

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

PGCIMAT

ESTUDO DA MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE EM POLIPROPILENO ISOTÁTICO SUBMETIDO
A DEFORMAÇÃO UNIAXIAL EM TEMPERATURA AMBIENTE

TESE DE DOUTORADO

Por

GIOVANNA MACHADO

Química

Trabalho realizado no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da UFRGS, e no Centro de Microscopia Eletrônica dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT.

Porto Alegre

agosto de 2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT

ESTUDO DA MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE EM POLIPROPILENO ISOTÁTICO SUBMETIDO
A DEFORMAÇÃO UNIAXIAL EM TEMPERATURA AMBIENTE

GIOVANNA MACHADO

TESE DE DOUTORADO

Prof. Dr. Dimitrios Samios, Instituto de Química, UFRGS, orientador.

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, Instituto de Física, UFRGS, co-orientador.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Altair Sória Pereira, Escola de Engenharia, UFRGS, examinador.

Prof^a. Dr.^a Iduvirges Lourdes Muller, Escola de Engenharia, UFRGS, examinador.

Prof^a. Dr.^a Maria do Carmo Gonçalves, Instituto de Química, UNICAMP, examinadora.

Prof^a. Dr.^a Nádyá Pesce da Silveira, Instituto de Química, UFRGS, examinadora.

Prof. Dr. Paulo Fichtner, Escola de Engenharia, UFRGS, examinador-suplente

Porto Alegre

agosto de 2002

Dedico a memória de minha irmã, a também química e pesquisadora,
que infelizmente não teve tempo para colocar em prática suas idéias.

Um caloroso beijo à

Sávia Maria Machado Gonçalves

Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes.

Jacob Riss (1849-1914)

“Os metais que me desculpem, mas os **polímeros** são essenciais.

Eles são como as pessoas, quanto mais **crystalinos**,

mais interessantes ficam.”

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao III Pólo Petroquímico – Triunfo / RS pelo fornecimento dos *pelets* e material injetável, em especial ao colega e amigo Shinich Tokumoto pela disponibilidade e competência na realização das medidas para curvas de tensão e deformação, realizadas na prensa da OPP, o qual contribuiu para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Ao professor Dimitrios Samios pela orientação prestada durante a execução deste trabalho, assim como pelo carinho e amizade dedicados nestes anos de convívio.

Ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira o meu reconhecimento pela orientação e apoio ao longo da execução deste trabalho. Tenho igualmente que agradecer-lhe pelas oportunidades proporcionadas através de contatos com outros grupos de pesquisa, por meio de convênios e projetos de colaboração. E principalmente pelo carinho e amizade, seguidos de seus sábios conselhos, recebidos nos corriqueiros momentos de desespero.

Ao Laboratório Laboratório Nacional de Luz Sincrotron / (LNLS) - Linha SAXS e a sua equipe de trabalho pela atenção e colaboração prestada durante a interpretação dos resultados obtidos.

Ao professor Jorge Lisboa da UFRGS, responsável pelo desenvolvimento da interface, para aquisição dos dados de temperatura.

Aos Diretores, coordenadores e funcionários do CME, em especial à Moema Vieira pelo auxílio, eficiência e paciência na revelação das fotos.

Um agradecimento muito especial, a funcionária do CME e amiga, Christiane Q. Lopes, pelo auxílio extremamente competente na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, mas igualmente pelo apoio, carinho amizade e muita paciência.

Aos colegas e amigos do LINDIM que, através do companheirismo, estímulo e colaboração, contribuíram para a realização dos objetivos propostos. Em especial o meu muito obrigado aos colegas Elton Denardini, Irene Garcia, Fabiano Vargas, Fabiano Rodenbusch e Marcelo Christoff

Aos funcionários e amigos, Paulo Emmanuel de Gryp da Cunha e Silva Júnior e Angelo Ribeiro Morrone, ambos do laboratório de magnetismo/UFRGS, o qual tornaram viáveis os meios de preparação de amostras para microscopia de transmissão. É preciso salientar que a competência e boa vontade destes, é algo fora do comum.

Ao professor José Rafael Rosito Coiro da Universidade Luterana do Brasil, ULBRA/RS, e a sua equipe de trabalho, pelo apoio e cortesia, o qual tornaram possível o corte das amostras, com a sonhada navalha de diamante. Meus sinceros agradecimentos aos amigos, Carlos Barbosa dos Santos e Leandro Gianllupi, pela amizade e paciência.

À professora Maria do Carmo Gonçalves, da UNICAMP, pelas valorosas dicas, acumuladas em seus anos de experiência em microscopia, tornando possível as primeiras imagens de meu trabalho, em microscopia de transmissão.

À professora Maria Augusta de Luca, pelo carinho e dedicação, durante a interpretação dos resultados obtidos através do software Quantikov, e igualmente pelo apoio e amizade.

Ao Professor e grande amigo, Roni Fábio Dalla Costa, que com seu ombro amigo, sorriso animador e palavras sábias muito ajudou nos momentos de completo desespero.

À professora Berenice Anina Dedavid, da PUCRS, pelo apoio, durante a realização desta tese, e igualmente pela amizade nos momentos de descontração.

Aos colegas, funcionários e professores da UFRGS que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas, funcionários e professores da PUC que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial aos colegas Vanderlei Ochôa e Sérgio Alegre, responsável pelo polimento dos *bíts* e da câmara de prensagem. E a competente secretária e amiga Jane Rocha da Silva.

As amigas, Carmem Isse Gomes, Jucelânia Tramontina, Fernanda Cunha, Laura Baldauf e Yris Tanaka, Éder Kinast, Sani Carvalho, Marcos Boff, que sempre acreditaram e incentivaram a finalização deste trabalho, não deixando eu me desmotivar nunca.

Ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, pela colaboração no tratamento dos dados de difração de raios-X, em especial ao amigo e colega Éder Júnior Kinast pelo auxílio extremamente competente na interpretação dos resultados e indexação das reflexões de Bragg, mas igualmente pelo apoio e amizade.

Aos amigos de Campinas, Marcelo Montovani, Márcia Rypel, Andréa e Júnior Amarante, pelo apoio recebido em minha estadia e principalmente pelo carinho e amizade recebidos.

Aos amigos Chris, Moema, Harleth, João, Érica, Mari, Jane, Fe, Juce, Carminha, Durão, Roni, Laurinha, Yris, Dani, pelas conversas, sugestões, idéias, e alto astral nos momentos de descontração no bar do Krypton, bar do Beto, bar Dom Juan..., entre outros. Jamais poderei esquecer estes momentos.

Aos amigos Marília e Roberto Barreto, pelo carinho, paciência e compreensão, quanto a minha ausência, como nora.

Ao meu grande amor, Daniel Sacknies Barreto pelo seu amor, carinho, amizade, compreensão, paciência e apoio dedicados no decorrer destes três anos, onde tenho consciência que fui muito ausente. Pelo auxílio e suporte financeiro na aquisição de produtos de mídia de alta qualidade, para suportar tantas imagens e pela competente ajuda em concertar o computador, tantas vezes nos momentos de completo desespero.

E em especial à minha família, pai, mãe, Érica, Dani, vó, Dedé e Harleth vocês são a minha garra, que embora longe, sempre souberam estar presente.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XXII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	XXIII
I. INTRODUÇÃO	1
II. ESTADO DA ARTE.....	4
1. <i>Material de partida utilizado: polipropileno isotático (i-PP)</i>	4
1.1 Considerações Gerais.....	4
1.2 Estrutura Molecular	4
1.3 Aspectos Morfológicos.....	7
1.4 Fusão de polímeros semi-cristalinos	20
2. <i>Deformação: Em Polímeros Semi-cristalinos</i>	23
2.1 Deformação plástica em sistemas poliméricos semi-cristalinos.....	23
2.2 Termodinâmica da Deformação de Poliméricos Semi-cristalinos	30
2.3 Processos de Relaxação	31
3. <i>Microestrutura</i>	32

4.	<i>Cristalinidade em polímeros semi-cristalinos</i>	34
4.1	Determinação da Cristalinidade Via Difração de Raios-X	35
III.	METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E AVALIAÇÃO DE DADOS	39
1.	<i>Material e Métodos</i>	39
1.1	Moldagem do Material	39
1.2	Sistemas Deformados	40
2.	<i>Preparação das Amostras</i>	43
2.1	Preparação de amostras para o estudo da cristalinidade e espessura lamelar do i-PP através da difração raios-X em alto ângulo e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo	43
2.2	Preparação de amostras para o estudo da morfologia do i-PP através da MEV	45
2.3	Preparação de amostras para o estudo da morfologia através da MET.....	46
2.3.1	Tingimento com tetróxido de rutênio (RuO ₄)	47
2.3.2	Ultramicrotomia.....	48
2.4	Preparação de amostras para verificação do comportamento térmico do i-PP	50
3.	<i>Técnicas de Estudo</i>	51
3.1.	Princípios Físicos da Difração de Raios-X.....	51
3.2.	Difração de Raios-X em Alto Ângulo - WAXD	53
3.3.	Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo - SAXS	54
	Aproximação de Guinier	61
	Aproximação de Porod	63

3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura: Princípios Físicos e Suas Aplicações	64
3.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão: Princípios Físicos e Suas Aplicações...	65
4.	<i>Análise de Dados</i>	68
4.1	Determinação da Cristalinidade para difração de raios-X em alto ângulo	68
4.1.1.	Ajustes Matemáticos	68
4.1.2.	Requerimentos Experimentais.....	69
4.1.3.	Forma e Intensidade do Pico	69
4.1.4.	FullProf	70
4.1.5.	Determinação da Cristalinidade de Polímeros via Difração de Raios-X pelo ajuste das Indexações das Reflexões de Bragg aplicando o programa FullProf	70
4.2	Tratamento dos dados de espalhamento de raios-X em baixo ângulo para determinação da espessura lamelar	73
4.3	Determinação da orientação	77
4.3.1	Microestrutura: Aplicações e considerações gerais na determinação da orientação microestrutural a partir do software “Quantikov”	77
4.3.2.	A rosa dos interceptos	82
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
1.	<i>Determinação da cristalinidade via difração de raios-X para as amostras de i-PP</i>	87
1.1	Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano XY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$	89

1.2	Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$	94
1.3	Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZX para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$	99
1.4	Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano XY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria de Debye Scherrer	107
1.5	Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria de Debye Scherrer	110
2.	<i>Determinação da espessura lamelar do i-PP via espalhamento de raios-X.....</i>	<i>116</i>
2.1.	Verificação da espessura lamelar no plano iluminado XY para as amostras PP1 e PP2	116
2.2.	Verificação da espessura lamelar no plano iluminado ZY para as amostras PP1 e PP2	123
3.	<i>Avaliação da Morfologia Esferulítica Através da MEV.....</i>	<i>127</i>
3.1.	Avaliação da morfologia esferulítica e determinação da orientação do material a partir da rosa do interceptos para as amostras PP1 e PP2.....	127
4.	<i>Avaliação da Morfologia esferulítica e Lamelar através do MET.....</i>	<i>131</i>
4.1	Avaliação da morfologia esferulítica e lamelar e da determinação da orientação do material a partir da rosa do interceptos para as amostras PP1 e PP2.....	131
5.	<i>Estudo Sobre o Comportamento Térmico Durante a Deformação por Compressão Uniaxial</i>	<i>140</i>
5.1	Comportamento térmico das amostras de i-PP	140
V.	CONCLUSÕES	148

1.	<i>Cristalinidade</i>	148
2.	<i>Espessura Lamelar</i>	148
3.	<i>Morfologia e Orientação</i>	149
4.	<i>Comportamento Térmico</i>	150
VI.	PUBLICAÇÕES	151
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. CONFIGURAÇÃO ISOTÁTICA	5
FIGURA 2. CONFIGURAÇÃO SINDIOTÁTICA	5
FIGURA 3. CONFIGURAÇÃO ATÁTICA	5
FIGURA 4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO	6
FIGURA 5. CONFORMAÇÃO DE UM NÚMERO DE POLÍMEROS ISOTÁTICOS PODE SER REPRESENTADA POR UM DOS MODELOS HELICOIDAIS[1,35]	7
FIGURA 6. ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES CONFORMAÇÕES ENTRE O ESTADO CRISTALINO E AMORFO	8
FIGURA 7. MODELO DE MICELA FRANJADA.....	9
FIGURA 8. MODELO DE CADEIA DOBRADA. (A)MODELO DE DOBRAS REGULARES; (B)MODELO DE DOBRAS IRREGULARES.....	10
FIGURA 9. ESQUEMA PARA UMA VISÃO GERAL DAS ESTRUTURAS COM SUAS RESPECTIVAS DIMENSÕES.....	11
FIGURA 10. ESQUEMA DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS NO I-PP (A)LAMELAS RADIAS CURVADAS DA FASE β (B) LAMELAS RADIAS E TANGENCIAIS DA FASE α	13
FIGURA 11. TRÊS MODOS POSSÍVEIS DE EMPACOTAMENTO DO α I-PP VISTO AO LONGO DO EIXO C.	14
FIGURA 12. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X, INDICANDO O POLIMORFISMO ENCONTRADO NO POLIPROPILENO [54];(A) FORMAS CRISTALINAS α , β , E γ , (B) FORMA ESMÉTICA.....	17
FIGURA 13. PROPOSTA DO MODELO ESTRUTURAL (<i>SHISHKEBAB</i>), DA CAMADA SUPERFICIAL DO I-PP, EM MOLDES INJETADOS.	18
FIGURA 14. DISPOSIÇÃO DA CAMADA CENTRAL, CAMADA SUPERFICIAL E CAMADA DE CISLHAMENTO EXTERNO, ALÉM DAS DIREÇÕES DE FLUXO, TRANSVERSA E NORMAL, DO I-PP INJETADO.....	19

FIGURA 15. MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM UM POLÍMERO SEMI-CRISTALINO: (A) SEPARAÇÃO INTERLAMELAR, (B) ROTAÇÃO LAMELAR, (C) CISLHAMENTO INTERLAMELAR, (D) CISLHAMENTO INTRACRISTALINO (PEQUENO DESLIZAMENTO DE CADEIAS), (E) CISLHAMENTO INTRACRISTALINO (GRANDE DESLIZAMENTO DE CADEIAS E QUEBRA DAS LAMELAS EM UNIDADES MENORES).	26
FIGURA 16. CISLHAMENTO FIBRILAR EM POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS.....	26
FIGURA 17. PADRÃO DE DIFRAÇÃO TÍPICO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO, MOSTRANDO A ÁREA CORRESPONDENTE A FRAÇÃO AMORFA (ÁREA HACHUREADA) E A ÁREA CORRESPONDENTE À FRAÇÃO CRISTALINA (ACIMA DA ÁREA HACHUREADA) [1]	38
FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE Prensagem UTILIZADA	42
FIGURA 19. VISÃO GERAL DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE I-PP	42
FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO DOS PLANOS ESTUDADOS: (A) PLANO XY (SENTIDO Z), (B) PLANO ZY (SENTIDO X), (C) PLANO ZX (SENTIDO Y).....	44
FIGURA 21. PROTOCOLO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE NO MET.	49
FIGURA 22. SISTEMA DE AQUISIÇÃO PARA AS MEDIDAS COM TERMOPAR	50
FIGURA 23. EQUAÇÃO DE BRAGG.....	52
FIGURA 24. PARÂMETRO DE REDE DE UMA CÉLULA UNITÁRIA	53
FIGURA 25. VISÃO ESQUEMÁTICA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL	57
FIGURA 26. COMPONENTES BÁSICOS DE UM MEV.....	64
FIGURA 27. SECÇÃO DE TODOS OS COMPONENTES QUE COMPÕE O MET	66
FIGURA 28. EXEMPLO SE SISTEMAS ORIENTADOS EM UMA DIREÇÃO (A), DUAS DIREÇÕES, (B) TRÊS DIREÇÕES (C).....	80
FIGURA 29. (A) SISTEMA PARCIALMENTE ORIENTADO (B) SISTEMA SEM ORIENTAÇÃO	80

FIGURA 30. ILUSTRAÇÃO DE SISTEMAS PERFEITAMENTE ORIENTADOS $\omega=100\%$	81
FIGURA 31. ROSA DOS INTERCEPTOS PARA SISTEMAS ISOMÉTRICOS SEM NENHUMA ORIENTAÇÃO.	82
FIGURA 32. ROSA DOS INTERCEPTOS PLOTADA EM COORDENADAS POLARES COM A FORMA DE DUAS PÉTALAS, COM UM ÚNICO EIXO DO ORIENTAÇÃO	83
FIGURA 33. ROSA DOS INTERCEPTOS PLOTADO COM A FORMA DE QUATRO PÉTALAS, COM DOIS EIXOS DE ORIENTAÇÃO.	83
FIGURA 34. CONSTRUÇÃO DA ROSA DOS INTERCEPTOS PARA UM SISTEMA E LINHAS PARCIALMENTE ORIENTADA.....	85
FIGURA 35. VISÃO GERAL DAS DIVERSAS ESTRUTURAS COM SUAS RESPECTIVAS DIMENSÕES	86
FIGURA 36. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AMOSTRA PP2 NÃO DEFORMADA	88
FIGURA 37. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F) E 3200 MPA (G), REFERENTE AO PLANO XY PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	90
FIGURA 38. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F) E 3200 MPA (G), REFERENTE AO PLANO XY PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	91
FIGURA 39. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA X_c , (A), X_c^α (B) X_c^β (C), REFERENTE AO PLANO XY, PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	93
FIGURA 40. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F), 3200 MPA (G), REFERENTE AO PLANO ZY PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	95
FIGURA 41. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F) E 3200 MPA(G) REFERENTE AO PLANO ZY PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	96

FIGURA 42. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA X_c (A), X_c^α (B) E X_c^β (C), REFERENTE AO PLANO ZY, PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.	97
FIGURA 43. MORFOLOGIA DAS LAMELAS RADIAIS, QUE REPRESENTAM A FASE β , REFERENTE AO PLANO ZY COM DEFORMAÇÃO POR COMPRESSÃO DE 3 MPa PARA AS AMOSTRAS PP1.	98
FIGURA 44. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AO PLANO ZX PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	100
FIGURA 45. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AO PLANO ZX PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	101
FIGURA 46. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA X_c (A), X_c^α (B) E X_c^β (C), REFERENTE AO PLANO ZX, PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.	103
FIGURA 47. PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AOS PLANOS XY, ZY E ZX PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	105
FIGURA 48. PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AOS PLANOS XY, ZY E ZX PARA A GEOMETRIA $\theta - 2\theta$	106
FIGURA 49. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AO PLANO XY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.	108
FIGURA 50. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa (G), REFERENTE AO PLANO XY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.	109

FIGURA 51. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA X_c (A), X_c^α (B) E X_c^β (C), REFERENTE AO PLANO XY, PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	110
FIGURA 52. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), REFERENTE AO PLANO ZY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.....	111
FIGURA 53. PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), REFERENTE AO PLANO ZY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.....	112
FIGURA 54. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DE X_c (A), X_c^α (B) E X_c^β (C), REFERENTE AO PLANO ZY, PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	112
FIGURA 55. PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C) E 20 MPA (D), REFERENTE AOS PLANOS XY E ZY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.....	114
FIGURA 56. PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C) E 20 MPA (D), REFERENTE AOS PLANOS XY E ZY PARA A GEOMETRIA DE DEBYE SCHERRER.....	115
FIGURA 57. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F) E 3200 MPA(G) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO XY.....	117
FIGURA 58. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPA (C), 20 MPA (D), 50MPA (E), 100 MPA (F) E 3200 MPA(G) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO XY.....	117
FIGURA 59. ESTRUTURA <i>SHISHKEBAB</i> , IDENTIFICADA NAS AMOSTRAS PP2 NÃO DEFORMADA.....	119

FIGURA 60. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPA (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa(G) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO XY.....	120
FIGURA 61. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C), 20 MPa (D), 50MPa (E), 100 MPa (F) E 3200 MPa(G) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO XY.....	120
FIGURA 62. VALORES DO PERÍODO LONGO (L), DA ESPESSURA LAMELAR DO CRISTAL (D_c) E DA ESPESSURA DA CAMADA AMORFA (D_a), <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO (MPa), PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2 NO PLANO ILUMINADO XY.....	121
FIGURA 63. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C) E 20 MPa (D) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO ZY. 123	
FIGURA 64. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C) E 20 MPa (D) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO ZY. 125	
FIGURA 65. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP1 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C) E 20 MPa (D) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO ZY. 125	
FIGURA 66. PERFIL DE ESPALHAMENTO DAS MEDIDAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS PP2 SEM DEFORMAÇÃO (A) E DEFORMADAS COM 3MPa (B), 10 MPa (C) E 20 MPa (D) REFERENTE AO PLANO ILUMINADO ZY. 126	
FIGURA 67. VALORES DO PERÍODO LONGO (L), DA ESPESSURA LAMELAR DO CRISTAL (D_c) E DA ESPESSURA DA CAMADA AMORFA (D_a), <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO (MPa), PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2 NO PLANO ILUMINADO ZY.....	126
FIGURA 68. AMOSTRA NÃO DEFORMADA DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	128

FIGURA 69. AMOSTRA DEFORMADA COM 3MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	128
FIGURA 70. AMOSTRA DEFORMADA COM 10 MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	129
FIGURA 71. AMOSTRA DEFORMADA COM 20 MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	129
FIGURA 72. AMOSTRA DEFORMADA COM 50 MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	129
FIGURA 73. AMOSTRA DEFORMADA COM 100 MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	130
FIGURA 74. AMOSTRA DEFORMADA COM 3200 MPa DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	130
FIGURA 75. AMOSTRA NÃO DEFORMADA DE I-PP. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS.....	132
FIGURA 76. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 3MPa. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.....	133

FIGURA 77. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 10MPA. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.	134
FIGURA 78. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 20MPA. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.	135
FIGURA 79. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 50MPA. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.	136
FIGURA 80. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 100MPA. A)ESTRUTURA ESFERULÍTICA B) ESTRUTURA LAMELAR C) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS D) A MESMA IMAGEM (B) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.	136
FIGURA 81. AMOSTRA DE I-PP DEFORMADA COM 3200MPA. A) ESTRUTURA LAMELAR B) A MESMA IMAGEM (A) SEGMENTADA, MOSTRANDO A ROSA DOS INTERCEPTOS. NA EXTREMA DIREITA APRESENTAMOS A ROSA DOS INTERCEPTOS EM DESTAQUE.	137
FIGURA 82. GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DO GRAU ORIENTAÇÃO DA ESTRUTURA ESFERULÍTICA <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO PARA AS IMAGENS REALIZADAS POR MEV (O) E MET (●).	138
FIGURA 83. GRÁFICO DE TEMPERATURA (°C) <i>VERSUS</i> TEMPO (S) PARA AS AMOSTRAS PP1 DEFORMADAS COM 10 MPA (A), 20 MPA (B), 50 MPA (C), 100 MPA (D) E 3200 MPA (E).....	141
FIGURA 84. GRÁFICO DE TEMPERATURA (°C) <i>VERSUS</i> TEMPO (S) PARA AS AMOSTRAS PP2 DEFORMADAS COM 10 MPA (A), 20 MPA (B), 50 MPA (C), 100 MPA (D) E 3200 MPA (E).....	141

FIGURA 85. GRÁFICO DA TEMPERATURA <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO (MPA), PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	142
FIGURA 86. GRÁFICO DO TEMPO DE SUBIDA DA TEMPERATURA EM (S) <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO (MPA), PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	143
FIGURA 87. GRÁFICO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO DA TEMPERATURA (S) X DEFORMAÇÃO (MPA), PARA AS AMOSTRAS PP1 E PP2.....	145
FIGURA 88 GRÁFICO DAS CURVAS DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO, RELACIONADO COM AS VÁRIAS TAXAS DE COMPRESSÃO.....	146

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO, SINDIOTÁTICO E ATÁTICO.	5
TABELA 2. PARÂMETROS PARA A MOLDAGEM NA INJETORA.....	40
TABELA 3. AMOSTRAS DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO (I-PP) ESTUDADAS	40
TABELA 4. PARÂMETROS DE REDE RESULTANTES DA IPB NAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO	72
TABELA 5. VALORES DE CRISTALINIDADE REFERENTE A X_c , X_c^α E X_c^β , DAS AMOSTRAS PP1 E PP2 PARA O PLANO XY.....	93
TABELA 6. VALORES DE CRISTALINIDADE REFERENTE A X_c , X_c^α E X_c^β DAS AMOSTRAS PP1 E PP2 PARA O PLANO ZY.....	98
TABELA 7. VALORES DE CRISTALINIDADE REFERENTE A X_c , X_c^α E X_c^β , NAS AMOSTRAS PP1 E PP2 PARA O PLANO ZX.....	104
TABELA 8. VALORES DE CRISTALINIDADE REFERENTE A X_c , X_c^α E X_c^β , NAS AMOSTRAS PP1 E PP2 PARA O PLANO XY.....	107
TABELA 9. VALORES DE CRISTALINIDADE REFERENTE A X_c , X_c^α E X_c^β , NAS AMOSTRAS PP1 E PP2 PARA O PLANO ZY.....	111
TABELA 10. COMPORTAMENTO DO GRAU DE ORIENTAÇÃO <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE DEFORMAÇÃO PARA AS IMAGENS REALIZADAS POR MEV E MET, EM NÍVEL ESFERULÍTICO E LAMELAR.....	139
TABELA 11. RESULTADOS REFERENTE AO COMPORTAMENTO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO DA TEMPERATURA (S), DO TEMPO (S) PARA ALCANÇAR A TEMPERATURA MÁXIMA E DA TEMPERATURA (°C) EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO (MPA).....	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

$\bar{\rho}$ = densidade eletrônica de uma matriz homogênea

$\Delta\rho(\vec{r})$ = diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea.

$s(\vec{r})$ = fator de forma

$\Omega(\vec{q})$ = transformada de Fourier da diferença das densidades eletrônicas

$\Sigma(\vec{q})$ = transformada de Fourier do fator de forma

$\gamma(r)$ = função de auto-correlação

θ = ângulo de difração de Bragg

λ = comprimento de onda da radiação incidente

ε = deformação

ω = grau de orientação

ω' = potência mecânica

Θ = taxa de calor transferida

λ' = tempo de relaxação

σ = tensão

σ' = tensão interfacial do cristalito (constante para cada material estudado)

η = viscosidade

$\rho(r)$ = densidade eletrônica

σ^* = largura da interface

φ_1 = volume da fração da fase 1, de densidade eletrônica ρ_1

φ_2 = volume da fração da fase 2, de densidade eletrônica ρ_2

ΔH_m^o = variação entalpia de fusão do cristal de cadeias infinitamente estendidas

$(I_a)_o$ = intensidade de espalhamento do halo amorfo para a mostra completamente amorfa

$(I_c)_o$ = intensidade de espalhamento referente a fase cristalina para a mostra completamente cristalina

$(N_L)_{PP}$ = número de interceptos por unidade de comprimento observado na direção perpendicular da orientação preferencial dos microelementos.

$(N_L)_{PR}$ = número de interceptos por unidade de comprimento observado na direção paralela da orientação preferencial dos microelementos

(\overline{G}) = energia livre molar de Gibbs

$(\overline{\Delta G_m})$ = variação da energia livre de Gibbs molar para o processo de fusão

$\overline{\Delta H_m}$ = variação de entalpia molar de fusão

$\overline{\Delta S_m}$ = variação entropia molares de fusão

A_a = área sob o halo amorfo

A_c = áreas correspondentes a frações cristalinas

C_p = capacidade térmica à pressão constante.

D = espessura

D^* = dimensão das heterogeneidades, denominadas centros espalhadores.

D' = distância da amostra ao detector

d_a = espessura média da camada amorfa,

d_c = espessura média do cristal

d_{hkl} = espaçamento interplanar

DSC= Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (*differential scanning calorimetry*)

E = energia total

F = fator de estrutura

$F(q)$ = amplitude da onda espalhada em uma dada direção

Fase α = fase alfa

Fase β = fase beta

Fase γ = fase gama

G = constante de proporcionalidade, chamado módulo de Young

GPC = cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography*)

I = intensidade espalhada

$I_{(cal)}$ = intensidades calculadas

$I_{(obs)}$ = intensidades observadas

$I(q)$ = intensidade de espalhamento após correção de Lorentz

I'_a = intensidade da amostra

I'_p = intensidade do parasita

$i_0(qR)$ = curva de espalhamento de uma partícula única

I_a = intensidade de espalhamento do halo amorfo

$I_b(q)$ = intensidade de espalhamento de background

I_c = intensidade de espalhamento referente à fase cristalina

IF = índice de fluidez

i-PP = polipropileno isotático

IRB = indexação das reflexões de Bragg

K = constante de Porod

L = período longo lamelar

L_f = dimensão final da amostra

L_i = dimensão inicial da amostra

$m^2(R)$ = poder espalhador de cada partícula

MET= Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV= Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA = Microscopia de Força Atômica

MIOCC = modo de injeção com orientação de controle de cisalhamento

MM= massa molar

MPa = mega Pascal

M_w = massa molar ponderal média

n = número inteiro na equação de Bragg que define a ordem de difração.

$N(R)$ = distribuição de tamanhos de partículas

$N(R)dR$ = fração de partículas com dimensão entre $R+dR$

N_{oa} = contagens de fótons para a amostra

N_{op} = contagens de fótons para o parasita

N_L = número de interceptos por unidade de comprimento

$p(R)$ = função distribuição

p^* = fator de proporcionalidade entre X_c e I_c

PF = programa FullProf

PP = polipropileno

PP1 = polipropileno de menor massa molar

PP2 = polipropileno de maior massa molar

Q = fator denominado invariante

Q^* = energia envolvida

q^* = fator de proporcionalidade entre X_a e I_a

q = vetor de espalhamento

q_m = valor que corresponde ao máximo de intensidade de espalhamento

R = raio

R_B = fator de Bragg

RE = refinamento estrutural

R_g = raio de giro da partícula

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

R_p = fator de perfil

RuO_4 = tetróxido de rutênio

S = área superficial total dos centros espalhadores para um sistema bifásico

s = vetores unitários na direção dos feixes difratados

s_0 = vetores unitários na direção dos feixes incidentes

SAXS = espalhamento de raio-x em baixo ângulo (*Small Angle X-ray Scattering*)

T = temperatura

T_a = temperatura de *recozimento*

T_c = temperatura de cristalização

T_g = temperatura transição vítrea

T_m = temperatura de fusão cristalina

TMA = Análise Termomecânica (*thermal mechanical analysis*)

T_m^o = temperatura de fusão do cristal de espessura infinita

V = volume específico

V_f = volume livre do sistema

V_L = volume livre

V_o = volume ocupado pelas moléculas do polímero

WAXD = difração de raio-x em alto ângulo (*Wide Angle X-ray Diffraction*)

X = direção limitada pelas bordas da câmara, (plano ZY)

X_a = fração amorfa

X_c = fração cristalina

X_c^α = soma dos valores de área das reflexões cristalinas para uma cristalinidade parcial da fase α

X_c^β = soma dos valores da área das reflexões cristalinas para uma cristalinidade parcial da fase β

Y = direção de fluxo, (plano ZX)

Z = direção de compressão (plano XY)

RESUMO

A utilidade de alguns polímeros depende principalmente de suas propriedades elétricas, ópticas, bioquímicas e térmicas, porém na maioria dos exemplos a propriedade fundamental para as aplicações reside em suas propriedades mecânicas. Os mecanismos de deformação em polímeros semi-cristalinos são em geral complexos e dependem do arranjo e do tamanho dos cristais. A deformação plástica de polímeros semi-cristalinos é produzida pela força aplicada ao sistema, com modificações de suas propriedades termodinâmicas e morfológicas, obtendo-se materiais com novas propriedades e aplicações.

Os sistemas estudados neste trabalho, consistem de amostras de polipropileno isotático, (i-PP) comercial, fornecidas pela OPP Petroquímica (III Pólo Petroquímico – Triunfo / RS). As amostras, na forma de grânulos, foram moldadas pelo processo de injeção onde duas massas molares diferentes foram investigadas. As placas moldadas por injeção, com espessura de aproximadamente 3,0 mm, foram cortadas nas dimensões padrões de 17,2 mm X 4,7 mm e após, deformadas plasticamente por compressão plana uniaxial à temperatura ambiente.

A análise da morfologia e cristalinidade deste material foram realizadas utilizando as técnicas de difração raios-X em alto ângulo (WAXD), espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Através da técnica de WAXD foi possível a identificação das diferentes fases cristalinas α e β do i-PP, antes e depois das amostras serem deformadas por compressão uniaxial. A determinação da cristalinidade foi realizada via difração de raios-X, utilizando as geometrias $\theta - 2\theta$ e de Debye Scherrer, sendo a quantificação realizada a partir da área dos picos cristalinos obtidos a partir da indexação das reflexões de Bragg, utilizando o programa FULLPROF. Como resultado obtido, foi verificado uma significativa diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação por compressão aplicada sobre as amostras. Com as medidas de SAXS, foram observados os perfis de espalhamento anisotrópicos e isotrópicos para as amostras sem deformação para maior e menor massa molar, respectivamente. O período longo (L) do material, definido pela soma da espessura lamelar do cristal (d_c) e a espessura da camada amorfa (d_a), também foi obtido para estas amostras. A deformação causou uma diminuição do L, o que levou a diminuição da d_c , seguido pelo aumento da d_a . Porém, com o aumento da deformação observa-se uma diminuição das intensidades espalhadas em torno do eixo azimutal. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da fase amorfa seguido pela diminuição da fase cristalinidade

As modificações morfológicas ocorridas nas estruturas esferulíticas e lamelares foram avaliadas utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O efeito da deformação plana por compressão ficou registrado nas imagens de

MEV e MET, onde verificou-se o alongamento das estruturas esferulíticas na direção de fluxo, seguido da destruição parcial da mesma em deformação por compressão maiores. As imagens obtidas em MEV e MET, foram tratadas a fim de se verificar o grau de orientação e a distribuição da orientação em nível microestrutural por meio do método direto das secantes em um plano e da rosa dos interceptos. Neste caso, quando a rosa apresenta duas pétalas, tem-se um eixo de orientação; com quatro pétalas, dois eixos de orientação, e assim sucessivamente. Em um sistema isométrico sem nenhuma orientação, a rosa dos interceptos apresentará como resultado uma circunferência.

Os resultados obtidos para as imagens de MEV e MET em nível esferulítico mostraram que a rosa dos interceptos parte de uma estrutura simétrica com baixo grau de orientação para uma estrutura orientada definida por um sistema de duas pétalas, seguido pelo aumento do grau de orientação para pressões de deformações maiores. Para as imagens de MET em nível lamelar observou-se o aumento do grau de orientação devido o aumento da deformação até 10 MPa. Neste caso, a rosa dos interceptos parte de uma estrutura definida por quatro pétalas (sistema dois eixos de orientação) para uma estrutura de duas pétalas, apresentando um sistema com um eixos de orientação. Porém, para pressões de deformações entre 20-3200 MPa observou-se a diminuição do grau de orientação, pois uma maior desordem é observado nas estruturas devido a amorfização do material, sendo a rosa dos interceptos demonstrada por uma estrutura simétrica.

Medidas com termopar foram realizadas para verificação do comportamento térmico no momento da deformação. Neste caso, foi verificado um aumento significativo da temperatura com o aumento da deformação. Porém, para as amostras deformadas com 3200 MPa foi observado dois picos de temperatura. Onde o primeiro pico foi atribuído ao comportamento adiabático seguido pela relaxação do material, enquanto o segundo pico foi verificado com grande aumento de temperatura no momento da explosão do material.

ABSTRACT

The usefulness of some polymeric materials depends mainly on their electric, optical, biochemical and thermal properties, even so in most of the applications examples the fundamental property for the resides in the mechanical properties of the polymeric. The plastic deformation of polymers semi-crystalline is produced by an applied tension to the system. At this time its thermodynamic and morphologic properties are modified, resulting in polymeric materials with new properties and applications.

This study used samples of pellets of commercial grade isotatic polypropylene (i-PP) manufactured by OPP Petroquímica (Triunfo, Brazil). 3-mm thick injection-molded plates were prepared using two different molecular weights of i-PP. These were cut to produce standard size test specimens measuring 17.2mm x 4.7mm. After that, these samples were deformed plastically by uniaxial compression at the room temperature.



Morphological and crystalline analyses of this material were performed using Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD), Small Angle X-ray Scattering (SAXS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. The Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD) was used to identify the α and β crystalline phases in i-PP before and after deformation using $\theta - 2\theta$ and Debye Scherrer geometry. The relative percentage of crystallinity of each phase (α and β) were investigated by means of WAXD, using the area of crystalline peaks calculated from the indexation of Bragg's reflections using FULLPROF code. These results shows a significant decrease in crystallinity with increases of the deformation. By Small Angle X-ray Scattering (SAXS), it was observed a isotropic and anisotropic scattering profiles in the non-deformation samples for the lowest (PP1) and highest (PP2) molecular weight samples, respectively. The long period (L), defined by the sum of crystal lamellae thickness (d_c) and amorphous layer thickness (d_a) for these samples were obtained. The deformation causes a reduction in L, which in turn leads to a reduction in d_c followed by an increase in d_a . However, as the deformation increases, a decrease of the scattered intensities distributed around the azimuthal axis is observed. This effect can be attributed to an increase of the amorphous phase with the strain followed by crystalline phase decrease.

The morphological changes occurred in spherulitics and lamellae structures were evaluated by SEM and TEM. The effect of uniaxial plane strain compression was registered in SEM and TEM images being observed the stretched spherulitic structure along flow direction followed by partial destruction higher deformation pressure. SEM and TEM images were processed to establish the samples' microstructural orientation distribution on level microstructure by means of method direct secants on a plane and the rose of the intercepts. This provides information on the orientation of the

system under investigation: when the rose has two petals, there is a single orientation axis; with four petals, two orientation axes are found and so on. In an isometric system, the rose of intercepts produces a circumference.

The results obtained by SEM and TEM images in spherulitic level shows that the rose of the intercepts initially present symmetric structural with lower orientation degree that transforms into oriented structure defined by two petals system, followed by orientation degree increase to higher deformation pressure. In the TEM images in lamellae level, was observed the orientation degree increase due to rising deformation pressure up to 10 MPa. The rose of the intercepts initially present a structure with four petals (two orientation axis) changing to a structure with two petals defined by a system with one orientation axis after deformation. However, for deformation range between 20-3200 MPa, it can be observed the orientation degree decrease due high disorder degree as well as an increase on the amorphization of the system. A more symmetric rose of the intercepts is obtained.

Thermocouple measurements were performed to evaluate the thermal behavior of the samples during the deformation. A significant rising in temperature was observed as the deformation increases. For deformation as high as 3200 MPa two temperature peaks were observed. The first one, being ascribed to the adiabatic compression and the subsequent relaxation of the material, while the second was attributed to the great increase in temperature at the moment of bursting of the polymer.

I. INTRODUÇÃO

O polipropileno é um termoplástico, semi-cristalino, pertencente ao grupo das poleolefinas e muitos são os fatores que podem alterar suas propriedades, entre elas o grau de cristalinidade, a taticidade e a massa molar. O baixo custo do polipropileno aliado a sua versatilidade são aspectos importantes que propiciam o emprego deste polímero e o conseqüente desenvolvimento da pesquisas com este polímero. [1].

A aplicação deste polímero na indústria é ampla, podendo ser utilizado desde a produção de painéis e pára-choques na indústria automotiva, até o empacotamento de embalagens e recipientes para produtos domésticos, além de seringas de injeção descartáveis e tubos para carga de canetas esferográficas. O processo de moldagem por injeção é um dos métodos utilizados para a confecção destes produtos. Este processo envolve o enchimento rápido sobre pressão de uma cavidade de um molde com um polímero fundido, seguido da solidificação do material [1].

Muitos têm sido os trabalhos para o estudo do comportamento mecânico destes polímeros devido aos mecanismos de deformação. A deformação mecânica de polímeros semi-cristalinos é produzida no momento em que a energia mecânica é transferida ao sistema. A direção e a magnitude da tensão aplicada determinam a direção e a magnitude da deformação. A deformação plástica de polímeros semi-cristalinos é de grande importância para processos tecnológicos, tal como deformação por tração e compressão uniaxial e biaxial de filmes. Devido à complexidade das estruturas do i-PP, o comportamento mecânico macroscópico requer estudos sobre os mecanismos de deformação que ocorrem em vários níveis: esferulítico, empilhamento cristalino de lamelas, lamelas individuais, cadeia molecular entre outros [2,3,4]. A evidência destes mecanismos tem sido obtida por técnicas experimentais tais como: difração de raios-X, MEV, MET e MFA [3,5,6].

A equipe dos professores Argon e Cohen [2,3,5,7,8,9,10] estudou via difração de raios-X materiais semi-cristalinos deformados em temperaturas próximas à temperatura de fusão (T_m).

O laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) do Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação do professor Dimitrios Samios, vem desde 1989 desenvolvendo trabalhos de mestrado e doutorado de investigação e caracterização de materiais poliméricos semi-cristalinos, quando submetidos a deformação através de compressão uniaxial. A equipe do professor Samios tem estudado materiais semi-cristalinos deformados entre a temperatura vítrea (T_g) e a de fusão (T_m). Nestes trabalhos [4,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33], utilizando as técnicas de Análise Térmica, como TMA (análise termomecânica) e DSC (Análise Calorimétrica Diferencial e de Varredura) para caracterizar os materiais poliméricos, foi verificado, via TMA, que os polímeros deformados apresentam uma recuperação parcial de sua forma inicial devido ao aumento da temperatura, além do alívio das tensões armazenadas pela deformação. A técnica de DSC evidenciou a diminuição da capacidade térmica (C_p) de cada polímero a cada ciclo de aquecimento, tendendo a alcançar o valor C_p do material relaxado a medida que se aproximava da temperatura de fusão do polímero.

No presente estudo, o comportamento do material foi verificado a partir da moldagem por injeção sem apagar a memória do mesmo, isto é, sem submetê-lo a nenhum tipo de recristalização ou recozimento. Após este processo, faz-se necessário a fusão do polímero para a conformação do material, o qual envolverá perdas que em uma ampla escala industrial torna-se indesejável. Em vista disto, estudos para a conformação do material a frio foram realizados com o intuito de minimizar perdas e custos no processo. Como consequência, são observadas modificações complexas no comportamento morfológico e cristalino do material. A elucidação da morfologia e textura nos moldes são importantes para caracterização da distribuição da orientação estrutural em nível molecular, pois assim podemos prever as propriedades dos materiais, e melhor compreender a influência dos diferentes parâmetros de processamento devido a relação existente entre as condições de processamento, condições estruturais e propriedades finais de uso.

Como pode ser observado, o estudo da conformação a frio para estes materiais constitui um grande desafio para a Ciência dos Materiais, tanto do ponto de vista experimental, quanto teórico, uma vez que envolve a descrição de processos irreversíveis e processo de relaxamento [16, 34].

Neste caso, o material de estudo foi o polipropileno isotático (i-PP), avaliado em duas diferentes massas molares para diferentes deformações por compressão. Mais especificamente, este trabalho tem como objetivo investigar questões como: o estudo da estrutura cristalina do material antes e após deformação para diferentes massas moleculares, bem como a avaliação da cristalinidade do material via difração de raios-X em alto ângulo; o comportamento da espessura lamelar do cristal e da camada amorfa do material, antes e após deformação para diferentes massas moleculares, pela técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS); o estudo da morfologia, em nível esferulítico, utilizando a MEV e em nível lamelar utilizando a MET, avaliando as modificações observadas antes e após a deformação para diferentes massas moleculares; o estudo da orientação micro e nano estrutural, em nível esferulítico e lamelar, utilizando a MEV e MET, respectivamente; o estudo sobre o comportamento térmico do material durante a deformação, como consequência da energia dissipada.

II. ESTADO DA ARTE

1. *Material de partida utilizado: polipropileno isotático (i-PP)*

O material utilizado para este estudo foi o i-PP fornecido pela OPP Petroquímica (III Pólo Petroquímico-Triunfo RS).

1.1 Considerações Gerais

Em 1954, Giulian Natta desenvolveu a polimerização estereoespecífica do polipropileno, tendo imediata aceitação no meio industrial. Hoje, o polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos utilizados comercialmente. Todo este sucesso deve-se principalmente ao fato deste material ser um produto de baixo custo; apresentar excelente tecnologia de polimerização, quando comparado com outros termoplásticos; além de atender a várias aplicações, possibilitando a variação de propriedades físicas do produto.

1.2 Estrutura Molecular

A estrutura molecular é determinada principalmente pelo tamanho e arranjo estrutural da macromolécula. Sob o ponto de vista molecular, o aspecto principal da química de polímeros é a cadeia de átomos ligados por covalência. Neste caso o polipropileno apresenta cadeia polimérica constituída de “n” unidades poliméricas de polipropileno [1, 35, 36, 37].

Vários são os graus de arranjo estrutural que podem ser diferenciados no polipropileno, sendo assim, Natta criou a palavra “taticidade” para descrever que tipo de configuração estereorregular é possível o polímero apresentar. Para o polipropileno, três casos podem surgir:

Isotático: quando o radical na unidade monomérica apresenta a mesma configuração, uma após a outra (Figura 1).

Sindiotático: quando o radical na unidade monomérica apresenta alternância na configuração (Figura 2).

Atático: quando o radical na unidade monomérica não apresenta ordem alguma, sendo as configurações ao acaso (Figura 3).

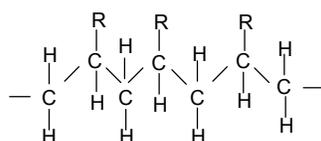


Figura 1. Configuração isotática

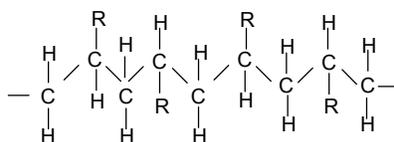


Figura 2. Configuração sindiotática

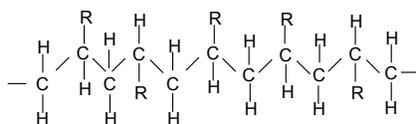


Figura 3. Configuração atática

As propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático, são dadas na Tabela 1 [38]

Tabela 1 Propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático.

PROPRIEDADES	ISOTÁTICO	SINDIOTÁTICO	ATÁTICO
Densidade (g/cm^3)	0,92 – 0,94	0,89 – 0,91	0,85 – 0,90
Ponto de Fusão ($^{\circ}C$)	165	135	—
Solubilidade em Hidrocarbonetos ($20^{\circ}C$)	Sem	médio	alta

Muitos polímeros lineares apresentam seqüências que podem ser interrompidas regularmente por outros grupos que costumam cristalizar em conformação de cadeia zigzague

estendida. Por outro lado, polímeros com “meros” muito curtos que se repetem apresentam conformação *espiral* do cristal.

No caso do polipropileno isotático [1, 35] se a cadeia estivesse na conformação ziguezague estendida (Figura 4), observaríamos que os grupos metila situados em átomos alternados de carbono poderiam interferir uns com os outros, pois não haveria espaço suficiente para estes grupos nesta conformação.

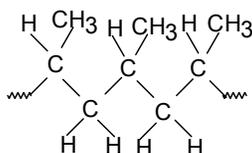


Figura 4. Diagrama esquemático do polipropileno isotático

Portanto, a cadeia deve torcer da conformação ziguezague planar, pela rotação em torno das ligações C – C. Isto se deve à repulsão que age a pequenas distâncias entre os grupos metila que se encontram muito próximos uns aos outros. Logo, se cada unidade de propileno sucessiva for torcida no mesmo sentido e na mesma quantidade relativa a sua vizinhança esquerda, resultará uma conformação de cadeia em forma de hélice [38].

No caso do polipropileno, o ângulo de torção individual é de 120° e a seqüência contém três unidades de polipropileno em um giro. A conformação em hélice para o i-PP foi sugerida pela primeira vez em 1955 por Natta and Corradini [39]. Através de cálculos quantitativos energéticos foi possível a conformação de uma molécula de i-PP como função dos ângulos de torção da cadeia principal sob uma repetição periódica constante [40]. O número calculado de unidades de repetição conformacional por rotação da hélice (n=2,95) é levemente diferente daquele das hélices tri-fold (n=3).

Para diferentes polímeros isotáticos, diferentes ângulos de torção helicoidal são obtidos, devido a interação estérica dos grupos metílicos. A cadeia isotática do polipropileno assume sua conformação mais estável na forma de hélice com simetria ternária, sendo esta a forma que mais

favorece o acomodamento dos grupos metílicos laterais ao longo da cadeia, como mostra a figura abaixo.

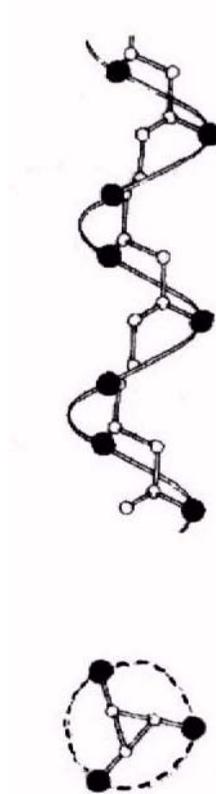


Figura 5. Conformação de um número de polímeros isotáticos pode ser representada por um dos modelos helicoidais[1,35]

1.3 Aspectos Morfológicos

Nos últimos vinte anos, o estudo da morfologia tem recebido grande atenção no que diz respeito à compreensão da relação entre a estrutura e morfologia dos polímeros semi-cristalinos e suas propriedades, existindo ainda muito a ser compreendido.

A morfologia é um registro da história passada da amostra, que se bem compreendida, pode ser útil para revelar informações, não somente sobre as condições de cristalização, tratamentos de deformação e de tratamentos térmicos, como também sobre algumas propriedades intrínsecas, tal como a faixa de massa molar da mesma.

Diferentes polímeros mostram diferentes comportamentos quanto ao grau de cristalinidade. Muitos deles mostram simultaneamente características de sólidos cristalinos e líquido altamente viscosos. O estado líquido em um polímero é denominado estado amorfo, que caracteriza-se por possuir ordem de curto alcance. Neste caso de desordem molecular, os centros de massa das moléculas encontram-se aleatoriamente distribuídos, e as cadeias poliméricas adotam uma conformação estatística aleatória. O estado cristalino caracteriza-se por apresentar um arranjo tridimensional e regular ao longo de pelo menos uma parte das cadeias poliméricas, uma vez que este estado caracteriza-se por apresentar um arranjo molecular ordenado. Sendo assim, pode-se verificar que as moléculas poliméricas podem existir em dois diferentes estados: são eles o estado amorfo e cristalino. Estes estados são usados para indicar as regiões de desordem e ordem do polímero, respectivamente.

O grau de cristalinidade de um polímero irá depender da massa molar, da estrutura da cadeia, e do tratamento físico ao qual foi submetido. Quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, rigidez, resistência mecânica, resistência térmica e resistência a solventes. Já as regiões amorfas de um polímero contribuem para a elasticidade, maciez e flexibilidade, [41].

Quanto a conformação molecular na fase cristalina ou amorfa, as seguintes diferenças são observadas: como mostra a Figura 6.

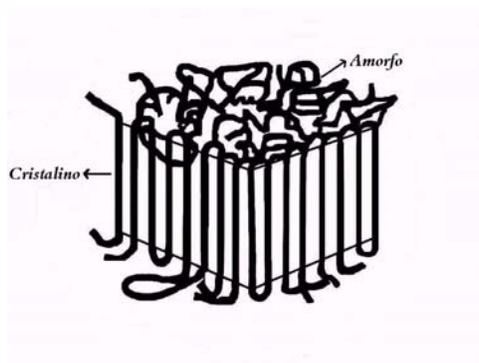


Figura 6. Ilustração das diferentes conformações entre o estado cristalino e amorfo

A exata natureza da cristalinidade de um polímero tem sido assunto de muita controvérsia, sendo assim, em 1930 foi desenvolvido "O Modelo de Micela franjada" para os polímeros semi-

cristalinos [35, 47]. De acordo com este modelo, os cristalitos são envolvidos em uma matriz amorfa, como pode ser verificado na Figura 7, onde duas diferentes fases são admitidas (os cristalitos e as regiões amorfas). Cada cristalito é considerado como um feixe de cadeias paralelas com dimensões da ordem de 100Å, e uma cadeia individual do polímero se estenderia continuamente por muitos cristalitos e regiões amorfas. Porém, o fato de as cadeias se estenderem de um cristalito a outro, bloqueia o crescimento dos cristalitos individuais, antes de entrar em contato efetivo, sendo assim, este modelo deixa a desejar, quanto ao arranjo das cadeias lamelares.

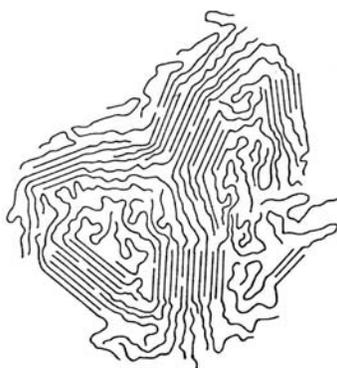


Figura 7. Modelo de micela franjada

Em 1957, foi descoberto que o polietileno poderia ser cristalizável a partir de soluções diluídas na forma de cristais únicos. Através da difração de elétrons foi possível verificar que as cadeias poliméricas estavam orientadas de forma normal ao plano das lâminas cristalinas. Como o comprimento das moléculas nos polímeros é de pelo menos 1000 Å, e as lamelas apresentam 100 Å aproximadamente, conclui-se que as cadeias deveriam estar dobradas como uma fita, para frente e para trás, como mostra a Figura 8. O comprimento da dobra ou espessura da lâmina irá depender das condições de cristalização. A descoberta destes cristais com cadeias lamelares deu origem ao "Modelo de Cadeia Dobrada". Este modelo é bastante conhecido como, "modelo de reentrâncias adjacentes com dobras regulares", mostrado na Figura 8a, e "modelo de reentrâncias não adjacentes com dobras irregulares", mostrado na Figura 8b. Este último modelo proposto por Flory e Yoon [42], é bastante aceito para polímeros semi-cristalinos e considera-se que as cadeias lamelares encontram-se abundantemente interligadas por moléculas de ligação, sendo que estas

ligações ou conexões, provém das cadeias que emanam de uma lamela e ingressam em outra, e também pelo entrelaçamento envolvendo cadeias que retornam a uma mesma camada cristalina, após passagem destas por uma porção da região amorfa adjacente. O "Modelo de Cadeia Dobrada" fez com que se reexamina-se a questão morfológica de polímeros cristalizados a partir do material fundido. Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas relativas a morfologia, e desta forma, novos conceitos estão continuamente sendo revistos.

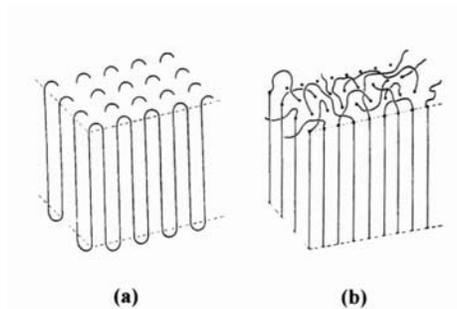


Figura 8. Modelo de Cadeia Dobrada. (a) modelo de dobras regulares; (b) modelo de dobras irregulares

Várias são as unidades morfológicas observadas em polímeros semi-cristalinos, que diferem principalmente em tamanho por vários graus de magnitude, de dimensões, de espaçamento interatômico e de dimensões macroscópicas. Porém, não é simples distinguir entre os vários tipos de unidades estruturais.

A estrutura e morfologia de um polímero pode ser compreendida examinando diferentes estruturas hierárquicas, tais como: células unitárias, cristalitos, superestruturas (esferulitas) [35,47].

As superestruturas se referem a organização dos cristalitos em estruturas maiores. Um grau de ordenação superior pode ser alcançado pela formação de agregados cristalinos denominados esferulitas, cujas dimensões variam de 50 a 10 μm , dependendo das condições de cristalização, massa molar e história térmica e mecânica do polímero. As esferulitas são exemplos típicos de cristais produzidos pela cristalização a partir da fusão e consistem de cadeias de lamelas dobradas desenvolvidas na direção radial [35, 43]

Na seqüência hierárquica de arranjo estrutural a fase cristalina do i-PP é constituída por macromoléculas que se doblam repetidamente em si formando um arranjo tridimensional dando origem a estruturas lamelares encontradas em polímeros. O tamanho das lamelas vai depender das condições de cristalização, mas geralmente elas ficam em torno de 10 nm de espessura.

A Figura 9 mostra uma visão geral destas estruturas com suas respectivas dimensões.

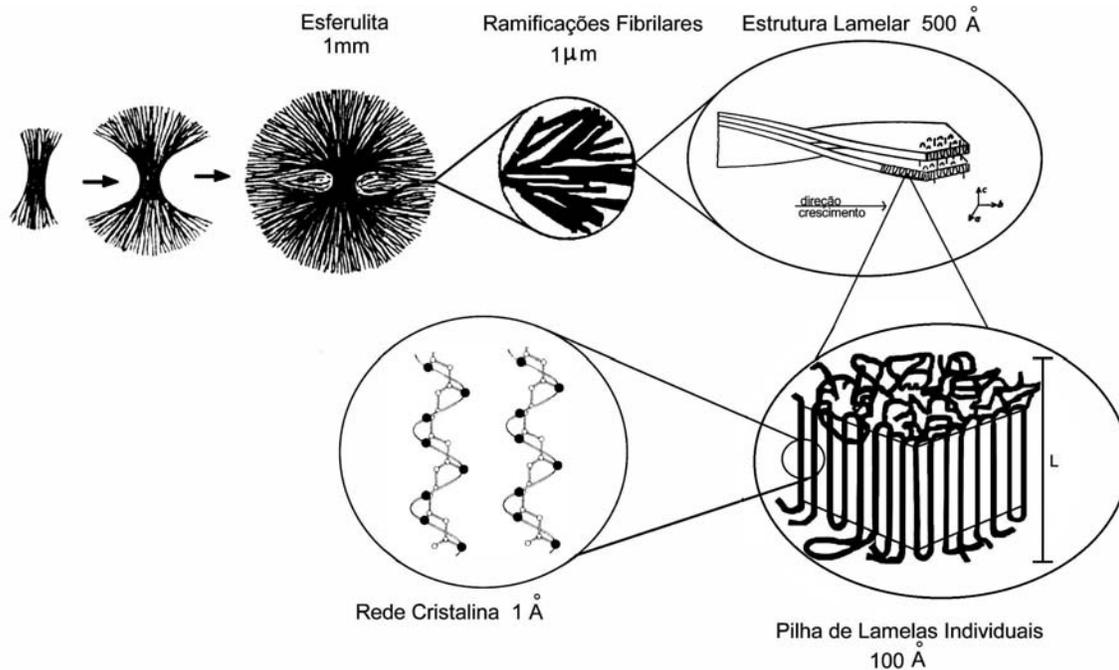


Figura 9. Esquema para uma visão geral das estruturas com suas respectivas dimensões.

As primeiras pesquisas que descrevem as diferentes morfologias esferulíticas do i-PP foram estudadas por Padden e Keith em 1959 [44], eles identificaram quatro diferentes tipos de esferulitas que exibem diferentes propriedades óticas, sendo identificadas quando o i-PP foi cristalizado em uma temperatura entre 110-148°C. Porém, a grande maioria das esferulitas observadas não pertence a nenhum destes quatro tipos ideais, mas sim a uma mistura destes. A classificação destas esferulitas restringe-se às formas cristalinas α e β não incluindo a forma γ .

Contribuições importantes para a caracterização da morfologia do i-PP, foram obtidas com o estudo das esferulitas monoclinicas, onde o i-PP é cristalizado a partir de soluções moderadamente concentradas e diluídas em diferentes solventes [45,46,47].

Norton e Keller [48], comprovaram através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), a partir da aplicação de um ataque permangânico nas amostras, dois tipos de esferulitas. As esferulitas tipo I apresentavam ramificações lamelares tangenciais, onde foi possível observar o crescimento característico das lamelas que crescem na forma de ramos, que tendem a cruzarem-se uns sobre os outros. As áreas entre as lamelas radiais são preenchidas com lamelas tangenciais curtas e com material amorfo, obtendo-se as denominadas lamelas *cross-hatched*. De outra forma, nas esferulitas tipo II, que cristalizavam em temperaturas acima de 136°C, foi verificada uma redução progressiva no fenômeno de *cross-hatching* à medida que a temperatura de cristalização aumenta até 160°C, ou seja, diminuição na proporção das lamelas tangenciais com aumento da temperatura. Tjong e Shen [49] identificaram, com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as diferentes estruturas esferulíticas α e β , onde as esferulitas- β exibiam uma estrutura em forma de feixe, identificando lamelas radiais com estruturas mais ou menos curvas, sem limites distintos entre elas, já as esferulitas- α são compostas por lamelas com crescimento radial e tangencial. A microscopia eletrônica de varredura foi capaz de identificar a existência de uma maior densidade fibrilar e micro espaços na área de indução da fratura das amostras na forma- β para uma menor velocidade de impacto, pois para velocidades maiores a densidade microfibrilar diminuiu drasticamente.

Li and Cheung [50] verificaram que a estrutura *cross-hatched* é resultado de um crescimento epitaxial de algumas lamelas “filhas”, a partir da lamela “mãe”. Eles verificaram que o ângulo entre as lamelas “filhas” e “mãe”, é de aproximadamente 80°, porém muitas vezes é observado um desvio deste ângulo. Foi também verificado que a espessura das lamelas *cross-hatched* (lamelas- α do i-PP) são de aproximadamente 10 nm, já a espessura das lamelas radiais (lamelas- β do i-PP) são de aproximadamente 20 nm quando cristalizadas isotermicamente a 130°C.

Segundo Castelein [51] as esferulitas- α exibem um *cross-hatched* do tipo ramificação lamelar onde as lamelas tangenciais e radiais são orientadas quase ortogonalmente. Norton e colaboradores [48] mostraram que dependendo da faixa da T_c , dois tipos de esferulitas- β podem

ser encontradas: β_{III} , onde as lamelas são vistas como estruturas folhas ou lâminas estendidas em todas direções laterais e β_{IV} no qual as lamelas são torcidas periodicamente ao longo da direção de crescimento.

As espécies α caracterizam-se pela presença de cristalitos transversais em adição a principal estrutura da lamela radial [52]. As esferulitas β apresentam somente lamelas radiais, mas com duas alternativas chamadas lamelas simples ou como na estrutura na forma de feixe em alguns casos e lamelas curvadas em outros casos, como mostra a Figura 10.

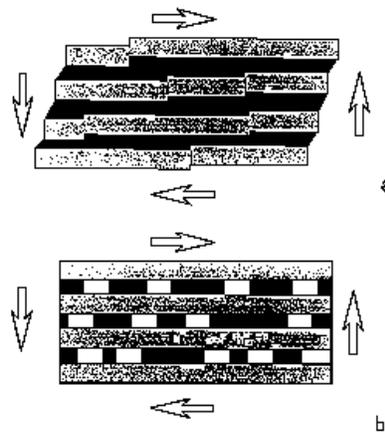


Figura 10. Esquema das estruturas das lamelas no i-PP (a) lamelas radiais curvadas da fase β (b) lamelas radiais e tangenciais da fase α .

A estrutura cristalina do i-PP é uma das mais complexas entre materiais poliméricos no meio industrial. Considerando-se sua estrutura de rede, tem sido observado que este material demonstra polimorfismo. Dois cristais são ditos polimórficos quando, embora tenham estruturas cristalinas diferentes apresentam a mesma composição. O i-PP, pode apresentar diversas formas cristalinas, conhecidas como fases α , β , e γ , sempre com a mesma conformação de cadeia em hélice 3/1. O i-PP é o único a adotar a mesma conformação com distância interplanar de 6,5 Å em todas as três fases polimórficas cristalinas [49,52]. As duas fases cristalinas mais comuns são α e β estudadas principalmente por Natta et al [45,53,54].

Através das análises de difração de raios-X, Natta and Corradini [45] identificaram a estrutura cristalina α do i-PP, como uma célula unitária monoclínica, cujos parâmetros de rede foram: $a= 6.65(5) \text{ \AA}$; $b=20.96(15) \text{ \AA}$; $c=6,50(5) \text{ \AA}$; $\beta= 99,3^\circ(1,0)$ e os grupos espaciais considerados foram Cc e C2/c. Esta é a forma mais estável e está bem documentada nas referências [44,53,54].

Mencik, em 1972 [55] propôs uma outra alternativa para a fase α do i-PP, com o grupo espacial P 2₁/c, simetria esta similar a Cc. A Figura 11 indica as três possibilidades para o empacotamento α do i-PP, visto ao longo do eixo c.

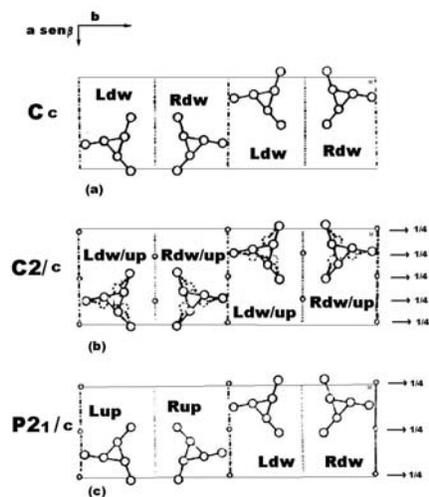


Figura 11. Três modos possíveis de empacotamento do α i-PP visto ao longo do eixo c.

A forma β , foi primeiramente mencionada por Padden e Keith [35,53], esta estrutura foi identificada como uma célula unitária hexagonal, o qual é obtida em condições específicas, sendo termodinamicamente menos estável que a forma α , porém com uma taxa de crescimento maior como verificado por Meille e colaboradores [56]. A fase β , é geralmente encontrada em amostras que sofreram deformação mecânica, por exemplo, durante a conformação de produtos extrusados ou injetados. As transformações de uma fase menos estável (fase β), em uma mais estável (fase α), têm sido exaustivamente estudadas com o objetivo de verificar o comportamento do i-PP, através da fusão ou *recozimento* do material [52]. Trotignon e Verdu [57,58], estudaram a heterogeneidade da morfologia do PP em moldes injetáveis e verificaram que a fase- β se forma em

função da taxa de resfriamento na região de cristalização e pela orientação na zona de cisalhamento. Estes dois fatores favorecem a cristalização local e conseqüentemente a nucleação dos cristalitos- β . A estrutura β do i-PP, não possui na literatura concordância quanto aos seus parâmetros de rede, ela não é bem compreendida, mas contribuições importantes foram fornecidas por Turner–Jones et al [54], além de tentativas para a determinação do grupo espacial [56,60].

O terceiro tipo de estrutura cristalina, γ i-PP, ainda permanece como um longo quebra-cabeça, cuja célula unitária é considerada a princípio triclinica, mas que pode ser considerada como uma parte de uma célula unitária ortorrômbica de face centrada [54,59,60,61]. Assouline [62] estudou a transcrystalinidade do γ i-PP em compósitos promovidos pelas fibras de aramida. Normalmente a fase γ do i-PP pode ser produzida sob altas pressões. O i-PP, cristaliza completamente na estrutura γ , para pressões maiores que 200 MPa [63], mas esta forma é degradada preferencialmente para o PP de massa molar baixa ou em amostras que cristalizam lentamente sob altas pressões. A elucidação da estrutura γ do i-PP apresenta resultados mais recentes estudados por Brückner e Meille [59,60]. Dependendo das condições de cristalização pode-se obter a fase- γ na forma estável ou metaestável, onde a fase metaestável, obtida por um lento resfriamento em pressões elevadas, caracteriza-se por apresentar uma distância interplanar longa, típica de cristais lamelares de cadeia dobrada observados no espalhamento de raios-X em baixo ângulo. Já na fase estável, obtida por cristalizações sob pressão isotérmica, não se observa uma distância interplanar longa de 6,5 Å o que sugere, que a quantidade de cristais lamelares de cadeia dobrada é mínima.

De todas as estruturas cristalinas, a fase α é a mais comum, contudo em muitas aplicações do i-PP, a fase β pode ser encontrada em abundância, e se destacar da fase α , devido as condições específicas de cristalização como: altas taxas de resfriamento e altas temperaturas de cristalização [44,53]. Tjong e colaboradores [64] verificaram que as propriedades mecânicas, físicas e de estabilidade da fase β no i-PP diferem da fase α i-PP. Utilizando a MEV eles

identificaram que as esferulitas- β exibem uma morfologia na forma de ramos. No teste de impacto, foi observado um aumento da resistência ao impacto com a adição do agente nucleante- β .

Chang-Mou [65] verificaram que as estruturas polimórficas e as linhas de fronteira da fase α e β i-PP fundem-se na vizinhança das fibras estiradas. Os resultados obtidos mostraram que o corte para a interface matriz/polímero promove a orientação da cadeia polimérica na direção de tensão, resultando em uma zona cristalográfica pré-orientada. Krumova [66] utilizou a técnica de microdureza para caracterizar a transição polimórfica das fases α e β no i-PP. Ele verificou que o aumento da microdureza estava relacionado com a transição polimórfica $\beta \rightarrow \alpha$, e que a formação de microporos na região central, resultaria em uma diminuição dos valores de microdureza. Já a análise de microdureza na região próxima à zona central da fratura ao longo da linha de margem obteve valores maiores para a microdureza.

Foi verificado, que a fase γ i-PP poderia ser transformada em uma fase α por *recozimento* à temperaturas maiores que 70°C, resultando em uma maior cristalinidade do material. Esta transição cria um nível de saturação dependendo da temperatura de *recozimento*, (T_a). Chamou-se de fase esmética, a fase intermediária entre as três fases α , β , e γ que indica um alto grau de ordem[38]. Hsu et al [67], investigaram a morfologia do i-PP cristalizado a partir de um estado vítreo em uma fase esmética e em minicristais monoclinicos. Porém, em condições de rápido resfriamento o polímero no estado fundido produz uma fase de baixa ordem, descrita como uma fase vítrea esmética, também conhecida como estado mesomórfico, que corresponde a uma ordem intermediária entre o estado cristalino e amorfo.

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-X típicos de polipropileno, caracterizando as diferentes formas cristalinas α , β , e γ , e também a forma esmética que pode ser encontrada no polímero [54].

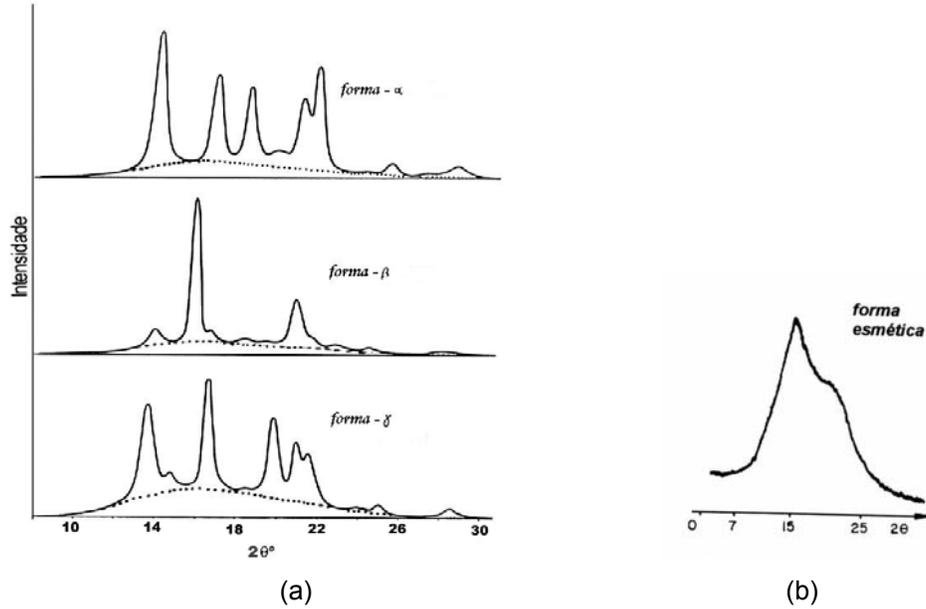


Figura 12. Difratograma de raios-X, indicando o polimorfismo encontrado no polipropileno [54];(a) formas cristalinas α , β , e γ , (b) forma esmética.

Chen and Shen [68], observaram que dependendo da forma de injeção o PP poderá apresentar somente fases α e β , se a forma de injeção for pelo método convencional, ou poderá apresentar as fases α , β e γ , se a forma de injeção for pelo método de empacotamento oscilante. Fujiyama e Wakino [69], verificaram uma estrutura de duas fases no PP injetado. Estas fases são mais conhecidas como camada superficial e camada central e têm sido estudadas, principalmente por difração de raios-X em alto ângulo e espalhamento de raios-X em baixo ângulo. Foi comprovado que na camada superficial, as lamelas são paralelas e perpendiculares à direção de injeção (direção do fluxo), e que existem cristais com alta resistência. Eles propuseram a estrutura *shishkebab*, como modelo para camada superficial. Esta estrutura foi primeiramente mencionada por Keller and Machin [70] em 1968. A estrutura *shishkebab*, encontrada em materiais injetados, define que as lamelas cristalinas (*kebabs*) preenchem os espaços vazios, e os cristais fibrosos (*shish*) penetram na direção de injeção, sendo alguns *kebabs* ligados por moléculas de ligação, e as cadeias amorfas preenchem os espaços das estruturas *shishkebab*.

O fato de a camada superficial na direção de injeção apresentar ruptura somente após a deformação e não mostrar micro-estrangulamentos nos testes de tensão pode ser explicado pelas

estruturas *kebabs*, pois estas são consideradas o esqueleto principal da camada superficial, que por sua vez é perpendicular à direção de injeção (direção de fluxo), sendo dificultada a rotação das lamelas na direção de fluxo, e assim, o desdobraimento da cadeia molecular também será dificultado. A existência da estrutura *shish* torna isto mais difícil. Os autores concluíram, que a camada central é composta de esferulitas, já a camada superficial é composta de uma estrutura esquelética principal do tipo *shishkebab*.

A presença da morfologia *shishkebab* foi verificada também por Kalay e Bevis [71], no modo de injeção com orientação de controle de cisalhamento (MIOCC). Eles verificaram, que a estrutura lamelar é perpendicular à lamela principal, que por sua vez, é paralela à direção de injeção e apresenta um crescimento epitaxial na lamela principal, com espessura de aproximadamente 700Å. O modelo proposto neste trabalho, envolve duas componentes principais:

a) orientação fibrilar na direção de injeção; b) lamelas de cadeia dobrada que crescem na fibrila.

Este modelo pode ser observado na Figura 13.

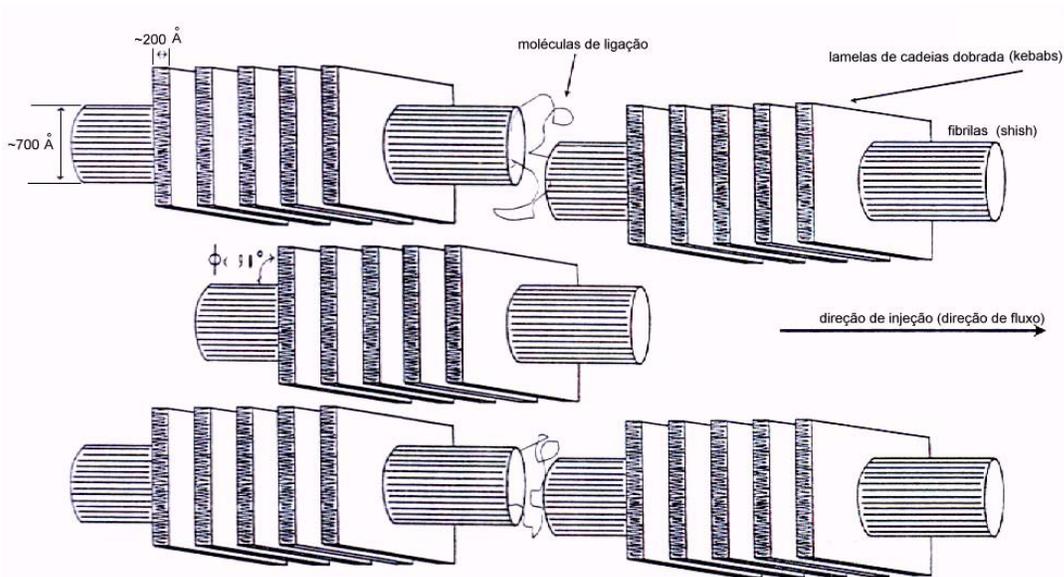


Figura 13. Proposta do modelo estrutural (*shishkebab*), da camada superficial do i-PP, em moldes injetados.

Quando tensões de cisalhamento e alongação são aplicadas no modo MIOCC, a densidade de ligações diminui, pois as cadeias são estendidas atingindo um alto grau de alinhamento,

cristalizando na forma fibrilar. Porém o efeito principal esperado, será nas moléculas de ligação, elas serão alongadas e ficarão mais rígidas, contribuindo para maior módulo de Young (módulo elasticidade).

Wenig e Herzog [72], confirmaram que os responsáveis pela estrutura de camada superficial, são as forças de cisalhamento que ocorrem durante a injeção do molde. Estas forças são altas o suficiente para induzir a completa cristalização fibrilar. A morfologia lamelar nas camadas superficial e central são influenciados pela temperatura do molde. Mudanças nos parâmetros morfológicos, como: espessura lamelar e distância interlamelar podem ser explicadas pelas condições de resfriamento do molde durante a injeção. Na Figura 14, podemos visualizar a disposição da camada central, camada superficial e camada de cisalhamento externo, além das direções de fluxo, transversa e normal, do i-PP injetado.

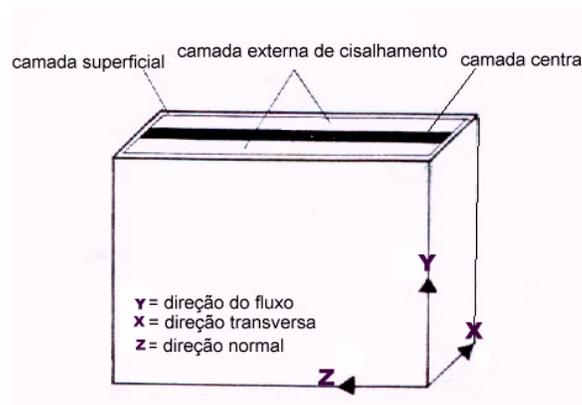


Figura 14. Disposição da camada central, camada superficial e camada de cisalhamento externo, além das direções de fluxo, transversa e normal, do i-PP injetado.

Feitas certas considerações em relação a fase cristalina do i-PP, e sendo este um polímero de caráter semi-cristalino, faz-se necessário salientar também, alguns aspectos importantes da fase amorfa e cristalina deste polímero.

Quando um polímero fundido é resfriado lentamente à temperatura ambiente, ocorre a formação de cristalitos. Os materiais poliméricos semi-cristalinos são caracterizados por dois tipos de temperatura de transição. Ao se elevar a temperatura a massa polimérica passa por uma

transição de segunda ordem, denominada temperatura de transição vítrea, T_g . Prosseguindo-se com o aquecimento, passa-se por uma transição de primeira ordem, chamada temperatura de fusão cristalina, T_m [47]. No caso do i-PP comercial, os valores de T_g e T_m encontrados são em torno de -13°C e 165°C , respectivamente [36]. Abaixo da T_g , a mobilidade da cadeia é praticamente nula, e o polímero é um sólido duro e vítreo [35]. Próximo a vizinhança da T_g , ocorrem algumas mudanças em certas propriedades termodinâmicas. Para entender-se esses fenômenos é importante explicar a teoria do volume livre, V_L . O V_L é definido como o espaço não ocupado pela molécula do polímero, devido ao empacotamento ineficiente de cadeias desordenadas, na região amorfa de uma amostra polimérica. Esta teoria assume que em baixas temperaturas, o volume livre, V_L , irá diminuir e eventualmente atingir um valor crítico quando não há espaço suficiente para permitir grandes movimentos dos segmentos de cadeias. A temperatura na qual o valor crítico é atingido corresponde a T_g , e abaixo da T_g o V_L permanecerá constante. Em contraste o volume será alterado devido às mudanças de amplitude das vibrações térmicas das cadeias, pois para temperaturas maiores, os movimentos intermoleculares aumentam, aumentando o V_L entre as moléculas, e conseqüentemente diminuindo o atrito entre elas, o que causará uma diminuição da viscosidade. Mas o aumento de temperatura também aumenta a probabilidade de contatos intermoleculares, logo as velocidades de entrelaçamento e desentrelaçamento ficam similares para baixas taxas de compressão. Com estas bases, o volume específico, V , da amostra, será composto pelo volume atual ocupado pelas moléculas do polímero, V_0 , e pelo volume livre do sistema, V_f .

$$\text{Onde : } V=V_0+ V_f \quad \text{Equação 1}$$

1.4 Fusão de polímeros semi-cristalinos

Os polímeros semi-cristalinos apresentam em sua microestrutura uma faixa de distribuição de tamanhos de cristalitos. Isto faz com que a fusão da maioria destes materiais ocorra dentro de

um intervalo de temperatura, o qual irá depender da estrutura molecular, massa molar, história térmica e mecânica do polímero.

Os polímeros, em geral, consistem de um grupo de macromoléculas de diferentes comprimentos, sendo suas massas moleculares distribuídas dentro de ampla faixa de valores. Sendo assim, não é possível a caracterização de um polímero pela massa molar absoluta, mas sim através da massa molar média.

De acordo com a termodinâmica clássica, a transformação do estado sólido para o estado líquido é considerada uma transição de fase de primeira ordem, pois caracteriza-se, por apresentar descontinuidades nas primeiras derivadas parciais da energia livre molar de Gibbs, (\overline{G}) , no ponto de transição. A variação da energia livre de Gibbs molar para o processo de fusão, $(\overline{\Delta G_m})$, é expressa por;

$$(\overline{\Delta G_m}) = \overline{\Delta H_m} - T_{m^0} \overline{\Delta S_m} = 0 \quad \text{Equação 2,}$$

onde $\overline{\Delta H_m}$ e $\overline{\Delta S_m}$ são as variações de entalpia e entropia molares de fusão, T_{m^0} é a temperatura de fusão do cristal de espessura infinita e como $(\overline{\Delta G_m}) = 0$, temos que;

$$T_{m^0} = \frac{\overline{\Delta H_m}}{\overline{\Delta S_m}} \quad \text{Equação 3.}$$

Logo, um aumento na temperatura de fusão irá ocorrer quando existir acréscimos de entalpia e/ou decréscimo de entropia.

Moléculas de oligômeros fundem em uma estreita faixa de temperatura, pois todas as moléculas possuem o mesmo tamanho, e as terminações de cadeias encontram-se emparelhadas. Porém, de uma forma geral as moléculas individuais dos polímeros não possuem exatamente o mesmo comprimento, e as terminações das cadeias possuem conformações desordenadas.

Devido a mobilidade limitada das longas cadeias poliméricas, os polímeros não atingem suas conformações de equilíbrio dentro de um tempo finito.

Os polímeros semi-cristalinos encontram-se usualmente fora do seu estado de equilíbrio termodinâmico, e os valores encontrados experimentalmente para sua T_m não correspondem as suas verdadeiras temperaturas de fusão de equilíbrio [35].

A Equação 4, proposta por Thomson e Gibbs [36], é útil para determinar a T_m real do polímero em função da espessura dos cristalitos lamelares.

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{2\sigma'}{\Delta H_m^o * D_o} \right) \quad \text{Equação 4,}$$

onde, T_m = a temperatura de fusão correspondente aos cristalitos lamelares, D = espessura, T_m^o = temperatura de fusão de cristais com dimensão infinita, σ' = tensão interfacial do cristalito (constante para cada material estudado), ΔH_m^o = entalpia de fusão do cristal.

Esta equação indica que a temperatura de fusão real, T_m , de polímeros semi-cristalinos, se desviará mais acentuadamente da temperatura de fusão de equilíbrio, T_m^o quanto menor o tamanho dos cristalitos. Em geral, materiais poliméricos, contém uma faixa de diferentes tamanhos de cristalitos, de modo que estes se fundem ao longo de um intervalo de temperatura.

Pesquisas realizadas demonstraram que a extrapolação de temperatura de fusão para obter a T_m^o para o i-PP, realizado por diferentes métodos, leva a duas faixas de valores para T_m^o , de (180°-187°C) e/ou (200°-220°C). De acordo com os valores encontrados na literatura, conclui-se que muito ainda tem de ser discutido quanto a T_m^o . Wunderlich [73], determinou a T_m^o em 187,5°C para o polipropileno puramente cristalino, obtido por extrapolação a partir da cristalização isotérmica do polímero.

2. Deformação: Em Polímeros Semi-cristalinos

Nesta seção, será abordado o processo de deformação do ponto de vista mecânico e termodinâmico, aplicados a materiais poliméricos semi-cristalinos.

Muitos estudos têm sido realizados sobre as modificações estruturais causadas por tração uniaxial (estiramento), na tentativa de explicar os processos associados a orientação por estiramento. No estiramento, devido à força de alongação aplicada, há um aumento na dimensão axial e um conseqüente decréscimo da dimensão radial, ocorrendo a formação de estrangulamentos ou “*necks*” [74,75,76,77].

A deformação por compressão uniaxial tem sido estudada em muito menor extensão, mas nem por isso é menos importante, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico. A equipe dos professores Argon e Cohen [5,2,7,3,8,9,10] tem desenvolvido vários estudos envolvendo aspectos relacionados às alterações morfológicas induzidas por deformação plástica por compressão uniaxial em polímeros semi-cristalinos, e à interpretação das observações em termos da atividade dos mecanismos de deformação associados aos componentes cristalinos e amorfos do sistema. Estes estudos foram realizados com polímeros semi-cristalinos como polietileno, poli(etileno tereftalato) e nylon quando deformados em temperaturas próximas às suas respectivas temperaturas de fusão.

2.1 Deformação plástica em sistemas poliméricos semi-cristalinos

O comportamento plástico dos polímeros é muito útil durante o processamento, pois os produtos podem ser moldados de acordo com a forma desejada, logo é desejável que a deformação seja permanente. A deformação permanente ocorre através de um escorregamento entre as moléculas adjacentes, em virtude das fracas forças de atração. Os polímeros também estão sujeitos a fenômenos dependentes do tempo, onde a aplicação instantânea de uma carga

provoca a resposta elástica, enquanto uma solitação prolongada, mesmo que por tensões fracas, provoca deformação plástica [78].

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 poliméricos semi-cristalinos de massa molar baixa. 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 [7,80]. 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 à 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 de forma significativa 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 a tensão aplicada), das condições de deformação (taxa de deformação por compressão, tipo de tensão aplicada) e do tamanho e forma do espécime [7,8,10].

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 [2, 3, 4]. 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. De acordo com estes estudos, as 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 às diversas aplicações tecnológicas.

Os mecanismos de deformação em polímeros semi-cristalinos são em geral complicados e dependem do arranjo e do tamanho dos cristais. De uma maneira geral, é considerado que para baixos graus de cristalinidade, as tensões se distribuem entre as regiões cristalinas e amorfas, e para altos graus de cristalinidade, com uma estrutura esferulítica completa, as tensões são transmitidas diretamente de cristal para cristal sem a participação da fase amorfa [78].

Geralmente, quando uma tensão é aplicada em um polímero semi-cristalino, os cristalitos lamelares dentro das esferulitas deslizam uns sobre os outros e começam a se separar a medida que as moléculas da região amorfa começam a ser estiradas. Algumas cadeias dobradas nas lamelas se soltam, e estas se alinham na direção de tensão. As esferulitas se quebram em unidades menores, que deslizam umas sobre as outras, até que eventualmente o polímero é composto de pequenos cristais alinhados e presos por cadeias entrelaçadas e orientadas paralelamente a tensão aplicada. As esferulitas também mudam de forma e tornam-se alongados na direção da tensão aplicada. Com o aumento da tensão as cadeias se desentrelaçam ou rompem, causando a ruptura do polímero. Na Figura 15 podemos verificar os vários mecanismos de deformação em um polímero semi-cristalino.

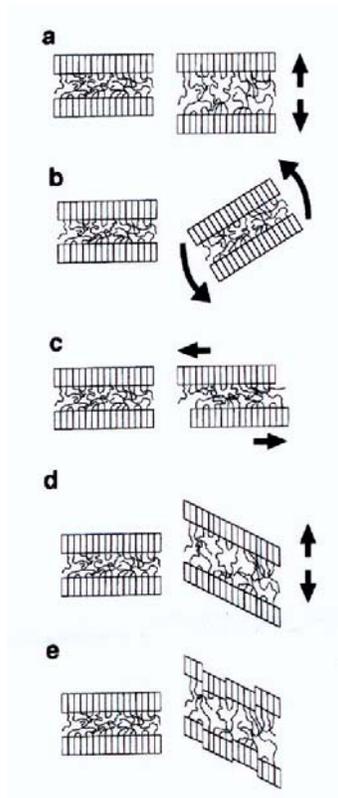


Figura 15. Mecanismos de deformação em um polímero semi-cristalino: (a) separação interlamelar, (b) rotação lamelar, (c) cisalhamento interlamelar, (d) cisalhamento intracristalino (pequeno deslizamento de cadeias), (e) cisalhamento intracristalino (grande deslizamento de cadeias e quebra das lamelas em unidades menores).

Na Figura 16, podemos verificar o cisalhamento fibrilar, devido as altas taxas de compressão.

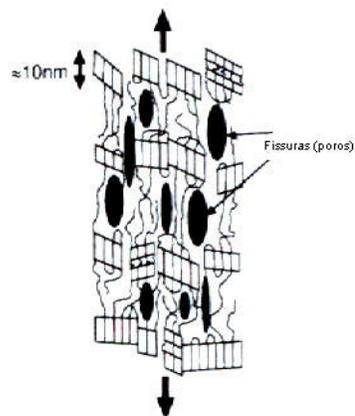


Figura 16. Cisalhamento fibrilar em polímeros semi-cristalinos

Zhang et al [79], estudaram o i-PP, com e sem irradiação, onde foi observado que a irradiação do material apresenta um grande efeito na deformação plástica. Eles verificaram a presença de lamelas *cross-hatched* (isto é, contém lamelas tangenciais e radiais), no i-PP, o qual pode influenciar no mecanismo de deformação observado. Neste caso, as lamelas tangenciais podem retardar o mecanismo de rotação lamelar, no estágio inicial de deformação.

Flory e Peterlin estudaram as mudanças morfológicas em polímeros semi-cristalinos após deformação. Flory [42] propôs um modelo 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 adjacente. O modelo proposto por Flory permitiu a importante conclusão, de que as deformações irreversíveis, tais como aquelas que ocorrem no caso em que polímeros semi-cristalinos são plasticamente deformados, ocasionaram a ruptura das cadeias ou a destruição de regiões cristalinas como resposta à tensões locais. Peterlin [80], 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. Segundo Peterlin, em nível microscópico, ocorre a formação de muitos micro-estrangulamentos ou micro regiões cristalinas altamente orientadas na direção de estiramento que se propagam ao longo do estrangulamento formado, e dão origem a um material fibroso de alta resistência mecânica, produzidos a partir da destruição das esferulitas e da fragmentação das lamelas presentes na estrutura inicial. As micro-fibrilas formadas contém blocos de cadeias cristalinas dobradas totalmente orientadas, alternando-se com camadas amorfas na direção axial.

Garcia e Samios [6], observaram que o processo de deformação afeta as propriedades termodinâmicos dos polímeros, e durante deformação plástica um comportamento de expansão

térmica irregular pode ser verificada na direção deformada, mostrando que os materiais poliméricos semi-cristalinos quando submetidos a deformação por compressão uniaxial, apresentam mudanças morfológicas que refletem principalmente a variação da cristalinidade dos materiais.

Galeski [8], estudou a deformação do polietileno de alta densidade (HDPE), onde foi possível observar as mudanças na morfologia da esferulita devido à deformação plástica plana por compressão uniaxial. Bartczak [3] pesquisou a resistência à deformação plástica e os mecanismos de deformação cristalográfica, submetendo o HDPE à deformação plana por compressão uniaxial à temperatura ambiente. Recentemente Cohen et al [81], estudaram o polietileno de ultra alta densidade (UHMWPE) por compressão plana uniaxial e compararam estes resultados com estudos prévios realizados com o HDPE sob a mesma condição de compressão, onde foi verificado que a textura em UHMWPE apresenta orientação molecular ao longo da direção de fluxo. O HDPE apresenta maior cristalinidade, quando comparado com UHMWPE, sendo o mesmo mecanismo de deformação cristalográfica atuante em ambos polímeros. O UHMWPE exibiu uma resistência maior à deformação plana por compressão comparado com o HDPE.

Bellare, Argon e Cohen [10], investigaram as possíveis alterações morfológicas induzidas por processo de deformação plana por compressão uniaxial. Eles verificaram que a morfologia inicialmente esferulítica transforma-se, devido à compressão, em um empilhamento de lamelas cristalinas fragmentadas com lamelas orientadas em direção ao fluxo. Para taxas de compressão maiores, o mecanismo de deslizamento de cadeias orienta as lamelas em direção ao eixo de compressão, contudo a deformação pode causar a fragmentação das lamelas e uma reordenação se faz necessária sendo as lamelas orientadas na direção de fluxo.

Nos experimentos de tensão por tração realizados por Aboulfaraj e colaboradores [82], as esferulitas- α , mantiveram uma resposta elástica por um tempo maior que as esferulitas- β , e então inesperadamente passaram a exibir intensas rupturas, os quais levaram a formação de cortes que

iniciaram no meio da esferulita e propagaram-se ao longo da direção radial, ou para os limites entre as esferulitas. As esferulitas- β apresentaram um comportamento mais dúctil.

Arruda e Boyce [83], verificaram os efeitos da taxa de deformação por compressão e temperatura na resposta inelástica do poli metacrilato de metila (PMMA). A temperatura das superfícies das amostras foram monitoradas utilizando um detector de infravermelho. Zaroulis e Boyce [84], estudaram o comportamento mecânico e de cristalização do PET sob o alcance de taxas de compressão que variaram de $0,005-0,5s^{-1}$, para temperaturas entre $25-80^{\circ}C$, em condições de deformação uniaxial e plana por compressão. A temperatura foi monitorada durante a deformação uniaxial e plana por compressão, onde foi utilizado um termopar *tipo K*, o qual foi colocado sobre a superfície da amostra em três posições estratégicas.

Pluta et al [85], estudaram a morfologia, o desenvolvimento da textura e os mecanismos envolvidos na deformação plástica do i-PP, quando submetidos ao plano de compressão uniaxial em temperaturas de $110^{\circ}C$. Foi proposto, um esquema das mudanças morfológicas em todos níveis estruturais, e foi encontrado que a morfologia esferulítica inicial foi destruída e transformada em pequenos blocos de empilhamentos cristalinos lamelares, com suas rotações normais na direção de compressão, enquanto o eixo da cadeia apresentou rotações na direção do fluxo. Eles verificaram que os sistemas de deslizamento de cadeias mencionados são provavelmente suportados por sistemas de deslizamentos transversos operando no mesmo plano, como cadeias de deslizamento. Se somente deslizamentos de cadeias estiverem ativos, pode-se esperar a formação de uma textura fibrilar, na direção da cadeia, alinhada ao longo da direção de fluxo. O intenso deslizamento das cadeias causaram a fragmentação das lamelas em blocos cristalinos menores. A fragmentação das lamelas permite melhorar a orientação do eixo da cadeia devido a rotação dos blocos cristalinos. O principal mecanismo de deformação encontrado foi de deslizamento cristalográfico ao longo da cadeia, e o sistema de deslizamento suportado pela deformação do material amorfo, por cisalhamento interlamelar.

2.2 Termodinâmica da Deformação de Poliméricos Semi-cristalinos

A abordagem termodinâmica é importante, uma vez que o efeito térmico, que acompanha o processo de deformação, traz informações a respeito das mudanças internas do sistema.

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia é conservada em todos os processos de deformação, quer ocorram em equilíbrio ou em não equilíbrio, sendo $dE=dq-d\omega$, $d\omega= PdV$.

Os polímeros apresentam grande facilidade de armazenar energia. A resposta mecânica dada pelo material sujeito à deformação está relacionada à quantidade de energia que é dissipada na forma de calor e à quantidade que é armazenada. [2,86]. A energia dissipada pode ser definida como a parte de energia que é convertida em calor, ela pode ser trocada com o meio ou usada para elevação de temperatura do material. A energia armazenada no material polimérico está relacionada com a variação dos graus de cristalinidade durante a deformação. Durante a deformação do material, é comum o aparecimento de tensões internas, geralmente essas tensões podem relaxar muito lentamente, sendo sua relaxação acompanhada através da emissão de energia correspondente à transformação do estado deformado a um estado mais estável [86]. O tempo necessário para que ocorra o máximo de dissipação de calor vai depender da pressão de compressão aplicada no material. Sendo assim, para materiais altamente deformados, o tempo tende a diminuir com o aumento da deformação, pois a potência aplicada é maior. Desta forma, a primeira lei da termodinâmica, relacionada a situação de fluxo, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \Theta + \omega \quad \text{Equação 5,}$$

onde: Θ = taxa de calor transferida; ω '= potência mecânica; E= energia total.

Foi verificado em alguns estudos [14,15,16,6], que a situação de deformação plástica imposta aos polímeros fica gravada como uma forma de memória, conhecida como memória

termodinâmica, produzindo um sistema de não equilíbrio termodinâmico que fica em processo de relaxamento.

A equipe do professor Samios [16,34] propôs um modelo teórico para explicar o comportamento da capacidade térmica de materiais poliméricos semi-cristalinos após deformação. O modelo baseia-se em considerações teóricas de Einstein-Debye-Brillouin para sólidos cristalinos, adaptados a materiais poliméricos semi-cristalinos.

2.3 Processos de Relaxação

Relaxação é a resposta dependente do tempo que um material dá a uma perturbação externa. Também é usado o termo recuperação termodinâmica para denominar o processo de restabelecimento do equilíbrio em um sistema perturbado [87]. A relaxação estrutural está ligada à mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas. Sendo assim, o tempo necessário para ajustes de tensões denomina-se tempo de relaxação (λ'). Como a relaxação é um fenômeno contínuo, o tempo de relaxação é definido matematicamente como o tempo necessário para reduzir as tensões a $1/e$, onde $e=2,718$ do seu valor original. Dependendo do fenômeno estudado, os tempos de relaxação podem variar da ordem de 10^{-12} segundos até mesmo a anos.

Polímeros semi-cristalinos exibem regiões cristalinas e não cristalinas, fazendo com que o polímero possua um grande número de graus de liberdade, vibracional, rotacional, translacional e conformacional. Portanto, quando submetido à uma perturbação externa não terá tempo característico de relaxação, mas sim uma distribuição de tempos de relaxação [13].

O tempo de relaxação, λ' , é uma propriedade do polímero e depende da viscosidade e portanto da temperatura.

$$\lambda' = \lambda_0 e^{(Q^*/RT)}, \text{ Equação 6,}$$

onde λ_0 é uma constante e Q^* é a energia envolvida.

O tempo de relaxação, λ' , é visto como a razão entre a viscosidade e o módulo de elasticidade, ou seja:

$$\lambda' = \eta/G, \text{ Equação 7,}$$

onde η é a viscosidade e G o módulo de elasticidade.

Como a relaxação da tensão depende do movimento dos átomos ou moléculas, verifica-se que o recíproco de (λ') varia exponencialmente com a temperatura.

3. Microestrutura

Um conceito básico para o estudo de qualquer material é o conceito de microestrutura, definida como o arranjo básico das estruturas cristalinas, atômicas e moleculares do material em vários níveis de escala. A microestrutura afeta profundamente as propriedades de um material e conseqüentemente sua aplicabilidade em situações práticas. O estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades macroscópicas dos materiais constitui o objetivo básico da Ciência dos Materiais. A microestrutura é um nível estrutural importante para materiais de uso em geral, porém muitas vezes a complexidade da microestrutura dificulta o estudo sistemático. O termo microestrutura é usualmente utilizado para tudo aquilo que pode ser visualizado a partir do microscópio seja ele de varredura, transmissão, luz polarizada, ótico, força atômica ou outras versões de instrumentos que produzem imagens de microestruturas, nas várias escalas de resolução. As discussões e interpretações da microestrutura possuem uma longa história, do ponto de vista geológico, metalúrgico, cerâmico e polimérico.

A descrição dos materiais em geral seguem a seguinte estrutura hierárquica:

- *estrutura cristalina*; utilizada para metais, ligas, cerâmica e polímeros. É a distribuição espacial de átomos em três dimensões na rede [88],

- *estrutura atômica*; consiste da distribuição espacial de partículas subatômicas,
- *estrutura molecular*; estende sua distribuição espacial para grupos de átomos e comportamento químico das moléculas dominantes.

Na hierarquia de estruturas que existem em materiais, a microestrutura oferece uma variedade de arranjos estruturais. Esta variedade é muitas vezes acessível, por exemplo por um simples tratamento térmico ou deformação mecânica. Os processos de deformação plástica, por estiramento uniaxial, ou por compressão, afetam a microestrutura de materiais poliméricos semi-cristalinos e modificam sua morfologia. A exploração da relação entre as propriedades e microestruturas serve para estabelecer o alcance dos estados microestruturais que foram realizados.

A orientação estrutural é um fator importante na produção de materiais poliméricos com propriedades físicas superiores. A deformação por extrusão, compressão e estiramento de termoplásticos no estado sólido, melhora as propriedades mecânicas. Sendo assim, a caracterização da distribuição da orientação estrutural em nível molecular é importante em termos de prever as propriedades dos materiais, e melhor compreender a influência dos diferentes parâmetros processados.

Em alguns casos, é importante conhecer a orientação preferencial dos elementos microestruturais. Como exemplo prático para determinação da orientação, podemos citar estudos petrográficos de rochas metamórficas, onde a determinação da orientação espacial dos minerais é uma valiosa informação para indicação da direção de movimento da tectônica local ou regional.

Muitos são os métodos utilizados para determinação da orientação e alguns programas têm sido desenvolvidos para ajudar na determinação.

Roe e Krigbaum [89] descreveram um método de inversão de figura polo para calcular a orientação dos planos cristalográficos através das medidas de função distribuição de diferentes

reflexões, estas medidas podem ser aplicadas a materiais poliméricos semi-cristalinos, tais como PE e PP para uma taxa de deformação por compressão baixa ou moderada.

W.B. Lee [90] propôs a determinação da orientação de um cristal através da aplicação do coeficiente da função distribuição da série polinomial de Legendre, através da deformação por *rolling*, com o i-PP, utilizando as técnicas de MEV, Microscopia de luz polarizada e difração de raios-X em alto ângulo.

Pinto [91] propôs um programa para visualização da distribuição da orientação das estruturas. Uma forma simples de visualizar a distribuição da orientação da microestrutura é através da rosa dos interceptos. Este programa será discutido em maiores detalhes posteriormente

4. Cristalinidade em polímeros semi-cristalinos

O grau de 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. 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. Existem várias maneiras para determinar o grau de cristalinidade, e estes fornecem diferentes resultados dependendo do método físico empregado, tais como: medidas de difração de raios-X, densidade, entalpia de fusão através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), entre outros. Dentre estes métodos, a difração de raios-X fornece uma determinação direta do arranjo tridimensional encontrada na estrutura do material. Já outros métodos, permitem avaliar a variação de determinada propriedade que é relacionada com o grau de cristalinidade.

Para este trabalho foi utilizado difração de raios-X em alto ângulo (WAXD), como modo para avaliar o índice de cristalinidade dos polímeros submetidos a diferentes alterações morfológicas. Alguns comentários sobre este método serão discutidos a seguir [92, 93, 94].

4.1 Determinação da Cristalinidade Via Difração de Raios-X

Para determinar a cristalinidade de polímeros semi-cristalinos é muito comum se utilizar a difração de raios-X. A faixa de difração em alto ângulo utilizada em polímeros fica na região de 2θ entre 3 e 50° . A separação das fases cristalina e amorfa no padrão de difração de raios-X constitui o maior problema, pois quando realizada de forma arbitrária pode levar a resultados divergentes. O método mais simples é o de determinar o halo amorfo manualmente como uma curva sob os picos cristalinos de difração. Este método se torna mais confiável quando se dispõe de um padrão de difração de raios-X de uma amostra totalmente amorfa. Neste caso, ajustes matemáticos de curvas ao padrão de difração da amostra em questão podem ser utilizados para reproduzir a forma do halo amorfo. Uma vez que se tenha separado as contribuições cristalina e amorfa, escolhe-se alguns dos métodos aproximados para determinação da cristalinidade. Um dos primeiros métodos propostos foi utilizado para determinar a cristalinidade da borracha natural [95], o qual é muito utilizado também para determinar a cristalinidade em elastômeros. Este método requer uma amostra 100% amorfa. Neste caso, considera-se que existe uma proporcionalidade direta entre a fração amorfa, X_a , e a intensidade de espalhamento do halo amorfo I_a . Sendo assim, considerando que o grau de cristalinidade X_c corresponde à fração da fase cristalina que, por sua vez, será determinada pela diferença.

$$X_c = 1 - X_a \quad \text{Equação 8,}$$

onde X_a , pode ser expressa pela 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:

$$X_c = 1 - (I_a / (I_a)_o) \quad \text{Equação 9.}$$

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 [41,96,97].

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 método, é utilizado para determinar a cristalinidade de diversos polímeros sintéticos, incluindo polietileno e polipropileno isotático [98]. O método faz várias simplificações, como por exemplo desconsiderar certos fatores de correção de intensidade. Estas simplificações são permitidas, porque o método depende somente da existência de proporcionalidade entre o valor experimental da intensidade espalhada, medida 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 que a fração cristalina X_c é proporcional a I_c por algum fator de proporcionalidade constante, p^* :

$$X_c = p^* I_c \quad \text{Equação 10,}$$

e a fração amorfa é proporcional a I_a por um fator de proporcionalidade constante, q^* , ou por:

$$X_a = q^* I_a = 1 - X_c \quad \text{Equação 11.}$$

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 intercessão 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 da Equação 10 e da Equação 11 pode ser verificado que os valores numéricos das constantes de proporcionalidade, p^* e q^* são dados por:

$$p^* = 1/(I_c)_o \quad \text{e} \quad q^* = 1/(I_a)_o$$

Apesar das simplificações empregadas pelo método Hermans e Weidinger [98], sua eficiência pode ser demonstrada em trabalhos anteriores, onde foi observado uma boa

concordância entre o valor da cristalinidade das amostras de polipropileno, calculadas por este método.

Outra forma de se determinar a cristalinidade do material na ausência de um padrão de amostra 100% amorfo, é a partir de ajustes matemáticos de curvas ao padrão de difração através das curvas de Gauss, Lorentz ou Voigt, considerando-se também o modelo de duas fases em sistemas semi cristalinos para realizar os ajustes. É possível obter-se dos parâmetros fornecidos as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim, a cristalinidade X_c pode ser calculada da seguinte forma:

$$x_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{Equação 12,}$$

onde, A_c corresponde ao total das áreas correspondentes à frações cristalinas e A_a , a área sob o halo amorfo. A Figura 17 mostra o limite entre as frações cristalinas e amorfas de um padrão de difração típico de polipropileno isotático. A região hachureada mostra a área correspondente ao halo amorfo e as áreas situadas acima desta, correspondem às áreas cristalinas.

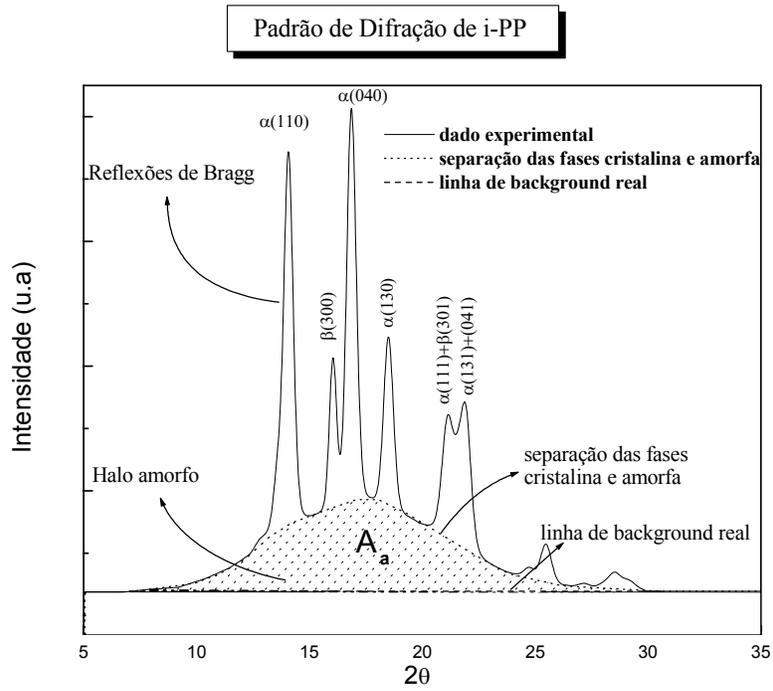


Figura 17. Padrão de difração típico do polipropileno isotático, mostrando a área correspondente a fração amorfa (área hachureada) e a área correspondente à fração cristalina (acima da área hachureada) [1]

III. METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E AVALIAÇÃO DE DADOS

Para este trabalho foram utilizadas amostras de polipropileno isotático (i-PP) comercial, de duas massas molares diferentes ($M_w = 117.400 \text{ g/mol}$ e 271.000 g/mol), e caracterizadas pela OPP por cromatografia de permeação em gel (GPC).

Inicialmente estas amostras apresentaram-se na forma de grânulos, sendo submetidas a moldagem por injeção. Os moldes foram preparados em uma injetora Modelo BATTEN FELD PLUS 350 e deformados em seis diferentes pressões de deformações, para posteriormente serem investigados.

1. Material e Métodos

1.1 Moldagem do Material

Os moldes de polipropileno foram preparadas pela OPP, com polímeros em forma de grânulos, moldados pelo processo de injeção. Na Tabela 2 e na Tabela 3, seguem as condições de preparação pelo modo de injeção e as amostras estudadas respectivamente.

Para facilitar a descrição das massas molares relacionadas com suas características vamos adotar os códigos PP1, PP2, onde os números 1 e 2 estão em ordem crescente da menor à maior massa molar.

Tabela 2. Parâmetros para a Moldagem na Injetora

Parâmetros	IF=756; PP1	IF=18; PP2
	MM=117.400 g/mol	MM=271.000 g/mol
T. molde	60°C	60°C
Pressão de injeção (bar)	31,5	157,5
Pressão de recalque (bar)	16	142
Tempo de injeção	7 s	7 s
Tempo de recalque	12,5 s	12,5 s
Tempo de resfriamento	20 s	20 s
T. canhão no alimentador	180°C	180°C
T. canhão no meio	190°C	190°C

Tabela 3. Amostras de polipropileno isotático (i-PP) estudadas

Amostra de i-PP	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
PP1	117.400	17.300	6,8
PP2	271.000	43.700	6,2

1.2 Sistemas Deformados

As placas moldadas por injeção, foram cortadas em uma máquina de corte modelo LOGITECH AXL1, com navalha circular de diamante, para evitar tensões residuais no momento do corte.

As amostras apresentaram uma espessura inicial de 3,0 mm e foram cortadas nas dimensões padrões de 17,2 mm de comprimento por 4,7 mm de largura, para então serem deformadas plasticamente à temperatura ambiente. As pressões de compressão aplicadas foram

de 3; 10; 20; 50; 100 e 3200 MPa, que corresponderam a espessura final aproximada de: 2,95 mm; 2,7 mm; 2,05 mm; 1,90 mm; 1,3 mm e 0,30 mm, sendo associado com o percentual de deformações de 1,29%, 13%, 35%, 40%, 58% e 92%, respectivamente.

O percentual de deformação uniaxial, ε é definido pela Equação 13

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_i}{l_i} * 100 \quad \text{Equação 13,}$$

onde l_f é a espessura final da amostra deformada e l_i a espessura inicial

As medidas da pressão aplicada foram repetidas para três diferentes amostras e os resultados são expressos como a média dos valores destas medidas.

O processo de deformação plana por compressão uniaxial foi escolhido como modo de deformação. A vantagem de aplicar este método é que a deformação é homogênea no alcance total da tensão, e pode ser interrompida a qualquer nível de tensão para se estudar a textura atual ou a orientação molecular. Além disso, este método evita falsos fenômenos, tais como micronecking, observado por Peterlin [80], os quais são produzidos durante estiramento uniaxial. Cada amostra foi colocada no sulco na parte inferior da câmara de prensagem, como pode ser observado na Figura 18. As superfícies superior e inferior da câmara foram polidas metalograficamente até 1,0 μm com pasta de diamante, evitando assim réplicas no polímero durante a deformação e também para eliminar o atrito com a amostra. O material utilizado para a confecção desta câmara foi o aço temperado ABNT 4340. O conjunto, câmara e amostra foi colocado em uma prensa hidráulica "Carver Monarch" modelo G 30-H, sendo então aplicadas as pressões de deformação de 3; 10; 20; 50; 100 e 3200 MPa para as várias amostras. A Figura 19, mostra um esquema do método de preparação das amostras para o i-PP.

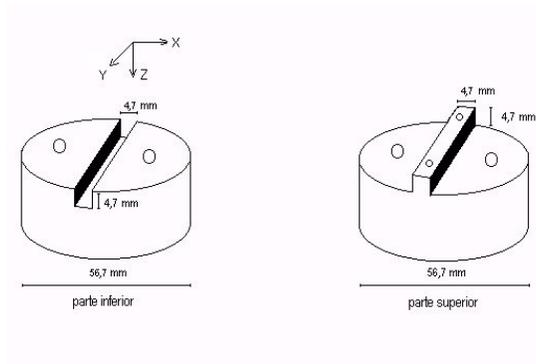


Figura 18. Representação esquemática da câmara de prensagem utilizada

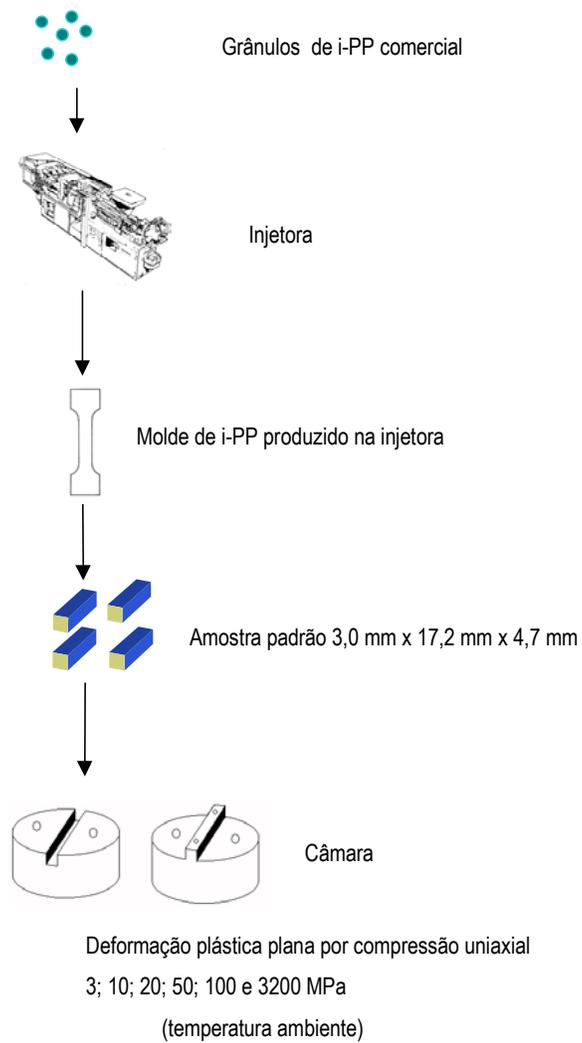


Figura 19. Visão geral do método de preparação das amostras de i-PP

As amostras deformadas diminuíram suas dimensões em uma direção, escoaram em outra e mantiveram a terceira direção inalterada. Por convenção adotou-se como Z (plano XY) a altura da amostra, ou seja, a direção de compressão, Y (plano ZX) a direção de escoamento, e X (plano ZY) a direção inalterada, isto é, a que é limitada pelas bordas da câmara.

2. Preparação das Amostras

A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada numa escala de dimensões variando de alguns milímetros (mm) a frações de nanômetros (nm). Contudo, para bons resultados, alguns parâmetros devem ser obedecidos, o primeiro e o mais importante seria a preparação da amostra, que estaria ligado diretamente com a qualidade das análises. Para cada tipo de amostra um determinado tratamento deve ser aplicado.

Vale salientar que as medidas de difração de raios-X em alto ângulo e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo foram realizadas em duplicata. As análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, assim como as medidas realizadas para a verificação do comportamento térmico do material foram realizadas em triplicata.

2.1 Preparação de amostras para o estudo da cristalinidade e espessura lamelar do i-PP através da difração raios-X em alto ângulo e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo

Neste estudo foram avaliadas dois tipos de geometria para as amostra PP1 e PP2 através da difração de raios-X em alto ângulo:

- 1) A geometria θ - 2θ (feixes paralelos), onde observa-se os planos cristalinos paralelos a superfície da amostra, realizada no CME/UFRGS.

2) A geometria de Debye Scherrer, onde estamos observando todos os planos inclusive os paralelos a superfície da amostra, realizada no LNLS.

Para o primeiro caso foram realizados para cada amostra três difratogramas, um para cada plano: plano XY (sentido Z), plano ZY (sentido X), plano ZX (sentido Y), como mostra a Figura 20

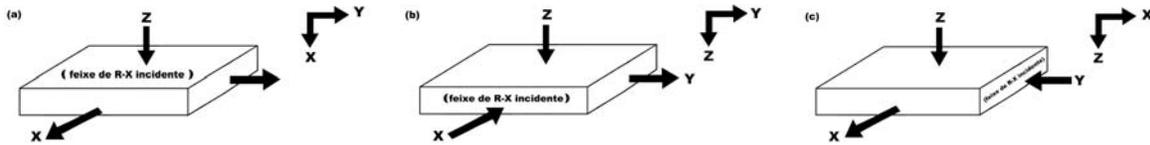


Figura 20. Representação dos planos estudados: (a) plano XY (sentido Z), (b) plano ZY (sentido X), (c) plano ZX (sentido Y)

As medidas de WAXD das amostras de i-PP foram obtidos no difratômetro Philips X'PERT MRD do CME-UFRGS. Os padrões de difração foram coletados em uma geometria $\theta - 2\theta$, de feixes paralelos onde se investigou somente os planos paralelos às superfícies, os quais satisfaziam a condição de Bragg. A radiação utilizada foi Cu $K\alpha$ e o comprimento de onda foi 1,5405 Å. O equipamento foi operado com uma tensão de 40 kV e corrente 30 mA, o intervalo angular de contagem foi de 3° a 47°, o passo angular foi de 0,02°, e o tempo de contagem foi de 15 segundos/ponto. A área de exposição foi padronizada em 1,0 cm². As espessuras das amostras variaram de 2,95 a 1,30 mm para as amostras deformadas entre 3 e 100MPa, porém as amostras deformadas com 3200 MPa apresentaram uma espessura em torno de 0,3 mm. Neste caso, para realizar as medidas fez-se um empilhamento de quatro amostras para que fosse alcançada a espessura de aproximadamente 1,3 mm. Vale salientar, que a espessura mínima aceitável para as medidas de difração de raios-X com i-PP é de 0,6 mm [99].

Para o segundo caso, foram realizados para cada amostra dois difratogramas, um para o plano XY (sentido Z), e outro para o plano ZY (sentido X) como mostra a Figura 20.

Para as medidas de SAXS e WAXD realizadas no LNLS, o comprimento de onda utilizado foi de 1,608 Å e o tempo de exposição foi de 800s. Nas medidas de SAXS, os dados foram coletados em um detector image plate 2D instalado a uma distância D' de 1581 mm. Nas medidas de WAXD,

os dados foram coletados em um detector 2D onde o raio da câmara foi de 150 mm. Vários são os valores de λ e D' que podem ser escolhidos para a aquisição dos dados. Nessa escolha deve-se levar em conta que, aumentando o comprimento de onda, aumenta-se também a resolução angular do padrão de difração, mas isso normalmente é acompanhado por um rápido aumento da absorção pela amostra e pelo ar. Pequenos comprimentos de onda, por outro lado, comprimem o espectro em uma pequena região angular, mas a resolução pode ser melhorada aumentando-se a distância amostra-detector. Assim as condições experimentais são determinadas por um compromisso entre vários fatores, entre eles a espessura e a composição da amostra, o comprimento de onda incidente, a distância amostra-detector, a eficiência da detecção, etc. Para as medidas de SAXS, o intervalo angular de contagem foi de 0° a 2° , o passo angular foi de $0,07^\circ$, e o tempo de contagem foi de 1,5 segundos/ponto. A área de exposição foi padronizada em $1,0 \text{ cm}^2$. Para o plano XY (sentido Z), foram obtidos os padrões de difração para as amostras sem deformação e deformadas no intervalo de 3 a 3200 MPa, sendo que novamente para as amostras deformadas com 3200 MPa as medidas foram realizadas a partir de um empilhamento de quatro amostras para que fosse alcançada a espessura de aproximadamente 1,3 mm. Para o plano ZY (sentido X), foram realizadas medidas somente até 20 MPa, pois para as amostras com deformação superior a este valor a espessura obtida neste plano, fica inferior a área de exposição da máscara na qual era fixada a amostra, não sendo possível nem mesmo o empilhamento das amostras. Não foram realizadas medidas para o plano ZX (sentido Y), pois neste caso as amostras apresentavam uma largura máxima de 4,7 cm, dimensão esta inferior ao da máscara de fixação das amostras. Concomitantemente com as medidas SAXS, foram realizadas as medidas de WAXD, para as quais é válida toda a metodologia descrita acima, porém neste caso o intervalo angular de contagem fica entre $10^\circ - 70^\circ$.

2.2 Preparação de amostras para o estudo da morfologia do i-PP através da MEV

Primeiramente, as amostras ficaram por 10 minutos em um recipiente contendo nitrogênio líquido, e com o auxílio de 2 pinças as amostras foram fraturadas dentro do nitrogênio líquido para

evitar modificações morfológicas. A fratura foi realizada no sentido paralelo ao fluxo, convencionado por sentido Y (plano ZX). A seguir, as amostras foram fixadas em um suporte metálico também chamado de *stub*, e então metalizadas com uma fina camada de ouro (Au) de aproximadamente 22 nm de espessura, a fim de deixar o material com uma boa condutividade elétrica para melhorar o nível de emissão de elétrons [119,120]. Neste caso, foi utilizado um *sputter coater* modelo SCD 005/Baltec. Por fim, as amostras foram analisadas no MEV, Philips-modelo XL30, pertencente ao Centro de Microscopia e Microanálises- CEMM/PUCRS. A tensão de aceleração utilizada para estas análises foi de 15 kV.

Sabemos que o método da fratura não é o mais indicado, pois muitas vezes induz a erros em função dos artefatos introduzidos durante a fratura[90,100,101,102]. Porém, neste caso, o método foi eficiente e atendeu a todas expectativas. Para um estudo morfológico mais detalhado, em nível lamelar, utilizamos a MET, a qual, será comentada na próxima seção.

2.3 Preparação de amostras para o estudo da morfologia através da MET

As poleolefinas em especial são polímeros de difícil preparação para análise no MET. No caso do polipropileno, que apresenta somente carbono (C) e hidrogênio (H) em sua formulação, fica difícil o contraste químico destes elementos para observação, uma vez que apresentam praticamente a mesma densidade eletrônica. A obtenção de um contraste adequado, quando se examina polímeros no MET, é sem dúvida uma das maiores dificuldades encontradas nesta técnica. Imagens de contraste pobre resultam no fato de que, entre as regiões de diferentes estruturas químicas ou físicas, existem pequenas diferenças quanto à densidade eletrônica. Com isto, técnicas como o ataque com clorosulfonação desenvolvida por Kanig [103,104,105] foram de grande contribuição para o avanço das técnicas de microscopia eletrônica para polímeros semi-cristalinos. Outras técnicas alternativas foram pesquisadas, entre elas podemos citar a técnica do ataque permangânico desenvolvido por Basset e colaboradores [106,107,108,109], e a técnica de ultramicrotomia seguida pelo método de tingimento com tetróxido de rutênio (RuO₄).

O método desenvolvido por Basset tem se mostrado eficiente para análises por réplica em microscopia de transmissão ou análise de superfície para a microscopia de varredura. Alguns estudos foram realizados com o objetivo de comparar a eficiência dos métodos de preparação por clorosulfonação e ataque permangânico [110,111].

A seguir, veremos a descrição do método de tingimento com tetróxido de rutênio, seguido pela ultramicrotomia, já que este foi o procedimento adotado neste trabalho para preparação das amostras por MET.

2.3.1 Tingimento com tetróxido de rutênio (RuO_4)

O tetróxido de rutênio foi preparado pela primeira vez em 1860, mas só foi utilizado como agente oxidante para compostos orgânicos em 1953. O tetróxido de rutênio é um dos mais eficientes agentes oxidantes, melhor inclusive que o tetróxido de ósmio (OsO_4), pois alguns compostos orgânicos são inertes a oxidação pelo OsO_4 , como é o caso do polipropileno isotático [112]. O tetróxido de ósmio é também utilizado como tingimento para polímero, mas se apresenta ineficiente para polímeros com algum nível de insaturação, como é o caso do polipropileno. Já o RuO_4 é bastante eficiente tanto para polímeros saturados quanto insaturados [113,114,115]. O RuO_4 age como fixador e posteriormente como um tingimento nas amostras para ressaltar o contraste durante as análises de MET.

Trent e colaboradores [116] demonstraram que o RuO_4 é útil para o tingimento de polímeros como: poliestireno, poli metacrilato de metila, polipropileno e polietileno. O uso de RuO_4 exige uma série de cuidados uma vez que ele é altamente tóxico e volátil, sendo seu tempo de vida em torno de 6 meses. Devido a sua alta volatilidade é aconselhável que ele seja preparado *in situ*. Duas são as maneiras para obtenção do RuO_4 *in situ*.

A primeira seria pela dissolução de 0,02g de dióxido de rutênio hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 0,01g periodato de sódio (NaIO_4 , 99,8%) em 3 mL de solução saturada de NaIO_4 . A solução é

colocada em um tubo, o qual é selado e agitado. A coloração da solução adquire um tom amarelo ouro claro, após as amostras deverão ser lavadas em solução à 3% de NaIO_4 e em água destilada[117]. A segunda maneira seria a partir da dissolução de 0,2 g tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) em 10 mL de hipoclorito de sódio 5,25%. O tricloreto de rutênio deve ser pesado em uma câmara de luvas, em gás inerte para que o mesmo não degrade tão rapidamente. Ao adquirir a coloração vermelho escuro, este deve ser usado imediatamente, pois ao adquirir a coloração preta é por que este já foi degradado, e isto ocorre em um intervalo de poucas horas [112, 118].

2.3.2 Ultramicrotomia

A técnica de ultramicrotomia foi utilizada para a obtenção de secções ultra-finas de materiais poliméricos, através de corte mecânico de precisão.

O ultramicrótopo consiste de um sistema de corte, e de um sistema mecânico de precisão para o controle do avanço da navalha, da velocidade e espessura de corte. As espessuras obtidas são da ordem de 70 a 100 nm. Desta forma, cuidados especiais são necessários para que estas espessuras possam ser atingidas, como por exemplo, a verificação da qualidade da navalha; isolamento contra vibrações, embutimento (quando necessário) correto do material a ser cortado, escolha adequada dos parâmetros e da temperatura de corte, no caso de corte criogênico [119,120].

Para este estudo as amostras foram tingidas pelo método Montezino [112], e então trimadas com navalha de vidro (45°) em forma de trapézio, para então serem seccionadas com navalha de diamante (35°) em um ultramicrótopo criogênico LEICA modelo ultracut UCT 2.0 em fatias de aproximadamente 90 nm, com velocidade de 10-30 mm/s. Os cortes foram realizados no sentido paralelo ao fluxo, convencionado por sentido Y (plano ZX) e no sentido perpendicular ao fluxo, convencionado por sentido X (plano ZY), e então coletados com uma solução saturada de

sacarose para serem colocadas em uma grade de Cu de 200 mesh. Os cortes foram realizados na Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), no LME/ULBRA-RS. Finalmente, as amostras foram analisadas no MET, JEM - 1200 EXII, pertencente ao Centro de Microscopia da UFRGS-CME/UFRGS. Neste trabalho, a tensão de aceleração utilizada para estas análises foi de 80kV. Algumas imagens foram também realizadas pela Universidade de Campinas, no Instituto de Química - UNICAMP, em um microscópio Zeiss EM-902 MET.

Para este estudo, foi seguido o protocolo mostrado na Figura 21:

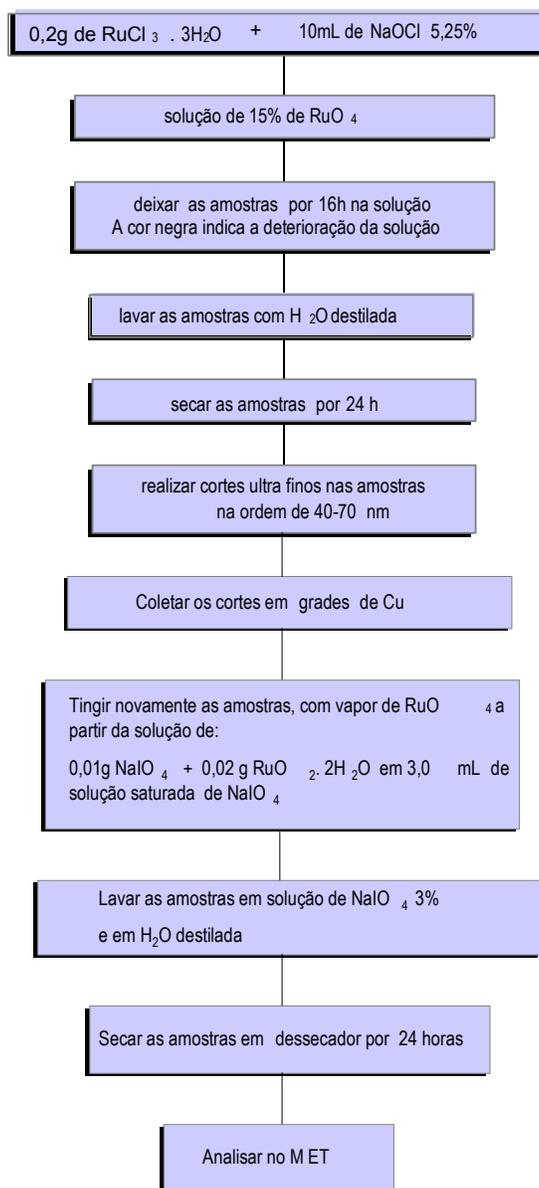


Figura 21. Protocolo de preparação de amostra para análise no MET.

2.4 Preparação de amostras para verificação do comportamento térmico do i-PP

No decorrer do trabalho nos deparamos com a seguinte questão: de acordo com os estudos realizados por Pluta e Bartczak [85], a baixas deformações os principais mecanismos de deformação envolvidos são: deslizamento interlamelar e deslizamento entre cadeias. Contudo, no presente trabalho, para taxas de deformações maiores, onde a amostra é deformada em temperatura ambiente, até chegar ao ponto de transformar-se em filme com espessura de aproximadamente 0,3 mm, havia o seguinte questionamento: será que somente mecanismos de deslizamento estariam envolvidos ou pode haver um aumento de temperatura durante a deformação uniaxial, suficiente para ocorrer a transição de uma fase menos estável (fase β), para uma fase mais estável (fase α). Em vista disto, foi desenvolvida uma metodologia que consistia em realizar um pequeno orifício até metade do comprimento da amostra em uma das extremidades no sentido do fluxo, sentido Y (plano ZX), com diâmetro de aproximadamente 1,0 mm. No orifício foi introduzido um termopar do *tipo K*, que por sua vez estava conectado a uma interface modelo PICO ADC-11, com tempo de aquisição de 1,0 ms, o tempo total da medida foi de 2500 ms e a frequência mínima foi de 100Hz. A interface desenvolvida permitiu acompanhar em tempo real o aumento de temperatura obtido em função da deformação. Estes resultados, foram visualizados na forma de gráfico em um computador via conexão da interface pela porta paralela da impressora (LPT1). Vale salientar que para evitar curtos do termopar com a câmara, a mesma foi protegida com fino filme de poliamida. O sistema de aquisição pode ser observado na Figura 22.

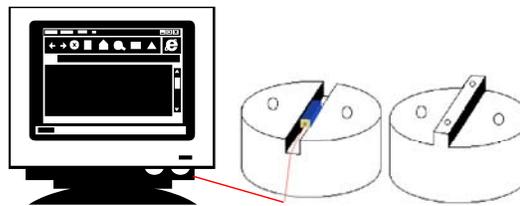


Figura 22. Sistema de aquisição para as medidas com termopar

3. Técnicas de Estudo

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos referentes a técnica de difração de raios-X em alto ângulo e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo.

3.1. Princípios Físicos da Difração de Raios-X

O princípio da difração por raios- X pelos cristais resulta de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas [121,122,123,124].

A difração de raios-X é caracterizada por um fenômeno de variação da intensidade em diferentes ângulos de espalhamento. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas espalhadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado. Se um feixe de raios-X atingir um plano de átomos, estes difratam raios-X em duas direções principais. Essas direções correspondem, respectivamente, à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão pelo plano. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar, d , constante. Qualquer face do cristal corresponde a um plano (hkl), e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Se dois (ou mais) planos forem considerados, as condições para o espalhamento em fase vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-X (Figura 23), certamente o caminho será maior para o plano inferior.

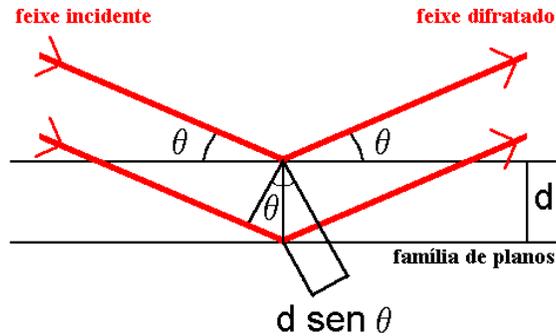


Figura 23. Equação de Bragg.

Para ambos os planos espalharem em fase, a diferença de caminho Δ deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, isto é, $n\lambda$, em que n é o número inteiro. Essa condição é descrita pela lei de Bragg (Equação 14).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 14.}$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} , a distância interplanar; e θ é o ângulo entre feixe incidente e o plano da amostra, um máximo de difração ocorrerá quando a lei de Bragg for satisfeita.

Quando um cristal espalha raios-X, cada máximo do feixe difratado constitui uma reflexão associada a um conjunto de planos (hkl) de acordo com a equação de Bragg. As propriedades de simetria da estrutura cristalina de um dado material definem o grupo espacial ao qual ele está associado. Isso irá definir os conjuntos de planos hkl existentes no material, que por sua vez, apresentará uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg [122,121].

A equação de Bragg pode ser escrita na forma de:

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2} \cdot \frac{n}{d_{hkl}}\right) \text{ ou } \theta = \sin^{-1} n\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad \text{Equação 15,}$$

$\lambda/2$ é um valor constante; n = valores inteiros definidos; d_{hkl} = valores discretos dos espaçamentos dos planos; θ = o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que definem as famílias hkl) e parâmetro de rede (que definem as distâncias interplanares). A Figura 24 é a ilustração de uma célula unitária.

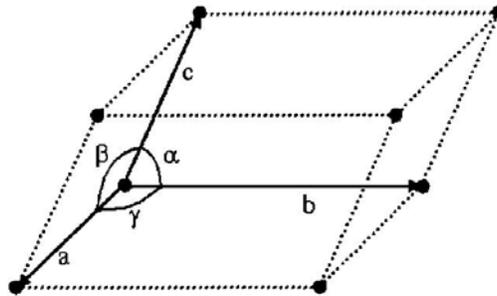


Figura 24. Parâmetro de rede de uma célula unitária

3.2. Difração de Raios-X em Alto Ângulo - WAXD

A técnica de difração em alto ângulo (WAXD, ou “Wide Angle X-Ray Diffraction”) consiste na interpretação do espalhamento de raios-X por agrupamentos ordenados de átomos de uma rede cristalina, em ângulos superiores a 2° [122,125]

Freqüentemente não é possível dispor de monocristais, mas apenas de amostras que contém um grande número de microcristais. Algumas vezes os microcristais podem estar contidos numa matriz amorfa, como é o caso, por exemplo, dos polímeros semi-cristalinos. Neste caso, se tivermos um grande número de microcristais orientados aleatoriamente, significa que existirá um grande número de microcristais posicionados no ângulo de Bragg.

O padrão de difração da substância é obtido pelo registro do número de contagens por segundo em função do ângulo 2θ . As informações mais simples que podem ser extraídas deste

método para materiais poliméricos são: a caracterização da célula unitária, espaçamento médio entre os planos cristalinos e determinação do grau de cristalinidade.

A técnica de difração de raios-X trata da interpretação dos difratogramas obtidos na difração de raios-X pelas espécies cristalinas. A estrutura cristalina é que determina a intensidade e a posição do feixe espalhado. Se houver uma fase amorfa, seu padrão de difração superpor-se-á ao difratograma das fases cristalinas. O resultado do espalhamento dos raios-X para a fase amorfa é observado sob a forma de halos difusos. Contudo, a determinação da estrutura molecular e cristalina só é possível devido ao fato de existir uma relação matemática entre a amplitude dos feixes espalhados e a densidade eletrônica da amostra através da transformada de Fourier. O fator de estrutura é definido como espalhamento de onda resultante por todos os átomos da célula unitária. A princípio, o cálculo da densidade eletrônica a partir do fator de estrutura deveria ser algo trivial. Infelizmente, isto não é possível, pois experimentalmente temos acesso apenas à medida das intensidades dos feixes espalhados que estão relacionados com o quadrado dos fatores de estrutura, $F (I \propto F^2)$. Como estes são complexos, perde-se nesta operação a informação das respectivas fases, essenciais para o cálculo de densidade eletrônica.

A fim de resolver o problema da fase foram elaborados vários métodos diretos, sendo essencial a possibilidade de colher dados experimentais de excelente qualidade, o que implica na existência de bons monocristais que difratem bem até ângulos de Bragg bem altos. Porém devido a heterogeneidade macromolecular dos polímeros, estas condições não são observadas. Assim, resta ao pesquisador desta área a utilização de métodos que pressupõem a proposta de modelos moleculares a serem utilizados no cálculo das amplitudes dos feixes espalhados.

3.3. Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo - SAXS

Quanto a difração de raios-X, de uma maneira geral podemos dizer que os efeitos de interferência resultam da variação de densidade eletrônica a partir de um ponto para outro no material. Se os átomos são arranjados regularmente, o ângulo de espalhamento 2θ dos máximos

de difração está relacionado à distância entre os planos d pela equação de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen } \theta$. Esta expressão indica a existência de uma relação recíproca entre a distância interatômica, d e o $\text{sen } \theta$. É importante também observar que o λ e o d devem ser da mesma ordem de grandeza, o que resulta no aparecimento dos efeitos de difração para um grande intervalo de ângulos (WAXD).

Devido a reciprocidade entre a distância interatômica d e o $\text{sen } \theta$, podemos dizer que estes espalhamentos para baixos ângulos (tipicamente menores que 2°) estão associados com estruturas de dimensões significativamente maiores que as dimensões atômicas, e não apresentarão dependência na heterogeneidade de dimensões atômicas que dão origem a difração de raios-X em alto ângulo (WAXD).

Dois são os tipos de heterogeneidade responsáveis para o espalhamento a baixos ângulos a partir de polímeros sólidos. São eles:

- a) alteração da região cristalina e amorfa, com diferentes densidades eletrônicas,
- b) presença de microvazios dispersos na matriz do polímero sólido.

A intensidade do espalhamento em baixos ângulos aumenta com o grau de contraste entre as densidades eletrônicas de dois ou mais tipos de regiões que produzem a heterogeneidade. A intensidade será máxima quando $2\theta = 0$ e aproxima-se de zero para ângulos 2θ da ordem de λ/D^* , onde D^* é a dimensão das heterogeneidades, denominadas centros espalhadores. O comprimento de onda usual é da ordem de $1,5 \text{ \AA}$, e o domínio típico da técnica de SAXS é limitado para ângulos menores que 2° para partículas de aproximadamente 5 nm , ou concentrado em ângulos menores de $0,3^\circ$ para partículas de 30 nm .

Atualmente a teoria sobre SAXS está bem desenvolvida, e baseia-se em leis gerais de espalhamento e interferência. Esta teoria também pode ser aplicada para espalhamento de nêutrons (SANS) com pequenas modificações, sendo que em ambos o principal parâmetro é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador [126, 127, 128].

A seguir serão apresentados, de maneira simplificada, alguns conceitos necessários à interpretação das curvas de espalhamento. Maiores informações sobre a técnica podem ser encontradas na literatura [126, 127, 128, 129].

Considerando um material de densidade eletrônica $\rho(r)$, a amplitude da onda espalhada em uma dada direção, $F(q)$, é dada por uma transformada de Fourier do tipo:

$$F(q) = \int_V \rho(r') e^{-iq \cdot r'} d^3q \quad \text{Equação 16.}$$

No caso de materiais cristalinos, $F(q)$ é diferente de zero para direções de difração nos quais a condição de Bragg é satisfeita. A intensidade observada é o módulo quadrático da amplitude, $I(q) = |F(q)|^2$. Tais projeções de difração são especificadas pelos ângulos de difração 2θ .

A intensidade espalhada é experimentalmente determinada como uma função de espalhamento, onde q é o vetor de espalhamento definido pela Equação 17 ou Equação 18

$$q = 2\pi(s - s_0)/\lambda \quad \text{Equação 17,}$$

$$q = 2\pi(\sin 2\theta)/\lambda \quad \text{Equação 18,}$$

onde, 2θ é o ângulo entre s e s_0 , denominado ângulo de espalhamento, λ , é o comprimento de onda incidente e $s - s_0$ são os vetores unitários na direção dos feixes difratado e incidente, como mostra a Figura 25. Nesta figura, D' é a distância amostra-detector, que no presente trabalho foi de 1581 mm.

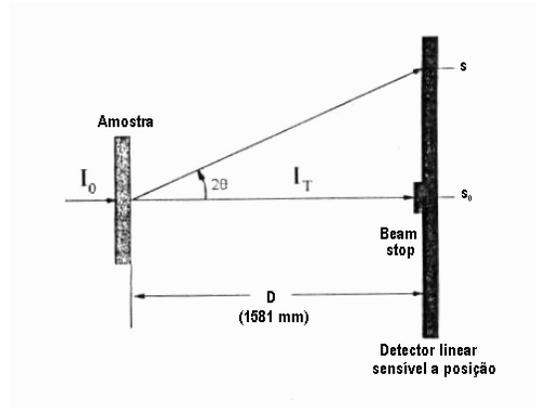


Figura 25. Visão esquemática da montagem experimental

Se consideramos uma partícula de volume V , cuja densidade eletrônica é dada por $\rho_1(\vec{r})$, define-se para essa partícula um fator de forma $s(\vec{r})$.

$$s(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

Em termos do fator de forma, a amplitude espalhada por essa partícula quando imersa em uma matriz homogênea de densidade eletrônica $\bar{\rho}$, será dada pela integral

$$F_1(\vec{q}) = \int \Delta\rho(\vec{r}) s(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad \text{Equação 19,}$$

onde $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) - \bar{\rho}$ é a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea. Essa integral pode ser escrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator de forma $s(\vec{r})$ e da diferença de densidades eletrônicas $\Delta\rho(\vec{r})$, denominadas respectivamente $\Sigma(\vec{q})$ e $\Omega(\vec{q})$:

$$F_1(\vec{q}) = \int \Omega(\vec{x}) \Sigma(\vec{q} - \vec{x}) d^3\vec{x} \quad \text{Equação 20.}$$

Quando o fator de forma $s(\vec{r})$ definir uma partícula grande com relação a λ , sua transformada $\sum(\vec{q})$, estará restrita a valores muito pequenos de \vec{q} . Caso a densidade eletrônica da partícula tenha periodicidade em escala atômica, a transformada $\Omega(\vec{q})$ terá um grande número de picos, sendo que todos eles (exceto um centrado em $q=0$) estarão localizados na região onde $\sum(\vec{q})$ é nula. Portanto, na vizinhança de $q=0$ a intensidade de espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada pelo $s(\vec{r})$. Se considerarmos que esta partícula apresenta uma densidade eletrônica uniforme ρ_1 , a intensidade de espalhamento $I(q)$ pode ser escrita de acordo com a Equação 21:

$$I(\vec{q}) = |F_1(\vec{q})|^2 \cong (\rho_1 - \bar{\rho})^2 \left| \sum(\vec{q}) \right|^2 \quad \text{Equação 21.}$$

Sendo assim, através deste modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos que são válidas em geral:

- a) A expressão da intensidade depende essencialmente do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o meio que a rodeia. O contraste $\Delta\rho = \rho_1 - \bar{\rho}$ determina o poder de espalhamento da partícula.
- b) Como a função $\left| \sum(\vec{q}) \right|$ é centro-simétrica, qualquer que seja a forma da partícula, o mesmo ocorre para a curva de espalhamento, ou seja, $I(q)=I(-q)$.
- c) Como $\sum(0) = V$, o volume da partícula, então a intensidade de espalhamento em $q=0$ é dada por $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$.

d) A função $\left| \sum(\vec{q}) \right|$ se prolonga mais nas direções em que a partícula possui dimensões menores, e portanto o mesmo acontece com a intensidade de espalhamento.

A equação geral para espalhamento a baixos ângulos para sistemas isotrópicos e diluídos é dada por [129]:

$$I_1(q) = 4\pi \int_0^\infty r^2 V \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad \text{Equação 22,}$$

onde $\gamma(r)$ é a função de auto-correlação dada por:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int (\rho(\vec{r}_1) - \bar{\rho})(\rho(\vec{r}_2) - \bar{\rho}) d^3 \vec{r} \quad \text{Equação 23.}$$

$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ onde, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são constantes pertencentes à partícula

$\rho(\vec{r})$ = densidade eletrônica da partícula de volume V

$\bar{\rho}$ = densidade eletrônica média da matriz

A função densidade eletrônica no interior da partícula é definida por $\rho(\vec{r})$ e $\bar{\rho}$ é a densidade constante da matriz. Os termos de $\rho(\vec{r})$, que predominam no cálculo da amplitude, são aqueles que possuem uma periodicidade igual a $2\pi/q$. Para pequenos ângulos, essa periodicidade é grande comparada com λ , mostrando que o espalhamento a baixos ângulos dá informações a respeito da estrutura em uma escala grande comparada com o comprimento de onda incidente.

Para sistemas diluídos e monodispersos existe uma conexão explícita entre a forma geométrica do centro espalhador e o perfil da curva de espalhamento a baixos ângulos. A intensidade de espalhamento para esferas homogêneas de raio R, por exemplo, é dada por:

$$i_0(q) = \frac{I(q)}{I(0)} = \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad \text{Equação 24.}$$

Nestes casos, as curvas de SAXS fornecem detalhes sobre a estrutura das partículas, como tamanho, superfície específica e volume.

A Equação 22, foi calculada semi-analiticamente para partículas com a forma de diversos corpos, tais como: esferas, cilindros, elipsóides, paralelepípedos, prismas, discos e fios. As integrais e as médias sobre todas as orientações espaciais foram realizadas numericamente, e o resultado pode ser encontrado na literatura [129, 130]. Assumindo esses modelos, ou modelos compostos por alguns destes corpos, podem ser construídas curvas teóricas, e comparando essas simulações com a curva experimental, encontra-se uma partícula equivalente em espalhamento, isto é, cuja curva calculada reproduza bem a curva experimental.

Diversos são os parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras que podem ser obtidos diretamente da curva experimental. Já vimos que o volume da partícula está relacionado com a intensidade de espalhamento em que $q=0$ por $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$. A intensidade $I(0)$ não é diretamente mensurável, mas pode ser extrapolada a partir dos dados experimentais. $I(0)$ envolve o número de partículas espalhadoras presentes no volume irradiado e o fator de espalhamento dos elétrons. Esses fatores são cancelados normalizando a intensidade por um fator Q definido pela Equação 25.

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 V (\Delta\rho)^2 \Rightarrow \frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2} \quad \text{Equação 25.}$$

O fator Q, denominado invariante, relaciona diretamente a área sob as curvas de espalhamento com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica no material. Em um sistema bifásico, tal que o volume total divide-se entre uma fração φ_1 , definido como o volume da fração da fase 1, de densidade eletrônica ρ_1 , e uma fração φ_2 , definido como o volume da fração da fase 2, de densidade eletrônica ρ_2 , o invariante pode ser escrito na forma de:

$$Q = 2\pi^2 V \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \text{ Equação 26.}$$

Além do volume dos centros espalhadores, outros parâmetros podem ser obtidos diretamente da curva experimental através das aproximações de Guinier e Porod.

Em um caso particular de partículas praticamente homogêneas a função $I(q)$, em forma de pico, corresponde ao fator de forma $s(\vec{r})$. Análises semi-quantitativas dos dados de espalhamento levam a um parâmetro estrutural, L correspondendo a distância média entre as partículas, ou seja, o período longo lamelar é definido pela soma do período cristalino mais o amorfo, definido por:

$$L = \frac{2\pi}{q_m} \text{ Equação 27,}$$

onde q_m é o valor de q correspondente ao máximo de intensidade de espalhamento [129].

Aproximação de Guinier

A lei de Guinier é também aplicada para sistemas diluídos com partículas semelhantes. Tratando de sistemas diluídos e monodispersos, Guinier desenvolveu uma aproximação válida para a parte da curva de espalhamento correspondente a pequenos valores de q. Na região $q \rightarrow 0$ a curva de espalhamento é aproximada por

$$I(q) = I(0) e^{-(q^2 R_g^2)/3} \text{ Equação 28,}$$

onde R_g é o raio de giro da partícula, definido em analogia com a mecânica clássica como a distância quadrática média dos elétrons com relação ao centro de gravidade eletrônica. Na região de Guinier a representação gráfica da curva $\ln I(q)$ versus q^2 é uma reta, cuja inclinação fornece o R_g sem necessidade de hipóteses adicionais.

Um afastamento da lei de Guinier ocorre quando as partículas não são idênticas, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras.

Para substâncias inorgânicas (vidros, ligas metálicas, cerâmicas, etc.) estas partículas normalmente constituem os chamados sistemas polidispersos, pois, de um modo geral, estas partículas normalmente não apresentam um tamanho uniforme. A determinação de distribuição de tamanhos para substâncias deste tipo geralmente é feita assumindo hipóteses restritivas. Para um sistema polidisperso de esferas, o R_g determinado a partir da curva de Guinier é na realidade uma razão de momentos da distribuição de tamanhos [129]

$$\frac{1}{R_g^2} = \frac{3}{5} \frac{\int R^8 p(R) dR}{\int R^6 p(R) dR} \quad \text{Equação 29,}$$

onde $p(R)$ é a função distribuição.

Muitas vezes os sistemas polidispersos podem ser aproximados por um conjunto de partículas com a mesma forma geométrica, mas com diferentes tamanhos orientados randomicamente em uma matriz homogênea, formando um sistema isotrópico diluído. Nestes casos, a distribuição de tamanhos de partículas $N(R)$ e a curva de espalhamento $I(q)$ estão relacionados por:

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) m^2(R) i_0(qR) dR \quad \text{Equação 30,}$$

onde R é a dimensão característica de cada partícula, $N(R)dR$ é a fração de partículas com dimensão entre $R+dR$, e a função $i_0(qR)$ é a curva de espalhamento de uma partícula única, na

média sobre todas as orientações espaciais e normalizadas pela intensidade em $q=0$. O fator m^2 (R) corresponde ao poder espalhador de cada partícula, ou seja, m^2 (R) = $V^2 (\Delta\rho)^2$.

Existem diversas técnicas para determinar $N(R)$ a partir das curvas de espalhamento experimentais, baseadas na resolução da Equação 30. A mais simples consiste em assumir para $N(R)$ uma função analítica contendo poucos parâmetros, e então determinar estes parâmetros a partir dos pontos experimentais.

Aproximação de Porod

A lei de Porod, refere-se à parte final da curva de espalhamento e portanto está relacionada com a estrutura fina da partícula. Na aproximação de Porod para grandes valores de q ($q \rightarrow \infty$) estamos observando pequenos detalhes. Neste caso, haverá uma pobreza na definição final das curvas. Segundo Porod em uma região onde o produto $I(q)q^4$ tende a uma constante, a superfície total S é dada por:[131]

$$S = \frac{I(q)q^4}{2\pi(\Delta\rho)^2} = V \frac{I(q)\pi q^4}{Q} \text{ Equação 31,}$$

onde S dá a área superficial total dos centros espalhadores para um sistema bifásico ou particulado com a interface bem definida.

A região de validade desta lei é caracterizada pela relação linear $\log(I) = \text{cte} - 4\log(q)$, sendo que o fator 4 pode variar ligeiramente dependendo do tipo de interface em questão.

A aplicação da técnica de SAXS para o estudo de substâncias inorgânicas é restrito devido as limitações impostas pela teoria (uniformidade de formas ou tamanhos, interface bem definida, ausência de interferência entre as partículas, etc). A curva de espalhamento, para sistemas de dimensões mínimas da ordem de 3nm, deve ser determinada para vetores de onda na faixa $0 \leq q \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$, de tal modo que estejam incluídas as regiões de Guinier e Porod, e o background

esteja bem delineado. Apesar das limitações, é possível encontrar na literatura, vários trabalhos onde essa técnica foi aplicada com sucesso para materiais inorgânicos [52, 132, 133, 134]

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura: Princípios Físicos e Suas Aplicações

O MEV consiste basicamente em: coluna ótica, câmara de amostra, sistema à vácuo, controle eletrônico, sistema de imagem.

Na Figura 26, podemos verificar os componentes básicos de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

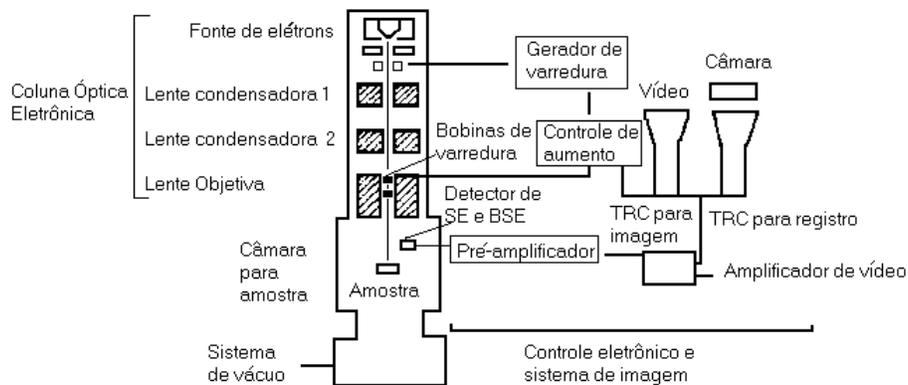


Figura 26. Componentes básicos de um MEV

A primeira necessidade do MEV, seria uma fonte de iluminação, para isto é necessário um filamento, geralmente de tungstênio (W); o qual quando aquecido emite um feixe de elétrons.

O feixe passa através de um orifício e depois através de lentes eletromagnéticas que vão focalizá-lo na amostra. Para que este feixe passe livremente pela coluna do MEV é necessário um bom vácuo. A pressão na câmara é de aproximadamente 10^{-6} torr ou menor [119].

Em geral, o sistema de lentes é composto de duas lentes condensadoras e uma objetiva,

onde geralmente a lente condensadora apresenta distância focal automática, e a lente objetiva é ajustável para focalizar o feixe sobre a superfície da amostra.

Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um ponto da amostra, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia que são coletados por um detector e amplificados para fornecer um sinal elétrico, este sinal é usado para modular a intensidade do feixe de elétrons em Tubo de Raios Catódicos (TRC).

Para formar a imagem em um MEV, um detector adequado deve ser empregado para converter a radiação de interesse em um sinal elétrico, o qual deve passar para a cadeia de ampliação, indo então prover a modulação da intensidade nos anteparos de visualização e registro dos TRC. Neste terminal são registradas diferentes informações para cada tipo de imagem eletrônica, podendo o MEV apresentar tantos detectores quantos forem necessários adicionar. Os mais utilizados são o detector de elétrons secundários, responsável pela imagem no MEV e o detector de elétrons retroespalhados, responsável pela parte de composição por contraste químico [119].

3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão: Princípios Físicos e Suas Aplicações

Assim como o MEV, o MET também consiste de coluna ótica, câmara de amostra, sistema à vácuo. Basicamente o MET consiste de uma coluna onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra e onde a imagem é ampliada para ser observada na tela. O vácuo na coluna é em torno de 10^{-6} torr ou menor. A fonte de elétrons opera em uma ampla faixa de tensões de aceleração que varia de 80 kV a 400 kV ou mais, podendo alguns microscópios atingir tensões da ordem de MV, isto vai depender do modelo do microscópio. Na figura abaixo pode ser verificado todos os componentes que compõe o MET.

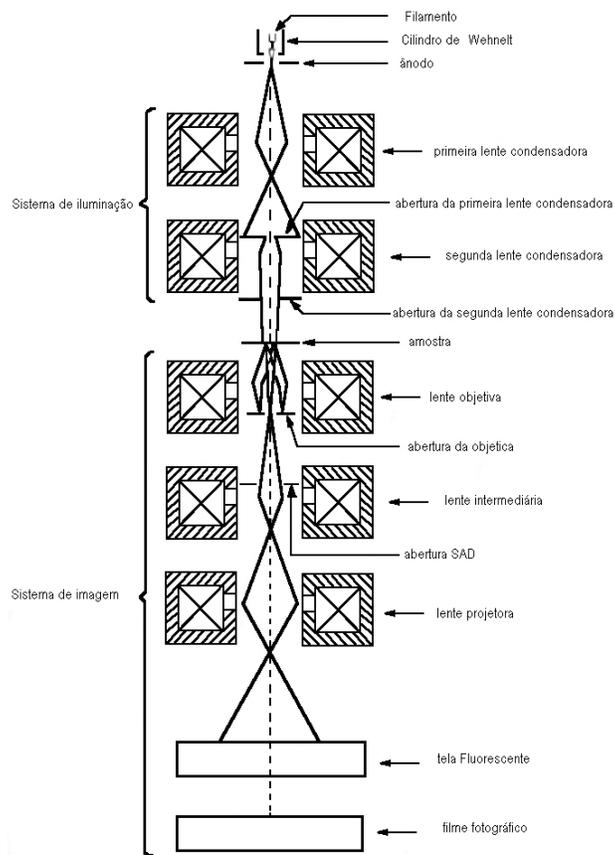


Figura 27. Secção de todos os componentes que compõe o MET

O canhão eletrônico contém um cátodo aquecido diretamente e um cilindro de Wehnelt, que atua como uma blindagem de polarização, montado sobre um isolador. Este cilindro, em conjunção com o ânodo, forma o canhão eletrônico, cujo o procedimento é o mesmo aplicado ao MEV.

O feixe passa através de um orifício central do ânodo e depois através de vários conjuntos de lentes eletromagnéticas que focam o feixe na amostra. Um sistema de lentes condensadoras tem como objetivo a escolha conveniente e independente do tamanho do feixe incidente e do seu ângulo de convergência da amostra. Este sistema de lentes torna possível reduzir a secção transversal do feixe embutido o qual é usado para iluminar a área de interesse na amostra. Uma função importante do sistema de iluminação é o alinhamento do feixe eletrônico e a possibilidade de variação do seu ângulo de incidência com respeito ao eixo ótico da lente objetiva. A corrente da lente objetiva controla o foco da imagem na tela fluorescente de visão [119].

No MET, quando o feixe de elétrons passa pela amostra, ocorre espalhamento devido às diferentes densidades dentro do espécime, ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. A intensidade do feixe transmitido depende dos processos de espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra. Quanto maior o número atômico (Z), menor será o número de elétrons transmitido e mais escura aparecerá a região da imagem.

Com o foco correto e ampliações adequadamente selecionadas, os elétrons criam uma imagem projetada da amostra na tela fluorescente, sendo esta imagem registrada em uma chapa fotográfica ou câmara CCD contidos no microscópio **[119,120]**.

Através da MET é possível a observação da microestrutura dos materiais em altíssima resolução facilitando a identificação dos detalhes de microestrutura através da técnica de difração de elétrons **[119,120]**.

4. Análise de Dados

A seguir será colocada para maiores esclarecimentos, a forma com que foram tratados os resultados obtidos através da difração de raios-X em alto ângulo e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo, bem como as imagens obtidas em TEM e MEV.

4.1 Determinação da Cristalinidade para difração de raios-X em alto ângulo

Para determinação da cristalinidade do material, primeiramente foi necessário o ajuste matemático dos resultados obtidos via difração de raios-X, o qual será discutido a seguir.

4.1.1. Ajustes Matemáticos

Existem duas categorias de ajuste de um padrão de difração. Uma delas, refinamento estrutural (RE), também chamado refinamento Rietveld que leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Para isto, devemos partir de um modelo cristalino que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. Através do RE é possível o refinamento de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas. Em uma análise mais profunda, é possível determinar o tamanho de grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases [135].

A segunda categoria de ajuste é o das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para esse tipo de procedimento, basta que saibamos os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação das reflexões de Bragg no padrão de difração.

A seguir, será realizada uma discussão dos diversos parâmetros envolvidos no ajuste das posições dos picos difratados, tendo como base os trabalhos de Rietveld [136, 137], Young et al.

[135]; e Thompson et al. [138] para o caso da WAXD. Estes parâmetros podem ser encontrados em maiores detalhes na dissertação de mestrado de Kinast [139].

4.1.2. Requerimentos Experimentais

Para realização de análise Rietveld, três condições experimentais são essenciais. São elas:

1. O intervalo angular de contagem deve ser grande (ex.: $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos.
2. O passo angular deve ser pequeno (ex.: entre $0,01^\circ$ e $0,02^\circ$ em 2θ), possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e a conseqüente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos no padrão de difração.
3. A boa qualidade de um padrão de difração também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados.

4.1.3. Forma e Intensidade do Pico

A forma do pico também é chamada de perfil do pico difratado. É a distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons, obtendo bons resultados. No caso da difração de raios-X essa não é uma boa aproximação. Existem diversos trabalhos, com o objetivo de encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados [135,138]. Uma das funções mais usadas, e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt, essa função é a combinação linear das funções gaussiana e lorentziana.

4.1.4. FullProf

O Programa FullProf (PF) é usado para realizar refinamentos de Rietveld, através de padrões gerados por difração de neutrons ou raios-X, coletados com passo de contagem constante em 2θ . Outra possibilidade é realizar a indexação das reflexões de Bragg (RB) de um padrão, ajustando o perfil, sem conhecimento da estrutura completa.

Rodriguez-Carbajal, [140] é o autor do PF, baseado no código original provido por Wiles e Young, [141]. Diversas são as vantagens do PF, entre as quais destacam-se, a escolha de uma função de linha (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase; além disso, realiza refinamentos em dados difratados por neutrons ou raios-X, sendo capaz de refinar um sistema de múltiplas fases, no máximo 8, entre outras vantagens.

4.1.5. Determinação da Cristalinidade de Polímeros via Difração de Raios-X pelo ajuste das Indexações das Reflexões de Bragg aplicando o programa FullProf

A difração de raios-X é freqüentemente usada para determinação da cristalinidade em polímeros [54,98]. Os polímeros semi-cristalinos contém duas fases: uma cristalina e outra amorfa. Embora não exista uma interface bem definida entre estas duas regiões, este modelo de "duas fases" é bastante aceito. Um dos métodos usados [14] para a determinação da cristalinidade relativa baseia-se na relação das áreas das fases cristalina e amorfa, como já discutido anteriormente. Neste caso, a fase amorfa apresenta-se no padrão de difração como um halo único de grande largura de linha, conforme verificado anteriormente na Figura 17, e a fase cristalina é representada pelas reflexões padrões de Bragg. Portanto, para aplicação da Equação 12, há necessidade de separação das contribuições dos dois tipos de fases. Para o cálculo das cristalinidades relativas devemos determinar as áreas correspondentes A_c e A_a . Para isto a linha de separação entre ambas fases é obtida pela interpolação da seleção manual de vários pontos, onde

assumimos que a linha pontilhada de uma extremidade a outra do plano é a linha de background, como pode ser verificado na Figura 17.

A área dos picos cristalinos foram obtidos através de ajustes matemáticos a partir da indexação das reflexões de Bragg utilizando o programa FULLPROF [140]. Para estes ajustes foi considerada a função pseudo-Voigt e um “background fictício” identificado como a linha que separa as reflexões de Bragg da soma do halo amorfo com o background real. Após isto, foram somadas as áreas correspondentes às reflexões de Bragg e calculada a área amorfa na amostra, representada pelo halo amorfo. Estes cálculos foram realizados com o programa ORIGIN, a partir dos arquivos gerados pelo FULLPROF. Os valores calculados tanto para A_c quanto para A_a foram aplicados na Equação 12 para determinação do valor percentual da cristalinidade relativa, X_c . Esta cristalinidade relativa, X_c está relacionada com a soma dos valores de área das reflexões cristalinas para uma cristalinidade parcial X_c^α da fase α do i-PP e pela soma dos valores da área das reflexões cristalinas para uma cristalinidade parcial X_c^β da fase β do i-PP [98]. Sendo assim, os valores de cristalinidade parcial para cada uma das fases são obtidos de acordo com a Equação 32.

$$x_c^\alpha = \frac{A_c^\alpha}{A_c^\alpha + A_c^\beta} \quad (\text{a}) \quad x_c^\beta = \frac{A_c^\beta}{A_c^\beta + A_c^\alpha} \quad (\text{b}) \quad \text{Equação 32.}$$

Nos ajustes matemáticos realizados para determinação das áreas A_c e A_a , não foi possível quantificar o percentual de orientação do material, pois eles foram realizados sem considerar as posições atômicas, mas levando em consideração os parâmetros de rede iniciais. Isto denota a confiabilidade dos resultados, em termos das posições dos picos não estarem sendo fixadas de forma arbitrária, mas de maneira a respeitarem um dada simetria cristalina. Uma vez que não está sendo realizado um simples ajuste das curvas, mas um ajuste das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). As reflexões usuais foram indexadas como monoclinica para a fase α do i-PP, e hexagonal para a fase β do i-PP. Os parâmetros de rede utilizados foram extraídos de Bruckner et al. [38, 142]. No entanto, a fase β do

i-PP não apresenta na literatura uma boa concordância quanto aos seus parâmetros de rede. Nós utilizamos as diversas possibilidades de grupos espaciais e parâmetros de rede destes artigos, e realizamos a IRB para cada uma destas possibilidades até encontrarmos a opção que melhor ajustasse os picos da fase- β do i-PP, fornecendo o grupo espacial e parâmetros de rede conforme Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rede resultantes da IPB nas amostras de polipropileno

Fase	Simetria	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
α	Monoclínica	P 2/c	6.6(5)	20.8(8)	6.45(4)	100.7(3)
β	Hexagonal	P 31 2 1	10.98(9)	10.98(9)	6.47(6)	90

Para avaliação da qualidade destes ajustes matemáticos foi utilizado o fator de perfil R_p , que avalia os ajustes ponto a ponto da curva e o fator de Bragg levando em conta as contagens calculadas e medidas, R_B que avalia os ajustes das áreas levando em conta as intensidades de cada um dos picos [140]. Os valores de R_p e R_B são obtidos de acordo com a Equação 33 e a Equação 34, para o cálculo do difratograma total e para o cálculo de cada fase cristalina, respectivamente.

$$R_p = 100 \frac{\sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)|}{\sum |Y_i(obs)|} \quad \text{Equação 33,}$$

$$R_B = 100 \frac{\sum |I(obs) - I(calc)|}{\sum |I(obs)|} \quad \text{Equação 34,}$$

onde $I(obs)$ e $I(calc)$ são as intensidades observadas e calculadas.

Os valores de R_p obtidos para as amostras sem deformação e deformadas com 3, 10, 20, 50, 100 e 3200 MPa oscilaram entre 9 e 11% e os valores de R_B ficaram entre 0,9 e 0,2% para ambas as fases. Os erros típicos encontrados nestas medidas são de 5% na determinação da área e 8% nos cálculos de cristalinidade.

4.2 Tratamento dos dados de espalhamento de raios-X em baixo ângulo para determinação da espessura lamelar

Informações detalhadas sobre a morfologia lamelar do i-PP podem ser obtidas através do perfil de espalhamento em SAXS. Em geral os dados podem ser analisados com uma função correlação unidimensional para a obtenção do período longo, L, espessura média do cristal, d_c , e espessura média da camada amorfa, d_a .

No caso do i-PP, geralmente é verificado o desenvolvimento morfológico *cross-hatched* composto pelas lamelas tangenciais e radiais, durante a cristalização. Porém, este arranjo lamelar se desvia da estrutura lamelar ideal. Por esta razão o período longo lamelar médio é calculado através da função correlação ou pela aplicação direta da lei de Bragg para uma máxima intensidade espalhada no perfil da correção de Lorentz. Adicionalmente, o espalhamento invariante Q pode ser obtido pela Equação 25 ou pela Equação 37 que é aplicada para um sistema de duas fases [134]. O procedimento para extrapolar o gráfico $I(q)$ q^2 versus q para $q=0$ e para $q \rightarrow \infty$ segue abaixo [126].

Após a aquisição de dados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, várias são as correções necessárias, antes que a curva de espalhamento possa ser utilizada para o estudo do sistema. Ainda que a medida tenha sido realizada sob vácuo existe sempre um espalhamento adicional causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra, conhecido como espalhamento parasita.

O perfil de SAXS foi analisado via a combinação da função correlação, $\gamma(r)$ e a função distribuição de interface $g(r)$.

$$\gamma(r) = \frac{\left(\int_0^{\infty} I(q) \cos(qr) dq \right)}{Q} \text{ Equação 35,}$$

$$g(r) = \frac{\partial^2(\gamma(r))}{\partial r^2} = - \left(\frac{\int_0^{\infty} I(q)q^2 \cos(qr) dq}{Q} \right) \text{Equação 36,}$$

onde a função correlação é essencialmente a transformada de Fourier do perfil de espalhamento nas medidas de SAXS para a correção de Lorentz $I(q)q^2$. O vetor espalhamento q é definido pela Equação 18, $I(q)$ é a intensidade espalhada após a correção de Lorentz e Q a invariante. A invariante Q foi calculada a partir da intensidade corrigida de Lorentz, $I(q)^2$ fazendo uso da Equação 37

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \text{ Equação 37.}$$

A função distribuição de interface $g(r)$ é a transformada de Fourier da função interferência $G(q)$, definida pela Equação 38.

$$g(r) = \int_0^{\infty} G(q) \cdot \cos(qr) dq \text{ Equação 38.}$$

Para que o perfil de espalhamento nas medidas de SAXS possa ser coletado na faixa de $(0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 2,5 \text{ nm}^{-1})$, isto deve ser extrapolado para valores baixos e altos de q . A extrapolação para valores altos de q é realizada de acordo com a lei de Porod.

A medida da intensidade espalhada $I_{obs}(q)$ inclui a contribuição através espalhamento de *background* $I_b(q)$ e a interface finita entre as duas fases constituintes. A intensidade de espalhamento na região de Porod torna-se:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{obs}(q) = I_b(q) + (K / q^4) e^{(-\sigma^2 q^2)} \text{Equação 39,}$$

onde σ^* , está relacionado com a largura da interface e K é a constante de Porod.

As funções correlação e distribuição de interface devem ser interpretadas como um modelo morfológico apropriado. O modelo utilizado no presente trabalho consiste de um número finito de lamelas cristalinas separadas por uma camada amorfa. O período longo (L) pode ser estimado a partir da posição do primeiro máximo na função correlação.

Assim, denomina-se I'_a , a curva de espalhamento da amostra e I'_p , a curva de espalhamento parasita medida sob as mesmas condições experimentais, a curva corrigida seria obtida subtraindo-se uma da outra. Porém, a I'_a , está atenuado pela absorção da amostra, e precisa ser corrigida com relação a esse fator antes da subtração do espalhamento parasita. Além disso, é necessário monitorar a intensidade do feixe primário (ou uma quantidade proporcional a ela). Durante a aquisição das curvas de espalhamento, cada curva deve ser normalizada pela respectiva intensidade primária, NI_{0a} (contagem do número de fótons, que tende a cair com o tempo). Assim, a curva corrigida quanto a absorção, flutuações do feixe incidente, tempo de aquisição e espalhamento parasita, é dada por:

$$I(q) = \left(\frac{I'_a \cdot A}{NI_{0a}} - \frac{I'_p \cdot 1,0}{NI_{0p}} \right) \quad \text{Equação 40,}$$

onde, A= a atenuação, que significa o quanto a amostra absorveu, I'_a = corresponde a intensidade da amostra; NI_{0a} = corresponde a contagens de fótons para a amostra; I'_p = corresponde a intensidade do parasita; NI_{0p} = corresponde a contagens de fótons para o parasita.

A curva resultante é centro-simétrica, e portanto considera-se apenas a região $q>0$. Esta curva apresenta ainda um espalhamento de *background*, que pode ser aproximado por uma linha horizontal. O espalhamento de *background* não contém informações sobre as heterogeneidades na amostra (isto é, sobre o contraste de densidade eletrônica).

Após todas as correções foi possível calcular o período longo lamelar (L), definido de acordo com a Equação 27. O período longo (L), da lamela foi calculado a partir do ângulo de

espalhamento (θ°) onde foi observado o máximo de intensidade espalhada (q_m) de acordo com a seguinte equação:

$$2L \sin\theta^\circ = n\lambda \quad \text{Equação 41,}$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, que para estas medidas foi de 1,608 Å.

O período longo lamelar foi definido anteriormente na Equação 27, como a soma do período cristalino mais o amorfo. A análise da função correlação utilizando este modelo, dá informação sobre a espessura média do cristal, d_c , e sobre a espessura média da camada amorfa, d_a . As espessuras lamelares do cristal, d_c , e do amorfo, d_a , foram calculadas a partir do período longo lamelar utilizando a Equação 42 e a Equação 43 [132, 143, 144, 145, 146], respectivamente. Para tanto foi assumido um modelo de duas fases e a fração cristalina (X_c) foi determinada a partir dos ajustes matemáticos realizados para determinação das áreas A_c e A_a que leva em consideração as posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Estes ajustes para a determinação da cristalinidade foram calculados a partir dos padrões de difração de raios-X em alto ângulo obtidos concomitantemente com as medidas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo.

$$d_c = L.X_c \quad \text{Equação 42,}$$

$$d_a = L(1 - X_c) \quad \text{Equação 43,}$$

onde X_c é a fração cristalina conhecida a partir das medidas de difração de raios-X, L é o período longo, d_c é a espessura lamelar do cristal e d_a é a espessura lamelar do amorfo.

4.3 Determinação da orientação

Em algumas situações é importante determinar a *orientação preferencial* dos elementos microestruturais, pois ela está, muitas vezes, relacionada com propriedades de interesse do material. A forma de se visualizar a distribuição de orientação, pode ser realizada através da rosa dos interceptos, que posteriormente será descrita em maiores detalhes [147].

4.3.1 Microestrutura: Aplicações e considerações gerais na determinação da orientação microestrutural a partir do software “Quantikov”

Muitos têm sido os procedimentos desenvolvidos para determinação das propriedades microestruturais nos mais diversos materiais. Entre estes procedimentos, destaca-se “O método direto das secantes em um plano”, descrito por SALTYSKOV [148]. Este método pode ser utilizado para determinar :

1. sistemas isométricos de linhas
2. sistemas totalmente orientados
3. sistemas parcialmente orientados

Alguns conceitos básicos devem ser observados, entre eles o termo Processamento Digital de Imagens (PDI), que significa modificação, manipulação e análise de imagens por meio de técnicas computacionais. Muitos algoritmos de PDI se baseiam em critérios estatísticos relativos ao sistema visual e suas características, como algoritmos para realce, restauração e codificação de imagens. Para que uma imagem seja processada e analisada por computadores digitais, é necessário que ela esteja armazenada no formato digital. Uma imagem poderia ser definida como um arranjo bidimensional [91], sendo que cada elemento deste arranjo é uma quantidade discreta que se chama *pixel*, que é uma abreviatura de *picture element*. Para definir um ponto numa imagem, de maneira inequívoca, precisa-se de coordenadas (x,y) e de um valor inteiro que

representa a intensidade do *pixel*. Este valor depende da sensibilidade do equipamento com o qual a imagem foi digitalizada.

Em imagem de 8 *pixels*, pode-se ter 2^8 (256) intensidades diferentes para cada *pixel*, ou seja, 256 tons de cinza. Portanto, o menor valor associado a um *pixel* é o valor zero (preto). De um modo geral imagens microestruturais com resolução espectral de 256 tons de cinza podem ser adequadamente processadas sem perda significativa de informação [91].

As imagens em nível de cinza são codificadas com os três componentes R, G e B iguais, permitindo até 256 níveis de cinza. A análise de imagens exige o conhecimento de diversas ferramentas, entre elas o *histograma de imagens*. A grande maioria das técnicas para melhorar ou realçar imagens são baseadas em operações espaciais realizadas sobre os vizinhos mais próximos dos *pixels* da imagem original. Desta forma, a imagem passa por um filtro, sofrendo um processo de convolução com uma matriz finita, de paridade ímpar, chamada *máscara espacial*. O filtro da mediana, da média e dos k-vizinhos são filtros de suavização bastante utilizados e estão disponíveis no sistema Quantikov.

Em muitas aplicações, principalmente na área de microscopia quantitativa, deseja-se realçar não a imagem como um todo, mas apenas os contornos dos objetos ou microconstituintes presentes na microestrutura. Nestes casos, o que se deseja é um operador que possa filtrar informações que estejam prejudicando a boa definição dos contornos e realizar algum tipo de operação que possa destacar os objetos ou suas bordas [91].

Conforme foi visto, o realce das imagens está relacionado, de uma maneira geral, com expansão de contraste e suavização. Não é possível fazer análise computadorizada de imagens sem que elas passem por algum processo de segmentação. Uma operação de segmentação é qualquer tipo de transformação aplicada sobre uma imagem, que possa isolar ou realçar certos objetos de interesse para o tipo de processamento desejado [149].

A segmentação baseada em limiarização consiste basicamente em varrer a imagem digital e trocar os níveis de cinza que estejam acima de um certo limiar para o valor 256, e aqueles que se encontrarem abaixo deste limiar para zero.

No sistema Quantikov, existem diversas funções que foram desenvolvidas com base nas operações lógicas e aritméticas em combinação com operadores morfológicos, como a própria função para eliminação automática de poros ou grãos. Resultados interessantes e úteis podem ser conseguidos combinando-se os diversos operadores e funções do sistema Quantikov. Para tornar contornos de grãos mais nítidos, segmenta-se a imagem e aplica-se o operador *AND*, ou seja imagem original e imagem segmentada.

O programa Quantikov permite a obtenção de ângulo e grau de orientação de qualquer tipo de imagem. Este programa proposto por Pinto [91] permite a determinação do grau de orientação em função N_L através da expressão:

$$\omega = \frac{100[(N_L)_{PP} - (N_L)_{PR}]}{(N_L)_{PP} + 0,571(N_L)_{PR}} \% \quad \text{Equação 44,}$$

onde, ω = grau de orientação; $(N_L)_{PP}$ = número de interceptos por unidade de comprimento observado na direção perpendicular da orientação preferencial dos microelementos; $(N_L)_{PR}$ = número de interceptos por unidade de comprimento observado na direção paralela da orientação preferencial dos microelementos.

A Figura 28 mostra diferentes exemplos de sistemas hipotéticos orientados

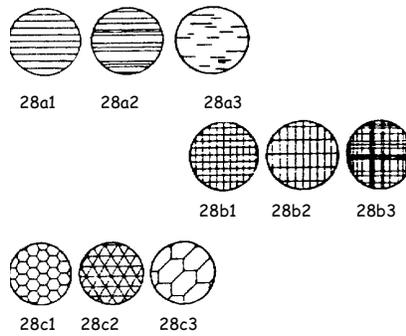


Figura 28. Exemplo se sistemas orientados em uma direção (a), duas direções, (b) três direções (c)

As Figura 28 a,b,c, apresentam orientações bem definidas e um número finito e pequeno de eixos possíveis representados por 1, 2 e 3 eixos de orientação, respectivamente.

Sistemas completamente orientados são relativamente raros, e ocorrem somente sob circunstâncias excepcionais. Um sistema de linhas parcialmente orientado, Figura 29a, em um plano é definido como um sistema de linhas no qual somente uma parte do comprimento total é orientado em uma direção definida. As linhas restantes podem também ser orientadas em uma direção definida ou localizada isométricamente ou randomicamente. Sistemas sem orientação, como a Figura 29b podem ser analisados, como se existissem um número infinito de eixos de orientação.

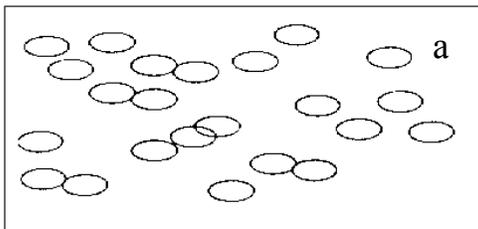


Figura 29 (a)

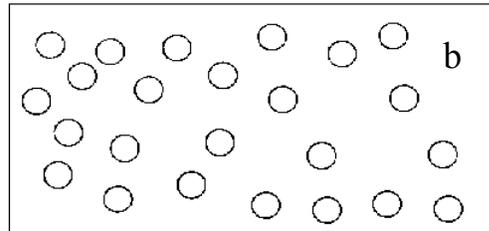


Figura 29 (b)

Figura 29. (a) Sistema parcialmente orientado (b) Sistema sem orientação

No caso de sistemas de linhas paralelas horizontais, como na Figura 30a não haverá interações com linha teste na direção horizontal, logo $(N_L)_{PR}=0$ e $\omega=100\%$. No caso da Figura 30b, a direção preferencial será vertical, logo, não haverá interseções com linha teste na direção vertical para ângulo de 90° . Contudo, linhas teste para outros ângulos fornecem valores de θ na direção horizontal, logo $N_L(\theta)$ é diferente de zero. O valor máximo de $N_L(\theta)$ vai acontecer justamente para $\theta = 0$ graus, então para Figura 30b tem-se $(N_L)_{PR}=0$ e $\omega=100\%$.

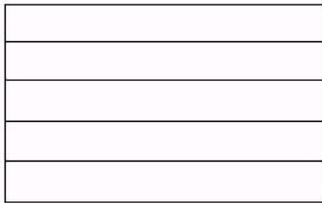


Figura 30a.

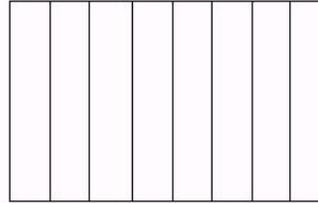


Figura 30b

Figura 30. Ilustração de sistemas perfeitamente orientados $\omega=100\%$

Na determinação do parâmetro ω , primeiro se pesquisa para diversos ângulos os valores $N_L(\theta)$, obtendo-se uma matriz, contendo os ângulos e os valores de N_L .

A seguir, ordena-se a matriz para obtenção do valor (N_L) máximo e o correspondente θ máximo, onde $(N_L)_{PP}=(N_L)$ máximo, o valor $(N_L)_{PR}$ é obtido medindo N_L na direção $\alpha=\theta$ máximo + 90° .

A determinação $N_L(\theta)$, requer uma análise em linha reta. Do ponto de vista digital, não existem linhas retas. Para isto, funções foram implementadas com o objetivo de determinar os interceptos circulares ou lineares, que foram reutilizadas na implementação dos algoritmos que calculam o ângulo e o grau de orientação das microestruturas. O algoritmo que implementa a metodologia Bresenham [147] foi reutilizado para determinar $N_L(\theta)$ com considerável economia de tempo e linhas de programação.

4.3.2. A rosa dos interceptos

Para a maioria das aplicações, a determinação do grau e ângulo de orientação é suficiente. Entretanto, muitas vezes, a visualização fornece algumas informações complementares. A Rosa dos Interceptos é um procedimento que permite a análise qualitativa da orientação, fornecendo informações adicionais sobre o número possível de eixos de orientação existentes no sistema de interesse.

A rosa dos interceptos pode ser obtida através da medição do parâmetro N_L para diversos ângulos, a partir de um centro de coordenadas convenientemente escolhido. Para cada ângulo θ , determina-se o número de interseções por unidade de comprimento N_L . O processo é repetido para algumas direções, obtendo-se o traçado de um gráfico $\theta \times N_L$, em coordenadas polares.

Para sistemas isométricos sem nenhuma orientação, a rosa dá como resultado uma circunferência com centro na origem do sistema polar, como representado na Figura 31.

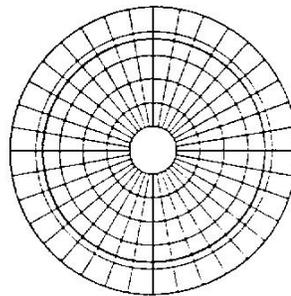


Figura 31. Rosa dos Interceptos para sistemas isométricos sem nenhuma orientação.

Para um sistema orientado, se considerarmos um sistema de linhas paralelas e eqüidistantes, tal como dado na Figura 28a, o número de interseções por unidade de comprimento da secante com a grade de linhas é dependente do ângulo formado entre a secante e a orientação do eixo. Este número, $N_L(\theta)$, pode ser calculado pela expressão abaixo:

$$N_L(\theta) = \frac{\text{sen } \theta}{a} \text{ mm}^{-1} \quad \text{Equação 45,}$$

onde, a = distância entre as linhas paralelas; θ = ângulo formado entre as linhas paralelas e a secante.

Logo, o gráfico da relação expressa pela fórmula acima quando plotado em coordenadas polares, possuirá a forma de duas pétalas, com um único eixo de orientação, como observado na Figura 32.

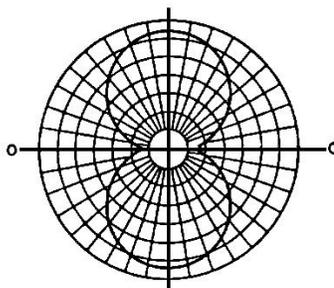


Figura 32. Rosa dos Interceptos plotada em coordenadas polares com a forma de duas pétalas, com um único eixo do orientação

Esta idéia pode ser estendida para um sistema de linhas com dois eixos de orientação, neste caso a rosa apresentará quatro pétalas, como demonstrado na Figura 33.

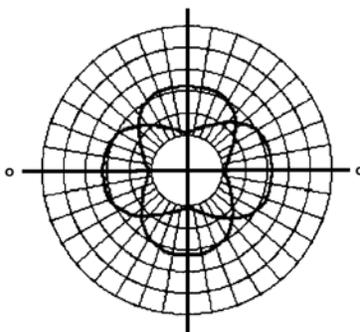


Figura 33. Rosa dos Interceptos plotado com a forma de quatro pétalas, com dois eixos de orientação.

A relação derivada entre o número de intersecções por unidade de comprimento e a direção são definidas por:

$$N_L(\theta_1, \theta_2) = \frac{\text{sen } \theta_1}{a} + \frac{\text{sen } \theta_2}{b} \text{ mm}^{-1} \quad \text{Equação 46,}$$

onde, a e b = as distâncias entre as linhas paralelas de cada sistema; θ_1 e θ_2 = são os ângulos formados pelas secantes com o correspondente eixo de orientação para ambos sistemas de linhas

Quando o número de eixos de orientação aumenta, a forma da rosa dos interceptos se aproxima mais de uma circunferência, como demonstrado na Figura 31. Por isto, para uma estrutura isométrica, pode-se considerar que não existe um eixo de orientação preferencial, já que existe infinitos eixos de orientação.

Para um sistema de linhas parcialmente orientado, a rosa dos interceptos possui características intermediárias entre um sistema de linhas completamente isométrico e um sistema de linhas completamente orientado. Para um sistema de linhas parcialmente orientado, com um eixo de orientação, a forma da rosa dos interceptos poderia variar entre os gráficos da Figura 31 e da Figura 32.

Um sistema de linhas parcialmente orientado pode ser considerado a partir da sobreposição de dois sistemas, onde verifica-se um grupo de linhas completamente orientado e outro grupo de linha completamente isométrico.

O esboço gráfico da rosa dos interceptos para um sistema parcialmente orientado é simples de se traçar. Para esta proposta é necessário conhecer dois valores: (1) o número de intersecções da porção orientada de linhas do sistema com a unidade de comprimento das secantes perpendicular a orientação do eixo N_L (PP); e (2) o número médio de intercessões por unidade de comprimento com a porção isométrica de linhas N_L (PR).

O esboço da rosa dos interceptos, para um sistema de linhas orientadas, pode ser construído a partir dos primeiros valores obtidos para N_L (PP). Este gráfico consiste de dois círculos similares ao da Figura 32.

A rosa dos interceptos para o sistema de linhas parcialmente orientado, Figura 34a, é derivada pela adição do vetores radiais dos componentes das rosas em cada direção. Um quadrante de um gráfico para este tipo de estrutura é mostrado na Figura 34b.

Vale salientar, que o erro apresentado para a determinação da rosa dos interceptos é de aproximadamente 10%, e que o erro envolvido para a determinação do grau de orientação é de aproximadamente 15%.

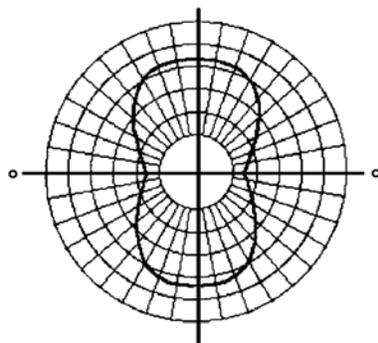


Figura 34a.

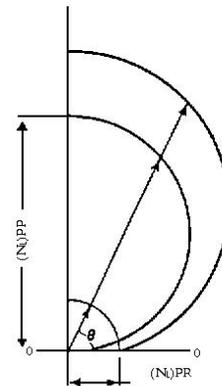


Figura 34b

Figura 34. Construção da rosa dos interceptos para um sistema e linhas parcialmente orientada.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos, organizados em diferentes secções, de acordo com as diferentes técnicas e métodos utilizados.

Várias são as dimensões estruturais verificadas neste trabalho, para melhor compreensão das escalas analisadas uma breve explicação destas dimensões serão comentadas a seguir. De acordo com a Figura 35, para o intervalo de 1mm - 10 μm , estamos verificando a morfologia esferulítica obtida através da MEV, para escalas da ordem de 1 μm estamos observando a estrutura fibrilar, o qual pode ser obtido pela técnicas de MEV e MET, em uma escala de 500 \AA , estamos nos referindo ao estudo da estrutura morfológica lamelar obtida através da MET, na escala de 100 \AA estamos nos referindo ao estudo SAXS, onde verificamos as estruturas associadas com dimensões significativamente maiores que as dimensões atômicas de 1 \AA , e finalmente para dimensões de 1 \AA estamos nos referindo ao estudo WAXD, onde analisamos a rede cristalina do material.

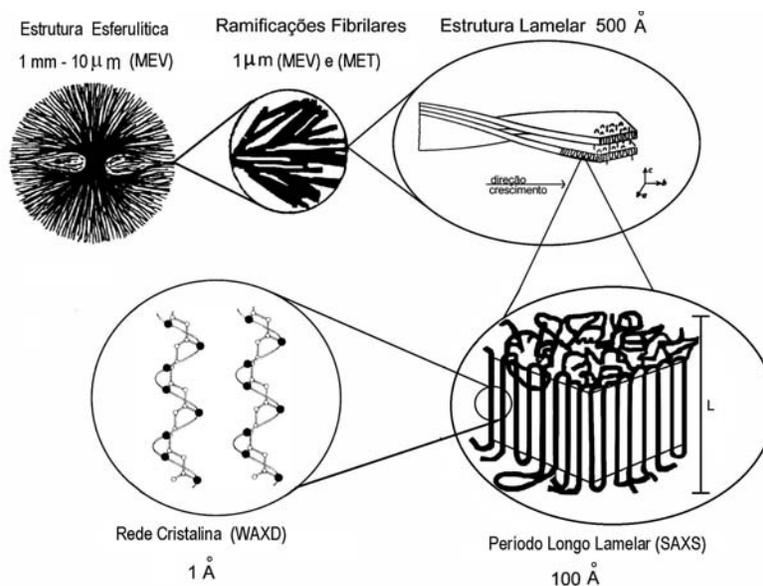


Figura 35. Visão geral das diversas estruturas com suas respectivas dimensões

1. Determinação da cristalinidade via difração de raios-X para as amostras de i-PP

Um dos métodos usados [14] para a determinação da cristalinidade relativa baseia-se na difração de raios-X utilizando-se a relação das áreas das fases cristalina e amorfa para diferentes taxas de compressão. Além de informações quanto a fração cristalina correspondente a cada uma das fases (α e β). No caso da difração de raios-X é possível o acompanhamento de cada fase em separado, o que com o DSC é mais difícil, sendo esta, a grande vantagem da determinação da cristalinidade via difração de raios-X em relação as análises de DSC. A cristalinidade das amostras de i-PP foram determinadas através dos ajustes matemáticos realizados a partir das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB), nos padrões de difração de raios-X.

Foram avaliados os valores de cristalinidade através da difração de raios-X para duas diferentes massas molares (amostras PP1, PP2), onde dois tipos de geometria foram utilizados: a geometria $\theta - 2\theta$ e a geometria de Debye Scherrer, como já comentado anteriormente.

A Figura 36, ilustra o padrão de difração da amostra PP2 sem deformação, apresentando os ajustes experimentais, a curva teórica de ajuste, as reflexões de Bragg, a fase amorfa que apresenta-se no padrão de difração como um halo único de grande largura de linha, e a linha de diferença entre os ajustes experimentais e teóricos na parte mais abaixo da figura. Além disso, pode-se observar as reflexões correspondentes à fase α em $14^\circ(110)$, $17^\circ(040)$, $18,5^\circ(130)$, $21^\circ(111)$ e $22^\circ(131) + (041)$ e para a fase β em $16^\circ(300)$ e $21^\circ(301)$ [52], como está indicado na figura a seguir.

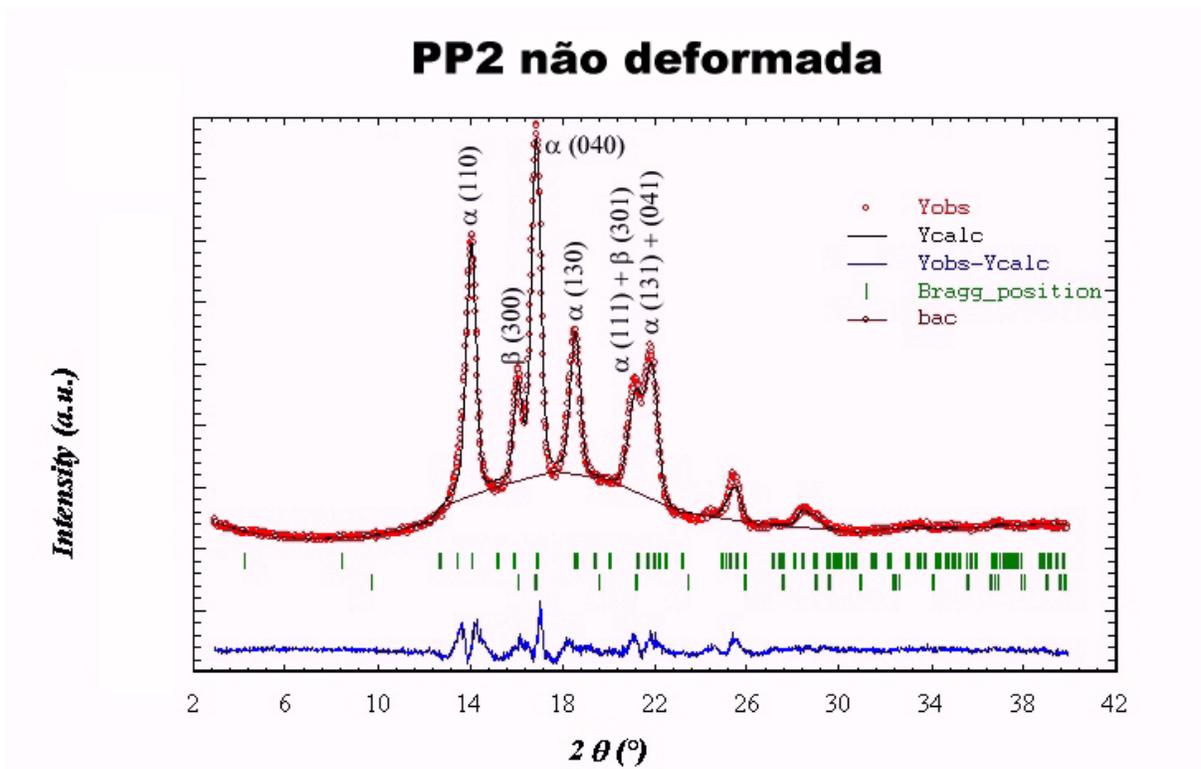


Figura 36. Padrão de difração para amostra PP2 não deformada

Os valores calculados tanto para A_c quanto para A_a foram aplicados na Equação 12 para determinação do valor percentual da cristalinidade relativa, X_c . A Equação 32 (a) e (b) foram aplicadas para determinação do percentual cristalino referente a X_c^α X_c^β [98].

Na discussão realizada a seguir, referente a geometria $\theta - 2\theta$ para a Figura 37, Figura 38, Figura 40, Figura 41, Figura 44 e Figura 45, podemos verificar o padrão de difração para a amostra sem deformação (a), correspondente a uma deformação por compressão de 0%, e os padrões de difração das amostras deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200MPa (g) correspondente a deformação por compressão de 1,29%, 13%, 35%, 40%, 58% e 92%, respectivamente, para as amostras PP1 e PP2. Da mesma forma, os valores de X_c , X_c^α e X_c^β são apresentados na Figura 39, Figura 42 e na Figura 46.

Na Figura 49 e na Figura 50, referente a geometria de Debye Scherrer, podemos verificar o padrão de difração para as amostras sem deformação e deformadas entre 3 e 3200 MPa, para as

amostras PP1 e PP2 no plano XY. Na Figura 52 e na Figura 53 podemos verificar o padrão de difração para as amostras PP1 e PP2 sem deformação e deformadas entre 3 e 20 MPa no plano ZY. Da mesma forma, os valores de X_c , X_c^α e X_c^β são apresentados na Figura 51 e na Figura 54.

1.1 Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano XY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$

Na Figura 37 e na Figura 38 para as amostras PP1 e PP2, observa-se a diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação, sendo claro o aumento da contribuição amorfa, evidenciado pelo alargamento das larguras à meia altura das reflexões cristalinas.

Através dos ajustes matemáticos realizados a partir das reflexões de Bragg utilizando o programa FULLPROF, foi possível avaliar a cristalinidade das amostras PP1 e PP2. Os valores percentuais da X_c , X_c^α e X_c^β estão graficados na Figura 39 e descritos na Tabela 5. O comportamento encontrado para ambas amostras na fase α , ao estudar o plano XY, são muito similares, onde observa-se uma significativa diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação.

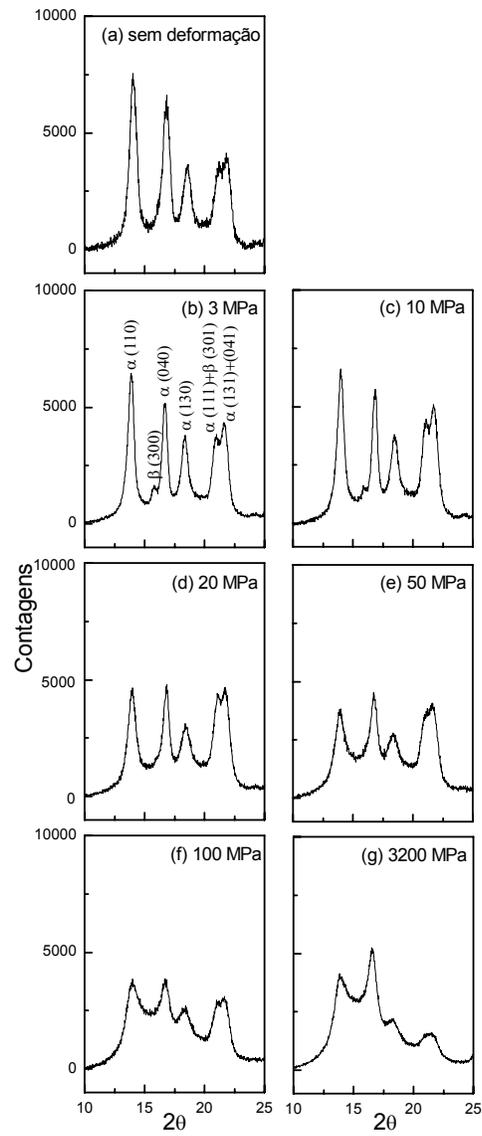


Figura 37. Padrão de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano XY para a geometria $\theta - 2\theta$.

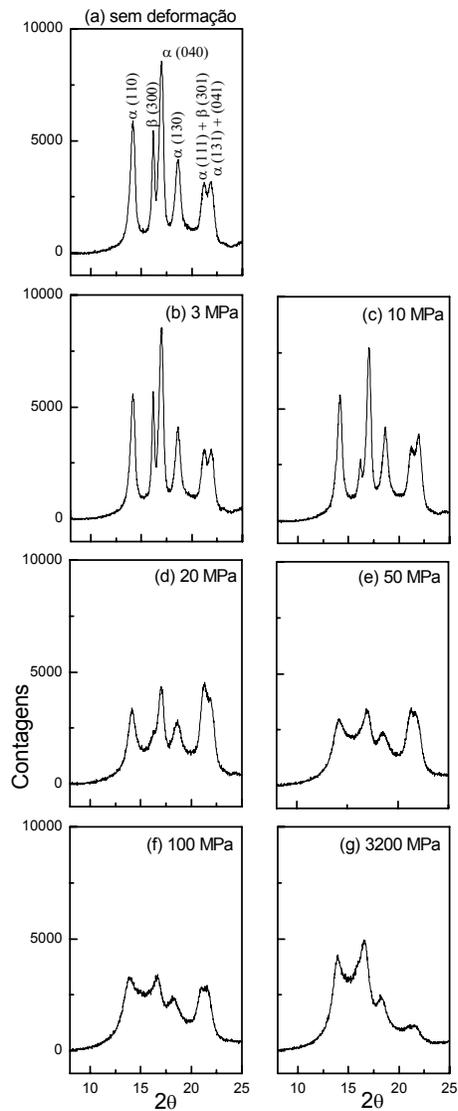


Figura 38. Padrão de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano XY para a geometria $\theta - 2\theta$.

Na Figura 37 e na Figura 38, observa-se um pequeno aumento das reflexões cristalinas (300) em 16° , em 3 MPa de deformação, provavelmente devido a ocorrência de uma melhor acomodação destes planos para baixas deformações, que ocorre devido aos mecanismos de deformação e deslizamento. Porém, a partir de 10 MPa de deformação, observa-se a diminuição das intensidades relativas desta fase nas reflexões cristalinas (300), seguido do aumento das

intensidades relativas das reflexões cristalinas (301) em 21°. Sendo assim, apesar de se observar o desaparecimento da reflexão de Bragg (300), verifica-se que os valores X_c^β diminuem muito pouco no intervalo de 10 a 50 MPa. Isto pode ser atribuído ao aumento da contribuição das reflexões cristalinas (301) em 21°, provavelmente em função dos mecanismos de deformação e deslizamento. Contudo, para deformação de compressão a partir de 50 MPa observa-se que ambas as reflexões cristalinas em 16° e 21° são afetadas. Isto é possível, pois este plano (XY) refere-se ao plano de compressão da amostra, sendo assim, para valores de deformação por compressão maiores ambas as fases sofrem igualmente a deformação por vários tipos de mecanismos, como deslizamento, cisalhamento e rotação. Foi também verificado que as reflexões cristalinas (300), foram melhor definidas nas amostras de maior massa molar, PP2. A maior definição para a fase β nas amostras PP2, pode estar relacionada com os parâmetros de injeção, pois de acordo com Brydson [150], somente a temperatura do fundido, o tempo de injeção e a pressão de injeção influenciariam significativamente as propriedades mecânicas do moldado. No entanto, sabemos que a temperatura do molde e a velocidade de injeção, são fatores que também influenciam nas propriedades mecânicas do moldado [57,69,71]. Sendo assim, de acordo com a tabela 2 podemos verificar que a pressão de injeção para a PP2 foi de 157,5 bar e para PP1 foi de 31,5 bar, e a pressão de recalque foi de 142,0 e 16,0 bar para PP2 e PP1, respectivamente. É sabido que as amostras de maior massa molar, irão apresentar menor índice de fluidez e conseqüentemente maior viscosidade e menor taxa de cisalhamento [150]. Isto ocorre, devido a variação na pressão de injeção e de recalque, a qual contribuirá para definir melhor os planos cristalinos referentes à fase β , como pode ser observado na Figura 38.

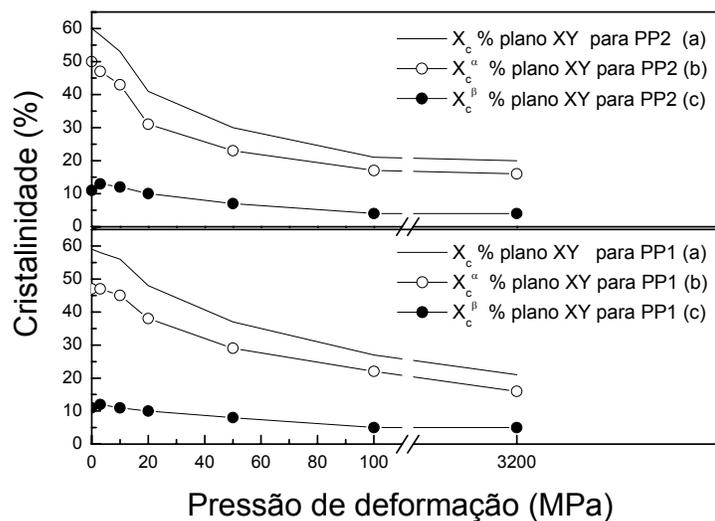


Figura 39. Gráfico do comportamento da X_c , (a), X_c^α (b) X_c^β (c), referente ao plano XY, para as amostras PP1 e PP2.

Tabela 5. Valores de cristalinidade referente a X_c , X_c^α e X_c^β , das amostras PP1 e PP2 para o plano XY.

	Sem deform.	Def. 3 MPa	Def. 10 MPa	Def. 20 MPa	Def. 50 MPa	Def. 100 MPa	Def. 3200 MPa
% X_c PP1	59	58	56	48	37	27	21
% X_c^α PP1	48	46	45	38	29	22	16
% X_c^β PP1	11	12	11	10	8	5	5
% X_c PP2	60	58	53	41	30	21	20
% X_c^α PP2	50	46	43	31	23	17	16
% X_c^β PP2	12	13	12	10	7	4	4

1.2 Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$

Na Figura 40 e na Figura 41, para as amostras PP1 e PP2, observa-se a diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação, seguido pelo aumento da contribuição amorfa até 100 MPa. Porém, quando estas amostras são deformadas com 3200 MPa verifica-se um aumento no percentual de cristalinidade. Este aumento estaria relacionado com a orientação preferencial da fase α , em especial para a reflexão (040) em 17° , o que induziria uma maior cristalinidade do material. Neste caso, o limite de resistência das fibrilas são ultrapassados, devido a alta força aplicada sobre as amostras, onde é possível observar a explosão do material. Sendo assim, a X_c determinada para o plano ZY inclui junto o percentual de orientação. Para a fase β , ao se estudar o plano ZY, foi observado um pequeno aumento nas reflexões cristalinas (300) em 16° , para 3 MPa de deformação. Porém, a partir de 10 MPa de deformação, observa-se a diminuição da X_c^β com o aumento da deformação.

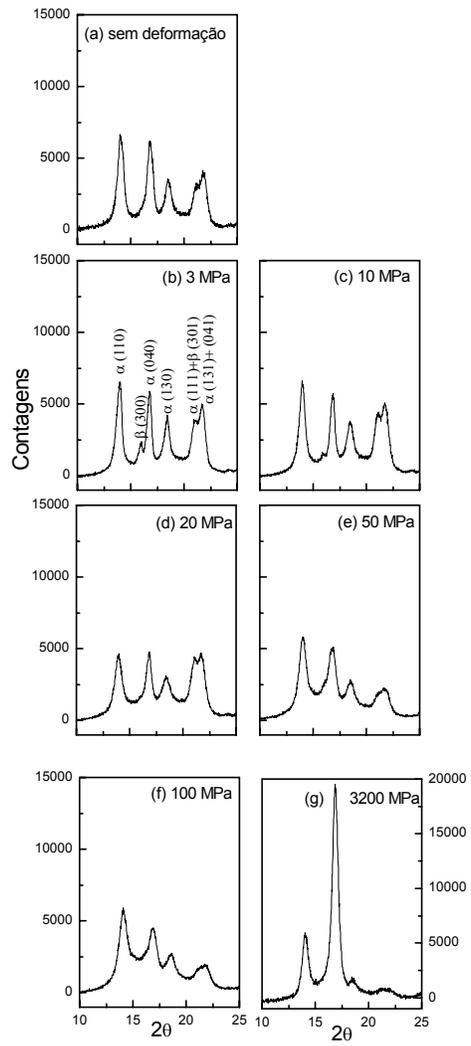


Figura 40. Padrão de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f), 3200 MPa (g), referente ao plano ZY para a geometria $\theta - 2\theta$.

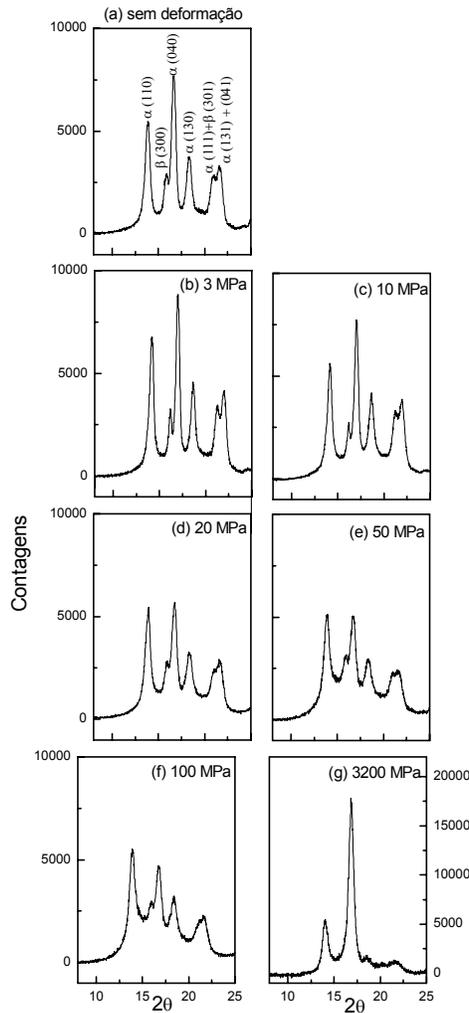


Figura 41. Padrão de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa(g) referente ao plano ZY para a geometria $\theta - 2\theta$.

Os valores de X_c , X_c^α , X_c^β encontrados nas amostras PP1 e PP2, para o plano ZY, estão descritos na Figura 42 e na Tabela 6. Os valores encontrados ao se estudar o plano ZY, são maiores do que os valores encontrados para o plano XY, tanto para as amostras PP1 quanto PP2. Isto pode ser explicado, pelo fato deste ser o plano que fica limitado pelas paredes da câmara, e desta forma, a estrutura esferulítica seria menos afetada, pois, as fibrilas que encontram-se limitadas pela parede da câmara não teriam por onde escoar, sendo menor a deformação das

mesmas neste plano. Porém, com o aumento da deformação, o limite de resistência das fibrilas são ultrapassados e observa-se a orientação do material o qual fica bem evidente para deformação por compressão de 3200 MPa. Alterações significativas no valor da X_c^β são verificadas somente para deformações a partir de 50 MPa, isto foi observado tanto para o plano XY quanto para o plano ZY. De maneira geral, podemos concluir que dos dois planos verificados até o momento, o plano ZY, é o que apresenta menor destruição dos planos cristalinos com o aumento da deformação por compressão.

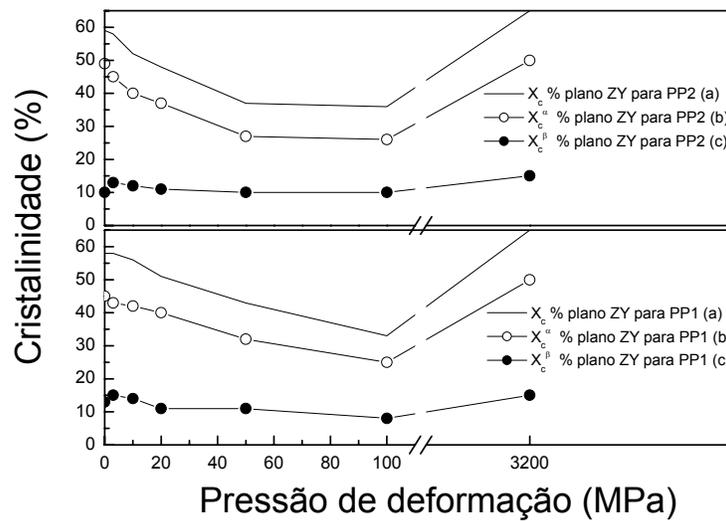


Figura 42. Gráfico do comportamento da X_c (a), X_c^α (b) e X_c^β (c), referente ao plano ZY, para as amostras PP1 e PP2.

Tabela 6. Valores de cristalinidade referente a X_c , X_c^α e X_c^β das amostras PP1 e PP2 para o plano ZY.

	Sem deform.	Def. 3 MPa	Def. 10 MPa	Def. 20 MPa	Def. 50 MPa	Def. 100 MPa	Def. 3200 MPa
% X_c PP1	58	58	56	51	43	33	65
% X_c^α PP1	45	43	42	40	32	25	50
% X_c^β PP1	13	15	14	11	11	8	15
% X_c PP2	59	58	52	48	37	36	65
% X_c^α PP2	49	45	40	37	27	26	50
% X_c^β PP2	10	13	12	11	10	10	15

Os resultados obtidos até o momento estão de acordo com os resultados de MET, onde a forte evidência da fase β , pode ser verificada na Figura 43, representada pela morfologia das lamelas radiais.

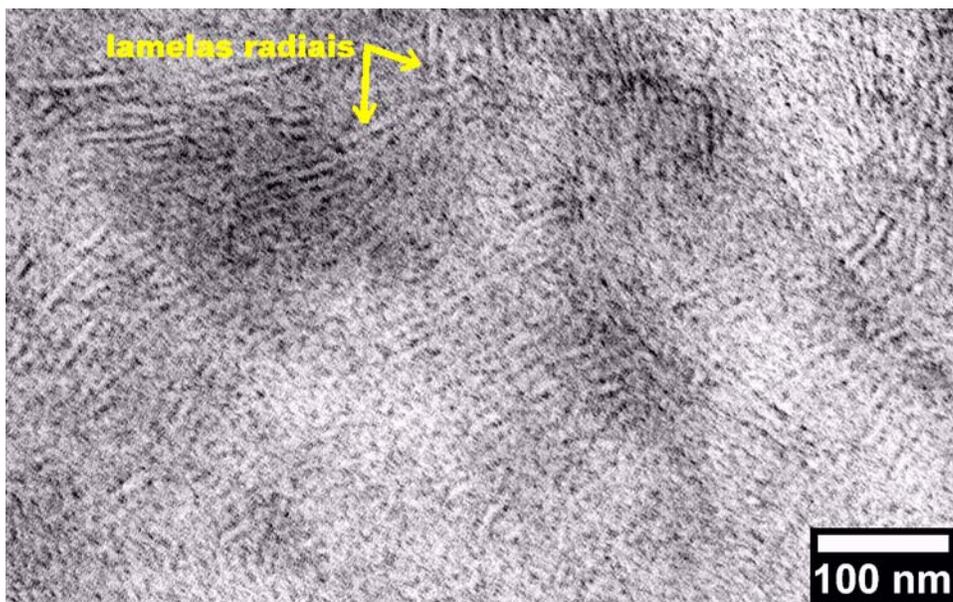


Figura 43. Morfologia das lamelas radiais, que representam a fase β , referente ao plano ZY com deformação por compressão de 3 MPa para as amostras PP1.

1.3 Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZX para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria $\theta - 2\theta$

Para o plano ZX, não foi observada a diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação por compressão. Isto é válido tanto para as amostras PP1 quanto PP2. O comportamento observado foi contrário ao verificado para os planos XY e ZY. Sendo assim, na Figura 44 e na Figura 45 verifica-se o aumento da X_c com o aumento da deformação do material. Acredita-se que este aumento deve-se a orientação do material na direção do fluxo, o que induziria uma maior cristalinidade. Desta forma, a X_c determinada para o plano ZX inclui o percentual de orientação.

Na verdade, este aumento de cristalinidade pode ser considerado como uma cristalinidade aparente, e parte da quantificação destes valores estariam relacionados a orientação preferencial do material, pois o plano ZX, refere-se à direção do fluxo. Sendo assim, é perfeitamente compreensível que os valores de cristalinidade para as amostras PP1 e PP2 obtidos para as várias deformações por compressão, sejam maiores do que os valores encontrados para os planos XY e ZY. Neste caso, as amostras PP2 apresentaram os valores de X_c ligeiramente maiores do que os valores apresentados para as amostras PP1, sendo a diferença destes valores mais significativos com o aumento da deformação. Isto pode estar relacionado com o fato do material PP2 apresentar maior viscosidade, o que poderia induzir a uma maior orientação, uma vez que a pressão de injeção e de recalque, para a produção deste molde necessita ser aproximadamente cinco e nove vezes maior, respectivamente, do que os valores de pressão de injeção e de recalque apresentados para as amostras de menor viscosidade, PP1.

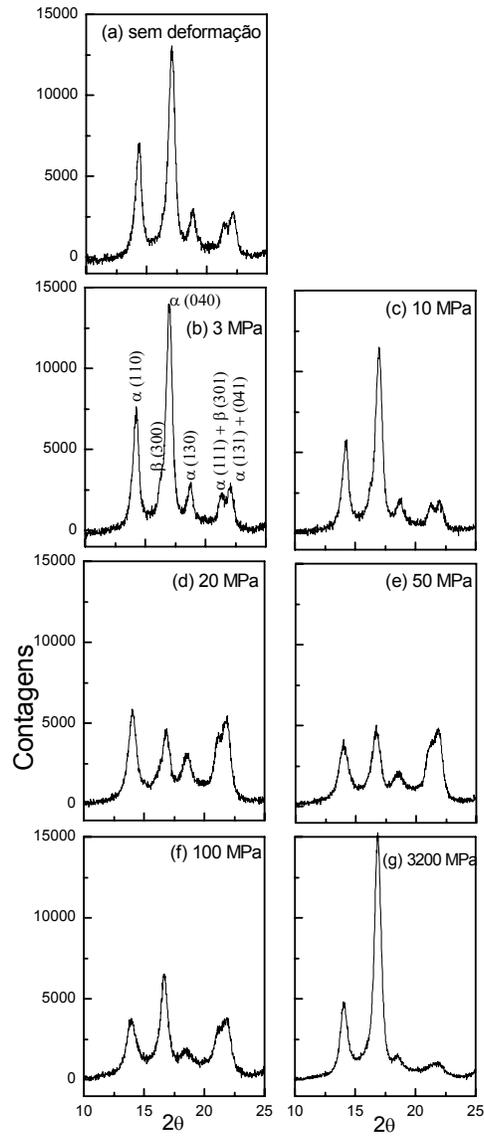


Figura 44. Padrão de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano ZX para a geometria $\theta - 2\theta$.

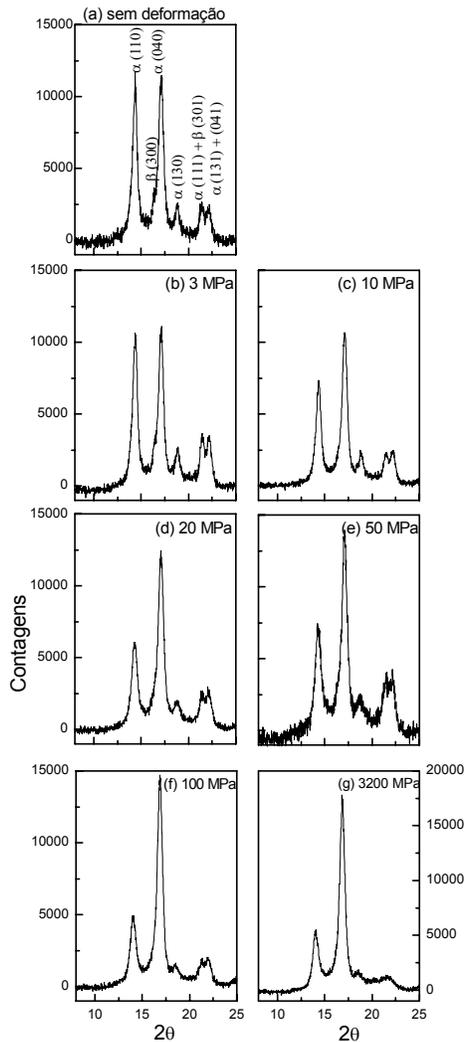


Figura 45. Padrão de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano ZX para a geometria $\theta - 2\theta$.

Para as amostras PP1 na fase α , foi observado uma orientação para o plano (040) até 10 MPa. Para deformações por compressão de 20, 50 e 100 MPa, este plano manteve-se estável, porém quando deformado com 3200 MPa este plano voltou a definir uma orientação preferencial, como mostra a Figura 44. Contudo, esta não foi a única família de planos a mostrar uma orientação com aumento da deformação. A partir de 20 MPa de deformação até 100 MPa, observa-se a diminuição das intensidades relativas da fase α nas reflexões cristalinas (110) em 14° , seguido do

aumento das intensidades relativas das reflexões cristalinas (111) (fase α) + (301) (fase β) em 21° e (131)+(041) (fase α) em 22° o qual tende a diminuir, somente para amostras deformadas com 3200 MPa. Ao verificarmos os valores de X_c^α , observa-se que estes apresentam pouca variação no intervalo de 20 a 100 MPa, mesmo após a visível diminuição das intensidades relativas da fase α nas reflexões cristalinas (110). Isto pode ser explicado pelo aumento da contribuição das reflexões cristalinas (111) (fase α) + (301) (fase β) em 21° e (131)+(041) (fase α) em 22° , provavelmente em função dos mecanismos de deformação e deslizamento.

Para as amostras PP2, na fase α , foi observado o aumento das reflexões cristalinas nos planos (110) e (040). Porém, as reflexões cristalinas (110), passam a ser afetadas para as amostras deformadas com 20, 50, 100 e 3200 MPa. Já as reflexões cristalinas (040), se apresentam estáveis até 10 MPa de deformação e começam a definir uma orientação preferencial para as amostras deformadas a partir de 20MPa.

O comportamento encontrado para ambas as amostras na fase α , ao se estudar o plano ZX, é muito similar, pois tanto nas amostras PP1 quanto PP2 observa-se que os valores de X_c^α , são consideravelmente maiores a partir de 20 MPa de deformação, confirmando a orientação cristalina do material na direção do fluxo. Este aumento torna evidente a texturização do material, neste plano. Além disso, tanto na Figura 44 quanto na Figura 45, podemos verificar a orientação da fase α para as reflexões cristalinas comentadas acima.

Ao se estudar o plano ZX, foi observado um pequeno aumento nas reflexões cristalinas (300) em 16° , para a fase β em 3 MPa de deformação. A partir de 10 MPa, observa-se o gradativo desaparecimento desta fase com o aumento da deformação. Ao se avaliar os valores de cristalinidade obtidos para esta fase, verifica-se que eles são bem maiores que os encontrados para o plano XY e ZY. Isto já era esperado, pois como comentado anteriormente o plano ZX, refere-se a direção do fluxo. Sendo assim, é compreensível que os valores de cristalinidade para as amostras PP1 e PP2 obtidos para as várias taxas de compressão, sejam maiores do que os valores encontrados para os planos XY e ZY, porém a partir de 20MPa de deformação estes

valores tendem a se aproximar muito dos valores obtidos para o plano ZY. Isto é válido tanto para as amostras PP1 quanto PP2. Além disso, segundo Elyashovich [151], a fase β , consiste basicamente de cristalitos de cadeias estendidas, com uma maior quantidade de cadeias contínuas interconectando as regiões amorfas e cristalinas. Desta forma, esta fase apresentará maior ductilidade inerente e resistência superior, quando comparado com a fase α .

Na Figura 46 e na Tabela 7, encontram-se descritos os valores de X_c , X_c^α e X_c^β para o plano ZX nas amostras PP1 e PP2.

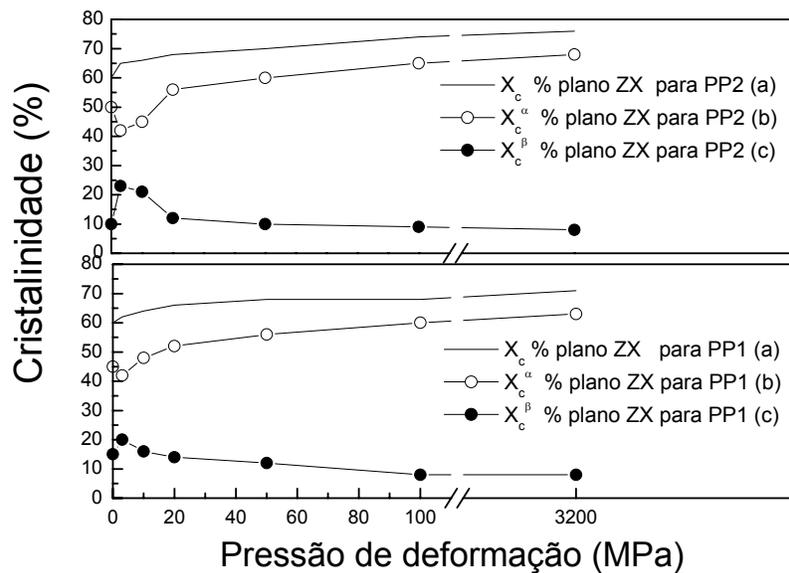


Figura 46. Gráfico do comportamento da X_c (a), X_c^α (b) e X_c^β (c), referente ao plano ZX, para as amostras PP1 e PP2.

Tabela 7. Valores de cristalinidade referente a X_c , X_c^α e X_c^β , nas amostras PP1 e PP2 para o plano ZX.

	Sem deform.	Def. 3 MPa	Def. 10 MPa	Def. 20 MPa	Def. 50 MPa	Def. 100 MPa	Def. 3200 MPa
% X_c PP1	60	62	64	66	68	68	71
% X_c^α PP1	45	42	48	52	56	60	63
% X_c^β PP1	15	20	16	14	12	8	8
% X_c PP2	60	65	66	68	70	74	76
% X_c^α PP2	50	42	45	56	60	65	68
% X_c^β PP2	10	23	21	12	10	9	8

Na Figura 47 e na Figura 48 podemos comparar mais facilmente o comportamento dos três planos, XY, ZY e ZX para as amostras PP1 e PP2 para uma geometria $\theta - 2\theta$. Dos três planos analisados, o plano XY, foi o que apresentou maior modificação com relação as fases cristalinas α e β , com o aumento da deformação por compressão. Acredita-se que o aumento da deformação levaria a fragmentação e/ou empilhamentos lamelares como pode ser observado na Figura 80 (b) e (d) e na Figura 81 (a) e (b) de MET.

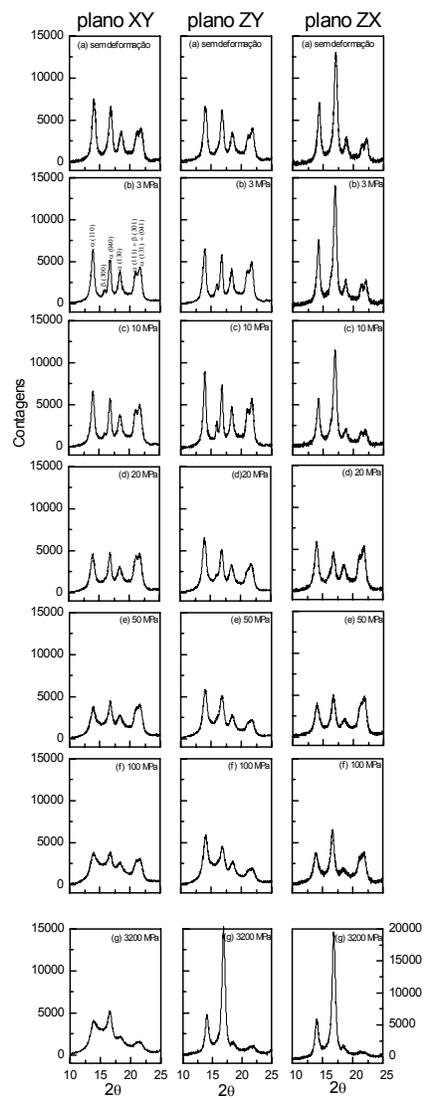


Figura 47. Padrões de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente aos planos XY, ZY e ZX para a geometria $\theta - 2\theta$.

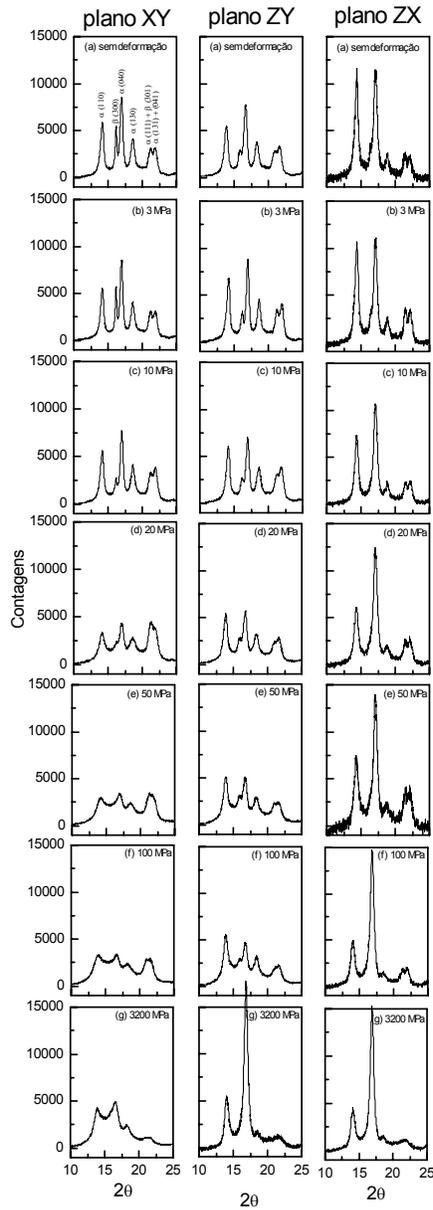


Figura 48. Padrões de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente aos planos XY, ZY e ZX para a geometria $\theta - 2\theta$.

Na Figura 47 e na Figura 48 podemos verificar a visível orientação preferencial no plano ZX, onde a X_c determinada para este plano inclui o percentual de orientação. Para contornar este problema, foram realizadas medidas de WAXD para os planos XY e ZY utilizando a geometria de

Debye Scherrer onde foi possível observar todos os planos no volume iluminado e não apenas os planos paralelos a superfície da amostra. Os resultados para esta geometria serão discutidos a seguir.

1.4 Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano XY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria de Debye Scherrer

Na Figura 49 e na Figura 50, podemos verificar os padrões de difração para o plano XY para as amostras PP1 e PP2, respectivamente. O valor percentual da X_c , X_c^α , X_c^β para estas amostras estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de cristalinidade referente a X_c , X_c^α e X_c^β , nas amostras PP1 e PP2 para o plano XY.

	Sem deform.	Def. 3 MPa	Def. 10 MPa	Def. 20 MPa	Def. 50 MPa	Def. 100 MPa	Def. 3200 MPa
% X_c PP1	56	55	54	48	35	30	29
% X_c^α PP1	42	40	40	34	25	24	24
% X_c^β PP1	14	15	14	14	10	6	5
% X_c PP2	56	55	53	50	40	31	30
% X_c^α PP2	37	35	34	34	28	22	22
% X_c^β PP2	19	20	19	16	12	9	8

O comportamento encontrado para ambas as amostras na fase α , ao estudar o plano XY, foram muito similares, onde foi observada a diminuição da X_c^α com aumento da deformação, tal como mostra a Figura 51. Este comportamento é também muito semelhante ao obtido pela geometria $\theta - 2\theta$. Porém, para a fase β ao se estudar o comportamento das reflexões cristalinas no plano XY para a geometria Debye Scherrer, o que se observou foi um pequeno aumento das reflexões cristalinas (300) em 16° , em 3 MPa de deformação, e uma pequena diminuição das intensidades relativas desta fase nas reflexões cristalinas (300) para 10 MPa de deformação

seguido da diminuição gradativa das intensidades relativas das reflexões cristalinas (301) em 21° até 3200 MPa de deformação. Os valores de X_c^β , são muito similares aos da amostra PP1 e ligeiramente maiores para as amostras PP2 quando comparados com a geometria $\theta - 2\theta$.

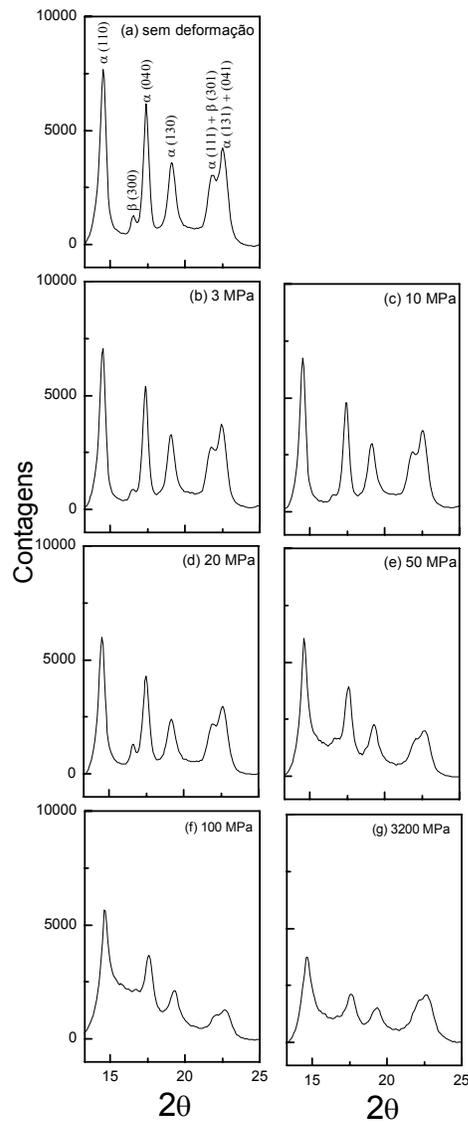


Figura 49. Padrão de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano XY para a geometria de Debye Scherrer.

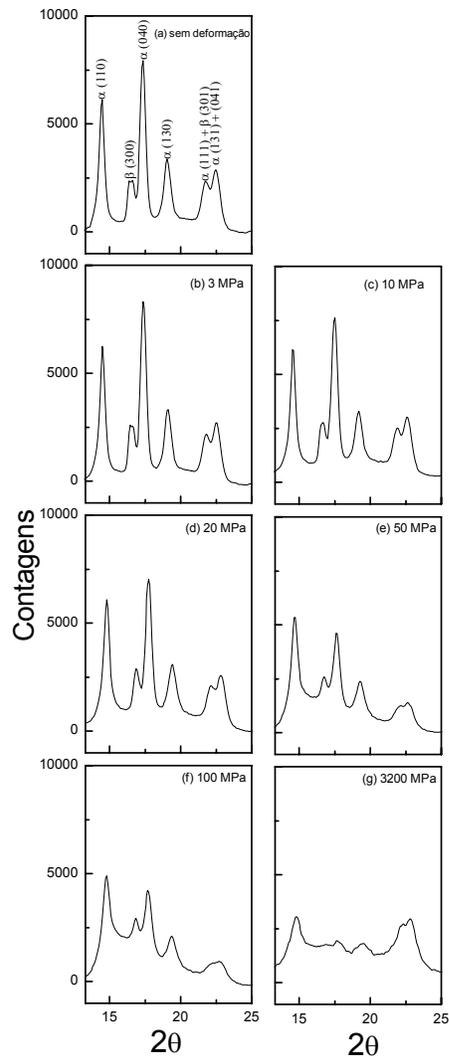


Figura 50. Padrão de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa (g), referente ao plano XY para a geometria de Debye Scherrer.

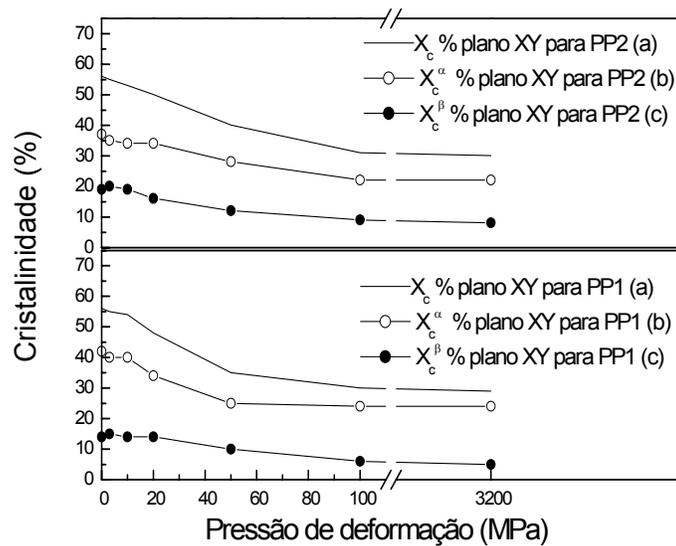


Figura 51. Gráfico do comportamento da X_c (a), X_c^α (b) e X_c^β (c), referente ao plano XY, para as amostras PP1 e PP2.

1.5 Verificação do comportamento da cristalinidade relativa para o plano ZY para as amostras PP1 e PP2 utilizando a geometria de Debye Scherrer

Na Figura 52 e na Figura 53 podemos verificar a diminuição da cristalinidade com o aumento da deformação nos padrões de difração. O comportamento verificado ao se estudar o plano ZY nesta geometria foi semelhante ao verificado para o plano XY para ambas amostras, quando deformadas até 20 MPa, tanto para a fase α quanto para a fase β . Os valores de X_c , X_c^α e X_c^β encontram-se graficados na Figura 54 e descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de cristalinidade referente a X_c , X_c^α e X_c^β , nas amostras PP1 e PP2 para o plano ZY.

	Sem deform.	Def. 3 MPa	Def. 10 MPa	Def. 20 MPa
% X_c PP1	56	56	53	43
% X_c^α PP1	39	38	38	28
% X_c^β PP1	17	18	15	15
% X_c PP2	58	57	50	42
% X_c^α PP2	40	38	36	31
% X_c^β PP2	18	19	14	11

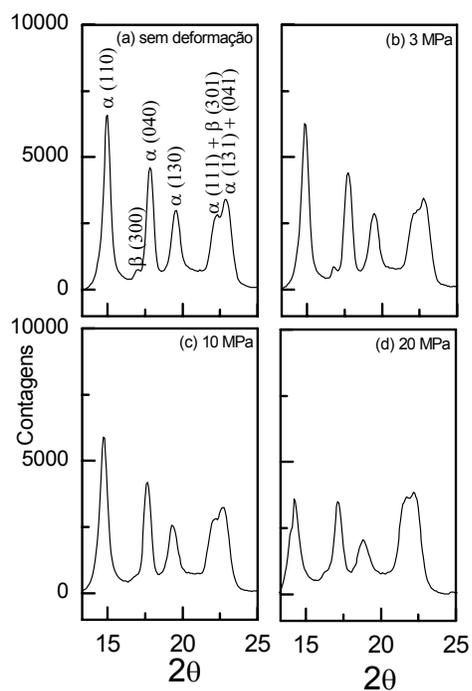


Figura 52. Padrão de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), referente ao plano ZY para a geometria de Debye Scherrer.

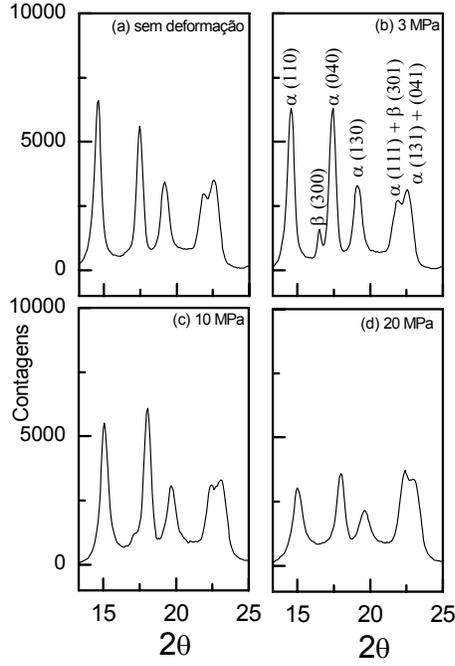


Figura 53. Padrão de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), referente ao plano ZY para a geometria de Debye Scherrer.

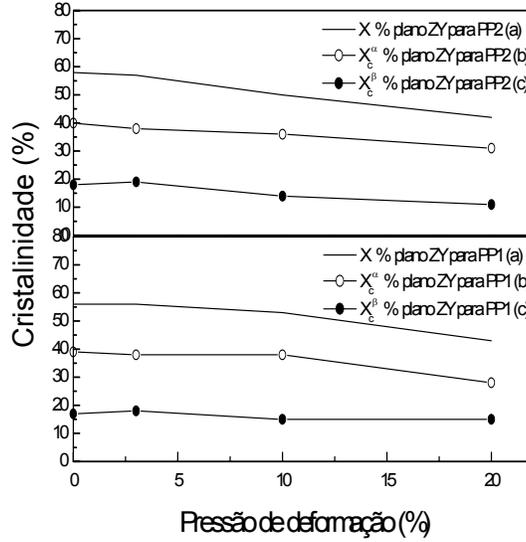


Figura 54. Gráfico do comportamento de X_c (a), X_c^α (b) e X_c^β (c), referente ao plano ZY, para as amostras PP1 e PP2.

Na Figura 47 e na Figura 48 foi verificado o comportamento dos planos XY, ZX e ZY para as amostras PP1 e PP2, respectivamente, para a geometria $\theta - 2\theta$. Da mesma forma, na Figura 55 e na Figura 56 podemos verificar o comportamento dos planos XY e ZX para as amostras PP1 e PP2, na geometria de Debye Scherrer.

Vale salientar que a discussão realizada anteriormente para a geometria $\theta - 2\theta$ com relação ao comportamento das amostras PP1 e PP2 é válida também para a geometria de Debye Scherrer.

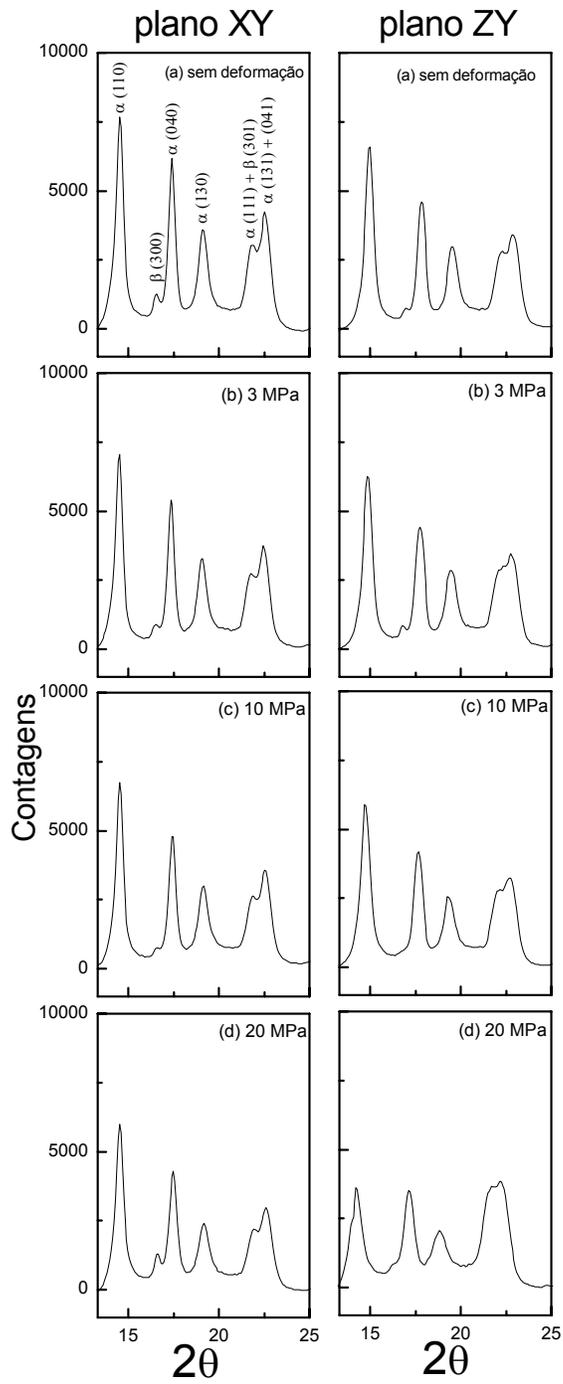


Figura 55. Padrões de difração para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d), referente aos planos XY e ZY para a geometria de Debye Scherrer.

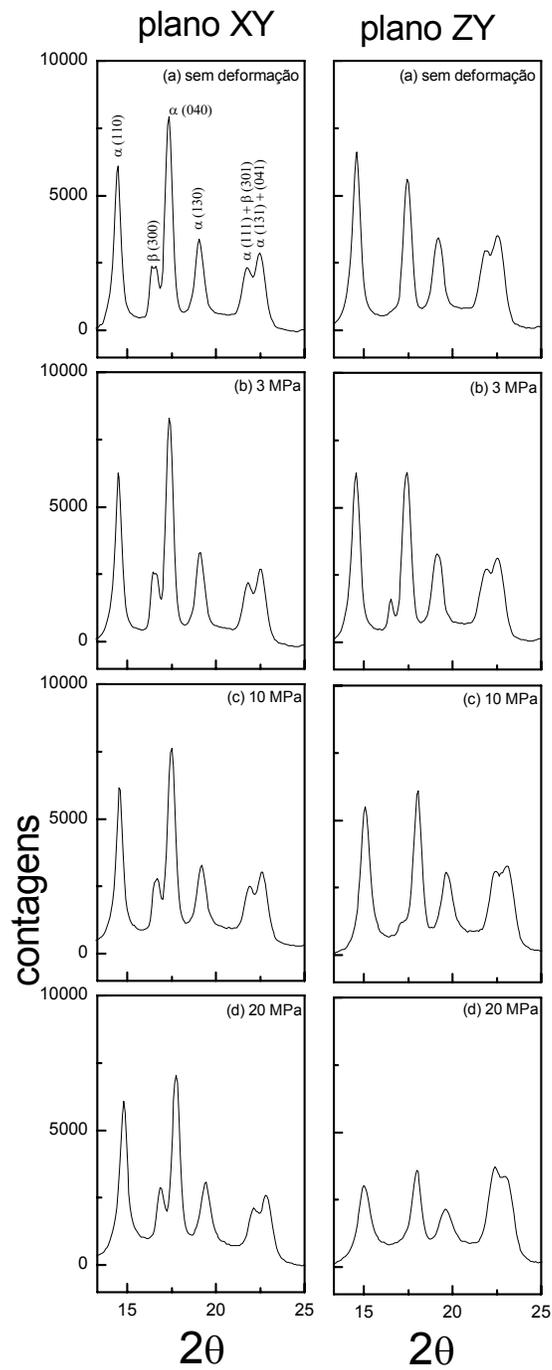


Figura 56. Padrões de difração para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d), referente aos planos XY e ZY para a geometria de Debye Scherrer.

2. Determinação da espessura lamelar do i-PP via espalhamento de raios-X

Como comentado anteriormente, o período longo lamelar, L foi definido como a distância média entre duas lamelas vizinhas (lamela mãe, lamela filha ou ambas) o qual é formado pela soma do período cristalino mais o amorfo, definido pela Equação 27 [129]. Neste caso, L foi obtido a partir do q_{\max} através do gráfico $I(q)q^2 \times q$, ao longo dos planos iluminados XY e ZY.

Muitos autores consideram que a espessura lamelar do cristal, d_c e a espessura da camada amorfa, d_a , pode ser calculada pela multiplicação do período longo, L , com a fração cristalina, X_c [126, 132, 152, 153, 154]. Isto é válido para o modelo de duas fases, desde que se tenha disponível a cristalinidade X_c , que neste caso foi obtida via ajustes matemáticos realizados a partir dos dados experimentais de WAXD [132]. O cálculo destas espessuras estão de acordo com a Equação 42 e a Equação 43, comentadas anteriormente.

Na discussão a seguir, na Figura 57, Figura 58, Figura 60 e Figura 61, podemos verificar o perfil de espalhamento correspondentes ao plano XY das amostras sem deformação (a), e das amostras deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200MPa (g), para as amostras PP1 e PP2, respectivamente. Na Figura 63 e na Figura 66, podemos verificar o perfil de espalhamento das amostras PP1 e PP2 sem deformação e deformadas para compressões de 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), correspondentes ao plano ZY. Os valores de L , d_c , e d_a , obtidos para as amostras PP1 e PP2 estão apresentados na Figura 62 e na Figura 67 para os planos XY e ZY, respectivamente.

2.1. Verificação da espessura lamelar no plano iluminado XY para as amostras PP1 e PP2

O perfil de espalhamento das medidas de SAXS foram obtidos ao longo das direções X e Y, sendo que a área iluminada é definida pelo plano XY como pode ser verificado na Figura 20 (a).

Na Figura 57(a-f), podemos verificar uma significativa diminuição do perfil de espalhamento em torno do eixo azimutal para as amostras deformadas entre 20 a 3200 MPa. Já na Figura 58 (a-

d), podemos observar que o espalhamento para o feixe incidente na direção XY é maior na direção de fluxo (sentido Y) que na direção limitada pela câmara (sentido X), onde se observa que o perfil de espalhamento é isotrópico e anisotrópico para as amostras PP1 e PP2, respectivamente.

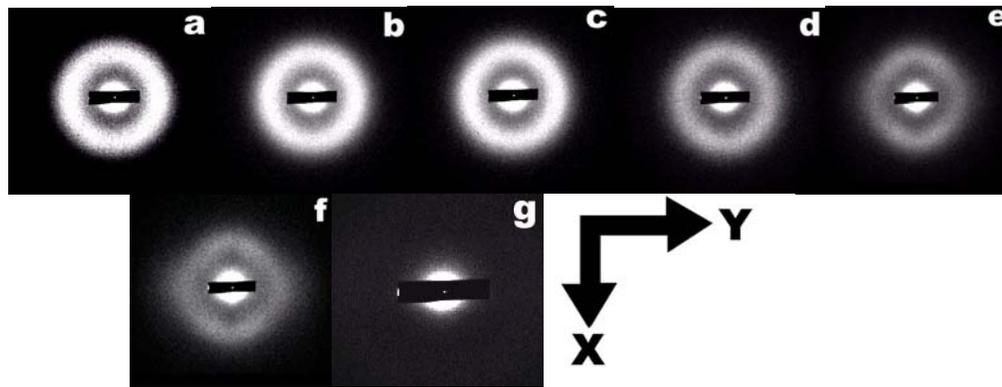


Figura 57. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa(g) referente ao plano iluminado XY

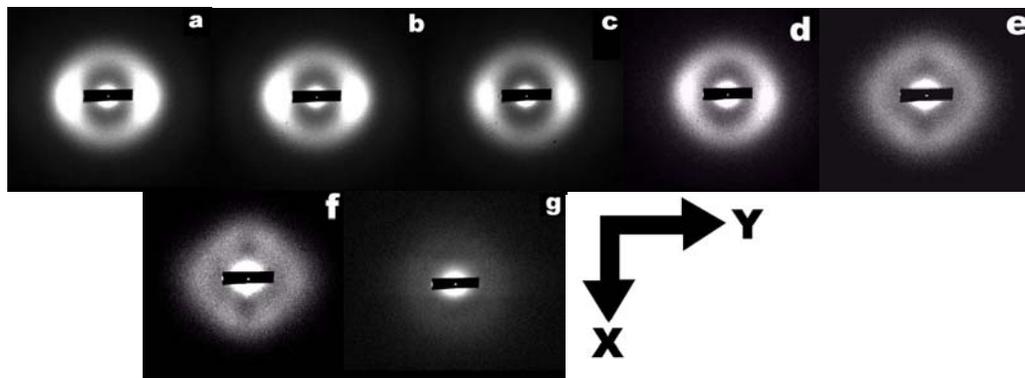


Figura 58. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa(g) referente ao plano iluminado XY.

Os diferentes perfis isotrópicos e anisotrópicos observados na Figura 57 (a-d) e na Figura 58 (a-d), respectivamente, podem estar relacionados com os parâmetros de injeção. Foi reportado [155], que a temperatura do fundido, o tempo de injeção, a pressão de injeção, a temperatura do molde e a velocidade de injeção influenciaram significativamente nas propriedades mecânicas do

moldado [57,69,71]. Porém, com o aumento da deformação, Figura 57 (d-g) e Figura 58 (e-g) observa-se que o plano iluminado XY, mostra uma diminuição das intensidades espalhadas, sendo este espalhamento gradualmente estendido em torno do eixo azimutal em deformações por compressão maiores que 20 MPa, indicando uma provável diminuição do alinhamento lamelar paralelo à direção de compressão (sentido Z). Na Tabela 2, podemos verificar que a pressão de injeção utilizada para as amostras PP2 são consideravelmente maiores que os valores utilizados para as amostras PP1. Esta variação na pressão de injeção e de recalque, contribuem para uma melhor definição da estrutura *shishkebab* [69].

A estrutura *kebabs*, é o esqueleto principal da camada superficial, como pode ser verificado no modelo proposto por Kalay e Bevis [71] na Figura 13, sendo esta estrutura perpendicular à direção de injeção (direção de fluxo), que dificulta a rotação das lamelas na direção de fluxo, e conseqüentemente o desdobramento da cadeia molecular. A existência da estrutura *shish* torna isto mais difícil.

Esta estrutura foi identificada no presente trabalho para as amostras PP2 sem deformação, como mostra a Figura 59. A espessura da estrutura *shish* foi de aproximadamente 458 nm o que está de acordo com a literatura, onde se encontra valores na ordem de 500- 700 nm [71].

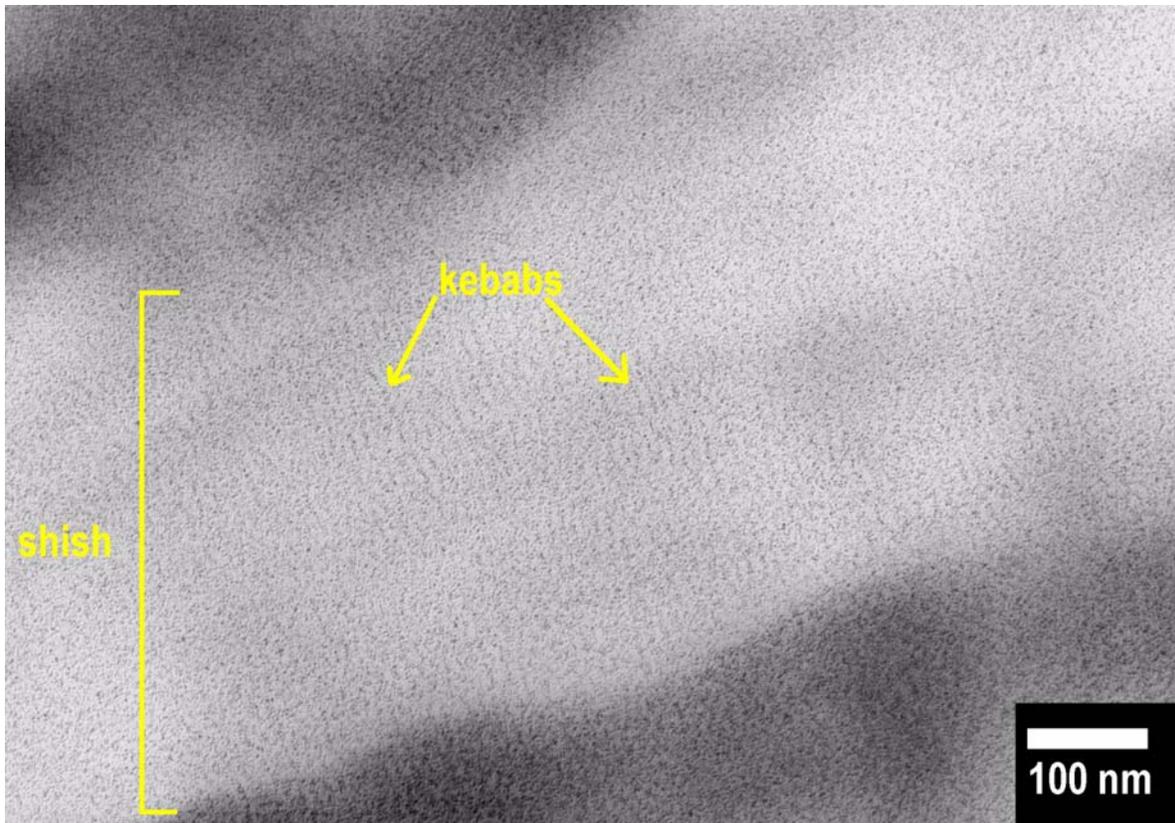


Figura 59. Estrutura *shishkebab*, identificada nas amostras PP2 não deformada.

De acordo com a literatura [72], foi confirmado que os responsáveis pela formação da estrutura da camada superficial, são as forças de cisalhamento que ocorrem durante a injeção do molde. Estas forças, contribuem significativamente para a cristalização fibrilar, como pode ser confirmado na Figura 59.

A elevação de temperatura influenciada pelo fluxo resulta em um L maior para PP2 do que para PP1. Porém em ambas amostras se verifica a diminuição do período longo com o aumento da deformação, bem como a diminuição da d_c seguida pelo aumento da d_a , como mostra a Figura 60, Figura 61 e a Figura 62.

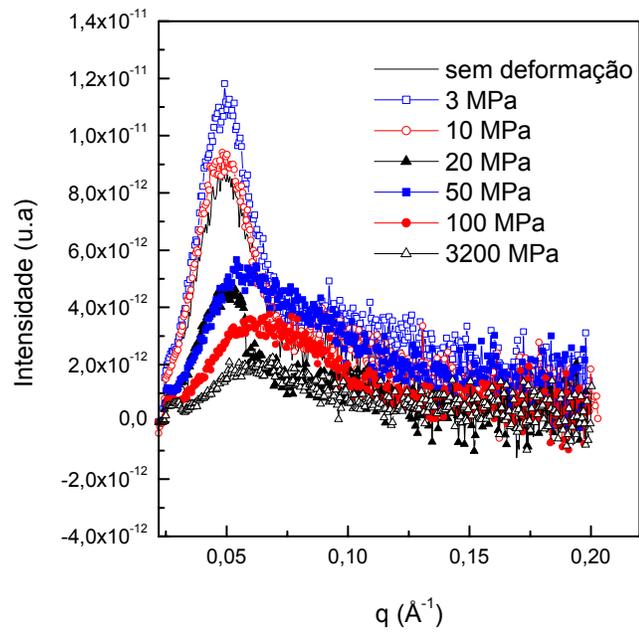


Figura 60. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa(g) referente ao plano iluminado XY.

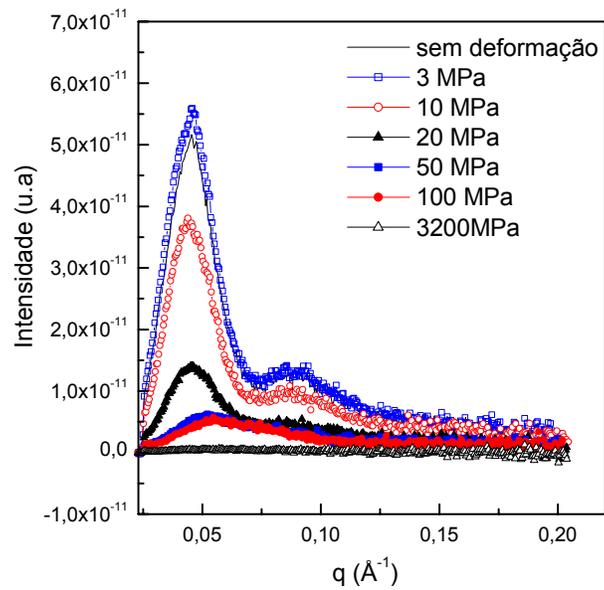


Figura 61. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d), 50MPa (e), 100 MPa (f) e 3200 MPa(g) referente ao plano iluminado XY.

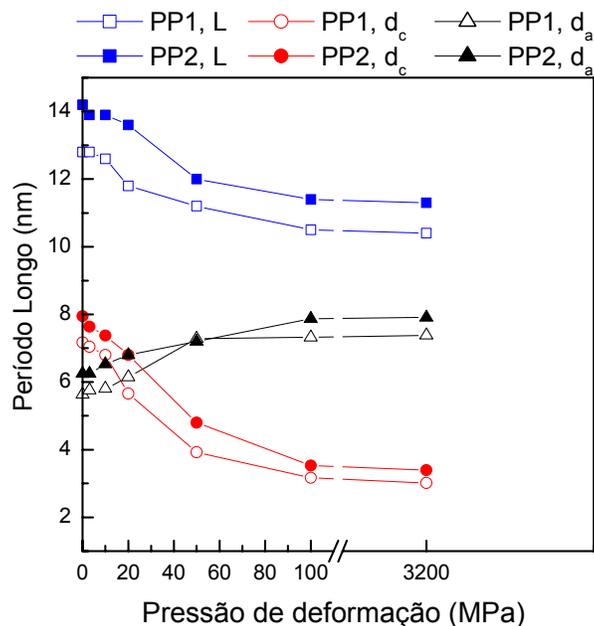


Figura 62. Valores do período longo (L), da espessura lamelar do cristal (d_c) e da espessura da camada amorfa (d_a), *versus* pressão de deformação (MPa), para as amostras PP1 e PP2 no plano iluminado XY.

O fato de os valores obtidos para o L, d_c e d_a nas amostras PP1 serem menores que os valores encontrados para as amostras PP2, pode ser explicado pelo fato de que a morfologia lamelar das camadas superficial e central, é influenciada pela temperatura do molde. As mudanças dos parâmetros morfológicos como d_c e d_a podem ser explicadas pelas condições de resfriamento do fundido durante a injeção. O aumento dos entrelaçamentos da cadeia devido a maior massa molar, pode aumentar o tempo de cristalização, o que levará a uma maior espessura lamelar [126], como foi observado para as amostras PP2. Além disso, para as amostras deformadas, acredita-se que a diminuição da d_c venha contribuir para um maior cisalhamento lamelar em especial para as amostras PP1, pois estas apresentam menor d_c que as amostras PP2.

O perfil de espalhamento das intensidades obtidas a partir dos dados experimentais de SAXS, para as amostras PP1 e PP2, no plano iluminado XY, são considerados reduzidos quando comparados com deformações de compressão menores. Neste trabalho foi observado, para as amostras PP2, a diminuição do L, que passou de 14,2 para 13,9 nm em deformações de 3 MPa.

Da mesma forma, que a d_c diminui de 7,95 para 7,64 nm, porém a d_a , manteve-se constante com 6,25 nm para as amostras sem deformação e deformadas com 3 MPa. Isto confirma os resultados apresentados na literatura [8], onde foi verificado que para deformação por compressão uniaxial o deslizamento interlamelar da região amorfa, é o mecanismo de deformação inicialmente mais fácil para baixas deformações, enquanto que os deslizamentos das camadas amorfas encontram-se dificultados devido ao aumento das moléculas de ligação, o que contribui para intensificar os mecanismos de deslizamento de cadeias.

Os valores obtidos para d_c e para d_a através das medidas de SAXS para as amostras PP1 e PP2, estão de acordo com os resultados verificados para WAXD. Neste caso, observou-se o aumento da contribuição amorfa com aumento da deformação, evidenciado pelo alargamento da largura a meia altura das reflexões cristalinas, o que confere com os resultados de SAXS onde se observou o aumento da d_a . A diminuição da d_c , foi verificada com o aumento da deformação, o que está de acordo com a diminuição do percentual de cristalinidade obtido através de ajustes matemáticos realizados a partir dos dados experimentais de WAXD.

As mudanças observadas no perfil de espalhamento de SAXS, indicam que o processo de deformação pelos mecanismos de deslizamento foi completado para compressões maiores, provavelmente devido a atividade de mecanismos de deformação como cisalhamento e deslizamento interlamelar, uma vez que os padrões de espalhamento típicos para lamelas organizadas praticamente desaparecem para deformações de 3200 MPa. Neste caso, espera-se que ocorra a fragmentação das lamelas em pequenos blocos, o que pode ser observado na Figura 80 (b) e (d) e na Figura 81 (a) e (b) de MET.

Acredita-se que o aumento da deformação levaria a fragmentação e/ou empilhamentos lamelares nas amostras PP1 mais facilmente que nas amostras PP2, principalmente devido a presença da estrutura *shishkebab* nas amostras PP2, que dificulta a rotação das lamelas na direção de fluxo, e conseqüentemente o desdobramento da cadeia molecular, fazendo com que as amostras PP2 apresentem maior resistência a deformação.

2.2. Verificação da espessura lamelar no plano iluminado ZY para as amostras PP1 e PP2

Neste caso, o perfil de espalhamento dos dados experimentais de SAXS, foram obtidos ao longo das direções Z e Y, sendo a área iluminada definida pelo plano ZY como pode ser verificado na Figura 20 (b).

Na Figura 63 (a-c), podemos verificar que o espalhamento iluminando o plano ZY é estendido em torno do eixo azimutal, indicando uma distribuição isotrópica, exibindo inicialmente uma morfologia esferulítica. Na Figura 63 (b-c), observa-se o enfraquecimento das intensidades espalhadas em torno do eixo azimutal com o aumento da deformação, indicando uma provável diminuição do alinhamento lamelar para as amostras PP1. Porém, para as amostras deformadas com 20 MPa, verifica-se que a intensidade espalhada apresenta um padrão de quatro pontos como mostra a Figura 63 (d), sendo a orientação deste padrão de aproximadamente 45° em relação à direção de fluxo (sentido Y).

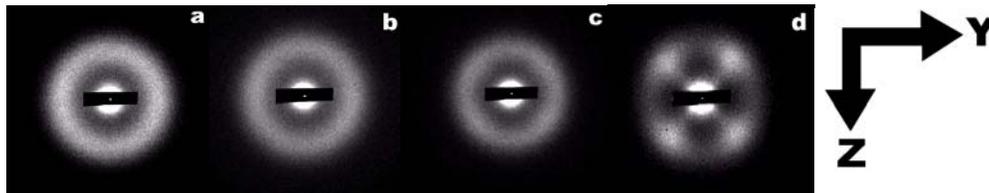


Figura 63. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d) referente ao plano iluminado ZY.

Na Figura 64 (a), podemos verificar que o espalhamento do plano iluminado ZY é ligeiramente maior na direção de fluxo (sentido Y) que na direção de compressão (sentido Z), exibindo inicialmente uma morfologia esferulítica. Com o aumento da deformação por compressão Figura 64 (b) e (c), observa-se que o espalhamento, iluminando-se o plano ZY torna-se maior na direção de fluxo (sentido Y) que na direção de compressão (sentido Z). Este perfil anisotrópico, pode estar relacionado com os parâmetros de injeção já discutidos anteriormente para o plano iluminado XY. Porém, neste caso se observa que as intensidades espalhadas apresentam um padrão de espalhamento com uma orientação de aproximadamente 7° e 10° em relação a direção de fluxo para as amostras deformadas com 3 e 10 MPa, indicando o início dos deslizamentos

lamelares perpendiculares a direção de compressão (sentido Z). Acredita-se que o início destes deslizamentos ocorra primeiro para as amostras PP2, pois devido a maior massa molar haverá um maior número de moléculas de ligação que facilitarão a formação de entrelaçamentos dentro da região amorfa, resultando em uma maior rigidez, o que por sua vez, contribuirá mais facilmente para os mecanismos de deslizamento cristalográfico.

O perfil de quatro pontas para as amostras PP2 também é determinado para as amostras deformadas com 20 MPa, como pode ser verificado na Figura 64(d). Neste caso, as intensidades espalhadas apresentam um padrão de espalhamento com uma orientação de aproximadamente 50° em relação a direção de fluxo (sentido Y).

De acordo com a literatura [81], a origem dos padrões de quatro pontos são lamelas que sofrem dobramento em resposta a deformação. Acredita-se que o fraco espalhamento do padrão de quatro pontos para as amostras PP1, surge a partir da fragmentação de blocos lamelares devido as fortes transformações morfológicas. As amostras PP2, exibem o desenvolvimento do padrão de quatro pontos mais intenso, indicando a maior resistência à deformação do que o PP1. Isto foi atribuído a um maior número de moléculas de ligação e um maior grau de entrelaçamentos com a região amorfa, efeito direto da massa molar. Sendo assim, acredita-se que a formação do padrão de quatro pontos é relativamente mais fácil nas amostras PP2 que nas amostras PP1. Isto sugere um alto grau de limitação para rotação das lamelas devido a presença das estruturas *shishkebab*, já discutidas anteriormente.

Na Figura 64 (d) a baixa intensidade espalhada com o aumento da deformação ao longo da direção de fluxo e ao longo da direção de compressão, indicam a ausência de lamelas que estejam alinhadas perpendicularmente a direção fluxo e compressão. Neste caso, se observa uma orientação lamelar de 45° e 50° para as amostras PP1 e PP2, respectivamente, perpendiculares a direção de fluxo e compressão.

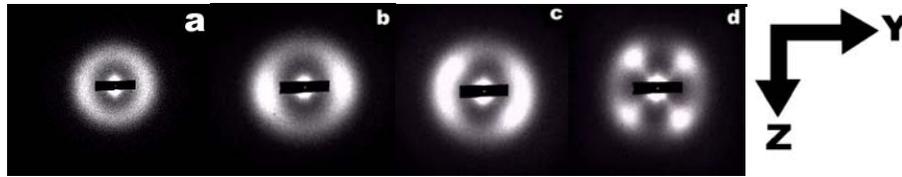


Figura 64. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d) referente ao plano iluminado ZY.

Apesar de os valores de L para as amostras PP1, serem constantes, se observa que d_c muda para valores menores, seguidos pelo aumento da d_a , indicando que as camadas lamelares e amorfas sofrem significativamente com a deformação. Já para as amostras PP2 o valor de L diminui com o aumento da deformação. Porém em ambas amostras se verifica a diminuição da d_c seguido pelo aumento da d_a , como pode ser observado na Figura 65, Figura 66 e na Figura 67.

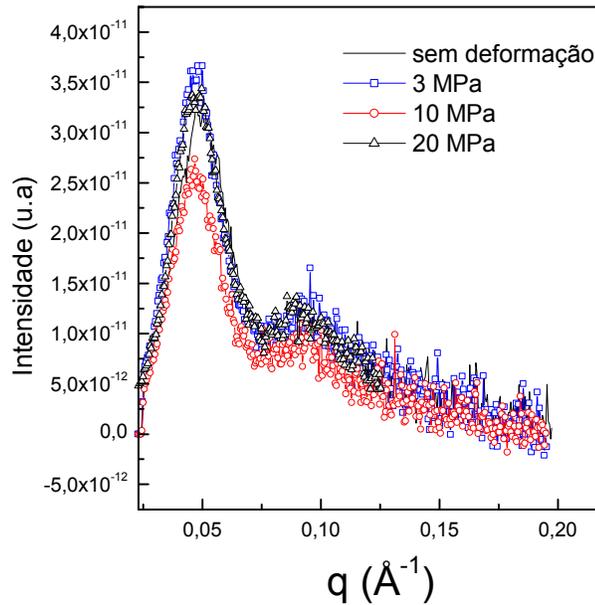


Figura 65. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP1 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d) referente ao plano iluminado ZY.

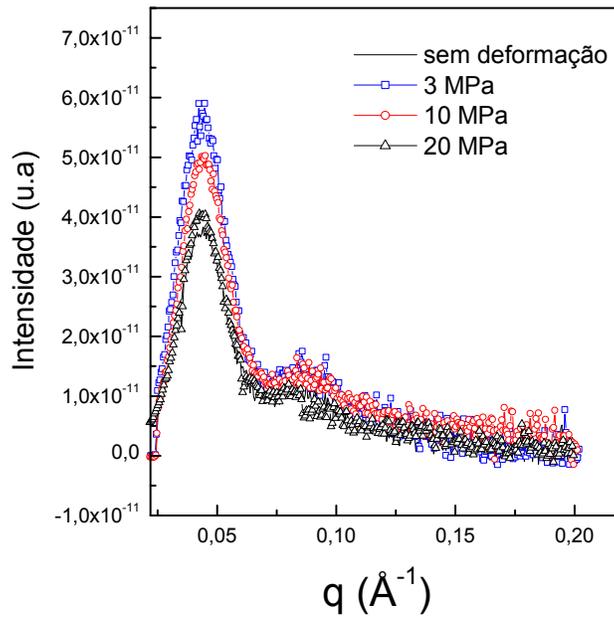


Figura 66. Perfil de espalhamento das medidas de SAXS para as amostras PP2 sem deformação (a) e deformadas com 3MPa (b), 10 MPa (c) e 20 MPa (d) referente ao plano iluminado ZY.

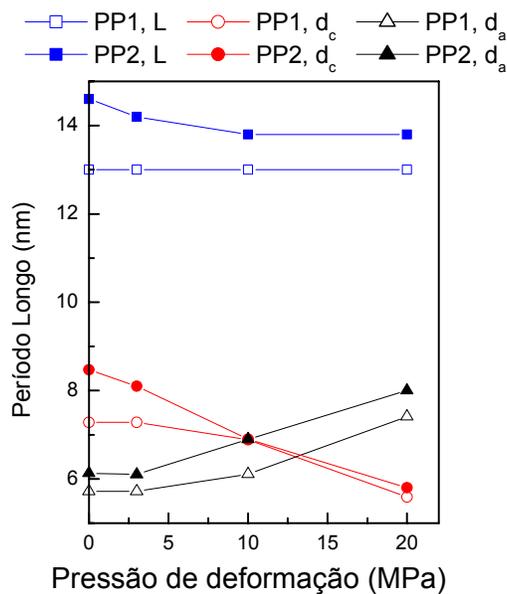


Figura 67. Valores do período longo (L), da espessura lamelar do cristal (d_c) e da espessura da camada amorfa (d_a), versus pressão de deformação (MPa), para as amostras PP1 e PP2 no plano iluminado ZY.

3. Avaliação da Morfologia Esferulítica Através da MEV

A técnica de MEV permitiu a investigação da microestrutura das amostras de polipropileno isotático antes e após a deformação. Para melhor determinação da orientação do material utilizou-se o método da rosa dos interceptos para determinar-se qualitativamente e quantitativamente a orientação. Neste estudo, somente a morfologia esferulítica foi analisada, pois infelizmente nos deparamos com a limitação da técnica de MEV, não sendo possível analisarmos a orientação em nível lamelar. Contudo, foi possível o acompanhamento da deformação da estrutura esferulítica, tão bem quanto através da MET. Para cada deformação foram obtidas imagens na escala de 10 μm , onde foi possível o acompanhamento quanto às modificações estruturais da morfologia esferulítica do material.

3.1. Avaliação da morfologia esferulítica e determinação da orientação do material a partir da rosa do interceptos para as amostras PP1 e PP2

A discussão dos resultados a seguir, será realizada a partir das amostras denominadas PP1. Contudo, estas discussões são válidas também para as amostras PP2, pois os resultados obtidos em ambas amostras foram muito similares. Sendo assim, por uma questão de simplicidade, optou-se em descrever e discutir os resultados utilizando somente as imagens de PP1.

As imagens de MEV, da Figura 68 (a) a Figura 74 (a) são mostradas na Figura 68 (b) a Figura 74 (b) como o resultado do processamento binária (apenas preto e branco) salientando as características microestruturais e apresentando sobre ela o traçado da rosa dos interceptos.

Na Figura 68 (b), observa-se que a rosa dos interceptos obtida tende a uma circunferência, não apresentando “pétalas”. Pode-se então concluir que esta amostra de i-PP não exibe nenhuma orientação preferencial, sendo o percentual do grau de orientação destas estruturas esferulíticas de 13 %.

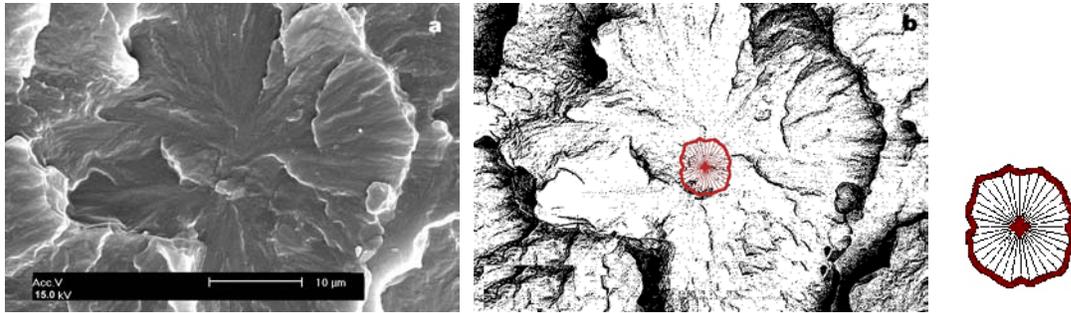


Figura 68. Amostra não deformada de i-PP. a) estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

A imagem de MEV, das amostras submetidas a deformação de 3 MPa é mostrada na Figura 69. Em vista da baixa deformação por compressão, as modificações morfológicas também serão pequenas. A Figura 69 (a) mostra a estrutura esferulítica um pouco deformada. Sendo assim, a rosa dos interceptos obtida, Figura 69 (b) torna-se um pouco deformada. Verifica-se uma estrutura parcialmente orientada, tendendo a uma rosa com duas “pétalas”. O grau de orientação obtido para esta amostra foi de 20%.

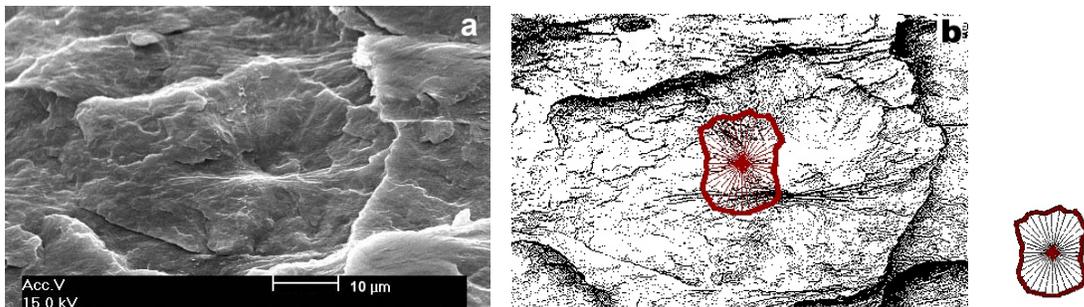


Figura 69. Amostra deformada com 3MPa de i-PP. a) estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

A Figura 70 mostra a imagem de MEV, das amostras submetidas a deformação de 10 MPa, onde é verificada, uma maior deformação na estrutura esferulítica e conseqüentemente a rosa dos interceptos apresenta uma orientação com um eixo preferencial definido entre duas pétalas, como demonstrado na Figura 70 (b). Neste caso, a quantificação do grau de orientação foi de 31%.

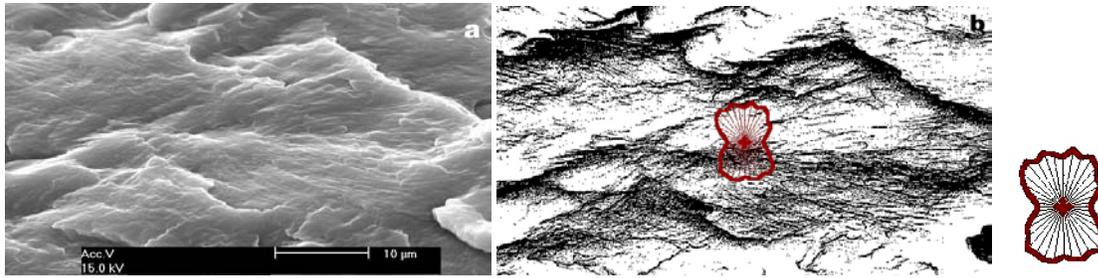


Figura 70. Amostra deformada com 10 MPa de i-PP. a) estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

Um comportamento similar foi verificado para as amostras submetidas a deformação de compressão de 20 e 50 MPa, como pode ser verificada na Figura 71 (a-b) e na Figura 72 (a-b), respectivamente. O valor obtido para o grau de orientação foi de 35% e 42% para as amostras deformadas com 20 e 50 MPa, respectivamente.

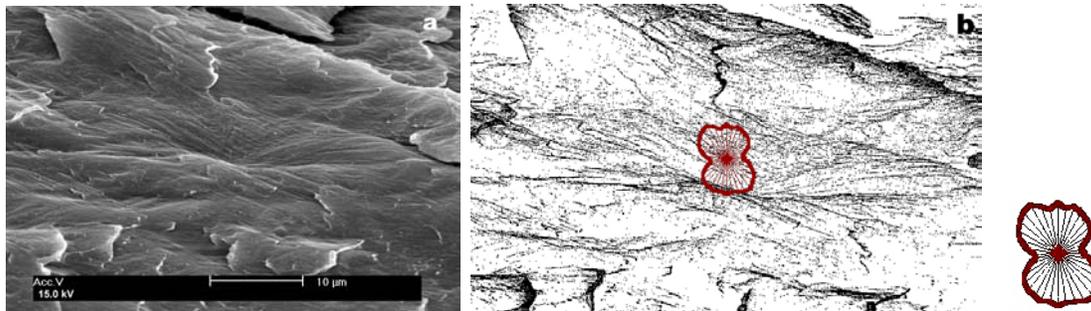


Figura 71. Amostra deformada com 20 MPa de i-PP. a) estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

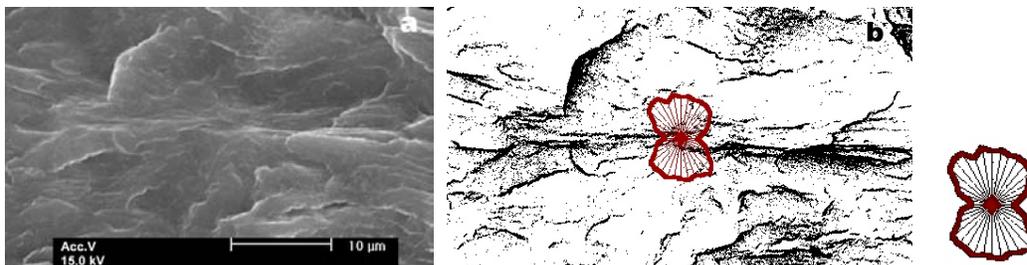


Figura 72. Amostra deformada com 50 MPa de i-PP. a) estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

Na Figura 73 (a), pode-se observar uma grande deformação com relação a estrutura esferulítica. Em vista disto, a rosa dos interceptos obtida na Figura 73 (b), mostra muito bem o eixo de orientação entre as duas pétalas, definido por uma rosa bem acinturada. Neste caso, o grau de orientação obtido foi de 65%.

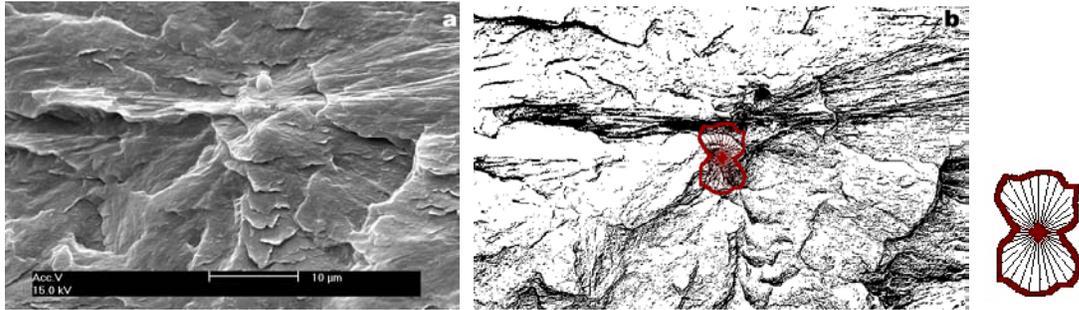


Figura 73. Amostra deformada com 100 MPa de i-PP. a)estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

A imagem de MEV, para as amostras submetidas a deformação de 3200 MPa é exibida na Figura 74 (a). Nesta imagem, verifica-se que a morfologia esferulítica inicial foi totalmente destruída, dando origem a uma estrutura fibrilar. A rosa dos interceptos obtida Figura 74 (b), mostra muito bem o eixo de orientação entre as duas pétalas, definido por uma rosa muito mais acinturada que na figura anterior. O grau de orientação obtido neste caso, foi de 72%.

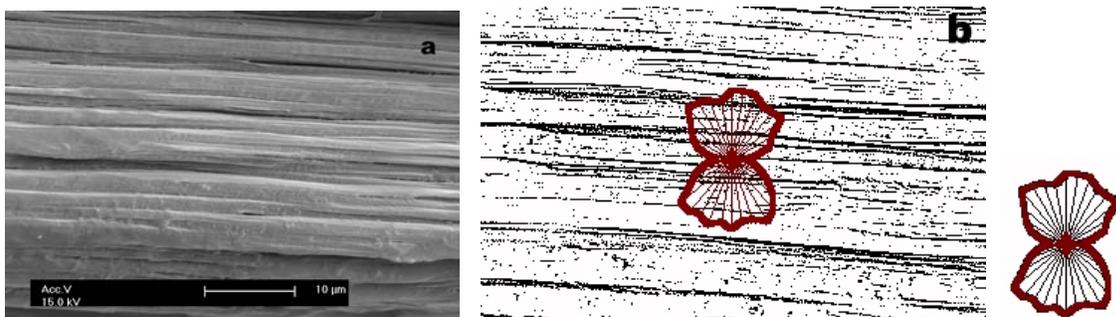


Figura 74. Amostra deformada com 3200 MPa de i-PP. a)estrutura esferulítica b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

4. Avaliação da Morfologia esferulítica e Lamelar através do MET

Da mesma forma que para a MEV, o método da rosa dos interceptos foi utilizado na MET para a determinação qualitativa e quantitativa da orientação, fornecendo informações adicionais sobre o número possível de eixos de orientação existentes no sistema de interesse. Neste caso, as amostras foram analisadas em nível esferulítico e lamelar, onde foi possível o acompanhamento em uma escala micrométrica e nanométrica quanto às modificações estruturais e morfológicas do material.

4.1 Avaliação da morfologia esferulítica e lamelar e da determinação da orientação do material a partir da rosa do interceptos para as amostras PP1 e PP2

A discussão dos resultados a seguir, será realizada a partir das amostras denominadas PP2. Optou-se em descrever e discutir os resultados utilizando somente as imagens desta amostra, pois os resultados obtidos para as amostras PP1 foram muito semelhantes aos observados em PP2. Vale salientar, que as imagens apresentadas neste capítulo referem-se aos cortes realizados no sentido paralelo ao fluxo, convencionado por sentido Y, plano ZX, pois, não foram observadas diferenças significativas com relação aos cortes realizados no sentido perpendicular ao fluxo, convencionado por sentido X.

As imagens de MET, em nível esferulítico e lamelar, das amostras sem deformação e deformadas de 3 –3200 MPa, são mostradas na Figura 75 (a-b) a Figura 80 (a-b), e Figura 81 (a). O processamento das imagens Figura 75 (c-d) a Figura 80 (c-d) e Figura 81 (b) foi o mesmo já comentado para as imagens de MEV.

Nas imagens de MET, da Figura 75 (c) a Figura 80 (c), podemos verificar o comportamento da rosa dos interceptos, obtido para as imagens referente a estrutura esferulítica do material. Neste caso, o comportamento observado foi muito semelhante ao verificado nas imagens de MEV, devido a isto, a discussão a seguir se refere somente as imagens de MET em nível lamelar. O percentual

do grau de orientação para as amostras sem deformação e deformadas com 3, 10, 20, 50 e 100MPa é descrito na Tabela 10.

Na Figura 75 (b-d), podemos observar a rosa dos interceptos obtida para as amostras sem deformação. Neste caso, a rosa dos interceptos apresenta quatro pétalas, indicando duas orientações preferenciais. Estas duas orientações preferenciais ocorrem em função da estrutura obtida, conhecida como lamelas “*cross-hatching*”, que correspondem a fase α , sendo esta a fase mais abundante. O percentual do grau de orientação obtido para estas estruturas lamelares foi de 18%.

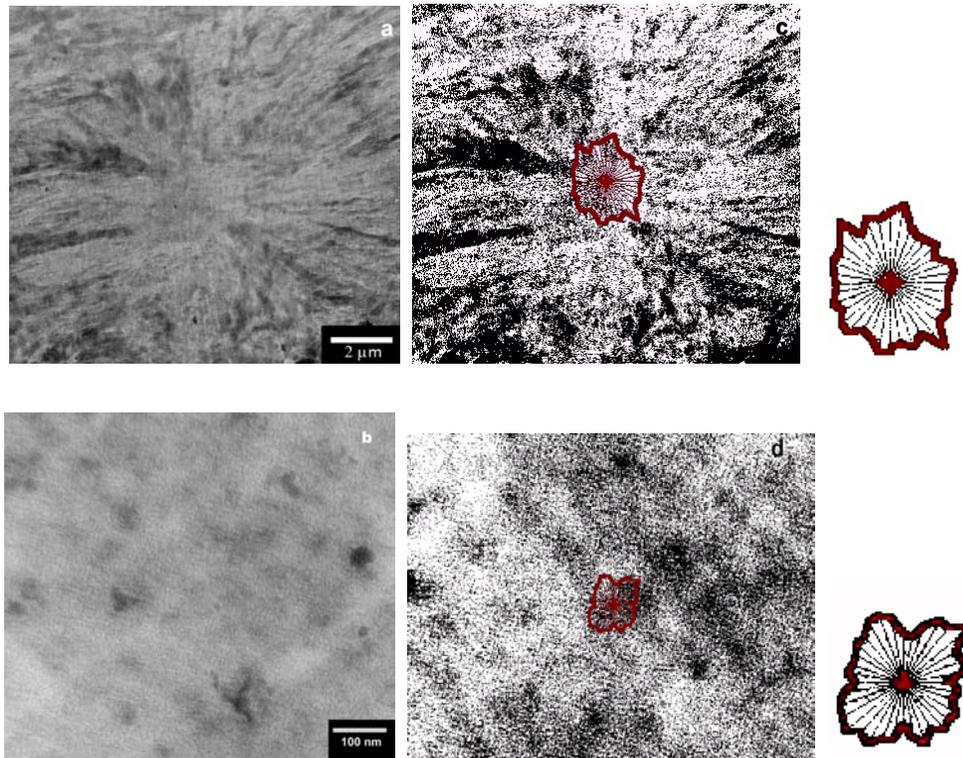


Figura 75. Amostra não deformada de i-PP. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos.

Na Figura 76 (b-d), são mostradas as imagens de MET, em nível lamelar das amostras submetidas a deformação de 3 MPa. Neste caso, a rosa dos interceptos apresentou somente duas pétalas, Figura 76 (d), caracterizando assim, a redução das lamelas “*cross-hatched*”. O grau de orientação foi de 35%.

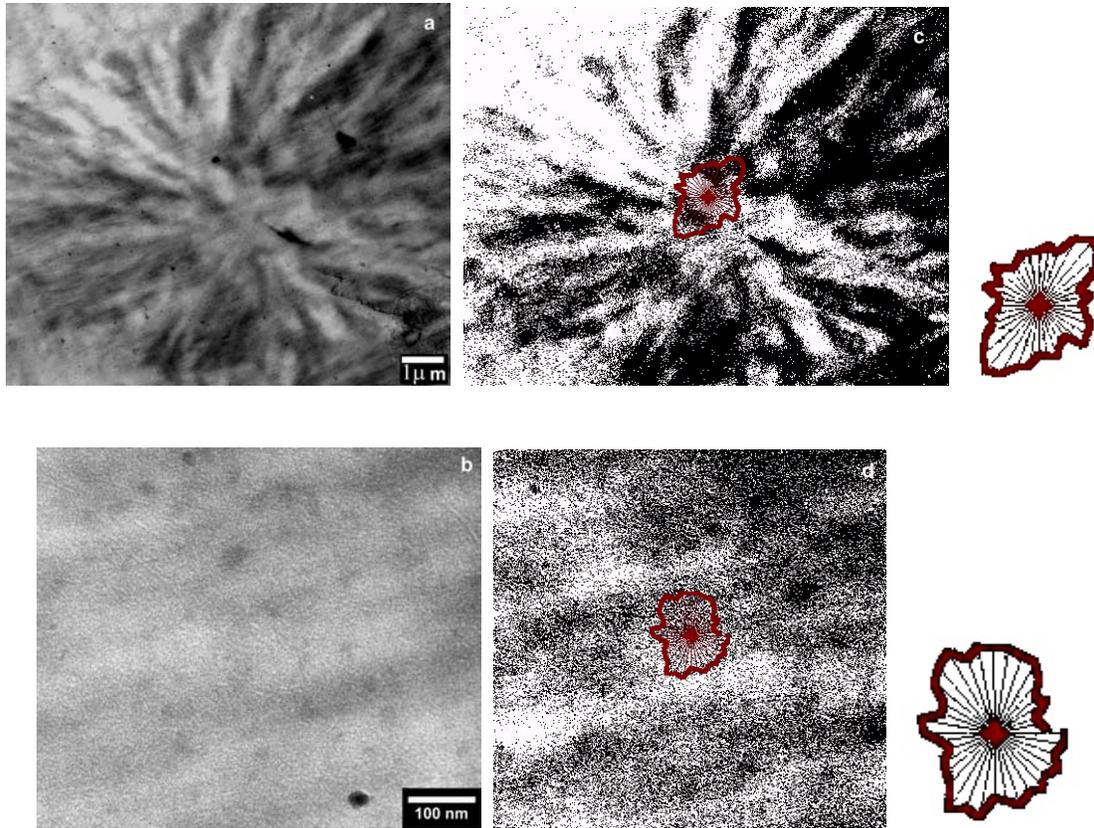


Figura 76. Amostra de i-PP deformada com 3MPa. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

Na Figura 77(b-d) as imagens de MET, foram submetidas a deformação de 10 MPa. Neste se observa uma diminuição significativa das lamelas do tipo “*cross-hatched*”, Figura 77 (b), onde um único eixo de orientação é observado como mostra a Figura 77 (d), obtendo-se a rosa dos interceptos com duas pétalas, sendo que o eixo preferencial passa entre elas. A quantificação do grau de orientação para a Figura 77 (d) foi 46%.

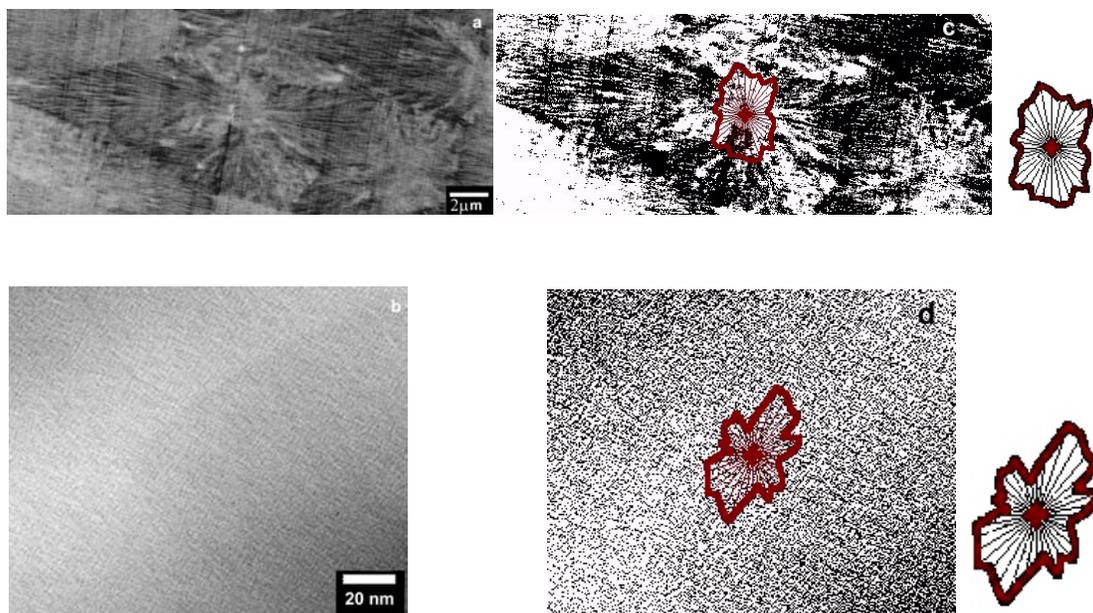


Figura 77. Amostra de i-PP deformada com 10MPa. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

As imagens de MET em nível lamelar, para as amostras submetidas a deformação de 20, 50 e 100 MPa, podem ser verificadas nas Figura 78 (b-d) a Figura 80 (b-d). Neste caso, observa-se uma diminuição ainda mais significativa das lamelas do tipo “*cross-hatched*”, com o aumento da deformação. A rosa dos interceptos, verificada na Figura 78 (d), Figura 79 (d) e Figura 80 (d), não apresentou um único eixo de orientação, o que se observou é que ela se afasta da estrutura de duas pétalas, tendendo a uma forma mais esférica. Isto deve-se ao fato de que o aumento da deformação provoca a amorfização do material polimérico, o que está de acordo com as análises de raios-X, já discutidos detalhadamente anteriormente. Sendo assim, o aumento da deformação danifica o arranjo lamelar, devido a quebra das mesmas. Desta forma, através da análise da rosa dos interceptos, foi observado um sistema isotrópico tendendo a uma forma mais circular. O percentual do grau de orientação também diminuiu, passando para 20%, 18% e 15% para as amostras deformadas com 20, 50 e 100 MPa, respectivamente.

As imagens de MET em nível lamelar, para as amostras submetidas a deformação de 100 MPa são exibidas na Figura 80 (b-d). Para a estrutura lamelar, Figura 80 (b), pode ser observado

um alto grau de desordem, em função do aumento da contribuição amorfa. Isto se reflete na obtenção de uma rosa mais simétrica, como pode ser observado na Figura 80 (d). Esta simetria é verificada em função da grande desordem do sistema, onde não é possível definir uma orientação preferencial em nível lamelar, pois as lamelas quebram-se em pequenos fragmentos, causando a aleatoriedade do sistema. Assim, o grau de orientação tende a diminuir ainda mais, quando comparado com as amostras deformadas em 20 e 50 MPa, ficando em torno de 15%.

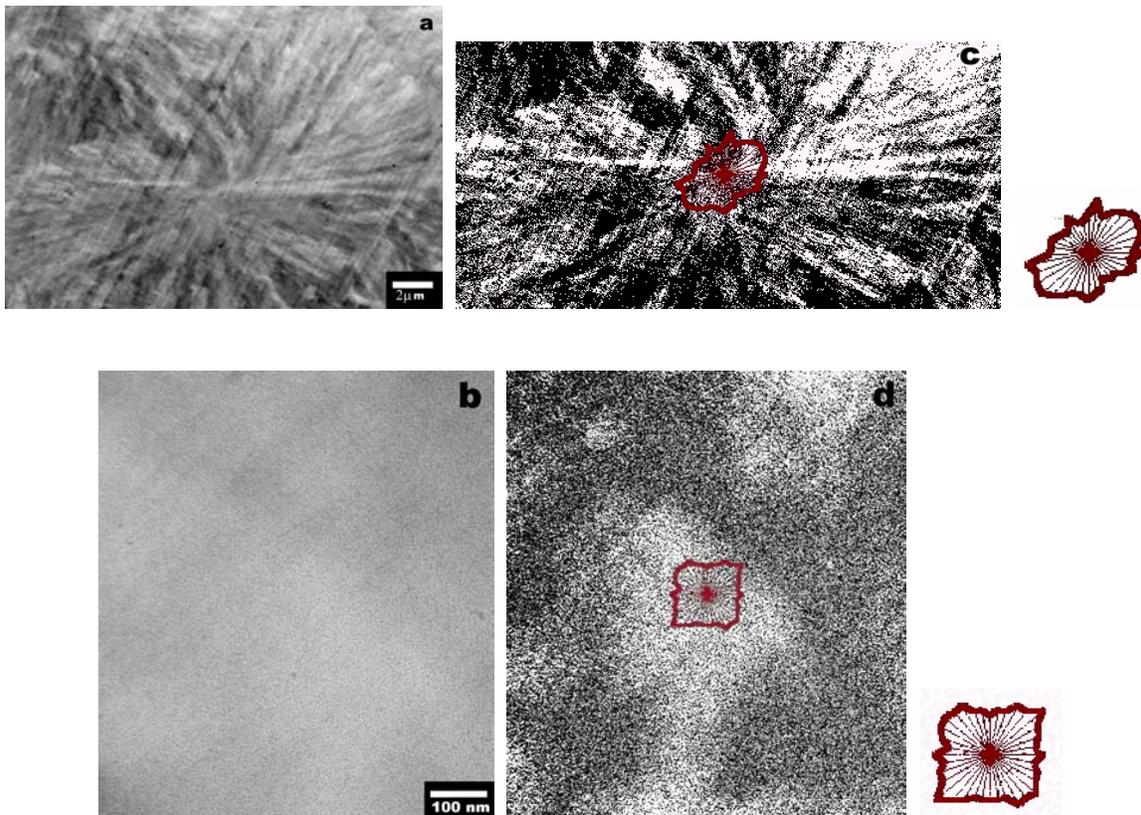


Figura 78. Amostra de i-PP deformada com 20MPa. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

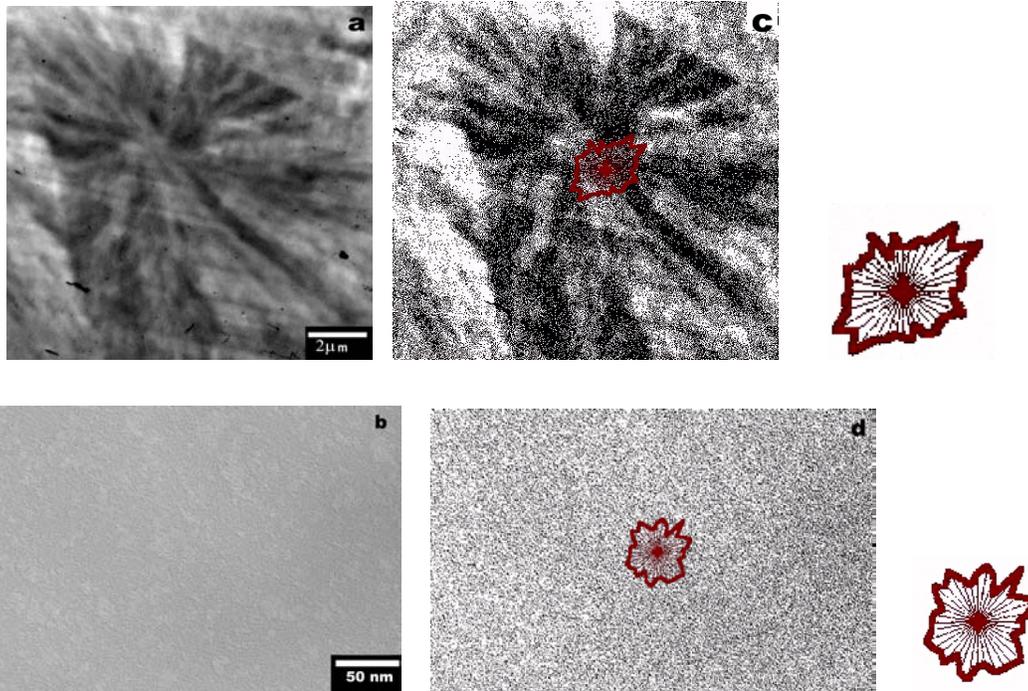


Figura 79. Amostra de i-PP deformada com 50MPa. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

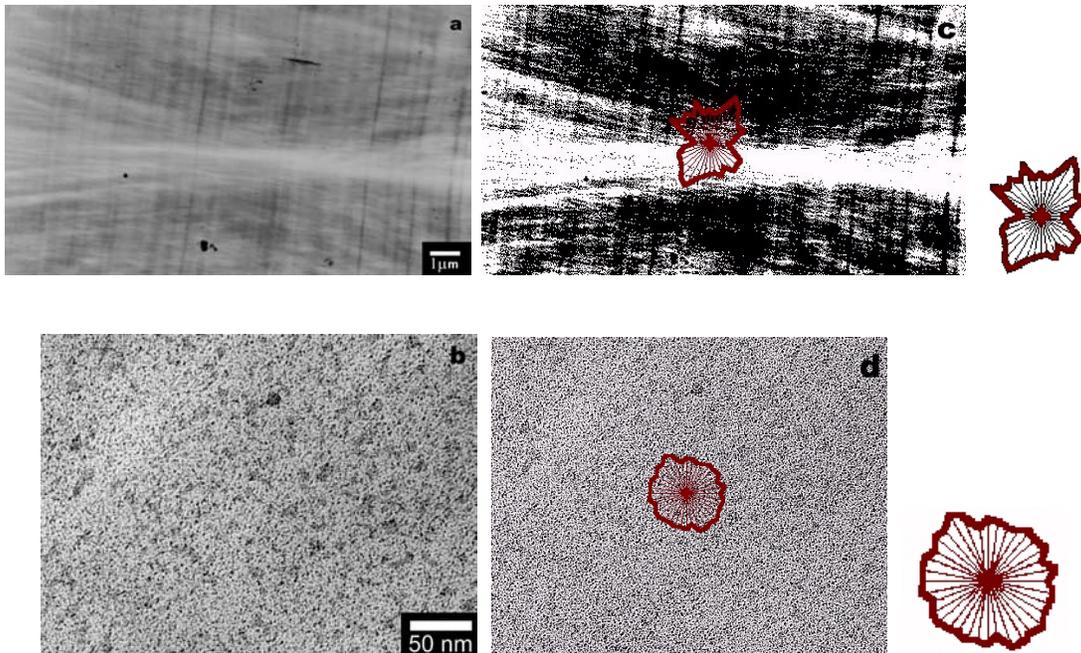


Figura 80. Amostra de i-PP deformada com 100MPa. a) estrutura esferulítica b) estrutura lamelar c) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos d) a mesma imagem (b) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

A imagem de MET, para as amostras submetidas a deformação de 3200 MPa é exibida na Figura 81 (a), esta imagem refere-se somente a estrutura lamelar, a estrutura esferulítica não é verificada. O que se observou é que a morfologia esferulítica inicial foi destruída. Toda a estrutura de ordenamento deixa de existir e o material passa a apresentar uma maior contribuição amorfa. Na Figura 81 (a), pode ser observado um alto grau de desordem em função do aumento da contribuição amorfa. Isto se reflete na obtenção de uma rosa mais simétrica, como pode ser verificado na Figura 81 (b). Esta simetria é verificada em função da grande desordem do sistema, onde não é possível definir uma orientação preferencial em nível lamelar, pois as lamelas quebram-se em pequenos fragmentos, causando a aleatoriedade do sistema. Assim, o grau de orientação tende a diminuir ainda mais ficando em torno de 12%.

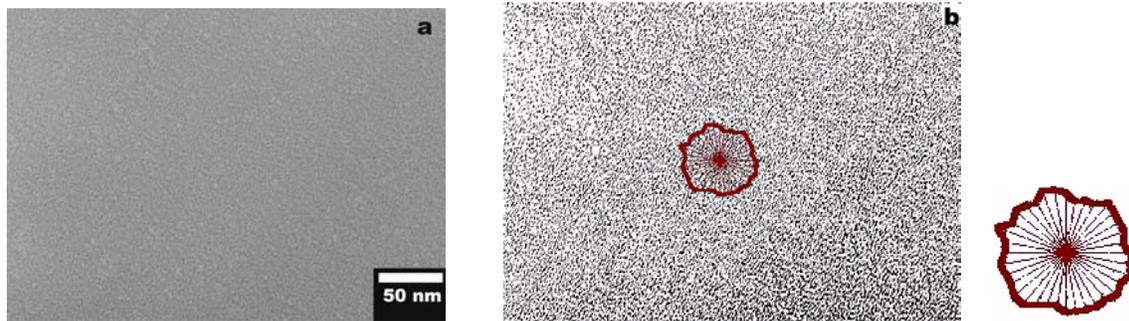


Figura 81. Amostra de i-PP deformada com 3200MPa. a) estrutura lamelar b) a mesma imagem (a) segmentada, mostrando a rosa dos interceptos. Na extrema direita apresentamos a rosa dos interceptos em destaque.

Podemos verificar que no intervalo de deformações entre 10 a 50 MPa. Em nível lamelar, mudanças significativas poderão ser verificadas e comprovadas com o uso da rosa dos interceptos. Porém, para as deformações de 100 e 3200 MPa, mudanças morfológicas significativas foram observadas tanto com relação a estrutura esferulítica quanto com relação a estrutura lamelar e comprovadas da mesma forma com a determinação da orientação a partir da rosa dos interceptos.

Vale salientar, que estes resultados, estão de acordo com os resultados de difração de raios-X, discutidos anteriormente.

Na Figura 82 e na Tabela 10, podemos verificar uma boa concordância com os resultados obtidos a partir do grau de orientação analisados pelo software Quantikov utilizando as imagens realizadas em MEV e MET, para as amostras sem deformação e deformadas em 3, 10, 20, 50, 100 e 3200 MPa, no que diz respeito a estrutura esferulítica. Porém, o grau de orientação das amostras deformadas por compressão de 3200 MPa obtidos a partir das imagens MET não consta na Figura 82, pois as estruturas esferulíticas não existem nesta deformação.

Através da MEV, para deformação por compressão de 3200 MPa foi possível observar uma orientação fibrilar (em escala micrométrica), definindo muito bem o grau de orientação dando este valor bem elevado. Contudo, na MET foi observado que a estrutura lamelar apresenta um alto grau de desordem devido o aumento da contribuição amorfa. Isto se reflete na obtenção de uma rosa dos interceptos mais simétrica. Neste caso, não foi possível definir uma orientação preferencial em nível lamelar, pois as lamelas quebram-se em pequenos fragmentos, causando a aleatoriedade do sistema. Assim, o grau de orientação tende a diminuir, como pode ser verificado na Tabela 10.

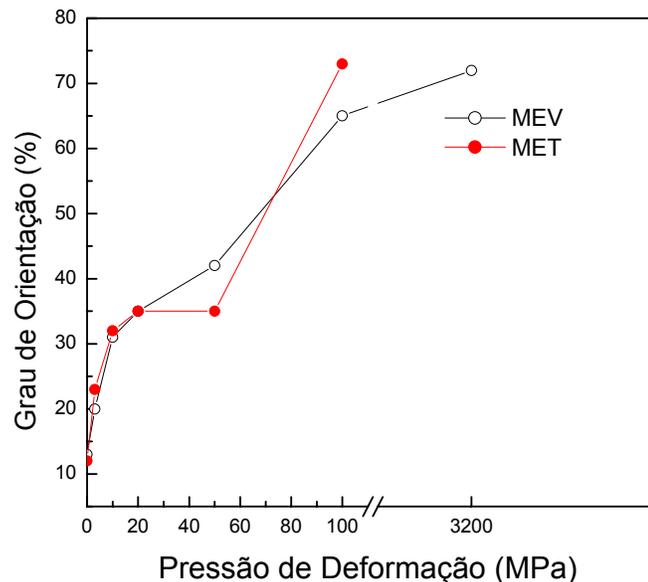


Figura 82. Gráfico do comportamento do grau orientação da estrutura esferulítica *versus* pressão de deformação para as imagens realizadas por MEV (○) e MET (●).

Tabela 10. Comportamento do grau de orientação *versus* pressão de deformação para as imagens realizadas por MEV e MET, em nível esferulítico e lamelar.

		Grau de orientação (%)							
		0	3	10	20	50	100	3200	
MEV	Esferulítica	13	20	31	35	42	65	72	
	Pressão de deformação (MPa)	0	3	10	20	50	100	3200	
MET	Esferulítica	12	23	32	35	35	73	-----	
	Lamelar	18	35	46	20	18	15	12	

5. Estudo Sobre o Comportamento Térmico Durante a Deformação por Compressão Uniaxial

Vários são os estudos [9,83,84,85], sobre a deformação por compressão uniaxial, com o objetivo de verificar os vários mecanismos de deformação, assim como o comportamento térmico do material durante a deformação. No presente trabalho foi introduzido um termopar do tipo *K* dentro da amostra para verificação do comportamento térmico no momento da deformação. A seguir será apresentada a discussão dos resultados obtidos neste processo.

5.1 Comportamento térmico das amostras de i-PP

Na Figura 83 e na Figura 84, podemos observar o comportamento térmico, em função da deformação aplicada para as amostras PP1 e PP2, respectivamente. Como pode ser observado, nestas figuras não constam as amostras deformadas com 3 MPa, pois tanto para PP1 quanto para PP2, não foi observada a elevação da temperatura, durante esta deformação. Vale salientar que a temperatura inicial antes da deformações foi de 30°C.

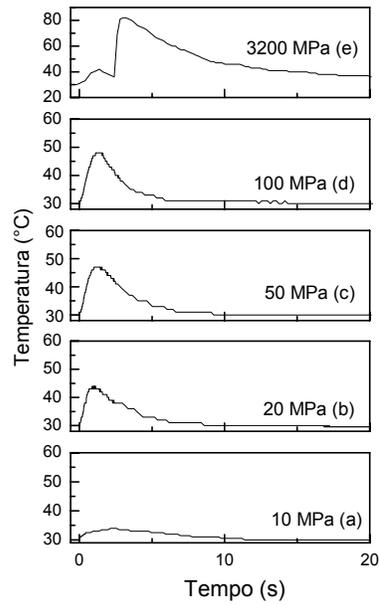


Figura 83. Gráfico de temperatura (°C) versus tempo (s) para as amostras PP1 deformadas com 10 MPa (a), 20 MPa (b), 50 MPa (c), 100 MPa (d) e 3200 MPa (e).

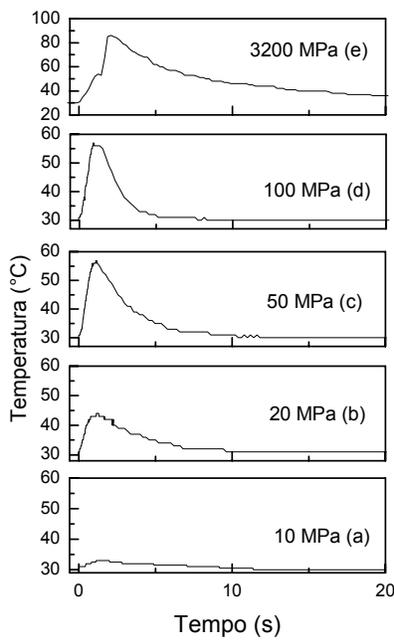


Figura 84. Gráfico de temperatura (°C) versus tempo (s) para as amostras PP2 deformadas com 10 MPa (a), 20 MPa (b), 50 MPa (c), 100 MPa (d) e 3200 MPa (e).

De acordo com a literatura [1], a natureza inelástica da deformação resulta da dissipação de calor, durante a qual pode-se ou não produzir um aumento de temperatura, que vai depender da taxa de deformação por compressão e da temperatura aplicada na amostra.

Neste caso, a deformação do material causa uma perturbação no sistema, ocasionando o aumento dos movimentos intermoleculares nas cadeias e conseqüentemente o aumento da temperatura. No caso das amostras PP1 e PP2 deformadas com 10 e 20 MPa os valores de temperatura alcançados são pequenos devido a baixa deformação. Para deformações por compressão elevadas de 50 a 3200 MPa, a deformação superpõe-se ao efeito da temperatura e o desentrelaçamento das cadeias ocorre em função do aumento da taxa de cisalhamento e conseqüentemente do aumento de temperatura local. Na Figura 85, para as amostras PP1 e PP2, deformadas de 10-100 MPa, onde somente o primeiro pico foi observado, verifica-se que o material de maior massa molar (PP2), irá apresentar valores de temperatura maiores do que o material com menor massa molar (PP1). Um fator que contribui para o maior aumento da temperatura nas amostras PP2, é a fase- β do material. Esta fase consiste basicamente de cristalitos de cadeia estendida, ou cristalitos com uma maior quantidade de cadeias contínuas interconectando as regiões amorfas e cristalinas. Esta estrutura pode melhor transferir a força mecânica, quando comparado à uma morfologia com cadeias lamelares do tipo *cross-hatched*.

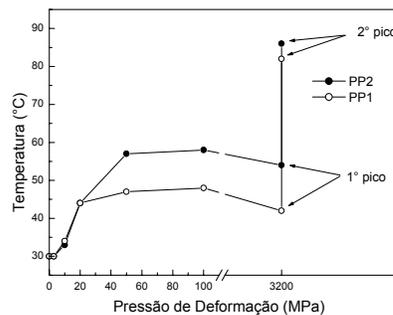


Figura 85. Gráfico da temperatura versus pressão de deformação (MPa), para as amostras PP1 e PP2.

Para as amostras deformadas com 3200 MPa dois picos são observados. No primeiro pico a pressão aplicada sobre o material é alta demais, o material escoou e continua sendo deformado,

surgindo um novo aumento de temperatura representado pelo segundo pico, onde ocorre a explosão do material. Durante a deformação plástica produzida através da compressão, o espécime sofre uma transformação contínua e gradual, passando de uma morfologia inicialmente esferulítica a uma morfologia texturizada, que compreende fragmentos lamelares orientados, conforme demonstrado nas discussões anteriores de difração de raios-X, MEV e MET. Esta modificação acredita-se ser um dos fatores que contribui para a existência do segundo pico. As mudanças dos parâmetros morfológicos como d_c e d_a puderam ser explicadas pelas condições de resfriamento do fundido durante a injeção.

Na Figura 86, podemos verificar que o tempo de subida da temperatura é praticamente o mesmo tanto, para PP1 quanto para PP2, uma vez que o processo é quase adiabático. Porém, quando o material é deformado com 3200 MPa, se observa uma redução no tempo, o que é perfeitamente compreensível, uma vez que a pressão aplicada sobre o material é maior, ou seja, o tempo para alcançar a temperatura máxima é praticamente constante para taxas de deformação por compressão moderadas. Porém para materiais altamente deformados, como é o caso dos materiais deformados com 3200MPa, o tempo tende a diminuir, pois a potência mecânica aplicada é maior, o que está de acordo com a Equação 5.

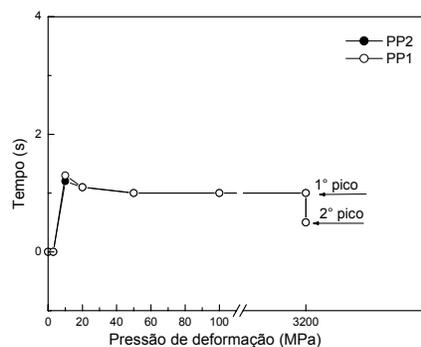


Figura 86. Gráfico do tempo de subida da temperatura em (s) versus pressão de deformação (MPa), para as amostras PP1 e PP2.

Quando tensões mecânicas são aplicadas aos polímeros ocorrem deformações nas cadeias e a entropia do sistema diminui, pois menos conformações são adquiridas pelas moléculas. Logo a energia livre do sistema aumenta, assim como a temperatura. Se a amostra é mantida no estado de deformação ocorrerá a relaxação de tensões, como resultado dos movimentos molecular de retorno à conformação de equilíbrio, sendo o excesso de energia livre dissipado na forma de calor durante este processo.

Na Figura 87, para as amostras PP1 e PP2, podemos verificar que o tempo de relaxação diminui com o aumento da deformação por compressão de 10-100 MPa, pois para deformações menores ocorrerá maior entrelaçamento das cadeias e conseqüentemente o tempo de relaxação será maior para voltar ao estado de equilíbrio. Porém, como podemos observar, o tempo de relaxação para PP1 é ligeiramente menor do que para PP2, provavelmente pelo fato do material ser menos viscoso havendo menos entrelaçamentos devido a maior facilidade de fluidez.

Contudo, quando o material é altamente deformado, como é o caso das amostras deformadas com 3200 MPa, se observa o aumento do tempo de relaxação, pois neste caso o material muda totalmente sua morfologia, necessitando de um tempo de relaxação maior para se recuperar, uma vez que a morfologia esferulítica inicial foi destruída e transformada em pequenos blocos de empilhamentos cristalinos lamelares. Neste caso, o tempo de relaxação foi calculado somente para o segundo pico, este cálculo foi realizado aplicando uma exponencial de primeira ordem, a partir do decaimento da curva, de acordo com a Equação 47. Esta equação é válida também para as amostras deformadas de 10-100 MPa.

$$T(t) = T_0 e^{-t/\lambda}, \quad \text{Equação 47,}$$

onde, T= temperatura, T₀=temperatura inicial, t= tempo, λ= tempo de relaxação.

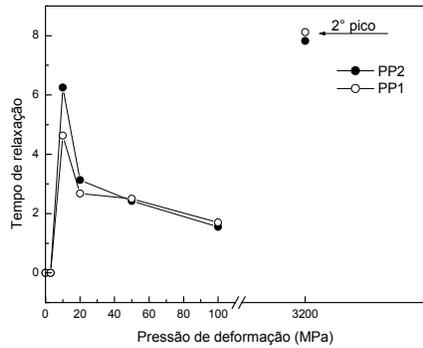


Figura 87. Gráfico do tempo de relaxação da temperatura (s) x deformação (MPa), para as amostras PP1 e PP2.

Nas análises anteriores, o valor de temperatura máxima alcançado foi de 86°C para as amostras deformadas com 3200 MPa. Porém, na Figura 88, podemos verificar que o valor da temperatura máxima alcançada pelo material, foi de 165°C, temperatura de fusão do material. Esta diferença no valor de temperatura, deve-se ao fato de que a carga aplicada ao material chegou a 8 kN, (aproximadamente 5700 MPa) enquanto nas análises anteriores o valor máximo aplicado sobre o polímero foi de 4,5 kN (aproximadamente 3200 MPa), pois como já comentado, o aumento da deformação no material causa uma perturbação no sistema, ocasionando o aumento das vibrações térmicas das cadeias e conseqüentemente o aumento da temperatura.

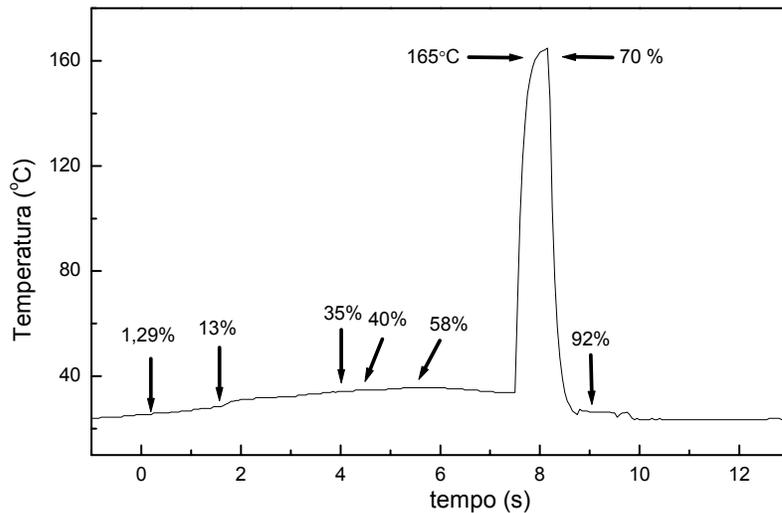


Figura 88 Gráfico das curvas de temperatura em função do tempo, relacionado com as várias taxas de compressão.

Como podemos observar, o aumento de temperatura alcançado para as amostras deformadas de 10 a 100 MPa, não é alto o suficiente para se afirmar que houve uma transição da fase $\beta \Rightarrow \alpha$ em função da dissipação de calor alcançada durante a deformação. Porém para as amostras deformadas com 3200 MPa, acredita-se que o aumento de temperatura possa sugerir a transição das fases, além dos mecanismos de rotação, deslizamento e separação interlamelar. Tentativas de explicar o fenômeno de duplos picos de fusão tem sido atribuído por alguns pesquisadores, como um fenômeno de recristalização que ocorre durante a fusão, enquanto outros defendem a ocorrência da fusão de duas diferentes espécies α_1 e α_2 segregadas previamente durante determinadas condições de cristalização [156]. Outra hipótese [157], é que durante a deformação o cristal β seja deformado primeiramente por deslizamento interlamelar.

Acredita-se que os polímeros semi-cristalinos quando plasticamente deformados, ocasionem a ruptura das cadeias ou a destruição de regiões cristalinas como resposta às tensões locais, seguidas da subsequente recristalização. A cristalização ocorre imediatamente após a fusão como relaxamento de tensão aplicada, gerando novos cristalitos orientados na direção da tensão aplicada. Além disso, os cristais lamelares sofrem uma abrupta fragmentação e desdobram-se em

blocos cristalinos menores, dos quais ocorre o surgimento de fibrilas densamente empacotadas, o qual envolveria uma transformação descontínua da estrutura a partir de um estado inicial não orientado, para um estado final orientado. Esta hipótese relaciona os modelos propostos por Flory [42] e Peterlin [80].

Na Tabela 11, estão descritos os valores de: temperatura, tempo para alcançar a temperatura máxima e de tempo de relaxação, todos em função da deformação por compressão como acompanhamento do comportamento térmico das amostras PP1 e PP2.

Tabela 11. Resultados referente ao comportamento do tempo de relaxação da temperatura (s), do tempo (s) para alcançar a temperatura máxima e da temperatura (°C) em função da deformação (MPa).

Deformação (MPa)	Temperatura (°C)		Tempo para alcançar a temperatura máxima (s)		Tempo de relaxação (s)	
	PP1	PP2	PP1	PP2	PP1	PP2
0	30	30	0	0	0	0
3	30	30	0	0	0	0
10	34	33	1,3	1,2	4,63	6,25
20	44	44	1,1	1,1	2,68	3,13
50	47	57	1,0	1,0	2,50	2,43
100	48	58	1,0	1,0	1,7	1,55
3200 (1° pico)	42	54	1,0	1,0	—	—
3200 (2° pico)	82	86	0,5	0,5	8,12	7,82

V. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, podemos destacar os seguinte pontos:

1. *Cristalinidade*

Os padrões de difração de raios-X obtidos das amostras de i-PP, registraram alterações na largura e intensidade das linhas de difração, quando estas foram submetidas a diferentes deformações por compressão. Além disso, constatou-se que a fase cristalina, é formada por cristais na forma monoclinica - α e na forma hexagonal - β , onde a presença da forma - β , foi mais acentuada para as amostras PP2 do que para PP1. Dos três planos estudados, o plano XY foi o que apresentou maior destruição das fases cristalinas α e β , com o aumento da deformação por compressão. O comportamento das amostras PP1 e PP2 observado para o plano ZX foi contrário ao verificado para os planos XY e ZY. Neste caso, foi observado o aumento da texturização do material com o aumento da pressão de deformação do material.

2. *Espessura Lamelar*

O aumento da deformação, no plano iluminado XY, implica em uma diminuição das intensidades espalhadas, em torno do eixo azimutal, devido a fragmentação lamelar. No plano ZY, verificou-se o início dos deslizamentos lamelares perpendicular à direção de compressão. Neste plano foi identificado também o padrão de espalhamento de quatro pontas devido ao dobramento das lamelas em resposta à deformação. Foi verificado que os diferentes perfis de espalhamento isotrópico e anisotrópico para as amostras PP1 e PP2, respectivamente, sem deformação e deformadas, estão relacionados com os parâmetros de injeção. As mudanças observadas no perfil de espalhamento de SAXS, indicam que o processo de deformação pelos mecanismos de deslizamentos foi na verdade completado para compressões maiores

provavelmente devido a atividade de mecanismos de deformação como cisalhamento e deslizamento interlamelar.

A estrutura *shishkebab* foi identificada no presente trabalho para as amostras PP2 sem deformação, o qual contribui para maior resistência à deformação.

Os valores obtidos para o L , d_c e d_a nas amostras PP1 são menores que os valores encontrados para as amostras PP2. Os valores de L , obtidos para as amostras PP1 mantiveram-se constantes com o aumento da deformação. Já para as amostras PP2 o valor de L diminui com o aumento da deformação. Porém em ambas amostras se verifica a diminuição da d_c seguido pelo aumento da d_a .

3. Morfologia e Orientação

A morfologia inicial das amostras de i-PP, em duas diferentes massas moleculares, apresentaram-se constituídas por estruturas esferulíticas bem definidas, os quais foram observadas através da MEV e MET. O efeito da deformação plana por compressão ficou registrado nas imagens de MEV e MET, onde verificou-se o alongamento das estruturas esferulíticas na direção de fluxo, seguido da destruição parcial da mesma em deformação por compressão maiores.

Através da MET, em nível lamelar, foi possível identificar as fases α e β , que apresentaram lamelas *cross-hatched* e radiais, respectivamente.

Para as imagens de MEV e MET em nível esferulítico, foi verificado que o grau de orientação aumenta com a deformação, enquanto que para as imagens de MET em nível lamelar foi verificado o aumento da amorfização com o aumento da deformação, levando há um maior grau de desordem nas estruturas e conseqüentemente a diminuição do grau de orientação.

Ambas técnicas (MET e difração de raios-X), provém resultados coerentes, indicando que a transformação de uma fase menos estável em uma mais estável pode estar ligada aos

deslizamentos dos planos lamelares e deslizamentos interlamelares, através do fluxo dos polímeros.

4. Comportamento Térmico

O material com maior massa molar (PP2) irá apresentar valores de temperatura maiores do que o material com menor massa molar (PP1). Para as amostras deformadas com 3200 MPa foi observado dois picos durante a elevação da temperatura. No primeiro pico, ocorre o escoamento da amostra, e no segundo pico, ocorre a explosão do material, onde a temperatura alcançada foi de 86°C, porém com o aumento da deformação por compressão, os valores de temperatura atingidos podem ser maiores chegando a temperatura de fusão do material (165°C), sendo possível induzir a transição de uma fase menos estável para uma fase mais estável.

O tempo de subida da temperatura é praticamente o mesmo tanto para PP1 quanto para PP2, quando as taxas de deformação por compressão são aplicadas, uma vez que o processo é quase adiabático. Porém, quando o material é deformado com 3200 MPa, se observa uma redução no tempo.

O tempo de relaxação diminui com o aumento da deformação por compressão em ambas amostras. Já para as amostras deformadas com 3200 MPa, se observa o aumento do tempo de relaxação da temperatura, devido as grandes modificações morfológicas.

Como podemos observar, os aumentos de temperatura para as amostras PP2, deformadas de 10-100 MPa, não são altos o suficiente para se afirmar que houve uma transição da fase $\beta \rightarrow \alpha$ em função da dissipação de energia, porém para as amostras deformadas com 3200 MPa, acredita-se que o aumento de temperatura possa sugerir a transição de fases, além dos mecanismos de rotação, deslizamento e separação interlamelar.

VI. PUBLICAÇÕES

Publicações realizadas durante maio de 1998 à novembro de 2001

Artigos publicados

- MICROSTRUCTURAL ORIENTATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE STUDIED BY COMPUTERIZED SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY IMAGE ANALYSIS.

MATERIALS RESEARCH, v.4, n.2, 103-106, 2001

Giovanna Machado, Maria Augusta de Luca, Dimitrios Samios.

- REMOVAL OF Cd⁺² FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO POLYPYRROLE COATED RETICULATED VITREOUS CARBON ELECTRODES.

MATERIALS RESEARCH, v.4, n.3, 195-200, 2001

Jucelânia Tramontina, Giovanna Machado, Denise S. Azambuja¹ Clarisse M. S. Piatnicki, Dimitrios Samios.

Publicações submetidas no revista Journal Polymer Science. Parte B

- X-RAY DIFFRACTION AND TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OF PLANE-STRAIN COMPRESSED ISOTACTIC POLYPROPYLENE: MORPHOLOGICAL AND CRYSTALLINE PROPERTIES

G.Machado, E. J.Kinast, M. do C. Gonçalves, M.A. De Luca, S.R.Teixeira and D. Samios

Publicações como suplemento na Acta microscópica

- **Proceedings of the 7th Brazilian Conference on Microscopy of Materials**

Título do trabalho : "Evaluation Of As-Cut Semiconductor And Polymeric Surfaces By Scanning Electronic Microscopy And Roughness Measurements."

3-6 dezembro São Pedro, – MICROMAT, 2000.

V.9, Supplement A, Pag. 301, dec, 2000.

- **XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.**

Título do trabalho : "Determination Of The Crystallinity Of Isotatic Polypropylene (i-PP) By X-Ray Diffraction and TEM "

28-31 de outubro Aguás de Lindóia, 2001

- **XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.**

Título do trabalho : " Removal Of Cd⁺² From Aqueous Solutions Onto Reticulated Vitreous Carbon Coated Eletrodes ".

28- 31 de outubro Aguás de Lindóia, 2001.

Congressos Nacionais

- **XII Reunião Anual de Usuários do Sincrotron**

Título do trabalho : " Morphological And Crystalline Characterization Of Plane-Strain Compressed Isotatic Polypropylene "

4 e 5 de fevereiro, Campinas, SP, 2002.

- **24ª Reunião Anual da SBQ**

Título do trabalho : "Estudo da orientação e da Cristalinidade em Polipropileno Isotático (i-PP) Após Deformação Uniaxial".

QM-067, 28-31 Maio, Poços de Caldas, 2001

- **6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium**

Título do trabalho : "Morphological properties of isotatic polypropylene, i-PP, Submitted to a planar-strain compression".

11-15 Novembro, Gramado, 2001. Trabalho completo

- **XI Congresso Brasileiro de Catálise e I Congresso de Catálise no Mercosul.**

Título do trabalho: "Efeito do cocatalisador e da concentração de hidrogênio nas propriedades do polietileno produzido com catalisador de dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina de níquel (II)". 2001, Trabalho completo

- **XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.**

Título do trabalho : " Morphological And Crystalline Characterization Of Plane Strained Isotatic Polypropylene (i-PP) ".

28- 31 de outubro Aguás de Lindóia, 2001

- **XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.**

Título do trabalho : " Removal Of Cd⁺² From Aqueous Solutions Onto Reticulated Vitreous Carbon Coated Eletrodes ".

28- 31 de outubro Águas de Lindóia, 2001.

- **23ª Reunião Anual da SBQ**

Título do trabalho "Avaliação da orientação das esferulitas do Polipropileno Isotático Após Deformação".

FQ-034, 23-26 Maio, Poços de Caldas, 2000

- **VII Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais**

Título do trabalho : "Evaluation Of As-Cut Semiconductor And Polymeric Surfaces By Scanning Electronic Microscopy And Roughness Measurements."

3-6 dezembro São Pedro, – MICROMAT, 2000.

V.9, Supplement A, Pag. 301, dec, 2000.

- **XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**

Título Do Trabalho: "Microstructural Orientation Of Isotactic Polypropylene Studied By Computerized Scanning Eletronic Microscopy Image Analysis "

3-6 dezembro São Pedro, SP, CBECIMAT - 2000

- **XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**

Título Do Trabalho: "Removal Of Cd⁺² From Aqueous Solutions Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Eletrodes"

3-6 dezembro São Pedro, SP, CBECIMAT - 2000

Congressos Internacionais

- **VI Interamerican Congress On Electron Microscopy**

Título do trabalho : "Study Of Morphology and Crystallinity Of Isotatic Polypropylene (i-PP) By X-Ray Diffraction and TEM"

7-11 de outubro Vera Cruz, México, 2001

- **V Interamerican Electron Microscopy Congress**

Título do trabalho: "Morfological Analysis of Isotatic Polypropylene, Through Scanning Eletronic Microscopy", 24-28 oct, Isla Margarita, Venezuela, 1999 (disponível em CD)

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 R. LIEBERMAN. P.C. BARBE, "Encyclopedia of polymer science and engineering, Jonh Wiley, 2^a ed., V.13, (1988)"
- 2 L.LIN, A. S. ARGON, *Macromolecules*,V. 25, 4011 (1992)
- 3 A. S. ARGON, R.E.COHEN, Z. BARTCZAK, *Macromolecules*, V.25, 5036, (1992)
- 4 G.MACHADO, E. J.KINAST, M. DO C. GONÇALVES, M.A. DE LUCA, S.R.TEIXEIRA AND D. SAMIOS, "X-Ray Diffraction And Transmission Electron Microscopy Of Plane-Strain Compressed Isotatic Polypropylene: Morphological And Crystalline Properties". submetido na *Macromolecules*.
- 5 A. GALESKI, A. S. ARGON, R.E.COHEN, *Macromolecules*,V. 24, 3953 (1991)
- 6 T.S.GARCIA, D. SAMIOS, *Polymer*, V.39, 2563, (1998).
- 7 A. S. ARGON, R.E.COHEN, Z. BARTCZAK, *Macromolecules*, V.25, 4692, (1992)
- 8 A. GALESKI, A. S. ARGON, R.E.COHEN, Z. BARTCZAK, *Macromolecules*, V25, 5705 (1992)
- 9 A. S. ARGON, R.E.COHEN, Z. BARTCZAK, *Polymer*, V.35, 3427, (1994).
- 10 A. S. ARGON, R.E.COHEN, A. BELLARE, *Polymer*, V.34, 1393, (1993).
- 11 M.F.S.LIMA, "Estudo do Comportamento Termomecânico de Materiais Poliméricos com características de Memória em estado de não equilíbrio Termomecânico ". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, (1992).

-
- 12 M.A.VILLETETI, "Estudo do Comportamento de Memória de Materiais Poliméricos em estado de não equilíbrio Termomecânico ". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, (1993).
- 13 T.S.GARCIA, "Estudo Experimental de Processos Termodinâmicos Irreversíveis em Polímeros Semi-Cristalinos deformados". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, (1995).
- 14 M.F.S.LIMA, D. SAMIOS, "Polipropileno Isotático Modificado via recozimento e deformação Plástica: Estudo da morfologia e Comportamento Térmico". Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação da Engenharia de Materiais (1998).
- 15 M.F.S.LIMA, M.A.VILLETETI, D. SAMIOS, *J.Polymer Eng.*, V.17, 75, (1997).
- 16 M.F.S.LIMA, D. SAMIOS, *J.Polymer Eng.*, V.17, 139, (1997).
- 17 G.MACHADO, M.A. DE LUCA and D. SAMIOS, *Materials Research*, V. 4, 1-6, (2001).
- 18 M.F.A.LIMA, A. NUCCI, D.SAMIOS., 4th Colloquium on Macromolecules Freiburg - Porto Alegre. 14-18 de outubro, Gramado Brasil, (1990).
- 19 M.F.A.LIMA, A. NUCCI, D.SAMIOS, II Simposio Latinoamericano de Polímeros, Guadalajara, México (1990).
- 20 M.F.S.LIMA, T.S.GARCIA, D. SAMIOS, XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre/RS, (1994).
- 21 M.F.S.LIMA, T.S.GARCIA, D. SAMIOS, XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro/SP, (1994).

22 M.F.S. LIMA, M.A.Z. VASCONCELOS, D.SAMIOS, V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre/RS, (1997).

23 M.F.S. LIMA, M.A.Z. VASCONCELOS, D.SAMIOS, 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Curitiba/PR, (1998).

24 M.F.S. LIMA, D.SAMIOS, VII International Macromolecular Colloquium, Gramado/RS, Brasil, (1996).

25 M.F.S. LIMA, D.SAMIOS, I.T.S. GARCIA, M. VILLETTI, 6TH European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, Creta, Grécia, (1996).

26 M.F.S.LIMA, D. SAMIOS, M.A.Z. VASCONCELLOS, 4º congresso ABPOL-Bahia, São Carlos, (1997).

27 G. MACHADO, D. SAMIOS, V Interamerican Electron Microscopy Congress - Venezuela - Isla Margarita (1999)

28 G. MACHADO, M.^a De Luca, D. SAMIOS, 23ª Reunião Anual da SBQ (Poços de Caldas - MG), (2000)

29 G. MACHADO, M.^a De Luca, D. SAMIOS, XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT, (2000)

30 G. MACHADO, E. J. KINAST, M.^a DE LUCA, S R. TEIXEIRA, D. SAMIOS;

24ª Reunião Anual da SBQ (Poços de Caldas - MG), (2001)

31 G. MACHADO, L. GIANLUPPI, E. J. KINAST, Gonçalves, M. C., S R. TEIXEIRA, and D. SAMIOS. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, (2001).

-
- 32 G.MACHADO, E. J.KINAST, F. CUNHA, L.GIANLUPPI, M.A. DE LUCA, S.R.TEIXEIRA AND D. SAMIOS. XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. "Morphological and Crystalline Characterization of Plane Strained Isotactic Polypropilene (i-PP) ". 28-31 de outubro Aguás de Lindóia, 2001.
- 33 G.MACHADO, D.SAMIOS, S.R.TEIXEIRA, G.KELLER, T.PLIVELIC, I.TORRIANI. XII Reunião Anual de Usuários do Sincrotron. " Morphological And Crystalline Characterization Of Plane-Strain Compressed Isotactic Polypropylene ". 4 e 5 de fevereiro, Campinas, SP, 2002.
- 34 M.F.S.LIMA, D. SAMIOS, *Química Nova*, **17**, 498, (1994)
- 35 D.C.BASSET, "Principles of polymer Morphology", Cambridge University Press, London, (1981)
- 36 H., TADOKORO, "Structure of Crystalline Polymers" New York, (1979).
- 37 S., BRÜCKNER, et al. *Prog. Polym. Sci.*, V.16, 361, (1991)
- 38 G.H.MICHLER, *Polymers for Advanced Technologies*, V.09, 812, (1998)
- 39 G.NATTA, P.CORRRADINI, P;GANIS, *Makromolek. Chem.*, V.39, 238, (1960).
- 40 P.CORRADINI, V.PETRACCONI, B.PIROZZI, *Eur. Polym. J.*, V.12, 831, (1976)
- 41 L.E.ALEXANDER, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Jonh Wiley & Sons Inc., New York, (1969).
- 42 P.J. FLORY, D.Y. YOON, *Nature*, V. 272, 226, 1978
- 43 R.LIEBERMAN, P.C.BARBE, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Jonh Wiley, 2^a ed., V.02, (1988)
- 44 F.J.PADDEN, H.D.KEITH, *J.Applied Physics*, V.30,1479, (1959)

-
- 45 G.NATTA, P.CORRADINI, *Del Nuovo Cimento SUPPL.*, N.15, 40, (1960)
- 46 J.A SAUER, D.R.MORROW, G.C.RICHARDSON, *J.Applied Physics*, V.36, N.10, (1965)
- 47 G. ODIAN, "Principles of Polimerization", 3^a ed. New York, (1991).
- 48 D.R. NORTON, A. KELLER, *Polymer*, V.26, 704, (1985)
- 49 S.C.TJONG. J.S. SHEN E R.K.Y.LI, *Polymer*, V.37, N.12, 2309, (1996)
- 50 J.X.LI, W.L. CHEUNG, *J. App. Polym. Sci.*, V.72, 1529-1538, (1999).
- 51 C.CASTELEIN, G.COULON, C.G'SELL, *Polymer Enginnering and Science*, V.37, N.10,1694, (1997).
- 52 S.VLEESHOUWERS, *Polymer*, V.38,N.13, 3213, (1997)
- 53 F.J.PADDEN, H.D.KEITH, *J.Applied Physics*, V.30,1485, (1959)
- 54 A. TURNER JONES, JEAN ATZLEWOOD, AND D.R. BECKETT, *Makromolek. Chem.*, 134, (1963).
- 55 Z. MENCIK, *J. Macroml. Sci. Phys. B6*, 101, (1972)
- 56 S.V.MEILLE, D.R.FERRO, S.BRÜCKENER et al., *Macromolecules*, V.27, 2615, (1994)
- 57 J. P. TROTIGNON and J. VERDU, *J. Appl. Polym. Sci*, V.34, 1-18, (1990).
- 58 J. P. TROTIGNON and J. VERDU, *J. Appl. Polym. Sci*, V.39, 1215-1217, (1987).
- 59 S.V.MEILLE, S.BRÜCKENER, W. PORZIO, *Macromolecules*, V.23, 4114, (1990)
- 60 S.BRÜCKENER.,S.V.MEILLE, *Nature*, V.340, 455, (1989)

-
- 61 D.R.MORROW, B.A.NEWMAN, *J.Applied Physics*, V.39, N.11, 4944, (1968)
- 62 E.ASSOULINE, R. FULCHIRON, J.-F.GERARD et al., *J.polymer Sci. Part B: Polymer Phys.*, V.37, 2534, (1999)
- 63 C. NAKAFUKU, *Polymer*, V.22, 1673, (1981)
- 64 S.C.TJONG, J.S.SHEN, R.K.Y.LI, *Polymer Engineering and Science*, V.36, N.01,100, (1996)
- 65 C. M. WU, M. CHEN, J. KARGER-KOCSIS, *Polymer*, V.40, 4195, (1999)
- 66 M.KRUMOVA, J. KARGEER-KOCSIS. F.J.BALTÁ CALLEJA, S. FAKIROV, *Journal of Material Science*, V.34, 2371, (1999)
- 67 C.C HSU, P.H. GEIL, H. MIYAJI and K.ASAI, *J.Polymer Sci. Polymer Phys. Ed*, V.24, 2379, (1986)
- 68 L.M. CHEN, K. SHEN, *J. Appl. Polym. Sci*, V.78, 1911-1917, (2000).
- 69 M. FUJIYAMA, T. WAKINO and Y. KAWASAKI, *J. Appl. Polym. Sci*, V.35, 29-49, (1988).
- 70 A. KELLER and M.J.MACHIN, *J. Macromol. Sci.; Phys.*; B2, 501, (1968).
- 71 G.KALAY and M.J. BEVIS, *J. Polym. Sci. Polym. Phy ed*, V.35, 265, (1997).
- 72 W. WENIG and F. HERZOG, *J. Appl. Polym. Sci*, V.50, 2163-2171, (1993).
- 73 B.WUNDERLICH, "Macromolecular Physics, V.03: Crystal Melting", Academic Press, New York, 1980.
- 74 J.X.LI, W.L.CHEUNG, C.M.CHAN, *Polymer*, V.40,3641, (1999)

-
- 75 J.LOOS, J.PETERMANN, A. WALDÖFNER, *Colloid & Polymer Science*, V.275, N.11, 1088, (1997)
- 76 E. KOUNTOU, P. FARASOGLU, *Journal of Material Science*, V.33,147, (1998)
- 77 Z.BARTCZAK, A. GALENSKI, *Polymer*, V.40, 3677, (1999)
- 78 R.LIEBERMAN, P.C.BARBE, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Jonh Wiley, 2^a ed., Suplement, (1988)
- 79 X.C.ZHANG, M.F.BUTLER R.E.CAMERON, *Polymer*, V.41, 3797-3807, (2000).
- 80 A. PETERLIN., *Journal of materials Science*, V. 6, 490,1971
- 81 Y. BOOTONGKONG., R.E.COHEN, M. SPECTOR, A. BELLARE, *Polymer*, V.39, N.25, 6391, (1998).
- 82 M. ABOUFARAJ, C.G'. SELL, B. ULRICH and A. DAHOUN, *Polymer*, V.36, N.4, 731, (1995)
- 83 E.M. ARRUDA, M.C. BOYCE and R. JAYACHANDRAN, *Mechanics of Materials*, V.19, 193-212, (1995).
- 84 J.S.ZAROULIS and M.E. BOYCE, *Polymer*, V.38, N.06, 1303-1315, (1997)
- 85 M.PLUTA, Z. BARTCZAK, A.GALESKI, *Polymer*, V.41, 2271-2288, (2000)
- 86 Y.K GODOVSKY, *Thermophysical Properties of Polymers*. Spriger-Velag: New york,1992.
- 87 J.E. MARK, "Physical Properties of Polymers", 2ed., Chem. Soc., Washington, (1993).
- 88 R.T.DEHOFF. *Material Research.*, V.2, N.3, 111, (1999).
- 89 R.J. ROE, W.R. KRIGBAUM, *J. Chem. Phys*, V.40, N.09, 2608, (1964)

-
- 90 W.B. LEE, S.Z. WU, M.S. SONG, *J. Mat. Eng, Performance*, V.05, N.05, 637, (1996)
- 91 L.C.M.PINTO. Tese de Doutorado "Quantikov - Um Analisador Microestrutural para o ambiente Windows", São Paulo, (1996)
- 92 F.W. BILLMEYER, "Textbook of Polymer Science", Wiley-Interscience, 3ª ed., (1984)
- 93 W.D. CALLISTER, *Materials Science and Engineering- An Introduction*", John Wiley & Sons, Inc., N.York, (1994)
- 94 L. H. SPERLING, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, (1986)
- 95 J.E. FIELD, *J. Appl. Phys.* V.12, N.23, (1941)
- 96 M.MAKUDO, R.ULLMAN, *J.Polym. Sci.*, V.45, N.91, (1960)
- 97 S.KRIMM, A.V.TOBOLSKY, *J. Polym. Sci.*, V.04, N.709, (1949).
- 98 P.H. HERMANS, A. WEIDINGEER, *Makromol. Chem.* V.44-46, N.24, (1961)
- 99 M.S.F. LIMA, M.A. ZEN VASCONCELLOS, and D. Samios, D., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, V.40, (2002).
- 100 A. VAN DER WAL, R.J.GAYMANS, *Polymer*, V.40, 6067, (1999)
- 101 O.K.MURATOGLU, A.S. ARGON, R.E.COHEN,M.WEINBERG, *Polymer*, V.36, N.25, 4787, (1995).
- 102 O.K.MURATOGLU, A.S. ARGON, R.E.COHEN,M.WEINBERG, *Polymer*, V.36, N.25, 4771, (1995).
- 103 G.KANIG, *Colloid & Polymer Science*, V.261, 373, (1983)

-
- 104 G.KANIG, *Colloid & Polymer Science*, V.265, (1987)
- 105 M.J.HILL, D.G. BRADSHAW, R.J.CHEVILI, *Polymer*, V. 33, N.04, 874, (1992)
- 106 R.H. OLLEY, D.C. BASSETT, *Polymer*, V.25, 935, (1984)
- 107 H.M. WHITE, D.C. BASSETT, *Polymer*, V.38, N.22, 5515, (1997)
- 108 R.H. OLLEY, A.M. HODGED.C. BASSETT, *J. Polym. Science: Part B: Polym. Phys.*, V.17, 627, (1979)
- 109 R.H. OLLEY, D.C. BASSETT, *Polymer*, V.23, 1707, (1982)
- 110 A. GALESKI, A. S. ARGON, R.E.COHEN, Z. BARTCZAK, *Polymer*, V. 37, N.11, 2113 (1996)
- 111 G. GOLDBECK-WOOD, H. FISCHER, P. BARHAM, *Polymer Bulletin*, V.35, 183, (1995)
- 112 D. MONTEZINOS, B.G. WELLS, J.L. BURNS, *J. Polym. Science: Polym. Letters Edition.*, V.23, 421, (1985).
- 113 R.VITALI, E.MONTANI, *Polymer*, V.21, 1220, (1980)
- 114 G. GOIZUETA, T. CHIBA, T. INOUE, *Polymer*, V.33, 886, (1992)
- 115 H. SANO, T. USAMI, H. NAKAGAWA, *Polymer*, V.27, 1497, (1986)
- 116 J.TRENT, J.I. SCHEINBEIM, P.R.COUCHMAN, *Macromolecules*, V.16, 589, (1983)
- 117 J.X.LI, J.N. NESS, W.L. CHEUNG, *Journal Applied Polymer Science*, V.59, 1733, (1996)
- 118 J.TRENT, J.I. SCHEINBEIM, P.R.COUCHMAN, *J. Polym. Science: Polymer Letters Edition.*, V.19, 315, (1981).

-
- 119 B.CARTER, C; WILLIAMS, B. DAVID; Transmission Electron Microscopy. cap. 10, Specimen Preparation, Plenum Press- (1996).
- 120 H.KESTEMNBACH, W.J.B. FILHO, Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura. Associação Brasileira de Metais-(1994).
- 121 I.C. NOYAN, T.C HUANH, B.R.YORK,; "Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences", Residual Stress/Analysis in Thin Films by X-ray Diffraction; V.20,.125;(1995).
- 122 B. D. CULLITY, Elements of X-Ray Diffraction, 3ª ed., 78, (1967).
- 123 A. SEGMÜLLER, *Materials Research Society*, V.77,. 151, (1987).
- 124 L.S.ZEVIM. G. KIMMEL, "Quantitative X-ray Diffractometry", Springer-Verlag, New York, (1995).
- 125 F.J. BALTA-CALLEJA, C.G. VONK, "X-Ray Scattering of Synthetic Polymers", New York, (1989).
- 126 B.S. HSIAO, Z. WANG, F. YEH, Y. GAO, K. C. SHETH, *Polymer*, V.40, 3515-3523, (1999).
- 127 M. MULATO, I.L.TORRIANI, and I. CHAMBOULEYRON, *Brazilian Journal of Physics*, V.24, N.1, 420-424, (1994).
- 128 A F. CRAIEVICH, *Materials Research*, V. 5, N. 1, 1-11, (2002).
- 129 O GLATTER AND O KRATKY, "Small Angle X-Ray Scattering", Editors, Academic Press, New York, (1982).
- 130 L.A FEIGIN AND D.I. SVERGUM, "Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering", Plenum Press, New York, (1987).
- 131 G. POROD, "Small Angle Scattering", H. Brumberger editor, (1965).

-
- 132 Y. D. WANG and M. CAKMAK, *Polymer*, V.42, 4233-4251, (2001).
- 133 P. ZIPPER, A JANOSI and E. WRENTSCHUR, *Journal de Physique IV*, V.3, (1993).
- 134 Z. WANG, R. A PHILLIPS and B.S. HSIAO, *Journal of Polymer Science: Part B: polymer Physics*, V.38, 2580-2590, (2000).
- 135 R.A. YOUNG, P.E. MACKIE, R.B. Von DREELE, *J. Appl. Cryst.*, V.10, 262, (1977).
- 136 H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, V.02, 65, (1969).
- 137 H.M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, V.22, 151, (1967).
- 138 P. THOMPSON, D.E. COX, J.B. HASTINGS, *J. Appl. Cryst.*, V.20, 79, (1987).
- 139 E.J. KINAST, "Refinamento Estrutural com Método de Rietveld: Implementação e ensaios com o Programa Full Prof". Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFRGS, Porto Alegre, (2000).
- 140 J.R. CARBAJAL, Short reference guide of the program FullProf: Version 3.5, Disponível na Internet. <ftp://charybde.saclay.cea.fr>. 31 jul. (1998).
- 141 D.B. WILES, R.A. YOUNG, *J. Appl. Cryst.*, V.14, 149, (1981).
- 142 D.L. DORSET, M.P. McCOURT, S. KOPP, M. SCHUMACHEER et al., *Polymer*, V.39, N.25, 6331, (1998).
- 143 S. RAN, X. ZONG, D. FANG, B. S. HSIAO and B. CHU, *Macromolecules*, V. 34, 2569, (2001).
- 144 P. SUPAPHOL, J.S.LIN, *Polymer*, V.42, 9617, (2001).
- 145 A. R. BHATTACHARYYA, A.K. GHOSH, A. MISRA, *Polymer*, V.42, 9143, (2001).

-
- 146 J. Y. NAM, S. KADOMATSU, H. SAITO, *Polymer*, V.43, 2101, (2002).
- 147 R.T. DEHOFF, F.N. RHINES, "Quantitative Microscopy", N.York, Mcgraw-Hill Book Company, (1968).
- 148 S.A. SALTUKOV, *Stereometrische Metallographie*, Leipzig, VEB, (1974).
- 149 M.C.ANDRADE, "Imageamento Microscópico", Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Minas Gerais, departamento de Ciência da Computação, (1992).
- 150 J.A. BRYDSON, "Flow properties of Polymer Melts". London, George Godwin., (1991)
- 151 V.I.PODDUBNY, G.K. ELYASHEVICK, V.G. BARANOV and Ya. FRENKEL, *Polymer Engineering and Science*, V.20, 206, (1980)
- 152 C. FOUGNIES, P. DAMMAN, M. DOSIERE and M.H. KOCH, *Macromolecules*, V.30, 1392, (1997).
- 153 A. M. JONAS, T.P RUSSEL and D.Y. YOON, *Macromolecules*, V.28, 8491, (1995).
- 154 C. FOUGNIES, P. DAMMAN, D. VILLERS, M. DOSIERE and M.H. KOCH, *Macromolecules*, V.30, 1385, (1997).
- 155 J.A. BRYDSON, "Flow properties of Polymer Melts". London, George Godwin., (1991)
- 156 D.ROSA, G.GUERRA, R.NAPOLITANO, et al., *Eur. Polym. J*, V.20, N.10, 937, (1984)
- 157 T. ASANO, T. YAMAMOTO et al, *J. Macromol. Science - Phys.:* B38 (1 & 2), 163, (1999)