

Cinética de Cristalização de Nanocompósitos de Polipropileno

Helton P. Nogueira¹, Maria Isabel Felisberti

¹Grupo de Pesquisa em Polímeros do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, Barão Geraldo, Campinas-SP pnhelton@gmail.com

Palavras Chave: Cinética de Cristalização, Polipropileno, Montmorilonita

Resumo

O crescimento do consumo de polímeros nos últimos anos gerou um aumento na demanda por novos materiais com boas propriedades mecânicas, porém com baixo custo de produção. Dentre esses novos materiais destacam-se os nanocompósitos poliméricos que contém cargas com dimensões nanométricas. Como exemplo de nanocargas tem-se as argilas lamelares. A adição dessas nanocargas influencia a estrutura e morfologia da matriz polimérica e, portanto, a cinética de cristalização. Nanocompósitos de polipropileno isotático (PP), argila organicamente modificada (OMMT) e borracha de etileno, propileno e dieno (EPDM) foram obtidos por mistura mecânica, utilizando o copolímero PP-g-MA como compatibilizante. A cinética de cristalização dos nanocompósitos foi estudada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os nanocompósitos também foram caracterizados por Microtomografia (Micro-CT), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS). Os resultados mostraram que a argila encontra-se uniformemente dispersa na matriz dos nanocompósitos e atua como agente de nucleação para a cristalização do PP, sem alterar sua cela unitária preferencial, monoclinico. A adição de EPDM também altera a cinética de cristalização.

METODOLOGIA

DSC

Amostras da região central dos corpos de prova com massa em torno de 3 à 7 mg foram submetidas a ensaios de cristalização sob variação de temperatura à taxa de resfriamento constante a partir do estado fundido no equipamento TA Instruments 2910. Foram realizados experimentos em diferentes taxas de resfriamento, taxas de 2,4,6 e 8°C min⁻¹.

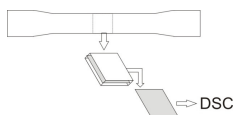


Figura 1: Amostragem para análise por DSC

WAXS

Amostras que passaram pela análise de DSC foram retiradas do cadinho hermético para DSC e analisadas por difração de Raios-X de alto ângulo na faixa de 2θ entre 1,4º e 20º no equipamento Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer maxima.

Micro-CT

As amostras da região central dos corpos de prova foram submetidas à análise no microtomógrafo SkyScan modelo 1074.

TEM

As amostras para a análise de TEM foram retiradas da região central do corpo de prova de tração, na direção perpendicular ao fluxo de injeção. As seções ultrafinas de ~40 nm de espessura foram cortados criogenicamente com uma faca de diamante a -140 °C em um micrótomo Leica UC6. A morfologia dos nanocompósitos foi determinada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 operado com voltagem de aceleração de 80 keV.

MATERIAL DE ESTUDO

Tabela 1: Composição dos Nanocompósitos

Nomenclatura	Componentes (% em massa)		
	PP	PP-g-MA	OMMT
C0	100	0	0
C3	95	0	5
C4	95	5	0
C7	90	5	5
C8	90	10	0
C11	85	10	5

Tabela 2: Composição das Blendas

Nomenclatura (NC: %EPDM)	Componentes (% em massa)	
	Nanocompósitos de PP (C0, C3, C7 e C11)	EPDM
C0_30	70	30
C3_30	70	30
C7_30	70	30
C11_30	70	30

¹NC: Nanocompósito

MODELOS CINÉTICOS

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha)$$

Equação 1: Equação de Arrhenius

Método Isoconversional

$$\text{Condições não isotérmicas } g(\alpha) \equiv \frac{A}{\beta} \int_0^{\alpha} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} I(E_a, T)$$

Equação 2: Integral da equação de Arrhenius

Método Isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

$$\ln(\beta) = \text{constante} - \frac{1,05E_a}{RT}$$

RESULTADOS

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

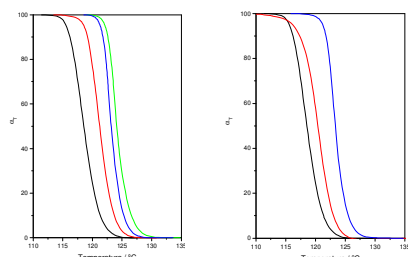


Figura 2: Conversão em função da temperatura para análises realizadas a taxa de resfriamento de 2°C.min⁻¹.
 (a) PP
 (b) PP/OMMT (95:5)
 (c) PP/PP-g-MA/OMMT (90:5:5)
 (d) PP/PP-g-MA/OMMT (85:10:5)

Figura 3: Conversão em função da temperatura para análises realizadas a taxa de resfriamento de 2°C.min⁻¹.
 (a) PP
 (b) Blenda PP/EPDM (70:30)
 (c) Blenda NC/EPDM (70:30)
¹NC: PP/PP-g-MA/OMMT (85:10:5)

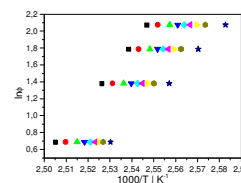


Figura 4: Obtenção da energia de ativação - PP/PP-g-MA/OMMT (85:10:5)

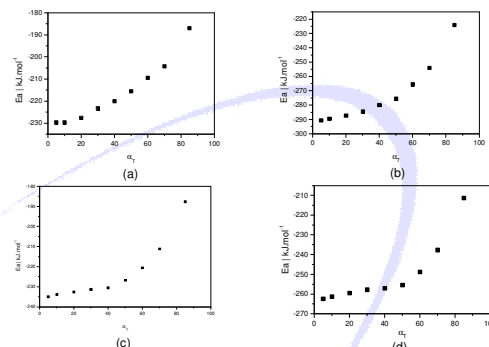


Figura 5: Energia de ativação em função da conversão – (a) PP; (b) PP/OMMT (95:5); (c) PP/PP-g-MA (90:5:5); (d) PP/PP-g-MA/OMMT (85:10:5)

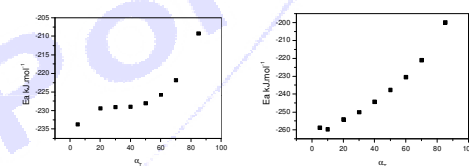


Figura 6: Energia de ativação em função da conversão – (a) PP/EPDM (70:30); (b) PP/PP-g-MA/OMMT (85:10:5)/EPDM (70:30)

Microtomografia (Micro-CT) / Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

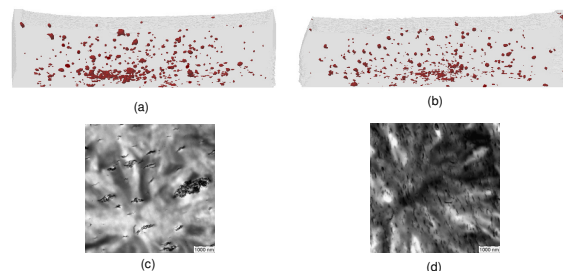


Figura 7: (a) Micro-CT do material PP/OMMT (95:05); (b) Micro-CT do material PP/PP-g-Ma/OMMT (85:10:05); (c) TEM do material PP/OMMT (95:05); (d) TEM do material PP/PP-g-Ma /OMMT (85:10:5)

Difração de Raio-X de alto ângulo (WAXS)

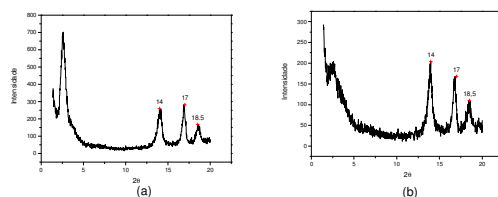


Figura 8: (a) PP/PP-g-Ma/OMMT (90:5:5) (b)PP/PP-g-Ma/OMMT (85:10:5)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. E. Brown e P. K. Gallagher; "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", Vol. 5: Recent Advantages Techniques and Applications; 2008 Elsevier B.V
- [2] Pratap, A., T. Lyllly Shanker Rao, K. N. Lad e Heena D. Dhurandhar; "Isoconversional vs. Model Fitting Methods – A case study of crystallization kinetics of a Fe-based metallic glass"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89 (2007) 2, 399-405

AGRADECIMENTOS



LQES