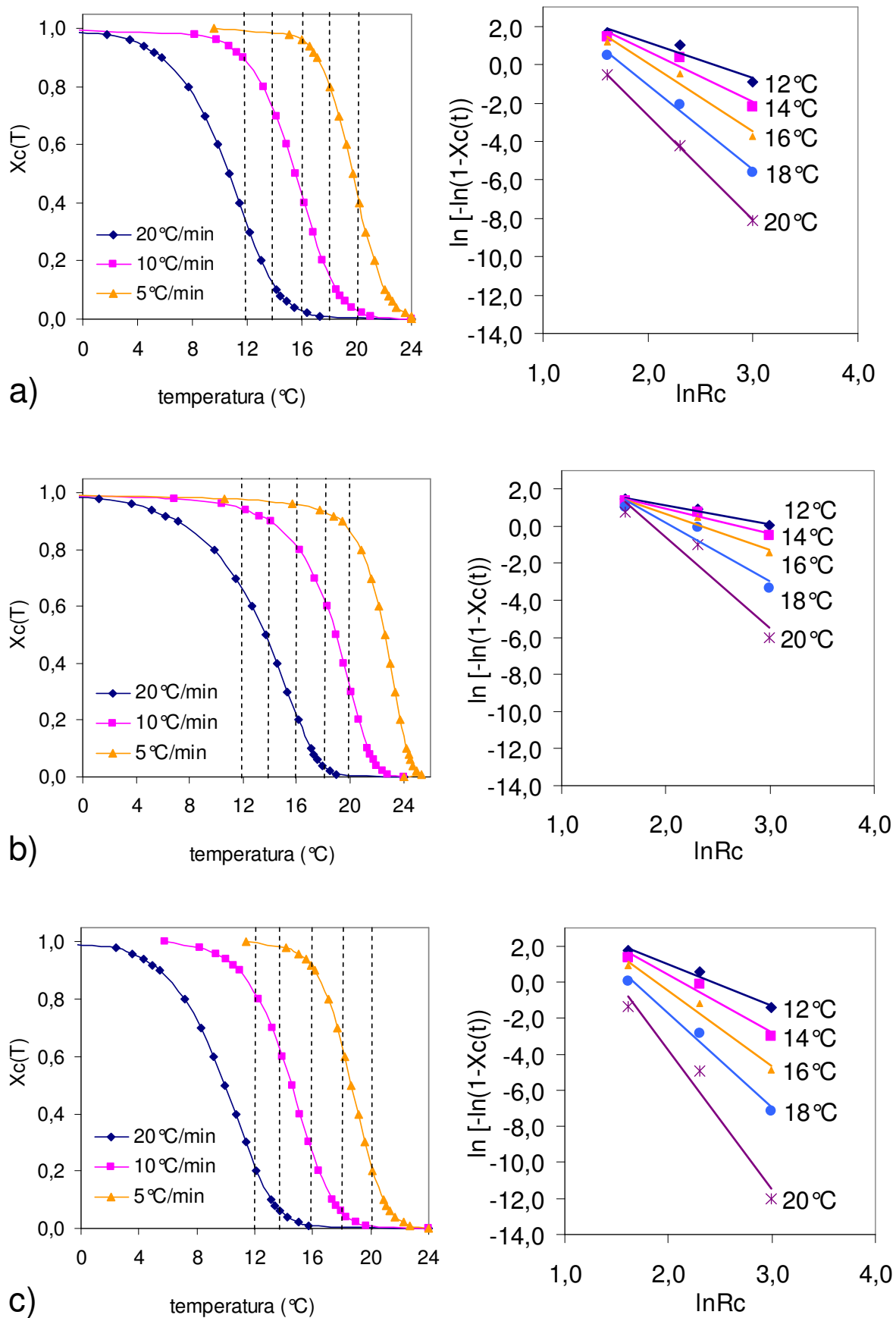


Figura 17 – Cristalinidade relativa x temperatura (coluna da direita) e Análise de Ozawa (coluna da esquerda), isotérmicas entre 12 e 20°C, para: (a) TPU<sub>3</sub> puro, (b) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

As curvas de  $\ln[-\ln(1-X_c(t))]$  versus  $\ln R_c$  apresentam linearidade baixa ( $R^2$  a partir de 0,92), portanto conclui-se que este modelo não descreve a cinética de cristalização para os TPU's devido a mudanças consideráveis que foram observadas no valor de  $m$  com a temperatura. Apesar disto, é interessante observar que os valores de  $m$  aumentam com o aumento da temperatura, mas diminuem com a adição do nucleante. Tal comportamento também foi observado por Medeiros e colaboradores<sup>57</sup>.

Os valores de  $m$  encontrados não são semelhantes aos encontrados pelo método de Avrami, pois variam de 1,11 até 7,67. A razão para esta diferença pode estar relacionada à taxa de cristalização inconstante, ou a faixa de temperatura escolhida não ter sido a ideal para esta modelagem, pois é possível observar nas figuras 15(a), 16(a) e 17(a) que as isotermas escolhidas passam pelo processo de cristalização inicial, cristalização primária e secundária. Todavia Ozawa limitou a aplicação deste modelo somente para a cristalização primária, onde a taxa de cristalização é constante. Esta premissa limita a escolha das isotermas de Ozawa.

#### 5.2.4 Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo de Avrami-Ozawa

A cristalização não-isotérmica é um processo dependente da taxa de resfriamento. Assumindo que o polímero fundido seja resfriado a uma taxa constante, e a derivação matemática de Evans<sup>60</sup> seja válida, e somando o efeito da taxa de resfriamento na cristalização, Ozawa modificou a equação de Avrami e obteve a Eq. [14]. Como a cristalinidade está relacionada com a taxa de resfriamento e o tempo de cristalização  $t$  (ou temperatura), uma relação entre  $R_c$  e  $t$  pode ser obtida a uma dada cristalinidade. Com base nestas informações Liu e colaboradores<sup>61</sup> adotaram o modelo cinético onde combinam a equação de Avrami com a equação de Ozawa, como segue:

$$n \ln(t) + \ln(K) = \ln k(t) - m \ln(R_c) \quad [14]$$

$$\ln(R_c) = \left(\frac{1}{m}\right) \ln\left[\frac{k(t)}{K}\right] - \frac{n}{m} \ln(t) \quad [15]$$

Originando:

$$F(T) = \left[\frac{k(t)}{K}\right]^{\frac{1}{m}} \quad [16]$$

e:

$$a = \frac{n}{m} \quad [17]$$

Assim, a forma final da Eq. [15] torna-se:

$$\ln(R_c) = \ln[F(T)] - a \ln(t) \quad [18]$$

O significado físico para o parâmetro  $F(T)$  é a taxa de resfriamento necessária para atingir um grau de cristalinidade, em função do tempo de cristalização. Também,  $a = n/m$  é a razão entre o expoente de Avrami ( $n$ ) e de Ozawa ( $m$ ). Os valores de  $F(T)$  e  $a$ , extraído dos gráficos da Figura 18, são mostrados na Tabela 11.

À medida que a cristalinidade relativa,  $X_c(t)$ , aumenta, os valores de  $F(T)$  aumentam para todas as amostras, sugerindo que a taxa de resfriamento requerida aumenta com o grau de cristalinidade a uma dada unidade de tempo de cristalização.

Li e colaboradores<sup>41</sup> estudaram o efeito da incorporação de Na40 na cristalização não-isotérmica do iPP por este modelo e encontraram valores de  $F(T)$  menores para os polímeros aditivados do que para o polímero puro, para uma mesma  $X_c(t)$ , indicando que a taxa de cristalização do polímero nucleado é maior que a do polímero puro. Tal comportamento foi semelhante ao apresentado pelos TPU's aditivados com os agentes nucleantes Ag\_1 e Ag\_2. No entanto, a variação de  $F(T)$  foi mais significativa com o Ag\_1. Estes resultados corroboram os valores de  $t_{1/2}$ , indicando que a adição dos agentes nucleantes a estes TPU's favorecem mais sítios de nucleação, acelerando o processo de cristalização.

Os valores de  $a$  não apresentaram grande variação a diferentes graus de cristalinidade para todas as amostras, indicando que os expoentes de Avrami e Ozawa variam de modo similar.



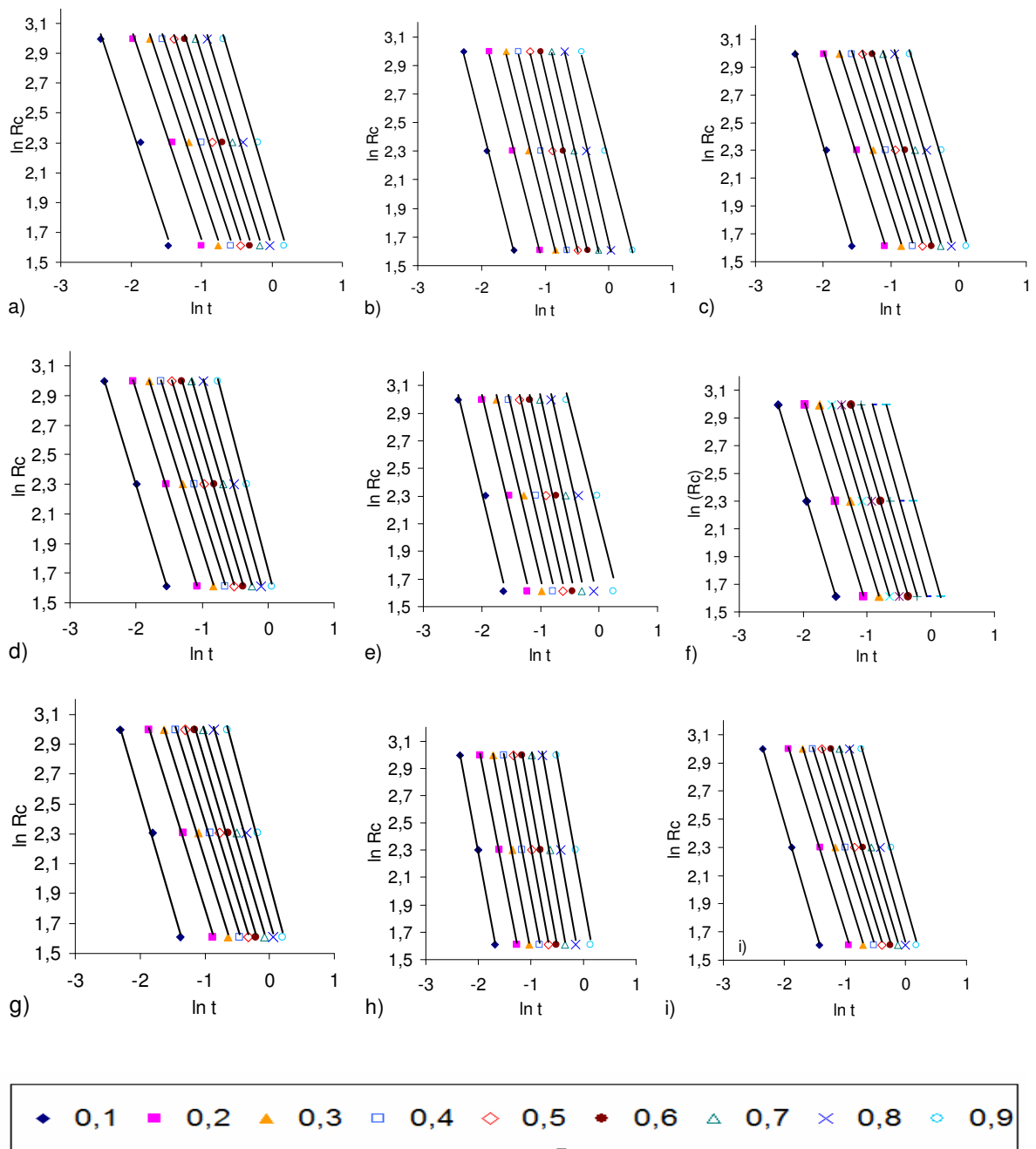


Figura 18 – Sobreposição das curvas de  $\ln R_c$  versus  $\ln t$  para os TPU's puros e aditivados com os agentes de nucleação, para  $X_c$  de 0,1 a 0,9: (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

Tabela 11 – Valores de F(T) e a para a cristalização não-isotérmica dos TPU's puro e aditivados com os agentes nucleantes.

	TPU <sub>1</sub> Puro	TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub>	TPU <sub>1</sub> Puro	TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub>
<b>X<sub>c</sub>(t) %</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>
10	0,6	0,4	0,4	1,4	1,8	1,6
20	1,3	0,7	0,9	1,4	1,7	1,6
30	1,7	1,1	1,4	1,4	1,8	1,5
40	2,2	1,5	1,8	1,4	1,8	1,5
50	2,7	2,0	2,2	1,5	1,8	1,6
60	3,3	2,7	2,8	1,5	1,9	1,6
70	4,0	3,6	3,4	1,5	1,9	1,6
80	5,0	5,3	4,3	1,6	1,9	1,6
90	6,9	9,3	6,2	1,6	1,7	1,6
	TPU <sub>2</sub> Puro	TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub>	TPU <sub>2</sub> Puro	TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub>
<b>X<sub>c</sub>(t) %</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>
10	0,5	0,3	0,5	1,5	1,8	1,5
20	1,1	0,6	1,0	1,4	1,8	1,5
30	1,5	0,9	1,5	1,4	1,8	1,5
40	2,0	1,3	1,9	1,4	1,8	1,5
50	2,4	1,7	2,4	1,5	1,8	1,5
60	2,9	2,3	2,9	1,5	1,9	1,6
70	3,5	3,1	3,6	1,5	1,9	1,6
80	4,2	4,6	4,6	1,6	1,9	1,6
90	5,7	8,2	6,5	1,7	1,7	1,6
	TPU <sub>3</sub> Puro	TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>	TPU <sub>3</sub> Puro	TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub>	TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>
<b>X<sub>c</sub>(t) %</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>F(T)</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>
10	0,7	0,2	0,6	1,5	2,1	1,5
20	1,5	0,4	1,4	1,4	2,0	1,4
30	2,1	0,6	1,9	1,4	2,0	1,4
40	2,6	0,9	2,5	1,4	2,0	1,4
50	3,2	1,2	3,0	1,4	2,1	1,4
60	3,8	1,7	3,5	1,4	2,1	1,4
70	4,5	2,4	4,2	1,5	2,2	1,4
80	5,5	3,7	5,1	1,5	2,2	1,5
90	7,2	6,9	6,7	1,6	2,1	1,5

### 5.2.5 Energia de ativação na cristalização não-isotérmica dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante

Através da cristalização não-isotérmica pode-se observar a entalpia de cristalização  $\Delta H_c$ , a partir da variação dos picos das temperaturas com diferentes taxas de resfriamento ( $R_c$ ). A energia de ativação,  $\Delta E$ , da cristalização não-

isotérmica pode ser obtida através do método de Kissinger, de acordo com a Eq. [19].

$$\frac{\left[ \ln \left( \frac{R_c}{T_c^2} \right) \right]}{\left( \frac{1}{T_c} \right)} = \frac{-\Delta E}{R} \quad [19]$$

Onde: R é a constante universal dos gases e  $T_c$  é a temperatura absoluta do pico em cada taxa de aquecimento. Plotando  $[\ln (R_c/T_c^2)]$  por  $[1/T_c]$  obtém-se uma linha reta<sup>62</sup>. Através de entalpias pode-se determinar os dados cinéticos da reação através da Eq. [19] e calcular a ( $\Delta E$ ), pela inclinação das curvas da Figura 19.

Os valores de energia de ativação (Tabela 12) dos TPU's aumentaram com a adição do agente Ag\_1 e diminuíram com a adição do Ag\_2. Yi e colaboradores<sup>63</sup> relatam resultados semelhantes aos aqui apresentados, quando da incorporação do agente nucleante  $\beta$  em iPP e de 0,06% de Na $\beta$ , sendo que o  $\Delta E$  do material baixou de 260,08 para 256,14 kJ/mol<sup>63</sup>, pois o material nucleado cristaliza mais facilmente e acelera as taxas de cristalização durante o processo não isotérmico.

Tabela 12 – Energia de ativação ( $\Delta E$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a cinética de cristalização não-isotérmica dos TPU's puro e aditivados com agentes nucleantes

	$\Delta E$ (kJ/mol )	$R^2$
TPU <sub>1</sub> Puro	122,37	1,00
TPU <sub>1</sub> Ag_1	139,73	0,98
TPU <sub>1</sub> Ag_2	122,22	1,00
TPU <sub>2</sub> Puro	129,48	1,00
TPU <sub>2</sub> Ag_1	152,94	1,00
TPU <sub>2</sub> Ag_2	120,29	1,00
TPU <sub>3</sub> Puro	116,48	1,00
TPU <sub>3</sub> Ag_1	126,31	0,99
TPU <sub>3</sub> Ag_2	120,65	1,00

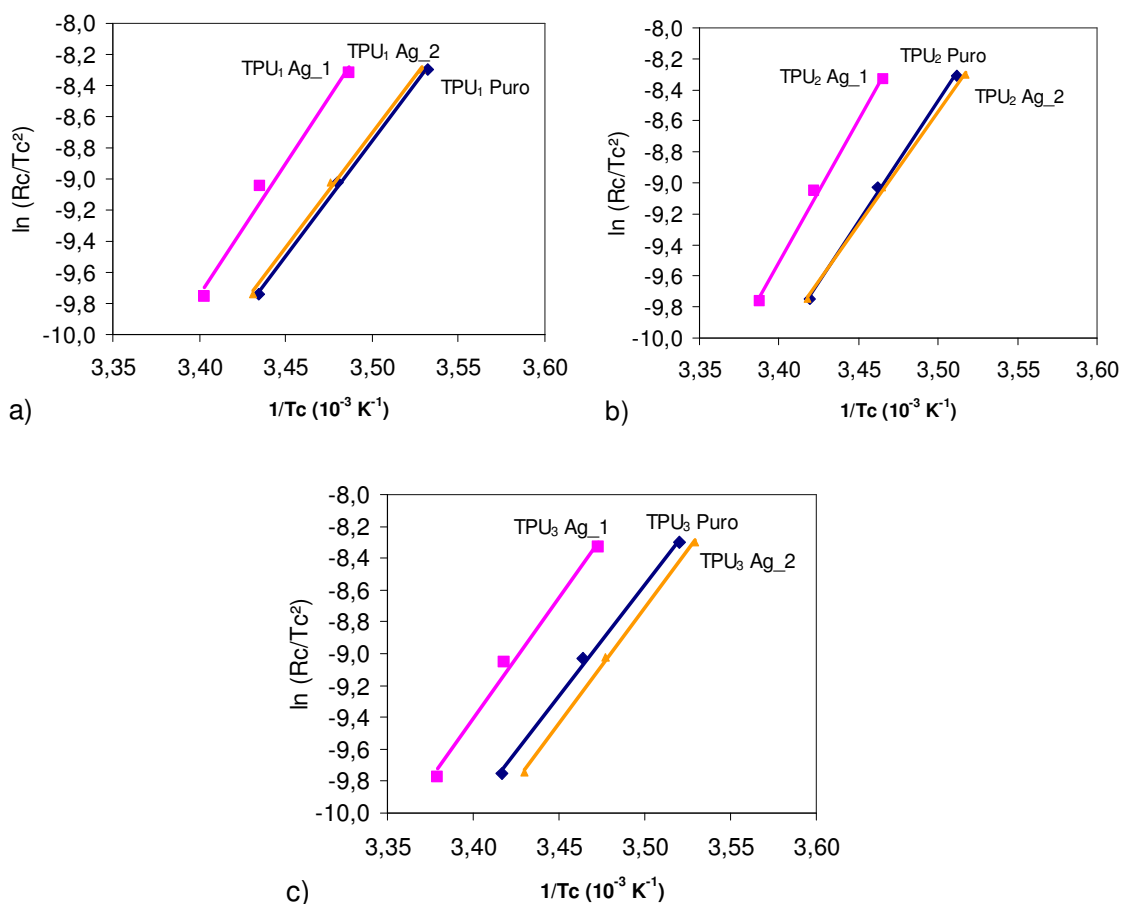


Figura 19 – Relação de Kissinger para os TPU's (a) TPU<sub>1</sub> puro, TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (b) TPU<sub>2</sub> puro, TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (c) TPU<sub>3</sub> puro, TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub> e TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

A variação da energia de ativação com a adição de nucleante foi relatada por Zhao e colaboradores<sup>64</sup>, que obtiveram aumento da energia de ativação para o iPP nucleado com  $\beta$  nucleante. Segundo Zhao, do ponto de vista cinético, a energia de ativação poderia estar relacionada à taxa de cristalização. Geralmente, a alta energia de ativação da cristalização dificultaria a cristalização, resultando na diminuição da taxa de cristalização. No entanto, um resultado oposto foi obtido neste trabalho. Ainda segundo Zhao, tal resultado pode ser uma consequência do duplo efeito do agente nucleante na cristalização. De um lado, o agente nucleante pode servir como ponto de nucleação heterogêneo e favorecer o crescimento da cristalização molecular na interface. Por outro lado, os agentes nucleantes podem atrapalhar a transferência de segmentos macromoleculares do polímero fundido para o crescimento da superfície do cristal devido à fraca interação entre o agente e os segmentos do polímero, conduzindo a um aumento da energia de ativação. No

entanto, a nucleação é a etapa de controle durante a cristalização e o aumento da taxa de nucleação resulta no aumento da taxa de cristalização total e da temperatura de cristalização.

Tal efeito pode ser evidenciado pela análise de densidade. A Tabela 13 mostra os valores das densidades encontradas para os TPU's puros e os aditivados com os agentes nucleantes Ag\_1 e Ag\_2. Quando ocorrer uma forte interação entre agentes e segmentos do polímero, o material deve apresentar um aumento de densidade específica, pois o volume livre irá diminuir. No entanto, o que acontece com os TPU's aditivados é diferente do esperado, pois com a adição do agente nucleante Ag\_1 a densidade apresenta uma leve diminuição de seu valor. Já para o nucleante Ag\_2 a densidade permanece igual a dos polímeros puros.

Tabela 13 – Densidades das amostras de TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes.

<b>AMOSTRA</b>	<b>DENSIDADE (g/cm<sup>3</sup>)</b>
TPU <sub>1</sub> Puro	1,192 ± 0,003
TPU <sub>1</sub> Ag_1	1,185 ± 0,003
TPU <sub>1</sub> Ag_2	1,190 ± 0,003
TPU <sub>2</sub> Puro	1,195 ± 0,001
TPU <sub>2</sub> Ag_1	1,185 ± 0,002
TPU <sub>2</sub> Ag_2	1,196 ± 0,004
TPU <sub>3</sub> Puro	1,195 ± 0,002
TPU <sub>3</sub> Ag_1	1,177 ± 0,003
TPU <sub>3</sub> Ag_2	1,190 ± 0,001

Zhao<sup>64</sup> sugere que uma fraca interação entre o agente nucleante e os segmentos do polímero pode ser confirmada pelo aumento do valor de MFI do polímero nucleado em relação ao polímero puro, ou ainda pelas imagens obtidas por POM. A Figura 20 mostra as imagens de microscopia óptica de luz polarizada, onde é possível observar que o material TPU<sub>1</sub> Ag\_1 após 10 min de isoterma apresenta uma pequena diminuição no tamanho dos cristais em relação ao TPU<sub>1</sub> puro. As imagens apresentam cristais muito pequenos, cujo tamanho reduzido não permitiu medição. Segundo Cao e colaborador<sup>65</sup>, que também estudaram TPU's de mesma

base química dos aqui estudados, observaram tamanhos de cristais muito menores que 0.5  $\mu\text{m}$ . Cristais de tal dimensão requerem equipamentos mais sofisticados, sendo o aumento de 200X não ideal para se analisar este tipo de material.

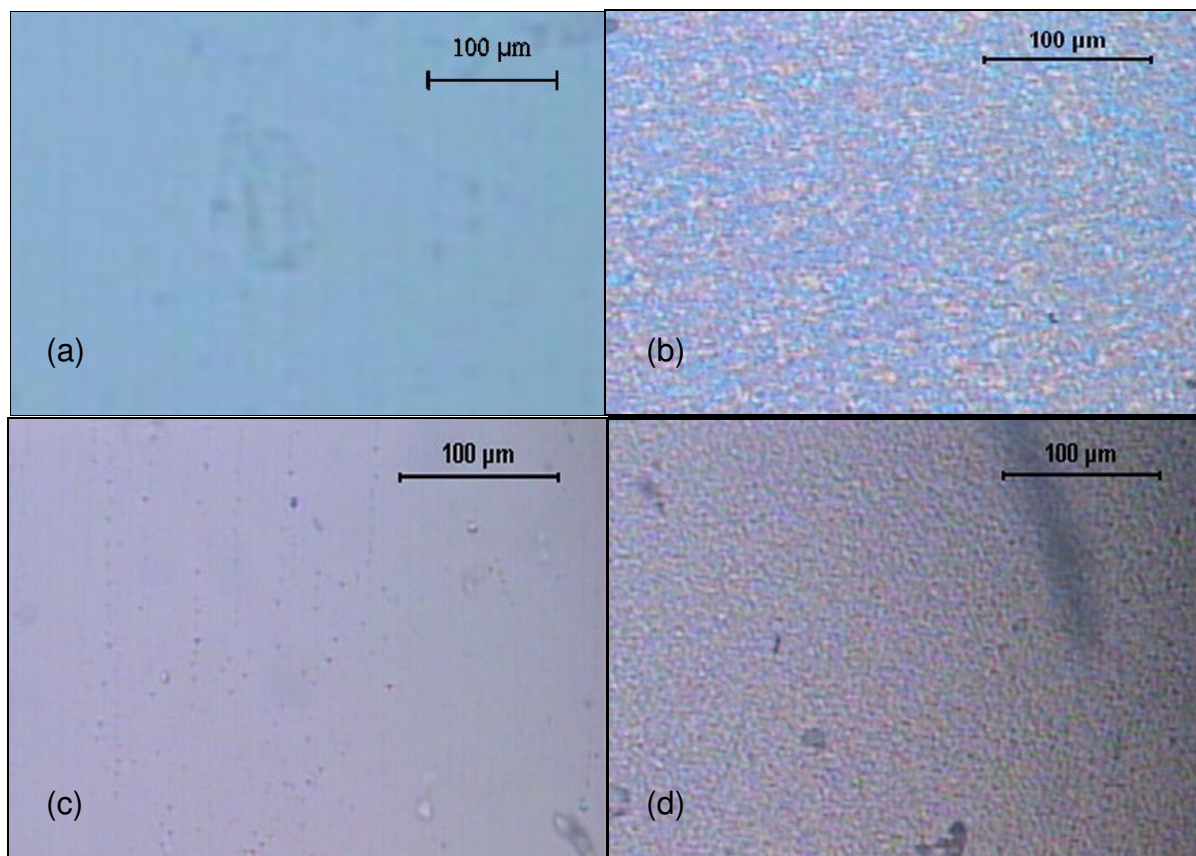


Figura 20 – Imagens de microscopia óptica de luz polarizada da cristalização dos TPU's, (a) TPU<sub>1</sub> puro inicial, (b) TPU<sub>1</sub> puro após 10 min, (c) TPU<sub>1</sub> Ag\_1 inicial, (d) TPU<sub>1</sub> Ag\_1 após 10 min.

Com os resultados de índice fluidez também não foi possível observar a fraca interação entre os TPU's e o agente nucleante Ag\_1, pois os valores de IF encontrados para todos os TPU's foram muito próximos (Tabela 14). Este método foi sugerido por Zhao<sup>64</sup>, todavia lembra-se que após alcançada a temperatura de fusão não é mais possível analisar a interação do polímero com o aditivo, devido à elevada agitação térmica das moléculas. No entanto, o IF dos TPU's aditivados com o Ag\_2 aumentou significativamente, indicando que este aditivo apresenta uma atuação mais significativa como plastificante e não como agente nucleante.

Tabela 14 – Índice de fluidez das amostras de TPU's puros e aditivados com os agentes nucleantes.

AMOSTRA	Índice de Fluidez (g/10 min)
TPU <sub>1</sub> Puro	14,4 ± 0,3
TPU <sub>1</sub> Ag_1	14,1 ± 0,9
TPU <sub>1</sub> Ag_2	25,4 ± 1,0
TPU <sub>2</sub> Puro	25,5 ± 0,1
TPU <sub>2</sub> Ag_1	25,1 ± 0,9
TPU <sub>2</sub> Ag_2	36,2 ± 0,2
TPU <sub>3</sub> Puro	66,5 ± 1,0
TPU <sub>3</sub> Ag_1	66,9 ± 1,1
TPU <sub>3</sub> Ag_2	77,7 ± 1,3

### 5.2.6 Eficiência de nucleação

A eficiência de nucleação é baseada na escala da eficiência calorimétrica proposta por Schneider e colaboradores<sup>36</sup>. Dois limites precisam ser definidos para a calibração: o limite mínimo do material virgem (não-nucleado) e o limite superior para um polímero otimamente auto-nucleado. A eficiência de nucleação (NE) é um percentual de uma faixa definida entre estes dois limites e é expressa como<sup>41</sup>:

$$NE(\%) = \frac{(T_c - T_{c1})}{(T_{c2} - T_{c1})} \times 100 \quad [20]$$

Onde:  $T_c$  é a temperatura de cristalização obtida na presença de um agente nucleante,  $T_{c1}$  é a referência de limite mínimo e  $T_{c2}$  o limite superior<sup>41</sup>.

Os valores de  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$  foram determinados pela auto-nucleação, onde foram obtidos os valores que estão apresentados na Tabela 15. Jain e colaboradores<sup>58</sup> determinaram os valores de  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$  para a eficiência de nucleação de sílica em PP por este mesmo método e encontraram uma NE máxima de 20% para 1% de concentração de sílica no polímero. Na Figura 21, observa-se que a eficiência de nucleação dos três TPU's variaram de 12 a 25% para o Ag\_1, e para o Ag\_2 o NE de todos os TPU's não ultrapassou o percentual 5%, indicando que somente o Ag\_1 atuou como um agente nucleante eficiente.

Tabela 15 – Valores das  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$  dos TPU's puros a taxa de resfriamento de 5, 10 e 20°C/min, obtidos através da auto-nucleação.

	$T_{c1}$ (°C)			$T_{c2}$ (°C)		
	5°C/min	10°C/min	20°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
<b>TPU1</b>	18,05	14,60	12,38	34,64	30,29	24,37
<b>TPU2</b>	18,79	15,45	12,03	37,14	34,18	29,78
<b>TPU3</b>	17,95	13,99	10,37	38,37	35,8	31,66

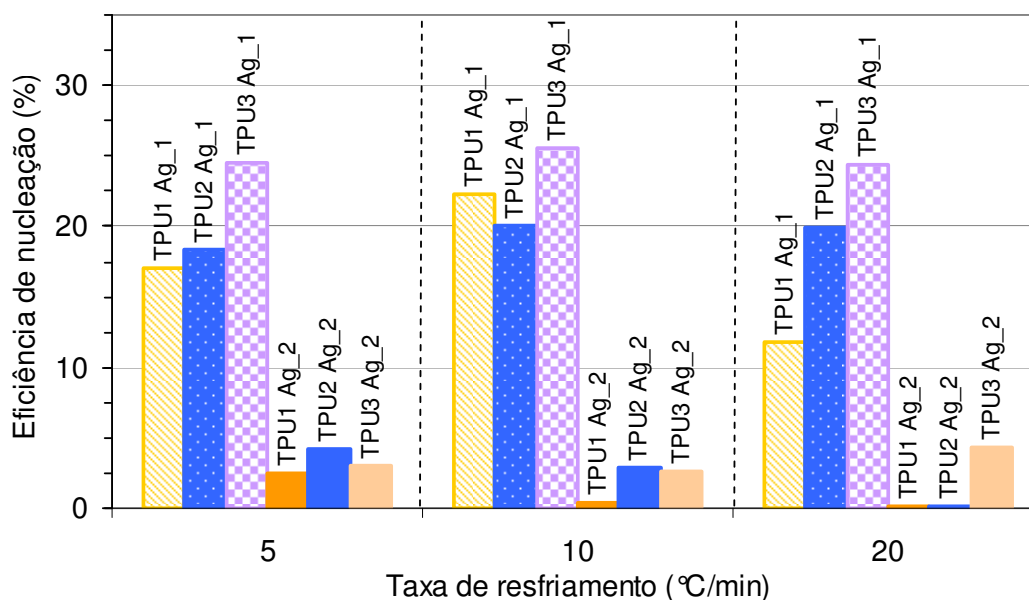


Figura 21 – Eficiência de nucleação dos TPU's como uma função do agente nucleante e da taxa de resfriamento.

### 5.2.7 Cristalização isotérmica

Os poliuretanos puros e suas misturas com os agentes nucleantes foram submetidos ao tratamento térmico em diferentes temperaturas de cristalização, utilizando o DSC, operando sob condições isotérmicas. A cinética de cristalização



isotérmica das amostras foi avaliada pelos modelos cinéticos de Avrami, através da Eq. [2]. A Figura 22 compara as taxas de cristalização isotérmicas dos TPU's, para todas as amostras e, como esperado, um aumento na temperatura de cristalização induz um atraso no tempo total da cristalização e uma diminuição na taxa de cristalização. Nesta mesma figura, fica evidente a ação do Ag\_1, onde se observa a redução do tempo de cristalização com este aditivo para todos os TPU's.

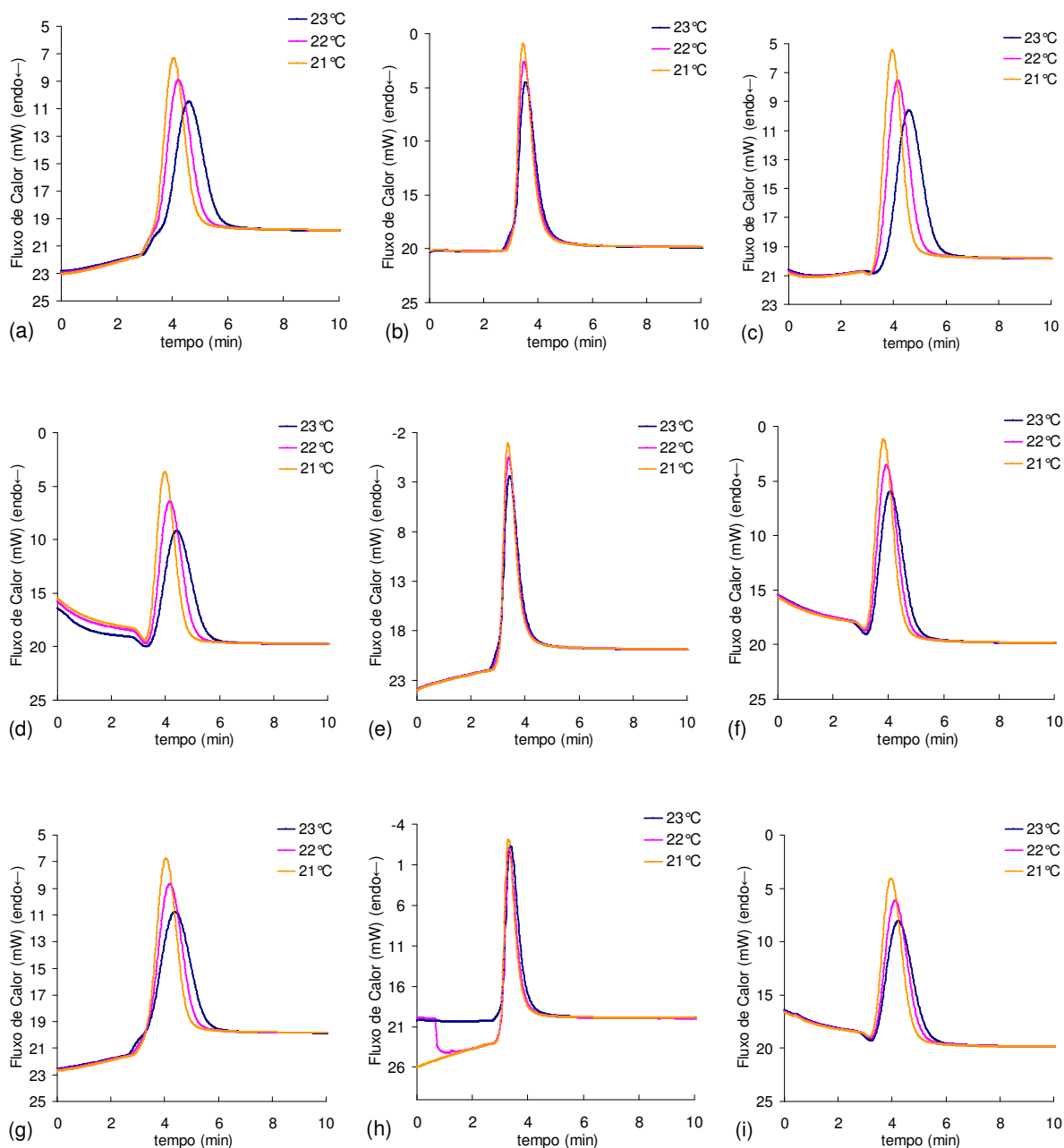


Figura 22 – Fluxo de calor em função do tempo durante a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas para (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag\_1, (c) TPU<sub>1</sub> Ag\_2, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag\_1, (f) TPU<sub>2</sub> Ag\_2, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag\_1, (i) TPU<sub>3</sub> Ag\_2.

A Figura 23 mostra a  $X_c$  versus tempo para os TPUs puros e suas misturas aos agentes nucleantes a diferentes temperaturas isotérmicas. Nota-se que os TPU's cristalizam rapidamente no estágio primário de cristalização até  $X_c$  de 70%, após na etapa final de cristalização torna-se mais lento. Observa-se que a inclinação das curvas de cristalização são maiores para a temperatura de 21 °C, ocorrendo em um menor tempo. Também se observa que somente para as amostras com o Ag\_1 as curvas apresentam praticamente as mesmas inclinações.

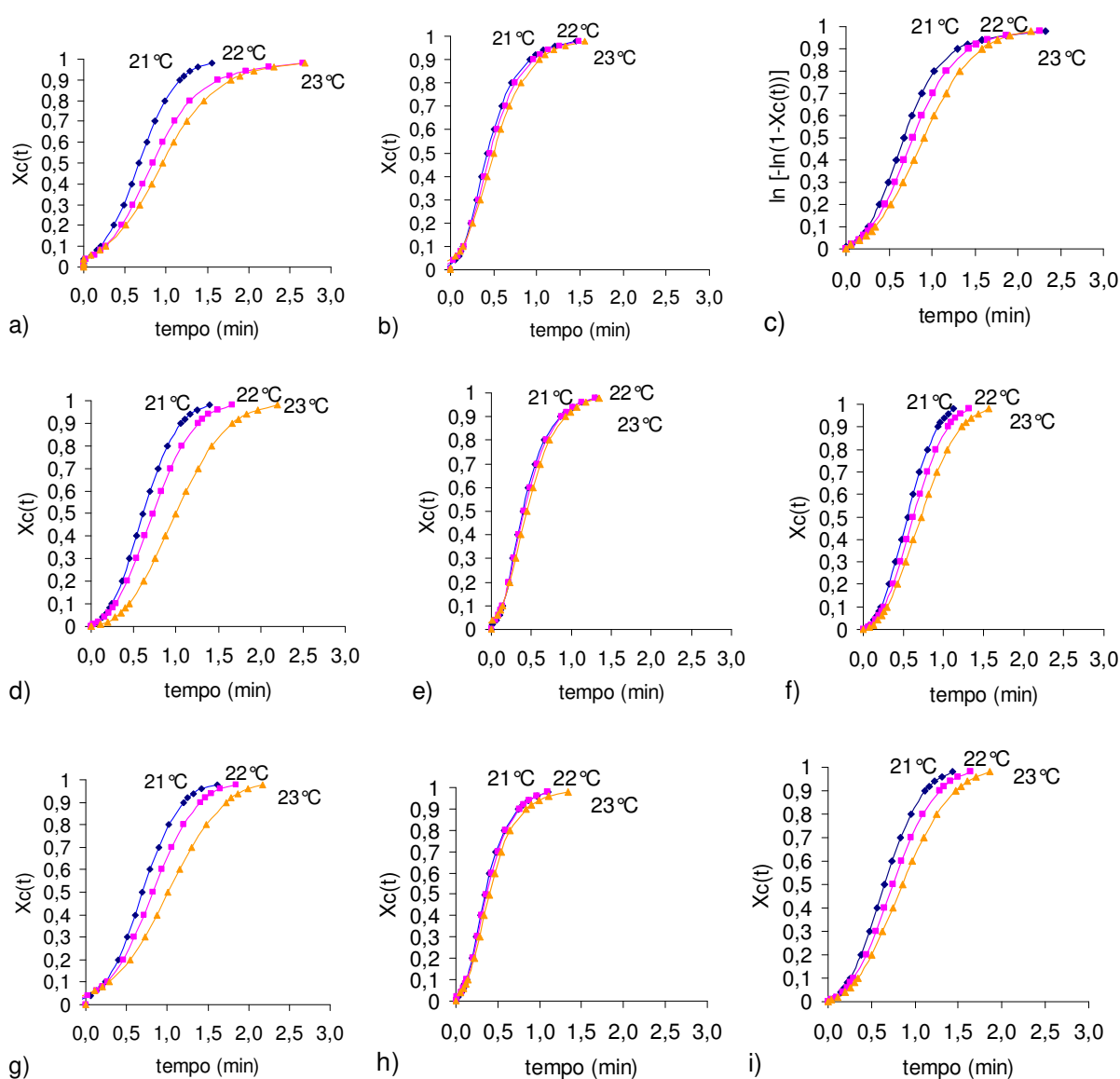


Figura 23 – Curvas da cristalinidade relativa *versus* tempo nas isotermas de 21, 22 e 23 °C (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

O meio tempo da cristalização isotérmica,  $t_{1/2}$ , caracteriza o tempo necessário para que 50% do processo de cristalização total ocorra. Um menor valor de  $t_{1/2}$  corresponde a um processo de cristalização mais rápido. A Tabela 16 fornece os valores de  $t_{1/2}$ ,  $n$  e  $K$  determinados da seção linear inicial das retas da Figura 24. Observa-se que os valores de  $t_{1/2}$  diminuem com a diminuição da temperatura de cristalização, pois quanto mais longe da temperatura de fusão, mais facilitada será a cristalização. Também é possível observar que o  $t_{1/2}$  diminui com a adição de agente nucleante, sendo mais pronunciada esta diminuição para o Ag\_1 que para Ag\_2. Já o comportamento da  $K$  é o inverso do  $t_{1/2}$ , diminuindo com o aumento da temperatura, mas também aumentam com a adição do nucleante.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante a diferentes temperaturas.

	21 °C			22 °C			23 °C		
	$t_{1/2}$ (s)	$n$	$K$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)	$n$	$K$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)	$n$	$K$ (s <sup>-1</sup> )
TPU <sub>1</sub> Puro	0,61	1,98	1,56	0,84	1,95	1,0	0,96	1,90	0,8
TPU <sub>1</sub> Ag_1	0,43	1,81	3,17	0,46	1,80	2,8	0,50	1,76	2,4
TPU <sub>1</sub> Ag_2	0,68	2,11	1,58	0,78	2,12	1,2	1,03	2,12	0,9
TPU <sub>2</sub> Puro	0,61	2,16	2,0	0,73	2,14	1,4	1,0	2,39	0,7
TPU <sub>2</sub> Ag_1	0,39	1,80	3,7	0,41	1,80	3,4	0,44	1,77	2,9
TPU <sub>2</sub> Ag_2	0,55	2,20	2,6	0,63	2,19	2,0	0,72	2,18	1,4
TPU <sub>3</sub> Puro	0,7	2,07	1,5	0,83	2,02	1,0	1,01	1,96	0,7
TPU <sub>3</sub> Ag_1	0,35	1,83	4,8	0,36	1,86	4,5	0,40	1,84	3,8
TPU <sub>3</sub> Ag_2	0,65	2,15	1,8	0,75	2,17	1,3	0,86	2,16	1,0

Este comportamento foi igualmente observado por Li e colaboradores<sup>41</sup>, que viram que o  $t_{1/2}$  aumenta e a constante da taxa de cristalização diminui com o aumento da temperatura de cristalização. Também foi relatado que a aditivação do iPP com nucleante à base de sal de sódio, aumenta a constante da taxa de cristalização,  $K$ .

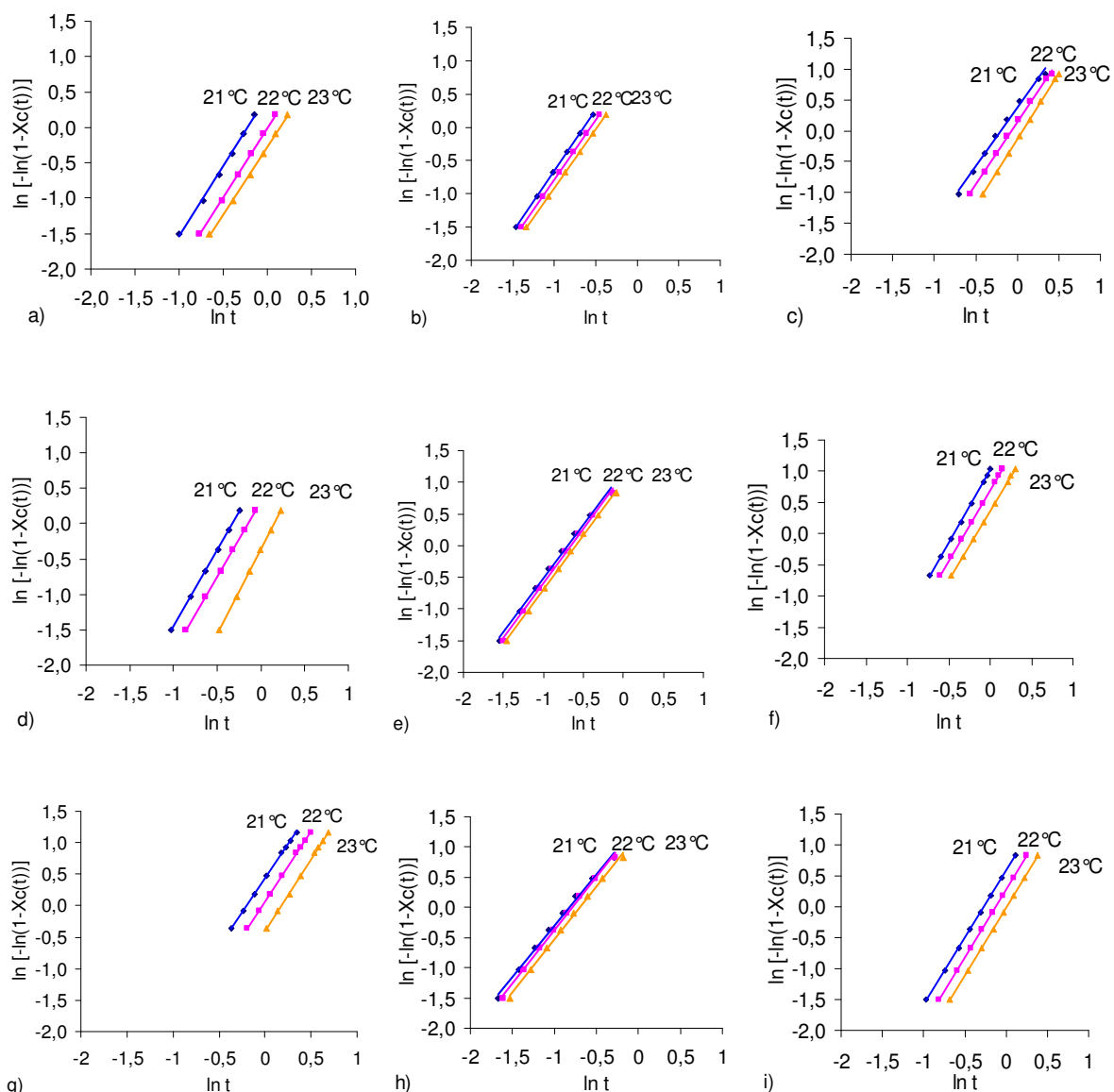


Figura 24 – Sobreposição de  $\ln(-\ln(1-X_c(t)))$  sobre  $\ln t$  dos TPU's puros e aditivados com agente nucleante a temperaturas de 294, 295 e 296 K (a) TPU<sub>1</sub> puro, (b) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>1</sub>, (c) TPU<sub>1</sub> Ag<sub>2</sub>, (d) TPU<sub>2</sub> puro, (e) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>1</sub>, (f) TPU<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>, (g) TPU<sub>3</sub> puro, (h) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>1</sub>, (i) TPU<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>.

É possível observar que os valores de  $n$  encontrados foram muito próximos dos valores encontrados pelos cálculos cinéticos da cristalização isotérmica pelo método de Avrami, por meio da cristalização não-isotérmica. Os valores de  $n$ , próximos a 2 para os TPU's puros diminuíram com a adição do agente nucleante Ag<sub>1</sub>, diferentemente do comportamento apresentado na cristalização não-isotérmica. O valor de  $n$  para os TPU's com Ag<sub>2</sub> mostrou um pequeno aumento em relação aos TPUs puros em uma mesma temperatura.

### 5.2.8 Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos TPU's

O efeito dos agentes nucleantes Ag\_1 e Ag\_2 nas propriedades mecânicas dos TPU's é mostrado nas Figuras 25 e 26. Poucas tendências foram observadas, pois o ensaio de tração é considerado um método pouco sensível para esta análise. No entanto, é possível observar que o módulo de elasticidade apresenta uma tendência de aumento à medida que a massa molecular do TPU diminui. Foi possível notar durante o ensaio que o TPU<sub>3</sub> mudou de cor na zona do teste, tornando-se esbranquiçado durante o tracionamento. Tal comportamento pode corresponder a uma cristalização por estiramento, o que contribuiu para um aumento no módulo somente para este TPU. Também para o TPU<sub>3</sub> a adição dos agentes nucleantes alterou o módulo de elasticidade. O agente Ag\_1 apresentou aumento de 690 MPa para 836 MPa, e o Ag\_2 teve uma maior influência, aumentando o módulo para 1121 MPa.

Os valores de resistência à tração apresentaram uma tendência à queda à medida que a massa molecular do TPU diminui. Porém, não houve alteração significativa entre os TPU's na presença dos agentes nucleantes, exceto para o TPU<sub>3</sub>.

A tenacidade, outra propriedade que se poderia esperar variações com a adição dos nucleantes, também não apresentou modificação significativa. No entanto, foi observado que para os TPU's de menor massa molecular ocorre uma pequena diminuição da tenacidade. Tal comportamento era esperado, tendo em vista que, a tenacidade é a área total sobre a curva de resistência à tração, que como comentado anteriormente diminui com a diminuição da massa molecular.

Segundo Zhang<sup>66</sup>, a adição de agente nucleante melhora não somente a tenacidade como também a rigidez do polímero. Tais comportamentos não foram observados pela caracterização mecânica. Todavia, a caracterização por meio da análise dinâmico-mecânica apresentou grandes diferenças entre as amostras de TPU's puros e suas misturas aos agentes nucleantes, bem como, entre os diferentes massas moleculares, como mostrados a seguir.

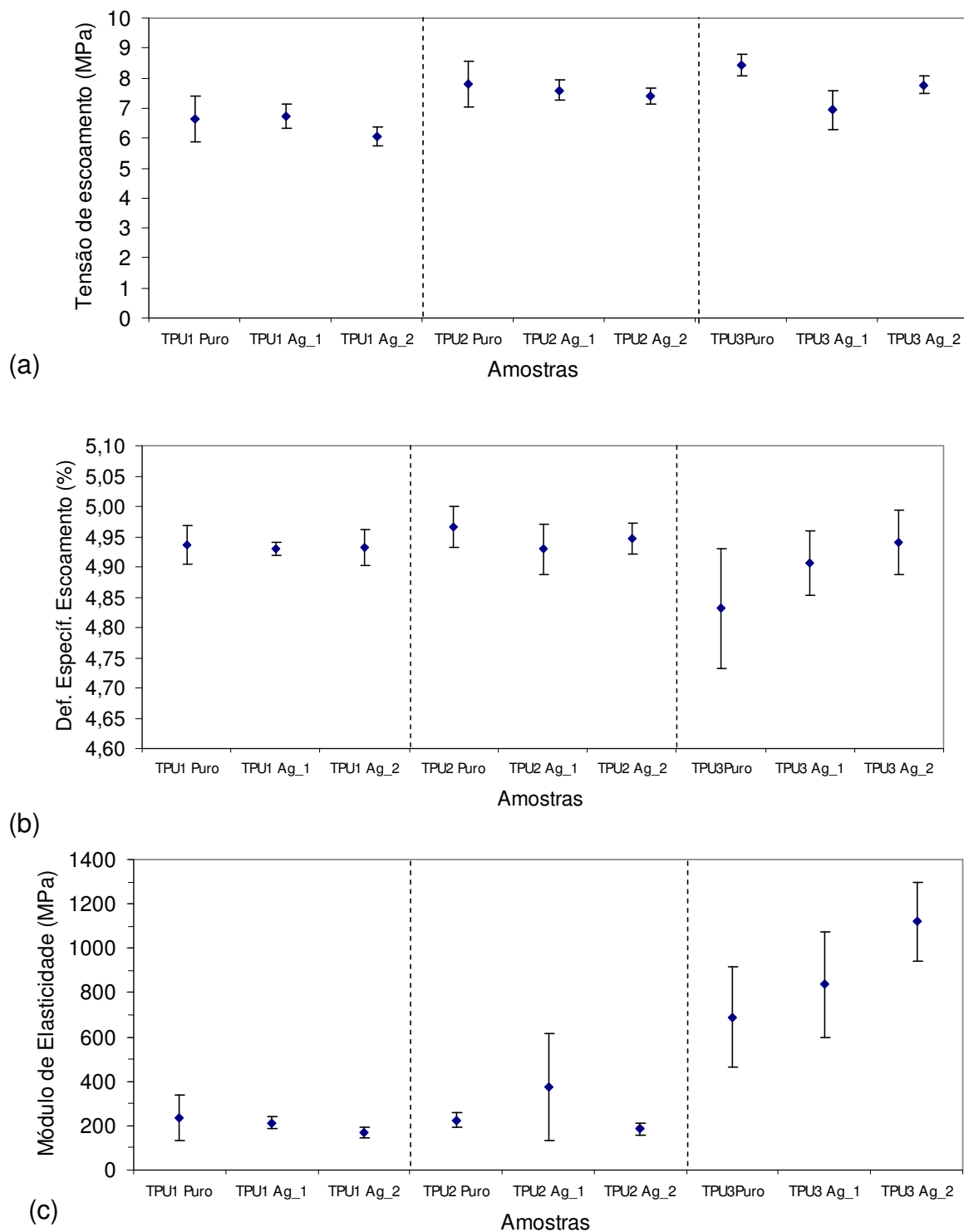


Figura 25 – O efeito dos agentes nucleantes Ag\_1 e Ag\_2 nas propriedades mecânicas dos TPU's (a) Tensão de escoamento, (b) Deformação específica no escamento, (c) Módulo de Elasticidade .

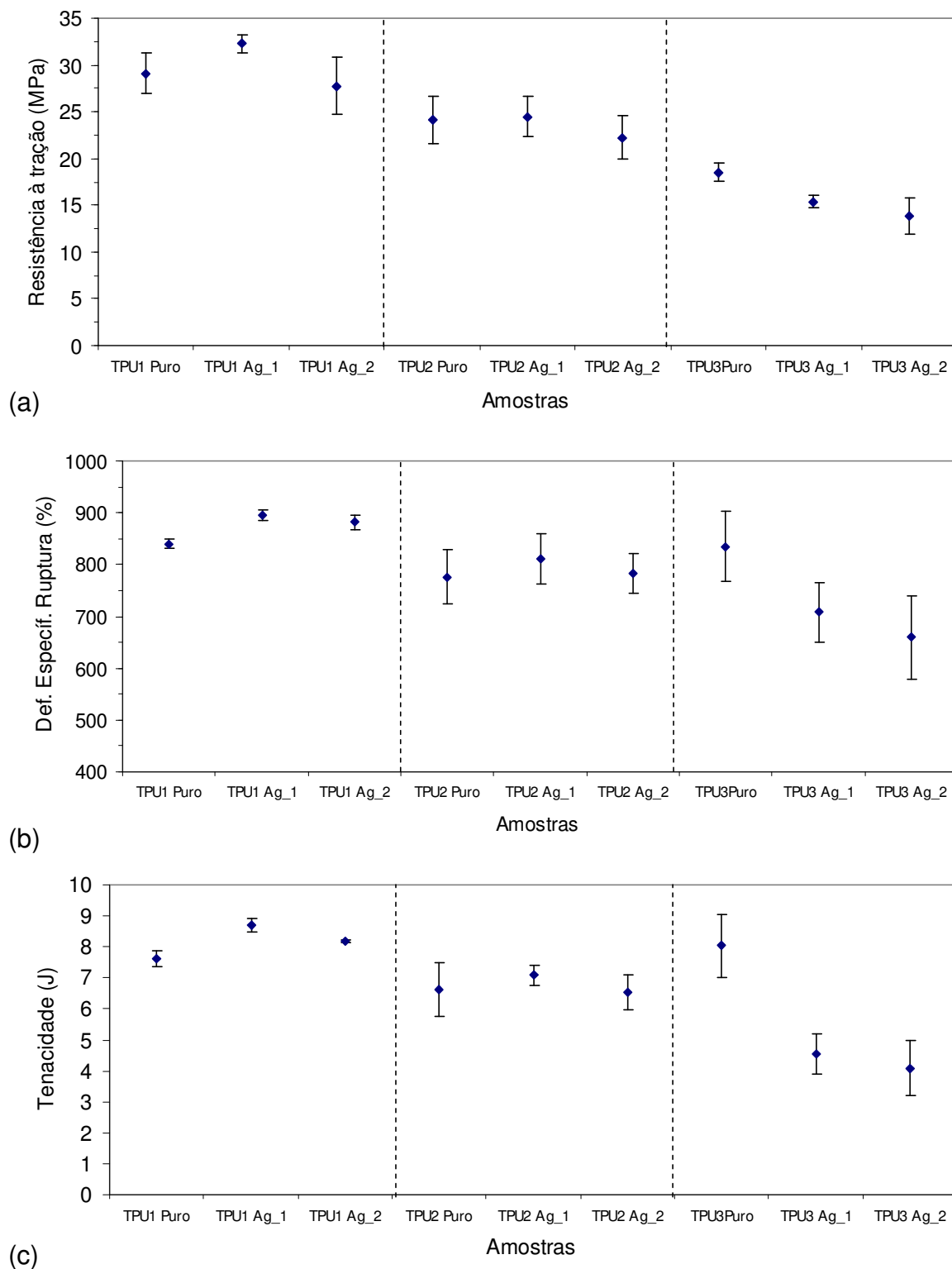


Figura 26 – O efeito dos agentes nucleantes Ag\_1 e Ag\_2 nas propriedades mecânicas dos TPU's (a) Resistência à tração, (b) Deformação específica na ruptura, (c) tenacidade.

A Figura 27 mostra as curvas com os módulos de armazenamento em função da temperatura dos TPU's puros e de suas misturas aos dois agentes

nucleantes. Observou-se para o TPU<sub>1</sub> que a presença do agente nucleante causou um aumento no E', mas para os TPU<sub>2</sub> e TPU<sub>3</sub> tal comportamento não foi observado. O Agente nucleante Ag<sub>1</sub> causou uma grande perda no E' nos dois outros TPU's, já o Ag<sub>2</sub> teve atuação negativa acentuada somente para o TPU<sub>3</sub>. Como comentado anteriormente, se a atuação do agente nucleante fosse eficiente, era esperado um aumento de módulo de armazenamento, devido à diminuição do volume livre no material causado pela maior presença de núcleos.

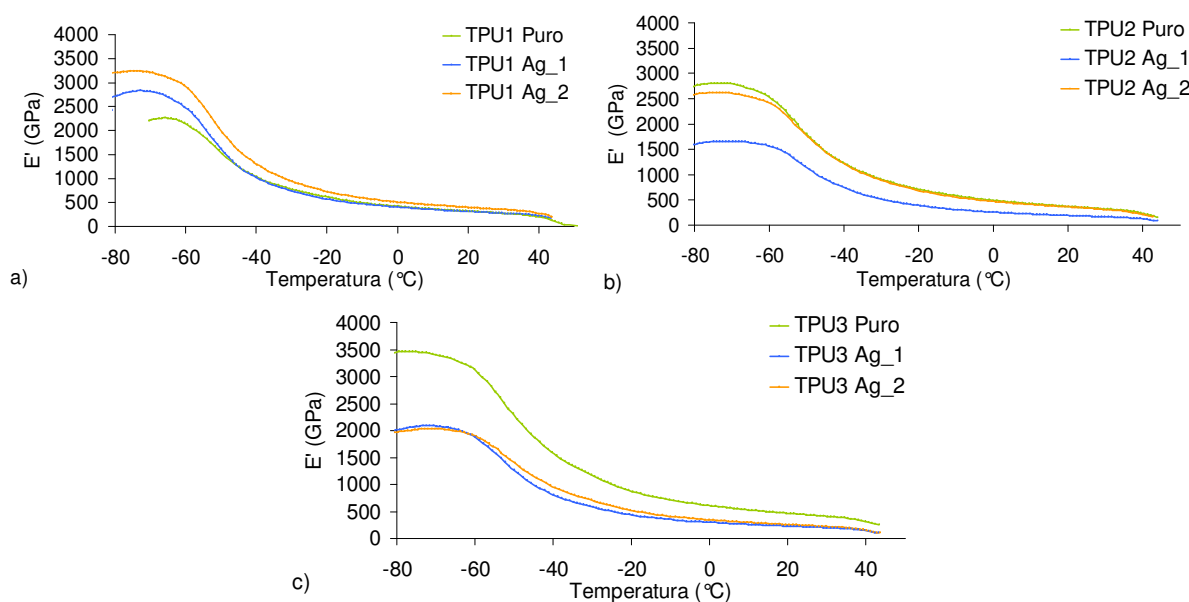


Figura 27 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>2</sub>, (c) TPU<sub>3</sub>.

Na Figura 28 são mostrados os valores de  $\tan \delta$  para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes Ag<sub>1</sub> e Ag<sub>2</sub>. Foi possível observar que, em geral, os valores de  $\tan \delta$  aumentaram com a presença dos agentes nucleantes para todos os TPU's.

A adição de um agente nucleante ao polímero, como comentado anteriormente, pode reduzir o volume livre, aumentando o valor da  $T_g$ . Na Tabela 17 são mostrados os valores das  $T_g$ 's para todos os TPU's puros e nucleados, calculados através do pico de  $E'$ ,  $E''$  e da  $\tan \delta$ . Somente para o TPU<sub>2</sub> com o Ag<sub>2</sub> foi observado aumento da  $T_g$  usando os três métodos de determinação da  $T_g$ . O



TPU<sub>3</sub> apresentou aumento da T<sub>g</sub> pelo cálculo do E', porém somente para o TPU nucleado com Ag<sub>2</sub>.

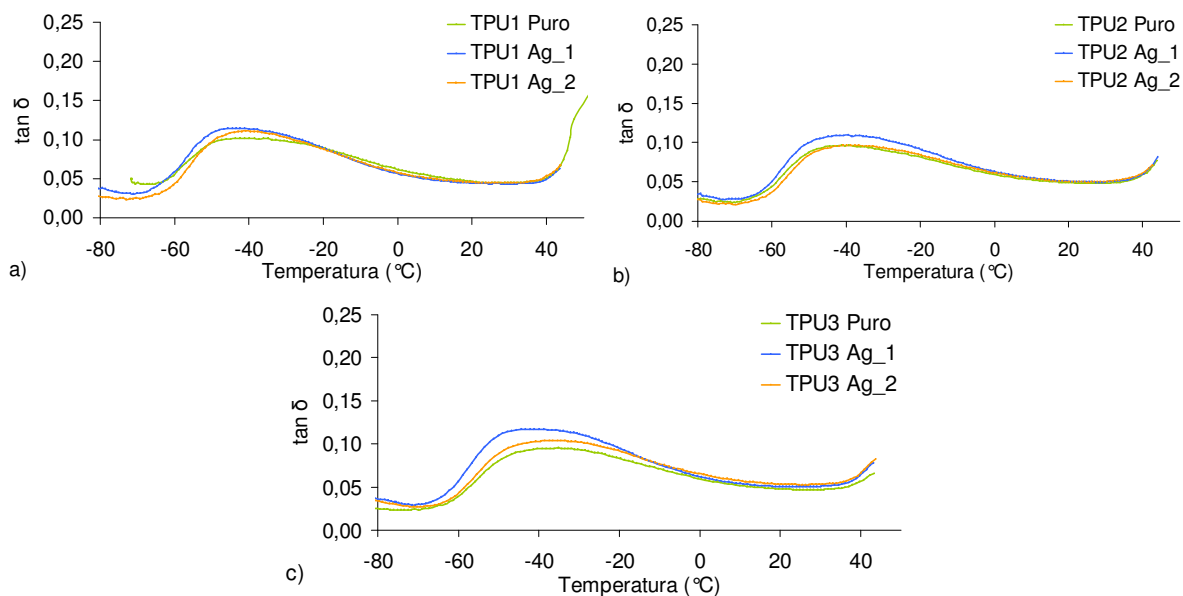


Figura 28 – Curvas de Tan  $\delta$  para os TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes (a) TPU<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>2</sub>, (c) TPU<sub>3</sub>.

Tabela 17 – Valores das T<sub>g</sub>'s dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes, calculadas através de E', E'' e tan  $\delta$ .

	Utilizando E'	Utilizando E''	Utilizando Tan $\delta$
TPU <sub>1</sub> Puro	-58 °C	-53 °C	-40 °C
TPU <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub>	-67 °C	-53 °C	-42 °C
TPU <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub>	-61 °C	-52 °C	-41 °C
TPU <sub>2</sub> Puro	-71 °C	-52 °C	-41 °C
TPU <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub>	-66 °C	-54 °C	-40 °C
TPU <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub>	-63 °C	-51 °C	-37 °C
TPU <sub>3</sub> Puro	-65 °C	-50 °C	-35 °C
TPU <sub>3</sub> Ag <sub>1</sub>	-65 °C	-53 °C	-42 °C
TPU <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>	-62 °C	-51 °C	-37 °C

A degradação térmica de um poliuretano típico é caracterizada pela decomposição das ligações uretano, a degradação dos segmentos macios, e a

evolução dos componentes voláteis. A Figura 29(a-c) mostra as curvas TGA e DTG dos poliuretanos termoplásticos analisados. A decomposição do diol é caracterizada por um pico próximo a 420 °C. Os picos apresentados entre 350 e 450 °C acredita-se serem da degradação térmica dos grupos flexíveis do PU. A decomposição na região entre 400 e 500 °C está relacionada com a presença de aromáticos no poliuretano. É possível observar que a adição dos nucleantes causou uma perda na resistência à degradação térmica, deslocando-se para a faixa de 300 a 400 °C. Os resultados também indicam que os poliuretanos são termicamente estáveis na região de temperatura que o processamento foi realizado, entre -10 e 150 °C, bem como as análises térmicas e dinâmico-mecânicas. Os mesmos eventos foram encontrados por Xu e colaboradores<sup>67</sup> que analisaram a morfologia e as propriedades de poliuretanos termoplásticos. Não foi observada decomposição térmica próximo de 200 °C característica da ligação carbamato, o que indica um baixo teor destas ligações.

A degradação térmica ocorrida entre 400 e 500 °C corresponde à decomposição dos agentes nucleantes. Na Figura 30 são mostradas as curvas de TGA para os agentes Ag\_1 e Ag\_2 isoladamente, onde é possível observar que o agente Ag\_1, à base de octacosanoato de sódio, apresenta um pico pronunciado de degradação em 527 °C, onde perde cerca de 80% em relação a sua massa inicial. Já o agente nucleante Ag\_2, à base de sulfato de sódio, apresenta vários eventos térmicos. No primeiro pico, a 73 °C, o material perde cerca de 10% da sua massa, e à medida que aumenta a temperatura outros eventos aparecem, ocorrendo em 446 °C a maior perda de massa. Ao ser misturado aos TPU's, este agente teve alguma interação com o material, pois na análise térmica dos TPU's nucleados com este agente tais eventos não foram apresentados.

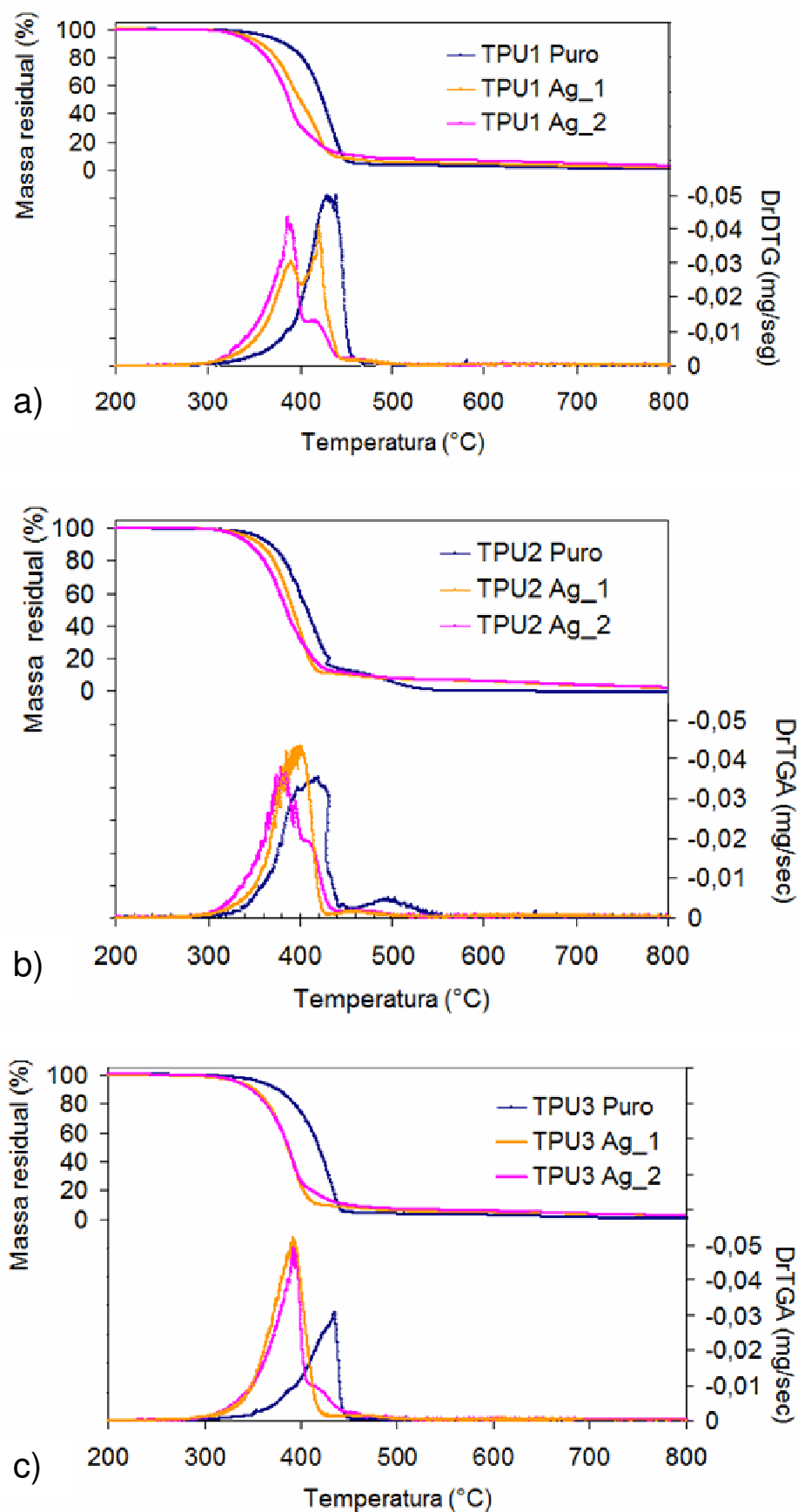


Figura 29 – Curvas de TGA e DTGA dos TPU's puros e suas misturas com os agentes nucleantes, (a) TPU<sub>1</sub>, (b) TPU<sub>2</sub>, (c) TPU<sub>1</sub>.

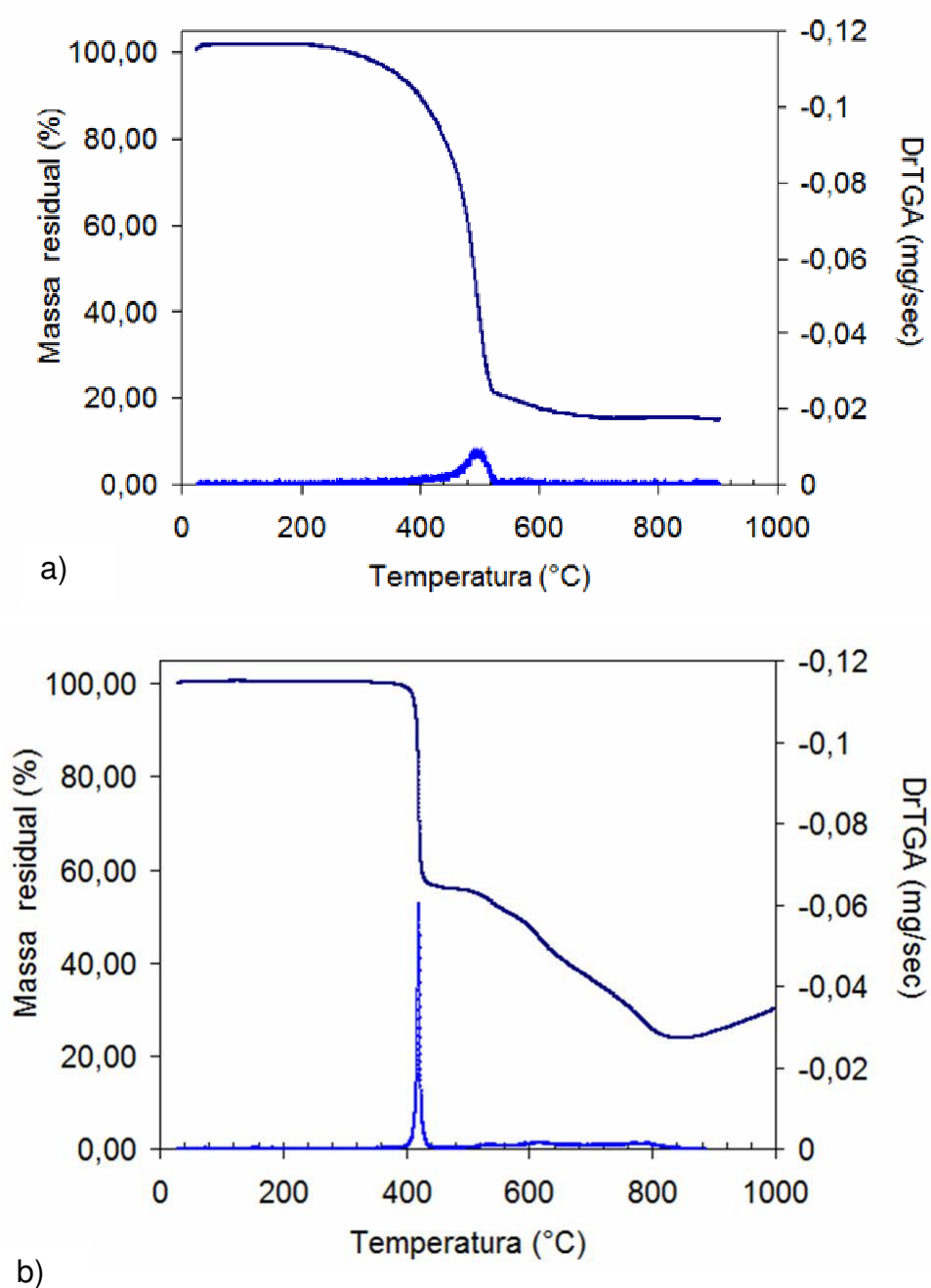


Figura 30 – Curvas de TGA e DTGA dos agentes nucleantes (a) Ag\_1 e (b) Ag\_2.

## 6. CONCLUSÕES

O comportamento cinético de cristalização dos TPU's foi influenciado pelo tipo de agente nucleante. O Ag\_1 mostrou uma maior eficiência de nucleação causando um aumento da temperatura e da taxa de cristalização e, conseqüentemente, reduzindo o tempo de cristalização para todos os TPU's, tal efeito pode ser atribuído à formação de uma maior quantidade de núcleos de cristalização.

A presença do agente Ag\_1 causou um aumento da taxa de cristalização e uma redução de  $t_{1/2}$  em todos os TPU's. Já para o Ag\_2 este efeito foi menos pronunciado. Através do método de Avrami-Ozawa também se observou que a presença do Ag\_1 foi mais eficiente sobre a  $F(T)$  que o Ag\_2. A presença de Ag\_2 apesar de ter diminuído a energia de ativação e aumentado o módulo de armazenamento somente do TPU<sub>1</sub>, atuou mais como plastificante, como se observou pelo índice de fluidez, com pouca ação nucleante devido a sua base química. Portanto, o conjunto TPU<sub>1</sub> Ag\_1 foi a amostra que indicou um claro efeito nucleante, pois além do aumento na temperatura de cristalização apresentou aumento do módulo de armazenamento, indicando aumento da tenacidade causado pela maior presença de núcleos.

A cristalização ocorreu mais rapidamente nos TPU's de menor massa molecular, no entanto, a diferença nos tempos de cristalização foi pequena. O modelo cinético de Avrami modificado permitiu uma descrição parcial do processo de cristalização não-isotérmica e isotérmica dos TPU's, enquanto que o modelo de Ozawa não descreveu o comportamento destes materiais.

Os resultados de cristalização e da cinética sugerem que a cristalização dos TPU's é favorecida pela presença dos agentes nucleantes, ocorrendo mais rapidamente. Foi possível observar que o processo inicial da cristalização é complexo não podendo ser descrito por Avrami, de 20% até 70% de cristalinidade relativa é possível obter dados compatíveis com o método de Avrami, após 70% o processo torna-se lento devido a colisões dos cristais. Pode-se sugerir que a

cristalização dos TPU's ocorre por meio de agregados lamelares bidimensionais, axialitos, e a incorporação dos nucleantes não altera esta geometria.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a incorporação do talco por meio de solução em meio solvente (acetona), para obter uma melhor homogeneização do nucleante;
- Caracterizar TPU's por microscopia óptica de luz plano polarizada com aumento superior a 200 x;
- Avaliar o efeito de outros agentes nucleantes na cristalização do TPU;
- Avaliar a influência do teor de segmentos rígidos dos TPU's na cristalização com agentes nucleantes;
- Estudar o processo de cristalização isotérmico do poliéster (policaprolactona) com o Ag\_1.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vilar, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, 3.ed. Rio de Janeiro: 2002. 830p.
- [2] Boczkowska, A., Gruin, I. Polyurethanes from crystalline prepolymers. **European Polymer Journal**. v. 35, p. 1569-1579, 1999.
- [3] Tatai, L., Moore, T. G. Adhikari, R. Malherbe, F. Jayasekara, R. Griffiths, I. Gunatillake, P. A.. Thermoplastic Biodegradable Polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties in-vitro degradation. **Biopolymers**. p. 5407-5417, 2007.
- [4] Gum, W. F., Rise, W., Ulrich, U. **Reaction Polymers: Polyurethanes, epoxies, unsaturated, polyesters, phenolics, special monomers, and additive; chemistry, technology, application, markets**. New York: Hanser, 1992. 50- 200p.
- [5] Voda, A., Voda, M.A. Beck, K. Schaubert, T. Adler, M. Dabisch, T. Bescher, M. Viol, M. Demco, D. E. Blümich, B. Segmental Orientation of thermoplastic polyurethane investigated by H double-quantum NMR. Correlation with thermoplastic and mechanical properties. **Polymer**. v. 47, p. 2069-2079, 2006.
- [6] Yamasaki, S., Nishiguchi, D. Kojio, K. Furukawa, M. Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethane. **Polymer**. v. 48, p. 4793-4803, 2007.
- [7] Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**. v. 52, p. 915–1015, 2007.
- [8] Voda, A., Beck, K., Schaubert, T., et al. Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience. **Polymer Testing**. v. 25, p. 203-213, 2006.
- [9] Di Lorenzo, M. L., Silvestre, C. Non-isothermal Crystallization of Polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 24, p. 917–950, 1999.
- [10] Rabello, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. 159-171p.



- 
- [11] Kucerová, Jitka. **Nucleating and clarifying agents for polymer**. Ve Zline: 2008. 35p. Bachelor Thesis. Univerzita Tomase Bati ve Zline, 2008.
- [12] Kavassalis T.A, Sundararajan P.R. A molecular-dynamics study of polyethylene crystallization. **Macromolecules**. v. 26, p. 4144-4150, 1993.
- [13] Yang, H., Li, Z., Lu, Z., Sun, C. A molecular dynamic simulation study on the crystallization of 22,8-polyurethane. **Polymer**. v. 45, p. 6753-6759, 2004.
- [14] Sánchez-Adsuar, M.S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. v. 20, p. 291-298, 2000.
- [15] Qiu, Z., Yang, W. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylenes succinate)/poly(vinyl phenol) blend. **Polymer**. v. 47, p. 6429-6437, 2006.
- [16] Hargis, M.J., Grady, B.P. Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter: A method to determine Avrami parameters without sample thickness effects. **Thermochemica Acta**. v. 443, p. 147–158, 2006.
- [17] Zhang, Y.H., Liu, Y.C., Gao, Z.M., Wang, D.J. Study on crystallization of nanocrystalline/amorphous Al-based alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 469, p. 565-570, 2009.
- [18] Xu, J., Shi, W. Synthesis and crystallization kinetics of silsesquioxane-based hybrid star poly(3-caprolactone). **Polymer**. v. 47, p. 5161–5173, 2006.
- [19] Lo, C., Narasimhan, B. A new kinetic model for interdiffusion at semicrystalline polymer interface. **Polymer**. v. 46, p. 2266-2275, 2005.
- [20] Lorenzo, A., Arnal, M. L., Albuerne, J., Muller, A. J. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems. **Polymer testing**. v. 26, p. 222-231, 2007.
- [21] Hiemenz, P.C. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**. New York: Marcel Dekker, 1984. p. 219.

- 
- [22] Lauritzen, J. J., Hoffman, J. D. Extension of theory of growth of chainfolded polymer crystals to large undercoolings. **Journal of Applied Physics**. v. 44, p. 4340–4349, 1973.
- [23] Kim, S. P., & Kim, S. C. Crystallization kinetics of Poly(ethylene terephthalate). 1. Kinetics equation with variable growth rate. **Polymer Engineering and Science**. v. 31, p. 110, 1991.
- [24] López, L. C., Wilkes, G. L. Crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide): effect of molecular weight. **Polymer**. v. 29, p. 106-113, 1988.
- [25] Parbhakar, K., Jin, J., Dao, L. H. Kinetic analytic model for time-dependent growth of particles. **Journal of colloid and interface science**. v. 174, p. 414-420, 1995.
- [26] Canevarollo Jr. Sebastião V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2000. 127-137p.
- [27] Korzisek, Z., Hikosaka, M., Demo, P., Sveshnikov, A. M. Nucleation kinetics of polymer formulation on nucleation agent. **Journal of Crystal Growth**. v. 275, p. e79-e83, 2005.
- [28] Haubruge, H. G., Daussin, R., Jonas, A. M., Legras, R., Wittmann, J. C., Lotz, B. Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: structure at the lattice and lamellar scales. **Macromolecules**. v. 36, p. 4452-4456, 2003.
- [29] Fisher, J.C., et al. Nucleation. **Journal of Applied Physics**. v. 19, p.775-784, 1948.
- [30] Quested. T. E., et al. Athermal heterogeneous nucleation of solidification. **Acta Materialia**. v. 53, p. 2683–2692, 2005.
- [31] Imai, M., Kaji, K. Polymer crystallization from the metastable melt: the formation mechanism of spherulites. **Polymer**. v. 47, p. 5544-5554, 2006.
- [32] Coppola, S., Balzano, L., Gioffredi, E., Maffettone, P. L., Grizzuti, N. Effects of the degree of undercooling on flow induced crystallization in polymer melts. **Polymer**. v. 45, p. 3249-3256, 2004.
- [33] Li, H., Huneault, M. A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). **Polymer**. v. 48, p. 6855-6866, 2007.

- 
- [34] Okada, K., Watanabe, K., Toda, A., et al. Supercooling ( $\Delta T$ ) dependence of nano-nucleation of PE by SAXS and proposal of a new nucleation theory. **Polymer**. v. 48, p. 1116-1126, 2007.
- [35] Ma, Z., Zhang, G., Zhai, X., et al. Fractal crystal growth of poly(ethylene oxide) crystals from its amorphous monolayers. **Polymer**. v. 49, p. 1629e1634, 2008.
- [36] Schneider, S., Drujon, X., Lotz, B., Wittmann, J. C. Self-nucleation and enhanced nucleation of polyvinylidene fluoride ( $\alpha$ -phase). **Polymer**. v. 42, p. 8787-8798, 2001.
- [37] Ferrage, E., Bouget, A., Petit, S., et al. Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. **Journal of Materials Science**. v. 37, p. 1561 – 1573, 2002.
- [38] Raab, M., Scudla, J., Kolarik, J. The effect of specific nucleation on tensile mechanical behavior of isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 1317-1323, 2004.
- [39] Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Raab, M. Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 679–684, 2004.
- [40] Byelov, D., et al. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators. **Polymer**. v. 49 p. 3076–3083, 2008.
- [41] Li, B., Hu, G. H., Cao, G. P., Liu, T., Yuan, L. Z. W. K. Effect of supercritical carbon dioxide-assisted nano-scale dispersion of nucleating agents on the crystallization behavior and properties of polypropylene. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 44, p. 446–456, 2008.
- [42] Nagarajan, K., Levon, K., Myerson, A. S. Nucleating Agents in Polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 59, p. 497.508, 2000.
- [43] Park, J., Kwon, M. H., Lee, Y. S., Park, O. O. Effects of Nucleating Agent on Nonisothermal Crystallization Syndiotactic Polystyrene. **Korean J. Chem. Eng.** v. 17, n.3, p. 262-265, 2000.
- [44] Stevens, M. **Polymer Chemistry an Introduction**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 1990. p. 115-117.

- 
- [45] Bikiaris, D., Vassiliou, A., Chrissafis, K., et al. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 952-967, 2008.
- [46] Canevarolo Jr., S. V. **Análise Térmica Dinâmica-mecânica In: Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 157-161.
- [47] Oliveira, M. J. **Microscopia óptica In: Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Canevarolo Jr., S. V. São Paulo: Artliber, 2004. p. 157-161.
- [48] Otaguro, H., Artel, B. W. H., Parra, D. F., et al. Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e sua Influência na Morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, n. 2, p. 99-104, 2004.
- [49] Tang, J., Wang, Y., Liu, H., Belfiore, L. A. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. **Polymer**. v. 45, p. 2081–2091, 2004.
- [50] Ciminelli, R. R. Caracterização das propriedades físicas, químicas e estruturais do talco em compósitos termoplásticos. **Anais do 4º Congresso Brasileiro do Plástico Reforçado**. São Paulo, 1986.
- [51] Bose, K., Gaguly, J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc. **American Mineralogist**. v. 79, p. 692-699, 1994.
- [52] Tanniru, M., Misra, R. D. K. Reduced susceptibility to stress whitening during tensile deformation of calcium carbonate-reinforced high density polyethylene composites. **Materials Science and Engineering A**. v. 424, p. 53–70, 2006.
- [53] Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M. The effect of silane treated and untreated talc on the mechanical and physic mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. **Composites: Part B**. v. 38, p. 367–379, 2007.
- [54] Liu, X., Wu, Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay Nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 38 1383–1389, 2002.

- 
- [55] Di Lorenzo, M. L., Errico, M. E., Avella, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Material Science**. v. 37, p. 2351 – 2358, 2002.
- [56] Jeziorny, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. **Polymer**, v. 19, Issue 10, p. 1142-1144, 1978.
- [57] Medeiros, E. S., Tocchetto, R. S., Carvalho, L. H., et al. Nucleating Effect and Dynamic Crystallization of a Poly(propylene)/Talc System. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, p. 523-531, 2001.
- [58] Jain, S., Goossens, H., Duin, M. v., Lemstra, P. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer**. v. 46, p. 8805–8818, 2005.
- [59] Ardanuy, M., Velasco, J. I., Realinho, V., et al. Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**. v. 479, p. 45–52, 2008.
- [60] Evans, U.R. The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain size of metals. **Transactions of the Faraday Society**. v.41, p. 365–372, 1945.
- [61] Liu, M., Zhao, Q., Wang, Y., et al. Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212. **Polymer**. v. 44, p. 2537–2545, 2003.
- [62] Huang, H., Gu, L., Ozaki, Y. Non-isothermal crystallization and thermal transitions of a biodegradable, partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). **Polymer**. v. 47, p. 3935-3945, 2006.
- [63] Yi, Q., Wen, X., Dong, J., Han, C. C. A novel effective way of comprising a b-nucleating agent in isotactic polypropylene (i-PP): Polymerized dispersion and polymer characterization. **Polymer** v. 49, p. 5053–5063, 2008.
- [64] Zhao, S., Cai, Z., Xin, Z. A highly active novel b-nucleating agent for isotactic polypropylene. **Polymer**. v. 49, p. 2745–2754, 2008.
- [65] Cao, F., Jana, S. C. Nanoclay-tethered shape memory polyurethane nanocomposites. **Polymer**. v. 48, p. 3790-3800, 2007.

[66] Zhang, X., Xie, F., Pen, Z., et al. Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene–octene) blends. **European Polymer Journal**. v. 38, n. 1, p. 1-6, 2002.

[67] Xu, Y., Petrovic, Z., Das, S., Wilkes, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. **Polymer** v. 49, p. 4248–4258, 2008.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)