



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

“Blendas de poli(1-buteno)/
poli(propileno-*c*o-1-buteno-*c*o-etileno):
cinética de cristalização e morfologia”

Aluna: Silvana da Silva Valter

Orientadora: Prof. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas, novembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

V248b Valter, Silvana da Silva.
Blendas de poli (1-buteno) / poli (propileno-co-1-
buteno-co-etileno): cinética de cristalização e morfologia /
Silvana da Silva Valter. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Polibuteno isotático. 2. Blendas. 3. Cinética de
cristalização. I. Gonçalves, Maria do Carmo. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Polybutene-1/poly (propylene-co-butene-1-co-ethylene) blends:
crystallization kinetic and morphology

Palavras-chaves em inglês: Isotactic polybutene, Blends, Crystallization kinetic

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Maria do Carmo Gonçalves (Orientadora); Maria Isabel Felisberti,
Adley Forti Rubira, Pedro Luiz Onófrío Volpe

Data de defesa: 11/11/2005

*Amo à Deus
pelo dom da vida,
que me concedeu
a sabedoria necessária
para ultrapassar
as barreiras encontradas
a cada dia da vida*

DEDICATÓRIA

À Deus que me deu vida e sabedoria

Ao meu esposo por seu amor e dedicação

À minha mãe por seu amor

AGRADECIMENTOS

À Unicamp e ao instituto de química, pela oportunidade a mim concedida.

À Carminha por sua orientação e dedicação.

À minha mãe Darci, pelo amor e dedicação em todos os momentos de minha vida.

Ao meu esposo Juliano, que sempre está ao meu lado me ajudando e confortando, dando seu amor nos bons e maus momentos.

Às minhas irmãs, Rita, Adriana e Regiane por seu amor e por estarem sempre ao lado. Assim como aos meus cunhados.

Às minhas amigas, Aline, Gisele, Juliana, Patrícia e Rubia, pela amizade.

Aos moradores das repúblicas Babel e Beraca, Aída, Alberto, Ana Maria, Carol, Clara, Elmer, Henderson, Juliana B., Juliana C., Kézia, Lucimar, Márcia, Mírian, Miriam, Mônica e Natália, pelo companheirismo e aprendizado de morar fora da casa da mãe.

À família Damásio, João Ananias, Dolores, Aline, Elaine e Ulisses, por sua amizade e hospitalidade.

Aos meus amigos do laboratório, Adair, Cristiane, Humberto, Mariana, Rafaelle e Tatiana, pelo companheirismo, incentivo e amizade.

À Universidade Estadual de Maringá, pelo curso de Química e educação fornecida.

Aos meus professores, que desde o ensino fundamental ensinaram a busca pelo conhecimento.

Ao CNPq, pela bolsa e auxílios concedidos.

CURRÍCULO

1. Dados pessoais

Silvana da Silva Valter

Filiação: Juarez de Jesus Risso da Silva e Darci Rodrigues de Souza

Estado civil: casada

Endereço: Rua Edmundo Saporski, 218

Jardim São Cristóvão, São José dos Pinhais -PR

CEP – 83005-270

Telefone: (41) 3385-9778

e-mail: silvanads@gmail.com

2. Formação Acadêmica

Graduação: Química Bacharelado

Universidade Estadual de Maringá, UEM, Paraná, Brasil.

Bolsista da: Fundação Araucária, FA, Brasil.

Mestrado: Química – Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.

Título: Blendas de Poli(1-buteno)/Poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno): cinética de cristalização e morfologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves.

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

3. Produção científica

3.1 Iniciação científica

1- Obtenção de Compósitos Através da Incorporação de Sulfetos Metálicos em Poliolefinas e Ultem, Projeto sem bolsa PIBIC/CNPq-UEM, processo nº 02411/2000, Universidade Estadual de Maringá, Prof. Dr. Adley Forti Rubira, 01/08/2000 à 31/07/2001.

2- Obtenção e Caracterização de Nanomateriais e Blendas Poliméricas e Estudo da Sorção de Corantes por Fibras Têxteis, Utilizando Fluido Supercrítico, Bolsa Araucária, processo nº 609, Universidade Estadual de Maringá, Prof.Dr. Adley Forti Rubira, 01/03/2001 à 28/02/2002.

3.2 Trabalhos científicos apresentados em congressos

1 - Morphology and crystallization behavior of the isotactic poly(1-butene)/poly(propylene-co-1-butene -co-ethylene) blends by digital pulsed force mode in atomic force microscopy. SILVA, Silvana da; COSTA, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. Evento Internacional: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise/ I Simpósio Brasileiro de Microscopia Aplicada às

Ciências Forenses. Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de agosto de 2005.

2 - Phase identification in isotactic poly(1-butene) poly(propylene-co-ethylene-co-1-butene) blends by digital pulsed force mode in SPM. SILVA, Silvana da; COSTA, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. Evento Internacional: Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy. In CD. Ouro Preto – MG, 18 a 20 de abril de 2005.

3 - Melting behavior and isothermal crystallization of poly(1-butene)/poly(propylene-co-ethylene-co-1-butene) blends. SILVA, Silvana da; Gonçalves, M. C. Evento Internacional: X International Macromolecular Colloquium. Gramados – RS, 10 a 13 de abril de 2005.

4 - Morphology of polybutene-1/poly(propylene-co-ethylene-co-1-butene) blends. SILVA, Silvana da; COSTA, C. A. R.; Gonçalves, M. C. Evento Internacional: Brazilian MRS Meeting 2004 – III encontro da SBPmat: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Foz do Iguaçu – PR, 10 a 13 de outubro de 2004.

5 - Efeito da modificação de superfícies de polímeros na obtenção de compósitos polímero-sulfeto de cobre. SILVA, Silvana da; KUNITA, Marcos Hiroiuiqui; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. X Encontro de química da região sul/ Química & Indústria: Conhecimento e qualidade de vida. Joinville – SC, 06 a 08 de novembro de 2002.

6 - Modificação de superfície polimérica para obtenção de compósitos eletricamente condutores. SILVA, Silvana da; KUNITA, Marcos Hiroiuiqui; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. XI EAIC Encontro anual de Iniciação Científica. Maringá – PR, 01 a 04 de outubro de 2002.

7 - Modificação de filmes de polisulfona e poli(tereftalato de etileno) por radiação UV para impregnação de sulfeto de cobre. SILVA, Silvana da; KUNITA, Marcos Hiroiuiqui; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/Reflexão Críticas e Perspectivas. Poços de Calda – MG, 20 a 23 de maio de 2002.

8 - Modificação de superfície de PEBD e PSf para obtenção de compósitos com baixa resistividade elétrica. SILVA, Silvana da; HUNITA, Marcos Hirouiuiqui; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. IX Encontro de Química da Região Sul/A Química e os Recursos Naturais, SBQ-SUL, Londrina – PR, 7 a 9 de novembro de 2001.

9 - Obtenção de compósitos através da incorporação de sulfetos metálicos em polímeros. SILVA, Silvana da; KUNITA, Marcos Hirouiuiqui; MUNIZ, Edvani Curti; RUBIRA, Adley Forti. X Encontro de Iniciação Científica/ I Encontro de pesquisa da UEPG/ Ciências Exatas e da Terra Engenharias. Ponta Grossa – PR, 17 a 19 de setembro de 2001.

4. Outros

4.1 Estágios:

Claspar, setor de análises químicas de Maringá – PR. Classificação físico-química de produtos amiláceos e óleo de menta cristalizado. Período de 22/01 à 18/02/2002 – 137 horas de estágio.

4.2 Cursos científicos:

1 - 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Instituição promotora: SBQ; Poços de Caldas-MG, 20 a 23 de maio de 2002

2 - X Encontro de química da região sul. Instituição promotora: UNIVILE; Joinville-SC, 06 a 08 de novembro de 2002.

- 3 - XI EAIC encontro anual de iniciação científica. Instituição promotora: Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, 01 a 04 de outubro de 2002
- 4 - Visita a UEM, divulgar para integrar, integrar para conhecer. Instituição promotora: Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, 31/07 a 02/08 de 2002.
- 5 - IX Encontro anual de química da região sul. Instituição promotora: Universidade Estadual de Londrina – UEL. Londrina-PR, 7 a 9 de novembro de 2001.
- 6 - X Encontro anual de iniciação científica. Instituição promotora: Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG. Ponta Grossa-PR, 17 a 19 de setembro de 2001.
- 7 – XVII Semana de química. Instituição promotora: Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, 18 a 22 de junho de 2001.
- 8 - XVI Semana de química. Instituição promotora: Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, 27/11 a 01/12 de 2000.
- 9 - XV Semana de química. Instituição promotora: Universidade Estadual de Maringá - UEM; Local. Maringá-PR, 14 a 18 de junho de 1999.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas blendas cristalinas de poli(1-buteno) com o copolímero de poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno). A influência do tempo de envelhecimento nas características estruturais e nas propriedades térmicas e mecânicas do iPB puro e das blendas de iPB/copolímero foram estudados por difratometria de raios X, termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). O efeito da adição de copolímero e das condições de cristalização sobre a morfologia dos cristais de iPB foi avaliada por microscopia óptica (MO) e por microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM). A estabilidade térmica apresentada pelas blendas de iPB/copolímero foi similar à dos polímeros puros. O iPB recém-preparado apresentou cristais de forma II que foram transformados em cristais termodinamicamente estáveis de forma I com o envelhecimento à temperatura ambiente. O grau de cristalinidade obtido para os cristais de forma II e I não foi alterado com a adição de copolímero. Porém, o módulo de armazenamento aumentou com o tempo de envelhecimento e reduziu com o aumento da concentração de copolímero. O iPB apresentou morfologia esferulítica nas diferentes condições de cristalização utilizadas, porém a temperatura de cristalização afetou a densidade de núcleos e a taxa de cristalização. As técnicas microscópicas evidenciaram a segregação do copolímero entre os feixes de lamelas e entre os esferulitos de iPB. Em blendas com concentração superior a 30% de copolímero foram identificados domínios de segregação de fases no estado fundido e que o processo de cristalização ocorreu a partir de nucleação heterogênea. Foi também observado que a transição cristalina do iPB alterou a morfologia das blendas, promovendo a distribuição mais uniforme dos domínios da fase amorfa entre os cristais de iPB. Os parâmetros de Avrami calculados confirmaram a formação de estruturas esferulíticas e a sobreposição de nucleação primária e secundária com o crescimento dos esferulitos. Concluindo, o conjunto de resultados obtidos permite propor que blendas de iPB/poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno) apresentaram miscibilidade parcial em concentrações de copolímero inferiores à 20% e imiscibilidade em concentrações mais altas.

ABSTRACT

In this work crystalline blends of isotactic poly(1-butene) and poly(propylene-co-1-butene-co-ethylene) copolymer has been studied. The effect of aging time on the structural and thermal characteristics of these blends has been investigated by X-ray diffraction, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The effect of the addition of copolymer as well as the crystallization conditions on the morphology of iPB crystals was evaluated by polarized light microscopy (OM) and atomic force microscopy in digital pulsed force mode (DPFM). The thermal stability presented by the blends of iPB/copolymer was closed to that one of the pure copolymer. The as-crystallized iPB sample showed crystals of the kinetically favored tetragonal form II, which were transformed to the stable hexagonal crystalline form I with increasing aging time at room temperature. The degree of crystallinity for form II crystals did not change with the addition of the copolymer. However, storage modulus was increased with the increase of the aging time and decreased with the increase of the copolymer concentration. The iPB samples presented spherulitic morphology for different crystallization conditions, however, the crystallization temperature affected the nucleus density and crystallization rate. The microscopic techniques demonstrated that the copolymer segregation occurred between iPB crystalline lamellae and at the interspherulitic regions. In blends containing copolymer concentration higher than 30wt% it were identified phase segregation domains in the melt state and that the crystallization process occurred through heterogeneous nucleation. It was also observed that the iPB crystalline transformation changed the blend morphology, promoting a more uniform distribution of amorphous phase domains in the iPB crystals. The Avrami parameters calculated confirmed the formation of spherulitic structures and the combination of primary and secondary nucleation during the spherulite growing. Based on the obtained results, it is proposed that the iPB/ poly(propylene-co-1-butene-co-ethylene) blends presented partial miscibility at copolymer concentration lower than 20% and immiscibility at higher copolymer concentrations.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases de uma sistema polimérico binário. ² -----	2
Figura 2: Ilustração esquemática do processo de nucleação e crescimento das lamelas cristalinas de um polímero semi-cristalino. -----	6
Figura 3: Ilustração esquemática da segregação da fase amorfa no processo de cristalização. -----	8
Figura 4: Diagrama esquemático do processo de cristalização como uma função do tempo. -----	16
Figura 5: Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica. -----	28
Figura 6: Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força do cantilever (linha contínua) durante um período de modulação. ⁵¹ -----	30
Figura 7: Curvas termogravimétricas das blendas de iPB/copolímero com diferentes composições de copolímero, e dos polímeros puros. -----	31
Figura 8: Difrátogramas de raios X de amostras de iPB analisadas em função do tempo de envelhecimento e para o poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno). -----	35
Figura 9: Difrátogramas de raios X para a blenda de iPB/copolímero 95/5 analisada em função do tempo de envelhecimento. -----	35
Figura 10: Difrátogramas de raios X para o iPB e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos de amostras sem envelhecimento. -----	37
Figura 11: Difrátogramas de raios X para o iPB e blenda de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos após 720 horas de envelhecimento. -----	37
Figura 12: Difrátogramas de raios X para o iPB e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos após 48 horas de envelhecimento. -----	40
Figura 13: Curvas de DSC para o iPB em função do tempo de envelhecimento. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento. -----	44
Figura 14: Curvas de DSC para a blenda de iPB/copolímero 95/5 analisada em função do tempo de envelhecimento. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento. -----	44
Figura 15: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado imediatamente após o resfriamento. -----	47
Figura 16: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao resfriamento. -----	49
Figura 17: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado imediatamente após o resfriamento. -----	49
Figura 18: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado após 720 horas de envelhecimento. -----	51
Figura 19: Curvas de E' e de E'' em função da temperatura para o iPB sem envelhecimento e após 720 horas de envelhecimento. -----	56
Figura 20: Curvas de E' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisados sem envelhecimento. -----	57
Figura 21: Curvas de E' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisados após 720 horas de envelhecimento. -----	57

Figura 22: Curvas de E'' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisados sem envelhecimento.-----	59
Figura 23: Curvas de E'' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisadas após 720 horas de envelhecimento.-----	59
Figura 24: Micrografias obtidas após a cristalização isotérmica do iPB em temperaturas de (a) 71, (b) 75 e (c) 79°C. -----	62
Figura 25: Micrografias ópticas dos cristais de iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizadas isotermicamente a 73°C. (a) iPB e blendas: (b) 95/5, (c) 90/10 e (d) 70/30. -----	63
Figura 26: Micrografias ópticas dos cristais de iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizadas isotermicamente a 73°C. Blendas: (a) 60/40, (b) 50/50 e (c) 40/60.-----	63
Figura 27: Micrografias ópticas da blenda de iPB/copolímero 60/40 no estado fundido (a) e durante a cristalização isotérmica à 79°C (b).-----	64
Figura 28: Micrografias das amostras preparadas por fusão a 150°C seguida de resfriamento à 20 °C min ⁻¹ até a temperatura ambiente: iPB (a) e blendas iPB/copolímero 95/5 (b), 90/10 (c), 80/20 (d), 70/30 (e) e 60/40 (f).-----	66
Figura 29: Micrografias de força atômica (DPFM) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero. Imagens de topografia: (a) iPB, (d) 95/5 e (g) 70/30. Imagens de rigidez: (b) iPB, (e) 95/5 e (h) 70/30. Imagens de adesividade: (c) iPB, (f) 95/5 e (i) 70/30. Amostra analisada sem envelhecimento. -----	68
Figura 30: Micrografias de força atômica (DPFM) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero. Imagens de topografia: (a) iPB, (d) 95/5 e (g) 70/30. Imagens de rigidez: (b) iPB, (e) 95/5 e (h) 70/30. Imagens de adesividade: (c) iPB, (f) 95/5 e (i) 70/30. Amostra analisada após 720 horas de envelhecimento. -----	71
Figura 31: Conjunto de imagens obtidas durante o processo de cristalização da blenda 95/5, cristalizada isotermicamente a 73°C. Intervalo das imagens de 15 s. -----	74
Figura 32: Número de núcleos em função do tempo para amostras de iPB (a) e blendas 90/10 (b), 70/30 (c) e 50/50 (d), em diferentes temperaturas de cristalização isotérmica: 71, 73, 75, 77 e 79°C. -----	76
Figura 33: Variação do raio do esferulito em função do tempo para o iPB isotermicamente cristalizado em diferentes temperaturas. -----	78
Figura 34: Taxa de crescimento radial dos esferulitos $G \times 10^3$ ($\mu\text{m s}^{-1}$) em função da temperatura de cristalização, para o iPB e blendas de iPB/copolímero. -----	79
Figura 35: Curvas de DSC de fluxo de calor em função do tempo para o iPB cristalizado em diferentes temperaturas. -----	83
Figura 36: Curvas de DSC de fluxo de calor em função do tempo para o iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizados isotermicamente a 73°C. -----	83
Figura 37: Cristalização relativa em função do tempo de cristalização para o iPB cristalizado em diferentes temperaturas. -----	84
Figura 38: Cristalização relativa em função do tempo para o iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizados isotermicamente a 73°C. -----	84
Figura 39: Taxa de cristalização, G' , para o iPB e blendas de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização. -----	85
Figura 40: $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ para o iPB em função da temperatura de cristalização.---	87
Figura 41: $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ para o iPB e blendas de iPB/copolímero em função da composição ($T_c = 73^\circ\text{C}$). -----	87
Figura 42: Variação do raio do esferulito em função do tempo para o iPB e blendas cristalizados a 73°C. -----	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Tipo de cristal, conformação helicoidal, ângulo de difração de raios X e temperatura de fusão para as quatro formas cristalinas do iPB.-----	18
Tabela II: Valores de T_i , T_{imd} e T_f , retirados das curvas termogravimétricas (Figura 7) para blendas de iPB/copolímero com diferentes composições de copolímero, assim como para os polímeros puros.-----	32
Tabela III: Ângulo de difração de raios X (2θ) e plano cristalino das estruturas cristalinas do poli(1-buteno) isotático.-----	34
Tabela IV: Grau de cristalinidade para os cristais de forma II, $X_{C II}$, e de forma I e/ou I', $X_{C I,I'}$, para as amostras de iPB e blendas analisadas imediatamente após o tratamento térmico e após 720 horas de envelhecimento, respectivamente. Grau de transformação, $\varepsilon_{II \rightarrow I,I'}$, para as amostras de iPB e blendas analisadas após 48 horas de envelhecimento.-----	40
Tabela V: Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔT_g), temperatura de cristalização (T_c), temperaturas de fusão ($T_{m II}$ e $T_{m I}$) e graus de cristalinidade ($X_{C II}$ e $X_{C I}$), obtidos a partir das curvas de DSC do iPB e das blendas.-----	54
Tabela VI: Temperaturas de transição vítrea ($T_{g II}$ e $T_{g I}$) e módulos de armazenamento (E'_{II} e E'_I) a 30°C, obtidos a partir das curvas de DMA do iPB e das blendas.-----	60
Tabela VII: Taxa de crescimento radial de esferulitos (G) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero cristalizadas em diferentes temperaturas.-----	79
Tabela VIII: Expoente n de Avrami para as blendas de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização (T_c).-----	88
Tabela IX: Coeficiente k de Avrami para as blendas de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização (T_c).-----	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

iPB	Poli(1-buteno) isotático
Copolímero	Poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DPFM	Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital
OM	Microscopia ótica
TG	Termogravimetria
A_{amorfa}	Área do halo amorfo
$A_{\text{cristalina}}$	Área sob o pico cristalino
A_t	Área sob a curva de cristalização após um tempo t
A_{∞}	Área total da curva de cristalização
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔG^*	Energia livre necessária para a formação do núcleo de tamanho crítico
ΔS	Entropia
ΔH	Entalpia
ΔH_m	Entalpia de fusão
$\Delta H_m^{\circ I}$	Entalpia de padrão de fusão dos cristais de forma I
$\Delta H_m^{\circ II}$	Entalpia de padrão de fusão dos cristais de forma II
ΔT_g	Largura da transição vítrea
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E_d	Energia livre para a ativação e transporte de macromoléculas na interface líquido-núcleo
$\varepsilon_{I \rightarrow I'}$	Grau de transformação
F_{max}	Força máxima
ϕ_1	Fração de volume do componente amorfo
ϕ_2	Fração de volume do componente cristalino
G	Taxa de crescimento dos esferulitos
G'	Taxa de cristalização
γ	Espessura de lamela do cristal
I_I	Área relativa aos cristais de forma I
I_{II}	Área relativa aos cristais de forma II
k	Constante cinética de Avrami
n	Expoente de Avrami

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

N	Taxa de nucleação
R	Raio do esferulito
T_c	Temperatura de cristalização
T_{ci}	Temperatura de cristalização isotérmica
T_f	Temperatura final de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{gI}	Temperatura de transição vítrea dos cristais de forma I
T_{gII}	Temperatura de transição vítrea dos cristais de forma II
T_i	Temperatura inicial de degradação
T_{mI}	Temperatura de fusão dos cristais de forma I
T_{mII}	Temperatura de fusão dos cristais de forma II
T_m	Temperatura de fusão
T_m^o	Temperatura de fusão no equilíbrio
$T_{m,eq}$	Temperatura de fusão no equilíbrio da mistura
T_{max}	Temperatura de taxa máxima de cristalização
T_{tmd}	Temperatura de máxima degradação
t	Tempo
t_0	Tempo de indução
t_i	Tempo de incubação
$t_{1/2}$	Tempo de meia cristalização
t_{max}	Tempo de cristalização máxima
t_{final}	Tempo final de cristalização
V_1	Volume molar do componente amorfo
V_2	Volume molar do componente cristalino
X_{cI}	Grau de cristalinidade dos cristais de forma I
X_{cII}	Grau de cristalinidade dos cristais de forma II
$X(t)$	Cristalinidade no tempo t
X_{∞}	Cristalinidade total
$\chi_{1,2}$	Parâmetro de interação de Flory-Huggins

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Mecanismo de separação de fases	2
1.1.1	Decomposição espinodal	3
1.1.2	Nucleação e crescimento	3
1.2	Cristalização	4
1.3	Influência da cristalização e da segregação de fases sobre a morfologia de blendas poliméricas	7
1.3.1	Blendas imiscíveis	9
1.3.2	Blendas miscíveis	10
1.4	Cinética de cristalização	12
1.4.1	Taxa de nucleação (N)	13
1.4.2	Taxa de crescimento de esferulitos (G)	14
1.4.3	Teoria cinética de Avrami	15
1.5	Poli(1-buteno) isotático	18
2	OBJETIVO	22
3	PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1	Materiais	23
3.2	Preparação das blendas	23
3.3	Termogravimetria (TG)	24
3.4	Difratometria de raios X	24
3.5	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	25
3.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	25
3.6.1	Método 1 – Comportamento térmico em função do tempo de envelhecimento	25
3.6.2	Método 2 – Comportamento térmico em função da composição	26
3.6.3	Método 3 – Cristalização isotérmica	26
3.7	Microscopia ótica de luz polarizada (OM)	26
3.8	Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM)	27
3.8.1	Descrição da microscopia de força atômica	28

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Termogravimetria (TG)	31
4.2	Difratometria de raios X	33
4.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	41
4.3.1	Comportamento térmico em função do tempo	42
4.3.2	Comportamento térmico em função da composição	46
4.4	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	55
4.5	Morfologia	61
4.6	Microscopia de força atômica com módulo de força pulsada digital (DPFM)	67
4.7	Cinética de cristalização	73
4.7.1	Cristalização isotérmica por Microscopia ótica de luz polarizada (OM)	73
4.7.1.1	Nucleação	75
4.7.1.2	Crescimento	77
4.7.2	Cristalização isotérmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	81
5	CONCLUSÕES	91
6	APÊNDICE	94
7	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A preparação de blendas poliméricas constitui o principal caminho para combinar as características de diferentes polímeros e assim obter materiais poliméricos com novas propriedades.¹ Para isto, as características individuais de cada componente polimérico, bem como o método de preparação e o equilíbrio termodinâmico são fatores importantes que influenciam as propriedades finais das blendas.²

Blendas poliméricas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis. Blendas miscíveis podem apresentar propriedades mecânicas melhoradas em relação às propriedades de cada polímero. Já as blendas originadas a partir de polímeros imiscíveis apresentam separação de fases, sendo suas propriedades dependentes da morfologia e adesão interfacial. Algumas blendas são classificadas como compatíveis; o termo compatível é geralmente empregado para blendas comercialmente atrativas, devido às propriedades superiores do material final.²

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser definida em termos do equilíbrio termodinâmico, onde devem ser consideradas algumas variáveis como temperatura, pressão, massa molar e estrutura molecular. A taxa em que o equilíbrio termodinâmico é atingido depende das características do sistema, das interações polímero-polímero, bem como da difusividade dos polímeros.²

A miscibilidade pode ser definida pela mistura uniforme em nível molecular, podendo ser promovida por interações específicas entre os polímeros, tais como pontes de hidrogênio e forças de dipolo.³ Uma maneira de determinar a miscibilidade de blendas é pela avaliação da energia livre de Gibbs ou de mistura (ΔG). A miscibilidade está associada a um valor negativo de energia livre de mistura que depende do balanço entre a entalpia de mistura (ΔH) e entropia de mistura (ΔS) do sistema. A contribuição do termo entrópico na energia livre geralmente diminui com o aumento da massa molar dos polímeros envolvidos. Entretanto, devido a um pequeno ganho de entropia de mistura, a miscibilidade é fortemente dependente do

termo entálpico. Geralmente, as blendas são consideradas miscíveis quando o valor de ΔH é menor ou igual a zero e imiscíveis quando o valor de ΔH é maior que zero. Além disso, a estabilidade de uma mistura polimérica deve ser verificada a partir da análise da derivada segunda da energia livre do sistema em relação à composição, com temperatura e pressão fixas. Desta forma, a existência de uma única fase é a condição mais estável quando a derivada segunda da energia livre for positiva.^{2,3}

1.1 MECANISMO DE SEPARAÇÃO DE FASES

Um sistema binário inicialmente formado por uma fase homogênea pode separar fases por dois mecanismos distintos, como indicado esquematicamente na Figura 1.²

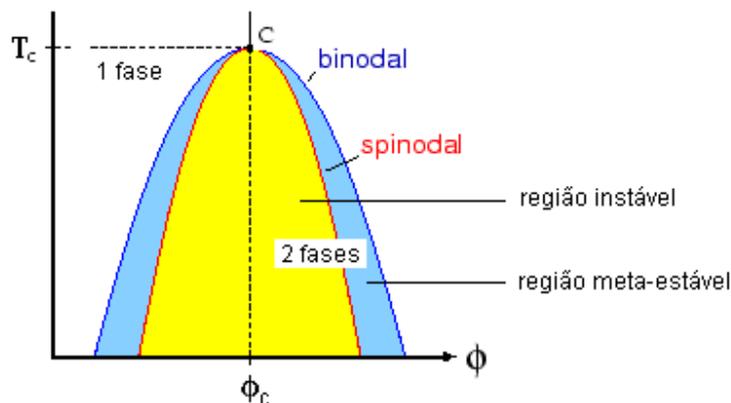


Figura 1: Diagrama de fases de uma sistema polimérico binário.²

O diagrama de fases binário apresentado é chamado de UCST (upper critical solution temperature). Neste tipo de diagrama, a miscibilidade entre os dois componentes é favorecida pelo aumento da temperatura. Entretanto, muitas blendas separam fases com o aumento da temperatura, apresentando assim um ponto crítico que corresponde à temperatura mais baixa de separação de fases (lower critical solution temperature, LCST).²

De acordo com o diagrama de fases apresentado, pode-se observar três regiões: região homogênea, meta-estável e instável. Uma mistura inicialmente miscível, localizada na região homogênea do diagrama, pode ser levada à separação de fases pela mudança da temperatura ou remoção de um dos componentes. O mecanismo de separação irá depender da localização da temperatura final da mistura no diagrama de fases, ou seja, se está localizada entre as curvas binodal e espinodal (região meta-estável), ou inteiramente dentro da curva espinodal (região instável). Na região instável o mecanismo de separação é chamado de decomposição espinodal (DS), enquanto que na região meta-estável a separação de fases ocorre através de um mecanismo conhecido como nucleação e crescimento (NC).²

1.1.1 DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL

O mecanismo de separação de fases por decomposição espinodal apresenta variação da composição e do tamanho dos domínios formados em função do tempo. Neste mecanismo ocorre a formação uma estrutura co-contínua tridimensional, que permite combinar o melhor desempenho de cada componente da blenda, sem que as propriedades individuais sejam afetadas pela presença do outro polímero.

A decomposição espinodal pode apresentar três estágios. No início ocorrem flutuações de concentração com amplitude crescente e comprimento de onda de flutuações constante. Neste estágio a morfologia é constituída por duas fases interconectadas. No estágio intermediário o comprimento de onda e a sua amplitude aumentam com o tempo, podendo ocorrer coalescência das fases. No estágio final da separação, as fases podem se romper em domínios esféricos ou coalescer formando macrodomínios esféricos.

1.1.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

O início da separação de fases da região meta-estável do diagrama (Figura 1) requer um gasto inicial de energia para a formação dos núcleos. Uma vez que os

núcleos são formados, há um decréscimo de energia livre e os núcleos crescem espontaneamente. No processo de nucleação e crescimento a composição dos domínios formados é independente do tempo. Por isso, uma vez que os núcleos são formados, estes crescem somente em extensão.²

Este tipo de segregação de fases resulta em uma morfologia dispersa, ocorrendo a formação de uma fase contínua denominada de matriz polimérica e uma fase descontínua ou dispersa. Neste caso, as propriedades destas blendas são definidas pela matriz polimérica. O aumento da concentração do componente da fase dispersa promove aumento desta fase, que pode percolar e promover a inversão de fases.^{2,22}

O processo de segregação de fases por nucleação e crescimento também pode ocorrer pela presença de um polímero semi-cristalino na blenda, independentemente da miscibilidade. Para melhor compreensão deste mecanismo de separação de fases é importante conhecer primeiramente o processo de cristalização de um polímero semi-cristalino puro.⁵

1.2 CRISTALIZAÇÃO

A cristalização de polímeros semi-cristalinos tem enorme importância tecnológica. Para um polímero, muitos fatores podem afetar a taxa e a extensão de sua cristalização. Entre eles, as variáveis de processamento, a ocorrência de orientação do fundido e a temperatura de fusão. Outros fatores são a taticidade e a massa molar do polímero, a quantidade de ramificação na cadeia e a presença de aditivos, tais como agentes nucleantes.⁴

O processo de cristalização de polímeros semi-cristalinos pode ser avaliado a partir de parâmetros termodinâmicos, considerando a contribuição entálpica e entrópica do sistema. Um polímero fundido consiste de cadeias aleatórias e emaranhadas. Estas têm maior entropia e possuem maior número de conformações disponíveis, em relação à sua forma estendida ou organizada. O maior valor de entropia proporciona um menor valor de energia livre de Gibbs. Quando o fundido é

resfriado abaixo da temperatura de fusão o polímero pode cristalizar, resultando em um maior grau de ordem e, conseqüentemente, em uma menor entropia. Se a magnitude da mudança de entalpia é maior que o produto da variação de entropia com a temperatura de fusão o processo de cristalização pode ser termodinamicamente favorecido.⁴

Porém, a contribuição termodinâmica é estritamente aplicada a processos que atingem o equilíbrio, os quais em geral são muito lentos. Para polímeros resfriados rapidamente a partir do fundido a cristalização pode ser controlada pela cinética, sendo agora importante a taxa em que ocorre a nucleação e o crescimento dos cristais.⁴

A cristalização é uma transição de fases de primeira ordem, usualmente descrito em termos de nucleação e subsequente crescimento de uma nova fase dentro da fase existente. O início do processo ocorre com a formação de um núcleo de tamanho crítico.^{5,6,7,15} Segmentos de cadeias formam o núcleo cristalino (agregado) por interações reversíveis de associação e dissociação. Abaixo da temperatura de fusão os núcleos podem crescer continuamente em uma fase cristalina estável, quando os mesmos atingem a dimensão mínima necessária para seu crescimento, denominada de dimensão crítica.⁷

Além da formação dos núcleos primários, durante o crescimento dos esferulitos pode ocorrer um processo chamado de nucleação secundária. Esta nucleação se dá pela cristalização de segmentos de cadeia a partir da estrutura cristalina formada, como também em áreas amorfas entre as lamelas cristalinas. O processo de nucleação secundária produz aumento da cristalinidade e da densidade do cristal.^{5,15}

Após a formação do núcleo primário, as cadeias cristalizáveis do polímero semi-cristalino vão se dobrando perpendicularmente em relação a uma superfície, formando as lamelas cristalinas, como mostrado na Figura 2. As lamelas crescem mais ou menos radialmente a partir do núcleo, ou pelo desenvolvimento de uma lamela de cristal que continuamente se ramifica e cresce. A simetria esférica estende-se diretamente a partir do centro do esferulito.^{6,8, 9,15}

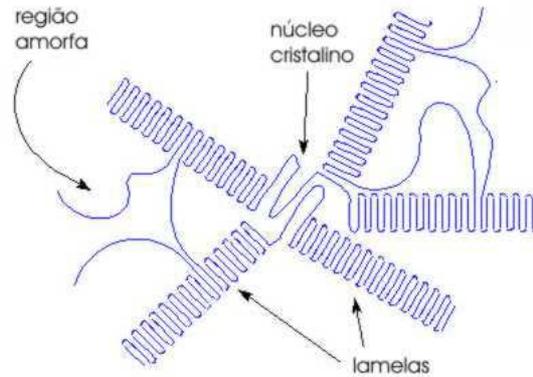


Figura 2: Ilustração esquemática do processo de nucleação e crescimento das lamelas cristalinas de um polímero semi-cristalino.¹⁰

Durante o crescimento das lamelas dos esferulitos ocorre a segregação de cadeias e segmentos de cadeias que não se organizam na estrutura cristalina.^{6,8,9} As cadeias ou segmentos de cadeia macromolecular rejeitados são chamados de fase amorfa, podendo ser moléculas de baixa massa molar, segmentos atáticos, pontas de cadeia e segmentos contendo incompatibilidade estrutural. Esta fase amorfa rejeitada difunde para regiões interlamelares ou interfibrilares, retardando assim o crescimento das lamelas e conseqüentemente do esferulito.^{8,11}

Um parâmetro importante em relação à segregação da fase amorfa é o coeficiente de difusão no fundido. Este coeficiente de difusão é fortemente dependente da temperatura de cristalização e da massa molar das macromoléculas da fase amorfa. O aumento da temperatura de cristalização e a redução de massa molar são fatores responsáveis pelo aumento deste coeficiente.^{8,11,12,13}

Como mencionado anteriormente, a cristalização de polímeros semicristalinos pode ser influenciada pela presença de aditivos, que podem interferir no processo de nucleação e de crescimento do cristal. Neste caso, o processo de nucleação pode ocorrer homogênea ou heterogeneamente. A nucleação heterogênea envolve menor energia em relação à nucleação homogênea. Geralmente, a nucleação homogênea se inicia a partir de uma única fase, gerando núcleos primários que se formam a partir de gradientes de concentração no estado fundido ou pelo

alinhamento espontâneo das macromoléculas.^{15,27} Já a nucleação heterogênea ocorre na presença de heterogeneidades tais como, agentes nucleantes, catalisadores ou domínios do componente polimérico segregado, e se inicia na interface entre as fases. Este processo de nucleação ocorre apenas quando a interface formada entre a matriz semi-cristalina e a fase dispersa possuir baixa energia interfacial.^{5,7,15} De acordo com Hoffman e Lauritzen, quando as heterogeneidades presentes no fundido interagem fracamente com o polímero semi-cristalino, estas são incapazes de induzir a nucleação, não interferindo no processo de nucleação do polímero semi-cristalino.¹⁴

A influência de um segundo componente sobre o crescimento dos esferulitos de um polímero semi-cristalino será discutida mais detalhadamente a seguir.

1.3 INFLUÊNCIA DA CRISTALIZAÇÃO E DA SEGREGAÇÃO DE FASES SOBRE A MORFOLOGIA DE BLENDA POLIMÉRICAS

Em blendas cristalinas, a influência de um componente sobre a cristalização do segundo depende da estrutura química dos polímeros, da miscibilidade e da composição da blenda, como também, da cinética de cristalização.^{11,15,16} A estrutura cristalina é responsável pelas propriedades do produto final. Portanto, o conhecimento da cinética de cristalização é crucial para designar a morfologia e as propriedades do material polimérico.¹⁷

Quando ocorre a separação de fases sólido-líquido, a morfologia é dependente da distância na qual as macromoléculas não cristalizáveis são excluídas frente ao crescimento do cristal. Com o resfriamento do fundido abaixo da temperatura de fusão, ocorre a difusão do componente cristalizável para o crescimento do cristal e simultânea rejeição do componente amorfo.^{5,18,25} Desta forma, a segregação das fases pode resultar nas morfologias apresentadas esquematicamente na Figura 3.⁵

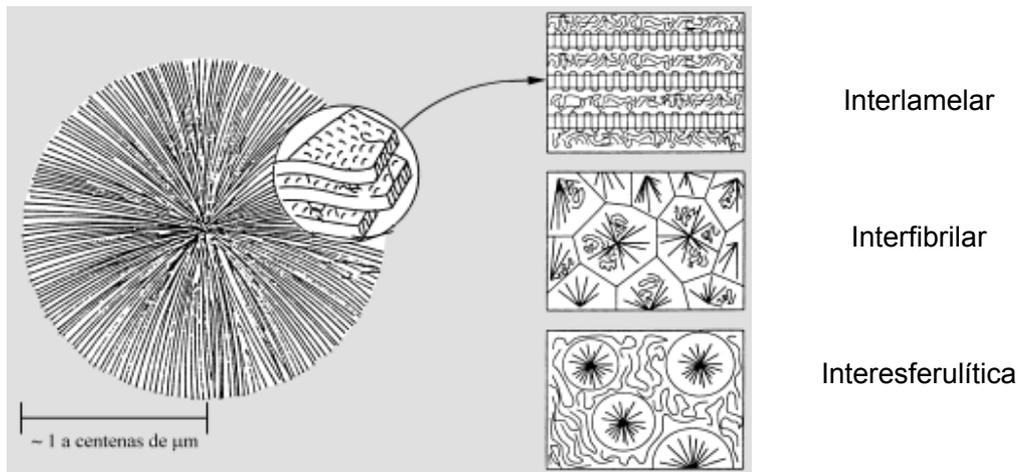


Figura 3: Ilustração esquemática da segregação da fase amorfa no processo de cristalização.

A morfologia esferulítica de blends cristalinos foi descrita por Keith e Padden em termos da taxa de crescimento do esferulito e da taxa de difusão do polímero adicionado frente ao crescimento do cristal.^{8,11,12}

Quando a difusão da fase amorfa é menor que a taxa de crescimento do esferulito a segregação ocorre nas áreas interlamelares, enriquecendo de polímero amorfo a parte amorfa do polímero semi-cristalino. Neste caso, as macromoléculas do polímero amorfo são confinadas e deformadas pelo cristal, sendo o raio de giração dependente da distância de separação entre as lamelas. Este confinamento limita sua mobilidade e, portanto, confere às cadeias uma menor entropia conformacional. Entretanto, quando as macromoléculas do componente não cristalizável são parcialmente confinadas entre as lamelas, a segregação da fase amorfa ocorre na região interfibrilar. Neste caso, a cristalização impede a separação de fases devido à restrição da mobilidade do constituinte amorfo. Em alguns casos, não ocorre a separação dos constituintes, ocorrendo a formação de uma fase homogênea supersaturada.^{5,19}

Por outro lado, quando a taxa de crescimento radial do esferulito é menor que o coeficiente de difusão da fase amorfa, a fase amorfa é então expelida para fora do esferulito. Neste caso, ocorre o desenvolvimento de um gradiente de composição e

o polímero amorfo é segregado ao redor da superfície do esferulito em crescimento, na região interesferulítica.⁵

Da mesma maneira que nas blendas envolvendo um polímero amorfo e semi-cristalino, a morfologia de blendas em que ambos os polímeros são semi-cristalinos é dependente das características termodinâmicas e cinéticas envolvidas na cristalização dos polímeros. Na cristalização a partir do estado fundido, um dos componentes pode se comportar como um diluente polimérico do outro polímero, como também pode atuar como agente nucleante da cristalização.⁶ O estudo da cinética de cristalização e da morfologia destas blendas leva em consideração a composição da blenda e a temperatura de cristalização de ambos os polímeros, assim como o efeito da cristalização de um dos polímeros sobre o comportamento de cristalização do outro.^{20,21}

1.3.1 BLENDA IMISCÍVEIS

Blendas imiscíveis caracterizam-se por apresentar duas ou mais fases. Portanto, é de se esperar que as características destas blendas sejam diretamente influenciadas pela estrutura química dos componentes individuais, massa molar e pela composição das fases.²

Em blendas parcialmente miscíveis ou completamente imiscíveis constituídas por um polímero semi-cristalino e um amorfo, o componente amorfo pode ser segregado como fase dispersa. Os domínios de separação de fases são constituídos pelo polímero amorfo puro, se os componentes forem amplamente imiscíveis, ou pode conter pequenas quantidades do polímero cristalizável, se existir algum grau de miscibilidade. Os domínios dispersos podem estar presentes no fundido, antes da ocorrência de cristalização, ou podem se desenvolver depois da solidificação do componente cristalizável, sendo dependente do diagrama de fases do sistema e das condições de solidificação. Geralmente, os dois tipos de blendas são tratados como semelhantes, uma vez que o principal efeito do polímero amorfo na cristalização se deve ao distúrbio causado pelos domínios dispersos no crescimento dos esferulitos.⁵

Blendas imiscíveis apresentam temperaturas de transição vítrea características das fases presentes. Quando ocorre algum tipo de interação entre os polímeros a T_g correspondente de cada fase dependerá da sua composição, do grau de interação entre os polímeros, assim como da mobilidade das macromoléculas presentes em cada fase.²

As propriedades de blendas imiscíveis são também fortemente dependentes da escala de dispersão das fases poliméricas e da composição das mesmas, que por sua vez são influenciadas pelas interações entre os polímeros e pelas condições de processamento. Como já comentado, o processo de separação de fases e o de cristalização são aspectos inter-relacionados na determinação da morfologia final.^{22,23,24} Portanto, a dispersão do polímero amorfo na microestrutura final pode resultar em morfologias distintas.^{25,26}

A cristalização em blendas contendo fases segregadas ocorre na presença de domínios não cristalinos dispersos. Durante a solidificação os domínios dispersos devem ser rejeitados e/ou ocluídos pelos esferulitos em crescimento, o que perturba o crescimento desses esferulitos. Parte da energia necessária para a cristalização é gasta na oclusão, rejeição e/ou deformação da fase segregada. Desta forma, a adição do polímero amorfo ao semi-cristalino geralmente diminui a taxa de crescimento de esferulitos.^{5,27}

Portanto, os fatores básicos que governam a morfologia final são a posição relativa das curvas binodais, espinodais e das temperaturas de cristalização, a razão entre as taxas de cristalização e de separação de fases e a razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a difusão do componente amorfo.

1.3.2 BLENDA MISCÍVEIS

Em blendas miscíveis constituídas por um polímero semi-cristalino e um amorfo, a cristalização a partir do estado fundido induz segregação de fases sólido-líquido. Esta segregação ocorre pela formação de núcleos cristalinos e seu subsequente crescimento dentro da fase fundida homogênea. Neste caso, a

cristalização é bastante afetada pela presença do outro componente (polímero amorfo) que pode ser excluído dos cristais para as regiões interfibrilares, interlamelares e/ou interlamelar.^{13,27}

Quando a fase amorfa do polímero semi-cristalino permanece miscível com o polímero amorfo após a cristalização, a região interlamelar será constituída de uma mistura homogênea entre os polímeros. A distância entre os centros de duas lamelas adjacentes irá aumentar com o aumento da fração do componente amorfo, a uma dada temperatura de cristalização. Quando isto ocorre é observada apenas uma única temperatura de transição vítrea.^{5,11}

A adição de um polímero amorfo de maior T_g modifica a temperatura necessária para o movimento e transporte de segmentos na interface sólido-líquido, alterando a temperatura em que a cristalização ocorre.¹¹ Isto contribui para a redução da mobilidade das cadeias no estado fundido e, conseqüentemente, a taxa de crescimento de cristais decresce com o aumento do conteúdo de polímero amorfo na blenda.⁵

Já a adição de um polímero amorfo de menor temperatura de transição vítrea causa diminuição da temperatura de transição vítrea da blenda, com o aumento do conteúdo do polímero não cristalizável. Esta redução da T_g promove aumento da mobilidade do componente cristalizável e favorece sua cristalização, o que geralmente resulta no aumento da taxa de cristalização do polímero semi-cristalino.^{5,15} Além disso, as interações estabelecidas entre os componentes causa decréscimo na temperatura de fusão o que diminui o intervalo de temperatura para a cristalização.^{1,5,15}

A temperatura de fusão no equilíbrio é definida como a temperatura de fusão de um conjunto de cristais que se encontram em equilíbrio com o polímero fundido; Neste caso, o tamanho dos cristais é tão grande que os efeitos de tamanho e de superfície são desprezíveis.^{28,29} A diminuição da temperatura de fusão de equilíbrio (e de não equilíbrio) com o aumento da fração do componente amorfo é causada pela mudança do potencial químico da fase amorfa, devido a presença de interações específicas entre os componentes poliméricos.^{3,5,11}

Para uma mistura polimérica miscível a teoria de Flory-Huggins prediz que a temperatura de fusão da mistura no equilíbrio ($T_{m,eq}$) é menor que a temperatura de fusão do polímero puro no equilíbrio (T_m^o), de acordo com a Equação 1.^{2,11}

$$\frac{1}{T_{m,eq}} = \frac{1}{T_m^o} - \frac{RV_2}{\Delta HV_1} \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \quad \text{Equação 1}$$

onde R é a constante dos gases, ΔH é a entalpia de fusão do polímero perfeitamente cristalizado por mol de monômero, V_1 é o volume molar do componente amorfo com fração de volume ϕ_1 , V_2 é o volume molar do componente cristalino com fração de volume ϕ_2 e χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. Idealmente a temperatura de fusão usada na equação leva em consideração um cristal perfeito de cadeias estendidas, em uma matriz homogênea de fração de volume ϕ_2 .

1.4 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cinética de cristalização de polímeros semi-cristalinos foi descrita usando a teoria desenvolvida por Turnbull e Fisher. Esta teoria descreve a contribuição da nucleação e do crescimento dos cristais sobre a cristalização dos polímeros semi-cristalinos.^{30,31}

Nesta teoria, a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal são governadas pela energia livre requerida para formar um núcleo de tamanho crítico e pela energia de ativação para o transporte de segmentos da cadeia polimérica na interface sólido-líquido, sendo ambos dependentes da temperatura de cristalização.^{11,32}

Na cristalização de polímeros a soma das contribuições da taxa de nucleação e da taxa de crescimento de esferulitos constitui a taxa de cristalização (G'). Esta é uma função complexa dos parâmetros que caracterizam o sistema, como composição, transição vítrea e temperatura de fusão, assim como da massa molar.⁵

A taxa de cristalização é também dependente da temperatura de cristalização e, portanto, dependente do super-resfriamento do fundido.^{2,11} O grau de super-resfriamento é definido como o intervalo de temperatura entre a temperatura de fusão no equilíbrio e a temperatura de cristalização $|T_m^0 - T_c|$.^{4,33}

Quando a cristalização ocorre próximo à temperatura de transição vítrea, o aumento da temperatura promove aumento da taxa de transporte no fundido para a cristalização. Por outro lado, quando a cristalização ocorre próximo à temperatura de fusão, a nucleação é o fator determinante.^{11,34} Já em temperaturas intermediárias à temperatura de transição vítrea e à temperatura de fusão, a taxa de cristalização adquire um valor máximo, sendo sensível às condições de super-resfriamento.¹²

1.4.1 TAXA DE NUCLEAÇÃO (N)

A teoria desenvolvida por Turnbull e Fisher descreve a nucleação em termos da energia livre necessária para a formação de um núcleo de tamanho crítico (ΔG^*) e pela energia livre para a ativação e transporte das macromoléculas através da interface líquido-núcleo (E_d), de acordo com a seguinte equação.^{30,31}

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{E_d + \Delta G^*}{RT}\right) \quad \text{Equação 2}$$

onde N_0 é uma constante e T a temperatura de cristalização.

O termo ΔG^* é usado para expressar a dimensão do núcleo crítico, o qual é fortemente dependente do grau de super-resfriamento do fundido. As dimensões do núcleo crítico são infinitas na temperatura de fusão e decrescem com a redução da temperatura de cristalização. Por outro lado, a taxa de nucleação atinge um máximo em temperaturas intermediárias entre a fusão e a de transição vítrea.^{30,31}

1.4.2 TAXA DE CRESCIMENTO DE ESFERULITOS (G)

Medidas de taxa de crescimento de cristais (G) são geralmente realizadas em condições isotérmicas, monitorando-se o crescimento do raio do esferulito em função do tempo, até o término da solidificação que ocorre pelo encontro entre esferulitos vizinhos. A inclinação da curva de r em função de t corresponde ao valor de G para a temperatura de cristalização selecionada.^{5,33}

Uma situação ideal para a determinação da taxa de crescimento de esferulitos corresponde ao monitoramento do crescimento de apenas um esferulito na amostra, em condições isotérmicas, ou a partir de resfriamento a taxa constante. Isto porque o calor evoluido durante a cristalização depende da quantidade de macromoléculas que estão envolvidas na transição de fases.³³

A taxa de crescimento de esferulito é também influenciada pela presença de um polímero amorfo. Além de reduzir a concentração do componente cristalizável, pode influenciar no potencial químico da fase líquida ou fundida, devido a interações específicas entre os componentes. Estas interações podem alterar a energia livre necessária para a formação do núcleo, como também a mobilidade dos polímeros.¹¹

O aumento da temperatura de cristalização, bem como a redução da massa molar do componente amorfo favorecem a difusão da fase amorfa frente ao crescimento do cristal. No processo de cristalização ocorre simultaneamente a difusão da fase amorfa e o crescimento dos cristais, o que promove a constante alteração da composição do fundido durante o crescimento dos esferulitos. Esta constante variação de composição resulta em um G não linear que muda com o tempo, devido à variação progressiva de concentração do componente cristalizável no fundido.³⁵ Um crescimento não linear de G pode ser também observado quando os esferulitos estão muito próximos. Quando isto acontece, a proporção do componente não cristalizável aumenta no fundido, resultando na redução da taxa de crescimento dos esferulitos.¹²

1.4.3 TEORIA CINÉTICA DE AVRAMI

A equação de Avrami foi primeiramente desenvolvida para o estudo de mudanças de fase e cristalização em liga de aço-carbono. Esta equação é até hoje muito utilizada no estudo de curvas de fluxo de calor em função do tempo, obtidas a partir da cristalização de polímeros semi-cristalinos em condição isotérmica.^{34,35,36}

A teoria desenvolvida assume que a taxa de nucleação é constante e independente das variáveis de concentração durante o processo de cristalização.¹⁵

A equação de Avrami relaciona a fração do material cristalizado em função do tempo, do seguinte modo:^{18,34,35,61}

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equação 3}$$

onde X é o grau de cristalização desenvolvido pelo polímero em um tempo t a uma temperatura constante, k é a constante cinética de Avrami e n é o expoente de Avrami. Os parâmetros n e k de Avrami são influenciados pela massa molar do polímero, tipo de nucleação e pela temperatura.^{13,34,36}

A fração do material cristalizado, X(t), ou seja, o grau de cristalização desenvolvido, é obtida por integração da área do pico exotérmico em intervalos de tempo pré-determinados, a partir da razão entre os calores entálpicos das áreas parciais e total da curva de cristalização isotérmica:⁶¹

$$X(t) = \frac{A_t}{A_\infty} \quad \text{Equação 4}$$

onde A_t é a área sob a curva de cristalização após um tempo t, e A_∞ é a área total da curva de cristalização.

A grandeza $X(t)$ relaciona o grau de cristalização desenvolvido em cada instante com a cristalinidade total associada a determinadas condições experimentais. Portanto, seu valor normalizado corresponde à cristalização relativa em função do tempo.⁶¹

Quando os pontos da curva de fluxo de calor em função do tempo são integrados e os resultados são avaliados em função do tempo, tem-se como resultado uma curva sigmoidal, como representada na Figura 4.^{13,15}

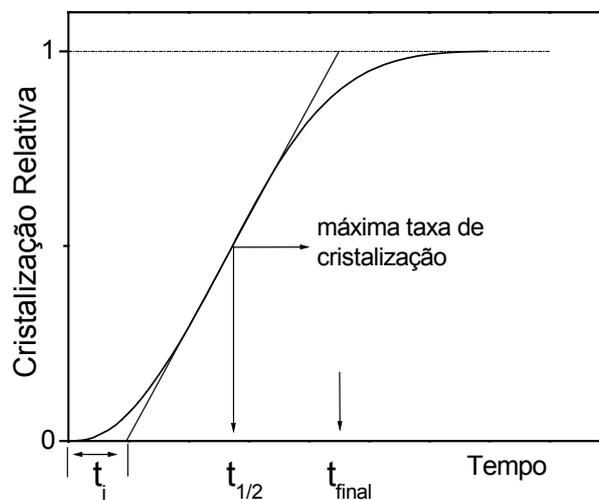


Figura 4: Diagrama esquemático do processo de cristalização como uma função do tempo.

A curva sigmoidal pode definir as características referentes à cristalização, tais como: o tempo de indução (t_i), tempo de meia cristalização ($t_{1/2}$) e tempo final de cristalização (t_{final}).¹⁵

O tempo de indução (t_i) é definido como o tempo necessário para atingir o estado estacionário de nucleação, podendo ser caracterizado a partir do tempo no qual a cristalização pode ser detectada por microscopia ótica.¹⁵

O tempo necessário para ocorrer 50% da cristalização total ($t_{1/2}$) é definido pelo ponto médio da região linear da curva. Este termo pode ser usado como um parâmetro quantitativo para estimar a taxa de cristalização máxima. A taxa de

cristalização de um polímero semi-cristalino (G') é definida como sendo a soma das contribuições da taxa de nucleação e da taxa de crescimento do cristal.

A equação de Avrami pode ser rearranjada matematicamente em uma escala logarítmica, cuja expressão é a equação de uma reta:^{37,61}

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln k + n \ln(t - t_0) \quad \text{Equação 5}$$

onde n e k são os parâmetros de Avrami e t_0 é o tempo de indução.

A inclinação da reta do gráfico construído a partir de $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ corresponde ao expoente n e o intercepto com a abscissa à constante cinética k de Avrami.

A interpretação de n é complexa, sendo que diferenças nos valores de n refletem o tipo de mecanismo de nucleação envolvido. O expoente n de Avrami é dependente da etapa de nucleação e da etapa de crescimento, como também da temperatura de cristalização. Na literatura, valores de n entre 2 e 4 são indicados para polímeros cristalizados a partir do estado fundido. No caso de n entre 2 e 3, o mecanismo envolve a formação de lamelas e o crescimento radial destas para gerar estruturas esferulíticas. Um valor fracionário de n é interpretado para a sobreposição parcial da nucleação primária com o crescimento do cristal.³⁴

A constante cinética k de Avrami é um parâmetro relacionado à taxa de nucleação e ao processo de crescimento dos cristais.³⁴ De acordo com Supaphol, a constante cinética k diminui com o aumento da temperatura de cristalização, quando a nucleação é a etapa determinante da taxa de cristalização. Além disso, o parâmetro k também pode indicar o efeito nucleante de um segundo componente. Neste caso, a adição de um agente nucleante resulta em um aumento no valor deste parâmetro cinético.^{34,38}

1.5 POLI(1-BUTENO) ISOTÁTICO

O poli(1-buteno) isotático (iPB) é um polímero semi-cristalino com propriedades atrativas e distintas das demais poliolefinas, como o polipropileno isotático e o polietileno.^{24,39} O iPB possui excelente resistência à fluidez e ao trincamento sob tensão, como também resistência química e térmica, resistência à corrosão e ao impacto. É utilizado na fabricação de tubos, materiais elétricos, partes automotivas, fitas sensíveis à pressão, filmes para agricultura e diafragmas, utensílios domésticos, entre outros.^{24,39} O iPB é um polímero termoplástico de interesse industrial e muito utilizado na fabricação de tubulações para o transporte de água em substituição ao poli(cloreto de vinila).⁴⁰ Entretanto, o uso comercial deste polímero é limitado devido às suas características não usuais de cristalização.^{39,41,42}

O iPB apresenta quatro tipos de estruturas cristalinas, incluindo modificações, que estão indicadas na Tabela I.⁶

Tabela I: Tipo de cristal, conformação helicoidal, ângulo de difração de raios X e temperatura de fusão para as quatro formas cristalinas do iPB.

Forma	Tipo de cristal	Conformação Helicoidal	Ângulo de difração de Raios X 2θ (°)	Temperatura de fusão (°C)
I	Hexagonal	3_1 (geminada)	10,1/17,4/20,5	120-135
I'	Hexagonal	3_1 (não geminada)	10,1/17,4/20,5	90-100
II	Tetragonal	11_3	11,9/16,7/18,2	110-120
III	Ortorrômbica	4_1	12,2/17,2/18,6	90-100

As formas I e I' são similares em sua morfologia e padrão de difração de raios X, mas diferentes quanto à temperatura de fusão.⁶ A forma I' pode ser obtida por cristalização a partir de solução ou do polímero fundido sob alta pressão (1500-2000 atm), como também a partir da polimerização do 1-buteno.^{43,44} Cristais de forma III e

I' são obtidos a partir da cristalização em solução, fazendo o uso de solventes específicos.^{43,44}

A forma II pode ser obtida pelo resfriamento do iPB fundido à pressão atmosférica, sendo lentamente e completamente transformada na forma I após um período de transição de 10 a 30 dias, dependendo das condições de processamento e armazenamento.^{39,45} As estruturas cristalinas de forma I não são obtidas durante o processamento, mas pela transição espontânea da forma II, sendo esta a forma cineticamente favorável, enquanto que a forma I é a termodinamicamente estável no estado sólido.^{6,39} A taxa de transformação polimórfica do iPB depende da unidade estereoregular de sua cadeia, da sua massa molar, presença de aditivos, tipos de solvente e condições de preparação e de processamento, como temperatura, pressão e orientação.^{6,39,44,45} Vários trabalhos na literatura relatam estes fatores, entretanto, o comportamento de cristalização do iPB ainda não está completamente elucidado na literatura.²⁴

A transformação dos cristais de forma III para a forma I' foi estudada por Miyoshi e colaboradores utilizando ressonância magnética nuclear de ¹³C. A forma III foi cristalizada a partir de solução de tolueno e transformada espontaneamente na forma I' por aquecimento acima de sua temperatura de fusão por várias horas. Os autores observaram que a conformação local da cadeia e a sua mobilidade são fatores importantes na dinâmica global das macromoléculas de iPB e na transformação de fase dos cristais de forma III para a forma I'.⁴⁶

Lotz e colaboradores estudaram esferulitos de iPB, em que os cristais de forma III foram obtidos a partir do fundido na presença de soluções muito diluídas de acetato de amila, onde foi verificado a coexistência de cristais de forma II e I'. Foi observado que os cristais de forma III possuem menor birrefringência e maior taxa de crescimento de esferulitos em relação aos cristais de iPB de forma II e I'.⁴³

Tosaka e colaboradores prepararam filmes de iPB com as diferentes estruturas cristalinas a partir de solução de polímero em acetato de amila, controlando a concentração da solução e a temperatura de cristalização. As formas I e III foram obtidas diretamente a partir da solução, ou do estado fundido, e

transformadas na forma II por recozimento a aproximadamente 100°C. Os cristais de forma II foram gradualmente convertidos em cristais de forma I por envelhecimento à temperatura ambiente.⁴⁰

A influência da transição dos cristais de forma II para I com o tempo de envelhecimento à temperatura ambiente sobre a morfologia de cristalização foi estudada por Jiang e colaboradores em amostras cristalizadas a partir do fundido. Os autores prepararam filmes finos de polibuteno isotático sobre uma superfície de mica a partir de solução diluída de xileno. Foi constatado por microscopia de força atômica e por difratometria de raios X que a morfologia do iPB é influenciada pelo tratamento térmico, e que a transição dos cristais da forma II para a forma I depende da quantidade de núcleos presentes durante a cristalização. Neste caso, a menor taxa de nucleação promoveu redução no tempo de transição das formas cristalinas citadas.⁴⁷

Copolímeros de poli(1-buteno) com etileno e ou propileno são muito utilizados na indústria devido a sua transparência, alta resistência ao impacto, e menor temperatura de trabalho em relação a outras poliolefinas, por exemplo, o polipropileno. Entre os copolímeros mais importantes se destaca o copolímero randômico de polipropileno com etileno e 1-buteno, que é um produto comercial amplamente utilizado em aplicações na forma de filme.⁴⁸

A transição das estruturas cristalinas de forma II para a forma I foi estudada por Azzurri e colaboradores. Estes pesquisadores estudaram o polimorfismo dos cristais em copolímeros randômicos de poli(1-buteno) com unidades de etileno por calorimetria diferencial de varredura e por difratometria de raios X. Foi observado que a presença de unidades de etileno ao longo da cadeia de poli(1-buteno) acelera a transição dos cristais de forma II para a forma I, quando comparado com cadeias de homopoli(1-buteno) de massa molar similar.^{41,45}

Já a cinética de cristalização e a morfologia de blendas de poli(1-buteno) têm sido pouco estudadas. Blendas de iPB com polietileno foram estudadas por Kishore e colaboradores. Estes pesquisadores comprovaram, por microscopia eletrônica de varredura, que estes polímeros são imiscíveis. A adição de polietileno promoveu a

formação de esferulitos de poli(1-buteno) menos definidos. Além disso, ocorreu redução da taxa de crescimento dos esferulitos de iPB na presença de polietileno.¹

Blendas de poli(1-buteno) com oligociclopentadieno hidrogenado (HOCP) são imiscíveis no estado fundido, como constatado por microscopia ótica por Cimmino e colaboradores. A adição de HOCP ao iPB promoveu redução na taxa de cristalização do iPB, devido a sua influência na energia relativa ao transporte de moléculas durante o crescimento do cristal.²⁴

A influência da adição de um segundo polímero semi-cristalino no comportamento de cristalização e transição dos cristais de forma II para a forma I do poli(1-buteno) foram estudadas em blendas de iPB com polipropileno isotático (iPP) por Shieh e colaboradores. As blendas de iPB/iPP foram preparadas dissolvendo os polímeros em xileno, e posterior precipitação em metanol. O iPB apresentou cristais de forma II, cineticamente favoráveis, que em temperatura ambiente são transformados em cristais de forma I, termodinamicamente estáveis. Estes pesquisadores observaram que a adição de iPP em blendas de iPB/iPP acelerou a transição dos cristais de forma II para a forma I e aumentou a dimensão dos esferulitos de iPB. Este comportamento foi atribuído à cristalização do iPP, que ocorre em temperatura superior à do iPB, promovendo a formação de cristais de iPP que atuam como núcleos no processo de cristalização do iPB. Outro aspecto considerado é que os cristais de iPP formados possuem a mesma conformação helicoidal que os cristais de forma I do iPB, o que favorece a transição dos cristais de iPB da forma II para a forma I.⁶

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da cristalização do poli(1-buteno) isotático em blendas deste polímero com poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno).

Na realização deste estudo, os objetivos específicos foram:

- (i) preparação das blendas de poli(1-buteno)/poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno);
- (ii) caracterização térmica e estrutural do iPB puro e blendas de iPB;
- (iii) estudo da morfologia e da cinética de cristalização isotérmica do iPB puro e de blendas com poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A blendas cristalinas foram preparadas a partir de poli(1-buteno) isotático (iPB) e poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno) (copolímero), ambos da Aldrich, utilizando como solvente o xileno fornecido pela Synth, com grau de pureza de 98,5%.

O iPB é um polímero semi-cristalino com temperatura de fusão de 125°C e massa molar de 185.000 g mol⁻¹.

O poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno) é um copolímero ternário amorfo com temperatura de transição vítrea de -17°C. A massa molar do copolímero foi determinada por GPC, sendo menor que 400 g mol⁻¹. O equipamento utilizado foi o GPC de baixa temperatura Waters 410 Differential Refractometer e bomba Waters 510 HPLC equipado com coluna de tolueno cat.5055. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno (PS 20 – 10µm) em intervalo de massa molar de 10² a 10⁴.

3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

As blendas de iPB/copolímero foram preparadas em diferentes composições: 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 40/60. Os polímeros foram dissolvidos em xileno e a mistura aquecida a 60°C e concentração polimérica total utilizada foi de 3% em massa. A solução obtida foi vertida em placas de Petri e seca em forno à temperatura de 130°C, que é superior à temperatura de fusão do polímero semi-cristalino, até evaporação total do solvente. Foram também obtidos filmes dos polímeros puros pelo mesmo método.

As blendas foram também submetidas a tratamento térmico durante 2 horas em prensa a 150 °C e 1 ton. O tratamento térmico dos filmes obtidos foi realizado

com o objetivo de controlar o tempo de envelhecimento na cristalização do iPB, como também retirar bolhas formadas no interior da blenda pela evaporação do solvente durante sua preparação. Este tratamento foi conduzido nas amostras que foram analisadas por difratometria de raios X, análise dinâmico-mecânica, e microscopia de força atômica.

3.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria foi utilizada com a finalidade de avaliar o comportamento de degradação do iPB, do copolímero e das blends em função da temperatura. As amostras foram avaliadas no intervalo de temperatura de 30 a 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ e atmosfera inerte de argônio. A massa de amostra utilizada em cada análise variou entre 22 e 27 mg. Todas as análises foram efetuadas em uma termobalança, TGA da TA Instruments, modelo 2950.

3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para caracterizar a forma cristalina presente no iPB e blends de iPB/copolímero. Padrões de difração de raios X foram registrados com difração angular 2θ entre 4 e 32° em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, utilizando K_{α} do Cu ($\lambda = 0,15406$ nm), com tensão de 40kV e corrente de 40mA.

Como os cristais de iPB apresentam transição da estrutura cristalina, as amostras foram previamente submetidas a tratamento térmico em prensa, nas condições determinadas anteriormente, e resfriadas à temperatura ambiente, sem controle de taxa de resfriamento. As análises de raios X foram então realizadas imediatamente após o tratamento térmico e após 48 e 720 horas de envelhecimento em temperatura ambiente.

As medidas das áreas referentes aos picos cristalinos e aos halos amorfos foram feitas utilizando o software Origin 6.0.

3.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em amostras de iPB e blendas de iPB/copolímero, como objetivo de avaliar a influência da composição e do tempo de envelhecimento no comportamento dinâmico-mecânico dos polímeros. As análises foram realizadas no equipamento Rheometric Scientific DMTA V, sob frequência de 1,0 Hz, amplitude de 0,1% e taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de -100 a 150°C .

Para estas análises, as amostras foram também previamente submetidas ao tratamento térmico descrito anteriormente. As análises de DMA foram então realizadas imediatamente após o tratamento térmico e após 720 horas de envelhecimento em temperatura ambiente.

3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi conduzida com a finalidade de avaliar o comportamento de fusão e de cristalização dos polímeros e blendas em função do tempo de envelhecimento e da composição. O equipamento utilizado foi o DSC da TA Control Instruments, modelo 2910. A massa de amostra utilizada em todas as metodologias variou entre 5 e 7 mg.

3.6.1 MÉTODO 1 – COMPORTAMENTO TÉRMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

Para avaliar a influência do tempo de envelhecimento na transição da fase cristalina do iPB puro e das blendas, as amostras foram aquecidas sob atmosfera de argônio acima da temperatura de fusão do iPB, a 150°C por 5 min, e resfriadas sob taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura ambiente, sendo posteriormente mantidas no dessecador dentro do porta amostras de DSC. O segundo aquecimento foi realizado

sob taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 150°C , imediatamente após o resfriamento e após 24, 48, 168 e 720 horas de envelhecimento das amostras em temperatura ambiente.

3.6.2 MÉTODO 2 – COMPORTAMENTO TÉRMICO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

As amostras foram inicialmente aquecidas acima da temperatura de fusão do iPB, a 150°C por 5 min, com o objetivo de apagar a história térmica dos polímeros. Para a determinação da temperatura de cristalização durante o resfriamento, as amostras foram resfriadas até -100°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e em seguida aquecidas à mesma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 150°C , para determinação das temperaturas de transição vítrea e de fusão dos polímeros.

3.6.3 MÉTODO 3 – CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA

No estudo da cristalização isotérmica as amostras foram primeiramente fundidas por 5 min a 150°C e resfriadas a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de cristalização desejada. Esta temperatura foi mantida por um período de tempo suficiente para completar o processo de cristalização, que foi determinado experimentalmente para cada caso. As temperaturas escolhidas para este estudo foram: 71, 73, 75, 77 e 79°C .

3.7 MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ POLARIZADA (OM)

A microscopia ótica de luz polarizada foi utilizada com a finalidade de avaliar o comportamento de fusão e de cristalização dos polímeros e blendas em função da temperatura de cristalização e da composição, assim como para o estudo da morfologia dos esferulitos de iPB. As imagens foram obtidas em um microscópio óptico Nikon E-800 com luz polarizada e equipado com um estágio de aquecimento Linkan optical - CSS 450. Uma câmera de vídeo SONY CCD-IRIS/RGB foi utilizada para adquirir e monitorar as imagens durante o processo de cristalização.

Para a análise da morfologia obtida em condições de cristalização isotérmica, as amostras foram aquecidas a 150°C por 10 minutos para apagar a história térmica, sendo então resfriadas a 20°C min⁻¹ até a temperatura de cristalização desejada. As temperaturas de cristalização foram as mesmas utilizadas na análise por DSC: 71, 73, 75, 77 e 79°C. As imagens foram adquiridas durante o processo de cristalização em intervalos de tempo de 15 segundos.

As amostras foram também observadas em condição não isotérmica. Neste caso, estas foram aquecidas a 150°C durante 10 minutos e então resfriadas a 20 °C min⁻¹ até 30°C, sendo a cristalização acompanhada durante este resfriamento. As imagens foram adquiridas durante o processo de resfriamento em intervalos de 15 segundos.

As taxas de nucleação e de crescimento de cristais de iPB foram determinadas utilizando as imagens obtidas durante o processo de cristalização isotérmica, em intervalos de 15 segundos. Para determinação da taxa de crescimento dos esferulitos, os raios dos cristais foram medidos em função do tempo utilizando o software Image-Pro Plus.

3.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COM MODO DE FORÇA PULSADA DIGITAL (DPFM)

A morfologia da superfície do iPB e das blendas foi também analisada em um microscópio de força atômica Topometrix, com modo de força pulsada digital. As amostras foram preparadas por fusão a 150°C seguida de resfriamento à temperatura ambiente. A preparação das amostras consiste em fixá-las a porta-amostras padrão de AFM com cola Super Bonder (éster de cianoacrilato). A análise foi realizada logo após o tratamento térmico e após 30 dias de envelhecimento. Foram obtidas imagens de topografia da superfície das amostras, e simultaneamente adquiridas imagens de rigidez e adesividade.

Para estas análises foi utilizado o módulo de força pulsada digital (DPFM) Witec acoplado ao microscópio de força atômica da TopoMetrix, modelo Discoverer TMX 2010.

3.8.1 DESCRIÇÃO DA MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica é uma técnica de obtenção de imagens de superfície na escala de micra a nanômetros. A aquisição da imagem é resultante da convolução da topografia real da amostra com uma sonda (cantilever), sendo por isso comum a formação de artefatos de imagem.⁴⁹

Para compreender as diferentes aplicações do microscópio de força atômica é importante conhecer seu funcionamento, que é representado esquematicamente no diagrama de funcionamento mostrado na Figura 5.

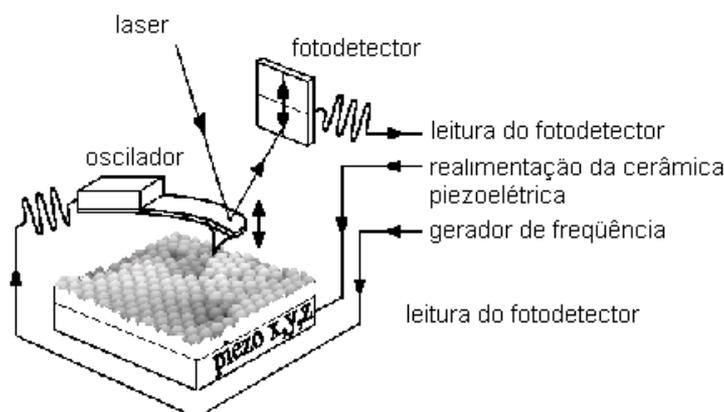


Figura 5: Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica.⁵⁰

A aquisição da imagem é realizada por um cantilever de hastes flexíveis com uma ponta inferior com dimensão de poucos micra. A varredura da amostra é realizada por um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas capazes de realizar movimentos com precisão de angstroms nas três direções do plano cartesiano (x, y, z). Um sistema de alinhamento com feixe a laser é empregado durante a varredura, em que o laser incide sobre o cantilever e é refletido sobre um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de

localização ao sistema de realimentação e controle, corrigindo a posição do cantilever de forma a manter constante o contato com a amostra durante a varredura, permitindo a aquisição da imagem.⁴⁹

A microscopia de força atômica pode adquirir imagens por modo de contato, não contato e contato intermitente. No modo de contato a imagem é obtida com o cantilever com baixa constante de mola, mantendo constante a força exercida pelo cantilever sobre a amostra. No modo de não contato o cantilever utilizado é mais rígido e oscila sobre a superfície da amostra sem tocá-la. No modo de contato intermitente a agulha do cantilever vibra em alta frequência, dezenas a centenas de megahertz, tocando a superfície da amostra suavemente durante a varredura. Neste modo pode ocorrer a contaminação do cantilever com o material da amostra.⁴⁹

Um novo método para a investigação das propriedades de superfície de materiais é a microscopia de força atômica utilizando o módulo de força pulsada digital. Este módulo, além da possibilidade de obtenção de imagens topográficas de alta resolução, permite obter simultaneamente mapas de dureza e de adesão na mesma área analisada.⁵¹

O módulo de força pulsada digital (DPFM) acoplado ao microscópio de força atômica introduz uma modulação senoidal na cerâmica piezoelétrica, com uma amplitude da ordem de 100 nm e frequência de 1000 Hz, bem abaixo da frequência de ressonância do cantilever. A Figura 6 ilustra o sinal de força resultante do cantilever durante um ciclo. Em cada ciclo, a sonda se aproxima da superfície da amostra até que se estabeleça o contato entre elas. Após o contato, a cerâmica piezoelétrica empurra a sonda na direção da amostra e a força repulsiva entre elas atinge um valor máximo (F_{max}). Neste ponto, a cerâmica piezoelétrica se afasta e a força repulsiva diminui, enquanto a interação entre a sonda e a superfície passa do regime repulsivo para o atrativo. Essa força atrativa na sonda atinge um máximo (pico de adesão) e, quando perde o contato de adesão, é gerada uma oscilação de amortecimento ao longo da linha base. O valor de máximo atingido por esta força corresponde à força de adesão no ponto.⁵¹

Como o DPFM opera em modo contato intermitente, o valor de força máxima (F_{max}) é utilizado pelo sistema de realimentação na cerâmica piezoelétrica para a construção da imagem topográfica. O gradiente do sinal repulsivo está relacionado com a dureza local da amostra. Em domínios duros, este gradiente é maior do que em domínios macios. Este sinal é alimentado pixel a pixel no controlador do AFM, formando assim a imagem de dureza, simultaneamente com a imagem topográfica. Os sinais de dureza local adquiridos no DPFM são fornecidos como voltagem, que podem ser convertidos em grandezas físicas através de uma calibração apropriada.⁵¹

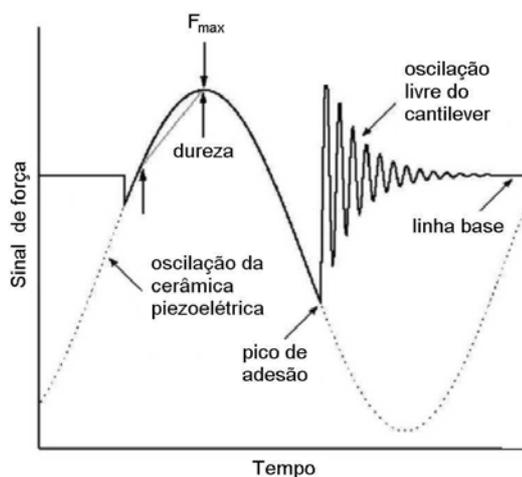


Figura 6: Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força do cantilever (linha contínua) durante um período de modulação.⁵¹

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A degradação térmica do iPB, do copolímero e das blendas de iPB/copolímero foi estudada por termogravimetria (TG), acompanhando a perda de massa em função da temperatura. As curvas termogravimétricas para o iPB e blendas estão apresentadas na Figura 7.

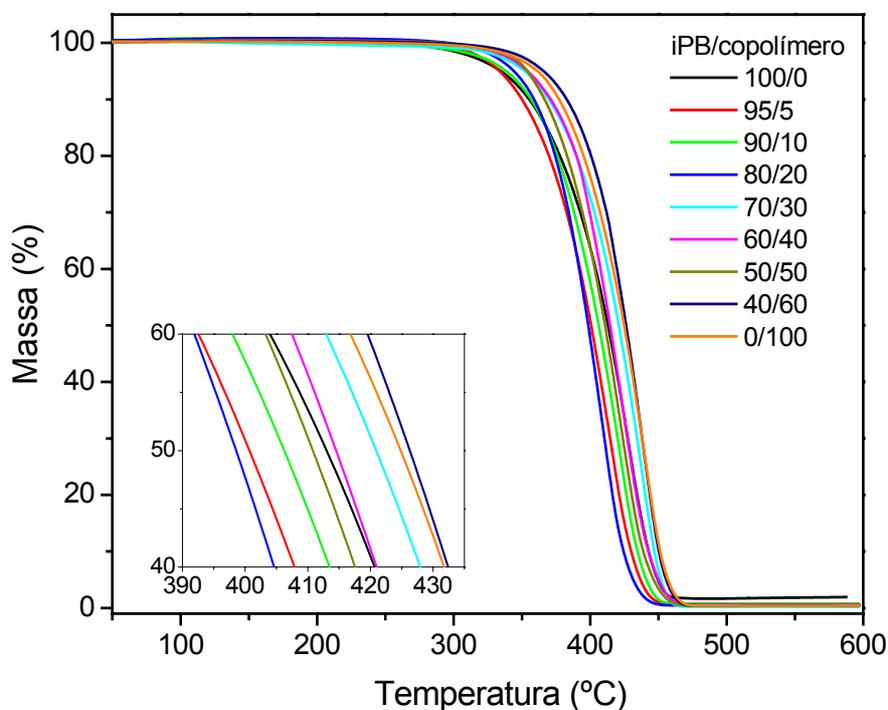


Figura 7: Curvas termogravimétricas das blendas de iPB/copolímero com diferentes composições de copolímero, e dos polímeros puros.

As curvas de TG dos polímeros puros e das blendas de iPB/copolímero mostram apenas uma etapa de degradação, como verificado na Figura 7. O comportamento de degradação observado para as blendas de iPB/copolímero é similar ao dos componentes puros.

A partir das curvas de TG foram obtidos os valores de temperatura inicial e final de degradação (T_i e T_f) e de taxa máxima de degradação (T_{tmd}), que estão apresentados na Tabela II.

Tabela II: Valores de T_i , T_{tmd} e T_f , retirados das curvas termogravimétricas (Figura 7) para blendas de iPB/copolímero com diferentes composições de copolímero, assim como para os polímeros puros.

Amostra	T_i (°C)	T_{tmd} (°C)	T_f (°C)
100/0 (iPB)	378	428	447
95/5	367	415	434
90/10	375	403	430
80/20	369	408	427
70/30	391	437	452
60/40	382	423	445
50/50	379	423	442
40/60	398	438	454
0/100 (copolímero)	394	439	456

Os resultados apresentados na Tabela II mostram que os valores de T_i , T_{tmd} e T_f para os polímeros puros são próximos entre si e que os respectivos valores para as blendas se distribuem ao redor destes. Entretanto, pode-se observar nas blendas com teor de copolímero de até 20% que os valores encontrados para estas temperaturas são inferiores aos observados para o iPB puro. A partir destes resultados pode-se propor que ocorre interferência entre os mecanismos de degradação dos dois polímeros, nas blendas 95/5, 90/10 e 80/20, uma vez que estas apresentaram menor estabilidade térmica que os polímeros puros. Este resultado pode ser considerado um indicativo da interação entre os produtos de degradação, antecipando o processo total de degradação das blendas, nestas composições. Por outro lado, quando a concentração de copolímero nas blendas é maior que 30% os valores determinados para T_i , T_{tmd} e T_f foram intermediários aos valores observados

para os polímeros puros. Para melhor avaliar o comportamento observado será necessário obter informações sobre a morfologia destas blendas.

Na literatura há poucos relatos sobre o comportamento de degradação térmica do iPB. Abedi e colaboradores⁵² estudaram a degradação térmica do iPB e mostraram que os cristais de forma I apresentam maior resistência térmica que a mistura de cristais de forma I' e III. Cristais da forma I mostraram degradação entre 300 a 440°C, enquanto que a mistura dos cristais de forma I' e III degradou na faixa de 250 a 420°C.

Waldman e colaboradores estudaram o comportamento de degradação das blendas de polipropileno isotático (iPP) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Para tal foi realizada uma simulação das curvas termogravimétricas para as blendas a partir das curvas média dos componentes puros, não considerando a existência de interações entre os polímeros durante a degradação. As curvas termogravimétricas experimentais indicaram maior estabilidade térmica das blendas que o esperado. O PEBD atuou como estabilizante da fase de iPP, atribuído ao impedimento na propagação dos radicais de carbono ternário autocatalíticos.⁵³

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Polímeros semi-cristalinos apresentam estruturas cristalinas com distâncias interplanares características, as quais são responsáveis pela formação de picos cristalinos que podem ser observados por difratometria de raios X.⁴⁹

O iPB é um polímero semi-cristalino que pode apresentar inicialmente as estruturas cristalinas das formas II e III. Após o envelhecimento deste polímero pode ocorrer transição das estruturas cristalinas das formas II e/ou III, que são as estruturas cristalinas cineticamente favoráveis, para as formas I e/ou I', que são as estruturas termodinamicamente estáveis. As principais características destes cristais estão apresentadas na Tabela III.⁴³

Tabela III: Ângulo de difração de raios X (2θ) e plano cristalino das estruturas cristalinas do poli(1-buteno) isotático.

Forma	Ângulo de difração de raios X ($^{\circ}$) / Plano cristalino		
I	10,1 / (110)	17,4 / (300)	20,5 / (220)
I'	10,1 / (110)	17,4 / (300)	20,5 / (220)
II	11,9 / (200)	16,7 / (220)	18,2 / (301)
III	12,2 / (200)	17,2 / (111)	18,6 / (120)

Neste trabalho, as amostras foram preparadas por dissolução em xileno e após a evaporação do solvente, foram tratadas termicamente em prensa a 150°C por duas horas e resfriadas à temperatura ambiente. Após diferentes tempos de envelhecimento das amostras à temperatura ambiente, estas foram analisadas por difratometria de raios X. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8.

Pode-se observar para o copolímero a presença de um halo amorfo que se estende em toda a região de 2θ analisada. Ainda pode-se verificar picos cristalinos de baixa intensidade, provavelmente referentes à cristalização de segmentos de 1-buteno, propileno e etileno presentes ao longo da cadeia.⁴³ Devido à baixa intensidade desses picos, os mesmos não foram considerados significativos na cristalinidade do copolímero.

O iPB apresentou inicialmente picos cristalinos referentes às estruturas cristalinas da forma II, quando analisado logo após tratamento térmico. O aumento do tempo de envelhecimento promoveu redução da intensidade dos picos cristalinos referentes à estrutura cristalina da forma II e aumento da intensidade dos picos cristalinos referentes às estruturas cristalinas das formas I e/ou I', caracterizando o polimorfismo deste polímero. Após 168 horas observou-se a predominância dos picos cristalinos referentes aos planos cristalinos dos cristais hexagonais de forma I e/ou I', que são termodinamicamente mais estáveis.

A análise de difratometria de raios X foi também conduzida para as blendas de iPB/copolímero com diferentes tempos de envelhecimento, com o objetivo de

avaliar a influência da adição do copolímero no polimorfismo cristalino do poli(1-buteno) isotático. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para a blenda 95/5.

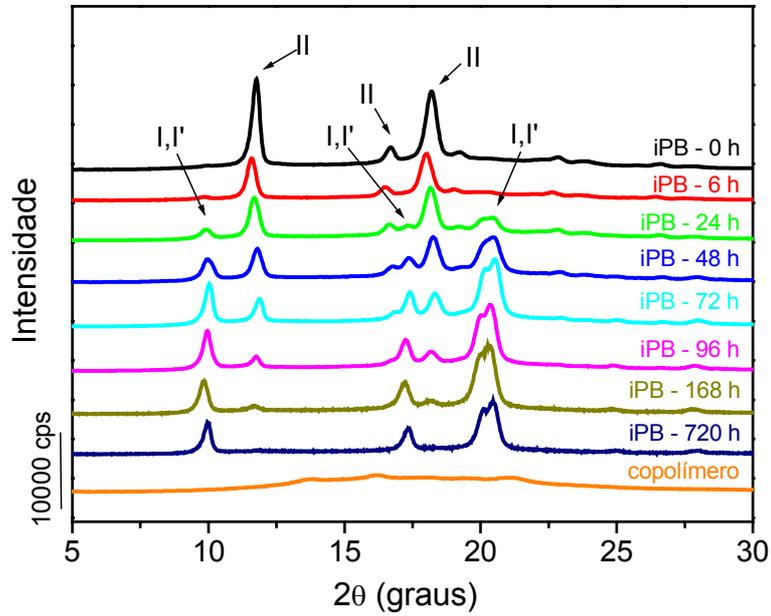


Figura 8: Difratoogramas de raios X de amostras de iPB analisadas em função do tempo de envelhecimento e para o poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno).

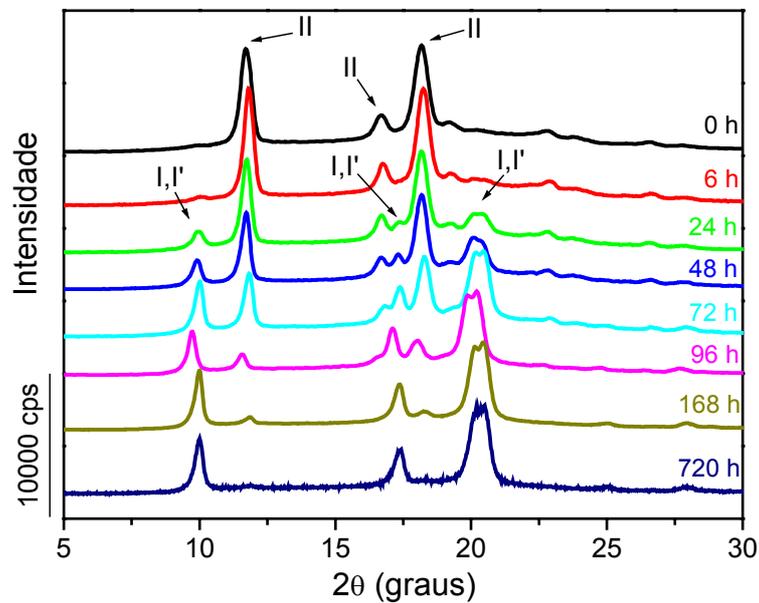


Figura 9: Difratoogramas de raios X para a blenda de iPB/copolímero 95/5 analisada em função do tempo de envelhecimento.

As estruturas cristalinas predominantes nas blendas preparadas pela mesma metodologia também foram as formas II e I e/ou I', de acordo com a Figura 9. O tempo de envelhecimento promoveu aumento da intensidade dos picos referentes às formas I e/ou I', ao mesmo tempo em que a intensidade dos picos referentes à forma II diminuiu.

Foi também avaliado o efeito da adição de copolímero sobre o grau de cristalinidade do iPB, nas blendas de iPB/copolímero 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 40/60. Para tal o grau de cristalinidade foi determinado a partir dos difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 10 e 11, determinando-se a razão entre a área referente aos picos cristalinos do iPB e a área total (amorfo e cristalino):

$$X_c = \frac{A_{cristalina}}{A_{amorfa} + A_{cristalina}} \quad \text{Equação 6}$$

onde A_{amorfa} é a área do halo amorfo e $A_{cristalina}$ é a área remanescente sob o pico cristalino.⁵⁴

Na tentativa de analisar de forma independente o grau de cristalinidade das duas formas cristalinas características do iPB, ou seja, as estruturas II e I e/ou I', as amostras foram avaliadas em diferentes períodos de envelhecimento. Neste trabalho, o grau de cristalinidade foi calculado para as amostras analisadas imediatamente após o tratamento térmico e após 720 horas de envelhecimento. Sabe-se que, o tempo necessário para a transição completa dos cristais de poli(1-buteno), da forma II para a forma I e/ou I' depende das condições de preparação da amostra. Na literatura alguns trabalhos mostram que o tempo de transformação pode variar entre 10 dias a um mês, sob condições normais de temperatura e pressão.^{39,42,59}

O valor de X_c obtido para cada blenda foi normalizado em relação à composição de iPB e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IV.

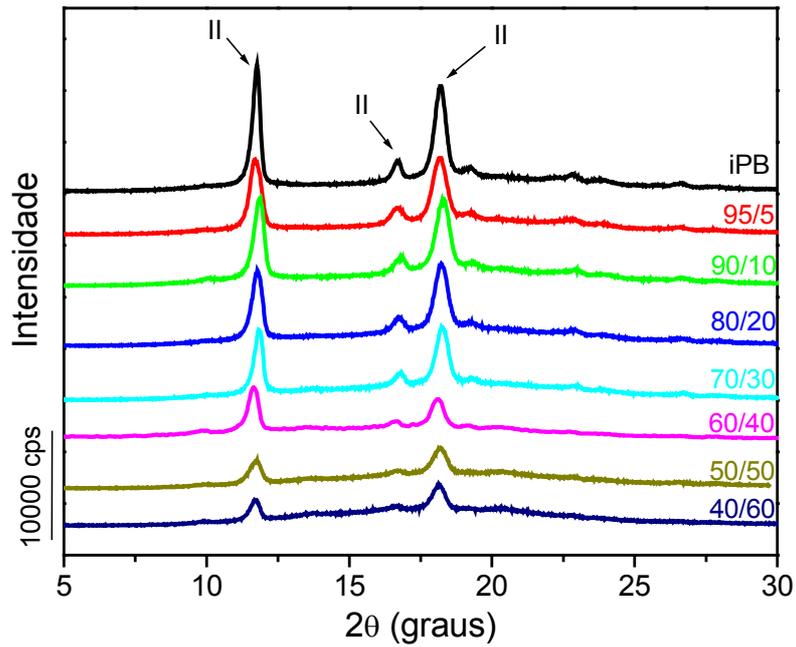


Figura 10: Difratogramas de raios X para o iPB e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos de amostras sem envelhecimento.

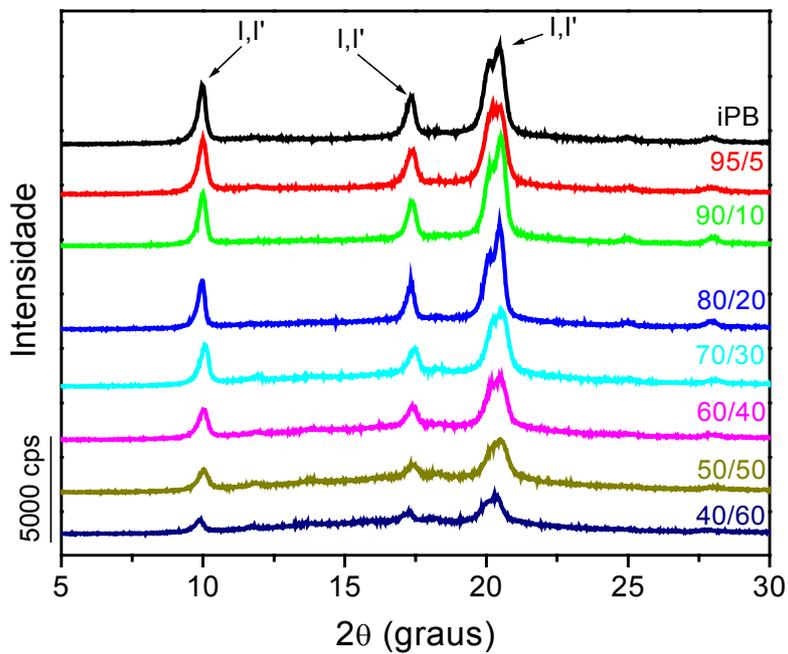


Figura 11: Difratogramas de raios X para o iPB e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos após 720 horas de envelhecimento.

Pode-se observar na Tabela IV que o grau de cristalinidade referente aos cristais de forma II e de forma I e/ou I' não foi alterado em função da adição de copolímero.

As amostras analisadas após 720 horas de envelhecimento apresentaram maior grau de cristalinidade médio em relação as amostras recém preparadas, como pode ser observado na Tabela IV. Assim, o tempo de envelhecimento promoveu, além da transição dos cristais de forma II para a I e/ou I', também a cristalização de uma fração de iPB da fase amorfa. É importante neste caso ressaltar que os cristais de forma II possuem maior fração de regiões desordenadas, que causam redução no grau de cristalinidade estimado por raios X.

É esperado que esta transição cristalina tenha como resultado mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do iPB. Na literatura há relatos descrevendo mudanças relativas à densidade, uma vez que cristais da forma II apresentam menor densidade ($0,91\text{g cm}^{-3}$) em relação aos cristais da forma I ($0,95\text{g cm}^{-3}$), como também alteração na dureza e cristalinidade.^{42,45}

Marigo e colaboradores⁴² estudaram a influência da transição dos cristais de iPB da forma II para a forma I sobre o grau de cristalinidade, utilizando difratometria de raios X. Estes pesquisadores observaram que a cristalinidade das amostras de iPB aumentou de 45% para 51% com a transição dos cristais de forma II para a forma I. O aumento foi atribuído a possível cristalização da fase amorfa dos cristais de forma I. Gohil e colaboradores,⁵⁵ por sua vez, assumiram que a transição ocorre a partir de pontos defeituosos da lamela cristalina e que durante a transição de forma cristalina ocorre a reorganização destas regiões.

Azzurri e colaboradores^{39,56} estudaram o polimorfismo dos cristais do mesmo polímero, por microindentação. As amostras de iPB foram moldadas por compressão e foi avaliada a variação de dureza em relação ao tempo de envelhecimento. Os pesquisadores observaram que os cristais de forma I apresentam maior dureza em relação aos cristais de forma II. Este resultado foi analisado em termos de densidade de empacotamento de cadeias para os dois tipos de cristais. Neste caso, a estrutura hexagonal, característica da forma I, apresenta maior empacotamento de cadeias e,

portanto, maior densidade em relação aos cristais de forma II com estrutura tetragonal.

A transição dos cristais de forma II para os cristais de forma I e/ou I' foi também estimada quantitativamente a partir dos difratogramas de raios X, para as amostras analisadas após 48 horas de envelhecimento. Para isto, foi utilizada a seguinte relação:

$$\varepsilon_{II \rightarrow I, I'} = \frac{I_I}{I_I + I_{II}} \quad \text{Equação 7}$$

onde I_I e I_{II} são as áreas relativas aos picos cristalinos da forma I e/ou I' e da forma II, em 10,1° e 11,9°, respectivamente.⁴⁵

Os valores de grau de transformação $\varepsilon_{II \rightarrow I, I'}$ para o iPB e blendas de iPB/copolímero foram obtidos a partir dos difratogramas apresentadas na Figura 12 e estão listados na Tabela IV. Deve-se considerar que os valores calculados não só incluem a transição dos cristais de forma II formados inicialmente, como também a cristalização de uma fração de cadeias de iPB da fase amorfa.

Como pode ser observado na Tabela IV, a presença de copolímero em geral inibe a transformação dos cristais da forma II para as formas I e/ou I'. A redução na taxa de transformação devido a presença de copolímero sugere que este atua como uma barreira para a mobilidade das macromoléculas de iPB, impedindo mudanças de conformação da forma cristalina original. Este efeito é significativo em blendas contendo até 40% de copolímero. Acima deste valor, isto é, em blendas contendo 50 e 60% de copolímero, o grau de transformação calculado é muito próximo ao valor obtido para o iPB puro. A presença de separação de fases é um fator que pode justificar a pouca influência do copolímero em composições mais altas, o que será melhor avaliado por outras técnicas no decorrer deste trabalho.

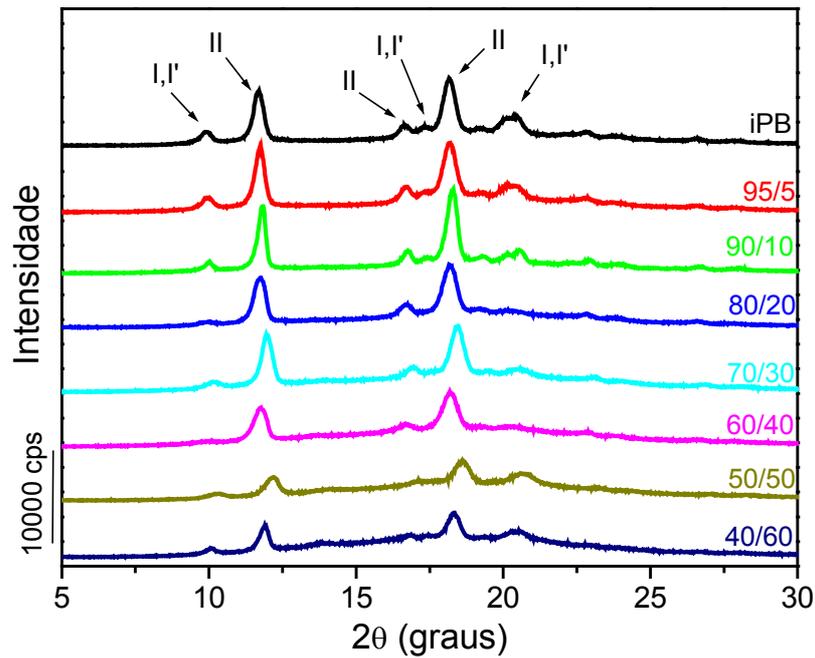


Figura 12: Difrátogramas de raios X para o iPB e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições, obtidos após 48 horas de envelhecimento.

Tabela IV: Grau de cristalinidade para os cristais de forma II, $X_{C II}$, e de forma I e/ou I', $X_{C I, I'}$, para as amostras de iPB e blendas analisadas imediatamente após o tratamento térmico e após 720 horas de envelhecimento, respectivamente. Grau de transformação, $\epsilon_{II \rightarrow I, I'}$, para as amostras de iPB e blendas analisadas após 48 horas de envelhecimento.

Amostra	$X_{C II}$ (%)	$X_{C I, I'}$ (%)	$\epsilon_{II \rightarrow I, I'}$ (%)
	T = 0	T = 720h	48 horas
iPB	32	46	20
95/5	35	46	18
90/10	34	45	10
80/20	33	44	8
70/30	35	42	10
60/40	30	47	10
50/50	33	45	22
40/60	31	45	21

Resumindo, o grau de cristalinidade referente aos cristais de forma II, bem como o grau relativo aos cristais de forma I e/ou I', não apresentou variação significativa com o aumento da concentração de copolímero na blenda. Portanto, o grau de cristalinidade obtido foi independente da composição da blenda. Os valores obtidos para a taxa de transformação de forma cristalina II para a I indicaram aumento no grau de cristalinidade com o tempo de envelhecimento. Este resultado sugere que o copolímero reduz a mobilidade das macromoléculas de iPB durante a formação dos cristais de forma II, que são cineticamente favoráveis, assim como dificulta as mudanças conformacionais para a formação dos cristais da forma cristalina mais estável.

Na literatura existem trabalhos sobre a transição de fase cristalina da forma II para a forma I em função do tempo de envelhecimento, para o poli(1-buteno) e para o copolímero de 1-buteno/etileno.^{39,41,42,45} Um exemplo é o estudo realizado por Azzurri colaboradores envolvendo copolímeros de 1-buteno com etileno, em que o processo de transformação polimórfica global foi estudado por difratometria de raios X. No trabalho foi verificado que o aumento do conteúdo de etileno no copolímero promoveu aumento da taxa de transformação dos cristais de forma II para a forma I. O aumento da taxa de transformação foi atribuído à presença de unidades defeituosas no cristal devido à inclusão de unidades de etileno na cadeia. Estes defeitos foram responsáveis pela mobilidade das macromoléculas na lamela tetragonal, frente à cristalização.^{41,45}

4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura também foi empregada para avaliar a influência do copolímero na transição polimórfica do iPB, a partir da análise das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão dos cristais de iPB.

4.3.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO

Neste trabalho, a influência do tempo de envelhecimento na transição de fase cristalina da forma II para a forma I e/ou I' foi avaliada para o iPB puro e suas blendas. Para tal as análises de DSC foram realizadas em amostras preparadas segundo o método 1, descrito na parte experimental (página 25).

Inicialmente foi investigada a transição polimórfica do iPB puro em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente. As curvas de DSC obtidas estão apresentadas na Figura 13.

Pode-se observar a presença de dois picos endotérmicos distintos referentes à fusão, um deles em torno de 110 e outro em 125°C. O pico endotérmico em 110°C é atribuído à fusão dos cristais de forma II, enquanto que o pico endotérmico em 125°C é característico da fusão dos cristais de forma I. O fato de não ter sido observado um pico endotérmico entre 90 e 100°C é um indicativo de que o poli(1-buteno) não cristalizou na estrutura de forma I', nas condições de preparação utilizadas neste trabalho.^{6,44} Portanto, este resultado permite propor que os picos cristalinos observados por difratometria de raios X são referentes apenas aos cristais da forma I.

Quando o iPB sem envelhecimento é analisado, observa-se apenas o pico de fusão referente aos cristais de forma II. Com o aumento do tempo de envelhecimento pode-se observar, nas curvas referentes ao segundo aquecimento, a transição dos cristais de iPB de forma II para a forma I, ou seja, o aparecimento de um segundo pico endotérmico de maior temperatura, ao mesmo tempo redução do pico original de menor temperatura. Este comportamento está de acordo com o processo de transição polimórfica dos cristais de forma II para a forma I, que neste caso, é completado após 168 horas de envelhecimento. Por outro lado, a difratometria de raios X mostrou que esta transição não foi completada neste período, devido à presença de cristais de forma II residuais, como foi verificado nos resultados apresentados na Figura 8.

Pode-se também verificar uma tendência de deslocamento do pico de fusão referente aos cristais de forma II para temperaturas maiores.

A influência do tempo de envelhecimento sobre a transição polimórfica do iPB foi também avaliada para as blendas. Um exemplo é apresentado na Figura 14, referente à blenda 95/5. Como pode ser observado esta blenda apresentou o mesmo comportamento de transição dos cristais de forma II para I. Neste caso, também é observado um deslocamento do pico de fusão referente aos cristais de forma II para região de maior temperatura.

O deslocamento do pico de fusão referente aos cristais de forma II pode ser devido ao efeito de reorganização e de recristalização como também ao efeito de cristalização secundária durante o aquecimento. O deslocamento observado para o pico de fusão referente aos cristais de forma II pode ser também devido à presença de cristais transitórios entre as duas formas cristalinas, e portanto, apresentam fusão em temperatura maior que os cristais de forma II originais.⁴¹

Alfonso e colaboradores⁵⁷ analisaram amostras de poli(1-buteno) após diferentes períodos de envelhecimento. Estes pesquisadores verificaram que para o poli(1-buteno) ocorre redução na intensidade do pico de fusão referente aos cristais de forma II e aumento da intensidade do pico de fusão referente aos cristais de forma I com o tempo de envelhecimento. As análises realizadas também comprovaram que a taxa de transformação foi independente da massa molar do polímero de iPB.

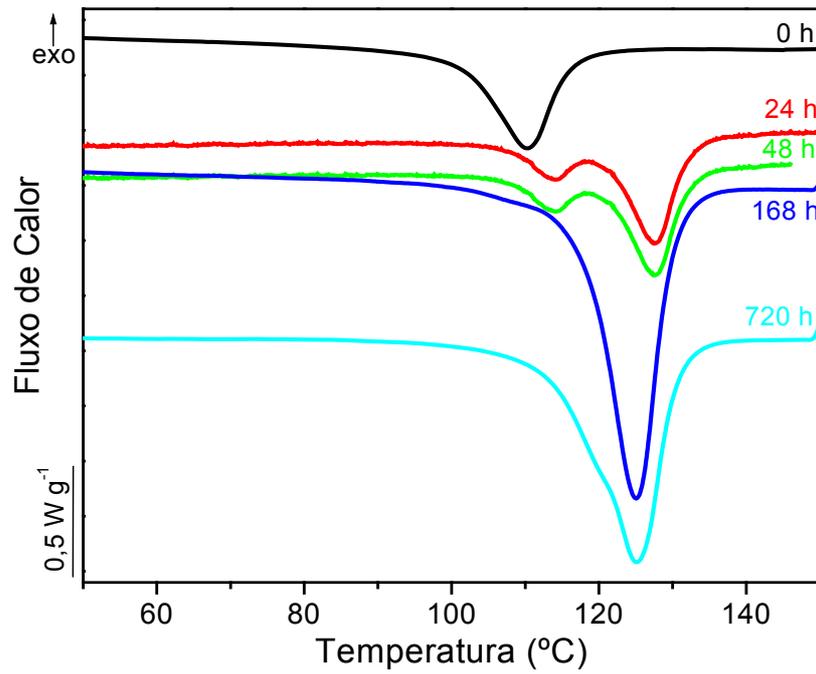


Figura 13: Curvas de DSC para o iPB em função do tempo de envelhecimento. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento.

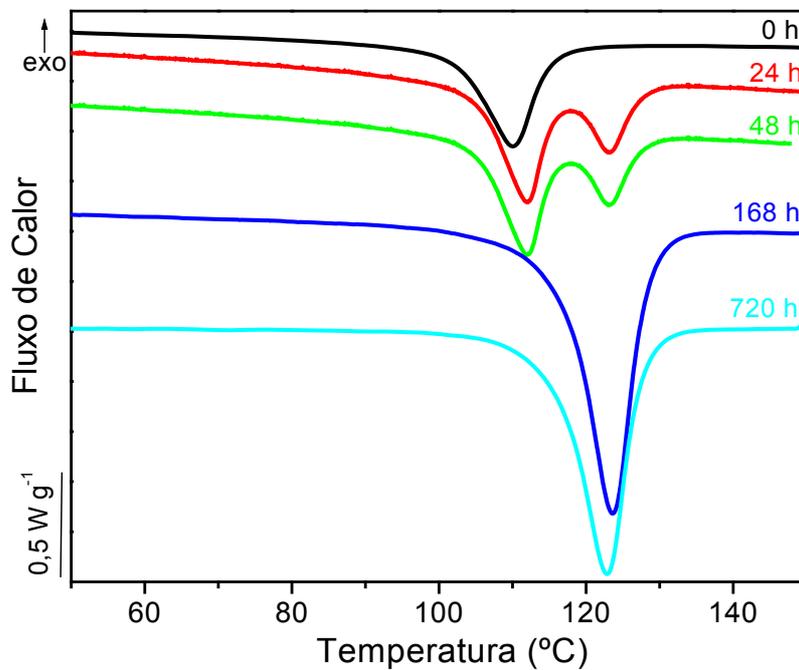


Figura 14: Curvas de DSC para a blenda de iPB/copolímero 95/5 analisada em função do tempo de envelhecimento. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento.

O comportamento térmico de copolímeros de 1-buteno e etileno em relação ao tempo de envelhecimento foi avaliado em amostras cristalizadas isotermicamente a partir do fundido e em diferentes temperaturas de cristalização. Azzurri e colaboradores comprovaram que a incorporação de comonomeros de etileno ao longo da cadeia do poli(1-buteno) acelerou a transição polimórfica. Entretanto, o comportamento térmico de copolímeros de 1-buteno com etileno foi bastante complexo. Isto foi atribuído à presença de múltiplos picos de fusão, que não são referentes exclusivamente à transição cristalina, mas devido à redistribuição de defeitos e a uma reorganização interna da estrutura cristalina original (forma II). Neste caso, a incorporação de unidades de etileno na cadeia de iPB resultou na formação de cristais tetragonais (forma II) contendo diferentes teores de defeitos, que exibiram diferentes taxas de transformação. Além disso, foi observado o deslocamento dos picos de fusão referentes aos cristais de forma II e de forma I para maior e menor temperatura, respectivamente. Já o deslocamento do pico de fusão dos cristais de forma I foi atribuído à presença das unidades de etileno que resultaram na formação de cristais defeituosos de menor temperatura de fusão. O deslocamento do pico de fusão referente aos cristais de forma II foi atribuído ao efeito de cristalização secundária durante o aquecimento.^{41,45}

Shieh e colaboradores⁶ estudaram a transição de fase cristalina dos cristais de iPB em blendas de iPB e polipropileno. Foi observado por análises de DSC, que a transição de fases nas blendas foi afetada pela presença de uma segunda fase formada pelo PP. O aumento do conteúdo de PP nas blendas ricas em iPB promoveu a redução da taxa de transformação dos cristais de forma I' do iPB para a forma II, quando aquecidas e resfriadas. Os cristais de forma II formados foram então transformados em cristais de forma I pelo envelhecimento à temperatura ambiente. Neste caso a presença de PP facilitou a transformação de fase cristalina do iPB.

Wanjale e colaboradores⁵⁸ estudaram nanocompósitos de iPB com argila, e examinaram o efeito da presença de argila no polimorfismo do iPB por DSC. Estes pesquisadores observaram que o iPB exibiu duas temperaturas de fusão bem

definidas em 114 e 128°C, referentes aos cristais de forma II e I, respectivamente. Com o aumento do tempo de envelhecimento a área correspondente ao pico de maior temperatura aumentou ao mesmo tempo em que a área do pico de menor temperatura diminuiu. Após 216 horas de envelhecimento foi observado apenas a presença do pico de fusão dos cristais de forma I em 128°C. Um resultado relevante foi que a transição dos cristais de II para I ocorreu de forma mais rápida para o nanocompósito do que para o iPB puro.

4.3.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

A avaliação da miscibilidade das blendas no estado amorfo foi feita a partir da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros puros e das blendas, utilizando as curvas de segundo aquecimento que estão apresentadas na Figura 15. Nestas análises, o segundo aquecimento foi realizado imediatamente após o resfriamento de acordo com o método 2 (página 26). Os resultados numéricos obtidos para as temperaturas de transição vítrea estão apresentados na Tabela V (página 54).

As temperaturas de transição vítrea determinadas para o iPB e o copolímero puro foram -37 e -18°C , respectivamente. Em relação às blendas, pode-se observar que as mesmas apresentaram uma única transição vítrea, cuja temperatura aumenta com o conteúdo de copolímero na blenda. Um único valor de T_g sugere que os dois componentes são miscíveis na fase amorfa.⁵ Entretanto, como a diferença de temperatura de transição vítrea dos dois componentes da blenda é menor que 40°C , a mesma não pode ser usada como único critério para avaliação da miscibilidade dos polímeros.^{2,59} Além disso, não foram observadas variações significativas na largura destas transições, o que também pode ser atribuído à proximidade das transições vítreas dos dois polímeros.

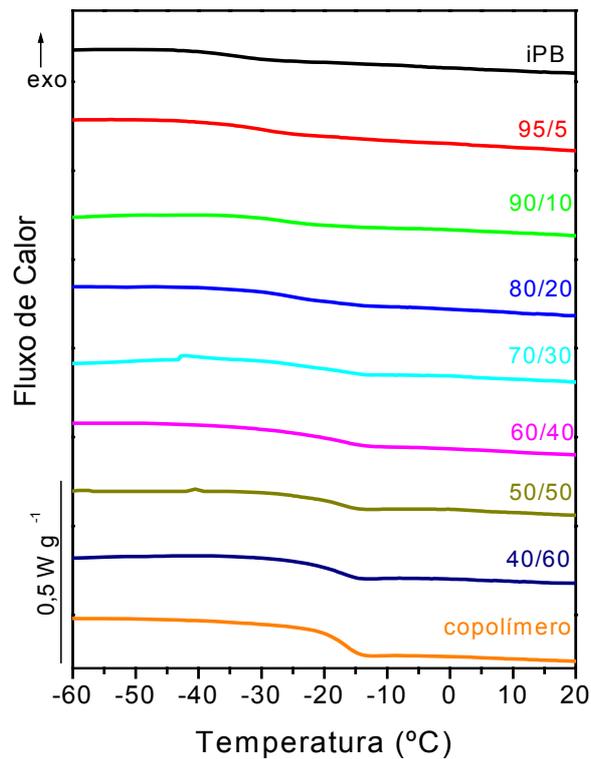


Figura 15: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado imediatamente após o resfriamento.

Em blendas miscíveis, quando o polímero semi-cristalino possui menor temperatura de transição vítrea que o polímero amorfo, a T_g da blenda deve aumentar com o aumento do teor do polímero amorfo. Este aumento da T_g está relacionado ao decréscimo da mobilidade dos segmentos da cadeia cristalizável, o que afeta o transporte das cadeias no fundido para a interface líquido-líquido.^{5,35}

Para as blendas de iPB/copolímero a influência da adição de copolímero sobre a cristalização e a fusão dos cristais de iPB foi analisada a partir das curvas de resfriamento e de segundo aquecimento, respectivamente.

As curvas de resfriamento apresentadas na Figura 16 mostram que o pico exotérmico referente à cristalização do iPB foi deslocado para temperaturas maiores à medida que o teor de copolímero nas blendas aumentou. É importante ressaltar

que o copolímero utilizado não apresentou pico de cristalização ou fusão, sendo, portanto, considerado amorfo por esta técnica.

O deslocamento do pico de cristalização para região de maior temperatura pode ser atribuído ao efeito nucleante do copolímero na cristalização do iPB, através da nucleação primária heterogênea.⁶⁰ Além disso, a presença do copolímero pode mudar a composição da fase fundida amorfa e modificar a mobilidade das macromoléculas cristalizáveis durante a cristalização e, neste caso, favorecer o processo de cristalização.²⁷

A influência do copolímero sobre o processo de cristalização será melhor avaliada por microscopia óptica e de força atômica. Por estas técnicas pode-se visualizar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de iPB, como também da possível segregação de fases nestas blendas.

Muitas vezes as alterações do processo de cristalização de polímeros semi-cristalinos são melhor analisadas pelo comportamento de fusão dos cristais formados. As amostras cristalizadas foram então aquecidas até a fusão e as curvas de DSC obtidas estão apresentadas na Figura 17. Os resultados obtidos estão também indicados na Tabela V.

Como mostrado nas curvas de segundo aquecimento apresentadas na Figura 17, a temperatura de fusão é característica de cristais da forma II.⁶ Este resultado confirma que o processo de cristalização após a fusão recupera os cristais de iPB da forma II, que são cineticamente favoráveis.

As blendas de iPB/copolímero não apresentaram deslocamento significativo dos picos de fusão com o aumento do teor de copolímero. Este comportamento sugere que o copolímero está apenas acelerando o processo de cristalização do iPB, mas não está alterando a estrutura cristalina assim como a fusão dos cristais de forma II. Como esperado, observou-se apenas a redução da intensidade dos picos de fusão devido à diminuição do teor de iPB na blenda.

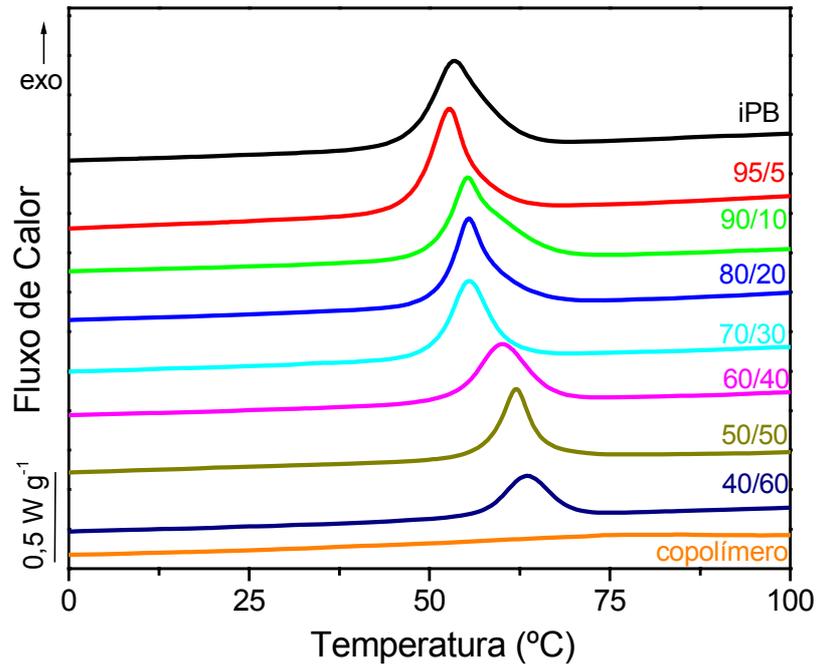


Figura 16: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blends de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao resfriamento.

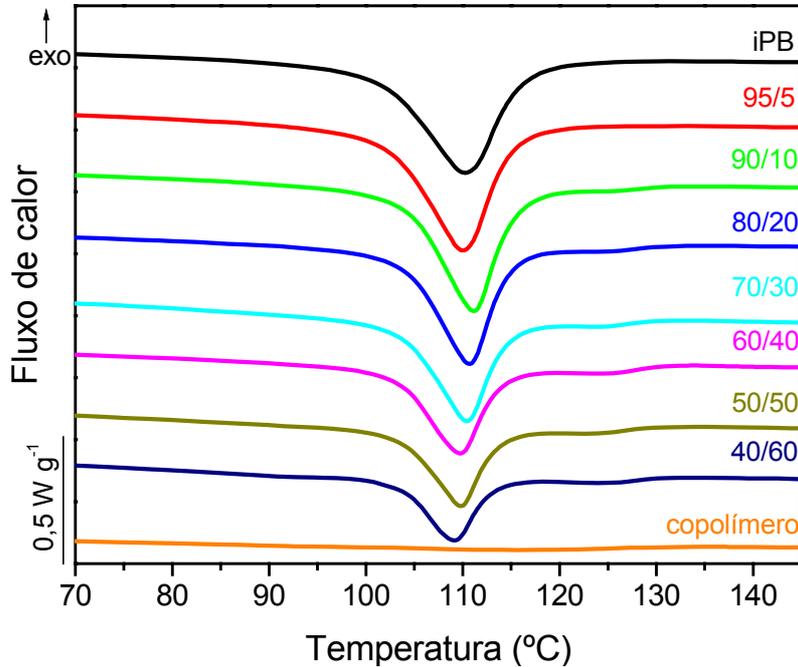


Figura 17: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blends de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado imediatamente após o resfriamento.

Resumindo, foi observada apenas uma temperatura de transição vítrea para todas as composições estudadas e que a adição de copolímero não promoveu variação significativa na T_g da blenda. O processo de cristalização foi antecipado com a adição de copolímero, mas as temperaturas de fusão das blends não foram alteradas em relação ao iPB puro. Estes resultados sugerem que o copolímero atuou como nucleante da cristalização do iPB. Além disso, a adição de copolímero não alterou a estrutura cristalina e a espessura das lamelas de iPB.

Nitta e colaboradores⁶⁴ estudaram blends de polipropileno isotático (iPP) com um copolímero de polipropileno e etileno. Estes pesquisadores observaram que os picos endotérmicos referentes à fusão do iPP permanecem inalterados, indicando que a adição do copolímero não interferiu no comportamento de cristalização do iPP.

Chun e colaboradores¹⁵ estudaram blends de poli(ϵ -caprolactana) (PCL) com poliestireno (PS) amorfo. Estes pesquisadores observaram que o aumento do teor de PS de baixa massa molar na blenda promoveu diminuição da temperatura de cristalização e da temperatura de fusão do PCL. O efeito foi associado à parcial miscibilidade dos polímeros. Já a adição de PS de alta massa molar promoveu deslocamento do pico de cristalização para maior temperatura. Este aumento da temperatura de cristalização foi associado ao efeito nucleante do PS no processo de nucleação primária do PCL. Neste caso, a adição de PS na blenda não deslocou a T_g e a T_m do PCL, o que foi atribuído à imiscibilidade dos polímeros.

O comportamento térmico do iPB e blends também foi analisado após trinta dias de envelhecimento, ou seja, 720 horas. Para tal as amostras foram tratadas segundo o método 2: aquecimento até 150°C durante 10 minutos e resfriamento a uma taxa de 10°C min⁻¹; o segundo aquecimento foi conduzido após 720 horas. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 18.

Nas curvas de fusão pode ser observado um pico endotérmico característico dos cristais de forma I. As blends com composição maior que 30% de copolímero apresentaram temperatura de fusão próxima à do iPB puro. Entretanto, blends com conteúdo de até 20% de copolímero apresentaram picos de fusão deslocados para

temperaturas menores (ver Tabela V). Comparando-se as curvas de DSC apresentadas nas Figuras 17 e 18 verifica-se que a transição dos cristais de forma II para os cristais de forma I promoveu alteração significativa do pico de fusão.

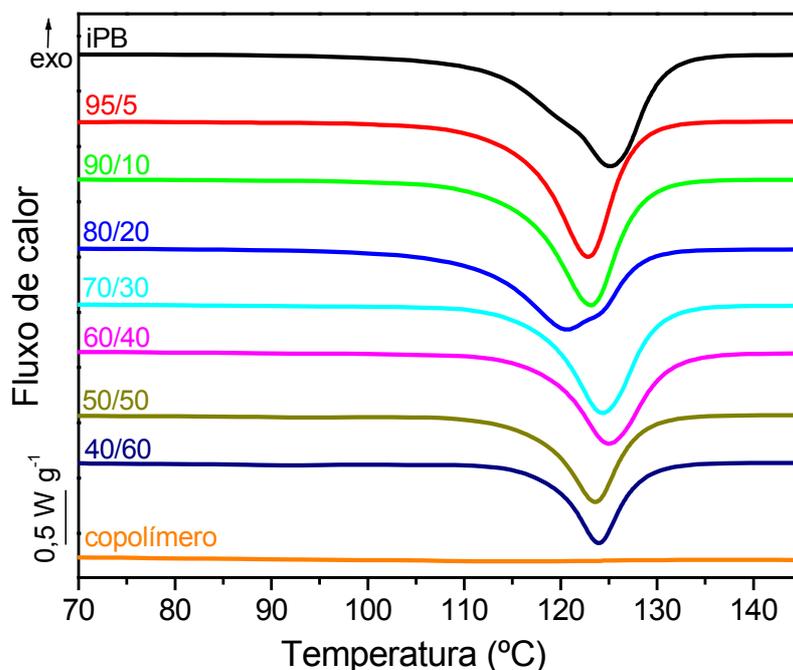


Figura 18: Curvas de DSC para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero com diferentes composições. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento realizado após 720 horas de envelhecimento.

A tendência observada na redução da T_m das blendas para baixas concentrações de copolímero sugere que este está segregado juntamente com a fase amorfa do iPB. Quando são estabelecidas interações entre os polímeros de uma blenda, além da presença de uma única temperatura de transição vítrea, ocorre decréscimo da temperatura de fusão com a adição de polímero amorfo. O comportamento observado para as blendas estudadas neste trabalho permite propor que ocorre mistura entre o copolímero e a fase amorfa do iPB, o que altera a espessura de lamela formada e, conseqüentemente, a reduz da temperatura de fusão.^{5,8,30} Por outro lado, a diminuição da temperatura de fusão das blendas com baixa concentração de copolímero pode ser também atribuída à presença de cristais

transitórios entre as formas I e II, originados por recristalização durante o aquecimento no DSC.⁶⁰

Por outro lado, o comportamento observado para as blendas com maiores concentrações (acima de 30%) de copolímero pode sugerir imiscibilidade dos polímeros. Quando a adição de um polímero amorfo não altera a cristalização do polímero semi-cristalino, a espessura de lamela dos cristais formados e, portanto, a temperatura de fusão não é alterada. Este comportamento pode indicar que o copolímero está segregado entre os esferulitos ou que a separação de fases está ocorrendo no estado fundido antes da cristalização, não interferindo assim no processo de cristalização e, portanto, na fusão dos esferulitos.^{30,29}

Azzurri e colaboradores⁴¹ estudaram copolímeros randômicos de polibuteno com etileno por calorimetria diferencial de varredura. Foi observado que o pico referente à fusão dos cristais de forma I decresceu com o aumento do conteúdo de etileno na cadeia do copolímero. A depressão da temperatura de fusão, neste caso, foi associada à inclusão ou segregação de defeitos constitucionais na lamela.

Li e colaboradores⁶⁰ estudaram o comportamento de cristalização de blendas do poli(óxido de etileno) (PEO) e a influência da adição de policarbonato (PC) sobre a cristalização e a miscibilidade dos polímeros. Foi observado aumento da T_g da blenda com a adição de PC, isto porque o PC possui maior T_g que o PEO. O aumento da temperatura de transição vítrea promoveu uma menor mobilidade das cadeias poliméricas e menor cristalização do polímero semi-cristalino, como observado pela redução da entalpia de fusão do PEO nas blendas. A adição de PC dificultou o transporte dos segmentos de PEO para a cristalização, aumentando o super-resfriamento necessário para a cristalização e, portanto diminuindo a temperatura de cristalização do PEO. A formação de cristais perfeitos foi limitada assim como a espessura de lamela, causando também o decréscimo na temperatura de fusão. Estes pesquisadores concluíram miscibilidade entre os dois polímeros constituintes da blenda.

A relação entre a região amorfa e a cristalina para polímeros semi-cristalinos é expressa em termos de porcentagem de cristalinidade ou grau de cristalinidade. O

grau de cristalinidade pode ser determinado por DSC, a partir do pico endotérmico relativo à fusão da fração cristalizável. A área deste pico está relacionada com a quantidade de calor absorvida na fusão, e é proporcional à fração de região cristalina. O grau de cristalinidade é dado pela relação entre a variação da entalpia de fusão da amostra (ΔH_m) pela variação de entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino (ΔH_m^o):⁶¹

$$\% \text{ cristalinidade} = X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

A partir dos valores de entalpia de fusão obtidos experimentalmente e da entalpia padrão de fusão para cristais da forma II e da forma I do iPB, $\Delta H_{m,II}^o = 62 \text{ J g}^{-1}$ e $\Delta H_{m,I}^o = 142 \text{ J g}^{-1}$ respectivamente, foram calculados os graus de cristalinidade, $X_{c,II}$ e $X_{c,I}$ para as duas formas cristalinas. Os valores obtidos foram normalizados em relação ao conteúdo de copolímero na blenda e estão também apresentados na Tabela V.^{39,57,62}

Todos os valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), assim como grau de cristalinidade estão apresentados na Tabela V, em função do teor de copolímero.

Segundo a Tabela V, pode-se observar que o aumento da concentração de copolímero na blenda apresentou uma tendência de redução da cristalinidade do iPB quando o mesmo apresenta cristais de forma II, sugerindo que o copolímero está influenciando na mobilidade das cadeias de iPB e dificultando sua cristalização. Já para amostras analisadas após 720 horas de envelhecimento, pode-se observar uma tendência de aumento do grau de cristalinidade em função do aumento do teor de copolímero na blenda, para concentrações acima de 30% de copolímero.

Tabela V: Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔT_g), temperatura de cristalização (T_c), temperaturas de fusão ($T_{m II}$ e $T_{m I}$) e graus de cristalinidade ($X_{c II}$ e $X_{c I}$), obtidos a partir das curvas de DSC do iPB e das blendas.

Amostra	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	T_c (°C)	$T_{m II}$ (°C)	$T_{m I}$ (°C)	$X_{c II}$ (%)	$X_{c I}$ (%)
iPB	-37	19	53	110	125	45	46
95/5	-29	25	52	110	123	51	45
90/10	-25	23	55	111	123	46	44
80/20	-25	23	55	111	121	42	44
70/30	-20	22	56	111	124	45	49
60/40	-19	22	60	111	125	40	49
50/50	-19	21	63	110	123	39	49
40/60	-19	19	64	109	124	36	51
Copolímero	-18	17	-	-	-	-	-

Comparando-se os resultados referentes ao grau de cristalinidade obtidos por DSC e difratometria de raios X nota-se diferenças nos valores correspondentes aos cristais de forma II. Entretanto, o mesmo não ocorre quando se analisa os resultados referentes aos cristais de forma I, ou seja, os valores obtidos flutuam dentro de uma mesma faixa.

As discrepâncias observadas nos valores de grau de cristalinidade de cristais de forma II obtidos por difração de raios-X e DSC podem estar relacionados à diferente história térmica dos polímeros submetidos às duas análises. Para a análise por difratometria de raios-X, as amostras foram aquecidas acima da temperatura de fusão (150°C) e resfriadas à temperatura ambiente. Neste caso, não houve controle da taxa de resfriamento como foi feito no equipamento de DSC.

Por outro lado, é esperado que variações de grau de cristalinidade ocorram devido à diferente sensibilidade de cada técnica. A difratometria de raios X é uma técnica que observa a cristalinidade em relação ao conjunto de distâncias interplanares dos cristais lamelares. Já a calorimetria diferencial de varredura leva

em consideração a entalpia de fusão do conjunto de cristais formados e os efeitos de reorganização e de recristalização, sendo geralmente obtido neste caso um maior valor em relação ao calculado por difratometria de raios X.^{42,49}

Segundo os resultados de DSC, a transição de forma cristalina durante o envelhecimento dos materiais promoveu aumento no grau de cristalinidade nas blendas com maior fração de copolímero. Este resultado pode ser novamente um indicativo da segregação de fases nessas blendas. Neste caso, a presença de domínios ricos no componente não cristalizável minimiza o efeito do segundo polímero na mobilidade do primeiro e, portanto, no processo de cristalização secundária e de transição cristalina.

4.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise de DMA teve como objetivo avaliar o efeito da transição de fases dos cristais de iPB, bem como a influência da adição de copolímero nas blendas de iPB.

Para avaliar a influência do tempo de envelhecimento sobre a transição dos cristais de forma II para a forma I, o iPB e as blendas foram tratados termicamente em prensa a 150°C por duas horas e resfriados à temperatura ambiente. As amostras assim obtidas foram analisadas imediatamente após o tratamento térmico e também após 720 horas de envelhecimento.

A influência do tempo de envelhecimento para o iPB puro sobre a transição dos cristais de forma II para a forma I foi analisada em relação ao módulo de armazenamento (E') e ao módulo de perda (E''), em função da temperatura (Figura 19). Pode-se observar que o tempo de envelhecimento promoveu aumento do valor de $\log E'$ nas regiões vítrea e viscoelástica, e que a temperatura de transição vítrea do iPB puro é de -14°C, aproximadamente. Já a temperatura de fusão para o iPB aumentou com o tempo de envelhecimento, de aproximadamente 115°C para 130°C.

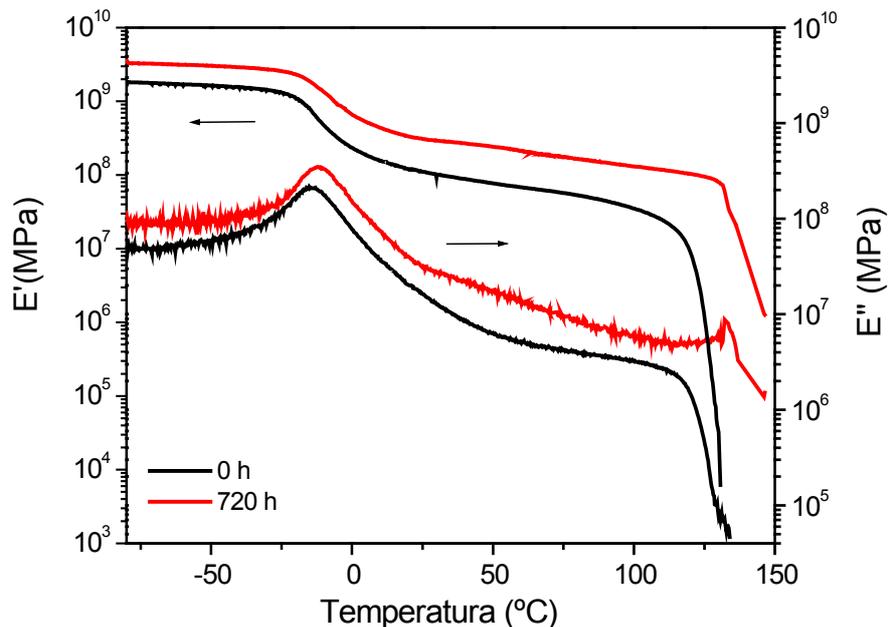


Figura 19: Curvas de E' e de E'' em função da temperatura para o iPB sem envelhecimento e após 720 horas de envelhecimento.

O aumento do tempo de envelhecimento promoveu aumento do módulo de armazenamento para o iPB, que pode ser justificado pelo aumento de cristalinidade e da densidade cristalina. Estes resultados concordam com os observados por difração de raios X, que mostraram a transição de forma cristalina dos cristais de iPB com o tempo de envelhecimento, como também o aumento no grau de cristalinidade. A comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas pode ser feita, uma vez que a metodologia de preparação das amostras foi a mesma.

Como comentado anteriormente, a transição dos cristais de forma II para a forma I promove aumento da densidade cristalina de $0,91\text{g cm}^{-3}$ para $0,95\text{g cm}^{-3}$. A mudança conformacional associada à transição dos cristais de forma II para a forma I reflete a variação de geometria da célula unitária cristalina. Esta alteração estrutural e dimensional dos cristais é acompanhada pela mudança das propriedades mecânicas, como dureza e resistência à tração.^{39,45}

As análises dinâmico-mecânicas foram também realizadas para as blendas de iPB/copolímero. As blendas foram analisadas sem envelhecimento e com 720 horas de envelhecimento. Os resultados estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

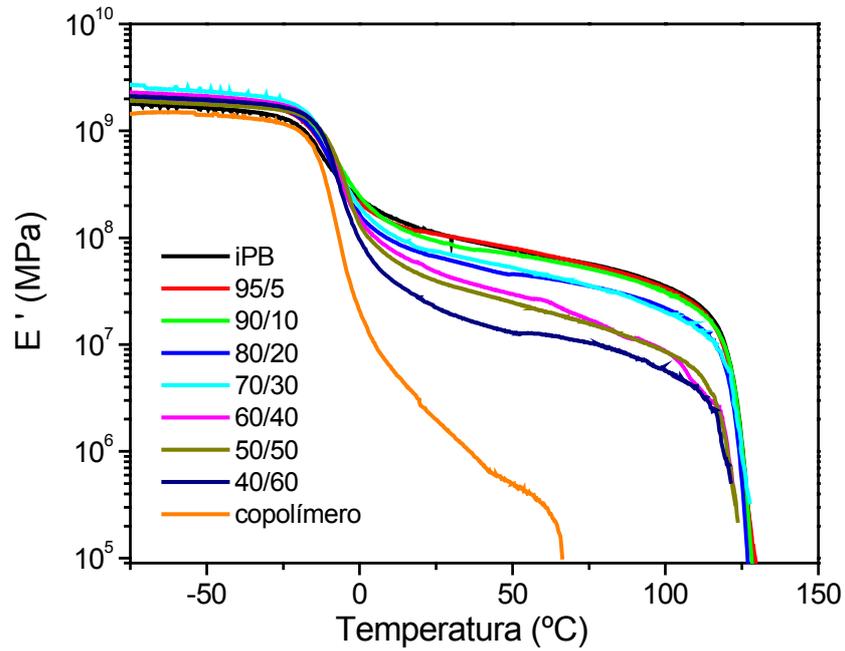


Figura 20: Curvas de E' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisados sem envelhecimento.

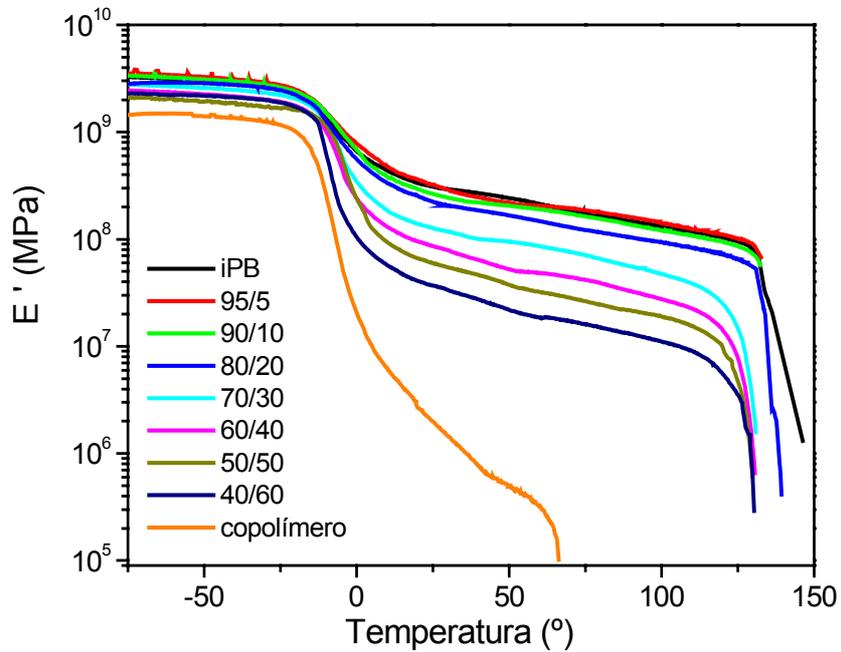


Figura 21: Curvas de E' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blendas de iPB/copolímero, analisados após 720 horas de envelhecimento.

O módulo de armazenamento para as blendas de iPB/copolímero sem envelhecimento apresentou pequena variação abaixo da T_g , como mostrado na Figura 20. O copolímero apresentou diferença significativa no módulo de armazenamento em relação ao iPB, principalmente acima da transição vítrea. O menor valor de módulo observado se deve ao aumento da fração amorfa nas blendas (Tabela VI).

Após 720 horas de envelhecimento (Figura 21) pode-se observar que o módulo de armazenamento para o iPB e para as blendas aumentou em relação às amostras sem envelhecimento. Este aumento do módulo de armazenamento está de acordo com o observado para o iPB puro. Neste caso, a variação do módulo de armazenamento pode estar relacionada com a variação do grau de cristalinidade e da densidade cristalina promovidas pela transição dos cristais de forma II para I.

Por difratometria de raios X foi observado que a transição de forma cristalina foi acompanhada pelo aumento do grau de cristalinidade. Este resultado está de acordo com o aumento verificado do módulo de armazenamento com a transição cristalina. Por outro lado, a redução do módulo de armazenamento com a adição de copolímero pode ser atribuída ao efeito de diluição do copolímero que é amorfo e possui menor valor de módulo. Vale ressaltar que a adição de copolímero não influenciou no grau de cristalinidade observado por difratometria de raios X, mostrando que a redução do valor de módulo de armazenamento não pode ser atribuída à redução de cristalinidade do iPB nas blendas.

As curvas de módulo de perda para as mesmas amostras estão apresentadas nas Figuras 22 e 23.

Pode-se verificar nas Figuras 22 e 23 que o pico referente à transição vítrea das blendas encontra-se na mesma região daqueles referentes à transição vítrea dos polímeros puros. Além disso, a temperatura de transição vítrea das blendas mostrou ser independente da transição da fase cristalina. Da mesma forma que foi descrito anteriormente, a miscibilidade da blenda na fase amorfa também não pode ser avaliada por esta técnica, uma vez que as temperaturas de transição vítrea do iPB e do copolímero são muito próximas.

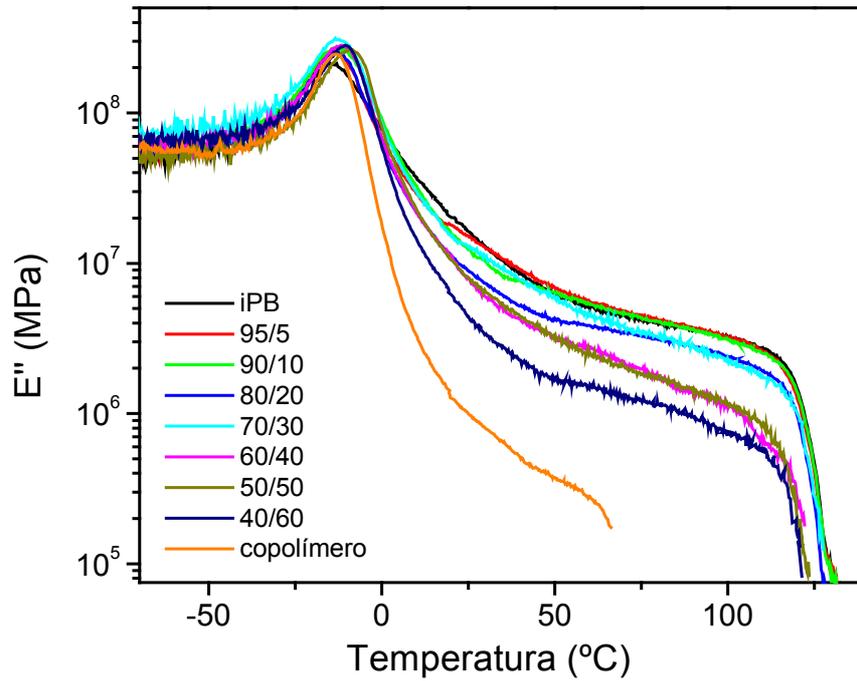


Figura 22: Curvas de E'' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blends de iPB/copolímero, analisados sem envelhecimento.

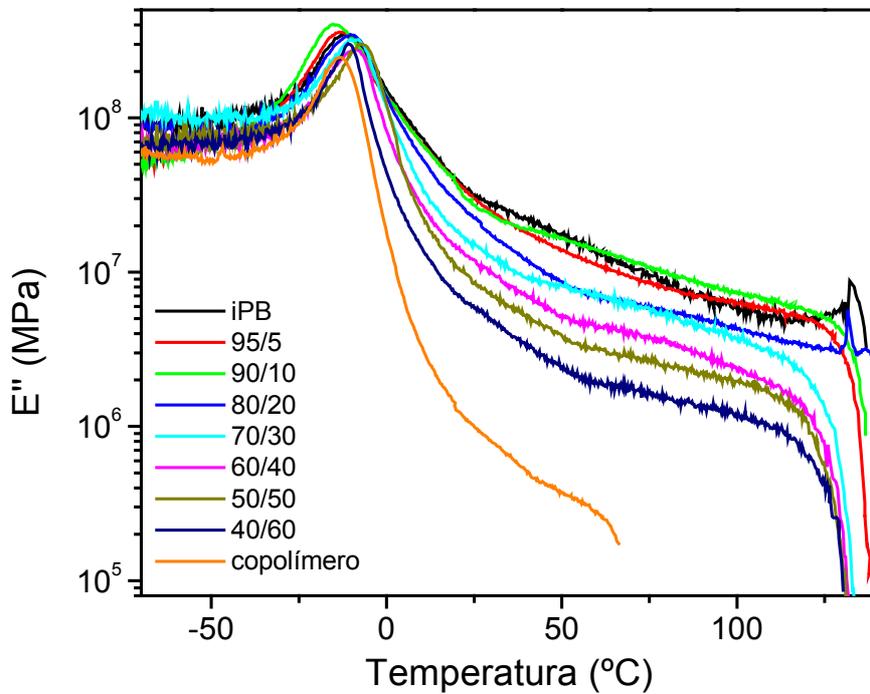


Figura 23: Curvas de E'' em função da temperatura para o iPB, copolímero e blends de iPB/copolímero, analisadas após 720 horas de envelhecimento.

Na Tabela VI são apresentados os valores de temperatura de transição vítrea e do módulo de armazenamento para as blendas estudadas. O valor de módulo de armazenamento apresentado é referente à temperatura de 30°C.

Tabela VI: Temperaturas de transição vítrea (T_{gII} e T_{gI}) e módulos de armazenamento (E'_{II} e E'_{I}) a 30°C, obtidos a partir das curvas de DMA do iPB e das blendas.

Amostra	T_{gII} (°C)	T_{gI} (°C)	E'_{II} (10^8 MPa)	E'_{I} (10^8 MPa)
iPB	-14	-11	1,02	2,94
95/5	-14	-13	1,02	2,89
90/10	-13	-15	0,87	2,43
80/20	-13	-11	0,61	1,62
70/30	-13	-9	0,69	1,17
60/40	-12	-9	0,42	0,78
50/50	-10	-8	0,35	0,54
40/60	-11	-10	0,19	0,33
Copolímero	-13	-13	-	-

O efeito da adição de um polímero amorfo sobre as propriedades térmicas e mecânicas do poli(1-buteno) foi investigado por Cimmino e colaboradores²⁴ utilizando análise dinâmico-mecânica. Estes pesquisadores observaram que as blendas de poli(1-buteno) com oligo(ciclopentadieno) hidrogenado (HOCP) são imiscíveis, o que foi justificado pela presença de duas temperaturas de transição vítrea na curva de fator de perda. O aumento do teor de HOCP na blenda promoveu diminuição da cristalinidade do poli(1-buteno), o que foi confirmado pela redução do módulo de armazenamento em relação ao poli(1-buteno) puro na região de temperatura superior à transição vítrea do HOCP.

Wanjale e colaboradores⁵⁸ estudaram nanocompositos de poli(1-buteno) (iPB) com argila, e investigaram a influência da adição de iPB sobre a espessura de lamela da argila. Estes pesquisadores utilizaram a análise dinâmico-mecânica para

obter informações sobre as regiões cristalinas e amorfas do iPB. Os nanocompósitos exibiram maior valor de módulo de armazenamento abaixo e acima da região de transição vítrea do iPB, sendo que o aumento da percentagem de argila aumentou o mesmo. Este efeito foi mais pronunciado em temperaturas abaixo da transição vítrea, onde as macromoléculas apresentam menor mobilidade.

4.5 MORFOLOGIA

A influência da temperatura de cristalização e da composição da blenda sobre a morfologia dos cristais de iPB foi analisada em um microscópio óptico de luz polarizada, durante a cristalização isotérmica e não isotérmica a partir do estado fundido.

O estudo da cristalização sob condições não isotérmicas é mais complexo que para as condições isotérmicas. Para as condições isotérmicas, cada medida é realizada em temperatura constante, limitando os problemas com relação à variação dos parâmetros tempo e temperatura.¹⁵

Na Figura 24 são apresentadas as micrografias obtidas após a cristalização do iPB em temperaturas de 71, 75 e 79°C. Os cristais de iPB apresentaram morfologia esferulítica, cujo raio aumentou com o aumento da temperatura de cristalização. A baixas temperaturas de cristalização foram formados inúmeros núcleos, que originaram cristais com pequena dimensão.

O aumento da temperatura de cristalização promoveu redução da taxa de nucleação. Isto porque o aumento da temperatura de cristalização requer aumento da energia necessária para a formação do núcleo e, conseqüentemente, reduz o número de núcleos com energia suficiente para crescer, conforme mencionado na introdução (página 13).^{30,31} Além disso, o aumento da temperatura promove maior mobilidade para as macromoléculas cristalinas, ocorrendo uma competição entre a mobilidade no estado fundido e a formação de núcleos de tamanho crítico.^{15,17}

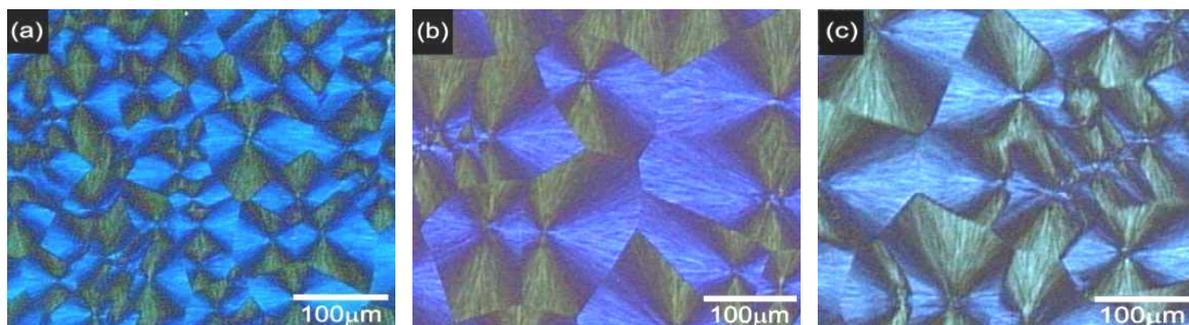


Figura 24: Micrografias obtidas após a cristalização isotérmica do iPB em temperaturas de (a) 71, (b) 75 e (c) 79°C.

O efeito da presença de copolímero na cristalização isotérmica do iPB foi avaliado em diferentes temperaturas de cristalização. Na Figura 25 são apresentadas as imagens de microscopia com luz polarizada de algumas blendas cristalizadas a 73°C.

A cristalização isotérmica das blendas de iPB/copolímero 95/5 e 90/10 mostraram a formação de esferulitos maiores na presença de copolímero. O aumento das dimensões dos esferulitos sugere que o copolímero está dificultando a nucleação do iPB nas blendas cristalizadas sob as mesmas condições do iPB puro.⁵

Além disso, durante o processo de cristalização isotérmica das blendas não foi visualizada a segregação de domínios, ou seja, a coexistência de regiões amorfas. O fato de não terem sido identificadas regiões amorfas segregadas entre os esferulitos de iPB, por microscopia óptica, sugere que o copolímero foi segregado em pequenos domínios amorfos, provavelmente distribuídos nas regiões interlamelares e/ou interfibrilares dos esferulitos de iPB.^{13,27}

Foram também observadas blendas com maior teor de copolímero cristalizadas isotermicamente. As imagens de microscopia óptica das blendas 60/40, 50/50 e 40/60 cristalizadas a 73°C estão apresentadas na Figura 26.

As blendas com composição maior de 40% de copolímero mostraram cristais imperfeitos devido à formação de domínios. Neste caso, a segregação de fases pode estar ocorrendo durante o processo de cristalização do iPB, formando

domínios amorfos não birrefringentes no interior dos esferulitos, ou pode ser resultado de separação líquido-líquido já no estado fundido.

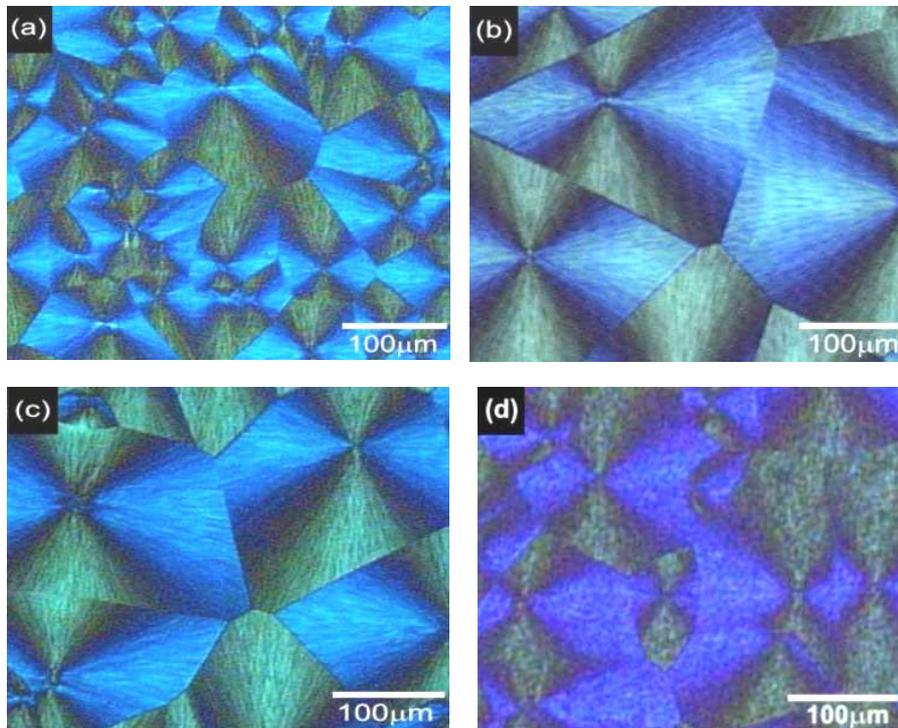


Figura 25: Micrografias ópticas dos cristais de iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizadas isotermicamente a 73°C. (a) iPB e blendas: (b) 95/5, (c) 90/10 e (d) 70/30.

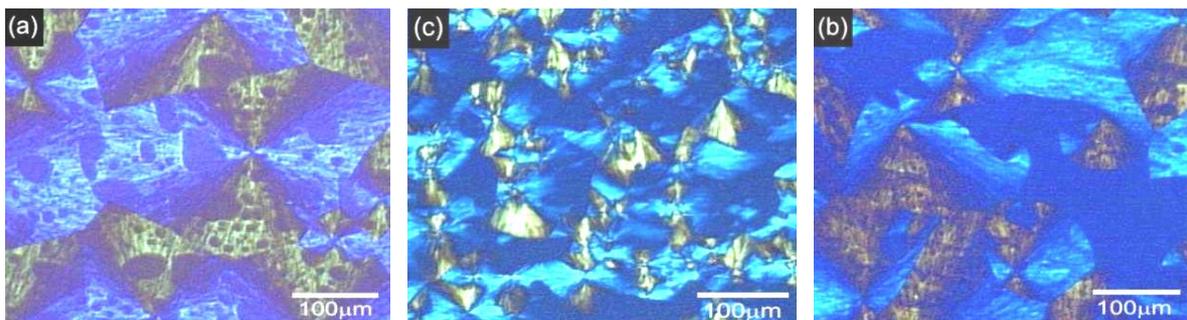


Figura 26: Micrografias ópticas dos cristais de iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizadas isotermicamente a 73°C. Blendas: (a) 60/40, (b) 50/50 e (c) 40/60.

Para avaliar se a separação de fases ocorreu no estado fundido ou foi promovida pela cristalização do iPB, a blenda 60/40 foi cristalizada isotermicamente

com o polarizador em posição paralela. A micrografia óptica apresentada na Figura 27 foi obtida durante a cristalização da blenda e ilustra o crescimento dos esferulitos.

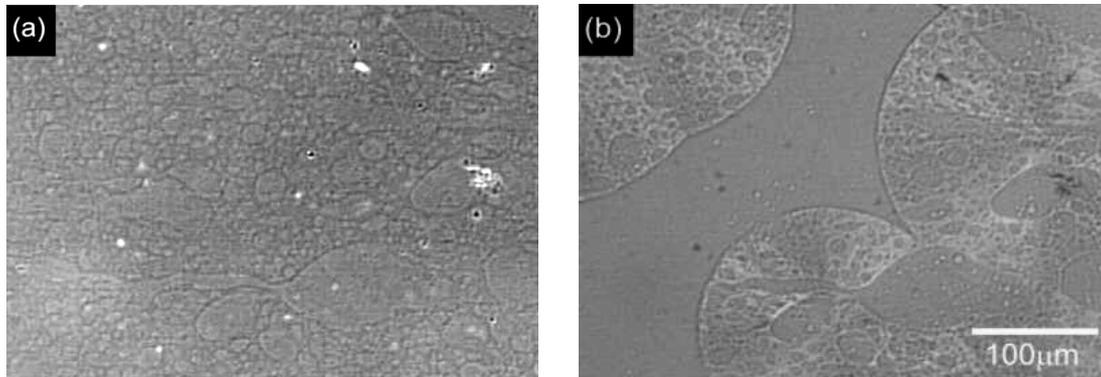


Figura 27: Micrografias ópticas da blenda de iPB/copolímero 60/40 no estado fundido (a) e durante a cristalização isotérmica à 79°C (b).

Com os polarizadores em posição paralela pode-se observar a presença de domínios de segregação de fases já no estado fundido, de acordo com a Figura 27a. Com a cristalização do iPB é verificado que os domínios da fase amorfa ficam ocluídos no interior dos esferulitos de iPB, de acordo com a Figura 27b. Na região ainda não cristalizada entre eles (parte central da imagem) é possível observar a existência de domínios. Com o avanço da cristalização dos esferulitos de iPB, estes domínios ficam ocluídos, como verificado em outra região da mesma micrografia (canto inferior direito).

Resumindo, o iPB é um polímero semi-cristalino que apresenta morfologia esferulítica quando cristalizado em condições isotérmicas. A dimensão dos esferulitos de iPB mostrou ser dependente da temperatura de cristalização e do teor de copolímero na blenda. O aumento da temperatura de cristalização e do teor de copolímero resultaram no aumento do tamanho dos esferulitos, devido a redução da taxa de nucleação. As blendas com composição inferior a 30% de copolímero não apresentaram domínios de segregação de fases visíveis por OM. Entretanto, as blendas com mais de 40% de copolímero apresentaram domínios de segregação de fases no estado fundido.

Cimmino e colaboradores²⁴ estudaram a morfologia de blendas de iPB com oliciclopentadieno hidrogenado (HOCP) cristalizadas isotermicamente a partir do fundido. Neste estudo foi observada a influência da adição de HOCP sobre a cristalização do iPB em microscópio óptico de luz polarizada, com os polarizadores em posição paralela e cruzada. Com os polarizadores em posição cruzada não foi visualizada a separação de fases, sugerindo que o HOCP foi ocluído nas regiões interesferulíticas. Entretanto, com os polarizadores em posição paralela foi identificado que as blendas apresentaram segregação de fases no estado fundido.

A morfologia de blendas de poli(1-buteno) (iPB) com polipropileno sindiotático (PP) foi estudada por Shieh e colaboradores⁶ em condição de cristalização isotérmica. Como a cristalização do PP ocorreu em temperatura superior à do iPB os cristais de PP formados atuaram como núcleo na cristalização do iPB. Neste caso, foi observado que a dimensão dos esferulitos de iPB aumentou com a adição de PP.

Em blendas de polibuteno isotático com polietileno estudadas por Kishore e colaboradores¹ o aumento do teor de polietileno também promoveu aumento da nucleação do iPB, ao mesmo tempo que resultou na segregação de fases em regiões amorfas localizadas entre feixes de lamelas dos esferulitos de iPB.

A influência da presença de copolímero sobre a nucleação do iPB foi também analisada para as amostras cristalizadas em condição não isotérmica, durante o resfriamento e os resultados estão apresentados na Figura 28.

Nestes experimentos, o processo de cristalização do iPB ocorreu durante o resfriamento a uma taxa constante de 20°C/min a partir do fundido. Inicialmente, quando a temperatura é alta poucos núcleos são formados, induzindo a formação de esferulitos de maior dimensão. À medida que a temperatura diminui é formado um maior número de núcleos, que originam esferulitos que crescem pouco.²⁴ A redução da dimensão dos esferulitos de iPB com a adição de copolímero está sugerindo que o copolímero aumenta a quantidade de núcleos formados. Este comportamento sugere mais uma vez que o copolímero atua como nucleante na cristalização do iPB.^{5,15}

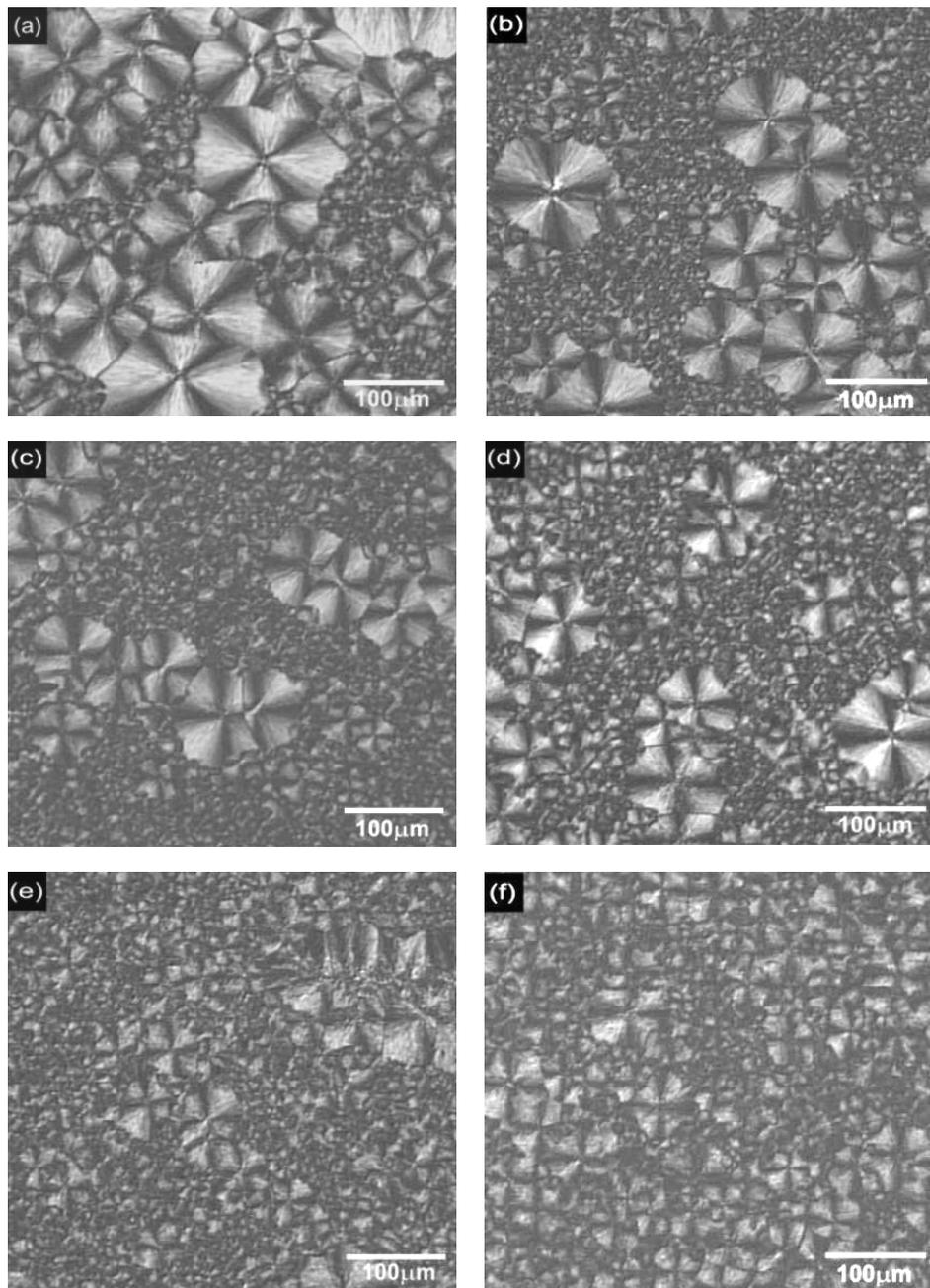


Figura 28: Micrografias das amostras preparadas por fusão a 150°C seguida de resfriamento à 20 °C min⁻¹ até a temperatura ambiente: iPB (a) e blends iPB/copolímero 95/5 (b), 90/10 (c), 80/20 (d), 70/30 (e) e 60/40 (f).

Em blends poliméricas o processo de nucleação pode ocorrer homoganeamente ou na presença de heterogeneidades, dependendo das interações entre os polímeros. O processo de nucleação heterogênea em blends

imiscíveis requer menos energia para a formação dos núcleos de tamanho crítico, o que favorece a nucleação primária.¹⁵

É importante ressaltar que o método de cristalização influencia a taxa de nucleação e as dimensões dos cristais formados, como observado por microscopia ótica. Amostras cristalizadas em condição não isotérmica mostram a formação de inúmeros núcleos cristalinos e, como consequência, a formação de esferulitos de pequena dimensão, quando comparados aos obtidos por cristalização em condição isotérmica.

4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COM MÓDULO DE FORÇA PULSADA DIGITAL (DPFM)

A morfologia da superfície das blendas foi analisada por DPFM, sendo obtidas simultaneamente as imagens de topografia, de rigidez e de adesividade. As amostras analisadas por esta técnica foram inicialmente fundidas e em seguida resfriadas à temperatura ambiente, sendo sua superfície examinada diretamente no microscópio de força atômica.

Para observar a influência da adição de copolímero na cristalização do iPB, foram escolhidas duas blendas para análise: 95/5 e 70/30. As imagens geradas estão apresentadas na Figura 29.

As imagens da Figura 29 (a, d, g) mostram a topografia dos cristais de iPB, formados por esferulitos com diâmetros entre 1,5 e 18 μ m, consistindo de lamelas cristalinas empacotadas densamente e crescidas a partir de regiões centrais, isto é, de núcleos cristalinos.

Nas imagens obtidas pode-se observar que a dimensão dos cristais diminuiu com a adição de copolímero. Este comportamento sugere que o copolímero está atuando como agente nucleante do iPB, aumentando a densidade de núcleos presentes e, portanto, diminuindo a dimensão média dos esferulitos, em amostras cristalizadas em condição não isotérmica.^{5,27} O mesmo resultado foi observado por

OM para as mesmas amostras cristalizadas em condição não isotérmica, como observado na Figura 28.

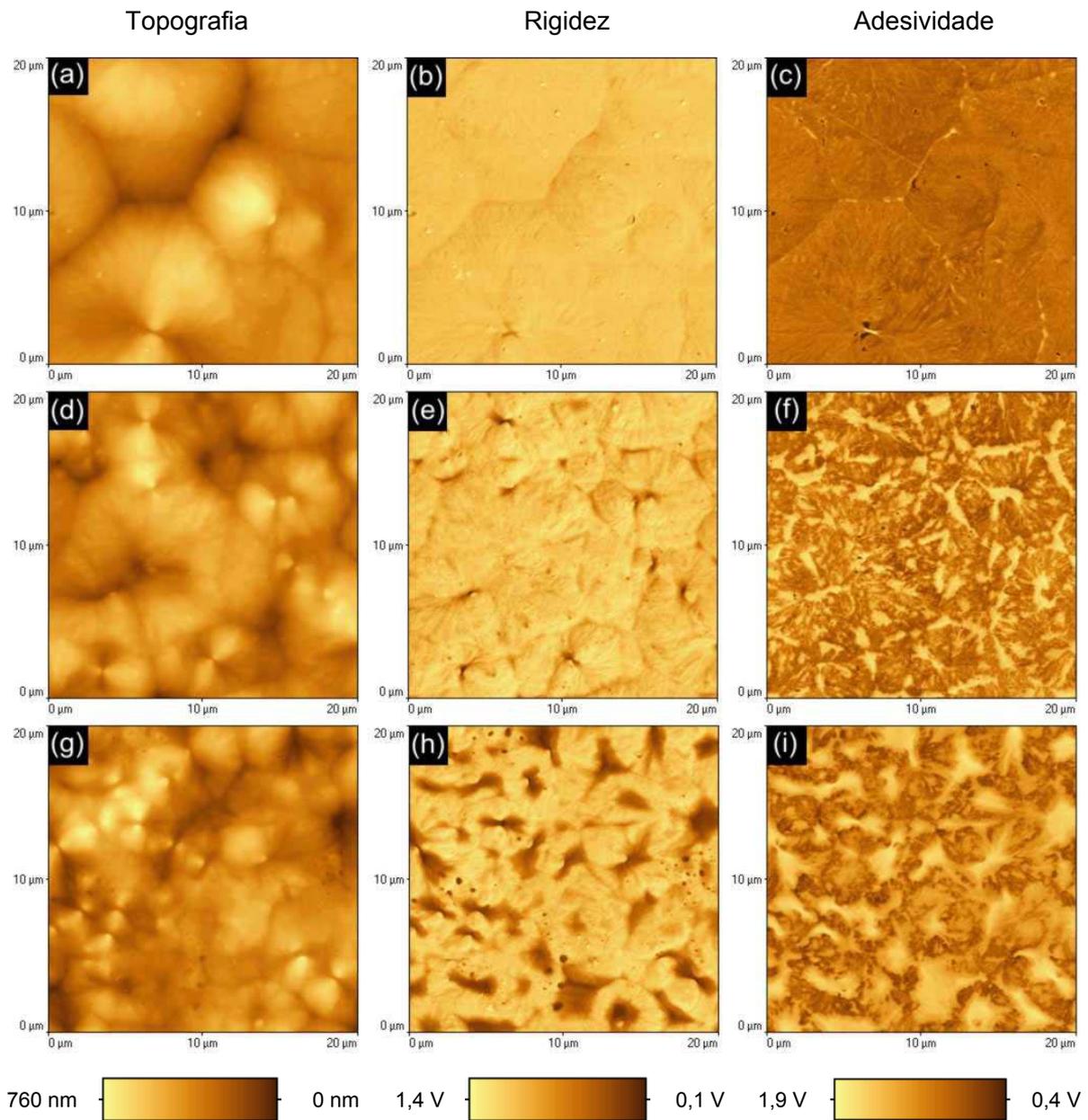


Figura 29: Micrografias de força atômica (DPFM) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero. Imagens de topografia: (a) iPB, (d) 95/5 e (g) 70/30. Imagens de rigidez: (b) iPB, (e) 95/5 e (h) 70/30. Imagens de adesividade: (c) iPB, (f) 95/5 e (i) 70/30. Amostra analisada sem envelhecimento.

Além das imagens de topografia, foram também obtidas imagens de rigidez e de adesividade simultaneamente com as imagens topográficas. As imagens de rigidez e adesividade são também mostradas na Figura 29 para o iPB e as blendas 95/5 e 70/30.

Como o iPB é um polímero semi-cristalino, é esperado que as regiões cristalinas do mesmo apresentem maior rigidez e menor adesividade quando comparados com domínios do copolímero que é amorfo e mais adesivo. Nas imagens de rigidez, as regiões claras correspondem ao iPB, enquanto que as escuras aos domínios contendo copolímero. Já nas imagens de adesividade, as regiões claras são relativas ao copolímero e as escuras ao iPB.

Na legenda os valores de voltagem podem ser convertidos em grandezas físicas através de uma calibração apropriada. Para as imagens de rigidez e de adesividade o maior valor de voltagem corresponde à maior rigidez e à maior adesividade, respectivamente.

De acordo com as imagens de rigidez mostradas na Figura 29 (b,e,h), pode-se observar para a blenda 95/5 que o copolímero encontra-se principalmente próximo ao núcleo dos cristais. Entretanto, para a blenda 70/30, que apresenta maior teor de copolímero observa-se, além da presença de copolímero próximo ao núcleo do esferulito, também a sua segregação entre os feixes de lamelas.

Na Figura 29 (c) pode ser observado que os esferulitos de iPB são contornados por regiões amorfas, que se destacam como regiões mais claras na imagem, por apresentarem maior adesividade. Na Figura 29 (f) pode-se observar que o copolímero (regiões mais claras) está localizado próximo ao núcleo e ao redor dos esferulitos, assim como entre feixes de lamelas de iPB.

Como já mencionado na introdução, em blendas cristalinas a nucleação pode ocorrer a partir da condensação de cadeias do polímero semi-cristalino ou na presença de heterogeneidades. Em blendas imiscíveis, a fase dispersa do componente adicionado (polímero amorfo) pode atuar como agente nucleante do processo de cristalização do polímero semi-cristalino. A nucleação heterogênea

ocorre quando a interface formada entre a fase dispersa do polímero amorfo e matriz cristalina possui baixa energia superficial, ou seja, quando a molhabilidade dos domínios é favorável. Desta forma, as moléculas podem cristalizar na superfície da fase dispersa pelo processo de nucleação heterogênea.¹³

A morfologia dos esferulitos de iPB e blendas foi também analisada em função do tempo de envelhecimento das amostras, com o objetivo de identificar mudanças morfológicas associadas à transição cristalina.

Para comparação dos resultados, as amostras analisadas sem envelhecimento foram guardadas em dessecador por 30 dias (720 h) em temperatura ambiente para uma segunda análise no microscópio de força atômica.

As imagens de topografia, rigidez e adesividade obtidas por DPFM para o iPB e para as blendas 95/5 e 70/30, analisadas após 720 horas de envelhecimento, estão apresentadas na Figura 30.

Pode-se observar nas imagens de topografia, mostradas na Figura 30 (a,d), o aparecimento de cristais de pequena dimensão na superfície dos esferulitos. A formação desses pequenos cristais pode ser justificada pelo aumento do grau de cristalinidade verificado durante a transição dos cristais de forma II para a forma I. Estes cristais de pequena dimensão podem ser também observados nas imagens de dureza e de adesividade (Figura 30 b,c,e,f).

A partir da análise das imagens de rigidez para as blendas 95/5 e 70/30, mostradas na Figura 30(e,h), pode-se observar que o contraste entre os domínios cristalinos e amorfos não são muito evidentes na superfície dos esferulitos. Com o tempo de envelhecimento das amostras deixam de ser nítidas as regiões amorfas (regiões escuras) dispersas entre os feixes de lamela ou ao redor dos esferulitos de iPB, como observado para as mesmas blendas analisadas imediatamente após o tratamento térmico (Figura 29 e,h). Este comportamento sugere que a transição dos cristais de forma II para a forma I promove a redistribuição dos domínios de copolímero na superfície dos esferulitos de iPB, sendo maior a sua uniformidade na superfície dos esferulitos. Um comportamento similar de uniformização de contraste

entre as fases foi observado para as imagens de adesividade destas blendas (Figura 30 f,i).

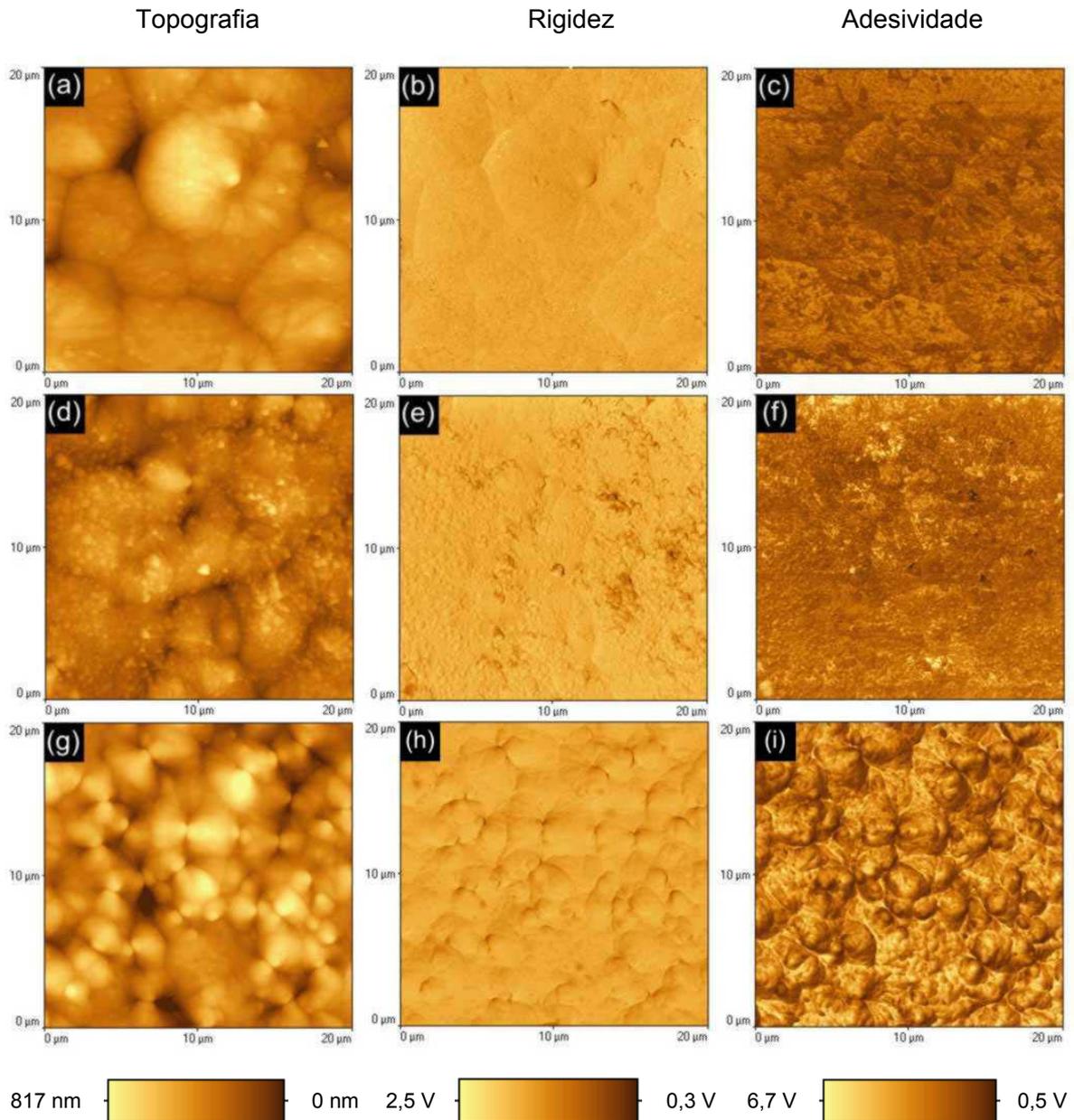


Figura 30: Micrografias de força atômica (DPFM) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero. Imagens de topografia: (a) iPB, (d) 95/5 e (g) 70/30. Imagens de rigidez: (b) iPB, (e) 95/5 e (h) 70/30. Imagens de adesividade: (c) iPB, (f) 95/5 e (i) 70/30. Amostra analisada após 720 horas de envelhecimento.

Resumindo, a microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital juntamente com as características de rigidez e adesividade distintas entre os polímeros constituintes da blenda foi de grande utilidade na observação da morfologia de segregação de fases das blends de iPB/copolímero. Por esta técnica pôde-se observar a segregação de fase amorfa entre os feixes de lamelas e entre os esferulitos de iPB. Além disso, foi confirmado que o processo de cristalização ocorre a partir de nucleação heterogênea. Foi também possível observar que a transição de forma dos cristais de iPB altera a morfologia dos esferulitos de iPB, promovendo a distribuição mais uniforme dos domínios da fase amorfa. O efeito da recristalização da fase amorfa pode também justificar a diminuição de temperatura de fusão dos cristais de forma I, observada pelas análises de DSC e de DMA.

A morfologia de filmes finos de poli(1-buteno) foi estudada por Jiang e colaboradores⁴⁷ utilizando microscopia de força atômica em amostras cristalizadas a partir do fundido. Estes pesquisadores conseguiram diferenciar a morfologia dos esferulitos em relação ao tipo de núcleo presente, e determinar que o processo de nucleação e, portanto, a morfologia foi dependente do tratamento térmico utilizado.

Zhou e colaboradores⁶³ estudaram o crescimento lamelar do polipropileno isotático por microscopia de força atômica, com sistema acoplado de aquecimento de amostra. Estes pesquisadores observaram simultaneamente imagens de topografia e de contraste de fase em amostras cristalizadas *in situ*. O iPP apresentou cristais de forma III, II e I em função das condições de preparação. As imagens de topografia e de contraste de fase permitiram identificar diferenças no processo de cristalização do iPP em função da sua forma cristalina. Os cristais de forma II e I apresentaram crescimento homogêneo com ramificações tangenciais ao plano das lamelas e crescimento radial das lamelas a partir do núcleo. Já os cristais tetragonais de forma III não apresentaram ramificação das lamelas durante seu crescimento.

4.7 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Os processos de nucleação e crescimento de cristais de polímeros semi-cristalinos podem ser estudados controlando a temperatura de cristalização e a taxa de resfriamento, pelo uso das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e de calorimetria diferencial de varredura.^{15,34,35}

O microscópio de luz polarizada com sistema de controle de temperatura permite medir separadamente a taxa de nucleação e a taxa de crescimento dos esferulitos. Durante o processo de cristalização a partir do estado fundido, em condições isotérmicas, as imagens óticas obtidas em função do tempo fornecem informações sobre a taxa de crescimento dos esferulitos. A taxa de nucleação é dada pelo número de esferulitos por unidade de área em função do tempo.¹⁵

A dimensão dos esferulitos é obtida pelo raio do esferulito, que pode ser relacionado com o tempo de cristalização. A taxa de crescimento de esferulito pode ser determinada pela medida da área do esferulito ou do raio em função do tempo.¹⁵

Na técnica de calorimetria diferencial de varredura é medida a contribuição dos processos de nucleação e de crescimento do cristal simultaneamente. O processo de cristalização pode ser estudado em duas condições diferentes:¹⁵

- (i) a amostra é resfriada a uma taxa controlada a partir da fusão;
- (ii) a amostra é aquecida até a fusão e rapidamente resfriada até a temperatura de cristalização desejada, sendo a cristalização realizada em condições isotérmicas.

4.7.1 CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA POR MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ POLARIZADA (OM)

O iPB e as blendas de iPB/copolímero foram cristalizados isotermicamente para avaliar o efeito da temperatura de cristalização, bem como da adição de copolímero, sobre a nucleação e crescimento de cristais.

A Figura 31 mostra um conjunto de imagens obtidas para a blenda 95/5 cristalizada isotermicamente a 73°C.

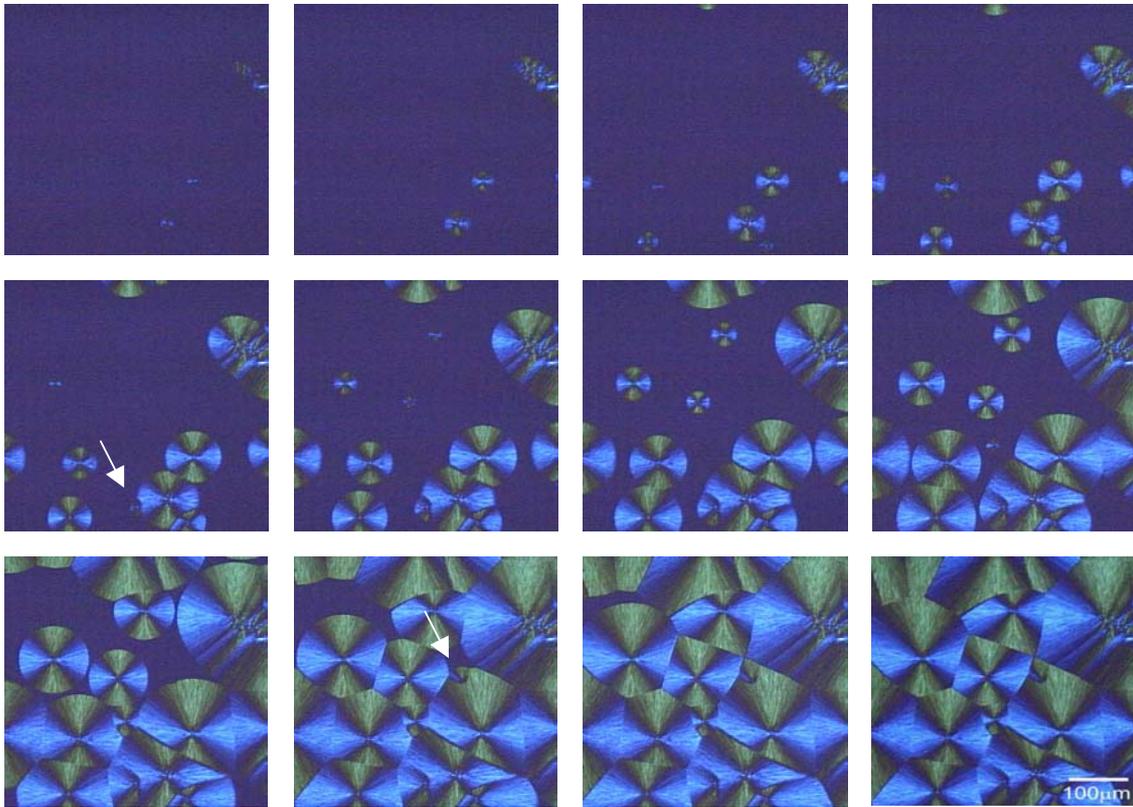


Figura 31: Conjunto de imagens obtidas durante o processo de cristalização da blenda 95/5, cristalizada isotermicamente a 73°C. Intervalo das imagens de 15 s.

Pode-se observar na Figura 31 a sobreposição de nucleação primária e secundária durante o crescimento dos cristais. A nucleação secundária está indicada com setas em duas imagens deste conjunto. Esta nucleação altera a taxa de crescimento dos esferulitos, uma vez que parte da energia necessária para o empacotamento das moléculas e crescimento das lamelas é gasto para a formação destes novos núcleos.^{5,57}

As temperaturas utilizadas para a cristalização isotérmica das amostras foram 71, 73, 75, 77 e 79°C. A cristalização foi acompanhada pela aquisição de imagens em intervalos de tempo de 15 s. A taxa de nucleação foi obtida pelo número de núcleos por unidade de área, e por unidade de tempo. A taxa de crescimento radial

dos esferulitos (G) foi calculada pela razão entre o raio do esferulito e o tempo, a partir das imagens obtidas durante a cristalização das amostras.^{1,5,33,17}

4.7.1.1 NUCLEAÇÃO

O número de núcleos por unidade de área foi determinado em função do tempo para o iPB e blendas para avaliar o efeito da temperatura de cristalização do iPB. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32. Pode-se observar que a nucleação aumentou constantemente em função do tempo até atingir um valor limite, como seria esperado.⁶⁶

De uma maneira geral é possível concluir que o aumento da temperatura de cristalização promoveu redução da nucleação das amostras cristalizadas em condição isotérmica, como pode ser observado na Figura 32. Este comportamento sugere que para o intervalo de temperatura estudado a nucleação é a etapa determinante do processo de cristalização.^{15,14}

As blendas de iPB/copolímero analisadas apresentaram um comportamento semelhante ao iPB puro. Pode-se observar que a nucleação foi dependente da temperatura para todas as composições estudadas. Da mesma forma, o aumento da temperatura de cristalização promoveu redução no número de núcleos formados. Esta redução foi mais significativa para as blendas 90/10 e 70/30, o que é um indicativo das interações existentes entre os polímeros no estado fundido, que atuam de forma a dificultar a formação de núcleos. Para a blenda 50/50 (Figura 32d) pode-se observar um pequeno aumento do número de núcleos em relação às blendas com menor concentração de copolímero. Este aumento pode ser atribuído à ocorrência de separação de fases no estado fundido, verificado por microscopia ótica para a mesma blenda.

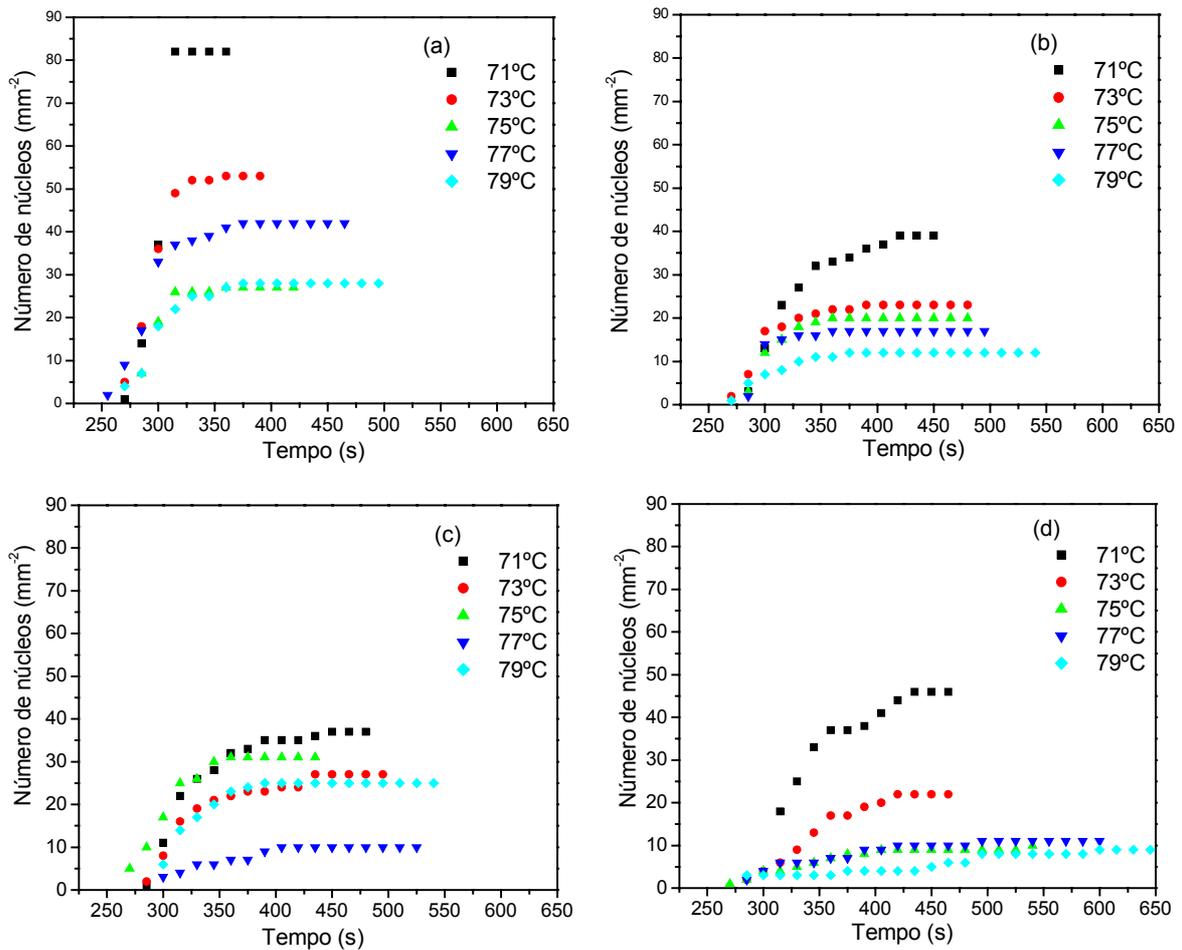


Figura 32: Número de núcleos em função do tempo para amostras de iPB (a) e blendas 90/10 (b), 70/30 (c) e 50/50 (d), em diferentes temperaturas de cristalização isotérmica: 71, 73, 75, 77 e 79°C.

É bem estabelecido que o processo de nucleação não é favorecido em temperaturas próximas à de fusão, devido à competição entre a mobilidade das cadeias e a formação do núcleo primário. A taxa de nucleação é considerada mínima próximo à temperatura de fusão, atingindo um valor máximo com a diminuição da temperatura.^{7,12}

Chew e colaboradores¹⁴ estudaram a cinética de cristalização do polietileno em condição de cristalização isotérmica e não isotérmica. Estes pesquisadores acompanharam o processo de cristalização em um microscópio óptico de luz polarizada com sistema de aquecimento e observaram que durante os primeiros

estágios da cristalização o processo de nucleação foi linear em função do tempo. As amostras cristalizadas em condição isotérmica apresentaram redução da taxa de nucleação com o aumento da temperatura.

4.7.1.2 CRESCIMENTO

O crescimento dos esferulitos de iPB foi também avaliado em função da temperatura de cristalização e da concentração de copolímero. A partir das imagens obtidas no microscópio ótico, foram medidos os raios dos esferulitos em função do tempo e em diferentes temperaturas de cristalização, como mostrado para o iPB na Figura 33.

O raio dos esferulitos cresceu linearmente em função do tempo e, portanto, a taxa de crescimento dos esferulitos permaneceu constante para o iPB. As blendas de iPB/copolímero também apresentaram variação constante do raio dos esferulitos em função do tempo, para todas as temperaturas de cristalização estudadas, independentemente da composição (Apêndice I). Este crescimento linear em função do tempo indica que a composição é também constante, ou seja, o processo de cristalização não está alterando a composição da blenda na fase fundida. Isto ocorre geralmente quando a taxa de crescimento das lamelas é semelhante à taxa de difusão da fase amorfa.^{12,13} Como já mencionado, quando o componente não cristalizável adicionado ao polímero semi-cristalino é segregado nas regiões interlamelares ou interfibrilares, é esperado que a taxa de crescimento do esferulito permaneça constante. Já quando este componente é segregado na região interesferulítica, a composição da fase fundida amorfa deve mudar durante o processo de cristalização, alterando assim a taxa de crescimento do esferulito.⁵

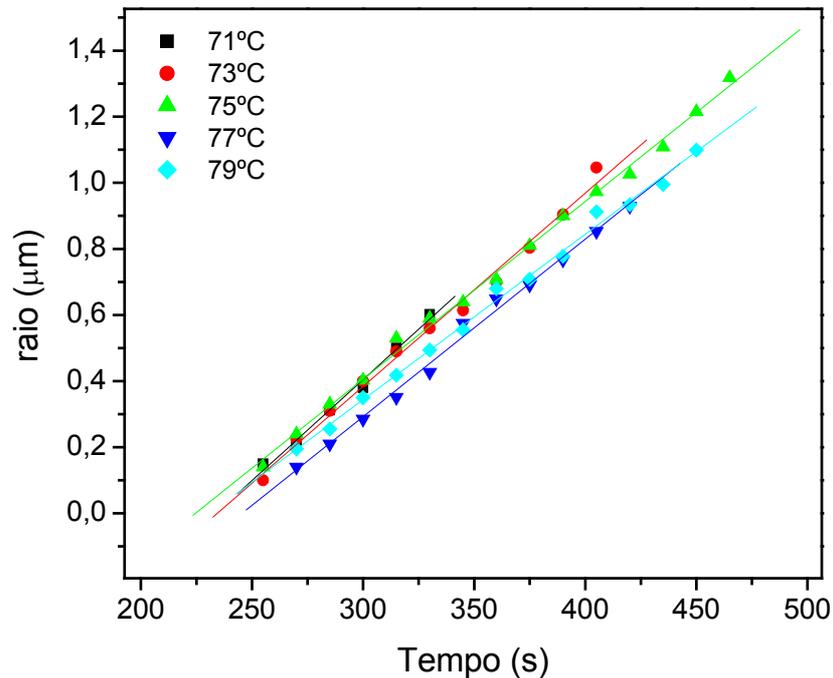


Figura 33: Variação do raio do esferulito em função do tempo para o iPB isotermicamente cristalizado em diferentes temperaturas.

A partir dos resultados apresentados na Figura 33 foram obtidos os valores das taxas de crescimento dos esferulitos de iPB. Da mesma forma que para o iPB puro, a taxa de crescimento de esferulitos foi calculada para as blendas em função da temperatura de cristalização. Os valores de G encontram-se apresentados na Tabela VII e Figura 34.

No intervalo de temperatura estudado, a taxa de crescimento dos esferulitos decresceu com o aumento da temperatura de cristalização, para todas as amostras analisadas, independentemente do teor de copolímero nas blendas. O decréscimo de G está diretamente associado com a redução da taxa de nucleação, devido ao decréscimo do super-resfriamento. Este comportamento pode ser melhor observado na Figura 34. Quando a cristalização ocorre em temperaturas elevadas, a taxa de crescimento é governada pelo processo de nucleação e, conseqüentemente, dependente da competição entre a mobilidade das macromoléculas no fundido e a tendência para a formação dos núcleos primários.^{12,34}

Tabela VII: Taxa de crescimento radial de esferulitos (G) para o iPB puro e blendas de iPB/copolímero cristalizadas em diferentes temperaturas.

T _c (°C)	G x 10 ³ (μm s ⁻¹)						
	IPB	95/5	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
71	6,1	6,3	5,8	6,1	5,5	5,6	6,4
73	5,8	5,9	5,5	5,8	5,2	5,9	5,5
75	5,4	5,5	5,0	5,1	5,1	5,2	5,1
77	5,4	5,1	4,8	4,6	4,8	4,6	4,8
79	5,0	4,6	4,2	4,2	4,6	4,3	4,4

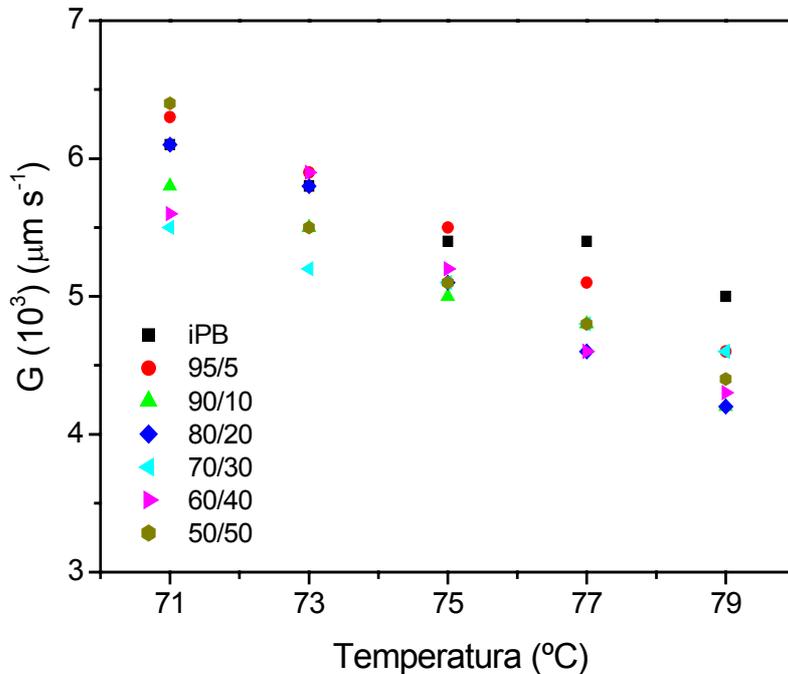


Figura 34: Taxa de crescimento radial dos esferulitos $G \times 10^3$ ($\mu\text{m s}^{-1}$) em função da temperatura de cristalização, para o iPB e blendas de iPB/copolímero.

A taxa de crescimento de esferulitos foi também influenciada pela concentração de copolímero na blenda. Nota-se uma tendência de redução desta taxa com o aumento do conteúdo de copolímero, sendo esta variação mais uniforme até concentração de 20% de componente amorfo. Entretanto, acima desta concentração não existe tendência definida.

No caso de blendas imiscíveis, a presença do componente amorfo pode influenciar o transporte das macromoléculas cristalinas, uma vez que parte da energia necessária para a cristalização é gasta na oclusão e deformação da fase segregada.²⁷

Por outro lado, em blendas miscíveis no estado amorfo, quando o polímero semi-cristalino tem menor T_g que o polímero amorfo, a depressão na taxa de crescimento dos esferulitos pode estar associada a três fatores:^{3,5,15,27,35}

- (i) efeito de diluição, devido a redução do número de elementos cristalizáveis frente ao crescimento das lamelas;
- (ii) decréscimo da mobilidade dos segmentos, devido a presença do componente de maior T_g e, portanto, aumento na barreira de energia para o transporte de moléculas e conseqüentemente para formação de núcleos de dimensão crítica;
- (iii) redução da força motriz da cristalização, devido à depressão no temperatura de fusão e conseqüentemente redução do super-resfriamento.

Kishore e colaboradores¹ estudaram o comportamento da cristalização de blendas de poli(1-buteno)/polietileno amorfo por microscopia ótica de luz polarizada em condição de cristalização isotérmica. Estes pesquisadores observaram que a taxa de crescimento dos esferulitos decresceu com o aumento da temperatura. As blendas com diferentes composições não apresentaram variação significativa de G , para uma mesma temperatura de cristalização. Neste caso, foi atribuído que o processo de cristalização foi dependente da nucleação para o intervalo de temperatura analisado.

Silvestre e colaboradores²⁷ estudaram por OM o comportamento de miscibilidade e a cinética de cristalização de blendas de polipropileno isotático com poli(α -pineno) ($P\alpha P$) e com poli(d-limoneno) (PL). Os resultados de morfologia mostraram que o polipropileno cristaliza em um sistema homogêneo, para as blendas iPP/ $P\alpha P$ e iPP/PL com composição 95/5 e 90/10. Foi observado o

decréscimo de G com o aumento da composição de $P\alpha P$ sob cristalização isotérmica, o que foi atribuído ao efeito de diluição. Foi também proposto para esta blenda a ocorrência de oclusão nas regiões interfibrilares do esferulito. Neste caso, os domínios ocluídos foram responsáveis pelo impedimento no transporte das macromoléculas de PP para a cristalização, decrescendo o valor de G para as blendas.

Blendas envolvendo um polímero semi-cristalino e um copolímero foram estudadas por Nitta e colaboradores⁶⁴ em condição de cristalização isotérmica. As blendas de polipropileno isotático com copolímero randômico de propileno-etileno (EP) apresentaram miscibilidade dependente da composição de etileno no copolímero. Para blendas miscíveis de iPP/EP, a taxa de crescimento dos esferulitos aumentou com o aumento do teor de EP. Já para as blendas imiscíveis, a taxa de crescimento radial dos esferulitos não apresentou variação significativa em relação à composição, para uma mesma temperatura de cristalização. Os domínios de EP apresentaram-se segregados e dispersos na matriz semicristalina, não alterando o comportamento de cristalização do iPP de forma significativa.

4.7.2 CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A variação de fluxo de calor em função do tempo foi também investigada em amostras cristalizadas a partir do estado fundido. O efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização foi primeiramente investigado para o iPB puro cristalizado isotermicamente nas mesmas temperaturas estudadas nos experimentos de MO, ou seja, 71, 73, 75, 77 e 79°C. Os resultados estão apresentados na Figura 35.

O aumento da temperatura de cristalização promoveu redução da intensidade do pico exotérmico. Além disso, o tempo de cristalização total foi prolongado, demonstrando que ocorreu diminuição da taxa de cristalização com o aumento da temperatura de cristalização. Este comportamento está em concordância com a

teoria cinética de cristalização: o aumento na T_c corresponde ao decréscimo do super-resfriamento $|T_m^0 - T_c|$ e, portanto, à redução na taxa de cristalização.³⁴

O efeito da adição de copolímero nas blendas de iPB/copolímero sobre a taxa de cristalização foi analisado para as blendas 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50, cristalizadas à mesma temperatura de 73°C. Os resultados estão apresentados na Figura 36.

As blendas de iPB/copolímero apresentaram redução da intensidade do pico exotérmico de cristalização, bem como o seu alargamento com o aumento da concentração de copolímero. Este efeito foi evidente para as blendas com até 20% de copolímero. Neste caso, o aumento do tempo requerido para a cristalização pode ser atribuído diretamente à presença de copolímero no fundido, que tem influência sobre a energia relativa ao transporte das macromoléculas cristalizáveis.²⁴

Entretanto, blendas com concentração de copolímero superior a 20% não apresentaram comportamento regular. Inicialmente é possível verificar que a intensidade do pico cristalizável aumentou e em seguida que o mesmo voltou a diminuir. Uma justificativa para este comportamento é a ocorrência de segregação de fases no estado fundido que introduz uma menor barreira ao transporte das macromoléculas cristalizáveis. Porém, quando a concentração de copolímero se igualou à de iPB (blenda 50/50) o efeito voltou a ser semelhante ao observado para as blendas com concentrações reduzidas de copolímero. Nesta composição, o comportamento pode ser atribuído à redução de mobilidade das cadeias cristalizáveis devido as alterações morfológicas que ocorrem próximo a inversão de fases.

As curvas de fluxo de calor em função do tempo representam a variação da entalpia, associada ao processo de cristalização. Quando os pontos destas curvas são integrados em função do tempo, o resultado é uma curva sigmoideal do tipo apresentado nas Figuras 37 e 38.

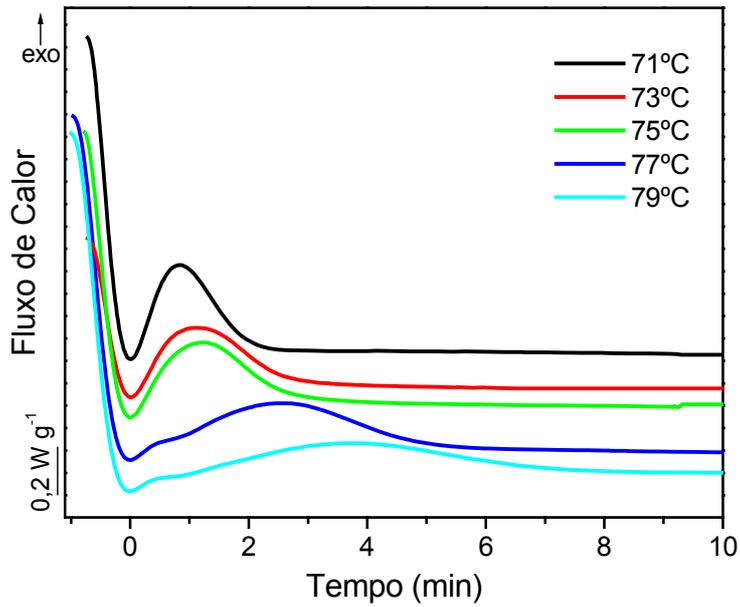


Figura 35: Curvas de DSC de fluxo de calor em função do tempo para o iPB cristalizado em diferentes temperaturas.

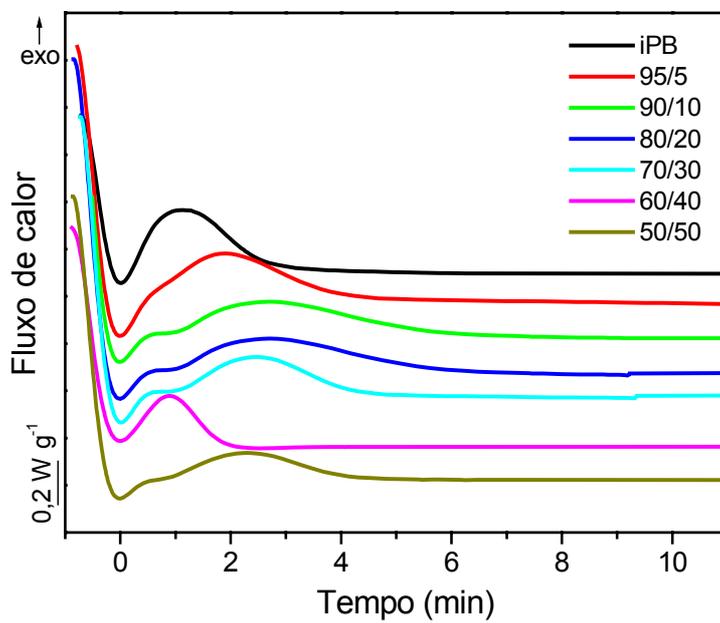


Figura 36: Curvas de DSC de fluxo de calor em função do tempo para o iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizados isotermicamente a 73°C.

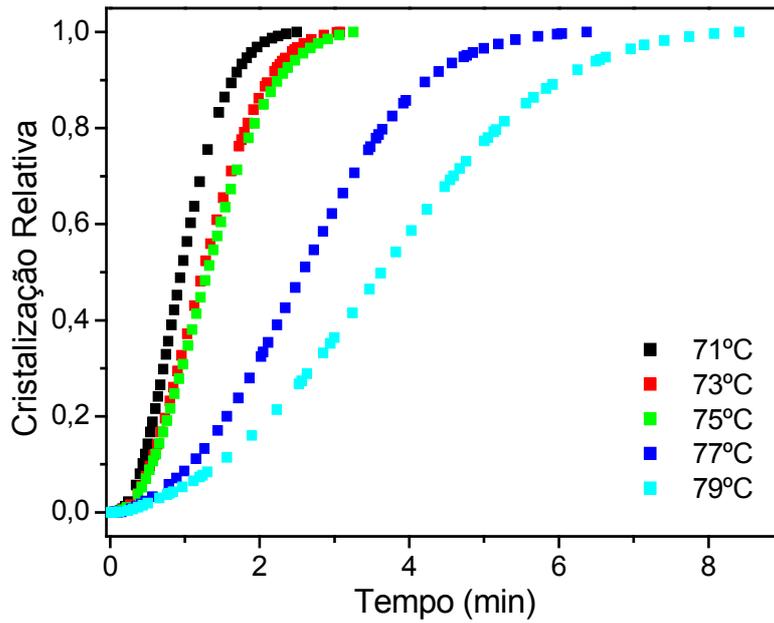


Figura 37: Cristalização relativa em função do tempo de cristalização para o iPB cristalizado em diferentes temperaturas.

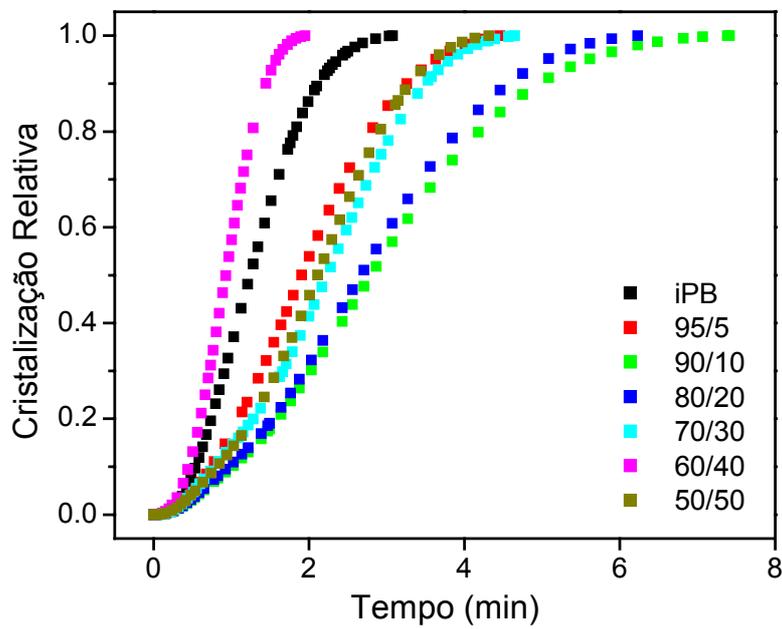


Figura 38: Cristalização relativa em função do tempo para o iPB e blendas de iPB/copolímero cristalizados isotermicamente a 73°C.

Na Figura 37 estão apresentados os valores de cristalização relativa do iPB puro, para as diferentes temperaturas de cristalização. A influência da presença de copolímero na cristalização é mostrada na Figura 38, para as amostras cristalizadas a 73°C.

A partir das curvas de cristalização relativa em função do tempo foram obtidos os valores de tempo de meia cristalização, os quais foram utilizados na determinação da taxa de cristalização. A influência da temperatura de cristalização, assim como da concentração de copolímero sobre G' pode ser observada na Figura 39.

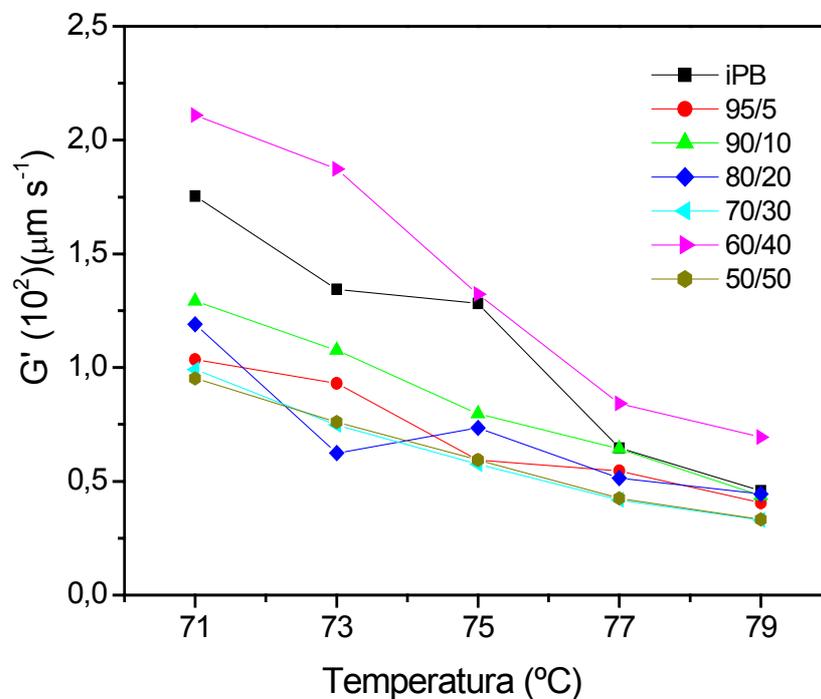


Figura 39: Taxa de cristalização, G' , para o iPB e blends de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização.

A taxa de cristalização decresceu com o aumento da temperatura de cristalização. Este resultado está de acordo com o observado por microscopia ótica, onde a taxa de crescimento dos esferulitos diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização.

Shanks e colaboradores⁶⁵ estudaram a miscibilidade de blendas de polipropileno isotático (iPP) com vários polietilenos (PE) através dos parâmetros cinéticos obtidos por cristalização isotérmica. Estes pesquisadores observaram para algumas composições que a adição de PE não afetou a cinética de cristalização do iPP, o que sugeriu imiscibilidade para algumas blendas. Por outro lado, em condição de cristalização isotérmica, o aumento da temperatura de cristalização promoveu decréscimo da cristalização do iPP. Nas blendas miscíveis a taxa de cristalização diminuiu com a adição de PE, devido ao seu efeito de diluição. Já para as blendas imiscíveis a taxa de cristalização foi similar à do iPP puro.

Segundo a teoria de Avrami, os valores experimentais de cada curva isotérmica podem ser tratados matematicamente de forma a originar a equação de uma reta, cuja inclinação corresponde ao expoente “n” e o intercepto com a abscissa à constante cinética “k”.^{34,36} Os gráficos de $\ln\{-\ln [1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ para o iPB e blendas estão apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos apresentaram ajuste linear pela equação de Avrami, para todas as temperaturas estudadas, como pode ser verificado nas Figuras 40 e 41.

É importante ressaltar que a teoria de Avrami é utilizada apenas para os valores iniciais da curva de fluxo de calor em função do tempo e não considera o processo de nucleação secundária.⁶⁶ Neste caso, a cinética de cristalização deve ser analisada no intervalo de 10 à 60% da cristalização relativa, onde o efeito de nucleação secundária pode ser desconsiderado, assim como o efeito do contato dos esferulitos na etapa final de crescimento.

Os valores dos parâmetros n e k de Avrami obtidos a partir do tratamento de Avrami, para o iPB puro e para as blendas estudadas nas diferentes temperaturas de cristalização, estão apresentados nas Tabelas VIII e IX, respectivamente.

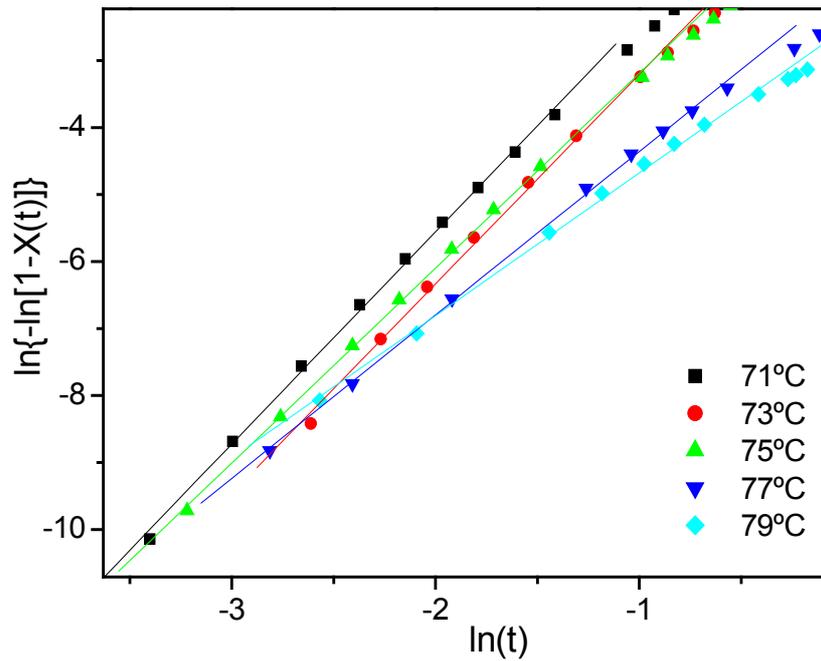


Figura 40: $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ para o iPB em função da temperatura de cristalização.

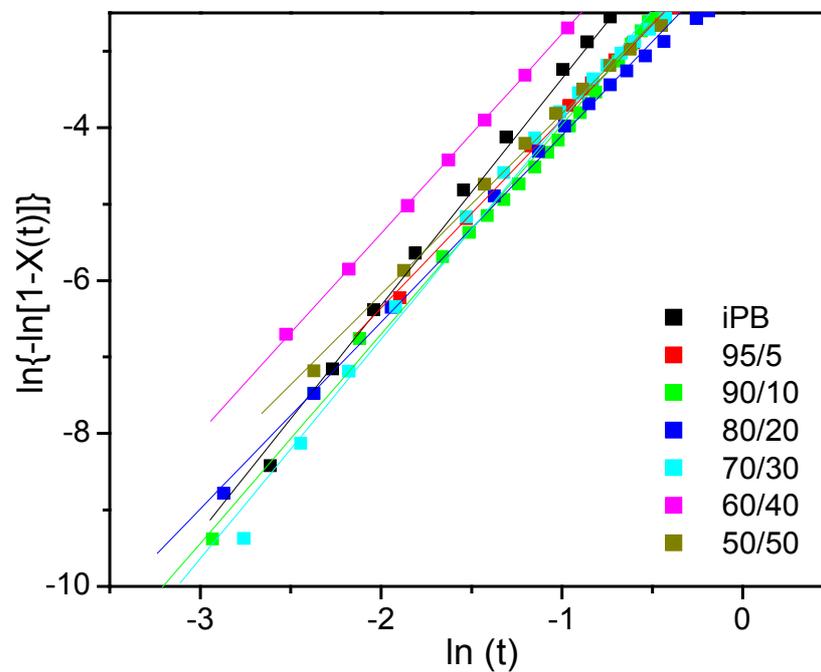


Figura 41: $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função de $\ln(t)$ para o iPB e blendas de iPB/copolímero em função da composição ($T_c = 73^\circ\text{C}$).

Tabela VIII: Expoente n de Avrami para as blendas de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização (T_c).

Amostras	n				
	71°C	73°C	75°C	77°C	79°C
IPB	3,10	3,46	2,97	2,40	2,07
95/5	2,96	2,84	2,21	2,15	2,42
90/10	2,51	2,73	2,86	2,24	2,76
80/20	3,00	2,45	2,59	2,14	2,09
70/30	2,64	2,87	2,21	2,22	2,40
60/40	2,62	2,61	2,34	2,52	2,65
50/50	2,54	2,52	1,99	2,10	2,15

Para o iPB isotermicamente cristalizado pode-se observar que o valor do expoente n de Avrami é fracionário e encontra-se entre 3 e 2. A obtenção de um valor fracionário de n indica que ocorreu sobreposição parcial de nucleação primária com o crescimento do cristal. Os argumentos que justificam a variação de n são:^{15,34}

- (i) a variação da razão entre a fração cristalizada e a fração líquida, durante o processo de cristalização;
- (ii) as taxas de nucleação e de crescimento variam durante o processo de cristalização;
- (iii) a morfologia dos cristais em crescimento altera durante o processo de cristalização.

Pode-se observar que o valor de n em geral decresceu com o aumento da temperatura de cristalização. Porém, para o intervalo de temperatura estudado, os valores de n foram mantidos entre 3 e 2, o que corresponde à morfologia tridimensional, ou seja, a cristalização do iPB na formação de esferulitos.^{34,36} Este resultado está de acordo com o observado por microscopia ótica e de força atômica.

A pequena variação de n para as diferentes blendas sugere que a adição de copolímero ao iPB não modificou a morfologia dos cristais, sendo esta independente da composição da blenda.³⁶

A constante cinética k de Avrami é utilizada para analisar a taxa de nucleação e crescimento dos cristais. A dependência do coeficiente k de Avrami com a temperatura e com a composição da blenda é apresentada Tabela IX.

Tabela IX: Coeficiente k de Avrami para as blendas de iPB/copolímero em função da temperatura de cristalização (T_c).

Amostras	k (min^{-1})				
	71°C	73°C	75°C	77°C	79°C
IPB	0,62	0,47	-0,15	-1,95	-2,58
95/5	-0,80	-0,92	-2,38	-1,82	-1,84
90/10	-0,86	-1,26	-1,02	-1,74	-1,71
80/20	-0,25	-1,64	-1,43	-2,77	-2,35
70/30	-0,75	-1,02	-1,61	-1,99	-2,05
60/40	0,29	-0,13	-0,90	-1,05	-1,26
50/50	-0,92	-1,21	-2,27	-1,87	-2,24

Pode-se verificar na Tabela IX que os valores de k tendem a diminuir com o aumento da temperatura de cristalização, independentemente da composição da blenda, assim como foi observado para a variação da taxa de cristalização (Figura 39). Entretanto, não é possível identificar qualquer tendência quanto a variação da composição de copolímero nas blendas. Por um lado, o aumento do valor de k com o aumento do teor de copolímero poderia sugerir que o copolímero estaria agindo como nucleante na cristalização. Já a redução do valor de k indicaria que o copolímero estaria atuando como uma barreira ao transporte de iPB durante a cristalização, diminuindo a taxa de nucleação e crescimento dos cristais.³⁴

Resumindo, a temperatura de cristalização e a presença de copolímero influenciaram o processo de cristalização do iPB. Os principais resultados obtidos nesta parte do trabalho foram:

- (i) a densidade de núcleos decresce com o aumento da temperatura de cristalização para todos os polímeros estudados;
- (ii) a taxa de cristalização dos esferulitos de iPB nas blendas decresceu com o aumento da temperatura de cristalização;
- (iii) o tempo de meia cristalização e portanto G' foram pouco influenciados pela presença de copolímero. Entretanto, a redução de G' pode ser associada a uma parcial interação entre os polímeros no estado fundido, e conseqüentemente efeito de diluição;
- (iv) os valores obtidos para o parâmetro n de Avrami confirmaram a formação de estruturas esferulíticas e a sobreposição de nucleação primária e secundária durante o crescimento dos esferulitos.

5 CONCLUSÕES

O polibuteno isotático é um polímero semi-cristalino que apresenta transição de forma cristalina. Neste trabalho, foram caracterizados cristais de forma II em amostras recém-preparadas, que foram transformados em cristais termodinamicamente estáveis de forma I com o envelhecimento à temperatura ambiente.

A análise termogravimétrica indicou que a estabilidade térmica das blendas de iPB/copolímero é similar à dos polímeros puros.

Os resultados de difração de raios X mostraram que o grau de cristalinidade referente aos cristais de forma II, bem como o grau relativo aos cristais de forma I, não apresentou variação significativa com o aumento da concentração de copolímero na blenda. Os valores obtidos para a taxa de transformação da forma cristalina II para a I indicaram aumento no grau de cristalinidade com o tempo de envelhecimento. Este resultado sugere que o copolímero reduz a mobilidade das macromoléculas de iPB durante a formação dos cristais de forma II, que são cineticamente favoráveis.

As análises dinâmico-mecânicas mostraram que o módulo de armazenamento aumentou com o tempo de envelhecimento do iPB e das blendas. O aumento de módulo está associado tanto à transição da forma cristalina, que resulta em aumento da densidade dos cristais, como ao aumento do grau de cristalinidade. Por outro lado, a adição de copolímero promoveu redução no módulo de armazenamento das blendas devido ao efeito de diluição promovido pelo componente amorfo de menor módulo.

Por microscopia óptica de luz polarizada foi observado que o iPB apresentou morfologia esferulítica, quando cristalizado em condições isotérmicas e não isotérmicas. As blendas com composição inferior a 30% de copolímero não apresentaram domínios de segregação de fases. Entretanto, as blendas com mais de 40% de copolímero apresentaram domínios de segregação de fases no estado

fundido, comprovando imiscibilidade entre os polímeros nestas composições. A nucleação e crescimento dos esferulitos de iPB foram dependentes da temperatura de cristalização e da composição da blenda. Sob cristalização isotérmica, o aumento da temperatura de cristalização, bem como o aumento da concentração de copolímero, promoveu a formação de esferulitos de maior dimensão, devido redução da taxa de nucleação. Entretanto, sob cristalização não isotérmica as blendas apresentaram maior número de esferulitos, o que também sugere o efeito nucleante do copolímero.

A análise de AFM da morfologia da superfície de filmes de iPB e das blendas de iPB/copolímero também mostrou a estrutura esferulítica dos cristais, como também evidenciou a segregação do copolímero entre os feixes de lamelas e entre os esferulitos de iPB. Foi também possível observar que a transição cristalina do iPB alterou a morfologia dos esferulitos, promovendo a distribuição mais uniforme dos domínios da fase amorfa. Além disso, foi confirmado que o processo de cristalização ocorreu a partir de nucleação heterogênea.

O estudo de cristalização isotérmica por microscopia ótica e calorimetria diferencial de varredura permitiu avaliar os seguintes parâmetros cinéticos referentes à cristalização do iPB: densidade de núcleos, taxa de crescimento de esferulitos, taxa de cristalização e os parâmetros cinéticos de Avrami. Em relação à densidade de núcleos, foi observada a redução desta com o aumento da temperatura, porém não foi verificado um efeito significativo promovido pela presença de copolímero. A taxa de cristalização refletiu o comportamento da taxa de crescimento dos esferulitos, que foi reduzida com o aumento da temperatura de cristalização. Além disso, os resultados obtidos para a taxa de cristalização indicaram que o processo de cristalização foi dependente da nucleação para o intervalo de temperatura analisado. Os valores obtidos para o parâmetro n de Avrami confirmaram a formação de estruturas esferulíticas e a sobreposição de nucleação primária e secundária com ao crescimento dos esferulitos.

Finalmente, o conjunto de resultados obtidos permite propor que blendas de iPB/poli(propileno-co-1-buteno-co-etileno) apresentaram miscibilidade parcial em

CONCLUSÕES

concentrações de copolímero inferiores à 20% e imiscibilidade em concentrações mais altas.

6 APÊNDICE

I CRESCIMENTO DO ESFERULITO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

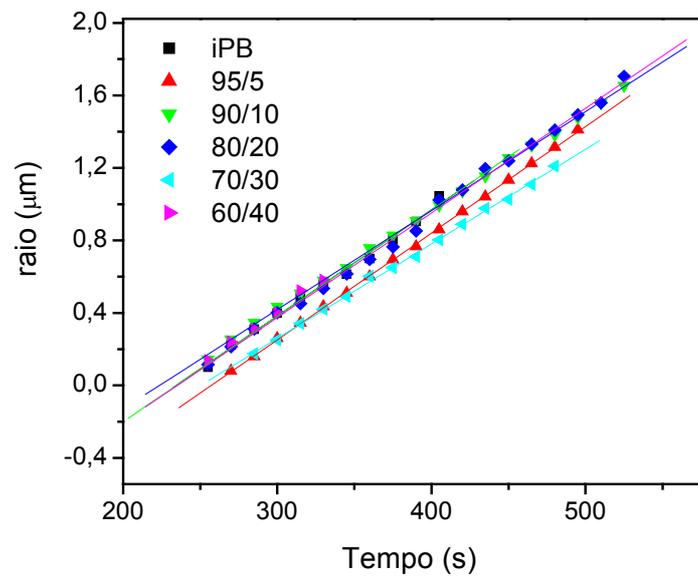


Figura 42: Variação do raio do esferulito em função do tempo para o iPB e blendas cristalizados a 73°C.

7 REFERÊNCIAS

- ¹ KISHORE, K.; VASAN NTHAKUMARI, R. Crystallization Behavior of Polyethylene and i-Polybutene-1 Blends. *Polymer*, v. 27, 337-343, 1986.
- ² UTRACKI, L. A. **Polymer Alloy and Blends, Thermodynamics and Rheology**, New York, Hanser Publishers, 1989.
- ³ KUO, S.-M. et al. Miscibility, Spherulitic Interactions, and Spherulite Growth Rates of Binary Poly(acetoxystyrene)/Poly(ethylene oxide) Blends. *Macromolecules*, v. 37, 4164-4173, 2004.
- ⁴ YOUNG, R. J. **Introduction to Polymer**, New York, Chapman and Hall, 1989.
- ⁵ DI LORENZO, M. L. Spherulite Growth Rate in Binary Polymer Blends. *Progress in Polymer Science*, v. 28, 663-689, 2003.
- ⁶ SHIEH, Y.-T.; LEE, M.-S.; CHEN, S.-A. Crystallization Behavior, Crystal Transformation, and Morphology of Polypropylene/Polybutene-1 Blends. *Polymer*, v. 42, 4439-4448, 2001.
- ⁷ HUO, H. et al. Influence of Shear on Polypropylene Crystallization Kinetics. *The European Physical Journal*, v. 15, 167-175, 2004.
- ⁸ KEITH, H. D.; PADDEN JR, F. J. Spherulitic Crystallization from the Melt. I Influence of Fractionation and Impurity Segregation on Their Influence on Crystalline Morphology. *Journal Applied Physics*, v. 35, 1270-1285, 1964.
- ⁹ TURI, E. A. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, San Diego, Academic Press, 1997.
- ¹⁰ The Macrogaleria, Level 3. Disponível em: <http://www.pslc.ws/macrog/level3.htm>. Acesso em 10 jun. 2005.
- ¹¹ ALFONSO, G. C.; RUSSEL, T. P. Kinetics of Crystallization in Semicrystalline/Amorphous Polymer Mixtures. *Macromolecules*, 19, 1143-1152, 1986.
- ¹² KEITH, H. D.; PADDEN JR, F. J. Spherulitic Crystallization from to Melt. II Influence of Fractionation and Impurity Segregation on the Kinetics of Crystallization. *Journal Applied Physics*, v. 35, 1286-1296, 1964.
- ¹³ CHEN, H-L.; LI, L-J.; LIN, T-L. Formation of Segregation Morphology in Crystalline/Amorphous Polymer Blends: Molecular Weight Effect. *Macromolecules*, v. 31, 2255-2264, 1998.
- ¹⁴ CHEW, S.; GRIFFITHS, J. R.; STACHURSHKI, Z. H. The crystallization Kinetics of Polyethylene Under Isothermal and Non-isothermal Conditions. *Polymer*, v. 30, 874-881, 1989.
- ¹⁵ LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H. Kinetics of Polymer Crystallisation. *Progress in Polymer Science*, v. 20, 651-701, 1995.
- ¹⁶ CHUN, Y., S. et al. Thermal and Rheological Properties of Poly(ϵ -caprolactone) and Polystyrene Blends. *Polymer*, v. 41, 8729-8733, 2000.
- ¹⁷ FINELLI, L. Poly(thiodiethylene adipate): Melting Behavior, Crystallization Kinetics, Morphology, and Crystal Structure. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 42, 553-566, 2004.

- ¹⁸ YOU, J-W.; CHIU, H-J.; DON, T-M. Spherulitic Morphology and Crystallization Kinetics of Melt-miscible Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) with Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide). *Polymer*, v. 44, 4355-4362, 2003.
- ¹⁹ SHABANA, H. M. et al. Phase Separation by Blends of Polycaprolactone and Polystyrene; an Investigation by Etching and Electron Microscopy. *Polymer*, v. 41, 5513-5523, 2000.
- ²⁰ PENNING, J. P.; JOHN MANLEY, R. ST. Miscible Blends of Two Crystalline Polymers. 1. Phase Behavior and Miscibility in Blends of Poly(vinilidene fluoride) and Poly(1,4-butylene adipate). *Macromolecules*, v. 29, 77-83, 1996.
- ²¹ PENNING, J. P.; JOHN MANLEY, R. ST. Miscible Blends of Two Crystalline Polymers. 2. Crystallization Kinetics and Morphology in Blends of Poly(vinilidene fluoride) and Poly(1,4-butylene adipate). *Macromolecules*, v. 29, 84-90, 1996.
- ²² ROTHS, T. Dynamics and Rheology of the Morphology of Immiscible Polymer Blends – on Modeling and Simulation. *Rheol Acta*, v. 41, 211-222, 2000.
- ²³ PUYVELDE, P. V.; VELANKAR, S.; MOLDENAERS, P. Rheology and Morphology of Compatibilized Polymer Blends. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, 457-463, 2001.
- ²⁴ CIMMINO, S.; LORENZO, M. L.; DI SILVESTRE, C. Thermal and Morphology Analysis of Isotactic Poly(1-butene)/Hydrogenated Oligocyclopentadiene Blends. *Thermochimica Acta*, v. 321, 99-109, 1998.
- ²⁵ TALIBUDDIN, S. et al. Microstructure of Melt-Miscible, Semicrystalline Polymer Blends. *Macromolecules*, v. 29, 7527-7535, 1996.
- ²⁶ INABA, N. T. et al. Morphology Control of Binary Polymer Mixtures by Espinodal Decomposition and Crystallization. 2. Further Studies on Polypropylene and Ethylene-Propylene Random Copolymer. *Macromolecules*, v. 21, 407-414, 1988.
- ²⁷ SILVESTRE, C. et al. Crystallization of Isotactic Polypropylene/Natural Terpene Resins Blends. *Polymer*, v. 40, 5119-5128, 1999.
- ²⁸ LIU, T. et al. Isothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether ether ketone ketone) (PEEKK). *European Polymer Journal*, v. 33, 1405-1414, 1997.
- ²⁹ GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e Taxa Crítica de Resfriamento para Vitificação do Poli(sebacato de decametileno). *Química Nova*, v. 26, 202-207, 2003.
- ³⁰ MANDELKERN, L. Crystallization and Melting. In ALLEN, G.; BEVINGTON, J. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press, Oxford, v. 2, p. 363-414, 1989.
- ³¹ TASHIRO, K. Crystallization Kinetics. In MARK, H. F. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, p. 231-296, 1989.
- ³² WANG, T. T.; NISHI, T. Spherulitic Crystallization in compatible Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methacrylate). *Macromolecules*, v. 10, 421-425, 1977.
- ³³ DI LORENZO, M. L. Determination of Spherulite Growth Rates of Poly(L-lactic acid) Using Combined Isothermal and Non-isothermal Procedures. *Polymer*, v. 42, 9441-9446, 2001.
- ³⁴ ALBANO, C. et al. Application of Different Macrokinetic Models to the Isothermal Crystallization of PP/Talc Blends. *Composite Structures*, v. 62, 291-302, 2003.

REFERÊNCIAS

- ³⁵ PIZZOLI, M.; SCANDOLA, M.; CECCORULLI, G. Crystallization Kinetics and Morphology of Poly(3-hydroxybutyrate)/Cellulose Ester Blends. *Macromolecules*, 27, 4755-4761, 1994.
- ³⁶ CHEN, Q. et al. Isothermal and Nonisothermal Melt-crystallization Kinetics of Syndiotactic Polystyrene. *Journal Applied Polymer Science*, 83, 2528-2538, 2002.
- ³⁷ SAKAJIRI, K. et al. A Study on the Isothermal Kinetics of Helix-helix Transformation Poly(β -phenylpropyl L-aspartate) Solid by DSC Analysis. *Journal of Molecular Structure*, v. 477, 175-179, 1999.
- ³⁸ SUPAPHOL, P. Application of Avrami, Tobin, Malkin and Urbanovici-Segal Macrokinetics Models to Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene. *Thermochemica Acta*, v. 370, 37-48, 2001.
- ³⁹ AZZURRI, F. A. et al. Polymorphism of Isotactic Poly(1-butene) as Reveled by Microindentation Hardness. 1. Kinetics of the Transformation. *Macromolecules*, v. 35, 9069-9073, 2002.
- ⁴⁰ TOSAKA, M. et al. High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Transformation in Solution-Grown Lamellae of Isotactic Polybutene-1. *Macromolecules*, v. 33, 966-972, 2000.
- ⁴¹ AZZURRI, F. et al. Polymorphic Transformation in Isotactic 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Macromolecules*, v. 37, 3755-3762, 2004.
- ⁴² MARIGO, A. et al. Phase Transition II I in Isotactic Poly-1-butene: Wide and Small-angle X-ray Scattering Measurements. *European Polymer Journal*, v. 36, 131-136, 2000.
- ⁴³ LOTZ, B.; THIERRY, A. Spherulite Morphology of Form III Isotactic Poly(1-butene). *Macromolecules*, v. 36, 286-290, 2003.
- ⁴⁴ NAKAMURA, K. et al. Phase Transformation in Poly(1-butene) upon Drawing. *Macromolecules*, v. 32, 4975-4982, 1999.
- ⁴⁵ AZZURRI, F. et al Time-Resolved SAXS/WAXS Studies of the Polymorphic Transformation of 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Journal of Macromolecular Science*, v. B 43, 177-189, 2004.
- ⁴⁶ MIYOSHI, T. et al. Side-Chain Conformation and Dynamics for the II Polymorph of Isotactic Poly(1-butene) Investigated by High-Resolution Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, v. 35, 6060-6063, 2002.
- ⁴⁷ JIANG, S. et al An AFM Structure and Melting Behavior of Melt-Crystallized Isotactic Poly(1-butene). *Polymer*, v. 45, 6365-6374, 2004.
- ⁴⁸ HOSADA, S. et al. Degree of Comonomer Inclusion into Lamella Crystal for Propylene/Olefin Copolymers. *Polymer*, 43, 7451-4760, 2002.
- ⁴⁹ CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1a. Ed., São Paulo: Artliber Editora Ltda, v. 01,2004.
- ⁵⁰ LABNANOS – Laboratório de Nanoscopia. Disponível em: <http://www.nanos.cbpf.br>. Acesso em 15 jun. 2005.
- ⁵¹ KROTIL, H. U. et al. Pulsed Force Mode: A New Method for the Investigation of Surface Properties. *Surface and Interface Analysis*, v.27, 336-340, 1999.
- ⁵² ABEDI, S.; SHARIFI-SANJANI, N. Preparation of High Isotactic Polybutene-1. *Journal of Polymer Science*, v. 78, 2533-2539, 2000.

- ⁵³ WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermo-Mechanical Degradation of Polypropylene, Low-density Polyethylene and their 1:1 Blend. *Polymer Degradation and Stability* v. 60, p. 301-308, 1998.
- ⁵⁴ CHEN, J-H. et al Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene Blended with Low Molecular Weight Atactic Polypropylene. Part I. Thermal Properties and Morphology Development. *Polymer*, v. 46, 5680-5688, 2005.
- ⁵⁵ GOHIL, R. M.; MILES, M. J. *Journal of Macromolecular Science Physics*, v. B21, 189, 1982. APUD MARIGO, A. et al. Phase Transition II I in Isotactic Poly-1-butene: Wide and Small-angle X-ray Scattering Measurements. *European Polymer Journal*, v. 36, 131-136, 2000.
- ⁵⁶ AZZURRI, F. et al. Polymorphism of Isotactic Poly(1-butene) as Reveled by Microindentation Hardness. Part II: Correlations to Microstructure. *Polymer*, v. 44, 1641-1645, 2003.
- ⁵⁷ ALFONSO, G. C.; AZZURRI, F.; CASTELLANO, M. Analysis of Calorimetric Curves Detected During the Polymorphic Transformation of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 66, 197-207, 2001.
- ⁵⁸ WANJALE, S. D.; JOG, J. D. Poly(1-butene)/Clay Nanocomposites: Preparation and Properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, 1014-1021, 2003.
- ⁵⁹ BIKIARIS, D. et al. Blends of Polymers with Similar Glass Transition Temperatures: A DMTA and DSC Study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, 726-735, 2004.
- ⁶⁰ LI, C. et al. Crystallization Behavior of Polycarbonate/Poly(ethylene oxide) Blends Studied by DSC. *Materials Letters*, 59, 773-778, 2005.
- ⁶¹ LUCAS, E. F.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro, Editora e-papers, 2001.
- ⁶² RUBIN, I. D. Relative Stabilities of Polymorphs of Butene-1 Obtained from the Melt *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Letters*, v. 2, (1964), 747. APUD F. Azzurri, M. A. Gómez, G. C. Alfonso, C. Ellis, C. Marco, Time-Resolved SAXS/WAXS Studies of the Polymorphic Transformation of 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Journal of Macromolecular Science*, v. B 43, 177-189, 2004.
- ⁶³ ZHOU, J.-J. Atomic Force Microscopy Study of the Lamellar Growth of Isotactic Polypropylene. *Polymer*, v. 46, 4077-4087, 2005.
- ⁶⁴ NITTA, K-H. et al. Morphology and Mechanical Properties in the Binary Blends of Isotactic Polypropylene and Novel Propylene-co-olefin Random Copolymers with Isotactic Propylene Sequence 1. Ethylene-propylene Copolymers. *Polymer*, v. 46, 965-975 2005.
- ⁶⁵ SHANKS, R. A. LI, J. YU, L. Polypropylene-polyethylene Blends Morphology Controlled by Time-temperature-miscibility. *Polymer*, v. 41, 2133-2139, 2000.
- ⁶⁶ KRUMME, A.; LENHTINEN, A.; VIKINA, A. Crystallisation Behavior of High Density Polyethylene Blends with Bimodal Molar Mass Distribution 1. Basic Characteristics and Isothermal Crystallisation. *European Polymer Journal*, v. 44, 359-369, 2004.