

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ADITIVOS NUCLEANTES NA MORFOLOGIA  
E NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO MOLDADO POR INJEÇÃO**

Andressa Argani Abreu

São Carlos-SP

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ADITIVOS NUCLEANTES NA MORFOLOGIA  
E NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO MOLDADO POR INJEÇÃO**

Andressa Argani Abreu

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas

São Carlos-SP

2018



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu avô, José Luiz Bassi Argani, que me ensinou o que é a bondade através do seu imenso coração. Obrigada por me incentivar a buscar os meus sonhos, independente das dificuldades encontradas ao longo do caminho.

VITAE

Engenheira Química pela Faculdade Oswaldo Cruz (2011)





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Andressa Argani Abreu, realizada em 25/10/2018:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Marcia Maria Favaro Ferrarezi  
3M do Brasil





## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

À professora Dr.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas por todo o suporte e ensinamento transmitido durante o período de orientação.

Ao aluno de iniciação científica, Guilherme Borsari, pelo apoio na realização de análises na UFSCar.

Aos colegas da Braskem Adriana Florisbal, Gabriela Fagundes, Milena Mallmann, Tadeu Forest e Tassiana Custódio, meus sinceros agradecimentos por todo auxílio técnico durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família e ao meu noivo, por estarem sempre ao meu lado me incentivando e apoiando, principalmente nos momentos mais difíceis.

À empresa Braskem S.A., em especial ao meu líder Nicolai Duboc, por permitir e apoiar a minha dedicação ao mestrado, tornando possível a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Amostras de um polipropileno (PP) homopolímero foram aditivadas com três tipos de nucleantes: 1,3:2,4-bis (3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol (DMDBS), bis (4-propilbenzilideno) propilsorbitol (propilsorbitol), e o fosfato de 2-2'-metileno-bis (4,6-di-terc-butilfenil) lítio (organofosfato de lítio), todos em diferentes concentrações. A influência destes aditivos na morfologia do PP foi estudada através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-x em alto ângulo (WAXD) e espalhamento de raios-x em alto ângulo (SAXS). A influência dos nucleantes na cristalização induzida pelo fluxo foi verificada através de reometria rotacional, e avaliou-se também propriedades ópticas, mecânicas e termomecânicas das amostras. Um aumento na espessura de lamela e no período longo foi visto nas amostras nucleadas através da análise de SAXS, e ensaios reológicos mostraram que o PP puro é mais sensível à orientação induzida pelo fluxo em relação às amostras nucleadas. A morfologia e propriedades do PP foram significativamente afetadas com a presença dos aditivos nucleantes. Análises de microscopia mostraram que a morfologia cristalina do PP com estes aditivos apresenta uma estrutura fibrilar transcristalina, que reduz a interação da fase cristalina com a luz visível, sendo o organofosfato de lítio o aditivo que proporcionou uma estrutura com fibrilas mais refinadas. Todos os aditivos avaliados em todas as concentrações mostraram-se eficientes em relação a acelerar o início da cristalização, melhorar propriedades ópticas e aumentar a rigidez do homopolímero. A variação na concentração dos aditivos DMDBS e propilsorbitol influenciou algumas propriedades finais, enquanto a amostra contendo organofosfato de lítio não apresentou variações, independentemente do teor de nucleante utilizado. Assim, concluiu-se que o organofosfato de lítio proporciona um melhor custo benefício do que os demais nucleantes testados, sendo necessária uma menor quantidade de aditivo para atingir resultados similares.

**Palavras-chave:** Polipropileno; Homopolímero; Nucleantes; Cristalização.



## ABSTRACT

### INFLUENCE OF NUCLEATING AGENTS ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF INJECTION-MOLDED POLYPROPYLENE

Samples of a polypropylene (PP) homopolymer were nucleated with three different nucleating agents: 1,3:2,4-bis (3,4-dimethylbenzylideno) sorbitol (DMDBS), bis(4-propylbenzylidene) propilsorbitol (propilsorbitol), and lithium 2,2-methylene-bis (4,6- di-tert-butylphenyl) phosphate (lithium organophosphate) at different concentrations. The influence of these additives on the PP morphology was studied by polarized light optical microscopy (PLOM) with hot stage, atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) wide angle x-ray diffraction (WAXD), and small angle x-ray scattering (SAXS). The influence of these additives in flow induced crystallization was verified through rheological analysis, optical, mechanical and thermomechanical properties were also evaluated. An increase in lamella thickness and long period was verified in nucleated samples by SAXS, and rheological analysis revealed that pure PP is more sensitive to flow-induced orientation than nucleated samples. Microscopy analysis showed that the crystalline morphology of nucleated PP is formed by a fibrillar transcrystalline structure, which reduces the interaction of the crystalline phase with visible light, and the sample containing lithium organophosphate forms the structure with most refined fibrils. All nucleating agents, in every concentration evaluated, proved to be efficient regarding the beginning of crystallization, improving optical properties and enhancing the polymer stiffness. However, changes in the concentration of the additives DMDBS and propilsorbitol influenced some of the final properties of the samples, while the sample containing lithium organophosphate did not show variations, regardless of the additive content used. It can be said that lithium organophosphate provides a better cost-benefit than the other nucleating agents evaluated, once a smaller amount of additive is needed to achieve similar results.

**Keywords:** Polypropylene; Homopolymer; Nucleating agents; Crystallization.



## PUBLICAÇÕES

- Abreu, A. A., Talabi, I. S., Lucas, de A. A. (2019). Influence of nucleating agents in morphology and properties of injection-molded polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. Artigo submetido para publicação.
- Abreu, A. A.; Correia, F. G.; Stocker, K. M. Crystalline Morphology Evaluation of Homopolymer Polypropylene with Different Nucleating Agents by AFM. In: 7<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization (ICPC), Houston, Texas, 2018.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 O Polipropileno.....	5
3.1.1 Estereoespecificidade.....	5
3.1.2 Polipropileno homopolímero.....	6
3.2 Cristalização a partir do estado fundido.....	7
3.2.1 Nucleação.....	10
3.2.2 Crescimento dos cristais.....	12
3.3 Cristalização induzida pelo fluxo.....	14
3.4. Agentes nucleantes.....	17
3.4.1 Ação de aditivos nucleantes no processo de cristalização.....	19
3.4.2 Influência de aditivos nucleantes na estrutura cristalina do polipropileno e em suas propriedades.....	22
3.4.2.1 Influência na estrutura cristalina.....	22
3.4.2.1.1 Difração de raios X em alto ângulo (WAXD).....	22
3.4.2.1.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	25
3.4.2.2 Influência nas propriedades ópticas.....	29
3.4.2.3 Influência nas propriedades mecânicas.....	30
3.4.2.4 Influência no tempo de início da cristalização.....	31
3.4.3 Nucleantes derivados do sorbitol.....	32
3.4.3.1 DMDBS - 1,3:2,4-bis (3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol.....	32

3.4.3.2 Nonitol – Bis (4-propilbenzilideno) propilsorbitol .....	39
3.4.4 Nucleantes do tipo organofosfato .....	42
3.4.4.1 Organofosfato de lítio - Fosfato de 2-2'-metileno-bis (4,6-di-terc-butilfenil) lítio .....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Materiais.....	47
4.1.1 Polipropileno.....	47
4.1.2 Aditivos nucleantes .....	47
4.2 Métodos .....	48
4.2.1 Processamento .....	48
4.2.1.1 Extrusão e granulação do polímero .....	49
4.2.1.2 Preparação dos corpos de prova.....	49
4.2.2 Avaliação da morfologia e estrutura cristalina .....	50
4.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	50
4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.2.2.3 Microscopia Óptica de Luz Polarizada com Estágio a Quente .....	52
4.2.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	52
4.2.2.5 Difração de raios-X em alto ângulo (WAXD) .....	53
4.2.2.6 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) .....	53
4.2.3 Avaliação das propriedades ópticas.....	54
4.2.3.1 Brilho a 45° .....	54
4.2.3.2 Análise de opacidade e claridade .....	54
4.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas .....	55
4.2.4.1 Ensaio de resistência a flexão .....	55
4.2.4.2 Ensaio de resistência ao impacto Izod .....	55
4.2.4.3 Ensaio de tração.....	56
4.2.5 Avaliação das propriedades termomecânicas.....	56
4.2.5.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT) .....	56
4.2.6 Avaliação do tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo .....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 Avaliação da morfologia e estrutura cristalina.....	59

5.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC .....	59
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	66
5.1.3	Microscopia Óptica de Luz Polarizada com Estágio a Quente .....	67
5.1.4	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	70
5.1.5	Difração de raios-X em alto ângulo (WAXD).....	78
5.1.6	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	81
5.2	Avaliação das propriedades Ópticas.....	85
5.3	Avaliação das propriedades mecânicas.....	92
5.3.1	Ensaio de resistência a flexão .....	93
5.3.2	Ensaio de resistência ao impacto Izod.....	95
5.3.3	Ensaio de tração .....	97
5.4	Avaliação das propriedades termomecânicas .....	103
5.4.1	Temperatura de deflexão térmica (HDT) .....	103
5.5	Avaliação do tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo .....	104
6	CONCLUSÕES.....	113
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	117
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
	APÊNDICE A .....	127



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1: Propriedades típicas do polipropileno H 301 [64].	47
Tabela 4.2: Características dos nucleantes utilizados [65-67].	48
Tabela 4.3: Temperaturas de rosca utilizadas na granulação.	49
Tabela 4.4: Condições de granulação.	49
Tabela 4.5: Condições utilizadas na injeção dos corpos de prova utilizados neste trabalho	50
Tabela 4.6: Temperaturas utilizadas na injeção dos corpos de prova deste trabalho	50
Tabela 5.1: Resultados de T <sub>c</sub> , T <sub>m</sub> e X <sub>c</sub> das amostras de placas injetadas obtidos por DSC	60
Tabela 5.2: Resultados de Índice de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) das amostras de gravatas injetadas obtidos pelo DSC	64
Tabela 5.3: Resultados de T <sub>m</sub> dos aditivos nucleantes obtidos através do DSC	64
Tabela 5.4: Picos de WAXD característicos para as fases cristalinas α, β e γ do iPP. Para cada fase, na parte superior, está o ângulo 2θ para λ=1,54 Å e, na parte inferior, o índice (hkl) [50].	79
Tabela 5.5: Resultados de cristalinidade obtidos por WAXD.	81
Tabela 5.6: Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para as amostras utilizadas neste trabalho.	84
Tabela 5.7: Valores de propriedades ópticas obtidos neste trabalho	86
Tabela 5.8: Consolidado de resultados de propriedades mecânicas	93
Tabela 5.9: Valores de temperatura de deflexão térmica obtidos com as amostras utilizadas neste trabalho	103



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1: Representação da conformação helicoidal do polipropileno na estrutura cristalina [18].	5
Figura 3.2: Configurações tradicionais do PP: isotático, sindiotático e atático [20].	6
Figura 3.3: Estrutura química do PP homopolímero [22].	7
Figura 3.4: a) Modelo de cristalização segundo a Teoria das Cadeias Dobradas; b) Esferulito de iPP visto através do MOLP e representação de sua estrutura [13,26].	9
Figura 3.5: Cristal de cadeias dobradas de Hoffman e Lauritzen [24].	12
Figura 3.6: Representação esquemática dos regimes de cristalização [31].	13
Figura 3.7: Microestrutura típica de três camadas em hPP moldado por injeção, onde a pele é a superfície altamente orientada [41].	17
Figura 3.8: Ilustração da cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante [19 - Adaptado].	20
Figura 3.9: Imagens de MOLP de um iPP (esquerda) e de um iPP nucleado (direita) cristalizados isotermicamente [13].	20
Figura 3.10: Diferença do efeito da incidência de uma onda de luz em cristais maiores e menores do que o comprimento de onda da luz visível [48].	21
Figura 3.11: Representação da difração de raios X na estrutura cristalina [49].	23
Figura 3.12: Difractogramas de WAXD para as diferentes formas cristalográficas do PP [49].	24
Figura 3.13: Padrão de difração típico do polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área sombreada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área sombreada) [49].	25
Figura 3.14: Representação do período longo, $L$ , espessura da lamela, $l_c$ , e espessura da camada amorfa, $l_a$ , assumindo-se morfologia bifásica amorfo/cristalina ideal [51].	27
Figura 3.15: Curvas típicas de SAXS para o PP homopolímero antes (em preto) e após (em azul) a correção de Lorentz.	28

Figura 3.16: Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana [54].....	30
Figura 3.17: Rede de fibrilas nanométricas altamente organizadas presentes no iPP aditivado com 0,75% em massa de MDBS. Em (a) tem-se a imagem vista através de microscopia de transmissão eletrônica (MET) em baixa ampliação com destaque para a zona de transição do feixe em fibrilas e em (b) há a ampliação desta transição [11 - adaptado].....	33
Figura 3.18: Estruturas moleculares dos nucleantes a) DBS, b) MDBS e c) DMDBS [57 - Adaptado] .....	34
Figura 3.19: Rugosidade de superfície um polipropileno não nucleado (a) e um polipropileno aditivado com nucleante derivado do sorbitol (b) [60] .....	34
Figura 3.20: Efeito de aditivos derivados de sorbitol no módulo elástico do iPP homopolímero [9 – adaptado].....	35
Figura 3.21: Efeito de aditivos derivados de sorbitol na opacidade do iPP homopolímero [9 – adaptado].....	36
Figura 3.22: Propriedades ópticas do iPP aditivado com DMDBS [10] .....	37
Figura 3.23: Estrutura fibrilar do DMDBS no iPP com concentração de 5% em massa do aditivo vista em um MOLP a) durante cristalização a 220°C, b) em temperatura ambiente. Barra de escala de 200 µm; [10 - adaptado].....	38
Figura 3.24: Estrutura molecular do Millad® NX8000 [61].....	39
Figura 3.25: Micrografias ópticas de iPP homopolímero à 150°C com 2% em massa de a) DMDBS e b) nonitol [13]. .....	40
Figura 3.26: Imagens de MEV mostram um comparativo entre as estruturas do tipo shish-kebab formadas pelo PP aditivado com 1% em massa de DMDBS (esquerda) e NX8000 (direita) [13]. .....	41
Figura 3.27: Combinação estrutural entre e as moléculas do iPP e do organofosfato de sódio [62]. .....	43
Figura 3.28: Estrutura molecular do organofosfato de lítio [63]. .....	44
Figura 3.29: a) Morfologia de partículas do organofosfato de lítio visto através do MEV e b) Ampliação de 10x da imagem circulada [4]. .....	44
0.1 .....	49



Figura 5.1: Sobreposição dos valores de Tc das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 2000 ppm. ....	61
Figura 5.2: Sobreposição dos valores de Tc das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 4000 ppm. ....	61
Figura 5.3: Comparativo dos valores de Tc das amostras nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm dos aditivos. ....	62
Figura 5.4: Sobreposição dos valores de Tm1 das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 2000 ppm. ....	63
Figura 5.5: Sobreposição dos valores de Tm1 das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 4000 ppm. ....	63
Figura 5.6: Sobreposição das curvas de Tm1 dos aditivos nucleantes em pó. ....	65
Figura 5.7: Aproximação da curva de Tm1 do NA-71 para melhor visualização. ....	66
Figura 5.8: Imagens de MEV dos nucleantes a) DMDBS, b) NX8000 e c) NA-71 utilizados neste trabalho com magnificação 16000x ....	67
Figura 5.9: Microestruturas cristalinas presentes nas amostras de a) H 301 puro, b) H 301 com DMDBS, c) H 301 com NX8000, d) H 301 com NA-71 vistos através do microscópio óptico de luz polarizada após 20 minutos em isoterma de 150°C. ....	68
Figura 5.10: Microestruturas cristalinas formadas nas amostras de a) H 301 com DMDBS, b) H 301 com NX8000 e c) H 301 com NA-71 em 4, 6 e 8 minutos. .	69
Figura 5.11: Imagem do H 301 puro visto através do AFM.....	70
Figura 5.12: Imagem do H 301 puro visto através do AFM.....	70
Figura 5.13: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM. ....	71
Figura 5.14: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM ....	72
Figura 5.15: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM. ....	72
Figura 5.16: Imagem do H 301 com NX8000 visto através do AFM ....	73
Figura 5.17: Imagem do H 301 com NX8000 visto através do AFM ....	73
Figura 5.18: Comparação da estrutura fibrilar do H 301 com DMDBS (esquerda) x H 301 com NX8000 (direita).....	74
Figura 5.19: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM ....	75
Figura 5.20: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM.....	75

Figura 5.21: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM.....	76
Figura 5.22: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM.....	76
Figura 5.23: Comparativo de imagens do H 301 a) puro, b) com DMDBS, c) com NX8000 e d) com NA-71 vistos através do AFM .....	78
Figura 5.24: Difrátogramas WAXD das amostras utilizadas neste trabalho: H 301 puro e aditivado com os nucleantes NX8000, DMDBS e NA-71. ....	79
Figura 5.25: Análise de picos realizada na amostra de H 301 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade $X_c$ . ....	81
Figura 5.26: Curva típica de intensidade de espalhamento em função de $q$ para o H 301 puro.....	82
Figura 5.27: Determinação de $IB$ para a amostra de H 301 puro.....	83
Figura 5.28: Curva de espalhamento de SAXS das amostras de H 301 puro e aditivadas com os diferentes nucleantes.....	83
Figura 5.29: Imagens de SAXS das amostras de a) H 301 puro b) H 301 com DMDBS, c) H 301 com NX8000 e d) H 301 com NA-71. As setas brancas indicam a direção do fluxo, enquanto as setas azuis indicam a direção perpendicular ao fluxo.....	85
Figura 5.30: Gráfico comparativo da opacidade das amostras de H 301 com os diferentes nucleantes em diferentes concentrações em placas de 1mm de espessura.....	87
Figura 5.31: Gráfico comparativo da opacidade das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm .....	88
Figura 5.32: Gráfico comparativo de brilho das amostras de H 301 com os diferentes nucleantes em diferentes concentrações em placas de 1mm de espessura.....	89
Figura 5.33: Gráfico comparativo do brilho das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm .....	89
Figura 5.34: Gráfico comparativo da claridade das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm. ....	90
Figura 5.35: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 1800 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro.....	92

Figura 5.36: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 2000 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro .....	92
Figura 5.37: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 4000 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro .....	92
Figura 5.38: Resultados de módulo de flexão secante a 1% de H 301 puro e com os diferentes nucleantes nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm.....	94
Figura 5.39: Influência do grau de cristalinidade das amostras (calculado via DSC) no módulo de flexão secante a 1% para amostras com 2000 ppm de concentração de aditivo. ....	94
Figura 5.40: Resultados de resistência ao impacto Izod em temperatura ambiente de H 301 puro e com os diferentes nucleantes nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm. ....	95
Figura 5.41: Relação ente impacto Izod e módulo de flexão (secante a 1%) das amostras de homopolímero puro e nucleadas com 2000 ppm (0,2% em massa) dos aditivos .....	96
Figura 5.42: Gráfico tensão versus deformação para o H 301.....	97
Figura 5.43: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com DMDBS .....	97
Figura 5.44: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com NX8000 .....	98
Figura 5.45: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com NA-71 .....	98
Figura 5.46: Gráfico comparativo do módulo de elasticidade em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes. ....	99
Figura 5.47: Gráfico comparativo da deformação no escoamento em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes. ....	99
Figura 5.48: Gráfico comparativo da tensão de tração no escoamento das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes. ....	100
Figura 5.49: Influência da espessura da lamela calculada via SAXS na tensão de tração no escoamento das amostras utilizadas neste trabalho.....	101
Figura 5.50: Gráfico comparativo da deformação na ruptura em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes. ....	101

Figura 5.51: Gráfico comparativo da tensão na ruptura em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes. ....	102
Figura 5.52: Resultados de HDT de H 301 puro e com os diferentes nucleantes .....	103
Figura 5.53: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 125°C com taxa de cisalhamento de 1s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 5.54: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 125°C com taxa de cisalhamento de 5s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 5.55: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 135°C com taxa de cisalhamento de 1s <sup>-1</sup> .....	106
Figura 5.56: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 135°C com taxa de cisalhamento de 5s <sup>-1</sup> .....	106
Figura 5.57: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 140°C com taxa de cisalhamento de 1s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 5.58: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a 140°C com taxa de cisalhamento de 5s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 5.59: Esquema exemplificando as quatro regiões identificadas no comportamento das amostras [34] .....	108
Figura 5.60: Influência da temperatura e da taxa de cisalhamento no tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo nas amostras utilizadas neste trabalho.....	110
Figura 5.61: Morfologia pele-núcleo da amostra de H 301 puro obtida através do MOLP, com destaque das 3 diferentes regiões cristalinas identificadas. ....	111
Figura 5.62: Morfologia pele-núcleo da amostra de H 301 aditivado com NX8000 obtida através do MOLP.....	112
Figura A.1: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com DMDBS para cálculo dos valores de índice de cristalinidade Xc.....	127
Figura A.2: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com NA-71 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade Xc.....	127
Figura A.3: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com NX8000 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade Xc.....	128

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>AFM</b>	Microscopia de força atômica
<b>aPP</b>	Polipropileno atático
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>HDT</b>	Temperatura de deflexão térmica
<b>hPP</b>	Polipropileno homopolímero
<b>iPP</b>	Polipropileno isotático
$k_B$	Constante de Boltzmann
$L$	Período longo
$l_a$	Espessura da fase amorfa
$l_c$	Espessura da lamela
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MOLP</b>	Microscopia óptica de luz polarizada
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>SAXS</b>	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
<b>sPP</b>	Polipropileno sindiotático
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cristalização
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>ti</b>	Tempo de indução para o início da cristalização induzida pelo fluxo
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_m^o$	Temperatura de fusão do cristal de espessura infinita
$T_m^0$	Temperatura de fusão do equilíbrio
$T_{m_1}$	Primeira temperatura de fusão da amostra
$U^*$	Energia de ativação de transporte das moléculas do fundido à superfície
<b>WAXD</b>	Difração de raios X em alto ângulo

$\alpha$	Forma cristalina $\alpha$ do polipropileno
$\beta$	Forma cristalina $\beta$ do polipropileno
$\gamma$	Forma cristalina $\gamma$ do polipropileno
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação da entalpia
$\Delta H_m^0$	Entalpia de fusão do cristal hipotético de cadeias infinitamente estendidas
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão da amostra obtida por DSC
$\Delta H_0$	Entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina
$\Delta S$	Variação da entropia
$\Delta T$	Diferença de temperatura
$\sigma_E$	Energia interfacial entre lamelas e região amorfa
$\sigma_e$	Energia livre superficial de dobra
$\sigma_l$	Energia livre superficial lateral

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O polipropileno é um polímero bastante versátil que vêm sendo utilizado cada vez mais na indústria, principalmente em função de suas propriedades, que permitem que ele seja empregado nas mais diversas aplicações. Sua baixa densidade e seu baixo custo também são fatores decisivos para que este polímero seja tão popular nos dias de hoje. Atualmente o polipropileno é utilizado em grande escala industrial, e suas aplicações podem variar desde embalagens de alimentos e utilidades domésticas até peças de veículos automotivos.

A estrutura semicristalina do polipropileno permite que suas propriedades físicas e mecânicas sejam controladas a partir de uma série de características, como por exemplo: estrutura molecular, distribuição de massa molecular, índice de cristalinidade, morfologia, etc.

Uma das maneiras de alterar as propriedades do polipropileno é através da utilização de aditivos. Os aditivos são substâncias adicionadas aos materiais poliméricos, que tem como função modificar seu comportamento durante o processamento ou melhorar suas propriedades finais. Estes também são necessários para modificar as resinas a fim de reduzir ou eliminar propriedades indesejadas [1]. Nas poliolefinas comerciais, geralmente são adicionadas quantidades adequadas de aditivos, os quais exercem uma função técnica importante, seja para prevenir a sua degradação e aumentar seu tempo de vida ou para melhorar o desempenho em suas aplicações. A escolha e dosagem adequada destes componentes é importante para a produção de materiais poliméricos para aplicações específicas [1,2].

Uma categoria de aditivos amplamente utilizados no polipropileno é a dos agentes nucleantes, cuja utilização afeta as propriedades físicas e ópticas do polímero. Os nucleantes atuam principalmente alterando a estrutura cristalina de polímeros cristalizáveis, aumentando a taxa de cristalização e, portanto, fazendo com que as regiões cristalinas sejam formadas em maiores temperaturas sob resfriamento a partir do estado fundido [2]. Conseqüentemente, a cristalização do polímero ocorre em uma maior velocidade, o que faz com que estes aditivos sejam muito utilizados na indústria para diminuir também os ciclos dos processos de transformação.

Os nucleantes derivados do sorbitol, também conhecidos como clarificantes, possuem um alto potencial de clarificação, ou seja, proporcionam melhorias significativas nas propriedades ópticas do polímero. Estes aditivos são amplamente conhecidos por sua habilidade de melhorar as propriedades ópticas de polímeros através de esferulitos com tamanho controlado [2]. São muito utilizados na indústria para aumentar a transparência e o brilho do polipropileno, possibilitando assim sua utilização em aplicações onde estas características sejam desejadas.

Já nucleantes do tipo organofosfatos são, em sua maioria, utilizados na indústria para aumentar as taxas de produção e alterar propriedades físicas e mecânicas através de alterações na estrutura cristalina de polímeros [3], e normalmente não possuem a finalidade específica de reduzir opacidade ou de aumentar o brilho dos polímeros. No entanto, alguns destes aditivos mais recentes possuem a capacidade de atuar também nas propriedades ópticas de maneira efetiva no polipropileno [4,5], mesmo possuindo mecanismos diferenciados de atuação em relação aos derivados de sorbitol.

Diversos estudos relevantes sobre a influência de nucleantes no polipropileno já foram realizados [4-17], e em muitos, o potencial de atuação nas propriedades ópticas é verificado apenas para os nucleantes do tipo sorbitol. Poucos estudam ou comparam a ação de derivados de sorbitol e organofosfatos na estrutura cristalina do polipropileno, ou verificam seus respectivos potenciais de clarificação do polímero. Com isso, este trabalho terá uma importante contribuição no estudo de nucleantes (derivados do sorbitol e do tipo organofosfato) que tenham como proposta principal atuar nas propriedades ópticas do polipropileno, e avaliar a maneira como estes aditivos alteram a estrutura cristalina do polímero para a obtenção destas propriedades, além de outras que também sejam de interesse para a indústria.



## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a ação de três aditivos nucleantes em um polipropileno homopolímero moldado por injeção, sendo dois nucleantes derivados do sorbitol (DMDBS e Propilsorbitol) e um nucleante do tipo organofosfato (organofosfato de lítio), todos com potencial efeito clarificante no polímero. Além de verificar a ação destes na morfologia e estrutura cristalina do polímero, também foi investigada a influência dos aditivos nas propriedades ópticas (opacidade, claridade e brilho), mecânicas (impacto Izod, tração e flexão) e termomecânicas (HDT). Por se tratar de um polipropileno moldado através do processo de injeção, este trabalho também avaliou e comparou a influência da cristalização induzida pelo fluxo nas amostras nucleadas e do homopolímero puro.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero obtido a partir da polimerização do monômero propeno, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura [2]. A conformação do PP está ilustrada conforme Figura 3.1.

Através da utilização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocenos, a reação de polimerização torna-se altamente estereoespecífica, através da qual as moléculas de propeno são adicionadas à cadeia polimérica somente em uma orientação específica, que irá depender da estrutura química e cristalina do catalisador [2].



Figura 3.1: Representação da conformação helicoidal do polipropileno na estrutura cristalina [18].

##### 3.1.1 Estereoespecificidade

Em relação à regularidade espacial, o PP pode ser obtido em três configurações: isotático (iPP), sindiotático (sPP) ou atático (aPP) dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente, como mostrado na Figura 3.2. A capacidade de cristalização do PP depende fundamentalmente da regularidade espacial das cadeias poliméricas, uma vez

que a cristalização requer que o polímero possua uma estrutura estereorregular [2].

Devido à regularidade no arranjo sequencial, o polipropileno isotático possui um alto índice de cristalinidade, e é a forma mais comum disponibilizada comercialmente. As proporções de segmentos iPP, sPP e aPP no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. A grande maioria dos polímeros de PP comercializados atualmente trata-se de PP isotático com pequenas quantidades de segmentos atáticos [2]. Quanto mais elevado for o grau de taticidade, maior será o nível de cristalinidade que pode ser alcançado quando o polímero fundido for resfriado [19]

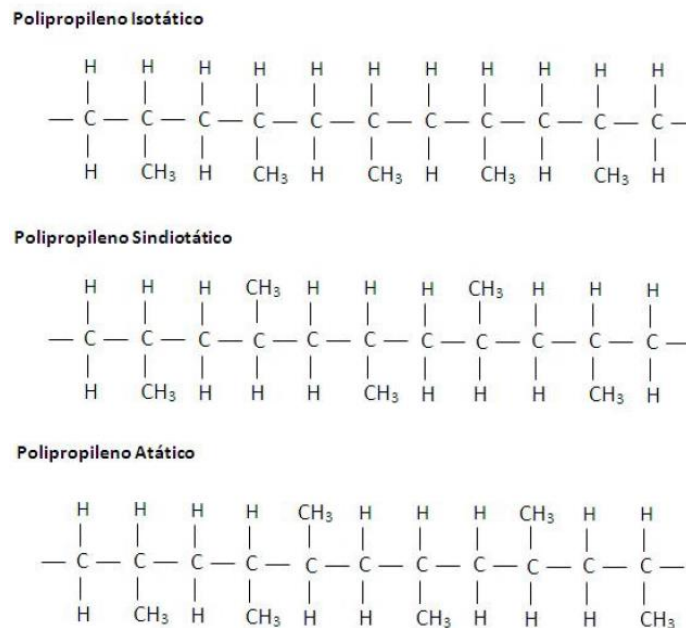


Figura 3.2: Configurações tradicionais do PP: isotático, sindiotático e atático [20].

### 3.1.2 Polipropileno homopolímero

O polipropileno homopolímero contém apenas o monômero propeno na cadeia polimérica (Figura 3.3), e apresenta alta rigidez em função de sua estrutura altamente cristalina. A temperatura teórica de fusão de um polipropileno homopolímero isotático é de aproximadamente 187°C. As resinas de iPP disponíveis comercialmente possuem temperatura de fusão que podem

variar de 160°C a 166°C [21], uma vez que estes materiais não são 100% isotáticos e apresentam defeitos na configuração das cadeias.

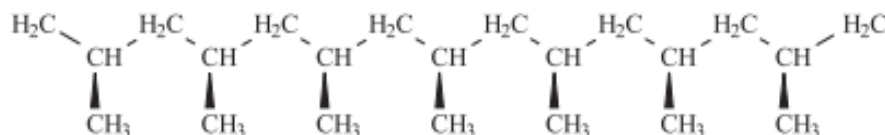


Figura 3.3: Estrutura química do PP homopolímero [22].

### 3.2 Cristalização a partir do estado fundido

O processo de cristalização em polímeros semicristalinos a partir do estado fundido é uma transformação cinética e termodinâmica, através da qual uma estrutura que se encontra em um estado aleatório transforma-se em uma estrutura ordenada. Este processo ocorre a partir do resfriamento de um polímero fundido, onde uma parte das cadeias em estado aleatório de menor energia (estado amorfo) se alinha, formando um arranjo tridimensional regular e periódico (núcleo cristalino). A cristalização ocorre em um intervalo de temperatura entre a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) e a  $T_m$  (temperatura de fusão cristalina) intrínsecas de cada polímero, e a formação dos cristais ou cristalização ocorre durante o resfriamento. O polímero, quando atinge temperaturas abaixo da  $T_m$ , na qual apresenta conformação molecular aleatória (enovelada) passa a ter conformação ordenada (zig-zag planar ou helicoidal, dependendo do polímero) [23]. Para que a cristalização ocorra, necessita-se que o polímero fundido seja resfriado até uma temperatura que esteja entre sua  $T_g$  e sua  $T_m$ . Isso se dá pelo fato de que abaixo de  $T_g$  as cadeias estão rígidas, e não possuem mobilidade suficiente para se rearranjar, e acima de  $T_m$  o material encontra-se no estado fundido, possuindo muita energia [24].

Muitas características importantes de um polímero são definidas pelas condições utilizadas em seu processo de cristalização. O grau de cristalinidade, tamanho de cristais, e morfologia do polímero são alguns fatores que sofrem influência deste mecanismo [1]. Sendo assim, espera-se que propriedades mecânicas e ópticas de um polímero semicristalino estejam sujeitas a esta variação, impactando seu processo de transformação e aplicação final.

O processo de cristalização é composto basicamente por três etapas: nucleação primária, nucleação secundária, e crescimento dos cristais. Primeiramente ocorre a nucleação primária, que é a formação dos núcleos (microdomínios ordenados) no material fundido. Estes núcleos, por sua vez, aumentam de tamanho mediante mecanismo de nucleação superficial, também chamado de nucleação secundária. Nesta etapa há o crescimento de uma nova camada na face do núcleo existente, em um processo semelhante à nucleação primária [21, 24]. Após este processo de formação dos núcleos, há a deposição de segmentos de cadeia na superfície do núcleo já existente, ou seja, o crescimento dos cristais. Este consiste na propagação de uma frente cristalina em um meio amorfo, formando-se então a região cristalina ou cristal [25].

Os cristais de um polímero possuem dimensões da ordem de Angström e, por isso, são também chamados de cristalitos [21]. Em 1957, Keller propôs a teoria das cadeias dobradas, onde as cadeias moleculares se dobram sobre si mesmas para formar um arranjo ordenado, formando as chamadas lamelas de cadeias dobradas [26], como mostrado na Figura 3.4a. A espessura da lamela está relacionada com a temperatura de fusão do cristal através da equação de Thomson-Gibbs [27]:

$$T_m = T_m^0 \left[ \frac{1 - 2\sigma_E}{\Delta H_m^0 l_c} \right] \quad (3.1)$$

onde  $T_m$  = temperatura de fusão observada do cristal;  $T_m^0$  = temperatura hipotética de fusão do cristal de espessura infinita, ou temperatura de fusão equilíbrio;  $\Delta H_m^0$  = entalpia de fusão do cristal hipotético de cadeias infinitamente estendidas;  $\sigma_E$  = energia interfacial entre lamelas e região amorfa e  $l_c$  = espessura da lamela.

O polipropileno, assim como qualquer outro polímero, não chega a formar uma estrutura totalmente cristalina a partir do estado fundido, pois suas cadeias possuem emaranhamentos em demasia, os quais não são possíveis de serem desfeitos totalmente, se alinharem, e difundirem-se propriamente na massa polimérica durante um dado período de resfriamento [7].

O iPP cristaliza-se a partir do estado fundido na forma de estruturas chamadas esferulitos, sendo estes agregados de lamelas de cadeias dobradas, cristalitos fibrilares ou lamelares. A estrutura dos esferulitos é composta por lamelas que crescem radialmente a partir de um núcleo central, interligadas pela fase amorfa. As lamelas inicialmente são paralelas umas às outras, mas no crescimento divergem, se torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Os esferulitos são considerados como agregados esféricos de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por fase amorfa (Figura 3.4b) [21].

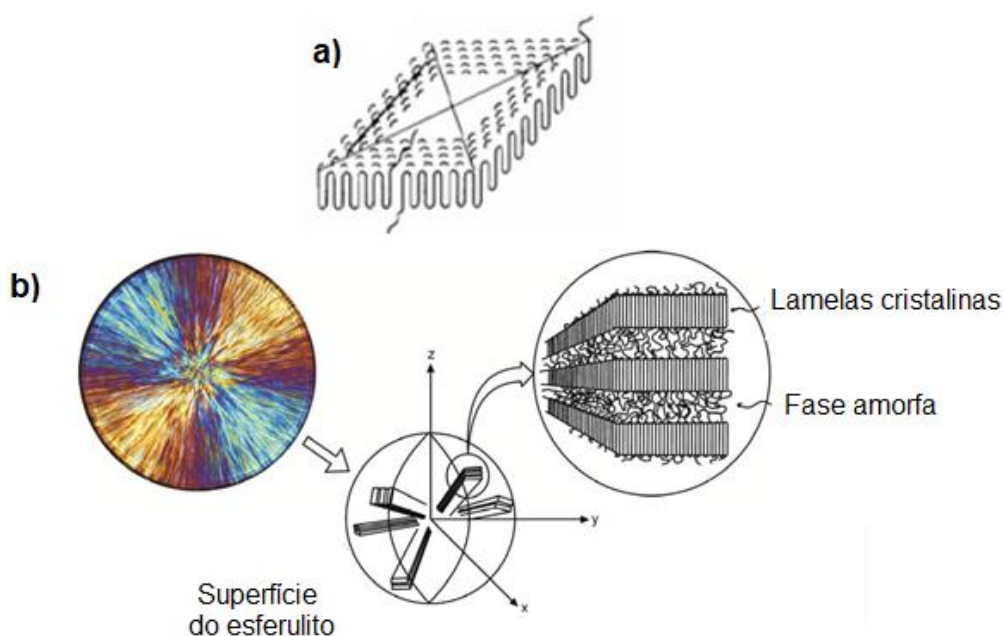


Figura 3.4: a) Modelo de cristalização segundo a Teoria das Cadeias Dobradas; b) Esferulito de iPP visto através do MOLP e representação de sua estrutura [13,26].

O iPP é um polímero semicristalino que pode cristalizar-se em três estruturas cristalográficas diferentes: monoclinica ( $\alpha$ ), trigonal ( $\beta$ ) e triclinica ( $\gamma$ ). A fase  $\alpha$  é termodinamicamente mais estável, e por isso é a mais comum dentre as fases cristalinas do iPP [19]. As formas cristalinas  $\beta$  e  $\gamma$  são menos favoráveis termodinamicamente, e só são possíveis de serem obtidas através de modificações nas condições de cristalização ou com a utilização de nucleantes específicos [28].

A fase  $\beta$  é normalmente gerada pela adição de um agente beta-nucleante, podendo também ser formada em altas temperaturas e com a utilização de altas taxas de cisalhamento, sendo que os agentes de nucleação são os mais utilizados na indústria para obter-se este tipo de cristais [19]. Os esferulitos característicos desta forma possuem índices de refração diferentes e em diferentes direções. Possuem maior birrefringência em relação aos esferulitos  $\alpha$ , pois produzem maior dispersão de luz [19,29].

Já a fase  $\gamma$  pode se formar através de iPP degradado, com baixa massa molar, ou em amostras cristalizadas sob alta pressão. Esta forma do iPP não é encontrada normalmente como uma fase independente, mas sim cristalizada junto ou internamente à fase  $\alpha$ . [29].

### 3.2.1 Nucleação

A nucleação em polímeros pode ser considerada como a menor formação ordenada de agregados de moléculas poliméricas no estado fundido ou em uma solução, os quais agem como centros de crescimento para a cristalização [7].

A nucleação pode ser classificada como heterogênea ou homogênea. No caso da heterogênea, o processo de nucleação ocorre através da adição de uma partícula “estranha” ao polímero, e é o processo a partir do qual a maioria dos polímeros cristaliza. Partículas sólidas, impurezas e agentes nucleantes são exemplos de substâncias que, ao serem adicionadas ao polímero, aceleram o alinhamento de suas cadeias, favorecendo o processo de nucleação [25]. Já a nucleação homogênea é uma ocorrência mais rara, pois ocorre em materiais altamente puros em condições especiais, sendo que o próprio movimento de moléculas resulta na ordenação destas [30].

Nem todos os núcleos são capazes de conduzir a uma estrutura cristalina estável. Apenas núcleos maiores do que um determinado tamanho crítico são estáveis o suficiente e continuam crescendo [26]. Durante a nucleação é necessário que haja um número suficiente de cadeias organizadas de forma regular gerando um núcleo com determinado raio crítico. Núcleos com dimensões menores do que o raio crítico resultam em valores de energia livre positivos e, conseqüentemente, estes irão desaparecer. Já núcleos que



possuam tamanho maior do que o raio crítico geram uma redução no valor da energia livre, e dessa maneira seu raio é aumentado, levando assim ao crescimento espontâneo do núcleo [21].

A nucleação envolve o balanço de energia livre entre a criação de um novo cristal e a nova superfície associada a ele. No caso na nucleação heterogênea o balanço de energia livre para a nucleação é afetado favoravelmente, pois as partículas “estranhas” ao fundido possuem alta energia [25]. Para dar-se início ao processo de nucleação, a variação de energia livre deve ser menor que zero ( $\Delta G < 0$ ) para que ocorra a formação do cristal.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (3.2)$$

onde:  $\Delta G$  = variação da energia livre do sistema,  $\Delta H$  = variação da entalpia do sistema, e  $\Delta S$  = variação da entropia do sistema.

O mecanismo e a taxa de nucleação são variáveis, e sabe-se que a taxa de nucleação depende do número de núcleos heterogêneos não fundidos presentes no polímero, assim como da história térmica da amostra e da temperatura de cristalização [7].

Hoffman e colaboradores desenvolveram um modelo cinético para a taxa de nucleação [24, 31], o qual fornece um entendimento sobre como as estruturas lamelares são formadas a partir do polímero fundido. Propuseram o seguinte modelo para a taxa de nucleação primária:

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(\frac{-U^*}{k_B T_C}\right) \exp\left(\frac{-32\sigma_l \sigma_e (T_m^0)^4}{T_C^2 (\Delta H)^2 \Delta T^2 k_B T_C}\right) \quad (3.3)$$

onde  $\dot{N}$  = taxa de nucleação homogênea primária;  $N_0$  = fator pré-exponencial (independente da temperatura);  $U^*$  = energia de ativação de transporte das moléculas do fundido à superfície;  $T_m^0$  = temperatura de fusão de equilíbrio;  $T_c$  = temperatura de cristalização;  $\Delta T$  = grau de super-resfriamento =  $T_m^0 - T_c$ ;  $k_B$  = constante de Boltzmann;  $\Delta H$  = entalpia de fusão;  $\sigma_e$  e  $\sigma_l$  = energias livres superficiais de dobra e lateral, respectivamente.

### 3.2.2 Crescimento dos cristais

O crescimento de cristais é o processo subsequente ao de nucleação, e consiste na deposição sucessiva de cadeias de polímero na superfície do núcleo. Diversas teorias têm sido desenvolvidas para explicar este fenômeno nos materiais poliméricos, sendo a teoria desenvolvida por Hoffman e Lauritzen [27] a mais aceita atualmente. Através dela, explica-se a maneira como as estruturas lamelares se formam a partir do estado fundido, assumindo que o dobramento das cadeias e a formação das lamelas em polímeros são controlados cineticamente, e a etapa de nucleação controla a cristalização em altas temperaturas e o processo de difusão em baixas temperaturas, resultando em cristais metaestáveis [23]. O modelo do cristal de cadeias dobradas idealizado por Hoffman e Lauritzen como forma termodinamicamente estável é ilustrado na Figura 3.5.

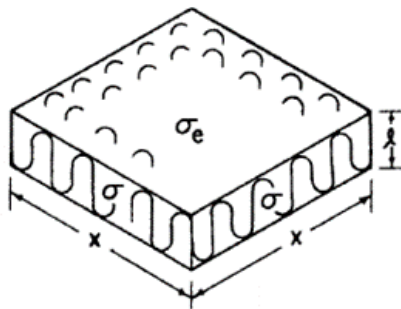


Figura 3.5: Cristal de cadeias dobradas de Hoffman e Lauritzen [24].

onde  $l$  é a espessura do cristal,  $x$  é a largura do cristal,  $\sigma$  é a energia interfacial lateral e  $\sigma_e$  é a energia de dobra.

Durante a cristalização, as cadeias são adicionadas à superfície do cristal a partir do material fundido, dando origem a dois movimentos moleculares: deslocamento das cadeias poliméricas na frente de crescimento (difusão) e o dobramento das moléculas sobre si mesmas para ocupar os espaços vazios [24]. A partir da relação da taxa em que as moléculas são depositadas na frente lamelar existente (ou taxa de formação de núcleos) ( $i$ ) e a taxa de preenchimento do substrato (ou taxa de crescimento) ( $g$ ), os autores [27] dividiram este processo de crescimento em três regimes de cinética de cristalização, os quais se

diferenciam pela velocidade em que cadeias são depositadas na superfície cristalina, e estão descritos abaixo e representados na Figura 3.6.

- Regime I:

Nesta situação, a taxa de formação dos núcleos secundários  $i$  é muito menor que a velocidade de crescimento  $g$  ( $i \ll g$ ). Quando o núcleo é gerado, este cresce rapidamente preenchendo o substrato de comprimento  $l$  antes que outro núcleo se deposite no substrato. Caracteriza-se por altas temperaturas de cristalização.

- Regime II:

Situação em que a taxa de nucleação secundária é aproximadamente igual à taxa de preenchimento do substrato ( $i = g$ ). Ocorre em graus de super-resfriamento intermediários onde múltiplos núcleos superficiais ocorrem na mesma superfície em cristalização.

- Regime III:

É o oposto do regime I, e ocorre quando a taxa de nucleação secundária é muito maior do que a taxa de preenchimento do substrato ( $i > g$ ) e as cadeias realizam poucas dobras antes de entrar na fase amorfa, estando livres para reentrar na mesma lamela em outra posição não adjacente ou entrar em outra lamela. Ocorre em baixas temperaturas.

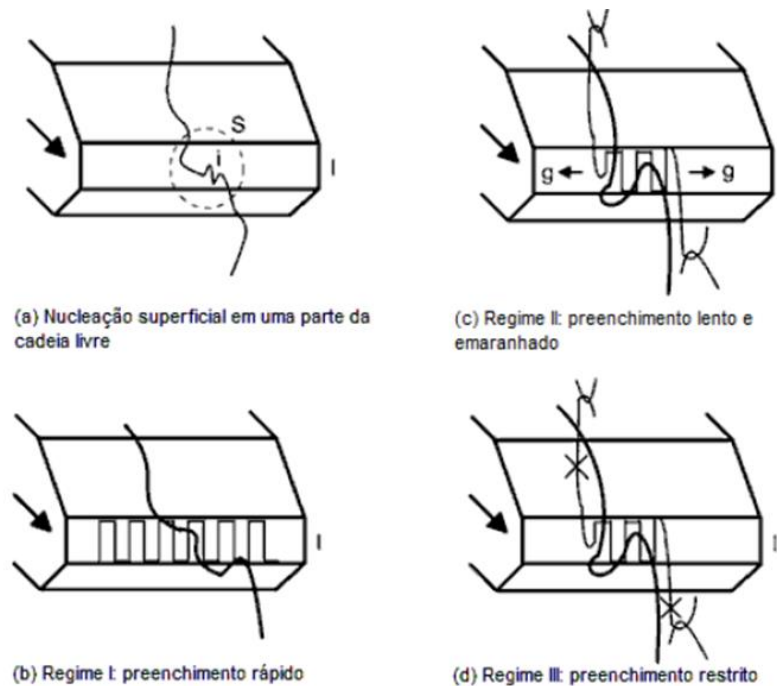


Figura 3.6: Representação esquemática dos regimes de cristalização [31].

As morfologias desenvolvidas nestes regimes também apresentam diferenças, sendo que no regime III ocorre formação de cristais mais grosseiros e com maior número de defeitos, enquanto no regime I, os cristais têm aparência mais refinada e são mais perfeitos [25].

Baseando-se nestes três regimes, Hoffman e Lauritzen [27] desenvolveram a seguinte equação, a qual modela a taxa de crescimento global de cristais:

$$G = G_0(I, II, III) \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{\beta b_0 \sigma_l \sigma_e T_m^0}{(k_B T_c \Delta h f_c \Delta T)}\right] \quad (3.4)$$

onde  $G_0(I, II, III)$  = fator pré-exponencial independente de T,  $U^*$  = energia de ativação do movimento das cadeias no fundido,  $R$  = constante universal dos gases,  $T_c$  = temperatura de cristalização,  $T_\infty$  = temperatura na qual os movimentos associados ao fluxo viscoso (reptação) cessam,  $\beta$  = constante geométrica ( $\beta = 4$  para os regimes I e III; e  $\beta = 2$  para o regime II);  $b_0$  = espessura da camada molecular adicionada a cada etapa de crescimento,  $\sigma_l$  = energia da superfície lateral,  $\sigma_e$  = energia de superfície de dobra,  $T_m^0$  = temperatura de fusão de equilíbrio,  $k_B$  = constante de Boltzmann, e  $f_c$  = fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a temperatura.

As equações que modelam a taxa de nucleação primária e o crescimento de cristais desenvolvidas por Hoffman e colaboradores [27,32] fornecem uma explicação da maneira como as estruturas do tipo lamela se formam a partir do estado fundido. Para o desenvolvimento destas, foram utilizados conceitos da teoria de reptação de De Gennes, a qual descreve o movimento das moléculas poliméricas no estado fundido fazendo uma analogia ao movimento de um réptil, através de propagação de “defeitos conformacionais” da cadeia polimérica em um tubo imaginário em que a molécula está confinada [33].

### 3.3 Cristalização induzida pelo fluxo

Nos processos de conformação, tais como injeção, extrusão de filmes/chapas, sopro e fiação, os polímeros estão sujeitos a fluxo cisalhantes e

elongacionais. Estas condições impostas ao polímero durante o processamento influenciam suas morfologias finais, podendo apresentar uma ou mais fases. Quando moldados por injeção, por exemplo, os materiais são submetidos à altas taxas de deformação, e por isso apresentam a ocorrência de camadas altamente orientadas junto às paredes do molde, gerando uma morfologia denominada pele-núcleo, onde o núcleo apresenta morfologia esferulítica. Em polímeros semicristalinos, esta morfologia que ocorre na pele é o resultado da cristalização induzida por fluxo (CIF) [23,34].

A teoria da cristalização induzida por tensão ou cristalização induzida por fluxo proposta por Janeschitz-Kriegl e colaboradores talvez seja a mais completa teoria sobre a CIF desenvolvida até o presente momento [35]. Esta teoria assume que núcleos precursores são criados pelo fluxo e podem desaparecer devido a um processo de relaxação das moléculas quando o fluxo cessa, caso haja mobilidade molecular suficiente para tal relaxação. Entretanto, se o fundido que foi cisalhado ou alongado é resfriado rapidamente, a orientação se mantém, e a cristalização induzida por fluxo ocorrerá. Este tipo de cristalização é caracterizado por cristais orientados em uma direção preferencial, que é a direção de deformação ou do fluxo. A orientação induzida pelo fluxo, portanto, está diretamente relacionada com fatores que afetam os processos de cristalização e relaxação.

O desenvolvimento da orientação molecular neste caso é um resultado de dois mecanismos consecutivos: da tensão no fundido devido ao fluxo (relacionada à taxa de cisalhamento ou alongação e viscosidade do fundido) e da relaxação subsequente desta orientação induzida pelo fluxo até que o material atinja sua temperatura de solidificação. É sugerido que, durante o processo de injeção, a orientação na superfície da peça se origina pelo avanço da frente de fluxo durante o preenchimento, caracterizado pelo fluxo tipo fonte ou "Fountain Flow", o que também pode explicar a presença de orientação transversal ao fluxo. O restante da orientação é devido ao fluxo cisalhante que se desenvolve atrás da frente de fluxo, ou seja, na região onde o fluxo ocorre em regime permanente. O segundo máximo de orientação apresentado pelas peças moldadas deve estar relacionado à máxima taxa de cisalhamento que ocorre

entre a camada congelada e o núcleo. Portanto, as duas maiores fontes de orientação na moldagem por injeção seriam o avanço da frente de fluxo e o fluxo cisalhante atrás da frente de fluxo [36].

A morfologia ao longo da espessura dos polímeros semicristalinos após a moldagem por injeção é geralmente formada por camadas cristalinas de diferentes tamanhos e formas. O polipropileno homopolímero, quando moldado por injeção, em geral apresenta uma estrutura de três camadas [37- 40], quando observados em um microscópio óptico de luz polarizada:

1. Uma superfície altamente orientada, como consequência das altas taxas de cisalhamento e alongação experimentadas pelo polímero próximo à parede do molde. A esta camada atribui-se empilhamentos de lamelas com os eixos das cadeias nucleados na direção do fluxo e com crescimento na direção perpendicular ao fluxo. Esta superfície também é conhecida como “pele”.

2. Uma camada transcristalina, de esferulitos muito pequenos e assimétricos formados sob altos gradientes de temperatura;

3. Um núcleo esferulítico tridimensional, aleatoriamente orientado, como resultado da cristalização quiescente (na ausência de tensões).

Uma estrutura típica de três camadas para um PP homopolímero é apresentada na Figura 3.7. A cristalização induzida por fluxo em combinação com os gradientes de temperatura e níveis de pressão que se estabelecem são os fatores responsáveis por esta morfologia em camadas. Esta distribuição de microestruturas ao longo da espessura da amostra pode também variar ao longo da direção de fluxo. Além disso, acredita-se que as primeiras camadas são formadas durante o estágio de preenchimento do molde, enquanto a última só se formaria no estágio de resfriamento [40].

Assume-se que as camadas superficiais sejam formadas, principalmente, durante a fase de preenchimento devido ao rápido resfriamento do fundido quente e altamente orientado que entra em contato com as paredes frias do molde (desenvolvimento da camada congelada).

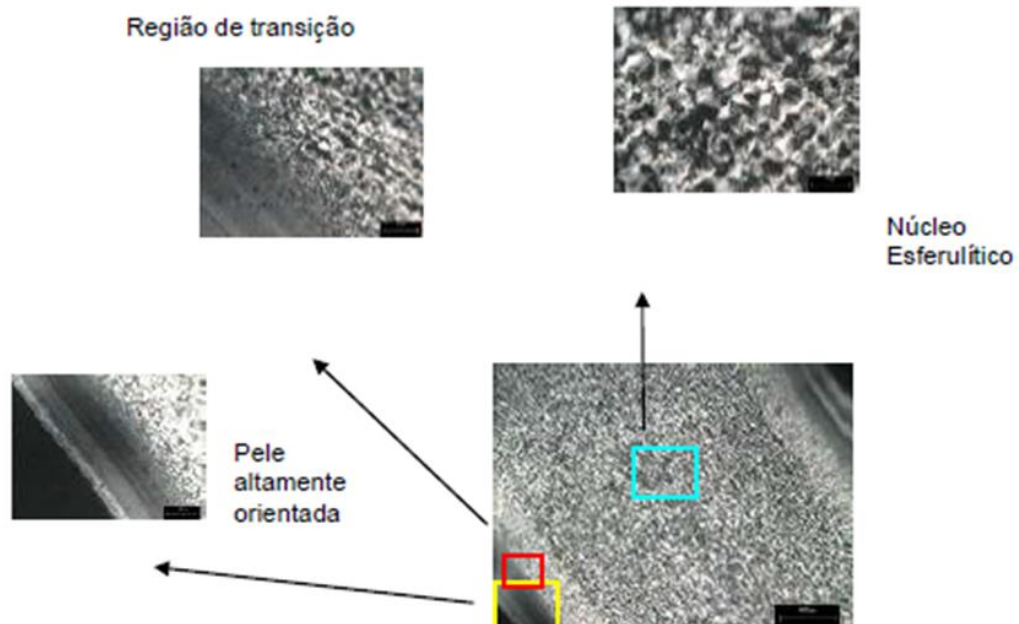


Figura 3.7: Microestrutura típica de três camadas em hPP moldado por injeção, onde a pele é a superfície altamente orientada [41].

### 3.4. Agentes nucleantes

Os agentes nucleantes favorecem o início da formação de núcleos e, conseqüentemente, de regiões cristalinas com o resfriamento, e garantem uma distribuição uniforme destes por toda a matriz do polímero. Os cristais formados no polímero com a utilização destes aditivos também apresentam maior uniformidade em sua distribuição, já que a cristalização ocorre em todos os pontos quase que simultaneamente [7]. Os nucleantes normalmente são utilizados para controlar a dispersão dos cristais durante a cristalização, além de aumentar a temperatura de cristalização do polímero e, conseqüentemente, acelerar o processo de cristalização.

A adição de agentes nucleantes ao PP é um importante método utilizado na indústria para melhorar as propriedades finais do polímero, além de diminuir o tempo de ciclo de produção. Os nucleantes são adicionados ao polímero com a finalidade de facilitar a nucleação heterogênea, e alguns dos principais benefícios do uso destes aditivos em polímeros são: diminuição dos ciclos de processamento, melhora do balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto,

aumento da transparência, melhora na precisão dimensional, aumento de rigidez e dos valores de temperaturas de deflexão (HDT) [5,42].

Os aditivos nucleantes podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos, dependendo de sua estrutura química. Exemplos de nucleantes inorgânicos incluem talco e sílica, e o efeito de nucleação desses aditivos no PP é pobre quando comparado com os orgânicos [43]. Já os orgânicos são, por exemplo, derivados do sorbitol, e normalmente apresentam potencial de nucleação elevado em comparação aos inorgânicos.

A eficiência de nucleação de uma substância em um polímero específico dependerá de muitos fatores, tais como: a energia livre da superfície, a rugosidade e a morfologia cristalina da superfície, o tamanho e morfologia de suas partículas, sua estrutura química e seu comportamento quando incorporado em um polímero [44,45]. Nem todos os polímeros processados de diferentes maneiras irão obter os mesmos benefícios com a utilização de aditivos nucleantes e, desta maneira, a eficiência deste aditivo pode ser avaliada sob diferentes pontos de vista.

O incremento em propriedades finais de um polímero aditivado com nucleantes, como propriedades mecânicas por exemplo, pode ser uma maneira de avaliação para considerar um nucleante como efetivo. Os benefícios econômicos proporcionados pelo aditivo no processamento também podem ser utilizados na avaliação da eficiência de um nucleante, como por exemplo a redução do tempo de ciclo de produção de peças finais, pela diminuição do tempo em que a peça atinge rigidez suficiente para ser ejetada [3]. A alteração no valor de temperatura de cristalização do polímero nucleado é um dos principais indicativos da eficácia de um nucleante em relação à produtividade, sendo que este valor é elevado consideravelmente como consequência da presença aditivo. Um dos métodos mais comuns para avaliar a capacidade de nucleação de um aditivo é determinar a temperatura de cristalização do PP contendo o nucleante, utilizando-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A processabilidade do polímero nucleado deve ser um aspecto importante também a ser considerado na avaliação de eficiência de um nucleante, já que alguns tipos de nucleantes (como por exemplo os derivados de sorbitol) são



sensíveis à processos de aquecimento, e por isso podem ser facilmente degradados [46].

A homogeneidade do aditivo no polímero é fator fundamental para que o nucleante possa apresentar resultados satisfatórios, já que a sua má dispersão no polímero pode comprometer sua eficiência de nucleação. Quantidades excessivas de dosagem do aditivo também podem prejudicar sua dispersão (formando aglomerados de partículas, por exemplo) e, portanto, a concentração adequada sempre deve ser selecionada [45]. De maneira geral, quando bem dispersas, partículas com menores tamanho fornecem melhores resultados, pois quanto menor a partícula maior a área superficial disponível para nucleação [19]. O benefício de se usar nucleantes de granulometria mais refinada deve ser avaliado em relação à possíveis desvantagens, como dificuldades de manuseio.

#### **3.4.1 Ação de aditivos nucleantes no processo de cristalização**

Quando adicionados à resina, os nucleantes atuam como corpos estranhos no polímero, introduzindo uma superfície heterogênea ao fundido super-resfriado na qual os cristais podem iniciar seu crescimento [3,19]. Sendo assim, a energia necessária para a criação da superfície onde as lamelas serão depositadas é reduzida, resultando em um aumento do número de núcleos, maior taxa de cristalização, maior temperatura de cristalização e, frequentemente (mas não sempre), um aumento da cristalinidade [7]. O resultado da utilização de nucleantes é uma cristalização mais rápida e mais completa, na qual as estruturas cristalinas formadas são menores e mais uniformes. Este processo está ilustrado na Figura 3.8.

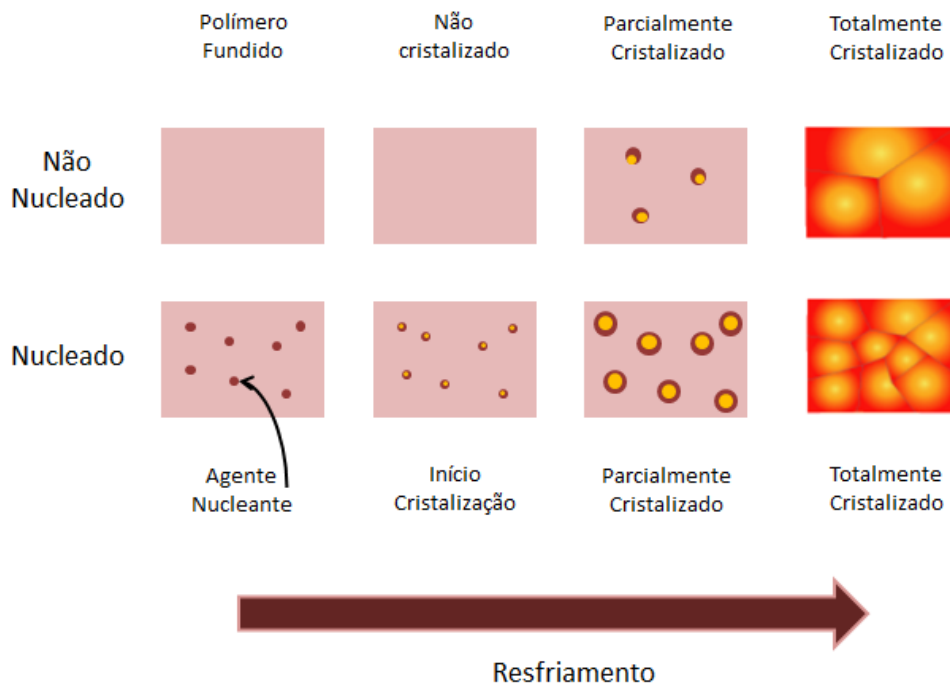


Figura 3.8: Ilustração da cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante [19 - Adaptado].

O aumento da densidade de núcleos formados resulta na diminuição significativa do tamanho médio das estruturas cristalinas (Figura 3.9), o que, dependendo do tipo de aditivo nucleante, pode influenciar propriedades mecânicas e ópticas do polímero.

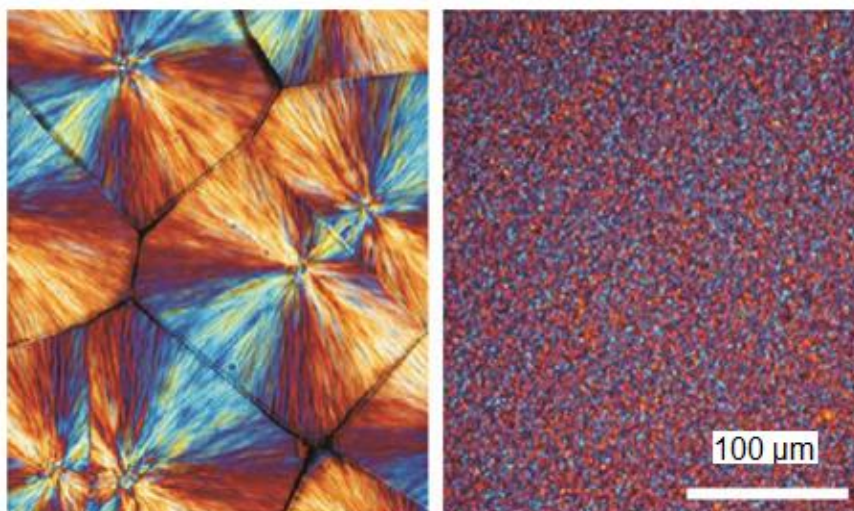


Figura 3.9: Imagens de MOLP de um iPP (esquerda) e de um iPP nucleado (direita) cristalizados isotermicamente [13].

A redução do tamanho das estruturas cristalinas ocasionada pela presença do nucleante pode fazer com que estas se tornem menores do que o comprimento de onda da luz visível (400-700 nm), evitando seu espalhamento e resultando em uma redução da opacidade do polímero (Figura 3.10) [3].

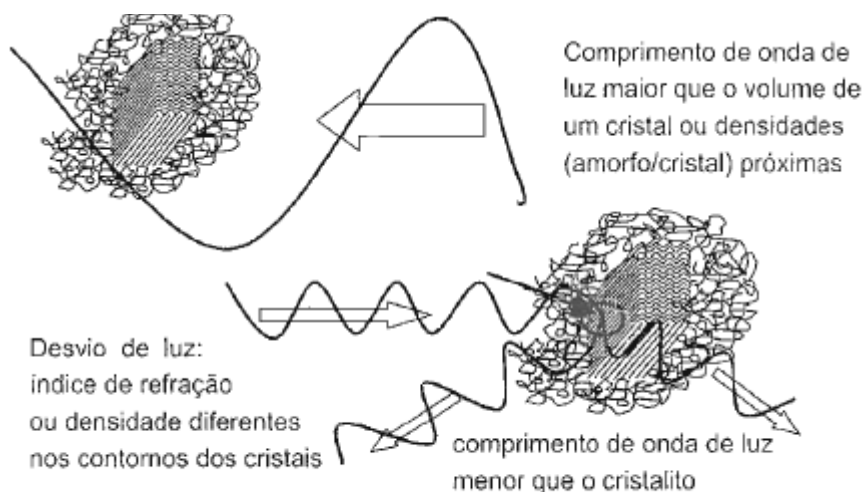


Figura 3.10: Diferença do efeito da incidência de uma onda de luz em cristais maiores e menores do que o comprimento de onda da luz visível [48].

Apesar da redução no tamanho dos cristais ou das estruturas cristalinas causada pela presença do aditivo, nem todo nucleante promove necessariamente melhoria das propriedades ópticas. O incremento de claridade no PP irá depender do número de núcleos, do tamanho da partícula do nucleante e da dispersão do aditivo [3]. Já no caso dos nucleantes derivados do sorbitol (clarificantes) é mandatório que haja a formação de microestruturas cristalinas menores do que o comprimento de onda da luz visível, já que o objetivo principal destes aditivos é reduzir a opacidade e aumentar a claridade do polímero. Pode-se afirmar que todo clarificante atua como nucleante, mas nem todo nucleante age necessariamente como um clarificante [7].

Para que o processo de cristalização de um polímero seja sensível a um nucleante, deve-se atentar à taxa de crescimento do cristal. O polipropileno possui uma taxa de crescimento do cristal intermediária, notavelmente menor que a do polietileno de alta densidade (PEAD), e desta maneira responde bem

à nucleação heterogênea, sendo considerado um excelente polímero para se avaliar a eficiência de aditivos nucleantes [12].

### **3.4.2 Influência de aditivos nucleantes na estrutura cristalina do polipropileno e em suas propriedades.**

As propriedades de um polímero semicristalino são altamente dependentes do grau de cristalinidade, bem como do tamanho dos cristais e de sua distribuição [48]. Como os nucleantes atuam diretamente na estrutura cristalina do polipropileno, são esperadas alterações significativas em sua cristalinidade e também nas suas propriedades finais.

#### **3.4.2.1 Influência na estrutura cristalina**

Como já mencionado, a utilização de nucleantes provoca uma redução no tamanho das microestruturas cristalinas formadas no polímero após o processo de cristalização, além de promover uma dispersão mais homogênea destas no polímero. Mas, além disso, a adição de nucleantes no polipropileno também pode levar a formação de diferentes formas cristalográficas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), dependendo do tipo de aditivo utilizado no polímero. Para o PP, as duas formas mais interessantes comercialmente são cristais  $\alpha$  e  $\beta$ , em função do incremento de propriedades no polímero que é gerado através da presença destas formas cristalográficas. Nucleantes como o organofosfato de lítio e derivados de sorbitol promovem a formação de cristais do tipo  $\alpha$ , enquanto cristais do tipo  $\beta$  são normalmente favorecidos através de beta nucleantes (por exemplo, o suberato de cálcio) e proporcionam ao polímero um incremento nos valores de resistência ao impacto [19]. Alguns métodos possibilitam a avaliação detalhada da estrutura cristalina proporcionada pela adição de aditivos nucleantes, os quais estão descritos a seguir.

##### **3.4.2.1.1 Difração de raios X em alto ângulo (WAXD)**

A identificação da forma cristalográfica de um polímero pode ser feita através de uma análise de difração de raios-x em alto ângulo (WAXD). Ao se

incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade de um arranjo cristalino), cada átomo atua como uma fonte de emissão esférica de radiação [49,50]. O feixe irá incidir sobre a amostra e será espalhado pelos planos da estrutura cristalina, em um ângulo específico  $\theta$ . A relação entre esse ângulo de difração e o espaçamento entre os planos regulares do cristal é dada pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \times \text{sen}\theta \quad (3.5)$$

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

O ângulo do feixe incidente também é  $\theta$ , assim o ângulo entre o feixe incidente e o ângulo difratado é  $2\theta$  (Figura 3.11). Sendo assim, a técnica possibilita identificar a estrutura cristalina do material caracterizando-se o espectro de difração do material, através da determinação da intensidade em função de  $2\theta$  (espaçamento interplanar). Na Figura 3.12, estão dispostos perfis típicos para cada uma das fases cristalinas mais comumente encontradas no PP, onde as áreas sombreadas são as utilizadas para identificação das fases.

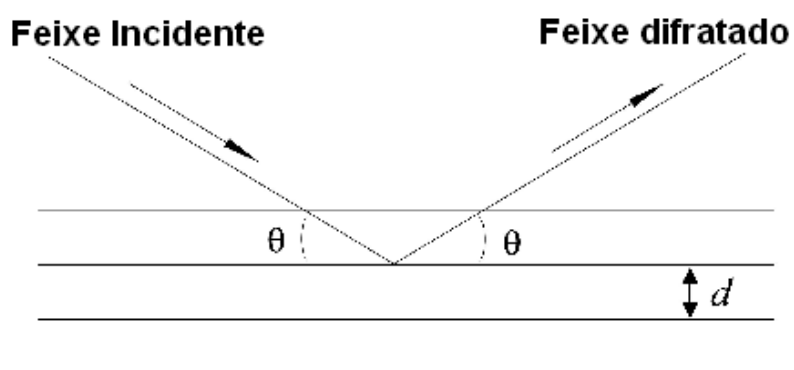


Figura 3.11: Representação da difração de raios X na estrutura cristalina [49].

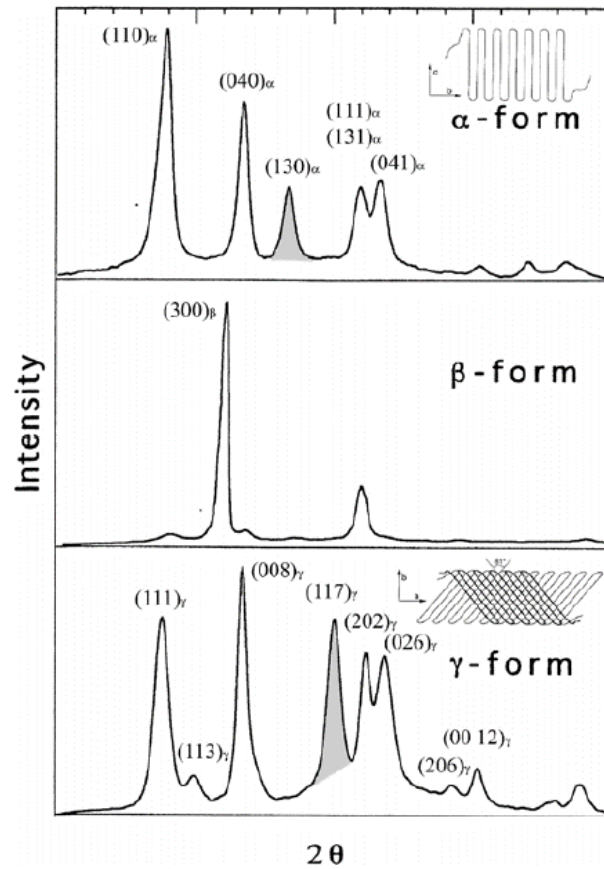


Figura 3.12: Difratogramas de WAXD para as diferentes formas cristalográficas do PP [49].

A determinação da cristalinidade de amostras de PP também pode ser realizada através desta técnica, e normalmente é executada a partir de ajustes matemáticos de curvas ao padrão de difração através das curvas de Gauss, Lorentz ou Voigt, considerando-se o modelo de duas fases em sistemas semicristalinos para realizar os ajustes. É possível obter-se, dos parâmetros fornecidos, as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações [7]. Assim, a cristalinidade ( $X_c$ ) pode ser calculada da seguinte forma:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (3.6)$$

onde  $A_c$  corresponde ao total das áreas correspondentes à frações cristalinas e  $A_a$ , a área sob o halo amorfo.

A Figura 3.13 mostra o limite entre as frações cristalinas e amorfas de um padrão de difração típico de polipropileno isotático. A região sombreada mostra a área correspondente ao halo amorfo e as áreas situadas acima desta, correspondem às áreas cristalina [49]. A determinação da cristalinidade por raios-X de alto ângulo é baseada na medida da intensidade dos raios-X espalhados pelas fases cristalina e amorfa do polímero [50]. O cálculo da cristalinidade é feito pela comparação entre as intensidades dos raios-X espalhados por cada fase, descontando-se o halo amorfo.

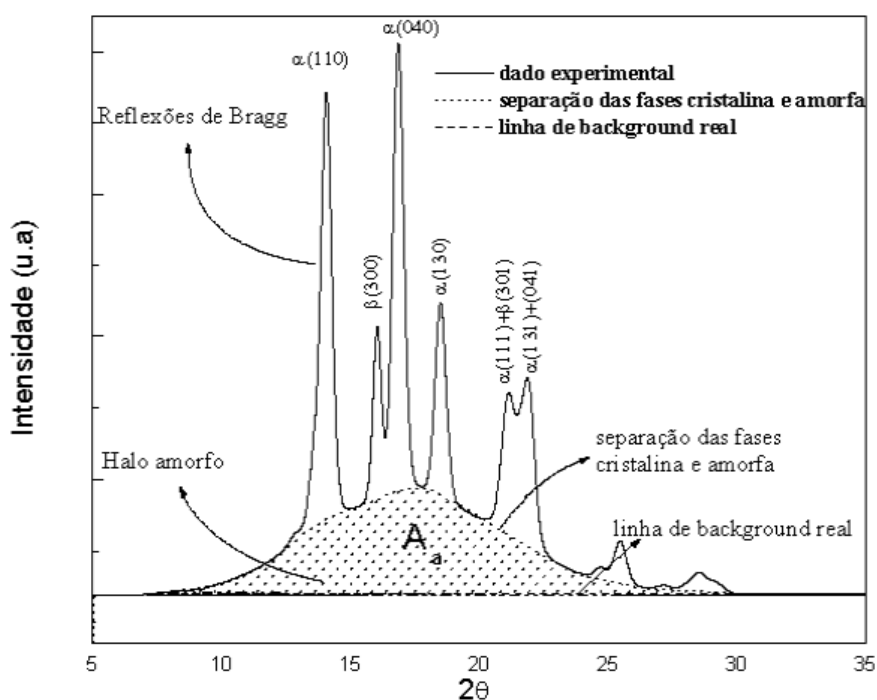


Figura 3.13: Padrão de difração típico do polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área sombreada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área sombreada) [49].

#### 3.4.2.1.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Outra maneira que possibilita avaliar a influência dos aditivos na estrutura cristalina é através do espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS), pois trata-se de uma ferramenta poderosa para a determinação de parâmetros estruturais de polímeros semicristalinos.

Esta técnica é utilizada para estudar estruturas de tamanho a partir da ordem de 10 Å. Em contraste com difração de raios-X de alto ângulo (WAXD),

que detalha principalmente estrutura atômica de cristais, as estruturas caracterizadas por SAXS são relativamente maiores (de 10 a 1000 vezes), e as informações sobre tais estruturas estão contidas na intensidade de espalhamento para pequenos ângulos, tipicamente para  $2\theta$  menor que  $2^\circ$ , enquanto que na técnica de WAXD  $2\theta > 5^\circ$  [33].

Para o estudo de materiais poliméricos, a técnica de SAXS é usualmente utilizada para a determinação de parâmetros estruturais de polímeros semicristalinos, assumindo-se que a morfologia é globalmente isotrópica, mas localmente lamelar. Nos polímeros, em função da presença de estruturas cristalinas com grande variação de escala de tamanho, a distribuição de densidade eletrônica é heterogênea e o espalhamento observado através da técnica de SAXS ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalinas (lamelas) e amorfa interlamelar [33].

Uma curva de SAXS típica pode ser construída utilizando-se os valores de intensidade de espalhamento, em unidades arbitrárias, em função do vetor de espalhamento,  $q$ , que está relacionado ao ângulo de espalhamento,  $\theta$ , pela relação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (3.7)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada.

Para a obtenção dos parâmetros da estrutura cristalina, estes valores de intensidade devem ainda ser corrigidos com relação ao background térmico,  $I_B$ , o qual corresponde às flutuações de densidade eletrônica geradas pela temperatura e que provocam um espalhamento adicional em toda a curva. Para determinar o valor de  $I_B$  pode-se utilizar o método de Bonart, que considera que este espalhamento adicional provoca um desvio positivo da Lei de Porod. Segundo esta lei, a intensidade de espalhamento para altos valores de  $q$  é dado por:

$$I(q) = \frac{1}{q^4} \left( \frac{q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad (3.8)$$



onde  $q^*$  é a invariante absoluta,  $S_{total}$  é a área interfacial total das entidades que promovem espalhamento no sistema e  $V_{total}$  é o volume total ocupado pelas entidades de espalhamento. Com a presença de  $I_B$  a equação 3.7 se torna:

$$I_{corr}(q) = I_B + \frac{1}{q^4} \left( \frac{q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad (3.9)$$

onde  $I_{corr}(q)$  é a intensidade corrigida em função deste espalhamento adicional. Desta maneira,  $I_B$  pode ser determinado a partir da inclinação da curva  $I(q) \cdot q^4$  em função de  $q^4$  [33].

Uma vez que a intensidade de espalhamento é composta de um fator de área ( $I_a \propto q^{-2}$ ) e um fator de espessura ( $I_t$ ), multiplicando-se  $I_{corr}(q)$  pelo quadrado do vetor de espalhamento,  $q^2$ , obtemos a intensidade associada apenas à dimensão da espessura lamelar,  $l_c$ . Este tratamento matemático é conhecido como correção de Lorentz [33]. Observa-se a presença de um pico na curva de  $I_{corr}(q) \cdot q^2$ , referente ao espalhamento ocasionado pela presença de lamelas cristalinas de espessura  $l_c$  separadas periodicamente por material na fase amorfa de espessura  $l_a$ . O conjunto  $l_c + l_a$  é chamado de período longo,  $L$ , conforme esquematizado na Figura 3.14.



Figura 3.14: Representação do período longo,  $L$ , espessura da lamela,  $l_c$ , e espessura da camada amorfa,  $l_a$ , assumindo-se morfologia bifásica amorfo/cristalina ideal [51].

Estas camadas de lamelas cristalinas e região amorfa preenchem o esferulito. A intensidade do pico, por sua vez, é proporcional à diferença de

densidade eletrônica das duas fases: cristalina e amorfa. Na Figura 3.15 estão ilustradas as curvas para o PP homopolímero utilizado neste trabalho, obtidas antes e depois da correção de Lorentz.

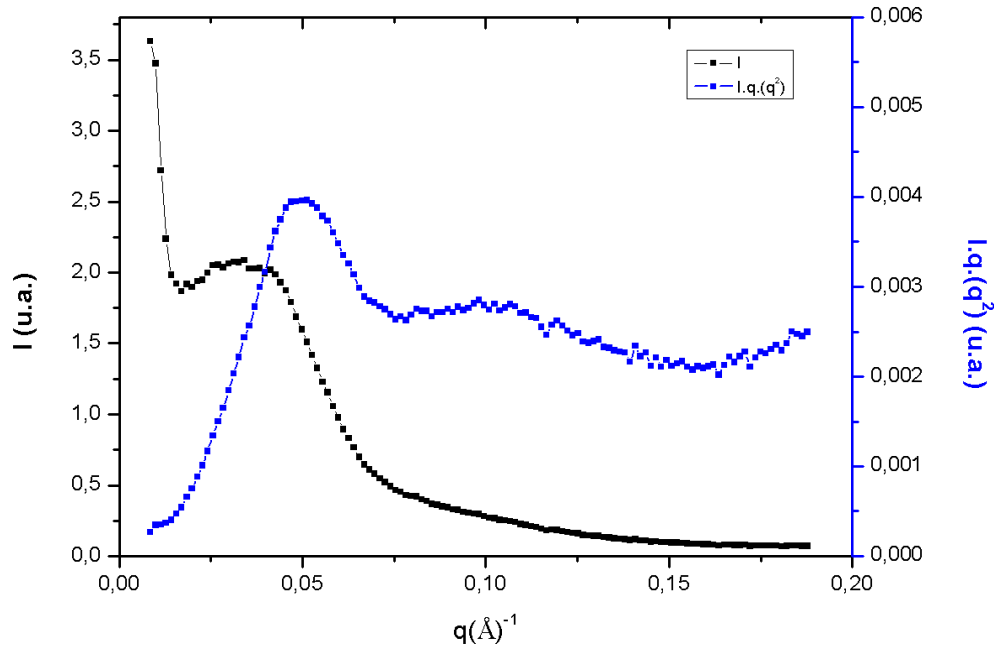


Figura 3.15: Curvas típicas de SAXS para o PP homopolímero antes (em preto) e após (em azul) a correção de Lorentz.

Após os tratamentos matemáticos citados, a curva resultante pode ser utilizada para a obtenção do valor do período longo ( $L$ ), equivalente ao espaçamento unidimensional de Bragg,  $d_1$ , aplicando-se a correção de Lorentz,  $q^2$ , na intensidade de varredura observada,  $I(q)$  [33]

$$L = d_1 = \frac{2\pi}{q^*} \quad (3.10)$$

onde  $q^*$  é o valor de  $q$  associado ao máximo da curva de  $I(q) \cdot q^2$  em função de  $q$ .

A espessura da lamela pode então ser determinada pela relação:

$$lc = Xc \times L \quad (3.11)$$

onde  $X_c$  é o grau de cristalinidade da amostra, determinada a partir de outra técnica (como por exemplo o DSC ou DRX).

#### **3.4.2.2 Influência nas propriedades ópticas**

As propriedades ópticas dependem fortemente da estrutura cristalina dos polímeros. Quando se trata de polímeros amorfos puros, estes são transparentes, pois não há formação de cristais que interfiram na passagem de luz. Já polímeros que possuem alguma cristalinidade podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do seu grau de cristalinidade, do tamanho dos cristais e da existência de interface entre eles [16]. O tamanho dos esferulitos gerados no PP a partir do processo de cristalização é grande o suficiente para interferir com a luz visível, resultando em uma opacidade considerável [52]. Quando o polímero semicristalino em seu estado fundido é resfriado, os cristais iniciam seu crescimento a partir dos núcleos já formados, e os esferulitos crescem até se encontrarem. Assim, o tamanho dos cristais formados é grande suficiente para desviar a luz visível, deixando o PP com aspecto visual leitoso e opaco. Com a utilização dos nucleantes, são esperadas melhorias nas propriedades ópticas, em função da redução das estruturas cristalinas proporcionada pelo aditivo, onde as estruturas esferulíticas ou similares saem do nível micrométrico para o submicrométrico. A principal propriedade óptica indicativa da eficiência de um aditivo nucleante com potencial clarificante é a opacidade.

A opacidade é o espalhamento de luz em uma amostra, através do qual os objetos visualizados sofrem redução de contraste, e corresponde ao percentual de luz transmitida que é espalhado em uma direção que desvia mais do que um ângulo de  $2,5^\circ$  comparado à luz incidente (Figura 3.16). Esta propriedade pode ser dividida em opacidade interna e externa, sendo que a interna é consequência do espalhamento de luz em regiões de diferentes índices de refração em função dos diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade. Já a opacidade externa ocorre por causa de irregularidades existentes na superfície, e é afetada pelas propriedades reológicas do polímero, tipo de cristalização e superfície sobre a qual o polímero irá se solidificar. Sabe-

se também que a opacidade externa é a que mais contribui para a opacidade total [53].

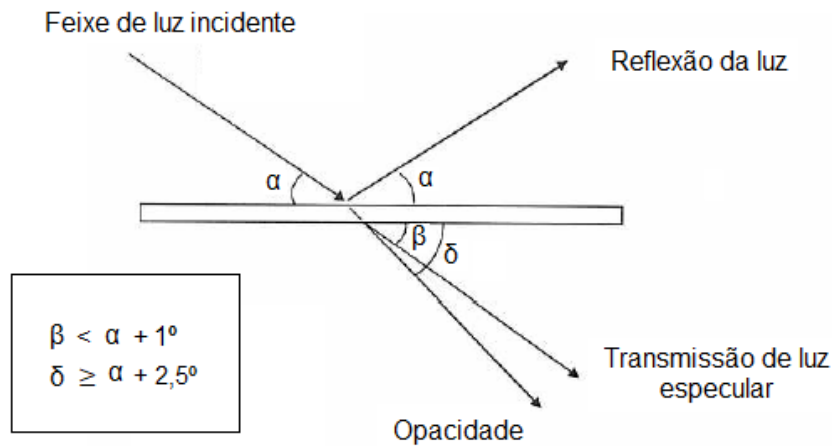


Figura 3.16: Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre uma superfície plana [54].

### 3.4.2.3 Influência nas propriedades mecânicas

Os agentes nucleantes afetam as propriedades macroscópicas do polímero através da alteração da estrutura do seu estado sólido (morfologia). Um maior grau de cristalinidade, uma maior temperatura de cristalização e a redução no tamanho de estruturas cristalinas esferulíticas tem sido observada, além de aumento na espessura da lamela cristalina, o que tem sido utilizado para modificar as características mecânicas dos materiais, induzindo o aumento de algumas propriedades como módulo de elasticidade e resistência à tração no escoamento [13].

Estudos realizados [5,7,42] mostram que os nucleantes que promovem a formação de cristais do tipo  $\alpha$ , como os derivados do sorbitol e os organofosfatos, normalmente provocam um aumento nos valores de rigidez e temperatura de deflexão térmica (HDT), porém uma redução na resistência ao impacto. Estes fatores são relacionados principalmente com o aumento de cristalinidade do polímero provocado pelo aditivo, pois a rigidez e o HDT do polímero aumentam conforme há um incremento em sua cristalinidade. Já a utilização de aditivos que promovem a formação de cristais do tipo  $\beta$  provoca um incremento nos valores de resistência ao impacto. Acredita-se que a maior ductilidade inerente da fase

$\beta$ -cristalina e a energia adicional absorvida durante a formação de micro vazios, contribuem para a maior resistência ao impacto do PP nucleado [19].

Microestruturas cristalinas de tamanho reduzido (como as presentes no PP nucleado) também apresentam uma maior resistência ao escoamento do que os esferulitos presentes no PP puro, o que pode estar relacionado com um aumento da espessura das lamelas, porém as propriedades de alongamento sob tração do polímero sofrem uma redução em função do menor grau de ancoragem interesferulíticas [48]. Sendo assim, a utilização de aditivos nucleantes provoca alterações distintas nas propriedades mecânicas do polímero, e dependendo do tipo de aditivo utilizado, diferentes propriedades finais são esperadas.

#### **3.4.2.4 Influência no tempo de início da cristalização**

O tempo para o início do processo de cristalização de um polímero semicristalino, como o PP, pode ser influenciado tanto pela presença de nucleantes quanto pela orientação induzida por fluxo de material durante o processo de injeção. Como já mencionado, a presença destes aditivos no PP é fator altamente influente no tempo inicial da cristalização de polímeros, uma vez que estes aumentam a temperatura de cristalização do polímero, fazendo com que o processo de cristalização ocorra mais rapidamente.

A orientação molecular induzida por fluxo, por sua vez, também é capaz de fazer com que o processo de cristalização ocorra em um menor tempo. No fluxo isotérmico, a uma taxa de cisalhamento constante, o fundido começa a cristalizar após determinado tempo de indução. Durante o processo de injeção, sob altas taxas de cisalhamento, o fluxo atua de maneira a acelerar a cristalização, reduzindo-se o tempo de indução necessário para ocorrer a cristalização do polímero. Além das tensões elongacionais e cisalhantes, fatores intrínsecos do polímero, como: tempo de relaxação, rigidez da cadeia e taxa de cristalização quiescente, têm grande efeito na orientação molecular final [55].

Alguns estudos sobre a influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução foram realizados através de análises reológicas. Nagatake e colaboradores [56] utilizaram um reômetro rotacional acoplado a um analisador térmico diferencial (DTA), e desta maneira conseguiram monitorar o

desenvolvimento de uma fração cristalina sob cisalhamento do iPP. Estudos realizados por Farah e Bretas [34] sobre cristalização induzida por fluxo em iPP, utilizando-se uma matriz de extrusão desenvolvida especificamente para este estudo, e por meio de medidas reológicas, demonstraram que o tempo de indução para o início da cristalização induzida por fluxo ( $t_i$ ) era reduzido conforme o aumento da taxa de cisalhamento; porém, se mantida constante a taxa de cisalhamento, com um aumento da temperatura do ensaio, era observado um aumento no tempo de indução ( $t_i$ ).

### **3.4.3 Nucleantes derivados do sorbitol**

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

Os sorbitóis começaram a ser utilizados inicialmente como agentes nucleantes na década de 1970. Estes aditivos promovem uma nucleação com atividade moderada a forte, e são conhecidos também como clarificantes [52], pois a adição de pequenas quantidades deste aditivo causa uma redução efetiva na opacidade do iPP, aumentando sua transparência. Ao serem adicionados ao polipropileno, durante o resfriamento, estes aditivos promovem a formação de uma rede fibrilar do tipo gel, tridimensional e de dimensões nanométricas (Figura 3.17), a qual atua como locais de nucleação para o PP em função de sua grande área superficial [11,16,46]. Esta estrutura repleta de fibrilas proporciona um aumento da superfície de contato, criando mais possibilidades e locais para ocorrer o crescimento de um maior número de cristais de menor tamanho (aumento da densidade de núcleos). Além disso, a rede fibrilar é complexa o bastante para limitar o tamanho dos cristais, inibindo seu crescimento, e reduzindo assim consideravelmente o espalhamento de luz e, conseqüentemente, a opacidade.

Estas moléculas, em presença de temperatura alta o suficiente para que haja a transformação do aditivo sólido em gel (geralmente acima de temperatura de fusão do iPP), fundem e se dissolvem uniformemente na matriz do iPP durante seu processamento. [44,46].

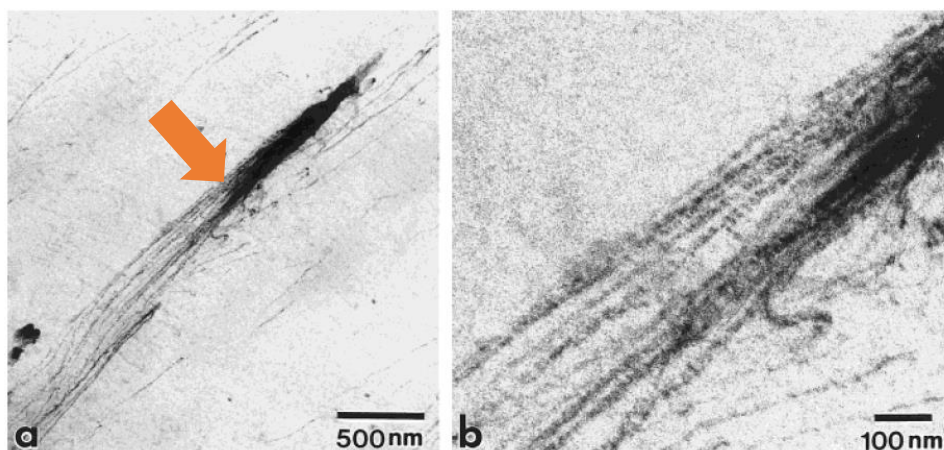


Figura 3.17: Rede de fibrilas nanométricas altamente organizadas presentes no iPP aditivado com 0,75% em massa de MDDBS. Em (a) tem-se a imagem vista através de microscopia de transmissão eletrônica (MET) em baixa ampliação com destaque para a zona de transição do feixe em fibrilas e em (b) há a ampliação desta transição [11 - adaptado].

O 1,3:2,4-dibenzilideno sorbitol é mais conhecido como DBS (Figura 3.18a), e foi o primeiro nucleante à base de sorbitol a ganhar aceitação na indústria do PP. Porém, apesar de ter sido um avanço significativo na indústria de nucleantes, este aditivo apresenta certas desvantagens, como por exemplo, sua rápida evaporação durante o processamento [46]. Para tentar solucionar estes problemas, foram incorporados grupos funcionais na estrutura original do DBS, e tal ação deu origem à segunda geração de nucleantes derivados do sorbitol.

Esta segunda geração dos sorbitóis contempla o aditivo 1,3:2,4-bis (p-metilbenzilideno) sorbitol, também chamado de MDDBS (Figura 3.18b), e trouxe consigo excelentes propriedades ópticas e maior estabilidade térmica. Porém, suas propriedades organolépticas foram prejudicadas devido ao odor característico do aldeído utilizado na fabricação do aditivo (p-tolualdeído) [3], causando assim uma restrição de sua utilização em embalagens nas quais haja contato com alimentos.

A terceira geração dos sorbitóis compreende o 1,3:2,4-bis (3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol, conhecido como DMDBS (Figura 3.18c). Esta geração de nucleantes tornou-se extremamente popular em aplicações no iPP,

pois além de propriedades organolépticas superiores ao MDBS, também é observada uma transparência e brilho mais elevados do que seus antecessores.

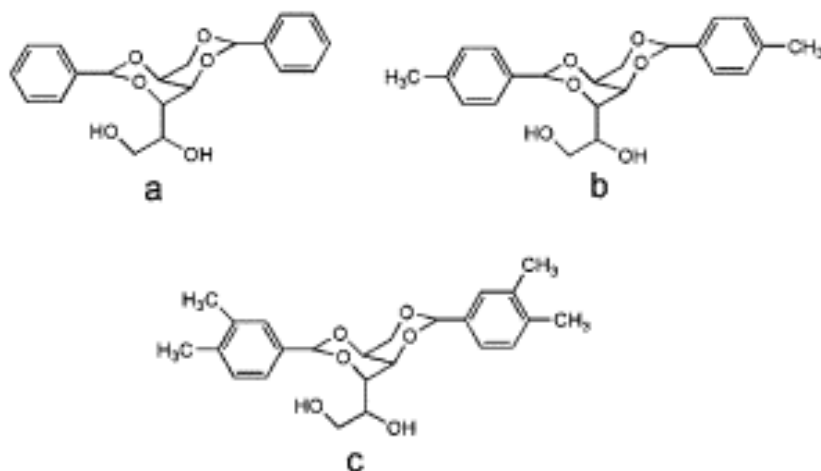


Figura 3.18: Estruturas moleculares dos nucleantes a) DBS, b) MDBS e c) DMDBS [57 - Adaptado]

O DMDBS, assim como os demais derivados de sorbitol, apresenta uma excelente interação epitaxial com a superfície do polipropileno em função da rede fibrilar do tipo gel formada pelo aditivo cristalizado, sendo esta uma estrutura complexa composta de fibrilas com diâmetro de aproximadamente 10 nm [15,58]. A deposição do aditivo ocorre em camadas extremamente finas na superfície do polímero, e promove uma superfície final mais plana e com menos imperfeições e rugosidades (Figura 3.19). A topografia dos cristais de sorbitol é muito similar à dos cristais do iPP, o que reduz a energia de ativação da cristalização e resulta em uma afinidade de cristalização do PP a partir da molécula do nucleante. O DMDBS, ao ser adicionado ao polipropileno, promove uma cristalização epitaxial do polímero nas fibras formadas pelo aditivo após sua cristalização [59].

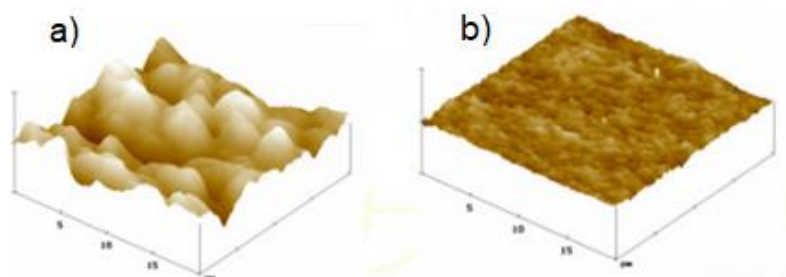


Figura 3.19: Rugosidade de superfície um polipropileno não nucleado (a) e um polipropileno aditivado com nucleante derivado do sorbitol (b) [60]



Segundo estudos feitos por Marco et al., [14] os sorbitóis MDDBS e DMDDBS atuam de forma muito semelhante no iPP em relação à influência nos valores de  $T_c$ , e além da redução de opacidade, estes também promovem uma eficiência de nucleação com incremento de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  em concentrações de 0,5% em massa, bastante diferente do talco, pois este aumento chega a  $13^\circ\text{C}$  com o triplo de concentração (1,5% em massa).

Hoffmann et al. [9] avaliaram a influência de diversos nucleantes derivados do sorbitol nas propriedades mecânicas e ópticas do PP homopolímero. Observou-se, principalmente, redução da opacidade do PP com a utilização das três gerações derivadas do sorbitol. Também foi observado um aumento no módulo elástico do PP aditivado com os nucleantes (Figura 3.20), o que foi atribuído à uma maior cristalinidade devido à presença dos aditivos. Concluiu-se que o DMDDBS possui propriedades ópticas superiores ao MDDBS, que por sua vez é superior ao DBS. Pouca quantidade de aditivo com base sorbitol já influencia fortemente as propriedades ópticas, sendo que com apenas 0,1% (Figura 3.21) já pode se observar uma queda considerável nos valores de opacidade do iPP.

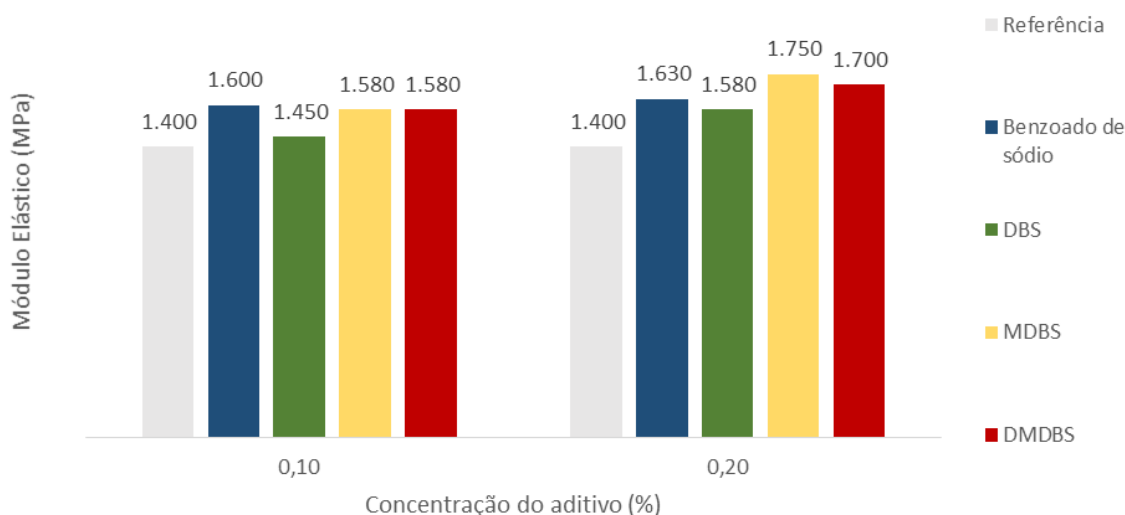


Figura 3.20: Efeito de aditivos derivados de sorbitol no módulo elástico do iPP homopolímero [9 – adaptado]

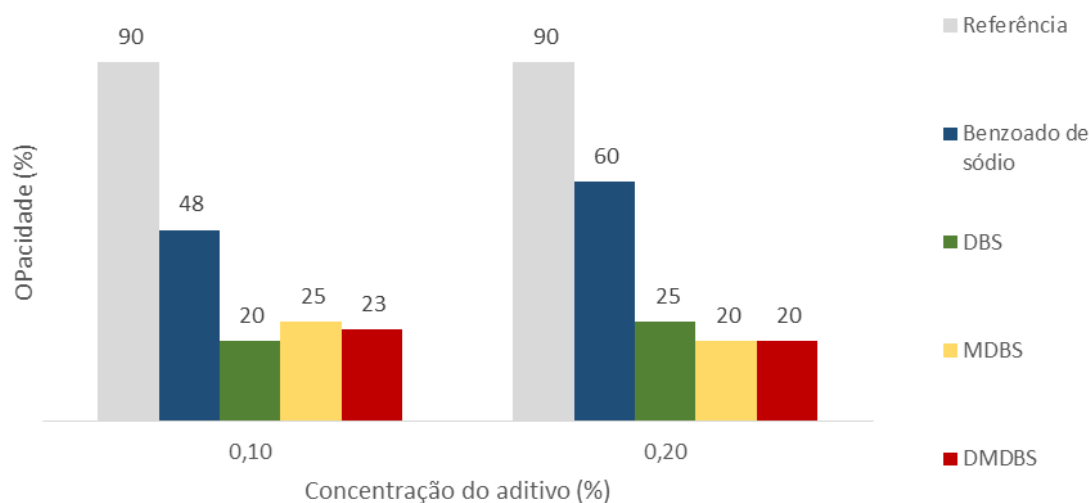


Figura 3.21: Efeito de aditivos derivados de sorbitol na opacidade do iPP homopolímero [9 – adaptado]

O estudo realizado por Horváth e colaboradores [16] investiga o motivo pelo qual os derivados do sorbitol promovem a nucleação do PP mesmo fundindo em temperaturas muito elevadas, acima das atingidas durante o processamento do polímero. Os autores avaliaram que a temperatura para que ocorra a transformação do DMDBS de sólido para gel é de 226°C, enquanto a fusão do aditivo ocorre apenas em 274°C. Concluiu-se que, como a transformação da morfologia destes aditivos do estado sólido para uma rede do tipo gel nanofibrilar ocorre em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, esta transformação parece influenciar a fusão e a solubilidade do aditivo. Os resultados então indicam que os polipropilenos nucleados com os derivados de sorbitol não necessitam, obrigatoriamente, ser aquecidos acima da temperatura de fusão do aditivo para promover a nucleação e redução da opacidade do PP. Segundo os autores, esta afirmação é suportada pelo fato de que, mesmo ao ser processado em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do aditivo, os aditivos derivados do sorbitol proporcionam nucleação e redução de opacidade em excelentes níveis.

O estudo feito por Kristiansen et al. [10] demonstra a alteração nas propriedades ópticas do iPP em relação à variação de concentração de DMDBS, sendo que quantidades abaixo de 0,1% em massa não promovem redução no

tamanho dos esferulitos do polímero, os quais apresentam um tamanho equivalente aos vistos no iPP sem aditivo. Os autores afirmam que este efeito se dá pelo fato de que o polímero, na presença de concentrações menores do que 0,1% em massa do aditivo, cristaliza antes do nucleante. Desta maneira, o DMDBS atua não como um nucleante, mas apenas como um solvente de alta fusão no PP. A partir de 0,1% ~ 0,2% em massa do nucleante, já é possível observar uma redução no tamanho dos esferulitos do iPP, e este efeito é crescente até a concentração de 1% em massa do aditivo. A partir de 1%, vê-se o efeito contrário esperado pelo DMDBS, ou seja, a opacidade aumenta conforme há um incremento de concentração do nucleante. Os autores associam este efeito à formação de domínios cristalinos de grandes tamanhos do DMDBS acima de 1% em massa de concentração, os quais atrapalham a passagem de luz e, conseqüentemente, aumentam a opacidade do iPP. Os resultados estão exibidos na Figura 3.22.

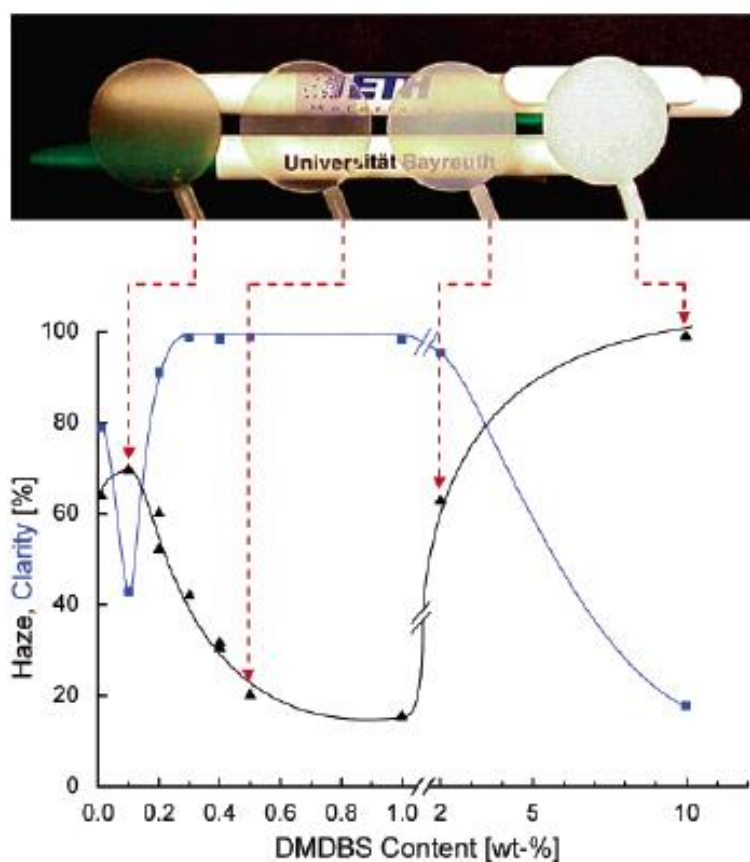


Figura 3.22: Propriedades ópticas do iPP aditivado com DMDBS [10]

O estudo dos autores [10] também mostrou a existência da estrutura nanofibrilar formada pelo DMDBS (Figura 3.23), assim como vista nos demais nucleantes com base sorbitol [16].

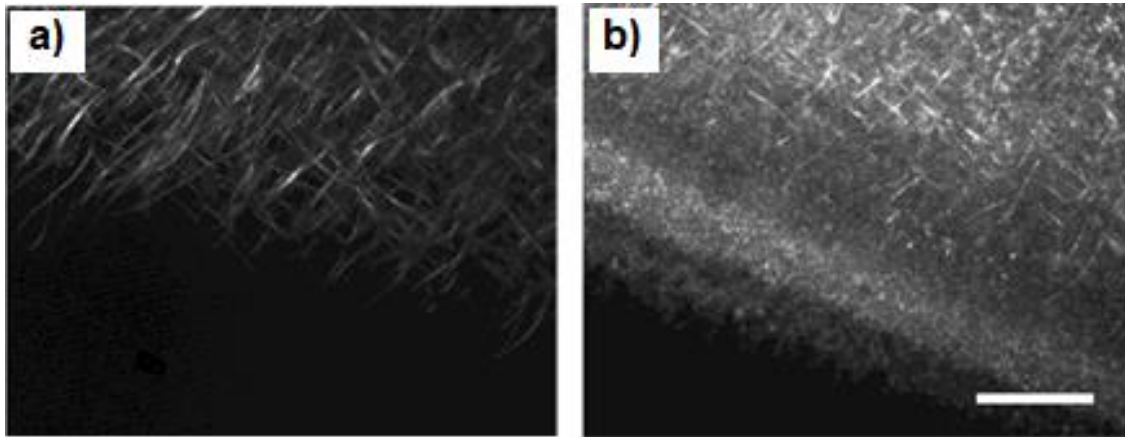


Figura 3.23: Estrutura fibrilar do DMDBS no iPP com concentração de 5% em massa do aditivo vista em um MOLP a) durante cristalização a 220°C, b) em temperatura ambiente. Barra de escala de 200  $\mu\text{m}$ ; [10 - adaptado]

Este mesmo estudo [10] também reforça o trabalho realizado por Horváth e colaboradores [16], em relação aos derivados do sorbitol atuarem no polímero em temperaturas abaixo da fusão do aditivo. Neste trabalho, os materiais aditivados com DMDBS foram processados em temperaturas distintas, variando entre 230 e 260°C (abaixo da temperatura de fusão e acima da temperatura de transformação sólido-gel do aditivo), e estes parâmetros não parecem ter influenciado os resultados finais de propriedades ópticas.

Bernland [13] viu que a morfologia cristalina do polipropileno homopolímero nucleado com DMDBS sofre uma grande alteração em relação ao polímero puro, uma vez que esta morfologia passa de esferulítica para uma estrutura similar a estruturas do tipo shish-kebab. Devido à relação epitaxial entre a estrutura química do PP e do DMDBS, as lamelas de PP crescem radialmente nas fibrilas de DMDBS, isto é, com o eixo cristalino paralelo ao eixo das fibrilas, formando este tipo de morfologia.

Balzano e colaboradores [15] estudaram o comportamento do polipropileno nucleado com DMDBS sob cristalização induzida pelo fluxo. Os autores concluíram que a orientação das fibrilas e da rede formada pelo DMDBS

é o que determina a orientação das lamelas de PP, sendo que a cristalização do aditivo é favorecida a partir da presença de um cisalhamento de  $60s^{-1}$  durante 3 segundos.

### 3.4.3.2 Nonitol – Bis (4-propilbenzilideno) propilsorbitol

Recentemente, uma nova geração de agentes nucleantes com base sorbitol foi desenvolvida, apresentando uma capacidade de clarificação superior em relação aos seus antecessores. Esta nova classe de nucleantes também é conhecida popularmente como nonitol (em função da presença de nove carbonos na sua molécula central, o que o difere das gerações anteriores) ou propilsorbitol.

Por ser um material bastante recente na indústria de aditivos nucleantes, poucos estudos foram realizados para avaliar seu comportamento na morfologia e cinética de cristalização [13,16,17]. Esta molécula é patenteada pela Milliken<sup>TM</sup> e, portanto, é a única fabricante deste aditivo de última geração, o qual é comercializado com o nome de Millad<sup>®</sup> NX8000 (Figura 3.24).

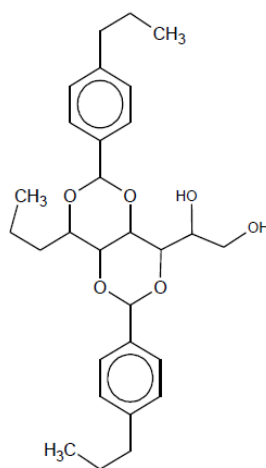


Figura 3.24: Estrutura molecular do Millad<sup>®</sup> NX8000 [61].

O estudo feito por Bernland [13] mostra que estes nucleantes também cristalizam em uma estrutura do tipo rede de gel fibrilar nanométrica, assim como seus antecessores. Porém, o nonitol apresenta esta estrutura ainda mais refinada do que o DMDBS, o que promove o crescimento de uma quantidade

maior de microestruturas cristalinas com tamanho ainda mais reduzido, as quais reduzem o espalhamento de luz em maior nível e, conseqüentemente, melhoram a claridade do polímero em comparação aos resultados obtidos com seus antecessores. Em concentrações de 1% em massa do DMDBS já é possível identificar a rede fibrilar através do MOLP, porém as fibrilas formadas pelo nonitol são difíceis de serem detectadas mesmo em concentrações consideradas bastante altas para polímeros comerciais, como por exemplo 4% em massa (Figura 3.25).

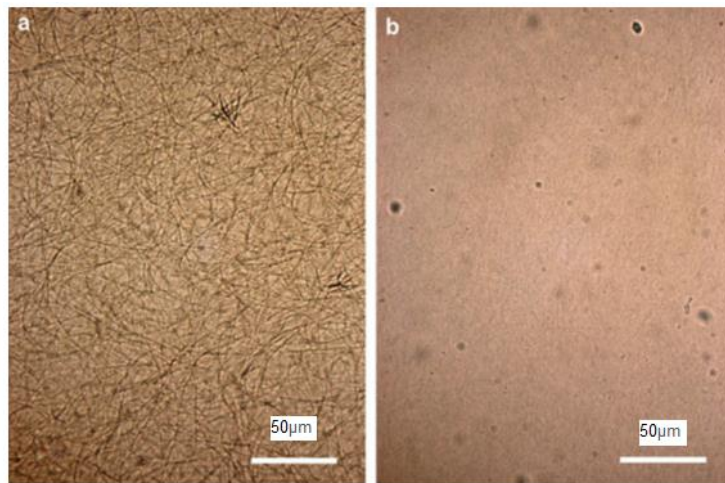


Figura 3.25: Micrografias ópticas de iPP homopolímero à 150°C com 2% em massa de a) DMDBS e b) nonitol [13].

Segundo este estudo [13], um possível indicativo para a redução de tamanho das fibrilas é um menor crescimento lateral da molécula do aditivo, provavelmente devido à sua estrutura mais complexa do que a sua geração anterior. Assim como no DMDBS, também foi observado que ao atingir uma concentração máxima (no caso do NX8000, 4% em massa), os valores de opacidade começam a apresentar uma elevação crescente, efeito contrário do esperado pela adição do aditivo no iPP. O estudo também mostra que este nucleante possui uma maior solubilidade do que o DMDBS, resultando em uma redução da taxa de decomposição do agente nucleante.

A autora também investiga a estrutura formada pelo polipropileno nucleado com NX8000, e é possível observar que é formada uma estrutura com menor diâmetro do que a obtida utilizando-se o nucleante DMDBS, o que

provavelmente está relacionado com o menor diâmetro das fibrilas presentes na rede do tipo gel formada pelo nucleante. Um comparativo entre estas estruturas pode ser observado na figura 3.26.

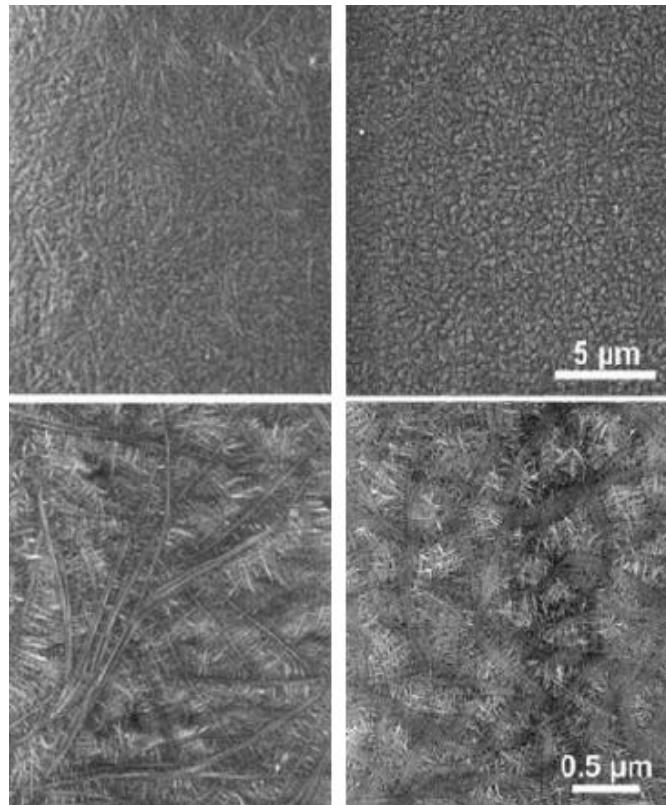


Figura 3.26: Imagens de MEV mostram um comparativo entre as estruturas do tipo shish-kebab formadas pelo PP aditivado com 1% em massa de DMDBS (esquerda) e NX8000 (direita) [13].

Horv ath et al. [17] estudaram a influência do propilsorbitol em diferentes dosagens nas propriedades mecânicas do iPP, utilizando-se copolímeros aleatórios de etileno rPP com diferentes teores de comon mero. No estudo foi observado um incremento nos valores de resistência ao impacto e resistência   tra  o no escoamento conforme adição do nucleante. Segundo os autores, o aumento de propriedades mecânicas está relacionado com o aumento de espessura de lamela, que ocorre em função do aumento de  $T_c$  proporcionada pelo efeito de nucleação. A partir de aproximadamente 0,2% em massa do aditivo, os valores de  $T_c$  e das propriedades mecânicas não sofrem alterações consideráveis, podendo inclusive ser afetadas negativamente. Neste caso, pode-

se considerar que esta é uma concentração ótima de aditivo, a qual inclusive é comumente utilizada na indústria.

O mesmo estudo realizado por Horvath e colaboradores [16] sobre a temperatura de transformação dos derivados do sorbitol, também contempla estes dados para o nonitol. Os autores verificaram que este aditivo possui uma temperatura de transformação sólido-gel de 176°C, sendo este valor também mais baixo do que a temperatura necessária para que ocorra a fusão do aditivo (246°C). Desta maneira, não se torna necessário atingir a temperatura de fusão deste aditivo para que ele possa promover a formação da rede nanofibrilar do tipo gel no polipropileno, embora este valor seja mais facilmente atingido durante o processamento do que a temperatura de fusão do DMDBS (274°C).

#### **3.4.4 Nucleantes do tipo organofosfato**

##### **3.4.4.1 Organofosfato de lítio - Fosfato de 2-2'-metileno-bis (4,6-di-terc-butilfenil) lítio**

A classe dos organofosfatos (ou ésteres fosfatos) é amplamente utilizada na indústria como agente nucleante do PP, principalmente em função do aumento dos valores de T<sub>c</sub>, redução de tempos de ciclo e incremento nas propriedades mecânicas proporcionados ao polímero [4].

Estes nucleantes atuam se dispersando no polímero fundido na forma de partículas específicas, cujo formato irá depender do tipo de aditivo. Um dos principais desafios destes aditivos envolve dispersá-los uniformemente no polímero fundido em partículas extremamente pequenas, de modo a aumentar a área de superfície disponível para nucleação [45]. No caso dos organofosfatos que promovem redução de opacidade e aumento de claridade, estas partículas devem ser pequenas o suficiente para promover a formação de estruturas cristalinas poliméricas menores do que o comprimento de onda da luz visível, a fim de evitar seu espalhamento.

No mercado atual, existem diversos tipos de organofosfatos monovalentes com a finalidade de promover a nucleação em polímeros. Zhang



et. al. [5,6] realizou estudos extensos destes nucleantes à base de ácido fosfórico e seus diversos sais metálicos, como por exemplo os organofosfatos de sódio, potássio e lítio. Foi demonstrado que a cristalização e as propriedades mecânicas do PP são melhoradas principalmente com a utilização destes três sais de metais monovalentes, promovendo maiores valores de Tc e rigidez, mas comprometendo a resistência ao impacto. Estudos mais abrangentes de epitaxia de sais orgânicos oferecem mais informações sobre o mecanismo de funcionamento destes nucleantes. Yoshimoto e colaboradores [62] sugerem que o número e a forma dos aglomerados durante a cristalização podem explicar a melhor dispersão dos organofosfatos monovalentes em comparação com os derivados de sorbitol, e estudou o mecanismo de cristalização do organofosfato de sódio no PP. A correspondência epitaxial ótima entre a conformação helicoidal do PP e as moléculas de organofosfato, como mostrado na Figura 3.27, é a responsável pelas boas propriedades mecânicas alcançadas, mesmo em baixas concentrações de utilização do aditivo.

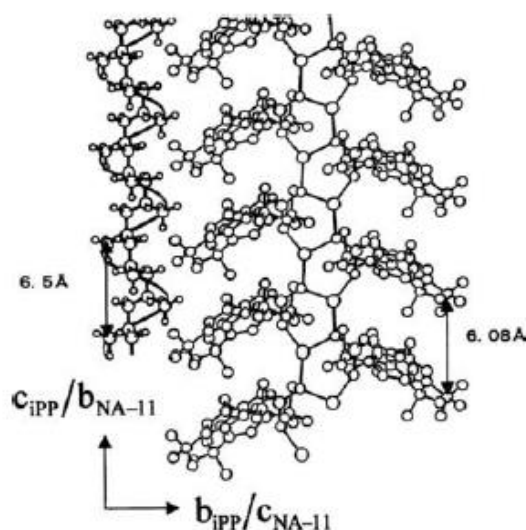


Figura 3.27: Combinação estrutural entre e as moléculas do iPP e do organofosfato de sódio [62].

De todos os aditivos pertencentes à esta classe de nucleantes, o organofosfato de lítio é o único utilizado na indústria como um potente aditivo clarificante para o PP, ou seja, com a finalidade de melhorar as propriedades ópticas do polímero, concorrendo diretamente com os derivados de sorbitol.

Contudo, diferentemente do sorbitol, o organofosfato de lítio (cuja estrutura molecular está representada na Figura 3.28) não se dissolve no PP em sua temperatura de processamento, promovendo assim pontos únicos de nucleação dentro do polímero. Porém, mesmo assim, consegue promover cristais de tamanho controlado e, conseqüentemente, redução da opacidade. A utilização deste aditivo geralmente promove um incremento interessante não apenas nas propriedades mecânicas do polímero, mas também em suas propriedades ópticas [6]. O organofosfato de lítio possui um formato de partículas semelhantes a fibrilas (Figura 3.29), cuja superfície serve como base para o crescimento de cristais.

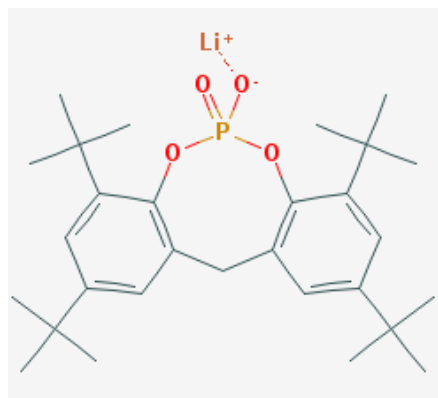


Figura 3.28: Estrutura molecular do organofosfato de lítio [63].

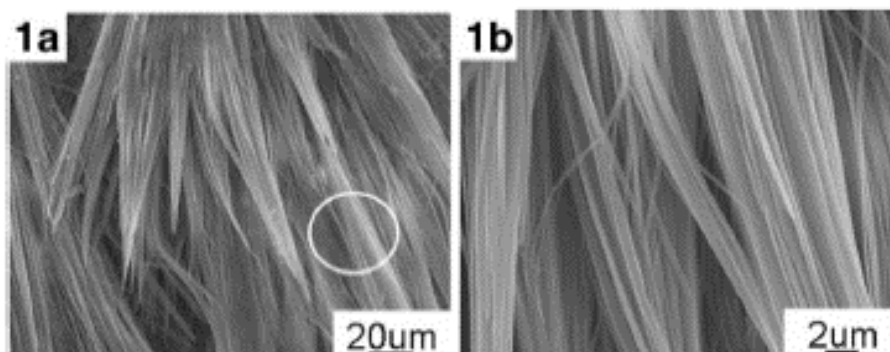


Figura 3.29: a) Morfologia de partículas do organofosfato de lítio visto através do MEV e b) Ampliação de 10x da imagem circulada [4].

Dentre os trabalhos acadêmicos que compararam o efeito nucleante de diferentes organofosfatos no polipropileno, são pouquíssimos os que avaliam os efeitos do organofosfato de lítio, como por exemplo, os estudos feitos por Zhang et al. [4,5] e Long et al. [6]. Estes estudos comparam a eficiência de nucleação

de diversos organofosfatos no PP, e é possível concluir que o organofosfato de lítio, dentre os aditivos avaliados, é um dos que promove maior redução da opacidade do polímero (além de seu potencial de nucleação).

Estes trabalhos acadêmicos limitam-se a comparar os resultados de aditivos nucleantes derivados dos ésteres fosfatos entre si, mas não dão ênfase na avaliação do potencial do organofosfato de lítio como clarificante para o PP, e também não o comparam com nucleantes de outras classes (como, por exemplo, os derivados do sorbitol) no polímero. Também não há estudos acadêmicos que tenham avaliado como a presença deste aditivo influencia a formação das estruturas cristalinas do polipropileno, uma vez que não há imagens de microscopia do polímero cristalizado aditivado com este nucleante.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Polipropileno

Neste trabalho foi utilizado o polipropileno homopolímero comercial H 301 da Braskem S.A., cujas principais características estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades típicas do polipropileno H 301 [64].

Propriedade	Método ASTM	Valor	Unidade
Densidade	D 792	0,905	g/cm <sup>3</sup>
Índice de Fluidez	D 1238	10	g/10 min
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	1.350	MPa
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	34	MPa
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	25	J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 684	53	°C
Massa molecular (Mw)	D 6474	314.000	g/mol

#### 4.1.2 Aditivos nucleantes

O polipropileno H 301 foi aditivado com três aditivos nucleantes diferentes:

- DMDBS sorbitol (Millad<sup>®</sup> 3988i da Milliken)
- Propilsorbitol/Nonitol (Millad<sup>®</sup> NX8000 da Milliken)
- Organofosfato de lítio (ADK NA-71 da Adeka)

As amostras foram produzidas com diferentes concentrações de aditivos nucleantes, a fim de avaliar a influência da dosagem dos aditivos em algumas

propriedades finais. Foram produzidas amostras com frações mássicas de 1800 ppm (0,18% em massa), 2000 ppm (0,2% em massa), e 4000 ppm (0,4% em massa) de cada nucleante.

Na indústria utiliza-se normalmente a concentração de 0,2% em massa de aditivos nucleantes em polímeros comerciais, de modo a otimizar o custo de produção da resina, já que estes aditivos possuem um custo diferenciado em relação a outros normalmente adicionados ao polipropileno.

As amostras de PP e aditivos foram fornecidas pela Braskem S.A., e na Tabela 4.2 encontra-se a composição dos aditivos nucleantes, que foram obtidas com os respectivos fornecedores.

Tabela 4.2: Características dos nucleantes utilizados [65-67].

Nome Comercial	Estado Físico	Composição	Quantidade
Millad® 3988i	Sólido (pó)	1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol	96%-98%
		Composto de sílica (confidencial)	2%-4%
Millad® NX8000	Sólido (pó)	Bis(4-propilbenzilideno) propilsorbitol	> 99 %
ADK NA-71	Sólido (pó)	Fosfato de 2-2'-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenil)lítio	70%-90%
		Composto orgânico (confidencial)	10-30%

Será utilizado neste trabalho as seguintes amostras: H 301 em sua forma comercial, H 301 aditivado com DMDBS, H 301 aditivado com propilsorbitol NX8000 e H 301 aditivado com organofosfato de lítio NA-71, sendo que estas foram produzidas com três dosagens diferentes (1800 ppm, 2000 ppm e 4000 ppm).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Processamento

#### 4.2.1.1 Extrusão e granulação do polímero

A mistura física dos três aditivos nucleantes com o polímero foi realizada por meio de um misturador intensivo MECANOPLAST M-120 com tempo de mistura de 1 min a 600 RPM. Após a mistura física, as amostras passaram pelo processo de extrusão em uma extrusora dupla rosca COPERION ZSK26 com corte na cabeça tipo GALA, L/D 40 com diâmetro de rosca 26 mm. As condições de granulação estão listadas conforme Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3: Temperaturas de rosca utilizadas na granulação

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Acoplamento	Matriz
Temperatura (°C)	170	180	200	210	210	210	220	220	230	245	285

Tabela 4.4: Condições de granulação

Produtividade (kg/h)	Rotação da rosca (RPM)	Temperatura da água (°C)
40	500	60

0.1

#### 4.2.1.2 Preparação dos corpos de prova

Para a realização dos ensaios mecânicos, termomecânicos, WAXD, SAXS e análises ópticas, foi necessário fazer a moldagem e usinagem dos corpos de prova apropriados para cada teste. A injeção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora da marca ARBURG (Arburg Allrounder 270U 400-170), e as condições de injeção utilizadas estão na Tabela 4.5, e foram determinadas conforme as normas ASTM D-3641 - “*Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials*” e ASTM D-4101 - “*Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials*”. Já a usinagem dos corpos de prova foi realizada em um equipamento da marca CEAST.

Para os ensaios mecânicos de resistência a flexão e tração foram injetados corpos de prova do tipo gravata com espessura de 3,2 mm, e para os ensaios de impacto Izod e HDT, os corpos de prova do tipo barra foram usinados a partir destes. Já para as análises ópticas (opacidade, claridade e brilho), WAXD

e SAXS, foram injetados corpos de prova do tipo placa com espessuras de 1mm e 2mm. As condições e temperaturas utilizadas na injeção dos corpos de prova estão listadas nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente. Todos corpos de prova injetados foram condicionados a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa, por 40 horas (no máximo 96h horas) após a injeção e antes dos testes.

Tabela 4.5: Condições utilizadas na injeção dos corpos de prova utilizados neste trabalho

	Tempo de recalque (s)	Vazão de injeção (cm <sup>3</sup> /s)	Volume de comutação (cm <sup>3</sup> )	Volume de dosagem (cm <sup>3</sup> )
<b>Placas</b>	15	30	14	31
<b>Gravata</b>	15	17	6	32

Tabela 4.6: Temperaturas utilizadas na injeção dos corpos de prova deste trabalho

Molde	Bico	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
60°C	250°C	250°C	245°C	240°C	235°C

#### 4.2.2 Avaliação da morfologia e estrutura cristalina

Para a avaliação da morfologia e estrutura cristalina, foram utilizadas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia, difração de raio-X em alto ângulo (WAXD) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

##### 4.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Para avaliar a influência dos nucleantes nos parâmetros de cristalização  $T_c$ ,  $T_{m1}$  e  $X_c$ , foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória diferencial.

O ensaio foi realizado em placas de 1mm para poder correlacionar estes valores com os resultados de propriedades ópticas, SAXS e WAXD. Nesta análise, além do homopolímero puro, utilizou-se amostras com a concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) e 4000 ppm (0,4% em massa) dos aditivos nucleantes. Os corpos de prova foram cortados e transferidos para uma panela padrão de alumínio. Para as análises de temperaturas de fusão, cristalização e



índice de cristalinidade, utilizou-se um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q2000 por fluxo de calor. O ensaio também foi realizado em corpos de prova do tipo gravata do homopolímero puro e das amostras nucleadas com uma concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) de aditivos nucleantes. Esta análise foi realizada com a finalidade de calcular os valores de índice de cristalinidade para este tipo de corpo de prova, e correlacionar estes dados com as propriedades mecânicas e termomecânicas.

Para a realização da análise, foi realizado um aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente até 220°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de obter os valores de  $T_{m1}$ . A amostra foi mantida nestas condições durante 5 minutos, e em seguida, foi resfriada até temperatura ambiente com taxa de 10°C/min para determinação das características de cristalização das amostras. O índice de cristalinidade  $X_c$  foi calculado através da equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3.12)$$

onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e  $\Delta H_0$  é a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina, sendo que para o PP este valor é de 190 J/g [1].

O ensaio de DSC também foi realizado nas amostras dos nucleantes em pó, a fim de verificar as temperaturas de fusão ( $T_{m1}$ ) dos nucleantes. O procedimento de aquecimento e resfriamento foi o mesmo utilizado para as amostras do polímero nucleado.

#### **4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras dos três nucleantes em pó foram observadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com a finalidade de obter informações complementares sobre suas respectivas morfologias. As análises foram realizadas em um MEV FEI Inspect F50. Os nucleantes em forma de pó (conforme recebidos pelos fornecedores) foram colados com fita carbono no porta amostra do aparelho e metalizados com ouro.

#### **4.2.2.3 Microscopia Óptica de Luz Polarizada com Estágio a Quente**

A microscopia óptica de luz polarizada foi realizada com a finalidade de analisar o formato e a dimensão dos agregados cristalinos, e com o estágio a quente, foi possível acompanhar a formação das estruturas cristalinas. Além do homopolímero puro, utilizou-se amostras com a concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) dos aditivos nucleantes.

Esta análise foi realizada em um MOLP Leica DMLM utilizando um acessório de aquecimento/resfriamento LINKAM Scientific Instruments. As amostras dos polímeros em pellets foram prensadas em uma prensa hidráulica à 175°C para a produção de um filme de espessura de 30 µm, e um pedaço desta amostra foi então selecionado e colocado diretamente no acessório de aquecimento. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 240°C, a uma taxa de 30°C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Posteriormente, foram resfriadas com fluxo constante de nitrogênio líquido a uma taxa de 130°C/min até a temperatura de 150°C, permanecendo nesta temperatura e observando-se a formação das estruturas cristalinas ao longo do tempo. As imagens foram obtidas através de uma câmera SCC-131 e analisadas através do software Leica Qwin.

#### **4.2.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

O objetivo da utilização desta técnica é complementar as imagens obtidas no MOLP, através da obtenção de maiores detalhes das estruturas cristalinas formadas no PP com a adição dos diferentes nucleantes.

As análises foram realizadas em um microscópio de força atômica (AFM) Bruker, modelo NanoScope VIII, com acessório Hot Stage Linkam. Foram analisadas amostras do homopolímero puro e também aditivadas com nucleantes em uma concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) destes aditivos.

As amostras dos polímeros em pellets foram primeiramente prensadas em uma prensa hidráulica à 175°C para a produção de um filme com espessura de 30 µm, que foi utilizado como corpo de prova para as análises de AFM. A amostra

foi submetida primeiramente à um aquecimento de 30°C/min da temperatura ambiente até 240°C, permanecendo nesta temperatura por 1 minuto. Posteriormente, foi realizado um resfriamento de 130°C/min com fluxo constante de nitrogênio líquido até a temperatura de 150°C. A amostra permaneceu nestas condições durante 2 horas (para relacionar os resultados com a análise de MOLP) e posteriormente foi resfriada até temperatura ambiente, obtendo-se um filme cristalizado, o qual foi observado no AFM.

A análise foi conduzida no modo ScanAsyst, capaz de identificar os melhores parâmetros de análise ponto a ponto e muda-los automaticamente. O parâmetro avaliado neste modo é altura (height), que permite avaliar a topografia da amostra. As amostras foram preparadas ao mesmo tempo (no mesmo hot stage), para evitar que a preparação possa influenciar os resultados.

#### **4.2.2.5 Difração de raios-X em alto ângulo (WAXD)**

O experimento de difração de raios-x em alto ângulo (WAXD) foi utilizado para investigar a estrutura cristalina formada nas amostras e fases presentes. A técnica foi utilizada também com a finalidade de realizar o cálculo do índice de cristalinidade das amostras. Para este ensaio, foram utilizadas amostras de homopolímero puro e amostras aditivadas com uma concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) dos nucleantes.

A análise realizada em um equipamento Philips PW 1140/90, com radiação Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda de  $\lambda=0,1542$  nm, e os dados foram coletados em uma faixa angular ( $2\theta$ ) entre 5° e 40° com passo de ângulo de 0,5°/min, em temperatura ambiente. Foram utilizadas amostras no formato de placas de 1mm, uma amostra para cada formulação, e estas foram cortadas para encaixe no equipamento de difração. A determinação de cristalinidade das amostras através desta técnica foi realizada através da ferramenta Peak Analyser no software Origin 8.

#### **4.2.2.6 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)**

A análise de SAXS foi realizada no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) na UFSCar em um aparelho da Bruker modelo

Nanostar, e os dados foram tratados através do software D8 tools. Foram utilizadas amostras de placas injetadas com 1mm de espessura, e estas foram cortadas para encaixe no equipamento, sendo uma amostra de cada formulação. As amostras utilizadas foram de homopolímero puro e amostras nucleadas com 2000 ppm (0,2% em massa) de aditivos nucleantes. Os corpos de prova foram posicionados a uma distância de 106,4 cm do detector. As análises foram realizadas durante 3 horas sem glassy carbon, e depois mais 2 horas com glassy carbon.

### **4.2.3 Avaliação das propriedades ópticas**

Neste trabalho, as propriedades ópticas avaliadas foram brilho 45°, opacidade e claridade. Para as análises de brilho e opacidade, além do homopolímero puro, utilizou-se amostras nucleadas com 1800, 2000 e 4000 ppm (0,18%, 0,2% e 0,4% em massa) dos aditivos nucleantes. Já para a análise de claridade, as amostras nucleadas utilizadas possuíam 2000 ppm (0,2% em massa) de concentração destes aditivos.

#### **4.2.3.1 Brilho a 45°**

A análise de brilho 45° foi realizada em um Brilhômetro BYK-Gardner, modelo MICRO-GLOSS 45° segundo a norma ASTM D 2457-03 - "*Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*". Foi utilizada a fonte de luz C (luz do dia com o céu encoberto), e foram analisados 10 corpos de prova para cada formulação.

#### **4.2.3.2 Análise de opacidade e claridade**

As análises de opacidade e claridade foram realizadas em um equipamento BYK-Gardner, Modelo Haze-Garde Plus, segundo a norma ASTM D1003-00 - "*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*". Foram analisados 10 corpos de prova para cada formulação.

#### **4.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas**

Neste trabalho, as propriedades mecânicas avaliadas foram: resistência à tração, resistência a flexão, e resistência ao impacto Izod. Estas análises foram realizadas com o objetivo de identificar e comparar a influência de cada aditivo nucleante nas propriedades mecânicas do polipropileno homopolímero. Para as análises de resistência a flexão e resistência ao impacto Izod utilizou-se, além do homopolímero puro, amostras aditivadas com 2000 e 4000 ppm (0,2% e 0,4% em massa) dos nucleantes. Já no ensaio de tração, as amostras nucleadas possuíam uma concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) destes aditivos.

##### **4.2.4.1 Ensaio de resistência a flexão**

Neste ensaio de flexão mediu-se o módulo de flexão secante a 1%, e a análise foi realizada em um equipamento Instron 4301, com célula de carga de 1 kN segundo a norma ASTM D-790 - *“Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”*. Foram utilizados 10 corpos de prova por cada formulação.

##### **4.2.4.2 Ensaio de resistência ao impacto Izod**

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados de acordo com norma ASTM D256 - *“Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”* em uma máquina de impacto modelo Resil Impactor, da marca CEAST 6545/000 com pêndulo de 1,0 J na temperatura ambiente. O entalhe foi realizado em uma entalhadeira CEAST com raio da ponta do entalhe de 0,25 mm. O valor da energia em Joule (J) utilizada para romper o corpo de prova era indicado no visor, e a esse valor subtraía-se o valor da resistência do ar com a movimentação do martelo (energia de atrito). O cálculo da energia em J/m foi realizado em função da espessura do corpo de prova, e os ensaios foram realizados em 10 corpos de prova por cada formulação.

#### **4.2.4.3 Ensaio de tração**

Os ensaios de tração das amostras foram realizados em um equipamento Instron 5569 conforme ASTM D638 - *“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”*. Para a determinação da curva tensão x deformação e das propriedades citadas foi utilizada uma célula de carga de 50 kN e velocidade de ensaio de 50mm/min em temperatura ambiente. O ensaio foi realizado utilizando-se 5 corpos de prova por cada formulação.

#### **4.2.5 Avaliação das propriedades termomecânicas**

##### **4.2.5.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)**

Neste ensaio mediu-se a temperatura de deflexão térmica das amostras, e a análise foi realizada em um medidor de temperatura de deflexão térmica (HDT) marca CEAST, modelo HDT6 Vicat P/N 6921, segundo a norma ASTM D-648 - *“Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position”*. Foram utilizados 8 corpos de prova de cada formulação, nas condições de 1.820 MPa e deflexão de 0,025mm, com temperatura a partir de 28°C. As amostras nucleadas utilizadas neste ensaio possuíam uma concentração de 2000 ppm (0,2% em massa) de aditivos nucleantes.

#### **4.2.6 Avaliação do tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo**

Este ensaio foi utilizado para avaliar a influência dos nucleantes no tempo de indução para o início da cristalização induzida pelo fluxo. A análise foi realizada em reômetro rotacional ARES, da Rehometrics, utilizando a geometria de placas paralelas. O diâmetro das placas é de 25mm e o gap de 0,9mm. As amostras (analisadas em forma de pellets) foram colocadas entre as placas, aquecidas até 200°C, mantidas nesta temperatura por 10 minutos, e posteriormente resfriadas (utilizando-se nitrogênio líquido) rapidamente em uma taxa de resfriamento de 60°C/minuto. Após atingir as temperaturas de cristalização definidas para cada

análise (125°C, 135°C e 140°C), o fundido foi cisalhado em taxas constantes de  $1\text{ s}^{-1}$  e  $5\text{ s}^{-1}$ . O ensaio foi interrompido quando o torque de segurança do transdutor foi atingido.

Para complementar esta avaliação, os corpos de prova injetados do tipo barra foram microtomados no LCE da UFSCar, em um micrótomo Ultra MT-7000 da RMC, para a obtenção de filmes com espessura de 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Estes filmes foram posteriormente observados em um microscópio de luz polarizada modelo ZEISS Axio, com a finalidade de avaliar a morfologia pele-núcleo das amostras e relacionar com a cristalização induzida pelo fluxo de injeção.

Nas duas análises utilizou-se, além do homopolímero puro, amostras aditivadas com 2000 ppm (0,2%) de aditivos nucleantes.





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo foram organizados de maneira a entender primeiramente as alterações na morfologia e na estrutura cristalina do polímero proporcionada por cada nucleante, bem como a morfologia de cada aditivo. Para isso, foram utilizadas as técnicas de DSC, microscopia, difração de raios-X em alto ângulo (WAXD) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Em seguida, foi avaliada a influência dos aditivos nas propriedades ópticas e mecânicas, através dos ensaios de opacidade, claridade, brilho, resistência a flexão (secante a 1%), resistência ao impacto Izod e ensaio de tração.

Por fim, foram realizadas as análises complementares de temperatura de deflexão térmica (HDT) e de tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo ( $t_i$ ).

### 5.1 Avaliação da morfologia e estrutura cristalina

#### 5.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O principal objetivo de utilização das análises térmicas realizadas através do DSC é verificar o efeito dos diferentes agentes nucleantes na temperatura de cristalização ( $T_c$ ), na temperatura de fusão ( $T_{m1}$ ) e no índice de cristalinidade ( $X_c$ ) do polipropileno homopolímero testado.

Avaliou-se através da técnica de DSC amostras aditivadas com 2000 ppm e 4000 ppm (0,2% e 0,4% em massa) dos aditivos nucleantes nos corpos de prova do tipo placa, com a finalidade de verificar se a diferença na concentração do aditivo pode influenciar nos resultados. Optou-se também por analisar os valores da primeira fusão do material nestas amostras, uma vez que se deseja comparar estes valores com as propriedades dos corpos de prova injetados nas análises ópticas, SAXS e WAXD. Desta maneira, mantém-se o fator histórico térmico oriundo do processo de injeção. Os resultados obtidos estão consolidados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados de T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub> e X<sub>c</sub> das amostras de placas injetadas obtidos por DSC

<b>Resultado DSC</b>	<b>H 301</b>	<b>H 301 + 2000 ppm de DMDBS</b>	<b>H 301 + 2000 ppm de NX8000</b>	<b>H 301 + 2000 ppm de NA-71</b>
T <sub>c</sub> (°C)	113	125	129	132
T <sub>m1</sub> (°C)	163	163	161	163
X <sub>c</sub> (%)	45	49	52	51
<b>Resultado DSC</b>	<b>H 301</b>	<b>H 301 + 4000 ppm de DMDBS</b>	<b>H 301 + 4000 ppm de NX8000</b>	<b>H 301 + 4000 ppm de NA-71</b>
T <sub>c</sub> (°C)	113,2	131	132	133
T <sub>m1</sub> (°C)	163	163	163	163
X <sub>c</sub> (%)	45	54	58	54

Comparando-se as amostras nucleadas com a de homopolímero puro, verifica-se que a adição de 2000ppm de qualquer um dos agentes nucleantes testados é suficiente para causar um aumento significativo na T<sub>c</sub>, chegando a um aumento de 19°C ao homopolímero na amostra nucleada com NA-71. O aumento na T<sub>c</sub> é esperado, pois sabe-se que o nucleante acelera o aparecimento dos núcleos, fazendo com que o início da cristalização ocorra em temperaturas mais altas do que no homopolímero puro. Pode-se dizer que, em relação a acelerar o processo de cristalização, os três nucleantes são eficientes, sendo os aditivos NX8000 e NA-71 os que promoveram maiores valores nesta concentração. Os aumentos encontrados na T<sub>c</sub> do polímero puro em comparação com os nucleados estão de acordo com muitos estudos realizados anteriormente [4-15], e os termogramas de cristalização em ambas concentrações estão ilustrados nas Figuras 5.1 e 5.2.

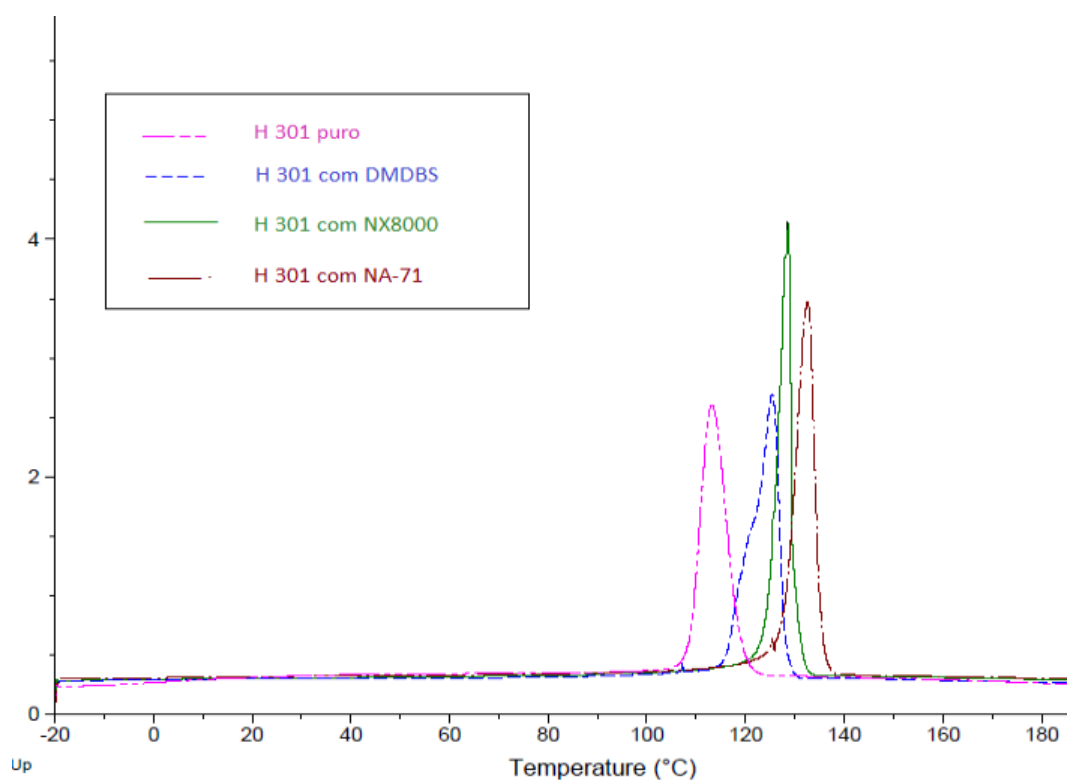


Figura 5.1: Sobreposição dos valores de Tc das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 2000 ppm.

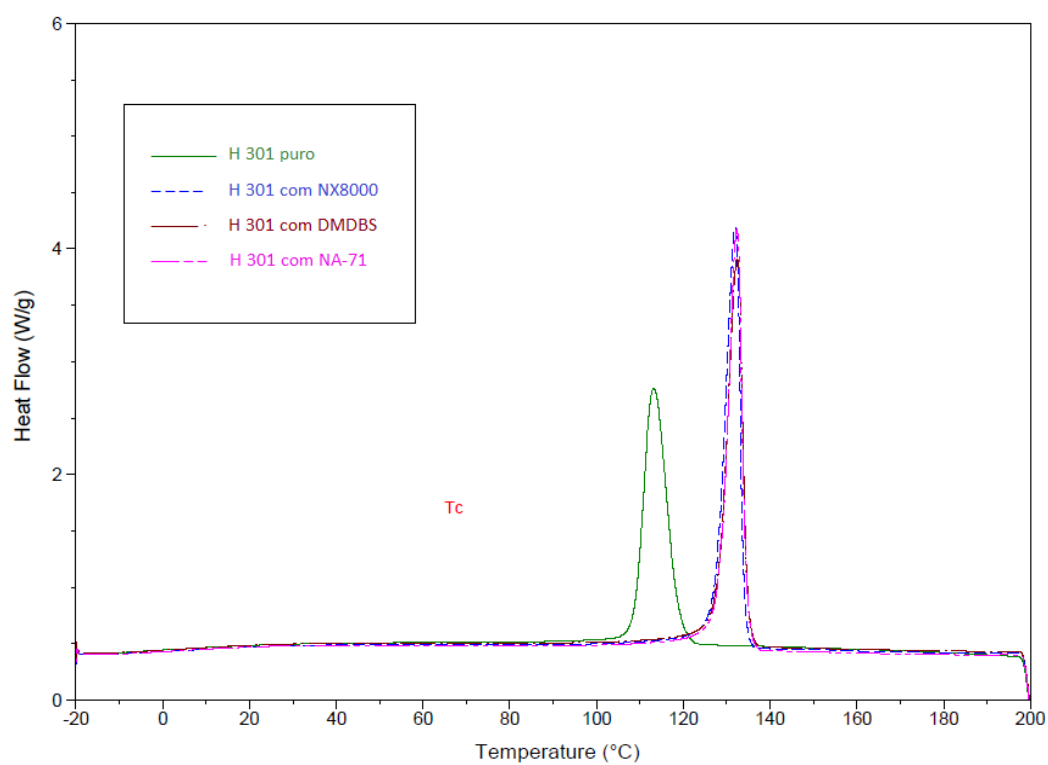


Figura 5.2: Sobreposição dos valores de Tc das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 4000 ppm.

Todas as amostras, em todas as concentrações, apresentam também um aumento nos valores do índice de cristalinidade ( $X_c$ ), conforme já apresentado na Tabela 5.1. Os valores de  $X_c$  aumentaram conforme a concentração de aditivo foi elevada de 2000 ppm para 4000 ppm para todos os aditivos nucleantes avaliados.

Observa-se um incremento nos valores de  $T_c$  com aumento na concentração de 2000 ppm para 4000 ppm nas amostras aditivadas com os derivados do sorbitol, sendo que o DMDBS promove um aumento ligeiramente maior neste valor se comparado ao NX8000. Estes resultados estão de acordo com estudos já realizados anteriormente [10,13]. Na amostra nucleada com o NA-71 o efeito da concentração não foi verificado para os níveis utilizados, fato este que pode ser a indicação de um limite de ação do nucleante no incremento da  $T_c$ , ou que o aditivo apresenta algum problema de dispersão em maiores concentrações. Estudos realizados com organofosfatos como nucleantes utilizam de 0,15 a 0,2% de concentração do aditivo [4,5], e não havia sido realizada nenhuma avaliação do organofosfato de lítio acima destas concentrações. Esta relação de aumento da  $T_c$  conforme a dosagem dos nucleantes está ilustrado na Figura 5.3.

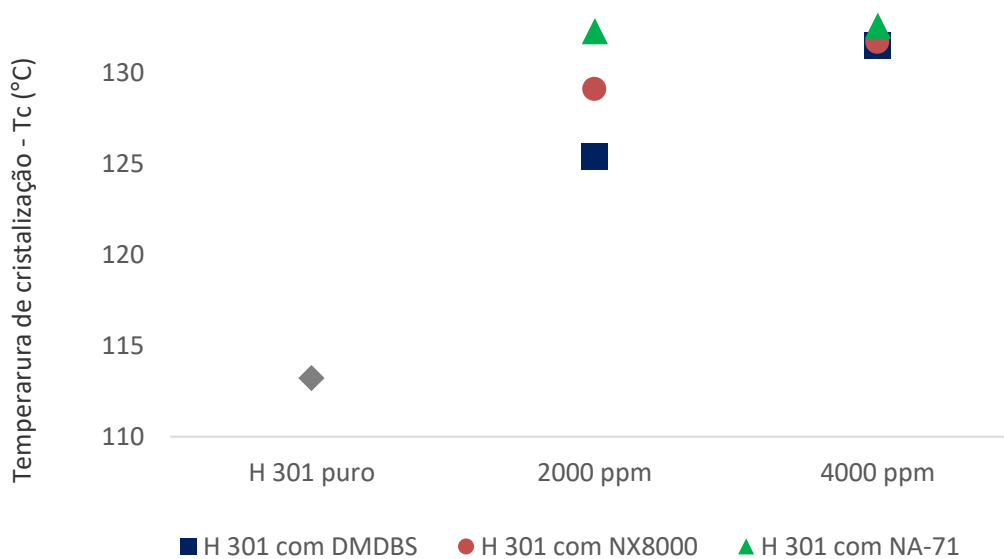


Figura 5.3: Comparativo dos valores de  $T_c$  das amostras nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm dos aditivos.

Ao analisar os termogramas de fusão (Tm1) das amostras (Figuras 5.4 e 5.5) verifica-se que a adição de agentes nucleantes ao homopolímero não altera significativamente a temperatura de fusão (valores dispostos na Tabela 5.1).

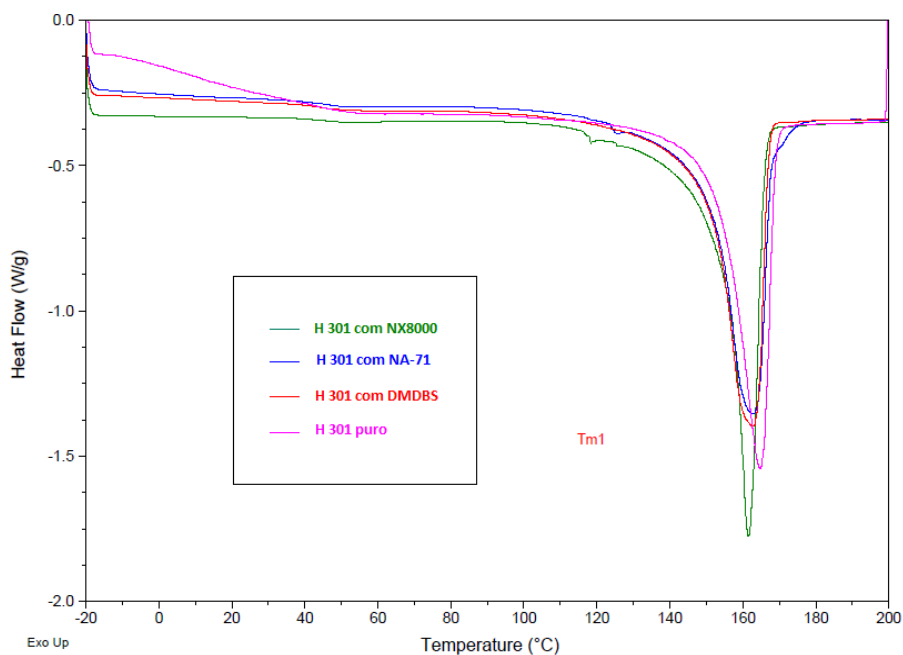


Figura 5.4: Sobreposição dos valores de Tm1 das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 2000 ppm.

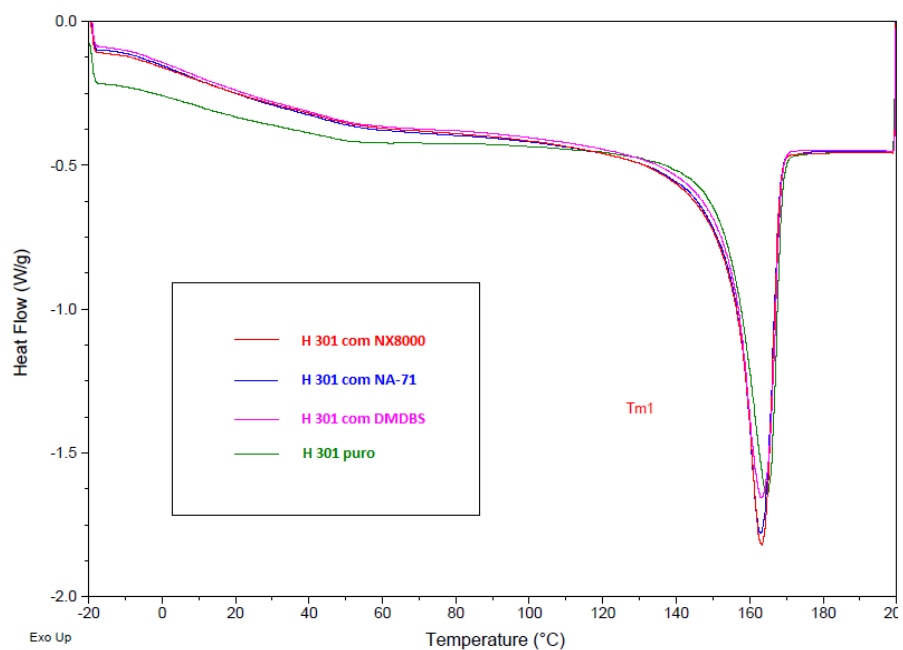


Figura 5.5: Sobreposição dos valores de Tm1 das amostras de H 301 puro e com os diferentes nucleantes na concentração de 4000 ppm.

A análise de DSC também foi realizada nos corpos de prova do tipo gravata, com amostras nucleadas na concentração de 2000 ppm. O objetivo desta análise era obter os valores de índice de cristalinidade ( $X_c$ ) para correlacioná-los com as propriedades mecânicas, e para isto também foram utilizados os valores de  $T_m1$  para a realização deste cálculo. Os dados obtidos através deste ensaio estão dispostos na Tabela 5.2, e observa-se que não há alteração em relação aos valores obtidos com os corpos de prova do tipo placa na mesma concentração de aditivos.

Tabela 5.2: Resultados de Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras de gravatas injetadas obtidos pelo DSC

Amostra	H 301	H 301 + 2000 ppm de DMDBS	H 301 + 2000 ppm de NX8000	H 301 + 2000 ppm de NA-71
$X_c$ (%)	46	50	52	50

As análises de DSC também foram realizadas nos aditivos em pó, a fim de verificar as temperaturas de fusão dos nucleantes. Os resultados estão listados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados de  $T_m$  dos aditivos nucleantes obtidos através do DSC

	DMDBS	NX8000	NA-71
$T_m1$ (°C)	277	247	77
			209

Os valores de  $T_m$  para o DMDBS e o NX8000 estão de acordo com o que foi observado na literatura [10,16], sendo que para o DMDBS este valor é bem mais alto do que a temperatura máxima utilizada na injeção dos corpos de prova deste trabalho (250°C), e bastante difícil de ser atingido durante o processamento do PP sem que haja degradação do polímero. No entanto, como visto nestes estudos já realizados, não é necessário que haja a fusão destes aditivos para que estes atuem como nucleantes no polipropileno, uma vez que a transformação sólido-gel destes nucleantes ocorre em temperaturas mais baixas

(226°C para o DMDBS e 176°C para o NX8000), alcançadas durante a injeção dos corpos de prova das amostras.

Já no caso do NA-71, vê-se duas temperaturas de fusão, as quais podem estar relacionadas à presença de dois componentes na formulação final do aditivo, sendo estes o fosfato de 2-2'-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenil)lítio e também um composto orgânico confidencial. A sobreposição das curvas de fusão dos três aditivos pode ser vista nas Figuras 5.6, e na Figura 5.7 foi aplicada uma aproximação para melhor visualização da curva do NA-71.

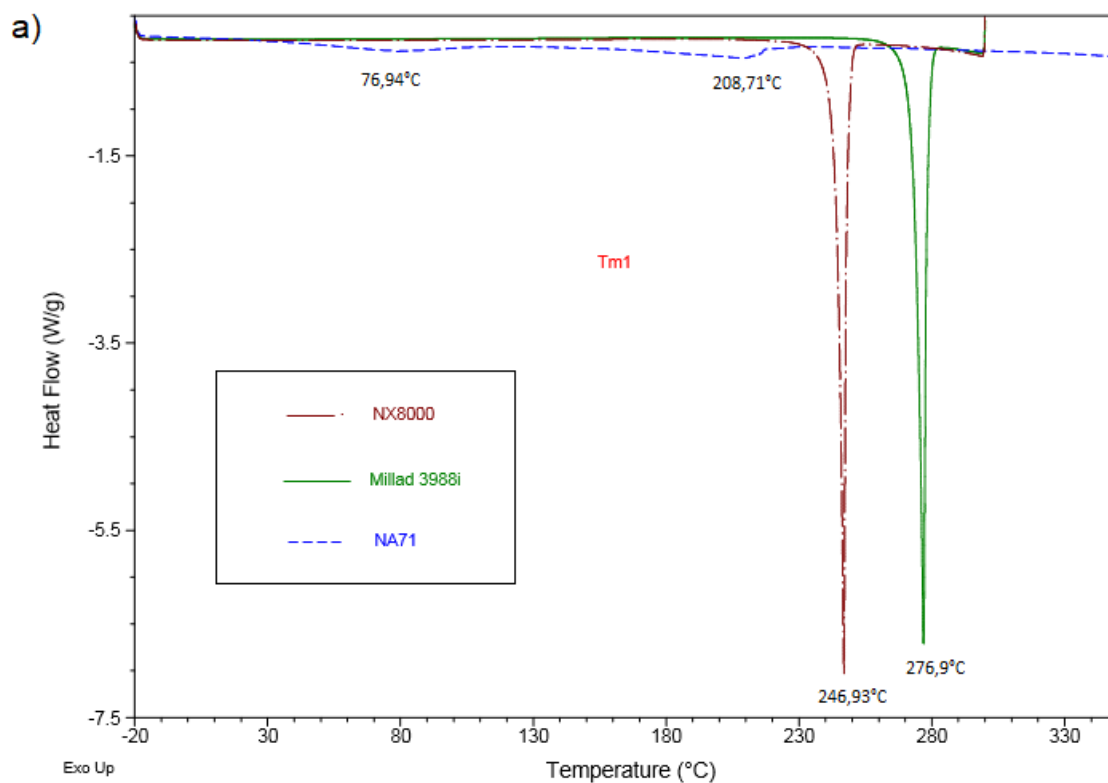


Figura 5.6: Sobreposição das curvas de Tm1 dos aditivos nucleantes em pó

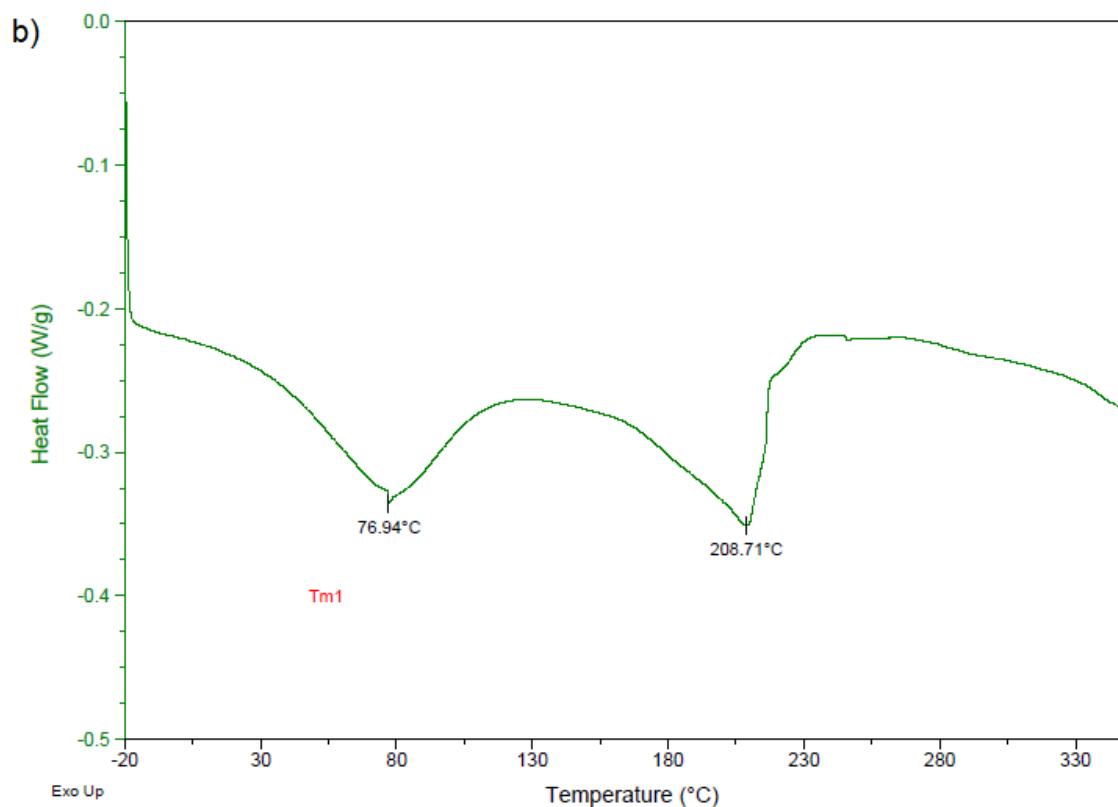


Figura 5.7: Aproximação da curva de Tm1 do NA-71 para melhor visualização.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização dos nucleantes foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de avaliar a morfologia resultante. Os nucleantes foram analisados em pó, conforme recebidos, as morfologias estão apresentadas na Figura 5.8. Nas imagens é possível verificar a morfologia fibrilar dos nucleantes DMDBS e NX8000. Já o NA-71 apresenta uma morfologia com partículas de menor tamanho e de formato heterogêneo, aparentemente formada por aglomerados de diferentes tamanhos, sem um formato definido como os outros dois aditivos avaliados no MEV.



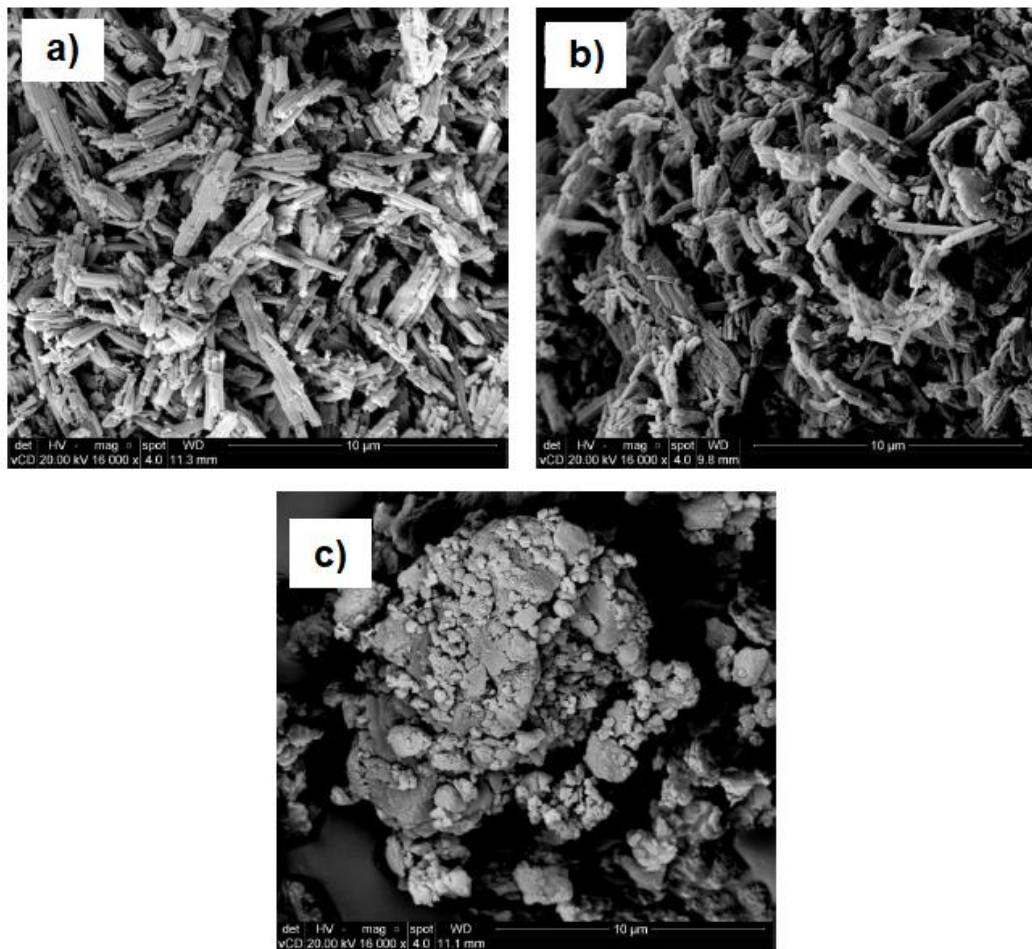


Figura 5.8: Imagens de MEV dos nucleantes a) DMDBS, b) NX8000 e c) NA-71 utilizados neste trabalho com magnificação 16000x

### 5.1.3 Microscopia Óptica de Luz Polarizada com Estágio a Quente

Para esta análise foram utilizadas amostras com a concentração de 2000 ppm dos nucleantes, e através desta técnica foi possível verificar a diferença no tamanho das estruturas cristalinas proporcionada pela adição de nucleantes. Na Figura 5.9 há um comparativo entre os tamanhos das microestruturas formadas com a utilização de cada aditivo e no homopolímero puro, após 20 minutos em isoterma de 150°C.

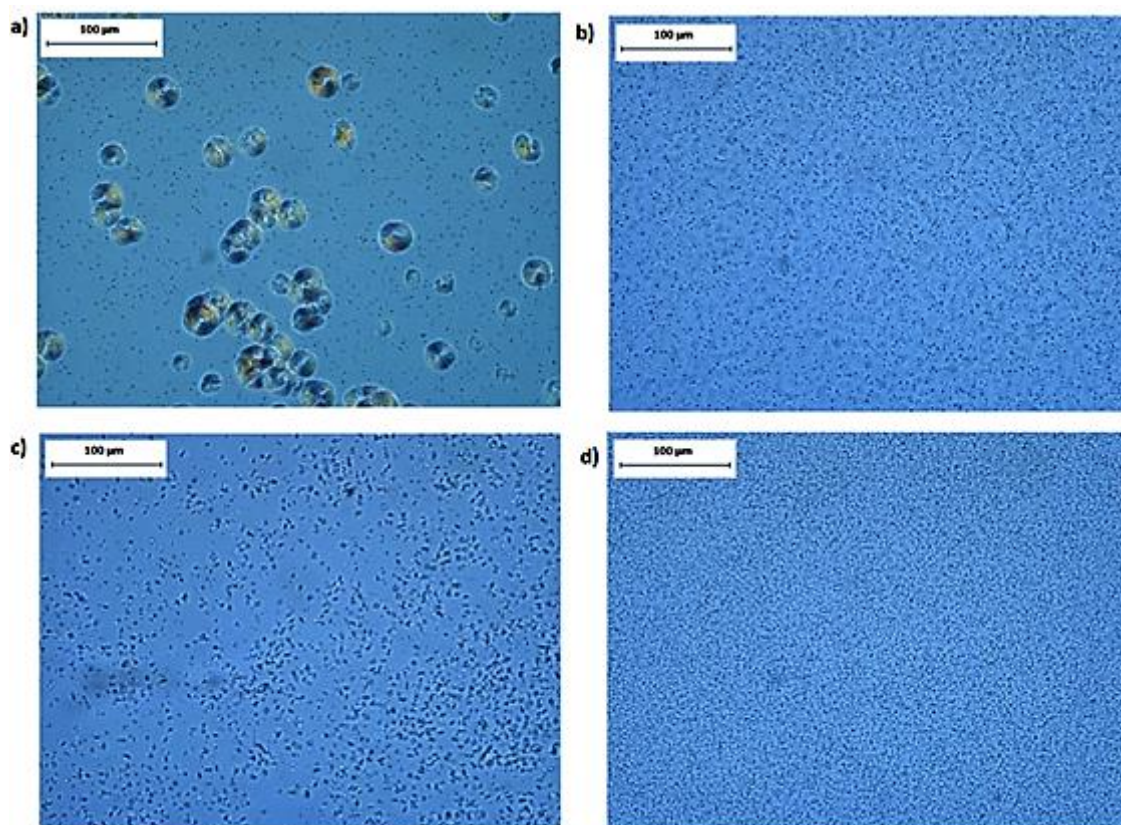


Figura 5.9: Microestruturas cristalinas presentes nas amostras de a) H 301 puro, b) H 301 com DMDBS, c) H 301 com NX8000, d) H 301 com NA-71 vistos através do microscópio óptico de luz polarizada após 20 minutos em isoterma de 150°C.

As microestruturas cristalinas formadas nas amostras nucleadas apresentam um tamanho muito pequeno. É possível, no entanto, verificar a presença de esferulitos no H 301 puro, enquanto nas amostras nucleadas estas microestruturas cristalinas sofrem uma redução considerável com a utilização dos diferentes aditivos, não sendo possível a identificação de esferulitos. Ao comparar as imagens das amostras aditivadas entre si, é possível perceber que, em relação as amostras nucleadas com NX8000 e com DMDBS, a amostra com o NA-71 apresenta partículas de menor tamanho, além de uma maior quantidade de microestruturas cristalinas. Isso pode indicar que o aditivo NA-71 possui melhor distribuição e dispersão do que o DMDBS e o NX8000 no polipropileno homopolímero avaliado. Este resultado indica que, assim como outros sais metálicos [62], o organofosfato de lítio também possui microestruturas cristalinas com interação epitaxial em relação ao PP, o que contribui para sua boa dispersão

e distribuição no polímero, sendo estes parâmetros melhores do que os resultados obtidos com derivados do sorbitol.

A figura 5.10 mostra um comparativo da formação destas microestruturas nas amostras nucleadas ao longo do tempo. É possível notar que as amostras aditivadas com DMDBS e NA-71 apresentam um maior número de microestruturas cristalinas formadas nos primeiros minutos de análise, comparando-a com as amostras aditivadas com NX8000. No entanto, observa-se que as microestruturas formadas no PP com a utilização do aditivo NA-71 possuem uma melhor dispersão, uma vez que o tamanho destas partículas é ainda menor do que as formadas com a utilização do DMDBS.

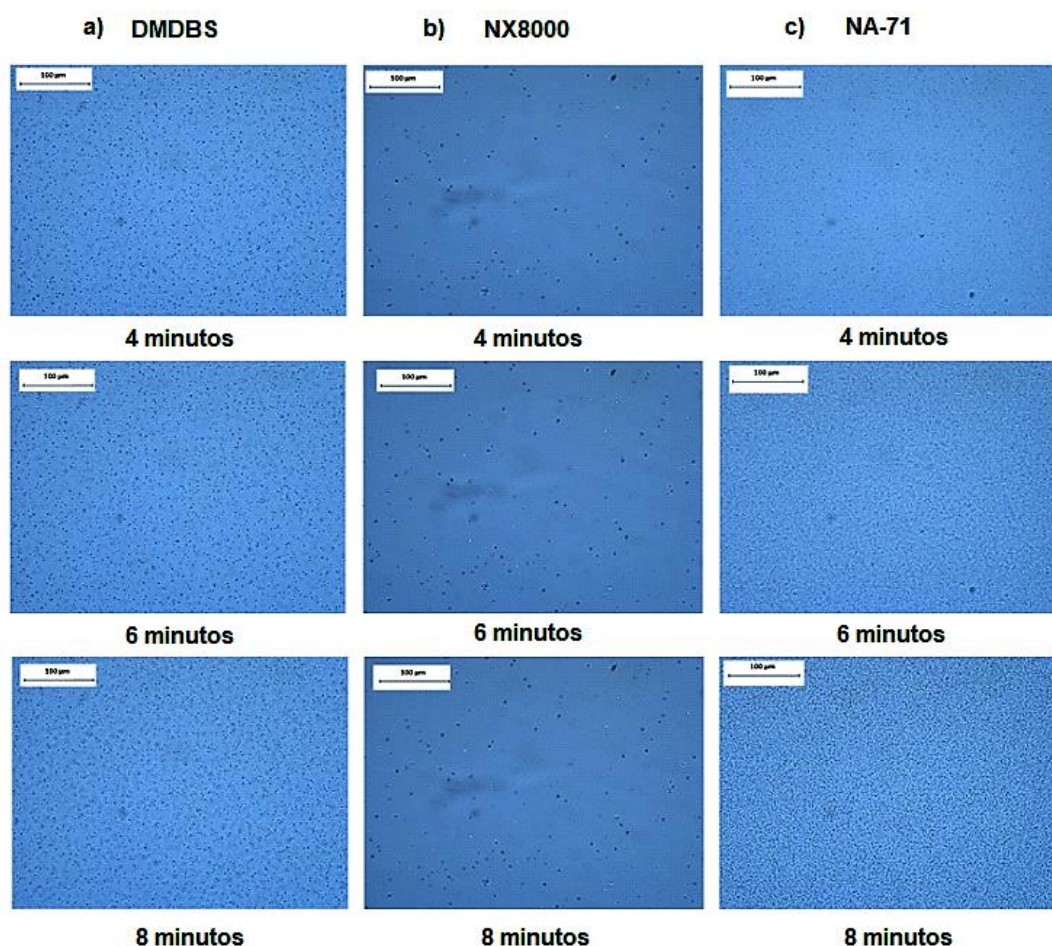


Figura 5.10: Microestruturas cristalinas formadas nas amostras de a) H 301 com DMDBS, b) H 301 com NX8000 e c) H 301 com NA-71 em 4, 6 e 8 minutos.

#### 5.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nesta análise, foram utilizadas amostras nucleadas com 2000 ppm dos aditivos. Através das imagens geradas no microscópio de força atômica, verificou-se que a amostra de homopolímero puro sem aditivo apresenta esferulitos com borda definida e crescimento radial (Figuras 5.11 e 5.12).

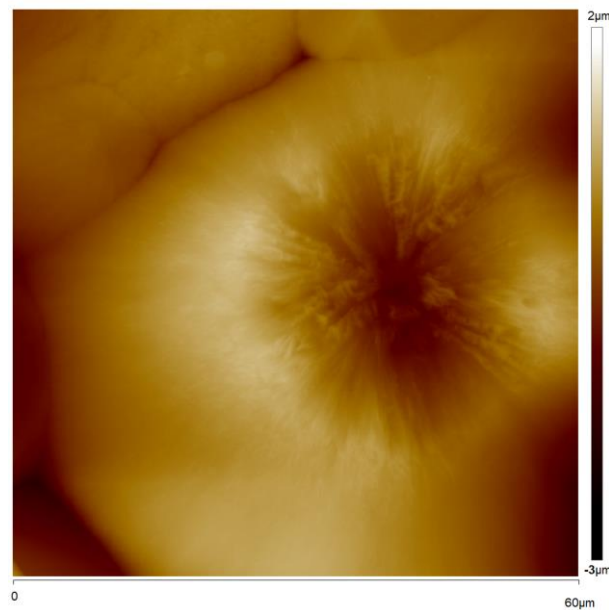


Figura 5.11: Imagem do H 301 puro visto através do AFM

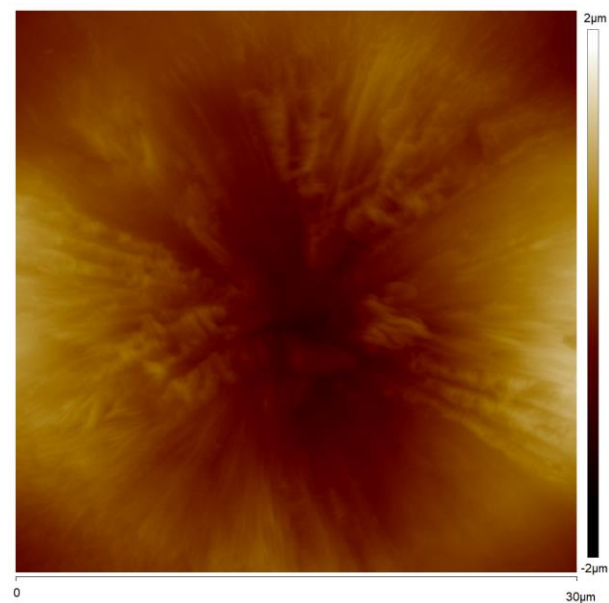


Figura 5.12: Imagem do H 301 puro visto através do AFM.

A amostra aditivada com DMDBS apresenta estruturas cristalinas com morfologia não esferulítica (Figuras 5.13 a 5.15), mas sim fibrilar e transcristalina com redes de entrelaçamento, e sem a formação de núcleos. Esta morfologia é bastante similar a estruturas que já haviam sido observadas em trabalhos realizados com este tipo de nucleante [13,15], sendo estas estruturas similares a estruturas transcristalinas.

Esta morfologia fibrilar pode ser a responsável pelo incremento nas propriedades ópticas, uma vez que o aditivo atua alterando a morfologia de esferulítica para estruturas fibrilares de tamanho reduzido, diminuindo a interação das microestruturas cristalinas do polímero com a luz visível, justificando o seu emprego como clarificante, além de agente de nucleação.

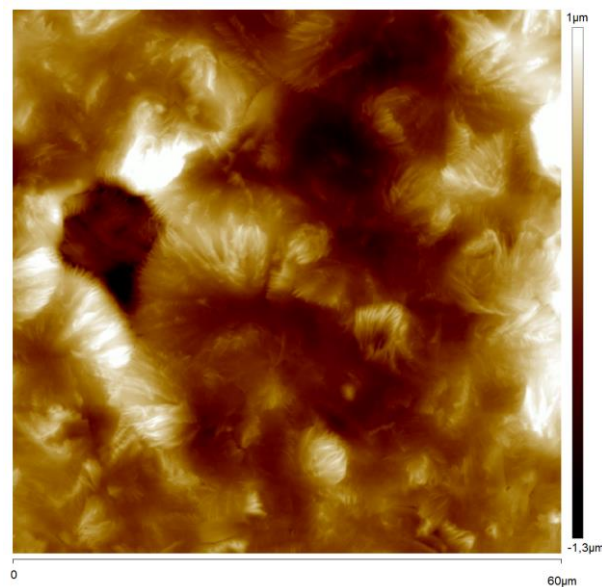


Figura 5.13: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM.

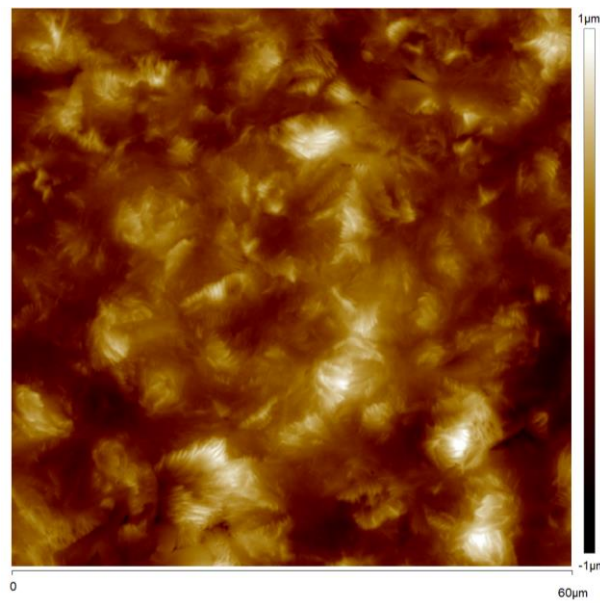


Figura 5.14: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM

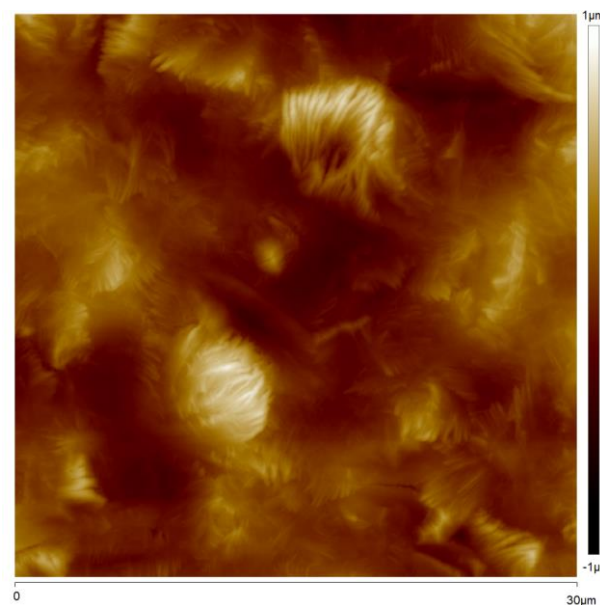


Figura 5.15: Imagem do H 301 com DMDBS visto através do AFM.

As amostras aditivadas com NX8000 também apresentam estruturas cristalinas fibrilares, bastante similares às observadas nas amostras com DMDBS (Figura 5.16).

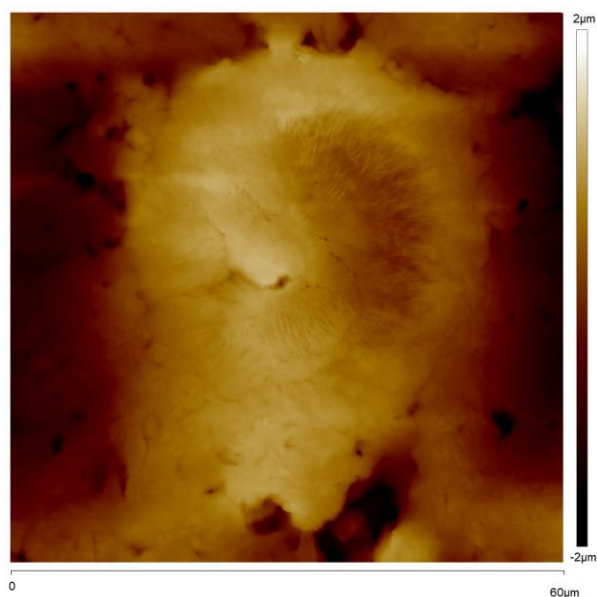


Figura 5.16: Imagem do H 301 com NX8000 visto através do AFM

No entanto, pode-se perceber que as fibrilas presentes neste tipo de estrutura são mais difíceis de se observar, tornando-se mais aparentes com o aumento da resolução do AFM, em uma escala de 30 μm (Figura 5.17).

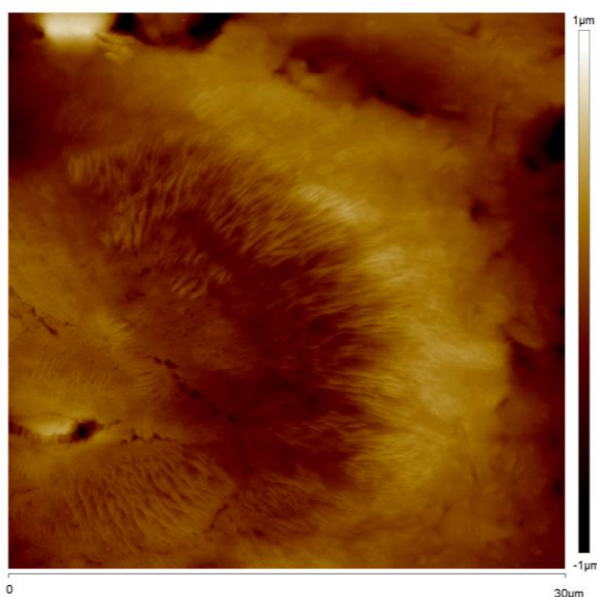


Figura 5.17: Imagem do H 301 com NX8000 visto através do AFM

Ao comparar as estruturas formadas na amostra contendo DMDBS com as proporcionadas pela presença do NX8000 (Figura 5.18), confirma-se a informação já obtida no estudo de Bernland [13], de que a estrutura fibrilar

formada pelo NX8000 também é transcristalina, assim como a do DMDBS. Porém, com o NX8000, esta estrutura aparenta ser menor, provavelmente em função da rede nanofibrilar do tipo gel formada por este aditivo ser mais refinada do que a do DMDBS, com fibrilas de menor diâmetro. Além disso, as amostras contendo NX8000 possuem uma morfologia cristalina aparentemente mais compacta, proporcionando assim um menor número de interfaces capazes de colaborar com o espalhamento da luz.

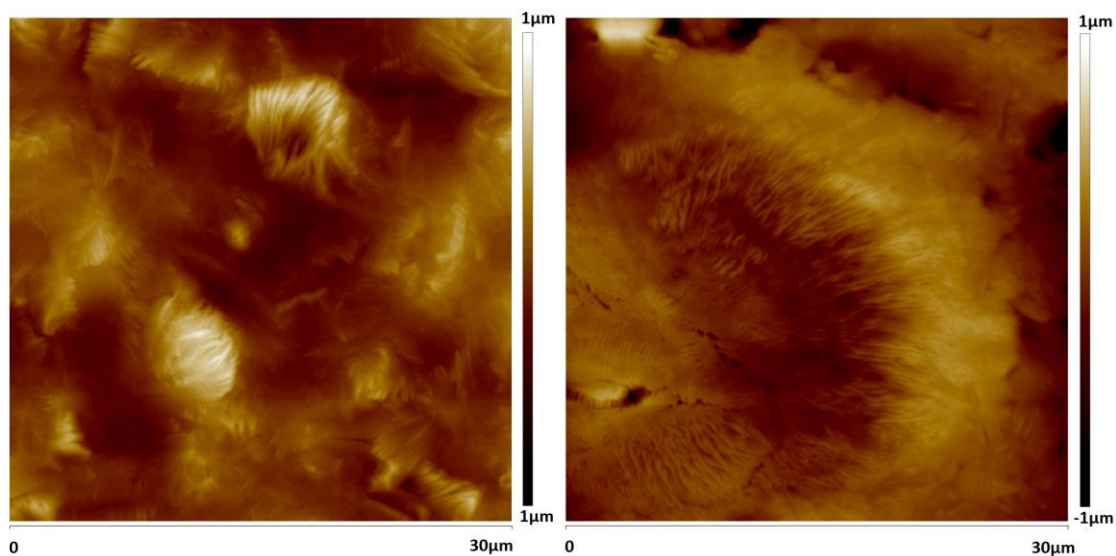


Figura 5.18: Comparação da estrutura fibrilar do H 301 com DMDBS (esquerda) x H 301 com NX8000 (direita).

As amostras aditivadas com NA-71 apresentam estruturas fibrilares, ainda menores do que a do NX8000, conforme pode ser visto nas Figuras 5.19 a 5.22.



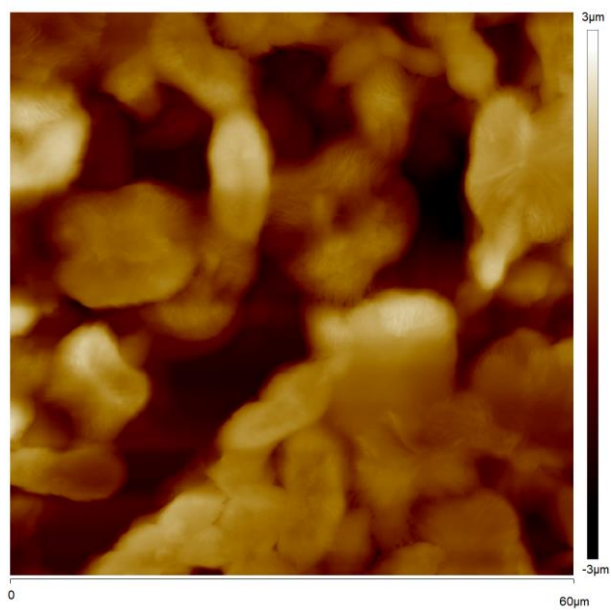


Figura 5.19: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM

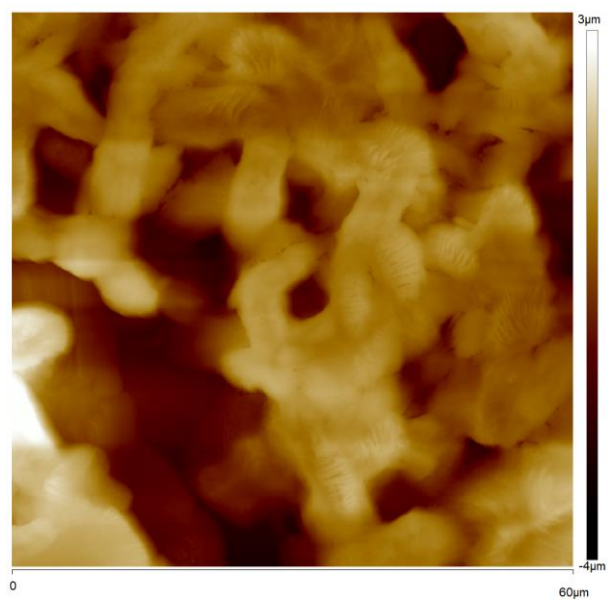


Figura 5.20: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM

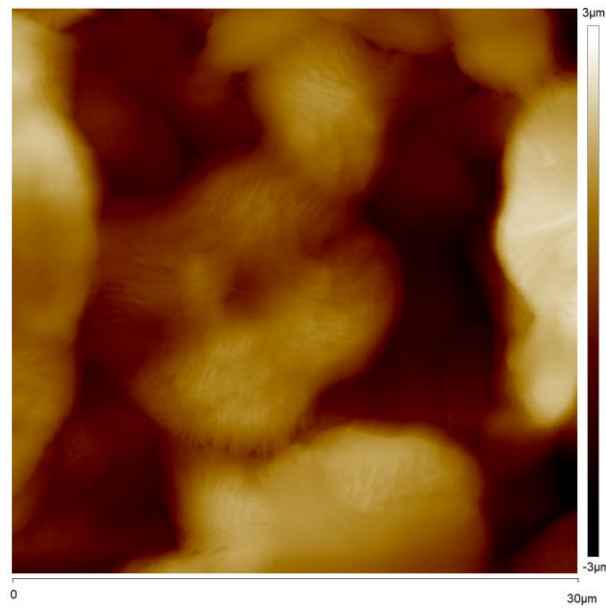


Figura 5.21: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM

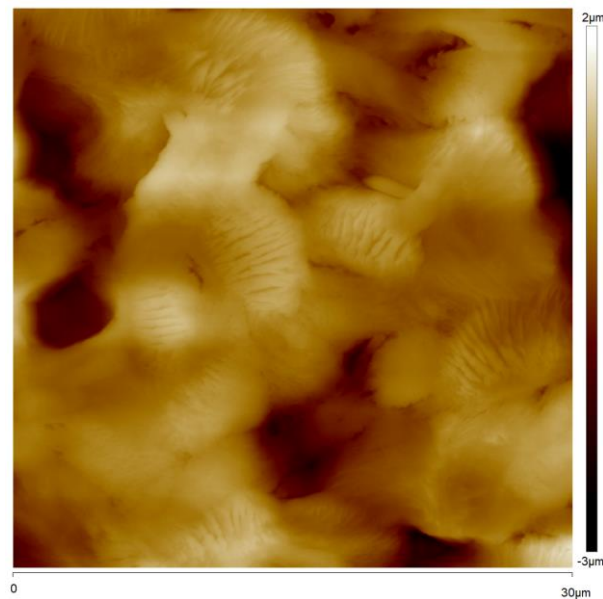


Figura 5.22: Imagem do H 301 com NA-71 visto através do AFM

Aparentemente, mesmo não pertencendo à classe dos derivados do sorbitol, o NA-71 também promove a formação de estruturas fibrilares muito próximas à de axialitos, ou ainda, estruturas transcristalinas, assim como visto na utilização dos demais nucleantes deste trabalho. Diferentemente das estruturas formadas nas amostras nucleadas com os derivados de sorbitol, na amostra contendo o nucleante NA-71 é possível verificar a presença de uma

estrutura transcristalina composta por microfibrilas nucleadas a partir de fibrilas maiores.

A morfologia cristalina formada no polipropileno aditivado com um nucleante do tipo organofosfato de lítio nunca havia sido avaliada anteriormente em trabalhos acadêmicos. Pode-se concluir que as partículas do aditivo, por possuírem uma estrutura fibrilar [4], proporcionam um crescimento radial das lamelas principais em seu eixo, favorecendo a formação de uma estrutura transcristalina.

Os resultados obtidos no AFM estão de acordo com os já obtidos através da microscopia óptica de luz polarizada, onde o aditivo NA-71 promove a formação de uma maior quantidade de microestruturas cristalinas, e provavelmente por isso, estas apresentam tamanho ainda mais reduzido do que o NX8000 e o DMDBS, sendo esperada uma maior eficiência dos aditivos nucleantes nas propriedades ópticas na seguinte ordem: DMDBS < NX8000 < NA-71 nas concentrações avaliadas.

De maneira geral, é possível observar que os esferulitos presentes no H 301 puro apresentam um tamanho maior do que as estruturas cristalinas formadas nas amostras contendo os diferentes nucleantes, ratificando a análise de microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente. Diferente do homopolímero sem aditivo, em nenhuma das amostras nucleadas foi possível observar estruturas esferulíticas, mas sim fibrilares e transcristalinas em sua maioria, conforme já verificado na literatura para os nucleantes derivados do sorbitol [7,10,13,17]. A Figura 5.23 apresenta um comparativo entre as imagens obtidas no AFM com as amostras utilizadas neste trabalho, na escala de 30  $\mu\text{m}$ .

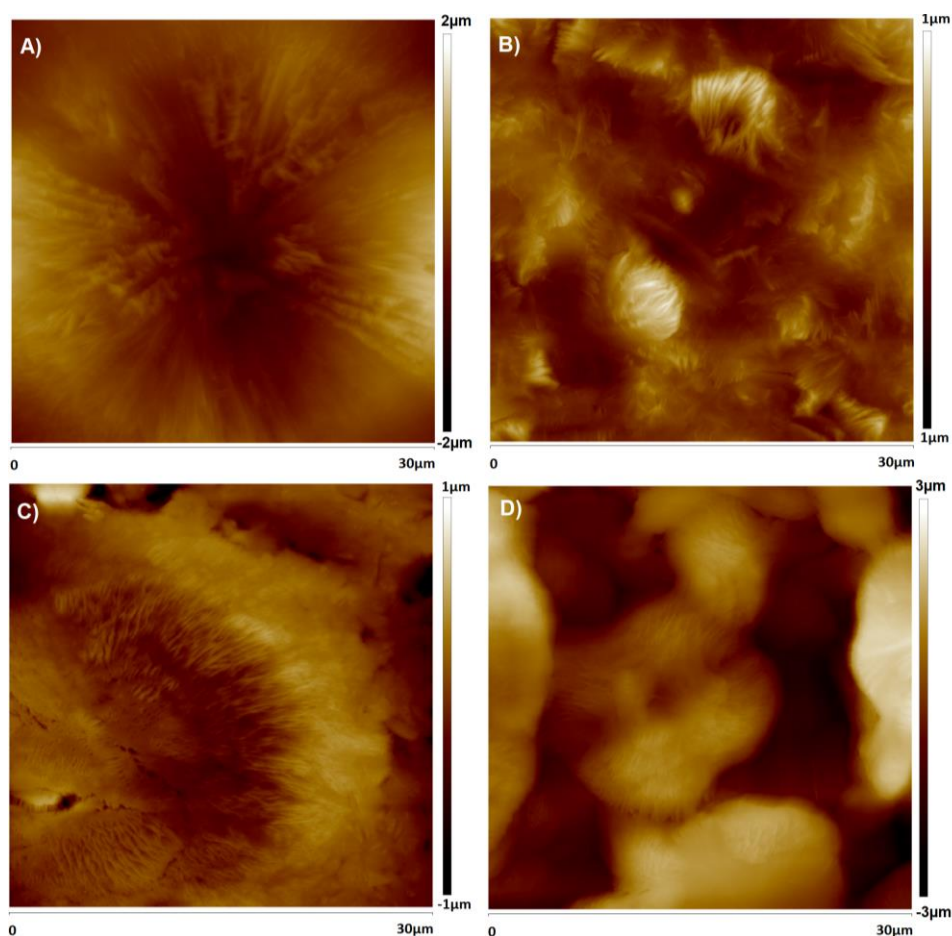


Figura 5.23: Comparativo de imagens do H 301 a) puro, b) com DMDBS, c) com NX8000 e d) com NA-71 vistos através do AFM

### 5.1.5 Difração de raios-X em alto ângulo (WAXD)

Através dos difratogramas de raios X de alto ângulo foi possível verificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Os difratogramas obtidos com as amostras nucleadas na concentração de 2000 ppm são mostrados na Figura 5.24. Segundo Foresta et al. [50], os picos característicos para as fases cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  estão dispostos na Tabela 5.4.

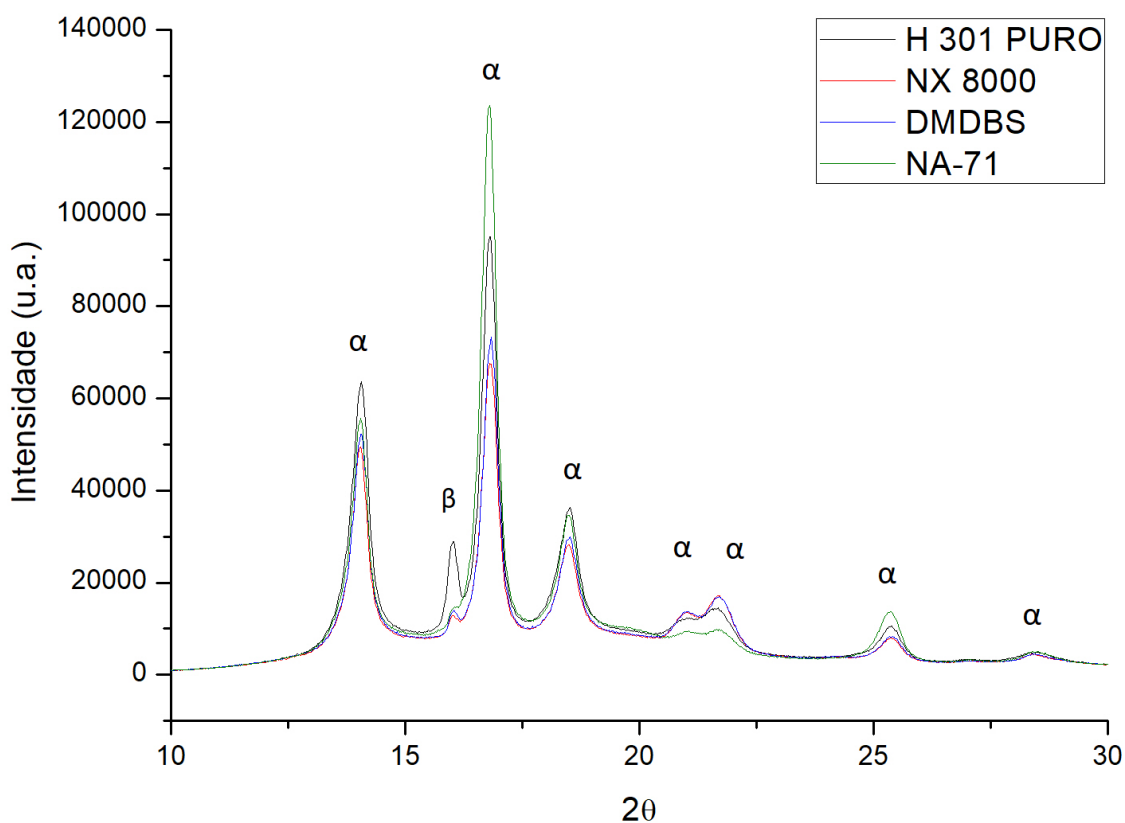


Figura 5.24: Difratoformas WAXD das amostras utilizadas neste trabalho: H 301 puro e aditivado com os nucleantes NX8000, DMDBS e NA-71.

Tabela 5.4: Picos de WAXD característicos para as fases cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do iPP. Para cada fase, na parte superior, está o ângulo  $2\theta$  para  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  e, na parte inferior, o índice (hkl) [50].

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\alpha$	14,08 (110)	16,95 (040)	18,5 (120)	21,2 (131)	21,85 (041)	25,5 (060)	28,45
$\beta$	16,1	16,6 (008)	21,3	24,7	28,07		
$\gamma$	13,84 (111)	15,05 (113)	16,72 (008)	20,07 (117)	21,2 (202)	21,88 (026)	

Em todos os difratogramas dos polipropilenos e suas formulações com os três nucleantes, é possível observar a presença dos picos característicos da fase  $\alpha$ . Para todas as amostras foram observados os seguintes picos, em  $2\theta$ :  $14,07^\circ$ ,  $16,91^\circ$ ,  $18,5^\circ$ ,  $21,2^\circ$ ,  $21,8^\circ$ ,  $25,4^\circ$  e  $28,5^\circ$ . A posição dos picos do homopolímero puro não foi alterada na presença dos aditivos avaliados, indicando que o padrão

típico de iPP  $\alpha$ -cristalino não é afetado. No entanto, os picos de difração das amostras de iPP (puro e aditivado com os nucleantes) apresentam diferenças entre os valores de intensidade.

Todas as amostras apresentaram também um pequeno pico em  $2\theta = 16,1^\circ$ , característico de fase  $\beta$ . O pico para o H 301 puro neste ponto de  $16,1^\circ$  é bem mais pronunciado, e apresenta resultado similar obtido em outros estudos de WAXD realizados com a mesma resina [7]. Como a análise de WAXD foi realizada em amostras injetadas, é possível que os parâmetros de injeção, como altas taxas de cisalhamento e altas temperaturas, tenham influenciado na formação desta fase  $\beta$ . Segundo Varga [28], a orientação e as altas taxas de cisalhamento oriundas do processo de injeção podem provocar a cristalização em altas temperaturas (cristalização induzida pelo fluxo), estando estas acima do limite crítico para a formação de esferulitos  $\beta$ , levando a um produto final com estrutura polimórfica mista. Pode-se entender, também, que o homopolímero puro é mais sensível a estes parâmetros de alto cisalhamento e temperatura, levando a formação da fase  $\beta$  no polímero, uma vez que o pico apresentado por esta amostra em  $16,1^\circ$  é maior do que as amostras nucleadas. As análises de microscopia realizadas nestas amostras também poderiam explicar este fenômeno do aparecimento da fase  $\beta$  em maior quantidade no homopolímero puro, pois as amostras nucleadas apresentaram morfologia cristalina predominantemente fibrilar para os três nucleantes avaliados, e apenas no homopolímero puro viu-se a presença de estruturas esferulíticas.

Os valores de índice de cristalinidade calculado para cada uma das amostras estão dispostos na Tabela 5.5, e o resultado deste cálculo para o H 301 puro está ilustrado na Figura 5.25 para o H301, sendo que o mesmo procedimento foi utilizado para a determinação de cristalinidade das demais amostras. A deconvolução destas amostras encontra-se no apêndice A. Comparando-se estes resultados com os valores de cristalinidade obtidos por DSC, verifica-se que são bastante similares entre si.

Tabela 5.5: Resultados de cristalinidade obtidos por WAXD.

Amostra	Xc (%) - DSC	Xc (%) - WAXD
H 301 puro	45	50
H 301 com DMDBS (2000 ppm)	49	50
H 301 com NX8000 (2000 ppm)	52	54
H 301 com NA-71 (2000 ppm)	51	52

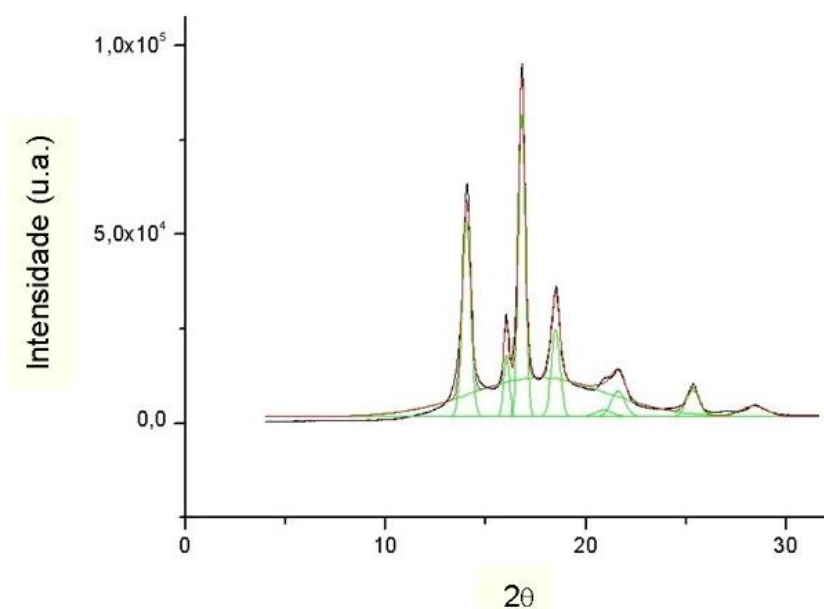


Figura 5.25: Análise de picos realizada na amostra de H 301 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade Xc.

### 5.1.6 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

A análise de SAXS foi realizada nas amostras aditivadas com a concentração de 2000 ppm de aditivo nucleante. Diversas correções na curva obtida experimentalmente foram realizadas antes dos tratamentos matemáticos necessários para a obtenção dos parâmetros estruturais a partir dos espectros de SAXS.

Primeiramente foi realizada uma correção relativa ao espalhamento “parasita”, ou seja, ao espalhamento adicional causado por elementos ópticos presentes no caminho do feixe após a amostra. Esta correção foi realizada subtraindo-se o espectro de SAXS sem amostra (experimento branco), e todo este procedimento de correção foi realizado através do software D8 Tools, disponível no LIEC. Após estas correções iniciais, obteve-se uma curva típica de intensidade de espalhamento  $I$  em função de  $q$ , ilustrada na Figura 5.26.

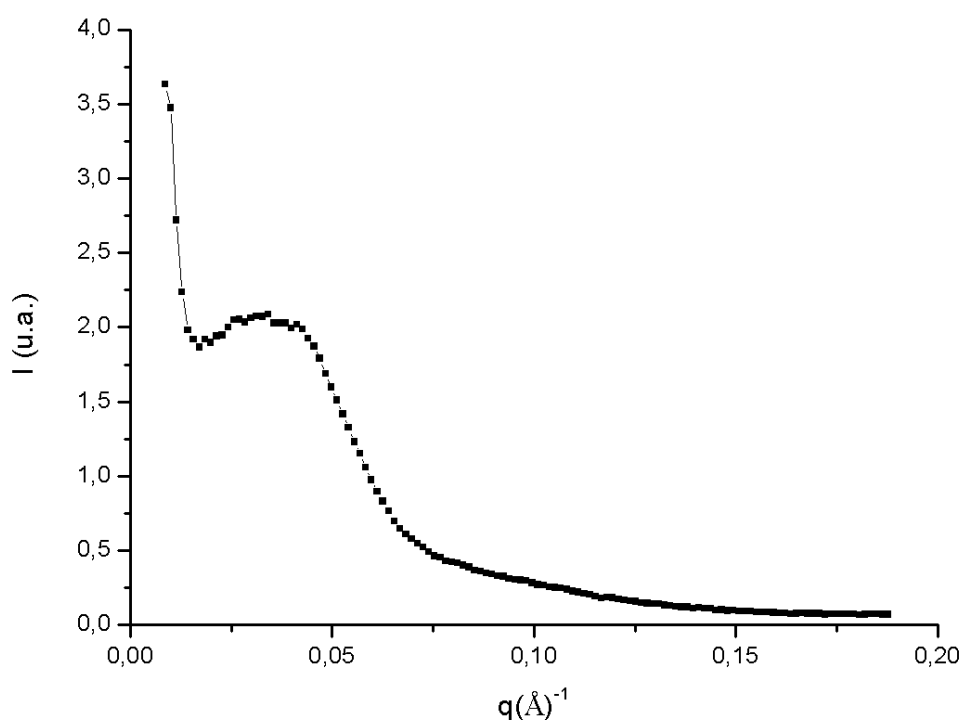


Figura 5.26: Curva típica de intensidade de espalhamento em função de  $q$  para o H 301 puro.

Para a correção do background de espalhamento, o cálculo de  $I_B$  foi realizado através da inclinação de um gráfico de  $I(q) \cdot q^4$  versus  $q^4$ . Na Figura 5.27 está ilustrado este gráfico para a amostra de H 301 puro.



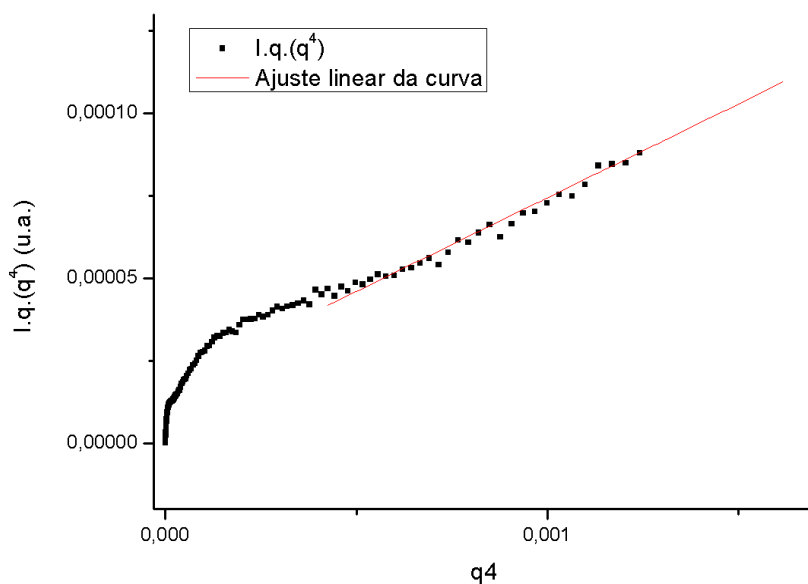


Figura 5.27: Determinação de  $I_B$  para a amostra de H 301 puro

Após a eliminação do espalhamento adicional gerado pelo background térmico ( $I_B$ ), aplicou-se a correção de Lorentz para a construção da curva  $I_{corr}(q).q^2 \times q$ . A Figura 5.28 ilustra esta curva para as amostras avaliadas neste trabalho.

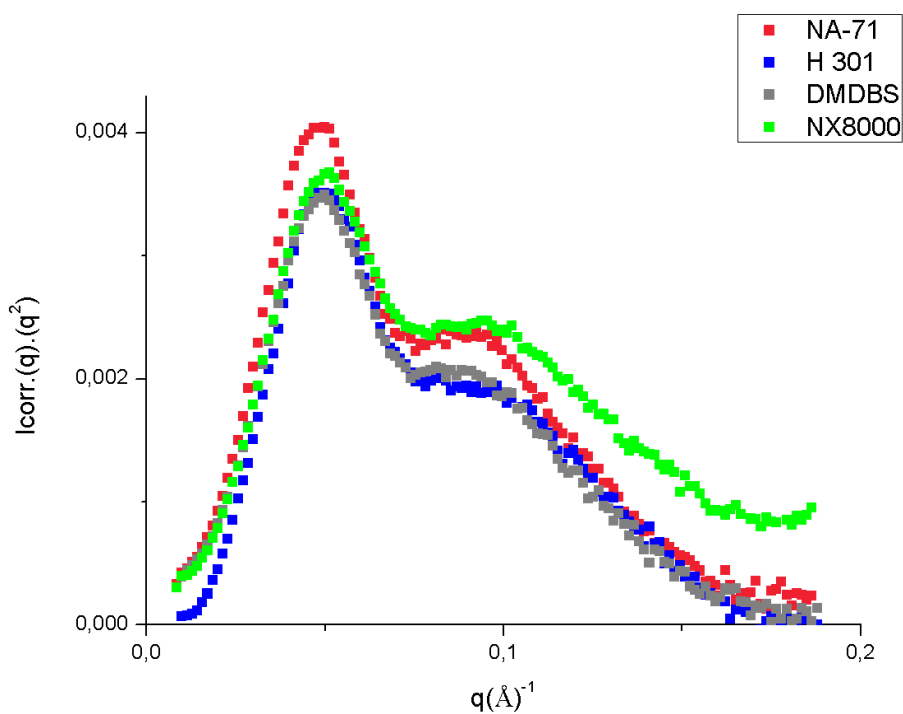


Figura 5 28: Curva de espalhamento de SAXS das amostras de H 301 puro e aditivadas com os diferentes nucleantes.

Os picos identificados neste último gráfico são referentes aos valores de  $q^*$ , o qual é utilizado para a realização do cálculo do período longo,  $L$ , através da equação 3.10. Então, aplica-se a equação 3.11 para o cálculo dos valores de  $lc$ . Os resultados obtidos através destas análises estão listados na Tabela 5.6

Tabela 5.6: Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para as amostras utilizadas neste trabalho.

Amostra	$L$ (Å)	$lc$ (Å)
H 301 puro	122	56
H 301 com DMDBS	124	60
H 301 com NX8000	124	64
H 301 com NA-71	129	65

Através desta análise foi possível verificar que todos os nucleantes apresentam incremento na espessura da lamela do polímero, sendo os aditivos NA-71 e NX8000 os que proporcionaram maiores valores deste parâmetro na concentração avaliada (2000 ppm). Os resultados obtidos estão de acordo com a análise de DSC realizada neste trabalho, pois sabe-se que com o aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e também da espessura da lamela ( $lc$ ), tem-se um aumento no índice de cristalinidade ( $X_c$ ), e os aditivos NA-71 e o NX8000 são os que proporcionaram maiores valores de  $X_c$  e  $T_c$ . Também foram observados valores similares em outros trabalhos [4,10,13].

Através da análise de SAXS também foram obtidas imagens da passagem de raios-X através das amostras (em relação ao vácuo), e estas são apresentadas na Figura 5.29. É possível observar que em todas as amostras há uma orientação preferencial na direção do fluxo (direção vertical), porém, há uma presença discreta de orientação na direção perpendicular ao fluxo (horizontal), sendo esta mais intensa na amostra de NA-71. Este fato pode ser explicado pela presença das fibrilas de menor tamanho nas estruturas transcristalinas formadas

no H 301 aditivado com os nucleantes, orientadas na direção transversal ao fluxo, presentes em maior quantidade e menor tamanho para as amostras nucleadas com NA-71, conforme visto na análise de AFM.

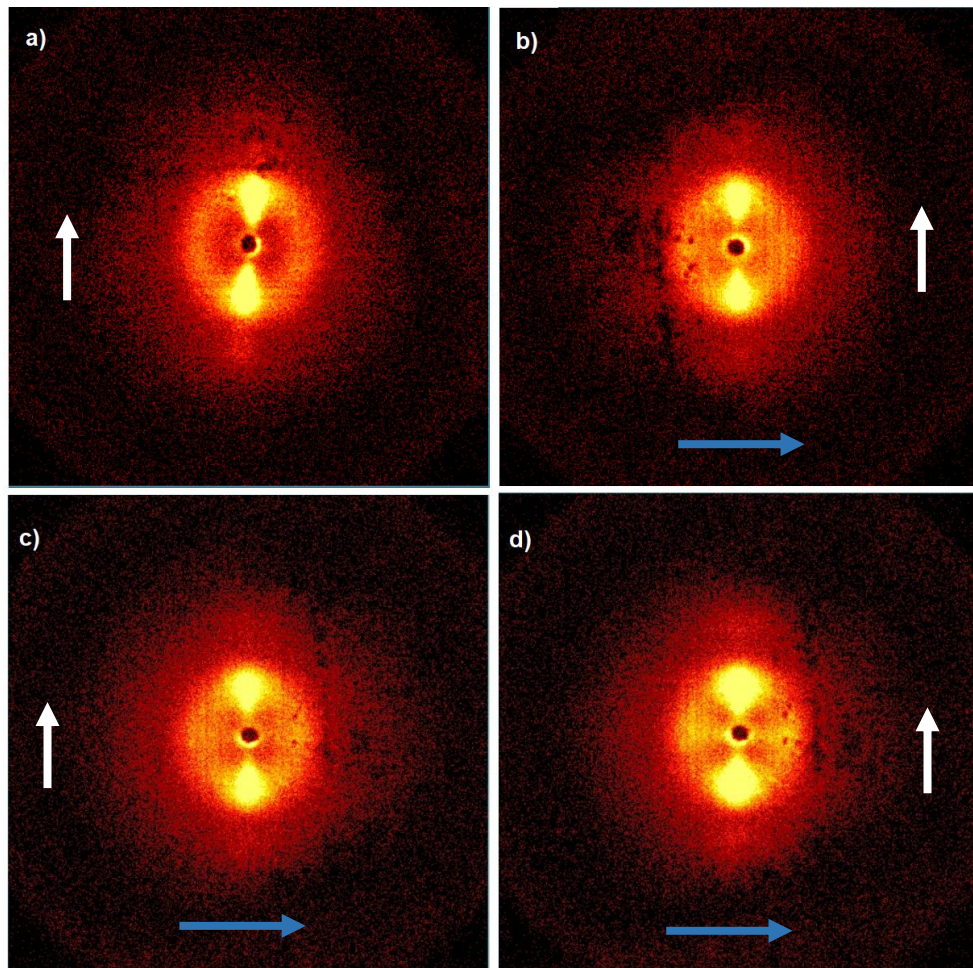


Figura 5.29: Imagens de SAXS das amostras de a) H 301 puro b) H 301 com DMDBS, c) H 301 com NX8000 e d) H 301 com NA-71. As setas brancas indicam a direção do fluxo, enquanto as setas azuis indicam a direção perpendicular ao fluxo.

## 5.2 Avaliação das propriedades Ópticas

Com a adição dos aditivos nucleantes no PP são esperados incrementos nas propriedades ópticas com todos os aditivos utilizados neste trabalho, porém também se espera que os valores sejam diferentes entre si, uma vez que os aditivos promovem alterações distintas na morfologia do PP homopolímero,

como visto nas análises de AFM. Ao realizar as análises em corpos de prova com diferentes espessuras, é possível avaliar como este parâmetro pode influenciar também as propriedades ópticas.

Para as análises de opacidade e brilho, além das amostras com 2000 ppm de aditivo nucleante, foram utilizadas também amostras com os aditivos nas concentrações de 1800 ppm e 4000 ppm, uma vez que estudos anteriores [7,9,10,13,16] mostram a influência da concentração de aditivos nucleantes derivados do sorbitol nestas propriedades do polipropileno. Na Tabela 5.7 estão dispostos os dados de propriedades ópticas avaliados neste trabalho.

Tabela 5.7: Valores de propriedades ópticas obtidos neste trabalho

Concentração	Espessura	Análise	H 301	H 301 com DMDBS	H 301 com NX8000	H 301 com NA-71
1800 ppm	1mm	Opacidade (%)	70 ± 1,5	27 ± 1,4	33,2 ± 1,2	21,2 ± 1,2
	1mm	Brilho (%)	59,9 ± 1,3	77,3 ± 1,4	70,3 ± 1,8	77,1 ± 1,2
2000 ppm	1mm	Opacidade (%)	70 ± 1,5	25,6 ± 1,3	25,2 ± 1,3	20 ± 1,1
	2mm	Opacidade (%)	86,5 ± 1,5	36,5 ± 1,5	34,6 ± 1,2	34,8 ± 1,1
	1mm	Brilho (%)	60 ± 1,3	76,2 ± 1,5	75,4 ± 1,6	78,2 ± 1,3
	2mm	Brilho (%)	55,4 ± 1,3	66 ± 1,5	67,4 ± 1,7	66 ± 1,2
	1mm	Clareza (%)	30,1 ± 1,7	99,6 ± 1,1	99,6 ± 1,1	99,7 ± 1,1
	2mm	Clareza (%)	11,7 ± 1,6	99 ± 1,1	99,1 ± 1,1	99,4 ± 1,6
4000 ppm	1mm	Opacidade (%)	70 ± 1,5	20 ± 1,3	15,3 ± 1,3	18,8 ± 1,2
	2 mm	Opacidade (%)	86,5 ± 1,5	29,6 ± 1,4	23 ± 1,3	35,1 ± 1,2
	1mm	Brilho (%)	60 ± 1,3	77,4 ± 1,5	83,8 ± 1,7	79,6 ± 1,2
	2 mm	Brilho (%)	55,4 ± 1,4	68 ± 1,5	71,3 ± 1,7	62,7 ± 1,4

Na Figura 5.30 vê-se o comparativo dos valores de opacidade em placas de 1mm de espessura com variação de dosagem dos aditivos nucleantes nas amostras. Mesmo em menores dosagens (1800 ppm e 2000 ppm) o efeito de redução da opacidade é observado para todos os aditivos, sendo que o

nucleante NA-71 é o que promove melhores propriedades ópticas nestas concentrações. É observada também uma redução na opacidade conforme aumento na concentração de aditivo, sendo este efeito mais pronunciado com a utilização dos nucleantes derivados do sorbitol, principalmente no caso do NX8000. Com uma concentração de 1800 ppm de aditivo dosado na amostra, o nucleante NX8000 promoveu uma redução de 52% na opacidade do polipropileno, enquanto na concentração de 4000 ppm do aditivo esta queda passa a ser de 78%. Já o nucleante NA-71 não apresenta variações representativas nos valores de opacidade conforme aumento de sua concentração. Há uma redução de 70% na opacidade na amostra nucleada com 1800 ppm de NA-71, e este valor passa a ser de 72% na concentração máxima avaliada, de 4000 ppm. Já o DMDBS promove redução da opacidade de 60% na concentração de 1800 ppm, e em 4000 ppm este valor passa a ser de 71%. No entanto, é possível observar que mesmo na maior concentração de aditivo, a amostra com o DMDBS ainda apresenta valores de opacidade similares ao NA-71.

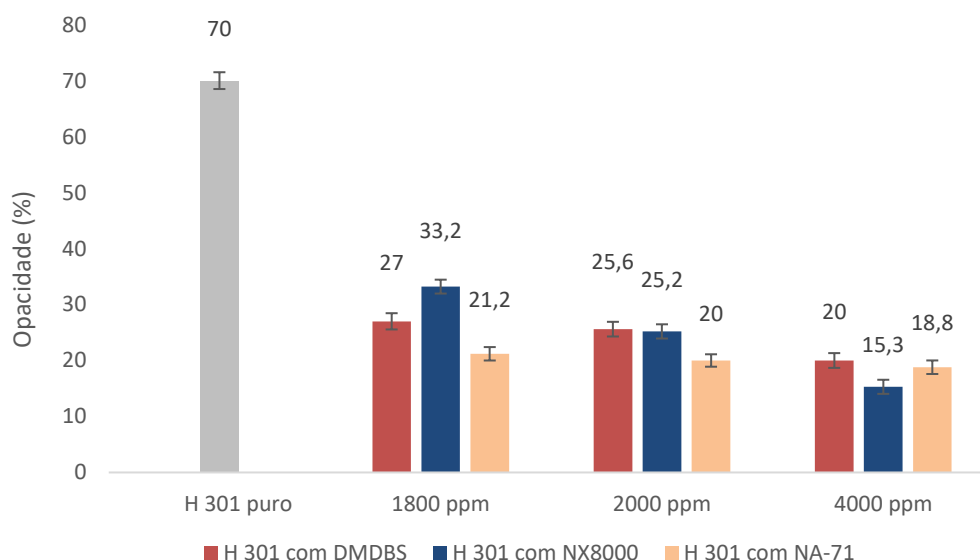


Figura 5.30: Gráfico comparativo da opacidade das amostras de H 301 com os diferentes nucleantes em diferentes concentrações em placas de 1mm de espessura.

A Figura 5.31 apresenta a influência dos aditivos em uma concentração de 2000 ppm nos valores de opacidade em corpos de prova de 1mm e 2mm de

espessura. A amostra aditivada com NA-71 foi a que apresentou maior redução de opacidade nas placas de 1mm, sendo que este valor foi reduzido em 71,5%, enquanto as amostras aditivadas com DMDBS e NX8000 mostram uma redução de aproximadamente 36%. Já nas placas de 2 mm, os três aditivos proporcionaram valores muito similares entre si.

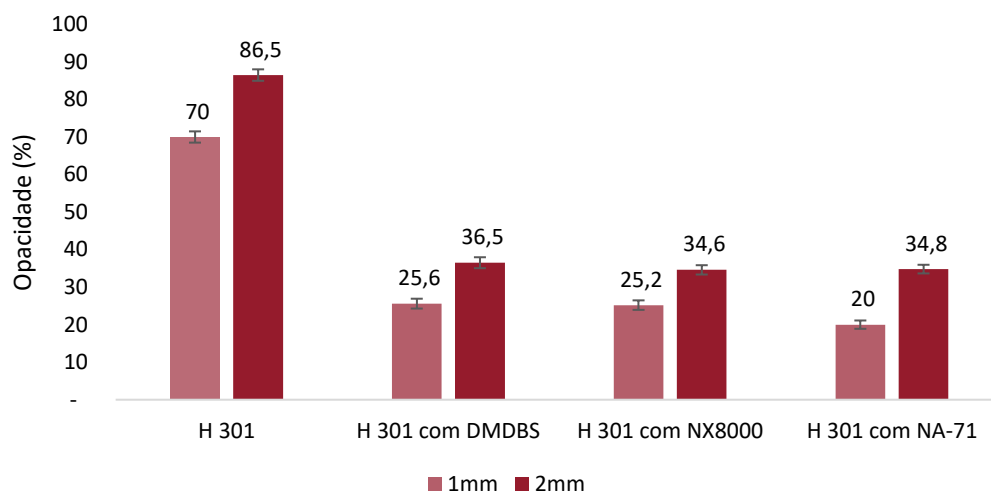


Figura 5.31: Gráfico comparativo da opacidade das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm

As diferentes concentrações dos aditivos nucleantes causaram influências no brilho do polipropileno de maneiras distintas conforme dosagem utilizada na formulação (Figura 5.32). Vê-se que com os nucleantes NA-71 e DMDBS a variação da concentração não provoca alterações significativas no brilho do H 301, sendo que o NA-71 nas dosagens de 1800 ppm e 2000 ppm promove maiores valores de brilho do que os demais nucleantes (aumento de aproximadamente 30%), e em dosagens de 4000 ppm este aditivo continua promovendo brilho superior ao DMDBS (aumento de 29% no brilho nesta concentração máxima). Já o NX8000 apresenta uma maior sensibilidade no desempenho conforme variação de concentração de aditivo, apresentando maiores valores de brilho das amostras conforme aumento na concentração do nucleante. Com 1800 ppm de concentração do aditivo há aumento de 16% no brilho da amostra, e quando a concentração de NX8000 passa a ser de 4000 ppm, este valor eleva-se para 39%.

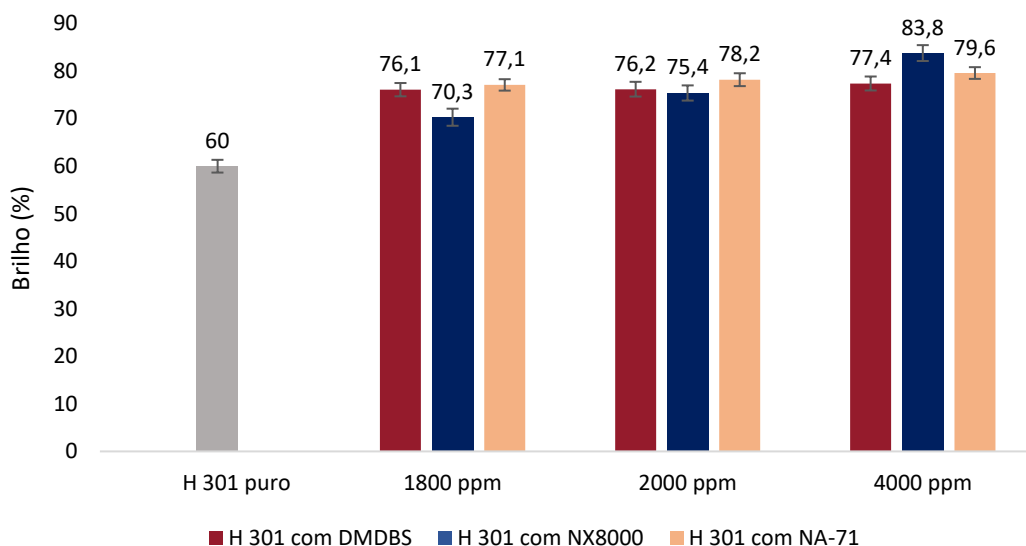


Figura 5.32: Gráfico comparativo de brilho das amostras de H 301 com os diferentes nucleantes em diferentes concentrações em placas de 1mm de espessura.

Para as amostras aditivadas com 2000 ppm dos nucleantes, foi avaliado o brilho em corpos de prova de 1mm e 2mm. A amostra aditivada com NA-71 apresentou valores levemente superiores às amostras aditivadas com DMDBS e NX8000 nas placas de 1mm, e nas placas com 2mm os valores de brilho apresentam-se praticamente inalterados para todos os aditivos (Figura 5.33).

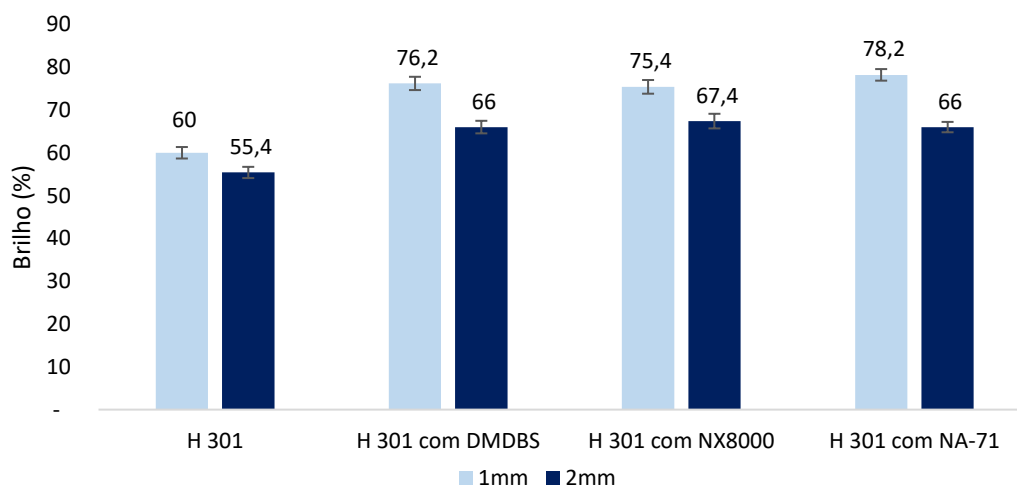


Figura 5.33: Gráfico comparativo do brilho das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm

Os valores de claridade foram avaliados na concentração de 2000 ppm, e praticamente triplicaram para todas as amostras, apresentando resultados praticamente iguais para todos os aditivos nucleantes em ambos valores de espessura (Figura 5.34)

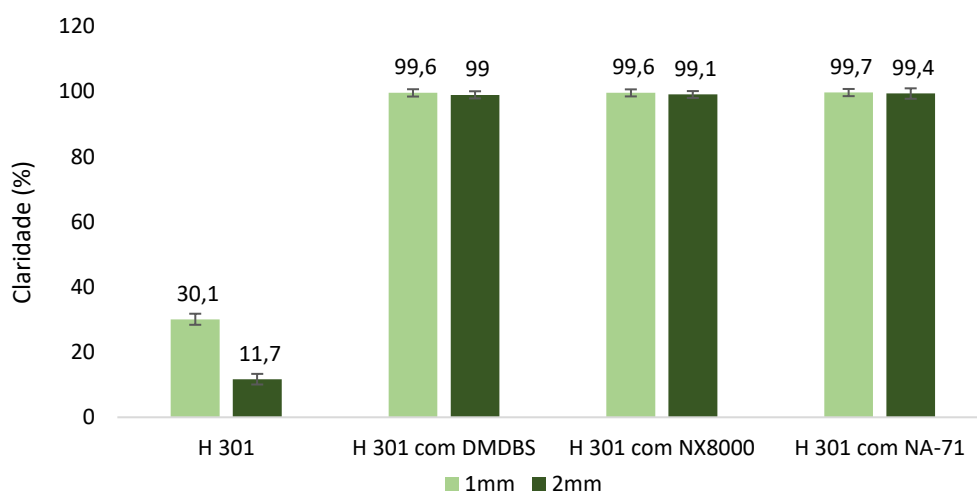


Figura 5.34: Gráfico comparativo da claridade das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes em placas de 1mm e 2mm.

Através dos resultados de propriedades ópticas obtidos neste trabalho, é possível verificar que os nucleantes NX8000 e o DMDBS, apesar de apresentarem redução de opacidade e aumento de brilho nas amostras em menores concentrações, necessitam de dosagens acima de 2000 ppm para apresentarem resultados superiores ou equivalentes ao NA-71 nas propriedades ópticas do polímero. Desta maneira, pode-se afirmar que o NA-71 é, dentre os três nucleantes avaliados, o mais interessante em função do custo-benefício proporcionado por este aditivo, pois necessita-se de uma menor concentração de aditivo na resina (cerca de 50% a menos) para se obter resultados bastante similares nestas propriedades.

O nucleante DMDBS provocou uma redução interessante nos valores de opacidade para o polipropileno homopolímero, mesmo com a injeção dos corpos de prova utilizados neste trabalho tendo sido realizada em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do aditivo. Este resultado está de acordo com o que já havia sido visto em outros estudos [10,16], onde é dito que a transformação dos



nucleantes derivados do sorbitol de sólido para gel ocorre em temperaturas mais baixas do que suas temperaturas de fusão, não sendo necessário atingir estes valores para que os aditivos atuem como nucleantes. O fato do NX8000 possuir uma transformação sólido-gel no polímero em uma menor temperatura, pode ser o responsável por possibilitar uma melhor miscibilidade do aditivo no polímero e, conseqüentemente, promover melhores propriedades ópticas do que o DMDBS.

As diferenças percebidas na morfologia das amostras com diferentes nucleantes na dosagem de 2000 ppm também podem ser verificadas em suas propriedades ópticas. A estrutura fibrilar proporcionada pelos aditivos NX8000 e DMDBS vistas no AFM é responsável pela redução das microestruturas cristalinas do PP, a ponto de causar grande redução nos valores de opacidade das amostras com 1 mm de espessura (redução de 36%). Porém, vê-se que a redução desta propriedade nas amostras aditivadas com NA-71 é ainda maior (71,5%), o que pode ser relacionado com a maior quantidade de microestruturas cristalinas com fibrilas ainda mais refinadas, vistas nas análises de AFM.

Com isso, entende-se que, mesmo o nucleante NA-71 não fazendo parte dos chamados “clarificantes” (assim como o DMDBS e o NX8000), este aditivo proporciona uma maior redução no tamanho das estruturas cristalinas formadas no polipropileno (em relação aos demais nucleantes avaliados neste trabalho), as quais reduzem o espalhamento de luz visível, reduzindo a opacidade em maior nível, provocando assim um incremento nas propriedades ópticas do PP.

Nas Figuras 5.35 a 5.37 estão dispostas as imagens dos corpos de prova do tipo placa utilizados nas análises ópticas, nas diferentes concentrações de aditivos. É possível observar que com o H 301 puro, a peça aparenta ser mais leitosa em comparação com as demais peças nucleadas, em todas as concentrações. Também é possível visualizar a menor opacidade da amostra com NA-71 nas concentrações de 1800 ppm e 2000 ppm, enquanto com 4000 ppm a amostra aditivada com NX8000 é a que apresenta menor opacidade.



Figura 5.35: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 1800 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro



Figura 5.36: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 2000 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro

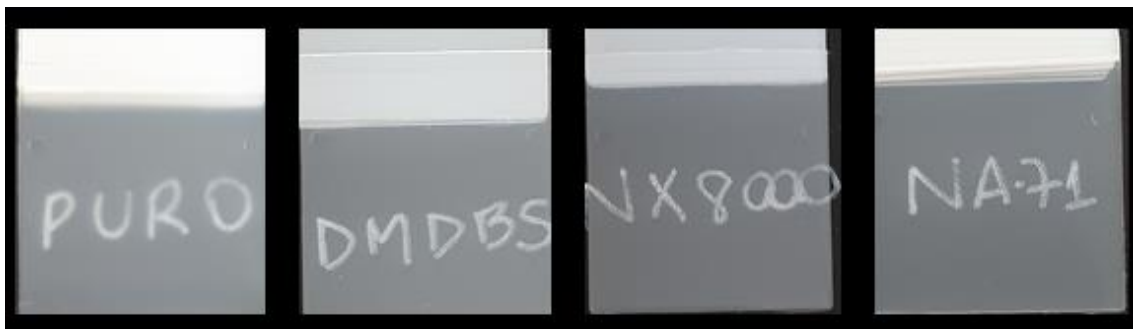


Figura 5.37: Comparação dos corpos de prova do tipo placa injetados com 4000 ppm dos aditivos nucleantes x H 301 puro

### 5.3 Avaliação das propriedades mecânicas

Os valores obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas estão dispostos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Consolidado de resultados de propriedades mecânicas

Concentração	Análise	H 301	H 301 com DMDBS	H 301 com NX8000	H 301 com NA-71
2000 ppm	Módulo de flexão secante a 1% (MPa)	1.263 ± 16	1.750 ± 31	1.757 ± 41	1.867 ± 31
	Resistência ao impacto Izod (J/m)	28,4 ± 1,3	25 ± 1,9	23,4 ± 1,4	21,9 ± 0,5
	Módulo de Elasticidade em Tração (MPa)	1.440 ± 0,1	1.664 ± 0,1	1.734 ± 0,1	1.945 ± 0,1
	Tensão de tração no escoamento (MPa)	34 ± 0,5	37,9 ± 0,2	38,1 ± 0,3	38,4 ± 0,3
	Deformação no escoamento (%)	7,5 ± 0,2	7,12 ± 0,2	7 ± 0,1	5,5 ± 0,1
	Tensão na ruptura (MPa)	20,7 ± 0,6	19,6 ± 1,3	19,1 ± 0,5	27,3 ± 3,4
	Deformação na ruptura (%)	226,6 ± 67,2	20,28 ± 3,5	27,1 ± 7,5	12,6 ± 1,6
4000 ppm	Módulo de flexão secante a 1% (MPa)	1.263 ± 16	1.790 ± 25	1.878 ± 31	1.897 ± 23
	Resistência ao impacto Izod (J/m)	28,4 ± 1,9	22,8 ± 1,2	22,1 ± 1,5	20,4 ± 1

### 5.3.1 Ensaio de resistência a flexão

O ensaio de resistência a flexão foi realizado nas amostras com 2000 ppm e 4000 ppm dos aditivos nucleantes, com o objetivo de verificar a influência da concentração destes nos resultados finais, e os resultados estão representados na Figura 5.38. É possível verificar que a presença de todos os aditivos nucleantes provoca um aumento nesta propriedade, assim como visto em estudos já realizados com estes aditivos [4,5,9,42]. Porém, viu-se que esta propriedade não possui grande sensibilidade a variação de concentração dos aditivos. A adição de todos os aditivos nucleantes provoca um aumento no módulo de flexão secante a 1%, sendo que as amostras aditivadas com NA-71 foram as que sofreram o maior incremento de valores, com um aumento de cerca de 47% em relação ao H 301 puro, confirmando resultados obtidos anteriormente na avaliação deste aditivo como agente nucleante para o polipropileno [5].

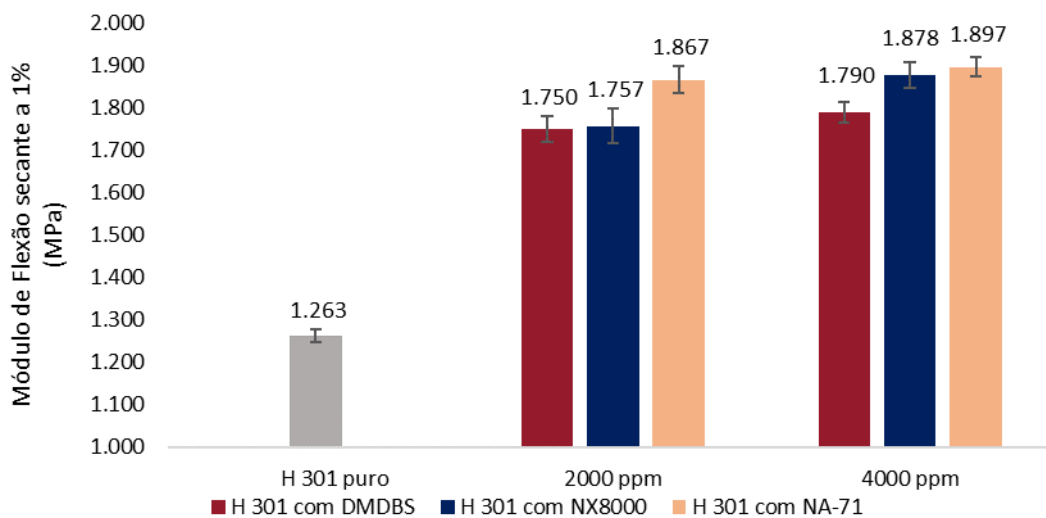


Figura 5.38: Resultados de módulo de flexão secante a 1% de H 301 puro e com os diferentes nucleantes nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm.

O aumento do módulo de flexão poderia ser explicado por um aumento de cristalinidade. Na Figura 5.39 está ilustrada a relação entre a variação do módulo de flexão e o percentual de cristalinidade calculado via DSC nas amostras com concentração de 2000 ppm, e é possível observar um aumento nos parâmetros para todas as amostras nucleadas.

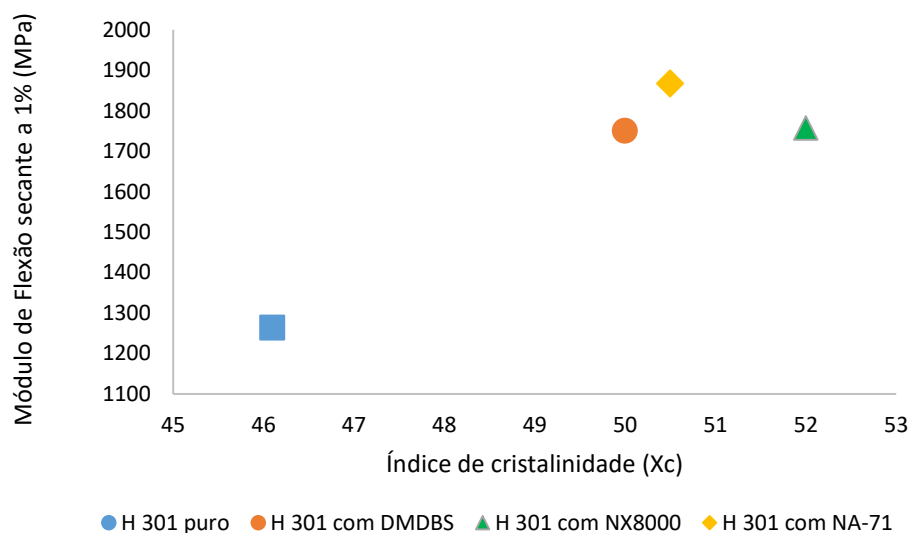


Figura 5.39: Influência do grau de cristalinidade das amostras (calculado via DSC) no módulo de flexão secante a 1% para amostras com 2000 ppm de concentração de aditivo.

### 5.3.2 Ensaio de resistência ao impacto Izod

As análises de resistência ao impacto foram realizadas nas amostras aditivadas com 2000 ppm e 4000 ppm de concentração dos nucleantes, e assim como no ensaio de flexão, viu-se que esta propriedade não possui grande sensibilidade a variação de concentração dos aditivos, uma vez que em ambas concentrações os resultados encontrados foram bastante parecidos. Observou-se uma redução desta propriedade em relação ao H 301 puro em todas as amostras nucleadas, sendo que com 4000 ppm este valor torna-se um pouco menor (Figura 5.40). Foram reportados em diversos estudos prévios onde a adição destes nucleantes reduz a resistência ao impacto do polipropileno homopolímero [5,7,9,42], muito provavelmente em função do aumento de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) e, conseqüentemente, do aumento do módulo de flexão, além destes aditivos proporcionarem a formação de uma estrutura fibrilar, mais anisotrópica do que as estruturas esferulíticas.

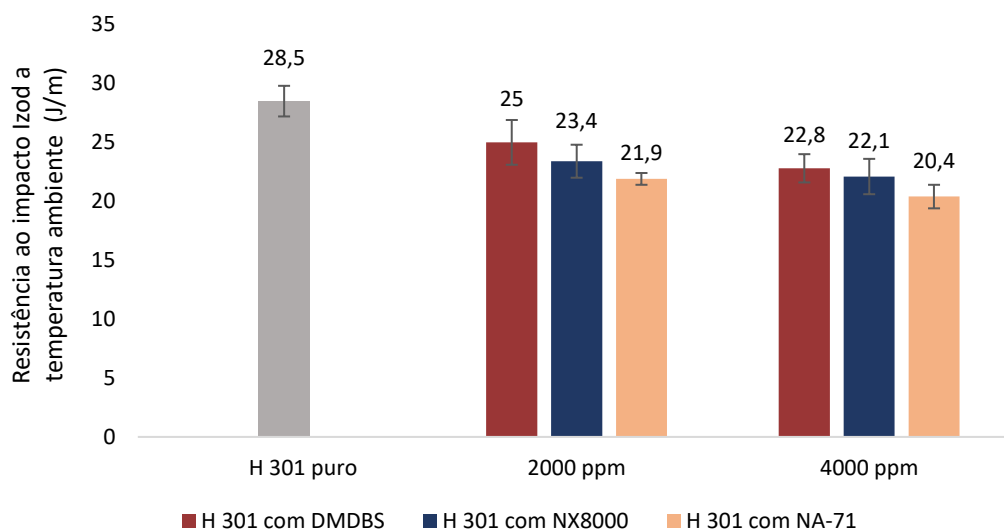


Figura 5.40: Resultados de resistência ao impacto Izod em temperatura ambiente de H 301 puro e com os diferentes nucleantes nas concentrações de 2000 ppm e 4000 ppm.

Todas as amostras nucleadas apresentam uma redução na resistência ao impacto em relação ao homopolímero puro, embora o H 301 não seja um polímero com altos valores para esta propriedade [61]. No entanto, é possível verificar que todas estas apresentam um interessante balanço das propriedades de rigidez e resistência ao impacto. A análise de WAXD realizada anteriormente

também pode auxiliar no entendimento destes resultados, uma vez que foi visto um pico intenso referente a fase  $\beta$  para o homopolímero puro, e a presença deste tipo de morfologia pode contribuir para um maior valor de resistência ao impacto nesta amostra.

Apesar dos nucleantes apresentarem valores relativamente parecidos, a amostra nucleada com NA-71 foi a que apresentou maior alteração nas propriedades de rigidez e resistência ao impacto, enquanto as amostras nucleadas com o DMDBS e NX8000 se comportaram com maior similaridade entre si, conforme pode ser visto na Figura 5.41. A amostra nucleada com NA-71 apresentou uma redução na resistência ao impacto de aproximadamente 23% em relação ao valor do homopolímero puro, enquanto as amostras nucleadas com NX8000 e DMDBS apresentaram uma redução de 19% e 12%, respectivamente. Já o incremento na rigidez (módulo de flexão) provocado pelo NA-71, como avaliado anteriormente, é da 48%, enquanto os aditivos NX8000 e DMDBS provocaram aumento de aproximadamente 39%.

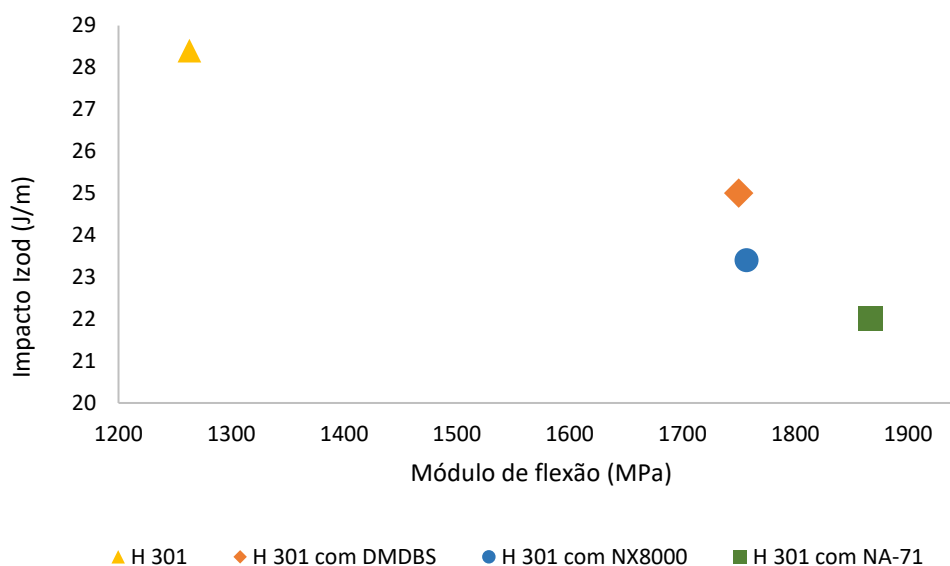


Figura 5.41: Relação ente impacto Izod e módulo de flexão (secante a 1%) das amostras de homopolímero puro e nucleadas com 2000 ppm (0,2% em massa) dos aditivos

### 5.3.3 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado nas amostras nucleadas com 2000 ppm de cada aditivo.

Nas Figuras 5.42 a 5.45 são apresentadas as curvas de tensão versus deformação em tração dos corpos de prova das amostras utilizadas neste trabalho. É possível observar diferenças entre os gráficos não só entre o homopolímero puro e o homopolímero com os aditivos nucleantes, mas também se vê curvas com algumas diferenças das amostras nucleadas entre si.

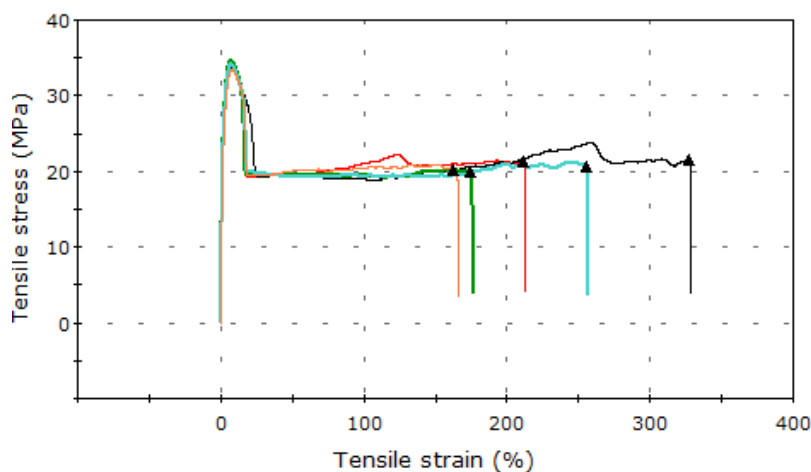


Figura 5.42: Gráfico tensão versus deformação para o H 301

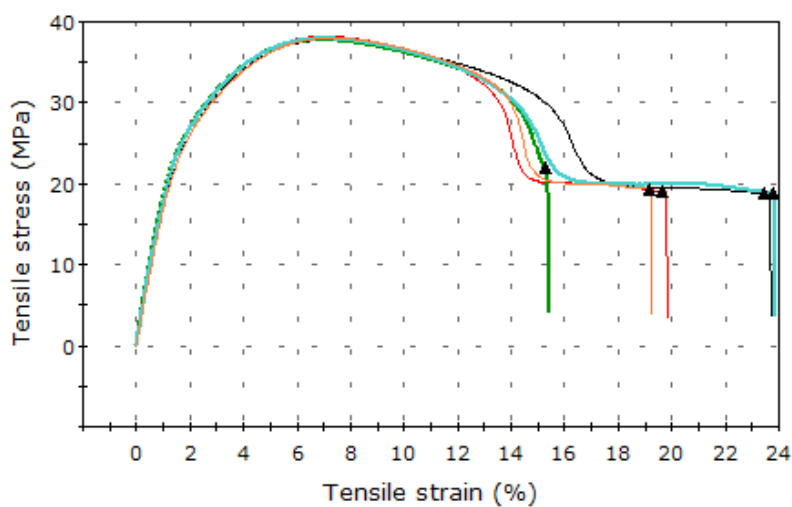


Figura 5.43: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com DMDBS

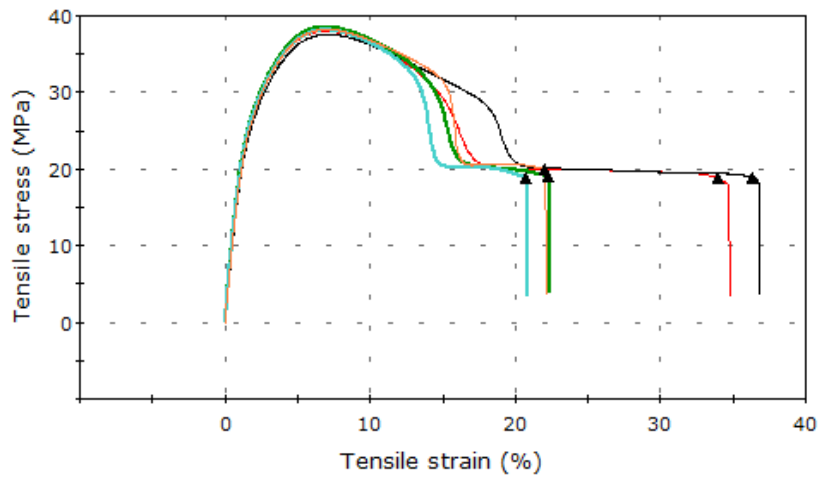


Figura 5.44: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com NX8000

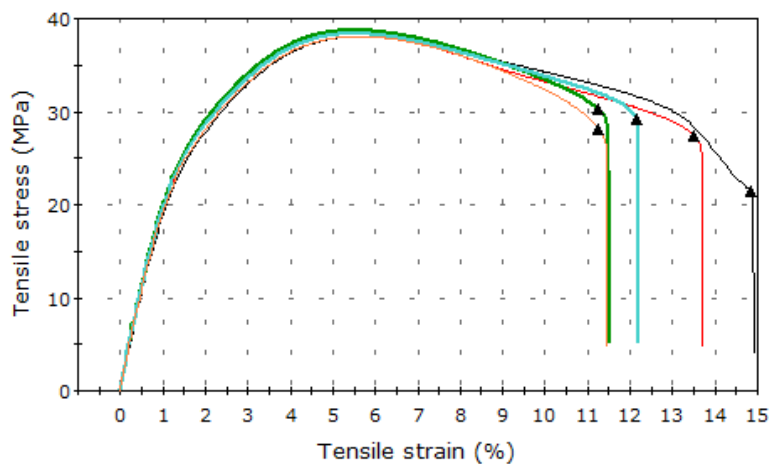


Figura 5.45: Gráfico tensão versus deformação para o H 301 aditivado com NA-71

Na Figura 5.46 é possível observar os resultados de módulo de elasticidade das amostras utilizadas neste trabalho. Assim como no ensaio de módulo de flexão secante a 1%, a utilização dos aditivos proporcionou um incremento nos valores desta propriedade no homopolímero, sendo que os maiores valores de módulo de elasticidade em tração foram obtidos com as amostras aditivadas com o NA-71 (aumento de 35% em relação ao homopolímero puro).



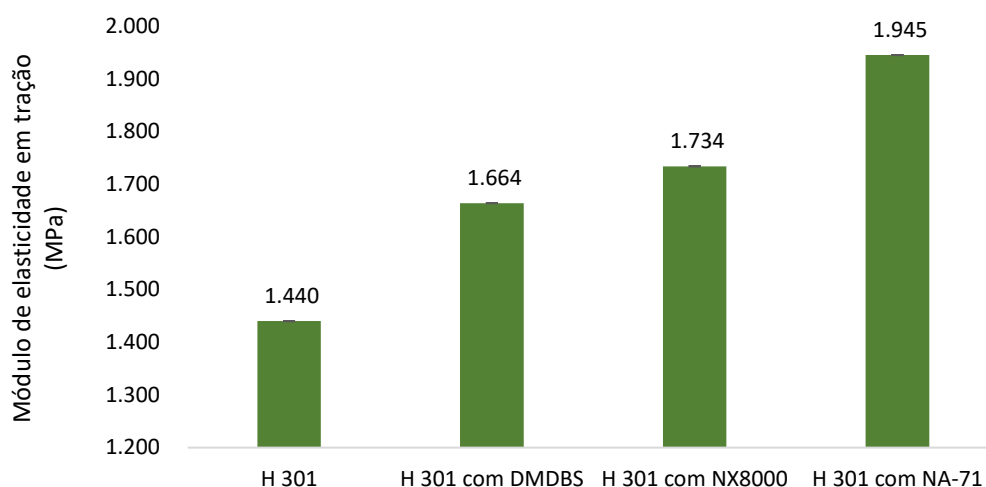


Figura 5.46: Gráfico comparativo do módulo de elasticidade em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes.

Já os valores de deformação no escoamento em tração (Figura 5.47) mostram uma redução deste valor com a utilização de todos os aditivos nucleantes, sendo que com a utilização do NA-71 este valor sofre uma queda levemente maior em relação aos outros nucleantes. Estes resultados estão em linha com os valores obtidos para a rigidez das amostras, uma vez que há menor deformação no escoamento conforme a rigidez do material possui maiores valores. Como a amostra nucleada com NA-71 é a que apresenta maiores valores de módulo de flexão, é coerente que esta apresente menores valores de deformação no escoamento em tração.

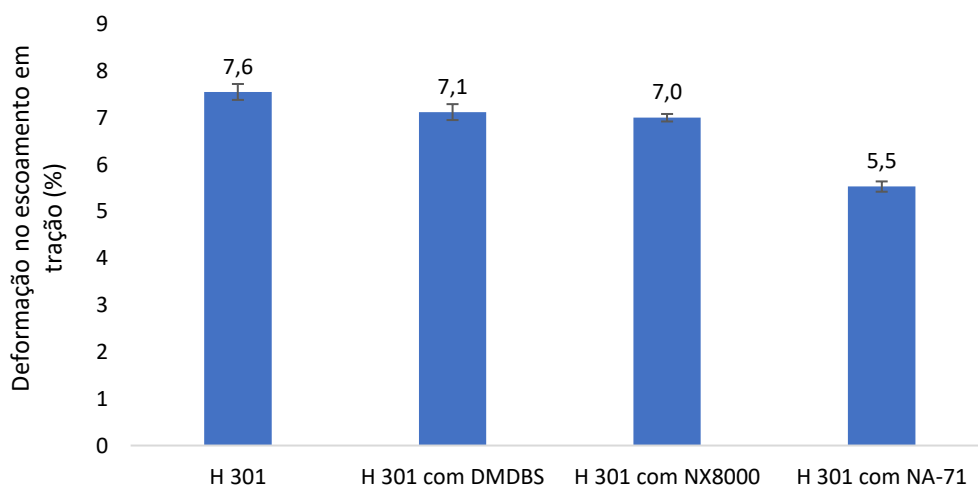


Figura 5.47: Gráfico comparativo da deformação no escoamento em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes.

Os valores de tensão no escoamento estão ilustrados na Figura 5.48, e é possível observar um aumento de aproximadamente 12% nesta propriedade com a utilização dos três aditivos nucleantes, sendo que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos com as amostras nucleadas.

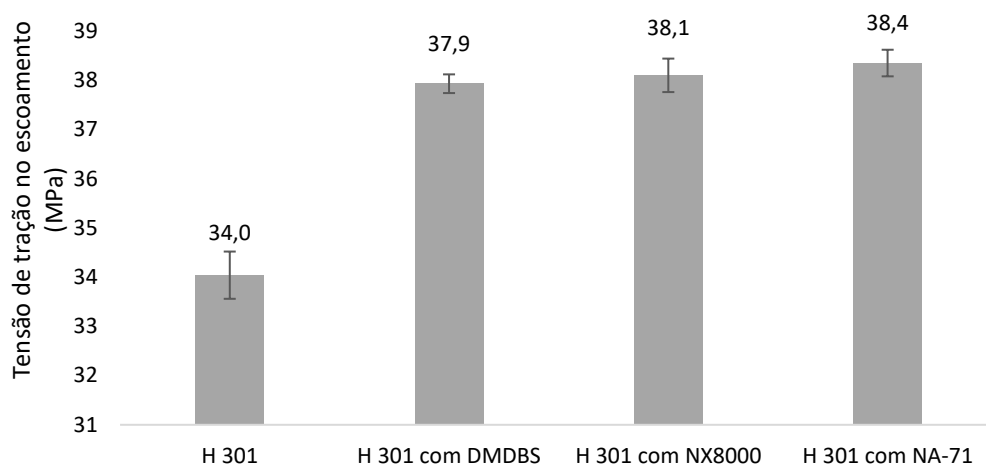


Figura 5.48: Gráfico comparativo da tensão de tração no escoamento das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes.

Estas propriedades podem ser relacionadas com os resultados obtidos na análise de SAXS realizada anteriormente. Na Figura 5.49 é apresentada uma relação entre estes dois parâmetros, e vê-se que o aumento nos valores de espessura de lamela proporcionado pela utilização dos aditivos nucleantes (na concentração de 2000 ppm) está diretamente relacionado com aumento nos valores de tensão de tração no escoamento. Esta relação pode ser explicada, pois, as lamelas presentes no polímero nucleado possuem maiores espessuras, e, portanto, exigem uma maior tensão de tração para sofrerem uma deformação plástica (permanente), promovendo assim maiores valores de tensão de tração no escoamento.

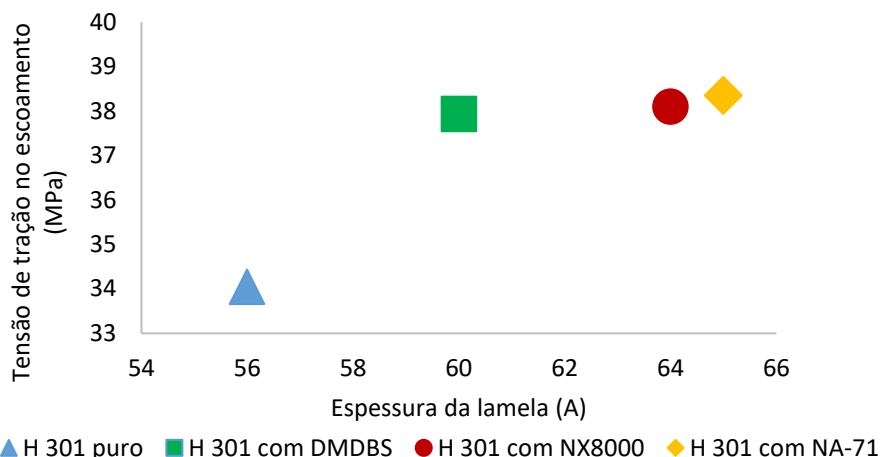


Figura 5.49: Influência da espessura da lamela calculada via SAXS na tensão de tração no escoamento das amostras utilizadas neste trabalho.

Na Figura 5.50 encontram-se os resultados de deformação na ruptura em tração. Os resultados mostram uma queda drástica nestes valores com a utilização dos nucleantes, principalmente em função do aumento de rigidez proporcionado pela utilização dos nucleantes. Apesar dos três aditivos promoverem uma queda significativa nos valores de deformação na ruptura em tração em todas as amostras nucleadas, vemos que o aditivo NA-71 é o que apresenta um menor valor para esta propriedade, enquanto o NX8000 proporciona um valor maior. É possível de observar que, quanto maior a rigidez da amostra nucleada, menor é este valor, ou seja, menor a deformação apresentada pelo corpo de prova na ruptura.

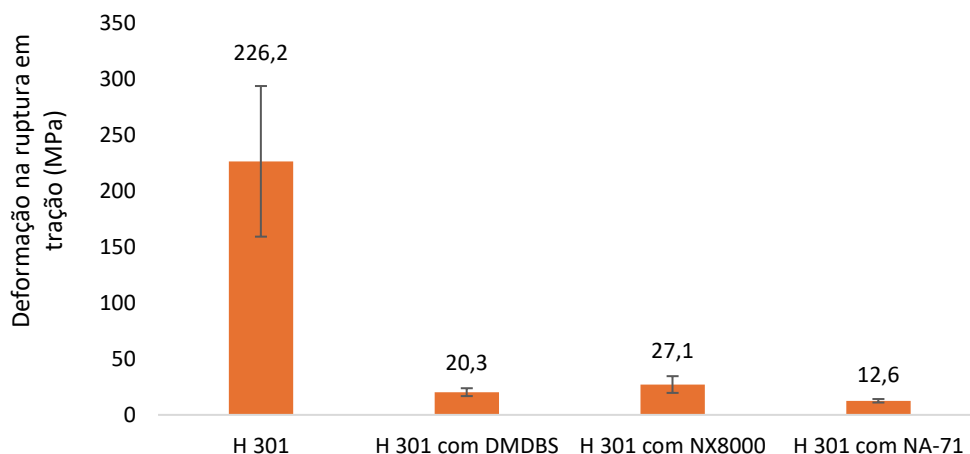


Figura 5.50: Gráfico comparativo da deformação na ruptura em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes.

Os valores de tensão na ruptura obtidos neste trabalho estão ilustrados na Figura 5.51. Com a utilização dos nucleantes é esperada uma redução neste valor, e pode ser observada uma leve queda nestes valores com as amostras nucleadas com DMDBS e NX8000. Já o nucleante NA-71 apresentou um incremento de 30% neste valor, divergindo dos demais aditivos.

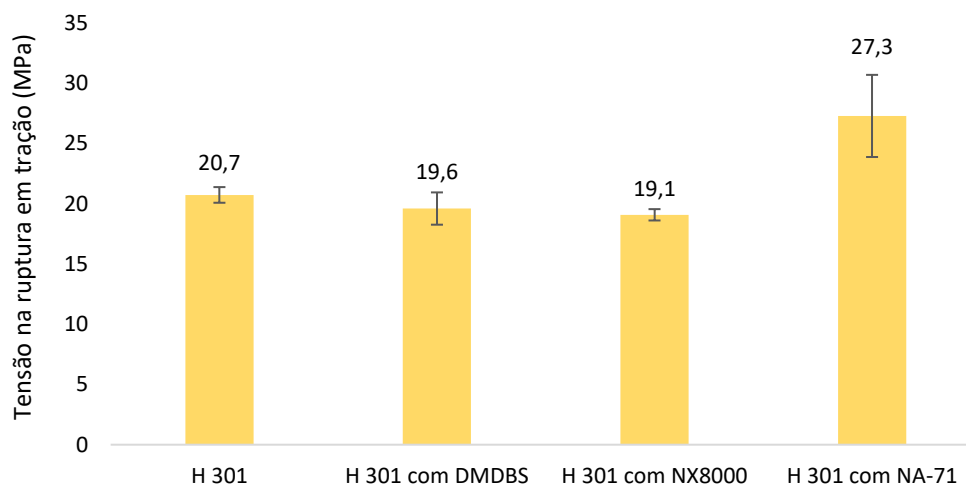


Figura 5.51: Gráfico comparativo da tensão na ruptura em tração das amostras de H 301 e com os diferentes nucleantes.

Os resultados obtidos no ensaio de tração estão em linha com os demais resultados obtidos nas análises de flexão e resistência ao impacto. Como visto, os aditivos nucleantes reduzem a resistência ao impacto e aumentam a rigidez do homopolímero, e é observado um incremento nos valores de módulo elástico e na tensão no escoamento. A tensão na ruptura sofre uma redução com a utilização dos aditivos NX8000 e DMDBS, porém há um incremento neste valor para o nucleante NA-71. No caso da deformação na ruptura, todas as amostras apresentam uma queda considerável nos valores, em função da elevação na rigidez. Porém, novamente, o NA-71 é, dentre os aditivos avaliados, o que apresenta maior valor desta propriedade. Estes resultados reforçam dados obtidos em outros trabalhos [5] e mostra que, apesar do NA-71 proporcionar uma maior rigidez ao polipropileno homopolímero, a resina nem sempre sofre uma redução necessariamente proporcional na sua resistência ao impacto, podendo ainda assim apresentar valores satisfatórios para esta propriedade.

## 5.4 Avaliação das propriedades termomecânicas

### 5.4.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A análise de temperatura de deflexão térmica foi realizada nas amostras aditivadas com 2000 ppm dos aditivos clarificantes. Na Tabela 5.9 estão consolidados os resultados obtidos nesta análise.

Tabela 5.9: Valores de temperatura de deflexão térmica obtidos com as amostras utilizadas neste trabalho

Análise	H 301	H 301 com DMDBS	H 301 com NX8000	H 301 com NA-71
Temperatura de deflexão térmica	53 ± 1,2	63,3 ± 1,3	62,7 ± 0,9	69,6 ± 0,8

Conforme Figura 5.52, pode-se observar que a adição dos nucleantes no homopolímero provocou um aumento nos valores de HDT, gerando assim uma maior resistência à distorção em altas temperaturas. Sabe-se que os valores de HDT sofrem um incremento conforme o aumento de rigidez do polímero, por isso este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que os nucleantes provocaram também um aumento no módulo de flexão das amostras avaliadas neste trabalho. Resultados similares para estes aditivos foram vistos em outros trabalhos já realizados [5, 42].

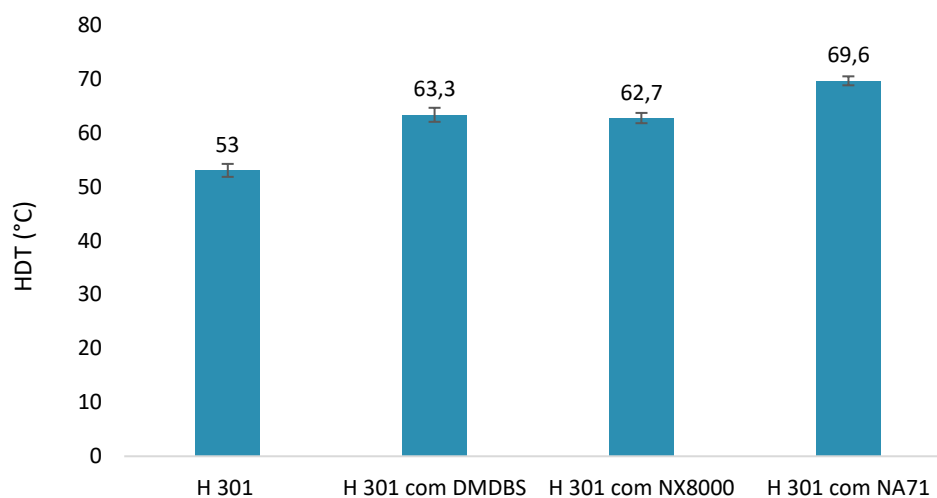


Figura 5.52: Resultados de HDT de H 301 puro e com os diferentes nucleantes

É possível observar que o NA-71 foi o nucleante que resultou em um maior aumento de valores do HDT, elevando esta propriedade em aproximadamente 17°C comparado ao homopolímero puro. Este resultado também era esperado, uma vez que o NA-71 foi o nucleante que proporcionou maior rigidez (maior valor de módulo de flexão) dentre os aditivos avaliados. No entanto, este incremento de HDT proporcionado pela amostra aditivada com NA-71 é bastante significativo, e pode estar relacionado com a morfologia fibrilar transcristalina (com fibrilas de menor tamanho) observada para o PP aditivado com este nucleante na análise de MEV.

### **5.5 Avaliação do tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo**

As análises reológicas foram realizadas utilizando-se as amostras aditivadas com 2000 ppm de cada nucleante. Nas análises realizadas para avaliar a influência da taxa de cisalhamento no tempo de indução para o início da cristalização induzida pelo fluxo das amostras em diferentes temperaturas ( $t_i$ ), e verificou-se que todas as amostras (independentemente de serem nucleadas ou não) sofreram variações, conforme pode ser visto nas Figuras 5.53 a 5.58.

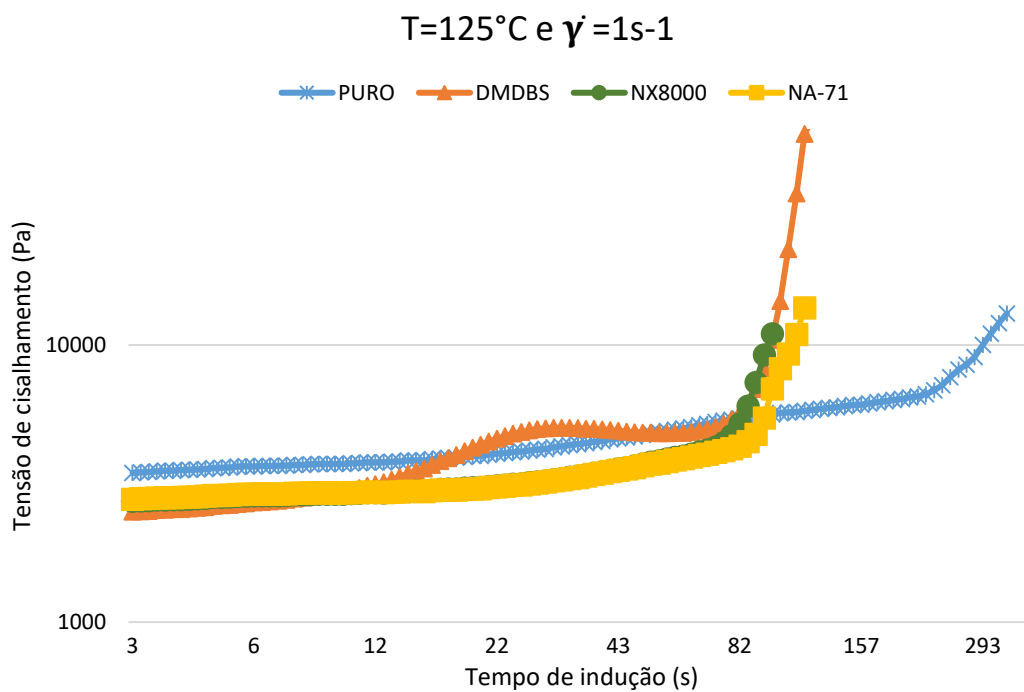


Figura 5.53: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $125^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $1\text{s}^{-1}$

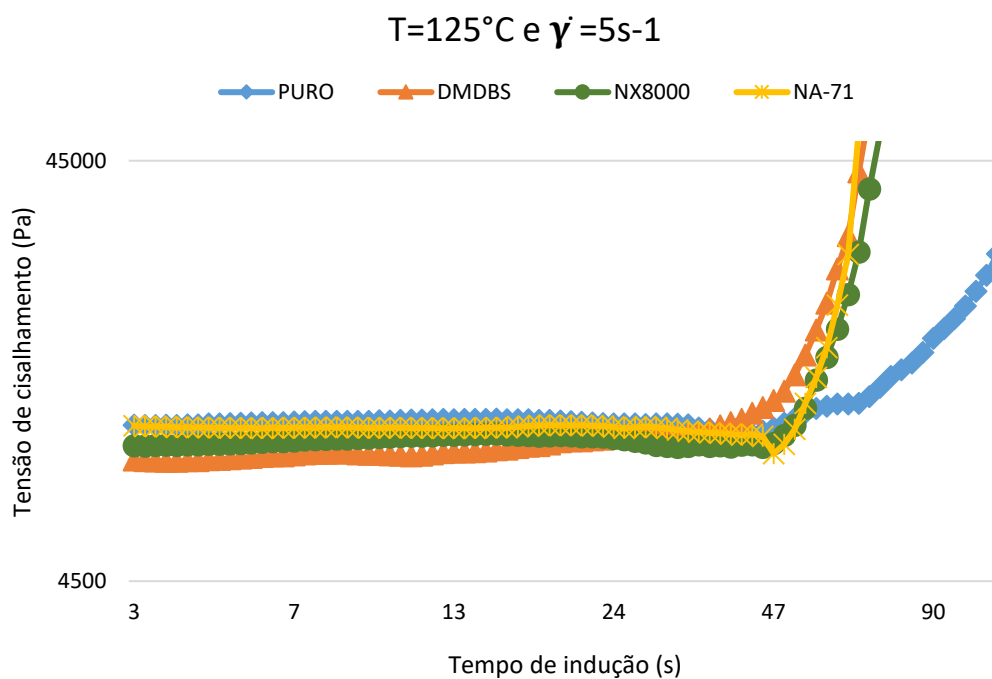


Figura 5.54: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $125^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $5\text{s}^{-1}$

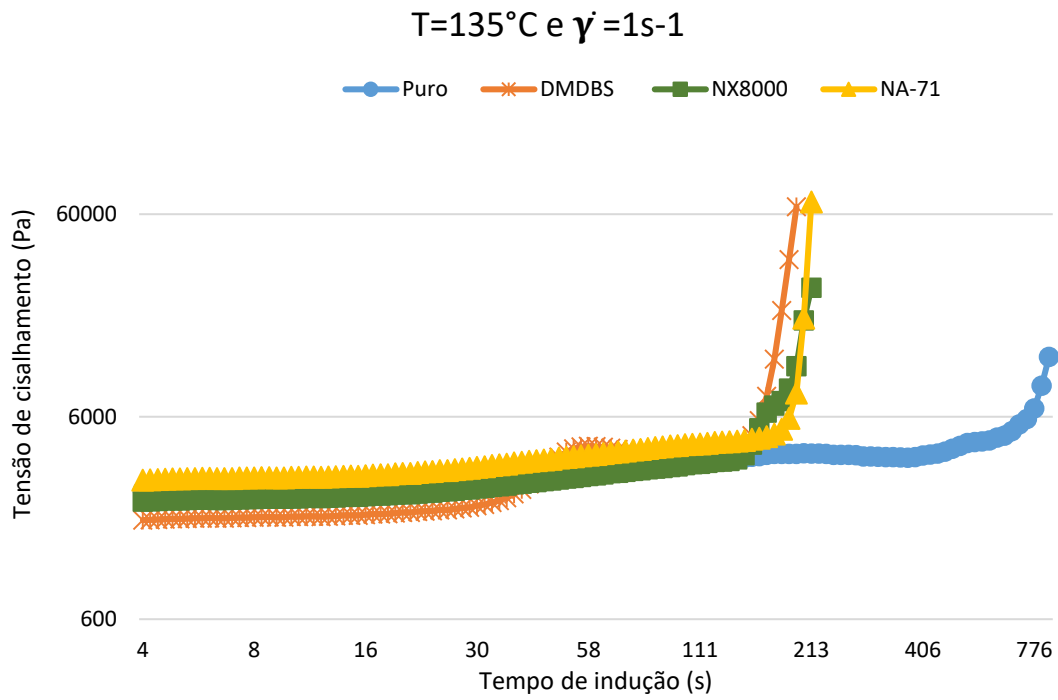


Figura 5.55: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $135^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $1\text{s}^{-1}$

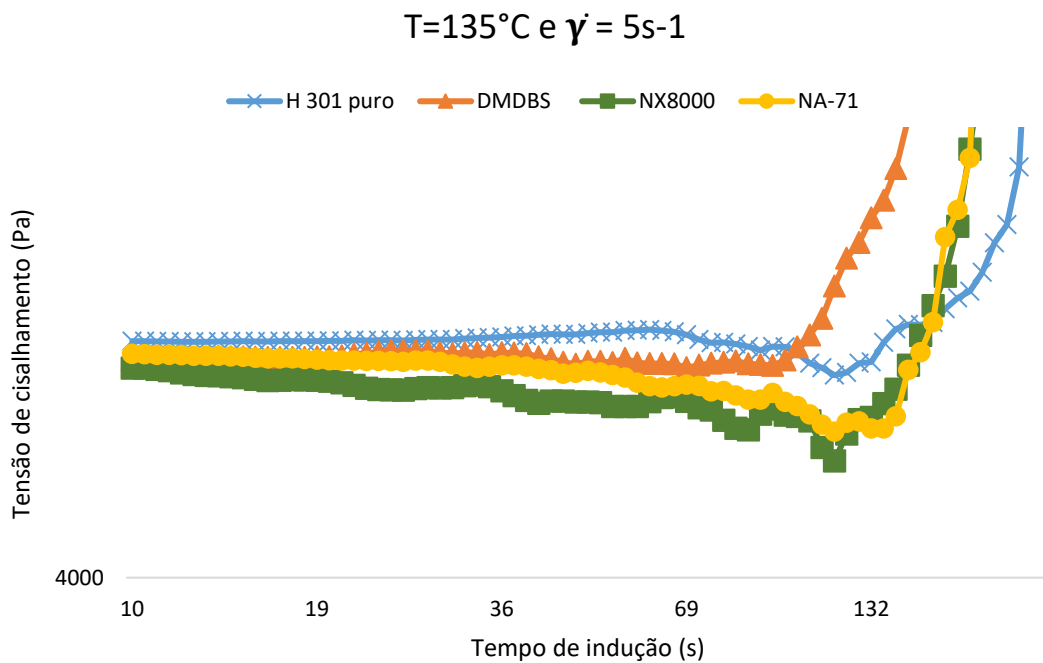


Figura 5.56: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $135^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $5\text{s}^{-1}$



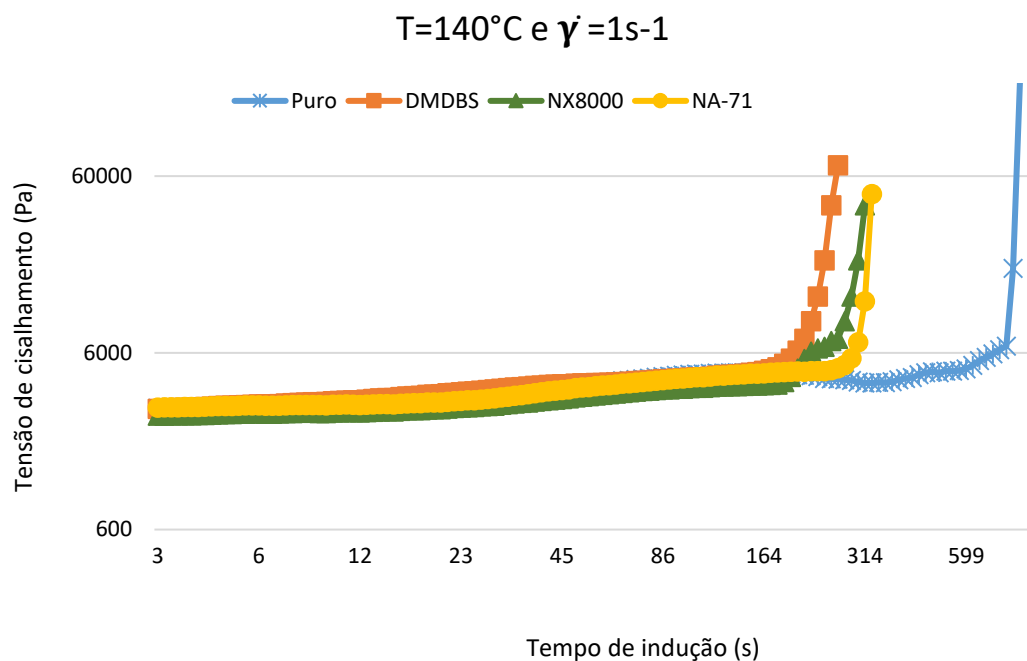


Figura 5.57: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $140^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $1\text{s}^{-1}$

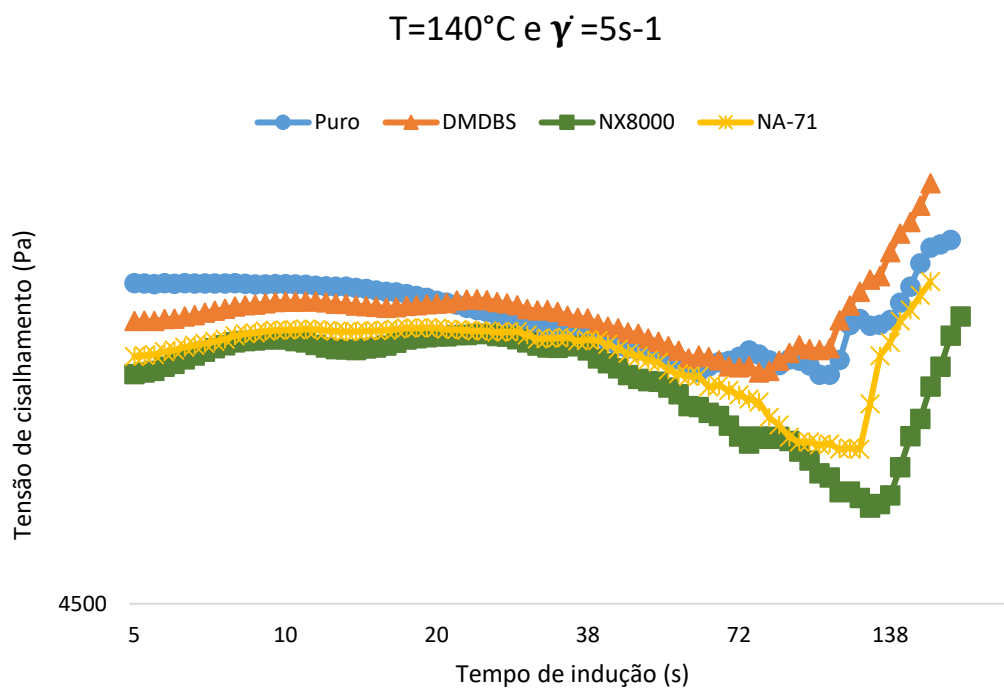


Figura 5.58: Influência da cristalização induzida por fluxo no tempo de indução a  $140^{\circ}\text{C}$  com taxa de cisalhamento de  $5\text{s}^{-1}$

Assim como Farah e Bretas [34], viu-se que todas as curvas, independentemente da temperatura de cristalização, exibiram quatro regiões distintas, e se comportaram de maneira diferente em relação ao tempo, conforme ilustrado na figura 5.59. A região 1 foi observada em menores tempos, e apresentou-se constante ou com uma ligeira diminuição em função do tempo, o que pode estar relacionado com o desemaranhamento das cadeias do polímero fundido. A região 2 foi vista em tempos intermediários, e apresentou um aumento em função do início da cristalização (nucleação). A região 3 ocorreu em tempos mais altos, onde novamente sofreu uma queda com o aumento do tempo. Esta última diminuição, conforme explicado pelos autores [34], pode ser atribuída ao fato de que, sendo a cristalização uma transformação exotérmica, um aumento da temperatura local ocorrerá, reduzindo assim a viscosidade do polímero e os valores de tensão de cisalhamento. Por fim, a região 4 foi vista em altos tempos, onde a tensão de cisalhamento sofre um rápido aumento, em função do crescimento dos cristais (maior presença de material sólido). Os autores assumiram que o  $(t_i)$  corresponde ao tempo onde é iniciada a região 2, o que também foi considerado neste trabalho.

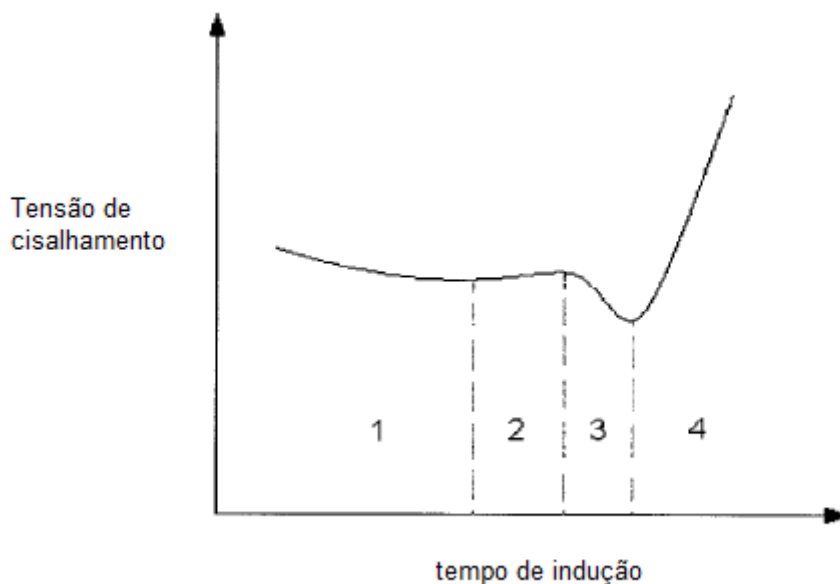


Figura 5.59: Esquema exemplificando as quatro regiões identificadas no comportamento das amostras [34]

A curva obtida neste ensaio para a amostra aditivada com DMDBS nas temperaturas de 125°C e 135°C, na taxa de  $1\text{s}^{-1}$ , apresenta um pequeno pico antes do início da cristalização do polímero. Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por Kristiansen e colaboradores [10], onde foi visto que em concentrações de até 1% do aditivo (neste ensaio utilizou-se amostras com 0,2%) há um aumento de viscosidade do polímero nucleado com DMDBS, fato que pode ser explicado pelo início da cristalização do aditivo no polímero e formação da rede nanofibrilar.

Conforme o aumento de temperatura, verificou-se um aumento no tempo de indução para o início de cristalização, e com o aumento da taxa de cisalhamento, este tempo de indução sofreu uma redução, conforme esperado. Em menores taxas, vê-se que o efeito da temperatura no tempo de indução é mais pronunciado. Estes resultados também estão de acordo com o que foi visto no estudo realizado por Farah e Bretas [34], onde as alterações nos valores de taxa de cisalhamento e temperaturas de cristalização proporcionaram resultados semelhantes.

Viu-se também que a influência da taxa de cisalhamento e da temperatura de processamento é maior no homopolímero puro do que nas amostras nucleadas, pois apesar de todas as amostras demonstrarem alterações nos valores de tempo de indução, a amostra de H 301 puro foi a que apresentou alterações mais significativas nos valores de  $t_i$  conforme variação dos parâmetros. Em maiores taxas de cisalhamento, o comportamento do homopolímero puro se assemelha ao comportamento do homopolímero nucleado, devido à ocorrência de cristalização induzida pelo fluxo.

Um comparativo entre o comportamento das amostras conforme variação nos parâmetros pode ser visto na Figura 5.60.

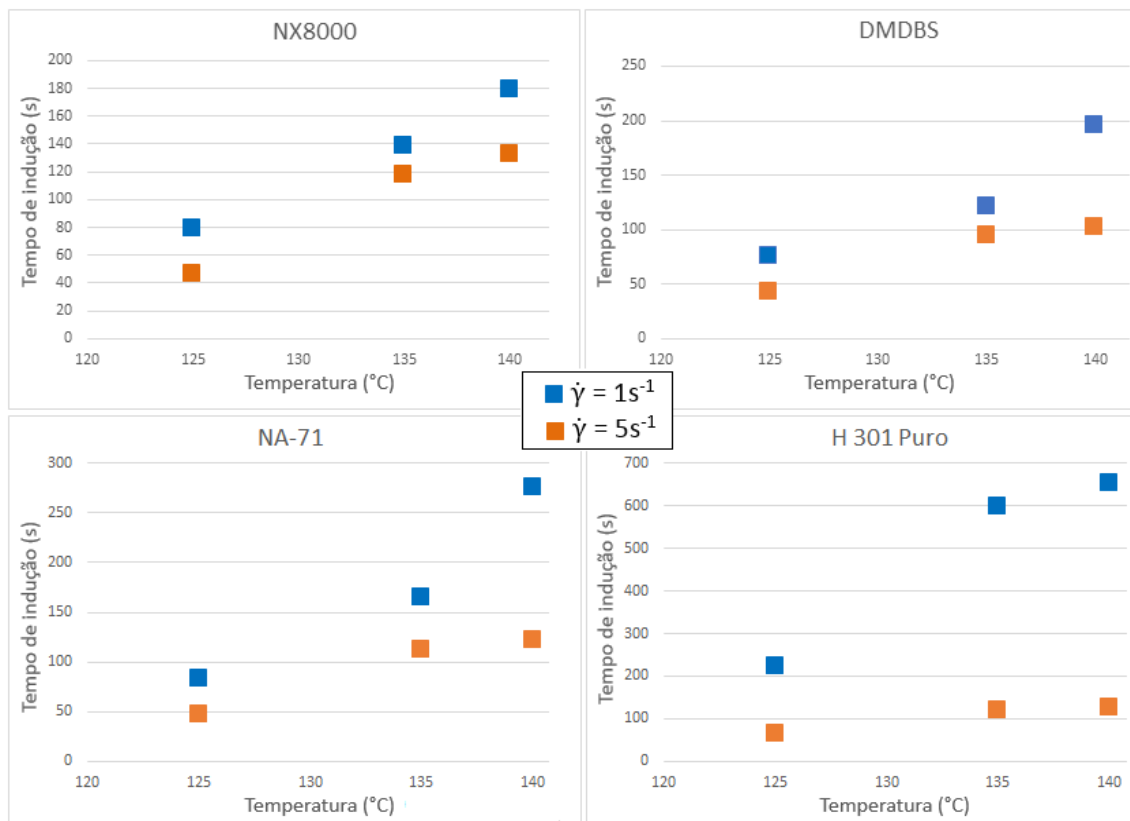


Figura 5.60: Influência da temperatura e da taxa de cisalhamento no tempo de indução para início da cristalização induzida pelo fluxo nas amostras utilizadas neste trabalho.

Para complementar estas análises de cristalização induzida pelo fluxo, observou-se no MOLP amostras de filmes microtomados a partir dos corpos de prova injetados. Através desta análise foi possível verificar a morfologia pele-núcleo formada após a injeção dos corpos de prova, e comparar as diferenças das imagens entre amostras de homopolímero puro e aditivado com os diferentes nucleantes.

Na Figura 5.61 é apresentada a morfologia pele núcleo do homopolímero não nucleado, H 301 puro. Vê-se claramente a presença de três regiões com morfologias distintas. A região 1 é constituída de uma pele (região altamente orientada) onde não é possível identificar estruturas esferulíticas. Logo após a pele, vê-se a região 2 (de transição), com esferulitos pequenos e assimétricos. Por último, há a presença do núcleo da peça injetada, região 3, com esferulitos maiores e bem mais evidentes, em função da cristalização quiescente.

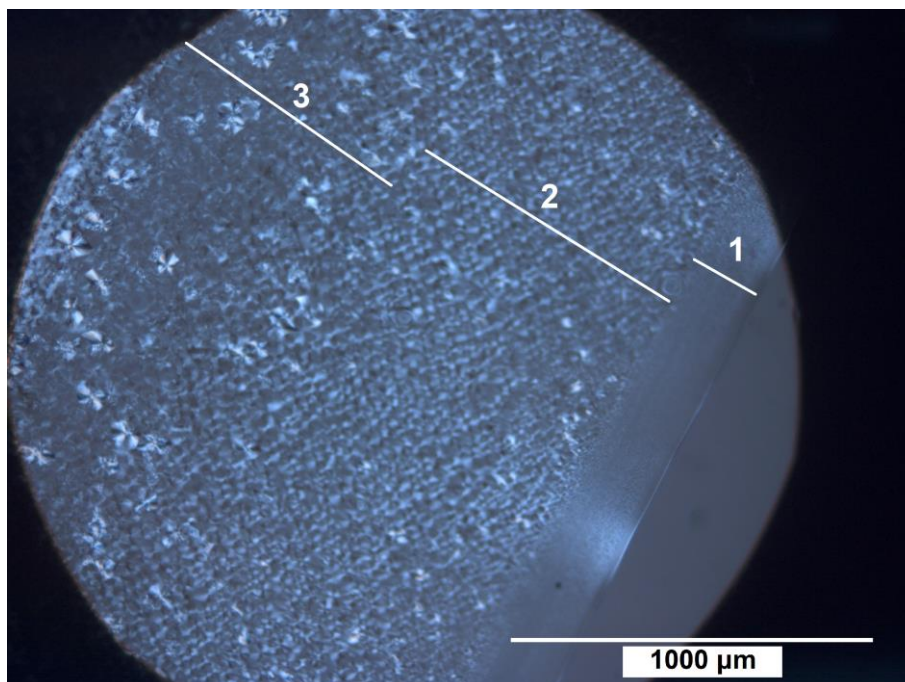


Figura 5.61: Morfologia pele-núcleo da amostra de H 301 puro obtida através do MOLP, com destaque das 3 diferentes regiões cristalinas identificadas.

Já na Figura 5.62, vê-se uma morfologia típica das amostras injetadas nucleadas, representando a influência de todos os aditivos utilizados neste trabalho, uma vez que as imagens obtidas no MOLP foram praticamente idênticas, sem alterações na morfologia. Diferente do que foi observado na amostra de H 301 sem os nucleantes, através desta técnica não foi possível identificar esferulitos ou qualquer outra estrutura cristalina, vê-se apenas uma superfície homogênea.

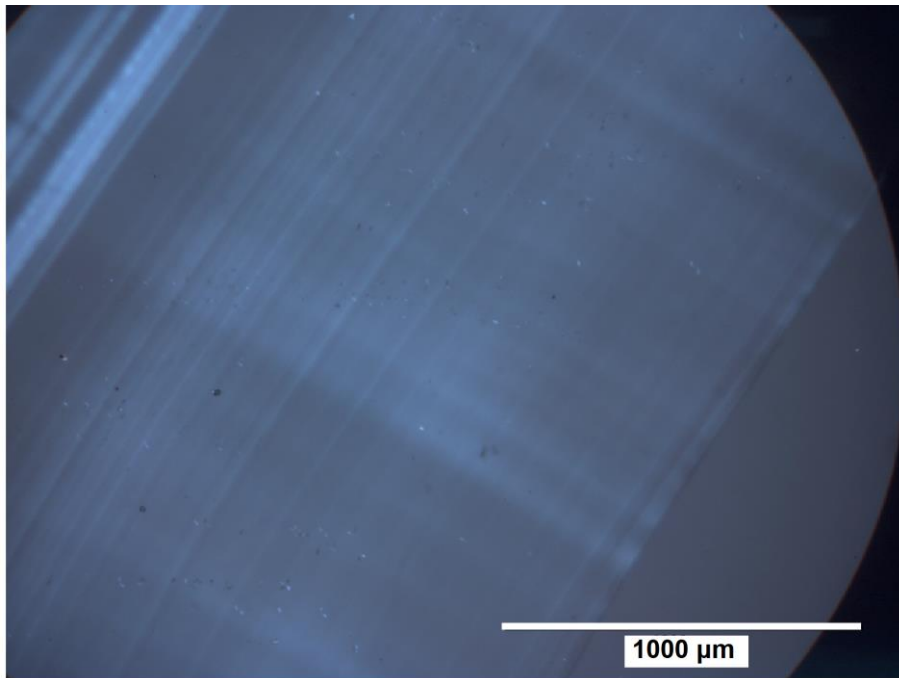


Figura 5.62: Morfologia pele-núcleo da amostra de H 301 aditivado com NX8000 obtida através do MOLP.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a influência da adição de aditivos nucleantes distintos em um polipropileno homopolímero moldado por injeção, em diferentes concentrações. Os resultados obtidos apresentaram variações de acordo com o tipo e concentração do aditivo utilizado.

De forma geral, pode-se dizer que, em relação a acelerar os processos de cristalização quiescente e induzida pelo fluxo, os três nucleantes são eficientes, pois apresentaram um incremento nos valores de  $T_c$  e, conseqüentemente, uma redução no tempo de início da cristalização do polímero, além de promover uma redução no  $t_i$  conforme aumento da taxa de cisalhamento.

Através dos ensaios realizados neste trabalho, é possível concluir que o homopolímero puro (sem nucleantes) é mais sensível à orientação induzida pelo fluxo no processo de injeção, uma vez que esta amostra foi a que apresentou maior redução de tempo para início da cristalização conforme aumento da taxa de cisalhamento nas análises reológicas. Além disso, viu-se através de análises de MOLP que a amostra de H 301 puro possui uma morfologia cristalina com 3 regiões bem definidas, sendo estas: pele orientada, região de transição, e núcleo esferulítico. Já nas amostras nucleadas não foi possível identificar estas regiões, vendo-se apenas uma morfologia homogênea sem a presença de esferulitos ou outras estruturas cristalinas visíveis através desta técnica.

As análises de propriedades ópticas mostram que todos os aditivos avaliados promovem redução da opacidade e aumento de brilho e transparência. Porém, verificou-se que os nucleantes DMDBS e NX8000 possuem uma maior sensibilidade à concentração de aditivo, enquanto o nucleante NA-71 apresenta valores com pouca variação, independentemente da quantidade de aditivo dosada, na faixa de concentração analisada. Mesmo se tratando de um nucleante do tipo organofosfato, ou seja, não fazendo parte dos chamados “clarificantes” assim como o DMDBS e NX8000, alguns fatores contribuem para que este aditivo proporcione excelentes propriedades ópticas ao polímero. A boa dispersão e distribuição do NA-71 no polímero, além da estrutura fibrilar particular do aditivo, são fatores que favorecem a formação de estruturas cristalinas de tamanho reduzido (fibrilares transcristalinas, conforme visto na

análise de AFM), contribuindo para a redução do espalhamento de luz e, conseqüentemente, proporcionando maior transparência ao produto final. Sendo assim, entende-se que o NA-71 é o nucleante que apresenta o melhor custo benefício em relação a promover melhoria de propriedades ópticas dentre os três avaliados neste trabalho, pois com cerca de 50% a menos de aditivo dosado, apresenta resultados similares ou, em alguns casos, até superiores aos demais nucleantes.

Neste estudo viu-se também que a utilização dos nucleantes selecionados proporcionam um aumento de rigidez e uma redução da resistência ao impacto do homopolímero. No entanto, observou-se que o aumento de rigidez observado nos ensaios de flexão, tração e HDT é muito superior à queda no impacto Izod, mostrando assim que os nucleantes avaliados promovem um balanço rigidez x impacto interessante ao polímero. Também pode ser observado que a concentração de aditivos utilizada pouco interfere nestas propriedades.

As análises de SAXS mostram que as amostras aditivadas com todos os nucleantes avaliados neste trabalho apresentam um incremento no valor da espessura da lamela em relação ao homopolímero puro, fator este que proporciona um maior valor de tensão sob tração no escoamento para as amostras nucleadas. Nas imagens obtidas da passagem do feixe através das amostras, vê-se que todas elas apresentam orientação preferencialmente na direção do fluxo, sendo que as amostras nucleadas apresentam certa orientação na direção transversal ao fluxo. No entanto, a amostra nucleada com NA-71 é a que apresentou maior orientação transversal ao fluxo, o que pode estar relacionado com a presença de uma estrutura transcristalinas com fibrilas mais refinadas em sua morfologia.

Através deste estudo foi possível verificar que diferentes nucleantes proporcionam propriedades finais distintas ao polipropileno homopolímero, e é interessante observar como o comportamento dos nucleantes do tipo sorbitol se difere do organofosfato de lítio em diversas análises. Além disso, os tempos e as temperaturas de cristalização também apresentam certa variação, o que irá impactar diretamente o tempo de ciclo de produção do PP. Com base nestes resultados, pode-se dizer que, dependendo do objetivo final (melhoria de



propriedades ópticas, mecânicas, ou ganho de ciclo) e da aplicação a que se destina o PP nucleado, a indicação do aditivo nucleante poderá variar, para que se consiga atingir a melhor relação de custo x benefício.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Este trabalho levantou questões cujo aprofundamento pode trazer resultados interessantes, como uma maior investigação da cristalização do PP nucleado com os diferentes aditivos. O acompanhamento da formação da morfologia do polímero aditivado com os nucleantes durante o resfriamento poderia ser uma continuidade deste estudo, bem como uma análise de cinética de cristalização detalhada. A investigação da morfologia formada no PP nucleado na presença e ausência de cristalização induzida pelo fluxo poderia ser um interessante comparativo a ser feito, além de avaliar também a influência de demais concentrações destes aditivos no PP.

A avaliação do PP nucleado com outros organofosfatos poderia ser realizada através de técnicas de microscopia. Desta maneira, a morfologia do PP com estes aditivos poderia ser comparada e relacionada com propriedades finais do polímero, uma vez que muitos destes dados não foram investigados em trabalhos acadêmicos.

Por último, uma outra sugestão é avaliar e comparar a influência destes ou de outros nucleantes em amostras de polipropileno homopolímero e copolímero randômico de etileno, a fim de verificar diferenças na morfologia e nas propriedades destes dois tipos de PP.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Moore, E. P. Polypropylene handbook. Hanser/Gardner Publications, 1996.
- [2] Maier, C.; Calafut, T. Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook. New York: Plastics Design Library, 1998.
- [3] Tolinski, M. Nucleation and Clarity. In: Additives for Plastics. Segunda edição. Oxford: Elsevier, 2015. p.117-124.
- [4] Long, L., He, W., Li, J., Xiang, Y., Qin, S., Yu, J., Yin, J. (2016). Joint effects of molecular structure and crystal morphology of organophosphate monovalent salts on nucleated isotactic poly (propylene). Journal of Polymer Research, 23(10), 206.
- [5] Zhang, Y. F., Xin, Z. (2006). Effects of substituted aromatic heterocyclic phosphate salts on properties, crystallization, and melting behaviors of isotactic polypropylene. Journal of applied polymer science, 100(6), 4868-4874.
- [6] Zhang, Y. F., Xin, Z. (2006). Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with substituted aromatic heterocyclic phosphate salts. Journal of applied polymer science, 101(5), 3307-3316.
- [7] Azeredo, A. P., Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno. 2010. Dissertação (mestrado); Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre.2010.
- [8] Wang, K., Mai, K., Zeng, H. (2000). Isothermal crystallization behavior and melting characteristics of injection sample of nucleated polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 78(14), 2547-2553.
- [9] Hoffmann, K., Huber, G., Mäder, D. (2001, December). Nucleating and clarifying agents for polyolefins. In Macromolecular Symposia (Vol. 176, No. 1, pp. 83-92).WILEY-VCH Verlag GmbH.

- [10] Kristiansen, M., Werner, M., Tervoort, T., Smith, P., Blomenhofer, M., Schmidt, H. W. (2003). The binary system isotactic polypropylene/bis (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol: phase behavior, nucleation, and optical properties. *Macromolecules*, 36(14), 5150-5156.
- [11] Shepard, T. A., Delsorbo, C. R., Louth, R. M., Walborn, J. L., Norman, D. A., Harvey, N. G., & Spontak, R. J. (1997). Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1, 3: 2, 4-di-p-methylbenzylidene sorbitol. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(16), 2617-2628.
- [12] Gahleitner, M., Grein, C., Kheirandish, S., & Wolfschwenger, J. (2011). Nucleation of polypropylene homo-and copolymers. *International Polymer Processing*, 26(1), 2-20.
- [13] Bernland, K. M. Nucleating and clarifying polymers. 2010. Tese de Doutorado. ETH Zurich. Zurique, Suíça, 2010.
- [14] Marco, C., Ellis, G., Gomez, M. A., Arribas, J. M. (2002). Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 84(13), 2440-2450.
- [15] Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. W. M. (2008). Flow induced crystallization in iPP-DMDBS blends: implications on morphology of shear and phase separation. *Macromolecules*, 41(2), 399-408.
- [16] Horváth, Z., Gyarmati, B., Menyhárd, A., Doshev, P., Gahleitner, M., Varga, J., Pukánszky, B. (2014). The role of solubility and critical temperatures for the efficiency of sorbitol clarifiers in polypropylene. *RSC Advances*, 4(38), 19737-19745.
- [17] Horváth, Z., Menyhárd, A., Doshev, P., Gahleitner, M., Friel, D., Varga, J., Pukánszky, B. (2016). Improvement of the impact strength of ethylene-propylene random copolymers by nucleation. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(34).

- [18] Nagarajan, K., Myerson, A. S. (2001). Molecular dynamics of nucleation and crystallization of polymers. *Crystal Growth & Design*, 1(2), 131-142.
- [19] Jacoby, P. *Beta Nucleation of Polypropylene: Properties, Technology and Applications*. Oxford: Elsevier, 2014.
- [20] Thompson, C., Avaliação da Contração e do Coeficiente de Expansão Térmico Linear em Copolímeros Heterofásico. 2009. Trabalho de diplomação; Escola De Engenharia Departamento De Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre. 2009.
- [21] Canevarolo Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2006.
- [22] Abreu, O. M. S. F., Forte, de C M. M., Lieberman, S.A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. *Polímeros*, São Carlos, v. 16, n. 1, p. 71-78, mar. 2006.
- [23] Berl, J. H., Monitoramento em tempo real da cristalização quiescente e induzida por fluxo de iPP em microscópio óptico de luz polarizada. 2015. Dissertação (mestrado); Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos; UFSCAR, São Carlos, 2015.
- [24] Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [25] Favaro, M.M., Cinética E Monitoramento Ótico Da Cristalização E Caracterização Estrutural De Nanocompósitos Durante A Moldagem Por Injeção. 2009. Tese (doutorado); Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais; Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos. 2009.
- [26] Yang, J.; *A Distribution Kinetics Approach For Polymer Crystallization And Phase Separation*. Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical, 2006.

- [27] Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I., em "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 3, Cap. 7, 497-614, Hannay, N. B., Ed., Plenum Press, New York, 1976.
- [28] Varga, J. (1989).  $\beta$ -Modification of polypropylene and its two-component systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 35(6), 1891-1912.
- [29] Varga, J. Spherulitic crystallization and structure in Polypropylene: An A-Z reference. Netherlands: Springer, 1999.
- [30] Manrich, S., Zanotto, E. D., Hage Jr, E. (1992). Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1, 15.
- [31] W. Hu, T. Cai. Regime transitions of polymer crystal growth rates: molecular simulations and interpretation beyond Lauritzen-Hoffman model, *Macromolecules*, vol. 41, no. 6, pp. 2049-2061, 2008.
- [32] Hoffman, J. D., Lauritzen, J. I. (1961). Crystallization of bulk polymers with chain folding-Theory of growth of lamellar spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, (4), 297-+.
- [33] Marinelli, A. L., Monitoramento óptico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da nanoperiodicidade estrutural de poliésteres. Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2003
- [34] Farah, M., Bretas, R. E. (2004). Characterization of i-PP shear-induced crystallization layers developed in a slit die. *Journal of applied polymer science*, 91(6), 3528-3541.
- [35] Eder, G., Janeschitz-Kriegl, H., Liedauer, S. (1990). Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions. *Progress in Polymer Science*, 15(4), 629-714.
- [36] Tadmor, Z. (1974). Molecular orientation in injection molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 18(6), 1753-1772.



- [37] Hsiung, C. M., Cakmak, M. (1991). Computer simulations of crystallinity gradients developed in injection molding of slowly crystallizing polymers. *Polymer Engineering & Science*, 31(19), 1372-1385.
- [38] Tadmor, Z., Gogos, C. G. *Principles of Polymer Processing*, Wiley, New York, 1979.
- [39] Kalay, G., Bevis, M. J. (1997). Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2. Morphology and crystallinity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(2), 265-291.
- [40] Ben Daly, H., Sanschagrín, B., Nguyen, K. T., Cole, K. C. (1999). Effect of polymer properties on the structure of injection-molded parts. *Polymer Engineering & Science*, 39(9), 1736-1751.
- [41] Lucas, de A. A.; Lotti, C.; Pessan, L.A. *Moldagem por injeção de termoplásticos*. Apostila Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) – UFScar.
- [42] Fujiyama, M., Wakino, T. (1991). Structures and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added polypropylenes. I. Structure–property relationships. *Journal of applied polymer science*, 42(10), 2739-2747.
- [43] Fairgrieve, S. (2007). *Nucleating agents* (Vol. 16). iSmithers Rapra Publishing.
- [44] Wang, K., Mai, K., Zeng, H. (2000). Isothermal crystallization behavior and melting characteristics of injection sample of nucleated polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 78(14), 2547-2553.
- [45] Wypych, G. *Handbook of Nucleating Agents*. Elsevier, 2016.
- [46] Libster, D., Aserin, A., Garti, N. (2007). Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(9), 685-695.

- [47] Botkin, James H., Dunski, Neil and Maeder, Dietmar. Improving molding productivity and enhancing mechanical properties of polypropylene with nucleating agents. Ciba Speciality Chemicals Inc., 2002.
- [48] Manrich, S. Processamento de Termoplásticos. São Paulo. Artliber, 2004.
- [49] Burgt, Frank P.T.J. van der. Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- [50] Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G.; Competition between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer* 42 (2001) 1167-1176
- [51] Ryan, A. J., Stanford, J. L., Bras, W., Nye, T. M. (1997). A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. *Polymer*, 38(4), 759-768.
- [52] Pukánszky, B. Optical Clarity of Polypropylene Products, em "Polypropylene: An A-Z Reference. Dordrecht". Kluwer Publishers, 1999. p 554-560.
- [53] Basso, G. M., Paulin-Filho, P. I., Bretas, R. E., Bernardi, A. (2006). Correlation between rheological and optical properties of LLDPE blown films with different distributions of short chain branching. *Polímeros*, 16(2), 149-157.
- [54] Documento interno Braskem
- [55] Guo, Q., Zheng, H. (1999). Miscibility and crystallization of thermosetting polymer blends of unsaturated polyester resin and poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer*, 40(3), 637-646.
- [56] Nagatake, W., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. I., Koyama, K. (2000). Development of shear flow thermal rheometer for direct measurement of crystallization fraction of polymer melts under shear deformation. *Polymer*, 41(2), 523-531.

- [57] Bi, S. et al. (2013). High modulus and low-voltage driving nematic liquid-crystalline physical gels for light-scattering displays. *Soft Matter*, 9(32), 7718-7725.
- [58] Lipp, J., Shuster, M., Terry, A. E., & Cohen, Y. (2006). Fibril formation of 1, 3: 2, 4-di (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol in a polypropylene melt. *Langmuir*, 22(14), 6398-6402.
- [59] Mathieu, C., Thierry, A., Wittmann, J. C., Lotz, B. (2000). "Multiple" nucleation of the (010) contact face of isotactic polypropylene,  $\alpha$  phase. *Polymer*, 41(19), 7241-7253.
- [60] *Plastics Additives R&D*, Milliken Chemical. São Paulo, 2010.
- [61] Walker, R. *Nucleators and clarifiers*. SPE Conference, Houston, TX. 2013.
- [62] Yoshimoto, S., Ueda, T., Yamanaka, K., Kawaguchi, A., Tobita, E., Haruna, T. (2001). Epitaxial act of sodium 2, 2'-methylene-bis- (4, 6-di-*t*-butylphenylene) phosphate on isotactic polypropylene. *Polymer*, 42(23), 9627-9631.
- [63] Site Pub Chem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23671856>  
Acesso em 8 de junho de 2017
- [64] Braskem - Folha de dados da resina Polipropileno Homopolímero H 301: <http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=126> Acesso em 8 de junho de 2017.
- [65] Site SDS document search - Millad NX8000 Material Safety Data Sheet: <http://formosa.msdssoftware.com/imagedir/EA927B03B9734B2BB28A0D453B17095E.pdf> Acesso em 8 de junho de 2017.
- [66] Site SDS document search - Millad 3988i Material Safety Data Sheet <http://formosa.msdssoftware.com/imagedir/i0125A62.pdf> Acesso em 8 de junho de 2017.

[67] Site B2 Composites - ADK NA 71 Material Safety Data Sheet:  
<https://www.b2bcomposites.com/msds/ted/74930.pdf> Acesso em 6 de  
Junho de 2017.

## APÊNDICE A

As Figuras A.1 até A.3 ilustram o método utilizado para a realização do cálculo dos valores de índice de cristalinidade  $X_c$  através dos resultados obtidos nas análises de WAXD.

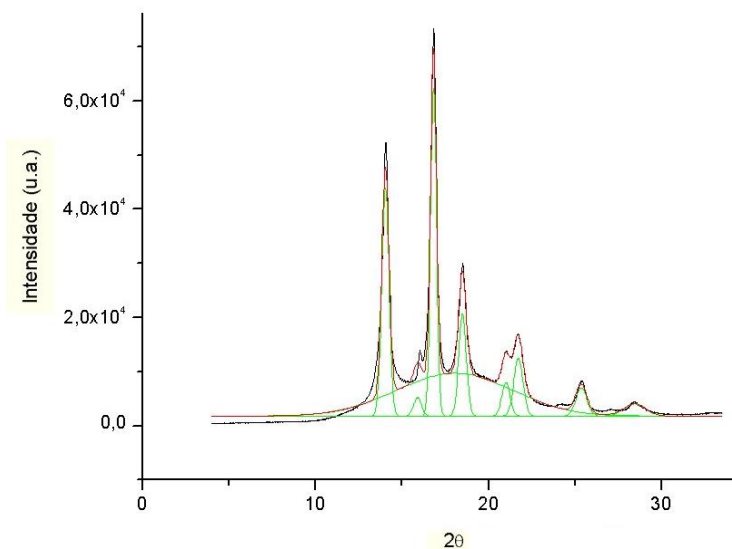


Figura A.1: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com DMDBS para cálculo dos valores de índice de cristalinidade  $X_c$

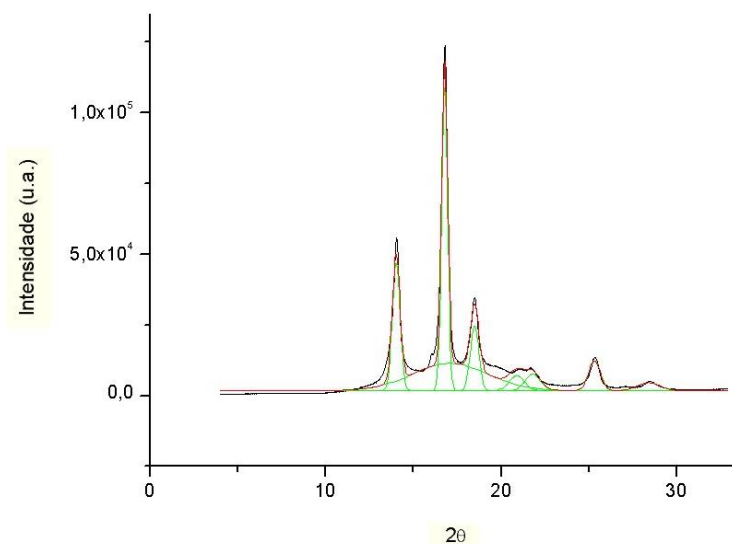


Figura A.2: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com NA-71 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade  $X_c$

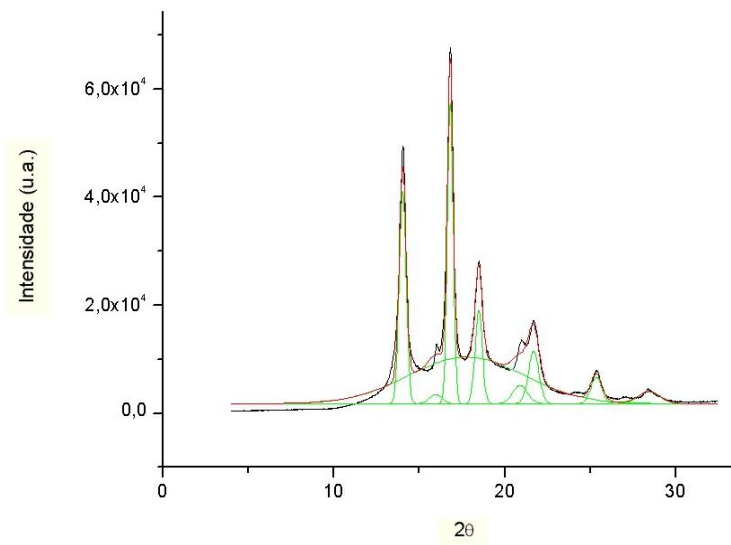


Figura A.3: Análise de picos realizada na amostra de H 301 com NX8000 para cálculo dos valores de índice de cristalinidade  $X_c$