



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

de M. Carvalho, Benjamim; Bretas, Rosario E. S.  
Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com  
ácido acrílico e anidrido maleico  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, núm. 4, outubro-dezembro, 2006, pp. 305-311  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47016409>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Determinação da Constante Cinética de Cristalização Não-Isotérmica de Polipropilenos Modificados com Ácido Acrílico e Anidrido Maleico

Benjamim de M. Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG

Rosario E. S. Bretas

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

**Resumo:** O propósito do presente trabalho foi testar a validade do Método da Curva Mestre para a determinação da constante de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com anidrido maleico e ácido acrílico. Experimentos de cristalização não-isotérmica foram realizados a diversas taxas de resfriamento por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para serem usadas no Método da Curva Mestre, as curvas originais obtidas em DSC foram corrigidas em termos da defasagem de temperatura entre a amostra polimérica e o forno do equipamento. A equação de Nakamura e a constante de cristalização determinada foram utilizadas para simular as curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as diversas taxas de resfriamento. As curvas simuladas apresentaram boa concordância com as curvas experimentais para ambas as amostras de polipropileno modificado, mostrando que o Método da Curva Mestre pode ser empregado com sucesso para este polímero.

**Palavras-chave:** *Cristalização não-isotérmica, método da curva mestre, polipropileno modificado com ácido acrílico, polipropileno modificado com anidrido maleico.*

## Determination of the Non-Isothermal Crystallization Rate Constant of Grafted Maleic Anhydride and Grafted Acrylic Acid Polypropylenes

**Abstract:** The purpose of the present work was to evaluate the Master Curve Approach in the determination of the non-isothermal crystallization constant, for samples of two modified polypropylenes (grafted maleic anhydride and grafted acrylic acid polypropylenes). Non-isothermal crystallization experiments were carried out in a differential scanning calorimeter, DSC, at several cooling rates. The original DSC curves were corrected for the temperature lag between the sample and the DSC furnace. The Nakamura equation and the non-isothermal crystallization constant obtained by the Master Curve Approach were employed to simulate the curves of relative crystallinity as a function of temperature, for the different cooling rates. The generated curves presented good agreement with the experimental data for both samples of grafted polypropylene, showing that the Master Curve Approach can be successfully employed for these polymers.

**Keywords:** *Non-isothermal crystallization, master curve approach, maleic anhydride grafted-polypropylene, acrylic acid grafted-polypropylene.*

## Introdução

No caso do processamento de polímeros semi-cristalinos, um dos mais importantes aspectos para o desenvolvimento de programas de simulação é a incorporação do processo de cristalização ao modelo em questão. Desse modo, torna-se fundamental a obtenção dos parâmetros que descrevem a cristalização do polímero em condições mais próximas possíveis daquelas que ocorrem durante o processamento real. Experimentos de cristalização sob condições isotérmicas são muito importantes para o estudo aprofundado do processo de cristalização de polímeros<sup>[1]</sup>. Estes experimentos isotérmicos realizados em faixas de temperatura

mais altas também têm sido utilizados para o levantamento dos parâmetros cinéticos com a posterior extração para as faixas de temperatura de interesse no processamento de polímeros. Para diminuir a extensão desta extração, Isayev et al.<sup>[2]</sup> propuseram o método da Curva Mestre (*Master Curve Approach*) para determinar a constante cinética de cristalização não-isotérmica, K(T). Este método emprega experimentos de cristalização não-isotérmica obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, a diferentes taxas de resfriamento, tendo sido testado e se mostrado válido para polímeros como polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e misturas de PP com elastômero etileno-propileno (EPR)<sup>[2-4]</sup>.

**Autor para correspondência:** Rosario E. S. Bretas, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Caixa Postal 676, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: bretas@power.ufscar.br

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a aplicabilidade do método da Curva Mestre a outros polímeros para os quais este procedimento de obtenção de constantes cinéticas de cristalização ainda não tenha sido testado.

## Materiais e Métodos

No presente trabalho foram utilizados os seguintes polipropilenos modificados quimicamente: PPgAA - PP graftizado com Ácido Acrílico (6% em peso AA, IF = 40,0 g/10 min), e PPgAM - PP graftizado com Anidrido Malêico (0,54% AM, IF= 4,7 g/10 min). Outras informações a respeito destas amostras podem ser encontradas na literatura<sup>[5]</sup>. Foram utilizados experimentos de cristalização não-isotérmica em atmosfera de nitrogênio com taxas de resfriamento de 2,5; 5; 10; 20; 30 e 40 °C/min em um equipamento de modelo DSC 7 da Perkin-Elmer com refrigerador (“intracooler”) como acessório de resfriamento, capaz de operar em temperaturas de até - 70 °C. Segundo o procedimento de Isayev et al.<sup>[2]</sup>, os experimentos para as diversas taxas de resfriamento foram realizados com uma mesma amostra de modo a se aumentar a repetibilidade das condições de transferência de calor entre o porta-amostra de alumínio e o forno do DSC.

Assim, um dos aspectos importantes do presente trabalho é verificar se este procedimento de uso da mesma amostra em repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento não apresenta restrições para os polipropilenos modificados. Sabe-se, por exemplo, que o PPgAM é susceptível a modificações durante o aquecimento<sup>[6]</sup>, o que poderia mudar substancialmente a cinética de cristalização durante resfriamentos sucessivos, o que impediria a obtenção de uma Curva Mestre, pois os dados não seriam descritos por uma mesma constante de cristalização. Portanto, se torna importante a avaliação do método para este polímero. Esta resina tem sido muito estudada, tendo, por exemplo, importantes aplicações na área de compatibilização de misturas<sup>[7-9]</sup>. Do mesmo modo, verifica-se a importância da avaliação da aplicabilidade do método a outros polímeros modificados como o PPgAA<sup>[10,11]</sup>, pois o fato de o método ser aplicável ao PP não garante sua validade em outros polipropilenos modificados.

### *Defasagem de temperatura entre amostra e forno de dsc sob condições dinâmicas*

Antes que os dados cinéticos de cristalização fossem utilizados para determinar a Curva Mestre de Cristalização, o método de Eder e Janeschitz-Kriegel<sup>[12]</sup> foi empregado para corrigir a defasagem de temperatura entre o forno do DSC e amostra de polímero que surge durante condições dinâmicas (resfriamento ou aquecimento). Eder e Janeschitz-Kriegel<sup>[12]</sup> propuseram uma simples equação de balanço de energia para estimar esta defasagem de temperatura, dada pela Equação 1:

$$-(m_a C_a + m_p C_p) \frac{dT}{dt} + m_a \Delta H_f \frac{d\theta}{dt} = hA (T - T_f) \quad (1)$$

Onde T é a temperatura da amostra; T<sub>f</sub> é a temperatura do forno; h é o coeficiente de transferência de calor; A é a área de transferência de calor entre a porta-amostra e o forno; m<sub>a</sub>, m<sub>p</sub>, C<sub>a</sub>, C<sub>p</sub> são, respectivamente, a massa e o calor específico da amostra e do porta-amostra de alumínio, ΔH<sub>f</sub> é o calor latente de fusão e θ é o grau de cristalinidade. Para taxas de aquecimento ou resfriamento constantes, a temperatura do forno é dada pela Equação 2:

$$T_f = T_o + bt \quad (2)$$

Onde T<sub>o</sub> é temperatura inicial e b é a taxa de resfriamento (negativa) ou aquecimento (positiva). A defasagem de temperatura entre a amostra e o forno pode ser obtida pelo rearranjo da Equação 1, conforme mostra a Equação 3:

$$\Delta T = T(t) - T_f(t) = -b \left[ \frac{1}{\alpha} + \frac{m_a P}{hA \cdot b} \right] \quad (3)$$

Onde α = hA/(m<sub>a</sub>C<sub>a</sub> + m<sub>p</sub>C<sub>p</sub>) e P é o fluxo de calor registrado no DSC (em W/g) com relação à linha base.

De acordo com Eder e Janeschitz-Kriegel<sup>[12]</sup>, quando há a defasagem de temperatura entre a amostra e o forno, a taxa de cristalização dθ/dt corrigida pode ser obtida pela Equação 4:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{P}{\Delta H_f} + \frac{1}{\alpha \cdot \Delta H_f} \frac{dP}{dt} \quad (4)$$

O grau de cristalinidade relativo θ(t) corrigido pode ser obtido pela integração da Equação 4. dθ/dt é calculado em função do tempo por meio da Equação 4 e a temperatura da amostra T(t) também em função do tempo por meio da Equação 3. Assim, obtém-se os dados experimentais corrigidos de dθ/dt<sub>corrigido</sub> vs. T<sub>amostra</sub>, que são utilizados no método da Curva Mestre para obtenção de K(T).

### *Método da curva mestre aplicado à cristalização*

No método da Curva Mestre, dados de cinética de cristalização não-isotérmica em taxas de resfriamento entre 2 e 40 °C/min, obtidos por DSC, são deslocados para a obtenção de uma Curva Mestre de cristalização, por meio da qual se determina K(T). Este método baseia-se apenas em dados experimentais de cinética de cristalização não-isotérmica e na validade de uma equação de forma geral do tipo da Equação 5:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(T)f(\theta) \quad (5)$$

Portanto, não é necessária a validade de um modelo de cinética de cristalização não-isotérmica específico para se determinar K(T).

Se a Equação 5 é válida, para um θ<sub>j</sub> constante, obtém-se a Equação 6:

$$\frac{\left( \frac{d\theta}{dt} \right)_{ij}}{\left( \frac{d\theta}{dt} \right)_{rj}} = \frac{K(T_{ij})f(\theta_j)}{K(T_{rj})f(\theta_j)} = \frac{K(T_{ij})}{K(T_{rj})} = a_r(T_{ij}) \quad (6)$$

Onde a<sub>r</sub>(T<sub>ij</sub>) é o fator de deslocamento à temperatura T<sub>ij</sub> com relação à temperatura de referência T<sub>rj</sub>, sendo que

$i = 1,2,3,\dots,r$  se refere à  $i$ -ésima taxa de resfriamento e  $j = 1,2,3,\dots$  representa o  $j$ -ésimo grau de cristalinidade, pois na Equação 6, ao se fixar um determinado  $\theta_j$ , o correspondente  $f(\theta_j)$  no numerador e denominador se cancelam. Assim, fixando-se um determinado  $\theta$ , por exemplo,  $\theta = 0,1$ , determina-se para cada taxa de resfriamento as temperaturas que correspondem a  $\theta = 0,1$ , registrando-se também os correspondentes valores de  $d\theta/dt$  nestas temperaturas. Por meio da Equação 6, calcula-se os respectivos valores de  $a_r(T_{ij})$ , após escolher uma das taxas de resfriamento como referência. Por exemplo, se a taxa de resfriamento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  for escolhida como referência, seu valor de  $d\theta/dt$  será tomado como o denominador da Equação 6, e a temperatura onde  $\theta = 0,1$  para esta taxa corresponderá à  $T_{rj}$ . Portanto, para a taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $a_r(T_{ij})$  será igual a 1, pois sua taxa de cristalização será dividida por si mesma. Calcula-se, através da Equação 6, os fatores de deslocamento para todas as demais taxas de resfriamento e plota-se  $a_r(T_{ij})$  vs.  $T_{ij}$  para obter a curva correspondente a  $\theta = 0,1$ . O procedimento é repetido para os outros graus de cristalinidade  $\theta$ , obtendo-se, assim, diversas curvas de  $a_r(T_{ij})$  vs.  $T_{ij}$  para cada grau de cristalinidade utilizado, conforme será mostrado na Figura 4 do item Resultados e Discussão. Escolhendo-se uma temperatura de referência geral arbitrária  $T_r$  entre as temperaturas de referência  $T_{rj}$  utilizadas para cada  $\theta$ , pode-se deslocar as curvas de  $a_r(T_{ij})$  vs.  $T_{ij}$  para cada grau de cristalinidade constante  $j$ , de modo a se obter uma curva “única” do fator de deslocamento em função da temperatura. A partir desta curva “única” do fator de deslocamento pode-se determinar para cada taxa de resfriamento o correspondente tempo reduzido  $\xi$ , por meio da Equação 7:

$$\xi = \int_0^t a_r(T(t')) dt \quad (7)$$

As curvas de  $\theta$  vs. o tempo reduzido  $\xi$  para as diversas taxas de resfriamento transformadas em cristalização isotérmica à  $T_r$  devem se superpor, formando uma curva “única”, que representa a cristalização à temperatura de referência geral,  $T_r$ . Assim, pode-se determinar nesta temperatura o tempo necessário para que 50% de cristalinidade relativa seja alcançada,  $(t_{1/2})_R$ . Obtido  $(t_{1/2})_R$ , calcula-se a constante de cristalização a  $T_r$  por meio da Equação 8, assumindo o expoente de Avrami  $n$  igual a 3:

$$K(T_r) = \frac{(1n2)^{1/n}}{(t_{1/2})_R} \quad (8)$$

A constante de cristalização não-isotérmica a qualquer outra temperatura,  $K(T)$ , é determinada então se usando o  $K(T_r)$  e o fator de deslocamento  $a_r$ , conforme a Equação 9:

$$a_r(T) = \frac{K(T)}{K(T_r)} \quad (9)$$

Os dados de  $K(T)$  vs.  $T$  podem ser ajustados a uma equação do tipo Hoffman e Lauritzen<sup>[2,3]</sup> representada pela Equação 10:

$$K(T) = (1n2)^{1/n} \left( \frac{1}{t_{1/2}} \right)_o \exp \left( \frac{-U/R}{T - T_\infty} \right) \exp \left( \frac{-K_g}{TAT_f} \right) \quad (10)$$

Onde,  $(1/t_{1/2})_o$  é o fator pré-exponencial que engloba os termos independentes da temperatura;  $U$  é a energia de ativação para a reação;  $K_g$  é a constante de nucleação; A temperatura  $T_\infty$  é igual a  $T_g - 30\text{ K}$  e  $f = 2T/(T_m + T)$ , que corresponde a um fator de correção que considera a redução do calor latente de fusão com a diminuição da temperatura.

Conhecido  $K(T)$  e assumindo novamente  $n$  ser igual a 3, pode-se usar a equação de Nakamura<sup>[13]</sup>, Equação 11, para simular as curvas de  $d\theta/dt$  vs.  $T$ . A integração de  $d\theta/dt$  permite a obtenção das curvas de  $\theta$  vs.  $T$ , que podem ser comparadas com as curvas obtidas experimentalmente, verificando-se então a validade do método da Curva Mestre para obtenção da constante  $K(T)$ .

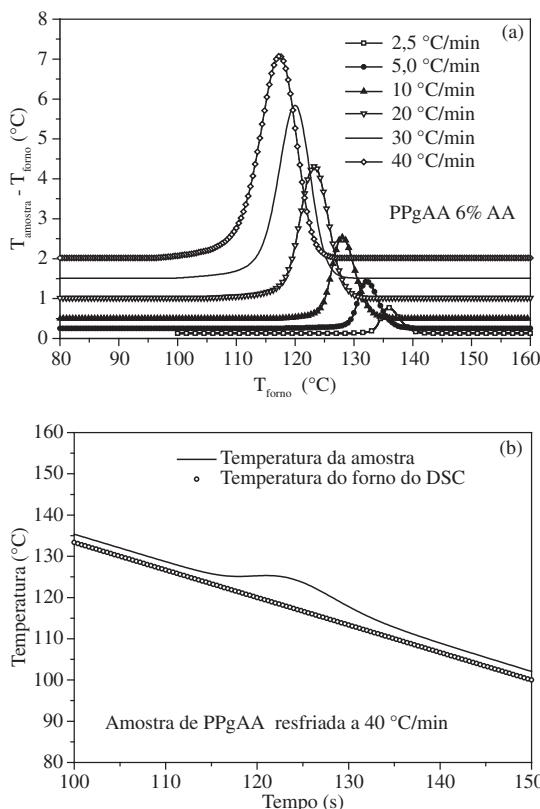
$$\frac{d\theta}{dt} = nK(T)(1 - \theta)[-1n(1 - \theta)]^{n-1/n} \quad (11)$$

## Resultados e Discussão

A aplicação da Equação 3 aos dados de cinética de cristalização não-isotérmica a diversas taxas de resfriamento para a amostra de PPgAA<sup>[5]</sup> forneceu os dados de defasagem de temperatura  $\Delta T$  apresentados na Figura 1a. Observa-se claramente que a defasagem passa por um máximo durante o desenvolvimento do processo de cristalização. A Figura 1b compara o perfil de temperatura  $T_{forno}$  vs. tempo durante o resfriamento a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e o correspondente perfil  $T_{amostra}$  vs. tempo corrigido de acordo com a Equação 3.

Observa-se que o perfil de temperatura do forno segue a taxa programada de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Apesar de apresentar uma certa defasagem em relação à temperatura do forno, o perfil de temperatura da amostra também segue a taxa de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , pelo menos até o início do processo de cristalização. No entanto, na região de cristalização, devido ao calor liberado neste processo, o perfil de temperatura da amostra fica aproximadamente constante, chegando a apresentar um leve aquecimento, enquanto o forno continua sendo resfriado conforme a taxa programada. Finalizado o processo de cristalização, a temperatura da amostra cai mais rapidamente que a taxa programada de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até que a defasagem em relação ao forno volte a ser aquela anterior ao início do processo de cristalização.

É interessante notar que este perfil de temperatura corrigido pela Equação 3 e apresentado na Figura 1b se mostra extremamente semelhante ao perfil de temperatura experimental determinado pela inserção de microtermopar de  $75\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro em amostras de PP resfriadas em ar a taxas próximas a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ <sup>[14]</sup>. Esta inserção foi obtida colocando-se o termopar entre dois discos de PP de  $25\text{ mm}$  de diâmetro e  $1,5\text{ mm}$  de espessura. Este sanduíche era aquecido em forno de laboratório, permanecendo a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente 5 min, propiciando a soldagem dos discos com a ponta do fino termopar em seu interior. A seguir, amostra era



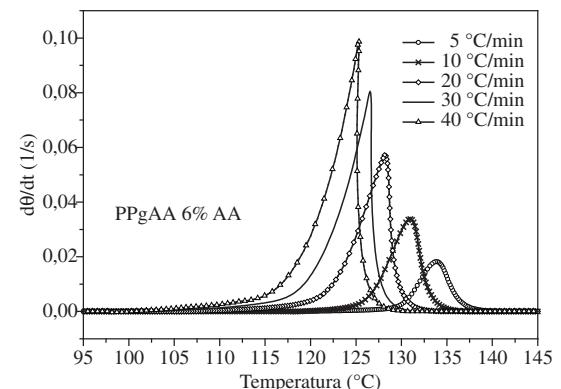
**Figura 1.** a)  $(T_{\text{forno}} - T_{\text{amostra}})$  vs.  $T$  para PPgAA resfriado a diversas taxas; e b)  $T_{\text{amostra}}$  vs. tempo e  $T_{\text{forno}}$  vs. tempo para PPgAA resfriado a  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

subitamente retirada do forno e resfriada em ar natural, sendo o perfil de temperatura em função do tempo registrado por meio de computador com interface apropriada.

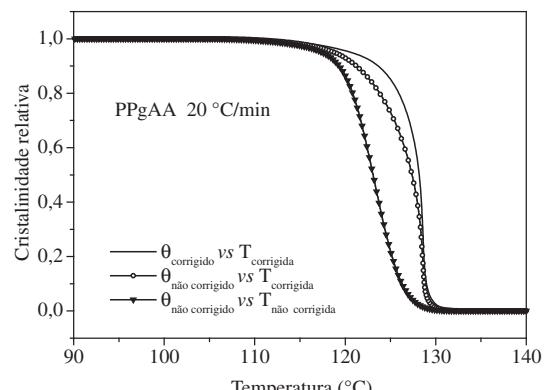
Estas observações experimentais realizadas em<sup>[14]</sup> e citadas em<sup>[15]</sup> indicam que nos experimentos de DSC o perfil de temperatura da amostra corrigido pela Equação 3 é mais próximo da temperatura real da amostra do que o perfil de temperatura do forno do DSC, que é o efetivamente medido pelo equipamento.

A partir da Equação 4 foram determinadas as curvas de taxa de cristalização relativa vs. temperaturas corrigidas para o efeito de defasagem de temperatura entre a amostra e o forno do DSC, conforme mostra a Figura 2. Estes dados de  $d\theta/dt$  vs.  $T$  integrados forneceram as respectivas curvas de  $\theta$  vs.  $T$ , conforme ilustra a Figura 3 para a amostra PPgAA resfriada a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Para se ter uma noção clara do efeito da correção de temperatura e da correção em  $d\theta/dt$ , são mostradas na Figura 3 as curvas de  $\theta_{\text{não-corrigido}}$  vs.  $T_{\text{não-corrigida}}$  ( $T_{\text{forno}}$ ),  $\theta_{\text{não-corrigido}}$  vs.  $T_{\text{corrigida}}$  e  $\theta_{\text{corrigido}}$  vs.  $T_{\text{corrigida}}$ . Para a taxa de resfriamento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  mostrada na Figura 3, observa-se que a principal correção é em termos da temperatura, sendo a correção em  $d\theta/dt$  menos significativa. Para a taxa de resfriamento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , não mostrada na figura, a correção em  $d\theta/dt$  se mostrou praticamente desprezível.



**Figura 2.** Taxa de cristalização corrigida vs. temperatura para as diversas taxas de resfriamento para a amostra de PPgAA.



**Figura 3.** Dados de cristalinidade relativa vs. temperatura para os seguintes casos: curva original não corrigida; curva corrigida em termos de temperatura e curva corrigida em termos de temperatura e taxa de cristalização para a amostra PPgAA resfriada a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

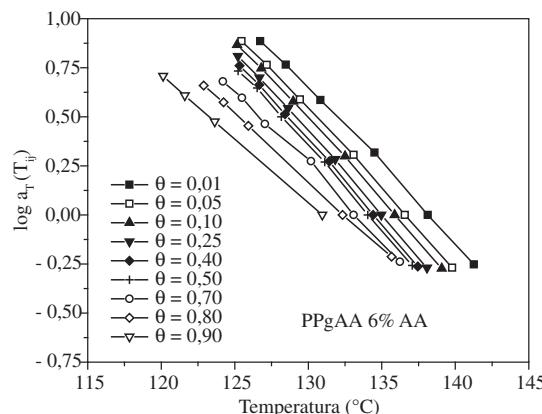
De posse das curvas de  $\theta_{\text{corrigido}}$  vs.  $T_{\text{corrigida}}$  para as diversas taxas de resfriamento foi utilizada a Equação 6 para obtenção dos dados de  $a_T(T_{ij})$  vs.  $T_{ij}$  para diversos graus de cristalinidade constante  $j$ . A Figura 4 mostra o resultado para a amostra PPgAA.

Foi escolhida a temperatura de referência geral  $T_r$  igual a  $134,96^{\circ}\text{C}$  para a amostra PPgAA (portanto,  $a_T$  é igual a 1 nesta temperatura) e a temperatura de referência  $T_r$  igual a  $121,33^{\circ}\text{C}$  para a amostra PPgAM, sendo as curvas de  $a_T(T_{ij})$  vs.  $T_{ij}$  deslocadas em relação a esta temperatura geral de referência para a obtenção da Curva Mestre do fator de deslocamento. A Figura 5 mostra que para a amostra de PP modificado com ácido acrílico foi possível obter uma boa superposição dos dados cinéticos, sendo obtida uma curva única bem definida para o fator de deslocamento.

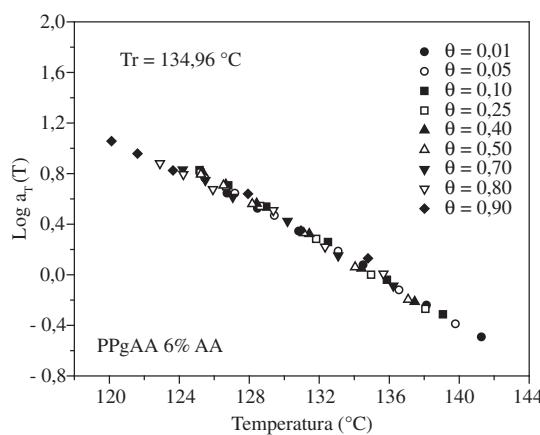
A partir das respectivas curvas de  $a_T(T)$  vs.  $T$  obteve-se o tempo reduzido  $\xi$  para cada amostra de polipropileno modificado à temperatura de referência  $T_r$  através da Equação 7. A Figura 6 apresenta o resultado de  $\theta$  vs.  $t_{\text{reduzido}}$  para a amostra PPgAA, isto é, mostra as curvas de cristaliza-

ção não-isotérmicas a diversas taxas de resfriamento quando convertidas para cristalização isotérmica à  $T_r = 134,96^\circ\text{C}$ .

Assim, a partir da curva de  $\theta$  vs. tempo reduzido à  $T_r$  determinou-se para cada amostra de PP modificado o respectivo  $(t_{1/2})_R$ , a partir do qual se obteve  $K(T_r)$  pela Equação (8). Desse modo, conhecida  $K(T_r)$  para cada amostra, a respectiva constante de cristalização não-isotérmica em outras temperaturas foi obtida a partir da curva do fator de deslocamento da Figura 5 juntamente com a Equação 9. Foi feito então o ajuste da Equação 10 com estes dados de  $K$  vs.  $T$  de modo a se obter os respectivos parâmetros  $(1/t_{1/2})_o$  e  $K_g$ . A Figura 7 apresenta para a amostra PPgAA os pontos experimentais de  $\ln K$  vs.  $T$  obtidos pela aplicação do método da Curva Mestre aos dados experimentais de cristalização não-isotérmica. É também apresentada nesta figura a curva de  $\ln K$  vs.  $T$  ajustada aos dados experimentais conforme a Equação 10. Observa-se que o ajuste se mostrou adequado para esta amostra, sendo obtido o mesmo comportamento para o polipropileno modificado com anidrido malêico. Os parâmetros  $(1/t_{1/2})_o$  e  $K_g$  obtidos no ajuste são apresentados na Tabela 1.



**Figura 4.** Curvas de  $\log a_T(T_{ij})$  vs. Temperatura para a amostra PPgAA. Taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  escolhida como referência para cálculo de  $a_T(T_{ij})$ .

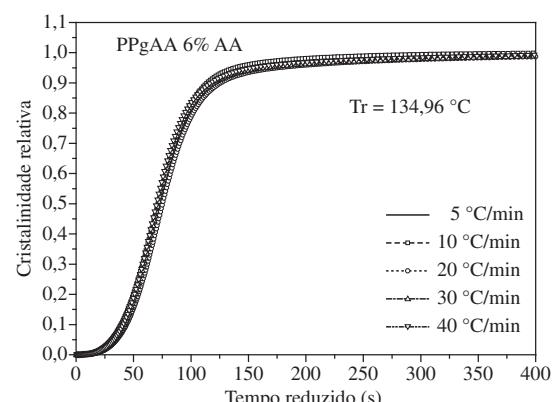


**Figura 5.** Curvas de  $\log a_T$  vs. Temperatura para a amostra PPgAA, para  $T_r = 134,96^\circ\text{C}$ .

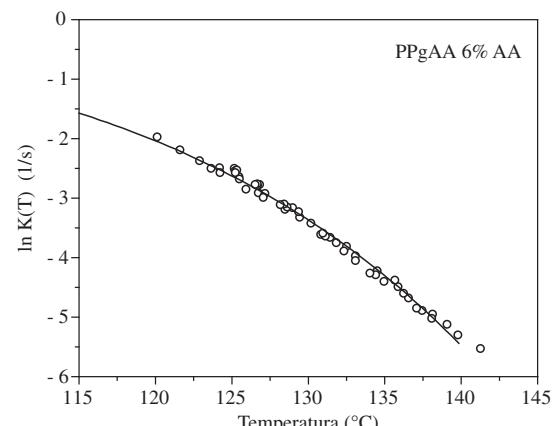
Desse modo, a constante  $K(T)$  descrita pela Equação 10 e a equação de Nakamura, Equação 11, foram utilizadas para se obter as curvas simuladas de  $\theta$  em função da temperatura para as diversas taxas de resfriamento. Estas curvas foram então comparadas com os correspondentes dados experimentais. A Figura 8 apresenta esta comparação para a amostra PPgAA, obtendo-se uma concordância muito boa entre as curvas simuladas e as experimentais para todas as taxas de resfriamento estudadas, ocorrendo pequenos desvios apenas para elevados valores de  $\theta$ . Estes desvios são esperados, pois é bastante conhecida a deficiência tanto da equação isotérmica quanto da equação de Nakamura.

**Tabela 1.** Valores do fator pré-exponencial  $(1/t_{1/2})_o$ , constante de nucleação  $K_g$  e coeficiente de correlação obtidos pelo ajuste da Equação 10 através de regressão linear aos dados da constante de cristalização não-isotérmica  $K(T)$  obtidos pelo Método da Curva Mestre para as amostras PPgAA e PpgAM.

Amostra	$K_g$ ( $\text{K}^2$ )	$(1/t_{1/2})_o$ ( $\text{s}^{-1}$ )	R Coef. de correlação
PPgAA	308.917	$7,8 \times 10^6$	0,997
PpgAM	1.056.308	$1,2 \times 10^{15}$	0,996



**Figura 6.** Cristalinidade relativa em função do tempo reduzido para a amostra PPgAA.



**Figura 7.**  $\ln K$  vs. Temperatura experimental e  $\ln K$  vs. Temperatura ajustada aos dados experimentais de acordo com a Equação 10 para a amostra PPgAA.

ca de Avrami quanto da equação de Nakamura em descrever o processo de cristalização nos estágios finais do processo<sup>[16]</sup>.

A Figura 9 apresenta as curvas experimental e simulada de  $\theta$  vs. T para o PPgAM. Observa-se novamente que o ajuste é bom para esta amostra, ocorrendo pequenos desvios somente a elevados  $\theta$ , conforme esperado. Somente para a taxa de 40 °C/min é que o desvio se mostrou significativo a partir de cristalinidades relativas em torno de 0,6, isto é, em torno de 60% de cristalinidade relativa.

Assim, os bons resultados mostrados nas Figuras 8 e 9 mostram a validade do método da Curva Mestre para estas duas amostras de PP, mesmo usando o procedimento recomendado por Isayev et. al.<sup>[2]</sup> de empregar uma mesma amostra do polímero nos repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento às diversas taxas. Sendo assim, possíveis alterações sofridas pelas amostras de PPgAM e PPgAA durante os vários aquecimentos não se mostraram significativas na cinética de cristalização, pois senão, os dados de cristalização não seriam descritos por uma única função K(T), o que não permitiria a obtenção de uma Curva Mestre. Sabendo-se que a cinética de cristalização é bastante sensível a mudanças estruturais<sup>[17]</sup> ocorridas no polímero, tem-se um indício razoável que as possíveis alterações sofridas nestas duas resinas

não foram muito significativas, pois foi possível a obtenção de uma Curva Mestre bem definida para o fator de deslocamento, conforme mostra a Figura 5. Se a cinética tivesse sido alterada significativamente de uma corrida para outra (de uma taxa de resfriamento para outra), não seria possível uma boa simulação dos dados experimentais de cristalinidade relativa nas diversas taxas de resfriamento consecutivas usando-se repetidamente a mesma amostra e empregando-se a mesma função K(T), isto é, as mesmas constantes ( $1/t_{1/2}$ )<sub>0</sub> e K<sub>g</sub> para a equação de Nakamura.

## Conclusão

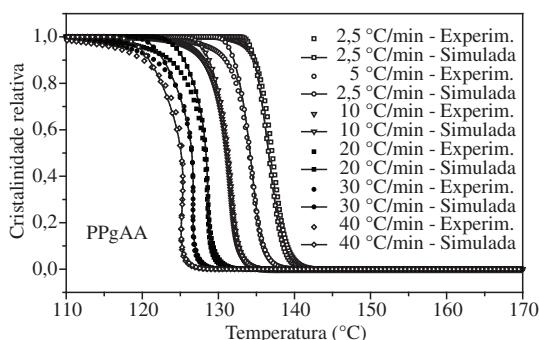
O método da Curva Mestre foi aplicado para determinar a constante de cristalização não-isotérmica K(T) em função da temperatura para polipropileno modificados quimicamente com anidrido malêico (PPgAM) e ácido acrílico (PPgAA). Para ambos os polímeros, a concordância entre as curvas simuladas de  $\theta$  vs. T e as experimentais se mostrou no geral adequada, tendo sido obtidas Curvas Mestres para o fator de deslocamento em função da temperatura bastante precisas para ambos os polímeros, indicando a validade do método da Curva Mestre para obtenção da constante de cristalização K(T).

## Agradecimentos

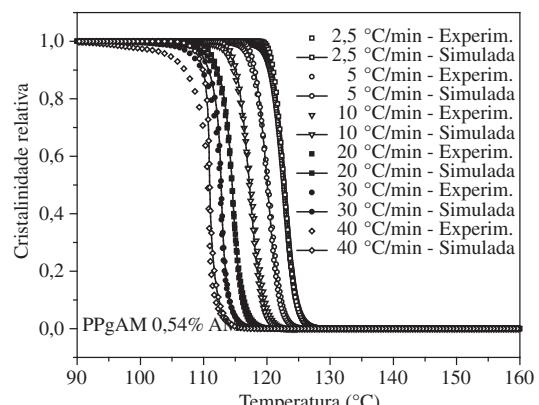
Os autores agradecem à Braskem (OPP Petroquímica) pela doação dos polipropilenos modificados quimicamente e pelo apoio financeiro ao projeto.

## Referências Bibliográficas

- Plivelic, T. S; Cassu, S. N.; Gonçalves, M. C. & Torriani, I. L. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, **15**, p. 199 (2005).
- Chan, T. W.; Shyu, G. D. & Isayev, A. I. - Polym. Eng. Sci., **35**, p. 733 (1995).
- Isayev, A. I. & Catignani, B. F. - Polym. Eng. Sci., **37**, p. 1526 (1997).
- Marinelli, A. L. ; Carvalho, B. M. & Bretas, R. E. S. - Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., **10**, p. 13 (2004).
- Carvalho, B. M. & Bretas, R. E. S. - J. Appl. Polym. Sci., **72**, p. 1741 (1999).
- Bettini, S. H. P. - "Funcionalização de Polipropileno com Anidrido Maleico por Processamento Reativo", Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (1997).
- O'Donnell, H. J. & Baird, D. G. - Polymer, **16**, p. 3113 (1995).
- Martinez, J. M. G; Taranco, J.; Laguna, O. & Collar, E. P. - Intern. Polymer Processing, **IX**, p. 246 (1994).



**Figura 8.** Curvas experimentais de  $\theta$  vs. T para diversas taxas de resfriamento para a amostra de PPgAA e correspondentes curvas de  $\theta$  vs. T simuladas pela Equação 11 com K(T) obtida pelo método da Curva Mestre.



**Figura 9.** Curvas experimentais de  $\theta$  vs. T para diversas taxas de resfriamento para a amostra de PPgAM e correspondentes curvas de  $\theta$  vs. T simuladas pela Equação 11 com K(T) obtida pelo método da Curva Mestre.

9. Datta, A. & Baird, D. G - Polymer, **36**, p. 505 (1995).
- 10.Liberman,S; Pizzol,M. D. & Ojeda,T.- “Caracterização de polipropileno modificado com ácido acrílico”, in: Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 764, Rio de Janeiro - RJ, out/nov (1995).
- 11.Dogue, I. L. J.; Mermilliod, N. & Gandini, A. - J. Appl. Polym. Sci., **56**, p. 33 (1995).
- 12.Eder, G.; Janeschitz-Kriegl, H. & Liedauer, S. - Progr. Colloid. Polym. Sci, **80**, p. 1 (1989).
- 13.Nakamura, K.; Katayama, K. & Amano, T. - J. Appl. Polym. Sci., **17**, p. 1031 (1973).
14. Carvalho, B. M.; Bretas, R. E. S. & Isayev, A. I. - J. Appl. Polym. Sci., **73**, p. 2003 (1999).
- 15.Raimo, M.; Cascone, E. & Martuscelli, E. - J. Mat. Sci., **36**, p. 3591 (2001).
- 16.Carvalho, B. M. & Bretas, R. E. S. - J. Appl. Polym. Sci., **55**, p. 233 (1995).
17. Jonas, A. & Legras, R. - Polymer, **32**, p. 2691 (1991).

Enviado: 15/05/06

Reenviado: 11/09/06

Aceito: 15/09/06