

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**POLIPROPILENO ISOTÁTICO MODIFICADO VIA  
RECOZIMENTO E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA: ESTUDO DA  
MORFOLOGIA E COMPORTAMENTO TÉRMICO**

Martha Fogliato Santos Lima

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre

1998

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**POLIPROPILENO ISOTÁTICO MODIFICADO VIA  
RECOZIMENTO E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA: ESTUDO DA  
MORFOLOGIA E COMPORTAMENTO TÉRMICO**

Martha Fogliato Santos Lima  
Engenheira Química,

Trabalho realizado no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

1998

To Marc

*“ Pretende-se sempre que a imaginação seja a faculdade de **formar** imagens. Ora, ela é antes a faculdade de **deformar** as imagens fornecidas pela percepção, é sobretudo a faculdade de libertar-nos das imagens primeiras, de **mudar** as imagens...”*

*Gaston Bachelard, “O Ar e os Sonhos”*

## Trabalhos realizados durante julho de 1993 a julho de 1998

### Publicações

Samios, D., and **Fogliato Santos Lima, M.** (1994). "Polímeros semi-cristalinos deformados: um modelo teórico". *Química Nova*, **17**, 498-500.

**Fogliato Santos Lima, M.**, Villeti, M., and Samios D. (1997). "Thermodynamic behavior of deformed semicrystalline polymers at temperatures between  $T_g$  and  $T_m$ . I. Uniaxial compression of cylindrical samples of high density polyethylene, isotactic polypropylene, polyvinylidene fluoride and polytetrafluorethylene". *J. Polymer Eng.* **17**, 75-94.

Samios, D., and **Fogliato Santos Lima, M.** (1997). "Thermodynamic behavior of deformed semicrystalline polymers at temperatures between  $T_g$  and  $T_m$ . II. Theoretical approach to the non-equilibrium thermodynamic states". *J. Polymer Eng.* **17**, 139-151.

Krämer, C., **Fogliato Santos Lima, M.**, Magonov, S. N., Hellmann, E. H., Jakobs, M., Hellmann, G. P. (1998). "Atomic Force Microscopy on tree-like crystals in polyvinylidene fluoride blends". *J. Materials Sci.* **33**, 2305-2312.

**Fogliato Santos Lima, M.**, Zen Vasconcellos, M. A., Samios, D. (1998). "Crystallinity changes in morphologically altered isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and DSC methods". Em preparação.

### Congressos nacionais

Samios, D., Nucci, A., Melo de Oliveira, I., **Fogliato Santos Lima, M.** (1994) "Tecnologia de produção e transformação de resinas epoxi com matéria-prima totalmente nacional". IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico, 15-18 de agosto, Curitiba/PR.

**Fogliato Santos Lima, M.**, Garcia, I. T. S., Samios, D. (1994). "Aspectos morfológicos em sistemas semi-cristalinos plasticamente deformados - uma abordagem teórica experimental". XXXIV Congresso Brasileiro de Química, 24-28 de outubro, Porto Alegre/RS.

**Fogliato Santos Lima, M.**, Garcia, I. T. S., Samios, D. (1994) "Polímeros semi-cristalinos deformados: caracterização via difração de raios-X, densimetria e análise térmica". XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais". Dezembro, Águas de São Pedro/SP.

**Fogliato Santos Lima, M.**, Zen Vasconcellos, M. A., Samios, D. (1997). "The effect of morphological alterations induced by plastic plane strain compression on the melting behaviour of isotactic polypropylene ( $\alpha$  form)". 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, 28/09 - 02/10, Salvador/BA.

**Fogliato Santos Lima, M., Zen Vasconcellos, M. A., Samios, D. (1997).** “Deformação e temperatura de recozimento como agentes modificadores da estrutura morfológica em polipropileno isotático (forma alfa)”. V. Encontro de Química da Região Sul, 16-18 de outubro, Porto Alegre/RS.

**Fogliato Santos Lima, M., Zen Vasconcellos, M. A., Samios, D. (1998).** “Determinação da cristalinidade via difração de raios-X e DSC em i-PP morfológicamente alterado por recozimento e deformação plástica”. VI Seminário de Materiais no Setor Elétrico (VI SEMEL) - 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (13º CBECIMAT), a realizar-se no período de 06-09 de dezembro, Curitiba/PR.

### **Congressos internacionais**

Samios, D., **Fogliato Santos Lima, M., Villetti, M. (1993).** “Memory aspects of polymeric materials: the behavior in temperatures between  $T_g$  and  $T_m$ ”. International Conference on Advanced Polymer Materials, 06-09 de setembro, Dresden, Alemanha.

**Fogliato Santos Lima, M., Garcia, I. T. S., Samios, D. (1994).** “Deformation of semicrystalline polymers studied through X-Ray diffraction and thermal analysis techniques”, 2º. Simpósio Íbero-Americano de Polímeros - 4º. Simpósio Latino-Americano de Polímeros - VI International Macromolecular Colloquium, 04-08 de setembro, Gramado/RS, Brasil.

Samios, D., **Fogliato Santos Lima, M. (1994).** “A theoretical approach of the recrystallisation of deformed semicrystalline polymers”, 2º. Simpósio Íbero-Americano de Polímeros - 4º. Simpósio Latino-Americano de Polímeros - VI International Macromolecular Colloquium, 04-08 de setembro, Gramado/RS, Brasil.

**Fogliato Santos Lima, M., Samios, D. (1996).** “Thermal capacity relaxation in semicrystalline polymers”. VII. International Macromolecular Colloquium, 29/09 a 03/10, Gramado/RS, Brasil.

Samios, D., **Fogliato Santos Lima, M., Garcia, I. T. S., Villetti, M. (1996).** “An experimental and theoretical approach in plastically deformed semicrystalline polymers between  $T_g$  and  $T_m$ ”. 6th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, 7-11 de outubro, Creta, Grécia.

**Fogliato Santos Lima, M., Zen Vasconcellos, M. A., Samios, D. (1998).** “Modificações morfológicas induzidas por deformação plástica em polipropileno isotático com diferentes pesos moleculares”. VI Simpósio Latino-Americano de Polímeros (SLAP'98) - IV Congresso Iberoamericano de Polímeros (CIP'98) - IV Simposio Chileno de Físicoquímica de Polímeros, a realizar-se no período de 25-28 de outubro, Viña del Mar, Chile.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela orientação e amizade no desenvolvimento deste trabalho e por todo o tempo de minha formação científica.

Ao Dr. Telmo Ojeda da OPP Petroquímica pelo fornecimento das amostras de polipropileno, por ter me proporcionado a utilização da prensa e do microscópio óptico dos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa e por todo o seu apoio amigo, que foram decisivos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Marcos Antônio Zen Vasconcellos pelo apoio nas análises de difração de raios-X, pelo aprendizado do ajuste matemático, pelas valiosas discussões e pela sua imensa paciência e generosidade de compartilhar seus conhecimentos e seu computador em momentos tão críticos deste trabalho.

Ao Prof. Hans-Joachim Cantow pela oportunidade de integrar o grupo do Laboratório de Superfícies e Interfaces, do Instituto de Materiais (FMF) de Freiburg, na Alemanha.

Ao Dr. Sergei Magonov, coordenador do grupo de microscopia do FMF na época de meu aprendizado, e também aos colegas Konrad Krämer, Hardy Bengel, Alexander Wawkuschewski, Igor Tuzov e todos os outros que colaboraram para o meu aprendizado e treinamento em microscopia de força atômica e de tunelamento. Apesar de não ter conseguido caracterizar os sistemas estudados neste trabalho por estas técnicas naquela época, o conhecimento proporcionado sobre estrutura, morfologia e propriedades de polímeros foram fundamentais para minha formação e para o embasamento deste trabalho.

Aos amigos Henrique e Christina Northfleet pela acolhida durante a chegada e estadia na Alemanha, pelo carinho durante aqueles meses e pela amizade, que sempre me deixa saudade de um convívio mais freqüente.

Ao amigo Markus Kesenheimer por sua paciência e amizade com sua nova vizinha recém chegada em Freiburg.

Às professoras do Instituto de Química e também colegas do LINDIM, Clara Bica e Nadya Pesce da Silveira, pelo apoio na burocracia necessária para ida para a Alemanha e pelo agradável convívio.

À colega Ana, pelos dias compartilhados desde o início do LINDIM, por sua amizade e apoio na revisão final deste trabalho.

A todos os colegas do LINDIM, atuais e aos que por ele passaram, por compartilharem no dia-a-dia os bons e maus momentos.

À Prof<sup>a</sup>. Denise Shermann Azambuja, por sua influência positiva e incentivo, desde os tempos de graduação, como sua aluna de Físico-Química I.

Aos colegas e amigos da PUCRS pelo feliz convívio durante o tempo como docente no Instituto de Química.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química e do PPGEM da UFRGS.

Ao Paulo Machado, da OPP Petroquímica, pelas análises de gpc.

À Carla, Seabra e Stela pela amizade tão antiga que sempre torna meus dias mais felizes.

Aos meus queridos pais, irmãos e sobrinhos pelo carinho e amor de sempre.

À Maggy, Robert e Marion Richter, minha nova família, pelo carinho.

Ao Marc, pelo companheirismo, amor e auxílio na organização final deste trabalho.

Ao CNPq , CAPES e DAAD pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

---

# ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	XIII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XVIII
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	XIX
<b>RESUMO</b> .....	XXII
<b>ABSTRACT</b> .....	XXIII
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	001
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	006
<b>2.1 O polipropileno isotático (i-PP)</b> .....	006
2.1.1 Considerações gerais .....	006
2.1.2 Estrutura molecular .....	007
2.1.3 Aspectos morfológicos .....	010
2.1.4 A fusão de polímeros semi-cristalinos .....	019
2.1.4.1 Aspectos gerais .....	019
2.1.4.2 A fusão do polipropileno isotático .....	023
<b>2.2 “Annealing” ou recozimento</b> .....	024
<b>2.3 Deformação em polímeros semi-cristalinos</b> .....	027
2.3.1 Polímeros semi-cristalinos: materiais viscoelásticos .....	027
2.3.2 Considerações termodinâmicas .....	029
2.3.3 Deformação plástica em polímeros semi-cristalinos .....	030
<b>2.4 Cristalinidade em polímeros semi-cristalinos</b> .....	035
2.4.1 Determinação da cristalinidade via difração de raios-X .....	037
2.4.2 Determinação da cristalinidade via DSC .....	049
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	052
<b>3.1 Os materiais utilizados</b> .....	052
<b>3.2 Preparação das amostras</b> .....	053
3.2.1 A moldagem das placas .....	053
3.2.2 Método 1: deformação plástica .....	054

---

3.2.3 Método 2: recozimento .....	055
3.2.4 Método 3: recozimento prévio e posterior deformação plástica .....	055
<b>3.3 As técnicas utilizadas .....</b>	<b>057</b>
3.3.1 Microscopia óptica de luz polarizada (POM) .....	057
3.3.1.1 Características do equipamento utilizado .....	058
3.3.1.2 Preparação de amostras e condições experimentais .....	059
3.3.2 Difração de raios-X em ângulo largo (WAXS) .....	059
3.3.2.1 Características do equipamento utilizado .....	061
3.3.2.2 Amostras estudadas e condições experimentais de análise .....	061
3.3.2.3 Método utilizado na determinação da cristalinidade através da técnica de WAXS .....	061
3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	062
3.3.3.1 Características do equipamento utilizado .....	063
3.3.3.2 Amostras estudadas e condições experimentais de análise .....	063
3.3.3.3 Método utilizado na determinação da cristalinidade através da técnica de DSC .....	064
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>065</b>
<b>4.1 Microscopia óptica de luz polarizada .....</b>	<b>065</b>
<b>4.2 Influência da massa molecular na rigidez do i-PP .....</b>	<b>069</b>
<b>4.3 Difração de raios-X .....</b>	<b>071</b>
4.3.1 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP (método 1) .....	072
4.3.2 Efeito da temperatura de recozimento em “amostras padrão” de i-PP (método 2) ...	073
4.3.3 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP previamente recozidas a 150 °C (método 3) .....	073
<b>4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....</b>	<b>082</b>
4.4.1 Comportamento térmico do i-PP de mais baixo peso molecular .....	082
4.4.1.1 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP (método 1) .....	082
4.4.1.2 Efeito da temperatura de recozimento em “amostras padrão” de i-PP (método 2) .....	083
4.4.1.3 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP previamente recozidas a 150 °C (método 3) .....	084
4.4.2 Comportamento térmico de i-PP com diferentes pesos moleculares .....	090

<b>4.5 Avaliação dos dois métodos de determinação de cristalinidade: via difração de raios-X e via DSC .....</b>	<b>104</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b>	Estereo-isômeros de polipropileno <sup>14</sup> . Configurações: a) isotática; b) sindiotática; c) atática .....	008
<b>Figura 2.2:</b>	Conformação de cadeia de polipropileno isotático <sup>14</sup> , vistas lateral (a) e superior (b) .....	009
<b>Figura 2.3:</b>	Diagrama esquemático ilustrando as diferenças de conformação entre o estado amorfo e o estado cristalino <sup>17</sup> . As linhas retas representam conformações ordenadas .....	011
<b>Figura 2.4:</b>	Representação dos diferentes aspectos envolvidos no estudo de polímeros semi-cristalinos <sup>17</sup> .....	012
<b>Figura 2.5:</b>	Difratogramas de raios-X típicos, indicando o polimorfismo encontrado em polipropileno; (a) formas cristalinas $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ <sup>21</sup> , (b) forma esmética <sup>20</sup> ...	014
<b>Figura 2.6:</b>	Diagramas esquemáticos das possíveis estruturas de cadeia que constituem um cristalito lamelar <sup>17</sup> . (a) Modelo de dobras regulares; (b) modelo de dobras irregulares .....	015
<b>Figura 2.7:</b>	Representação esquemática da formação de uma esferulita <sup>26</sup> .....	016
<b>Figura 2.8:</b>	Representação esquemática de detalhes estruturais de uma esferulita <sup>23</sup> .....	018
<b>Figura 2.9:</b>	Comportamento dilatométrico da fusão de um polímero <sup>31</sup> ; (a) ideal, (b) real .....	020
<b>Figura 2.10:</b>	Representação esquemática de cristalito compostos por cadeias estendidas; (a) n-alcenos com terminações de cadeia emparelhadas, (b) frações poliméricas com terminações de cadeia com conformações desordenadas <sup>17</sup> .....	021
<b>Figura 2.11:</b>	Método de Hoffman e Weeks para obtenção da temperatura de fusão de equilíbrio de um polímero semi-cristalino <sup>42</sup> .....	022
<b>Figura 2.12:</b>	Dependência da cristalinidade e do tamanho de partícula cristalina com a temperatura de recozimento <sup>41</sup> . A amostra de PP encontrava-se na forma esmética .....	026
<b>Figura 2.13:</b>	Modelo de "reentrância não adjacente com dobras irregulares, proposto por P. J. Flory e D. Y. Yoon <sup>24</sup> .....	032
<b>Figura 2.14:</b>	Rearranjo dos cristalitos após estiramento por tração uniaxial por uma força de alongação "E", segundo o modelo proposto por Peterlin <sup>70</sup> .....	033

<b>Figura 2.15:</b>	Representação esquemática de dois polímeros com igual cristalinidade, porém com diferentes tamanhos de partícula cristalina <sup>41</sup> .....	036
<b>Figura 2.16:</b>	Determinação da cristalinidade via difração de raios-X com o uso de um padrão 100% amorfo <sup>41</sup> .....	038
<b>Figura 2.17:</b>	Regressão linear dos pontos obtidos de $I_c$ versus $I_a$ para amostras de poliestireno. A escala para o cálculo da cristalinidade, $x_c$ , é indicada ao longo da linha de regressão linear <sup>83</sup> .....	041
<b>Figura 2.18:</b>	Difratogramas de padrões de referência amorfo e cristalino de amostras de poli(etilenotereftalato) <sup>87</sup> , bem como da amostra “desconhecida” do mesmo polímero, mostrando algumas das diferenças de intensidade utilizadas para o cálculo de do índice de cristalinidade CI .....	042
<b>Figura 2.19:</b>	Gráfico das diferenças de intensidade ( $I_u - I_a$ ) versus ( $I_c - I_a$ ) para amostras de poli(etilenotereftalato) <sup>87</sup> .....	043
<b>Figura 2.20:</b>	Espectro de raios-X típico de polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área hachureada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área hachureada) <sup>14</sup> .....	044
<b>Figura 2.21:</b>	Difratograma de $s^2I(s)$ versus $s$ obtido de uma amostra de polipropileno <sup>84</sup> .....	047
<b>Figura 2.22:</b>	Nomograma <sup>84</sup> utilizado para o cálculo dos valores de K em função de $k$ e $s_p$ , calculados para a composição química $(CH_2)_n$ e $s_o = 0,1$ .....	048
<b>Figura 2.23:</b>	Curva de fusão típica obtida por DSC, ilustrando também uma construção convencional da linha de base. A área sob a curva até a linha de base fornece a entalpia de fusão da amostra. ....	051
<b>Figura 3.1:</b>	Curvas de distribuição de peso molecular de i-PP a diferentes pesos moleculares .....	053
<b>Figura 3.2:</b>	Representação esquemática da câmara de prensagem utilizada <sup>5</sup> .....	055
<b>Figura 3.3:</b>	Visão geral esquemática dos métodos de preparação de amostras empregados .....	056
<b>Figura 4.1:</b>	Fotomicrografias com luz polarizada (400x) de amostras de i-PP com diferentes pesos moleculares: (a) $M_w = 117.400$ g/mol, (b) $M_w = 157.300$ g/mol, (c) $M_w = 271.000$ g/mol e (d) $M_w = 438.200$ g/mol .....	066
<b>Figura 4.2:</b>	Fotomicrografias com luz polarizada de uma amostra padrão de i-PP ( $M_w = 117.400$ g/mol, amostra “A”), deformada a 5805 MPa: (a) 100x e (b) 320x.....	068

<b>Figura 4.3:</b>	Influência da massa molecular média ponderal ( $M_w$ ) na rigidez do i-PP .....	070
<b>Figura 4.4:</b>	Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” da placa moldada de i-PP ( $M_w=117.400$ g/mol) .....	074
<b>Figura 4.5:</b>	Ajuste matemático dos difratogramas referentes à figura 4.4, salientando as áreas correspondentes à fração cristalina (vermelho) e as áreas correspondentes à fração amorfa (verde); $x_c$ = fração cristalina, $x_a$ = fração amorfa .....	075
<b>Figura 4.6:</b>	Efeito das diferentes temperaturas de recozimento em “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$ g/mol) .....	076
<b>Figura 4.7:</b>	Ajuste matemático dos difratogramas referentes à fig. 4.6; $x_c$ = fração cristalina; $x_a$ = fração amorfa .....	077
<b>Figura 4.8:</b>	Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” previamente recozidas a $150$ °C ( $M_w=117.400$ g/mol) .....	078
<b>Figura 4.9:</b>	Ajuste matemático dos difratogramas referentes à fig. 4.8; $x_c$ = fração cristalina, $x_a$ = fração amorfa .....	079
<b>Figura 4.10:</b>	Efeito da pressão de deformação no grau de cristalinidade de amostras obtidas diretamente da placa moldada de i-PP (■) e quando recozidas previamente a $150$ °C (●) .....	081
<b>Figura 4.11:</b>	Efeito da temperatura de recozimento em “amostras padrão” de i-PP .....	081
<b>Figura 4.12:</b>	Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de $7,5$ °C/min .....	085
<b>Figura 4.13:</b>	Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de $7,5$ °C/min. ....	086
<b>Figura 4.14:</b>	Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 117.400$ g/mol) previamente recozidas a $150$ °C, obtidas a uma taxa de aquecimento de $7,5$ °C/min. ....	087
<b>Figura 4.15:</b>	Efeito da pressão de deformação no grau de cristalinidade de i-PP ( $M_w = 117.400$ g/mol), obtido por DSC, de amostras obtidas diretamente da placa moldada ( □) e quando recozidas previamente a $150$ °C ( ○) .....	089
<b>Figura 4.16:</b>	Efeito da temperatura de recozimento no grau de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$ g/mol), obtido por DSC .....	089

<b>Figura 4.17:</b> Curvas de DSC representando a primeira fusão, a 7,5 °C/min, de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares (curva <b>A</b> : $M_w = 117.400$ g/mol, curva <b>B</b> : $M_w = 157.300$ g/mol, curva <b>C</b> : $M_w = 271.000$ g/mol e curva <b>D</b> : $M_w = 438.200$ g/mol). .....	091
<b>Figura 4.18:</b> Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 157.300$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min .....	092
<b>Figura 4.19:</b> Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 271.000$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min .....	093
<b>Figura 4.20:</b> Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 438.200$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min.....	094
<b>Figura 4.21:</b> Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 157.300$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min .....	096
<b>Figura 4.22:</b> Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 271.000$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min .....	097
<b>Figura 4.23:</b> Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 438.200$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min .....	098
<b>Figura 4.24:</b> Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a pressão de deformação e com a massa molecular ( $M_w$ ) .....	100
<b>Figura 4.25:</b> Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a temperatura de recozimento e com a massa molecular ( $M_w$ ) .....	101
<b>Figura 4.26:</b> Curvas referentes à segunda fusão de amostras de i-PP (7,5 °C/min) de quatro diferentes pesos moleculares ( <b>A</b> : $M_w = 117.400$ g/mol, <b>B</b> : $M_w = 157.300$ g/mol, <b>C</b> : $M_w = 271.000$ g/mol, <b>D</b> : $M_w = 438.200$ g/mol) .....	102
<b>Figura 4.27:</b> Variação da cristalinidade de amostras de i-PP com a massa molecular ( $M_w$ ) .....	103
<b>Figura 4.28:</b> Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a pressão de deformação (métodos 1 e 3) determinada por difração de raios-X e DSC. ...	107

**Figura 4.29:** Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a temperatura de recozimento (método 2) determinada por difração de raios-X e DSC. .... 107

---

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1:</b>	Visão geral das diferentes estruturas poliméricas com respeito às suas dimensões .....	013
<b>Tabela 3.1:</b>	Amostras de polipropileno isotático (i-PP) estudadas .....	052
<b>Tabela 4.1:</b>	Pressão máxima de deformação suportada pelas amostras padrão de i-PP de diferentes pesos moleculares (A, B, C e D), segundo o método 1 de preparação. ....	070
<b>Tabela 4.2:</b>	Sumário dos três diferentes procedimentos experimentais de preparação das amostras de i-PP (amostra A) .....	071
<b>Tabela 4.3:</b>	Variação de entalpia e de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP (amostra “A”, $M_w = 117.400 \text{ g/mol}$ ) quando submetidas a diferentes pressões de deformação, segundo os métodos 1 e 3 de preparação de amostras. ....	088
<b>Tabela 4.4:</b>	Variação de entalpia e de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP (amostra “A”, $M_w = 117.400 \text{ g/mol}$ ) quando submetidas a diferentes temperaturas de recozimento, durante 5 min., segundo o método 2 de preparação de amostras. ....	088
<b>Tabela 4.5:</b>	Efeito da pressão de deformação na entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e na cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares. ....	099
<b>Tabela 4.6:</b>	Efeito da temperatura de recozimento na entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e na cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares. ....	099
<b>Tabela 4.7:</b>	Variação do pico máximo de fusão, entalpia e cristalinidade com o peso molecular de amostras de i-PP submetidas à segunda fusão. ....	103
<b>Tabela 4.8:</b>	Valores de cristalinidade ( $x_c$ ) de “amostras padrão” de i-PP a diferentes pressões de deformação (métodos 1 e 3) determinados por difração de raios-X e DSC. ....	106
<b>Tabela 4.9:</b>	Valores de cristalinidade ( $x_c$ ) de “amostras padrão” de i-PP a diferentes temperaturas de recozimento (método 2) determinados por difração de raios-X e DSC. ....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $A_a$  : área do difratograma de raios-X correspondente à fração amorfa
- $A_{am}$  : área sob a curva de fusão da amostra sob análise (DSC)
- $A_c$  : área do difratograma de raios-X correspondente à fração cristalina
- $A_r$  : área sob a curva de fusão do padrão de calibração utilizado (DSC)
- $\beta$  : compressibilidade
- CI : índice de cristalinidade calculado pelo método de Wakelin, Virgin e Crystal (WAXS)
- $C_p$  : capacidade térmica à pressão constante
- $d$  : espaçamento interplanar
- D : função de desordem cristalina
- $D_c$  : espessura dos cristalitos lamelares
- DSC : calorimetria diferencial de varredura (“differential scanning calorimetry”)
- $\Delta H_m$  : entalpia de fusão
- $\Delta H_m^0$  : entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina
- $\Delta H_{mr}$  : entalpia de fusão do padrão de calibração utilizado (DSC)
- $\Delta n$  : birrefringência
- $\Delta S_m$  : entropia de fusão
- $\overline{f^2}$  : fator de espalhamento atômico quadrático médio
- $f_i$  : fator de espalhamento atômico do átomo “i”
- $\overline{G}$  : energia livre molar de Gibbs
- gpc : cromatografia de permeação em gel (“gel permeation chromatography”)
- HDPE: polietileno de alta densidade
- I : intensidade de espalhamento
- $I_a$  : intensidade de espalhamento do halo amorfo (WAXS)
- $\dot{I}_a$  : intensidade espalhada da amostra considerada como padrão de referência amorfo
- $(I_a)_0$  : intensidade espalhada do halo amorfo de um padrão 100% amorfo
- $I_c$  : intensidade espalhada referente à fase cristalina
- $\dot{I}_c$  : intensidade espalhada da amostra considerada como padrão de referência cristalino
- $(I_c)_0$  : intensidade espalhada referente a uma amostra 100% cristalina
- $I_u$  : intensidade espalhada da amostra de cristalinidade desconhecida, segundo o método de Wakelin, Virgin e Crystal (WAXS)
- i-PP : polipropileno isotático

$k$ :	fator de distorção de rede
$K$ :	fator de correção de Ruland
$K_c$ :	constante de calibração (DSC)
$\lambda$ :	comprimento de onda
$M_n$ :	média numérica da massa molecular
$M_w$ :	média ponderal da massa molecular
$n$ :	número inteiro, na equação de Bragg, que define a ordem da difração
$n_E$ :	índice de refração extraordinário
$n_o$ :	índice de refração ordinário
$n_r$ :	índice de refração na direção radial de uma esferulita
$n_t$ :	índice de refração na direção tangencial de uma esferulita
$N_i$ :	número de átomos do tipo “i” na fórmula empírica de um composto químico
$P$ :	pressão de deformação
$p$ :	fator de proporcionalidade entre $x_c$ e $I_c$
$q$ :	fator de proporcionalidade entre $x_a$ e $I_a$
<b>POM</b> :	microscopia óptica de luz polarizada (“polarized light optical microscopy”)
<b>PP</b> :	polipropileno
<b>PTFE</b> :	politetrafluoroetileno
<b>PVDF</b> :	polifluoreto de vinilideno
$\theta$ :	ângulo de difração de Bragg
<b>RMN</b> :	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
$s$ :	parâmetro angular de espalhamento
$\bar{S}$ :	entropia molar
$\sigma$ :	tensão interfacial dos cristalitos lamelares
$T$ :	temperatura
$T_c$ :	temperatura de cristalização
$T_g$ :	temperatura de transição vítrea
$T_m$ :	temperatura de fusão
$T_m^0$ :	temperatura de fusão do cristal de espessura infinita
$T_{rec.}$ :	temperatura de recozimento
<b>TMA</b> :	análise termomecânica (“thermal mechanical analysis”)
$\bar{V}$ :	volume molar
<b>WAXS</b> :	difração de raios-X em ângulo largo (“wide angle x-ray scattering”)

- $x_a$  : fração amorfa  
 $x_c$  : cristalinidade, ou grau / índice de cristalinidade  
 $Y_{am}$  : massa da amostra (DSC)  
 $Y_r$  : massa de um padrão puro (DSC)

---

## RESUMO

O estudo do efeito causado por grandes deformações em materiais poliméricos semi-cristalinos constitui uma área de grande interesse tecnológico em ciência dos materiais, pois está relacionado às condições de processamento destes materiais que vão alterar sua morfologia e se refletir diretamente nas propriedades que o material vai apresentar depois de processado. Excluindo-se modificações químicas, os fatores que mais afetam as propriedades finais de um material polimérico processado são a pressão e a temperatura. A relação entre estrutura e propriedades do polipropileno isotático (i-PP), a diferentes pesos moleculares, quando alterado morfologicamente através de recozimento e deformação plástica plana por compressão foi estudada através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (POM), difração de raios-X de alto ângulo (WAXS) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os sistemas estudados consistiam originalmente de amostras de i-PP comercial, fornecidas pela OPP Petroquímica (III Pólo Petroquímico - Triunfo/RS), na forma de grânulos. Os materiais foram termoprensados e “amostras padrão” nas dimensões (5,1 x 5,3) mm<sup>2</sup> obtidas das respectivas placas moldadas foram modificadas morfologicamente segundo três procedimentos básicos: por deformação plástica plana por compressão, à temperatura ambiente (método 1), por recozimento a diferentes temperaturas (método 2) e finalmente por deformação plástica, segundo as mesmas condições empregadas no método 1, das “amostras padrão” recozidas previamente a 150 °C (método 3).

As fotomicrografias obtidas permitiram a observação da morfologia inicial dos polímeros a diferentes pesos moleculares e evidenciar modificações causadas a nível de superestruturas quando ocorrem grandes deformações. Os difratogramas obtidos das amostras de i-PP registraram alterações na largura e intensidade das linhas de difração, quando estas foram submetidas aos diferentes métodos de modificação morfológica. Estas alterações estão relacionadas com a variação da composição das fases cristalinas e amorfas do polímero. O comportamento térmico dos materiais morfologicamente modificados também evidenciou alterações no perfil das curvas de fusão e nos calores envolvidos no processo de fusão. A determinação da cristalinidade das amostras foi realizada via difração de raios-X e DSC. Observou-se uma diminuição significativa da cristalinidade das amostras com o aumento da pressão de deformação aplicada quando o método de determinação empregado foi o de difração de raios-X, enquanto que uma diminuição bem mais sutil foi registrada quando o método de determinação utilizado foi através da técnica de DSC. Por outro lado, a cristalinidade das amostras não foi afetada significativamente pelo processo de recozimento empregado quando estimada por ambos os métodos de determinação.

---

**ABSTRACT**

The effect of large deformation in semicrystalline polymeric materials is of great technological importance in materials science, since it is related to the processing conditions which affect their morphology and consequently their properties. Excluding chemical modifications, the major factors which contribute to modify the final properties of a polymeric material are pressure and temperature. The relationship between the structure and properties of isotactic polypropylene (i-PP), at different molecular weights, when morphologically altered by means of annealing and plastic plane strain compression processes was studied by using polarized light optical microscopy (POM), wide angle X-ray diffraction (WAXS) and differential scanning calorimetry (DSC).

The materials under studied in this work were originally granules of commercial isotactic polypropylene, at four different molecular weights, provided by OPP Petroquímica, Brazil. The polymer granules were manufactured by compression moulding and a plate of 1 mm thickness was prepared. Standard samples with 5,1 mm x 5,3 mm dimensions were cut from these plates to be further submitted to three different procedures: plastic deformation, at room temperature, by plane strain compression in a channel die to very large plastic strains (method 1), annealing at different temperatures (method 2) and finally plastic deformation in the same way of method 1 in previously annealed specimens at 150 °C (method 3).

The obtained photomicrographs permitted to investigate the initial morphology of the homopolymers of different molecular weights as well as to observe the modification caused on the superstructures when large deformation was induced. The X-ray diffractograms showed alterations on the width and intensity of the diffraction lines, when different kinds of morphological alterations were induced on the standard samples. These alterations are related to the crystalline and amorphous contents of the polymer. The DSC thermograms of the morphologically altered materials also demonstrated differences on the melting behaviour and on the enthalpy of fusion values. The crystallinity determination was performed by X-ray diffraction and DSC methods. A significant decrease of the crystallinity was observed by increasing the deformation pressure when the X-ray method was employed, while only a small decrease was registered when the DSC method of crystallinity determination was used. From the other side, the crystallinity of the i-PP samples was not significantly affected by the annealing process when evaluated by both methods.

# 1 INTRODUÇÃO

A evolução da sociedade humana tem sido acompanhada pelo desenvolvimento dos materiais que esta tem utilizado ao longo de sua existência. Transporte, moradia, vestuário, comunicações, lazer, alimentação - realmente todos os segmentos de nossa vida cotidiana são influenciados de algum modo pelos materiais. Historicamente, o desenvolvimento e o progresso das sociedades têm sido intimamente ligados à habilidade de seus integrantes de produzir e manipular materiais para preencher suas necessidades. De fato, as civilizações anteriores têm sido classificadas cronologicamente pelo nível de desenvolvimento em que se encontravam em relação ao tipo de materiais que empregava, como por exemplo: Idade da Pedra, Idade do Bronze ou Idade do Ferro. As sociedades primitivas tinham acesso a somente um número muito limitado de materiais, como pedra, madeira, barro, couro e outros que ocorriam naturalmente ao seu redor. Com o tempo, foram descobrindo técnicas para produzir materiais com propriedades superiores àqueles que se encontravam disponíveis na natureza; estes novos materiais incluíram as cerâmicas e vários metais. Além disto, foi descoberto que as propriedades de um material poderiam ser alteradas por tratamentos térmicos e por adição de outras substâncias. Até este ponto, a utilização dos materiais foi totalmente um processo de seleção, isto é, decidindo-se dentro de um limitado conjunto de materiais por aquele que fosse mais apropriado para a aplicação desejada em virtude de suas características. Somente em tempos relativamente recentes que os cientistas chegaram a compreender as relações existentes entre os elementos estruturais dos materiais e suas propriedades. Este conhecimento, adquirido e aprimorado ao longo dos últimos cinquenta ou setenta anos, tem impulsionado em grande escala o desenvolvimento da ciência dos materiais, buscando conseguir a substância mais adequada a cada aplicação tecnológica. Assim, dezenas de milhares de diferentes materiais têm surgido com características especiais, os quais vão de encontro às necessidades complexas de nossa sociedade atual, incluindo uma variada gama de plásticos, resinas, vidros, fibras e cerâmicas especiais.

A ciência dos materiais envolve a investigação sobre as relações existentes entre a estrutura e propriedades dos materiais. A estrutura de um material refere-se usualmente ao arranjo interno de seus componentes, desde o nível subatômico até o nível macroscópico de seus elementos estruturais. As propriedades são características do material em termos do tipo e da magnitude de sua resposta frente a um determinado estímulo específico que lhe é imposto. O avanço no entendimento deste binômio estrutura-propriedade frequentemente representa um fator precursor para o desenvolvimento de uma nova tecnologia.

Pesquisas realizadas nos últimos anos no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da UFRGS<sup>1-5</sup>, sobre o comportamento de materiais poliméricos semi-cristalinos quando submetidos à deformação plástica, por compressão axial ou por deformação plana por compressão, mostraram que estes apresentam consideráveis modificações morfológicas, refletindo-se principalmente na variação da composição das fases cristalinas e amorfas dos sistemas. Conseqüentemente, o material semi-cristalino submetido à deformação por pressão axial apresenta características termodinâmicas e mecânicas diferentes daquelas do material em equilíbrio intrínseco, anterior à deformação. A compreensão dos efeitos físicos do processo da deformação com conseqüente modificação da estrutura cristalina e da fase amorfa, bem como a morfologia associada a estas fases é uma questão complexa e de grande importância, uma vez que as características estruturais e morfológicas determinam o comportamento térmico e mecânico do polímero que se refletem em suas propriedades de uso final.

A equipe dos professores Argon e Cohen<sup>6-10</sup> do MIT - Massachusetts Institute of Technology (EUA) - estudou o comportamento de materiais semi-cristalinos deformados, via difração de raios-X, em temperaturas próximas às temperaturas de fusão dos respectivos materiais, enquanto que a equipe do Prof. Dimitrios Samios estudou o comportamento de polímeros semi-cristalinos deformados entre suas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas de fusão ( $T_m$ ) respectivas, onde foram avaliados aspectos termodinâmicos relacionados à mudança na capacidade térmica (estudos via DSC - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura) e no coeficiente de expansão térmica linear (TMA - Análise Termomecânica), além de alguns aspectos morfológicos, utilizando a técnica de difração de raios-X e densimetria. Os trabalhos realizados por esta última equipe mostraram claramente que polímeros semi-cristalinos plasticamente deformados em temperaturas entre suas  $T_g$  e  $T_m$ , por compressão axial ou por deformação plana por compressão, apresentam memória termomecânica ou memória de forma ("shape memory"). Os resultados obtidos levaram a concluir que estes processos de deformação plástica, realizados à temperatura ambiente para os polímeros estudados, permitem a obtenção de materiais poliméricos semi-cristalinos fisicamente modificados com novas propriedades mecânicas e termodinâmicas, os quais possuem a tendência de recuperar parcialmente seu estado original.

O estudo de materiais semi-cristalinos deformados constitui um grande desafio para a ciência dos materiais, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, uma vez que este envolve a descrição de processos irreversíveis e processos de relaxamento relacionados a estados de não-equilíbrio termodinâmico. Em relação aos aspectos teóricos, foi proposto por

Samios e Lima<sup>11,12</sup> um modelo teórico baseado na modificação da teoria de Einstein, Debye e Brillouin<sup>13</sup> para descrever o processo de relaxação da capacidade térmica de sistemas semi-cristalinos deformados, porém este estudo não faz parte do presente trabalho de Doutorado por este último ser de âmbito experimental, apesar de ter sido publicado no decorrer de seu desenvolvimento.

O estudo do efeito causado por grandes deformações em materiais poliméricos semi-cristalinos é uma área de grande interesse tecnológico, pois está relacionado às condições de processamento destes materiais que por sua vez vão alterar sua morfologia e se refletir diretamente nas propriedades que o material vai apresentar depois de processado. Excluindo-se modificações químicas em polímeros, os fatores que mais afetam as propriedades finais de um material processado são a pressão e a temperatura.

Dentro desta linha de pesquisa que envolve o estudo de grande deformações em polímeros semi-cristalinos, o tema deste trabalho de Doutorado abrange os aspectos relacionados às modificações morfológicas causadas por diferentes processos: deformação plástica plana por compressão, por “annealing” ou recozimento e por deformação plástica após recozimento prévio. A relação entre estrutura e algumas propriedades destes sistemas procura ser melhor compreendida através do estudo sistemático de sua resposta a estes diferentes estímulos externos. Mais especificamente, este trabalho busca investigar as seguintes questões:

- *de que forma os processos de recozimento e deformação plástica plana por compressão afetam a estrutura morfológica de um polímero semi-cristalino em particular, o polipropileno isotático (i-PP);*
- *comportamento térmico dos materiais quando deformados e também quando submetidos a diferentes temperaturas de recozimento prévio, a fim de observar-se a evolução das estruturas morfológicamente modificadas até a fusão destes materiais com diferentes histórias termomecânicas;*
- *estudo sobre a influência da massa molecular na microestrutura, nas propriedades de resistência à deformação e de tenacidade do i-PP e também no comportamento térmico deste polímero, frente aos processos de deformação plástica e de recozimento;*

- *estudo sistemático da variação do índice de cristalinidade do i-PP de mais baixo peso molecular, alterado morfológicamente por recozimento e/ou deformação plástica, através das técnicas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC);*
- *comparação dos resultados de índice de cristalinidade obtidos via difração de raios-X e DSC, objetivando explicar estes resultados através da história termomecânica e das características metodológicas das duas diferentes técnicas de determinação.*

Após esta breve introdução, que constitui o capítulo 1 do presente trabalho, a apresentação e descrição detalhada dos estudos aqui realizados foram subdivididas em mais cinco capítulos.

O segundo capítulo, intitulado *Aspectos Teóricos*, apresenta uma visão geral sobre os seguintes tópicos: sobre o material de partida utilizado neste trabalho, o polipropileno isotático (i-PP), incluindo aspectos sobre sua estrutura molecular, morfologia e comportamento de fusão; considerações sobre os processos de recozimento e deformação plástica, empregados para modificar a morfologia do material; aspectos relacionados à cristalinidade em polímeros semi-cristalinos, bem como uma breve revisão sobre os métodos de sua determinação através das técnicas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O terceiro capítulo, denominado de *Materiais e Métodos*, apresenta os materiais e os procedimentos experimentais empregados, desde as características iniciais das amostras, condições de tratamento a que foram submetidas, técnicas de análise utilizadas e condições em que foram realizadas.

O quarto capítulo - *Resultados e Discussão* - é destinado à apresentação e discussão dos resultados obtidos ao longo deste trabalho, segundo as diferentes técnicas empregadas para caracterizar as várias alterações morfológicas induzidas nos materiais.

O quinto capítulo - *Conclusões* - apresenta um resumo das principais conclusões alcançadas no desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente, o sexto e último capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas como base deste trabalho.

Este trabalho constitui mais um passo adiante na compreensão da relação entre estrutura e propriedades de materiais poliméricos semi-cristalinos quando submetidos a diferentes alterações morfológicas, com ênfase às modificações causadas por grandes deformações plásticas. Seus resultados fazem parte de uma seqüência de pesquisas que têm sido realizadas e constituem a base para o desenvolvimento de novas tecnologias.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados aspectos teóricos relacionados ao material utilizado neste trabalho, o polipropileno isotático, tais como estrutura molecular, morfologia e comportamento térmico, além de alguns comentários gerais. Algumas considerações sobre os processos de recozimento e deformação plástica, utilizados para modificar a morfologia do material, serão também realizadas. Finalmente, alguns aspectos sobre a cristalinidade em polímeros semi-cristalinos e uma breve revisão sobre os métodos de sua determinação, através de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC), serão também aqui abordados.

### 2.1 O polipropileno isotático (i-PP)

#### 2.1.1 Considerações gerais

A polimerização estereoespecífica de polipropileno por Giulio Natta em 1954 constituiu-se num grande desenvolvimento na área de ciência e tecnologia de polímeros, com imediata aplicação industrial. A síntese de um polímero com alto rendimento, o polipropileno isotático, a partir do alinhamento de moléculas de propileno empregando-se um sistema catalítico singular, possibilitou sua produção em escala industrial. Este sucesso foi reconhecido pelo prêmio Nobel em 1963, dedicado a Natta e a Ziegler, este último descobridor do sistema catalítico para polimerizar etileno.

O interesse em polipropileno isotático foi tão grande que somente três anos se passaram após a descoberta em laboratório para que a primeira produção comercial deste polímero fosse realizada. A excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas foi rapidamente explorada em variadas aplicações, como moldagem por injeção e produção de filmes e fibras. A grande versatilidade, aliada a fatores econômicos favoráveis, encorajou a rápida expansão da utilização deste material nas décadas seguintes. Atualmente, o polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos utilizados comercialmente, principalmente devido aos seguintes fatores<sup>14</sup>:

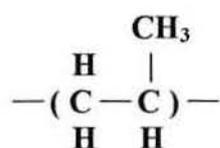
- custo relativo baixo do produto, devido ao baixo custo do monômero e eficiente tecnologia de polimerização, quando comparado ao de outros termoplásticos;
- possibilidade de modificar o polímero, visando atender a um espectro amplo de aplicações; através do emprego de técnicas especiais é possível variar-se propriedades físicas do produto de tal forma que preencham determinadas especificações térmicas e mecânicas;
- a facilidade de processamento do polímero permite a viabilidade econômica de sua utilização na maioria das técnicas de fabricação de artefatos.

Alguns exemplos do amplo campo de aplicações do polipropileno como matéria-prima encontram-se na indústria automotiva (incluindo painéis e pára-choques), de empacotamento, de embalagens e recipientes e muitos produtos domésticos.

A versatilidade do polipropileno, aliada a seu baixo custo, encoraja a pesquisa e o desenvolvimento crescente de novas aplicações, em que se faz imprescindível o estudo e o entendimento de como a natureza interna organizacional, intrínseca ao polímero, se comporta frente a diferentes tipos de processamento.

### 2.1.2 Estrutura Molecular

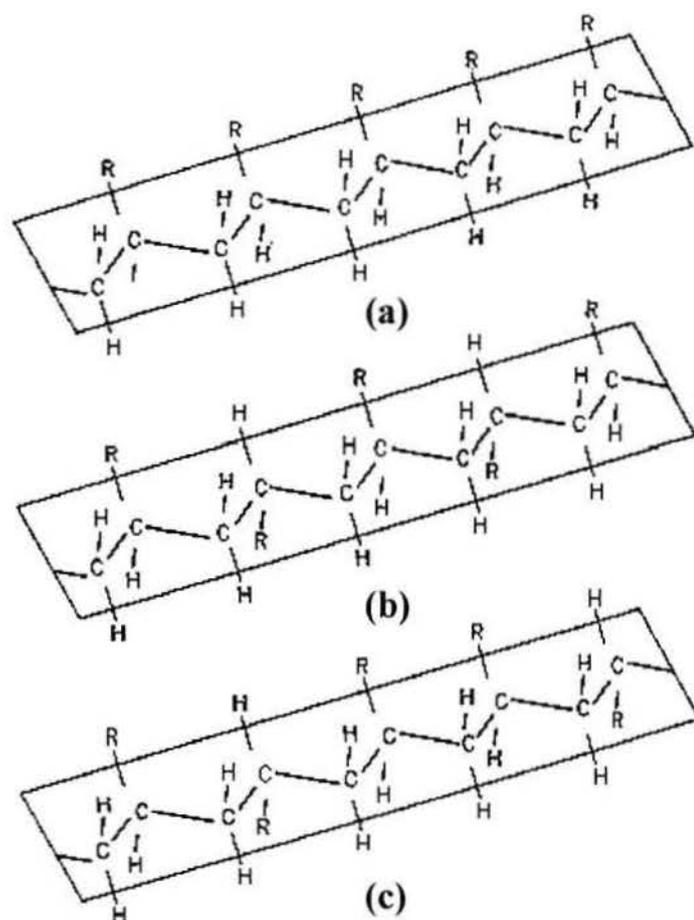
O polipropileno é um polímero semi-cristalino da família das poliolefinas que caracteriza-se por apresentar cadeias poliméricas constituídas de “n” unidades do monômero de propileno:



As moléculas de polipropileno isotático (i-PP) utilizado comercialmente apresentam um tipo de regularidade espacial em que os grupos metílicos laterais situam-se do mesmo lado do espaço, se observados com a cadeia principal estendida planarmente: a configuração isotática (fig. 2.1.a). Outros tipos de configurações estereorregulares são possíveis para o polipropileno: a sindiotática e a atática (fig. 2.1.b e 2.1.c)<sup>14,15</sup>.

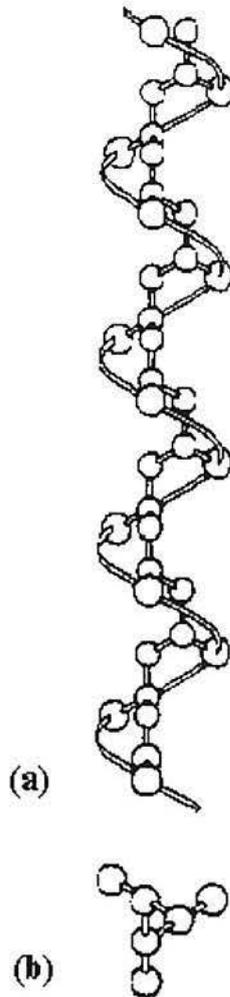
O polipropileno (PP), bem como todos os polímeros sintéticos e a maioria dos polímeros naturais, consiste de um conjunto de macromoléculas de diferentes comprimentos e portanto de pesos moleculares distribuídos dentro de uma larga faixa de valores. Portanto, não

é possível caracterizar-se um polímero através de um peso molecular absoluto, mas sim através de pesos moleculares médios. No caso do PP comercial, a média ponderal situa-se numa faixa entre  $10^5$  e  $10^6$  g/mol. O sistema catalítico empregado (catalisadores heterogêneos “Ziegler-Natta”) permite a obtenção de PP isotático acima de 95%, sendo que o restante é constituído de PP atático (2,5 a 4,5%) e também de oligômeros (0,5 - 1,0%), estes últimos moléculas muito curtas com massas moleculares em torno de  $10^2$  -  $10^3$  g/mol.



**Fig. 2.1:** Estereo-isômeros de polipropileno<sup>14</sup>. Configurações: a) isotática ; b) sindiotática; c) atática.

As cadeias poliméricas de polipropileno isotático assumem sua conformação mais estável na forma de hélice de simetria ternária, ou seja, realizando uma volta a cada 3 unidades monoméricas. Esta conformação é a que mais favorece o acomodamento dos grupos metílicos laterais ao longo da cadeia, ficando o mais afastados possível, voltados para o exterior da hélice<sup>16</sup> (fig. 2.2).



**Fig. 2.2:** Conformação de cadeia de polipropileno isotático<sup>14</sup>, vistas lateral (a) e superior (b).

### 2.1.3 Aspectos morfológicos

O arranjo das moléculas de polímero no estado sólido é estudado através de sua morfologia, principalmente através da descrição fenomenológica das estruturas encontradas nas amostras destes materiais. A morfologia é um registro da história passada de uma amostra, a qual se suficientemente entendida pode ser útil para revelar informações sobre suas condições de cristalização, sobre tratamentos térmicos ou deformação a que tenha sido submetida, além de indicações sobre certas propriedades intrínsecas, tal como a faixa de massa molecular da mesma. Atualmente, uma ênfase tem sido direcionada ao entendimento da relação da estrutura e morfologia dos polímeros semi-cristalinos com suas propriedades.

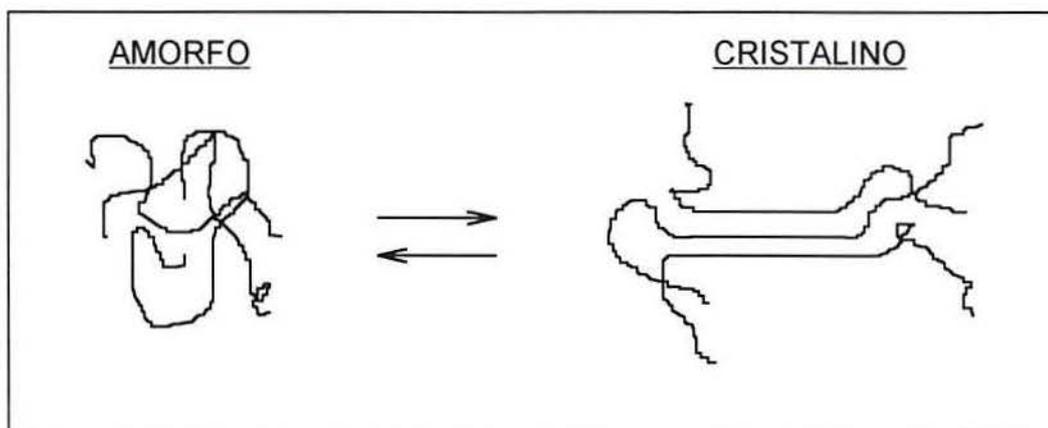
As moléculas poliméricas podem existir em dois estados distintos: o estado amorfo e o estado cristalino. Estes dois estados caracterizam-se pela conformação das cadeias individualmente e pela organização destas relativamente umas às outras.

O estado líquido é o estado de desordem molecular, no qual as cadeias poliméricas adotam uma conformação estatística aleatória; os centros de massa das moléculas encontram-se aleatoriamente distribuídos relativamente uns aos outros. Todas as propriedades termodinâmicas e estruturais observadas neste estado são aquelas comumente referidas a de um líquido, porém um líquido de alta viscosidade. O estado líquido em polímeros é usualmente denominado como sendo o “estado amorfo” e caracteriza-se por possuir ordem somente de curto alcance.

O estado cristalino, ou estado ordenado, caracteriza-se por possuir um arranjo tridimensional e regular ao longo de pelo menos uma parte das cadeias poliméricas. Tais sistemas ordenados difratam raios-X na maneira convencional e demonstram todas as propriedades características ao estado cristalino. Sob condições adequadas, todas as cadeias poliméricas com razoável regularidade estrutural são capazes de cristalizar. A partir da estruturação das unidades monoméricas e de seu arranjo ao longo da cadeia polimérica, estabelece-se um grau de ordenação mais complexo, devido a interação espacial das macromoléculas, ou dos segmentos que se dobram em uma mesma macromolécula. Este grau de ordenação pode criar uma ordem tridimensional e portanto um retículo cristalino real<sup>17</sup>.

Existem muitas diferenças entre as propriedades do estado amorfo e do estado cristalino. Por exemplo, o estado cristalino é muito mais rígido e apresenta menor elasticidade que o estado amorfo. Diferenças no espectro de raios-X, bem como de propriedades termodinâmicas destes estados são também observadas. O controle da estrutura de um material permite o controle de suas propriedades, o qual é de muito interesse em sua aplicação e uso

final. A diferença entre as conformações moleculares referentes aos dois estados encontra-se ilustrada esquematicamente na figura 2.3, a seguir.



**Fig. 2.3:** Diagrama esquemático ilustrando as diferenças de conformação entre o estado amorfo e o estado cristalino<sup>17</sup>. As linhas retas representam conformações ordenadas.

No caso de moléculas de hidrocarbonetos constituídas por menos de 100 átomos de carbono por molécula, a cristalização ocorre muito rapidamente quando a temperatura de fusão de equilíbrio é abaixada apenas infinitesimalmente. No caso de polímeros, a cristalização irá ocorrer bem abaixo do ponto de fusão, devido ao fato de as cadeias serem bem mais longas e além disto por não possuírem todas o mesmo número de carbonos por molécula, sendo caracterizadas por uma distribuição de comprimentos de cadeia. Como consequência, os polímeros constituem-se em sistemas policristalinos, que na verdade apresentam-se parcialmente cristalinos ou semi-cristalinos, onde o estado cristalino e o estado amorfo coexistem.

A estrutura cristalina, bem como a morfologia a ela associada, é uma questão complexa e as características estruturais e morfológicas determinam as propriedades reais do polímero. O fato de os polímeros cristalizarem apenas parcialmente e sob condições fora do equilíbrio representa um problema básico. Portanto, para descrever e compreender suas propriedades é necessário compreender que trata-se de um sistema morfológicamente complexo que encontra-se fora do equilíbrio. Estas considerações levam aos aspectos atuais da problemática que envolve o estado cristalino em polímeros, ou seja, a relação entre sua

estrutura e propriedades. A figura 2.4 é uma representação que ilustra a inter-relação entre os vários temas que estão envolvidos nesta problemática. Pode-se dizer que essencialmente todas as propriedades são controladas pela morfologia molecular, que por sua vez é determinada pelos mecanismos de cristalização. Tais mecanismos são deduzidos a partir de estudos detalhados sobre a cinética de cristalização, que também depende das condições de equilíbrio para ser analisada apropriadamente, ou seja, o estudo da termodinâmica também se faz necessário. Todos estes aspectos estão estreitamente interligados e dificilmente algum destes pode ser examinado isoladamente.



**Fig. 2.4:** Representação dos diferentes aspectos envolvidos no estudo de polímeros semi-cristalinos<sup>17</sup>.

Com o conhecimento sobre os diferentes aspectos relacionados à problemática, o foco de interesse concentra-se aqui principalmente na relação entre a morfologia molecular e as propriedades de homopolímeros cristalizados a partir de seu estado fundido.

A compreensão da estrutura e morfologia de um polímero pode ser simplificada examinando-se diferentes estruturas hierárquicas: a célula unitária, o cristalito e estruturas a ele associadas e por fim as estruturas supermoleculares, ou superestruturas. As estruturas de célula unitária são essencialmente as mesmas da cristalografia convencional para substâncias de baixo peso molecular. A descrição da estrutura do cristalito, resultante da natureza policristalina do sistema, envolve uma descrição da estrutura dos cristalitos reais, da zona ou

região interfacial entre os mesmos e das interconexões entre os cristalitos, se estas existirem. As superestruturas referem-se à organização dos cristalitos em estruturas ainda maiores.

Observa-se então a coexistência de várias unidades morfológicas em polímeros semi-cristalinos, as quais diferem em tamanho por vários graus de magnitude, de dimensões de espaçamento interatômico até dimensões macroscópicas. Regiões amorfas com propriedades elásticas encontram-se sempre presentes, resultando numa estrutura bastante complexa que se observa somente em polímeros. Distinguir-se entre os vários tipos de unidades estruturais não é tão simples, no entanto estas unidades são frequentemente agrupadas do ponto de vista morfológico, considerando-se suas dimensões. Uma visão geral destas estruturas com suas respectivas faixas de dimensão pode ser visualizada na tabela 2.1, a seguir.

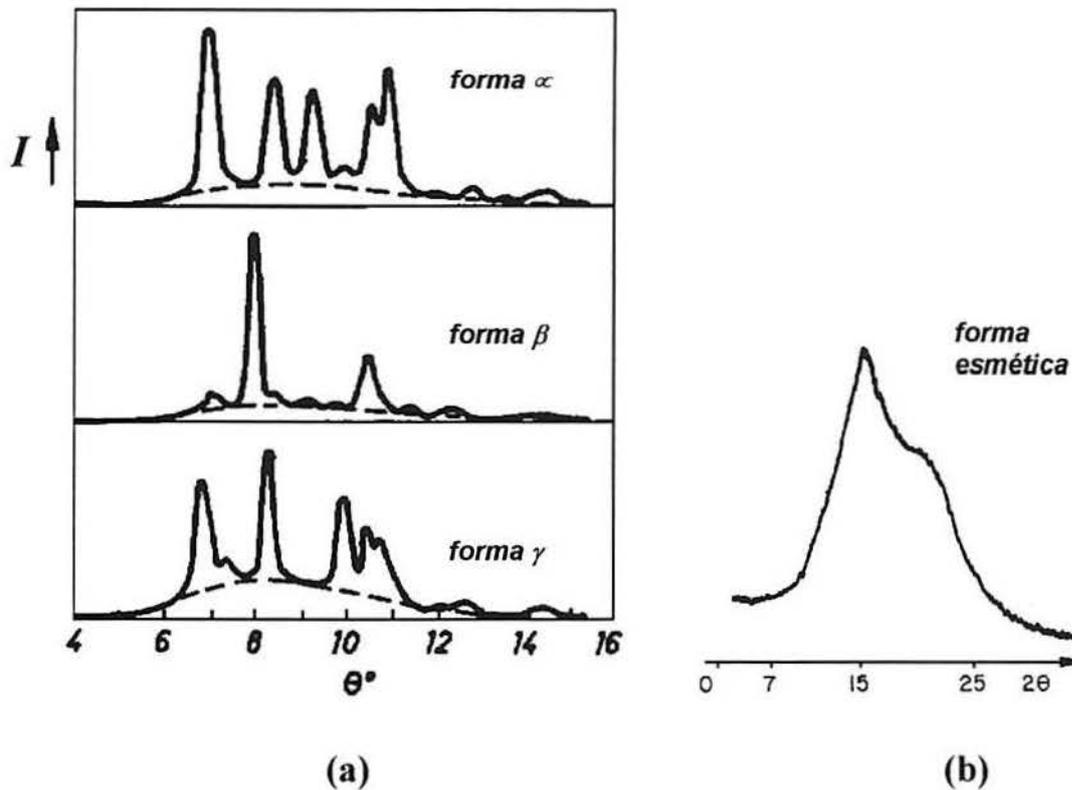
**Tab. 2.1:** Visão geral das diferentes estruturas poliméricas com respeito às suas dimensões<sup>17</sup>.

	<b>Estrutura atômica dentro da estrutura cristalina</b>	<b>Estrutura molecular</b>	<b>Estrutura super-molecular</b>
<b>Dimensão</b>	$10^{-8} - 10^{-7}$ cm	$10^{-7} - 10^{-5}$ cm	$10^{-6} - 10^{-1}$ cm
<b>Nível</b>	Nível de raios-X		Nível óptico
<b>Estrutura</b>	Estrutura de rede	Tamanho, forma e ordem dos cristalitos	Esferulitas ou outras superestruturas

O polipropileno isotático utilizado comercialmente pode apresentar uma diversidade de formas cristalinas em sua estrutura. Considerando-se sua estrutura de rede, tem sido observado que este material demonstra polimorfismo, podendo apresentar-se nas formas cristalográficas alfa, beta e gama, sempre com a mesma conformação da cadeia em hélice 3/1. A principal forma cristalina, termodinamicamente mais estável e também a mais comumente encontrada em artefatos comerciais é a forma alfa, cuja célula unitária é monoclinica. A forma beta<sup>18</sup>, de célula unitária hexagonal, pode ser gerada por cristalização isotérmica num intervalo aproximado de temperaturas entre 100 - 130 °C ou por cristalização sob cisalhamento. Costuma formar-se durante processamentos a baixas temperaturas, como estiramento e orientação de filmes. A forma gama<sup>19</sup> (célula unitária triclinica) é favorecida pela cristalização

sob condições de alta pressão. Por aquecimento, as formas beta e gama podem transformar-se na alfa. Condições de rápido resfriamento do polímero no estado fundido também podem criar o chamado estado esmétrico ou forma esmétrica<sup>20</sup>, que corresponde a uma ordem intermediária entre os estados cristalino e amorfo. O aquecimento da forma esmétrica até 70 °C ou mais resulta na cristalização do material.

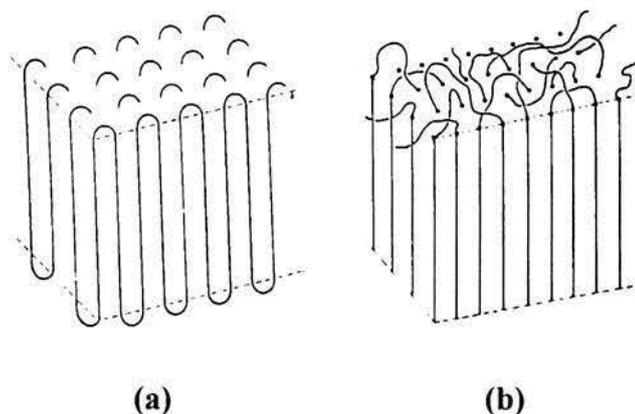
Difratogramas de raios-X típicos de polipropileno, caracterizando as diferentes formas cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  e também a forma esmétrica que podem ser encontradas no polímero, estão representados nas figuras 2.5.a<sup>21</sup> e 2.5.b<sup>20</sup>.



**Fig. 2.5:** Difratogramas de raios-X típicos, indicando o polimorfismo encontrado em polipropileno; (a) formas cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ <sup>21</sup>, (b) forma esmétrica<sup>20</sup>.

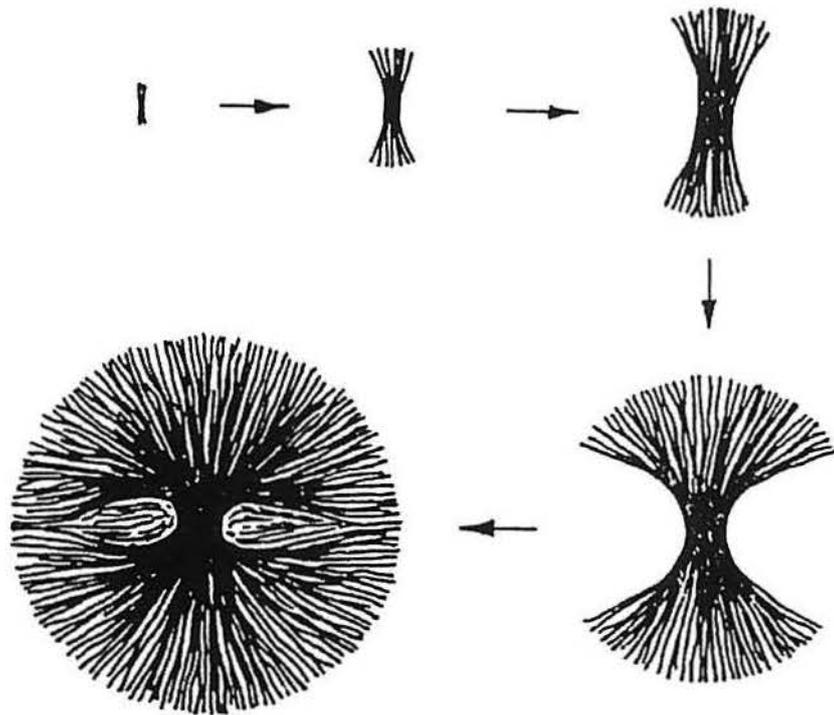
Na seqüência hierárquica de ordenação estrutural, a fase cristalina do polipropileno é constituída por macromoléculas que dobram-se repetidamente em si mesmas formando uma ordem tridimensional e dando origem a estruturas comumente encontradas em polímeros: as lamelas (fig. 2.6), cujos tamanhos são função das condições de cristalização<sup>17,22</sup> e são da ordem de 10 nm de espessura. Existem muitos modelos propostos para a organização das lamelas<sup>22,23</sup>.

Dois modelos bastante conhecidos são o “modelo de reentrância adjacente com dobras regulares” e o “modelo de reentrância não adjacente com dobras irregulares” (figuras 2.6.a e 2.6.b). Este último modelo, proposto por Flory e Yoon<sup>24</sup> em meados dos anos 70, é bastante aceito para polímeros semi-cristalinos e considera que os cristais lamelares encontram-se abundantemente interligados por moléculas de conexão ou de ligação entre estes, sendo que estas conexões provêm das cadeias que emanam de uma lamela e ingressam em outra e também por entrelaçamentos envolvendo cadeias que retornam a uma mesma camada cristalina após passagem destas por uma porção da região amorfa adjacente.



**Fig. 2.6:** Diagramas esquemáticos das possíveis estruturas de cadeia que constituem um cristalito lamelar<sup>17</sup>. (a) Modelo de dobras regulares; (b) modelo de dobras irregulares.

Um grau de ordenação superior pode ser alcançado pela formação de agregados cristalinos, as chamadas esferulitas<sup>17,25-27</sup>, cujas dimensões podem variar de poucos micra até 100  $\mu\text{m}$ , dependendo das condições de nucleação, cristalização, peso molecular, além da história térmica e mecânica do polímero. Muitos polímeros apresentam esferulitas em sua microestrutura, as quais se formam a partir da cristalização do estado fundido. Como o nome sugere, cada esferulita pode crescer até atingir a forma esférica. Na sua formação, as lamelas crescem em forma de feixe, que se vai curvando nas extremidades para preencher os espaços disponíveis, originando a forma esférica. Um modelo bastante comum do processo de formação de uma esferulita encontra-se representado na figura 2.7, a seguir.



**Fig. 2.7:** Representação esquemática da formação de uma esferulita<sup>26</sup>.

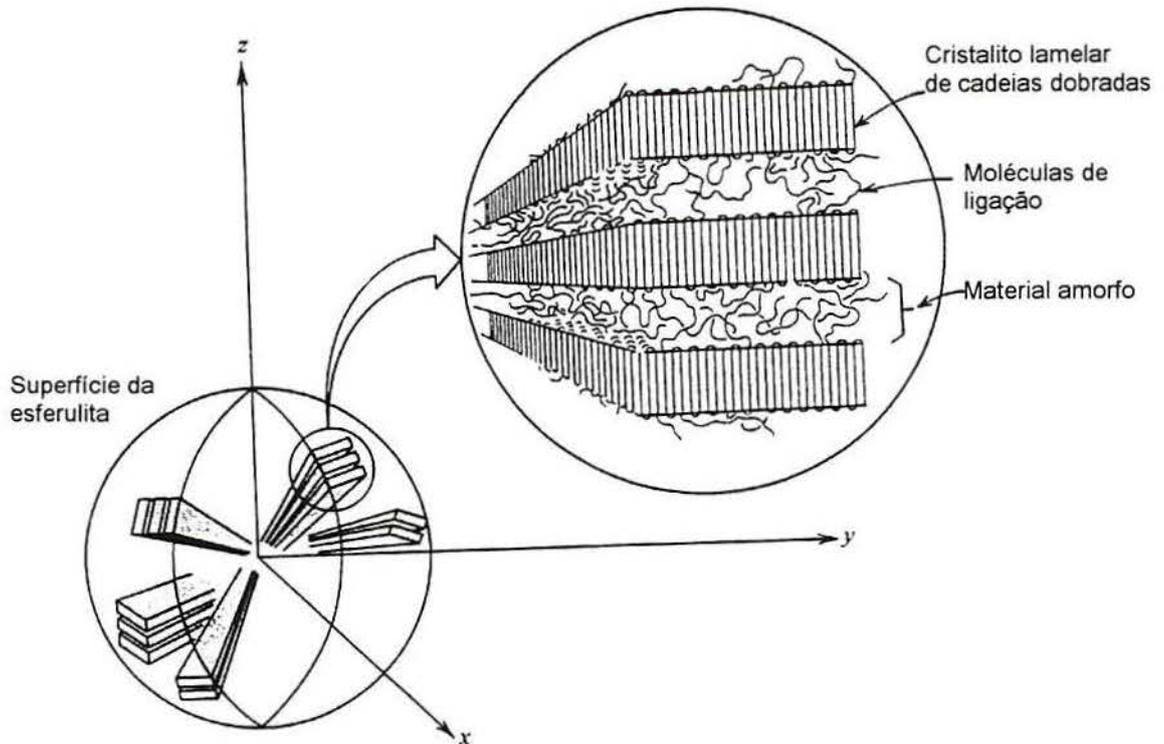
É importante salientar que à medida que a cristalização da estrutura esferulítica atinge a fase final, as extremidades das esferulitas adjacentes começam a ir de encontro umas as outras, formando contornos ou fronteiras aproximadamente planas entre elas e transformando as esferulitas, que mantinham uma forma esférica antes da fase final, em estruturas com formas aproximadamente poliedrais. Estes contornos podem ser observados nas fotomicrografias de i-PP apresentadas no capítulo 4 deste trabalho, que se refere a parte de resultados e discussão, principalmente nas figuras 4.1.a e 4.1.b. A presença de heterogeneidades como cargas e pigmentos, bem como a inclusão de um outro polímero na matriz polimérica original, podem reduzir a regularidade das esferulitas, por obrigarem as lamelas em crescimento a se desviarem de sua direção original.

Feitas algumas considerações sobre a morfologia associada à fase cristalina do polipropileno isotático, é necessário também salientar-se a importância da fase amorfa na estrutura do polímero, que lhe confere o caráter semi-cristalino. Na fase amorfa não ocorre

nem mesmo a existência de hélices, embora seja possível constatar-se um certo grau de ordem por difração de raios-X, talvez pela existência de curtos segmentos paralelos<sup>28</sup>. Em um polímero semi-cristalino, a fase amorfa localiza-se nas moléculas de baixa regularidade espacial, incapazes de cristalizar, nas cadeias curtas excluídas dos cristais, nas dobras de cadeia, nos laços e entrelaçamentos de cadeias entre lamelas, nas moléculas de ligação entre lamelas, nas extremidades livres de cadeia que se prolongam para fora das lamelas, etc<sup>29</sup>. Moléculas na fase amorfa não fundem, uma vez que o processo de fusão está associado a cristais. No entanto, a fase amorfa apresenta uma importante transição térmica que é a transição vítrea ( $T_g$ ). A transição vítrea é bem definida e ocorre geralmente num intervalo de poucos graus. Abaixo da  $T_g$ , ou na região vítrea, os polímeros comportam-se como vidros rígidos e possuem propriedades de maior dureza; acima da  $T_g$ , ou na região elastomérica, os polímeros apresentam características de maior elasticidade e flexibilidade<sup>30</sup>. Nesta temperatura ocorrem descontinuidades na capacidade térmica, no coeficiente de expansão térmica e no coeficiente de compressibilidade do material<sup>31,32</sup>. A  $T_g$  do PP atático, incapaz de cristalizar, situa-se em torno de  $-10$  a  $-20$  °C<sup>33,34</sup>. No caso do PP isotático comercial, a presença da fase cristalina eleva a  $T_g$  em alguns graus, pois a mobilidade dos segmentos de cadeia da região amorfa próxima aos cristais fica restringida.

Detalhes de um modelo para a estrutura esferulítica estão ilustrados esquematicamente na figura 2.8. Observa-se nesta figura que os cristais lamelares de cadeias dobradas (lamelas) estão separados por material amorfo e também a existência de moléculas de ligação entre lamelas adjacentes que atravessam a região amorfa interlamelar.

Alguns polímeros podem formar diferentes tipos de esferulitas, dependendo das condições de cristalização, e estas apresentam um valor positivo ou negativo de birrefringência. O polipropileno é um exemplo típico e, segundo a classificação de Padden e Keith<sup>35</sup>, quatro tipos são identificados em amostras cristalizadas isotermicamente a diferentes temperaturas abaixo do ponto de fusão. Esta classificação baseia-se então nas temperaturas de cristalização isotérmica e nos valores de birrefringência. No entanto, a grande maioria das esferulitas observadas não pertence a nenhum destes quatro tipos ideais e sim a uma mistura destes, exibindo uma distribuição aleatória de regiões birrefringentes positivas e negativas na forma cristalina alfa. A classificação refere-se às formas cristalinas alfa e beta, não incluindo a forma gama.



**Fig. 2.8:** Representação esquemática de detalhes estruturais de uma esferulita<sup>23</sup>.

As estruturas esferulíticas em polímeros são consideradas muitas vezes como análogas às estruturas de grão que se observam em metais policristalinos e materiais cerâmicos. No entanto, conforme foi mencionado anteriormente, cada esferulita é composta de diferentes cristais lamelares, além de possuir material amorfo entre eles.

Modificações da textura esferulítica também são frequentemente encontradas em materiais poliméricos de uso comercial. É o caso do fenômeno de transcristalização que resulta do crescimento paralelo de lamelas a partir de núcleos que se localizam em uma superfície plana, como por exemplo a parede fria de um molde, que pode gerar lamelas crescendo paralelamente para o interior da amostra. Muitos trabalhos têm sido referidos na literatura sobre o fenômeno de transcristalização<sup>36-38</sup> em polímeros.

Um importante parâmetro associado aos aspectos morfológicos em polímeros semi-cristalinos é o grau de cristalinidade, ou seja, a determinação da fração cristalina presente no sistema. A cristalinidade dos polímeros depende de sua história térmica e mecânica, e o seu valor influencia a processabilidade e outras propriedades, físicas e mecânicas. Porém, este aspecto será abordado mais detalhadamente na seção 2.4 deste capítulo.

## 2.1.4 A fusão de polímeros semi-cristalinos

### 2.1.4.1 Aspectos gerais

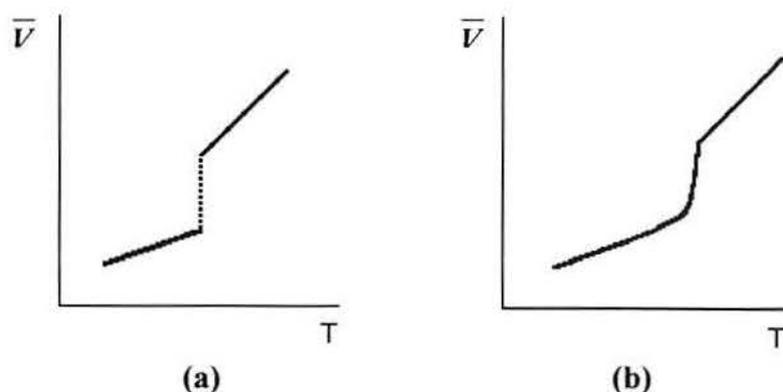
Do ponto de vista da termodinâmica clássica, a transformação do estado sólido para o estado líquido é considerada uma transição de fase de primeira ordem<sup>39,40</sup>, pois caracteriza-se por apresentar descontinuidades nas primeiras derivadas parciais da energia livre molar de Gibbs  $\bar{G}$  no ponto de transição. As funções entropia molar  $\bar{S}$  e volume molar  $\bar{V}$  são as derivadas primeiras de  $\bar{G}$  e uma transição de primeira ordem pode então ser definida como sendo um processo em que  $\bar{G}$  varia continuamente, mas suas derivadas primeiras

$$\bar{S} = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

e

$$\bar{V} = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T \quad (2.2)$$

são funções descontínuas. Um processo idealizado de fusão em polímeros semi-cristalinos pode ser comparado com uma situação real<sup>31</sup> na figura 2.9, mostrada a seguir. Idealmente, os polímeros semi-cristalinos deveriam exibir um comportamento de fusão semelhante ao representado na figura 2.9.a, onde o volume apresenta uma variação abrupta e descontínua exatamente na temperatura de fusão. Observa-se também que o coeficiente de expansão térmica aumenta acima da temperatura de fusão, que pode ser visualizado nestas figuras pelo aumento da declividade da função  $\bar{V}$  nesta região. Na realidade, os polímeros semi-cristalinos apresentam em sua estrutura cristalina uma faixa de distribuição de tamanhos de cristalitos e também de distribuição de perfeição destes cristalitos, o que faz com que a fusão da maioria destes materiais ocorra dentro de um intervalo de temperatura de vários graus, dependendo de sua estrutura molecular, massa molecular, índice de dispersão, história térmica e mecânica.



**Fig. 2.9:** Comportamento dilatométrico da fusão de um polímero<sup>31</sup>; (a) ideal, (b) real.

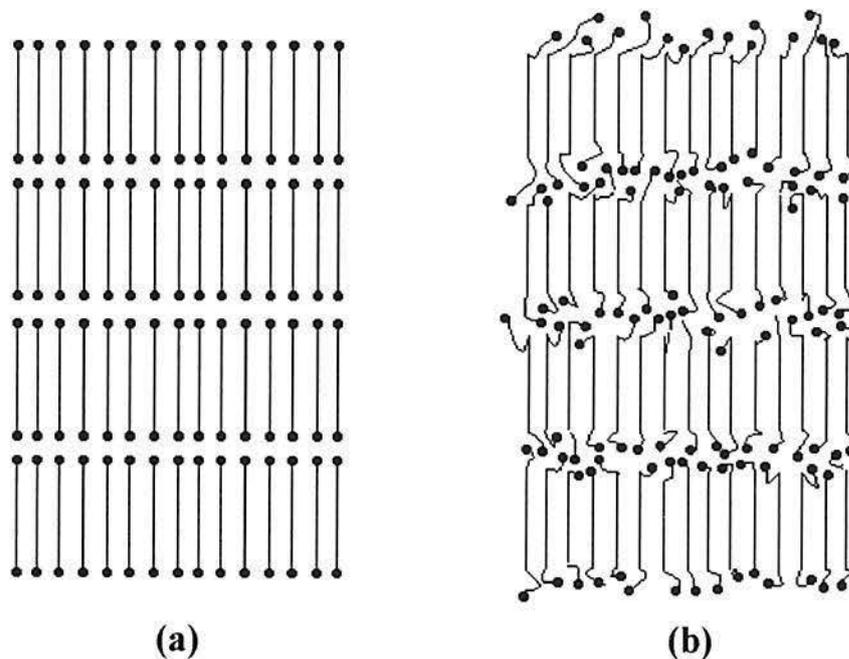
A variação de energia livre de Gibbs molar para o processo de fusão,  $\overline{\Delta G}_m$ , é dada pela equação

$$\overline{\Delta G}_m = \overline{\Delta H}_m - T_m^\circ \overline{\Delta S}_m = 0 \quad (2.3)$$

onde  $\overline{\Delta H}_m$  e  $\overline{\Delta S}_m$  representam as variações de entalpia e entropia molares de fusão, respectivamente. À temperatura de fusão,  $T_m^\circ$ ,  $\overline{\Delta G}_m = 0$  e portanto

$$T_m^\circ = \frac{\overline{\Delta H}_m}{\overline{\Delta S}_m} \quad (2.4)$$

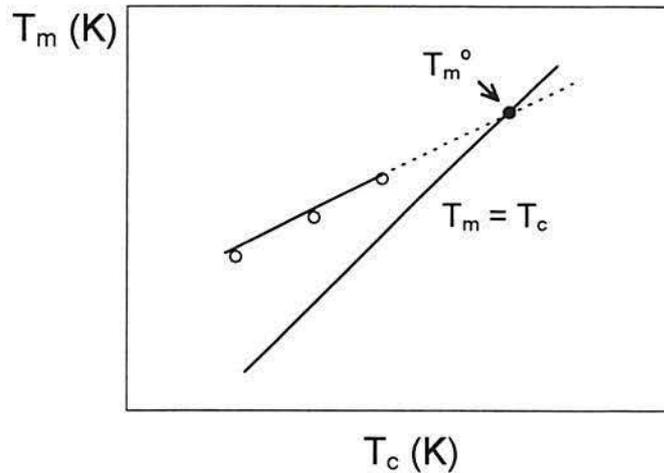
Conseqüentemente, um aumento da temperatura de fusão irá ocorrer quando houverem acréscimos de entalpia e/ou decréscimos de entropia. Moléculas de alcanos normais, bem como oligômeros, fundem numa faixa bem mais estreita de temperatura, pois estas possuem todas o mesmo tamanho e as terminações de cadeia encontram-se emparelhadas. No caso dos polímeros em geral, mesmo quando estes são bem fracionados, as moléculas individuais não possuem exatamente o mesmo comprimento e as terminações de cadeia possuem conformações desordenadas. Representações esquemáticas destas duas situações são mostradas nas figuras 2.10.a e 2.10.b, a seguir.



**Figura 2.10:** Representação esquemática de cristallitos compostos por cadeias estendidas; (a) n-alcenos com terminações de cadeia emparelhadas, (b) frações poliméricas com terminações de cadeia com conformações desordenadas<sup>17</sup>.

Devido à mobilidade limitada das longas cadeias poliméricas, os polímeros não atingem suas conformações de equilíbrio dentro de um tempo finito. Assim, a fim de descrever completamente o estado de um sistema seria necessário conhecer-se não somente suas variáveis de estado usuais, mas também os parâmetros referentes a sua ordem interna, os quais refletem a história térmica e mecânica do mesmo. Os polímeros semi-cristalinos encontram-se usualmente fora de seu estado de equilíbrio termodinâmico e, portanto, os valores encontrados experimentalmente para suas temperaturas de fusão não correspondem as suas verdadeiras temperaturas de fusão de equilíbrio<sup>41-43</sup>. Hoffman e Weeks<sup>42</sup> desenvolveram um método para obter-se o ponto de fusão de equilíbrio a partir da extrapolação de valores experimentais, em que as diversas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) encontradas experimentalmente são plotadas contra as respectivas temperaturas em que o material cristaliza ( $T_c$ ). A intersecção da extrapolação desta

curva, assim obtida com a linha em que  $T_m = T_c$ , fornece a temperatura de fusão de equilíbrio,  $T_m^0$ . Uma representação gráfica deste método de obtenção da temperatura de fusão de equilíbrio, para um polímero semi-cristalino hipotético, encontra-se na figura 2.11, a seguir.



**Fig. 2.11:** Método de Hoffman e Weeks para obtenção da temperatura de fusão de equilíbrio de um polímero semi-cristalino<sup>42</sup>.

O ponto de fusão de equilíbrio corresponde a uma transição de fase em que o cristal que funde possui um tamanho infinito. Na realidade, os cristalitos individuais que compõem a fase cristalina do polímero possuem dimensões finitas, cujas energias de superfície não podem ser negligenciadas em termos de energia total de um volume considerado. Estas contribuições de diferentes energias de superfície conduzem a uma redução da entalpia de fusão e, por conseguinte, a um decréscimo da temperatura de fusão, conforme mostra a equação (2.5). A equação desenvolvida por Thomson e Gibbs<sup>41,42</sup> é útil para estimar-se a temperatura de fusão real do polímero, em função da espessura dos cristalitos lamelares:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_m^0 \cdot D_c} \right) \quad (2.5)$$

onde  $T_m$  é a temperatura de fusão correspondente a cristaltos lamelares com espessura  $D$ ,  $T_m^\circ$  é a temperatura de fusão de cristais com dimensão infinita,  $\sigma$  é a tensão interfacial do cristalito e  $\Delta H_m^\circ$  a entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas. Esta equação indica que a temperatura de fusão real,  $T_m$ , de um polímero semi-cristalino, se desviará mais acentuadamente da temperatura de fusão de equilíbrio,  $T_m^\circ$ , quanto menor for o tamanho dos cristaltos. Em geral, materiais poliméricos contém uma faixa de diferentes tamanhos de cristaltos, de modo que estes fundem ao longo de um intervalo de temperaturas.

#### 2.1.4.2 A fusão do polipropileno isotático

Wunderlich<sup>43</sup> obteve uma temperatura de fusão de equilíbrio de 187,5 °C para o polipropileno puramente cristalino, obtida por extrapolação a partir da cristalização isotérmica do polímero. Esta temperatura é da ordem de 23-28 °C superior às temperaturas de fusão encontradas para amostras comerciais. Estudos realizados por outros autores<sup>50,52,56</sup> demonstraram que a extrapolação de medidas experimentais de temperaturas de fusão para obter-se a temperatura de fusão de equilíbrio ( $T_m^\circ$ ) para o i-PP, realizados por diferentes métodos, leva a duas faixas de valores encontrados para a  $T_m^\circ$ : uma de (180-187) °C e outra de (200-220) °C. Estes diferentes valores encontrados na literatura fazem com que o valor da temperatura de fusão de equilíbrio do i-PP seja algo ainda discutível.

Conforme foi referido na seção 2.1.3 deste capítulo, o polipropileno apresenta polimorfismo. A forma cristalina mais comumente encontrada em i-PP comercial é a forma alfa, de estrutura de célula unitária monoclinica, sendo que esta também foi a forma encontrada nos materiais sob estudo neste trabalho. Conforme a ordenação “para cima ou para baixo” dos grupos metílicos laterais de cadeia ao longo da hélice, é referido na literatura que a forma alfa pode se diferenciar em alfa 1 (totalmente aleatória) e em alfa 2 (completamente ordenada)<sup>44,45</sup>. Durante lento aquecimento ou durante recozimento, cristais desordenados com relação à distribuição “para cima ou para baixo” dos grupos metílicos, isto é, próximos a alfa 1, podem fundir e recristalizar em cristais mais ordenados, próximos da forma alfa 2<sup>44,46-48</sup>.

O polipropileno isotático pode apresentar múltiplos picos de fusão<sup>45,49</sup>, associados às diferentes formas cristalinas que possam estar presentes neste polímero. Em relação ao polipropileno isotático na forma alfa, vários estudos anteriores demonstraram a possibilidade de

existência de duas endotermas associadas ao processo de fusão deste material<sup>50,51</sup>. A ocorrência de dois picos endotérmicos na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) de amostras de i-PP de alto peso molecular, cristalizadas isotermicamente, sugeriu também a existência de duas diferentes temperaturas de fusão de equilíbrio, 185 °C e 220 °C, dentro dos intervalos citados anteriormente.

Sabe-se que a presença de duplos picos de fusão em i-PP na forma  $\alpha$  pode ser induzida por condicionamento térmico da amostra a determinadas temperaturas<sup>49,52</sup>, pela escolha apropriada da temperatura de cristalização isotérmica ( $130\text{ °C} < T_c < 150\text{ °C}$ )<sup>47</sup>, ou ainda sob determinadas condições experimentais em que é realizada a análise térmica diferencial das amostras: a baixas taxas de aquecimento ( $\leq 5\text{ °C/min}$ )<sup>43</sup> ou em medidas em que a amostra é deformada por estiramento e este é mantido durante a análise<sup>43</sup>, sendo propositadamente impedido o encolhimento durante a fusão. Tentativas de explicar o fenômeno dos duplos picos de fusão e sua possível relação com os aspectos estruturais têm sido amplamente discutidas, apesar de ainda não haver um consenso a este respeito. Alguns autores atribuem o fato somente ao fenômeno de recristalização que ocorre durante a fusão, enquanto outros defendem a ocorrência da fusão de duas espécies distintas, alfa 1 e alfa 2, segregadas previamente durante determinadas condições de cristalização. A origem do fenômeno do duplo pico de fusão em i-PP (forma  $\alpha$ ) foi amplamente discutida em estudos realizados por Samuels<sup>45</sup>. Seus estudos demonstram que a hipótese da existência de diferentes morfologias (cadeias dobradas ou cadeias estendidas; diferentes tipos de esferulitas) pode ser rejeitada. Suas conclusões são as de que, mesmo não sendo completamente esclarecida a origem deste fenômeno, necessariamente duas espécies cristalinas devem estar envolvidas, sejam cristais com diferente grau de ordenação, diferentes tamanhos de cristais ou ainda diferentes tipos de cristais.

## 2.2 “Annealing” ou Recozimento

O termo “annealing” ou recozimento refere-se ao tratamento térmico no qual um material é exposto a uma elevada temperatura durante um certo período de tempo e então lentamente resfriado. Qualquer processo de recozimento consiste de três etapas: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) permanência nesta temperatura e por último (3) resfriamento, normalmente até a temperatura ambiente<sup>23</sup>.

Durante muitos séculos este termo foi empregado no tratamento térmico de cerâmicas, vidros, metais e acerca de uns cinquenta anos é também aplicado à ciência de polímeros. Um largo conhecimento foi acumulado durante os últimos cem anos sobre o recozimento de metais, particularmente o aço. Macroscopicamente, o processo de “annealing” ou de recozimento na área metalúrgica possui o propósito de conferir características de maior ductilidade e flexibilidade ao metal, além de aliviar tensões internas eventualmente presentes. A nível microestrutural, é também empregado com o objetivo de produzir uma microestrutura específica<sup>23,53</sup>. Uma diversidade de tratamentos térmicos de recozimento é possível de ser realizada e estes são caracterizados pelas alterações que são induzidas no material, as quais freqüentemente ocorrem também a nível microestrutural e são responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas no mesmo.

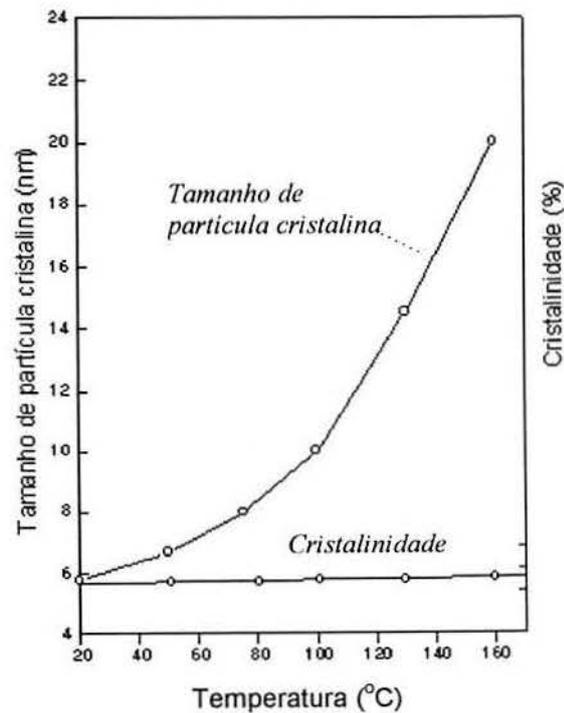
O processo de recozimento na ciência de polímeros é realizado a temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão e em geral é utilizado para reduzir ou remover tensões armazenadas no material, aumentar sua estabilidade dimensional e melhorar suas propriedades físicas e mecânicas<sup>54</sup>. Inicialmente o interesse por este processo foi somente voltado à área industrial, porém atualmente tem sido amplamente estudado a nível acadêmico e muitas vezes é também referido como “envelhecimento físico”<sup>22,55</sup>. Na indústria de plásticos, o recozimento é empregado para aumentar a resistência ao calor e estabilidade dimensional de polímeros amorfos e semi-cristalinos quando expostos a temperaturas elevadas. Também, freqüentemente este processo aumenta a resistência mecânica do polímero e previne fraturas em artefatos com excessivo acúmulo de tensões internas armazenadas. Polímeros amorfos rígidos são recozidos principalmente para promover alívio de tensões internas, enquanto que em polímeros semi-cristalinos mudanças também podem ocorrer na fase cristalina. O processo de recozimento em polímeros semi-cristalinos pode alterar o grau de cristalinidade, a estrutura dos cristais, promover aperfeiçoamento de cristais, aumento da espessura de lamelas, diminuição da concentração de defeitos e também alterações de orientação de partes cristalinas e amorfas destes materiais<sup>56-59</sup>.

Um termo muito utilizado quando se fala sobre recozimento é “recristalização”. Durante o processo de recozimento, a mobilidade das cadeias é aumentada e pode ocorrer uma fusão parcial dos cristalitos que é seguida por recristalização. Porções cristalinas parcialmente fundidas podem cristalizar novamente ou “recristalizar”, utilizando-se das partes cristalinas remanescentes como substrato<sup>53</sup>.

A maioria dos polímeros possuem estrutura fora do estado de equilíbrio. O processo de recozimento os aproxima deste estado, porém o resultado final é ainda uma estrutura bastante

distante do verdadeiro estado de equilíbrio. Um estudo completo sobre o efeito do recozimento em um polímero envolveria uma caracterização do estado inicial metaestável, do estado final menos metaestável, do mecanismo de transformação e ainda informações sobre o estado de equilíbrio como referência. Dificilmente é encontrado na literatura um estudo que inclua todos estes aspectos para uma determinada amostra.

No caso do polipropileno alguns dados interessantes foram encontrados na literatura<sup>41</sup> sobre o efeito do processo de recozimento em uma amostra originalmente na forma esmética. A análise de difratogramas de raios-X permitiu concluir que a cristalinidade do polímero praticamente não varia e o efeito do processo de recozimento manifesta-se como um aumento contínuo do tamanho das partículas cristalinas. Estas informações são registradas no gráfico representado na figura 2.12, observando-se que enquanto a cristalinidade da amostra permanece praticamente constante, o tamanho de partícula cristalina aumenta de 5,8 nm para 20 nm. Durante o processo de recozimento desta amostra de PP, é predominantemente o tamanho de partícula cristalina que varia e este é considerado o fator responsável pelas mudanças observadas em suas propriedades.



**Fig. 2.12:** Dependência da cristalinidade e do tamanho de partícula cristalina com a temperatura de recozimento<sup>41</sup>. A amostra de PP encontrava-se na forma esmética.

## 2.3 Deformação em polímeros semi-cristalinos

Nesta seção serão abordados alguns aspectos sobre as características apresentadas pelos materiais poliméricos semi-cristalinos frente ao processo de deformação e também breves comentários sobre os modelos mais aceitos atualmente. Algumas considerações termodinâmicas sobre a energia envolvida neste processo e suas implicações nas modificações morfológicas e estruturais do sistema, bem como uma revisão de literatura sobre estudos referentes à deformação plástica em polímeros semi-cristalinos, com ênfase à deformação plástica por compressão, serão também apresentadas.

### 2.3.1 Polímeros semi-cristalinos: materiais viscoelásticos

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos, os quais possuem características intermediárias entre um sólido elástico e um fluido viscoso<sup>30,60,61</sup>. Os materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipá-la, enquanto que um fluido viscoso possui a capacidade de dissipar a energia, mas não para armazená-la. A teoria clássica da elasticidade considera um material perfeitamente “elástico” como aquele que obedece a Lei de Hooke, cuja hipótese básica é a relação linear entre uma tensão aplicada e a deformação sofrida uniaxialmente por um sólido elástico ideal. A teoria clássica da hidrodinâmica diz respeito aos fluidos viscosos, os quais, de acordo com a Lei de Newton, uma tensão aplicada é sempre diretamente proporcional à taxa de deformação, porém independe da deformação em si. Os conceitos de material perfeitamente elástico e de material perfeitamente viscoso constituem situações idealizadas da matéria, embora o comportamento de muitos sólidos aproxime-se da Lei de Hooke para deformações infinitesimais e muitos líquidos apresentem comportamento Newtoniano para taxas infinitesimais de deformação, desvios acentuados são observados principalmente quando o material é submetido a grandes deformações. Os materiais viscoelásticos comportam-se mecanicamente entre estas duas situações ideais, sendo denominados como materiais viscoelásticos. Uma das características mais importantes de certos polímeros é que estes podem exibir toda uma faixa de propriedades intermediárias entre estas situações limites, uma vez que ocorre a dependência de suas propriedades mecânicas com o tempo e a temperatura.

A descrição do comportamento de materiais viscoelásticos é um tema bastante complexo, uma vez que os polímeros são constituídos de moléculas grandes e de estruturas complexas, o que dificulta uma análise matemática de seu comportamento. Por conseguinte, é necessário adotar-se o uso de modelos estruturais simplificados que possuem um limite de validade e por extensão os resultados a partir destes deduzidos. A estrutura matemática do modelo adotado depende basicamente das características e propriedades que envolvem um determinado sistema, para poder expressá-las através de equações que descrevam seu comportamento. Existem muitas dificuldades de encontrar-se uma equação de caráter geral, de forma que todos os efeitos ligados a este sistema possam ser explicados através desta equação, além de que também possa descrever casos particulares.

Os materiais viscoelásticos podem exibir um comportamento viscoelástico linear ou não linear. Quando a deformação sofrida e a taxa de deformação forem infinitesimais e as relações tensão-deformação, dependentes do tempo, podem ser previstas e descritas em termos de equações diferenciais lineares com coeficientes constantes, considera-se que o material apresenta comportamento viscoelástico linear<sup>61,62</sup>. Na maioria das aplicações práticas, os materiais situam-se fora das condições de linearidade e estes apresentam então um comportamento viscoelástico não linear. Até o presente momento não existe uma representação adequada que descreva o comportamento viscoelástico não linear e que explique o significado físico das origens deste comportamento<sup>30,60,61</sup>. Para abordar este problema são propostas muitas vezes equações empíricas relacionando a tensão, deformação e o tempo, muito úteis no tratamento de dados experimentais, mas sem contudo revelar sobre a essência ou natureza do fenômeno. Equações constitutivas de caráter genérico também têm sido propostas, no entanto a formulação matemática é bastante complicada e muitas vezes de difícil aplicação para problemas específicos<sup>63,64</sup>.

O comportamento de sistemas viscoelásticos e sua resposta quando sujeitos a ação de diferentes tipos de forças externas é um tema que têm sido extensivamente estudado nas últimas décadas e ainda representa uma grande fatia dos esforços de pesquisa nesta área.

Materiais poliméricos deformados plasticamente envolvem grandes deformações, onde o comportamento viscoelástico é não linear. Até o presente momento não foi proposto um modelo adequado que descreva este comportamento e que explique o significado físico de suas origens. A abordagem deste problema tem sido realizada através de modelos empíricos ou teóricos. O tratamento empírico de dados experimentais leva a equações que relacionam a tensão, deformação e o tempo como variáveis, equações estas que muitas vezes podem ser úteis na

descrição de determinados problemas, porém nada revelam sobre a essência do fenômeno da não linearidade e aplicam-se somente a situações particulares. Por outro lado, os modelos teóricos propostos para explicar o comportamento viscoelástico não linear encontrados na literatura são de caráter extremamente genérico, com tratamento matemático bastante complexo e de difícil aplicação prática.

### 2.3.2 Considerações termodinâmicas

Uma vez que os polímeros são materiais viscoelásticos, estes, quando deformados, possuem características tanto de armazenar energia como de dissipá-la na forma de calor<sup>30,60,61</sup>. Particularmente, quando um material polimérico semi-cristalino, que se encontra numa temperatura intermediária entre sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ), é submetido a uma grande deformação mecânica por uma determinada força de compressão, imediatamente removida após sua aplicação, as seguintes situações podem ocorrer:

- a parcela de energia dissipada como calor provoca um aumento significativo da temperatura do material, como resultado da conversão de energia mecânica em energia térmica<sup>65,66</sup>;
- a parcela de energia mecânica que é armazenada pelo sistema é responsável por alterações na estrutura interna do material, como variações de cristalinidade e alterações conformacionais nas cadeias poliméricas e também pelo aparecimento de tensões internas.

O efeito térmico que acompanha o processo de deformação nas condições acima referidas promove mudanças internas no sistema, através de aumentos locais de temperatura. Estes aumentos locais de temperatura são utilizados para explicar o escoamento que ocorre em polímeros semi-cristalinos durante a deformação segundo o modelo proposto por Flory e Yoon<sup>24</sup>, que considera que a elevação de temperatura causa fusão parcial dos cristalitos seguida de posterior recristalização, sendo então responsável pelo escoamento. Este modelo será apresentado com mais detalhes no próximo item.

A energia que fica armazenada no sistema quando este é deformado pode causar mudanças de fase significativas, pois os polímeros semi-cristalinos caracterizam-se por estruturas internas complexas e alterações conformacionais podem ocorrer através de processos internos que absorvem parte da energia mecânica que é adicionada ao sistema. Trabalhos anteriores<sup>1-5</sup>

demonstraram que a situação de deformação plástica imposta ao polímero, fica “gravada” como uma forma de “memória”, chamada de “memória termomecânica”, e produzindo um sistema em estado de não equilíbrio termodinâmico, que fica em contínuo processo de relaxação. A liberação desta energia em um tempo infinitamente longo aproximaria o material à sua situação original, anterior à deformação. Uma sistematização do tema com base na análise de parâmetros experimentais<sup>4</sup> obtidos por técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, difração de raios-X, análise térmica e densimetria levou à proposta de um modelo teórico para explicar o comportamento da capacidade térmica de materiais poliméricos semi-cristalinos após deformação<sup>11,12</sup>. O modelo teórico proposto baseia-se em considerações teóricas de Einstein-Debye-Brillouin<sup>13</sup> para sólidos cristalinos, adaptadas a sistemas semi-cristalinos, e explica que a deformação mecânica de um material sólido semi-cristalino é acompanhada por uma perturbação da morfologia do sistema, além de abranger os seguintes aspectos:

- modificação de propriedades termodinâmicas devido à deformação mecânica, ou seja, deslocamento de um estado termodinâmico inicial para um novo estado meta-estável, evidenciada através da mudança da capacidade térmica ( $C_p$ ), expansividade térmica ( $\alpha$ ) e compressibilidade ( $\beta$ ) do material;
- tendência do sistema de recuperar seu estado original através de um processo de relaxação, o qual é função da temperatura e envolve uma recuperação parcial da forma original da amostra, bem como de suas propriedades termodinâmicas e morfologia iniciais.

### 2.3.3 Deformação plástica em polímeros semi-cristalinos

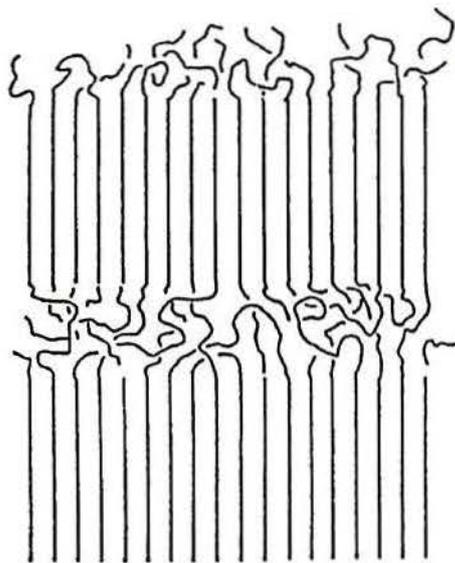
A deformação plástica de polímeros semi-cristalinos tem sido estudada sob muitos aspectos no passado. Sabe-se que os principais mecanismos envolvidos no processo são de natureza cristalográfica<sup>8,67,68</sup>. No entanto, a deformação plástica em polímeros semi-cristalinos é um processo bastante complexo, pois envolve adicionalmente vários outros mecanismos de deformação específicos para determinadas morfologias. Devido a complexidade da morfologia destes sistemas os mecanismos de deformação ainda não são completamente entendidos e muitas questões permanecem em aberto, apesar de terem sido realizados muitos trabalhos nesta área nos últimos trinta anos.

Muitos estudos anteriores foram realizados sobre as modificações estruturais causadas por deformação por tração uniaxial ou estiramento, levados por estímulo tecnológico para explicar processos associados a orientação por estiramento. No estiramento de um espécime cilíndrico, a força de alongação aplicada causa um aumento da dimensão axial e um conseqüente decréscimo da dimensão radial, ocorrendo a formação de estrangulamentos ou “necks”. Particularmente, a deformação por estiramento a frio do polietileno de alta densidade tem sido exaustivamente estudada<sup>67-69</sup>. A deformação por compressão tem sido estudada em muito menor extensão, mas é de igual importância atualmente, tanto do ponto de vista tecnológico como acadêmico. A equipe dos professores Argon e Cohen<sup>6-10,69</sup> tem desenvolvido vários estudos envolvendo aspectos relacionados a alterações morfológicas induzidas por deformação plástica por compressão em polímeros semi-cristalinos e à interpretação das observações em termos da atividade dos mecanismos de deformação associados aos componentes cristalinos e amorfos do sistemas. Estes trabalhos referem-se ao comportamento de polímeros semi-cristalinos como polietileno, poli(etilenotereftalato) e nylon quando deformados em temperaturas próximas às suas respectivas temperaturas de fusão. A deformação por compressão pode ser realizada de diferentes maneiras: por cisalhamento, por compressão uniaxial e também pela chamada deformação plana por compressão, que também foi a empregada no presente estudo. No entanto, a deformação do material semi-cristalino aqui estudado, o polipropileno isotático, é realizada à temperatura ambiente, temperatura esta bastante afastada do ponto de fusão do material. Estudos realizados por Lima, Villeti e Samios sobre a compressão uniaxial de polímeros semi-cristalinos como polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno isotático (i-PP), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), à temperatura ambiente, com enfoque principal na mudança de suas propriedades termodinâmicas, foram recentemente publicados<sup>4</sup>. Garcia e Samios também publicaram recentemente um estudo sobre o comportamento termomecânico de HDPE e PVDF quando submetidos à deformação plana por compressão à temperatura ambiente<sup>5</sup>.

Quanto aos aspectos relacionados aos mecanismos envolvidos no processo de deformação, existem na literatura dois modelos básicos que foram propostos para polímeros semi-cristalinos.

Flory e Yoon<sup>24</sup> propuseram o chamado modelo morfológico de “reentrança não adjacente com dobras irregulares” para polímeros semi-cristalinos, o qual estabelece que os cristais lamelares encontram-se abundantemente interligados. As conexões provêm não somente das cadeias que emanam de uma lamela e ingressam em outra, mas também pelos entrelaçamentos

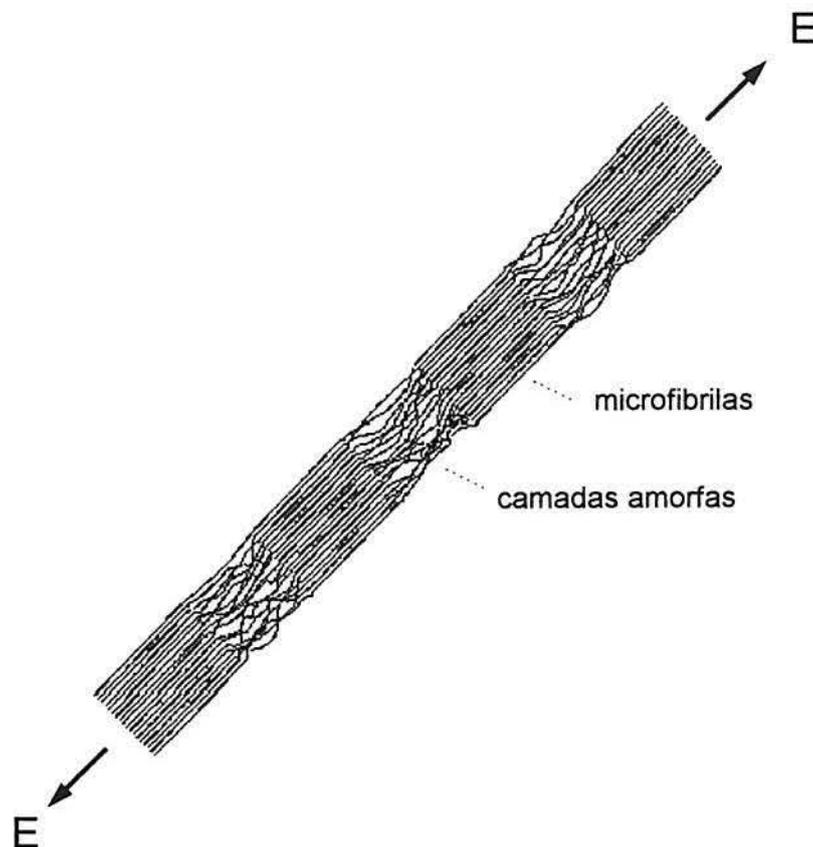
envolvendo cadeias que retornam a uma mesma camada cristalina após passagem destas através de uma porção da camada amorfa adjacente. Uma representação esquemática bidimensional deste modelo encontra-se na figura 2.13. Uma vez que as cadeias localizadas nas vizinhanças dos cristalitos encontram-se muito enoveladas, impedindo o movimento dos cristalitos, o modelo permite a importante conclusão de que as deformações irreversíveis, tais como aquelas que ocorrem no caso em que polímeros semi-cristalinos são plasticamente deformados, ocasionariam necessariamente a ruptura das cadeias ou a destruição de regiões cristalinas pré-existentes, ou seja, a fusão parcial destas regiões. Como não é observado um decréscimo apreciável no peso molecular do polímero, a primeira alternativa pode ser desconsiderada e a fusão parcial de regiões cristalinas como resposta a tensões locais, seguida de subsequente recristalização, representa o principal efeito segundo este modelo. A recristalização ocorre imediatamente após a fusão com o relaxamento da tensão aplicada, gerando novos cristalitos orientados na direção da tensão aplicada.



**Fig. 2.13:** Modelo de “reentrância não adjacente com dobras irregulares, proposto por P. J. Flory e D. Y. Yoon<sup>24</sup>”.

A. Peterlin<sup>70</sup> propôs um modelo conhecido como “micronecking”, em que os cristais lamelares sofrem uma fragmentação abrupta e desdobram-se em blocos cristalinos menores, dos quais ocorre o surgimento de fibrilas densamente empacotadas. Este modelo envolve uma transformação descontínua da estrutura a partir de um estado inicial não orientado para um estado

final orientado e aplica-se principalmente ao caso de polímeros semi-cristalinos deformados por estiramento uniaxial. O procedimento de estiramento a frio, ou “cold drawing” pode ser facilmente visualizado quando se imagina uma tira de polietileno ou polipropileno sendo alongada lentamente entre as mãos, à temperatura ambiente. Após um certo percentual de alongação o material irá apresentar visivelmente a formação de um estrangulamento ou “neck” e, a partir deste ponto, pode ser estirado até 2-5 vezes de seu comprimento inicial. A nível microscópico, segundo Peterlin, ocorre a formação de muitos microestrangulamentos ou microregiões cristalinas altamente orientadas na direção do estiramento que se propagam ao longo do estrangulamento formado e dão origem a um material fibroso e de alta resistência mecânica, produzido a partir da destruição de esferulitas e da fragmentação das lamelas presentes na estrutura inicial. As microfibrilas formadas contém blocos de cadeias cristalinas dobradas totalmente orientadas, alternando-se com camadas amorfas na direção axial. Uma representação esquemática desta estrutura formada pode ser observada na figura 2.14.



**Fig. 2.14:** Rearranjo dos cristalitos após estiramento por tração uniaxial por uma força de alongação “E”, segundo o modelo proposto por Peterlin<sup>70</sup>.

Estudos realizados principalmente em polietileno linear, quando submetido a grandes deformações plásticas, demonstraram que os mecanismos de deformação envolvidos no processo de escoamento são de natureza cristalográfica, muito similares aos encontrados no caso de deformação de monocristais metálicos e de muitos outros materiais cristalinos de baixo peso molecular. Entre estes mecanismos, os modos de deslizamento cristalográfico na direção da cadeia são os mais importantes. A deformação ocorre pelo movimento em zig-zag entre os diferentes planos de escoamento, para contornar obstáculos nas superfícies dos cristalitos<sup>5,10,70,71</sup>. Além dos mecanismos de deformação que atuam nos cristais, alguns mecanismos de deformação que agem nas camadas amorfas entre as lamelas também participam na primeira fase do processo de deformação. A atividade simultânea dos vários mecanismos de deformação permite a estrutura inicial ser transformada de maneira contínua a um estado final orientado. O processo de deformação é bastante complexo e ambas as regiões amorfa e cristalina contribuem importantemente neste processo. A intensidade de cada mecanismo de deformação é função do tipo de polímero, de sua célula cristalográfica unitária, da morfologia inicial do material (grau de cristalinidade, orientação dos cristais em relação à tensão aplicada), das condições de deformação (taxa de deformação, tipo de tensão aplicada) e do tamanho e forma do espécime.

Estudos realizados por Wu<sup>72</sup> et al., investigando sobre a natureza do processo de deformação em polímeros semi-cristalinos, através da técnica de espalhamento de neutrons a ângulos baixos, forneceram evidências sobre o modelo que envolve fusão parcial com subsequente recristalização, proposto por Flory e Yoon. Este modelo foi também utilizado em trabalhos anteriores recentemente publicados por Lima, Villetti e Samios<sup>4</sup> e também no trabalho de Garcia e Samios<sup>5</sup>.

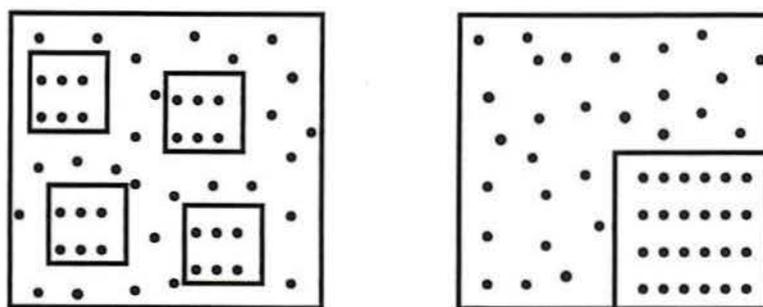
Ambos os processos de deformação plástica, por estiramento uniaxial, ou por compressão, afetam a microestrutura de materiais poliméricos semi-cristalinos e modificam sua morfologia. Na deformação plástica por estiramento uniaxial, ocorre a deformação e o desmembramento das esferulitas em cristalitos de segmentos de lamelas orientados, através de um processo descontínuo (formação de "micronecks"), originando uma estrutura final microfibrilar, onde as cadeias da fase cristalina e amorfa encontram-se orientadas na direção do estiramento. Na deformação plástica produzida através de compressão, o espécime sofre uma transformação contínua e gradual de sua morfologia inicialmente esferulítica em uma morfologia texturizada, que compreende fragmentos lamelares orientados na direção do escoamento, conforme demonstrado pelos trabalhos de Argon et al., já referidos.

Estas alterações morfológicas induzidas por deformação plástica, afetam as propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas do material, sendo sua caracterização muito importante para a compreensão de seu comportamento e desempenho frente a diversas aplicações tecnológicas.

## 2.4 Cristalinidade em polímeros semi-cristalinos

Os polímeros semi-cristalinos são constituídos por dois componentes com diferentes graus de ordenação: um componente cristalino, com alguma ordem de longo alcance na distribuição espacial das cadeias poliméricas, e um componente amorfo, possuindo ordem somente de curto alcance<sup>22,23,31,41</sup>. A presença de domínios cristalinos (cristalitos) intercalados com regiões amorfas constitui o chamado modelo de duas fases. Embora não exista uma interface bem delimitada entre estes dois componentes e uma zona de transição mais difusa seja mais provável, o conceito ou modelo de duas fases é geralmente aceito. De uma forma genérica, o grau de cristalinidade, ou simplesmente cristalinidade, de um polímero semi-cristalino pode ser definido como a razão entre a quantidade do componente cristalino e a quantidade total da amostra, constituída por porções cristalinas e amorfas.

É importante aqui salientar as diferenças existentes entre três noções básicas em ciência de polímeros, a saber: orientação, cristalinidade e distribuição de tamanho de partícula cristalina<sup>41</sup>. Estes três parâmetros podem variar independentemente uns dos outros e são muitas vezes confundidos entre si, mesmo na literatura. Frequentemente o termo orientação é empregado como sendo orientação da fase cristalina, contudo, tanto polímeros semi-cristalinos como amorfos podem existir em estados orientados ou não orientados; exemplos deste comportamento são as fibras de polipropileno (semi-cristalino) orientadas ou não orientadas e as fibras de poliestireno atático (amorfo), que também podem estar orientadas ou não. O fato de um material exibir características de birrefringência indica a presença de orientação, mas não necessariamente de cristalinidade. Quanto a diferença entre cristalinidade e distribuição de tamanho de partícula cristalina, esta pode ser esboçada na figura 2.15, que demonstra esquematicamente dois polímeros com igual cristalinidade, porém com diferentes tamanhos de partícula cristalina.



**Fig. 2.15:** Representação esquemática de dois polímeros com igual cristalinidade, porém com diferentes tamanhos de partícula cristalina<sup>41</sup>.

O grau de cristalinidade constitui um importante parâmetro associado aos aspectos morfológicos em polímeros semi-cristalinos, seu valor é dependente da história térmica e mecânica do material e influencia sua processabilidade e suas propriedades físicas e mecânicas. Existem várias maneiras para determinar-se o grau de cristalinidade e estes fornecem diferentes resultados, dependendo dos métodos físicos empregados, tais como medidas de difração de raios-X, densidade, entalpia de fusão através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia Raman ou infravermelho<sup>41,73</sup>. Dentre estes métodos, a difração de raios-X fornece uma determinação direta da ordem tridimensional encontrada na estrutura do material, enquanto que os outros permitem avaliar-se a variação de determinada propriedade que relaciona-se com o grau de cristalinidade. Todos estes métodos não estão isentos de incertezas e cada um deles possui determinadas limitações. Uma vez que muitas propriedades dos materiais poliméricos são profundamente dependentes do grau de cristalinidade destes materiais, é muito importante a sua determinação.

Neste trabalho foram utilizados basicamente dois métodos de determinação do índice de cristalinidade dos polímeros submetidos a diferentes alterações morfológicas: por difração de raios-X e pela determinação da entalpia de fusão dos polímeros via DSC. Alguns comentários e considerações sobre estes dois métodos serão aqui realizados.

### 2.4.1 Determinação da cristalinidade via difração de raios-X

A difração de raios-X é frequentemente aplicada para se determinar a cristalinidade em polímeros<sup>74,75</sup>. Os polímeros semi-cristalinos são considerados como sendo constituídos de duas fases com diferentes graus de ordenação: uma fase cristalina, com ordem de longo alcance na distribuição espacial das cadeias poliméricas, e uma fase amorfa, possuindo ordem somente de curto alcance. Embora não exista uma interface bem definida entre estas duas regiões, amorfa e cristalina, este modelo de “duas fases” é bastante aceito. A faixa de difração de ângulo largo, em polímeros<sup>41</sup>, situa-se numa faixa de  $2\theta$  entre  $3^\circ$  e  $35^\circ$ . Uma vez que as contribuições destas duas regiões possam ser separadas no difratograma, o problema irá consistir numa análise deste sistema de duas fases, o qual poderá ser resolvido através de vários métodos para determinar-se a cristalinidade do polímero a partir da técnica de difração de raios-X. A separação das fases cristalina e amorfa constitui o maior problema, pois feita de maneira arbitrária pode levar a resultados divergentes. A técnica mais simples é a de delinear o halo amorfo manualmente como uma curva sob os picos cristalinos de difração. Este procedimento torna-se mais confiável quando dispõe-se de um padrão de difração de raios-X de uma amostra totalmente amorfa. A forma do halo amorfo obtida desta pode então ser reproduzida por algum procedimento de ajuste matemático no difratograma da amostra em questão. Uma vez que as contribuições amorfas e cristalinas tenham sido separadas com sucesso, pode ser escolhido algum dos métodos aproximados para a determinação da cristalinidade, que serão comentados a seguir.

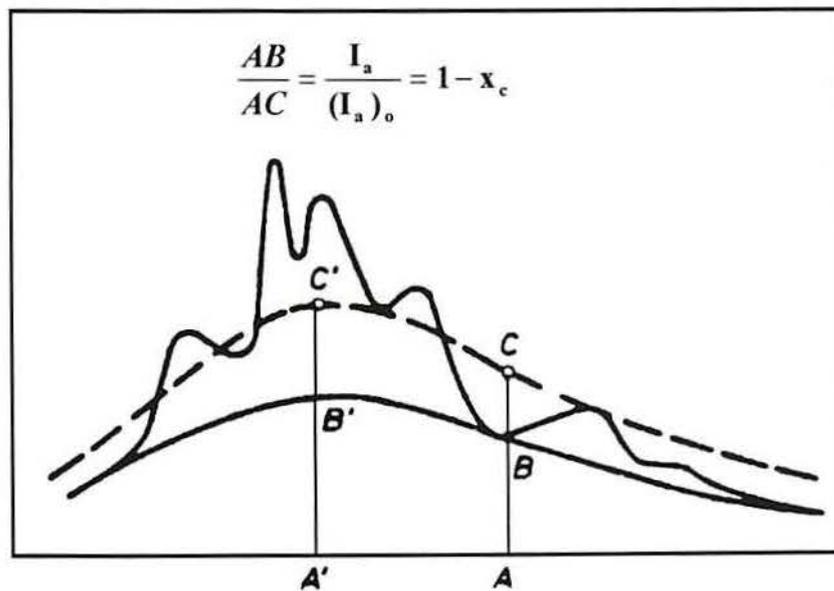
Um dos primeiros métodos aproximados foi proposto para estimar-se o grau de cristalinidade da borracha natural<sup>76</sup> e este é especialmente conveniente para estimar-se a cristalinidade de elastômeros. O método requer uma amostra de polímero 100% amorfo e também que o halo amorfo não seja afetado por reflexões da fase cristalina. Neste caso, considera-se que existe proporcionalidade entre a fração amorfa,  $x_a$ , e a intensidade de espalhamento do halo amorfo,  $I_a$ , da amostra em questão. O grau de cristalinidade,  $x_c$ , corresponde a fração da fase cristalina e pode ser determinado pela diferença:

$$x_c = 1 - x_a \quad (2.7)$$

onde  $x_a$  representa a razão entre a intensidade espalhada do halo amorfo da amostra parcialmente cristalina,  $I_a$ , e a intensidade espalhada do halo amorfo da amostra de polímero totalmente amorfa,  $(I_a)_o$ , podendo  $x_c$  ser também expresso por:

$$x_c = 1 - I_a / (I_a)_o \quad (2.8)$$

A figura 2.16 mostra esquematicamente como determinar os parâmetros  $I_a$  e  $(I_a)_o$  por este método. A curva tracejada desta figura representa o difratograma do padrão totalmente amorfo, que percorre os pontos C e C', e a curva contínua que passa pelos pontos B e B' representa a intensidade espalhada pelo conteúdo amorfo da amostra semicristalina. Este método tem sido bastante útil na determinação de cristalinidade de elastômeros, mas é de uso limitado em sistemas onde padrões amorfos não são disponíveis<sup>77-80</sup>. Em alguns trabalhos realizados para determinar-se a cristalinidade de polietileno por este método foi utilizada a amostra do polímero no estado fundido, ou resfriada rapidamente a partir do estado fundido, como padrão amorfo<sup>78-80</sup>.



**Fig. 2.16:** Determinação da cristalinidade via difração de raios-X com o uso de um padrão 100% amorfo<sup>41</sup>.

Quando o padrão de difração de raios-X de uma amostra totalmente amorfa não é disponível, mas é possível obter-se uma série de amostras com diferentes graus de cristalinidade, o método proposto por Hermans e Weidinger pode ser aplicado. Este procedimento foi empregado primeiramente na determinação da cristalinidade da celulose<sup>81</sup> e foi posteriormente aplicado para determinar-se a cristalinidade de diversos polímeros sintéticos, incluindo polietileno<sup>82</sup>, polipropileno isotático<sup>82</sup> e poliestireno isotático<sup>83</sup>. O método faz várias simplificações, tais como desconsiderar certos fatores de correção de intensidade, tais como o fator de Lorentz e outros fatores de estrutura que levam em conta a dependência da intensidade espalhada com o ângulo de espalhamento, quando comparado com o procedimento mais rigoroso empregado por Ruland<sup>84</sup>, que será comentado mais adiante. Estas simplificações são permissíveis porque o método depende somente da existência de proporcionalidade entre o valor experimental medido da intensidade espalhada referente a fase cristalina,  $I_c$ , e a fração cristalina, e entre a intensidade espalhada da fase amorfa,  $I_a$ , e a fração amorfa. O método postula então que a fração cristalina  $x_c$  é proporcional a  $I_c$  por algum fator de proporcionalidade constante,  $p$ , ou

$$x_c = p I_c \quad , \quad (2.9)$$

e a fração amorfa é proporcional a  $I_a$  por um fator de proporcionalidade  $q$ :

$$x_a = q I_a = 1 - x_c \quad (2.10)$$

Assim, para duas amostras que possuam diferenças consideráveis em seus conteúdos cristalinos, pode-se escrever as seguintes expressões:

$$x_{c1} = p I_{c1} \quad \text{e} \quad x_{c2} = p I_{c2}$$

e

$$1 - x_{c1} = q I_{a1} \quad \text{e} \quad 1 - x_{c2} = q I_{a2}$$

das quais é possível eliminar-se as constantes  $p$  e  $q$  e encontrar os valores de  $x_{c1}$  e  $x_{c2}$  em termos das quatro intensidades. Dividindo-se a equação (2.9) pela (2.10), obtém-se a expressão:

$$\frac{I_c}{I_a} = \frac{q}{p} \frac{x_c}{(1-x_c)} \quad (2.11)$$

Isolando-se o valor de  $x_c$ , tem-se então:

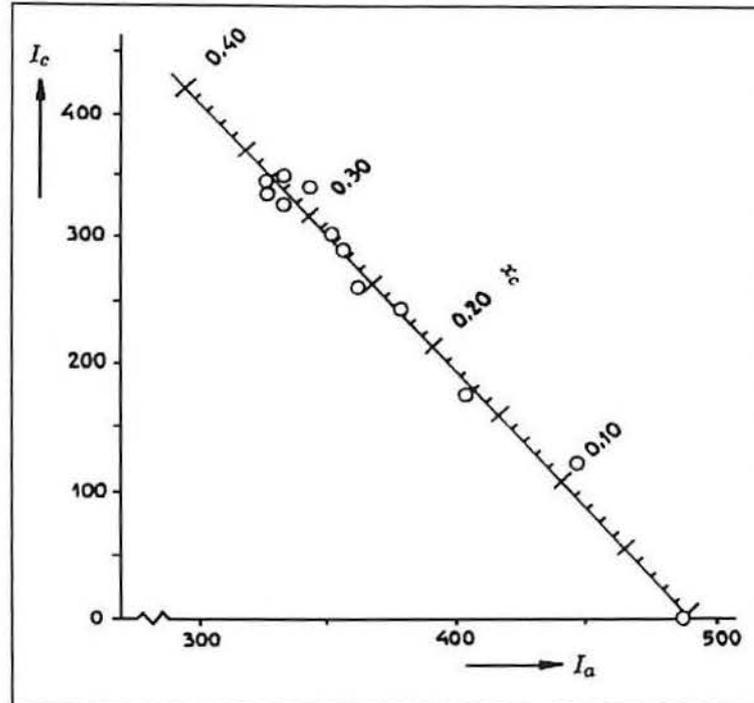
$$x_c = \left( 1 + \frac{qI_a}{pI_c} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Se os valores medidos de  $I_c$  forem plotados contra os valores medidos de  $I_a$ , os pontos devem recair principalmente em uma linha reta, que pode ser obtida a partir da regressão linear destes pontos. Os pontos de intersecção da curva de regressão linear com os eixos coordenados irão fornecer os valores de  $I_c$  e  $I_a$  correspondentes a uma amostra completamente cristalina ( $(I_c)_o$ ) e completamente amorfa ( $(I_a)_o$ ), respectivamente. A partir das equações (2.9) e (2.10) pode ser verificado que os valores numéricos das constantes de proporcionalidade,  $p$  e  $q$ , são dados por:

$$p = \frac{1}{(I_c)_o} \quad \text{e} \quad q = \frac{1}{(I_a)_o} \quad (2.13)$$

Observa-se então que o difratograma de uma amostra 100% amorfa pode ser útil, mas não essencial, para construir-se a regressão linear dos pontos que correlacionam os valores de  $I_c$  com  $I_a$ . A figura 2.17 apresenta um exemplo da aplicação deste método, mostrando a curva de regressão linear dos pontos obtidos ao plotar-se  $I_c$  versus  $I_a$  para amostras de poliestireno<sup>83</sup>. Apesar das simplificações empregadas pelo método de Hermans e Weidinger, sua eficiência pode ser demonstrada em trabalhos anteriores, onde foi observada uma notável concordância entre o

valor da cristalinidade de amostras de polipropileno calculadas por este método e o valor da cristalinidade das mesmas quando determinada pelo método mais sofisticado de Ruland<sup>85</sup>.



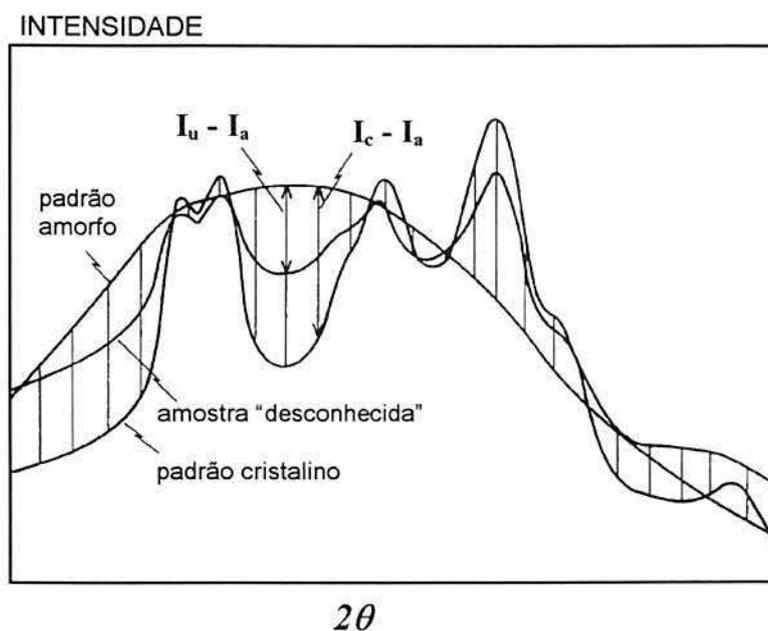
**Fig. 2.17:** Regressão linear dos pontos obtidos de  $I_c$  versus  $I_a$  para amostras de poliestireno. A escala para o cálculo da cristalinidade,  $x_c$ , é indicada ao longo da linha de regressão linear<sup>83</sup>.

Wakelin, Virgin e Crystal<sup>86</sup> propuseram um outro método aproximado bastante utilizado, que baseia-se nas medidas das diferenças de intensidade para determinar-se o índice de cristalinidade. O método permite a determinação de um grau de ordenação relativo, isto é, do índice de cristalinidade (CI) de uma determinada amostra de polímero, através da comparação deste com padrões de amostras deste mesmo polímero com um valor máximo e mínimo de cristalinidade. Embora também possua limitações, este método é útil para obter-se informações sobre a cristalinidade de um material polimérico quando não dispõe-se de um padrão totalmente cristalino ou totalmente amorfo. Aos padrões de referência do material com alta cristalinidade e baixa cristalinidade são atribuídos os valores de CI de 100 e 0, respectivamente. Todas as outras amostras do mesmo material são colocadas numa escala dentro deste intervalo. O valor de CI

pode ser avaliado pelo chamado método integral, que envolve a determinação ponto a ponto da diferença de intensidade da amostra de cristalinidade desconhecida ( $I_u$ ) e a intensidade do padrão de referência amorfo ( $I_a$ ) e a diferença de intensidade entre o padrão de referência cristalino ( $I_c$ ) e o padrão amorfo ( $I_a$ ). Assim o valor de CI pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$CI = \frac{\sum_{i=1}^N (I_u - I_a)_i}{\sum_{i=1}^N (I_c - I_a)_i} \times 100 \quad (2.14)$$

Observa-se que CI é uma medida da área entre as curvas da amostra desconhecida e do padrão de referência amorfo dividida pela área delimitada pela diferença entre as curvas dos padrões de referência cristalino e amorfo. A figura 2.18, a seguir, apresenta difratogramas de padrões de referência amorfo e cristalino de amostras de poli(etilenotereftalato)<sup>87</sup>, bem como de uma amostra desconhecida deste mesmo polímero, mostrando algumas diferenças de intensidade utilizadas para o cálculo de CI acima definido.

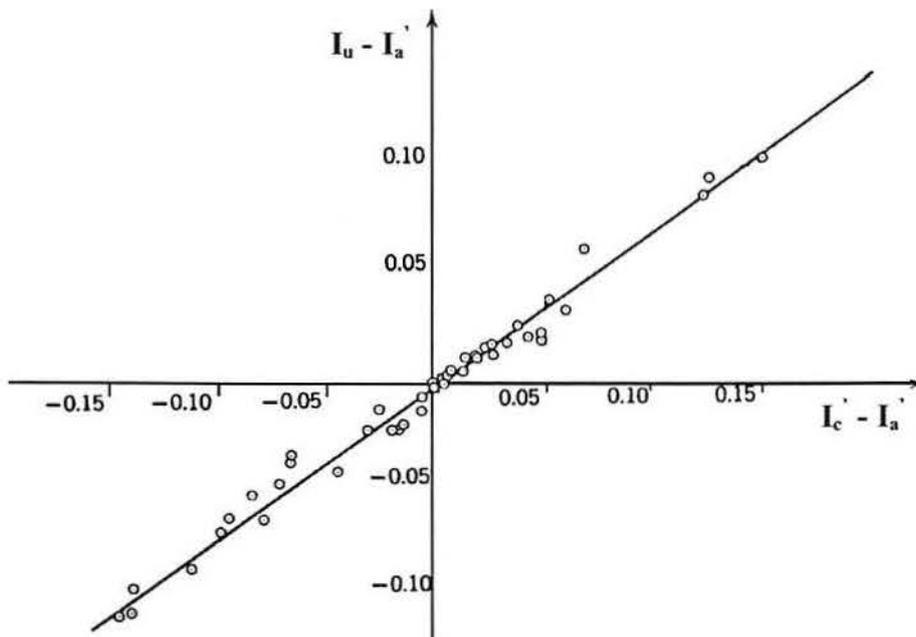


**Fig. 2.18:** Difratogramas de padrões de referência amorfo e cristalino de amostras de poli(etilenotereftalato)<sup>87</sup>, bem como da amostra "desconhecida" do mesmo polímero, mostrando algumas das diferenças de intensidade utilizadas para o cálculo de do índice de cristalinidade CI.

Dentro do mesmo método proposto por Wakelin, Virgin e Crystal<sup>86</sup>, o índice de cristalinidade CI também pode ser avaliado pelo chamado método de correlação, que também se utiliza das mesmas diferenças de intensidade mencionadas anteriormente, porém seu valor é extraído da tangente da curva que é obtida plotando-se os valores de  $(I_u - I_a)$  versus  $(I_c - I_a)$ . Assim, CI também pode ser definido como:

$$CI = \text{tangente de } \frac{(I_u - I_a)}{(I_c - I_a)} \times 100 \quad (2.15)$$

A figura 2.19 exemplifica um gráfico típico de  $(I_u - I_a)$  versus  $(I_c - I_a)$  para amostras de poli(etilenotereftalato)<sup>87</sup>.

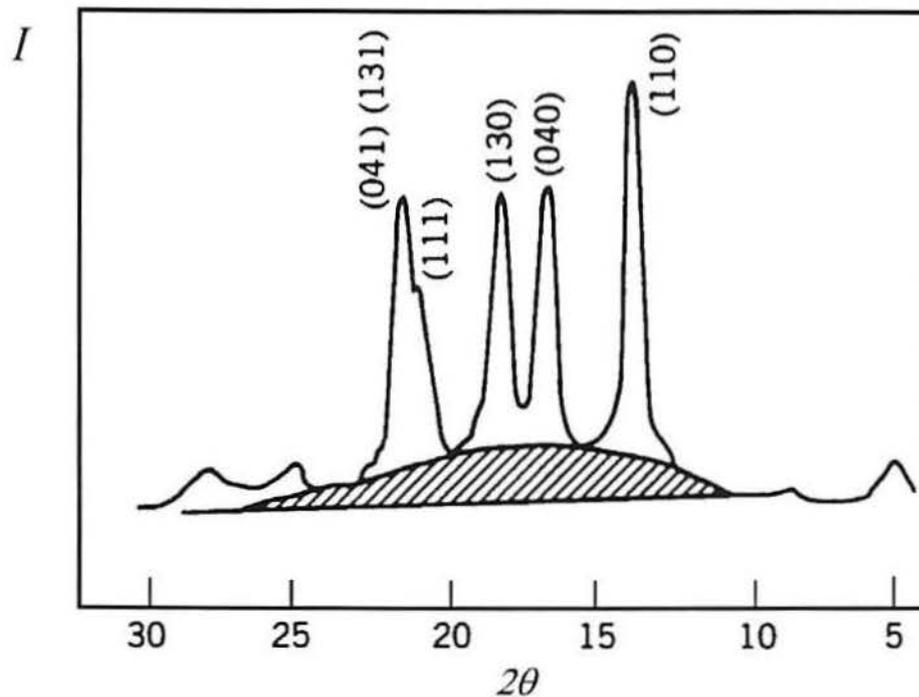


**Fig. 2.19:** Gráfico das diferenças de intensidade  $(I_u - I_a)$  versus  $(I_c - I_a)$  para amostras de poli(etilenotereftalato)<sup>87</sup>.

Quando não dispõe-se de uma série de amostras com diferentes cristalinidades ou de um padrão de amostra 100% amorfa, também é usual fazer-se um ajuste matemático<sup>41</sup> do difratograma através de curvas de Gauss, Lorentz ou Voigt, considerando-se também o modelo de duas fases em sistemas semi-cristalinos para fazer o ajuste. É possível obter-se dos parâmetros fornecidos as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalina e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim, a cristalinidade  $x_c$  pode ser calculada da seguinte forma:

$$x_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2.16)$$

onde  $A_c$  corresponde ao total das áreas correspondentes às frações cristalinas e  $A_a$  a área sob o halo amorfo. A figura 2.20 mostra de uma maneira aproximada a delimitação das áreas cristalinas e amorfas de um espectro típico de polipropileno isotático. A área hachureada mostra a área correspondente ao halo amorfo e as áreas situadas acima desta correspondem às áreas cristalinas.



**Fig. 2.20:** Espectro de raios-X típico de polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área hachureada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área hachureada)<sup>14</sup>.

Em geral, todos estes métodos aproximados, em que muitas simplificações são feitas e em que a curva de separação das contribuições cristalinas e amorfa é determinada de forma mais ou menos arbitrária, estão sujeitos a principalmente três fontes de erro<sup>73</sup>:

*i.* A curva que separa o espalhamento cristalino do espalhamento amorfo geralmente passa pelos mínimos entre os picos cristalinos, o que inevitavelmente mascara reflexões fracamente cristalinas e transfere a sua contribuição ao espalhamento correspondente à parte amorfa, levando a uma redução da cristalinidade que foi medida;

*ii.* A densidade de empacotamento não varia muito da região cristalina para a região amorfa e muitas vezes fortes reflexões cristalinas encontram-se então normalmente superpostas aos máximos do halo amorfo, fazendo com que parte das reflexões cristalinas sejam incluídas na intensidade correspondente à parte amorfa, novamente levando a uma redução do valor da cristalinidade medido;

*iii.* O espalhamento difuso devido a imperfeições da rede cristalina não pode ser distingüido do halo amorfo.

Até aqui, os métodos apresentados para a determinação da cristalinidade via difração de raios-X foram baseados no fato de que a intensidade correspondente aos picos cristalinos e a intensidade correspondente ao halo amorfo poderiam ser distingüidas e correlacionadas diretamente com a fração cristalina e amorfa do material. Também é assumido que o espalhamento total coerente de  $N$  átomos de uma amostra macroscopicamente isotrópica é o mesmo, independentemente de seu estado físico. Assim, a cristalinidade  $x_c$  de uma dada amostra pode ser calculada por uma primeira aproximação através da equação:

$$x_c = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_c(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} \quad (2.17)$$

onde  $s$  é o parâmetro angular de espalhamento;  $s = (2/\lambda) \sin\theta$ ;  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação de raios-X e  $I(s)$  e  $I_c(s)$  representam as intensidades espalhadas total e cristalina em  $s$ , respectivamente. No entanto, um sólido totalmente cristalino exibe um espalhamento difuso devido a vibrações térmicas e imperfeições da rede cristalina, que adiciona-se ao espalhamento

amorfo. Portanto, a equação (2.17) subestima o valor real de  $x_c$ . Para levar em conta estes efeitos, Ruland<sup>84,88</sup>, propôs a seguinte expressão:

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \cdot K \quad (2.18)$$

onde

$$K = \frac{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad (2.19)$$

e  $\bar{f}^2$  é o fator de espalhamento atômico quadrático médio para o polímero, que é dado pela expressão:

$$\bar{f}^2 = \frac{\sum N_i f_i^2}{\sum N_i} \quad (2.20)$$

onde  $N_i$  é o número de átomos do tipo “i” na fórmula empírica do composto e  $f_i$  é o fator de espalhamento atômico do átomo “i”.  $D$  é uma função de desordem e considera a diminuição de intensidade cristalina devida a desvios dos átomos de suas posições ideais na rede cristalina;  $D$  pode ser considerada na forma:

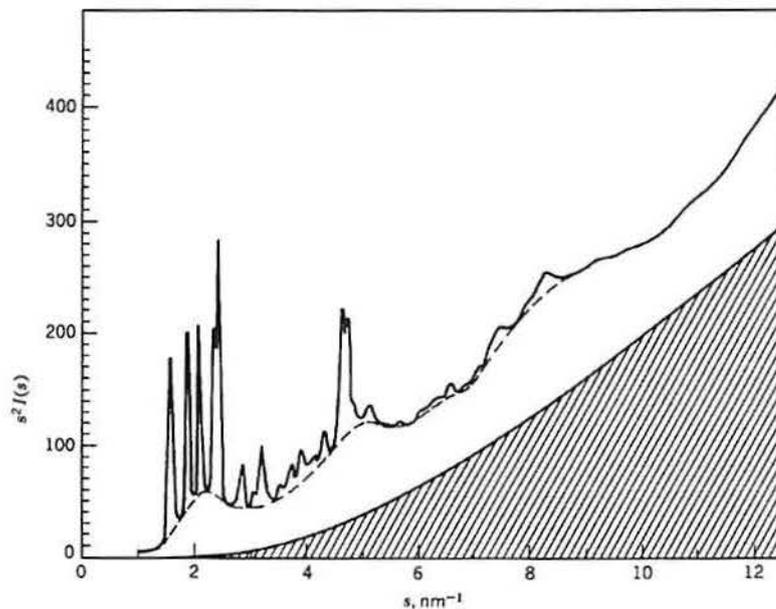
$$D = \exp(-k s^2) \quad (2.21)$$

onde  $k$  é considerado como a soma de três componentes:

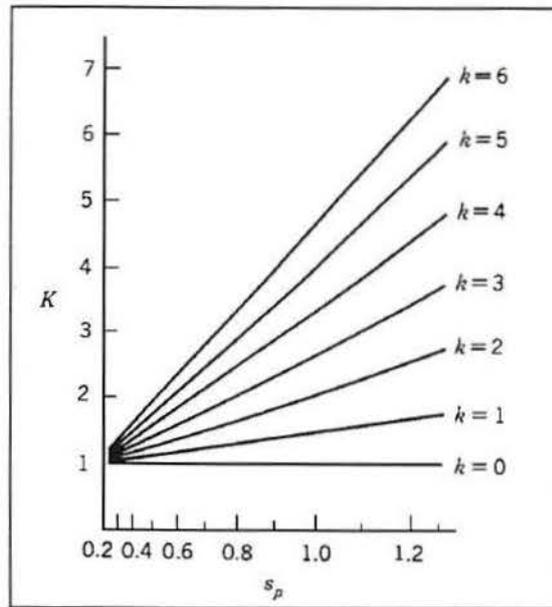
$$k = k_T + k_1 + k_2 \quad (2.22)$$

onde  $k_T$  considera a contribuição referente às vibrações térmicas dos átomos da rede e  $k_1$  e  $k_2$  são parâmetros de distorção de rede de primeira e de segunda ordem, respectivamente. A

equação (2.18) também é válida não somente para uma faixa de limites de integração de 0 a  $\infty$ , contanto que seja utilizada uma faixa suficientemente larga, por exemplo de  $s_0$  a  $s_p$ . A aplicação do método de Ruland requer uma coleta de dados numa faixa larga de ângulos de espalhamento. A escala do eixo da abscissa é convertida de  $2\theta$  para  $s$ , e as intensidades são convertidas para unidades absolutas. São feitas correções devido ao espalhamento espúrio, a absorção, etc, e uma curva é construída plotando-se os valores de  $s^2I(s)$  versus  $s$ , conforme ilustrado na figura 2.21, a seguir. A curva tracejada da figura 2.21 foi delineada conectando-se os mínimos entre os picos de difração cristalina; a área hachureada corresponde a espalhamento incoerente e foi calculada teoricamente; a área sob a curva tracejada e as linhas de difração cristalina é devida a espalhamento coerente. São escolhidas vários limites de integração, mantendo-se o limite inferior,  $s_0$ , constante e variando-se o limite superior,  $s_p$ . O primeiro termo da equação (2.18), para calcular a cristalinidade, pode ser obtido por integração gráfica. Os valores de  $D$ , e portanto de  $K$ , podem ser calculados para um largo intervalo de valores de  $k$  e de  $s_p$ . Ruland contruiu um nomograma para a determinação de  $K$ , onde os valores de  $K$  versus  $s_p$  são obtidos para vários valores de  $k$ , conforme é mostrado na figura 2.22. Os valores de cristalinidade,  $x_c$ , e de  $K$  são então determinados simultaneamente encontrando-se um valor tal de  $k$ , em que o valor de  $x_c$  seja constante, independento de  $s_p$ .



**Fig. 2.21:** Difratograma de  $s^2I(s)$  versus  $s$  obtido de uma amostra de polipropileno<sup>84</sup>.



**Fig. 2.22:** Nomograma<sup>84</sup> utilizado para o cálculo dos valores de  $K$  em função de  $k$  e  $s_p$ , calculados para a composição química  $(CH_2)_n$  e  $s_o = 0,1$ .

O método de Ruland é um método bastante trabalhoso e normalmente não é adaptável a um uso de rotina. No entanto, seus resultados são de fundamental importância, pois servem muitas vezes como diretrizes e padrões de referência nesta área. Resultados de determinação da cristalinidade por este método foram aplicados a vários polímeros<sup>89-94</sup>. Algumas modificações do método também podem ser encontradas na literatura<sup>95</sup>, adaptando-o a técnicas computacionais e reduzindo a quantidade de dados experimentais que são requeridos, sendo obtida boa correspondência entre os dados de cristalinidade.

## 2.4.2 Determinação da cristalinidade via DSC

A determinação da cristalinidade através da técnica de DSC é um método bastante utilizado e baseia-se na medida do calor ou entalpia de fusão da amostra de polímero por esta técnica. A partir da área da curva de fusão até a linha de base, é possível calcular-se a entalpia de fusão do material sob análise, como foi representado no termograma de DSC da figura 2.23, onde a curva contínua representa a fusão da amostra e a linha tracejada representa a linha de base. A razão entre as entalpias por unidade de massa da amostra e do material 100% cristalino fornece a cristalinidade, ou índice de cristalinidade, por DSC<sup>41,73,96</sup>, conforme a equação:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \cdot 100 \quad (2.23)$$

onde,

$x_c$  = cristalinidade;

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão da amostra sob análise;

$\Delta H_m^o$  = entalpia de fusão da amostra 100% cristalina.

O equipamento de DSC é provido de programas de cálculo que permitem a determinação de  $\Delta H_m$  entre duas temperaturas que são escolhidas, antes e após a transição. O método de cálculo consiste basicamente na determinação da entalpia de fusão de uma amostra de massa conhecida,  $Y_r$ , de um padrão puro, por exemplo Índio, cujo calor de fusão é conhecido e tabelado na literatura. A área sob a curva de fusão,  $A_r$ , deste padrão pode ser medida e o valor de sua entalpia de fusão tabelado,  $\Delta H_{mr}$ , pode ser encontrado na literatura. Pode-se escrever que:

$$Y_r (\Delta H_{mr}) = K_c A_r \quad (2.24)$$

onde  $K_c$  é uma constante instrumental que relaciona a energia com área sob a curva obtida até a linha de base. A equação (2.24) permite a obtenção de  $K_c$ , pois as outras variáveis são

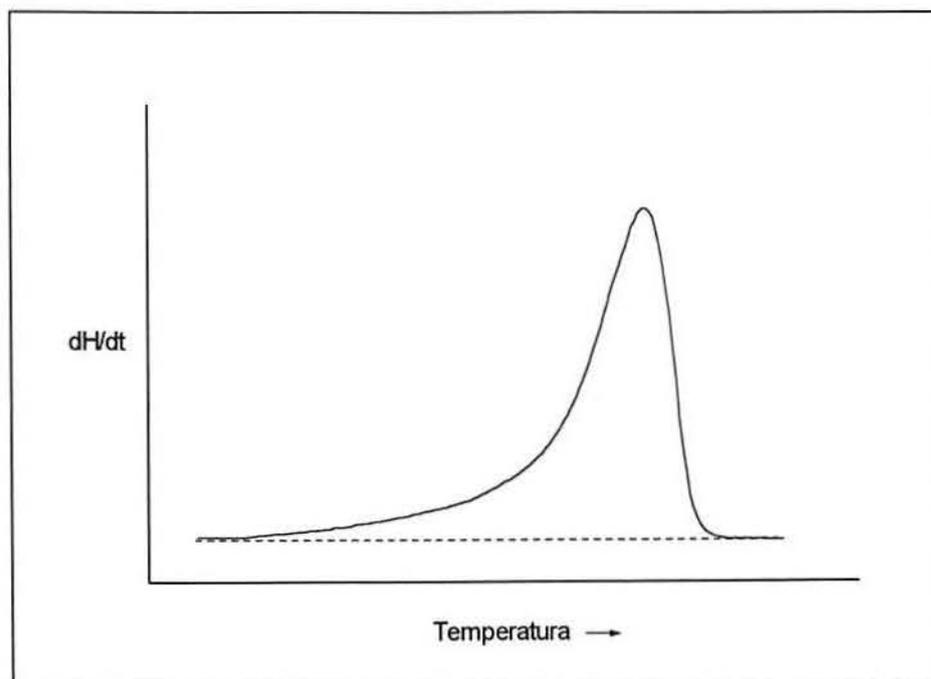
conhecidas. É realizado o DSC da amostra de polímero, previamente pesada, na região de sua fusão e a área sob a endoterma obtida,  $A_{am}$ , é então determinada por integração. Assim,

$$Y_{am} (\Delta H_{m(am)}) = K_c A_{am} \quad (2.25)$$

onde  $\Delta H_{m(am)}$  representa a entalpia de fusão da amostra de polímero. Uma vez que  $K_c$  é uma constante de calibração do instrumento e os valores de  $Y_{am}$  e  $A_{am}$  são conhecidos, a equação (2.25) pode ser resolvida para encontrar-se a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_{m(am)}$ . Um dos problemas encontrados na determinação de entalpias de fusão via DSC é a determinação da linha de conexão entre as temperaturas antes e após a transição, pois pode haver uma considerável curvatura na linha de base devido a fatores instrumentais. No caso de materiais que apresentam um pico de fusão bem estreito o erro embutido nesta determinação é geralmente bem pequeno, mas no caso de polímeros a fusão ocorre geralmente numa faixa larga de temperatura e algumas vezes pode ser difícil determinar-se a temperatura onde o processo de fusão realmente inicia. Valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) na faixa de 63 a 260 J/g (15-62 cal/g) têm sido encontrados na literatura para o polipropileno isotático, dependendo das condições de processamento do material, história térmica e mecânica das amostras, bem como das condições de análise.

A determinação da entalpia de fusão de um polímero totalmente cristalino também representa um problema experimental, uma vez que os polímeros encontram-se sempre parcialmente cristalinos e não se dispõe de um padrão totalmente cristalino para medir sua entalpia de fusão. Assim, os valores de  $\Delta H_m^\circ$  devem ser estimados por extrapolação, normalmente a partir de dados de entalpia de fusão de amostras de um dado polímero com diferentes volumes específicos<sup>97,98</sup>. Pode-se encontrar na literatura valores de  $\Delta H_m^\circ$  obtidos por extrapolação para vários polímeros<sup>41,53</sup>. O valor de entalpia de fusão de  $165 \pm 18$  J/g ( $39,4 \pm 4$  cal/g) tem sido bastante utilizado para o polipropileno isotático quando 100% cristalino. No entanto, também o valor de 138 J/g também foi obtido para este mesmo polímero em outros trabalhos<sup>41</sup>. Observa-se então que dependendo do valor de  $\Delta H_m^\circ$  que é utilizado no cálculo da determinação da cristalinidade, diferentes valores podem ser encontrados.

A avaliação da cristalinidade através de medidas calorimétricas pode ficar prejudicada pelo fato de haverem possíveis transformações estruturais no polímero causadas pelo aquecimento, o que será demonstrado na parte de resultados e discussão deste trabalho, quando compara-se os valores obtidos de cristalinidade pelas duas metodologias empregadas, DSC e difração de raios-X, em amostras de i-PP com diferentes histórias termomecânicas prévias.



**Fig. 2.23:** Curva de fusão típica obtida por DSC, ilustrando também uma construção convencional da linha de base. A área sob a curva até a linha de base fornece a entalpia de fusão da amostra.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais empregados, desde as características iniciais das amostras, condições de tratamento a que foram submetidas, técnicas de análise utilizadas e condições em que foram realizadas. No que diz respeito às técnicas utilizadas, optou-se por não fazer uma descrição detalhada das mesmas, uma vez que estas são amplamente conhecidas e de uso comum nos Institutos de Química, Física e Escola de Engenharia.

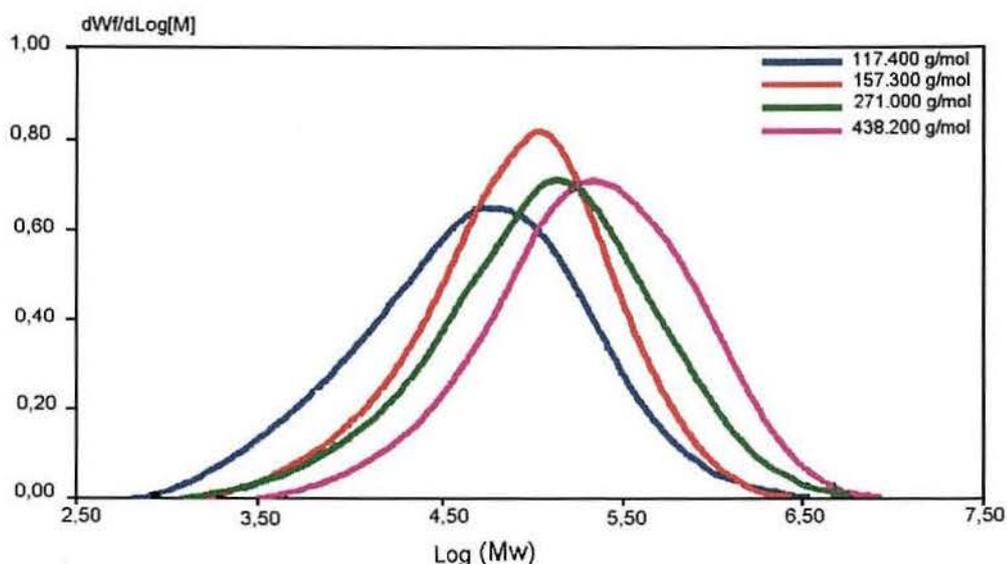
#### 3.1 Os materiais utilizados

Os materiais que constituem objeto de estudo neste trabalho são amostras de polipropileno isotático (i-PP) comercial, fornecidas pela OPP Petroquímica (III Pólo Petroquímico, Triunfo/RS), originalmente na forma de grânulos. Posteriormente estes materiais foram transformados em placas moldadas e modificados morfologicamente através de deformação plástica ou submetidos a recozimento, a fim de tornarem-se o alvo de investigação. Foram estudadas amostras do referido homopolímero em quatro diferentes pesos moleculares; suas características de massa molecular média ponderal ( $M_w$ ), massa molecular média de número ( $M_n$ ) e índice de polidispersão ( $M_w / M_n$ ) encontram-se listadas abaixo:

**Tabela 3.1:** Amostras de polipropileno isotático (i-PP) estudadas.

Amostra de i-PP	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w / M_n$
A	117.400	17.300	6,8
B	157.300	38.800	4,1
C	271.000	43.700	6,2
D	438.200	90.000	5,9

As amostras de i-PP na forma de grânulos foram caracterizadas previamente através da técnica de cromatografia de permeação em gel (gpc). As diferentes curvas de distribuição de peso molecular dos polímeros encontram-se representadas a seguir, na figura 3.1.



**Fig. 3.1:** Curvas de distribuição de peso molecular de i-PP a diferentes pesos moleculares.

Cabe salientar que o i-PP de mais baixo peso molecular (amostra A) foi mais exhaustivamente estudado por ter se apresentado mais suscetível às modificações morfológicas impostas ao mesmo, nas condições em que foram realizadas neste trabalho.

## 3.2 Preparação das amostras

Conforme citado anteriormente na seção 3.1, as amostras de i-PP a diferentes pesos moleculares encontravam-se originalmente na forma de grânulos. Foi realizada uma seqüência de métodos de preparação das referidas amostras, a qual será descrita detalhadamente a seguir.

### 3.2.1 A moldagem das placas

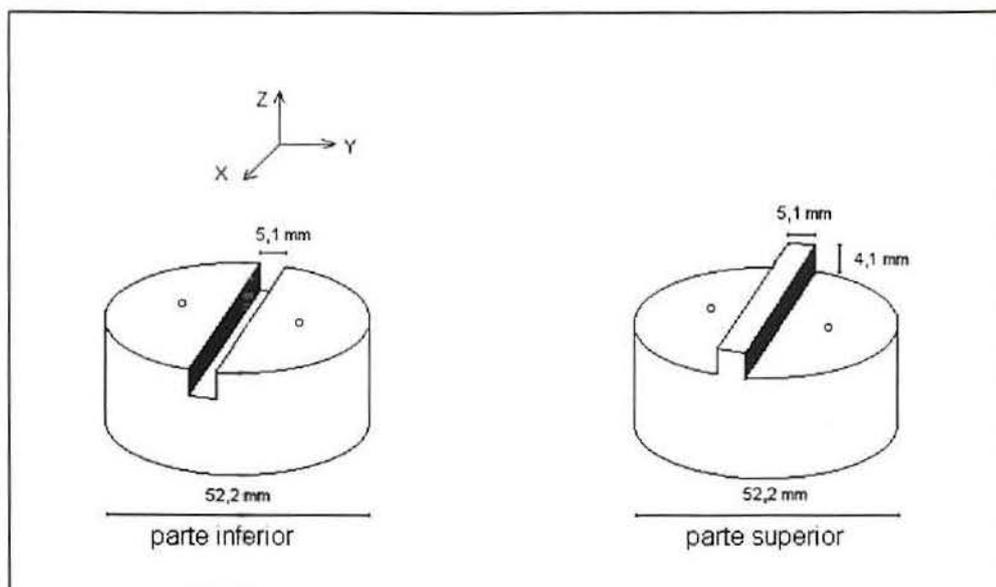
Placas com espessura de aproximadamente 1 mm dos referidos materiais foram preparadas por termoprensagem entre folhas de alumínio, da seguinte maneira: o material foi levado a temperatura de 200 °C (temperatura em que o polímero já está fundido) no interior do molde, mantido nesta temperatura durante um tempo de 10 minutos, quando então aplicou-se uma pressão de 3 MPa para moldar a placa. O material foi então resfriado à temperatura

ambiente (25 °C) no interior do molde, por simples desligamento das resistências elétricas da prensa. Amostras padrão nas dimensões (5,1 x 5,3) mm<sup>2</sup> foram então cortadas a partir das placas moldadas assim obtidas. O próximo passo foi o de submeter as chamadas “amostras padrão” a três distintos métodos de preparação que serão descritos a seguir, com objetivo de introduzir diferentes alterações morfológicas nos materiais.

### 3.2.2 Método 1: Deformação plástica

As “amostras padrão” obtidas das placas moldadas por termoprensagem foram plasticamente deformadas à temperatura ambiente (25°C), aplicando-se diferentes pressões de compressão na faixa de 363 a 5805 MPa. Cada amostra foi colocada no interior de uma câmara de prensagem<sup>5</sup>, construída de aço temperado, e submetida à pressão desejada, de tal forma a limitar-se o escoamento da mesma em uma das dimensões. O conjunto amostra e câmara de prensagem foi colocado numa prensa hidráulica da “Carver Laboratory Press”, modelo C, sendo então aplicadas as pressões referidas anteriormente. Este tipo de processo de deformação constitui o chamado processo de deformação plana por compressão<sup>5,6</sup>. A figura 3.2 a seguir, representa esquematicamente a câmara de prensagem utilizada. A amostra a ser deformada é colocada no sulco da parte inferior da câmara e esta é então fechada. O conjunto câmara de prensagem mais amostra é levado a uma prensa hidráulica onde são aplicadas diferentes pressões que são transmitidas à amostra (admitindo-se não haver perda devido ao atrito entre as partes da câmara). A amostra assim deformada, diminui sua dimensão em uma direção, escoar em outra direção e mantém a terceira dimensão inalterada. Por convenção adotou-se como Z a direção de compressão, X para a direção a qual à amostra é permitida escoar e Y a direção limitada pelas bordas da câmara.

Foi aplicado um polimento metalográfico nas faces superior e inferior do compartimento da amostra na câmara de prensagem, a fim de minimizar a réplica dos riscos do metal da câmara no polímero.



**Fig. 3.2:** Representação esquemática da câmara de prensagem utilizada<sup>5</sup>.

### 3.2.3 Método 2: Reozimento

As “amostras padrão” obtidas a partir das placas moldadas dos materiais foram submetidas a reozimento a três diferentes temperaturas: 60, 100 e 150 °C. O procedimento consistiu em aquecer-se a amostra em estufa até atingir-se a temperatura desejada, permanecendo-se um tempo de 5 minutos nesta temperatura e posteriormente resfriando-a no interior da própria estufa, após desligamento da mesma, até a temperatura ambiente (25 °C).

### 3.2.4 Método 3: Reozimento prévio e posterior deformação plástica

Este método de preparação constituiu-se numa combinação dos dois métodos anteriores. Cada “amostra padrão” foi reozida previamente na temperatura de 150 °C, durante 5 minutos, e posteriormente plasticamente deformada segundo o procedimento descrito no item 3.2.2, através do processo de deformação plana por compressão, à temperatura ambiente (25 °C), numa faixa de pressões de 363 a 5805 MPa.

A figura 3.3 fornece uma visão geral esquemática dos métodos de preparação de amostras acima descritos.



### 3.3 As técnicas utilizadas

#### 3.3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM)

A microscopia óptica de luz polarizada (“polarized light optical microscopy”, ou “POM”) foi utilizada para fornecer informações sobre a morfologia inicial dos materiais, bem como sobre as possíveis alterações morfológicas em sua microestrutura, induzidas por deformação plástica nos mesmos.

Esta técnica possibilita a investigação da morfologia de uma amostra através da reflexão ou transmissão da luz pela mesma<sup>99-102</sup>. A luz proveniente de uma fonte passa por um condensador e atravessa dois sistemas de lentes, denominados de objetiva e ocular, cujo produto das respectivas ampliações fornece a amplificação total. As imagens podem ser ampliadas até 1000-1500 x e o limite de resolução desta técnica situa-se próximo a 1  $\mu\text{m}$ . O acoplamento de uma câmara fotográfica ao equipamento permite o registro da imagem observada, a chamada “fotomicrografia”. O emprego da microscopia de luz polarizada com a finalidade de observar-se a microestrutura cristalina constitui um dos métodos mais amplamente conhecidos e utilizados em microscopia de polímeros. O uso de polarizadores cruzados a 90° permite obter-se contraste de imagens, através do efeito de dupla refração ou “birrefringência” apresentada pela maioria dos polímeros cristalizáveis. É possível então detectar regiões birrefringentes, como cristais (lamelas de polímeros) ou esferulitas (agregados de lamelas), permitindo a visualização de sua morfologia e fornecendo informações sobre seu tamanho, contorno e propriedades ópticas de birrefringência que estão associadas a estas formas cristalinas; eventuais orientações de cadeia na região amorfa também podem ser percebidas pela técnica<sup>103-105</sup>. O emprego de um estágio de aquecimento/resfriamento com velocidade programada permite a realização de análises numa faixa em torno de -190 °C e 300 °C, possibilitando o acompanhamento de processos de fusão e cristalização de polímeros. Em análises com luz transmitida, a amostra deve ser preparada com uma espessura na faixa de 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Em investigações com luz polarizada empregam-se dois filtros de polarização, o polarizador (localizado entre a fonte de luz e o condensador) e o analisador (localizado entre a objetiva e a ocular); podendo-se também intercalar-se um acessório chamado de compensador, que provoca um retardo entre os dois raios polarizados ortogonalmente<sup>106-108</sup>.

Regiões isotrópicas da amostra, como as regiões amorfas, aparecem pretas, ou púrpura - caso seja empregado o compensador de lambda (retardo de um comprimento de

onda padrão, ou  $0,551 \mu\text{m}$ ). As esferulitas podem apresentar o padrão conhecido como “cruz de Malta”, quando observadas sob polarizadores cruzados. Este típico padrão resulta da estrutura formada por lamelas radiais e tangenciais (estas presentes como ramificações das primeiras) constituídas por macromoléculas dobradas ortogonalmente ao plano das lamelas, e que impede a luz polarizada a  $0$  e  $90^\circ$  de atravessar os polarizadores, uma vez que a luz que se propaga nestas direções não é desviada. A birrefringência  $\Delta n$  de um material é obtida pela diferença entre o índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e o extraordinário ( $n_E$ ), que no caso de estruturas esferulíticas correspondem respectivamente ao da direção radial ( $n_r$ ) e o da direção tangencial ( $n_t$ ). Pode-se então escrever:

$$\Delta n = n_o - n_E = n_r - n_t \quad (3.1)$$

O sinal de  $\Delta n$  da estrutura esferulítica é uma característica do polímero. Se a esferulita possui seu maior índice de refração na direção radial, o sinal de birrefringência será positivo, enquanto que se a direção tangencial tiver um índice superior a esferulita apresentará uma birrefringência negativa. Para a maioria dos polímeros e também para o polipropileno isotático a direção de maior índice de refração coincide com a direção da cadeia ou da hélice, pois a maioria das ligações covalentes encontram-se alinhadas nesta direção.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada mostrou-se útil na investigação de algumas sistemas sob estudo neste trabalho, os quais em que foi possível obter-se amostras de espessura adequada sem provocar alterações na morfologia que se desejava observar.

### 3.3.1.1 Características do equipamento utilizado

As análises morfológicas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio óptico de luz polarizada Laborlux 12 Pol S, da Leica. Foram empregados, como acessórios de contraste, polarizadores cruzados e um compensador de lambda, inserido a  $45^\circ$  das direções de polarização. O equipamento conta com um estágio de aquecimento / resfriamento controlado da Linkam, modelo THMS 600, com o controlador TMS 92. O auxílio do acessório LNP2 foi utilizado para resfriamento com nitrogênio líquido. As fotomicrografias realizadas sob luz transmitida, nas ampliações de 100x a 400x, contaram com sistema de fotomicrografia Wild MPS 48/52 acoplado ao microscópio.

### 3.3.1.2 Preparação de amostras e condições experimentais

Inicialmente foram observadas as microestruturas comparativas das amostras de i-PP a quatro diferentes pesos moleculares. Para isto foi cortada uma pequena quantidade de cada material, na espessura de 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Tais amostras foram acondicionadas entre duas laminulas circulares de vidro, no estágio de aquecimento/resfriamento controlado da Linkam, modelo THMS 600, com o controlador TMS 92. Os materiais foram então aquecidos de 25 até 200  $^{\circ}\text{C}$  a 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , permanecendo 5 minutos em 200  $^{\circ}\text{C}$ , temperatura esta em que os materiais já encontravam-se completamente fundidos. A seguir, foi realizado o resfriamento das amostras até a temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de resfriamento de 7,5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com o auxílio do acessório LNP2, para resfriamento com nitrogênio líquido. As fotomicrografias das quatro amostras de i-PP a quatro diferentes pesos moleculares foram então registradas a 25  $^{\circ}\text{C}$ , numa magnificação de 400x.

A amostra de i-PP de mais baixo peso molecular (amostra A), foi analisada a 25  $^{\circ}\text{C}$  após a aplicação de uma pressão de compressão de 5805 MPa em uma “amostra padrão” do material, segundo o procedimento descrito no item 3.2.2. As fotomicrografias foram registradas nas magnificações de 100x e 320x.

### 3.3.2 Difração de raios-X em ângulo largo (WAXS)

A técnica de difração de raios-X foi desenvolvida no início deste século e constitui um método poderoso e não destrutivo de caracterização de amostras que apresentam rede cristalina<sup>74,75,109</sup>. Basicamente o método envolve a difração de raios-X monocromáticos pelos planos cristalinos da amostra. O ângulo de difração está relacionado com o espaçamento interplanar  $d$ , conforme a equação de Bragg:

$$d = \lambda / 2 \text{ sen } \theta \quad (3.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X utilizado e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg.

Um máximo de difração ocorre quando a lei de Bragg (equação (3.2)) é satisfeita. Dependendo das condições geométricas em que se verifica a equação de Bragg, distinguem-se três métodos principais de difração: método de Laue, método do cristal girante e método do pó. O método do pó é o mais versátil dos três, permitindo a análise de amostras que contém

cristais orientados aleatoriamente de maneira a garantir que uma família de planos cristalinos com espaçamento interplanar  $d$  forme um ângulo  $\theta$  com o feixe de raios-X de tal modo que satisfaçam a lei de Bragg. Este último método apresenta variantes, sendo que as principais são o método de Debye-Scherrer e o método difratométrico. No método difratométrico, a amostra é plana e colocada de tal forma que seu plano contenha o eixo de giro do difratômetro. Um giro de  $\theta$  da amostra corresponde a uma rotação de  $2\theta$  do detector de raios-X durante a exposição da amostra ao feixe. O difratograma da substância é obtido pelo registro do número de contagens por segundo em função do ângulo  $2\theta$ . As informações mais comuns que podem ser extraídas deste último método na área de materiais poliméricos são a caracterização da célula unitária, espaçamento médio entre os planos cristalinos e determinação do grau de cristalinidade. A chamada técnica de difração de raios-X em ângulo largo (“WAXS”, ou “wide angle X-ray scattering”) consiste na interpretação do espalhamento de raios-X por agrupamentos ordenados de átomos em uma rede cristalina, em ângulos superiores a  $2^\circ$   
101,102,110,111

No caso do polipropileno, os picos de difração de maior interesse estão compreendidos entre  $2\theta = 10$  a  $30^\circ$  ( $d = 3 - 9 \text{ \AA}$ ), contudo, próximo a  $36^\circ$  encontram-se os picos diferenciadores das sub-formas cristalinas<sup>44</sup> alfa 1 e alfa 2. Os picos de difração característicos das formas cristalinas alfa, beta e gama do PP estão, respectivamente, em  $18,5^\circ$  (plano (130));  $15,9^\circ$  (plano (100)); e  $20,0^\circ$  (planos (130) e (140))<sup>18,19,21,112</sup>. A forma esmética<sup>20,113-116</sup> apresenta dois picos largos arredondados a  $2\theta$  igual a aproximadamente  $15$  e  $22^\circ$ .

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de investigar-se qual ou quais os tipos de formas cristalográficas estariam presentes nos materiais estudados, a caracterização de possíveis modificações morfológicas induzidas por deformação plástica, por recozimento ou ainda por uma combinação de ambas as causas, ou seja, deformação dos sistemas após recozimento prévio. Basicamente, buscou-se observar estas modificações através da alteração da forma dos espectros, qualitativa e semi-quantitativa, principalmente no que diz respeito às variações de cristalinidade sofridas pelas amostras quando submetidas aos métodos de preparação anteriormente descritos.

### 3.3.2.1 Características do equipamento utilizado

Os difratogramas de raios-X, empregando-se o “método do pó”, foram obtidos de um difratômetro da Rigaku Denki Co. Ltd., equipado com fonte de raios-X a 35 kV e 20 mA com filtro monocromador de grafite. A radiação característica utilizada foi a linha  $\text{CuK}\alpha$ , de comprimento de onda de 1,54056 Å.

### 3.3.2.2 Amostras estudadas e condições experimentais de análise

Foi realizado um estudo sistemático da amostra de i-PP de mais baixo peso molecular (amostra A) através desta técnica, realizando-se os espectros de raios-X comparativos entre a “amostra padrão” obtida da placa moldada e as diferentes condições de modificação morfológica impostas a esta conforme descritas anteriormente, a fim de observar-se o efeito da pressão de deformação (363, 1088, 2177 e 5805 MPa), da temperatura de recozimento (60, 100 e 150 °C, durante 5 minutos) e da pressão de deformação após recozimento prévio da “amostra padrão” (150 °C, durante 5 minutos).

As amostras foram submetidas a uma varredura no intervalo do ângulo de difração  $2\theta$  de 4 a 40°, com passos de 0,01° e tempo de contagem de 1 segundo por passo. A área de exposição foi padronizada em (5,1 x 5,3) mm<sup>2</sup>. Para cada amostra foram realizados dois espectros, correspondentes a duas posições em que foram afixadas no suporte do difratômetro. Desta forma, obteve-se então um espectro para a amostra numa posição inicial e um segundo espectro após um giro de 90° da amostra no suporte, cujo plano é perpendicular à direção de incidência do feixe de raios-X. Este procedimento foi realizado para que fosse assegurada a reprodutibilidade dos espectros, uma vez que efeitos de textura e orientações cristalográficas preferenciais nas amostras poderiam ser significativos.

### 3.3.2.3 Método utilizado na determinação da cristalinidade através da técnica de WAXS

A difração de raios-X é frequentemente aplicada para determinar-se a cristalinidade em polímeros. O método baseia-se na hipótese de que é possível separar a contribuição da intensidade difratada das regiões cristalinas e amorfas. Há vários procedimentos referidos na

literatura para deduzir-se a cristalinidade a partir de medidas de difração de raios-X, conforme já foi referido na seção 2.4.1 do capítulo 2.

O método empregado para o cálculo da cristalinidade neste trabalho considerou o modelo de duas fases para polímeros semi-cristalinos e utilizou-se do método matemático de deconvolução com o uso de funções gaussianas e o programa ORIGIN para separação dos picos referentes a região cristalina e a região amorfa. O grau de cristalinidade das amostras foi obtido da razão entre as áreas dos picos, descontado o halo amorfo, e a área total do difratograma.

### 3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica que pode ser utilizada para detectar mudanças físicas e químicas em um material acompanhadas por liberação ou absorção de calor, quando este é aquecido, resfriado ou mantido a uma determinada temperatura<sup>117,118</sup>. O princípio desta técnica consiste no registro sistemático da quantidade de calor requerida para manter a temperatura de uma amostra igual a temperatura de uma referência; se alguma diferença de temperatura ocorrer entre a amostra e a referência, o equipamento compensa através da mudança do fluxo de calor, que é medido por unidade de tempo. Desta forma, durante a varredura de uma determinada amostra, segundo programas de aquecimento ou resfriamento previamente selecionados, podem ocorrer eventos térmicos como fusão, cristalização, desidratação ou quaisquer outras transições térmicas em geral, resultantes de processos endotérmicos ou exotérmicos. Tais transições podem ser detectáveis e mensuráveis através do equipamento, que registra a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma determinada amostra, em mcal/s ou mJ/s, versus a temperatura ou o tempo. A área da curva referente a transições como fusão, cristalização, dentre outras, corresponde a entalpia da referida transição, medida em mcal/mg ou mJ/mg.

Na área de polímeros, a técnica de DSC é muito utilizada para determinar-se o ponto de fusão, intervalo de temperatura de fusão, transições de fase, cristalização e cinética de reação, calor específico, tensão interna e cristalinidade. É também muito útil para distinguir-se polímeros quimicamente semelhantes, porém produzidos por diferentes tecnologias.

Neste trabalho a técnica de DSC foi empregada para o estudo do comportamento térmico dos materiais, particularmente em relação à fusão. O estudo dos parâmetros característicos associados às curvas de fusão dos polímeros semi-cristalinos fornece

informações sobre a estrutura e a história termomecânica dos materiais e a forma da curva de fusão sobre a distribuição de cristalinidade. Foi determinada a variação de entalpia de fusão dos materiais, segundo os diferentes métodos de preparação previamente realizados, e os valores obtidos utilizados para a determinação comparativa do grau de cristalinidade dos materiais frente às diferentes modificações morfológicas introduzidas. O fenômeno de duas endotermas associadas ao processo de fusão do i-PP (forma  $\alpha$ ) também foi abordado, segundo as condições experimentais realizadas neste estudo.

### 3.3.3.1 Características do equipamento utilizado

As análises foram realizadas em um instrumento de DSC da Polymer Laboratories. O equipamento conta com sistema de aquisição de dados e programas para cálculos. Cápsulas de alumínio especificadas para este equipamento, bem como para o tipo de material analisado, foram utilizadas como porta amostras e como referência. A fim de evitar-se degradação termo-oxidativa, as amostras são normalmente analisadas em atmosfera inerte de nitrogênio. O calorímetro é de prata e o equipamento permite análises numa faixa nominal de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Taxas de aquecimento e resfriamento, bem como outras condições de análise, podem ser previamente programadas.

Por convenção, programou-se o equipamento para fazer o registro das transições endotérmicas acima da linha de base e das transições exotérmicas abaixo da linha de base.

### 3.3.3.2 Amostras estudadas e condições experimentais de análise

Foram estudados os diferentes comportamentos térmicos das amostras A, B, C e D de i-PP, relacionados a duas diferentes condições de preparação empregadas: deformação plástica e recozimento. O comportamento de fusão da amostra A, de mais baixo peso molecular, foi também estudado segundo o terceiro método de preparação, ou seja, deformação plástica após recozimento prévio da amostra a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Cada uma das amostras foi aquecida a partir de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As amostras foram deixadas 10 minutos na temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a fim de eliminar a história térmica e mecânica anterior, e posteriormente resfriadas à temperatura inicial de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Um aquecimento

subseqüente foi realizado para cada amostra, segundo as mesmas condições do primeiro aquecimento.

As massas das amostras analisadas foram em torno de 4-5 mg, procurando-se manter uma forma aproximadamente constante, para garantir-se a reprodutibilidade dos resultados e para que estes pudessem ser comparáveis entre si, diminuindo a margem de erro.

### **3.3.3.3 Método utilizado na determinação da cristalinidade através da técnica de DSC**

Conforme já referido na seção 2.4.2 deste trabalho, através da técnica de DSC a cristalinidade pode ser calculada a partir da razão entre a entalpia de fusão do material cuja cristalinidade se deseja determinar ( $\Delta H_m$ ) e a entalpia de fusão do material totalmente cristalino ( $\Delta H_m^\circ$ ).

O valor utilizado para  $\Delta H_m^\circ$  nos cálculos de cristalinidade por esta técnica neste trabalho foi o de 165 J/g (39,4 cal/g), que corresponde ao i-PP (forma  $\alpha$ ) quando 100% cristalino, segundo Wunderlich<sup>53</sup>.

A faixa de temperatura utilizada para o cálculo de  $\Delta H_m$  foi de (120 - 180) °C, para todas as amostras de i-PP que foram medidas.

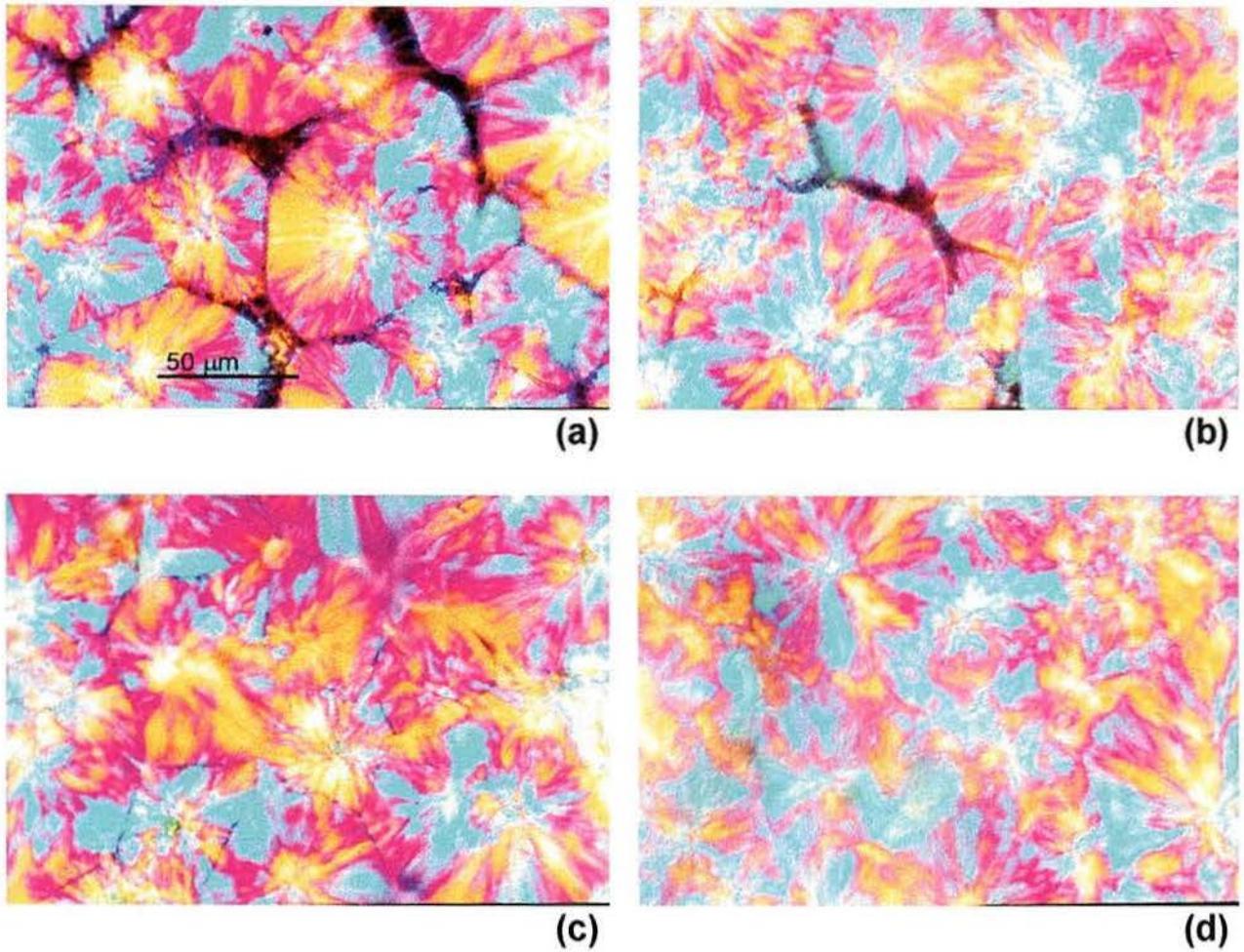
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais e discussões que contribuíram de forma efetiva para a compreensão da problemática proposta. Para facilitar a apresentação, optou-se por subdividi-la em diferentes itens, de acordo com as diferentes técnicas e métodos utilizados, ao mesmo tempo em que foram discutidas as informações obtidas durante o fluxo do texto.

### 4.1 Microscopia óptica de luz polarizada

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada permitiu uma investigação da microestrutura inicial das amostras de polipropileno isotático de diferentes pesos moleculares (amostras A, B, C e D). Foram observadas estruturas esferulíticas em todas as amostras, conforme pode ser visualizado na figura 4.1. No entanto, pode-se observar que, à medida que o peso molecular aumenta, distingue-se cada vez menos as superfícies de contorno entre as esferulitas. As amostras A e B apresentam regiões escuras bem definidas entre as esferulitas, provavelmente espaços vazios ou regiões amorfas de grande concentração nestas interfaces. Estas microestruturas observadas podem ser correlacionadas com o comportamento macroscópico dos materiais. Desde a preparação inicial das amostras, foi evidente a diferença entre as propriedades de resistência à deformação e de tenacidade destes polímeros com diferentes pesos moleculares. As amostras de menor peso molecular (A e B, em ordem crescente) se revelaram bem mais frágeis e quebradiças que as amostras de maior peso molecular (C e D, em ordem crescente), fato este que pode ser associado com as microestruturas observadas. O visível contraste entre as regiões cristalinas anisotrópicas e as regiões escuras das amostras de menor peso molecular é uma característica microestrutural que sugere uma menor resistência ao impacto destas amostras. Em contrapartida, as amostras de maior peso molecular (C e D) se mostraram muito menos quebradiças. A morfologia constituída por esferulitas aparentemente menores (amostras C e D) ajuda a distribuir mais homogeneamente as tensões aplicadas ao material em relação às esferulitas maiores (amostras A e B), elevando a capacidade do material de absorver impacto<sup>33</sup>.

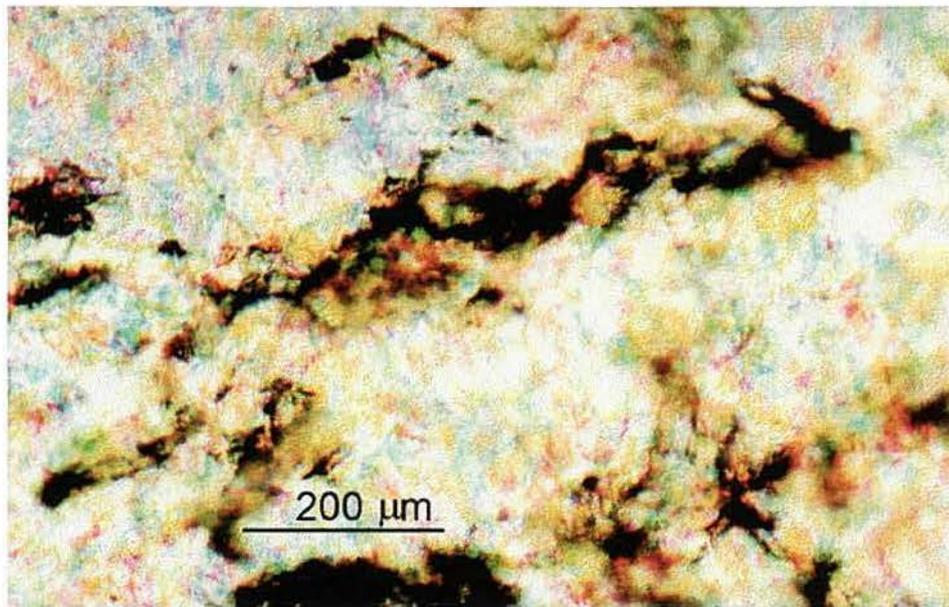
A influência do peso molecular na rigidez destes materiais será discutida na próxima seção deste capítulo.



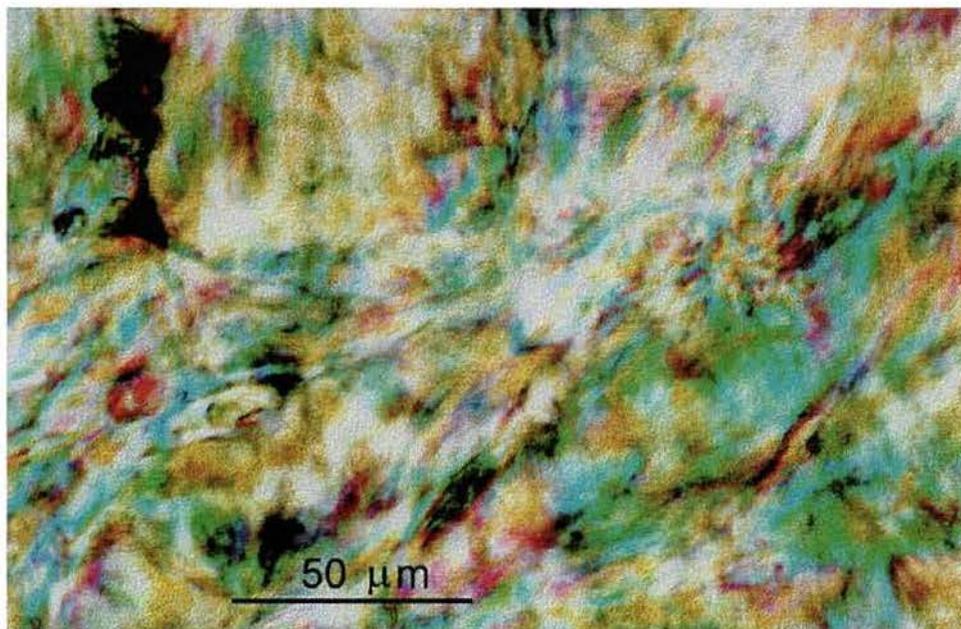
**Fig. 4.1:** Fotomicrografias com luz polarizada (400x) de amostras de i-PP com diferentes pesos moleculares: **(a)**  $M_w = 117.400$  g/mol, **(b)**  $M_w = 157.300$  g/mol, **(c)**  $M_w = 271.000$  g/mol e **(d)**  $M_w = 438.200$  g/mol.

O efeito da deformação plástica plana por compressão em uma amostra padrão de i-PP de mais baixo peso molecular (amostra A) pôde também ser observado pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Não foi possível realizar-se um estudo sistemático sobre a variação da morfologia deste polímero em função da aplicação de diferentes pressões, devido a limitações no preparo das amostras para a técnica. Nas pressões de deformação de 363, 1088, e 2177 MPa as amostras não apresentaram uma espessura adequada (que seria da ordem de 10  $\mu\text{m}$ ) para que as estruturas fossem visíveis. Somente na pressão de deformação máxima aplicada (5805 MPa) foi possível realizar-se uma observação mais razoável. Nesta pressão, a amostra expandiu-se violentamente na direção de escoamento da câmara de prensagem (X, por convenção) e a área final da amostra alcançada após a deformação chegou a ser da ordem de dez vezes maior que sua área inicial, antes da deformação. Também, a partir desta pressão aplicada para o i-PP com este peso molecular, não foi mais possível deformar o polímero. Este, apresentou uma série de microfissuras ou microfibrilas na direção perpendicular à direção de escoamento da câmara de prensagem, que pôde ser visualizado na fotomicrografia referente a figura 4.2.a, com uma magnificação de 100x. Um aumento de magnificação para 320x permitiu uma observação sobre modificações ocorridas nas esferulitas presentes na amostra, com esta pressão de deformação aplicada, que podem ser visualizadas na figura 4.2.b. As estruturas esferulíticas demonstraram um alongamento na direção de escoamento e a fotomicrografia também sugere destruição parcial das mesmas, o que no entanto requer uma observação mais acurada, com técnicas microscópicas de maior resolução.

Infelizmente, não foi possível observar-se modificações da morfologia a nível lamelar devido a limitações da técnica. No entanto, um estudo mais sistemático sobre este tema já encontra-se em andamento, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, também aplicada aos polímeros de i-PP a diferentes pesos moleculares.



(a)



(b)

**Fig. 4.2:** Fotomicrografias com luz polarizada de uma "amostra padrão" de i-PP ( $M_w = 117.400$  g/mol), deformada a 5805 MPa: (a) 100x e (b) 320x.

## 4.2 Influência da massa molecular na rigidez do i-PP

Amostras padrão de i-PP com quatro diferentes pesos moleculares (amostras A, B, C e D) foram deformadas à temperatura ambiente até uma pressão máxima (método 1), que variou de acordo com a massa molecular do polímero. Nestas assim chamadas pressões máximas de deformação, as amostras padrão de i-PP expandiram-se violentamente na direção de escoamento, no interior da câmara de prensagem, e suas áreas finais chegaram a ser da ordem de dez vezes maior que a área inicial das amostras não deformadas. A partir desta pressão máxima não foi mais possível deformar cada amostra segundo as condições realizadas. Observou-se que as amostras de menor peso molecular suportaram uma maior pressão de deformação, demonstrando maior resistência mecânica ou maior rigidez, segundo as condições de deformação realizadas. Os resultados obtidos encontram-se demonstrados na tabela 4.1 e no gráfico da figura 4.3.

A rigidez, ou resistência à deformação, do polipropileno é influenciada por seu grau de cristalinidade, pelo grau de entrelaçamentos de cadeia da região amorfa, número de moléculas de ligação entre lamelas (“tie molecules”) e pelo grau de orientação das cadeias. Entretanto, a maior resistência à deformação do PP implica redução da capacidade de absorver energia mecânica por deformação elastoplástica, diminuindo a resistência ao impacto do material. Isto explica em parte o fato de as amostras de menor peso molecular (A e B) serem mais quebradiças e, portanto com menor capacidade de absorver impacto, apesar de estas apresentarem maior rigidez. Tensões “congeladas”, provocadas por moléculas longas que não tiveram tempo de relaxar durante o resfriamento do material no decorrer de sua cristalização, também contribuem para reduzir a capacidade de absorver energia de impacto. Além disto, o polipropileno apresenta como característica intrínseca uma baixa capacidade da fase amorfa de absorver energia em curtos espaços de tempo à temperatura ambiente, pois sua transição vítrea ocorre próxima da temperatura ambiente (em torno de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), razão pela qual muitas vezes são adicionados outros polímeros, cargas ou aditivos quando se deseja melhorar a tenacidade do material.

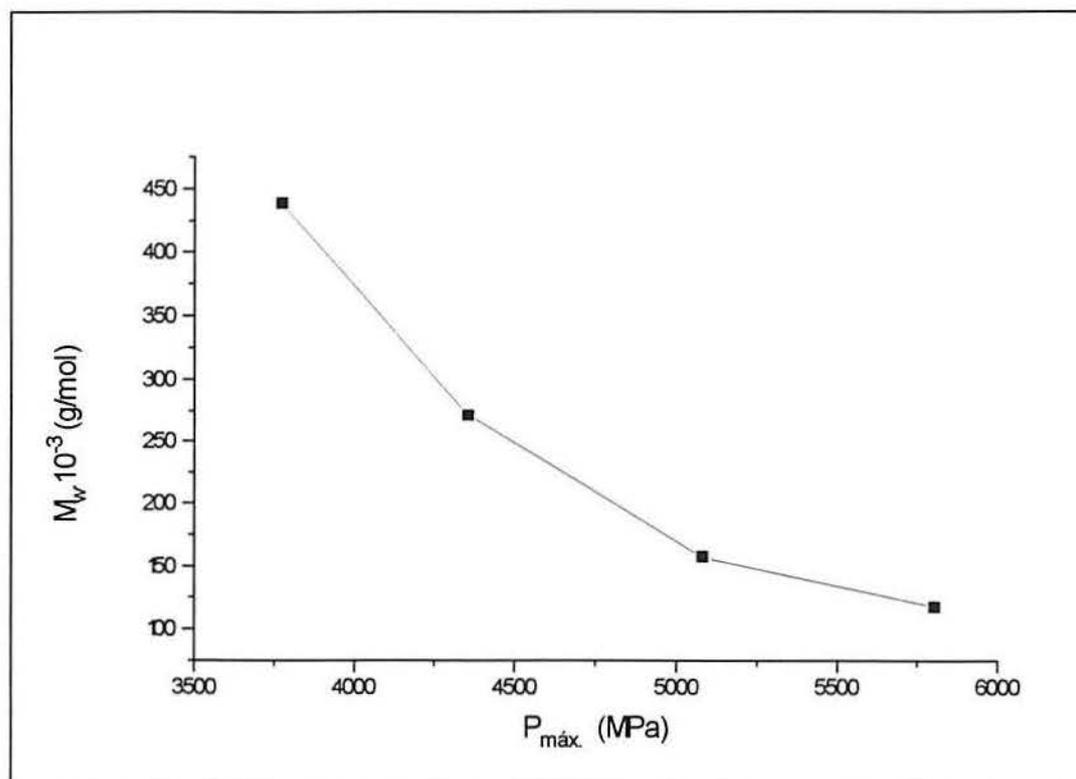
As propriedades mecânicas de um polímero no estado sólido irão depender da massa molecular e da cristalinidade do polímero<sup>41</sup>. O grau de cristalinidade que pode ser atingido a uma dada temperatura de cristalização depende do peso molecular e da regularidade estrutural das cadeias. Geralmente, o grau de cristalinidade é mais elevado para polímeros de menor peso molecular. Estudos realizados para vários diferentes homopolímeros<sup>119</sup>, obtidos sob cristalização isotérmica, demonstraram que o grau de cristalinidade é mais elevado para os

polímeros de mais baixo peso molecular, diminuindo progressivamente até um valor limite de 25-30 %, com o aumento do peso molecular.

A avaliação do grau de cristalinidade das amostras de i-PP com diferentes pesos moleculares, não deformadas e deformadas segundo as pressões máximas aplicadas, e suas propriedades de rigidez constituem um estudo posterior.

**Tabela 4.1:** Pressão máxima de deformação suportada pelas amostras padrão de i-PP de diferentes pesos moleculares (A, B, C e D), segundo o método 1 de preparação.

Amostra de i-PP	$M_w$ (g/mol)	$P_{máx.}$ (MPa)
A	117.400	5805
B	157.300	5082
C	271.000	4356
D	438.200	3775



**Fig. 4.3:** Influência da massa molecular média ponderal ( $M_w$ ) na rigidez do i-PP.

### 4.3 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X demonstrou-se útil para investigar o tipo de forma cristalográfica presente na “amostra padrão” de i-PP e para a determinação do grau de cristalinidade destas amostras quando submetidas aos três diferentes métodos de preparação já anteriormente descritos: deformação plástica plana por compressão (método 1), recozimento (método 2) e finalmente deformação, segundo as mesmas condições do método 1, após recozimento prévio na temperatura de 150 °C, durante 5 minutos.

A tabela 4.2, a seguir, sumariza os três diferentes procedimentos experimentais empregados na preparação das amostras de i-PP: os espaços referentes à coluna da esquerda marcadas com “X” representam as diferentes pressões aplicadas para deformar o material à temperatura ambiente; as marcas com “X” referentes à linha horizontal mostram as diferentes temperaturas de recozimento das amostras e, por último, os “X” da coluna da direita representam as pressões de deformação aplicadas a amostras recozidas previamente a 150 °C. Cabe salientar mais uma vez que este estudo sistemático foi realizado com as amostras de i-PP de mais baixo peso molecular (amostra A).

**Tabela 4.2:** Sumário dos três diferentes procedimentos experimentais de preparação das amostras de i-PP (amostra A).

$T_{\text{recozim.}}$ (°C)	25 (temp. amb.)	60	100	150
P (MPa)	X	X	X	X
0	X			X
363	X			X
1088	X			X
2177	X			X
5805	X			X

#### 4.3.1 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP (método 1)

O efeito da pressão de deformação pode ser observado na figura 4.4, onde é apresentada uma seqüência de espectros de difração de raios-X, desde o espectro da amostra padrão não deformada até o correspondente a pressão máxima aplicada de 5805 MPa. A fim de assegurar-se que os espectros seriam reprodutíveis, devido a efeitos de textura e orientações preferenciais que pudessem estar presentes, foram realizados difratogramas das amostras em outras posições no suporte do difratômetro, fazendo o papel do randomizador que não pôde ser utilizado na época devido a problemas técnicos. No entanto, os difratogramas obtidos revelaram-se praticamente idênticos, confirmando os resultados para as várias amostras sob estudo.

O primeiro difratograma, de baixo para cima nesta figura, correspondente a amostra inicial não deformada, demonstra a presença de somente uma forma cristalográfica no i-PP sob análise, a forma  $\alpha$ , de estrutura de célula unitária monoclinica, estando os planos cristalinos observados de acordo com os planos cristalinos característicos que correspondem a esta forma<sup>44,48</sup>. O efeito da pressão de deformação nesta amostra é bastante significativo; à medida que a pressão de deformação é aumentada, observa-se um marcado alargamento das linhas e também uma diminuição da intensidade dos picos. O alargamento das linhas pode ser devido a vários fatores, tais como diminuição do tamanho médio dos cristalitos que difratam os raios-X, à presença de tensões internas e a uma maior distribuição dos espaçamentos médios interplanares<sup>58,109</sup>. Medidas com técnicas microscópicas são mais recomendadas para quantificar-se as modificações ocorridas no tamanho dos cristalitos<sup>109</sup>.

Foi realizada uma análise sistemática dos difratogramas da figura 4.4, através de ajuste matemático de cada um destes com oito curvas Gaussianas, partindo-se da hipótese do modelo de duas fases, cristalina e amorfa, para fazer o ajuste. Este número de curvas Gaussianas foi escolhido por ser o material caracterizado por sete picos cristalinos na região de  $2\theta$  de 4 a  $40^\circ$ , sendo a oitava curva Gaussiana referente ao halo amorfo característico do material, ao redor de  $2\theta = 17,5^\circ$ . A figura 4.5 demonstra as alterações sofridas pelas frações cristalinas e amorfas do polímero. Nesta figura, as linhas vermelhas representam os picos cristalinos do sistema e a soma de suas áreas correspondem à fração cristalina. A soma das áreas sob as curvas em verde corresponde à fração amorfa. Observou-se que o grau de cristalinidade é diminuído significativamente com o aumento da pressão empregada para deformar o polímero, partindo de um valor inicial de 62% e atingindo um valor final de 15% para a maior pressão de deformação aplicada. Os valores de índice de cristalinidade foram

calculados considerando-se que este representa a soma total das áreas sob os picos cristalinos em relação a área total do difratograma, na faixa observada de  $2\theta$  de 4 a  $40^\circ$ .

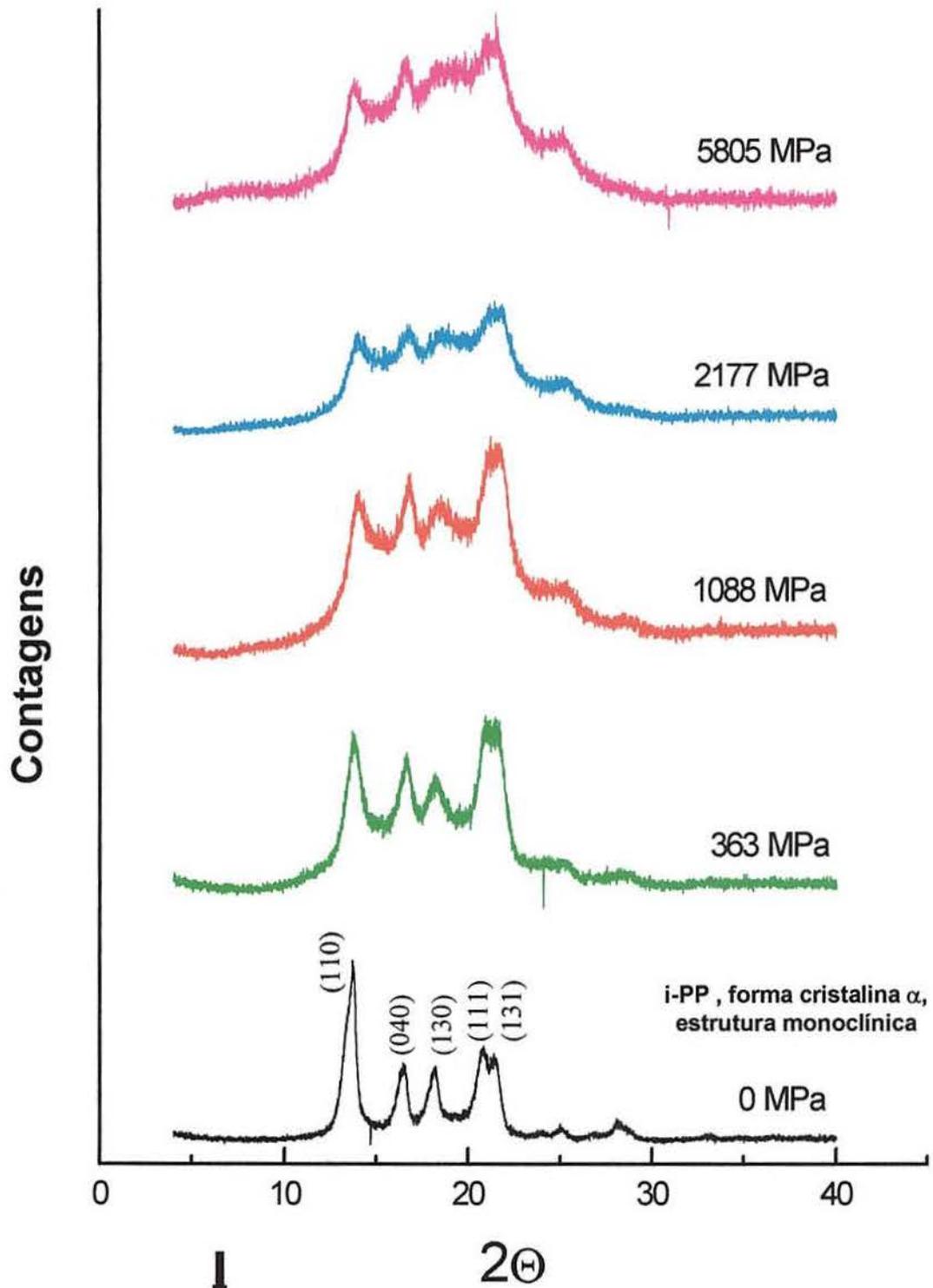
#### **4.3.2 Efeito da temperatura de recozimento em “amostras padrão” de i-PP (método 2)**

O efeito das temperaturas de recozimento nas amostras padrão de i-PP de mais baixo peso molecular através da técnica de difração de raios-X é mostrado nos difratogramas da figura 4.6. Neste caso, observa-se que não houveram modificações significativas nos difratogramas das amostras recozidas a 60, 100 e  $150^\circ\text{C}$ .

A figura 4.7 apresenta os resultados do ajuste matemático dos difratogramas correspondentes à figura 4.6, sobre o efeito da temperatura de recozimento. Os resultados demonstram um leve aumento da cristalinidade de 62%, da “amostra padrão” não deformada, até atingir o valor de 70% no caso da amostra recozida na temperatura mais elevada, de  $150^\circ\text{C}$ . O leve aumento da cristalinidade foi observado conforme esperado<sup>41</sup>, porém este aumento não foi significativo provavelmente devido ao tempo de recozimento empregado que pode ter sido insuficiente para provocar alterações maiores na composição das fases cristalina e amorfa.

#### **4.3.3 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP previamente recozidas a $150^\circ\text{C}$ (método 3)**

Neste último caso, em que as amostras são recozidas previamente a  $150^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, para serem posteriormente deformadas à temperatura ambiente, segundo as diferentes pressões de deformação (método 3), também observou-se uma alteração significativa dos difratogramas, conforme é mostrado na figura 4.8. À medida que a pressão é aumentada, a largura das linhas é aumentada e a intensidade dos picos é diminuída, da mesma forma que foi observado quando as amostras foram submetidas ao método 1 de preparação. No entanto, os valores obtidos a partir do ajuste matemático dos difratogramas (figura 4.9) demonstrou que o valor inicial de 70% de cristalinidade inicial diminuiu com o aumento da pressão de deformação aplicada, até alcançar o valor final de 21,5 % para a pressão de deformação de 5805 MPa.



$T_{\text{recozim.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	25 (temp. amb.)	60	100	150
P (MPa)				
0	X	X	X	X
363	X			X
1088	X			X
2177	X			X
5805	X			X

**Fig. 4.4:** Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” da placa moldada de i-PP ( $M_w=117.400$  g/mol).

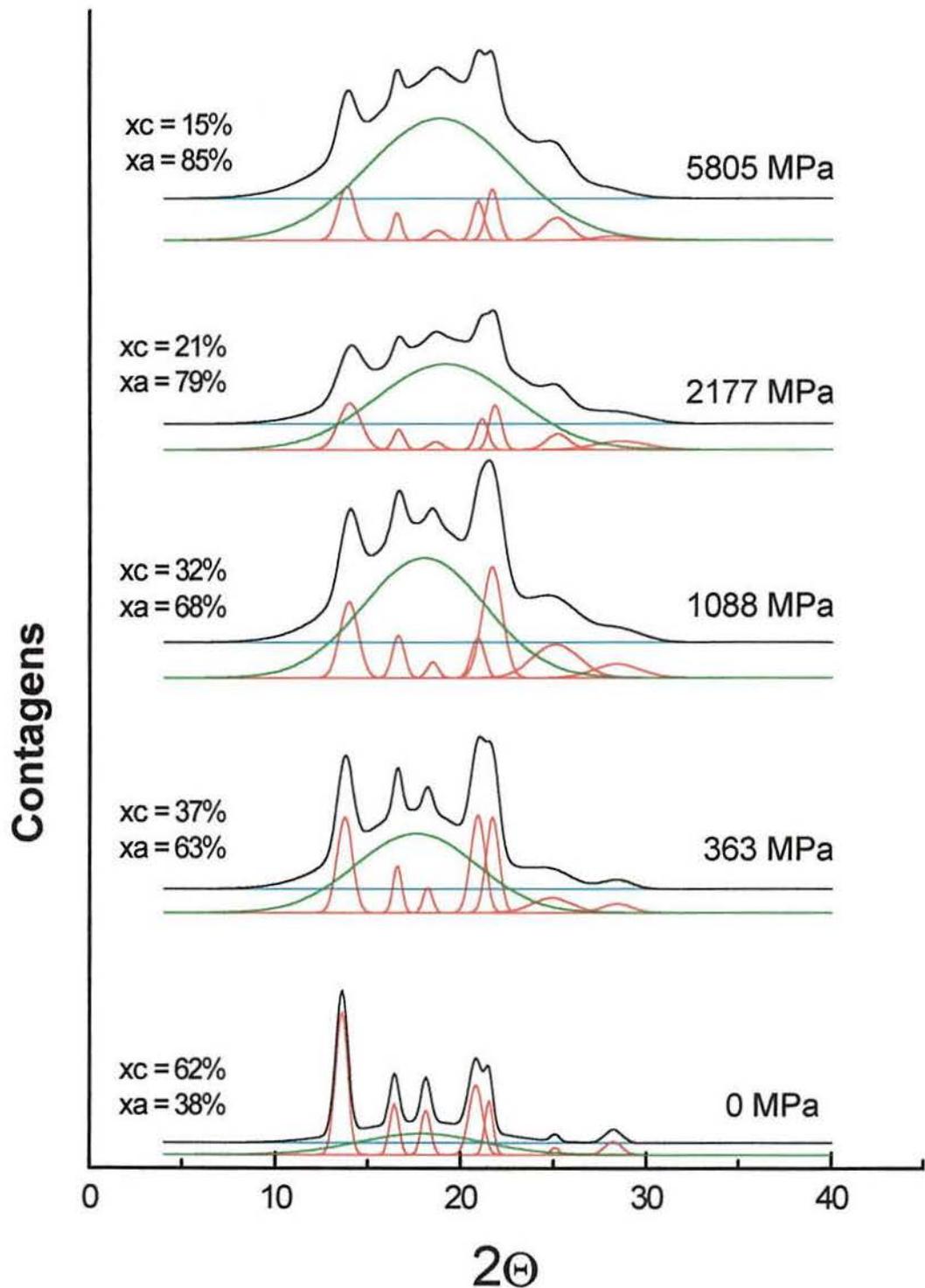
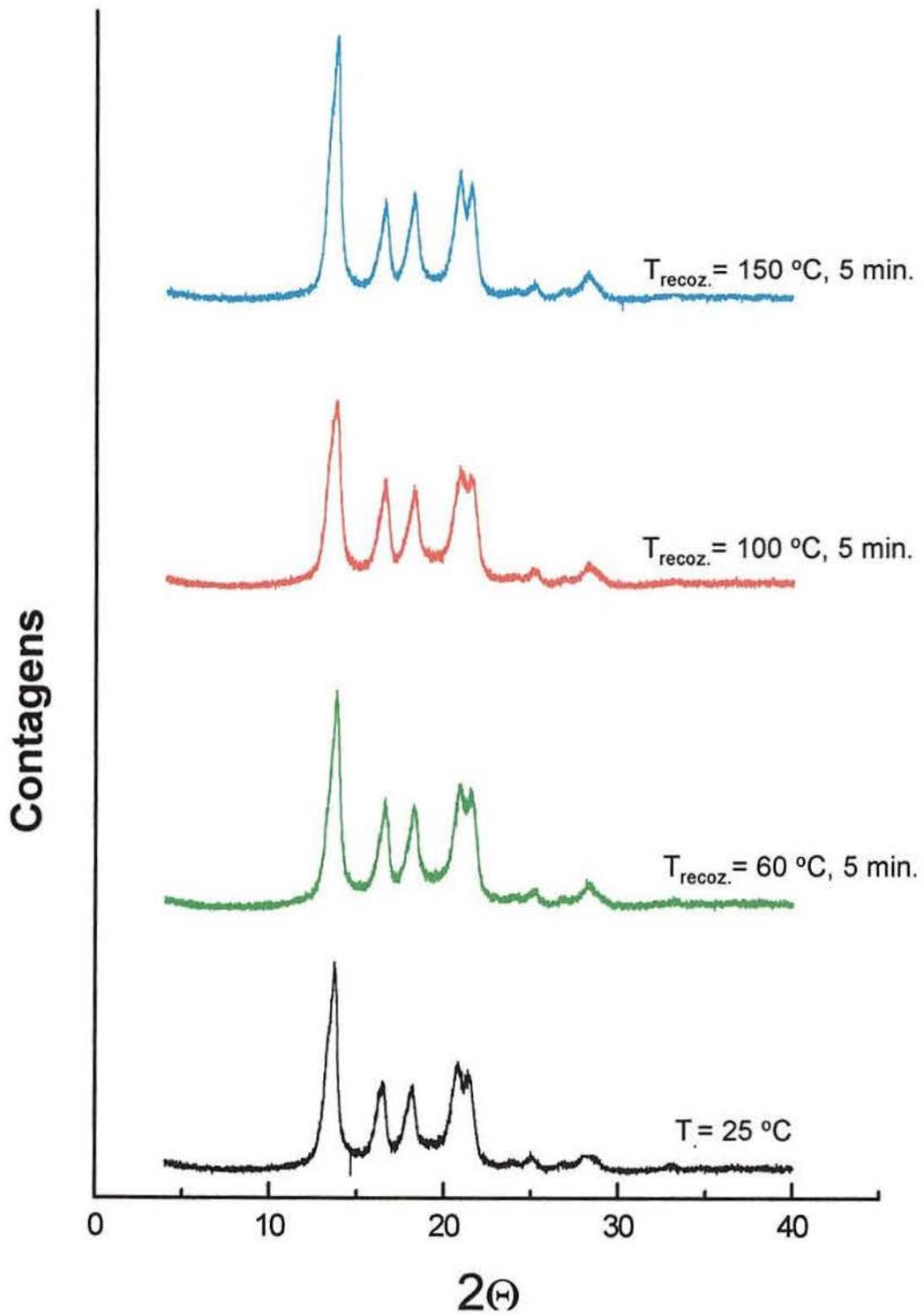
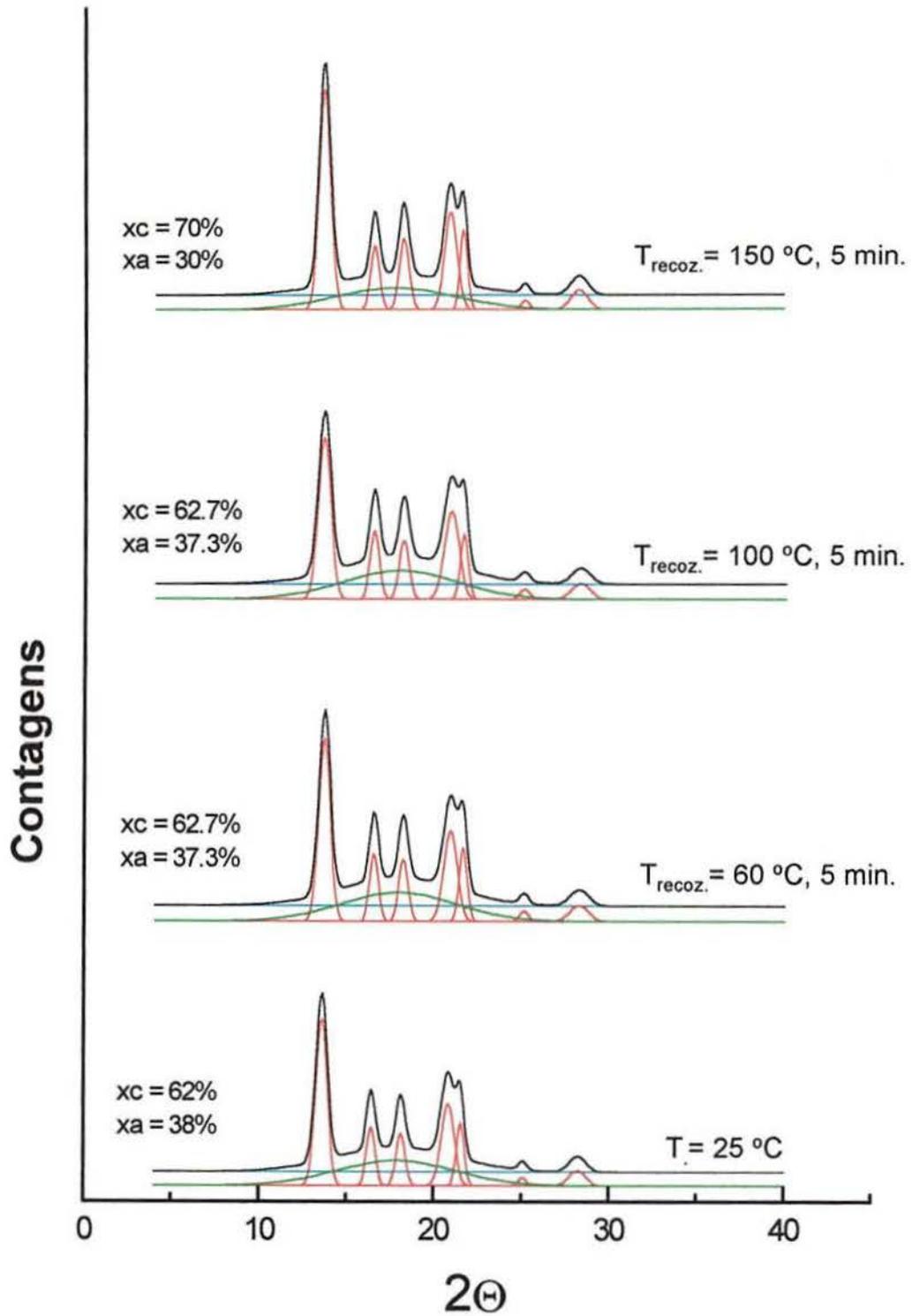


Fig. 4.5: Ajuste matemático dos difratogramas referentes à fig. 4.4, salientando as áreas correspondentes à fração cristalina (vermelho) e as áreas correspondentes à fração amorfa (verde); xc = fração cristalina, xa = fração amorfa.

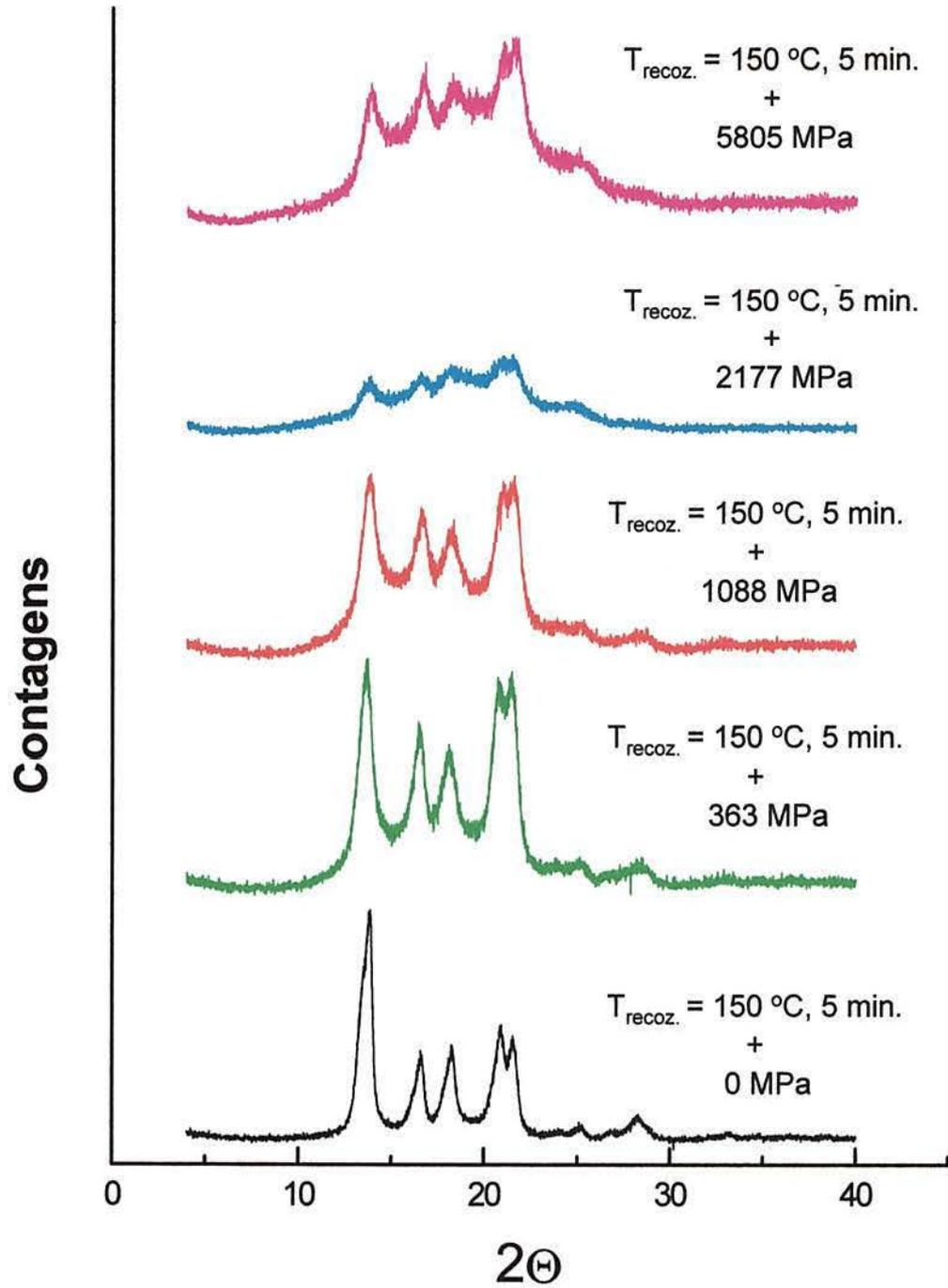


P (MPa)	T <sub>recozim.</sub> (°C)			
	25 (temp. amb.)	60	100	150
0	X	X	X	X
363	X			X
1088	X			X
2177	X			X
5805	X			X

**Fig. 4.6:** Efeito das diferentes temperaturas de recozimento em “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$  g/mol).



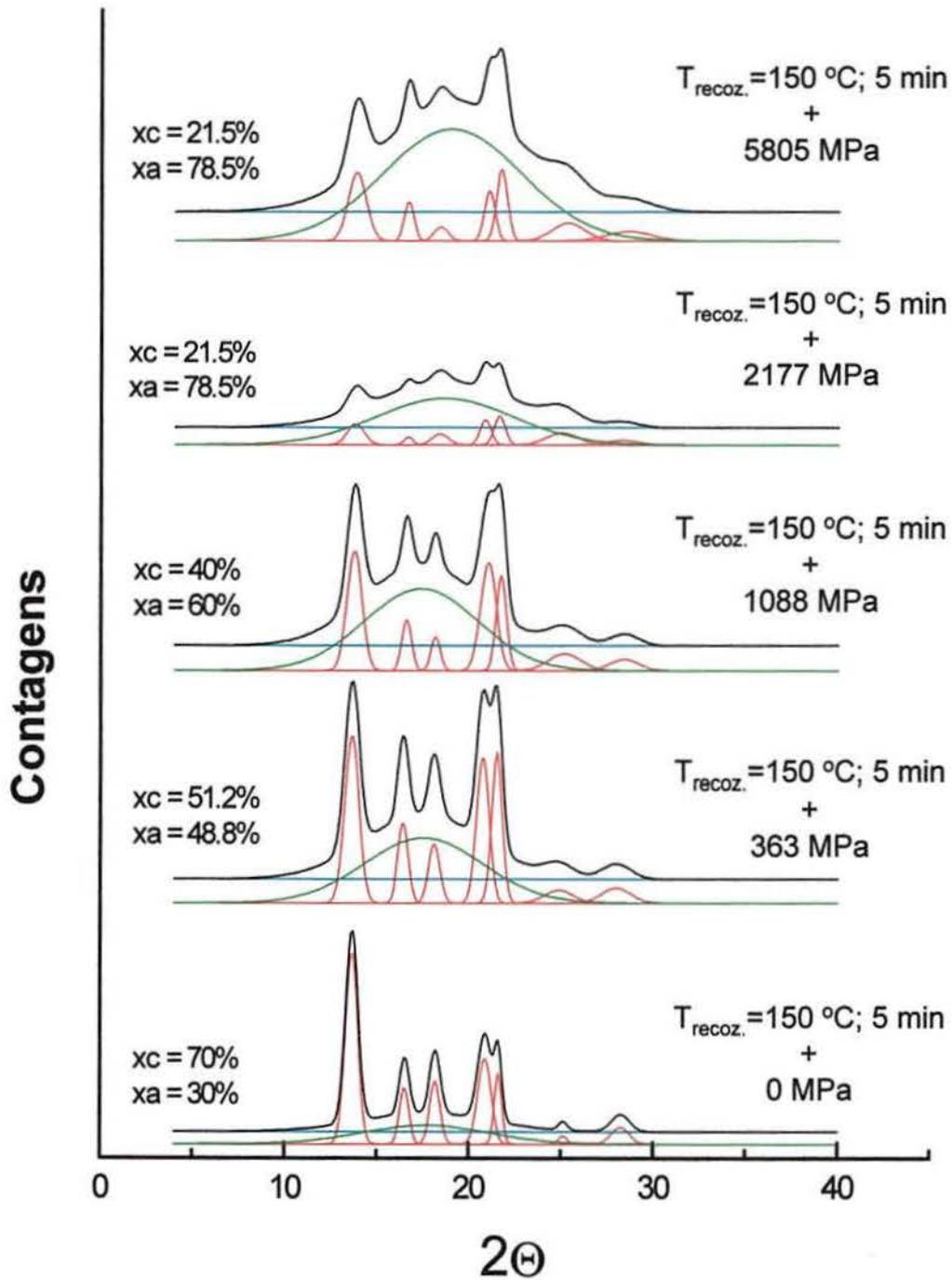
**Fig. 4.7:** Ajuste matemático dos difratogramas referentes à fig.4.6;  
 $x_c$  = fração cristalina;  $x_a$  = fração amorfa.



↓

$T_{\text{recoz.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	25 (temp. amb.)	60	100	150
P (MPa)				
0	X	X	X	X
363	X			X
1088	X			X
2177	X			X
5805	X			X

**Fig. 4.8:** Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” previamente recozidas a 150 °C ( $M_w=117.400\text{ g/mol}$ ).



**Fig. 4.9:** Ajuste matemático dos difratogramas referentes à fig. 4.8;  
 $x_c$  = fração cristalina,  $x_a$  = fração amorfa.

Os resultados de determinação de cristalinidade obtidos via difração de raios-X, para as amostras de i-PP submetidas aos três diferentes métodos de preparação, podem ser resumidos nos gráficos das figuras 4.10 e 4.11, a seguir.

O gráfico da figura 4.10 compara os comportamentos observados quando as amostras são deformadas segundo os métodos 1 (curva em preto) e 3 (curva em vermelho). Observa-se claramente uma forte diminuição da cristalinidade das amostras com o aumento da pressão de deformação aplicada, sendo que esta diminuição é mais abrupta até a pressão de 2177 MPa em ambos os casos. Os dados demonstram uma menor tendência à diminuição de cristalinidade no caso da amostra recozida previamente a 150 °C, provavelmente devido a um aumento de rigidez provocado pelo recozimento nestas condições, que conferiu ao material características de maior resistência à deformação.

O gráfico da figura 4.11 mostra a variação da cristalinidade das “amostras padrão” de i-PP quando submetidas às várias temperaturas de recozimento. A partir destes dados pode-se concluir que o recozimento efetuado nas condições do método 2 (60, 100 e 150 °C) não chega a afetar substancialmente a cristalinidade do material, sendo observado um leve aumento do valor inicial de 62% para 70%, no caso da amostra recozida a 150 °C. Talvez pudesse ser observado um aumento mais significativo aumentando-se o tempo de recozimento, porém esta pode ser uma sugestão para um estudo posterior. É também provável que o efeito do aumento da temperatura de recozimento tenha manifestado-se na forma de um aumento progressivo na espessura média dos cristalitos, porém técnicas de microscopia eletrônica de varredura ou microscopia de força atômica seriam mais adequadas para detectar estas possíveis variações.

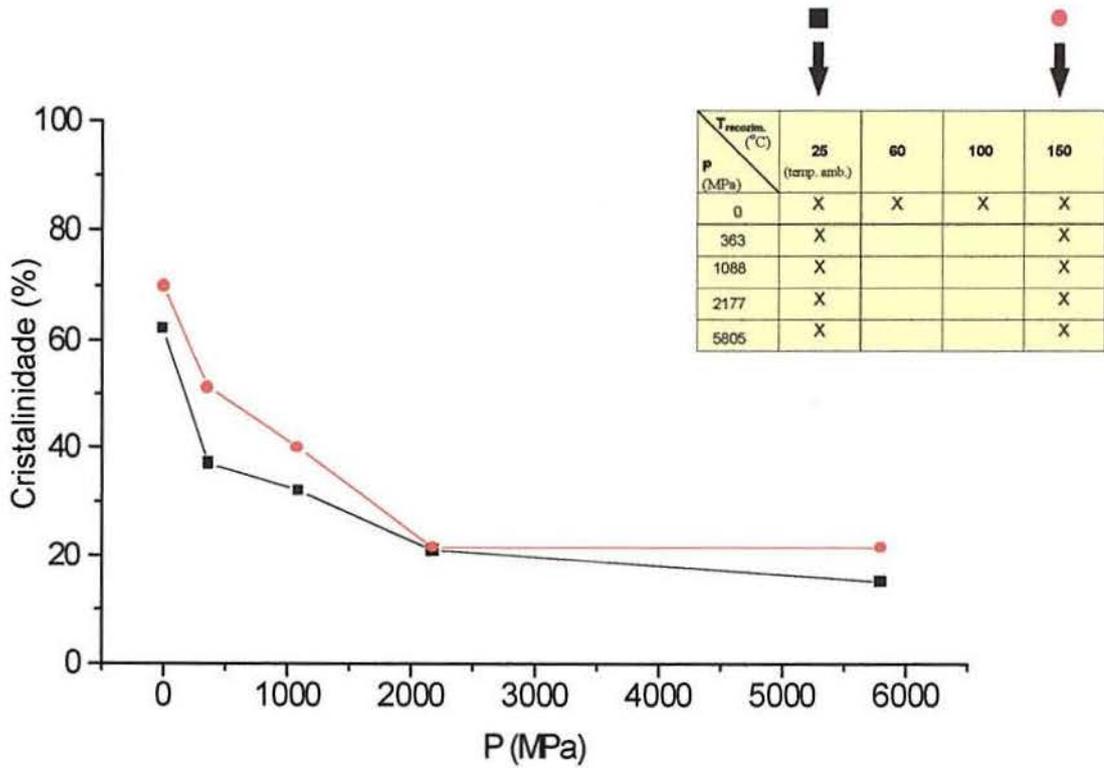


Fig. 4.10: Efeito da pressão de deformação no grau de cristalinidade de i-PP ( $M_w=117.400$  g/mol), obtido por difração de raios-X, de amostras obtidas diretamente da placa moldada (■) e quando recozidas previamente a  $150^\circ\text{C}$  (●).

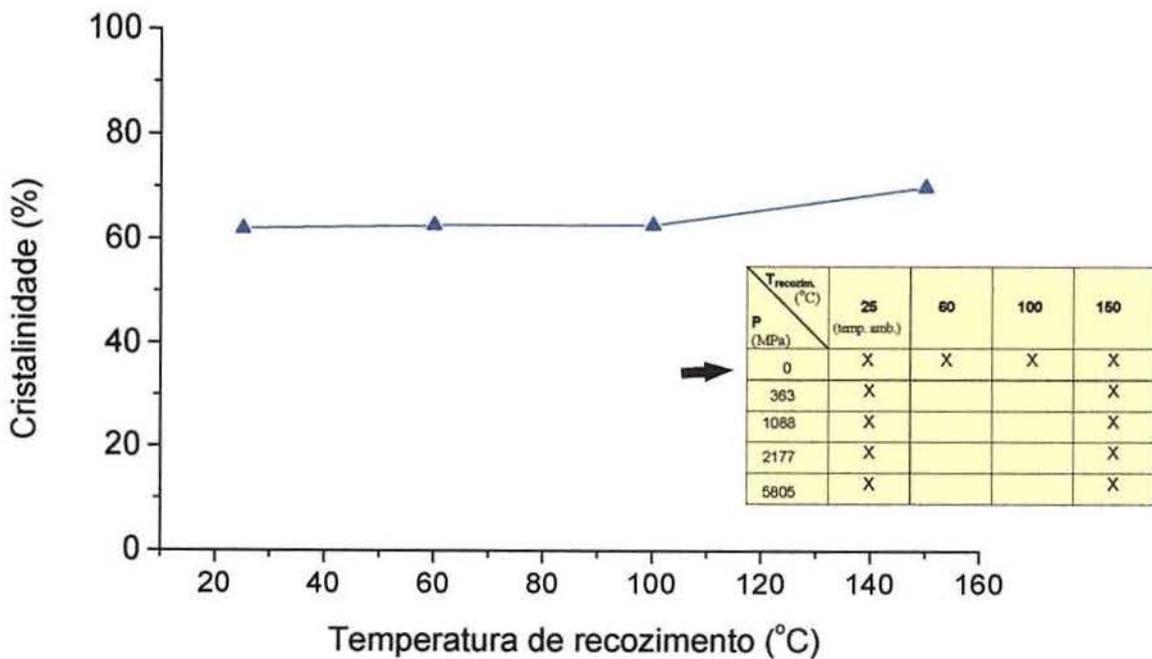


Fig. 4.11: Efeito da temperatura de recozimento no grau de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$  g/mol), obtido por difração de raios-X.

## 4.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada neste estudo para observar-se o comportamento térmico, particularmente em relação a fusão, de amostras de polipropileno isotático (i-PP) com quatro diferentes pesos moleculares, quando submetidas previamente a diferentes alterações morfológicas, segundo os métodos já anteriormente descritos na seção 3.2 do capítulo 3 deste trabalho. Um estudo mais sistemático foi realizado com as amostras de i-PP de mais baixo peso molecular, onde foram empregadas as mesmas condições de preparação de amostras utilizadas para a caracterização via difração de raios-X, já anteriormente sumarizadas na tabela 4.2. Foram determinadas as entalpias de fusão dos materiais morfológicamente modificados e, a partir destes valores, também o grau de cristalinidade dos mesmos.

### 4.4.1 Comportamento térmico do i-PP de mais baixo peso molecular

#### 4.4.1.1 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP (método 1)

O efeito da pressão de deformação nas “amostras padrão” do polímero, obtidas diretamente da placa moldada, pode ser observado na figura 4.12, que demonstra o comportamento térmico das amostras, de 0 a 5805 MPa. Observa-se claramente uma modificação do perfil das curvas de fusão com o aumento da pressão de deformação aplicada. Cabe salientar que a figura 4.12 registra a primeira varredura de cada amostra, realizadas a 7,5 °C/min, onde ainda encontram-se “gravadas” as alterações morfológicas impostas aos materiais. Após a fusão, procedendo-se a uma taxa de resfriamento também de 7,5 °C/min para todas as amostras, observou-se que a segunda curva de fusão é reprodutível em todos os casos. Na figura 4.12, observa-se que a curva de fusão que corresponde a “amostra padrão” não deformada (0 MPa) apresenta-se mais alargada e também apresenta um ombro na temperatura de 161,5 °C, à esquerda do pico de fusão a 166 °C. A presença deste “ombro”, ao lado do pico de fusão a 166 °C, é bem característica do polipropileno na forma  $\alpha$ , que se revelaria como um pico de fusão ainda mais bem definido se a taxa de aquecimento utilizada fosse inferior a 7,5 °C/min. O fenômeno do duplo pico de fusão em i-PP na forma  $\alpha$  é bastante conhecido e sua origem é ainda um tanto controversa. No entanto, conforme já foi referido na seção 2.1.4.2 deste trabalho, existe um consenso de que duas espécies cristalinas devam estar envolvidas<sup>45</sup>, sejam cristais com diferente grau de ordenação, diferentes tamanhos de

cristais, ou ainda diferentes tipos de cristais. As amostras deformadas demonstram uma tendência a diminuir o “ombro” presente na temperatura inferior, com o aumento da pressão de deformação, sendo que observa-se também um leve deslocamento da temperatura de fusão até a pressão de deformação de 2177 MPa. A curva de fusão referente a amostra deformada na pressão máxima (5805 MPa) não seguiu esta tendência, apresentando-se mais alargada que as curvas referentes às amostras deformadas. Os valores de variação de entalpia e de cristalinidade calculados para estas curvas de fusão, na faixa de temperatura de (120 - 180) °C, encontram-se registrados na tabela 4.3. Observou-se uma diminuição da entalpia de fusão, e conseqüente diminuição de cristalinidade, com o aumento da pressão de deformação, porém esta diminuição não se mostrou muito significativa, a não ser quando a pressão máxima de deformação aplicada foi de 5805 MPa. Os valores que representam a variação da cristalinidade com a pressão de deformação, segundo o método 1 de preparação, encontram-se representados na figura 4.15.

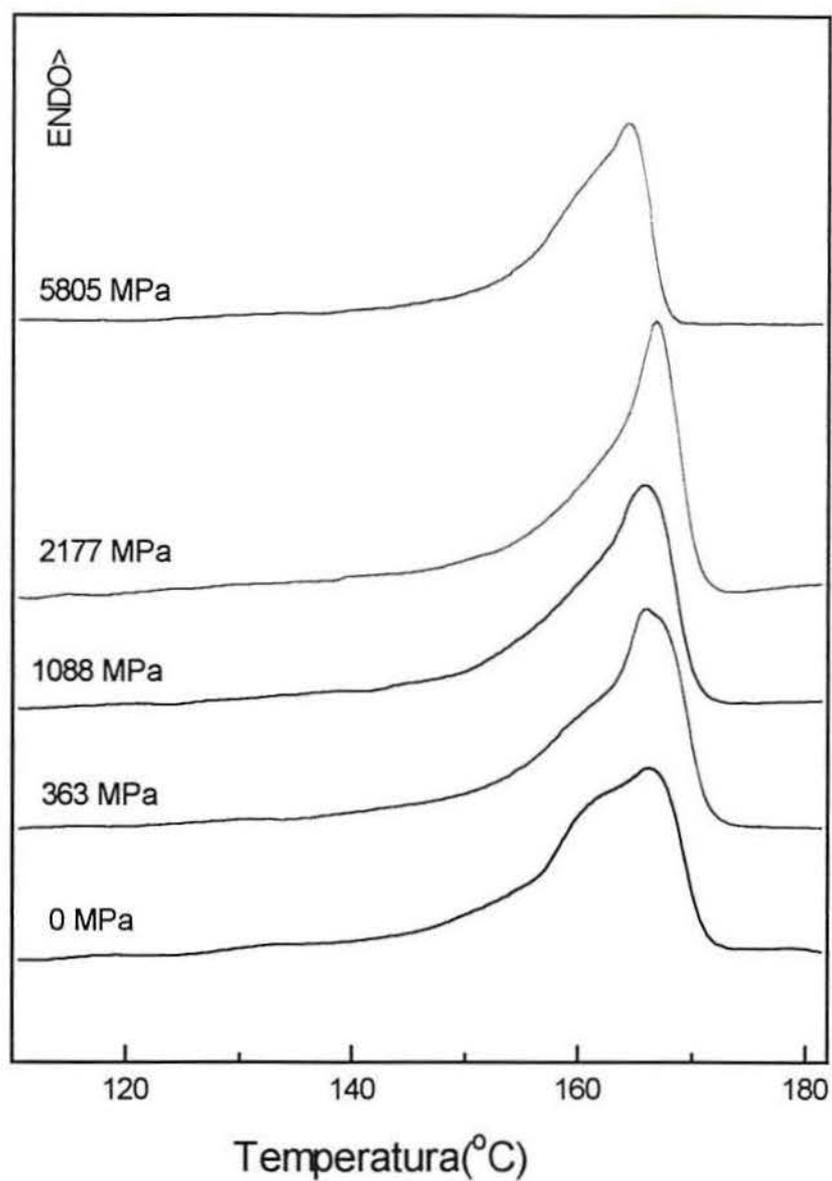
#### **4.4.4.2 Efeito da temperatura de recozimento em “amostras padrão” de i-PP (método 2)**

O efeito da temperatura de recozimento nas “amostras padrão” de i-PP pode ser observado nas curvas de fusão representadas na figura 4.13. O efeito do recozimento, durante 5 minutos, nas temperaturas de 60, 100 e 150 °C, demonstrou também uma clara modificação no perfil das curvas de fusão. A partir da amostra padrão sem recozimento, que apresenta um ombro a 161,5 °C, à esquerda do pico de fusão a 166 °C, observou-se que o processo de recozimento na temperatura de 60 °C provocou uma separação mais nítida do ombro a 161,5 °C e também deslocando-o levemente para a temperatura de 162,7 °C, enquanto que o pico de fusão a 166 °C permaneceu. O aumento da temperatura de recozimento para 100 °C faz com que a separação dos picos de fusão não seja mais tão nítida e seu perfil se assemelha mais com o perfil de fusão da amostra padrão não recozida. A curva de fusão da amostra submetida ao recozimento na temperatura de 150 °C demonstrou um perfil bem mais diferente em relação às demais, desaparecendo praticamente o ombro a 161,5 °C e apresentando um pico mais definido a 165,5 °C. Os valores de entalpia de fusão, calculados na faixa de temperatura de (120 - 180) °C não demonstraram grandes modificações, conforme pode ser observado na tabela 4.4. Considerando-se os valores de cristalinidade obtidos através da normalização dos valores de entalpia de fusão, observou-se uma variação de 53,7%, para a “amostra padrão” inicial (sem recozimento), até o valor máximo de 58,9%, quando a amostra foi recozida a 150 °C. O

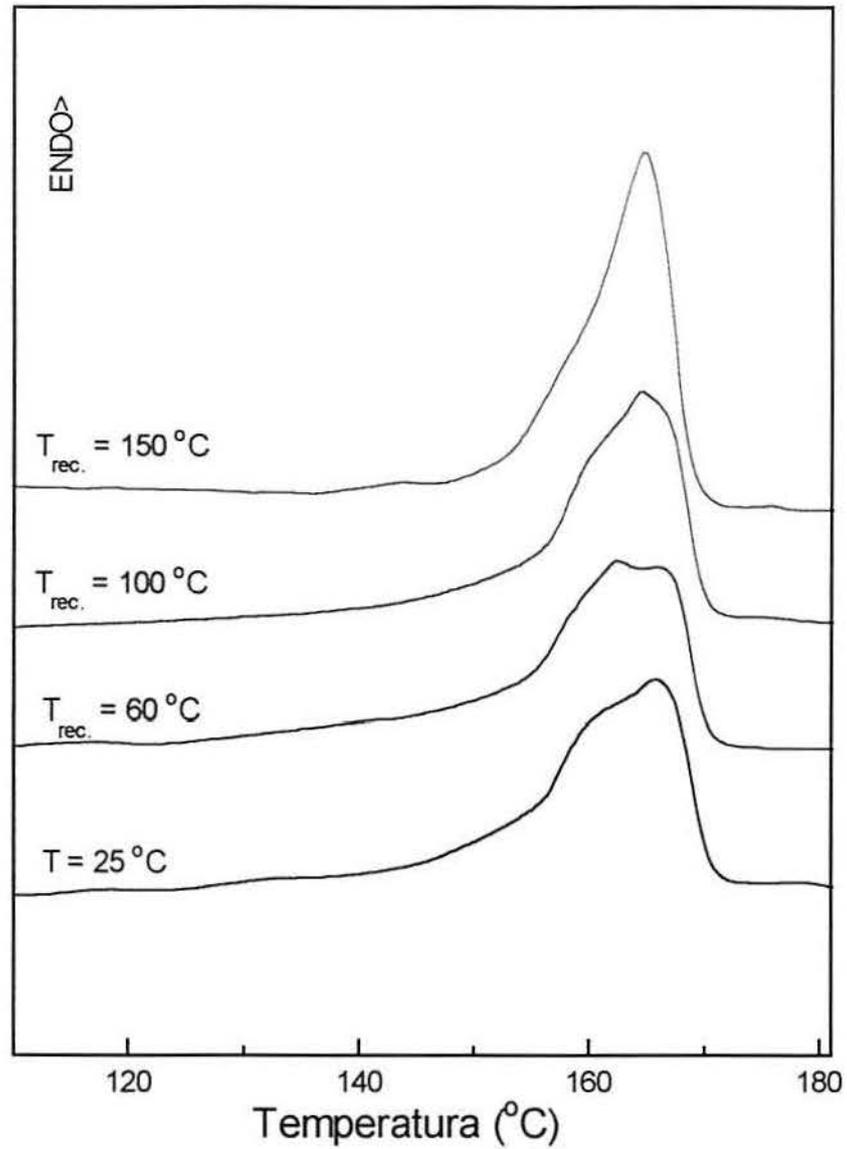
gráfico apresentado na figura 4.16 demonstra a variação da cristalinidade com as diferentes temperaturas de recozimento empregadas. Esta pequena variação de cristalinidade com a temperatura de recozimento pode ser devida ao fato de que o tempo de recozimento tenha sido insuficiente ou ainda de que o processo de recozimento em i-PP afete predominantemente o tamanho de partícula cristalina e não o grau de cristalinidade em si, conforme já foi observado em trabalhos anteriores<sup>41</sup>.

#### **4.4.4.3 Efeito da pressão de deformação em “amostras padrão” de i-PP previamente recozidas a 150 °C (método 3)**

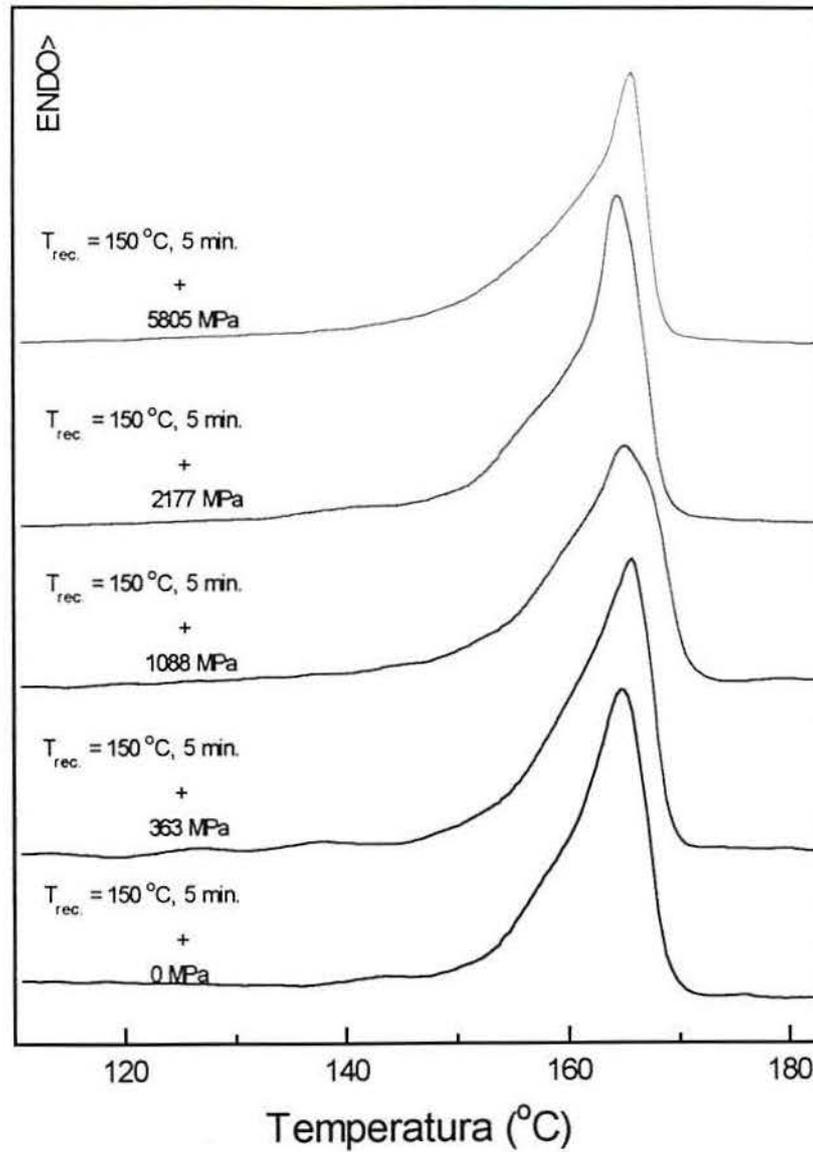
A aplicação da pressão de deformação em amostras de i-PP previamente recozidas a 150 °C, durante 5 minutos, também causou modificações em seu comportamento térmico, conforme pode ser observado nas curvas de fusão registradas na figura 4.14. Os perfis de fusão assemelham-se aos obtidos segundo o método 1, já anteriormente descrito. No entanto, os valores de entalpia de fusão e conseqüentemente de cristalinidade, calculados na mesma faixa de temperatura de (120 - 180) °C, demonstraram ser sempre superiores no caso em que as amostras foram recozidas previamente a 150 °C antes de serem deformadas, conforme pode ser observado na tabela 4.3. Da mesma forma que no método 1, observou-se uma diminuição da cristalinidade das amostras com o aumento da pressão aplicada e esta também não demonstrou ser tão significativa, variando de 58,9% até 54,5% para a pressão máxima aplicada. O gráfico da figura 4.15 compara a variação de cristalinidade com a pressão de deformação, obtida via DSC, quando as amostras são deformadas segundo o método 1 (curva em preto) e método 3 (curva em vermelho). Em ambos os casos observou-se uma diminuição de cristalinidade com o aumento da pressão de deformação aplicada, sendo que as amostras que sofreram recozimento prévio a 150 °C apresentaram-se mais resistentes à deformação, uma vez que os valores obtidos de cristalinidade foram sempre superiores, em relação às amostras deformadas sem recozimento.



**Fig. 4.12:** Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w=117.400$  g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5$  °C/min.



**Fig. 4.13:** Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 117.400\text{ g/mol}$ ), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .



**Fig. 4.14:** Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 117.400 \text{ g/mol}$ ) previamente recozidas a 150 °C, obtidas a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min.

**Tabela 4.3:** Variação de entalpia e de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP (amostra “A”,  $M_w = 117.400$  g/mol) quando submetidas a diferentes pressões de deformação, segundo os métodos 1 e 3 de preparação de amostras.

P (MPa)	<u>Método 1</u>		<u>Método 3</u>	
	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)
0	21,16	53,7	23,21	58,9
363	20,88	53,0	22,54	57,2
1088	20,25	51,4	22,46	57,0
2177	20,02	50,8	21,99	55,8
5805	16,78	42,6	21,47	54,5

**Tabela 4.4:** Variação de entalpia e de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP (amostra “A”,  $M_w = 117.400$  g/mol) quando submetidas a diferentes temperaturas de recozimento, durante 5 min., segundo o método 2 de preparação de amostras.

$T_{\text{recozimento}}$ (°C)	<u>Método 2</u>	
	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)
25	21,16	53,7
60	20,41	51,8
100	20,41	51,8
150	23,21	58,9

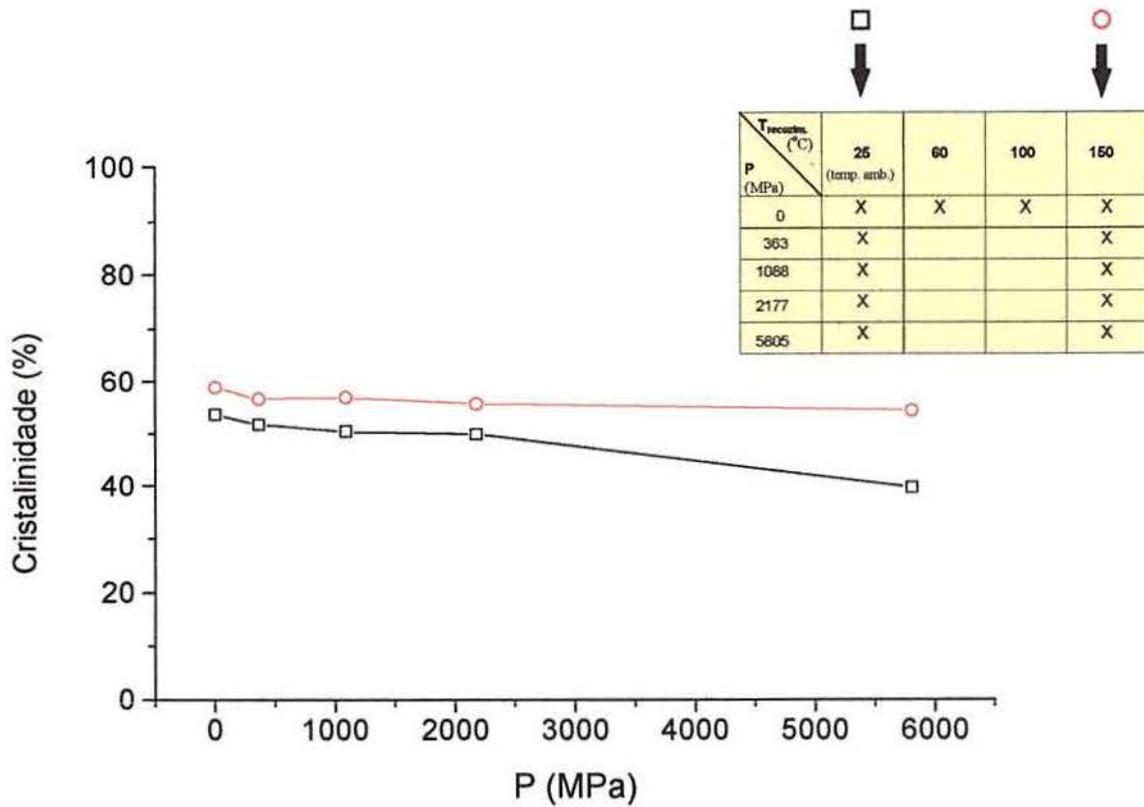


Fig. 4.15: Efeito da pressão de deformação no grau de cristalinidade de i-PP ( $M_w = 117.400$  g/mol), obtido por DSC, de amostras obtidas diretamente da placa moldada (□) e quando recozidas previamente a  $150^{\circ}\text{C}$  (○).

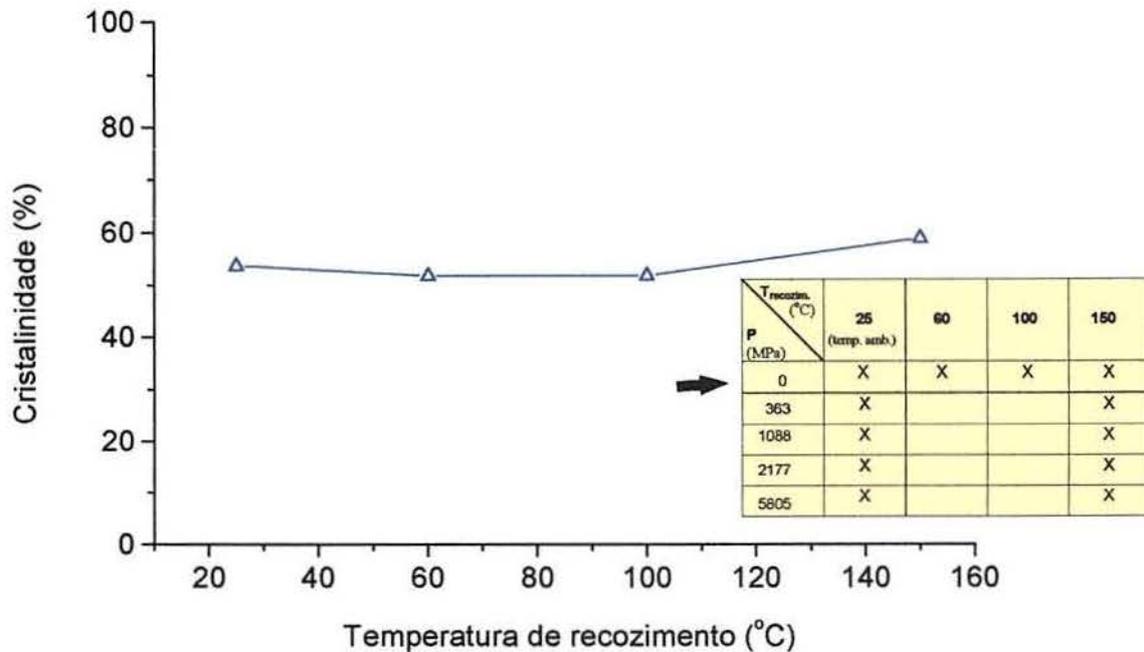


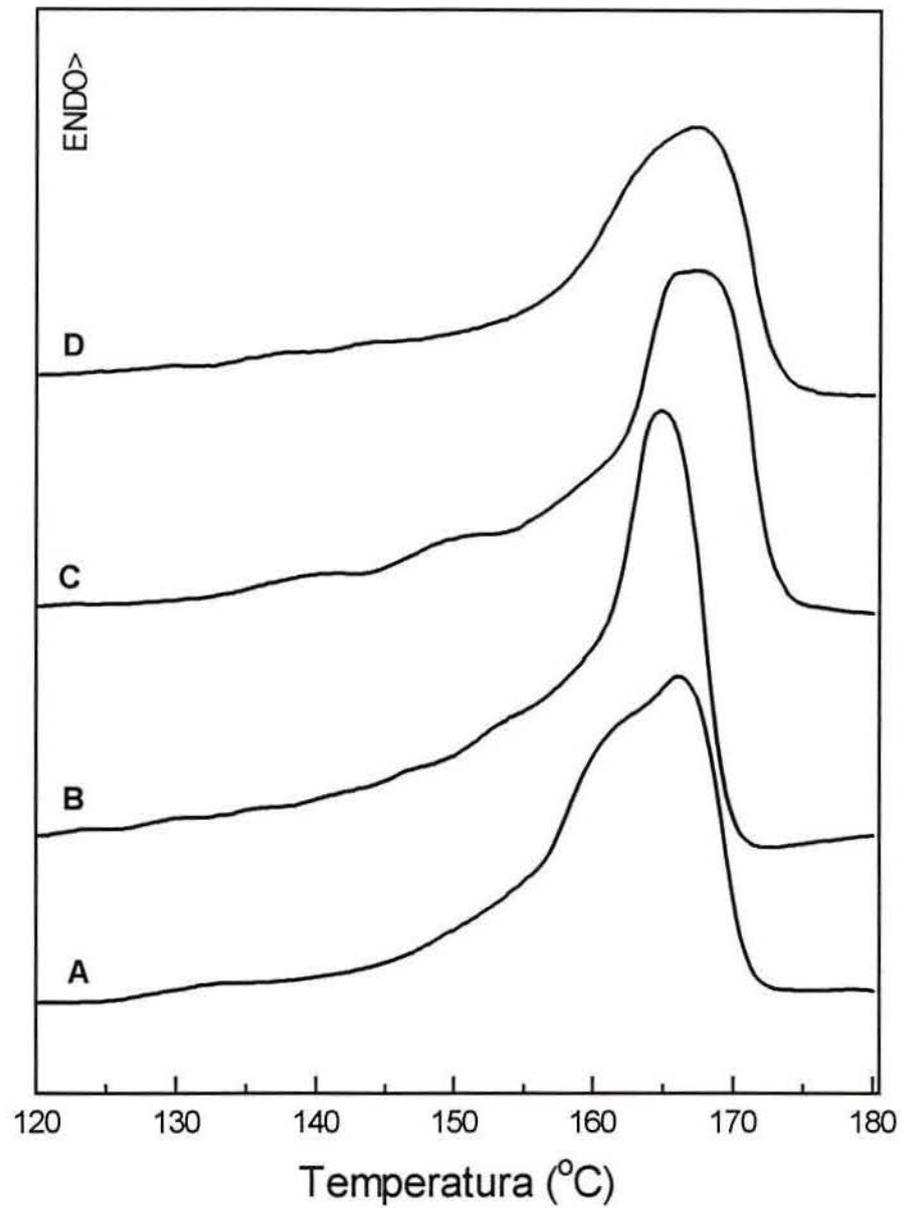
Fig. 4.16: Efeito da temperatura de recozimento no grau de cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 117.400$  g/mol), obtido por DSC.

#### 4.4.2 Comportamento térmico de i-PP com diferentes pesos moleculares

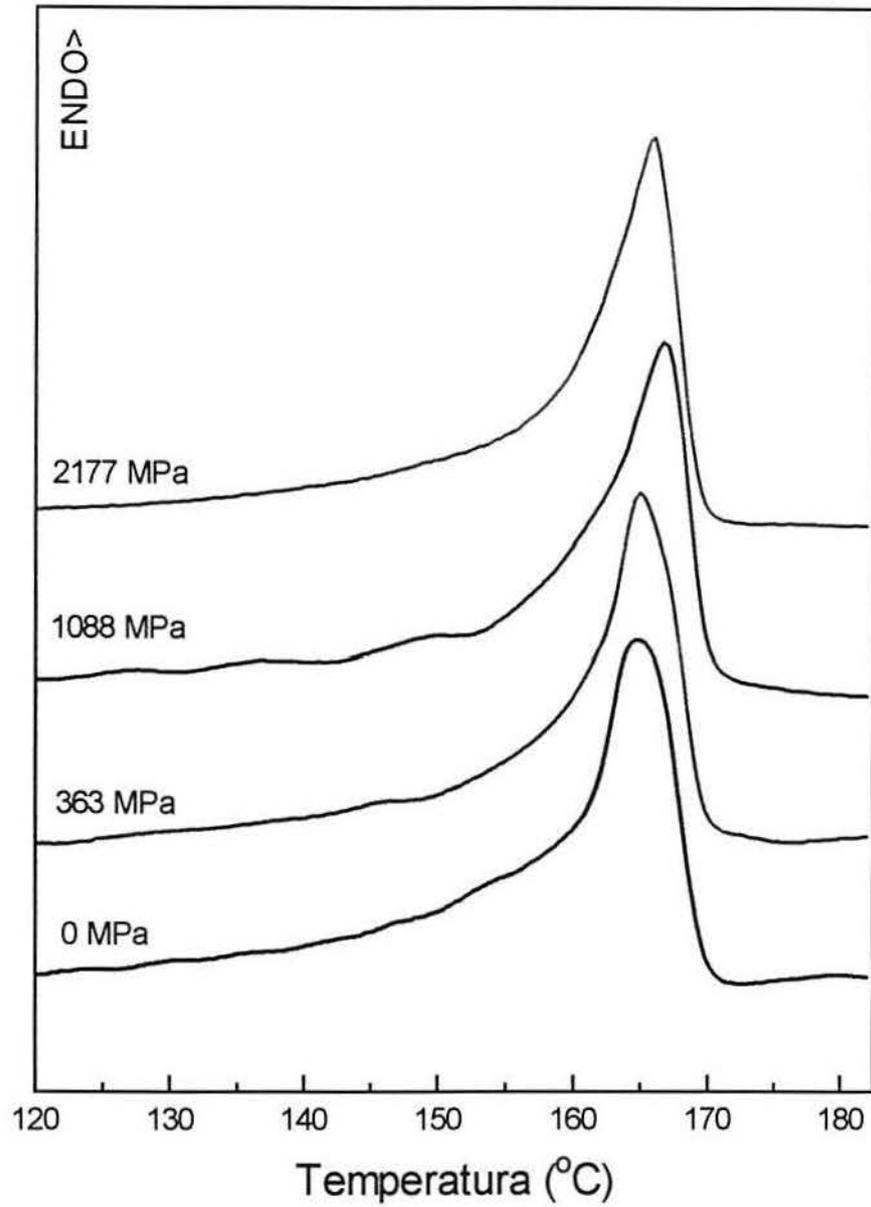
Nesta seção será apresentada uma comparação entre o comportamento térmico, na faixa de fusão, das amostras de polipropileno isotático com quatro diferentes pesos moleculares. Os resultados referentes a amostras de i-PP de mais baixo peso molecular, alteradas morfológicamente quando submetidas aos métodos 1, 2 e 3 de preparação, já foram apresentados na seção anterior. Serão mostrados aqui os resultados referentes a mais três diferentes amostras de i-PP de diferentes pesos moleculares quando submetidas aos métodos 1 e 2 de preparação, incluindo também os cálculos de entalpia de fusão e de cristalinidade.

A figura 4.17 mostra as curvas de fusão (primeira fusão) de “amostras padrão” de i-PP de quatro pesos moleculares,  $M_w = 117.400 \text{ g/mol}$  (curva A),  $M_w = 157.300 \text{ g/mol}$  (curva B),  $M_w = 271.000 \text{ g/mol}$  (curva C) e  $M_w = 438.200 \text{ g/mol}$  (curva D). Conforme já foi discutido na seção anterior, a primeira fusão da amostra de menor peso molecular apresenta um “ombro” na temperatura de  $161,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e um pico de fusão mais definido na temperatura de  $166 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este ombro não aparece nas curvas de DSC referentes aos outros homopolímeros. A curva B é a que se apresenta mais estreita na faixa de fusão, provavelmente por apresentar uma distribuição de peso molecular mais estreita e menor índice de dispersão em relação às demais. As curvas de fusão C e D apresentam-se bem alargadas. As curvas de DSC de todas as amostras também confirmaram que a forma polimórfica presente é somente a alfa, bastante comum em i-PP comercial, uma vez que não apareceram endotermas adicionais nas faixas de temperatura de  $(145-150) \text{ }^\circ\text{C}$  (característica da forma beta<sup>18,21,120</sup>) ou de  $(151-157) \text{ }^\circ\text{C}$  (característica da forma gama<sup>121</sup>).

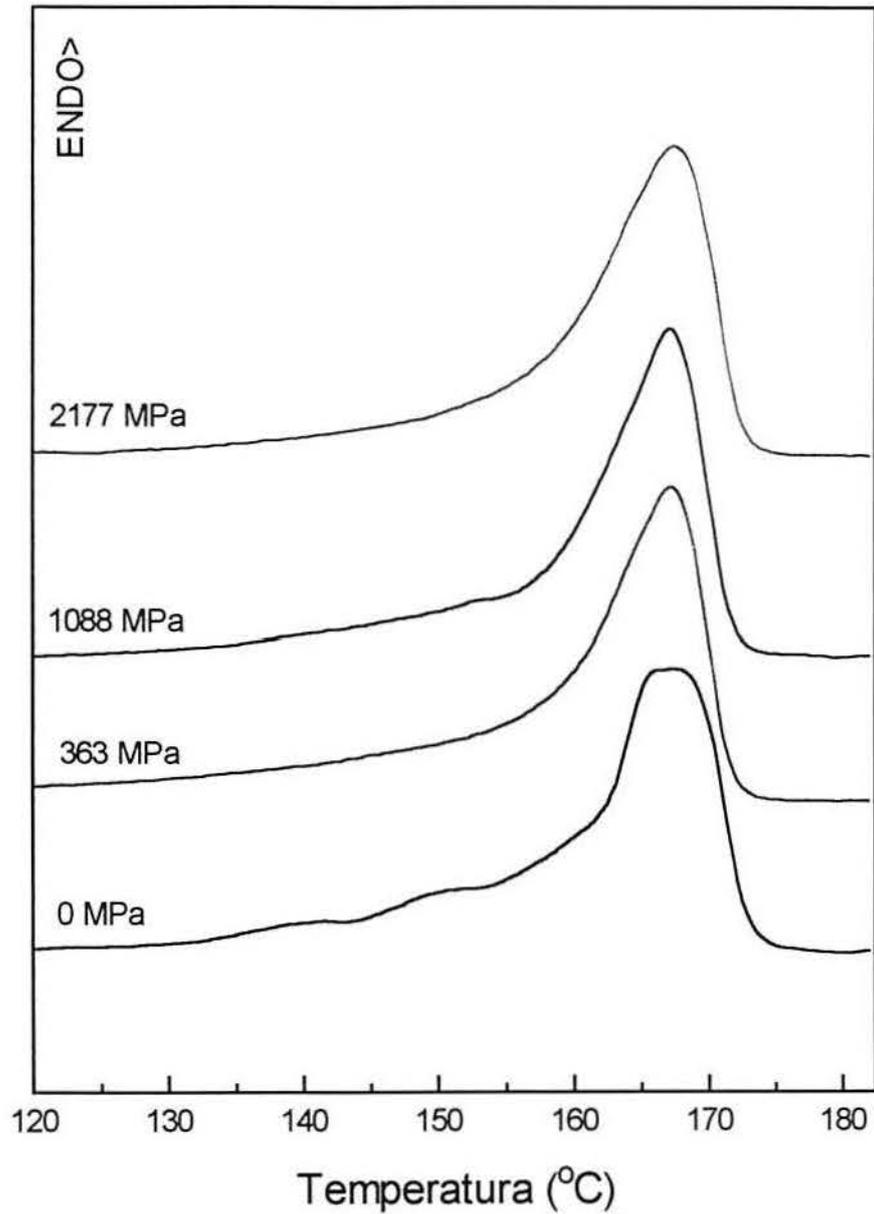
O efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão das amostras de i-PP de  $M_w = 157.300 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 271.000 \text{ g/mol}$  e  $M_w = 438.200 \text{ g/mol}$  pode ser observado nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20, respectivamente. As curvas de fusão destas amostras demonstraram um leve deslocamento da temperatura de fusão para valores superiores e um leve estreitamento em relação a curva de fusão respectiva da amostra não deformada, com o aumento da pressão aplicada. Não foi observada a presença do ombro a  $161,5 \text{ }^\circ\text{C}$  em nenhuma das curvas e os homopolímeros de mais baixo peso molecular parecem ser mais suscetíveis a modificações em suas curvas de fusão, quando previamente deformados. Os valores de entalpia de fusão e de cristalinidade, calculados na faixa de temperatura de  $(120-180) \text{ }^\circ\text{C}$ , são apresentados na tabela 4.5. A figura 4.24 apresenta a variação da cristalinidade com o peso molecular dos quatro homopolímeros de i-PP estudados e com as pressões de deformação aplicadas.



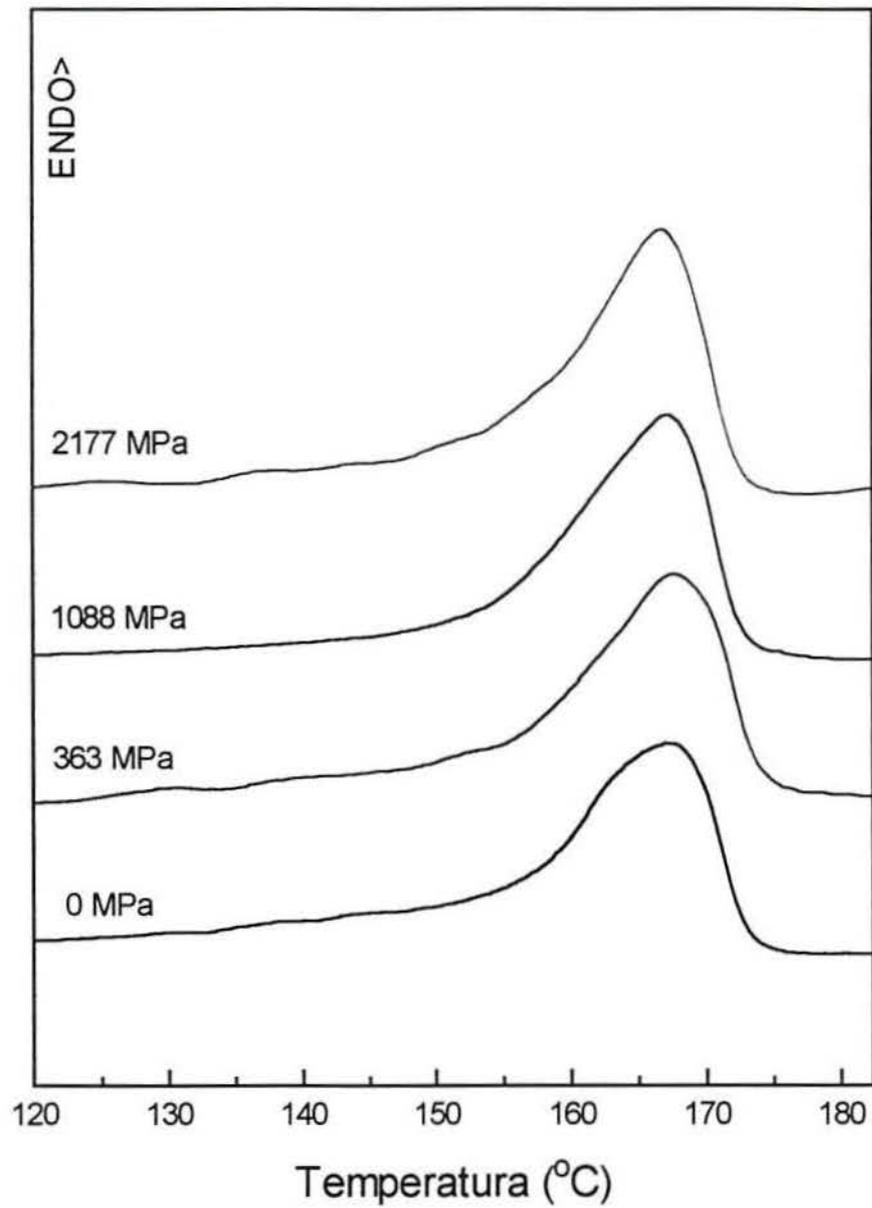
**Fig. 4.17:** Curvas de DSC representando a primeira fusão, a 7,5 °C/min, de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares (curva **A**:  $M_w = 117.400$  g/mol, curva **B**:  $M_w = 157.300$  g/mol, curva **C**:  $M_w = 271.000$  g/mol e curva **D**:  $M_w = 438.200$  g/mol).



**Fig. 4.18:** Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 157.300$  g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5$  °C/min.

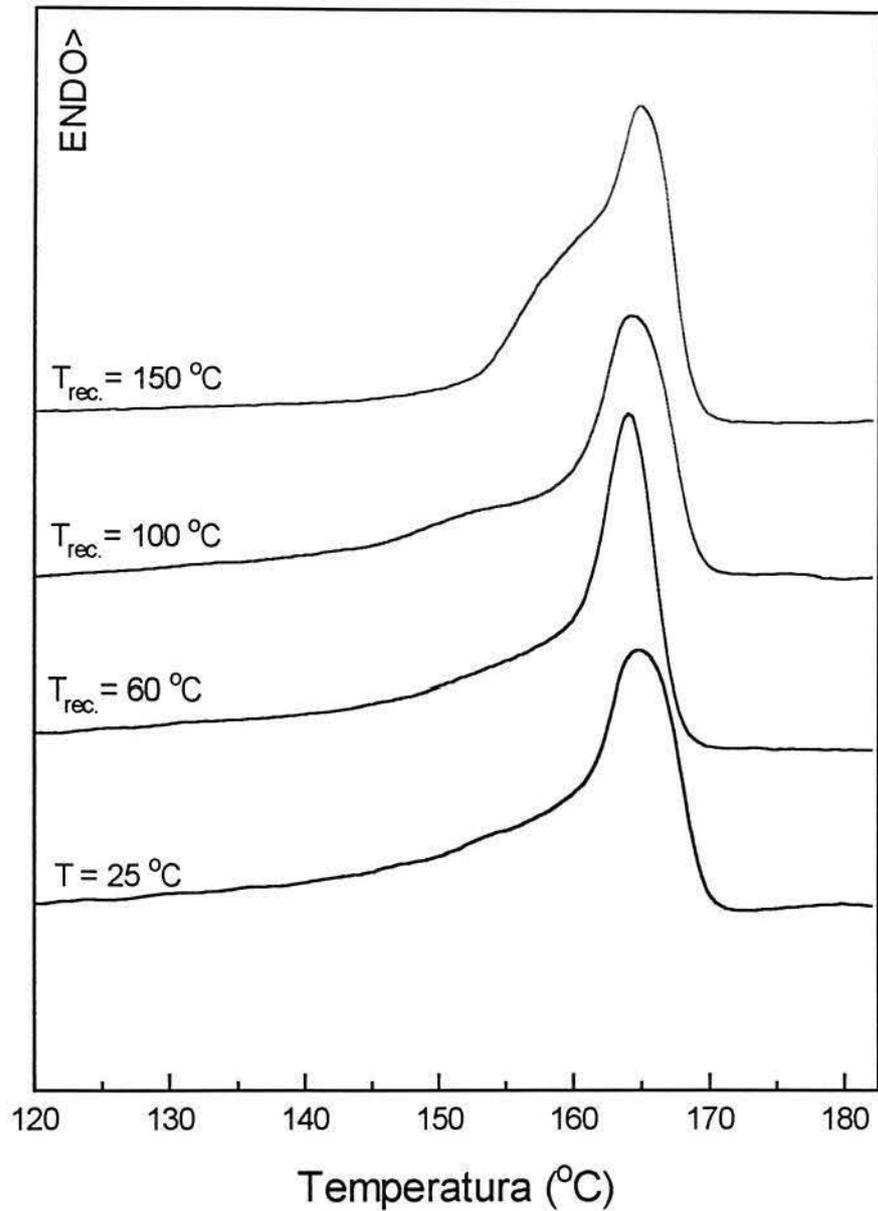


**Fig. 4.19:** Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 271.000$  g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5$  °C/min.

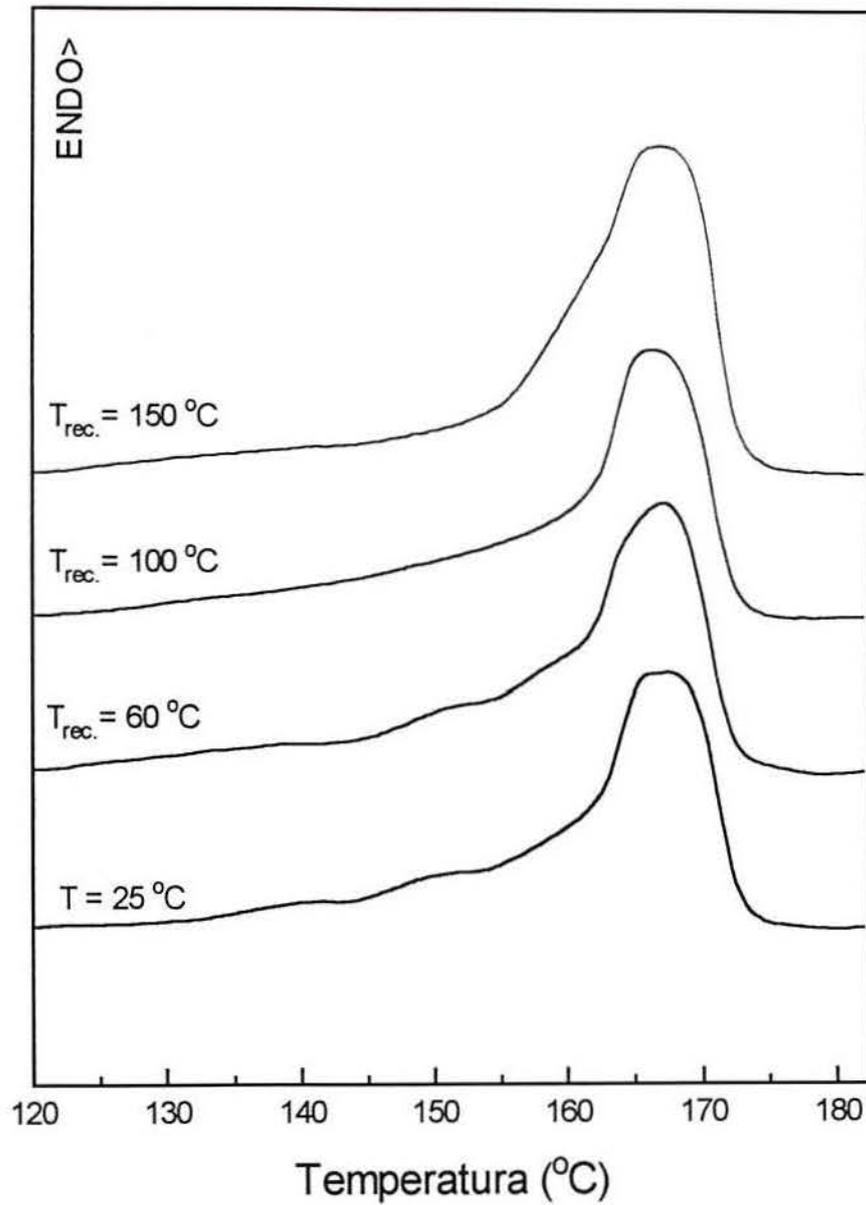


**Fig. 4.20:** Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 438.200$  g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5$  °C/min.

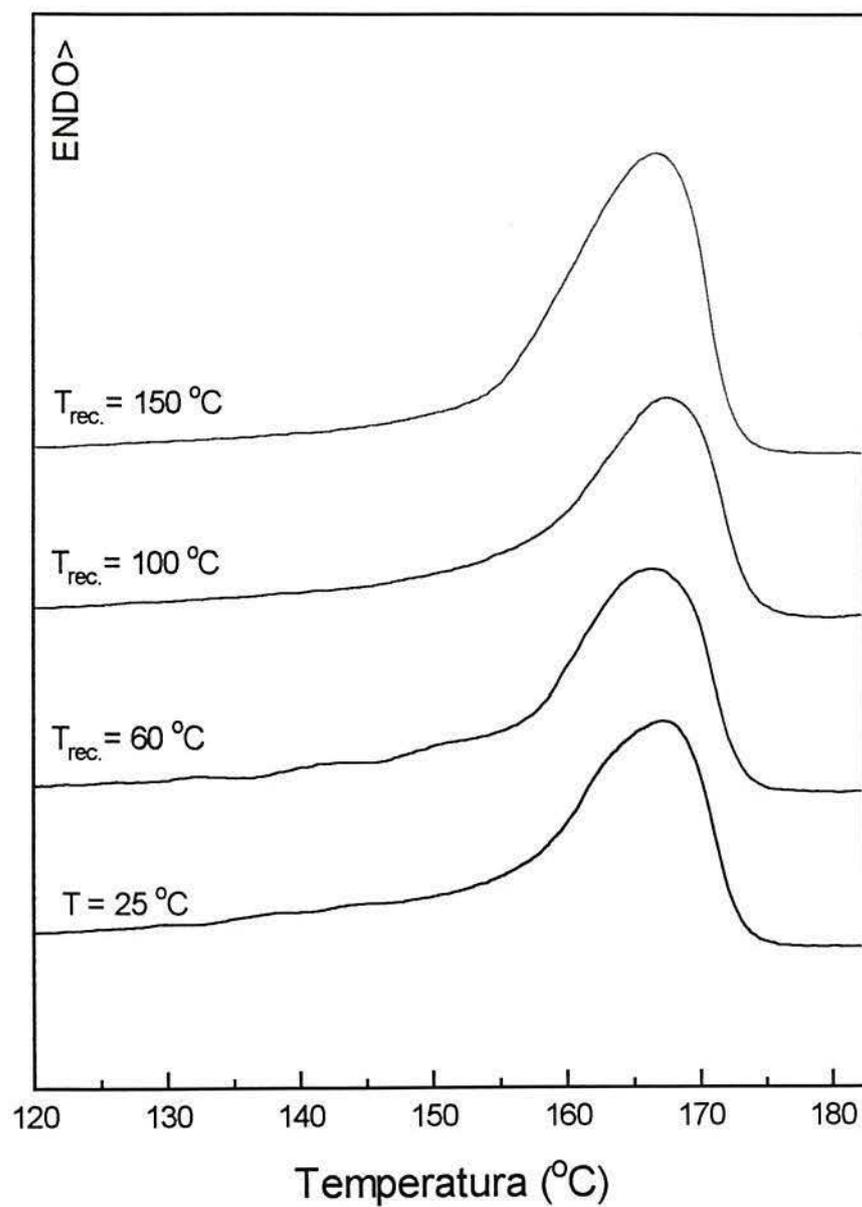
O efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão das amostras de peso molecular  $M_w = 117.400$  g/mol já foi apresentado na seção anterior. As figuras 4.21, 4.22 e 4.23 representam respectivamente as curvas de fusão das amostras de i-PP de  $M_w = 157.300$  g/mol,  $M_w = 271.000$  g/mol e  $M_w = 438.200$  g/mol, quando submetidas previamente a diferentes temperaturas de recozimento. A amostra de peso molecular  $M_w = 157.300$  g/mol apresentou pouca variação nas curvas de fusão, exceto no caso da amostra recozida previamente a  $150$  °C, quando observa-se o aparecimento de um ombro a aproximadamente  $160$  °C, à esquerda do pico de fusão a  $166$  °C. As amostras de peso molecular mais elevado,  $M_w = 271.000$  g/mol e  $M_w = 438.200$  g/mol, demonstraram pouca variação nos perfis de fusão, sendo observado um leve deslocamento do pico de fusão para valores mais elevados com o aumento da temperatura de recozimento. Em todos os casos, o efeito do processo de recozimento manifestou-se mais significativamente somente na temperatura de  $150$  °C, onde foi observado um aumento de entalpia de fusão, e conseqüentemente de cristalinidade, para todos os homopolímeros estudados, conforme demonstram os valores registrados na tabela 4.6. O gráfico da figura 4.25 representa a variação da cristalinidade com o peso molecular e com a temperatura de recozimento.



**Fig. 4.21:** Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 157.300\text{ g/mol}$ ), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .



**Fig. 4.22:** Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 271.000\text{ g/mol}$ ), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .



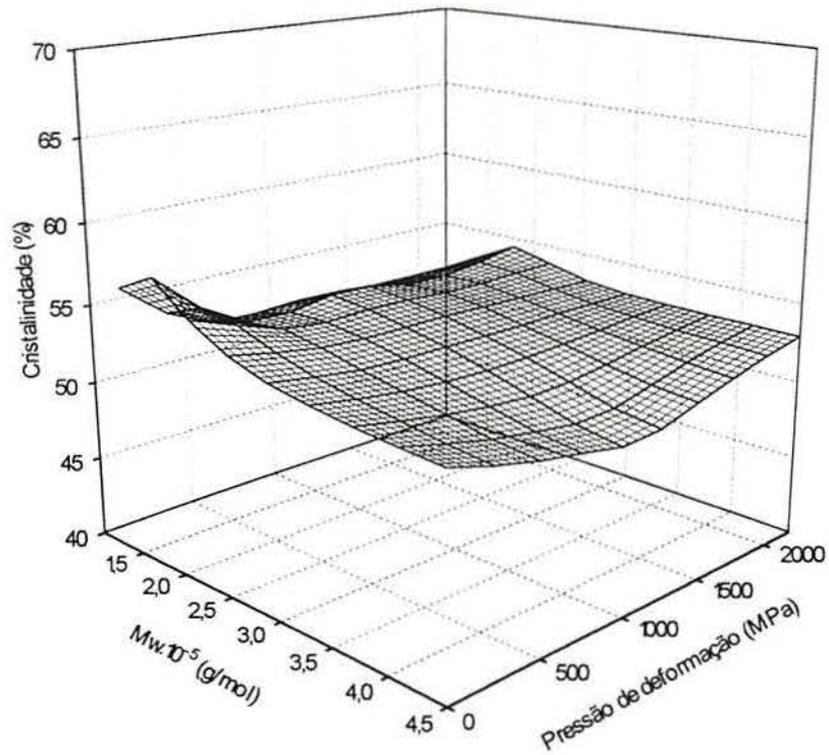
**Fig. 4.23:** Efeito da temperatura de recozimento nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ( $M_w = 438.200\text{ g/mol}$ ), obtidas a uma taxa de aquecimento de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .

**Tabela 4.5:** Efeito da pressão de deformação na entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e na cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares.

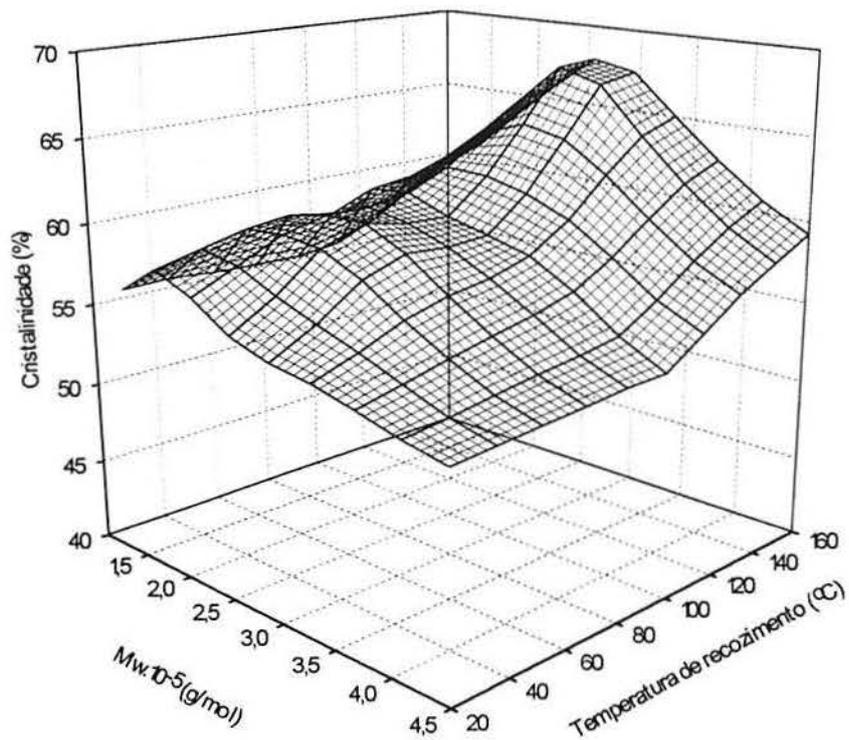
P (MPa)	$M_w=117.400$ g/mol		$M_w=157.300$ g/mol		$M_w=271.000$ g/mol		$M_w=438.200$ g/mol	
	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)						
0	21,16	53,7	23,52	59,7	21,74	55,2	19,32	49,0
363	20,88	53,0	21,09	53,5	21,58	53,5	20,30	51,5
1088	20,25	51,4	21,64	54,9	21,04	53,4	19,63	49,8
2177	20,02	50,8	22,49	57,1	21,46	54,5	20,94	53,1

**Tabela 4.6:** Efeito da temperatura de recozimento na entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e na cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes pesos moleculares.

$T_{\text{recoz.}}$ (°C)	$M_w=117.400$ g/mol		$M_w=157.300$ g/mol		$M_w=271.000$ g/mol		$M_w=438.200$ g/mol	
	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)						
25	21,16	53,7	23,52	59,7	21,74	55,2	19,32	49,0
60	20,41	51,8	23,77	60,3	23,96	60,8	18,41	46,7
100	20,41	51,8	22,25	56,5	23,24	59,0	18,38	46,7
150	23,21	58,9	24,45	62,1	28,39	72,1	23,12	58,7

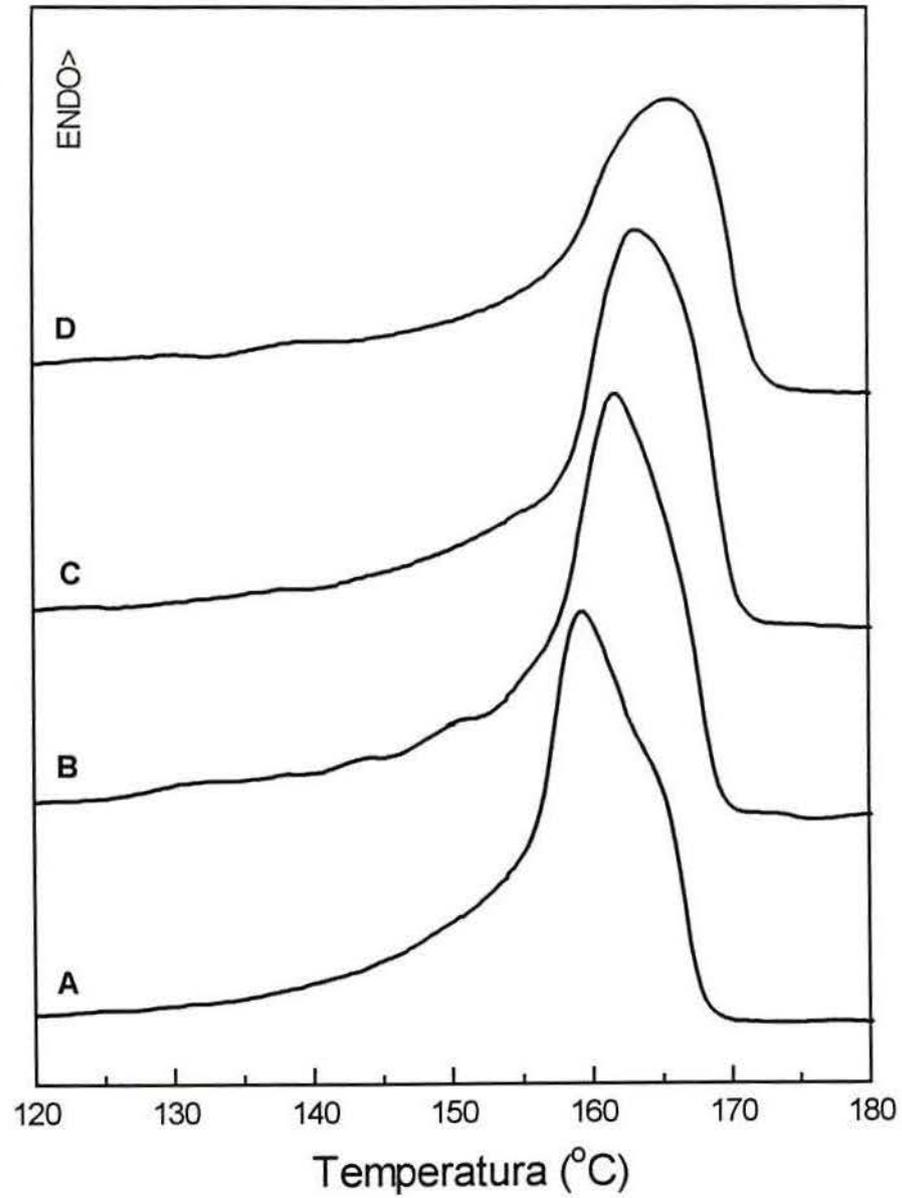


**Fig. 4.24:** Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a pressão de deformação e com a massa molecular ( $M_w$ ).



**Fig. 4.25:** Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a temperatura de recozimento e com a massa molecular ( $M_w$ ).

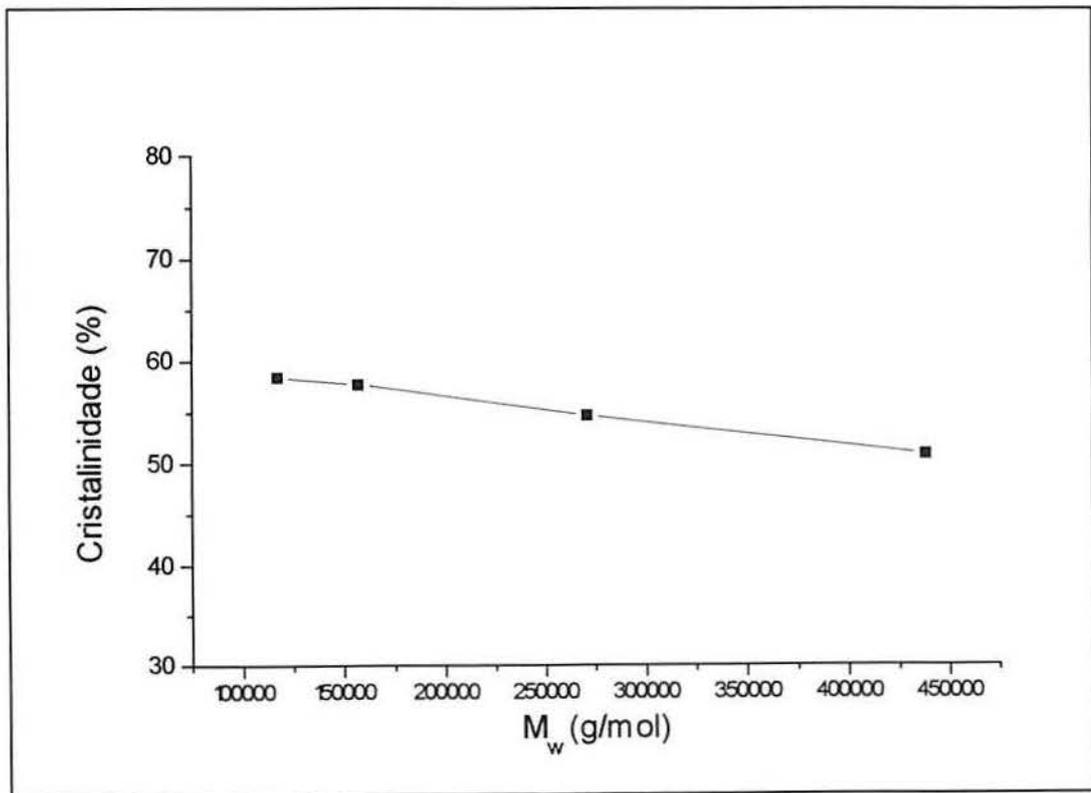
Até o presente momento foram apresentadas sempre as curvas de DSC referentes à primeira fusão das amostras de i-PP, quando previamente alteradas em sua morfologia por deformação plástica plana por compressão ou por recozimento. Quando foi realizada a segunda fusão destas amostras previamente modificadas, observou-se que estas foram sempre reproduzíveis para cada um dos homopolímeros de i-PP estudados, uma vez que a primeira fusão “apaga” a história térmica e mecânica que foi induzida anteriormente nos materiais. As curvas de DSC referentes à segunda fusão das amostras de i-PP, com quatro diferentes pesos moleculares, encontram-se registradas na figura 4.26. O resfriamento após a primeira fusão foi realizado a uma taxa de 7,5 °C/min e a nova fusão a uma taxa de aquecimento também de 7,5 °C/min. Uma comparação entre os perfis destas curvas de fusão permitiu observar que a curva de fusão “A” (da amostra de  $M_w=117.400$  g/mol) apresentou um “ombro” a 165 °C, à direita do pico de fusão localizado a 159 °C. Com o aumento do peso molecular, este “ombro” desapareceu, observando-se uma tendência ao deslocamento do pico máximo de fusão para valores superiores, conforme demonstram os valores registrados na tabela 4.7. Também pôde ser observado um alargamento das curvas de fusão com o aumento do peso molecular, principalmente na curva de DSC da amostra de maior peso molecular (curva “D”). Os valores de entalpia de fusão, calculados na faixa de temperatura de (120 - 180) °C, para as curvas da figura 4.26, bem como de cristalinidade, encontram-se na tabela 4.7. Observou-se que a entalpia de fusão e a cristalinidade das amostras diminuiu com o aumento do peso molecular, o que já era previsto por estudos anteriores de Mandelkern<sup>119</sup>, que concluíram que geralmente a cristalinidade é mais elevada para polímeros de menor peso molecular. O gráfico da figura 4.27 demonstra a variação da cristalinidade do i-PP com o aumento do peso molecular.



**Fig. 4.26:** Curvas referentes à segunda fusão de amostras de i-PP (7,5 °C/min) de quatro diferentes pesos moleculares (**A**:  $M_w = 117.400$  g/mol, **B**:  $M_w = 157.300$  g/mol, **C**:  $M_w = 271.000$  g/mol, **D**:  $M_w = 438.200$  g/mol).

**Tabela 4.7:** Variação do pico máximo de fusão, entalpia e cristalinidade com o peso molecular de amostras de i-PP submetidas à segunda fusão.

$M_w$ (g/mol)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (cal/g)	xc (%)
117.400	159,2	23,02	58,4
157.300	161,8	22,74	57,7
271.000	163,4	21,56	54,7
438.200	166,0	20,07	50,9



**Fig. 4.27:** Variação da cristalinidade de amostras de i-PP com a massa molecular ( $M_w$ ).

#### 4.5 Avaliação dos dois métodos de determinação de cristalinidade: via difração de raios-X e via DSC

Os resultados apresentados nas seções 4.3 e 4.4 deste capítulo demonstraram uma clara discrepância entre os valores obtidos de cristalinidade para o polipropileno isotático ( $M_w=117.000$  g/mol) através das técnicas de difração de raios-X e de DSC, quando a pressão de deformação foi o fator responsável pelas modificações morfológicas introduzidas no material. Assim, as amostras de i-PP quando modificadas através do método 1 (aplicação de pressões de deformação em amostras padrão providas da placa moldada) e método 3 (aplicação de pressões de deformação em amostras padrão recozidas previamente a  $150$  °C) apresentaram resultados bem diferentes de cristalinidade quando determinados pelas duas diferentes técnicas, como pode ser observado nos dados da tabela 4.8 e no gráfico da figura 4.28. Os resultados de cristalinidade obtidos pelas duas técnicas para as amostras que sofreram tratamento térmico pelo método 2 (recozimento de amostras padrão a  $150$  °C, durante 5 minutos) já são visivelmente mais próximos quando comparados ao caso anterior, ou seja, a temperatura de recozimento não promoveu variações significativas na cristalinidade, e esta concordância foi verificada em ambas as técnicas, apesar de haverem diferenças entre os valores numéricos encontrados para uma mesma temperatura de recozimento. A tabela 4.9 e a figura 4.29 apresentam a comparação entre os resultados de cristalinidade, quando determinados via difração de raios-X e via DSC.

No que diz respeito aos valores de cristalinidade para as amostras não deformadas, providas da placa moldada, calculados segundo as metodologias empregadas nas duas técnicas, estes foram de 62 % (difração de raios-X) e 53,7 % (DSC). Para estas amostras que não sofreram modificações morfológicas posteriores, um dos fatores que pode explicar esta diferença entre estes valores iniciais é o fato de a entalpia de fusão considerada para o i-PP totalmente cristalino ter sido de  $165$  J/g ( $39,4$  cal/g)<sup>53</sup>, valor este bastante aceito na literatura, porém obtido por extrapolação de dados experimentais. Valores inferiores de entalpia de fusão para o i-PP completamente cristalino foram também encontrados na literatura<sup>41</sup>, o que levaria diretamente a um aumento do valor de cristalinidade obtido via DSC para valores bem mais próximos a 62%, obtido via difração de raios-X.

Uma questão intrigante é o fato dos métodos empregados nas duas técnicas terem fornecido valores tão distintos de cristalinidade quando a história prévia do material foi a de ter sofrido grandes deformações à temperatura ambiente. Trabalhos anteriores<sup>1-4</sup> em amostras de i-PP deformadas por compressão uniaxial, submetidas a múltiplos ciclos térmicos através da

técnica de DSC, evidenciaram uma diminuição gradual da capacidade térmica ( $C_p$ ) do polímero a cada ciclo de aquecimento, tendendo a alcançar o valor de  $C_p$  do material relaxado, à medida que se aproximava a temperatura de fusão do polímero. Materiais poliméricos semi-cristalinos deformados à temperatura ambiente apresentam propriedades físicas e mecânicas diferentes daquelas dos materiais em seus estados de equilíbrio termodinâmico intrínseco. Quando a amostra de polímero deformado é levada até sua fusão a uma taxa de aquecimento relativamente baixa, o processo de aquecimento promove relaxamento e recuperação parcial das estruturas, fazendo com que estas evoluam para um outro estado termodinâmico e também morfologicamente diferente ao estado anterior ao aquecimento. Em outras palavras, o processo de aquecimento “apaga” parcialmente a história termomecânica prévia do material por um lento processo de recristalização, fazendo com que o valor de entalpia de fusão calculada, e conseqüentemente de cristalinidade, não corresponda à cristalinidade verdadeira do material submetido a grandes deformações. Isto explica o fato de não terem sido observadas variações significativas da cristalinidade, com o aumento da pressão de deformação, quando o método utilizado para sua determinação foi via DSC. Além disto, a velocidade de aquecimento empregada influencia o valor de entalpia de fusão obtido. Velocidades de aquecimento elevadas (acima de 40 °C/min) não fornecem tempo suficiente para que o material plasticamente deformado relaxe e recristalize, diminuindo o valor encontrado de entalpia de fusão e portanto de cristalinidade. Por outro lado, a determinação da cristalinidade via difração de raios-X foi realizada a partir dos difratogramas das amostras analisadas à temperatura ambiente, ou seja, não houve aquecimento das amostras durante as análises e, portanto levando à conclusão de que realmente as amostras sofreram realmente uma amorfização significativa com o aumento da pressão de deformação aplicada e que esta técnica é mais adequada para determinar-se a cristalinidade de materiais poliméricos com mesma composição química e mesma massa molecular, porém morfologicamente alterados pelo efeito de grandes deformações.

O processo de recozimento empregado não afetou significativamente a cristalinidade das amostras de i-PP, quando estimada por ambos os métodos de determinação. Os resultados de cristalinidade obtidos demonstraram boa concordância e mesma tendência de aumento quando a temperatura de recozimento é levada para valores superiores, conforme pode ser observado no gráfico da figura 4.29 e nos valores de cristalinidade registrados na tabela 4.9.

**Tabela 4.8:** Valores de cristalinidade ( $x_c$ ) de “amostras padrão” de i-PP a diferentes pressões de deformação (métodos 1 e 3) determinados por difração de raios-X e DSC.

P (MPa)	<u>Método 1</u>		<u>Método 3</u>	
	$x_c$ (r-X) (%)	$x_c$ (DSC) (%)	$x_c$ (r-X) (%)	$x_c$ (DSC) (%)
0	62,0	53,7	70,0	58,9
363	37,0	53,0	51,2	57,2
1088	32,0	51,4	40,0	57,0
2177	21,0	50,8	21,5	55,8
5805	15,0	42,6	21,5	54,5

**Tabela 4.9:** Valores de cristalinidade ( $x_c$ ) de “amostras padrão” de i-PP a diferentes temperaturas de recozimento (método 2) determinados por difração de raios-X e DSC.

$T_{\text{recozimento}}$ (°C)	<u>Método 2</u>	
	$x_c$ (r-X) (%)	$x_c$ (DSC) (%)
25	62,0	53,7
60	62,7	51,8
100	62,7	51,8
150	70,0	58,9

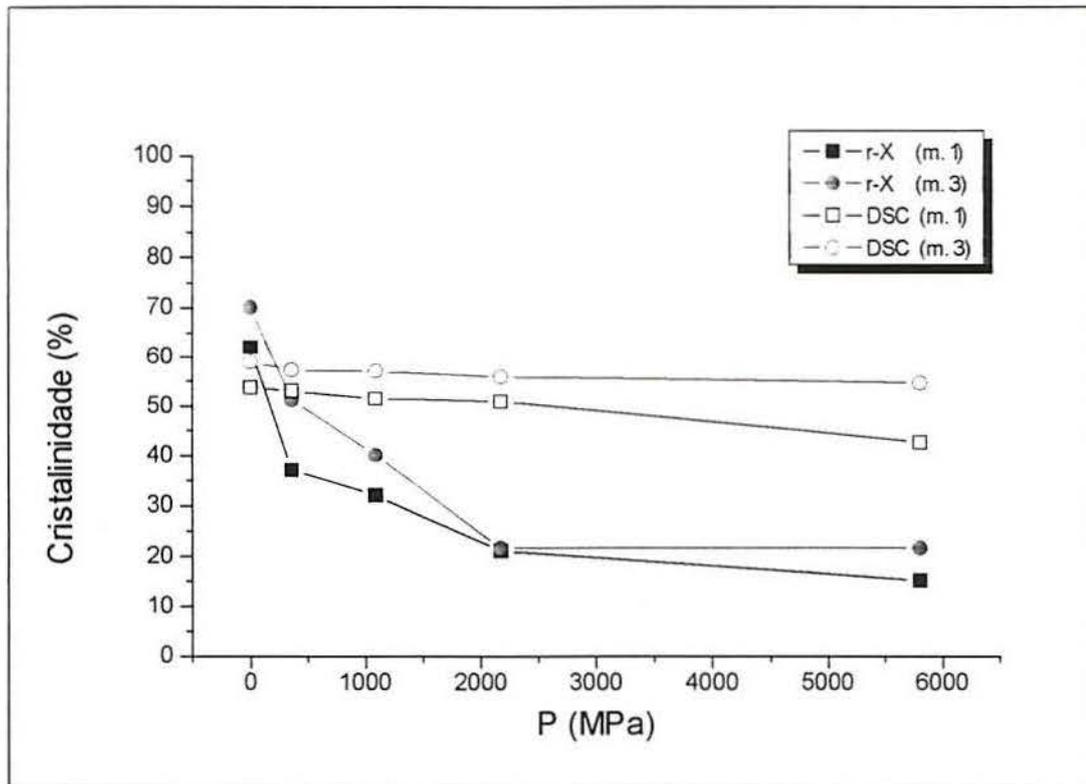


Fig. 4.28: Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a pressão de deformação (métodos 1 e 3) determinada por difração de raios-X e DSC.

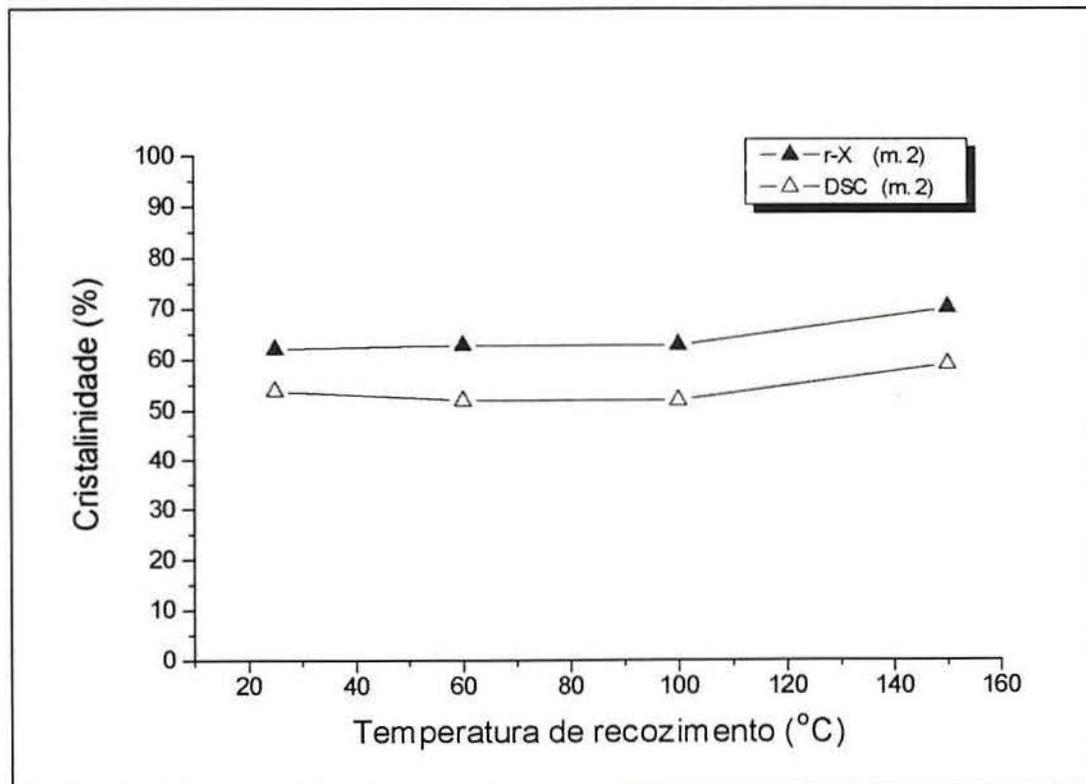


Fig. 4.29: Variação da cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP com a temperatura de recozimento (método 2) determinada por difração de raios-X e DSC.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, destacam-se os seguintes pontos:

- A morfologia inicial das amostras de polipropileno isotático (i-PP), em quatro diferentes pesos moleculares, resfriadas a 7,5 °C/min, apresentou-se constituída por estruturas esferulíticas bem definidas, observadas através da técnica de microscopia de luz polarizada. As amostras correspondentes aos dois pesos moleculares mais baixos estudados ( $M_w=117.400$  g/mol e  $M_w=157.300$  g/mol) apresentaram regiões escuras bem definidas nos contornos das esferulitas, que podem ser vazios ou ainda componentes amorfos ali localizados. Esta característica microestrutural pode ser associada ao comportamento frágil e mais quebradiço observado nas amostras de pesos moleculares inferiores, que sugere uma menor resistência ao impacto destes materiais em relação aos homopolímeros de maiores massas moleculares estudados ( $M_w=271.000$  g/mol e  $M_w=438.200$  g/mol).
- As amostras de i-PP de menor peso molecular suportaram maiores pressões de deformação nas condições realizadas, demonstrando maior resistência mecânica ou maior rigidez.
- O efeito da deformação plana por compressão ficou registrado na fotomicrografia de uma “amostra padrão” de i-PP de mais baixo peso molecular, observando-se as modificações ocorridas nas esferulitas da amostra quando deformada à pressão máxima aplicada. As estruturas esferulíticas demonstraram um alongamento na direção de escoamento e a fotomicrografia também sugere destruição parcial das mesmas, o que no entanto requer investigações adicionais com técnicas microscópicas de maior resolução.
- O estudo sistemático sobre as diferentes alterações morfológicas induzidas no polipropileno isotático de menor peso molecular, segundo os três métodos de preparação de amostras empregados, demonstraram que estas refletiram-se diretamente nas propriedades do material: observou-se modificações do perfil das curvas de fusão obtidas via DSC, bem como nos espectros de difração de raios-X.

- Os difratogramas obtidos das amostras de i-PP de menor peso molecular registraram alterações na largura e intensidade das linhas de difração, quando estas foram submetidas aos diferentes métodos de modificação morfológica. Estas alterações relacionam-se com a variação da composição das fases cristalinas e amorfas do polímero. Além disto, constatou-se que a fase cristalina sempre presente é formada por cristais na forma monoclinica alfa, não havendo inicialmente a existência de outra forma cristalina no polímero e de transições de fase devida às modificações morfológicas induzidas no material.
- O efeito do aumento da pressão de deformação nas amostras de i-PP de menor peso molecular, aplicada tanto em amostras cortadas diretamente da placa moldada, como em amostras recozidas previamente a 150 °C foi o de uma diminuição significativa da cristalinidade do material, calculada a partir de ajuste matemático dos difratogramas e considerando-se o modelo de duas fases, cristalina e amorfa, para fazer o ajuste. No caso em que a deformação foi realizada após recozimento prévio a 150 °C, o material apresentou uma menor tendência à amorfização, ou de diminuição de cristalinidade, provavelmente devido a um aumento de rigidez provocado pelo recozimento nestas condições, que conferiu ao material características de maior resistência à deformação.
- O efeito do aumento da pressão de deformação nas curvas de fusão (DSC) nos homopolímeros de i-PP de diferentes pesos moleculares manifestou-se através de um leve deslocamento das temperaturas de fusão respectivas e um leve estreitamento em relação às amostras não deformadas. Além disto, os polímeros de mais baixo peso molecular demonstraram ser mais suscetíveis a modificações em suas curvas de fusão, em relação às amostras de pesos moleculares superiores, quando previamente deformados.
- O efeito da temperatura de recozimento nos perfis de fusão das amostras de i-PP nos quatro pesos moleculares estudados manifestou-se mais significativamente somente na temperatura mais elevada (150 °C) para todos os homopolímeros estudados, que refletiu-se em um leve aumento de entalpia de fusão e conseqüentemente da cristalinidade, calculada via DSC.
- As curvas de DSC referentes à segunda fusão das amostras anteriormente modificadas, após resfriamento à 7,5 °C/min, foram sempre reprodutíveis para cada um dos homopolímeros de i-PP estudados, uma vez que a primeira fusão “apaga” a história termomecânica que foi induzida anteriormente nos materiais. Os valores de entalpia de fusão calculados a partir

destas curvas, e também de cristalinidade, demonstraram uma diminuição com o aumento do peso molecular.

- Foi observada uma clara discrepância entre os valores obtidos de cristalinidade para o polipropileno isotático de menor peso molecular, a partir das técnicas de difração de raios-X e de DSC, quando a pressão de deformação foi o fator responsável pelas modificações morfológicas introduzidas no material à temperatura ambiente. Enquanto o aumento da pressão de deformação causou uma diminuição abrupta da cristalinidade já nas pressões de deformação mais baixas empregadas, o mesmo efeito não foi observado quando o método de determinação de cristalinidade foi via DSC, sendo observada uma diminuição bem mais sutil da mesma com o aumento da pressão de deformação, quando estimada por este último método.
- A cristalinidade das amostras de i-PP de mais baixo peso molecular não foi afetada significativamente pelo processo de recozimento empregado, quando determinada tanto via difração de raios-X ou por DSC. As curvas de variação de cristalinidade com o aumento da temperatura de recozimento demonstraram um comportamento praticamente idêntico por ambos os métodos de determinação.
- Nas amostras de i-PP que sofreram alterações morfológicas induzidas por deformação plástica, o processo de aquecimento “apaga” parcialmente a história termomecânica prévia do material por um lento processo de recristalização, fazendo com que o valor de entalpia de fusão calculada, e conseqüentemente de cristalinidade, não corresponda à cristalinidade verdadeira do material submetido a grandes deformações.
- Finalmente, concluiu-se que a técnica de difração de raios-X é mais adequada para determinar-se a cristalinidade de materiais poliméricos com mesma composição química e mesma massa molecular, porém morfológicamente alterados pelo efeito de grandes deformações, uma vez que as análises podem ser realizadas à temperatura ambiente e sem o efeito do aquecimento nas amostras. Acredita-se então que as amostras de i-PP de mais baixo peso molecular sofreram realmente uma grande amorfização quando o processo empregado para modificar o material foi o de deformação plástica plana por compressão, à temperatura ambiente.

Os resultados e conclusões obtidos neste trabalho constituem mais uma etapa alcançada no avanço da linha de pesquisa que envolve grandes deformações em polímeros semi-cristalinos, que teve seu início em 1989 no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da UFRGS. As perspectivas futuras deste estudo, partindo das evidências já concretas de que polímeros semi-cristalinos deformados à temperatura ambiente apresentam propriedades físicas e mecânicas diferentes daquelas dos materiais em seus estados de equilíbrio termodinâmico intrínseco, apontam para o desenvolvimento de novas tecnologias e de novas pesquisas acadêmicas nesta área, onde pode-se salientar os seguintes aspectos:

*I - "Obtenção de materiais com novas propriedades (memória de forma, memória termomecânica)"*

Neste caso, o polímero deformado com suas características de não equilíbrio poderia ser utilizado para o desenvolvimento de: a) sensores térmicos e conseqüente aplicação em sistemas de segurança, etc.; b) dispositivos com memória de forma extremamente úteis na realização de conexões sem solda e outras aplicações pertinentes às ligas martensíticas<sup>122-125</sup>, sendo assim empregados como possíveis substitutos das mesmas, uma vez que estas ainda apresentam muitos fatores que dificultam sua comercialização em diversas áreas, devido principalmente ao elevado custo do processo de sua fabricação.

*II - "Estudo da estabilidade térmica dos materiais plasticamente deformados"*

O estudo sistemático de amostras deformadas do polímero, submetendo-as a diferentes temperaturas e posteriormente caracterizando-os por técnicas de difração de raios-X e DSC, permitiria obter-se informações sobre a estabilidade térmica do material e também correlacionar estas informações com possíveis alterações ocorridas em sua estrutura e propriedades.

*III - "Investigações sobre as possíveis modificações morfológicas ocorridas a nível lamelar"*

Uma imagem mais completa sobre as alterações morfológicas sofridas pelos polímeros se formaria com as informações sobre o que ocorreria nos cristalitos lamelares dos materiais, através de técnicas microscópicas de maior resolução. A caracterização do material no que se refere à distribuição de tamanho médio de partículas cristalinas, antes e após processo de modificação morfológica, também permitiria uma visão mais completa.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. F. S. LIMA, "Estudo do Comportamento Termomecânico de Materiais Poliméricos com características de Memória em estado de não equilíbrio termodinâmico". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 1992.
2. M. A. VILLETI, "Estudo do Comportamento de Memória de Materiais Poliméricos em estado de não equilíbrio termodinâmico". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 1993.
3. I. T. S. GARCIA, "Estudo Experimental de Processos Termodinâmicos Irreversíveis em Polímeros Semicristalinos Deformados". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 1995.
4. M. F. S. LIMA, M. A. VILLETI, D. SAMIOS, *J. Polymer Eng.* **17**, 75 (1997).
5. I. T. S. GARCIA, D. SAMIOS, *Polymer* **39**, 2563 (1998).
6. A. BELLARE, R. E. COHEN, A. S. ARGON, *Polymer* **34**, no. 7, 1393 (1993).
7. A. GALESKI et al., *Macromolecules* **25**, 5705 (1992).
8. L. LIN, A. S. ARGON, *Macromolecules* **25**, no. 15, 4011 (1992).
9. A. GALESKI, A. S. ARGON, R. E. COHEN, *Macromolecules* **24**, 3953 (1991).
10. Z. BARTCZAK, R. E. COHEN, A. S. ARGON, *Macromolecules* **25**, 4692 (1992).
11. D. SAMIOS, M. F. S. LIMA, *Química Nova* **17**, 498 (1994).
12. D. SAMIOS, M. F. S. LIMA, *J. Polym. Eng.* **17**, 139 (1997).
13. L. BRILLOUIN, "Wave Propagation in Periodic Structures", Dover Inc.; New York, 1946.
14. R. LIEBERMAN, P. C. BARBE, "Encyclopedia of polymer science and engineering", John Wiley, 2ª. ed., 1988, vol. 13.
15. G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *J. Polym. Sci.* **58**, 1191 (1962).
16. P. CORRADINI, V. PETRACCONE, B. PIROZZI, *European Polym. J.* **12**, 831 (1976).
17. J. E. MARK et al., "Physical Properties of Polymers", 2ª. ed., Am. Chem. Soc., Washington, 1993.
18. P. JACOBY et al., *J. Polym. Sci. part B Polym. Physics*, **24**, 461 (1986).
19. A. MARIGO et al., *Makrom. Chem.* **190**, 2805 (1989).
20. P. J. HENDRA et al. *Polymer* **25**, 785 (1984).

21. A. TURNER-JONES, J. M. AIZLEWOOD, D. R. BECKETT, *Makromol. Chem.* **74**, 134 (1964).
22. F. W. BILLMEYER, "*Textbook of Polymer Science*", Wiley-Interscience, 3<sup>a</sup> ed. (1984).
23. W. D. CALLISTER Jr., "*Materials Science and Engineering - An Introduction*", 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., N. York, 1994.
24. P. J. FLORY, D. Y. YOON, *Nature* **272**, 226 (1978).
25. R. H. OLLEY, D. C. BASSETT, *Polymer* **30**, 399 (1989).
26. D. C. BASSETT, "*Principles of Polymer Morphology*". Cambridge University Press, London, 1981.
27. B. WUNDERLICH, "*Macromolecular Physics, vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects*", Academic Press, New York, 1973.
28. A. MARIGO et al., *Makromol. Chem.* **192**, 523 (1991).
29. P. D. CALVERT, T. G. RYAN, *Polymer* **19**, 611 (1978).
30. J. J. AKLONIS, W. J. MACKNIGHT, MITCHEL SHEN, "*Introduction to Polymer Viscoelasticity*", Wiley-Interscience, New York, 1972.
31. L. H. SPERLING, "*Introduction to Physical Polymer Science*", John Wiley & Sons, 1986.
32. J. M. G. COWIE, "*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*", Intertext, 1973.
33. D. W. VAN KREVELEN, "*Properties of Polymers*", Elsevier, 1972.
34. J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, "*Polymer Handbook*", John Wiley, 3<sup>a</sup> ed., 1989. Capítulos 6 e 7.
35. F. J. PADDEN, H. D. KEITH, *J. Appl. Physics* **30**, 1479 (1959).
36. D. R. FITCHMUN, S. NEWMAN, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **8**, 1545 (1970).
37. S. SETZ et al., *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 81 (1995).
38. J. VARGA, J. KARGER-KOCSIS, *Composites Sci. and Technology* **48**, 191 (1993).
39. G. M. BARROW, "*Physical Chemistry*", 4<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill Inc., N. York, 1979.
40. P. EHRENFEST, *Leiden Comm. Suppl.*, 756 (1933).
41. G. BODOR, "*Structural Investigations of Polymers*", Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1991.

42. U. EISELE, "Introduction to Polymer Physics", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1990.
43. B. WUNDERLICH, "Macromolecular Physics, vol. 3: Crystal Melting", Academic Press, New York, 1980.
44. M. HIKOSAKA, T. SETO, *Polym. J.* **5**, 111 (1973).
45. R. S. SAMUELS, *J. Polym. Sci.: Polym. Physics Ed.* **13**, 1417 (1975).
46. C. PASSINGHAM et al, *Eur. Polym. J.* **26**, 631 (1990).
47. V. PETRACCONE et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 631 (1984).
48. G. GUERRA et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Physics Ed.* **22**, 1029 (1984).
49. K. D. PAE, S. A. SAUER, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1901 (1968).
50. V. PETRACCONE et al., *Macromolecules* **18**, 813 (1985).
51. P. CORRADINI et al., *Makromolek. Chem. Rapid Commun.* **3**, 753 (1982).
52. W. W. COX, A. A. DUSWALT, *Polym. Eng. Sci.* **7**, 1 (1967).
53. B. WUNDERLICH, "Macromolecular Physics, vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing", Academic Press, Inc., London, 1976.
54. H. F. MARK et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2<sup>a</sup>. ed., vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., N. York, 1989
55. L. C. E. STRUIK, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1978.
56. H. R. WYCKOFF, *J. Polym. Sci.* **62**, 83 (1962).
57. M. R. KRAHTZ, H. D. NEWMAN, F. H. STIGATE, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 1249 (1972).
58. J. M. GUENET, *Polymer* **22**, 312 (1981).
59. E. P. CHANG, R. O. KIRSTEN, E. L. SLAGOWSKI, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 932 (1978).
60. I. M. WARD, "Mechanical Properties of solid Polymers", John Wiley & Sons, London, 1971.
61. J. D. FERRY, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3<sup>a</sup> ed. , Hohn Wiley, N. York, 1980.
62. B. D. COLEMAN, *Reviews of Modern Phys.* **33** (2), 239 (1961).
63. P. HAUPT, "Viskoelastizität und Plastizität", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1977.

64. V. VOLTERRA, "*Theory of Functionals*", Dover Publications Inc., N. York, 1959.
65. T. R. TAUCHERT, S. M. AFZAL, *J. Appl. Phys.* **38**, 12 (1967).
66. T. R. TAUCHERT, *Intern. J. Eng. Sci.* **5**, 353 (1967).
67. P. B. BOWDEN, R. J. YOUNG, *J. Mater. Sci.* **9**, 2034 (1974).
68. J. M. HAUDIN, "*Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials*", Ed. Phys., Paris, 1982.
69. L. LIN, A. S. ARGON, *J. Mater. Sci.* **29**, 294 (1994).
70. A. J. PETERLIN, *J. Mater. Sci.* **6**, 490 (1971).
71. B. CRIST, C. J. FISCHER, P. R. HOWARD, *Macromolecules* **22**, 1709 (1989).
72. W. WU, G. D. WIGNALL, L. MANDELKERN, *Polymer* **33**, 4137 (1992).
73. H. F. MARK et al., "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", 2<sup>a</sup> ed., vol. 4, John Wiley & Sons, Inc., N. York, 1989
74. L. E. ALEXANDER, "*X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*", John Wiley & Sons Inc., New York, 1969.
75. L. S. ZEVIN, G. KIMMEL, "*Quantitative X-Ray Diffractometry*", Springer-Verlag, New York, 1995.
76. J. E. FIELD, *J. Appl. Phys.* **12**, 23 (1941).
77. L. E. ALEXANDER, S. OHLBERG, G. R. TAYLOR, *J. Appl. Phys.* **26**, 1068 (1955).
78. M. KAKUDO, R. ULLMAN, *J. Polym. Sci.* **45**, 91 (1960).
79. P. H. HERMANS, A. WEIDINGER, *J. Polym. Sci.* **4**, 709 (1949).
80. S. KRIMM, A. V. TOBOLSKY, *J. Polym. Sci.* **7**, 57 (1951).
81. P. H. HERMANS, A. WEIDINGER, *J. Appl. Phys.* **19**, 491 (1948); *J. Polym. Sci.* **4**, 135 (1949); *J. Polym. Sci.* **5**, 565 (1950).
82. P. H. HERMANS, A. WEIDINGER, *Makromol. Chem.* **44-46**, 24 (1961).
83. G. CHALLA, P.H. HERMANS, A. WEIDINGER, *Makromol. Chem* **56**, 169 (1962).
84. W. RULAND, *Acta Cryst.* **14**, 1180 (1961).
85. P. H. HERMANS, A. WEIDINGER, *Makromol. Chem.* **50**, 98 (1961).
86. J. H. WAKELIN, H. S. VIRGIN, E. CRYSTAL, *J. Appl. Phys.* **30**, 1654 (1959).

87. W. O. STATTON, *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 803 (1963).
88. W. RULAND, *Polymer* **5**, 89 (1964).
89. A. M. HINDELEN, P. J. JOHNSON, *Polymer* **11**, 27 (1972).
90. T. AKAISHI et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18**, 745 (1980).
91. D. PEIFFER, S. D. HONG, R. S. STEIN, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **13**, 1945 (1975).
92. F. FONTAINE et al., *Polymer* **23**, 185 (1982).
93. K. M. MANNAN, L. BINTE LUTFAR, *Polymer* **21**, 777 (1979).
94. R. GEHRKE, H. G. ZACHMANN, *Makromol. Chem.* **182**, 627 (1981).
95. C. G. VONK, *J. Appl. Crystallogr.* **6**, 148 (1973).
96. K. SOGA, H. YANAGIHARA, D. LEE, *Makromol. Chem.* **190**, 995 (1989).
97. F. W. BILLMEYER, *J. Appl. Phys.* **28**, 1114 (1957).
98. M. DOLE et al., *J. Chem. Phys.* **20**, 781 (1962).
99. D. A. HEMSLEY, "Applied Polymer Light Microscopy", Elsevier Applied Science, London, 1989.
100. J. M. HAUDIN, "Optical Properties of Polymers", Elsevier App. Science, London, 1986.
101. G. KÄMPF, "Characterization of plastics by physical methods", Hanser publishers, 1986.
102. J. P. SIBILIA, "A guide to materials characterization and chemical analysis", VCH publishers, 1988.
103. G. MENGES, G. WÜBKEN, B. HORN, *Progr. colloid & polym. sci.*, **254**, 267 (1976).
104. B. WUNDERLICH, P. SULLIVAN, *J. Polym. Sci.*, **56**, 19 (1962).
105. K. BEHRE, J. H. KALLWEIT, *Progr. colloid & polym. sci.*, **57**, 164 (1975).
106. M. B. WILSON, "The science and art of basic microscopy", American society for medical technology, 1975.
107. H. DETERMANN and F. LEPUSCH, "Il microscopio e le sue applicazioni", Leitz, ref. 512-069.
108. W. J. PATZELT, "Polarized-light microscopy", Leitz, ref. 221.550-051, 1974.
109. B. D. CULLITY, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, 1967.

110. M. S. M. ALGER, "*Polymer science dictionary*", Elsevier, 1990.
111. G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, "*Introducción a la química macromolecular*", Espasa-Calpe, Madrid, 1973.
112. A. TURNER-JONES, *Polymer* **12**, 487 (1971).
113. O'KANE et al., *Polymer* **35**, no. 7, 1352 (1994).
114. V. VITTORIA, *J. Polym. Sci.: Polymer Physics ed.*, **24**, 451 (1986).
115. B. McALLISTER, T. J. CARTER, R. M. HINDE, *J. Polym. Sci.: Polym. Physics ed.*, **16**, 49 (1978).
116. V. VITTORIA, A. PERULLO, *J. Macromol. Sci. - Phys., B*, **25**, no. 3, 267 (1986).
117. M. BROWN, "*Introduction to Thermal Analysis*", Chapman & Hall, London, 1988.
118. P. J. HAINES, "*Thermal Methods of Analysis*", Chapman & Hall, London, 1995.
119. L. MANDELKERN, *Acc. Chem. Res.* **23**, 380 (1990).
120. S. H. RYU, C. G. GOGOS, M. XANTHOS, *Polymer* **32**, 2449 (1991).
121. K. D. PAE, *J. Polym. Sci.: Part A-2* **6**, 657 (1968).
122. F. E. WANG, W. J. BUEHLER, S. J. PICKART, *J. Appl. Phys.* **36**, 3232 (1965).
123. R. BANKS, "*Shape Memory Effect in Alloys*", ed. Jeff Perkins, New York, Plenum Press, p. 537, 1975.
124. C. W. CHEN, *J. Metals*, p. 1202 (Oct. 1957).
125. A. ÖLANDER, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3819 (1932).