

Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos

S.C. AMICO^I; C.P.M. FREITAG^I; I.C. RIEGEL^{II}; S.H. PEZZIN^{III}

^IPPGEM/UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500, C.P. 15010 - 91501-970. Porto Alegre, RS.
e-mail: carolinefreitag@gmail.com ; amico@ufrgs.br

^{II}Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas – FEEVALE. Novo Hamburgo, RS.
e-mail: izabelriegel@feevale.br

^{III}Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC, Bom Retiro, 89223-100, Joinville, SC.
e-mail: pezzin@joinville.udesc.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da adição de talco, um agente nucleante amplamente empregado em formulações de termoplásticos em geral, no comportamento de cristalização e nas propriedades mecânicas de dois poliuretanos termoplásticos (TPUs) de diferentes massas molares. Foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), dinâmico-mecânica (DMA), além de ensaios mecânicos. Observou-se que a adição de talco aumentou a temperatura de cristalização e a de decomposição média do TPU de maior massa molar média, no entanto, não foi observada mudança para concentrações superiores a 0,5% (m/m). Análises de DMA indicaram um aumento do módulo de armazenamento com a aditivção somente para o TPU de maior massa molar média. Nos ensaios mecânicos, não foi possível observar alterações significativas nas propriedades. O estudo realizado demonstrou a importância do conhecimento do efeito da adição de talco como agente nucleante em compostos de TPU, visando o melhoramento do desempenho destes materiais.

Palavras - chave: Talco, poliuretano termoplástico, agente nucleante, cristalização.

The effect of talc addition on the thermal, mechanical and dynamic-mechanical characteristics of thermoplastic polyurethanes

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the effect of adding talc, a nucleating agent widely used in general purpose thermoplastic formulations, on the crystallization behavior and the mechanical properties of two thermoplastic polyurethanes (TPUs) of different molecular weight. In this study, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), dynamic-mechanical analysis (DMTA) and mechanical tests were employed. It was observed that the addition of talc increased the crystallization and the decomposition temperature of the highest average molecular weight TPU, although no change was observed at concentrations above 0.5 wt%. DMA analyses showed an increase in storage modulus only for the TPU with the highest average molecular weight. Mechanical testing did not show significant changes in the evaluated properties. The study demonstrated the importance of knowing the particular effects of adding talc as a nucleating agent in TPU compounds, aimed at improving their performance.

Keywords: Talc, thermoplastic polyurethane, nucleating agent, crystallization.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de se produzir materiais com menor custo e maior disponibilidade no mercado tornou-se um dos grandes desafios para a indústria de componentes para calçados. No setor de laminados, por exemplo, é de grande importância o desenvolvimento de materiais com boas propriedades adesivas que aliem baixa temperatura de processamento e curto tempo de cristalização.

O poliéster à base de caprolactona (PES) apresenta custo relativamente elevado e baixa disponibilidade no mercado, sendo prioritariamente utilizado para aplicações mais atraentes economicamente, como na área médica. Por estes motivos, é crescente o interesse em substituir o PES,

entretanto, poucos materiais apresentam características similares às do PES. Neste contexto, os poliuretanos termoplásticos (TPUs) ganham especial atenção, pois apresentam-se como uma alternativa de substituição destes materiais. Os TPUs combinam a processabilidade de um termoplástico com as propriedades elásticas de uma borracha, com excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade [1]. Especificamente os TPUs à base de poliéster apresentam adesividade, resistência mecânica e tempo de cristalização mais semelhantes às características do PES.

Uma das propriedades mais importantes de um material a ser desenvolvido para a aplicação em laminados é o tempo de cristalização. De fato, a utilização do laminado para estruturação posterior do calçado envolve um amolecimento por aquecimento para facilitar seu posicionamento dentro da peça a ser conformada. O tempo que o material permanece amolecido irá determinar a viabilidade técnica deste laminado. Materiais que permanecem muito tempo amolecidos, pois apresentam longos tempos de cristalização, atrasam o processamento do produto, além de resultarem em peças mal acabadas, que sofrem deformação nas etapas posteriores.

Os TPUs segmentados podem ser considerados copolímeros multiblocos do tipo $(AB)_n$, onde A e B representam unidades repetitivas de segmentos macios e rígidos [2]. A incompatibilidade termodinâmica dos segmentos ocasiona a separação de microfases [3] devido à maior temperatura de fusão dos segmentos rígidos que os tornam incompatíveis com os macios. Os segmentos rígidos têm um papel importante dentro dos domínios cristalinos por permitirem pontes de hidrogênio entre os grupos uretanos e os carboxílicos. Estes domínios cristalinos evitam a deformação permanente do segmento macio de poliéster ou do poliéster elastomérico quando a cadeia polimérica está estirada. Por outro lado, embora estes segmentos atuem como zonas de reticulação, podem ser fundidos em altas temperaturas e processados por técnicas usuais, como extrusão e injeção [4].

Sabe-se que as propriedades físicas, químicas e mecânicas de polímeros semicristalinos dependem da morfologia, da estrutura cristalina e do grau de cristalização. O processo de cristalização, durante a solidificação do polímero a partir do fundido, afeta drasticamente sua estrutura cristalina (e.g. morfologia). Para controlar a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade e com isso obter a morfologia e as propriedades desejadas, um grande esforço tem sido dirigido para o estudo da cinética de cristalização e das mudanças decorrentes nas propriedades dos materiais [5,6].

Do ponto de vista prático, agentes nucleantes podem ser utilizados para diminuir o tempo de processo na indústria de injetados. Em alguns casos, a reação entre o polímero e um sal orgânico leva à formação de uma terminação de cadeia iônica que forma posteriormente o núcleo, fenômeno conhecido como nucleação química. Ainda que estudos de agentes nucleantes diversos para vários polímeros semi-cristalinos possam ser encontrados com facilidade, o mesmo não ocorre no caso dos TPUs.

Embora tenha sido ultrapassado pelos agentes de nucleação química em termos de eficiência, pois o seu cristal tem muitas regiões de baixa reatividade, o talco é usado como agente nucleante em geral, pois apresenta baixo custo e age também como carga reforçante, o que continua promovendo o seu uso [7]. Alguns exemplos de uso de talco como agente nucleante incluem o trabalho de Haubruge e colaboradores [7], que observaram que o talco promove a nucleação da cristalização do poli(tereftalato de etileno) através de um mecanismo epitaxial, e o trabalho de Li e colaboradores [8], que conseguiram uma redução do meio tempo de cristalização do poli(ácido-láctico) (PLA) para menos de 1 min com a adição de talco.

Assim, como o TPU é um polímero de propriedades interessantes (dureza de aproximadamente 54 Shore D, temperatura de fusão entre 50 e 60°C) porém com tempo de cristalização demasiado grande para a aplicação escolhida, o objetivo deste trabalho foi estudar poliuretanos de diferentes massas molares aditivados com um agente nucleante, i.e. talco, com potencial de acelerar o processo de cristalização. O efeito da adição de talco na estrutura do TPU foi avaliado em termos de comportamento térmico, mecânico e dinâmico-mecânico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois poliuretanos termoplásticos lineares à base de poliéster fornecidos pela empresa Merquinsa, denominados TPU₁ e TPU₂, que diferenciavam basicamente pela sua massa molar (Tabela 1). Aos poliuretanos termoplásticos, foram adicionados teores de 0,5%, 1,0% ou 1,5% de talco, em massa. O talco utilizado possui diâmetro médio de partícula de 0,5 µm e foi seco em estufa sob circulação de ar a 100°C por 5 h, anteriormente ao seu uso.

2.1 Preparação das misturas

A incorporação dos agentes nucleantes aos poliuretanos termoplásticos foi realizada através de uma pré-mistura para facilitar a homogeneização. Devido à baixa granulometria e à pequena concentração de talco na mistura, o que o torna difícil sua homogeneização, foram preparadas placas dos TPUs incorporados de

talco. Inicialmente, os TPUs em *pellets* foram pré-aquecidos em uma prensa quente (Hidraumak) por 5 min, a 100°C, e em seguida foram prensados por 15 s em uma prensa à frio (Eletrovale), sob pressão de 5 kgf/cm². Após 24 h, as placas de TPU foram pesadas, novamente, pré-aquecidas por 5 min a 100°C, e prensadas a frio (pressão de 5 kgf/cm²), sendo então adicionado o agente nucleante entre duas partes da placa ainda amolecidas, seguido de uma nova prensagem a frio por 15 s (5 kgf/cm²). Após 24 h, as misturas foram pesadas e novamente pré-aquecidas por 5 min, e prensadas a frio por 15 s (a 5 kgf/cm²). O resultado desse processo foi a obtenção de uma placa fina de TPU incorporado de talco, a determinadas concentrações.

As placas da etapa anterior foram cuidadosamente cortadas, de forma a gerar fragmentos de mesmo tamanho. Estes fragmentos foram então homogeneizados em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600P, a 90°C e a uma velocidade de 70 rpm por 8 min. As misturas homogeneizadas foram pré-aquecidas por 5 min a 90°C e prensadas por 30 s sob 50 kgf/cm² e em seguida prensadas a frio, à temperatura ambiente, sob 5 kgf/cm² por 15 s. A nomenclatura utilizada para as amostras estudadas foi “TPU₁ Puro”, “TPU₁ Talco 0,5”, “TPU₁ Talco 1,0” e “TPU₁ Talco 1,5”, baseado na presença e no teor de agente nucleante em massa (m/m%). Nomenclatura equivalente foi empregada para o TPU₂.

Tabela 1: Características dos TPUs utilizados.

Material	Índice de fluidez (160°C/10 min)	Massa específica (g/cm ³)	Massa molar ponderal média (g/mol)	Polidispersão	Entalpia de fusão* (J/g)	Temperatura de fusão* (°C)*
TPU ₁	19,4	1,19	56.495	1,66	28,58	51,8
TPU ₂	59,6	1,19	45.584	1,68	32,72	53,0

* Obtidos por calorimetria diferencial de varredura à taxa de 10°C/min.

2.2 Caracterização dos poliuretanos

Os poliuretanos foram caracterizados quanto as suas propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas. As análises realizadas estão detalhadas abaixo.

2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC):

A cristalização não-isotérmica foi estudada utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca Shimadzu, modelo DSC-60, na faixa de temperatura de -10 a 150°C. As amostras (≈ 3,5 mg) foram ensaiadas em cadinho de alumínio e submetidas a:

- aquecimento de 20 a 150°C (taxa de 20°C/min);
- isoterma por 5 min;
- resfriamento até -10°C, em taxas de 5, 10 ou 20°C/min, onde foi analisada a cristalização.

Para a determinação de T_c (temperatura de cristalização), ΔH_c (entalpia de cristalização) e t_c (tempo de cristalização), a temperatura e a energia foram calibradas usando índio e zinco, em atmosfera de nitrogênio, de acordo com as normas ASTM D3417 e ASTM D3418.

2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA):

O estudo de degradação térmica foi realizado em um equipamento termogravimétrico, marca Shimadzu, modelo TGA-50, na faixa de temperatura de 25 a 800°C e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de platina, sob atmosfera de N₂ (50 mL/min).

2.2.3 Caracterização mecânica:

As amostras foram pré-aquecidas por 5 min a 70°C e prensadas por 15 s a 50 kgf/cm². Em seguida, as chapas planas foram prensadas (4 kgf/cm²) em prensa fria por 15 s, e acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h. Os corpos de prova foram preparados conforme a norma ASTM D412 (tipo gravata IV), com 1 mm de espessura e submetidos à tração em uma máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 2000, à taxa de 500 mm/min, com célula de carga de 10000 N. As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram a tensão o alongamento na ruptura e os resultados apresentados correspondem à média de 5 corpos de prova para cada amostra.

2.2.4 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA):

As propriedades T_g, T_m, tan δ, E' e E'' foram obtidas no modo tração em um equipamento DMA Diamond SEIKO/Perkin Elmer com sistema de resfriamento de nitrogênio líquido tipo Cryofill. As amostras

foram cortadas a partir das placas produzidas com dimensões 20 × 10 × 0,66 mm. Os ensaios foram realizados a 1 Hz, com taxa de aquecimento de 5°C/min, em um intervalo de temperatura de -80 a 55°C.

3 RESULTADOS

3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 2 são apresentados a temperatura e a entalpia de cristalização (T_c e ΔH_c) e o tempo de cristalização (t_c), bem como a temperatura de fusão (T_m) das amostras estudadas sob uma taxa de resfriamento de 20°C/min. Observa-se na Figura 1(a), que a amostra TPU₁, na presença de agente nucleante, deslocou a temperatura máxima do pico de cristalização, T_c , para valores superiores ao do polímero original, evidenciando seu efeito nucleante, facilitando a cristalização. Este mesmo comportamento foi observado em trabalhos com o polipropileno [9,10,11]. No entanto, para a amostra TPU₂ Figura 1(b), de menor massa molar, a variação da T_c em função da adição de talco foi menos pronunciada. Tanto para o TPU₁ quanto para o TPU₂, não foi observada alteração significativa no t_c , o que indica que o talco pouco alterou a taxa de cristalização destes polímeros.

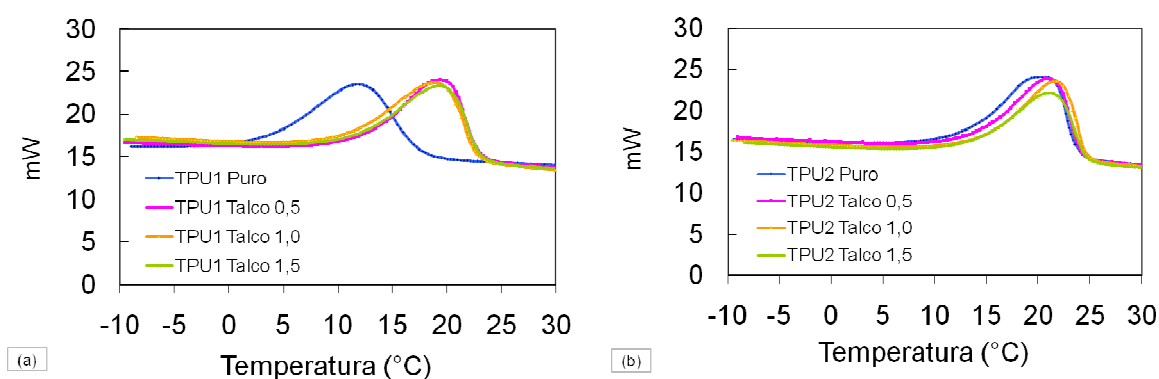


Figura 1: Efeito do teor de talco no comportamento de cristalização dos TPUs: (a) TPU1 e (b) TPU2.

O efeito do teor de talco na T_c do TPU₁ é apresentado na Figura 2 para as três taxas de resfriamento avaliadas. A temperatura de cristalização do TPU₁ Puro à taxa de 5°C/min é de 21,5°C, e este valor diminuiu à medida que a taxa de resfriamento aumentou. Para todas as taxas de resfriamento, a T_c do TPU₁ Puro foi superior com a adição de talco, por outro lado, não se observou mudança na T_c entre as amostras aditivadas com 0,5%, 1,0% e 1,5%, indicando que com 0,5% de talco já se atingiu um *plateau* para esta propriedade.

Tabela 2: Efeito do teor de talco nas propriedades térmicas (T_m , T_c , ΔH_c e t_c) do TPU₁ e do TPU₂, para uma taxa de resfriamento de 20°C/min.

Amostras	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	t_c (min)
TPU ₁ Puro	59,0	12,0	72,85	18,6
TPU ₁ Talco 0,5	58,7	19,4	68,09	18,2
TPU ₁ Talco 1,0	58,4	18,9	67,14	18,3
TPU ₁ Talco 1,5	59,2	19,5	67,86	18,1
TPU ₂ Puro	59,3	20,6	78,97	18,1
TPU ₂ Talco 0,5	58,0	20,9	71,02	18,1
TPU ₂ Talco 1,0	59,3	21,8	63,76	18,0
TPU ₂ Talco 1,5	58,4	21,2	62,72	18,1

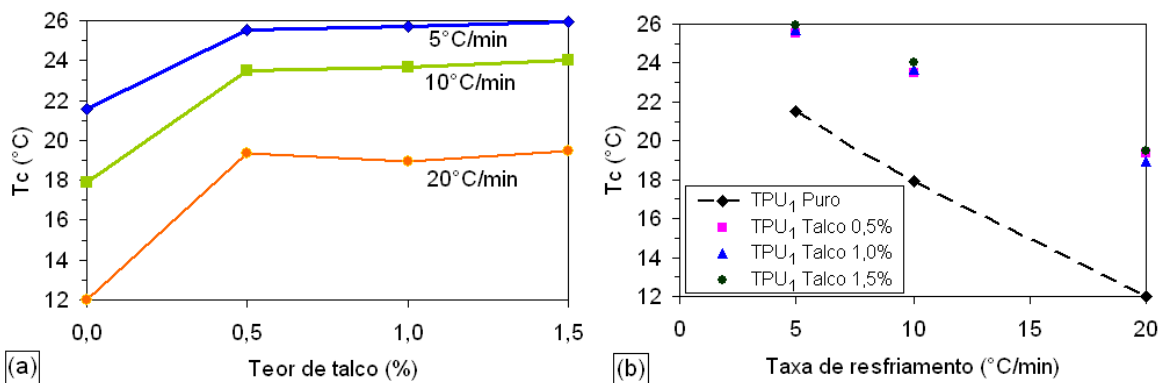


Figura 2: (a) Efeito do teor de talco na T_c do TPU₁; (b) Efeito da taxa de resfriamento na T_c do TPU₁ Puro, e com 0,5% 1,0% ou 1,5% de talco.

3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Com relação à análise termogravimétrica (Figura 3), foi possível observar que a adição de talco ao TPU₁ não influenciou significativamente o perfil de degradação, observado pelo valor da temperatura no ponto médio (T_{MP}), a qual variou na faixa de 409 a 411°C, conforme pode ser visualizado na Tabela 3. Já para o TPU₂, a adição de talco ocasionou uma diminuição na estabilidade térmica do polímero. Também se observa na Figura 3 que o TPU₂ apresentou estabilidade térmica um pouco superior em relação ao TPU₁ após 340°C.

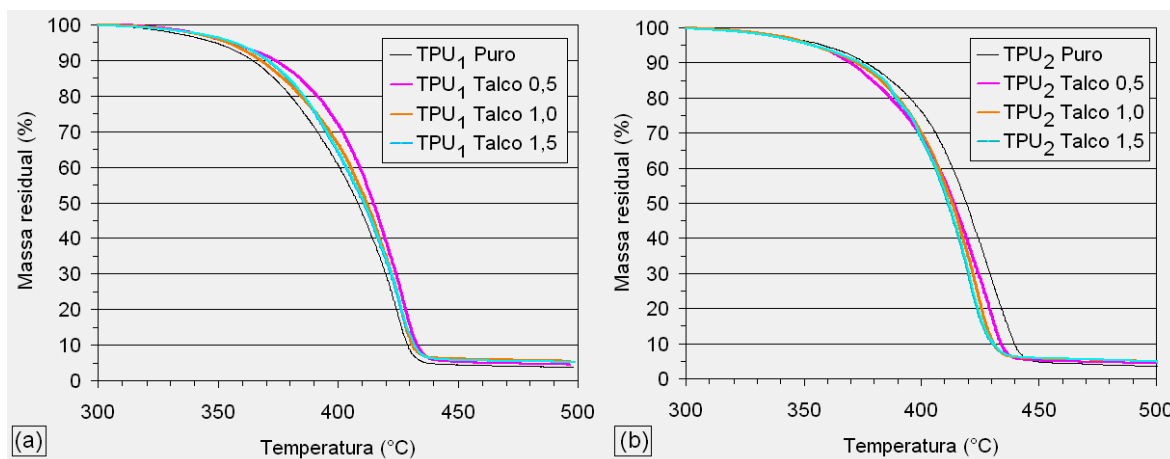


Figura 3: Curvas de TGA mostrando a degradação térmica do: (a) TPU₁ Puro e amostras aditivadas com talco, (b) TPU₂ Puro e amostras aditivadas com talco.

Os resultados de TGA também foram utilizados para se verificar a homogeneização das misturas. Foram encontrados valores residuais de 3,8% e 3,6% na degradação do TPU₁ Puro e TPU₂ Puro, respectivamente. Considerando que não se observa degradação térmica do talco nesta faixa de temperatura (até 500°C), já que este é estável até 800°C, quando ocorre a volatilização da água de cristalização (desidratação) [12,13], era esperado que a progressiva adição do talco no TPU₁, 0,5, 1,0 e 1,5% m/m, gerasse, respectivamente, os seguintes teores de resíduo: 4,3, 4,8 e 5,3%. Já para o TPU₂, a adição do talco deveria gerar, respectivamente, os seguintes teores de resíduo: 4,1, 4,6 e 5,1%. Em ambos os casos, os valores encontrados foram relativamente próximos aos esperados, mostrando que a homogeneização obtida pelo processo estudado foi satisfatória.

Tabela 3: Variação da T_{MP} (temperatura de degradação no ponto médio) e do teor de resíduo das amostras.

Amostras	T_{MP} (°C)	Teor de resíduo (%)
TPU ₁ Puro	408,5	3,8
TPU ₁ Talco 0,5	410,5	4,6
TPU ₁ Talco 1,0	410,5	5,3
TPU ₁ Talco 1,5	408,9	5,6
TPU ₂ Puro	417,8	3,6
TPU ₂ Talco 0,5	413,5	4,5
TPU ₂ Talco 1,0	412,7	5,0
TPU ₂ Talco 1,5	411,0	5,0

3.3 Caracterização mecânica

Os resultados dos ensaios de tração (Tabela 4) mostraram que a adição de talco não apresentou nenhuma tendência clara de variação na resistência à tração dos TPUs. Para o alongamento na ruptura, entretanto, houve um leve aumento para o TPU₁ com a incorporação do talco, alcançando 2020%, e uma leve diminuição para o TPU₂, alcançando 1588%. Também nesta tabela, observa-se que o TPU₁ apresenta uma maior resistência que o TPU₂, o que era esperado, já que o TPU₁ apresenta maior massa molar média que o TPU₂.

Tabela 4: Propriedades mecânicas características do TPU₁ e TPU₂ com e sem aditivação.

	Resistência à tração (MPa)	Deformação específica na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
TPU ₁ Puro	24,0 ± 1,6	1856 ± 5	8,2 ± 4,5
TPU ₁ Talco 0,5	22,4 ± 1,0	1881 ± 53	4,3 ± 0,5
TPU ₁ Talco 1,0	22,3 ± 1,5	1923 ± 78	4,9 ± 1,2
TPU ₁ Talco 1,5	22,3 ± 0,6	2020 ± 66	4,6 ± 0,5
TPU ₂ Puro	18,5 ± 1,8	1899 ± 99	10,1 ± 0,2
TPU ₂ Talco 0,5	20,0 ± 1,2	1705 ± 37	10,4 ± 8,8
TPU ₂ Talco 1,0	16,2 ± 0,6	1634 ± 78	6,4 ± 4,4
TPU ₂ Talco 1,5	18,5 ± 1,6	1588 ± 66	13,8 ± 2,8

Trabalhos anteriores [14,15] revelam que, com a adição de agentes de nucleação, ocorre uma diminuição do tamanho dos esferulitos devido ao aumento do número de núcleos. Este efeito aumenta a cristalinidade ou o tamanho dos esferulitos e por consequência aumenta o módulo elástico, pois esferulitos grandes são considerados mais resistentes à deformação. Em relação à resistência à tração, porém, não é esperado um efeito significativo dos agentes nucleantes, o que foi confirmado neste estudo.

3.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)

A Figura 4 mostra a variação com a temperatura do módulo de armazenamento (E'), da $\tan \delta$ e do módulo de perda (E'') dos TPUs puros e após a incorporação de 1,5% de talco. O E' para o TPU₁ Puro (Figura 4a) aumentou com a adição do talco, indicando a eficácia da adição do nucleante. Essa variação no E' pode ser devido a uma diminuição no volume livre, através da formação de vários núcleos, e consequentemente da diminuição na mobilidade molecular da cadeia, levando a um aumento do módulo de armazenamento e da T_g [16, 17].

No caso do TPU₂ (Figura 4b), a adição de talco apresentou comportamento contrário, reduzindo o E' , o que pode ter ocorrido devido à menor massa molar média e ao maior grau de cristalinidade deste polímero em relação ao TPU₁, quando puros. Tais resultados concordam com os obtidos nas análises calorimétricas, nas quais o TPU₂ apresenta maior entalpia de cristalização que o TPU₁, o que indica maior cristalinidade. Portanto, o talco no TPU₂ pode ter atuado como impureza, ou carga de enchimento, não contribuindo para uma maior nucleação.

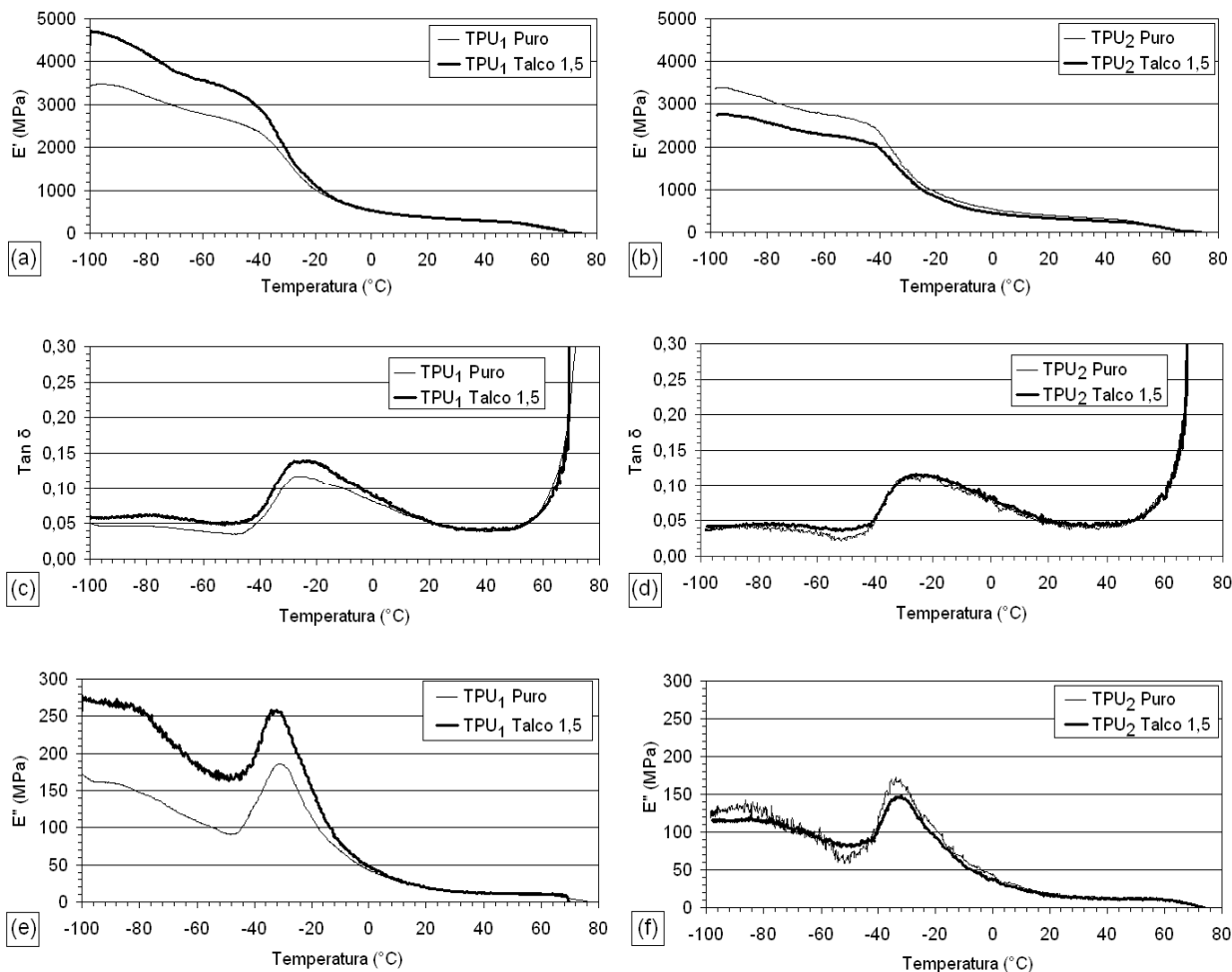


Figura 4: Módulo de armazenamento do TPU Puro e com 1,5% de talco - (a) e (b) para TPU₁ e TPU₂, respectivamente. Tan δ do TPU Puro e com 1,5% de talco - (c) e (d) para TPU₁ e TPU₂, respectivamente. Módulo de perda do TPU Puro e com 1,5% de talco - (e) e (f) para TPU₁ e TPU₂, respectivamente.

A Figura 4c, para o TPU₁, mostra um leve aumento nos valores da tan δ ocasionado pela adição de talco. Considerando que o pico da tan δ pode ser relacionado à resistência ao amortecimento do material [18], observa-se que a incorporação do agente nucleante aumenta a resistência ao amortecimento do polímero, ou seja, tornando-o ligeiramente mais tenaz. Já para o TPU₂ (Figura 4d), a adição do talco não influenciou o pico da tan δ, demonstrando que, neste caso, a nucleação ocasionada pelo talco não foi efetiva.

O módulo de perda (E'') do TPU₁ e do TPU₂ e de suas misturas com 1,5% de talco são mostrados na Figura 4(e-f). O máximo de perda indica a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, que foi próxima a -30°C para todos os TPUs. A transição vítrea está associada com a possibilidade de dissipação de energia através da fase amorfa livre e o aumento do valor da T_g significaria uma menor mobilidade da fase amorfa no polímero [18], o que não foi observada nos TPUs avaliados por este método. Por isso, acredita-se que a variação de E' , relatada anteriormente, seja uma consequência apenas da variação da cristalinidade dos TPUs, não estando relacionada a variações de volume livre.

4 CONCLUSÕES

Os resultados de DSC mostraram que a adição de talco (0,5% m massa) aumentou a temperatura de cristalização do TPU₁, de maior massa molar, de 12°C para 19°C, mantendo-se nesta temperatura para os demais teores (1,0 e 1,5%). Tal resultado indica que o talco foi eficiente como nucleante para este material. Esta atuação também pode ser comprovada pelos resultados das análises de DMA, que indicaram o aumento do módulo de armazenamento com a aditivação do TPU₁.

Já para o TPU₂, a adição de talco não apresentou o mesmo efeito, pois além de não alterar significativamente a temperatura de cristalização, ocasionou a diminuição do módulo de armazenamento. Tal

comportamento pode estar relacionado ao fato de o TPU₂ apresentar menor massa molar média que o TPU₁. Normalmente, quanto maior a massa molar média, menor o número de terminais de cadeia e, conseqüentemente, maior a cristalinidade, e maior a facilidade de formar núcleos, por superação do raio crítico. Entretanto, a cristalinidade é dependente também da taxa de crescimento dos cristais e da viscosidade do meio. O TPU₂ apresenta menor viscosidade em relação o TPU₁, o que pode explicar a maior cristalinidade apresentada pelo TPU₂. Neste caso, a adição do talco não contribuiu para o aumento da taxa de cristalização, não atuando como nucleante, tendo apenas a função de carga de enchimento.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração da empresa Merquinsa.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] TATAI, L., MOORE, T.G., ADHIKARI, R., MALHERBE, F., JAYASEKARA, R., GRIFFITHS, I., GUNATILLAKE, P.A., “Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation”, *Biopolymers*, v. 28, n. 36, pp. 5407-5417, 2007.
- [2] VODA, A., VODA, M.A., BECK, K., SCHAUER, T., ADLER, M., DABISCH, T., BESCHER, M., VIOL, M., DEMCO, D. E., BLÜMICH, B., “Segmental. orientation of thermoplastic polyurethanes investigated by H-1 double-quantum NMR. Correlation with thermodynamic and mechanical properties”, *Polymer*, v. 47, n. 6, pp. 2069-2079, 2006.
- [3] YAMASAKI, S., NISHIGUCHI, D., KOJIO, K., FURUKAWA, M., “Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethanes”, *Polymer*, v. 48, n. 16, pp. 4793-4803, 2007.
- [4] GUM; R. U., *Reaction Polymers: Polyurethanes, epoxies, unsaturated, polyesters, phenolics, special monomers, and additive; chemistry, technology, application, markets*, New York, 1997.
- [5] RUN, M.T., WU, S.Z., ZHANG, D.Y., WU, G., “Melting behaviors and isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composite”, *Polymer*, v. 46, n. 14, pp. 5308-5316, 2005.
- [6] DI LORENZO, M.L., SILVESTRE, C., “Non-isothermal crystallization of polymers”, *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 6, pp. 917-950, 1999.
- [7] HAUBRUGE, H.G., DAUSSIN, R., JONAS, A.M., LEGRAS, R., WITTMANN, J.C., LOTZ, B., “Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: Structure at the lattice and lamellar scales”, *Macromolecules*, v. 36, n. 12, pp. 4452-4456, 2003.
- [8] LI, H.B., HUNEALT, M.A., “Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)”, *Polymer*, v. 48, pp. 6855-6866, 2007.
- [9] OTAGURO, H., ARTEL, B.W.H., PARRA, D.F., CARDOSO, E.C.L., LIMA, L.F.C.P., LUGÃO, A.B., “Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e sua Influência na Morfologia”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 2, pp. 99-104, 2004.
- [10] TANG, J.G., WANG, Y., LIU, H.Y., BELFIORE, L.A., “Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization”, *Polymer*, v. 45, n. 7, pp. 2081–2091, 2004.
- [11] LI, B., HU, G.H., CAO, G.P., LIU, T., ZHAO, L., YUAN, W.K., “Effect of supercritical carbon dioxide-assisted nano-scale dispersion of nucleating agents on the crystallization behavior and properties of polypropylene”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 44, n. 3, pp. 446–456, 2008.
- [12] CIMINELLI, R. R., “Caracterização das propriedades físicas, químicas e estruturais do talco em compósitos termoplásticos”, In: *Anais do 4o Congresso Brasileiro do Plástico Reforçado*, São Paulo, 1986.

- [13] BOSE, K., GANGULY, J., “Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc”, *American Mineralogist*, v. 79, n. 7-8, pp. 692-699, 1994.
- [14] TANNIRU, A., MISRA, R.D.K., “Reduced susceptibility to stress whitening during tensile deformation of calcium carbonate-reinforced high density polyethylene composites”, *Materials Science and Engineering A*, v. 424, n. 1-2, pp. 53–70, 2006.
- [15] KOTEK, J., KELNAR, I., BALDRIAN, J., RAAB, M., “Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers”, *European Polymer Journal*, v. 40, n. 4, pp. 679–684, 2004.
- [16] BIKIARIS, D., VASSILIOU, A., CHRISSAFIS, K., PARASKEVOPOULOS, K.M., JANNAKOUDAKIS, A., DOCOSLIS, A., “Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 5, pp. 952-967, 2008.
- [17] CHEN, X.L., LI, C.Z., SHAO, W., “Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of PET/ATO nanocomposites prepared by in situ polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 3177-3186, 2007.
- [18] HUDA, M.S., DRZAL, L.T., MOHANTY, A.K., MISRA, M., “The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites”, *Composites: Part B*, v. 38, n. 3, pp. 367–379, 2007.