



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RICARDO BIANCHIN MARTIN

**O EFEITO DE AGENTES NUCLEANTES NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE POLIPROPILENO BLENADO COM BORRACHA EPR
(ETILENO-PROPILENO)**

CAMPINAS

2017

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RICARDO BIANCHIN MARTIN

**O EFEITO DE AGENTES NUCLEANTES NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE POLIPROPILENO BLENDADO COM BORRACHA EPR
(ETILENO-PROPILENO)**

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP) como parte dos requisitos exigidos para
a obtenção de título de Mestre em Engenharia
Química.**

Orientadora: PROF(A). DRA. LUCIA H. INNOCENTINI MEI (FEQ-UNICAMP)

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO RICARDO BIANCHIN MARTIN E ORIENTADO PELA
PROF(A) DRA. LUCIA H. INNOCENTINI MEI.**

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7201-002X>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M363e Martin, Ricardo Bianchin, 1967-
O efeito de agentes nucleantes nas propriedades térmicas e mecânicas de polipropileno blendado com borracha EPR (etileno-propileno) / Ricardo Bianchin Martin. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polipropileno. 2. Cristalização. 3. Propriedades térmicas. 4. Propriedades mecânicas. I. Mei, Lucia Helena Innocentini, 1953-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: The effect of nucleating agents on the thermal and mechanical properties of polypropylene blended with EPR (ethylene-propylene rubber)

Palavras-chave em inglês:

Polypropylene

Cristallization

Thermal properties

Mechanical properties

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Lucia Helena Innocentini Mei [Orientador]

Ana Rita Morales

Antônio Rodolfo Junior

Data de defesa: 02-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA POR RICARDO BIANCHIN
MARTIN NO DIA 02/03/2017 E APROVADA PELOS MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA ABAIXO:**

PROF(A). DRA. LUCIA H. INNOCENTINI MEI – FEQ/UNICAMP

ORIENTADORA

PROF(A). DRA. ANA RITA MORALES – FEQ/UNICAMP

MEMBRO

DR. ANTONIO RODOLFO JUNIOR – BRASKEM

MEMBRO

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Aos meus filhos, Ricardo e Mariana,
que tem tornado meus dias
mais complexos e também
mais felizes.

“Felizmente a Ciência, como a natureza à qual pertence, não é limitada pelo tempo e pelo espaço. Ela pertence ao mundo, e não a um país ou época. Quanto mais sabemos, mais percebemos nossa falta de conhecimento e o quanto ainda temos por descobrir. Portanto, o sentimento do herói macedônio (Alexandre, o Grande) nunca poderá ser aplicado, pois sempre haverá novos mundos a serem conquistados.”

Sir Humphry Davy, 1825.

(Químico, descobridor do Sódio, do Potássio, do Cálcio e de outros elementos)

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas que importa? Temos de ter perseverança e, acima de tudo confiança em nós mesmos. Temos de acreditar que somos dotados de algo e que essa coisa tem de ser alcançada.”

Madame

Marie Skłodowska-Curie.

(Física e Química, ganhadora de dois Prêmios Nobel em diferentes áreas tecnológicas e descobridora do Polônio e do Rádium juntamente com seu marido, Pierre Curie)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, sem o qual nada é possível, e que me ajudou em muitos momentos difíceis durante a elaboração deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos a Profa. Dra. Lucia H. Innocentini Mei, pela amizade, orientação, paciência, incentivo, dicas, correções e credibilidade que teve ao longo destes anos.

Meus sinceros agradecimentos a Profa. Dra. Ana Rita Morales pela co-orientação, paciência, dicas, incentivo, correções e apoio.

Meus sinceros agradecimentos ao amigo Antonio Rodolfo Junior pela amizade, apoio, correções, conversas e dicas de vários tópicos incluindo os de estatística que foram fundamentais para a realização do trabalho.

Ao meu pai, Luiz (*in memoriam*), que me ensinou as primeiras contas e que sempre acreditou que eu podia ir bem nos estudos.

A minha mãe, Alzira, que me fez ter a coragem para enfrentar os desafios.

As minhas irmãs, Valéria pelo incentivo e correções e Veridiana pelo incentivo e pelo exemplo de não desistir.

À Maristela pelo carinho ao longo dos anos.

Meus agradecimentos ao amigo Claudio Marcondes pelo incentivo, apoio e liberação das tarefas do dia a dia para que os requisitos do programa de pós-graduação fossem concluídos.

Meus agradecimentos aos amigos da antiga Polibrasil Resinas S.A. (hoje Braskem S.A.), de modo especial: ao Claudio Evaristo Faria, Fabio Nascimento, Robson Santiago, Mauro Pereira, Antonio Gonçalves (Pinduca), Ronnie Von, Antonio Quental e Adair Rangel pelo grande apoio e ajuda nos laboratórios e nos ensaios.

Meus agradecimentos ao amigo Gustavo Citrangulo pela ajuda e dicas nas etapas iniciais deste trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos da Braskem em Triunfo, de modo especial: a Carol Kenne, Priscila dos Santos, Fernando Silveira e Mariele Stocker pelas sugestões, análises e microscopias.

Meus agradecimentos a Adriane Simanke e Ana Paula de Azeredo da Área de Ciência de Polímeros da Braskem em Triunfo pelas dicas e sugestões na obtenção de dados deste trabalho.

Meus agradecimentos a Aline Renz e todas as pessoas da RIC da Braskem em Triunfo pela ajuda na coleta de dados bibliográficos, papers e artigos.

Meus agradecimentos ao Prof. João Henrique Zimnoch dos Santos do Departamento de Química da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) pela grande ajuda nas análises de raio-x.

Meus agradecimentos ao Alessandro Cauduro Lima pela liberação do trabalho em dias complicados.

Meus agradecimentos aos amigos da UNICAMP, de modo especial ao pessoal da Pós-graduação em Engenharia Química, que sempre me incentivaram e me apoiaram, os quais não cito nominalmente para evitar um penoso esquecimento.

Meus agradecimentos aos amigos Egon Honda, Marcelo Yamane e Rafael Vilela Laurini que em vários momentos durante a realização deste trabalho me deram apoio e suporte (inclusive em ambientes virtuais) em terras longínquas.

RESUMO

O PP (polipropileno) é um plástico bastante versátil e é atualmente um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo. Diversos fatores, tais como redução de peso, custo e produtividade têm contribuído para o aumento do consumo de seus copolímeros, principalmente na indústria automobilística, em peças como para-choques, peças de painéis interiores e muitas outras. Entretanto, ainda se faz necessário controlar não só o grau de cristalinidade como também a morfologia dos cristais para melhorar o módulo de flexão e, assim, ampliar o uso de produtos à base de PP. Uma das alternativas dos pesquisadores e das indústrias de transformação é a utilização de agentes nucleantes (agentes de nucleação) para reduzir o tempo em ciclos de moldagem por injeção e/ou para aumentar as propriedades mecânicas com a cristalização do polímero pela redução do tamanho do esferulito, conseqüentemente, com o aumento do módulo de flexão. Com essa premissa, foram estudadas no presente trabalho composições de uma blenda de polipropileno isotático com borracha EPR (Borracha Etileno – Propileno) obtidas pelo sistema de polimerização Ziegler-Natta com agentes nucleantes, a fim de se obter um refinamento nas dimensões dos cristais com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, bem como reduzir o tempo de ciclo de moldagem. Os tipos de agentes nucleantes utilizados aqui são relativamente novos e seus usos vêm aumentando gradativamente nas indústrias de processo de injeção de plásticos. A incorporação desses agentes foi feita em uma extrusora de rosca dupla e as composições obtidas foram caracterizadas e estudadas, correlacionando-se com os diferentes tipos de agentes de nucleação utilizados. As técnicas de caracterização mecânica utilizadas nas amostras foram os ensaios de tração, flexão e impacto. Também para a caracterização foi utilizada a determinação do fluxo do material e para a caracterização morfológica, a técnica de microscopia de luz polarizada – MOLP e a difração de raio-X. A avaliação dos resultados evidenciou que as amostras com os maiores teores de agentes nucleantes, como sais de ácidos carboxílicos e similares, apresentaram maiores valores de módulo de flexão. Esta propriedade foi buscada neste trabalho e é também muito desejada na indústria, principalmente automotiva.

ABSTRACT

PP (polypropylene) is a very versatile plastic and currently one of the thermoplastics most consumed worldwide. Several factors, such as weight reduction, cost and productivity have contributed to the increased consumption of their copolymers, especially in the automotive industry, in parts like bumpers, parts and many other interior panels. However, it is still necessary to control the degree of crystallinity (crystal morphology), and improve the flexural modulus and thus expand the use of products made of PP. One of alternatives of the researchers and the processing industry is the use of agents of nucleation (nucleating agents) to reduce the cycle time in injection molding and / or to increase the mechanical properties of the polymer to the crystallization by reducing the size of spherulite and thus increasing the flexural modulus. With this assumption, have been studied in this work isotactic polypropylene compositions blended with EPR (Ethylene - Propylene Rubber) obtained by Ziegler-Natta polymerization system and added with nucleating agents in order to obtain a refining the dimensions of the crystals with the objective of improving mechanical properties and reducing time molding cycle. The kinds of agents used here are relatively new and their uses are increasing in process plastic injection industries. The incorporation of these agents was made in a twin-screw extruder and the compositions were characterized and studied by correlation with the different types of nucleating agents used. To mechanical characterization, techniques were used in the samples tensile, flexural and impact. Also, for the characterization was used the determination of the flow of material and to the morphological characterization the technique of polarized light microscopy and X-ray diffraction. The evaluation of results showed that the samples with higher content of nucleating agents like salts of carboxylic acids and the similarly products showed higher flexural modulus. This property has been sought in this work and much desired in the industry, especially automotive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os principais mercados de aplicações de PP no mundo em 2014	19
Figura 2 - Configurações dos isômeros de polipropileno: (a) isotático ou PPI (b) sindiotático ou PPs e (c) atático ou PPa	22
Figura 3 - Esquema genérico da estrutura molecular de um cristal lamelar polimérico	25
Figura 4 - Etapas do processo de cristalização	26
Figura 5 - Variação da energia livre (ΔG) de um núcleo de cristalização esférico em função do seu raio mostrando o raio crítico r^*	27
Figura 6 - Perfil de crescimento de raio (R) de um esferulito a taxa constante (G)	28
Figura 7 - Variação da taxa de nucleação (I^*) e de crescimento linear dos cristais (G) como função da temperatura de cristalização	29
Figura 8 - Evolução de um processo generalizado de cristalização em função do tempo	30
Figura 9 - Análise das isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami	31
Figura 10 - Linearização da análise de Ozawa e Evans em diferentes temperaturas	33
Figura 11 - Visualização dos esferulitos sob luz polarizada	35
Figura 12 - Representação esquemática do processo de cristalização de um polímero não nucleado e de um nucleado	36
Figura 13 - Fórmulas estruturais dos agentes nucleantes: (a) Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico Milliken®), (b) Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodocarboxílico) Milliken® e (c) Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico) BASF®	39
Figura 14 - Misturador mixer com capacidade para 10 litros	40
Figura 15 - Rosca de extrusão de 26 mm com seus segmentos	41
Figura 16 - Extrusora de 26 mm	41
Figura 17 - Máquina universal de ensaios com os acessórios para os ensaios de flexão (A) e tração (B)	45
Figura 18 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência ao impacto com detalhes do corpo de prova utilizado	45
Figura 19 - Termogramas das amostras de PP/EPR com agentes nucleantes: aquecimento (a) e resfriamento (b)	62
Figura 20 - Gráficos de: (a) DSC e (b) da cinética de cristalização isotérmica a 145 °C da blenda PP/EPR com os nucleantes	64
Figura 21 - Gráfico da Linearização da Cinética de Cristalização Isotérmica a 145°C	65

Figura 22 – Gráficos de DSC da cinética de cristalização não isotérmica da AM1 = blenda PP/EPR, sem nucleante (referência), AM2 = blenda PP/EPR com Nucleante 1, AM3 = blenda PP/EPR com Nucleante 2 e AM4 = blenda PP/EPR com Nucleante 3 com as seguintes taxas de resfriamento: a) 5 oC/min, b) 10 oC/min, c) 20°C/min.....	66
Figura 23 - Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus \ln (taxa de cristalização) da blenda PP/EPR, sem e com nucleantes: (a) blenda PP/EPR, sem nucleante (Referência) AM1; (b) AM2; (c) AM3; (d) AM4.....	68
Figura 24 – Fotomicrografias de Microscopia de Luz Polarizada, nos tempos $t=0$ min e $t=4$ min, para as amostras das formulações: AM1 (referência), AM2 (0,21% de Nucleante 1), AM3 (0,21% de Nucleante 2) e AM4 (0,21% de Nucleante 3).....	72
Figura 25 – Fotomicrografias nos tempos de 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 e 36 min de Microscopia de Luz Polarizada para a amostra AM1 (referência).....	77
Figura 26 - Difratograma de raio-X para: (a) amostra de PP Blendado com EPR sem nucleante (AM1), (b) amostra AM2 (AM1 + Nucleante 1), (c) AM3 (AM1 + Nucleante 2), (d) AM4 (AM1 + Nucleante 3).....	82
Figura 27 - Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico) (fotografias a, b), Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) (fotografias c, d) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico) (fotografias e, f) com acuracidade de 100 μm e 20 μm	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores do expoente n para nucleação heterogênea e crescimento de cristais de polímeros	31
Tabela 2 - Formulações de Blenda PP/EPR com diferentes agentes de nucleação (nucleantes)	39
Tabela 3 - Perfil de temperatura na extrusora de 26 mm, para o processamento das formulações de polipropileno isotático blendados com borracha EPR e os agentes de nucleação	42
Tabela 4 - Classificação de Faixa de Índice de Fluidez de Polipropileno e suas aplicações ...	43
Tabela 5 – Média, Variância e Desvio Padrão do índice de fluidez das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes	48
Tabela 6 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes	49
Tabela 7 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.....	50
Tabela 8 – Média, Variância e Desvio Padrão do módulo de flexão das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes	51
Tabela 9 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados do módulo de flexão das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes	52
Tabela 10 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de módulo de flexão das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.....	53
Tabela 11 – Média, Variância e Desvio Padrão da resistência à tração no escoamento das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes	54
Tabela 12 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da resistência à tração das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes	55
Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.....	55
Tabela 14 – Média, Variância e Desvio Padrão do alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes	56
Tabela 15 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes.....	57
Tabela 16 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3	58

Tabela 17 – Média, Variância e Desvio Padrão da resistência ao impacto Izod a 23°C das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes	59
Tabela 18 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da resistência ao impacto Izod à 23°C das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes.....	59
Tabela 19 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência ao impacto Izod das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.....	60
Tabela 20 – Valores de módulo de flexão, T_m , T_c e ΔH_f para as formulações de blendas de PP/EPR com os agentes nucleantes	61
Tabela 21 – Valores da constante da taxa de cristalização k e índice de Avrami n para as amostras estudadas	65
Tabela 22 – Valores do expoente k_T e m para as amostras estudadas dos gráficos.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS = Polímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

ANOVA = Análise de Variâncias (*analysis of variances*)

AM1 = blenda PP/EPR sem nucleante (referência)

AM2 = blenda PP/EPR com Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico)

AM3 = blenda PP/EPR com Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico)

AM4 = blenda PP/EPR com Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico)

ASTM = Associação Americana para Ensaios de Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

CAS = *Chemical Abstract Service* = número de identificação de produtos químicos

DSC = calorimetria diferencial exploratória

DMM = distribuição de massa molar

EPR = borracha etileno propileno

EPDM = borracha etileno-propileno-dieno

F = razão de duas variâncias amostrais - entre as amostras e dentro das amostras

F crítico = valor crítico o qual abaixo dele rejeita-se a hipótese de significância entre os dados

gl = grau de liberdade (tamanho amostral menos um)

KN = Quilo Newtons = 1.000 Newtons

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MM = massa molar

MOLP = Microscopia Ótica de Luz Polarizada

Mn = massa molecular numérica média

MQ = médias quadradas

Mw = massa molecular ponderal média

MWD = distribuição de massa molar

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBDL = polietileno de baixa densidade linear

ppm = partes por milhão

PP = polipropileno

PPa = polipropileno atático

PPi = polipropileno isotático

PPs = polipropileno sindiotático

SQ = soma dos quadrados (variação)

t = tempo

T = temperatura

T_m = temperatura de fusão cristalina

T_c = temperatura de cristalização

T_{ci} = temperatura de cristalização isotérmica

T_g = temperatura de transição vítrea

T₀ = temperatura de início da cristalização (t=0)

T_{m2} = segunda temperatura de fusão (medida após apagar história térmica da amostra e cristalização com taxa de resfriamento controlada da amostra)

valor-P = área da curva de distribuição do valor F

WAXS = raios-X em alto ângulo

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_v = energia livre para a formação do volume cristalino

ΔG_s = energia livre para a criação da superfície de contato cristal/fundido

ΔG_d = energia livre para a deformação elástica das moléculas

ΔG_m = energia livre de Gibbs

ΔG = barreira termodinâmica de energia livre para nucleação

ΔG_η = barreira cinética de energia livre para a nucleação

ΔH = entalpia

ΔH_f = entalpia de fusão

ΔS = entropia

I^* = taxa de nucleação

k = constante cinética de Avrami

m = expoente de Ozawa

n = expoente de Avrami

nm = nanômetros = 10^{-9} metros

μm = micrômetros = 10^{-6} metros

r = raio do núcleo

r^* = raio crítico

r_{sc} = raio subcrítico

φ = energia livre de superfície/área

Φ = taxa de resfriamento

ϕ = taxa de resfriamento

φ = energia livre de superfície/área

X_t = fração volumétrica cristalina desenvolvida no tempo t à temperatura constante

X_T = cristalinidade relativa na temperatura T

χ_T = cristalinidade absoluta desenvolvida na Temperatura T

χ^∞ = cristalinidade absoluta final

PUBLICAÇÕES

“Study of addition of nucleating agents in crystallization of polypropylene - EPR rubber”

Ricardo B. Martin⁽¹⁾, *Ana R. Morales*⁽¹⁾, *Antonio Rodolfo Jr.*^(1,2), *Lucia H. Innocentini Mei*⁽¹⁾

(1) Department of Materials Engineering and Bioprocess (DEMBio) - School of Chemical Engineering (FEQ), State University of Campinas (UNICAMP), 13081-852, São Paulo, Brazil

(2) Braskem S.A., 05501-050 - São Paulo, Brazil

Submetido para publicação na Revista Polímeros Ciência e Tecnologia.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	19
I. 1 – Introdução.....	19
I.2 – Objetivos.....	21
CAPÍTULO II.....	22
II. 1 – Revisão da Literatura	22
II. 1.1 – Polipropileno	22
II.1.2 – Copolímeros de PP blendados com borracha.....	23
II. 1.3 – Cristalização	24
II.1.4 – Agentes de Nucleação	33
CAPÍTULO III	38
III. 1 – Materiais e Métodos.....	38
III. 1.1 – Materiais.....	38
III. 1.2 – Métodos	40
III. 1.2.1 – Preparação das Formulações	40
III. 1.2.2 – Processamento	40
III. 1.2.3 – Obtenção dos corpos de prova	42
III. 1.2.4 – Índice de Fluidéz	43
III. 1.2.5 – Propriedades Mecânicas	44
III. 1.2.6 – Análises Térmicas	46
III.1.2.7 – Análises Morfológicas.....	46
CAPÍTULO IV	48
IV. 1 – Resultados e Discussões	48
IV. 1.1 – Índice de Fluidéz.....	48
IV. 1.2 – Módulo de Flexão	51
IV. 1.3 – Resistência à Tração.....	54
IV. 1.4 – Alongamento no escoamento	56
IV. 1.5 – Resistência ao Impacto Izod	59
IV. 1.6– Análises Térmicas (DSC).....	61
IV. 1.7– Análises Morfológicas	72
CAPÍTULO V	87
V.1 – Conclusões	87

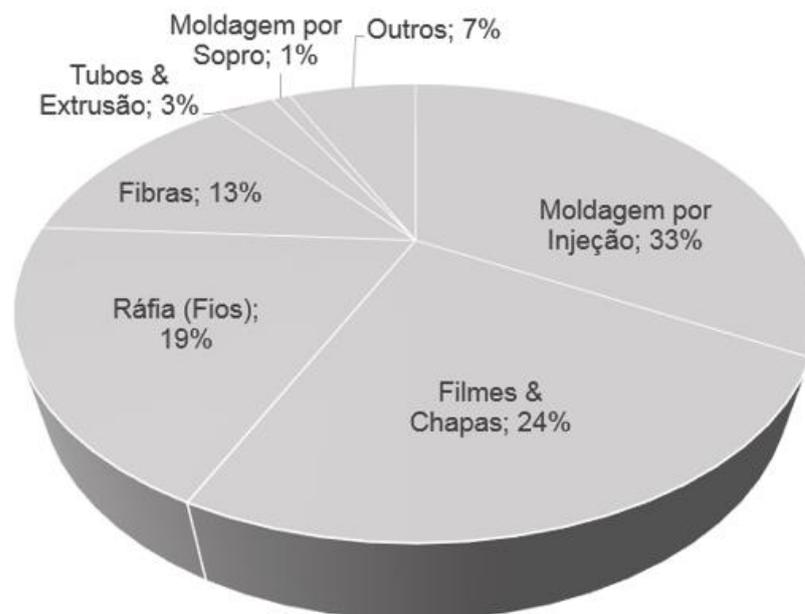
V.2 – Sugestões para Próximos Trabalhos	88
APÊNDICE A – Curvas de DSC das amostras utilizadas para determinação de T_c e T_m	93
APÊNDICE B – Curvas de DSC das amostras: cristalização não isotérmica.....	97
APENDICE C - Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico), Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di- terc-butilfenil) fosfato sódico) com acuracidade de 1 mm, 500 μ m, 100 μ m e 20 μ m.....	103

CAPÍTULO I

I. 1 – Introdução

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo, ultrapassado somente pelo consumo de PEBDL (polietileno de baixa densidade linear) somado ao PEAD (polietileno de alta densidade), tendo uma demanda mundial superior a 60 milhões de toneladas anuais, podendo apresentar uma taxa de crescimento anual até 2018 de aproximadamente 5,0% em capacidade de produção e de consumo (IHS Markit, 2014). Na América do Sul, o consumo de resina de PP foi de 2 milhões e 800 mil toneladas em 2015, com um crescimento médio de 4,0% ao ano (IHS Markit, 2015). Uma das razões do sucesso do PP é a sua versatilidade, o que torna possível que sejam produzidos embalagens rígidas, filmes, produtos e fibras têxteis, peças estruturais automotivas e tubos, dentre outros inúmeros produtos. A Figura 1 mostra os principais mercados de aplicações deste polímero no mundo.

Figura 1 - Os principais mercados de aplicações de PP no mundo em 2014



Fonte: IHS Markit, 2015

A natureza semicristalina do polipropileno permite que as propriedades físicas e mecânicas sejam controladas a partir de uma série de variáveis, tais como: peso e distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, teor e distribuição de comonômeros, estrutura

molecular e morfologia. Os constantes avanços em sistemas catalíticos, processos de polimerização e modificações após a polimerização permitem ao polipropileno ultrapassar as suas propriedades iniciais, tornando-se uma opção de escolha junto a outros tipos de polímeros e materiais. Através da adequação do processo ou da composição, suas propriedades podem variar acentuadamente, como, por exemplo, sua rigidez para se obter um material altamente rígido ou altamente flexível. Com estes constantes aperfeiçoamentos, o polipropileno também pode substituir, em algumas aplicações, os polímeros de engenharia como poliamidas, policarbonato, ABS, blendas ABS-Policarbonato. As propriedades do polipropileno são definidas por sua estrutura (MOORE, 1996), que é relativamente complexa.

Para a obtenção de melhores propriedades no polipropileno são utilizados três diferentes meios. O primeiro é a produção de blendas físicas de homopolímero, com vários tipos e quantidades de borrachas; o segundo é através do desenvolvimento de um copolímero; e o terceiro é adicionando-se agentes nucleantes para reduzir as dimensões dos esferulitos (FENG et al., 1998).

Se comparados aos polipropilenos homopolímeros, a massa molar (MM) e distribuição de massa molar (DMM) desempenham um papel semelhante para as propriedades nos PP copolímeros blendados com borrachas etileno propileno (EPR), ao passo que ocorrem mudanças na estereoespecificidade. A introdução de um comonômero na cadeia polimérica causa uma descontinuidade que afeta de modo acentuado o comportamento de cristalização da macromolécula. Isto pode ser claramente observado na diminuição da velocidade de cristalização, forçando uma baixa cristalinidade total e uma redução da temperatura de fusão associada a uma maior imperfeição na estrutura dos cristais. Copolímeros de PP blendados com EPR exibem redução do módulo de flexão quando comparados a um PP homopolímero, ao passo que a resistência ao impacto é significativamente aumentada.

A taxa de resfriamento utilizada durante o processamento do polímero influencia as propriedades do PP isotático: aumenta ou diminui a cristalinidade, modifica a morfologia e influencia propriedades como resistência à tração, resistência ao impacto, módulo de elasticidade, alongamento, rigidez, permeabilidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, resistência à deformação térmica, e muitas outras (MANRICH, 2004).

Os aditivos são uma classe de substâncias normalmente adicionadas aos polímeros (incluindo o PP) com os objetivos de prevenir a sua degradação durante o processamento e aumentar seu tempo de vida, bem como obter melhor desempenho em suas aplicações finais. Entre os aditivos existe uma categoria chamada de agentes nucleantes, os quais influenciam a

morfologia de polímeros cristalizáveis acelerando a velocidade de cristalização e alterando a estrutura cristalina.

A utilização de agentes nucleantes é extremamente importante no caso de copolímeros blendados com borracha EPR devido a baixas velocidades de cristalização, típicas dessa estrutura de polipropileno. O efeito de agentes nucleantes determina uma cristalinidade bem distribuída, aumentando a rigidez e resultando em melhores propriedades mecânicas dentro dos produtos finais (STEPEK e DAOUST, 1983).

Partículas estranhas, como sílica, talco, ácido adípico, benzoato de sódio, derivados de sorbitol, sais de ácidos carboxílicos e até mesmo pigmentos adicionados ao PP, agem como sementes do processo de nucleação, propiciando a aceleração da taxa de nucleação. Desse modo, a eficiência de um agente nucleante depende do seu tamanho, forma, morfologia, natureza química e do seu comportamento quando incorporado ao polímero (DONG et al., 2008).

I.2 – Objetivos

O foco principal deste trabalho foi estudar o efeito de três agentes nucleantes comerciais na cinética de cristalização, isotérmica e não isotérmica, bem como nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de uma blenda de polipropileno isotático (PPi) com borracha EPR (blenda PP/EPR ou ICP) visando o aumento do módulo de flexão.

CAPÍTULO II

II. 1 – Revisão da Literatura

II. 1.1 – Polipropileno

O polipropileno (PP) é produzido a partir da polimerização do propeno, um dos subprodutos gasosos do refino do petróleo, na presença de um catalisador, sob condições controladas de pressão e temperatura. Por sua vez, o propeno é um hidrocarboneto insaturado, contendo somente átomos de carbono e hidrogênio (ALMADA, 2006).

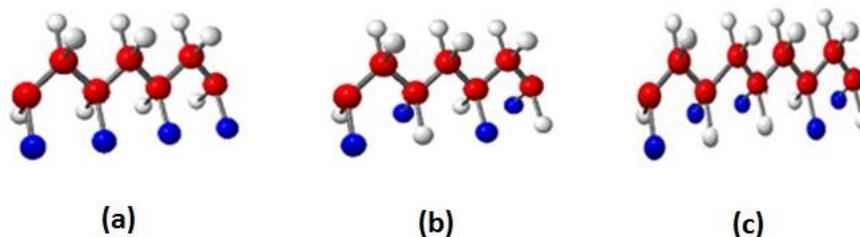
Nos anos subsequentes à sua descoberta, o polipropileno entrou em um desenvolvimento industrial muito intenso, o que o tornou um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados. Além disso, ele apresenta um futuro brilhante face à incrível combinação de performance em custos, propriedades físicas excelentes, adequação aos mais variados processos de transformação e tecnologias limpas utilizadas para sua produção (MOORE, 1996).

Uma das razões de sucesso do polipropileno é sua versatilidade para uso em diversas aplicações, que vão desde filmes finos até peças com grandes dimensões como para-choques e painéis automotivos (IHS Markit, 2015).

Dentre as principais propriedades interessantes do PP estão: a baixa densidade, a fácil processabilidade, a boa resistência a produtos químicos e à umidade, a razoável ductilidade com boa rigidez e o baixo custo em comparação com outros polímeros (MANRICH, 2004).

O PP pode ser obtido em três configurações isoméricas: isotático (PPi), sindiotático (PPs) e atático (PPa), dependendo da configuração do átomo de carbono que contém o grupo metila ligado à cadeia principal, conforme representado na Figura 2.

Figura 2 - Configurações dos isômeros de polipropileno: (a) isotático ou PPi (b) sindiotático ou PPs e (c) atático ou PPa



Devido à regularidade no arranjo sequencial, o PPI possui um alto grau de cristalinidade. As proporções de segmentos PPI, PPs e PPA no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador e pelas condições utilizadas na polimerização. A configuração isotática do PP é a única que tem obtido boas aplicações industriais e, portanto, é a mais importante comercialmente.

Conforme já mencionado, devido a característica de semicristalinidade, o polipropileno permite que suas propriedades físicas e mecânicas possam ser controladas a partir de uma série de variáveis, tais como massa molar média e sua distribuição, grau de cristalinidade, teor e distribuição de comonômeros, estrutura e morfologia.

O polipropileno pode ter suas propriedades iniciais melhoradas com o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos e de processos de homo- e co- polimerização. As propriedades do polipropileno podem ser melhoradas ainda com alterações da resina após as etapas de polimerização (MOORE, 1996).

Com alterações de processo ou de composição da resina, os produtores de polipropileno podem variar acentuadamente suas propriedades, indo de um material quebradiço a um material extremamente resistente ao impacto, por exemplo.

A adequação de propriedades pode ser feita através da copolimerização, formando copolímeros em blocos ou aleatórios; pela introdução de aditivos, como os agentes nucleantes ou ainda com o uso de cargas, como os minerais (MOORE, 1996).

II.1.2 – Copolímeros de PP blendados com borracha EPR

A principal razão para o desenvolvimento de copolímeros de PP blendados com borracha EPR é o aumento de sua resistência ao impacto a baixas temperaturas. Tais copolímeros são denominados “copolímeros de impacto” na indústria automotiva e em outras aplicações. O material consta de uma matriz de PP homopolímero, no qual uma fase elastomérica, geralmente de borracha de copolímeros etileno-propileno (EPR), é dispersa uniformemente. Embora obtidos inicialmente por composição externa aos reatores de polimerização, copolímeros de impacto gerado por reatores foram rapidamente comercializados nos anos 60. A introdução do componente elastomérico resulta num módulo de flexão muito baixo, porém com boa resistência ao impacto, além de diminuição da rigidez e dureza do produto. Como a melhora na resistência ao impacto está relacionada com a quantidade e o tamanho das partículas do componente de borracha, o melhor compromisso entre rigidez e impacto está estritamente relacionado com o grau de dispersão.

Os polipropilenos copolímeros, são formados pela adição de borracha etileno propeno (EPR), ou de etileno-propileno-dieno (EPDM), ou de polietileno ou ainda de plastômeros aos homopolímeros ou aos copolímeros aleatórios de PP. Os teores de borrachas ou outros modificadores de impacto nos PP copolímeros variam de 5 a 25% (ALMADA, 2006).

Já os copolímeros contendo EPR são produzidos através do uso de reatores em sequência. O homopolímero formado no primeiro reator é transferido para um segundo reator, no qual ocorre a copolimerização com eteno, formando regiões de borracha EPR na matriz polimérica.

EPDM, EPR ou polietileno podem ainda ser compostos com o PP homopolímero, após a reação de polimerização, para formar blendas de elevada resistência ao impacto.

Em copolímeros de impacto (ou compostos de PP reforçados com borracha), o mecanismo de reforço atua para impedir que trincas subcríticas se propaguem até formar fraturas na matriz. Quando se iniciam muitas trincas subcríticas na matriz de PP, as partículas de borracha de tamanho adequado (cerca de 0,4 μm) absorvem a energia durante a aplicação de tensão no PP bem como agem para interromper as trincas antes de ocorrer a fratura (MOORE, 1996).

II. 1.3 – Cristalização

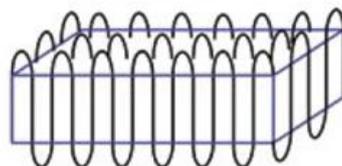
Uma das propriedades mais importantes dos polímeros termoplásticos cristalizáveis, como poliolefinas (PP e PE), poliésteres, poliamidas e poliuretanos, é a capacidade de cristalizar em sólidos semicristalinos a partir do estado fundido. A extensão em que macromoléculas lineares são convertidas em uma morfologia cristalina é função de diversos fatores: condições de cristalização como temperatura, taxa de resfriamento e a situação reológica do polímero (LIEBERWIRTH et al. 2000), bem como a regularidade estrutural da cadeia que possibilita a organização espacial e a formação de regiões cristalinas. Nesta ordenação, as macromoléculas se organizam em uma estrutura regular tridimensional chamado estado cristalino do polímero (BASSETT, 1981).

Para a perfeição da estrutura macromolecular, a presença ou ausência de unidades de um comonômero e os defeitos de estereoregularidade em polímeros, que apresentam tacticidade (o polipropileno é um exemplo), desempenham um papel importante na definição do que pode ser alcançado como grau ótimo de cristalização.

Um modelo proposto para a cristalização do polímero admite a ocorrência de dobras de cadeia que conduz, inevitavelmente, à formação de lamelas cristalinas intra e interligadas

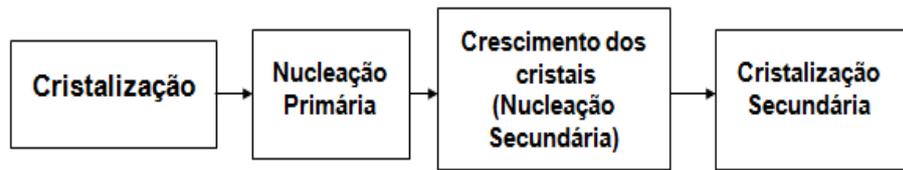
por trechos ou dobras de cadeia, dando origem à morfologia semicristalina nos polímeros cristalizáveis. As dobras são concentradas nas superfícies dessas lamelas, como mostrado na Figura 3, ao passo que o interior é constituído por hastes de longo alcance de cadeia ordenadas.

Figura 3 - Esquema genérico da estrutura molecular de um cristal lamelar polimérico



A espessura depende em grande parte das condições de cristalização e fica normalmente na faixa de 10 a 30 nm. Estas lamelas se estendem lateralmente para até 100 μm . A região de dobra da cadeia não tem ordem de longo alcance e constitui a parte amorfa destes cristais. Apesar de terem sido conhecidos há quase 50 anos, cristais lamelares de polímeros ainda são considerados como modelo de polímeros semicristalinos. Os mecanismos de dobra da cadeia e sua extensão ainda são objetos de estudo (LIEBERWIRTH et al. 2000).

O processo de cristalização de um polímero, a partir do estado fundido, é objeto de muitos estudos e desperta grande interesse por parte da indústria do setor, devido à influência que exerce nas propriedades dos polímeros semicristalinos. Este processo se dá em três etapas: nucleação primária, crescimento dos cristais (nucleação secundária) e cristalização secundária. A nucleação primária é o processo pelo qual os núcleos cristalinos são formados no fundido durante o resfriamento. Depois que o núcleo é formado, uma nova camada cresce na face do núcleo existente com a nucleação secundária, em um processo semelhante à nucleação primária. A cristalização não para com o crescimento dos cristais, mas um processo chamado de cristalização secundária ocorre, causando um aumento na cristalinidade e na espessura dos cristais já formados (GALESKI, 1995 e SILVESTRE et al., 2000).

Figura 4 - Etapas do processo de cristalização

O tamanho do cristalito depende da temperatura de cristalização e da massa molar do polímero. Assim, pode-se encontrar uma grande variação de tamanho de esferulitos (CANEVAROLO, 2006 e WUNDERLINCH, 1973).

A cristalização pode ser monitorada por diversas técnicas, sendo as mais utilizadas a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e a Microscopia Óptica de Luz Polarizada. Na cristalização ocorre a variação de calor latente, o que torna possível avaliar o processo através de métodos calorimétricos, como o DSC. Neste método, a amostra fundida pode ser resfriada utilizando-se diferentes taxas de resfriamento (cristalização não isotérmica) ou ser resfriada rapidamente até uma temperatura previamente selecionada baseada em análises preliminares da amostra (cristalização isotérmica).

Na Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), pode-se observar a morfologia e a medida da taxa de crescimento dos esferulitos. As etapas de aquecimento e resfriamento são usadas para investigar o crescimento isotérmico por medida direta ou fotomicrografia (CANEVAROLO, 2006 e STARKE et al., 1998).

Para que a nucleação ocorra espontaneamente, a variação da energia livre deve ser menor que zero ($\Delta G < 0$), ou seja, no caso da formação de um cristal tem-se que (BASSETT, 1981; CANEVAROLO, 2006; WUNDERLINCH, 1973):

$$\Delta G_{\text{Cristalização}} = G_{\text{Cristal}} - G_{\text{Fundido}} = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (\text{Equação 1})$$

Lembrando que a variação da energia livre total do sistema para a formação de núcleos é:

$$\Delta G_{\text{Formação dos núcleos}} = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_d \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

ΔG_V = energia livre para a formação do volume cristalino

ΔG_S = energia livre para a criação da superfície de contato cristal / fundido

ΔG_d = energia livre para a deformação elástica das moléculas (\approx zero)

Assumindo que o volume ocupado pelo núcleo é esférico, tem-se por considerações geométricas que:

$$\Delta G = (4/3) \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \varphi \text{ (Equação 3)}$$

Sendo:

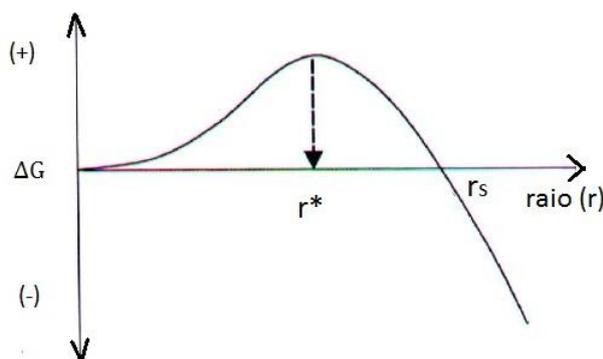
r = raio do núcleo;

$\Delta g_v = \Delta G/V < 0$;

φ = energia livre de superfície / área

Assim, a curva da variação de energia livre ΔG com relação ao raio do núcleo é uma equação de terceiro grau em r , cuja forma está apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Variação da energia livre (ΔG) de um núcleo de cristalização esférico em função do seu raio mostrando o raio crítico r^*



Fonte: BASSETT, 1981 e CANEVAROLO, 2006.

A curva mostrada na Figura 5 é positiva no início, passa por um máximo e depois reduz continuamente tornando-se negativa. 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. O raio do embrião é representado por um raio mínimo r^* , chamado de raio crítico. Valores abaixo deste r^* , chamado de r_{sc} ou raio subcrítico (onde $r_{sc} < r^*$), geram energias livres positivas que, na tentativa de sua redução, faz diminuir o raio do embrião até que ocorra seu desaparecimento. Alguns poucos núcleos que aparecem com o raio acima do valor crítico r^* podem reduzir a energia livre, levando ao aumento do seu raio e ao seu crescimento. Os núcleos com raio acima do raio crítico (r_s) são estáveis e crescem gerando cristais. Isto indica que é necessário um volume mínimo crítico de

cadeias para que o embrião desenvolva, transforme-se em núcleo e depois cresça (BASSETT, 1981 e CANEVAROLO, 2006).

A quantidade de núcleos estáveis formados em um dado intervalo de tempo e em uma dada temperatura pode ser descrito por:

$$I^* = I_0 \exp [-(\Delta G^* + \Delta G_\eta) / kT] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

I^* = taxa de nucleação= número de núcleos / tempo e volume

I_0 = constante

ΔG = barreira termodinâmica de energia livre para nucleação

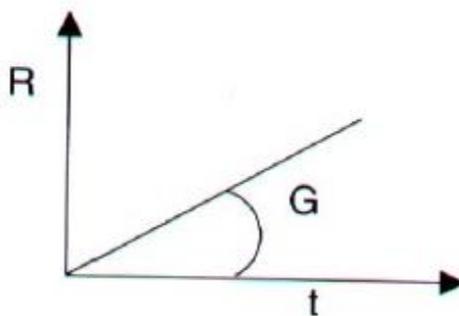
ΔG_η = barreira cinética de energia livre para a nucleação

Acompanhar o crescimento de um dado cristal é muito difícil, mas este processo pode se tornar simplificado se for considerado que a velocidade de crescimento do cristal é a mesma do crescimento do esferulito. A uma temperatura constante, o raio do esferulito aumenta a uma velocidade constante, dita taxa de crescimento linear G (vide equação 5).

$$R = G.t \quad e \quad G = f(T) \quad (\text{Equação 5})$$

Na Figura 6, temos a representação da equação 5:

Figura 6 - Perfil de crescimento de raio (R) de um esferulito a taxa constante (G)

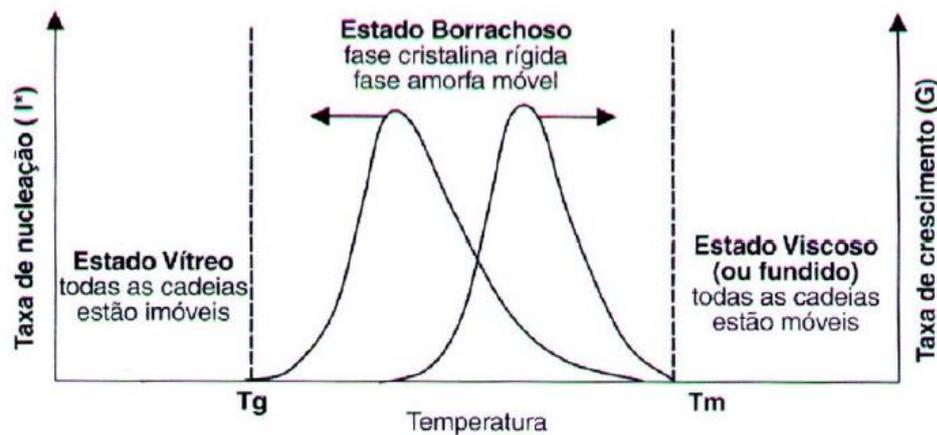


Fonte: CANEVAROLO, 2006.

Como apresentado na Figura 7 abaixo, a taxa de nucleação I^* e de crescimento linear G dos cristais, em função da temperatura, passa por um valor máximo entre as temperaturas características T_g e T_m (Temperaturas de Transição Vítreia e de Fusão Cristalina, respectivamente) do polímero. Em temperaturas abaixo de T_g não existe mobilidade suficiente

para o rearranjo de cadeias, com a conseqüente nucleação e crescimento dos embriões. O polímero encontra-se no estado vítreo com as cadeias rígidas e imóveis. Para temperaturas acima de T_g a mobilidade vai aumentando continuamente, auxiliando a nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura e o valor se aproximando da T_m , a mobilidade vai aumentando continuamente até atingir valores mais elevados, ocorrendo, então, instabilidade e aumento da dificuldade de formação de cristais. Por fim, acima de T_m não há cristais porque o polímero estará no estado viscoso ou fundido.

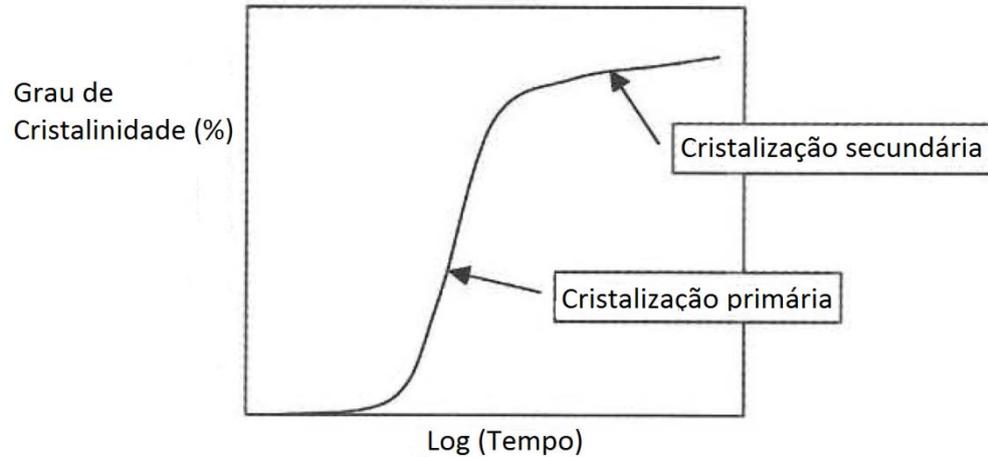
Figura 7 - Variação da taxa de nucleação (I^*) e de crescimento linear dos cristais (G) como função da temperatura de cristalização



Fonte: CANEVAROLO, 2006.

Quando uma quantidade de polímero com propriedade de cristalização é rapidamente resfriada a partir do estado fundido para uma temperatura entre T_g e T_m e mantida constante por um tempo finito, ela começará a cristalizar. Neste ponto, temos a temperatura de cristalização isotérmica, T_{ci} .

O processo de cristalização de polímeros é contínuo e é caracterizado por curvas isotérmicas de forma sigmoidal. Quando a escala de tempo é apresentada na forma logarítmica, a fração cristalina ou cristalinidade relativa inicialmente é zero, havendo um crescimento lento nos primeiros momentos da cristalização. Em seguida, por um período de tempo, o processo torna-se acelerado, voltando a desacelerar no final. Porém, ele pode ainda permanecer constante ou evoluir lentamente com o tempo, como apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Evolução de um processo generalizado de cristalização em função do tempo

Fonte: CANEVAROLO, 2006.

Nesta etapa final ocorre a chamada cristalização secundária, com um aumento na perfeição dos cristais e um espessamento das lamelas (CANEVAROLO, 2006).

Muitos modelos têm sido propostos para um estudo teórico de cinética de cristalização isotérmica, como os propostos por Clark e Hoffmann (1984) e por Tobin (1977).

Dados significativos sobre a cinética de cristalização de um polímero são obtidos aplicando-se a equação de Avrami (equação 6) abaixo:

$$(1-X_t) = \exp(-kt^n) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

X_t = fração volumétrica cristalina desenvolvida no tempo t à temperatura constante,

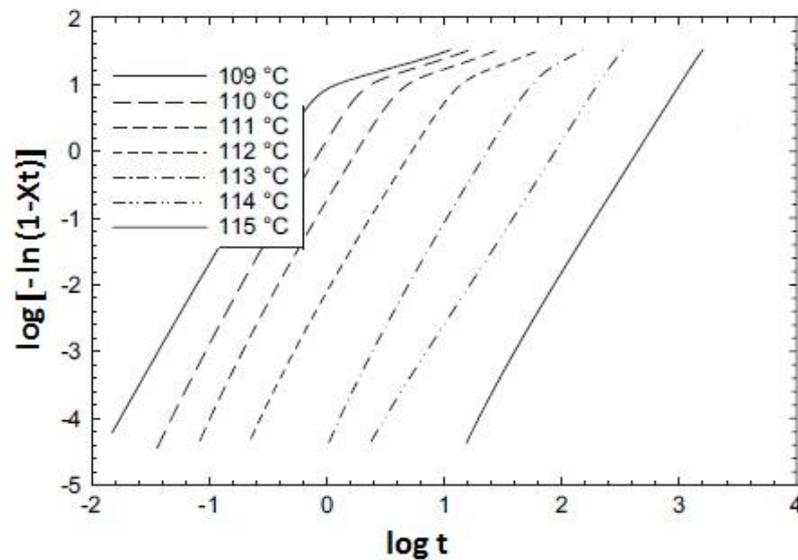
k = constante cinética,

n = expoente de Avrami que representa o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristais.

A equação 6 mostra que a fração do polímero a cristalizar é uma função exponencial do tempo (AVRAMI, 1940). A linearização desta equação leva a um gráfico de $\log(-\ln(1-X_t))$ versus $\log(t)$, que fornece os valores de n (índice de Avrami) e k (constante da taxa de cristalização dependente da temperatura) (SUPAPHOL, 2001).

A Figura 9 mostra a análise das isotermas de cristalização obtidas pela linearização da equação de Avrami (equação 6).

Figura 9 - Análise das isotermas de cristalização pela linearização da equação de Avrami



Fonte: KHARIWALA et al., 2008.

Obtém-se o valor de n com a inclinação da reta do gráfico mencionado e o valor de k pelo antilogaritmo do intercepto de $\log(-\ln(1-X_t))$. O valor de k é influenciado pelas taxas de nucleação e pelo crescimento dos cristais. Já o valor de n está relacionado com os processos de nucleação e crescimento dos cristais, sendo influenciado pelo tipo de nucleação, morfologia dos cristais e ocorrência de cristalização secundária (CANEVAROLO, 2006).

Os valores de n para cada geometria dos cristais de polímeros e o tipo de nucleação são apresentados na Tabela 1 (MANDELKERN, 2004).

Tabela 1 - Valores do expoente n para nucleação heterogênea e crescimento de cristais de polímeros

Tipo de Crescimento dos Cristais	Nucleação Heterogênea
	Crescimento Linear
<i>Sheaf-like</i>	$5 \leq n \leq 6$
Tridimensional	$3 \leq n \leq 4$
Bidimensional	$2 \leq n \leq 3$
Unidimensional	$1 \leq n \leq 2$

A derivação matemática de Evans e Ozawa, estendida da teoria de Avrami, tem sido uma das opções usadas em caso de análises não isotérmicas. Matematicamente, a cristalinidade relativa ($-\chi T/\chi^\infty$) pode ser escrita como uma função da taxa de resfriamento, segundo a equação 7 adaptada da literatura (SUPAPHOL e SPRUIELLI, 1999).

$$1 - \chi_T / \chi^\infty = 1 - X_T = \exp(-k_T / \phi^m) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

χ_T é a cristalinidade absoluta desenvolvida na Temperatura T,

χ^∞ é acristalinidade absoluta final,

X_T é a cristalinidade relativa na temperatura T,

k_T é função da taxa de cristalização não isotérmica,

ϕ é a taxa de resfriamento e

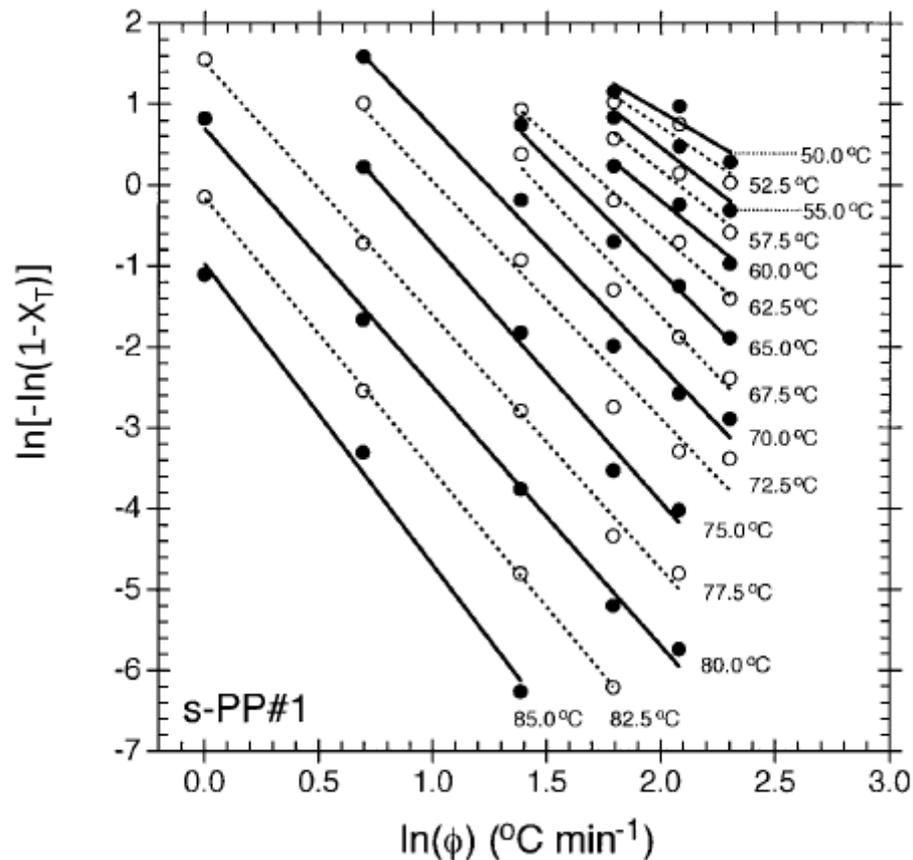
m é o expoente de Ozawa (similar ao expoente de Avrami).

A análise de dados de cristalização não isotérmica pode ser feita através do uso da forma logaritmica da equação 8:

$$\ln(-\ln(1 - X_T)) = \ln k_T - m \ln \phi \quad (\text{Equação 8})$$

Ao ser feito um gráfico de $\ln(-\ln(1 - X_T))$ versus $\ln(\phi)$ para uma temperatura fixa, são obtidos os parâmetros m (Expoente de Ozawa) e k_T (função taxa). A Figura 10 mostra um gráfico de $\ln(-\ln(1 - X_T))$ versus $\ln(\phi)$ em diferentes temperaturas.

Figura 10 - Linearização da análise de Ozawa e Evans em diferentes temperaturas



Fonte: SUPAPHOL e SPRUIELLI, 1999.

Obtém-se o valor de m com o valor negativo da inclinação da reta do gráfico mencionado e o valor de kT é obtido pelo anti-logaritmo do intercepto de $\log(-\ln(1 - X_T))$ (SUPAPHOL e SPRUIELLI, 1999).

II.1.4 – Agentes de Nucleação

Como já mencionado, a morfologia de polímeros semicristalinos é crucial para a sua aplicação. A nucleação homogênea geralmente não proporciona propriedades mecânicas consistentes devido a uma ampla distribuição de tamanhos de cristais, portanto, a cristalização é controlada pelas condições de processamento.

Já na nucleação heterogênea, há presença de cristais de tamanhos consistentes com as mesmas dimensões. Como todos os núcleos estão presentes no início da cristalização, o crescimento é uniforme e o controle da cristalização pode ser feito por agentes nucleantes.

A nucleação heterogênea pode ser causada por resíduos de iniciadores, impurezas, outros fatores ou, principalmente, por adição de um agente de nucleação especializado.

Quando se faz necessário o controle da cristalização, dá-se preferência à adição de um agente de nucleação. Esta nucleação pode ocorrer na superfície de um material de carga ou de reforço.

Os agentes de nucleação devem formar partículas muito pequenas dentro da massa fundida de polímero. Eles tendem a ter estruturas rígidas planares que serão os locais nos quais os primeiros segmentos do polímero irão ancorar e formar os núcleos de embriões estáveis (GALESKI, 1995).

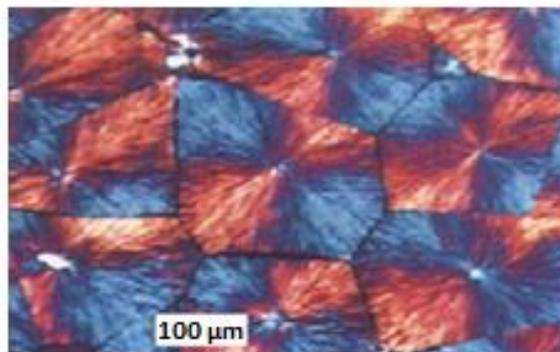
A nucleação diminui à medida que aumenta a temperatura em virtude do menor número de núcleos decorrente da fusão dos cristalitos menores. Por sua vez, a difusão das estruturas aumenta com o aumento da temperatura em virtude da maior mobilidade dos cristalitos formados.

Se o polímero fundido for resfriado rapidamente, muitos núcleos começam a se formar ao mesmo tempo. Por outro lado, se o resfriamento for lento, haverá formação de poucos núcleos e os cristais formados serão maiores.

Comparando-se um polímero ao qual foi adicionado agente nucleante com outro sem este aditivo, submetidos às mesmas condições de resfriamento após fusão, verifica-se que no primeiro há maior concentração de núcleos e, conseqüentemente, mais cristalitos se formam ao mesmo tempo. Destaca-se que, neste caso, um cristalito em formação encontrará as fronteiras de outros cristalitos mais rapidamente, resultando em esferulitos menores (IPIRANGA PETROQUÍMICA, 2003).

A interação da luz com os cristalitos formados tem sido usada para a sua própria caracterização. Os índices de refração da luz na direção radial e tangencial de esferulitos são diferentes, o que resulta na birrefringência característica quando estes são observados sob luz polarizada. Isto corresponde à variação contínua do índice de refração com respeito ao plano de polarização da luz incidente. Desse modo, várias regiões do esferulito transmitem a luz polarizada de forma diferenciada, resultando na aparência de regiões mais claras interceptadas por regiões mais escuras (MAATY et al., 1998), conforme pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Visualização dos esferulitos sob luz polarizada



Fonte: IPIRANGA PETROQUÍMICA, 2003.

O efeito de um agente nucleante depende do seu tipo, da sua concentração, da sua forma de incorporação e das condições de processamento da resina. Os nucleantes podem ser subdivididos em duas classes: substâncias sensíveis à fusão (*melt sensitive*) e substâncias não sensíveis à fusão (*melt insensitive*).

As substâncias sensíveis à fusão possuem temperatura de fusão inferior à temperatura de processamento do polímero (no caso o PP), as quais se dispersam no polímero sob a forma de rede gelatinosa, garantindo uma boa dispersão na resina. O efeito principal sobre o PP é a melhora nas propriedades mecânicas e óticas. Já as substâncias não sensíveis à fusão possuem temperatura de fusão bem acima da temperatura de processamento do polímero. A dispersão no PP, por exemplo, depende fortemente do grau de homogeneização da mistura PP/agente nucleante. O principal efeito destas substâncias é a melhora nas propriedades mecânicas e óticas, porém, o efeito sobre as propriedades óticas depende fortemente do grau de dispersão no polímero (DONG et al., 2008 e Ipiranga Petroquímica, 2003)

Para que o aditivo possa atuar como agente nucleante, ele deve possuir algumas características particulares, como:

- Ser umedecido ou adsorvido pelo polímero;
- Ser insolúvel no polímero;
- Possuir ponto de fusão superior ao do polímero;
- Ser facilmente disperso no polímero de forma que se obtenha dispersão

homogênea e o mais fina possível (MERCIER, 1990).

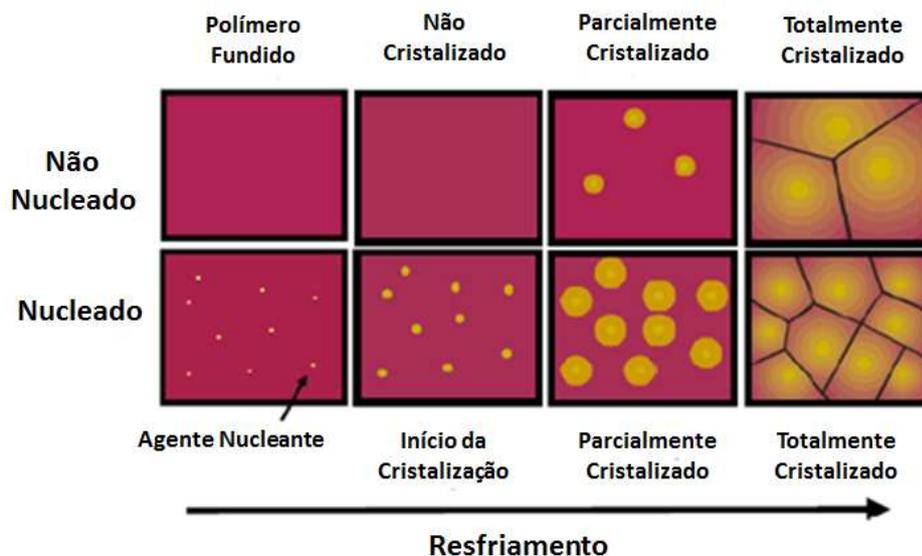
Na prática, as concentrações de nucleante costumam ser inferiores a 0,50% (5.000 ppm), sendo que para concentrações mais elevadas não têm sido detectadas alterações no efeito de nucleação. Para alguns tipos de nucleantes menos efetivos, como o talco, são adicionados teores mais elevados (até 1,0% (10.000 ppm)).

A maioria dos agentes nucleantes produz altos graus de cristalinidade, resultando em aumento da dureza, do módulo de elasticidade (rigidez), da tensão no escoamento e do alongamento no escoamento em comparação ao polímero não nucleado. Além disso, em virtude do menor tamanho dos esferulitos, o material nucleado apresenta propriedades óticas melhores bem como alongamento na ruptura e resistências ao impacto maiores, pois as tensões aplicadas durante o esforço mecânico são distribuídas de forma mais uniforme. A utilização de agentes nucleantes também acarreta ganhos econômicos durante a transformação da resina, particularmente no processo de injeção, pois leva à redução do tempo de resfriamento do molde. Esta redução é consequência da temperatura de cristalização mais elevada e da maior velocidade de cristalização (BOTKIN et al., 2002).

Por outro lado, aditivos inorgânicos como sílica, negro de fumo ou caulim têm fraco efeito nucleante para o PP. Sais de ácidos alifáticos mono ou dibásicos, ou arilalquil ácidos, como succinato de sódio, glutamato de sódio e fenilacetato de alumínio, tem efeito médio. Sorbitóis, sais de ácidos carboxílicos e benzoatos de sódio, potássio ou alumínio possuem efeito pronunciado (KURJA e MEHL, 2001).

Na Figura 12, verificamos um esquema simplificado de um processo de cristalização de um polímero não nucleado e de um nucleado.

Figura 12 - Representação esquemática do processo de cristalização de um polímero não nucleado e de um nucleado



Fonte: DOTSON, 2008.

Nota-se claramente na Figura 12 que a presença do agente nucleante altera a morfologia do produto final e, portanto, suas propriedades.

Tendo em vista tal importância de agentes nucleantes nas propriedades dos polímeros, principalmente térmicas e mecânicas, que definem sua aplicação na indústria de transformação de polímeros de engenharia, a proposta deste trabalho visa ao estudo do comportamento de formulações de PP aditivadas com diferentes nucleantes e o efeito de cada um nas propriedades mecânicas em função da cristalização do polímero e redução do tamanho do esferulito.

CAPÍTULO III

III. 1 – Materiais e Métodos

III. 1.1 – Materiais

Todos os estudos deste trabalho foram feitos com formulações preparadas em condições idênticas. Foi utilizada a resina grau EP 440N do produtor Braskem de índice de fluidez de 12 g/10 min (230°C/2,16 kg), obtida pelo processo de polimerização Spheripol Lyondellbasell (KARGER-KOCSIS, 2009), e massa molar média (M_n) de 73.000 g/mol e massa molecular ponderal média (M_w) de 350.000 g/mol. O grau EP 440N é composto de polipropileno isotático (PPi) com borracha etileno propileno (EPR) já blendados em reator de polimerização. A resina mencionada é tipicamente utilizada em moldagem por injeção de baldes, caixas de bateria, brinquedos, contentores e peças industriais.

Para se obter as formulações em estudo foram feitas avaliações prévias em dezessete formulações com diferentes agentes de nucleação, em diferentes teores, conforme mostrado na Tabela 2. Entre os agentes de nucleação utilizados na avaliação prévia estão o talco micronizado (FERRAGE et al., 2002) tipo GM-7 do fornecedor Magnesita e o benzoato de sódio tipo 40M do fornecedor BASF (JANG et al., 2001), materiais comumente utilizados para a nucleação de polipropileno.

Para os estudos de cinética de cristalização optou-se por escolher as formulações com os maiores valores de módulo de flexão (como mostrado no Capítulo IV). As formulações em destaque na tabela foram renomeadas: F1 como AM1 - PP/EPR Referência, F11 como AM2 – PP/EPR com 0,21% de Nucleante 1, F14 como AM3 – PP/EPR com 0,21% de Nucleante 2, F17 como AM4 – PP/EPR com 0,21% de Nucleante 3.

As diferentes composições de pó foram previamente misturadas com um sistema padrão de aditivos de estabilização: Tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritrilo – CAS 6683-19-8, Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito – CAS 31570-04-4 e um anti-ácido, Estearato de cálcio – CAS 1592-23-0) (KURJA e MEHL, 2001 e MURPHY, 2001).

Tabela 2 - Formulações de Blenda PP/EPR com diferentes agentes de nucleação (nucleantes)

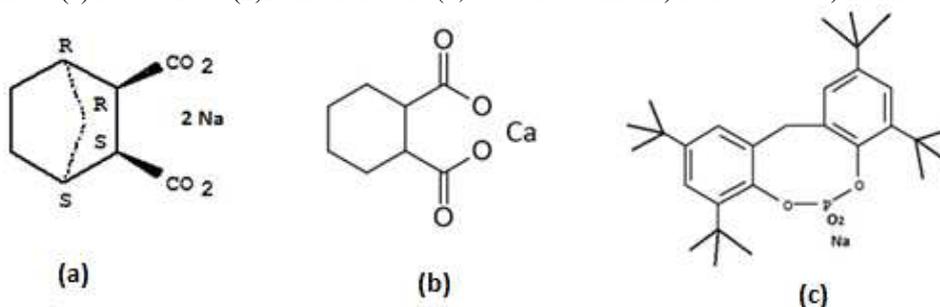
Componente	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Polipropileno isotático (PPi) com borracha etileno propileno (EPR) com aditivação padrão de estabilização	100%	99,93%	99,86%	99,79%	99,58%	99,93%	99,86%	99,79%	99,93%
Talco Micronizado	-	0,07%	0,14%	0,21%	0,42%	-	-	-	-
Benzoato de Sódio	-	-	-	-	-	0,07%	0,14%	0,21%	-
Nucleante 1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07%
Nucleante 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nucleante 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Componente	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17
Polipropileno isotático (PPi) com borracha etileno propileno (EPR) com aditivação padrão de estabilização	99,86%	99,79%	99,93%	99,86%	99,79%	99,93%	99,86%	99,79%
Talco Micronizado	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzoato de Sódio	-	-	-	-	-	-	-	-
Nucleante 1	0,14%	0,21%	-	-	-	-	-	-
Nucleante 2	-	-	0,07%	0,14%	0,21%	-	-	-
Nucleante 3	-	-	-	-	-	0,07%	0,14%	0,21%

Os agentes de nucleação utilizados foram identificados como: Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico – CAS 351870-33-2) Milliken®, ponto de fusão acima de 400°C, Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico - CAS 491589-22-1) Milliken®, ponto de fusão acima de 400°C (Millilken, 2011) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico – CAS 85209-91-2) BASF®, ponto de fusão acima de 400°C (BASF, 2008). Os três agentes de nucleação utilizados não são sensíveis ao calor, pois possuem temperatura de fusão bem acima da temperatura de processamento do polipropileno.

Suas fórmulas estruturais são apresentadas na Figura 13 (a, b, c), respectivamente.

Figura 13 - Fórmulas estruturais dos agentes nucleantes: (a) Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico Milliken®, (b) Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) Milliken® e (c) Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico) BASF®



III. 1.2 – Métodos

III. 1.2.1 – Preparação das Formulações

Antes do início da preparação das formulações, as esferas de polipropileno isotático (PPi) com borracha etileno propileno (EPR) foram secas em estufa com ar circulante à temperatura de 60°C por 3 horas e os aditivos foram usados na forma de pó. Foram preparadas formulações com cada um dos agentes de nucleação mencionados e com as quantidades mencionadas. O polímero puro foi usado como referência enquanto que cada aditivo da mistura em pó foi pesado em uma balança analítica e misturado, de forma homogênea, em um misturador mixer de 10 litros, por 5 minutos para cada formulação.

Na Figura 14 é apresentado o misturador mixer de 10 litros, utilizado para misturar as formulações.

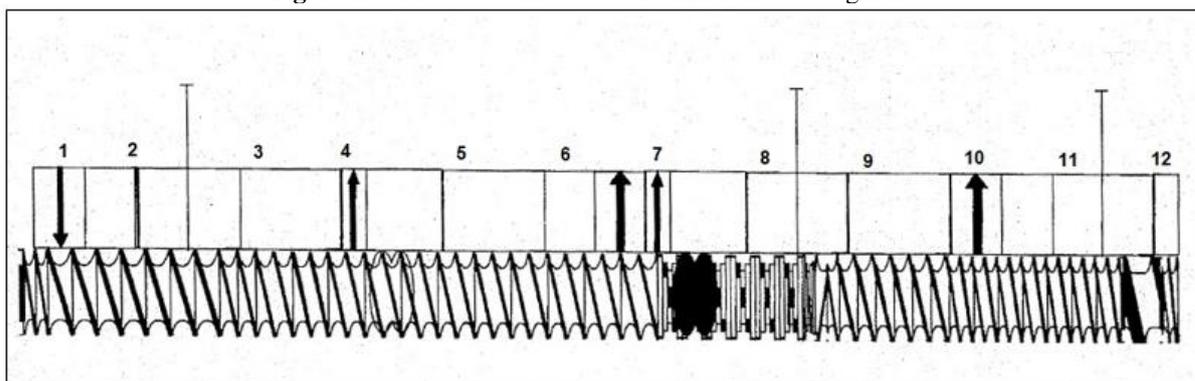
Figura 14 - Misturador mixer com capacidade para 10 litros



III. 1.2.2 – Processamento

As formulações foram processadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotante de 26 mm, com rotação de 300 rpm e $L/D = 40$, com uma vazão de 30 kg/h. O perfil de rosca de extrusão é mostrado na Figura 15 a seguir.

Figura 15 - Rosca de extrusão de 26 mm com seus segmentos



A extrusora de rosca dupla de 26 mm utilizada apresenta mais segmentos destinados à homogeneização e transporte do polipropileno isotático blendados com borracha EPR, havendo somente uma secção de quebra.

Figura 16 - Extrusora de 26 mm



O perfil de temperatura utilizado para o processamento das formulações está apresentado na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Perfil de temperatura na extrusora de 26 mm, para o processamento das formulações de polipropileno isotático blendados com borracha EPR e os agentes de nucleação

Ponto	Temperatura (°C)
Zona 1	180
Zona 2	185
Zona 3	190
Zona 4	195
Zona 5	200
Zona 6	205
Zona 7	210
Zona 8	215
Zona 9	220
Zona 10	220
PDV (Pressure Die Valve)	220
Matriz	230

Como se pode observar na Tabela 3, a extrusora tem 10 zonas de aquecimento e a temperatura entre a zona 1 e a zona 10 variou de 180 a 230 °C para todo o processo de extrusão.

III. 1.2.3 – Obtenção dos corpos de prova

A injeção dos corpos de prova segundo as normas ASTM ocorreu em uma máquina injetora de 75 toneladas de força de fechamento. Todos os corpos de prova injetados foram acondicionados a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

Os parâmetros de processo para a obtenção das amostras foram:

- Velocidade de injeção: 20 m/s
- Pressão de injeção: 45 bar
- Pressão de recalque: 40 bar
- Tempo de recalque: 10 segundos
- Temperatura do cilindro de injeção:
Zona 1 = 180°C / Zona 1 = 180°C / Zona 1 = 180°C/ Zona 1 = 180°C, Bico = 195°C
- Temperatura do molde = 60°C

III. 1.2.4 – Índice de Fluidez

O teste do índice de fluidez (ou *melt flow index*, MFI), de acordo com a norma ASTM D-1238 (*Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*), é a medida da taxa de extrusão (g/10min) da resina fundida através de um orifício de comprimento e diâmetro especificados, sob condições padronizadas de pressão e temperatura. É importante ressaltar que, devido ao fato dessas condições padronizadas variarem de um polímero para outro, não é conveniente comparar essa propriedade entre diferentes polímeros.

O índice de fluidez constitui-se numa indicação da massa molar de polímero variando de forma inversamente proporcional a ela. Assim, uma resina de fluidez baixa proporcionará maior tenacidade ao moldado e uma maior dificuldade de preenchimento de moldes para peças injetadas. Por outro lado, com resina de fluidez mais elevada, serão alcançados melhores resultados no preenchimento dos moldes, ciclos mais curtos, maior brilho e uma rigidez levemente superior (Polipropileno Polibrasil S.A., 2003). As classificações de fluidez são dadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação de Faixa de Índice de Fluidez de Polipropileno e suas aplicações

Faixas de Índice de Fluidez (gramas/ 10 minutos)		
Classificação	Índice de Fluidez	Aplicação
Baixa Fluidez	Menor que 4	Brinquedos, baldes, contentores, tampas, peças de parede espessa
Média Fluidez	4 a 15	Caixas de bateria, embalagens, baldes, contentores, brinquedos
Alta Fluidez	15 a 35	Eletrodomésticos, utilidades domésticas, brinquedos
Extra Alta Fluidez	35 a 50	Peças de parede fina, embalagens, compostos
Ultra Alta Fluidez	Maior que 50	Peças de parede fina, embalagens, compostos

Fonte: Polipropileno Polibrasil S.A, 2003.

A Tabela 4 mostra que as aplicações de polímeros estão diretamente atreladas a sua fluidez, que irá definir o tipo de processamento ao qual um polímero pode ser submetido.

III. 1.2.5 – Propriedades Mecânicas

III. 1.2.5.1 – Módulo de Flexão

O módulo de flexão está relacionado à rigidez da amostra. Através da relação de tensão versus deformação obtida no teste é possível determinar o módulo. Este pode ser expresso através de diferentes formas de cálculo (Módulo de Young, Módulo secante, Módulo tangente, etc).

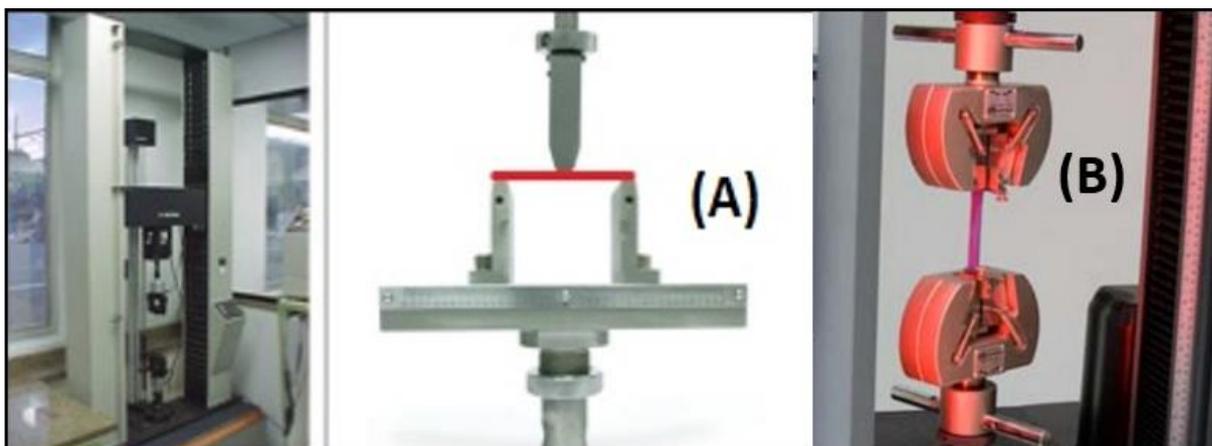
Já o ensaio de flexão das amostras foi realizado segundo a norma ASTM D-790 (*Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials - Método A*), utilizando-se uma máquina universal de ensaios, com célula de carga de 10 KN acoplada a um computador. As amostras foram condicionadas a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, por 40 horas após a injeção, antes de serem analisadas. Foi utilizado o valor do módulo secante a 1% de deformação.

III. 1.2.5.2 – Resistência à Tração

O ensaio de tração das amostras foi realizado segundo a norma ASTM D-638 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*) utilizando uma máquina universal de ensaios com célula de carga de 10 KN acoplada a um computador. As amostras foram condicionadas a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, por 40 horas após a injeção, antes de serem analisadas.

Na Figura 17 é apresentada a máquina universal de ensaios com os detalhes dos corpos de prova nos acessórios.

Figura 17 – Máquina universal de ensaios com os acessórios para os ensaios de flexão (A) e tração (B).



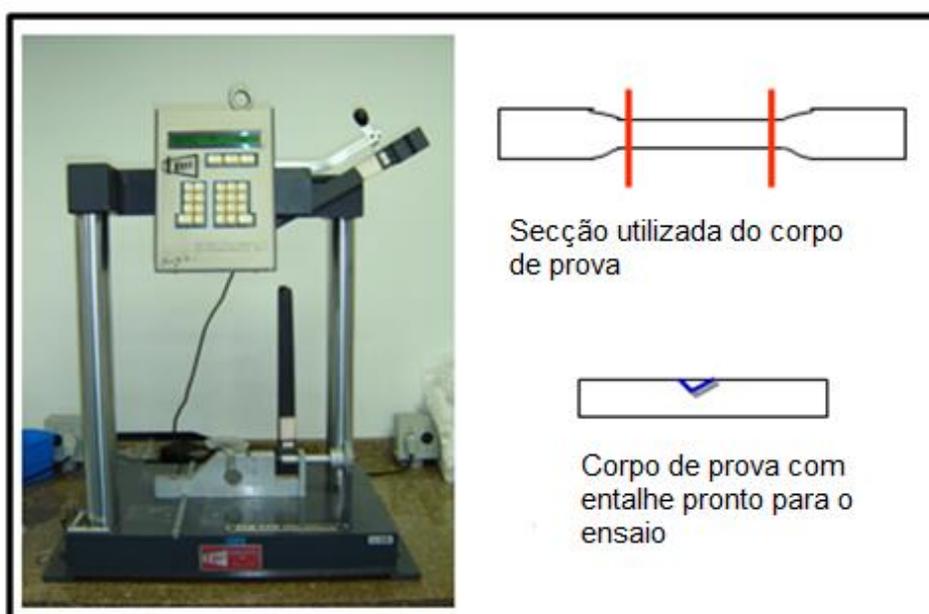
Fonte: Instron.

III. 1.2.5.3 – Resistência ao Impacto Izod

O ensaio de impacto das amostras foi realizado segundo a norma ASTM D-256 (*Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*) utilizando uma máquina tipo pêndulo. As amostras foram condicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, por 40 horas após a injeção, antes de serem analisadas.

Na Figura 18 está apresentado o equipamento de teste utilizado para os ensaios de impacto, com detalhes do corpo de prova utilizado.

Figura 18 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência ao impacto com detalhes do corpo de prova utilizado



Na figura 19 destaca-se a secção do corpo de prova que foi utilizada para desenvolver este ensaio. O referido corpo de prova foi obtido de outro utilizado no ensaio de resistência de tração, no qual foram retiradas as duas secções das extremidades (cabeças) e feito um entalhe.

III. 1.2.6 – Análises Térmicas

Os ensaios de análises térmicas das amostras foram realizados segundo a norma ISO 11357-7 – *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 7: Determination of crystallization kinetics*. O comportamento térmico das formulações foi analisado em um calorímetro diferencial de varredura, com interface para um computador. A escala de temperatura do DSC foi calibrada, utilizando-se Índio como referência (ponto de fusão = 156,78°C). As amostras de 5 a 10 mg foram colocadas em painelas lacradas de alumínio.

Na cinética de cristalização isotérmica, as painelas foram aquecidas até 200°C e depois resfriadas à taxa máxima do calorímetro (140°C/min) com nitrogênio líquido. A temperatura foi mantida a 145°C durante o tempo necessário até a cristalização completa das amostras (cerca de trinta minutos para as amostras estudadas).

Na cinética de cristalização não isotérmica, as painelas foram aquecidas de -20°C até 200°C e resfriadas nas três diferentes taxas de resfriamento (5, 10 e 20°C/min) até a temperatura final de -20°C em atmosfera de nitrogênio. A diferença entre os dois procedimentos é que na cinética de cristalização isotérmica a temperatura é mantida constante, a 145°C, até que ocorra a cristalização completa da amostra. Já na cristalização não isotérmica a temperatura vai diminuindo ao longo do tempo para que ocorra a cristalização.

III.1.2.7 – Análises Morfológicas

III. 1.2.7.1 – Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

O crescimento dos esferulitos foi verificado através de um microscópio de luz polarizada, com controlador de temperatura e uma câmera digital, acoplada a um computador. Uma pequena quantidade de cada amostra, colocada entre duas placas de vidro, foi aquecida até 200°C (temperatura acima do ponto de fusão cristalina do polipropileno isotático, 160°C). Após três minutos nesta temperatura, o aquecimento foi desligado e o crescimento dos esferulitos foi verificado durante o resfriamento controlado a uma taxa de 10°C/min das amostras.

III. 1.2.7.2 – Difração de raio-X

As análises de difração de raio-X em alto ângulo (WAXS) foram realizadas em aparelho empregando-se um filtro de Ni e radiação Cu K α 945, com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As análises das amostras foram realizadas com o ângulo 2θ variando de 10° a 90° .

III. 1.2.7.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um aparelho MEV. Cada amostra foi diretamente colocada sobre um porta-amostra que continha um suporte com uma fita de carbono e o excesso retirado com ar comprimido. O revestimento para condução de superfície foi feito com ouro.

CAPÍTULO IV

IV. 1 – Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das propriedades de interesse das formulações de PPI preparadas, utilizando-se três agentes nucleantes: Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico); Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico).

IV. 1.1 – Índice de Fluidiez

Os valores da média, variância e desvio padrão dos valores de índice de fluidiez na condição de 230°C/2,16 kg são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Média, Variância e Desvio Padrão do índice de fluidiez das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes

Formulações	Média do índice de fluidiez (230°C / 2,16 Kg) (gramas/10 minutos)	Variância ((gramas/10 minutos)²)	Desvio Padrão (gramas/10 minutos)
PP/EPR (Referência)	17,3	0,180	0,424
Com 0,07% Nucleante 1	17,2	0,080	0,283
Com 0,14% Nucleante 1	18,2	0,125	0,354
Com 0,21% Nucleante 1	17,8	0,320	0,566
Com 0,07% Nucleante 2	16,9	0,405	0,636
Com 0,14% Nucleante 2	17,3	0,605	0,778
Com 0,21% Nucleante 2	18,0	0,245	0,495
Com 0,07% Nucleante 3	17,2	0,180	0,424
Com 0,14% Nucleante 3	18,1	0,080	0,283
Com 0,21% Nucleante 3	17,6	0,045	0,212

A Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez sem e com os Nucleantes é mostrada na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Sem nucleante	2	34,6	17,3	0,18		
Com nucleante	18	316,7	17,59444	0,33232		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,156056	1	0,156056	0,481864	0,496441	4,4138734
Dentro dos grupos	5,829444	18	0,323858			
Total	5,9855	19				

Como $F < F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} > 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, a presença do nucleante não altera de maneira estatisticamente significativa o valor do índice de fluidez da blenda PP/EPR.

A Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez comparando-se os Nucleantes 1, 2 e 3 é mostrada na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de índice de fluidez das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	6	106,2	17,6916667	0,35641667		
Nucleante 2	6	105,9	17,6416667	0,29141667		
Nucleante 3	6	106,1	17,675	0,18375		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00777778	2	0,00388889	0,01402946	0,9860814	3,6823203
Dentro dos grupos	4,15791667	15	0,27719444			
Total	4,16569444	17				

Como $F < F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} > 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, o tipo de nucleante não altera de maneira estatisticamente significativa o valor do índice de fluidez da blenda PP/EPR.

Os resultados encontrados estão dentro do esperado para o uso de agentes nucleantes no PP. Resultados semelhantes da não alteração de índice de fluidez foram também obtidos por Vieira (2007) com o uso de agentes nucleantes em PPI Randômico.

A importância do índice de fluidez na moldagem por injeção está diretamente ligada à qualidade do artigo final. O moldador, ao desejar a peça injetada, necessita de rapidez e de peças perfeitas isentas de falhas, como chupagem, pontos queimados, empenamento, etc. Um MFI na faixa de 17 a 18 g/10 min, conforme mostrado na Tabela 4 anteriormente, é considerado um polímero de alta fluidez e, como verificado industrialmente, garante um bom fluxo do material fundido dentro do molde, resultando em um produto bem-acabado e com alta qualidade. Assim, verifica-se neste trabalho que o uso de agentes nucleantes não interferiu no fluxo dos materiais estudados, propriedade muito importante para manter a constância de um processo de moldagem. A contração de moldagem também não foi alterada com o uso dos agentes nucleantes.

IV. 1.2 – Módulo de Flexão

O módulo de flexão é função direta da rigidez de um polímero e seu valor encontrado neste trabalho para a blenda PP/EPR foi compatível com valores típicos (BRANDRUP et al., 2005). Na Tabela 8 abaixo são mostrados a média, a variância e o desvio padrão dos valores de módulo de flexão das formulações.

Tabela 8 – Média, Variância e Desvio Padrão do módulo de flexão das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes

Formulações	Média do módulo de flexão (MPa)	Variância (MPa²)	Desvio Padrão (MPa)
PP/EPR (Referência)	1097,8	700,52	26,50
Com 0,07% Nucleante 1	1249,2	115,96	10,77
Com 0,14% Nucleante 1	1253,5	137,83	11,74
Com 0,21% Nucleante 1	1256,3	60,23	7,76
Com 0,07% Nucleante 2	1265,1	231,88	15,23
Com 0,14% Nucleante 2	1262,5	163,39	12,78
Com 0,21% Nucleante 2	1319,4	91,38	9,56
Com 0,07% Nucleante 3	1260,4	1162,71	34,10
Com 0,14% Nucleante 3	1300,4	264,49	16,26
Com 0,21% Nucleante 3	1306,1	168,99	13,00

É possível verificar que na Tabela 8 que houve um aumento entre 14% e 20% nos valores de módulo de flexão com a incorporação dos agentes nucleantes em comparação com a blenda PP/EPR pura. Isso se deve a maior área superficial de contato com a matriz, proporcionada pelo maior número de cristalitos com menor tamanho, garantindo, assim, que o material possa suportar uma solicitação mecânica maior ao se tornar mais rígido.

Na Tabela 9 é mostrado a Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de módulo de flexão sem e com os Nucleantes.

Tabela 9 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados do módulo de flexão das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Sem nucleante	10	10978	1097,8	700,52		
Com nucleante	90	114729	1274,77	863,5292		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	281854,81	1	281855	332,157	3,03699E-33	3,93811
Dentro dos grupos	83158,78	98	848,559			
Total	365013,59	99				

Como $F \gg F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} \ll 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, a presença do nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor do módulo de flexão da blenda PP/EPR.

Na Tabela 10 é mostrado Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de módulo de flexão das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.

Tabela 10 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de módulo de flexão das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	30	37590	1253	106,275862		
Nucleante 2	30	38470	1282,33333	862,850574		
Nucleante 3	30	38669	1288,96666	923,067816		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	21980,4666	2	10990,2333	17,4245852	4,32E-07	3,101295
Dentro dos grupos	54873,6333	87	630,731417			
Total	76854,1	89				
Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 2	30	38470	1282,33333	862,850574		
Nucleante 3	30	38669	1288,96666	923,067816		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	660,016666	1	660,016666	0,73913418	0,393478	4,006872
Dentro dos grupos	51791,6333	58	892,959195			
Total	52451,65	59				

O valor de módulo de flexão encontrado para o Nucleante 1 é realmente menor que os demais nucleantes. Como $F > F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} < 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, o tipo de nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor do módulo de flexão da blenda PP/EPR. Os Nucleantes 2 e 3 não apresentam diferença estatisticamente significativa.

Valores de módulo de flexão aumentados com o uso do Nucleante 3 também foram obtidos por LONG et al. (2015) em PPi homopolímero.

Este aumento de valores de modulo de flexão foi obtido de modo semelhante em amostras de PPI Homopolímero misturados com agentes nucleantes conforme obtido por Azeredo (2010).

IV. 1.3 – Resistência à Tração

A média, a variância e o desvio padrão dos valores de resistência à tração antes e após a adição de agentes nucleantes na blenda PP/EPR estão mostrados na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11 – Média, Variância e Desvio Padrão da resistência à tração no escoamento das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes

Formulações	Média da resistência à tração no escoamento (MPa)	Variância (MPa²)	Desvio Padrão (MPa)
PP/EPR (Referência)	22,4	0,060	0,246
Com 0,07% Nucleante 1	25,0	0,003	0,053
Com 0,14% Nucleante 1	24,9	0,025	0,158
Com 0,21% Nucleante 1	25,3	0,012	0,110
Com 0,07% Nucleante 2	25,0	0,002	0,047
Com 0,14% Nucleante 2	24,7	0,017	0,129
Com 0,21% Nucleante 2	25,5	0,047	0,216
Com 0,07% Nucleante 3	24,7	0,060	0,245
Com 0,14% Nucleante 3	25,2	0,019	0,137
Com 0,21% Nucleante 3	25,3	0,016	0,127

Pelos valores observados na Tabela 11 há um aumento médio de 11% da resistência à tração no escoamento da blenda PP/EPR com a adição dos três agentes nucleantes.

Na Tabela 12 é mostrado a Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração sem e com os Nucleantes.

Tabela 12 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da resistência à tração das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Sem nucleante	10	223,6	22,36	0,0604444		
Com nucleante	90	2255,6	25,06222	0,0900175		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	65,718044	1	65,71804	752,77033	8,71975E-48	3,938111
Dentro dos grupos	8,5555556	98	0,087302			
Total	74,2736	99				

Como $F \gg F_{crítico}$ e $\text{valor-P} \ll 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, a presença do nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor da resistência à tração no escoamento da blenda PP/EPR.

Na Tabela 13 é mostrado Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.

Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	30	751,8	25,06	0,0397241		
Nucleante 2	30	751,8	25,06	0,1217931		
Nucleante 3	30	752	25,066667	0,1147126		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,0008889	2	0,0004444	0,0048269	0,995185	3,1012958
Dentro dos grupos	8,0106667	87	0,0920766			
Total	8,0115556	89				

Como $F < F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} > 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, o tipo de nucleante não altera de maneira estatisticamente significativa o valor da resistência à tração no escoamento da blenda PP/EPR.

Todos os agentes nucleantes tem comportamento similar com relação ao aumento de tração no escoamento se comparados com a blenda PP/EPR de referência. Verifica-se que ao variar os teores de agentes de nucleação, de 0,07% a 0,21%, não há um aumento significativo na propriedade de resistência à tração. Esta constatação ocorre independente do agente de nucleação utilizado.

A presença de agente nucleante produz uma estrutura esferulítica mais fina nas amostras de blendas PP/EPR nucleadas, o que gera valores maiores de rigidez em relação à amostra não nucleada (LOTTI, CORREA e CANEVAROLO, 2000).

Resultados semelhantes de resistência à tração no alongamento foram obtidos por Vieira (2007) em PPI Randômico misturados com os Nucleantes 1, 2 e 3.

IV. 1.4 – Alongamento no escoamento

Os valores da média, variância e desvio padrão dos valores obtidos de alongamento no escoamento das amostras estudadas são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Média, Variância e Desvio Padrão do alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes

Formulações	Média do alongamento no escoamento (%)	Variância (%²)	Desvio Padrão (%)
PP/EPR (Referencia)	6,0	0,856	0,925
Com 0,07% Nucleante 1	4,3	0,676	0,822
Com 0,14% Nucleante 1	4,6	0,104	0,322
Com 0,21% Nucleante 1	4,1	0,340	0,583
Com 0,07% Nucleante 2	4,2	0,126	0,355
Com 0,14% Nucleante 2	4,3	0,085	0,291
Com 0,21% Nucleante 2	3,9	0,189	0,435
Com 0,07% Nucleante 3	3,9	0,192	0,438
Com 0,14% Nucleante 3	3,6	0,279	0,528
Com 0,21% Nucleante 3	3,9	0,120	0,347

Na Tabela 15 é mostrado a Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento sem e com os Nucleantes.

Tabela 15 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Sem nucleante	10	60,3	6,03	0,85567		
Com nucleante	90	367,4	4,08222	0,288		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	34,1445	1	34,1445	100,387	1,09873E-16	3,93811
Dentro dos grupos	33,3326	98	0,34013			
Total	67,4771	99				

Como $F > F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} < 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, a presença do nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor do alongamento no escoamento do material.

Na Tabela 16 é mostrado Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.

Tabela 16 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de alongamento no escoamento das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	30	129,2	4,3066667	0,399954		
Nucleante 2	30	123,9	4,13	0,1442414		
Nucleante 3	30	114,3	3,81	0,2085172		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3,8028889	2	1,9014444	7,5783679	0,0009246	3,1012958
Dentro dos grupos	21,828667	87	0,2509042			
Total	25,631556	89				
Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	30	129,2	4,3066667	0,399954		
Nucleante 2	30	123,9	4,13	0,1442414		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,4681667	1	0,4681667	1,720583	0,1947866	4,0068729
Dentro dos grupos	15,781667	58	0,2720977			
Total	16,249833	59				

Como $F > F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} < 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, o tipo de nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor do alongamento no escoamento do material.

O Nucleante 3 é o que realmente apresenta o menor valor de alongamento no escoamento entre os nucleantes.

Os Nucleantes 1 e 2 não tem diferença estatisticamente significativa nos valores de alongamento no escoamento.

IV. 1.5 – Resistência ao Impacto Izod

Os valores da média, variância e desvio padrão dos valores obtidos no ensaio de impacto tipo Izod das amostras estudadas são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Média, Variância e Desvio Padrão da resistência ao impacto Izod a 23°C das formulações de PP/EPR com os agentes nucleantes

Formulações	Média da resistência ao impacto Izod a 23°C (J/m)	Variância ((J/m) ²)	Desvio Padrão (J/m)
PP/EPR (Referência)	117,4	40,55	6,37
Com 0,07% Nucleante 1	98,6	29,41	5,42
Com 0,14% Nucleante 1	94,2	84,07	9,17
Com 0,21% Nucleante 1	93,0	38,95	6,24
Com 0,07% Nucleante 2	98,9	100,34	10,02
Com 0,14% Nucleante 2	94,6	27,99	5,29
Com 0,21% Nucleante 2	89,6	31,29	5,59
Com 0,07% Nucleante 3	98,3	123,9	11,13
Com 0,14% Nucleante 3	92,4	36,92	6,08
Com 0,21% Nucleante 3	92,00	60,01	7,75

Na Tabela 18 abaixo é mostrado a Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência ao impacto Izod sem e com os Nucleantes.

Tabela 18 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da resistência ao impacto Izod à 23°C das formulações de PP/EPR sem e com os agentes nucleantes

Anova: fator único						
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Sem nucleante	8	939	117,375	40,553571		
Com nucleante	72	6811,8	94,6083333	62,355986		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3731,912	1	3731,912	61,78727	1,7523E-11	3,96347205
Dentro dos grupos	4711,15	78	60,399359			
Total	8443,062	79				

Como $F > F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} < 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, a presença do nucleante altera de maneira estatisticamente significativa o valor do impacto Izod da blenda PP/EPR.

Na Tabela 19 é mostrado Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência ao impacto Izod das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3.

Tabela 19 – Análise de Variância (ANOVA) dos resultados de resistência ao impacto Izod das formulações de PP/EPR com os Nucleantes 1, 2 e 3

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Nucleante 1	24	2286	95,229167	52,391721		
Nucleante 2	24	2264	94,345833	63,64346		
Nucleante 3	24	2262	94,25	75,846957		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	13,985833	2	6,9929167	0,1093314	0,8965882	3,129644
Dentro dos grupos	4413,2892	69	63,960713			
Total	4427,275	71				

Como $F < F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} > 0,05$ indicam que, para um nível de confiança de 95%, o tipo de nucleante não altera de maneira estatisticamente significativa o valor do impacto Izod da blenda PP/EPR.

A partir dos valores observados, percebe-se uma clara redução dos valores das amostras da blenda PP/EPR em presença de agentes nucleantes. Com a adição dos agentes nucleantes, há a redução dos tamanhos dos esferulitos como verificado nas análises morfológicas deste trabalho. Como esperado, com a redução dos valores de resistência ao impacto Izod, houve um aumento de rigidez das amostras com agentes nucleantes. Também é verificada esta mesma redução em PPI Randômico como descrito por Azeredo (2010).

IV. 1.6– Análises Térmicas (DSC)

As análises térmicas das formulações com a técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foram realizadas com base nas amostras que mostraram maiores valores de módulo de flexão com cada um dos três agentes nucleantes.

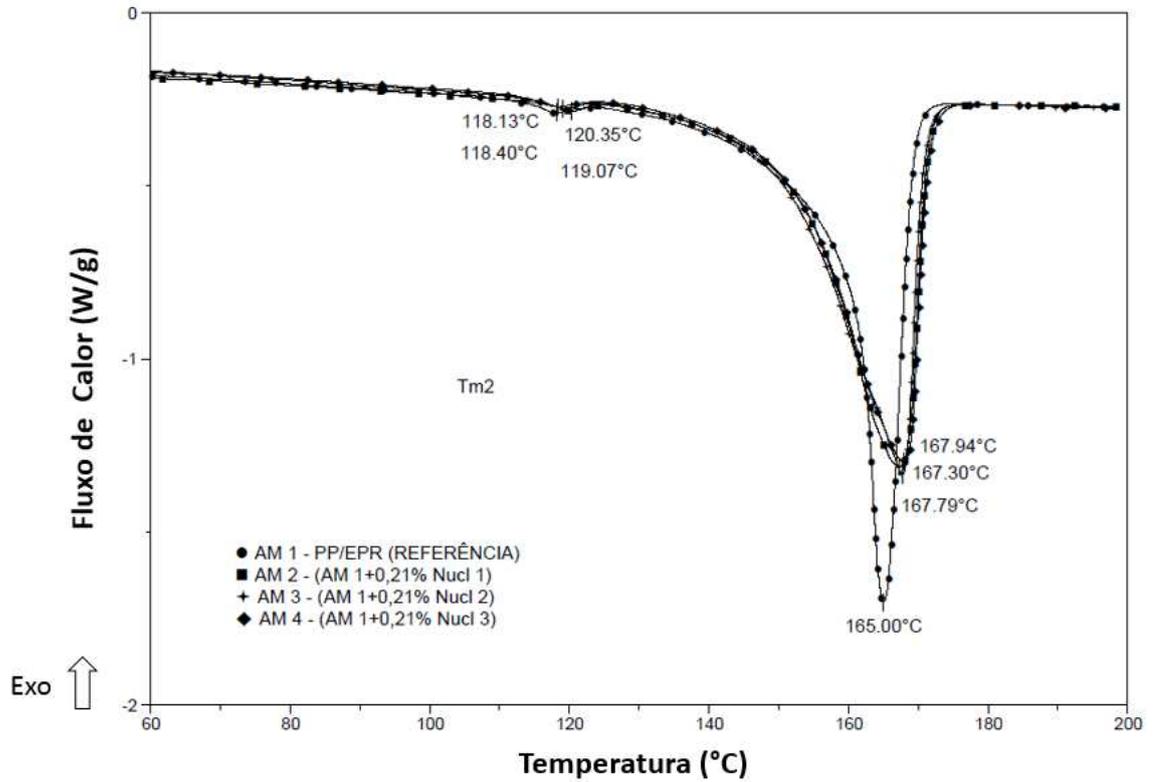
Na Tabela 20 são apresentados os valores médios do módulo de flexão para as formulações das blendas de PP e EPR bem como os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de fusão (ΔH_f), para a blenda pura e modificada com os agentes nucleantes obtidos por análise térmica.

Tabela 20 – Valores de módulo de flexão, T_m , T_c e ΔH_f para as formulações de blendas de PP/EPR com os agentes nucleantes

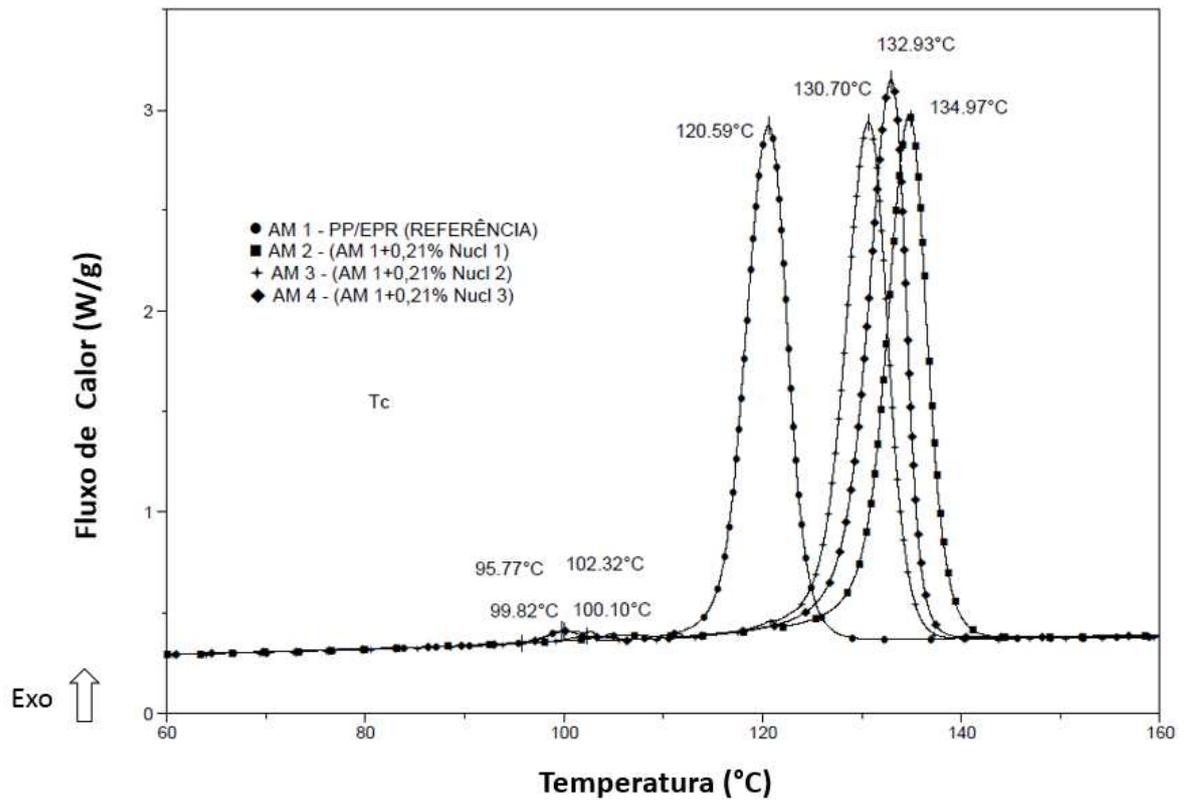
Formulações	Módulo de flexão (MPa)	T_m (°C)	T_c (°C)	(ΔH_f) (J/g)
AM1 – PP Blendado com EPR	1098 \pm 26	165,00	120,56	97,87
AM2 - (AM1 + 0,21% Nucleante 1)	1256 \pm 14	167,07	134,72	103,3
AM3 - (AM1 + 0,21% Nucleante 2)	1319 \pm 14	167,37	130,60	103,4
AM4 - (AM1 + 0,21% Nucleante 3)	1306 \pm 28	167,58	132,74	102,9

Na Figura 19 (a) e (b) são apresentadas as curvas de aquecimento e resfriamento das amostras estudadas para as taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, respectivamente.

Figura 19 – Termogramas das amostras de PP/EPR com agentes nucleantes: aquecimento (a) e resfriamento (b)



(a)



(b)

É possível verificar que, embora muito discreto, há um aumento nos valores da temperatura de fusão cristalina (T_m) quando se compara o polímero de referência com amostras contendo nucleantes, sugerindo a formação de cristais mais perfeitos para as amostras nucleadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Long et al. (2015), em PPI homopolímero utilizando o Nucleante 3.

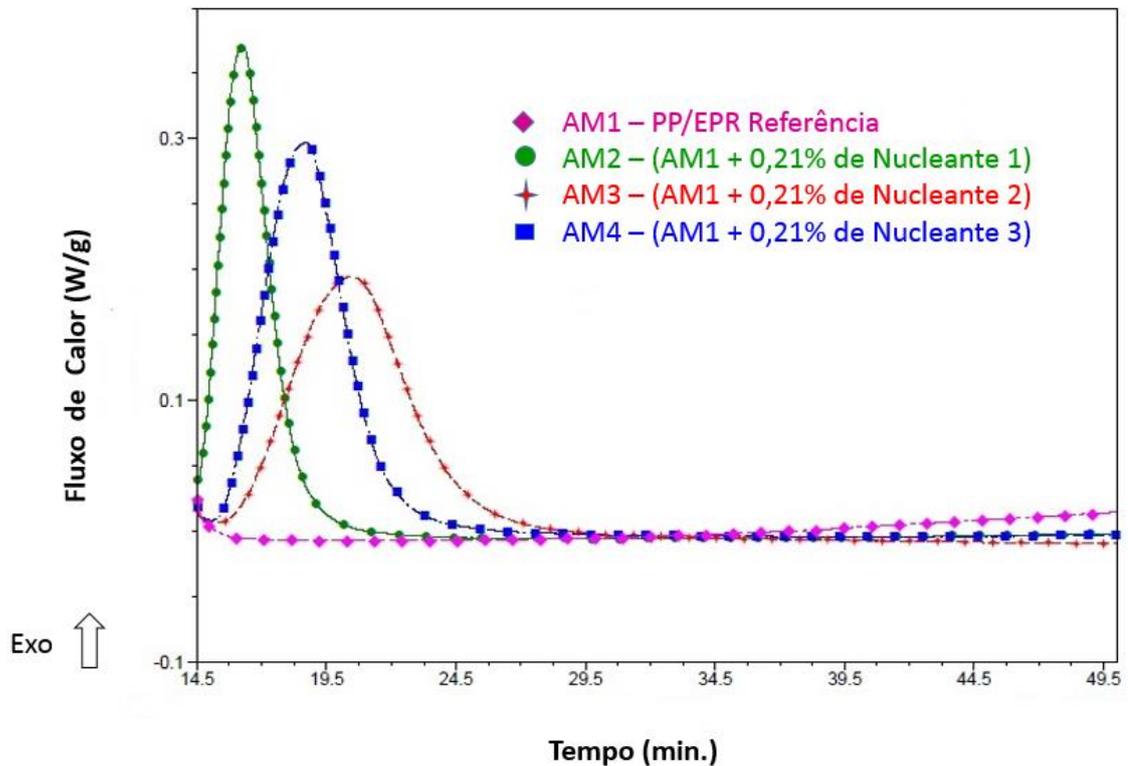
Nas amostras com agentes nucleantes, observa-se, como esperado, significativos deslocamentos de T_c para mais altas temperaturas. Também foram obtidos resultados semelhantes por Libster, Aserin e Garti (2007).

Este efeito é mais pronunciado para a amostra 2 que apresenta um aumento em T_c de 14°C , evidenciando a maior efetividade do Nucleante 1. Isso se deve possivelmente pela diferença de tamanho de partículas dos agentes nucleantes utilizados, o que foi evidenciado na microscopia eletrônica de varredura (MEV) como será mostrado adiante. Verifica-se também um pequeno aumento da entalpia quando se compara a blenda pura com as amostras contendo nucleantes, indicando um pequeno aumento no grau de cristalinidade. Por fim, os valores de ΔH_f não diferem em função do tipo de nucleante utilizado, todavia ajudam a explicar o aumento do módulo.

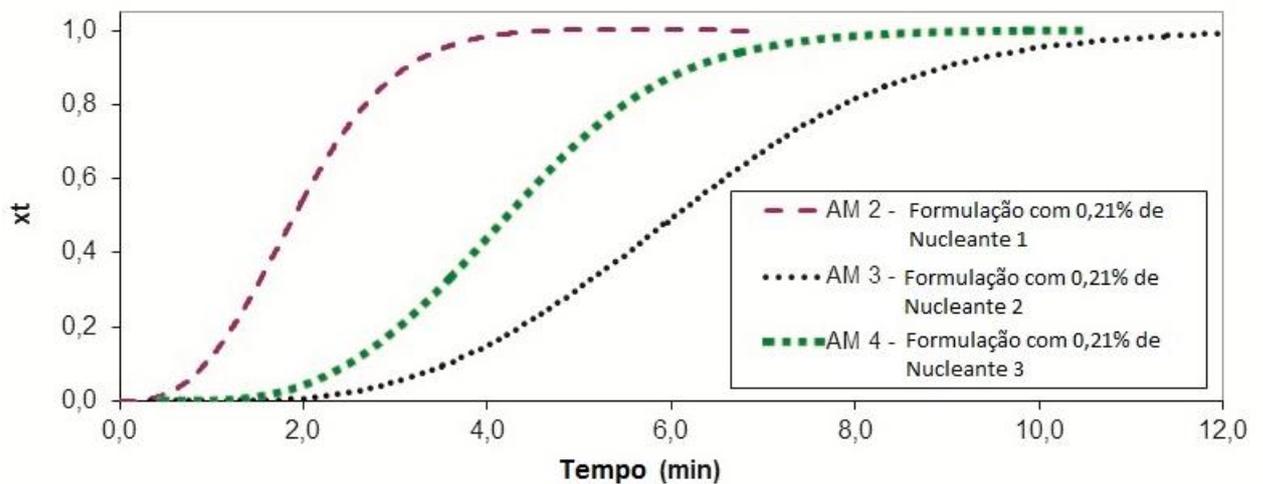
Foi feita também uma análise prévia de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para se determinar a temperatura mínima de cristalização que permitiu escolher o valor de 145°C para o estudo da cinética de cristalização isotérmica. A temperatura foi escolhida por estar entre a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) das amostras. Foi verificado que, nesta temperatura, as amostras mostraram uma cristalização completa com um formato da curva em forma sigmoidal distintos entre si. Em temperaturas abaixo de 145°C , percebe-se que a cristalização é muito rápida e as curvas apresentam-se achatadas, impossibilitando a distinção entre as amostras. Não foram feitas análises em temperaturas maiores que 145°C , pois nesta temperatura já foi possível observar curvas distintas de cristalização entre as amostras.

Nas Figuras 20 (a) e (b) abaixo estão apresentados os gráficos de cinética de cristalização isotérmica das formulações estudadas nesta temperatura.

Figura 20 – Gráficos de: (a) DSC e (b) da cinética de cristalização isotérmica a 145 °C da blenda PP/EPR com os nucleantes



(a)



(b)

O formato do gráfico da figura 20(b) condiz com o observado na literatura para cinética de cristalização isotérmica (FOREMAN e BLAINE, 1995). Observam-se diferenças

significativas na taxa de cristalização entre as amostras, sendo que o aditivo mais efetivo foi o Nucleante 1, seguido pelo Nucleante 3 e pelo Nucleante 2. É importante ressaltar que a curva de conversão da amostra 1 não foi apresentada devido ao fato de ela se cristalizar muito lentamente na temperatura estudada (145°C).

Por sua vez, a linearização da equação de Avrami levou a um gráfico de $\log(-\ln(1-X_t))$ versus $\log(t)$, fornecendo os valores de n (índice de Avrami) e k (constante da taxa de cristalização dependente da temperatura). O gráfico é mostrado na Figura 21, e os resultados de n e k se encontram na Tabela 21.

Figura 21 – Gráfico da Linearização da Cinética de Cristalização Isotérmica a 145°C

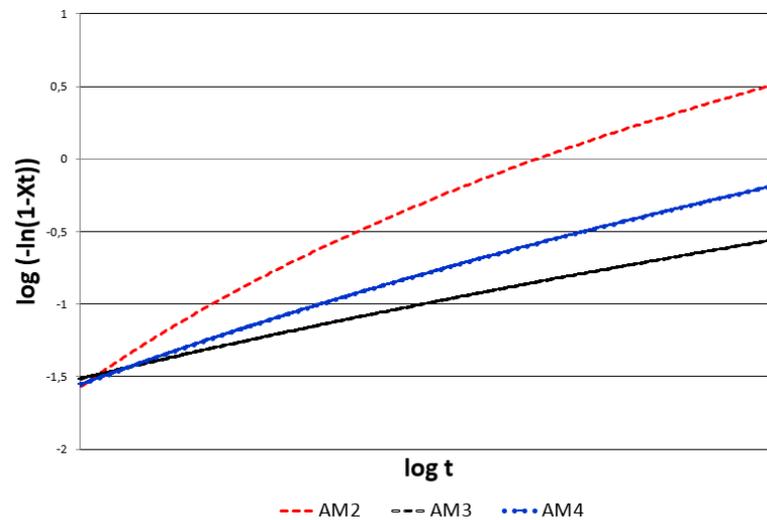


Tabela 21 – Valores da constante da taxa de cristalização k e índice de Avrami n para as amostras estudadas

Formulações	k	n
AM1 – PP Blendado com EPR (Referência)	-	-
AM2 – (AM1 + 0,21% Nucleante 1)	0,28	2,55
AM3 – (AM1 + 0,21% Nucleante 2)	0,25	3,34
AM4 – (AM1 + 0,21% Nucleante 3)	0,25	3,34

Pelos valores de n encontrados e comparados com os dados da Tabela 1, verifica-se que as amostras nucleadas AM2, AM3 e AM4 têm um crescimento de cristais com características tridimensionais.

Para o estudo de cinética em condições não isotérmicas, considerou-se a seguinte relação entre o tempo e a temperatura de cristalização:

$$t = T_0 - T / \Phi \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

t é tempo,

T_0 é a temperatura de início da cristalização ($t=0$),

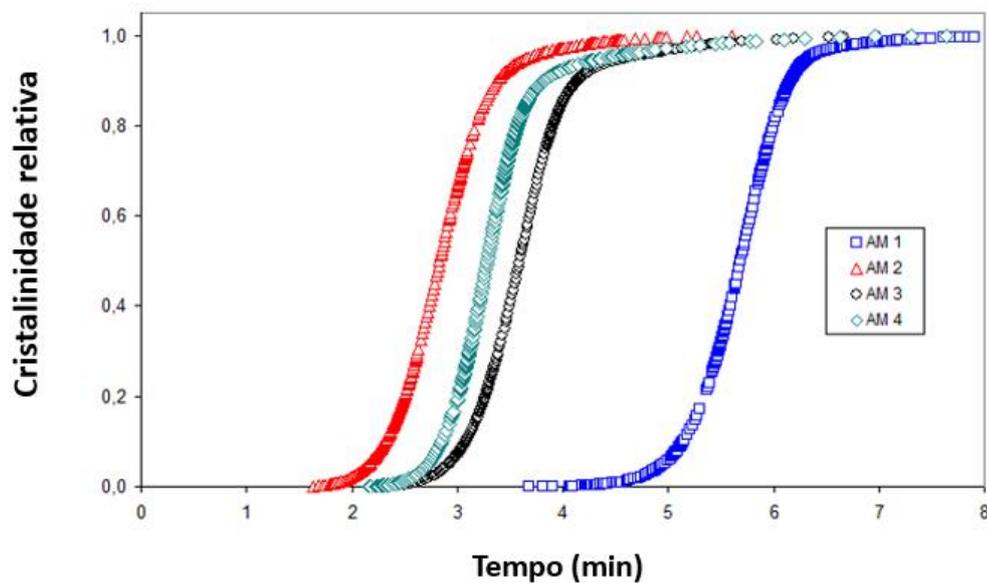
T é a temperatura no tempo t e

Φ é a taxa de resfriamento.

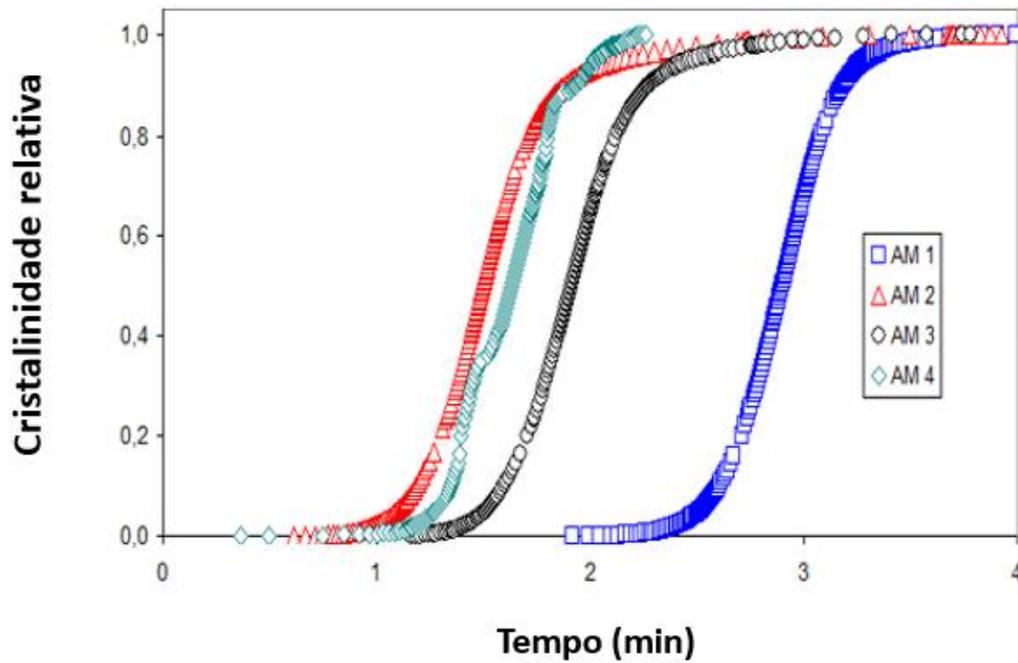
É verificado que os valores de T_0 sob diferentes taxas de resfriamento não são iguais, mas um resultado de uma taxa dependente do tempo de indução que prossegue após o início de cristalização. Verifica-se que T_0 aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento (LI et al., 2002).

Já nas Figuras 22a, 22b e 22c são mostrados os gráficos de cinética de cristalização não isotérmica com taxas de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. (As curvas originais que geraram a Figura 22 encontram-se no Apêndice A.)

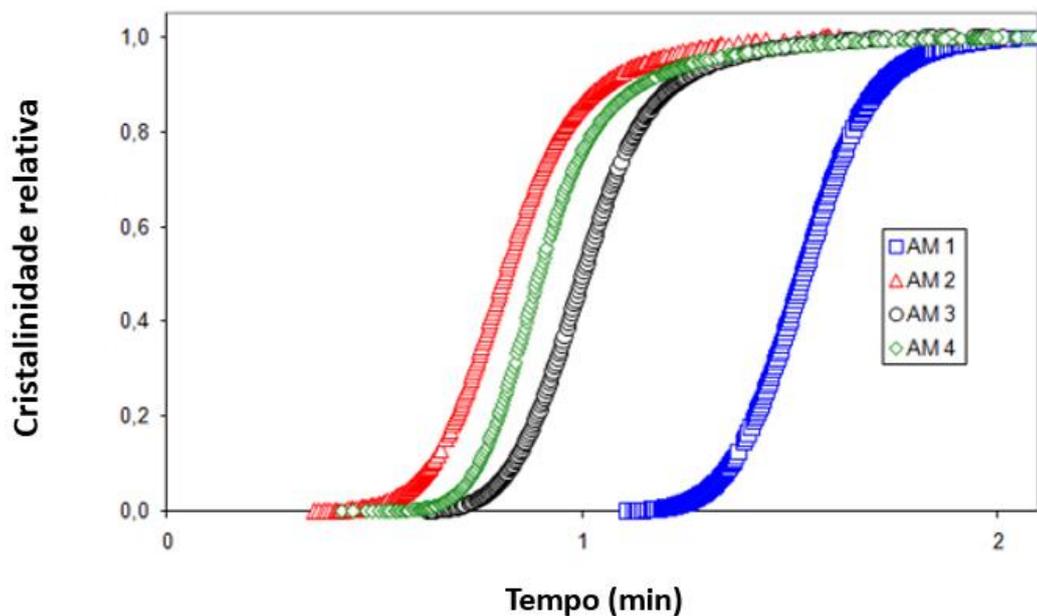
Figura 22 – Gráficos de DSC da cinética de cristalização não isotérmica da AM1 = blenda PP/EPR, sem nucleante (referência), AM2 = blenda PP/EPR com Nucleante 1, AM3 = blenda PP/EPR com Nucleante 2 e AM4 = blenda PP/EPR com Nucleante 3 com as seguintes taxas de resfriamento: a) $5^\circ\text{C}/\text{min}$, b) $10^\circ\text{C}/\text{min}$, c) $20^\circ\text{C}/\text{min}$



(a)



(b)



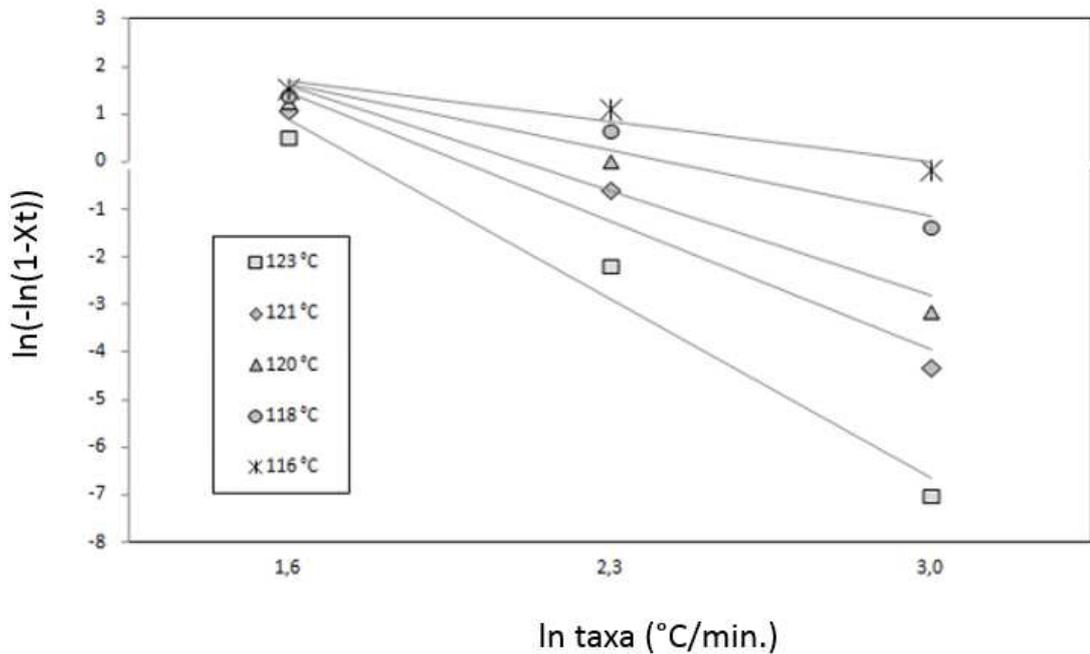
(c)

Observa-se nas Figuras 22a, 22b e 22c que a cristalização ocorre em tempos menores quando são adicionados os agentes nucleantes ao polímero de referência. Para se atingir 50% de cristalização, o tempo é reduzido em aproximadamente metade com a adição dos agentes nucleantes. Assim, como observado na cristalização isotérmica, o aditivo mais efetivo foi o Nucleante 1, seguido pelo Nucleante 3 e pelo Nucleante 2 para as diferentes taxas de resfriamento estudadas.

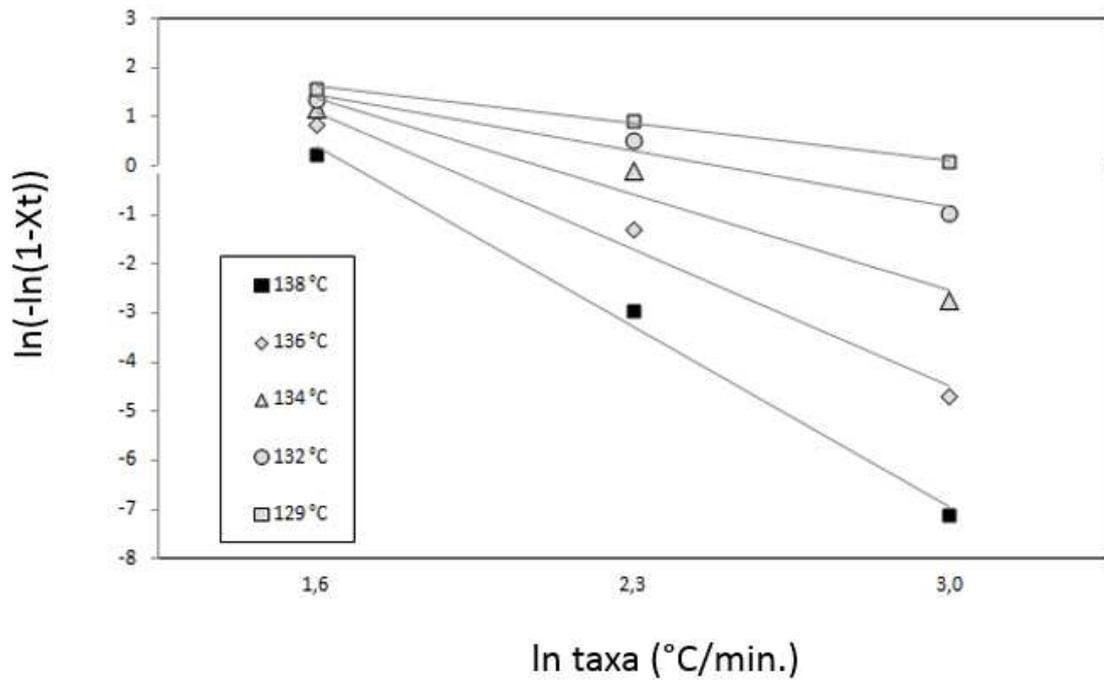
Para a análise de cristalização não-isotérmica das amostras foi aplicada a aproximação de Ozawa sobre Avrami (SUPAPHOL, 2001) para a qual é feita a linearização dos resultados através de um gráfico de $\ln(-\ln(1-X_T))$ versus $\ln\phi$, fornecendo os valores de m (Expoente de Ozawa) e k_T (função taxa).

São mostradas, nas Figuras 23a, 23b, 23c e 23d, algumas linearizações dos dados obtidos com a aproximação de Ozawa. (As curvas originais que geraram a Figura 24 encontram-se no Apêndice B deste trabalho).

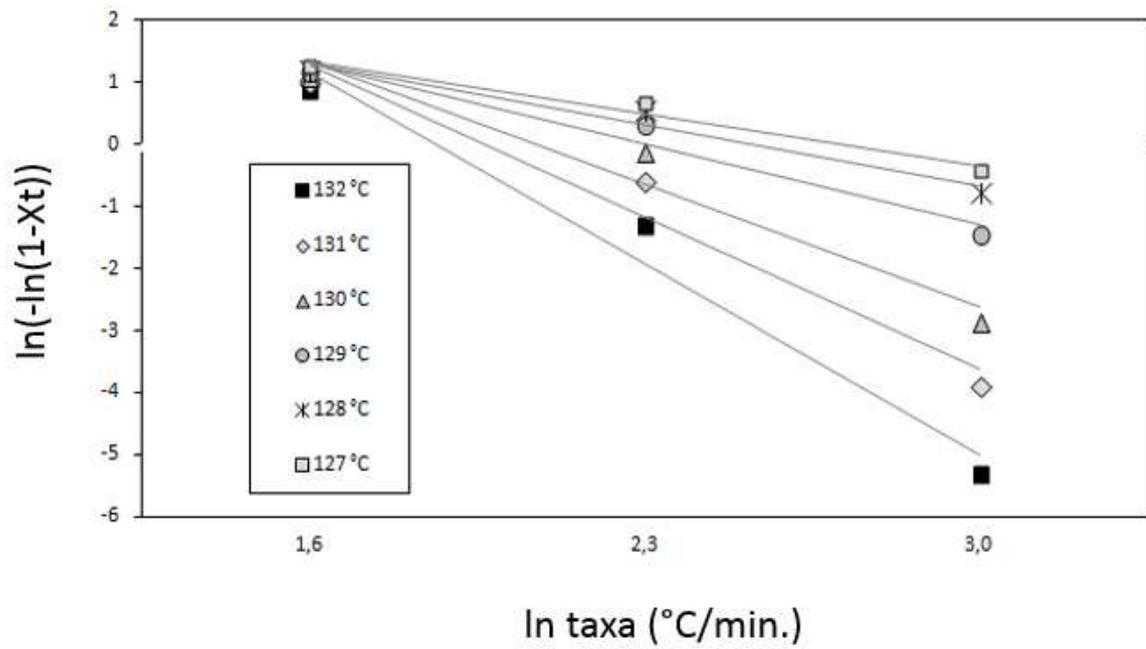
Figura 23 - Gráficos de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus \ln (taxa de cristalização) da blenda PP/EPR, sem e com nucleantes: (a) blenda PP/EPR, sem nucleante (Referência) AM1; (b) AM2; (c) AM3; (d) AM4



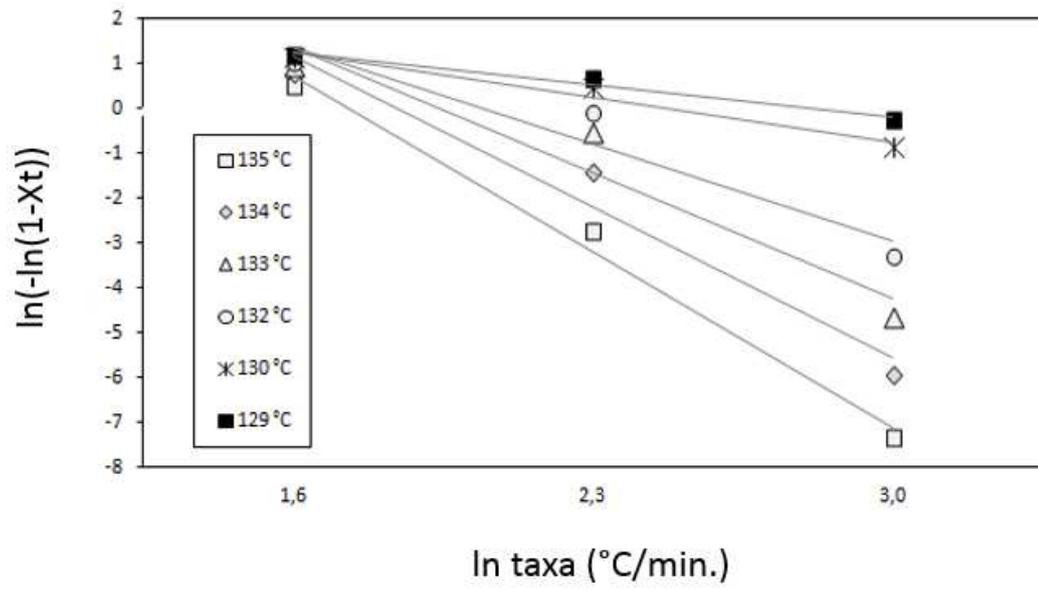
(a)



(b)



(c)



(d)

Na Tabela 22, estão reunidos os valores de m e k_T obtidos com a linearização da aproximação de Ozawa.

Tabela 22 – Valores do expoente k_T e m para as amostras estudadas dos gráficos $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln\phi$.

Amostra	Temperatura (°C)	k_T (°C/min)	m
AM 1	123	104,46	5,43
	121	63,75	3,9
	120	44,04	3,17
	118	20,24	2,00
	116	12,77	1,22
AM 2	138	57,97	5,30
	136	46,65	4,00
	134	28,43	2,82
	132	13,52	1,66
	129	10,61	1,08
AM 3	132	69,08	4,44
	131	41,52	3,53
	130	23,59	2,84
	129	13,54	1,88
	128	9,67	1,39
	127	8,24	1,07
AM 4	135	105,58	5,51
	134	91,59	4,84
	133	63,44	4,02
	132	33,99	3,12
	130	9,41	1,44
	129	7,40	1,06

Com base nos valores mostrados na Tabela 22, a aproximação de Ozawa fornece uma descrição da cinética de cristalização não isotérmica da blenda PP/EPR com nucleantes. O expoente Ozawa, m , aumenta com o aumento da temperatura e encontra-se no intervalo de 1,2 a 5,5, ficando próximo de 3,5 na temperatura de cristalização de cada amostra. Estes dados sugerem cristalização heterogênea com crescimento tridimensional (MANDELKERN, 2004).

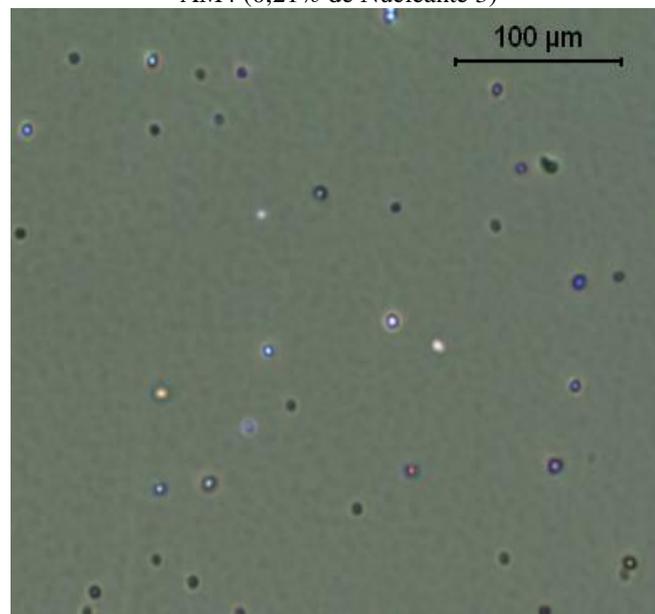
Valores maiores da constante K_T indicam que a taxa de cristalização é maior para temperaturas mais próximas dos picos de cristalização.

IV. 1.7– Análises Morfológicas

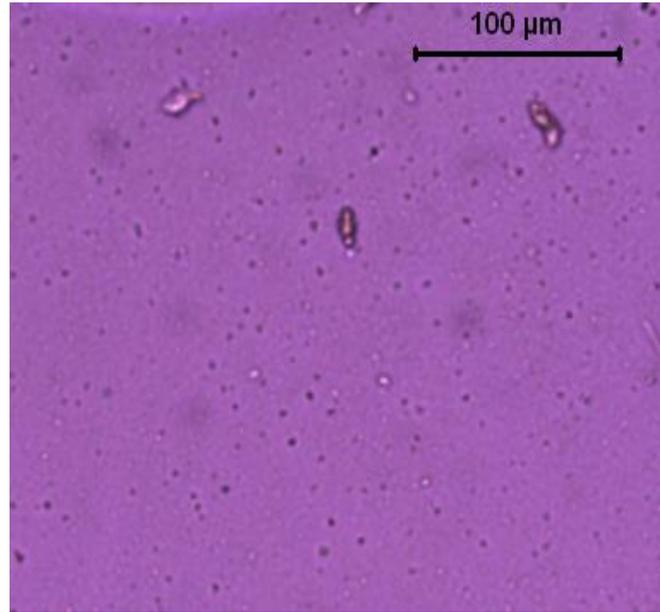
IV. 1.7.1 – Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

Na Figura 24 a são mostradas as fotos obtidas por microscopia ótica de luz polarizada das blendas de PP/EPR estudadas, sem e com nucleantes.

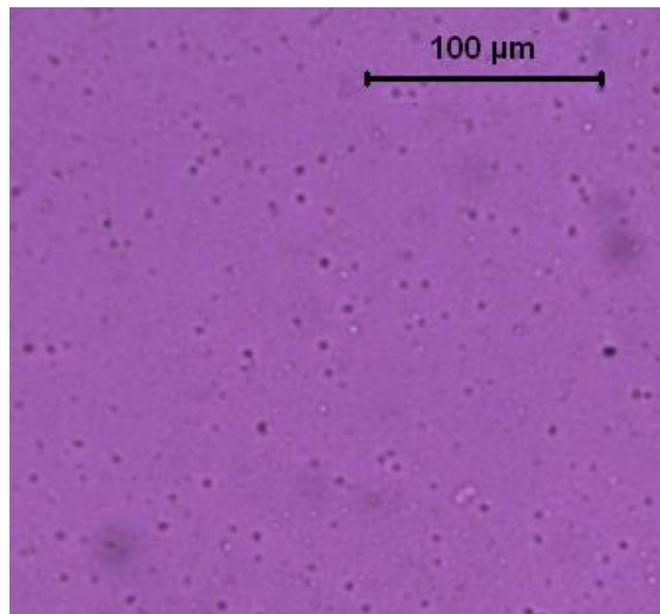
Figura 24 – Fotomicrografias de Microscopia de Luz Polarizada, nos tempos $t=0$ min e $t=4$ min, para as amostras das formulações: AM1 (referência), AM2 (0,21% de Nucleante 1), AM3 (0,21% de Nucleante 2) e AM4 (0,21% de Nucleante 3)



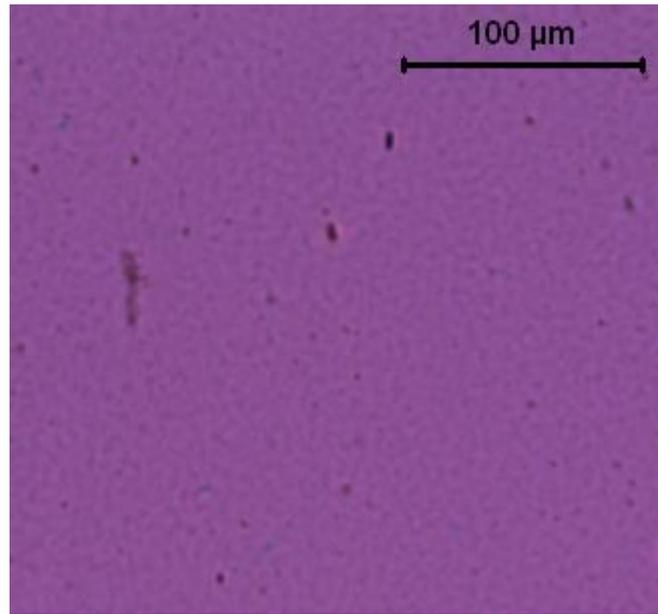
AM1 – Amostra de referência - $t=0$



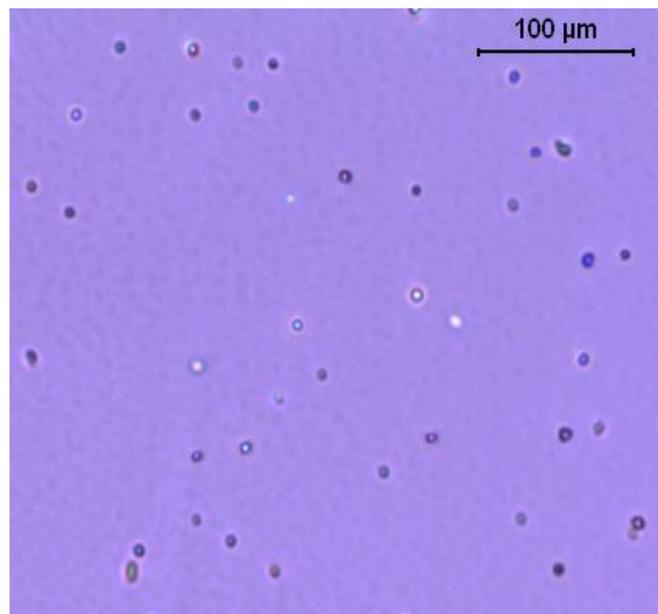
AM2 – Amostra com 0,21% de Nucleante 1 - t=0



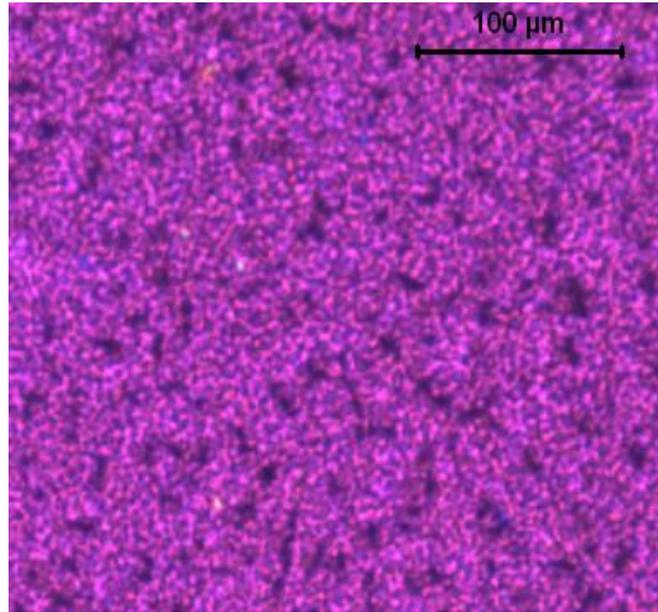
AM3 – Amostra com 0,21% de Nucleante 2 - t=0



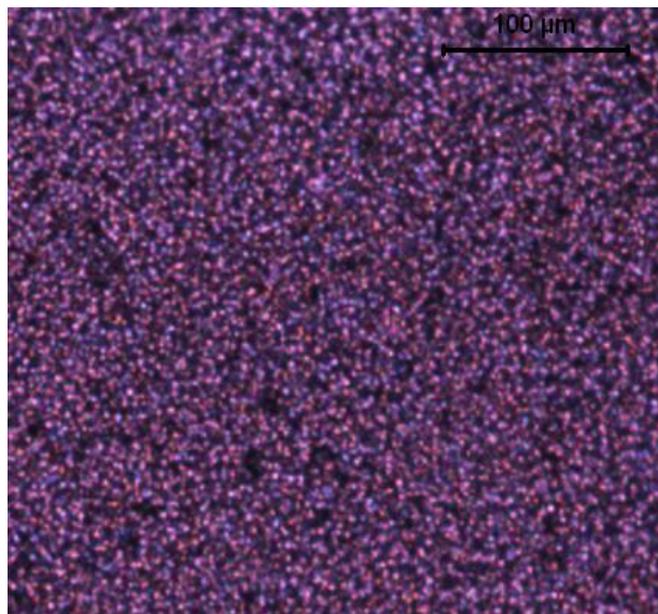
AM4 – Amostra com 0,21% de Nucleante 3 - t=0



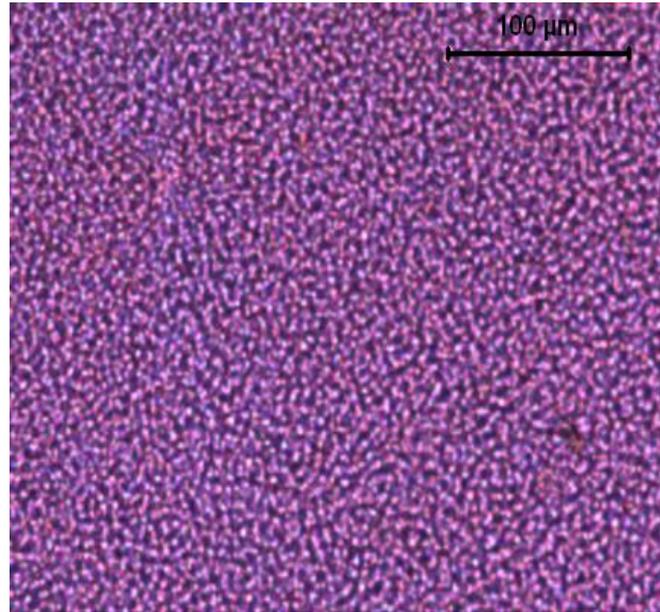
AM1 – Amostra de referência - t=4



AM2 – Amostra com 0,21% de Nucleante 1 - t=4



AM3 – Amostra com 0,21% de Nucleante 2 - t=4

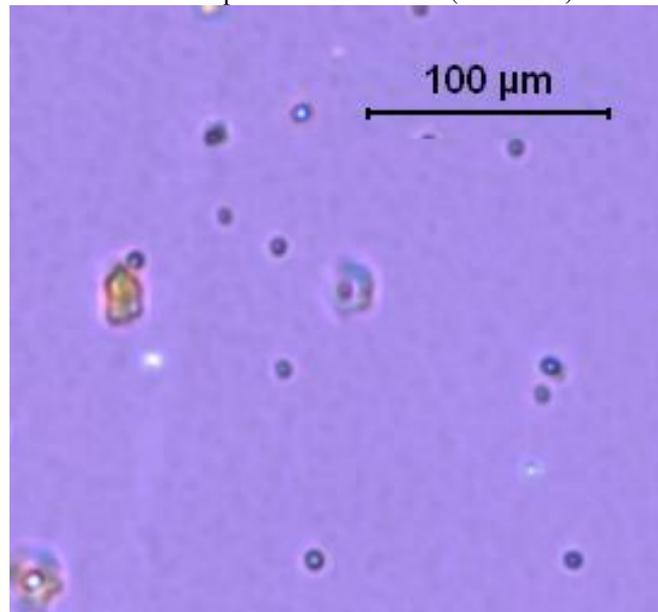


AM4 – Amostra com 0,21% de Nucleante 3 - t=4

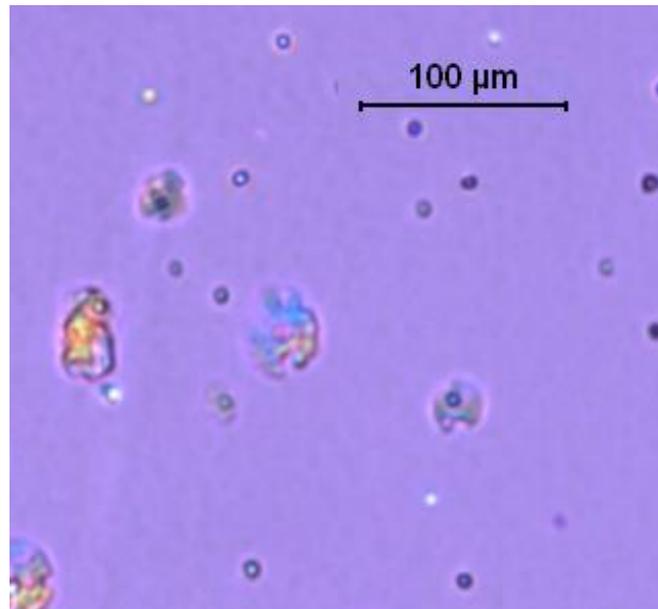
Foi observado que nas amostras com agentes nucleantes ocorre a formação de esferulitos com pequenas dimensões já no início da cristalização com tempo igual a quatro minutos.

A análise da cristalização por Microscopia de Luz Polarizada em tempos maiores que 4 min (8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 e 36 min), cujos resultados são apresentados na Figura 25, foi feita para AM1 (referência).

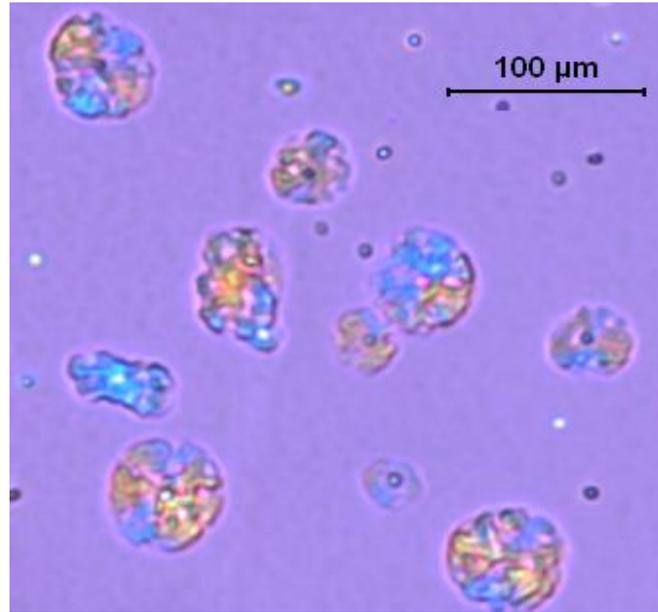
Figura 25 – Fotomicrografias nos tempos de 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 e 36 min de Microscopia de Luz Polarizada para a amostra AM1 (referência)



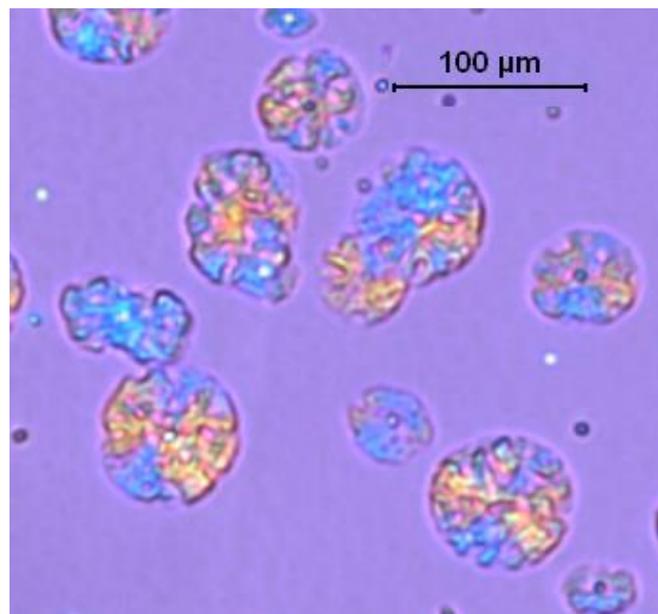
AM1 – Amostra de referência - t=8



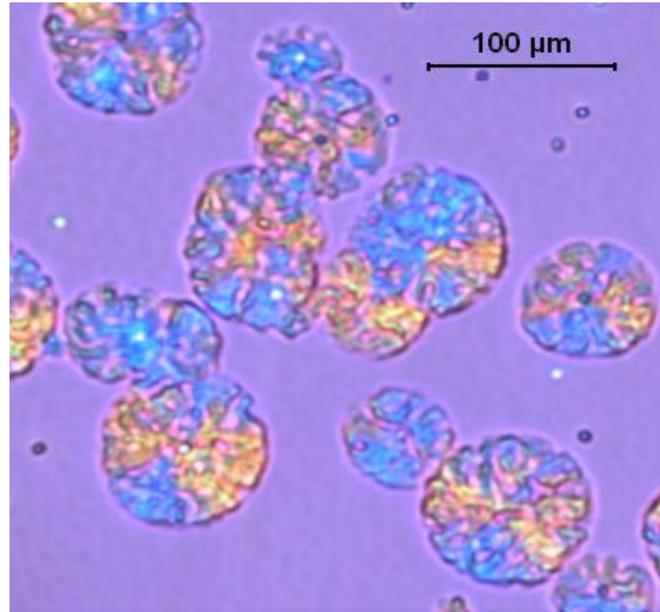
AM1 – Amostra de referência - t=12



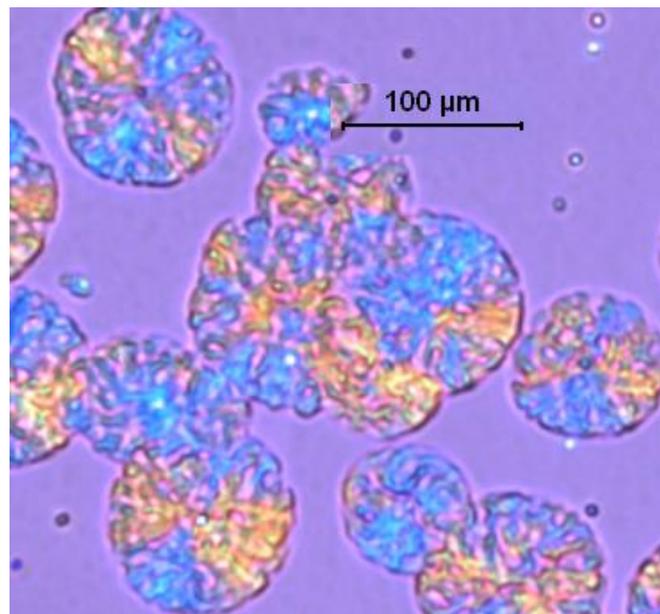
AM1 – Amostra de referência - t=16



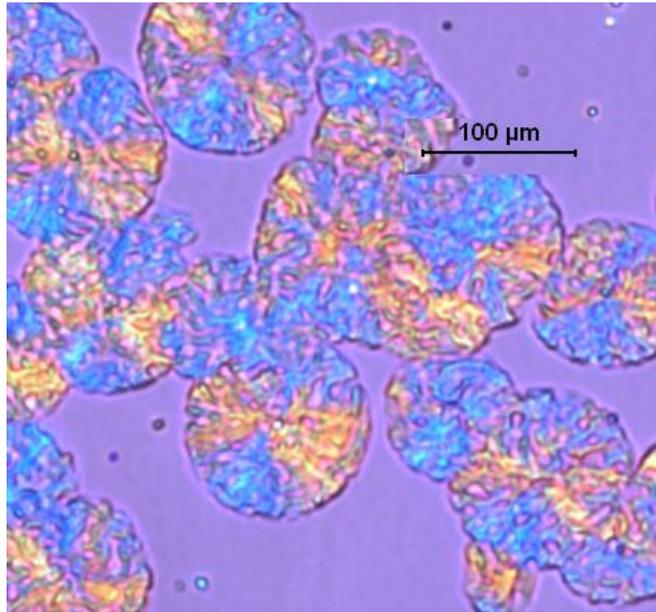
AM1 – Amostra de referência - t=20



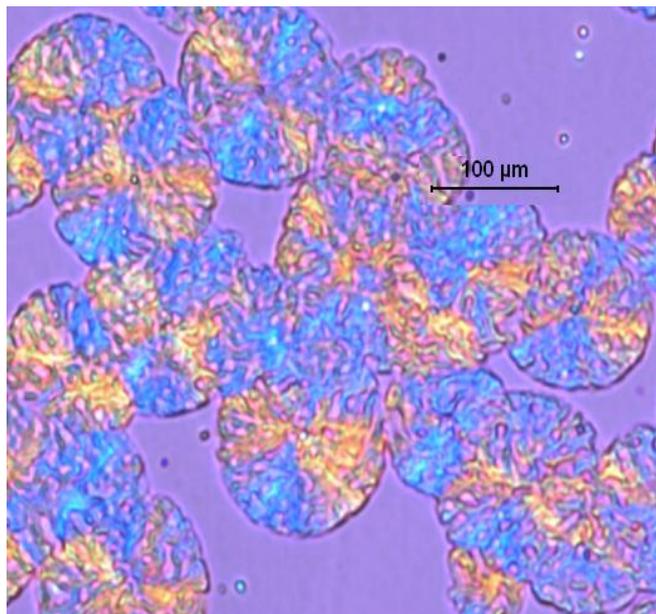
AM1 – Amostra de referência - t=24



AM1 – Amostra de referência - t=28



AM1 – Amostra de referência - $t=32$



AM1 – Amostra de referência - $t=36$

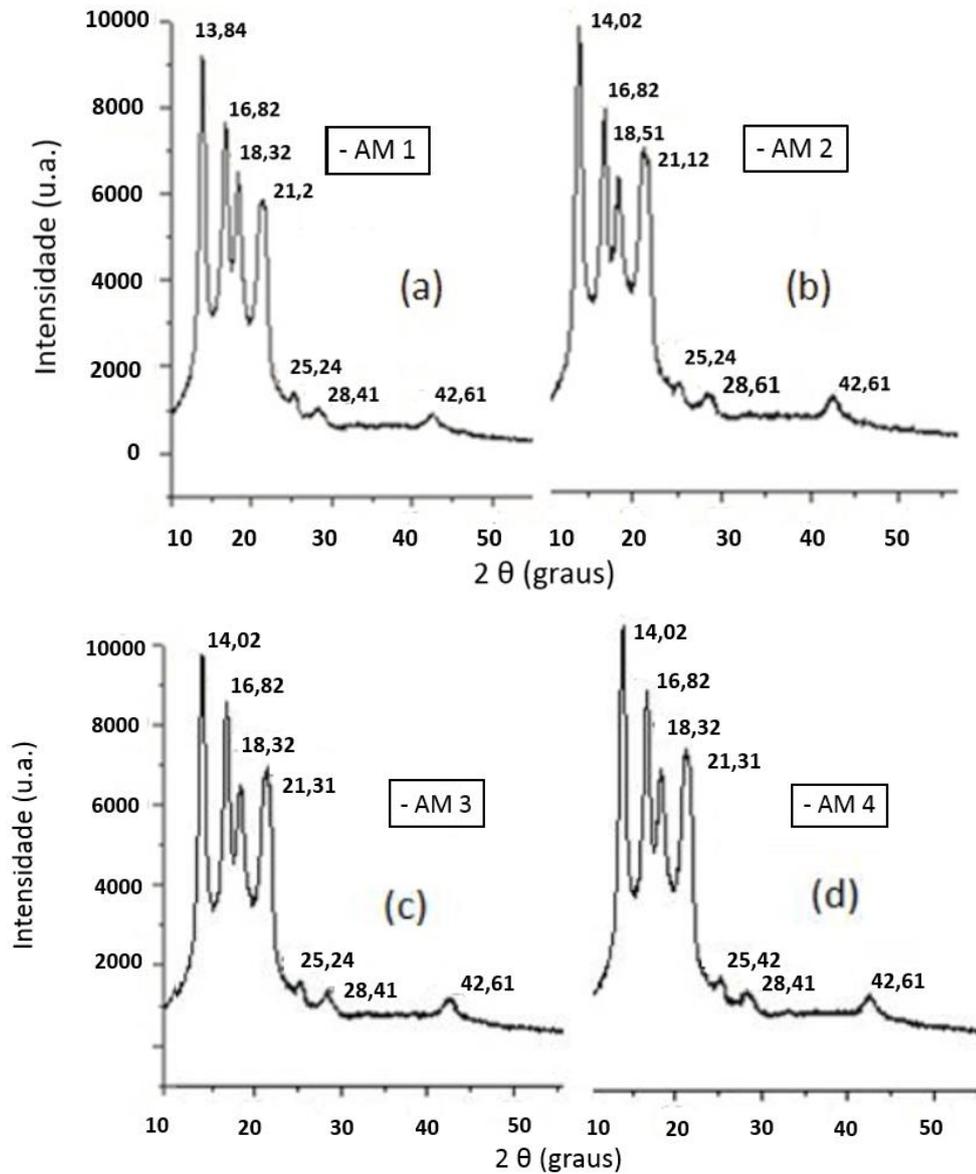
Na amostra de referência, o tempo de nucleação é bem maior, assim como as dimensões dos esferulitos formados quando comparado com as amostras com os nucleantes. Assim, após oito minutos, já é possível observar a nucleação e a formação de esferulitos. Quando o tempo ultrapassa 20 minutos, nota-se uma coalizão dos esferulitos que tende a aumentar com o tempo. Este comportamento é ruim para as propriedades do polímero que tende a ter uma estrutura menos resistente com uma piora em suas propriedades mecânicas.

Não foi possível observar o crescimento dos esferulitos nas amostras com os nucleantes (AM2, AM3 e AM4) devido ao tempo de nucleação ser muito rápido e, portanto, fora do limite de detecção do microscópio. Com um tempo de 4 minutos, todas as amostras com nucleantes já apresentavam os esferulitos de pequenas dimensões, já completamente formados.

IV. 1.7.2– Difração de raio-X

Nas figuras 26 (a), (b), (c) e (d) são mostrados os difratogramas das amostras de estudo.

Figura 26 - Difratoograma de raio-X para: (a) amostra de PP Blendado com EPR sem nucleante (AM1), (b) amostra AM2 (AM1 + Nucleante 1), (c) AM3 (AM1 + Nucleante 2), (d) AM4 (AM1 + Nucleante 3)



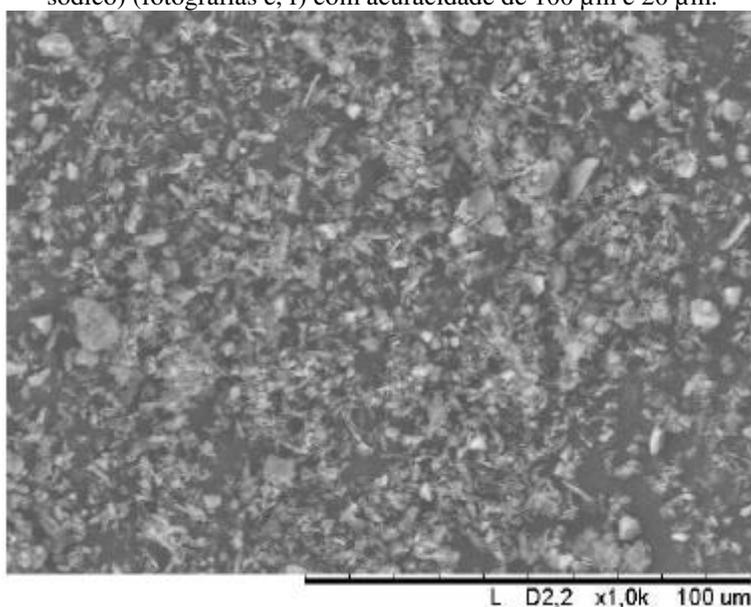
Comparando-se os difratogramas das amostras em estudo, nota-se que não há diferenças significativas entre a amostra de referência (Blenda PP/EPR) e as amostras adicionadas de agentes nucleantes. Aparentemente, o uso deles não causa alteração da célula unitária do PP blendado com borracha EPR, mas promove tanto um aumento da rigidez como mostrado anteriormente nas propriedades de módulo de flexão quanto resistência à tração das amostras nucleadas, sendo que isto se deve ao aumento na cristalinidade e na redução no tamanho dos esferulitos, já que a fase cristalina não é alterada.

Observando-se os picos dos difratogramas das amostras nucleadas, nota-se que ocorre a cristalização na forma α monoclínica, identificada pela reflexão 2θ em 14,02, 16,8, 18,5 e 21,3° (TANG et al., 2004).

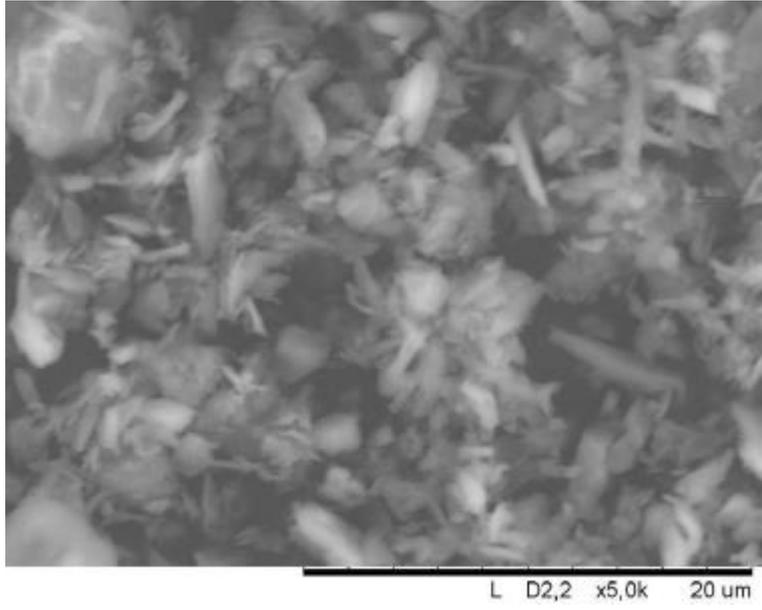
IV. 1.7.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 27 mostra as fotografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nucleante 1 (a, b), Nucleante 2 (c, d) e Nucleante 3 (e, f) com acuracidade de 100 μm e 20 μm , respectivamente.

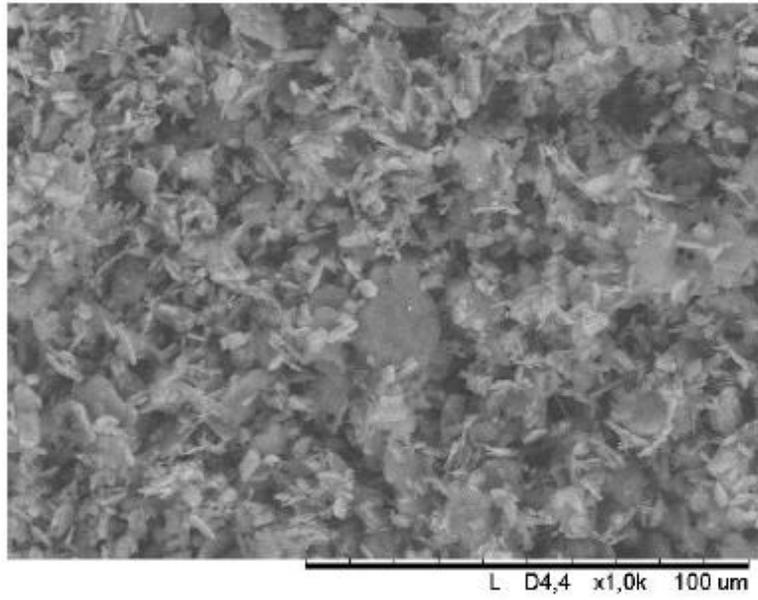
Figura 27 - Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico) (fotografias a, b), Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) (fotografias c, d) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico) (fotografias e, f) com acuracidade de 100 μm e 20 μm .



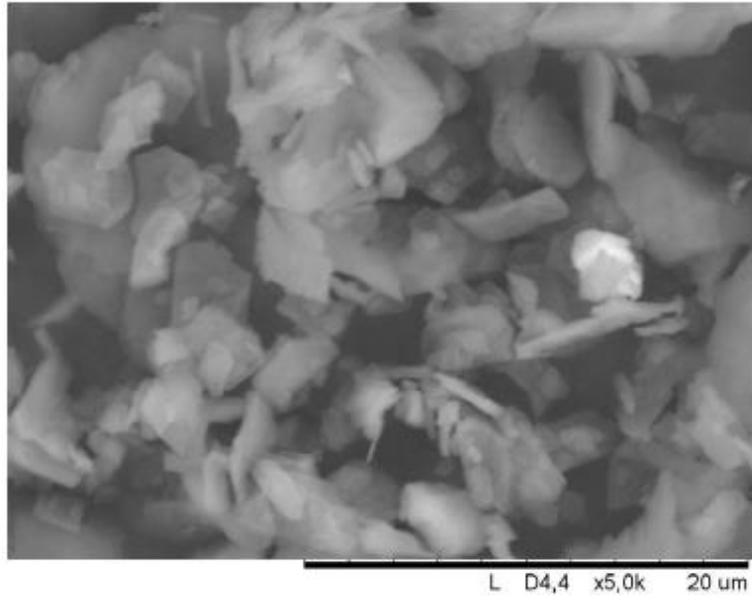
(a)



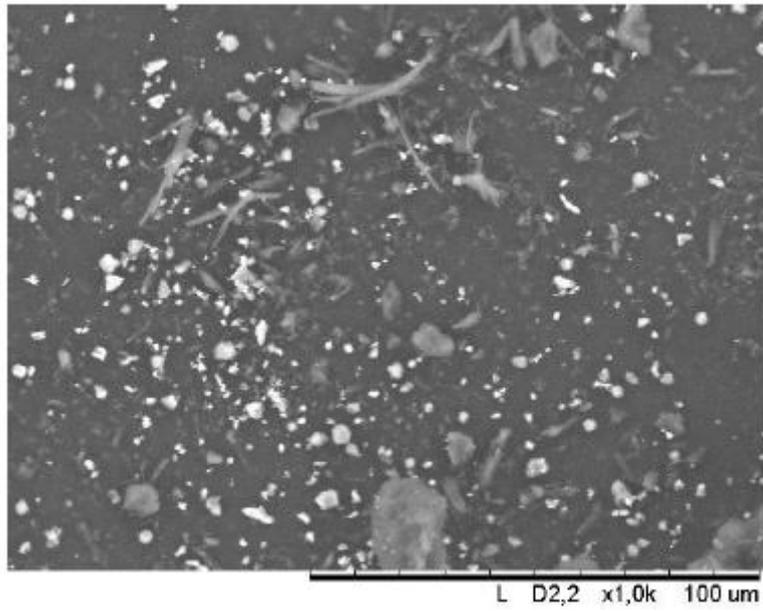
(b)



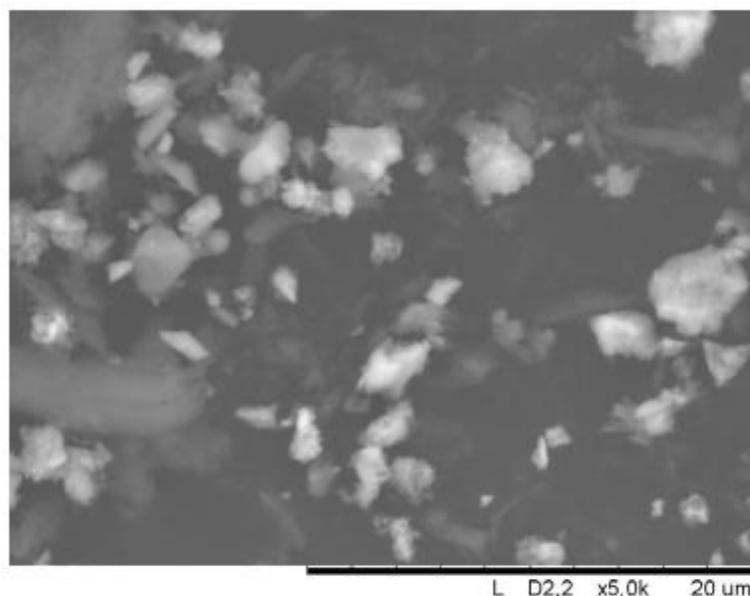
(c)



(d)



(e)



(f)

Os nucleantes possuem morfologia muito diferentes entre si. O Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico – CAS 351870-33-2) apresenta partículas na forma de bastões e também partículas em forma de grão, ambos com dimensões bem pequenas. O Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico - CAS 491589-22-1) apresenta a mesma morfologia, mas com dimensões maiores que o Nucleante 1. Por fim, o Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico – CAS 85209-91-2) apresenta morfologia granular e bastonetes em dimensões elevadas, podendo indicar uma mistura de componentes. A maior regularidade na morfologia e, por consequência, a maior área superficial do Nucleante 1 podem explicar sua maior eficiência na nucleação na blenda PP/EPR. Nagasawa et al. (2005) mostraram que a forma da partícula do nucleante desempenha um papel importante no número de partículas nucleadoras e em sua dispersabilidade na matriz do polímero, determinando a densidade de núcleos na mistura polímero-nucleante.

CAPÍTULO V

V.1 – Conclusões

Não foram verificados problemas de dispersão dos agentes nucleantes na matriz de PP/EPR. Como esperado, as propriedades variam com o teor e tipo de agente nucleante utilizado.

De uma forma geral, os três agentes nucleantes testados causaram melhoria da cinética de cristalização e aumento da temperatura de cristalização (T_c). Observou-se uma acentuada diminuição no tamanho dos esferulitos para as amostras nucleadas, com diferentes respostas dos agentes nucleantes. A difração de raios-X revelou que a estrutura cristalina entre o polipropileno nucleado e não nucleado não foi visivelmente alterada.

Houve o aumento do módulo de flexão das blendas quando modificado com os nucleantes: Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico – CAS 351870-33-2), Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico - CAS 491589-22-1), Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis- (4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico – CAS 85209-91-2).

A adição de agentes nucleantes ao polipropileno blendado com borracha EPR causa o aumento de seu módulo de flexão em cerca de 15%. Esta propriedade é de grande interesse na indústria de compostos destinados a indústria automotiva onde há a constante busca de valores maiores de módulo de flexão em peças estruturais, como pára-choques e painéis internos de automóveis.

Pela análise estatística verifica-se que o índice de fluidez das blendas PP/EPR não foi alterado com a adição dos agentes nucleantes.

Houve aumento da propriedade de resistência à tração das amostras com o uso de agentes nucleantes com valores acima de 10%. Verifica-se pela análise estatística que o aumento dos teores de agentes nucleantes de 0,07 % para 0,21% não teve influência nos valores obtidos de resistência à tração no alongamento

Com a adição dos agentes de nucleação, há a redução dos valores de resistência ao impacto Izod em cerca de 20%. Obtém-se uma maior rigidez do material, mas tem-se uma redução na absorção de impacto e também no alongamento no escoamento.

Aplicando-se a equação de Avrami para calcular os valores do n e k observou-se que o crescimento de cristais foi tridimensional para todos os agentes nucleantes utilizados. Verifica-se um bom alinhamento entre teoria e prática.

Para a análise da cristalização não isotérmica foi utilizada a aproximação de Ozawa, que forneceu os valores de m e k_T possibilitando uma descrição da cinética de cristalização.

A microscopia de luz polarizada mostrou que a cristalização das amostras nucleadas ocorre em tempos extremamente curtos, sendo indicadas para processamento que se requer redução de tempo de processo, como injeção de peças com alta produtividade.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu mostrar as diferenças de tamanho de partículas e o formato destas nos agentes nucleantes utilizados.

Um ponto importante foi a quantidade de agentes nucleantes utilizada neste trabalho (teor máximo de 0,21%), que dependendo dos requisitos necessários para o produto pode ser menor. Apesar dos agentes nucleantes utilizados serem aditivos bastante caros, foi verificado que pequenas concentrações destes aditivos causam grandes aumentos na T_c .

V.2 – Sugestões para Próximos Trabalhos

Como sugestão para futuros trabalhos deve-se utilizar o agente nucleante que gerou o melhor balanço de propriedades deste estudo, o Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico – CAS 351870-33-2), e se determinar o teor mínimo efetivo tanto para melhora de propriedades quanto para otimizar a cinética de cristalização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABO EL MAATY, M. I.; HOSIER, I. L.; BASSETT, D. C. A Unified Context for Spherulitic Growth in Polymers. *Macromolecules*, v. 31, p. 153-157, 1998.
- ABRAHAM, F. et al. A new class of ultra-efficient supramolecular nucleating agents for isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 214, p. 17-24, 2013.
- ACHILIAS, D. S.; PAPAGEORGIU, G. Z.; KARAYANNIDIS, G. P. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Physics Part B: Polymer Physics*, v. 42, p. 3775-3796, 2004.
- ALMADA, F.C. *Avaliação das condições de moldagem por injeção nas propriedades mecânicas de blendas de reator de polipropileno*. Dissertação (mestrado) – Pós-graduação em Química, UFRGS. Porto Alegre, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-790: Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 2, p.212–224, 1940.
- AZEREDO, A. P. *Estudo e Avaliação de Diferentes Nucleantes na Morfologia e nas Propriedades de PP*. Dissertação (mestrado) – Pós-graduação em Química, UFRGS. Porto Alegre, 2010.
- BASF CHEMICAL S.A. Folhas de MSDS de aditivos, 2008.
- BASSETT, D.C. *Principles of polymer morphology*. New York: Cambridge University Press, 1981.

BOTKIN, J.H.; DUNSKI, N.; MAEDER, D. *Improving molding productivity and enhancing mechanical properties of polypropylene with nucleating agents*. Ciba Speciality Chemicals, 2002.

BRANDRUP, J et al. *Polymer Handbook*, 5 ed. John Wiley & Sons, 2005.

CANEVAROLO, S. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2006.

CATÁLOGO DE POLIPROPILENO POLIBRASIL S.A., 2003.

CLARK, E. J.; HOFFMAN, J. D. *Regime III crystallization in polypropylene*. *Macromolecules*, v. 17, 878-885, 1984.

DONG, M. et al. Study of the crystallization behavior of isotactic polypropylene with sodium benzoate as a specific versatile nucleating agent. *Journal of Polymer Science Physics, Part B, Polymer Physics*, p.1183-1192, 2008.

DOTSON, D. L. *A novel nucleating agent for polyethylene*. Milliken & Company, 2008.

FENG, Y.; JIN, X.; HAY, J.N. Effect of nucleating agent addition on crystallization of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science*, v. 69, n. 10, p.2089-2095, 1998.

FERRAGE, E. 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.

FOREMAN, J. A.; BLAINE, R. L. *Isothermal Crystallization Made Easy: Simple Model and Modest Cooling Rates*, p. 2409-2412, Ann. Tech. Conf. Soc. Plasts. Eng., 1995.

GALESKI, A. *Polypropylene: structure, blends and composites*, v. 1, p. 116-139. London: Chapman & Hall, 1995.

IHS Markit. Disponível em <<https://www.ihs.com/products/world-petro-chemical-analysis-polypropylene.html>>. Acesso em 17 de fevereiro de 2015.

IHS Markit. Disponível em <<https://www.ihs.com/products/world-petro-chemical-analysis-polypropylene.html>>. Acesso em 17 de fevereiro de 2015.

INSTRON. Disponível em: <<http://www.instron.com.br/pt-br/products/testing-systems/universal-testing-systems/electromechanical/5900/5960-dual-column>>. Acesso em 23 de novembro de 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11357-7: Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 7: Determination of crystallization kinetics.

IPIRANGA PETROQUÍMICA, Literatura Técnica, Efeito dos Agentes Nucleante no Polipropileno, 2003.

JANG, G-S.; CHO, W-J.; HA, C-S. Crystallization Behavior of Polypropylene with or without Sodium Benzoate as a Nucleating Agent. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 1001–1016, 2001.

KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene: An A-Z Reference*. Kluwer Publishers, Dordrecht, 1999.

KHARIWALA, D. U et al. Crystallization kinetics of some new olefinic block copolymers. *Polymer* 49, p. 1365-1375, 2008.

KURJA, J.; MEHL, N. A. *Plastics Additives Handbook*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2001.

LI, J. et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene. *Polymer Testing*, n. 21, p. 583-589, 2002.

LIBSTER, D.; ASERIN, A.; GARTI, N. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, p. 685–695, 2007.

LIEBERWIRTH, I et al. *Journal of Polymer Science Physics Part B: Polymer Physics*, v. 38, p. 1183-1187, 2000.

LONG, L. Nucleation Effects of Sodium and Ammonium Salts of 2, 20-methylene-bis-(4, 6-di-t-butyl phenyl ENE) phosphate in Isotactic Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 55, p. 22-28, 2015.

LOTTI, C.; CORREA, C. A.; CANEVAROLO, S.V. Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomer. *Materials Research*, v. 3, n. 2, p. 37–44, 2000.

MANDELKERN, L. *Crystallization of Polymers*, v. 2, 2 ed., New York: McGraw-Hill, 2004.

MANRICH, S. *Processamento de termoplásticos*. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

MERCIER, J. P. Nucleation in Polymer Crystallization: A Physical or a Chemical Mechanism? *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n. 5, p. 270 - 278, 1990.

MILLIKEN CHEMICAL S.A. Dados de MSDS, 2011.

MOORE, E. P. Jr. *Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, application*. Cincinnati: Hanser-Gardner Publications, 1996.

MURPHY, J. *Additives for Plastics Handbook*, 2 ed. Elsevier, 2001.

NAGASAWA, S.; FUJIMORI, A.; MASUKO T, IGUCHI, M. Crystallisation of polypropylene containing nucleators. *Polymer*, v. 46, p. 5241–5250, 2005.

SILVESTRE, C.; DI LORENZO, M. L.; DI PACE, E. *Crystallization of Polyolefins Encyclopedia*. New York: Marcel Dekker, 2000.

STARKE, J. U. et al. Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature. *Polymer*, v. 39, n. 1, p.75-82, 1998.

STEPEK, J.; DAOUST, H. *Additives for plastics*. New York: Springer-verlag, 1983.

SUPAPHOL, P. Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici–Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene. *Thermochimica Acta*, v. 370, n. 1-2, p.37-48, 2001.

SUPAPHOL, P.; SPRUIELLI, J. E. *Kinetics of Non-Isothermal Crystallization Syndiotactic Polypropylene: Avrami, Ozawa, and Kissinger Approaches – ANTEC 1999*, v.2.

TANG, J. et al. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. *Polymer*, v. 45, n. 7, p.2081-2091, 2004.

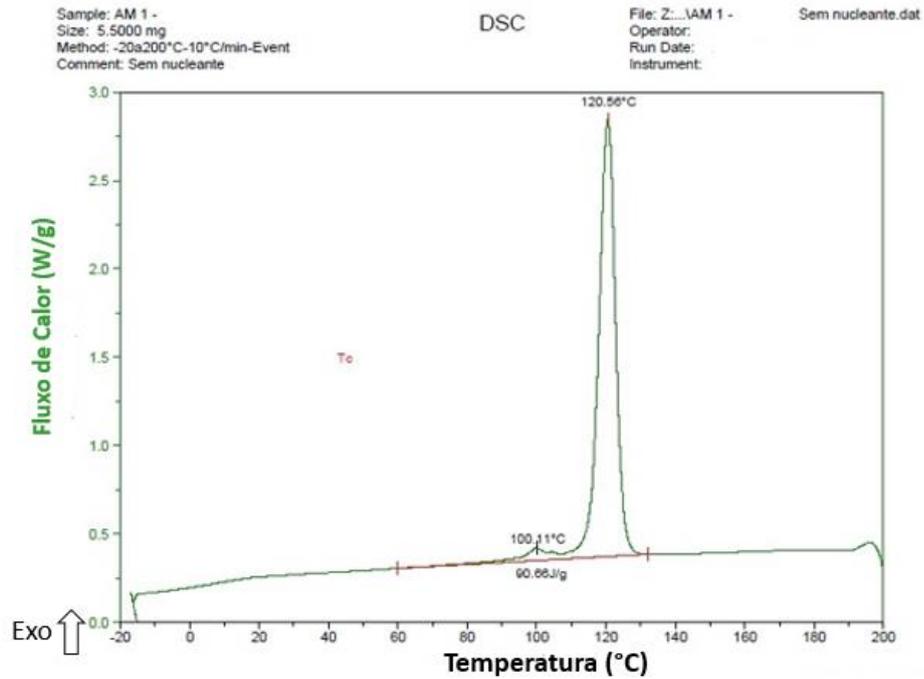
TOBIN, M.C. Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. III. Mixed heterogeneous–homogeneous nucleation and nonintegral exponents of the time. *Journal of Polymer Science Physics*, v. 12, n. 15, p.2269-2270, 1977.

VIEIRA, R. T. *The Effect of Nucleating Agents on the Thermal & Mechanical Properties of Olefin Polymers: An Updated Screening Approach*. Dipartimento Ingegneria Chimica, Università Di Roma and Giulio Natta Research Centre Lyondellbasell, 2007.

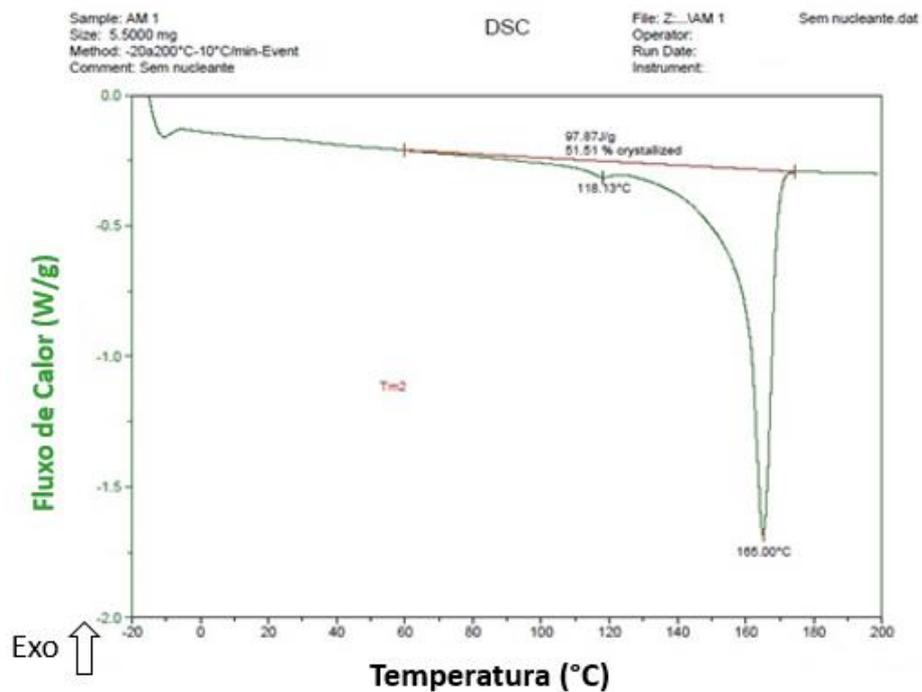
WUNDERLINCH, B. *Macromolecular Physics: crystal, morphology, defects*, v.1, p.178. New York: Academic Press, 1973.

APÊNDICE A – Curvas de DSC das amostras utilizadas para determinação de T_c e T_m

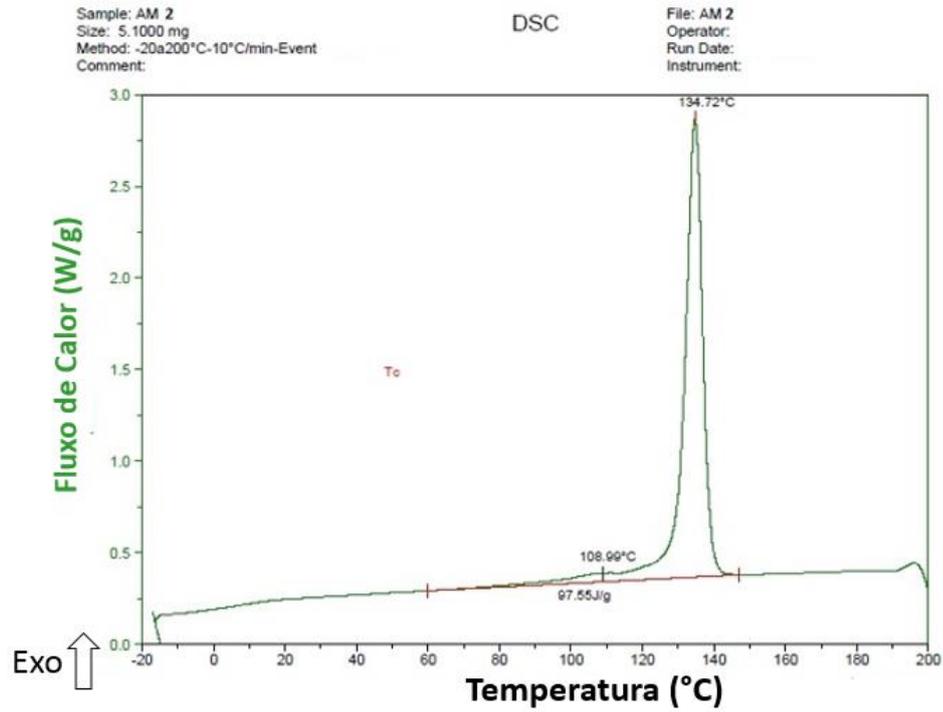
Curva da amostra AM1 para determinação da temperatura de cristalização.



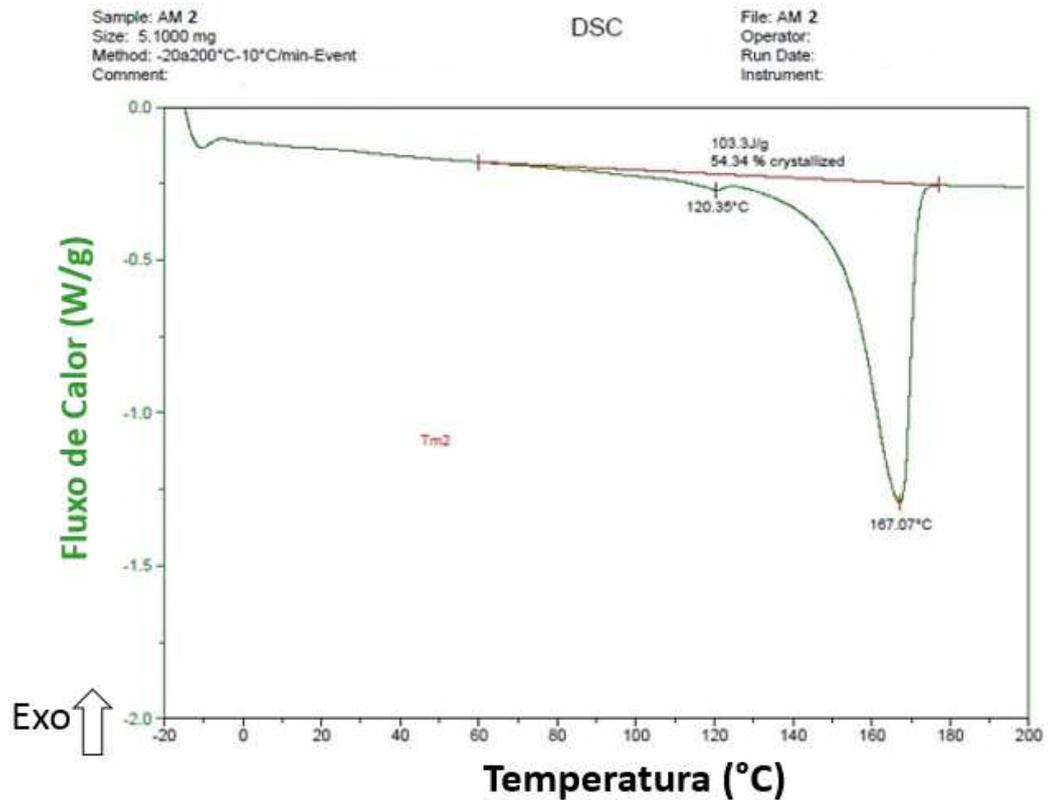
Curva da amostra AM 1 para determinação da temperatura de fusão cristalina.



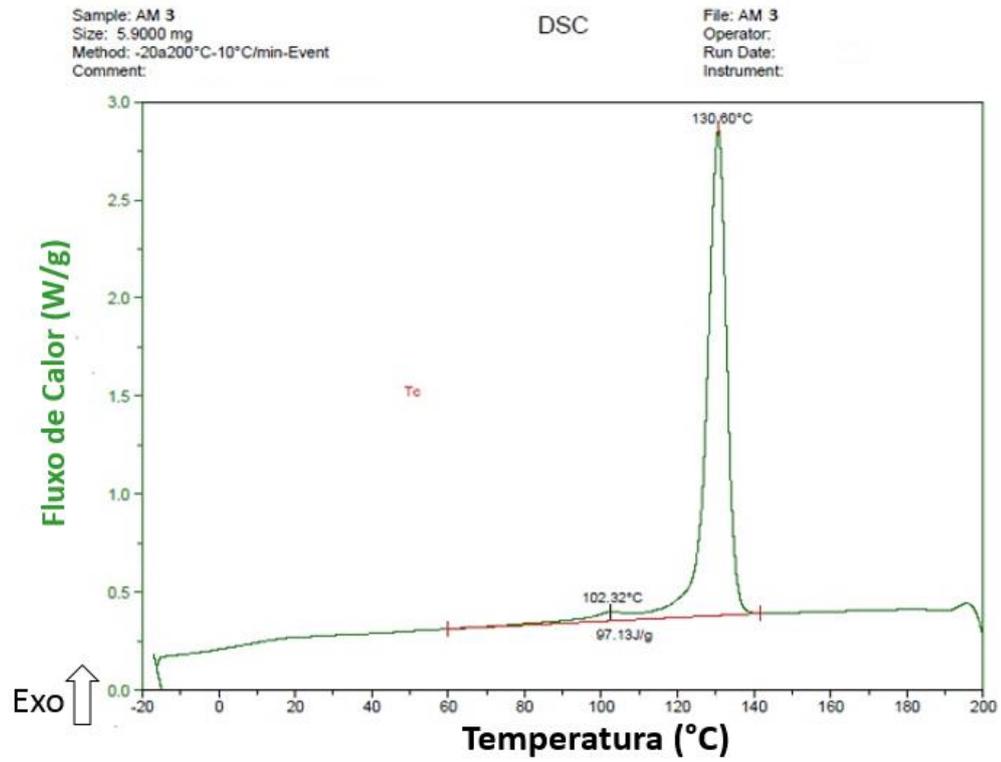
Curva da amostra AM 2 para determinação da temperatura de cristalização.



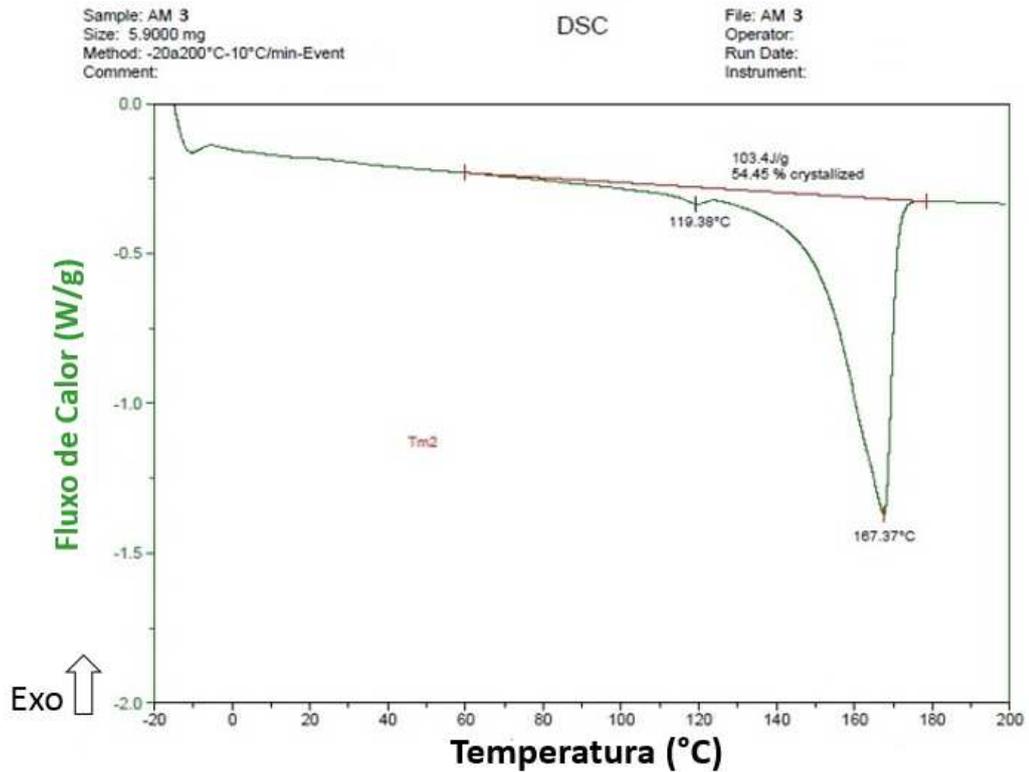
Curva da amostra AM 2 para determinação da temperatura de fusão cristalina.



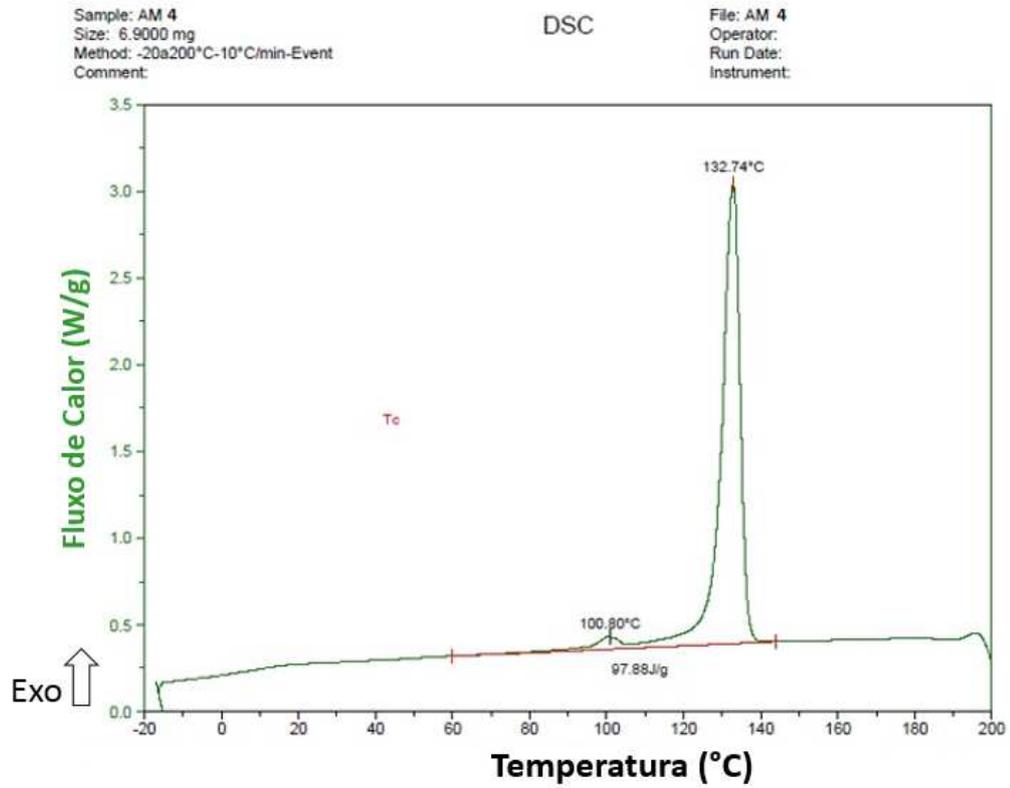
Curva da amostra AM 3 para determinação da temperatura de cristalização



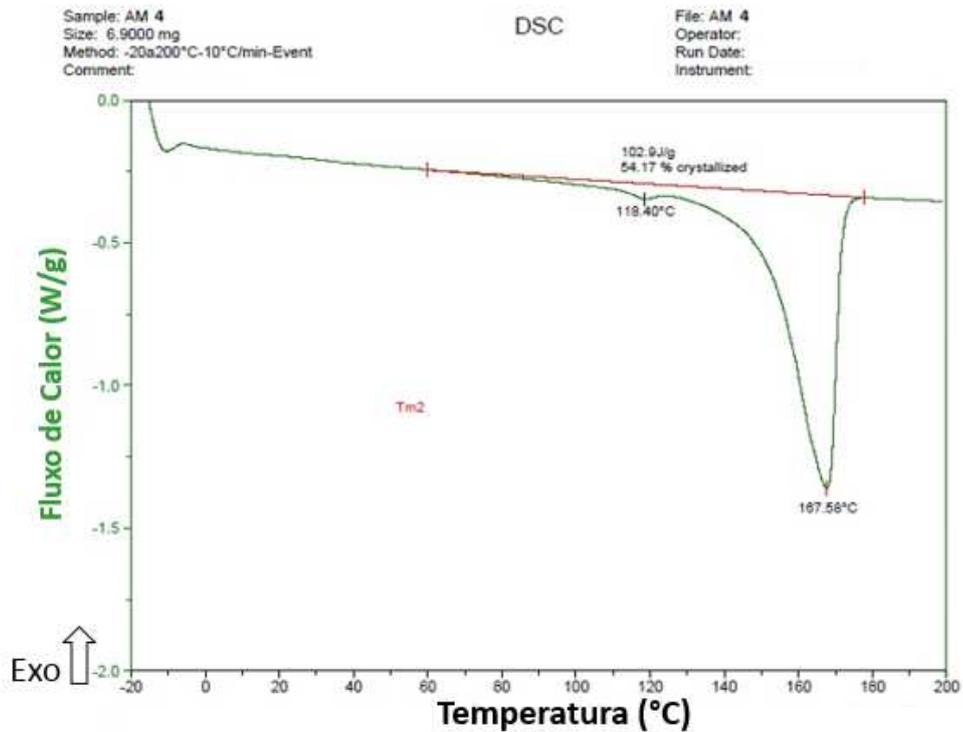
Curva da amostra AM 3 para determinação da temperatura de fusão cristalina.



Curva da amostra AM 4 para determinação da temperatura de cristalização.

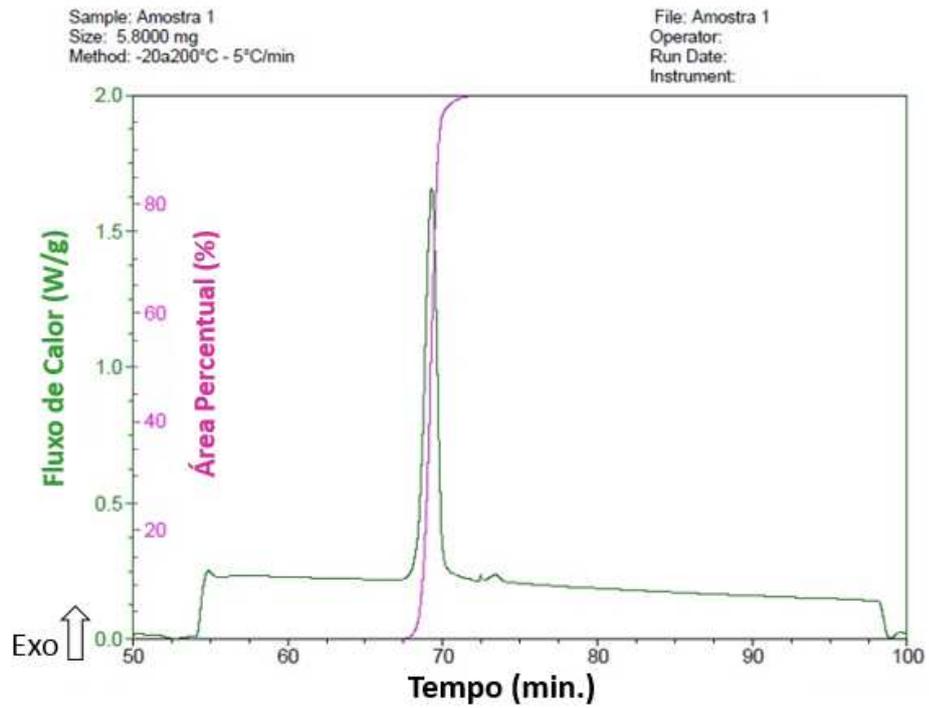


Curva da amostra AM 4 para determinação da temperatura de fusão cristalina.

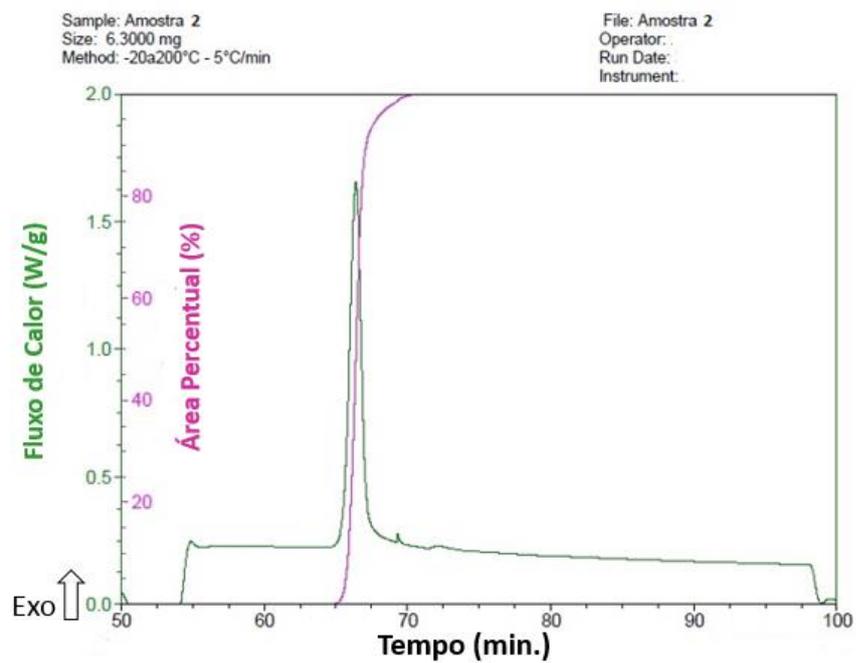


APÊNDICE B – Curvas de DSC das amostras: cristalização não isotérmica

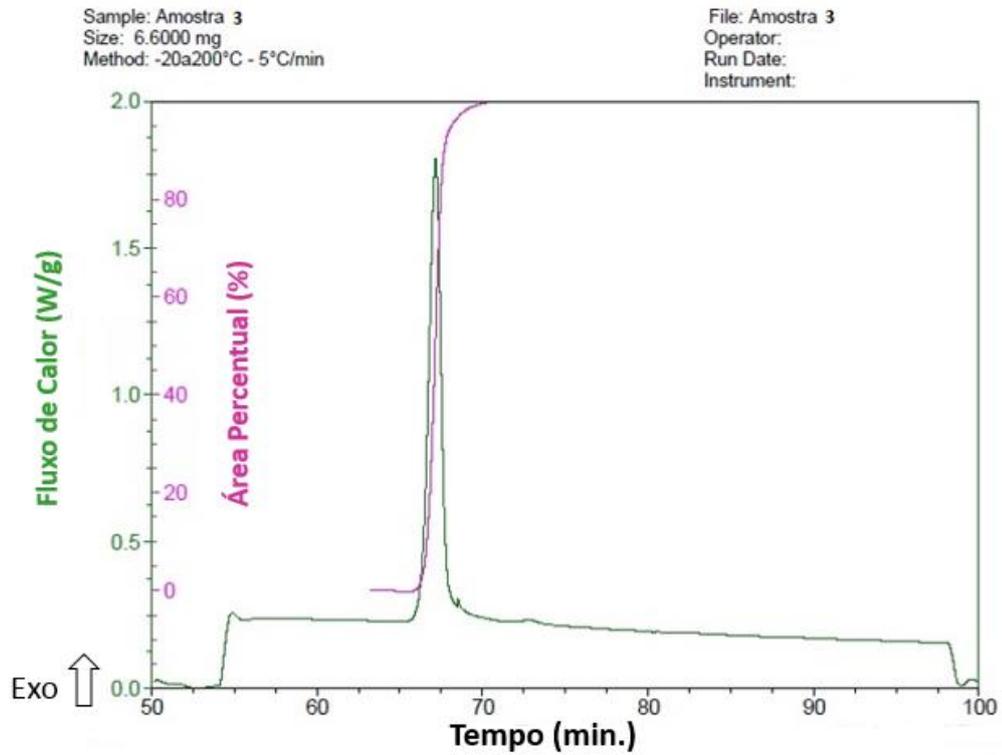
Curva da amostra AM 1 – cristalização não isotérmica 5°C/min



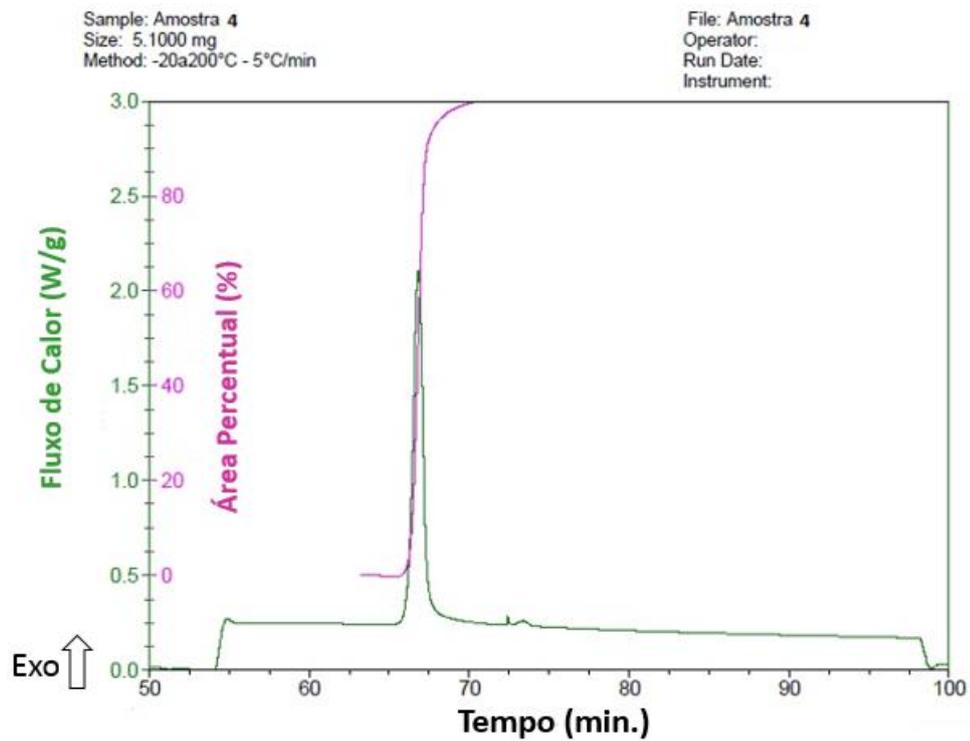
Curva da amostra AM 2 – cristalização não isotérmica 5°C/min



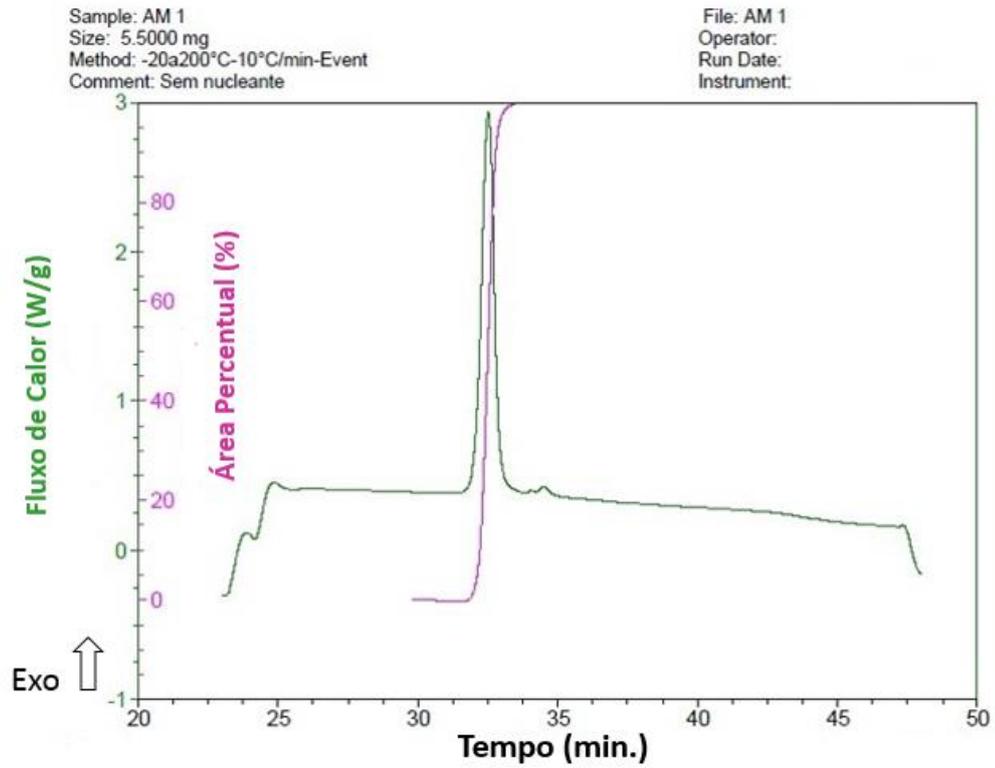
Curva da amostra AM 3 – cristalização não isotérmica 5°C/min



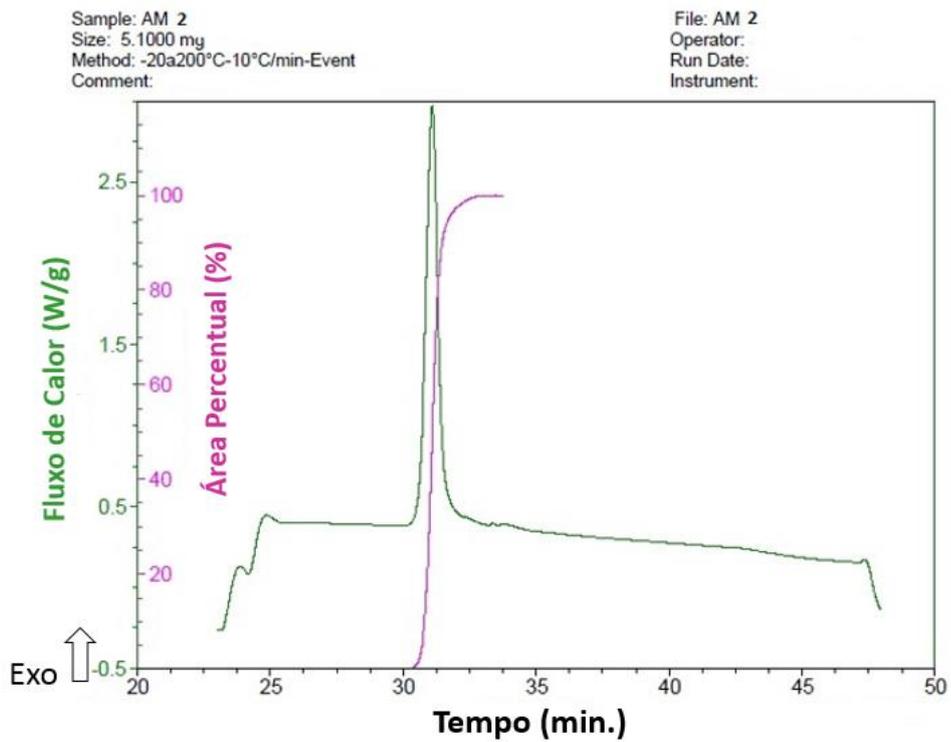
Curva da amostra AM 4 – cristalização não isotérmica 5°C/min



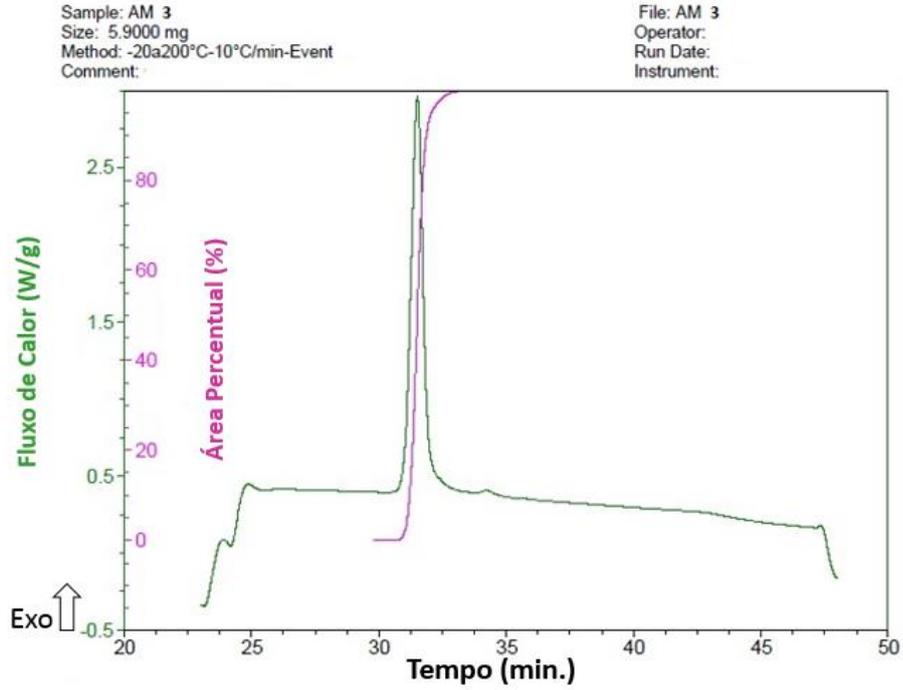
Curva da amostra AM 1 – cristalização não isotérmica 10 °C/min



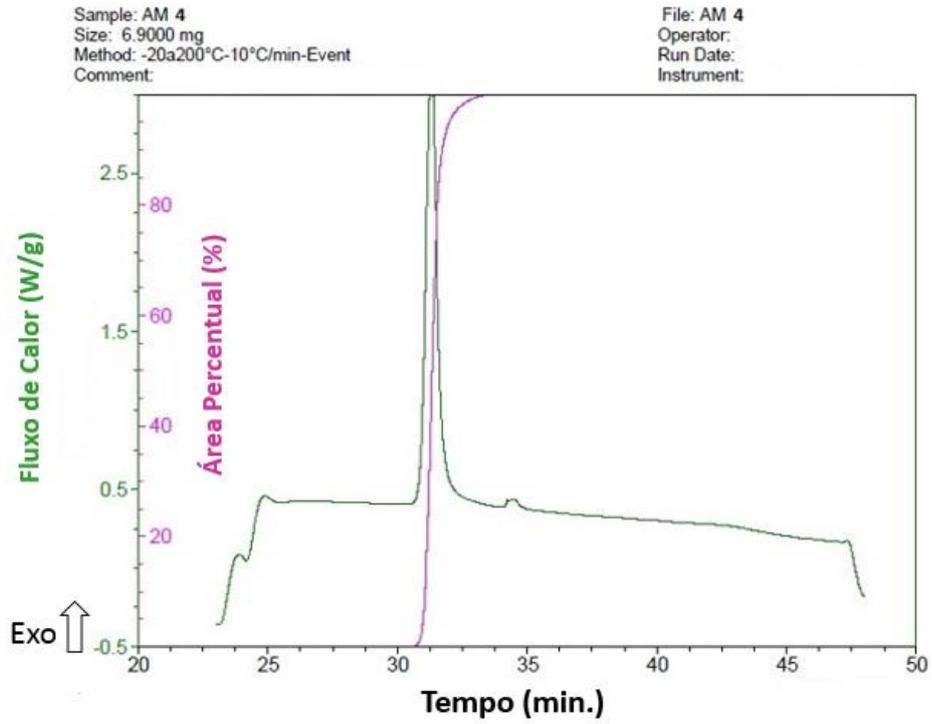
Curva da amostra AM 2 – cristalização não isotérmica 10 °C/min



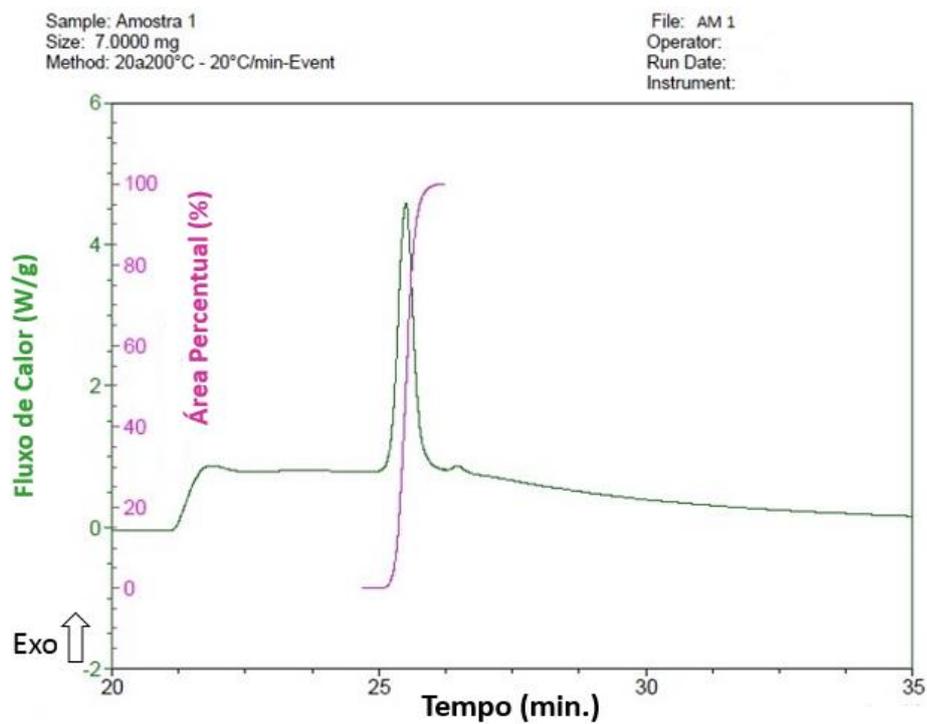
Curva da amostra AM 3 – cristalização não isotérmica 10 °C/min



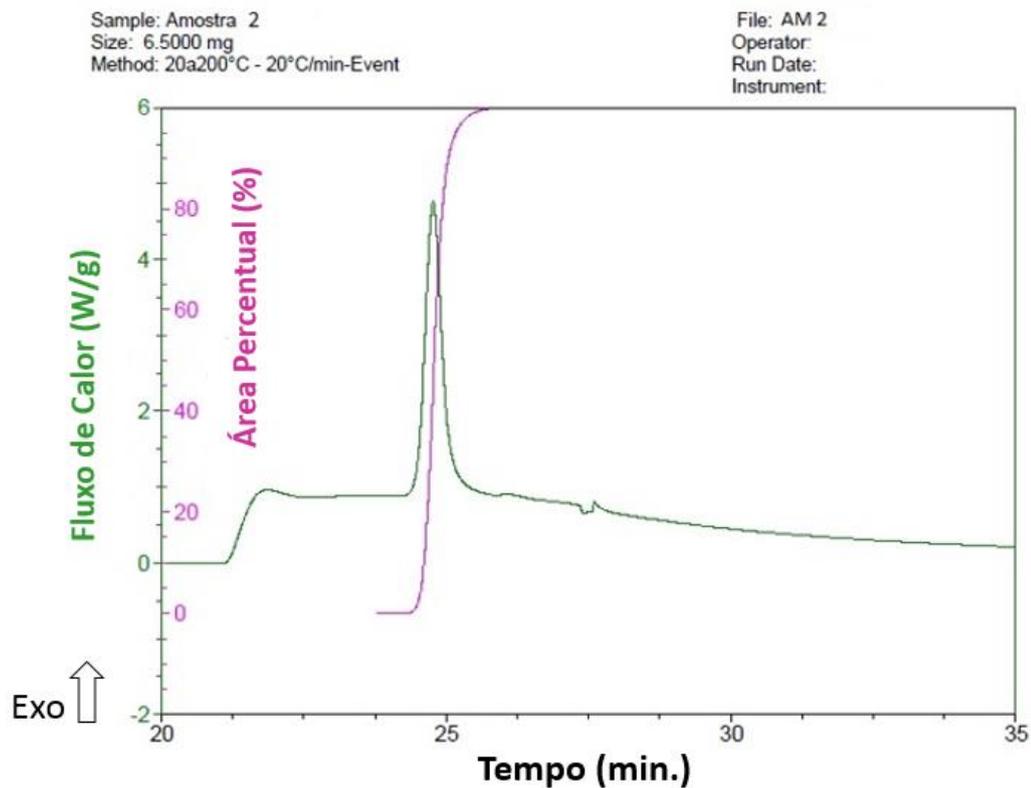
Curva da amostra AM 4 – cristalização não isotérmica 10 °C/min



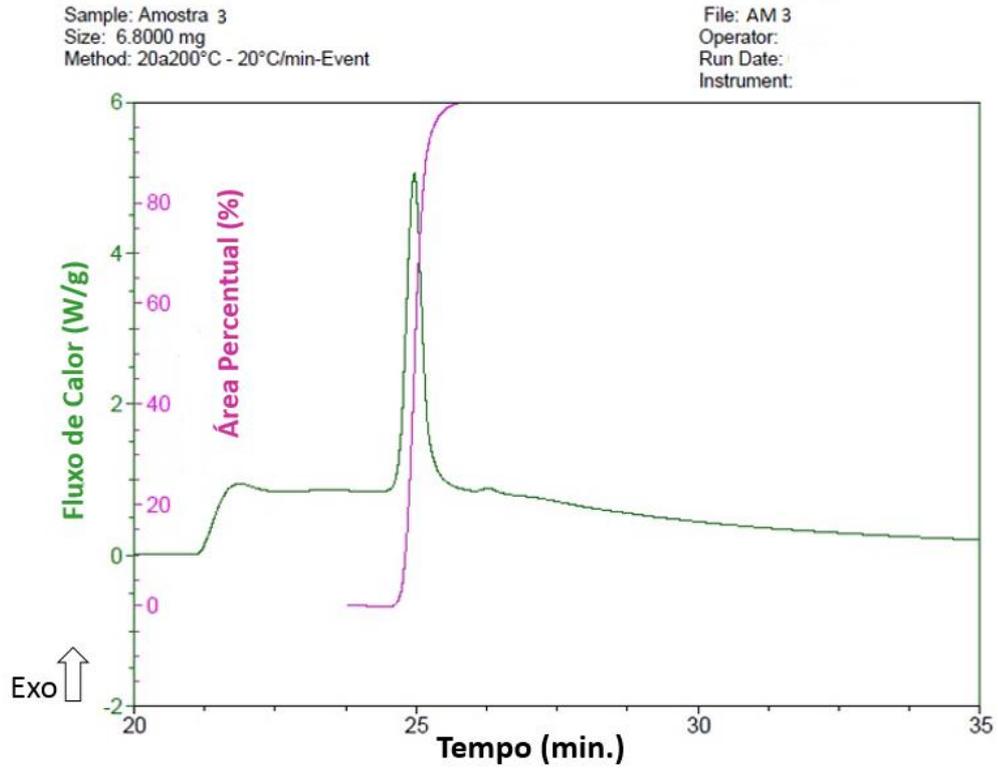
Curva da amostra AM 1 – cristalização não isotérmica 20 °C/min



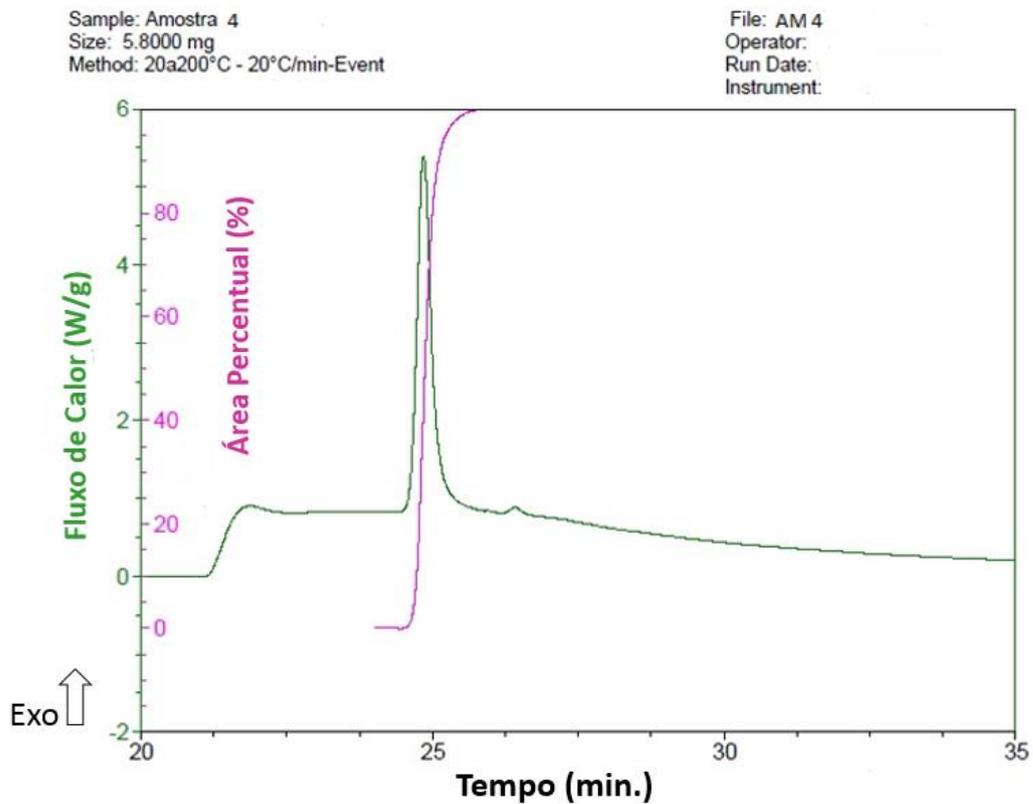
Curva da amostra AM 2 – cristalização não isotérmica 20 °C/min



Curva da amostra AM 3 – cristalização não isotérmica 20 °C/min



Curva da amostra AM 4 – cristalização não isotérmica 20 °C/min



APENDICE C - Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nucleante 1 (Cis-endo-biciclo (2.2.1) heptano-2-3-dicarboxilato dissódico), Nucleante 2 (Sal de Cálcio do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico) e Nucleante 3 (2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico) com acuracidade de 1 mm, 500 μ m, 100 μ m e 20 μ m.

