

CRISTALIZAÇÃO E TAXA CRÍTICA DE RESFRIAMENTO PARA VITRIFICAÇÃO DO POLI(SEBACATO DE DECAMETILENO)

Luciana Maria Guimarães e Edgar Dutra Zanotto*

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Recebido em 27/5/02; aceito em 4/9/02

CRYSTALLIZATION AND CRITICAL COOLING RATE TO VITRIFY POLY(DECAMETHYLENE SEBACATE). We synthesized Poly(decamethylene sebacate) – P10MS - and studied its overall crystallization rates in a range of temperatures using Differential Scanning Calorimetry in isothermal conditions, which enabled us to identify the crystallization mechanism by means of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation. The critical cooling rate (R_c) to vitrify the P10MS was determined using a non-isothermal method proposed by Barandiarán & Colmenero (BC). The value of R_c is around 50-250 K/s, which confirms the experimentally observed difficulty to vitrify this polymer.

Keywords: crystallization; critical cooling rate; poly(decamethylene sebacate).

INTRODUÇÃO

A relevância deste trabalho consiste na utilização da Teoria Geral de Transformação de Fases para desvendar o mecanismo de cristalização e, posteriormente, testar a consistência dos valores experimentais das taxas de nucleação (I) e crescimento (G) de cristais no P10MS, as quais serão utilizadas num rigoroso teste experimental da Teoria Clássica de Nucleação (TCN), com um mínimo de parâmetros ajustáveis.

Um parâmetro necessário para o teste da TCN é a temperatura de transição vítrea (T_g). No entanto, análises térmicas mostraram não ser possível obter o P10MS vítreo. Assim, a pergunta “quão rápido o P10MS deve ser resfriado para se vitrificar?” torna-se pertinente e, portanto, demanda a obtenção de sua taxa crítica de resfriamento. Em resumo, os objetivos deste trabalho consistem em utilizar a teoria geral de transformação de fases de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) para estudar a cinética de cristalização e determinar a taxa crítica de resfriamento para vitrificar o P10MS.

TEORIA

Cristalização

Este trabalho é parte da pesquisa que visa testar a Teoria Clássica de Nucleação com um mínimo de parâmetros ajustáveis.

Escolhemos o P10MS porque, segundo Flory e McIntyre¹, este polímero apresenta nucleação primária homogênea e crescimento de cristais controlado por nucleação superficial secundária. Esses dois fatos podem levar, em princípio, à determinação experimental do parâmetro mais problemático da TCN: a energia superficial, pois ela controla ambos os mecanismos.

O processo de cristalização envolve as etapas de nucleação e crescimento de cristais, mas a grande maioria das pesquisas sobre cristalização de materiais poliméricos concentra-se apenas no processo de crescimento de cristais²⁻⁸, ou então na cinética de cristalização total⁹⁻¹⁵. Daí a importância de se estudar a nucleação.

Com os devidos cuidados, a cristalização de materiais pode ser descrita quantitativamente pelo modelo de Kolmogorov (1937),

Johnson e Mehl (1939) e Avrami (1939-1941)¹⁶. A expressão de JMAK estabelece que a cristalinidade desenvolvida por um material aquecido em regime isotérmico, por um tempo t , pode ser correlacionada com o tipo e a cinética de nucleação e crescimento cristalino. Assim, quando as suposições da teoria JMAK são satisfeitas, isto é amostra infinitamente grande, nucleação espacialmente randômica e taxas de nucleação e crescimento independentes do tempo, temos¹⁷:

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

onde X_t é a fração de massa cristalizada no tempo t , K é a constante cinética e n é o expoente de Avrami.

A linearização da expressão acima leva a um gráfico de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln(t)$, que fornece os valores de n e K , respectivamente, pela declividade e intercepto da reta gerada. O valor de n corresponde ao tipo de nucleação e crescimento de cristais (homogênea vs. heterogênea; cristais aciculares, placas ou tridimensionais), enquanto o valor de K é influenciado pelas taxas de nucleação e crescimento. O expoente de Avrami é influenciado pelo tipo de nucleação, morfologia dos cristais e ocorrência de cristalização secundária¹⁸.

A equação de JMAK foi desenvolvida para cristais de geometrias tridimensional, plana e cilíndrica. Os valores de n para cada geometria de crescimento e tipo de nucleação são apresentados na Tabela 1.

Valores fracionários de n podem ser encontrados representando, por exemplo, taxas de crescimento não lineares, quando a concentração de impurezas é alta. Nesse caso, o raio dos esferulitos cresce segundo uma equação do tipo $r = U.t^{1/2}$, levando a expoentes de Avrami fracionários, o que também pode ocorrer em amostras pequenas, pós ou filmes devido à influência das superfícies. Portanto, a dedução da equação de JMAK contém uma série de simplificações que não são necessariamente aplicáveis à cristalização de materiais poliméricos. Por exemplo, a taxa de crescimento de cristais nem sempre é independente do tempo; o número de núcleos pode não crescer continuamente, mas alcançar um nível limitado pela exaustão dos núcleos gerados por impurezas (nucleação heterogênea). Além disso, podem ocorrer dois regimes de crescimento, especialmente quando os esferulitos atingem grandes frações do material, e uma vez desen-

*e-mail: dedz@power.ufscar.br

Tabela 1. Parâmetros de JMAK para cristalização¹⁶

Mecanismo de Cristalização		Constantes de Avrami	Morfologia dos cristais	
		n	K	
Esferas	esporádico/homogêneo	4	$(\pi/3)IU^3$	Tridimensional
	pré-determinado/heterogêneo	3	$(4/3)\pi N_v U^3$	Tridimensional
Discos	esporádico/homogêneo	3	$(\pi/3)IU^2$	Bidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	2	$\pi N_v U^2$	Bidimensional
Cilindros	esporádico/homogêneo	2	$(\pi/4) IU$	Unidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	1	$(\pi/2)N_v U$	Unidimensional

N_v = número de cristais por unidade de volume

volvida, a cristalinidade pode sofrer um aperfeiçoamento com o tempo ou temperatura.

Dessa maneira a aplicação da Teoria JMAK exige cuidado. Sem informações sobre o mecanismo microscópico de crescimento dos cristais, a análise de JMAK fornece pouco mais do que uma representação conveniente de dados macroscópicos de cristalização como, por exemplo, os que podem ser obtidos por calorimetria diferencial de varredura. No entanto, a equação de JMAK tem sido tradicionalmente utilizada para se estudar a cinética de cristalização de polímeros puros e blendas. Recentemente, Carvalho e Bretas¹⁹ utilizaram a análise de Avrami para estudar a influência de cristais líquidos poliméricos nos mecanismos de cristalização do PEEK, como foi feito neste trabalho, com os cuidados necessários para garantir sua aplicabilidade.

Temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°)

A temperatura de fusão de equilíbrio, T_m° , de um polímero pode ser definida como o ponto de fusão de um conjunto de cristais que se encontram em equilíbrio com o polímero líquido, tão grandes que os efeitos de tamanho e de superfície são desprezíveis. Entretanto, a formação de cristais poliméricos suficientemente grandes dentro de um intervalo de tempo razoável é um fenômeno muito raro¹. Na prática, os polímeros cristalizados tendem a se fundir abaixo de T_m° , já que os cristais são pequenos e usualmente imperfeitos. Dessa forma, a temperatura de fusão observada experimentalmente aumenta, quase linearmente, com o aumento da temperatura de cristalização.

O método mais utilizado para a determinação de T_m° é o procedimento desenvolvido por Hoffman e Weeks (baseando-se na expressão: $T_m = T_m^\circ(1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma$, na qual γ é o grau de espessamento da lamela)²⁰. Esse método baseia-se em análises experimentais, nas quais uma amostra cristalizada a uma dada temperatura T_c , após ser resfriada do estado fundido, tem o ponto de fusão determinado por DSC. O mesmo procedimento é repetido para várias amostras, cristalizadas em diferentes temperaturas; daí um gráfico de T_m versus T_c . O ponto de fusão de equilíbrio é obtido pela intersecção da curva experimental com a linha $T_m = T_c$.

Taxa crítica de resfriamento (R_c)

A taxa crítica de resfriamento (R_c) pode ser considerada como a taxa mínima necessária para que o polímero resfriado de T_m° até T_g não se cristalize. Neste trabalho, numa tentativa de se obter tal taxa para o P10MS, efetuamos ensaios em várias taxas de resfriamento, utilizando o método sugerido por Barandiarán e Colmenero²¹, também aplicado por Cabral Jr. *et al.*²² ao estudo de taxas críticas de resfriamento de vidros silicatos. Naquele método²¹, a temperatura de cristalização no resfriamento é definida como a temperatura do pico exotérmico, e é medida diretamente da curva de DSC quando a amostra é resfriada com diferentes taxas R (não necessariamente próximas ao valor de R_c). Em seguida, faz-se um gráfico de $\ln(R)$ versus

$1/(\Delta T)^2$, de modo a se obter uma reta de inclinação negativa, da seguinte forma:

$$\ln(R) = A - (B/\Delta T^2) \quad (2)$$

onde **A** e **B** são constantes determinadas a partir do intercepto e da inclinação da reta obtida, respectivamente. Quando $B/\Delta T^2$; ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$) tende a zero, obtém-se $A = \ln R_c$, resultando num valor aproximado da taxa crítica de resfriamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero foi obtido por poliesterificação através de substituição nucleofílica entre 1,10 decanodiol e cloreto de sebacoíla. A massa molecular ficou em torno de 10^4 g/mol com uma polidispersividade de 1,35. Detalhes sobre a síntese e caracterização podem ser encontrados em Guimarães *et al.*²³.

Estudo da cinética de cristalização total

Para o estudo da cinética de cristalização isotérmica, amostras de 3-4 mg foram aquecidas a 10 °C/min, fundidas a 100 °C durante 30 min e, a seguir, resfriadas até a temperatura de cristalização, a uma taxa de 100 °C/min. (taxa máxima proporcionada pelo equipamento), onde permaneceram até que mais nenhum efeito térmico fosse observado. As temperaturas de cristalização ficaram na faixa de 61 a 64 °C. Utilizamos a curva de fusão do índio para calibrar o equipamento (temperatura e entalpia).

As curvas de cristalização isotérmicas fornecem dados para a aplicação da análise de Avrami, assim, tomamos o seguinte procedimento:

- inicialmente, foi avaliada a cristalinidade relativa em função do tempo de isoterma, por meio da razão entre os calores entálpicos das áreas parciais e totais entre a isoterma de cristalização e a linha base, gerando a curva sigmoideal típica de JMAK;
- com a determinação da cristalinidade relativa, utilizamos a forma linearizada da equação de JMAK obtendo uma reta, cuja inclinação fornece o parâmetro **n** e o intercepto fornece o parâmetro **K** para cada isoterma.

Temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°)

Para a aplicação do procedimento de Hoffman-Weeks²⁰ na obtenção de T_m° , após cada cristalização isotérmica, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min. até a temperatura de 100 °C. Desse modo, obtivemos as temperaturas de fusão para cada cristalização isotérmica.

Com os valores das temperaturas de fusão para cada isoterma de cristalização foi possível a obtenção do gráfico T_m versus T_c . Construindo uma outra curva, onde $T_c = T_m$, a intersecção das duas retas forneceu o valor T_m° .

Taxa crítica de resfriamento

Amostras de massa $m = 10$ mg foram aquecidas até 100 °C e as mesmas foram mantidas nessa temperatura por aproximadamente 20 min sendo, portanto, resfriadas a taxas de 5; 10; 15; 20 e 30 °C/min. Aplicamos, então, o método de Colmenero e Barandiarán²¹ para obter a taxa crítica de resfriamento de vitrificação. O equipamento utilizado foi um calorímetro Perkin-Elmer – DSC7.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cristalização isotérmica utilizando DSC

As cinéticas de cristalização total foram analisadas na faixa de temperatura compreendida entre 61 a 64 °C, com três ensaios para cada isoterma. A temperaturas mais altas os tempos de ensaio foram inviáveis. Abaixo da temperatura de 61 °C, testamos as temperaturas de 58, 59 e 60 °C. Entretanto, como as cristalizações foram bastante rápidas em tais temperaturas, os tempos de início tomados não foram confiáveis. Apesar de utilizarmos a taxa de resfriamento de 100 °C/min, as amostras poderiam estar se cristalizando durante o resfriamento, pois, quanto maior o super-resfriamento, maior a chance do P10MS cristalizar antes que a temperatura de isoterma seja estabilizada.

A Figura 1 apresenta os termogramas resultantes das isotermas de cristalização. Assim, as cristalinidades relativas em função do tempo de isoterma foram analisadas, gerando as curvas sigmoidais típicas de JMAK, representadas na Figura 2.

De posse da variação da cristalinidade relativa com o tempo, utilizamos a forma linearizada da equação 1, o que possibilitou a obtenção das curvas logarítmicas apresentadas na Figura 3. As inclinações e interceptos das retas forneceram os parâmetros n e K de JMAK, respectivamente.

Verificamos na Figura 3 três regiões: os estágios iniciais e finais, que não apresentaram a linearidade proposta pela Teoria de JMAK, e uma região linear central. O comportamento da região inicial pode ser atribuído a flutuações térmicas para se atingir a temperatura de isoterma e também à linearização, que tende a exagerar erros cometidos pelo ajuste do tempo inicial. Os pontos finais também se desviaram da linearidade, devido à ocorrência da cristalização secundária

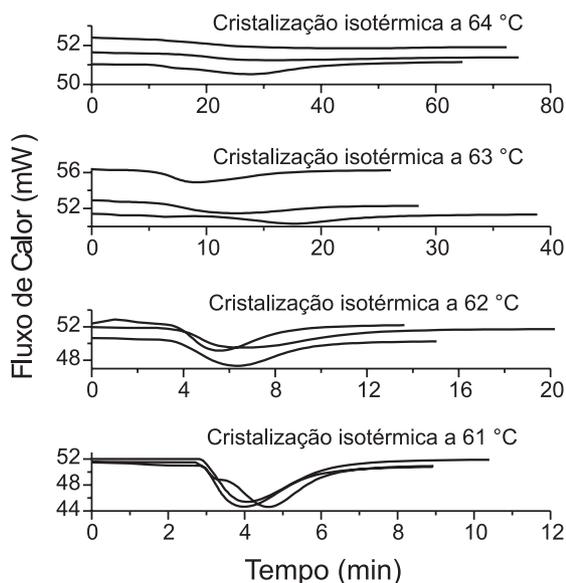


Figura 1. Isotermas de cristalização obtidas por DSC para o P10MS

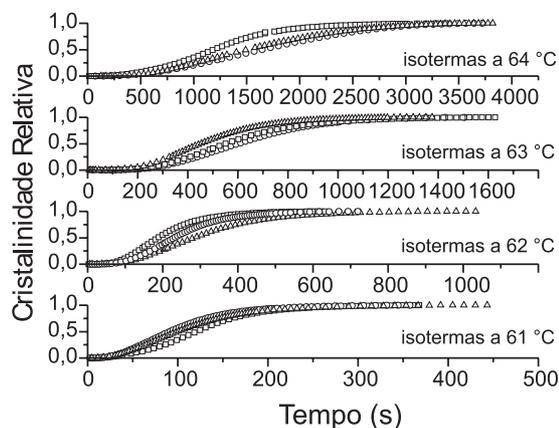


Figura 2. Curvas de Avrami para o P10MS

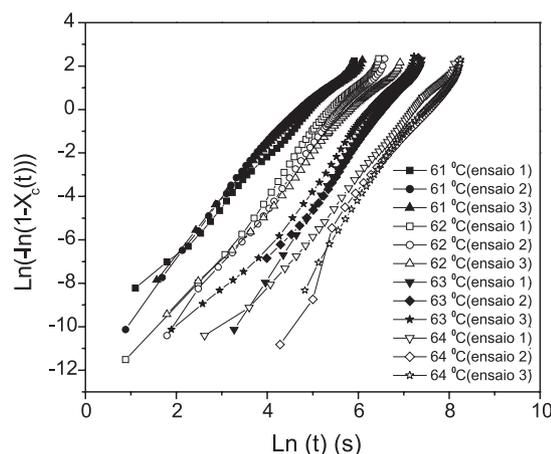


Figura 3. Cálculo dos parâmetros de Avrami

(aperfeiçoamento da cristalinidade com o tempo), não abordada pela teoria. Dessa forma, optamos pelo cálculo dos parâmetros n e K na região linear central, que pode ser associada aos estágios de nucleação primária e crescimento de cristais. A faixa de cristalinidade relativa na região linear fica entre 3 a 80%.

Observamos que o aumento do super-resfriamento levou a uma diminuição do tempo de indução para o início da cristalização e a um aumento de sua taxa de cristalização, como previsto. Os valores de n e K , juntamente com suas médias e desvios padrão encontram-se na Tabela 2.

Os valores de n apresentaram-se fracionários e em torno de 3, como também proposto por Godovsky *et al.*²⁴. Segundo a teoria, o valor de $n = 3$ implica em crescimento tridimensional (por meio de microscopia ótica com luz polarizada, o P10MS mostrou cristais na forma elipsoidal) e nucleação atérmica. Possivelmente, a análise por DSC sofre a predominância da nucleação heterogênea devido ao contato da amostra fundida com a panelinha do DSC. Portanto, tais ensaios e análises são auto consistentes.

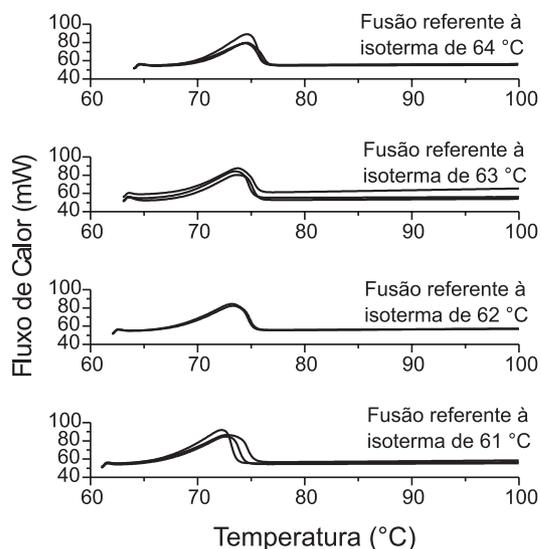
Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0)

A determinação correta de T_m^0 é de fundamental importância para as análises de cinéticas de cristalização, pois o seu valor determina o grau de super resfriamento a que o polímero é submetido. Inúmeros autores²⁸⁻³³ utilizaram o método de Hoffman-Weeks para a determinação de T_m^0 .

Tabela 2. Parâmetros n e K para o P10MS

Temperatura (°C)	ensaio	n	$n_{\text{médio}}$	$-\ln K$	$-\ln K_{\text{médio}}$
61	1	2,28	2,3±0,2	11,32	10,8±0,8
	2	2,42		11,19	
	3	2,08		9,95	
62	1	3,04	2,9±0,2	16,22	15,9±0,6
	2	2,91		16,19	
	3	2,62		15,18	
63	1	3,09	3,0±0,1	19,9	19,4±0,5
	2	2,96		19,3	
	3	3,04		18,9	
64	1	2,58	2,6±0,3	18,65	19,0±2,0
	2	2,32		17,5	
	3	2,92		21,58	

Para a aplicação desse método²⁵ na determinação de T_m^0 , realizamos um aquecimento posterior a cada isoterma de cristalização, por meio da calorimetria diferencial de varredura com três ensaios para cada isoterma, cujas curvas obtidas são visualizadas na Figura 4.

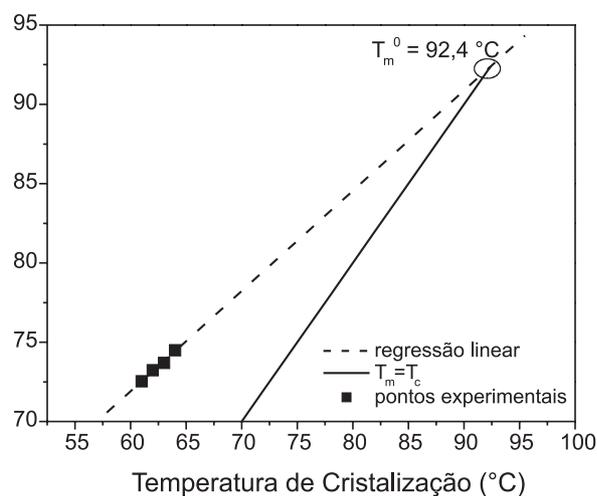
**Figura 4.** Fusões referentes às isotermas de cristalização

A temperatura de fusão para cada isoterma de cristalização foi identificada como sendo a temperatura no pico de cada termograma. Assim, a Tabela 3 mostra os valores médios e os respectivos desvios padrão das temperaturas de fusão e variações de entalpia para cada isoterma de cristalização.

Tabela 3. Valores médios e desvios padrão das temperaturas e entalpias de fusão para o P10MS, obtidos por DSC

Temperatura de Cristalização(°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
61	72,5 ± 0,20	73,6 ± 1,20
62	73,2 ± 0,08	72,6 ± 4,82
63	73,7 ± 0,02	63,7 ± 1,40
64	74,5 ± 0,10	57,4 ± 2,50

Com os valores das temperaturas de fusão para cada isoterma de cristalização, foi possível a obtenção do gráfico T_m versus T_c (Figura 5). Uma regressão linear dos pontos resultou numa reta, e o ponto onde esta cruzou a reta $T_c = T_m$ foi determinado como temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0). Assim, $T_m^0 = 92,4$ °C.

**Figura 5.** Avaliação de T_m^0 para o P10MS segundo método de Hoffman e Weeks

A temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0) estão relacionadas pela equação de Gibbs-Thomson: $T_m \equiv T_m^0 [1 - (\frac{2\sigma_e}{\ell \Delta H_m})]$. Se considerarmos $\ell = \gamma \ell^{26,27}$, podemos substituí-la na equação de Gibbs-Thomson, tendo assim:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad (3)$$

onde γ representa o grau de espessamento da lamela no núcleo crítico para uma dada condição de cristalização (γ é considerada constante e seu valor é igual ou maior que 1).

Por meio da regressão apresentada na Figura 5, temos uma relação linear entre T_m e T_c na faixa de temperatura estudada, regida por: $T_m = 134,12 + 0,63T_c$, e, ao compararmos com a equação 3, verificamos que $\gamma = 1,6$.

Observamos que o espessamento da lamela tem uma forte influência na determinação da real temperatura de fusão de equilíbrio e que

a quantidade de espessamento depende tanto do tempo quanto da temperatura de cristalização.

O valor de T_m^0 encontrado na literatura está em torno de 83 °C, mas sob a influência do espessamento lamelar. Assim, o valor de 92,4 °C pode estar mais próximo do real. O espessamento leva a temperaturas de fusão mais altas que aquelas correspondentes à espessura sem espessamento, ocorrendo diminuição no valor de T_m^0 .

Taxa crítica de resfriamento (R_c)

Utilizando-se o método de Barandiarán e Colmenero²¹ (BC), foram realizados ensaios com várias taxas de resfriamento com o intuito de se obter a taxa crítica de resfriamento do P10MS. Os termogramas referentes às taxas com que o P10MS foi resfriado estão representados na Figura 6.

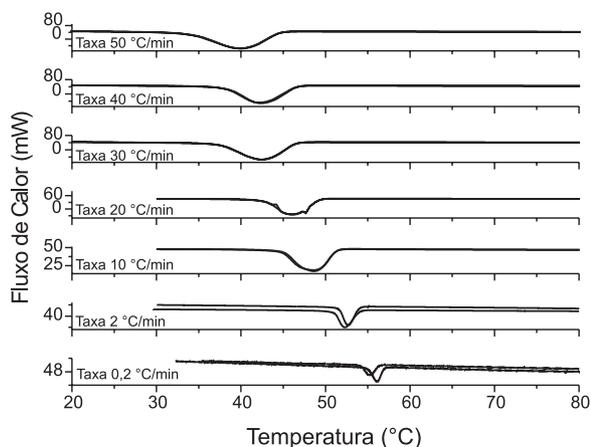


Figura 6. Termogramas obtidos durante o resfriamento do P10MS com taxas de resfriamento indicadas em cada gráfico

As taxas de resfriamento e as respectivas temperaturas de cristalização do material podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de T_c obtidos para o P10MS em função das taxas com que foi resfriado

R (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
0,2	55,3	-90,1
2	52,4	-91,4
10	48,7	-93,5
20	45,9	-92,5
30	42,8	-87,3
40	42,5	-96,9
50	39,8	-95,0

Com base nos valores de T_c obtidos, plotamos os gráficos $\ln R$ x $1/\Delta T_c^2$.

Foram utilizados dois valores para T_m^0 . Assim, a Figura 7 apresenta dois conjuntos de pontos com suas respectivas regressões lineares, que representam ΔT_c 's calculados com $T_m^0 = 92,4$ °C e $T_m^0 = 83$ °C. Os interceptos, A, os coeficientes de correlação lineares das retas e as taxas críticas de resfriamento estimadas estão representados na Tabela 5.

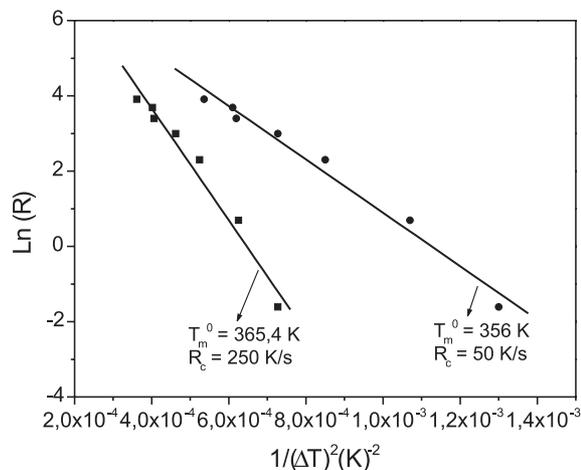


Figura 7. Gráficos de $\ln(R)$ versus $1/\Delta T_c^2$

Tabela 5. Valores de A, dos coeficientes de correlação lineares e das taxas críticas de resfriamento obtidas a partir dos ajustes dos gráficos de $\ln(R)$ X $1/\Delta T_c^2$ obtidos para o P10MS

Condição	A, K/min	r^2	R_c , (K/s)
$T_m^0 = 356$ K	8,0	0,99	50
$T_m^0 = 365,4$ K	9,6	0,98	250

Como podemos observar, as taxas críticas obtidas são bastante altas. Cabral Jr. *et al.*²² sugerem que o método proposto por Barandiarán e Colmenero superestima as taxas críticas nos vidros inorgânicos estudados por eles em até uma ordem de grandeza. Mesmo que as taxas críticas obtidas por nós estejam superestimadas, ainda assim são muito altas e, por isso, o equipamento de DSC utilizado não forneceria tais taxas de resfriamento. Cabral Jr. *et al.*²² também sugerem que para uma maior acurácia dos resultados seriam necessárias medidas num intervalo maior, que permitiria melhores estimativas de R_c . Como ficamos limitados à operação do equipamento de DSC, não foi possível a determinação de T_g por meio da técnica de DSC. Podemos atribuir a facilidade de cristalização do P10MS à sua baixa massa molecular e à alta mobilidade de suas cadeias, já que elas são compostas por grupos etilênicos separados por grupamentos ésteres, os quais são flexibilizantes.

CONCLUSÕES

Os valores do coeficiente de JMAK, n , resultantes de ensaios de cristalização em DSC, são próximos a 3. Nesse caso, a teoria indica duas possibilidades: nucleação homogênea (morfologia cristalina discóide) ou nucleação heterogênea (morfologia tridimensional). Como a morfologia observada por microscopia ótica é tridimensional, temos o segundo caso. Os valores de K diminuem com o aumento da temperatura de cristalização, mostrando uma diminuição da taxa de cristalização total com a diminuição do super resfriamento na faixa estudada.

Por meio da técnica BC, nossas estimativas indicaram que a taxa crítica de resfriamento do P10MS está em torno de 250 K/s e 50K/s quando utilizamos $T_m^0 = 365,4$ e 356 K, respectivamente, o que, aliado à sua baixa temperatura de transição vítrea ($T_g \sim -53$ °C), confirma a dificuldade de obtenção desse material na forma vítrea à temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

Ao PRONEX – projeto Núcleo de Excelência de Cristalização de Materiais Vítreos - e à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Flory, P. J.; McIntyre, A. D.; *J. Polym. Sci.* **1955**, *18*, 592.
2. Mandelkern, L. Em *Crystallization of Polymers*; Mc Graw Hill Book Company: New York, 1964.
3. Armitstead, K.; Goldbeck, G.; Wood, H. H.; *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 219.
4. Keller, A.; *Philos. Mag.* **1957**, *2*, 1171.
5. Medellín, F. J.; Phillips, P. J.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 7744.
6. Teckoe, J.; Bassett, D. C.; *Polymer* **2000**, *41*, 1953.
7. Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Padden, Jr., F. J.; *Polymer* **1985**, *26*, 1595.
8. López, L. C.; Wilkes, G. L.; *Polymer* **1988**, *29*, 106.
9. Phillips, R.; Manson, J. A. E.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 875.
10. Cebe, P.; *Polym. Compos.* **1988**, *9*, 271.
11. Lambert, W. S.; Phillips, P. J.; *Polymer* **1996**, *37*, 3585.
12. Chuah, K. P.; Gan, S. N.; Chee, K. K.; *Polymer* **1998**, *40*, 253.
13. Hay, J. N.; Sharma, L.; *Polymer* **2000**, *41*, 5749.
14. Lee, S. W.; Ree, M.; Park, C. E.; Jung, Y. K.; Park, C. S.; Jin, Y. S.; Bae, D. C.; *Polymer* **1999**, *40*, 7137.
15. Martins, J. C. A.; Novack, C. M.; Gomes, A. S.; *Polymer* **1998**, *39*, 6941.
16. Wunderlich, B. Em *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*; Academic Press: New York, 1976.
17. Sperling, L. H. Em *Introduction to Physical Polymer Science*; Wiley-Interscience: New York, 1992.
18. Long, Y.; Shanks, R. A.; Stachurski, Z. H.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 651.
19. Carvalho, B.; Bretas, R. E. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 233.
20. Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; *Polymer* **1997**, *38*, 3151.
21. Barandiáran, I. M.; Colmenero, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1981**, *46*, 277.
22. Cabral Jr., A. A.; Fredericci, C.; Zanutto, E. D.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *219*, 182.
23. Guimarães, L. M.; Zanutto, E. D.; Agnelli, J. M.; *5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Águas de Lindóia, Brasil, 1999.
24. Godovsky, Y. K.; Slonimsky, G. L.; *J. Polym. Sci.* **1974**, *12*, 1053.
25. Hoffman, J. D.; Weeks, J. J.; *J. Res. Nat. Bur. Std.* **1962**, *66A*, 13.
26. Alamo, R. G.; Viers, B. D.; Mandelkern, L.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 3205.
27. Xu, J.; Srinivas, S.; Marand, H.; Agarwal, P.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 8230.
28. Naga, N.; Mizunuma, K.; Sadatoshi, H.; Kakugo, M.; *Polymer* **2000**, *41*, 203.
29. Tiganis, B. E.; Shanks, R. A.; Long, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 663.
30. Varga, J.; *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 2557.
31. Monasse, B.; Haudin, J. M.; *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 679.
32. Petraccone, V.; Guerre, G.; De Rosa, C.; Tuzi, A.; *Macromolecules* **1985**, *18*, 813.
34. Monasse, B.; Haudin, J. M.; *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 822.