

Influência da taxa de resfriamento na cristalização do sPP

L.S. Hanamoto, M.I. Felisberti

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154. CEP: 13083-970. Campinas - SP, Brasil - email: hanamoto@iqm.unicamp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência das condições de cristalização não-isotérmica sobre a fase cristalina e, conseqüentemente, sobre as relaxações do sPP. Sob resfriamento a taxa constante formam-se duas famílias de cristais que se fundem a diferentes temperaturas. A fração que se funde a temperatura menor apresenta características fortemente dependentes da taxa de resfriamento, ao contrário da segunda fração. Por DMA constatou-se a dependência das relaxações secundárias da fase amorfa e das relaxações acima da transição vítrea com as condições de cristalização. O resfriamento lento leva ao aumento do teor da fração que se funde a menor temperatura e acarreta a diminuição do módulo de perda e do valor de $\tan \delta$. Por DRX, verificou-se a ausência das reflexões características das células I e III.

PALAVRAS-CHAVES: sPP, polimorfismo, cristalização não-isotérmica

INTRODUÇÃO

O polipropileno sindiotático (sPP) apresenta polimorfismo sendo que as condições de cristalização determinam a forma cristalina.

O polimorfismo cristalino do sPP é baseado na conformação e no empacotamento das cadeias. A estrutura cristalina, formada por célula unitária ortorrômbica, é caracterizada por diferentes tipos e frações de desordem no empacotamento cristalino que diferem entre si pela estabilidade térmica e pela cinética de sua formação^(1,2).

A célula cristalina unitária possui a capacidade de desdobramento ao longo do eixo b (Figura 1), que é uma conseqüência das diferentes formas de empacotamento dos dois tipos de conformação em hélice. A alta temperatura de cristalização (T_c) favorece a formação da estrutura termodinamicamente mais estável. Desta forma, a fase cristalina ortorrômbica com conformação helicoidal do sPP pode apresentar três tipos de células unitárias diferentes: a célula I, a célula II e a célula III (Figura 1a, 1b, 1c respectivamente)^(1,3,4). A célula III é a forma mais perfeita e estável termodinamicamente devido ao empacotamento ideal que minimiza o impedimento estérico entre os grupos metilas.

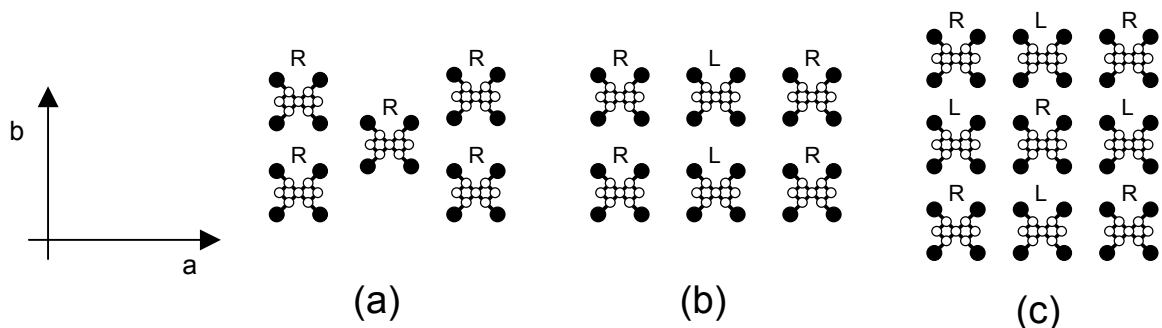


Figura 1. Modelo de empacotamento das estruturas cristalinas ortorrômbicas (vistas pela projeção no eixo c): (a) célula I, (b) célula II e (c) célula III. (●) CH_3 , (R) hélice orientada para a direita e (L) hélice orientada para a esquerda^(1,3,4).

Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) o sPP apresenta dois picos de fusão após uma cristalização isotérmica conduzida em temperaturas inferiores a 100 °C. Este comportamento tem sido discutido na literatura como um sinal do polimorfismo em sPP^(5,6,7).

Neste trabalho, estudou-se a fase cristalina do sPP, formada a diferentes taxas de resfriamento, através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), e sua influência no comportamento dinâmico-mecânica (DMA) e na difração de raio-X (DRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o polipropileno sindiotático (sPP), fornecida pela FINA OIL, com a seguinte taticidade, determinada por RMN de ¹³C: 30% de pêntades (rrrr); 50% de tetradés (rrr); 88% de triadés (rr).

Preparou-se 4 filmes de sPP de aproximadamente 0,25 mm de espessura, por moldagem à 170 °C a aproximadamente 3 MPa por 3 minutos, seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Cada filme foi submetido a uma cristalização não-isotérmica a partir do estado fundido sob diferentes taxas de resfriamento, utilizando-se o equipamento de DSC. As taxas de resfriamento foram de 1 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min. Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas a análise de DSC, DMA e DRX.

Na análise de DSC, as amostras foram aquecidas de 0 °C até 160 °C, a taxa constante de 10 °C/min, no equipamento TA Instruments modelo 2910. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com indium, sendo utilizados porta amostras herméticos de alumínio. Todas as curvas obtidas foram normalizadas com relação à massa.

Na análise de DMA, as amostras foram submetidas à deformação senoidal no modo tração de amplitude de 1Hz, aquecimento de -150 °C até 160 °C a taxa de 2 °C/min, no equipamento DMTA Rheometric Scientific.

Na análise de DRX, foi feita uma varredura de $5^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$, utilizando tubo de raio-X com alvo de Cu(K α), no equipamento Shimadzu modelo XD3A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As curvas de DSC no aquecimento de amostras cristalizadas a partir do estado fundido sob resfriamento a diferentes taxas mostra dois picos de fusão (Figura 2). O primeiro pico de fusão é fortemente influenciado pelas condições de cristalização, enquanto que o segundo sofre pouca influência. Este fenômeno, conhecido como reorganização, pode ser melhor observado nas Figura 3 e 4, que mostram a dependência da temperatura correspondente aos máximos dos picos com a taxa de resfriamento.

A altura dos picos está relacionada à fração de cristalitos. Pela Figura 4, observa-se que a quantidade de cristalitos, que se fundem a menor temperatura (1^o pico de fusão) diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Já a fração de cristalitos, que se fundem a maior temperatura (2^o pico de fusão) tem um comportamento inverso ao primeiro.

De um modo geral, a temperatura de fusão de um material está relacionada com a espessura da lamela dos cristalitos e a perfeição cristalina. Quanto maior a espessura de lamela e a perfeição dos cristalitos, maior é a temperatura de fusão. Baseado neste conceito, o pico de fusão a maior temperatura estaria relacionado com os cristalitos termodinamicamente mais estáveis e o pico de fusão à temperatura mais baixa estaria relacionado com os cristalitos menos estáveis. Esperava-se que a diminuição da taxa de resfriamento resultasse na formação de cristalitos mais estáveis com conseqüente aumento da área e/ou da altura do segundo pico de fusão e uma diminuição do primeiro pico de fusão. Entretanto, pelos dados obtidos, ocorre o inverso, ou seja, a diminuição da taxa de resfriamento favorece a formação de cristalitos que se fundem a temperaturas menores. Este comportamento sugere que os picos observados nas curvas de DSC não se referem a cristais com diferentes espessuras de lamelas, mas a cristais com diferentes formas cristalinas.

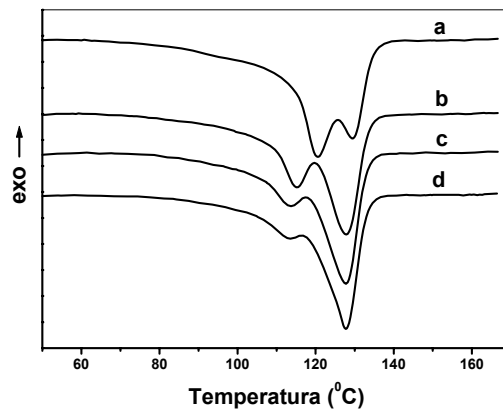


Figura 2. Curvas de DSC no aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ das amostras cristalizadas a diferentes taxas de resfriamento. (a) $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (c) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (d) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

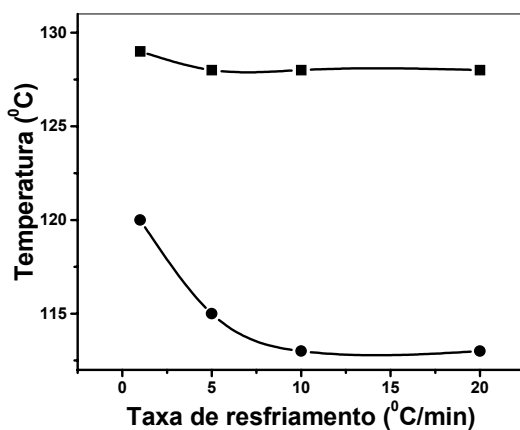


Figura 3. Temperatura de fusão pela taxa de resfriamento das amostras. (●) 1^o pico de fusão e (■) 2^o pico de fusão.

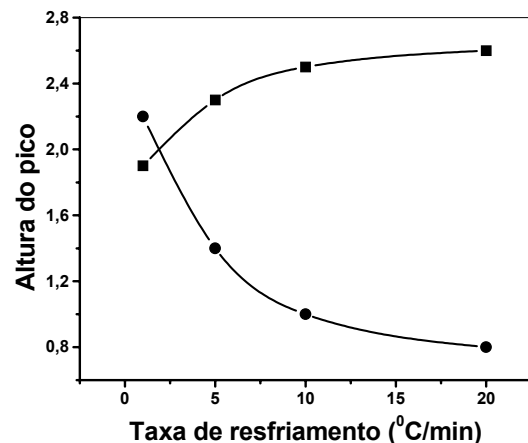


Figura 4. Altura dos picos de fusão pela taxa de resfriamento. (●) 1^o pico de fusão e (■) 2^o pico de fusão.

ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Na Figura 5 encontram-se as curvas de módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura. As curvas de E' pela temperatura apresentam duas quedas: a primeira em torno de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à transição vítrea, e a segunda em torno de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à fusão. As curvas de E'' e $\tan \delta$ pela temperatura apresentam um pico na região da transição vítrea, com máximos em torno de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A fusão nessas curvas não são bem definidas em consequência das condições em que o experimento de DMA foi realizado. O pico largo que ocorre a temperaturas inferiores à transição vítrea, com máximo em torno de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ é atribuído a relaxação γ da fase amorfa, que corresponde aos movimentos das metilas, em analogia às relaxações do polipropileno isotático⁽¹⁰⁾.

Na região das relaxações da fase amorfa, abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), as amostras cristalizadas a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ apresentam o módulo de perda de $6,3 \times 10^7\text{ Pa}$ a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este valor é 40% menor que o módulo das amostras cristalizadas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na mesma temperatura ($4,0 \times 10^7\text{ Pa}$). Além disso, observa-se que as amostras de sPP dividem-se em dois grupos distintos com relação ao perfil da relaxações da fase amorfa: as amostras

resfriadas a 1 °C/min e 5 °C/min e as amostras resfriadas a 10 °C/min e 20 °C/min. Isto pode ser melhor visualizado através das curvas de E" pela temperatura.

O amortecimento e o módulo de armazenamento acima da Tg também apresentam dependência com as condições de cristalização. Pela Figura 5C, observa-se que o aumento da taxa de resfriamento causa um aumento do tan δ na região acima da Tg. Verifica-se que a amostra cristalizada a taxa de 1 °C/min apresenta tan δ de 0,039 à 75°C. Este valor é 38% menor que o valor de tan δ da amostra cristalizada a 20 °C/min. Isto pode estar refletindo a influência do tipo de estrutura cristalina nas propriedades de mecânicas.

Mimami e colaboradores ⁽⁹⁾, verificaram que as relaxações do polipropileno isotático (iPP) também sofrem influência das diferentes formas cristalinas. O iPP com predominância da forma β orientada apresentaram tan δ máximo e módulo de perda máximo 30-40% maior que o iPP com forma α orientada. Além disso, a forma α, por resultar em uma estrutura dendrítica, atua no sentido de restringir a mobilidade das cadeias, diminuindo o módulo de perda.

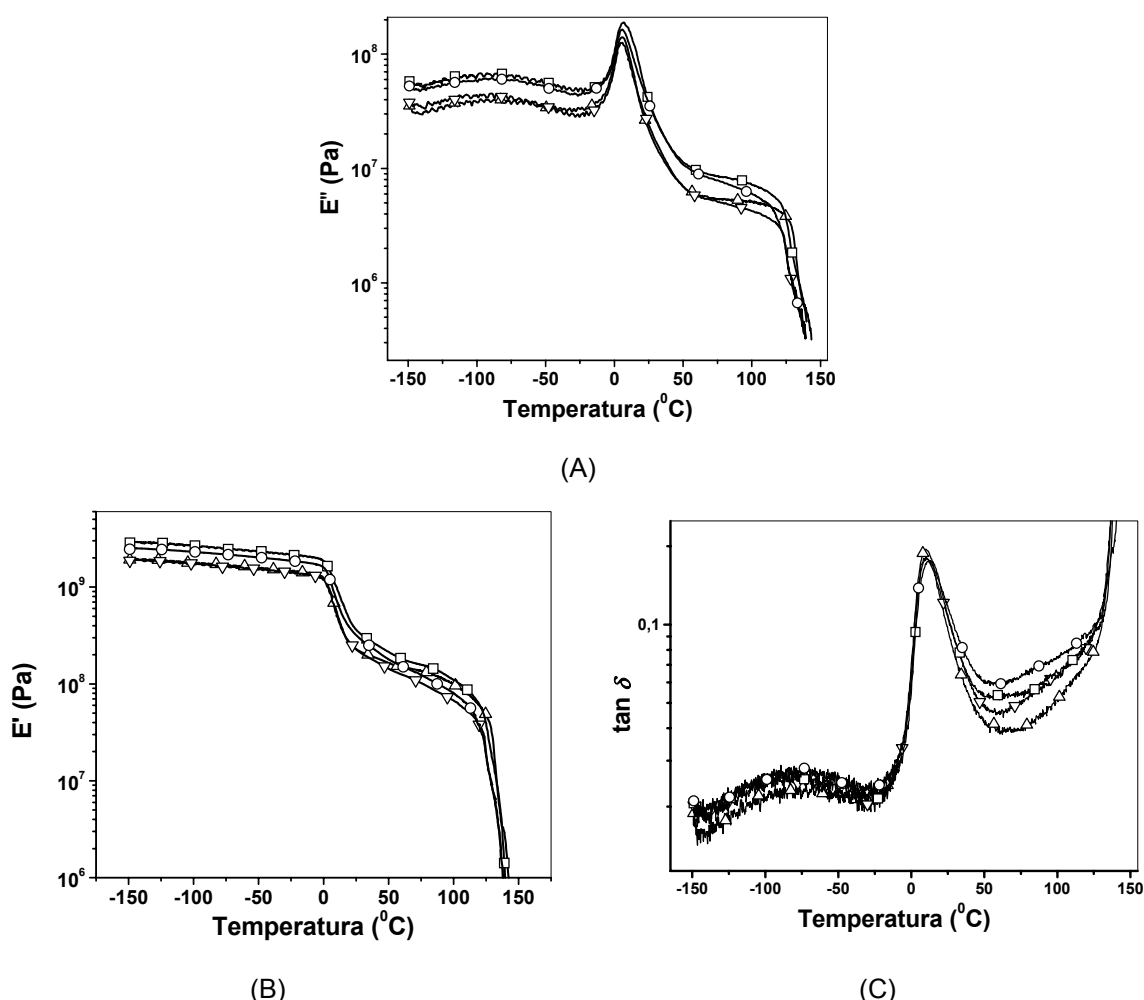


Figura 5. (A) Módulo de perda, (B) módulo de armazenamento e (C) tan δ pela temperatura. (Δ) 1 °C/min; (∇) 5 °C/min; (O) 10 °C/min; (□) 20 °C/min.

ANÁLISE DE DRX

Os difratogramas das amostras cristalizadas a partir do estado fundido sob resfriamento a diferentes taxas apresenta 4 picos de difração em 2θ igual a 12°, 16°, 21° e 25°. A forma do pico em 2θ = 16°, na Figura 6, sofre uma grande influência da taxa de cristalização. O difratograma para a amostra cristalizada a taxa de resfriamento de 1 °C/min a partir do estado fundido apresenta este pico com melhor definição e mais intenso. Já os demais picos dos difratogramas apresentam uma menor dependência quanto à área em relação às condições de cristalização.

Segundo a literatura ^(7,10), a reflexão em $2\theta = 19^\circ$ está relacionada com a perfeição cristalina, característica da célula III, a reflexão em $2\theta = 16^\circ$ está relacionada com o plano de crescimento da frente cristalina, a reflexão em $2\theta = 12^\circ$ está relacionada à superfície lateral do cristal e a reflexão em $2\theta = 17^\circ$ é característica célula I. Entretanto, a ausência da reflexão em $2\theta = 19^\circ$ não indica necessariamente a ausência da célula III, mas o aumento do pico em $2\theta = 16^\circ$ com a ausência da do pico em $2\theta = 19^\circ$ indica maior teor de fração de cristais com defeitos. A ausência da reflexão em $2\theta = 17^\circ$, indica a ausência da célula I. No caso das amostras de sPP cristalizadas a diferentes taxas, não observa-se esta última reflexão que é característica de um material orientado, por exemplo, de fibras. A ausência do pico a $2\theta = 19^\circ$ pode ser devido à baixa taticidade do material utilizado (30% de pântades), pois a intensidade deste pico é maior quanto mais alta a taticidade. Além disso, a diminuição da intensidade e o alargamento do pico a $2\theta = 16^\circ$ com o aumento da taxa de resfriamento pode estar refletindo a cinética de cristalização.

A reflexão a $2\theta = 12^\circ$ tem sido relatada na literatura como sendo independente das condições de cristalização para o sPP altamente sindiotático (aproximadamente 90% de pântades). A variação na intensidade deste pico na amostra em estudo com 33% de pântades pode ser devido a defeitos na estrutura cristalina.

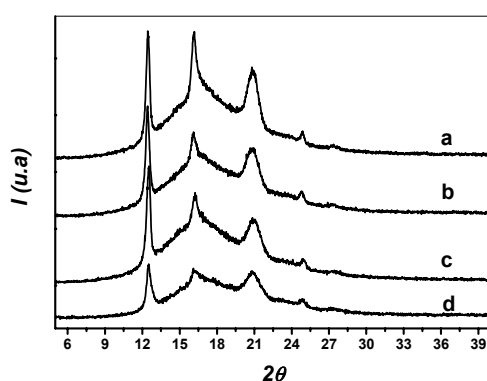


Figura 6. Intensidade de raio-X por 2θ para as amostras de sPP. (a) 1 °C/min; (b) 5 °C/min; (c) 10 °C/min; (d) 20 °C/min

CONCLUSÕES

A cristalização não-isotérmica leva a duas famílias de cristais, cuja razão entre elas é dependente da taxa de resfriamento. A estrutura cristalina influencia as relaxações da fase amorfa do sPP. Baixas taxas de resfriamento favorece a formação de cristais que se fundem a menor temperatura, e neste caso o sPP apresenta as relaxações secundárias e as relaxações acima da transição vítrea menos intensas.

Apesar das diferenças observadas para a fusão e demais relaxações, o DRX não evidenciou a presença de células cristalinas I e III.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (processo n^o 01/00651-4)

REFERÊNCIAS

1. C. De Rosa, F. Auriemma, P. Corradini, *Macromolecules* **29** (1996), 7452-7459.
2. C. De Rosa, F. Auriemma, V. Vinti, *Macromolecules* **31** (1998), 7430-7435.
3. Y. Chatani, H. Maruyama, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.* **28** (1990), 393
4. B. Lotz, A.J. Lovinger, R.E. Cais, *Macromolecules* **21** (1988), 2375-2382.
5. J. Rodriguez-Arnold, A. Zhang, S.Z.D. Cheng, A. J. Lovinger, E.T. Hsieh, P. Chu, T.W. Johnson, K.G. Honnell, R.G. Geerts, S.J. Palackal, G.R. Hawley, M. B. Welch, *Polymer* **35**(9) (1994), 1884-1895.

6. C. De Rosa, F. Auriemma, V. Vinti, *Macromolecules* 30 (1997), 4137-4146.
7. C. De Rosa, F. Auriemma, P. Corradini, *Macromolecules* 26 (1993), 5711-5718.
8. L.S. Hanamoto, M.I. Felisberti, *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, Poços de Caldas, MG, Abril de 2002, p.84
9. A.J. Lovinger, B. Lotz, D.D. Davis, M. Schumacher; *Macromolecules* 27 (1994), 6603-6611.
10. S. Mimami, Y. Tanoue, M. Takayanagi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 68 (1965), 830 apud "J.M. Crissman, *J. Polym. Sci.: Part A-2 – Polym. Phys.* 7 (1969), 389-404."

The influence of the cooling rate in the crystallization of sPP

The aim of this work was to study the influence of non-isothermic crystallization conditions over the crystalline phase and, consequently, sPP relaxation. Two families of crystals are formed under constant cooling rate. These families of crystals present different melting point. The fraction characterized by minor melting point is more dependent on the cooling rate than the other fraction. DMA showed that the secondary relaxation of amorphous phases and relaxation above the glass transition depends on the crystallization conditions. The slower the cooling rate, lower is the loss modulus and $\tan \delta$ values. XRD showed absence of the characteristic reflections of the I cell and III cell.