

## **CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ARGILA MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA**

**MENEZES, Amanda da Silva Viana<sup>1</sup>C; UEKI, Marcelo Massayoshi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, (UFS), Aracaju, Sergipe, [mandihviana@gmail.com](mailto:mandihviana@gmail.com).

<sup>2</sup> Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, (UFS), Aracaju, Sergipe, [mm\\_ueki@yahoo.com.br](mailto:mm_ueki@yahoo.com.br).

### **RESUMO**

Neste trabalho foi estudado a cinética de cristalização não isotérmica utilizando o modelo cinético proposto por Jeziorny. A cristalização das formulações de compósitos de polipropileno com argila montmorilonita foi realizada, a partir do fundido, em diferentes taxas de resfriamento (5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min). A resina termoplástica utilizada foi um polipropileno homopolímero HP525M fabricado pela QUATTOR. A argila foi uma montmorilonita sódica tratada com sais de amônio fornecida pela Empresa Magnesita S.A. Foi empregado teor de 5% de montmorilonita. Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado para avaliar a influência da argila na cinética de cristalização não-isotérmica. Os resultados forneceram parâmetros indicando o tipo de nucleação e a forma de crescimento dos esferulitos, possuindo a tendência de crescimento em forma de disco gerado a partir de núcleos heterogêneos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polipropileno, montmorilonita, reprocessamento, cristalização não isotérmica.

### **1. INTRODUÇÃO**

Com o avanço nas pesquisas dos nanocompósitos, tornou-se necessário conhecer a influência de uma carga em escala nanométrica na morfologia e cinética de cristalização dos polímeros, uma vez que as propriedades físicas dos materiais poliméricos estão intimamente ligadas à microestrutura e cristalinidade. Sendo assim, a determinação da cristalinidade do polímero é um fator importante para controlar as propriedades finais do material. A cinética da cristalização pode ocorrer de maneira isotérmica ou não isotérmica. Na cinética de cristalização isotérmica avalia-se a formação de cristais do polímero quando submetido a uma temperatura constante, enquanto na cinética de cristalização não isotérmica o estudo é realizado num ambiente em contínua mudança de temperatura com o tempo. <sup>[1][2]</sup>

Os processos industriais ocorrem geralmente em um ambiente com contínua mudança de temperatura com o tempo. Portanto, o comportamento de polímeros termoplásticos semicristalinos durante a cristalização não isotérmica, a partir do estado fundido, é de importância tecnológica, embora o tratamento de cristalização não isotérmica seja mais complexo, as suas condições estão mais próximas das condições reais do processamento industrial. <sup>[3]</sup>

Este trabalho teve como objetivos estudar a influência da argila nas propriedades térmicas do nanocompósito, além de avaliar a influência da taxa de resfriamento na morfologia e no comportamento de cristalização através da cinética de cristalização não isotérmica. Para tais objetivos foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios reológicos.

## 2. METODOLOGIA

Nanocompósitos de polipropileno com argila organofílica foram preparados usando uma resina polimérica de polipropileno homopolímero HP525Me uma argila montmorilonita sódica tratada com sais de amônio. A intercalação por fusão e reprocessamento foi feita em uma extrusora, marca WORTEX, Modelo WEX 30. O material extrudado foi granulado em granulador Wortex Modelo WGE-30. Foi usada uma rosca duplo filete com elemento de cisalhamento Maddock. Após o processamento foi realizado a moldagem dos corpos de prova ISO Universal para ensaios mecânicos realizado em Injetora Romi Modelo Primax 100R.

A análise térmica de calorimetria diferencial exploratória foi realizada no equipamento NETZSCH DSC 200F3 MAIA. Todas as amostras foram resfriadas nas seguintes taxas de resfriamento, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min. A fim de avaliar a cinética de cristalização não isotérmica utilizando o modelo cinético proposto por Jeziorny.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho utilizou-se o modelo proposto por Jeziorny<sup>[4]</sup>. A curva de  $X_t \times t$ , para cada formulação com as taxas de 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min estão ilustrada na figura 1. A

Figura 1 apresenta as curvas de Avrami das formulações 1PP0, 1PP5, 4PP0 e 4PP5 a várias taxas de resfriamento. Verificou-se que todas as curvas mostram uma forma sigmoidal similar, com o aumento das taxas de resfriamento, as formas sigmoidais são deslocadas para valores menores de tempo, isso se deve porque é necessário um tempo mais curto para completar a cristalização quando se tem taxas maiores.

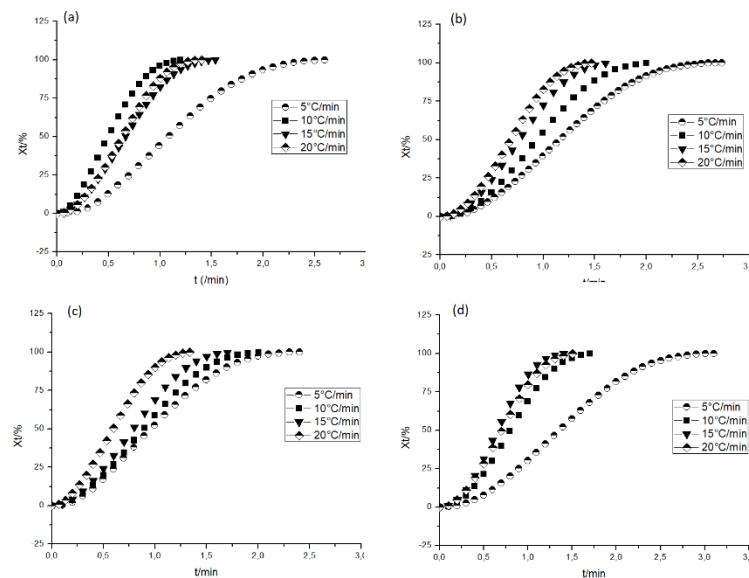


Figura 1: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) 1PP0, (b) 1PP5, (c) 4PP0, (d) 4PP5 nas variadas taxas de resfriamento.

O expoente de Avrami ( $n$ ) pode ser determinado através da linearização das curvas, os valores obtidos, bem como os valores  $k$  e  $k_c$  estão apresentados na Tabela 1. O valor de  $R^2$  é o coeficiente de correlação observada-se que os valores encontrados estão bastante próximos uns dos outros e próximos de 1, para uma mesma amostra, o modelo de Jeziorny produziu retas aproximadamente paralelas umas as outras, o que indica que o mecanismo de cristalização e geometria de crescimento dos cristais ocorrem de forma similar. Os valores de  $n$  e

k foram determinados pelo coeficiente angular e linear de cada reta, respectivamente, O parâmetro n não tem o mesmo significado físico que o determinado em condições isotérmicas, neste caso, k e n são dois parâmetros ajustáveis para serem montados os dados, os valores de n estão na faixa de 2,10 a 2,25 para as composições o que indica que o tipo de nucleação e a forma de crescimento dos esferulitos possuem a tendência de crescimento em forma de disco gerado a partir de núcleos heterogêneos. [5]

Tabela 1: Parâmetros obtidos partir do modelo de Jeziorny.

Formulações	$\Phi$ (°C/min)	N	k	R <sup>2</sup>	Formulações	$\Phi$ (°C/min)	N	k	R <sup>2</sup>
1PP0	5	2,20	22,52	0,997	4PP0	5	2,24	85,88	0,998
	10	2,14	326,1	0,999		10	2,21	128,3	0,998
	15	2,15	99,04	0,999		15	2,23	164,1	0,998
	20	2,19	252,3	0,998		20	2,24	367,0	0,998
1PP5	5	2,11	44,04	0,999	4PP5	5	2,11	29,30	0,999
	10	2,15	51,04	0,999		10	2,13	54,82	0,999
	15	2,15	99,04	0,999		15	2,21	155,7	0,998
	20	2,20	162,9	0,998		20	2,17	155,3	0,996

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a partir das curvas de Avrami e do modelo de Jeziorny mostraram que quanto mais rápido a taxa de resfriamento ( $\Phi$ ), mais rápida a taxa de cristalização indicando que o processo de transição do estado fundido para o cristalino foi mais rápido. Os valores de n e k foram determinados, onde foi encontrado valores de n na faixa de 2,10 a 2,25 para as composições, o que indica que o tipo de nucleação e a forma de crescimento dos esferulitos possuem a tendência de crescimento em forma de disco gerado a partir de núcleos heterogêneos.

#### Agradecimentos

A Braskem e a Magnesita S.A pelo fornecimento dos materiais, e a agência de fomento Capes pelo consentimento da bolsa.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. CANEVAROLO, S. V., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2ª Ed. Editora Artliber, São Paulo, 2006.
2. LORENZO DI., SILVESTRE, M.L., C. "Non-isothermal crystallization of polymers". *Prog. Polym. Sci.*, 1999.
3. Q. YUAN; S. AWATE; R. D. K, "Non-isothermal Crystallization Behavior of Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Macromolecular Nanotechnology*". Misra. *European Polymer Journal*, 42, 2006.
4. JEZIORNY A. "Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC". *Polymer*. 1978.
5. MORETTI F., FAVARO M. M., BRETAS R. E. S., "Estudo da cinética de cristalização e caracterização morfológica de nanocompósitos de polipropileno", *Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2007.