

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PGCIMAT – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

***Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos do  
mecanismo, propriedades e morfologia***

Shinichi Tokumoto

Tese de Doutorado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. *Dimitrios Samios*, Instituto de Química, UFRGS, Orientador

Prof. Dr. *Luiz Antonio Pessan*, Depto. de Engenharia de Materiais – UFSCar – SP - Examinador

Prof. Dr. *Sérgio Ribeiro Teixeira*, Instituto de Física – UFRGS - Examinador

Prof. Dr. *Ricardo Baumhardt Neto*, Instituto de Química – UFRGS - Examinador

Profa. Dra. *Sônia Marli Bohrz Nachtigall*, Instituto de Química – UFRGS – Examinadora Suplente

*Porto Alegre, 03 de Dezembro de 2003.*





*Esta tese é dedicada ao meu filho Yuichi Tokumoto, por compreender a privação de muitos momentos de lazer junto com o pai para concretização desta obra, esmerada ao longo de muitos anos...*

## Agradecimentos

As pessoas que tiveram fundamental contribuição na concretização desta tese estão reconhecidas abaixo, cronologicamente.

- *Prof. Dimitrios Samios*, orientador desta tese, pelos ensinamentos, pela compreensão, pela paciência, pela confiança, pela motivação e, acima de tudo, pela amizade. Como exemplo de sucesso profissional a ser seguido, me capacitou não somente cientificamente, mas também me ensinou a observar a realidade sob uma ótica mais amadurecida, tanto no campo profissional como na vida como um todo.
- *Tiemi e Yuichi Tokumoto*, esposa e filho, respectivamente, pela compreensão, paciência e incentivo, mesmo nos momentos mais difíceis.
- *Antônio Bragança*, pela aprovação do financiamento parcial do equipamento de amplificação de forças, através da empresa OPP Petroquímica, atual Braskem.
- *Jobber Oliveira*, pela imensa contribuição na parte analítica desta tese, especialmente na instalação, operação do amplificador de forças e ensaios de deformação plástica, além dos ensaios de propriedades mecânicas, PVT e preparação dos corpos de prova.
- *Ana Paula Azeredo*, pela contribuição nos ensaios de deformação plástica.
- *Ana Bárbara Maldaner*, pela contribuição nas análises térmicas e nas análises dinâmico - mecânicas.
- *Lílian Talita de Moraes*, pela contribuição em análises via solução, como GPC, solubilidade em xileno, fracionamento e outros.
- *André Sartori*, pela contribuição nas análises por microscopia ótica.
- *Prof. Altair S. Pereira*, pelo fornecimento do padrão para difração de raios-X.

- *Ana Nery Furlan Mendes*, pela contribuição na metodologia de análise por difração de raios-x.
- *Rubens Antônio Thomaz*, pela contribuição nos ensaios de difração de raios-x na Cientec/RS.
- *FAPERGS*, pelo financiamento parcial do equipamento de amplificação de forças.
- *Telmo Ojeda*, pelo entusiasmo, incentivo e motivação.
- *Antônio Morschbacker*, pelo apoio na adaptação da patente aos moldes normativos.
- *Aline Renz*, pelo apoio nas inúmeras pesquisas bibliográficas e obtenção das bibliografias.
- *Elton Denardin e Giovanna Machado*, pelo coleguismo e cooperação em atividades conjuntas.
- *Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira*, pela contribuição no sistema de medidas térmicas durante o ensaio de deformação plástica.
- *Prof. Sebastião Canevarolo Jr., Prof. Lívio Amaral e Prof. Ronilson Vasconcelos Barbosa*, pelas contribuições no exame de qualificação.
- *Cláudio Marcondes*, pelo patrocínio via Polibrasil da defesa de tese.

## ÍNDICE

1. Introdução	001
2. Problemática	004
3. Objetivo da Tese	006
4. Sistema Estudado: O Polipropileno Isotático, iPP	006
4.1 Síntese	006
4.2 Configuração Molecular	014
4.3 Estrutura e Morfologia	025
4.3.1 Interações, Defeitos e Particularidades da Morfologia Esferulítica	041
4.3.2 O Campo Deformacional e a Morfologia Esferulítica	047
4.3.3 A Superfície do Polipropileno	054
5. Reologia dos Processos de Deformação dos Materiais	058
5.1 O Processo	058
5.2 O Equilíbrio e a Reversibilidade de um Processo	059
5.3 O Sistema	060
5.4 Tensão e Deformação no Sistema Euclidiano	068
5.5 Termostática dos Corpos Reologicamente Lineares	069
5.5.1 O Trabalho devido à Tensão	069
5.5.2 Equação Termostática de Gibbs	072
5.5.3 Produção de Entropia no Processo de Deformação Mecânica	078
5.5.4 Os Processos Internos	081
5.6 Aplicação da Equação de Burger	088
5.7 Apêndice do Cap. 5: Operação com Tensores no Espaço Euclidiano	093
5.8 Legenda para o Capítulo 5	099
6. Deformação Plástica Imposta ao iPP	103
6.1 Seleção de Amostras	103
6.1.1 Características Estruturais das Amostras de iPP	104
6.1.2 Propriedades Térmicas e Morfológicas das Amostras de iPP	108
6.1.3 Propriedades Mecânicas das Amostras	109

6.2	Preparação dos Corpos de Prova para Ensaio	111
6.3	Desenvolvimento do Dispositivo de Compressão e Molde	112
6.4	Ensaio da Deformação Plástica Controlada	126
7.	Técnicas de Caracterização	128
7.1	Determinação do Peso Molecular por GPC	128
7.2	Calorimetria de Varredura Diferencial, DSC e MDSC	128
7.3	Análise Dinâmico-Mecânica	129
7.4	Difração de Raios-X	130
7.5	Espectroscopia no Infravermelho	132
7.6	Fracionamento do Polímero	133
7.7	Densidade	135
7.8	Ensaio PVT	136
7.9	Microscopia Ótica	137
7.10	Ensaio Mecânicos no Dinamômetro	137
7.11	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	138
8.	Resultados e Discussões	139
8.1	O Comportamento da Tensão Durante a Deformação Plástica	139
8.2	Densidade e Propriedades Viscoelásticas iPP Plasticamente Deformado	150
8.3	A Relaxação das Tensões	162
8.4	Comportamento Térmico do iPP Plasticamente Deformado	173
8.5	Abordagem Teórica do Estado Termodinâmico de Não-Equilíbrio	179
8.6	Aspectos do Mecanismo da Deformação Plástica	192
8.6.1	A Rede Cristalina do iPP	192
8.6.2	O Fundamento da Técnica de Difração de Raios-X	199
8.6.3	A Cristalinidade do iPP Plasticamente Deformado	209
8.6.4	O Processo da Deformação Plástica e as Considerações do Mecanismo	211
8.6.5	A Largura dos perfis de Difração dos Raios-X do iPP Plasticamente Deformado	218
8.6.6	Espaçamento Interplanar e o Efeito da Taxa de Deformação	220

8.7 Propriedades Mecânicas do iPP Plasticamente Deformado	223
9. Conclusão	228
10. Referências Bibliográficas	232
11. Apêndice: Literatura Publicada e em Publicação deste Estudo	249



## Sumário

A deformação plástica promovida nas temperaturas entre  $T_g$ , temperatura de transição vítrea, e  $T_m$ , temperatura de fusão, do polipropileno isotático comercial é amplamente investigada e abordada sob diferentes aspectos como morfologia, mecanismo e propriedades de processamento e finais.

A abordagem do tema iniciou-se com o desenvolvimento de um dispositivo capaz de mensurar e controlar o processo da deformação plástica, o qual foi projetado, construído e patenteado. O processo da deformação foi promovido em um molde de canal, com temperatura controlada, por compressão do corpo de prova com um êmbolo móvel. Diferentes graus de compressão, taxa de compressão e temperatura de compressão foram experimentados e correlacionados com as características da morfologia e da estrutura do polímero. Uma ampla caracterização do material plasticamente deformado foi conduzida por diversas técnicas analíticas como difração de raios-x, análises térmicas, análise dinâmico-mecânica, densidade e outros. O acompanhamento analítico do processo permitiu elucidar aspectos importantes do mecanismo e modificações da morfologia e propriedades do material, por fragmentação e aniquilação da fase cristalina, devido ao fluxo plástico. O espessamento de uma camada de baixa ordenação entre a lamela cristalina e a fase amorfa é proposto com o aumento do grau de deformação plástica. Observou-se que a destruição significativa da fase cristalina ocorre após 20% a 25% de deformação, obedecendo a uma seletividade e a mesma sendo antecedida pela fragmentação esferulítica. Foi elaborado também um modelo de evolução morfológica com a deformação plástica. Este descreve a fragmentação esferulítica, iniciada na região equatorial, o fluxo e a destruição dos fragmentos lamelares, que reorientam seus vetores normais à superfície da direção paralela a direção de compressão para a direção paralela ao fluxo, ortogonalmente dispostas. Os resultados obtidos contribuíram também para ratificar a modelagem termodinâmica do estado de não-equilíbrio dos materiais poliméricos, desenvolvido por Samios, D. e colaboradores.

## Abstract

Plastic deformation in the commercial isotactic polypropylene carried out between  $T_g$ , glass transition temperature, and  $T_m$ , melt temperature, is comprehensively investigated and analyzed with respect to morphology, mechanism, processing and final properties.

The investigation began with the development of a device capable to provide very accurate control and measurement of the plastic deformation process. Called force amplifier, the device was designed, built and patented. The plastic deformation test was carried out in the channel die, by compression of the specimen with a movable plunger. Several plane-strain compression ratios, compression rates and compression temperatures were studied as well as their correlations to the polymer morphology and molecular structure. A comprehensive characterization of the plastically deformed isotactic polypropylene was led by many analytical techniques like x-ray diffraction, thermal analysis, dynamic-mechanical measurement, density analysis and others. The analytical scanning in several steps of the plastic deformation process allowed to point out important aspects of the mechanism and morphology changes and properties of the material, mostly determined by spherulite fragmentation and crystalline phase annihilation during plastic flow. Thickening of a loosely ordered layer between lamellae and amorphous phase was suggested to occur as compression ratio is increased. Significant destruction of the crystalline aggregate started at compression ratio of 20% - 25%, after spherulite fragmentation, obeying a selectivity led by the strength of crystalline aggregation. In addition, a morphology evolution model with plastic deformation was presented according to the data collected in this study. It describes the spherulite fragmentation starting from equatorial region, the flow and the annihilation of lamellae fragments, which reorient themselves moving their normal axis from compression direction to flow direction. The data obtained in this investigation also contributed to confirm the validity of the non-equilibrium thermodynamic state model, developed by Samios, D. and co-workers for polymeric systems.

## 1. Introdução

O advento dos materiais poliméricos em larga escala comercial na primeira metade do século XX acelerou as investigações para a compreensão do comportamento e das propriedades dos polímeros. O avanço científico trouxe como consequência a descoberta e a elaboração de novas estruturas químicas, poliméricas, capazes de apresentar propriedades competitivas frente aos materiais tradicionais como o vidro, os metais, a cerâmica, o papel e etc. Em meados do mesmo século, materiais termofixos e alguns termoplásticos polares atingiram o auge na participação comercial. Dentre os termoplásticos polares, destacaram-se as poliamidas e os poliésteres, cujos desenvolvimentos foram impulsionados também pelos polímeros naturais como a seda, o algodão, a celulose e outros. Os termoplásticos tiveram maior aceitação industrial frente aos termofixos devido à versatilidade no processamento. A simples fusão ou o amolecimento do polímero permitia a conformação nas mais variadas formas de uso final.

Contudo, paralelamente, se desenvolvia a indústria do petróleo e a petroquímica na primeira metade do século XX. A descoberta (1935) e a produção industrial (1939) do polietileno pela ICI [1] e a elucidação dos catalisadores revolucionários a base de metais de transição para polimerização de  $\alpha$ -olefinas alterou completamente o cenário industrial dos materiais poliméricos. O início desta era deveu-se aos pesquisadores Karl Ziegler, que protagonizou a síntese do polietileno de cadeia linear em 1953, e Giulio Natta, que desenvolveu a síntese do polipropileno estereoregular em 1954. O menor custo das  $\alpha$ -olefinas, comparativamente com monômeros para policondensação, conduziu à dominância das poliolefinas no mercado de termoplásticos até os dias de hoje. Os plásticos de engenharia como poliamida, poliéster e policarbonato, bem como os polímeros de alto desempenho [2] como polímeros de cristal líquido, poliimidas, fluoropolímeros e poliariatos passaram a ocupar aplicações específicas e de alto valor agregado. Já, as poliolefinas tornaram-se "*commodities*". Suas propriedades finais, no entanto, são inferiores aos dos plásticos de engenharia em geral. Para contornar

tais deficiências e atender as demandas dos mercados, exaustivas investigações têm sido realizadas nos últimos 50 anos visando alterar e, especialmente, controlar a microestrutura química dos materiais poliolefínicos. Assim, destaca-se o surgimento dos mais variados copolímeros [3,4] e catalisadores de alto controle microestrutural como os metallocenos [5-7]. Paralelamente, no campo da polimerização e do processamento de polímeros, as evoluções tecnológicas têm sido concentradas na otimização dos processos, no aumento da eficiência e na produtividade dos sistemas.

A busca das propriedades diferenciadas nos materiais poliméricos através da otimização da microestrutura química absorveu a grande maioria dos pesquisadores nestas últimas décadas. Embora seja de conhecimento amplo, as propriedades finais de um material polimérico são dependentes não somente da sua microestrutura, mas também da sua história termo-mecânica. Esta última tem sido explorada menos pronunciadamente do ponto de vista científico e tecnológico. Um bom parâmetro de visualização é o perfil de depósito de patentes nos EUA para este campo de conhecimento. Cerca de 2000 depósitos anuais de patentes correspondem à conformação ou tratamento de artigos plásticos e não metálicos, enquanto que mais de 6000 depósitos referem-se a resinas sintéticas e naturais. Por esta razão, as tecnologias de processamento evoluíram, confinadas dentro da concepção básica de transformação de polímeros: fusão ou amolecimento, conformação e resfriamento. Excepcionalmente, algumas técnicas de transformação aproveitam-se de elementos unicamente pertinentes a história termo-mecânica do material. É o caso do aproveitamento da orientação molecular para obtenção de propriedades mecânicas realçadas em fibras [8-12] e de propriedades mecânicas e óticas otimizadas em filmes de termoplásticos semicristalinos [13,14]. Um outro caso é o uso da memória do polímero em filmes com propriedades de encolhimento. Todavia, na grande maioria das vezes, as propriedades obtidas ou realçadas devido à história termo-mecânica são pouco exploradas. Talvez, a escassez de dados científicos iniba o desenvolvimento tecnológico que faça o seu pleno uso. Tais propriedades chegam a ser associadas como características negativas ou indesejáveis dos polímeros no processamento.

Citam-se como exemplos o encolhimento e o empenamento de chapas extrudadas, a ruptura e a fragilização de peças injetadas devido ao acúmulo de tensões internas e outros. Curiosamente, a exploração industrial e comercial de propriedades termo-mecânicas dos polímeros tem sido no sentido oposto, de minimizar ou anular seus efeitos. São inúmeras as ferramentas de simulação de processamento comerciais como o Moldflow®, o Polyflow®, o Mold 3D®, que delineiam os procedimentos de transformação mais otimizados para contornar os efeitos termo-mecânicos dos polímeros, afim de que os produtos finais manifestem quase que unicamente propriedades oriundas da microestrutura química do polímero e da morfologia não modificada.

Em face deste cenário, a presente investigação visa trazer contribuições científicas no campo das propriedades e estruturas modificadas e originadas durante o processo de fluxo do polímero termoplástico, em especial o fluxo promovido entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão,  $T_m$ . Acredita-se que a exploração deste campo possa trazer diferenciais tecnológicos não alcançáveis somente com a alteração da microestrutura química do polímero.

A investigação foi dedicada ao polipropileno isotático, porque industrialmente este polímero participa de quase todas as técnicas de processamento de termoplásticos, incluindo aquelas que envolvem a deformação plástica. Além de estar presente na maioria das aplicações de termoplásticos, o polipropileno é uma das resinas de maior volume de produção industrial no mundo, juntamente com os polímeros de etileno. Seu consumo mundial em 2001 foi de 32,1 milhões de toneladas [15]. Outro fato relevante é a sua elevada taxa de crescimento no mercado, de aproximadamente 8,6% ao ano no Brasil, até o ano de 2005 [16]. Na Europa Ocidental, seu crescimento é imbatível até mesmo frente ao polietileno de alta, média e baixa densidade, conforme dados de pesquisa [17]. No mundo, o crescimento estimado do polipropileno está em 7,4% ao ano de 2001 a 2006 [15], superando a taxa de crescimento do polietileno (5,8%).

## 2. Problemática

Dentre os fenômenos mecânicos pouco estudados destaca-se a deformação plástica dos materiais termoplásticos e, por esta razão, sua aplicação no processamento de polímeros fica limitada. Ela é compreendida como sendo aquele evento em que o comportamento do material muda abruptamente em escala macroscópica ao exceder um certo valor crítico de tensão, ou seja, a equação constitutiva reológica que descreve o processo passa a ser outro [18]. Em muitas técnicas de processamento, a deformação plástica está presente em maior ou menor grau. Podem ser citados exemplos de processos como a moldagem por compressão, a calandragem, a termoformagem, a moldagem por sopro, o estiramento de fibras e a orientação de filmes [19-21]. Os efeitos da deformação plástica são aproveitados nestes processos para realçar determinadas propriedades de interesse. Porém, o conhecimento escasso e pouco quantitativo não encoraja o maior aproveitamento dos resultados deste processo mecânico. Além do mais, a complexidade da microestrutura dos polímeros termoplásticos semicristalinos, variante com a história termo-mecânica do material, não contribui para o estabelecimento de asserções e fundamentações quanto à deformação plástica nestes materiais. A complexidade mencionada aqui refere-se à presença da fase amorfa e da fase cristalina do material. Este último, ainda se ordena de tal forma a exibir agregados cristalinos e lamelas cristalinas, as quais podem ordenar-se radialmente, formando esferulitas cristalinas. Não obstante, a rede cristalina pode apresentar diferentes polimorfismos, dependendo do polímero.

Os primeiros trabalhos sistematizados sobre deformação plástica datam dos anos 70 com os relatos de Peterlin [22], estudando o estiramento do polietileno e do polipropileno. Young et al. [23] esboçaram um estudo sobre os mecanismos de deformação plástica. Utilizaram um sistema de compressão em molde de canal para a confecção dos corpos de prova. Esta configuração apresenta uma grande vantagem por evitar os problemas de cavitação dos corpos de prova, isto é, a formação de vazios internos durante os ensaios [24]. Os estudos neste campo

tiveram outra contribuição significativa no início da década de 90, com os estudos de Cohen et al. [25-33]. Uma avaliação detalhada da orientação molecular e, com isto, os mecanismos do processo, foram amplamente explorados para termoplásticos semicristalinos como o PET, os nylons e o polietileno de alta densidade.

Contudo, os aspectos termodinâmicos do processo de deformação plástica dos polímeros semicristalinos pouco tinham sido explorados até então. A importância da elucidação destes aspectos contribuiria na compreensão da evolução da microestrutura com a deformação plástica, bem como o comportamento destes materiais. Assim, iniciou-se o estudo deste campo no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Materiais como PVDF, PTFE e PEAD foram primeiramente estudados, observando-se as modificações microestruturais com a deformação [34-36]. Técnicas como densimetria, difração de raios-X e análises térmicas foram amplamente empregadas na elucidação das modificações morfológicas dos materiais. A alteração dos parâmetros termodinâmicos com a deformação como a capacidade calorífica e, especialmente, o comportamento e os efeitos da memória dos polímeros semicristalinos foram bastante explorados [36,37]. As investigações permitiram consolidar os diversos aspectos do comportamento dos polímeros semicristalinos sob um campo deformacional, o qual permitiu a elaboração de modelos teóricos para sistemas em não equilíbrio [38 – 41].

Embora os aspectos qualitativos do processo e dos efeitos da deformação plástica em polímeros semicristalinos tenham sido bem explorados, a observação quantitativa e precisa, bem como o controle dos fenômenos necessitava de maior detalhamento. Esta abordagem é imprescindível para tornar o processo da deformação plástica em uma ferramenta aplicável industrialmente na obtenção de propriedades específicas. Nos estudos desenvolvidos no LINDIM, o campo deformacional foi aplicado sobre os materiais em um molde de canal, via prensagem. Isto limitava o monitoramento da deformação quando ao grau, taxa, tensão real aplicada e inclusive temperatura do processo. A evolução das

investigações passava, então, pela necessidade de buscar uma estreita correlação entre as diferentes condições do campo deformacional, atuantes de forma controlada sobre o material, e as transformações microestruturais e de propriedades do material plasticamente deformado.

### **3. Objetivo da Tese**

Neste contexto, o tema desta pesquisa refere-se à exploração do comportamento mecânico, do processo, do modelo de evolução morfológica e das propriedades do termoplástico semicristalino plasticamente deformado com controle das variáveis de processo. O estudo é desenvolvido especificamente no polipropileno isotático.

### **4. Sistema Estudado: O Polipropileno Isotático, iPP**

#### **4.1 Síntese**

*O histórico pré-Ziegler-Natta [1]*

Na era anterior a Ziegler e Natta, os cientistas encontravam-se mais preocupados em elucidar a natureza dos polímeros do que com a estereoregularidade das cadeias poliméricas. Além disso, o ceticismo e a ignorância envolviam os principais cientistas. Como exemplo, em 1935, quando Fawcett na conferência da Faraday Society sugeriu ter obtido polietileno, foi ridicularizado pelo renomado cientista Staudinger, que “sabia” da impossibilidade de polimerizar o etileno. Contudo, em 1939, ICI iniciava a primeira produção em escala comercial do polietileno de baixa densidade. A discussão sobre estereoregularidade era restrita somente entre os químicos teóricos. Bunn, em 1942, sugeriu uma conformação helicoidal para o polipropileno. Antes de Natta, pesquisadores já haviam relatado a existência de cristais de polipropileno em



moléculas assimétricas [42], o que comprovava a polimerização estereoregular com inserção cabeça-cauda dos monômeros e sempre no mesmo lado. Como não associaram a cristalinidade com a polimerização estereoregular, caíram no esquecimento.

### *O histórico de Ziegler-Natta*

Em 1950, o laboratório de Karl Ziegler estudava a reação de Aufbau, buscando o crescimento das cadeias de alquil, com a inserção do etileno na ligação Al-C do Trietilalumínio, sem formar ramificações. O estudo era ignorado pela comunidade científica, sendo apreciado somente por Herman Mark. A propaganda de Mark despertou Robert Robinson da PCL Ltd., um grupo da Hoechst e Giulio Natta do Milan Polytechnic Institute, financiado pela Montecatini. Hercules Powder Company também se interessou pela química devido à potencialidade de converter o *para*-xileno em tereftalato de dimetila, um precursor para poliésteres. A presença de três assistentes de Giulio Natta no laboratório de Ziegler desencadeou o primeiro “breakthrough” em 1953: a obtenção do polietileno de alta densidade (cadeia linear). A promoção da reação de Aufbau convertia o eteno em buteno no reator metálico. Ziegler observou que a presença de Ni dos componentes do reator inibia a reação. Assim, raciocinou que poderia haver um metal que acelerasse a reação ao invés de inibir. Experimentos com diversos compostos metálicos de transição culminaram no sucesso do Zircônio, consagrando o polietileno de cadeia linear em outubro de 1953.

Experimentos com propeno não polimerizaram, o que desinteressou Ziegler por este monômero. Contudo, com Titânio, a polimerização do propeno foi espetacular. De posse dos dados de polimerização do propeno, aliado ao interesse da Montecatini neste material, o grupo de Natta iniciou uma investigação independente sobre a estrutura do material. O fracionamento do polímero [43] conduziu à extração de 40% de material altamente cristalino, com ponto de fusão bastante elevado. Foi elucidada, então, a conformação helicoidal da cadeia

polimérica e reconhecida a polimerização estereoregular. O registro desta descoberta deu-se em 11 de março de 1954. Em junho do mesmo ano Ziegler modificou o reator e preparou o polipropileno. Porém, descobriu que Natta já havia patenteado a invenção, o que transformou a cooperação e a amizade em inimizade histórica. Em 1963, ambos receberam o prêmio Nobel de Química.

### *A Química*

O sistema catalítico utilizado por Natta na síntese do polipropileno, PP, foi o  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  [44], que produzia aproximadamente 40% de material cristalino.

### *Catalisadores de Primeira Geração*

Os primeiros processos industriais utilizaram o sistema catalítico  $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  para obter um polipropileno com índice de isotaticidade ao redor de 90%. O índice de isotaticidade aqui refere-se a uma metodologia que envolve a quantidade de material insolúvel a 25°C no solvente xileno. Contudo, o processo envolvia a extração do polipropileno atático e a extração do resíduo catalítico, uma vez que o rendimento ficava na ordem de 1 kg de polímero por 1 g de catalisador. Como exemplo, tem-se o processo Hércules, constituído de 5 reatores “slurry” para polimerização do PP, utilizando o diluente hexano, e mais o removedor centrífugo de PP atático, solubilizado no diluente.

O compromisso entre isotaticidade e atividade catalítica está relacionada com as modificações cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  do  $\text{TiCl}_3$ . Na Tabela 4.1.1, estão os principais métodos de preparo destas variações polimórficas do  $\text{TiCl}_3$ .

O tipo de co-catalisador também influencia fortemente na atividade catalítica e na isotaticidade do polipropileno. Para a forma  $\gamma$ - $\text{TiCl}_3$ , a atividade catalítica obedece a seguinte ordem:  $\text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEt}_2\text{Br} > \text{AlEt}_2\text{I}$

Tabela 4.1.1: Métodos de preparação das diferentes modificações do  $TiCl_3$ .

Modificação	Composição	Preparação
$\alpha$	$TiCl_3$	$TiCl_4+H_2(500 - 800^\circ C)$
$\alpha$	$TiCl_3$	$TiCl_4+H_2$ sobre W (1000-1100°C)
$\alpha$	$TiCl_3$	Aquecendo $\beta$ - $TiCl_3$ a (300 - 400°C)
$\alpha$	$TiCl_3.0,5AlCl_3$	$TiCl_4+Al(+AlCl_3)$ a 200°C
$\alpha$	$TiCl_3.0,02AlCl_3$	$TiCl_4+Ti+Al$ a >200°C
$\beta$	$TiCl_3$	$TiCl_4$ +descarga elétrica a T baixa, ou +radiação $\gamma$
$\beta$	$TiCl_3$	Aquecendo $CH_3TiCl_3$ a > 25°C
$\beta$	$TiCl_3.0,33AlCl_3$	$TiCl_4+Al$ a < 100°C
$\beta$	$TiCl_3.xAlCl_3$	$TiCl_4$ +TEA,DEAC ou EAD a <25°C
$\gamma$	$TiCl_3$	Aquecendo $\beta$ - $TiCl_3$ a >150°C
$\gamma$	$TiCl_3.0,33AlCl_3$	$TiCl_4+Al(+AlCl_3)$ a ~160°C em solvente inerte
$\delta$	$TiCl_3$	Moendo $\alpha$ ou $\gamma$ - $TiCl_3$
$\delta$	$TiCl_3.0,33AlCl_3$	Moendo $\alpha$ ou $\gamma$ - $TiCl_3.0,33AlCl_3$
$\delta$	$TiCl_3.xAlCl_3$	Moendo $TiCl_3$ com $AlCl_3$

Ref. [45] p. 17

Quanto a isotaticidade do PP produzido, as seguintes correlações foram obtidas para as formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  do  $TiCl_3$ :

Cocatalisador	Índice de isotaticidade [%]
$AlEt_3$	80 – 85
$AlEt_2Cl$	91 – 94
$AlEt_2Br$	94 – 96
$AlEt_2I$	96 – 98

Desta forma, para o catalisador de primeira geração, foi escolhido o  $AlEt_2Cl$  como cocatalisador industrial, por apresentar o melhor compromisso atividade e isotaticidade.

### Catalisadores de Segunda Geração

Na década de 70, a Solvay apresentou um catalisador com rendimento 5 vezes maior que o de primeira geração e índice de isotaticidade na ordem de 95%. Os estudos foram concentrados em aumentar a acessabilidade do monômero ao átomo de Ti. Assim, a área superficial do catalisador sólido de  $TiCl_3$  foi aumentado de 30  $m^2/g$  – 40  $m^2/g$  para 150  $m^2/g$ .

### Catalisadores de Terceira Geração

Os esforços em suportar o catalisador Ziegler-Natta vinham desde os anos 60, para aumentar a área superficial do mesmo. Foram testados diversos suportes convencionais com superfície funcionalizada, especialmente com grupos OH, capaz de ancorar quimicamente o composto metálico de transição. Foram estudados materiais como a sílica, a alumina, o hidróxido de Mg e o hidroxidreto de Mg. As polimerizações do etileno conduziam a alta atividade catalítica, mas não com o propeno. Somente com o suporte  $MgCl_2$  foram obtidas atividades elevadas tanto para polietileno, PE, como para PP. Contudo, o índice de isotaticidade do PP era baixo, menor que 50%. Em 1972, Montedison construiu a planta para PE com atividade catalítica elevada, com catalisador moído de  $MgCl_2/TiCl_4$ . Em poucos anos, o problema de isotaticidade foi resolvido, utilizando-se uma base de Lewis adequada. A preparação do sistema catalítico consistia na moagem concomitante de  $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$  e uma base de Lewis, denominado de doador interno de elétrons, DI. A junção do cocatalisador  $AlEt_3$  e uma segunda base de Lewis, chamado de doador externo de elétrons, DE, completava o sistema catalítico. Em 1978, partia a planta de PP da Montedison em Ferrara, na Itália, utilizando catalisador suportado em  $MgCl_2$ . O Benzoato de etila foi utilizado como DI e o *p*-Toluato de metila como DE. Este catalisador de terceira geração, embora não exigisse a remoção do resíduo catalítico devido a alta atividade, ainda produzia cerca de 5% a 10% de PP atático.

### Catalisadores de Quarta Geração

O advento de doadores de elétrons a base de ésteres do ácido benzóico trouxe uma maior atividade e isotaticidade. Nos anos 80, a nova combinação de alquilftalatos como DI e alcoxisilanos como DE trouxe um balanço de atividade catalítica e isotaticidade no polímero muito melhor que os derivados de ácido benzóico. Assim, nasciam os catalisadores super ativos de terceira geração [46],

denominados apropriadamente de quarta geração. O  $\text{TiCl}_4$  é suportado em  $\text{MgCl}_2$  esférico, com doador de elétrons interno como o ftalato de diisobutila, o ftalato de dimetila e outros. Os co-catalisadores que figuram nesta geração são os alquil-alumínio como o  $\text{AlEt}_3$ . Entre os DE's mais conhecidos podem ser citados o ciclohexilmetildimetoxisilano e outros alquilsiloxanos simétricos e assimétricos.

### Catalisadores de Quinta Geração

Na segunda metade dos anos 80, a descoberta dos 1,3 - diéteres como DI forneceu atividades e isotaticidades extremamente elevadas na produção do iPP. As atividades catalíticas atingiram valores de 80 a 150 kg de PP por grama de catalisador. Gerou uma nova classe de produtos, denominados comercialmente de polipropileno de alta cristalinidade, HCPP, com índice de pêntades *mmmm* superior a 95%, avaliado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

### Catalisadores de Sexta Geração – metallocenos

Após longos anos de insucesso dos catalisadores estereoespecíficos homogêneos, os avanços neste tipo de catalisadores iniciaram após a descoberta de que os metallocenos estereorrígidos de metais de transição como Zr e o Hf, quando combinados como o Metilaluminoxana, MAO, produziam PP de alta isotaticidade ou sindiotaticidade com alta atividade [47-49]. Os metallocenos constituem os catalisadores de sexta geração para o polipropileno. Hoje, com poucas aplicações e síntese industrial inexpressiva, como o polipropileno sindiotático produzido pela Fina, os metallocenos prometem atuação comercial significativa, devido à alta capacidade de controle da estrutura molecular do polímero na síntese.

A Tabela 4.1.2 abaixo resume as características dos catalisadores de síntese do polipropileno.

Tabela 4.1.2: Desempenho dos catalisadores de diferentes gerações.

Geração	Composição	Produtividade <sup>a</sup> [kgPP/gCat]	Índice de Isotatic. [% peso]	Controle da Morfologia	Requerimento de Processo
1 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> 0.33AlCl <sub>3</sub> +DEAC	0,8 – 1,2	90 – 94	não possível <sup>b</sup>	remoção do PP atático e resíduo catalítico
2 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> +DEAC	3 - 5 (10 – 15)	94 – 97	possível	remoção do resíduo catalítico
3 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Éster/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> /Éster	3 - 5 (15 – 30)	90 – 95	possível	remoção do PP atático
4 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Diéster/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub> /Silano	10 - 25 (30 – 60)	95 – 99	possível	
5 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Diéter/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub>	25 - 35 (70 – 120)	95 – 99	possível	
6 <sup>a</sup>	Zirconoceno + MAO	(5000 – 9000) (sobre Zr) <sup>c</sup>	90 – 99 <sup>d</sup>	em desenvolvimento	

<sup>a</sup>Polimerização em lama de hexano, 70°C, 0,7 Mpa, 4 h e H<sub>2</sub> para controle de Mw. Entre parênteses, valor da polimerização em massa por 2 h e 70°C com presença de H<sub>2</sub>.

<sup>b</sup>Somente possível com AlR<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, 200 – 300 µm de tamanho de partícula

<sup>c</sup>Uma hora de polimerização

<sup>d</sup>Percentual de pênntades via <sup>13</sup>C-RMN

Ref. [45] p. 14

### Aspectos da Polimerização

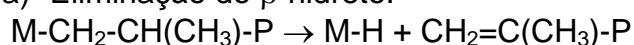
A polimerização do propeno é normalmente conduzida em massa, em fase gás ou em suspensão [50], utilizando-se um hidrocarboneto como veículo. Modernamente, as modalidades em massa, com o monômero liquefeito, e em fase gás são as mais utilizadas por não requererem solventes agressivos ao meio ambiente. As temperaturas de reação variam de 30°C a 70°C para catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração. Já os catalisadores heterogêneos suportados de gerações recentes utilizam temperaturas na ordem de 60°C a 80°C, podendo,

às vezes, ir a temperaturas mais altas. Os compostos organometálicos iso-específicos costumam utilizar temperaturas de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $70^{\circ}\text{C}$ .

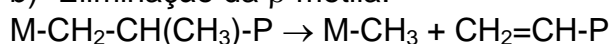
O  $\text{H}_2$  é utilizado como controlador do peso molecular. E a distribuição do peso molecular é controlada pelo sistema catalítico [51] ou pelo processo, utilizando-se concentrações diferentes de hidrogênio em diferentes reatores. Na polimerização do etileno, os catalisadores de  $\text{TiCl}_3$ , os catalisadores suportados em  $\text{MgCl}_2$  e os metallocenos respondem com redução de atividade na presença do hidrogênio. Efeito oposto é observado na polimerização do propeno com catalisadores Ziegler-Natta de quarta e quinta geração, e metallocenos como o  $\text{EBIZrCl}_2\text{-MAO}$ .

A terminação da cadeia ocorre de diferentes formas:

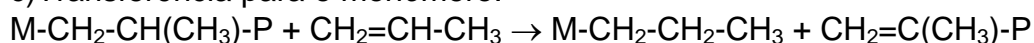
a) Eliminação do  $\beta$ -hidreto:



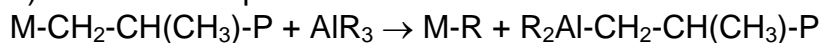
b) Eliminação da  $\beta$ -metila:



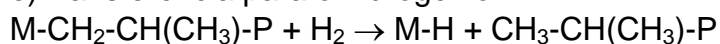
c) Transferência para o monômero:



d) Transferência para o cocatalisador:



e) Transferência para o hidrogênio:



O tempo de polimerização industrial está em torno de algumas horas, como por exemplo 2 horas nos processos em massa. O catalisador apresenta decaimento de sua atividade após um certo tempo. Além do fator de bloqueio ou inativação dos sítios ativos do catalisador pelos contaminantes do monômero, especula-se também que nos catalisadores tipo Ziegler-Natta a redução do  $\text{Ti}^{3+}$  para  $\text{Ti}^{2+}$  possa reduzir a atividade, uma vez que esta última espécie pode não ser ativo como catalisador.

## 4.2 Configuração Molecular

A *constituição* de um composto especifica quais átomos participam na molécula e com que tipos de ligações estão unidos uns aos outros, sem considerar o arranjo espacial. Um polímero é dito regular quando a *constituição* é regular, ou seja, sua constituição é descrita pela formação da cadeia por unidades básicas convencionais, todos do mesmo tipo, inserindo-se numa seqüência repetitiva “cabeça - cauda”.

Já, a *configuração* de um composto especifica o arranjo espacial das ligações da molécula, sem considerar a multiplicidade dos arranjos espaciais que surgem das rotações em torno das ligações covalentes simples. A configuração do polímero é regular, e o polímero é dito estereorregular, quando sua constituição é regular, e a lei da sucessão das configurações das sucessivas unidades de base é estabelecida.

As diferentes configurações nos polímeros surgem da existência de centros estereoisoméricos [52]. Os centros mais importantes em polímeros são os seguintes: a) a ligação dupla, que determina as configurações *cis* e *trans*, b) os centros tetraédricos, como o átomo de carbono.

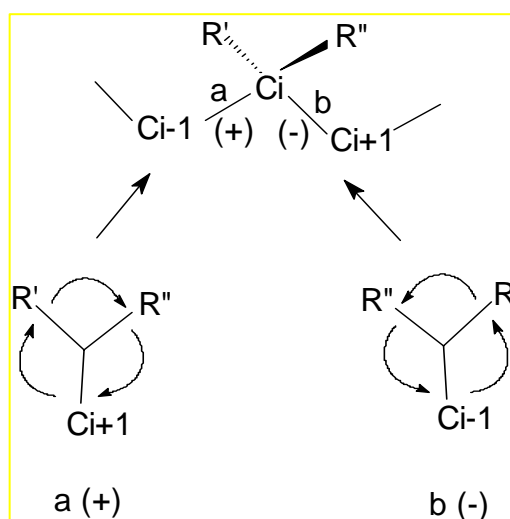


Figura 4.2.1: Centros estereoisoméricos tetraédricos [ref. 52].



Os centros estereoisoméricos tetraédricos podem ser distinguidos do ponto de vista configuracional como ligações (+) e (-), conforme a Figura 4.2.1. A rotação no sentido horário, partindo do ligante de maior prioridade para menor prioridade [53], determina a ligação (+). A prioridade aqui é estabelecida pela massa do ligante, logo, no caso da Figura 4.2.1, R' é maior que R". Assim, a ligação *a*, entre  $C_{i-1}$  e  $C_i$ , apresenta configuração no sentido horário com referência ao centro estereoisomérico  $C_i$ . Assim, a ligação *a* é (+). Já, para o mesmo centro estereoisomérico  $C_i$ , a ligação *b*, compreendida entre  $C_i$  e  $C_{i+1}$ , tem configuração anti-horária em relação a  $C_i$ . Assim, *b* é (-). É claro que quando *a* é (+) em relação a  $C_i$ , *b* necessariamente será (-) e vice-versa. Assim, para centros estereoisoméricos tetraedrais as ligações terão sempre sinais opostos por definição.

Do ponto de vista configuracional, duas unidades monoméricas são idênticas quando as ligações correspondentes tiverem o mesmo conjunto de sinais (+) e (-). São configuracionalmente enantiomorfos se as correspondentes ligações são caracterizadas por sinais opostos, como no exemplo da Figura 4.2.2. Os pares (-,-) ou (+,+) definem a configuração *threo*, enquanto que os pares (-,+), ou (+,-) definem a configuração *erythro*.

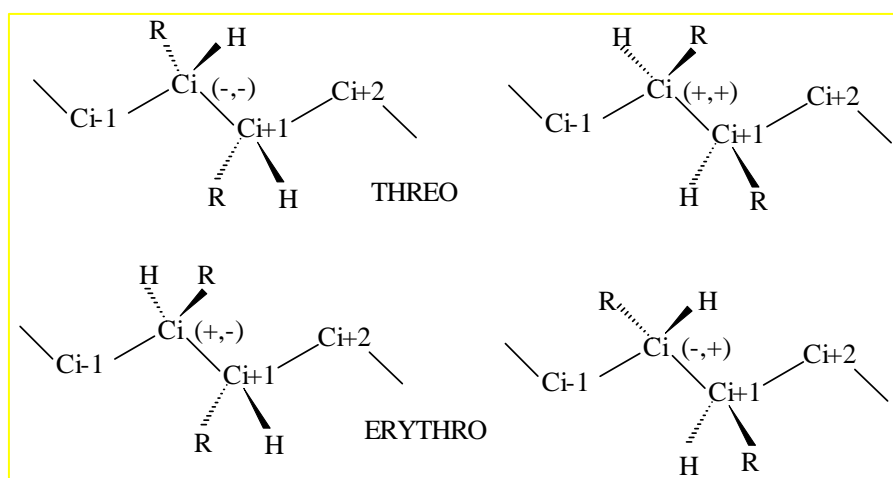
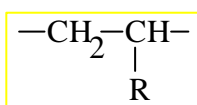


Figura 4.2.2: Configurações *Threo* e *Erythro* [ref. 52].

Os polímeros que contêm centros estereoisoméricos tetraedrais recebem denominação de *isotático* se sua unidades base tiverem encadeamento regular (cabeça-cauda), além de, configuracionalmente, serem idênticas ao longo das seqüências da cadeia. Os polímeros *sindiotáticos* são denominados assim, quando as unidades monoméricas têm encadeamento regular, e configuracionalmente apresentam alternância dos enantiomorfos.

As configurações até aqui exploradas aplicam-se perfeitamente aos polímeros vinílicos que tem como unidade básica a seguinte estrutura:



A isotaxia e a sindiotaxia são as únicas possibilidades de encadeamento estereorregular de ordem I. Os dois encadeamentos estereorregulares “cabeça-cauda” são apresentados na Figura 4.2.3.

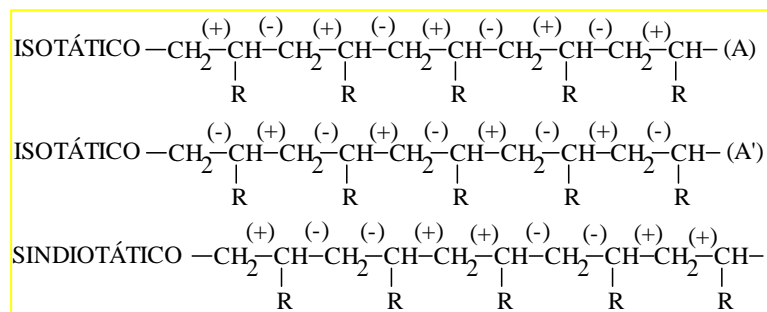
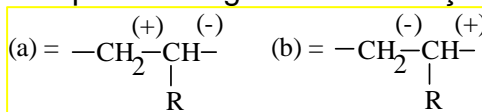


Figura 4.2.3: Representação esquemática de duas cadeias isotáticas e de uma sindiotática [ref.52].

As cadeias isotáticas de polímeros com unidade básica mostradas acima não apresentam atividade ótica porque as duas extremidades tornam-se indistinguíveis, ou então, óticamente, assumem comprimentos infinitos. A distinção ótica não vai além do comprimento de algumas dezenas de carbonos [53].

A configuração enantiomórfica da cadeia isotática (A) na Figura 4.2.3 corresponde exatamente a configuração da cadeia (A') dispostos na posição reversa. Portanto, as cadeias (A) e (A') são idênticas entre si.

Em polímeros vinílicos não estereorregulares, pode-se encontrar, de forma aproximadamente aleatória, uma seqüência regular de inserção monomérica “cabeça-cauda”. Considerando

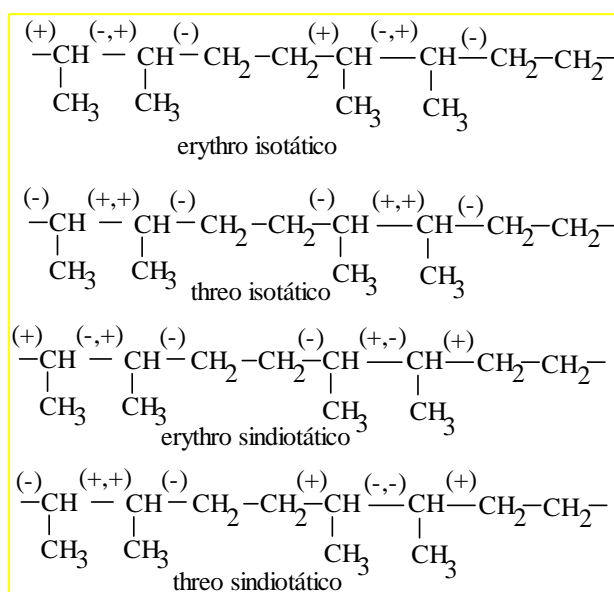


um par isotático é definido pelas configurações (aa) ou (bb), enquanto que o sindiotático, por (ab) ou (ba). No tripleto, tem-se (aaa) ou (bbb) para isotático, (aba) ou (bab) para sindiotático e (aab) ou (bba) para heterotático. Esta abordagem configuracional é fundamental para determinar o nível de estereorregularidade no polímero.

Diante das possibilidades configuracionais mencionadas acima, o polipropileno estereorregular pode assumir duas formas configuracionais: *isotática* e *sindiotática*. Além disso, é relevante também a existência da forma não estereorregular, conhecida como *atática*.

O polipropileno, sintetizado por um catalisador Ziegler-Natta à base de Titânio, apresenta excelente regiorregularidade, portanto, a constituição é altamente regular (inserção “cabeça - cauda”), ao contrário do que ocorre com catalisadores Z-N a base de Vanádio e alguns metallocenos. A estereosseletividade na polimerização do propeno com catalisadores Z-N depende, no entanto, das condições da reação de polimerização e, principalmente, da constituição do sistema catalítico, formado pelo catalisador (suportado ou não), co-catalisador e um doador de elétrons (base de Lewis). Formam-se durante a polimerização diversos tipos de cadeias: isotáticas, sindiotáticas, atáticas, estereoblocos parcialmente isotáticas (conhecidas também por *isotactóides* [55]), oligômeros e outros. Um exemplo de composição de uma amostra de polipropileno, sintetizada por um catalisador Z-N e fracionada por diferença de solubilidade em xileno a 25°C, é a seguinte: na fração insolúvel encontram-se cerca de 60% em peso de moléculas altamente isotáticas, 30% de isotactóides e 10% de material sindiotático, enquanto que na fração solúvel, os percentuais aproximados são de 10%, 40% e 50% em peso dos respectivos materiais.

O copolímero alternado de eteno e *cis* – buteno-2 tem a mesma unidade base de dois propilenos encadeados de forma "cabeça – cabeça" e "cauda – cauda". Nesta situação, tem-se a seguinte configuração:



Em virtude das modernas tecnologias de polimerização com catalisadores metallocenos, e até mesmo com Ziegler-Natta, a possibilidade de existência de configurações acima para o polipropileno não deve ser descartada.

Os estudos do mecanismo de polimerização [56-58] de olefinas com catalisadores Ziegler-Natta, ZN, mostram que a inserção do monômero na ligação metal-carbono ocorre conforme a seguir:



### *Regiorregularidade*

A regiorregularidade é extremamente alta em polímeros isotáticos obtidos por catalisadores heterogêneos [44,45]. As inserções "cabeça-cabeça" e "cauda-cauda" são suficientemente baixas a ponto de não serem detectáveis por técnicas espectroscópicas como IR e RMN. No entanto, grupos terminais n-butila tem sido

detectados em oligômeros obtidos com catalisador  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>AlCl (ZN de 1<sup>a</sup> geração), utilizando-se alto teor de hidrogênio. Até mesmo no iPP de alto peso molecular a terminação n-butila esteve presente, quando o mesmo foi polimerizado com o sistema catalítico MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/dialquilftalato-AlEt<sub>3</sub>-alcoxisilano (Ziegler-Natta de quarta geração). Teoricamente, a concentração de n-butilas terminais pode chegar de 12% a 18%, dependendo da base de Lewis alcoxisilano utilizado. As frações solúveis em xileno a 25°C também contém cerca de 1% de regiodefeitos "cabeça-cabeça", similarmente aos produzidos com Ziegler-Natta de 1<sup>a</sup> geração. Desta forma, é possível concluir que uma ocasional inserção 2,1 é possível de ocorrer nos centros isoespecíficos de catalisadores heterogêneos, porém, uma vez ocorrida a irregularidade, parece não proceder a inserção do subsequente monômero.

Polipropileno isotático obtido por catalisadores metallocenos quirais com simetria C<sub>2</sub> grupo IV contém cerca de 1% de regioirregularidades isoladas na estrutura, resultantes da inserção 2,1 e 1,3 do monômero.



Com isto, apresentam seqüências (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, respectivamente. O conteúdo destas regioirregularidades depende dos ligantes  $\pi$ , da temperatura de polimerização e da concentração do monômero. Em geral, as regioirregularidades 2,1 são os majoritários na polimerização com catalisadores de alto rendimento. A presença única do defeito 2,1 no polímero preparado com Me<sub>2</sub>Si(benz-[e]-indenil)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-MAO implica que uma unidade alquil-Zr secundário insere o monômero mais rápido que o seu rearranjo para um terminal Zr-aquil primário. A temperatura de fusão mais baixa destes polímeros, em relação àqueles sintetizados com catalisadores heterogêneos (Ziegler-Natta) e mesmo conteúdo de meso pênades, tem sido atribuído à presença destes regiodefeitos na cadeia do polipropileno.

Na síntese do sPP, a baixas temperaturas com o catalisador  $VCl_4-Et_2AlCl$ , foram encontrados regioirregularidades “cabeça–cabeça” e “cauda–cauda” na ordem de 4% a 5% [44]. Regiodefeitos acima de 30% foram registrados na síntese do aPP com o sistema catalítico homogêneo Dicloreto de 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenoxi)titânio – MAO.

Na Tabela 4.2.1 abaixo, estão relatados alguns exemplos de metalocenos e seus polímeros com regiodefeitos.

Tabela 4.2.1: Regioirregularidades no PP preparado com sistemas catalíticos do tipo *rac*-Metaloceno/MAO.

Metaloceno	T [°C]	P [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Regiodefeito %		<i>mmmm</i> %
			2,1	1,3	
EBIZrCl <sub>2</sub>	50	8,5	0,75	0,007	85,2
EBIZrCl <sub>2</sub>	50	<1	-	0,58	55
EBIHfCl <sub>2</sub>	50	-	0,7	0,2	92,3
EBIHfCl <sub>2</sub>	-30	-	0,4	-	94,2
EBIHfCl <sub>2</sub>	-30	-	0,4	-	94,2
Me <sub>2</sub> EBTHIZrCl <sub>2</sub>	-	-	-	23,6	-
EBTHIZrCl <sub>2</sub>	-15	1,3	0,59	-	97,9
Me <sub>2</sub> Si(4- <i>t</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	50	2	-	1,5	77
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	50	2	0,2	-	90

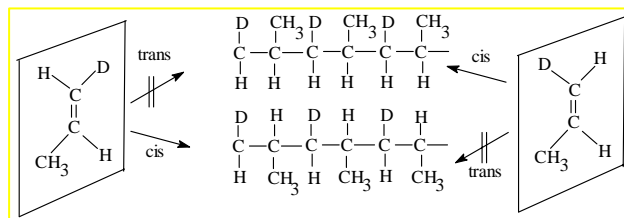
EBI = etileno bis indenil; EBTHI = etilenobis(4,7-dimetiltetrahidroindenil) [ref.45]

A presença de regioirregularidades no iPP produzido por um catalisador metaloceno deixa o ponto de fusão do material levemente abaixo daquela obtida com iPP obtido por catalisador Ziegler-Natta. Como consequência tem-se também uma menor rigidez do material.

### *Estereorregularidade*

Em todos os casos investigados, na polimerização isoespecífica com catalisadores homogêneos e heterogêneos e na polimerização sindioespecífica com catalisadores a base de  $VCl_4$ , a estereoquímica da inserção tem sido sempre do tipo *cis* [45]. Experimentos com monômeros deuterados mostraram que na polimerização isoespecífica do *cis*-1-deutero propileno forma-se o polímero *erythro*

diisotático. E na polimerização do *trans*-1-deutero propileno forma-se o polipropileno *threo* diisotático.



[ref. 45, 52]

Considerando que as  $\alpha$ -olefinas são pró-quirais, ou seja, tem dois lados diferentes (as enantiofaces R e S da Figura 4.2.4), a configuração absoluta dos átomos de carbono terciário da cadeia principal (R) ou (S) é determinada pela enantioface onde sofre a inserção do monômero, pelo modo de inserção e pela estereoquímica (*cis* ou *trans*) de inserção.

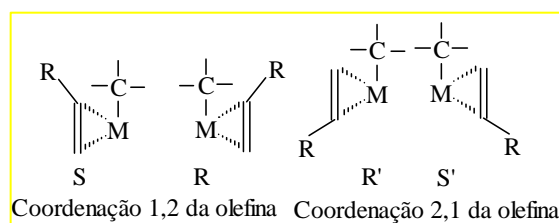
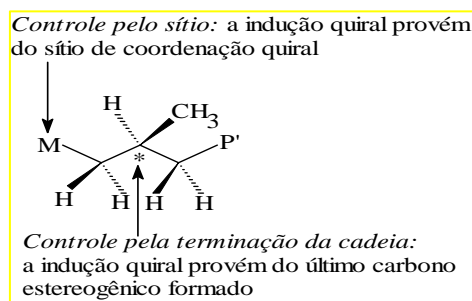


Figura 4.2.4: As diferentes enantiofaces da olefina e as possíveis coordenações com o centro ativo do catalisador [ref. 52].

Se a regioseletividade é alta e a inserção ocorre somente com a estereoquímica *cis*, as múltiplas inserções na mesma enantioface produzem uma cadeia polimérica com centros quirais de mesma configuração – polímero *isotático*. A inserção em enantiofaces alternadas gera o polímero *syndiotático*, e a entrada aleatória, produz uma cadeia sem regularidade configuracional – polímero *atático*.

Para discriminar as duas faces pró-quirais do monômero, o sistema catalítico deve possuir pelo menos um centro de quiralidade. O átomo de carbono quiral, presente na cadeia em crescimento, pode estar na posição  $\alpha$  ou  $\beta$  com respeito ao metal do catalisador, dependendo dos modos de inserção 2,1 ou 1,2,

respectivamente. Se o mecanismo da estereosseleção é determinado pela indução quiral da última unidade monomérica, denomina-se *de controle pela terminação da cadeia*. Uma segunda situação é quando o elemento de quiralidade está na assimetria do sítio catalítico. Neste caso é denominado de *controle pelo sítio enantiomórfico*. Esquemáticamente, tem-se o seguinte:



[ref. 52]

Os erros estéricos durante o crescimento da cadeia produzem diferentes microestruturas, os quais podem ser diagnosticados pelo mecanismo de estereosseleção. Os possíveis erros estéricos podem ser vistos na Figura 4.2.5.

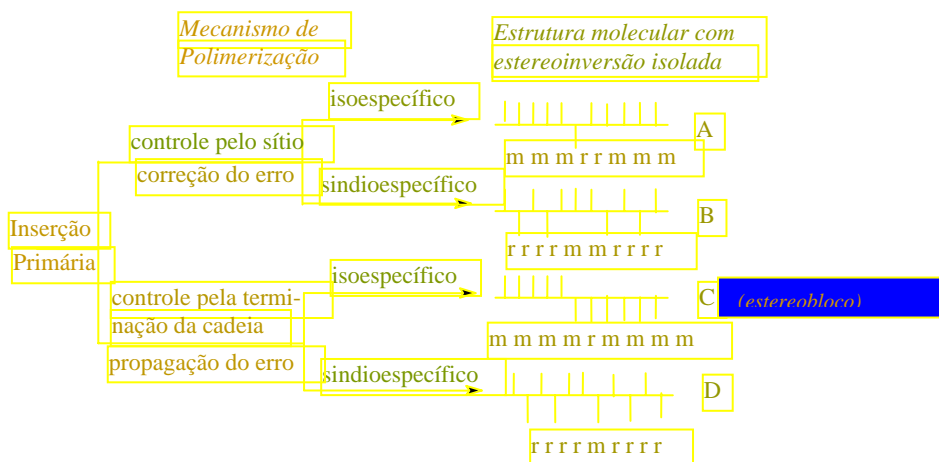


Figura 4.2.5: Os quatro possíveis mecanismos de polimerização estereoespecíficos, gerando polímeros com estrutura ordenada. Os erros para cada caso estão mostrados na sua projeção de Fisher modificado [ ref. 45, 52].

Nas reações com controle por sítios enantiomórficos, alguns comportamentos obtidos experimentalmente podem ser citados:



a) Na Figura 4.2.5, pode-se ver que a estrutura A contém um defeito, formado por um par de díades sindiotáticos racêmicos (r) ligados a uma seqüência de díades isotáticas meso (m) [mmrrmmm]. O erro configuracional, neste caso, não afeta a configuração do monômero subsequente, ou seja, o erro é corrigido. Se o controle estereoquímico fosse pela configuração do último monômero, ter-se-ria a propagação do erro, como na estrutura C [mmmmrrmmm]. Conceitualmente, díade meso (m) é a situação em que os ligantes  $-CH_3$  do polipropileno estão no mesmo lado do plano que contém a cadeia principal em zig-zag. E a díade racêmica (r), em lados opostos [59].

b) A retenção da configuração na cadeia em crescimento é preservada mesmo com a inserção de uma unidade de etileno ou uma ocasional inserção 1,3.

c) Sítios catalíticos isoeseletivos apresentam estereosseletividade na polimerização de  $\alpha$ -olefinas racêmicas e até mesmo nas copolimerizações com etileno.

d) Polipropileno altamente isotático é obtido com catalisadores quirais estereorrígidos como dicloretos de *rac*-Et(1-indenil)<sub>2</sub> titânio e zircônio na presença de MAO, enquanto que o polipropileno atático, com os correspondentes catalisadores *meso* derivados aquirais.

e) Na polimerização sindioeseletiva do propeno com o sistema catalítico  $Me_2C(Cp,Fl)ZrCl_2$ -MAO obtém-se blocos de sindiotático como na estrutura B da Figura 4.2.5. As estereoirregularidades como a da estrutura C são observáveis na polimerização a baixa temperatura com o sistema catalítico  $Cp_2TiCl_2$ -MAO – metallocenos com simetria  $C_{2v}$ . Ambos os controles

estereoquímicos, por cadeia terminal e por sítio enantiomórfico, podem operar na polimerização do propileno no metalloceno sem ponte *rac*- $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMePh})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ . Já as sequências rrrrrr são observadas no polipropileno sindiotático, sintetizado a baixas temperaturas com catalisador homogêneo de Vanádio.

Nos metallocenos a simetria da molécula organometálica é o fator fundamental para o controle estérico da inserção. No esquema da Figura 4.2.6 abaixo, pode-se observar os polímeros produzidos com os metallocenos de diferentes simetrias.

Simetria		Sítios	Polímero
$C_{2v}$ Aquiral		homotópico homostérico	Atático
$C_2$ Quiral		homotópico homostérico	Isotático
$C_s$ Proquiral		enantiotópico homostérico	Sindiotático
$C_i$ Quiral		diastereotópico heterostérico	Hemi-isotático

Figura 4.2.6: Controle estérico como função da simetria dos metallocenos [ref. 45].

### 4.3 Estrutura e Morfologia

A capacidade de cristalização e a cristalinidade do PP são governadas pela taticidade da cadeia deste polímero e o nível de taticidade varia consideravelmente em PP. Taticidade de 100% não é atingido na prática, mas é possível chegar muito próximo deste valor. O grau de cristalinidade, tanto das cadeias sindiotáticas quanto das isotáticas varia de 40% a 70%. Maior cristalinidade requer sempre maior isotaticidade, o que implica na existência de seqüências estereoespecíficas longas e ininterruptas ao longo da cadeia. Qualquer disposição incorreta da molécula do propeno na adição à cadeia transforma-se num defeito estereorregular ou regiorregular e reduz a taticidade. A estereorregularidade pode ser vista sob duas óticas: distribuição dos defeitos intramoleculares e intermoleculares. Natta [60] sugeriu o fracionamento do polímero em solução com base na diferença de taticidade, o que implica discriminar as cadeias por grau de defeitos intermoleculares. Já, o termo *estereobloco* [61] é usado para descrever moléculas que tem taticidade intermediária, com defeitos no interior da sua cadeia. A estereoquímica da cadeia do PP influencia fortemente na cristalinidade, como mostra a Figura 4.3.1, que apresenta os difratogramas de raios-X do PP isotático, sindiotático e atático.

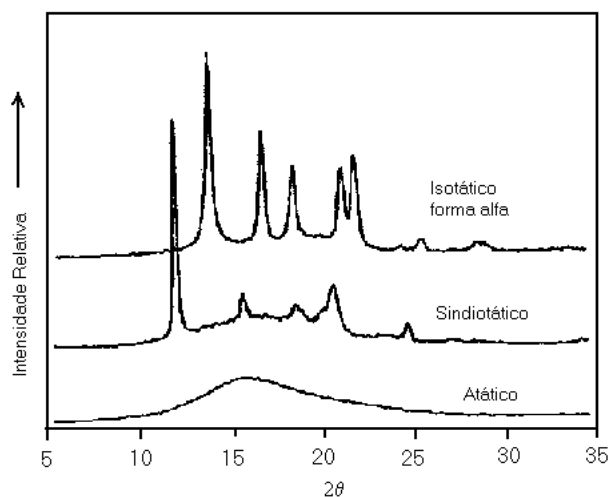


Figura 4.3.1: Difratogramas de raios-X do PP isotático, atático e sindiotático [ref. 61].

A morfologia final de uma peça de PP é constituída de diferentes escalas de organização: macroscópica, esferulítica, lamelar e cristalográfica (Figura 4.3.2). Os componentes específicos desta hierarquia são:

1. Macroestruturas da superfície e centro da peça [62], relacionadas aos gradientes de morfologia, podendo esta ser modificada inclusive com as condições de preparação [63];
2. Morfologias esferulíticas e fases de blendas [64];
3. Morfologia lamelar, tamanho e organização [65];
4. Estrutura do cristal [66-68].

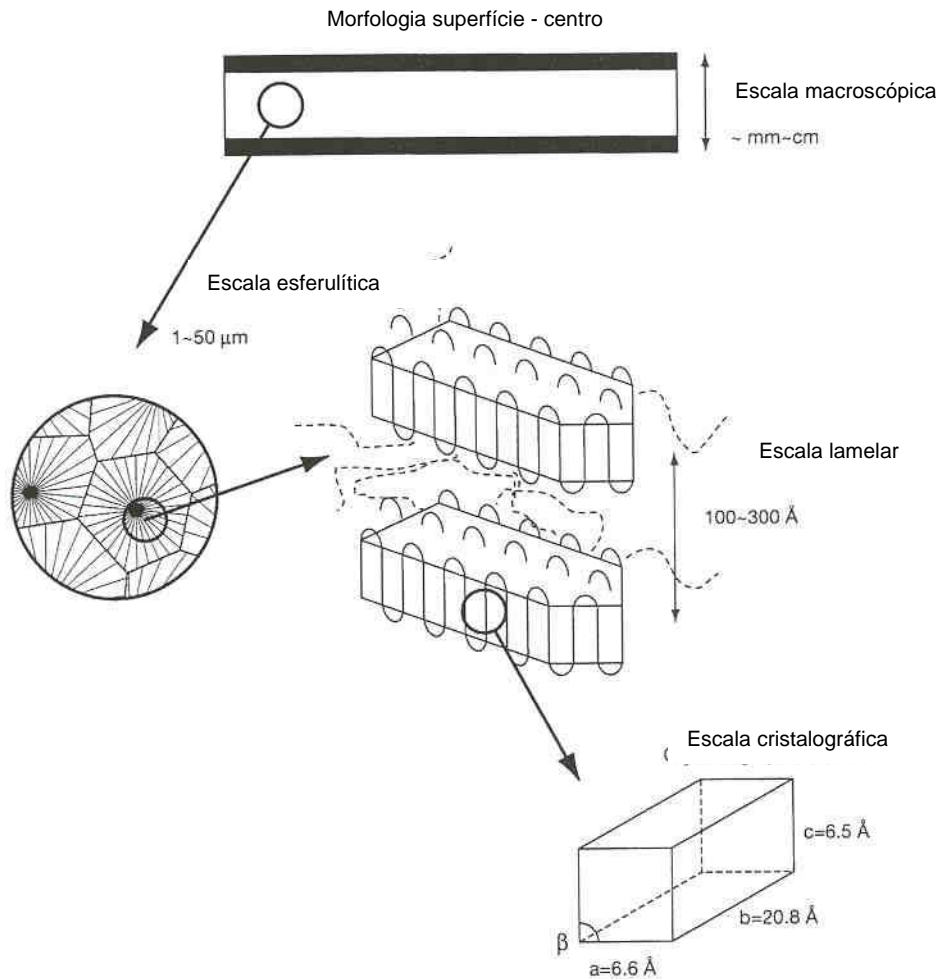


Figura 4.3.2: Características hierárquicas da morfologia do PP [ref. 61].

### *Morfologia esferulítica*

A esferulita é a estrutura de organização cristalina do polipropileno isotático no estado semicristalino [65]. É encontrada freqüentemente nos polímeros semicristalinos como polietileno [69-72], poliamida [73,74], poli(tereftalato de etileno) [75-79], poli(fluoreto de vinilideno) [80], além de outros.

Cada polímero, e até mesmo variantes polimórficas do mesmo polímero, apresentam peculiaridades na formação da esferulita. Porém, suas características genéricas podem ser perfeitamente descritas. A origem é a formação de agregados cristalinos pela ordenação dos segmentos de cadeia. A participação dos segmentos de cadeia ocorre conforme a Figura 4.3.2, onde os dobramentos da cadeia delimitam a espessura da lamela cristalina em formação. O estado inicial em que se encontra o polímero antes da cristalização também é um fator relevante para as características morfológicas e propriedades do material. Por exemplo, para o polietileno, a morfologia cristalina pode ser classificada em duas categorias [69]: monocristais formados em solução e esferulitas geradas pelo resfriamento da resina fundida. Claramente, estes dois tipos de materiais apresentam características diferentes e representam os caminhos extremos para as cadeias do polímero atingirem o estado sólido.

As lamelas são as ordenações cristalinas que se formam com a cristalização. No polietileno, por exemplo, a espessura destas lamelas variam de 5 a 25 nm e as dimensões laterais de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . A espessura das lamelas está correlacionada com o grau de perfeição da regularidade estrutural da cadeia do polímero. Contudo, fatores como história térmica do material cristalizado também influenciam na morfologia e nas propriedades finais, como será discutido posteriormente. O tipo de célula cristalina é uma característica inerente à natureza do polímero. No caso do polietileno, os cristais têm estrutura ortorrômbica e o zig-zag planar dos átomos de carbono da cadeia são paralelos ao eixo cristalográfico *c*. As ordenações cristalinas em polímeros apolares como polietileno e polipropileno devem-se a interações de van der Waals. Estudos com difração de elétrons mostraram que as cadeias moleculares estão sempre próximas da

posição perpendicular à superfície plana das lamelas. No entanto, algumas investigações revelaram inclinações de até 30° em relação à face da lamela. Keller [81] foi o primeiro a verificar que os segmentos de cadeia são essencialmente perpendiculares à superfície plana da lamela e que cadeias longas dobram-se diversas vezes no plano perpendicular à superfície da lamela, uma vez que mais de 90% das moléculas são muito mais longas que a espessura da lamela. Na cristalização a partir do polímero fundido, a formação dos cristais é verificada na parte central da lamela, ocorrendo espessamento da mesma com a progressão do fenômeno da cristalização. Já, quando se parte da solução, observa-se a incorporação dos segmentos de cadeia nos agregados cristalinos na espessura final da lamela [69]. Estas particularidades nos mecanismos de cristalização trazem diferenças em alguns parâmetros internos, como o ângulo entre o eixo cristalográfico  $c$  e o eixo normal da lamela, conduzindo a diferenças nas propriedades finais do material.

As lamelas assim formadas, finalmente, organizam-se radialmente entre si, formando uma estrutura esferoidal, denominada de esferulita. Este arranjo radial das lamelas não significa que as mesmas estão perfeitamente estendidas na direção radial. As lamelas cristalinas, em forma de fitas, usualmente apresentam torção ao longo do eixo [82,83]. Particularidades como formação de lamelas secundárias [84] podem também ocorrer. É o caso das esferulitas  $\alpha$  do polipropileno isotático.

Quando a cristalização [85-87] ocorre sem deformação, a nucleação inicia em vários pontos do fundido. A transformação processa-se esfericamente ao redor destes centros, através de um crescimento radial das lamelas e a formação paralela de novas lamelas para preencher o espaço esférico em crescimento. As esferulitas crescem até se chocarem uma contra as outras, formando um arranjo poligonal, conforme Figura 4.3.2. As dimensões destas esferulitas variam de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ .

### Morfologia da forma $\alpha$ -monoclínica no polipropileno Isotático, iPP

A forma  $\alpha$ -monoclínica foi indexada por Natta e Corradini [60], e posteriormente foram diferenciadas nas formas  $\alpha_1$ , com simetria do grupo espacial C2/c, e  $\alpha_2$ , com simetria do grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. [88-92]. A conformação helicoidal da cadeia no estado cristalino pode tanto ser de rotação esquerda ou direita em relação ao eixo. Como mostrado na Figura 4.3.3, a hélice 3<sub>1</sub> do iPP tem direções únicas e não idênticas para cima e para baixo, independentes da rotação. A Tabela 4.3.1 mostra o resumo da obtenção das formas  $\alpha$  do iPP.

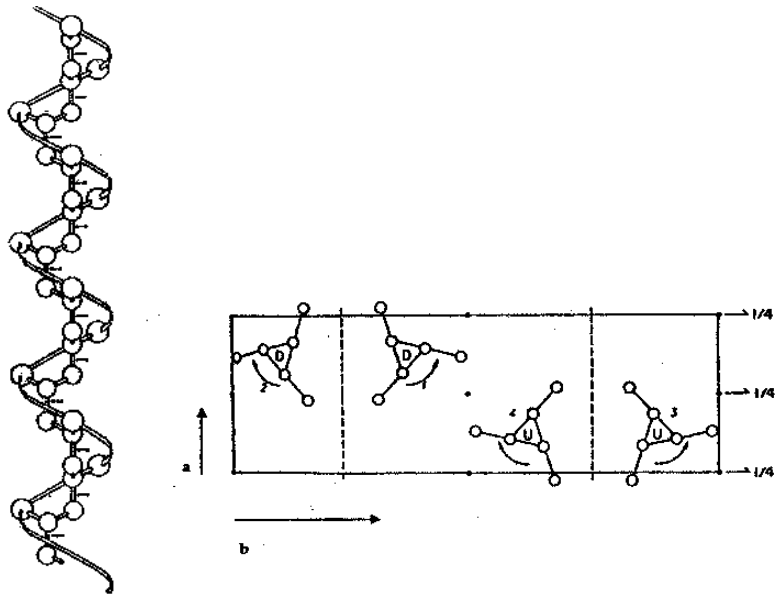


Figura 4.3.3: A conformação hélice 3<sub>1</sub> do iPP no estado cristalino e a correspondente estrutura da célula unitária do grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, visto na projeção do eixo c. Hélices para direita e para esquerda são indicadas pelas setas curvas, bem como as hélices para cima (U) e para baixo (D) [ref. 61].

A simetria do grupo espacial P2<sub>1</sub>/c tem sido associada ao lento sub-resfriamento ou alta temperatura de recozimento [88-91]. Isto é consistente com as considerações energéticas de empacotamento, que sugere sutil preferência termodinâmica para esta forma. A transição entre estas duas simetrias da forma  $\alpha$  requer significativo rearranjo conformacional das cadeias. Isto sugere que alguma fusão no aquecimento é requerida para transitar da simetria  $\alpha_1$  para  $\alpha_2$ .

A observação dos parâmetros de ordem por difração de raios-X mostra uma tendência a formação das simetrias  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  no lugar de outras formas polimórficas. Durante o recozimento ocorre um aumento de ordem da forma  $\alpha_2$ , especialmente a temperaturas acima de 150°C, e tem uma razoável proporcionalidade com o aumento do ponto de fusão [89].

Tabela 4.3.1: Parâmetros da forma  $\alpha$ -monoclínica do PP isotático

Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c(Å)	Ângulo $\beta$ (°)	Preparação
C2/c	6,65	20,96	6,50	99,33	fibra orientada
P2 <sub>1</sub> /c	6,63	20,78	6,5	99,5	fibra estirada, recozida 110°C
C2/c	6,67	20,8	6,50	98,67	orientada, recozida 140°C
P2 <sub>1</sub> /c	6,65	20,73	6,50	99,67	orientada, recozida 170°C
P2 <sub>1</sub> /c	6,63	20,98	6,52	98,5	não orientada, recozida 160°C
P2 <sub>1</sub> /c	6,61	20,94	6,53	98,8	não orientada, recozida 160°C
P2 <sub>1</sub> /c	6,66	20,78	6,50	99,62	resfriamento lento de 190°C

Ref. 61 p. 119

#### Morfologia lamelar da forma $\alpha$ do iPP

A espessura das lamelas da forma  $\alpha$  variam de 50 Å a 200 Å, dimensão muito menor em relação a sua largura e ao seu comprimento. A forma  $\alpha$  tem tendência a formar lamelas do tipo “cross-hatched” [93], ou seja, com ramificação secundária de acordo com a Figura 4.3.4.

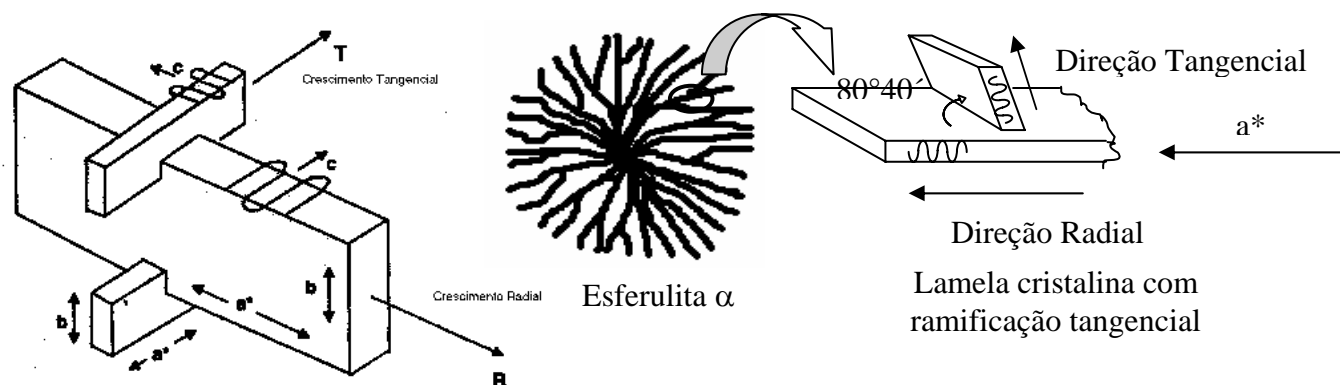


Figura 4.3.4: Morfologia esquemática das lamelas “cross-hatched” do iPP: (a) detalhe da formação do “cross-hatched”, (b) representação esquemática de uma esferulita com lamelas “cross-hatched” [ref. 61, 94].



A direção preferencial de crescimento das lamelas dominantes radiais (R, paternos) tem sido associada à direção cristalográfica  $a^*$ . Isto resulta que o eixo da cadeia (eixo cristalográfico  $c$ ) torna-se aproximadamente perpendicular em relação à direção radial. A origem das lamelas filhas, aproximadamente tangenciais, tem sido explanada de diferentes formas, conforme sintetizado por Norton e Keller [94].

Khoury propôs crescimento epitaxial das ramificações torcidas a um ângulo de  $80^\circ 40'$  em relação às lamelas radiais. O ângulo da ramificação, para este caso, requer um paralelismo dos eixos  $a$  e  $c$  de uma lamela com  $c$  e  $a$  da outra, respectivamente. Porém, o erro de acoplamento fica em torno de 2,3%. Posteriormente, Padden e Keith propuseram que o “cross-hatch” é oriundo dos cantos laterais (010) da lamela e envolve a deposição da fase  $\gamma$  triclínica. O erro de encaixe entre o eixo  $a$  da fase  $\alpha$  e o eixo  $c$  da fase  $\gamma$  fica em 0,6%. Estudo posterior de Clark e Spruiell em cristalização do polímero fundido em fluxo formula a seguinte hipótese. Os dobramentos das cadeias nas lamelas R têm separação de  $13,1 \text{ \AA}$  e o espaço entre duas voltas da hélice tem  $13,0 \text{ \AA}$ . Pode-se notar que o eixo  $a^*$  é a direção do crescimento da lamela e a superfície de dobra dos segmentos de cadeia não é (001), mas uma superfície inclinada a  $9^\circ 20'$  a este (diferença entre os eixos  $a$  e  $a^*$ ), isto é, o plano ( $\bar{1}06$ ) [95]. Esta situação particular pode requerer o desenvolvimento de um “microfaceting” (001)/(100), criando uma geometria facetada na superfície de dobra das cadeias. Em algumas repetições de dobras, isto pode promover a iniciação da lamela ‘cross-hatched’.

A espessura da lamela radial aumenta a altas temperaturas de cristalização. As lamelas tangenciais são menos espessas, com aproximadamente 40 nm para uma espessura de lamela paterna de 50 nm. A morfologia dos polímeros semicristalinos é estudada normalmente por técnicas como microscopia eletrônica e difração de raios-x, mas a técnica da espectroscopia Raman [96-101] tem fornecido importantes contribuições, especialmente na avaliação da espessura das lamelas.

### *O comportamento da fusão da forma $\alpha$ –monoclínica do iPP*

O ponto de fusão da forma  $\alpha$ -monoclínica do iPP depende da taticidade e da história térmica. O ponto de fusão e a natureza da distribuição da fusão são governados pela distribuição dos defeitos inter e intramoleculares.

O ponto de fusão observado nos polímeros semicristalinos difere daquele estimado para o ponto de equilíbrio por diferentes razões:

- a) Peso molecular do polímero
- b) Distribuição dos componentes não cristalizáveis ao longo da cadeia
- c) Interações termodinâmicas específicas em blendas de polímeros
- d) Efeito de diluentes
- e) Orientação
- f) Efeitos morfológicos como defeitos na rede cristalina, polimorfismo, efeito dos tamanhos finitos na cristalização e efeitos de recozimento e reorganização.

De acordo com a Equação 4.3.1 abaixo, o ponto de fusão decresce com o decréscimo da espessura das lamelas [45].

$$T_m = T_m^o \left[ 1 - \left( \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f l} \right) \right] \quad \text{Eq. 4. 3.1}$$

onde  $T_m$  é a temperatura de fusão observada,  $T_m^o$  o ponto de fusão teórico de equilíbrio,  $\sigma_e$  a energia interfacial da superfície da lamela com dobramentos,  $\Delta h_f$  o calor de fusão por unidade de volume do cristal, e  $l$  a espessura da lamela. O  $T_m^o$  para a forma  $\alpha$  está em torno de 185°C a 188°C, havendo também estudos que mostram valores acima de 200°C.

Para temperaturas de cristalização suficientemente altas, o aumento da temperatura de cristalização também reflete no aumento linear da temperatura de fusão. O calor de fusão para um material hipotético 100% cristalino (na forma  $\alpha$ ),  $\Delta H^o$ , é relatado na literatura entre 150 J/g a 210 J/g, ficando a média em

aproximadamente 165 J/g. A cristalinidade, que por análise térmica é tomada pela razão entre o calor por unidade de massa observada na fusão do material e o calor do material hipotético 100% cristalino, sofre grande influência da taticidade, assim como as temperaturas de fusão e de cristalização.

A multiplicidade das fusões [102-104] é observada durante o processo de aquecimento e ocorre devido a diferentes fatores:

- a) Diferentes polimorfismos. No iPP podem-se encontrar as formas  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e mesomórfica esmética.
- b) Efeitos da reorganização. Os cristais fundem, recristalizam e fundem novamente durante o aquecimento.
- c) Fusão de populações morfologicamente discretas de mesma forma cristalográfica, mas com diferentes tamanhos e perfeições.
- d) Efeitos da orientação.
- e) Efeitos da segregação por taticidade, por composição e/ou por peso molecular.

No iPP, quase todos estes efeitos podem ocorrer e, por isso, a endoterma de fusão no DSC é larga. Durante o aquecimento estima-se que os fenômenos fusão-cristalização-fusão, recozimento e aperfeiçoamento dos cristais e cristalitos de diferentes estabilidades são os fatores mais relevantes no alargamento da endoterma de fusão.

Quanto à capacidade calorífica a pressão constante do iPP está em valores de 69,6 J/K.mol a 300 K [105].

### *O polimorfismo do iPP*

Além da forma  $\alpha$ , o iPP apresenta também as formas  $\beta$ ,  $\gamma$  e mesomórfica esmética.

A forma  $\beta$ , quando comparado com a forma  $\alpha$ , apresenta célula unitária de menor densidade, cristaliza a uma taxa mais alta, apresenta menor ponto de fusão

e metaestabilidade com respeito a forma  $\alpha$ , sob condições apropriadas de aquecimento e tensão aplicada. Tem menor grau de ordenamento. O espaçamento  $d$  foi determinado em 5,5 Å. A Figura 4.3.5 apresenta o difratograma de raios-X de uma amostra de iPP contendo uma mistura das formas  $\alpha$  e  $\beta$ , comparativamente com uma amostra somente na forma  $\alpha$ .

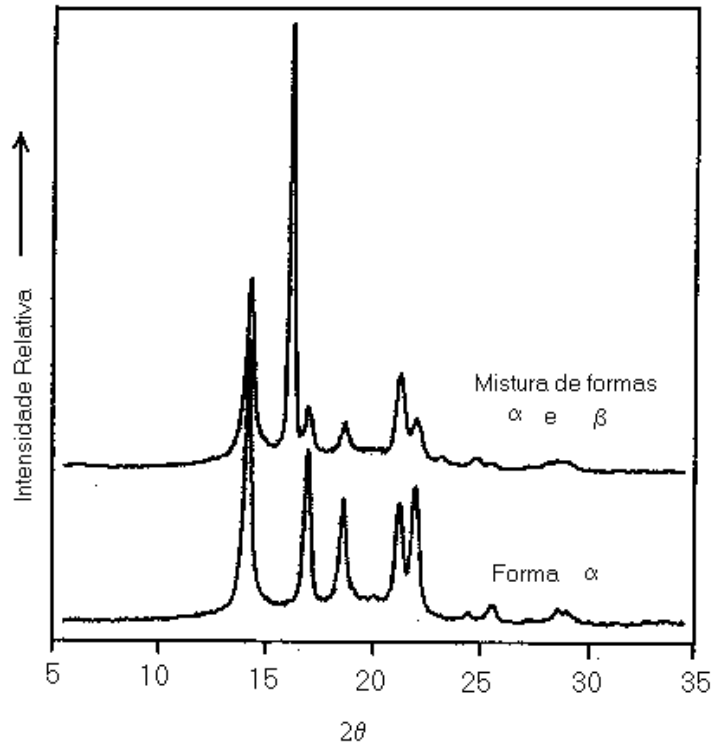


Figura 4.3.5: Comparação dos difratogramas das amostras de iPP na forma  $\alpha$  e mistura das formas  $\alpha$  e  $\beta$  [ref. 61].

As esferulitas da forma  $\beta$  [106] são compostas por lamelas radiais paralelas, sem formar a estrutura “cross-hatched”. Estudos tem sugerido que a direção de crescimento radial preferido das lamelas da forma  $\beta$  dentro das esferulitas é ao longo da direção do eixo  $a$  cristalográfico, assumindo célula unitária hexagonal.

A temperatura de fusão dos cristais da forma  $\beta$ , considerando um material 100% cristalino, é estimado entre 170°C e 200°C, havendo divergências entre autores [107,108]. Na prática, observa-se a fusão em temperaturas muito mais baixas. Isto deve-se à conversão da forma  $\beta$  na forma  $\alpha$  durante o aquecimento,

no processo de fusão-cristalização-fusão [67]. Estudos utilizando nucleantes para a forma  $\beta$  indicaram que a condição ótima da formação isotérmica da  $\beta$ -cristalinidade está entre 100°C e 141°C. Em campo deformacional, o  $\beta$ -iPP gradualmente se transforma em  $\alpha$ -iPP desordenado com o aumento da deformação alongacional [109].

A forma  $\gamma$  é muito rara, tendo-se o interesse apenas na sua simetria cristalográfica. Apresenta uma estrutura triclinica, com uma densidade levemente superior a da estrutura  $\alpha$ . O refinamento de Rietveld [110] dos dados de difração dos raios-X e a difração dos elétrons revelaram ordenação de cadeias não paralelas. A estrutura invoca uma grande célula ortorrômbica com camadas duplas. Estas camadas duplas mantêm a hélice  $3_1$  como a base bloco da construção. O cristal  $\gamma$  é construído a partir de camadas de cadeia dispostas na forma cruzada, com um ângulo de 80° em relação a camada adjacente, como se pode ver na Figura 4.3.6.

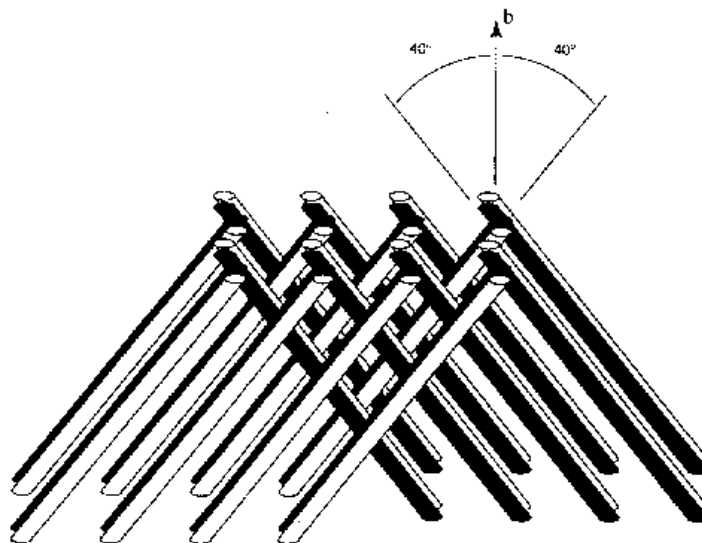


Figura 4.3.6: Esquema do arranjo proposto para as cadeias dentro das lamelas da forma  $\gamma$  do iPP. Os segmentos da cadeia estão inclinados a 40° em relação a superfície das lamelas. As barras brancas indicam cadeias de mesma quiralidade, enquanto que as barras escuras representam as de quiralidade oposta. No cruzamento com ângulo de 80°, os grupos metila se faceiam uma da outra [ref. 61].

A presença de cadeias não paralelas é única entre os polímeros sintéticos cristalizáveis. A similaridade entre a estrutura da forma  $\gamma$  e a ramificação das lamelas “cross-hatched” da forma  $\alpha$  tem sido observada.

O comportamento da fusão da forma  $\gamma$  é muito similar ao da forma  $\alpha$ . Foram sugeridas transformações da forma  $\gamma$  na forma  $\alpha$  durante o aquecimento, no processo de fusão-cristalização-fusão. Sua presença está relacionada com super-resfriamentos exagerados, filmes finos de baixo peso molecular e cristalização sob pressão [111]. O ponto de fusão de equilíbrio  $T_m^\circ$  é estimado em 187,6°C.

A forma mesomórfica esmética do iPP é encontrada em processamentos que envolvem um “quenching” do material a partir do estado fundido. É compreendida como sendo um desvio da simetria da forma  $\alpha$ , devido a desordem da rede cristalina: paracristalinidade. A conformação da cadeia mantém-se helicoidal  $3_1$ . A ordenação paralela às cadeias atinge dimensões de 30 Å a 40 Å, não sendo descritível a ordem tridimensional. A região ordenada possui densidade de 0,916 g/cm<sup>3</sup>. Estruturas nodulares na ordem de 125 Å são observadas no lugar das tradicionais lamelas. Durante o aquecimento ocorre a transição da forma esmética para a forma  $\alpha$ . No DSC, é possível observar uma exotermia entre 65°C e 120°C, indicando esta transição. Esta forma mesomórfica é obtida em homopolímeros de iPP com resfriamentos mais rápidos que 80°C/s. Hendra et al [96], medindo a espessura das lamelas por espectroscopia Raman e analisando a razão de absorbâncias por espectroscopia no infravermelho a 988 cm<sup>-1</sup> e 973 cm<sup>-1</sup>,  $A_{988}/A_{973}$ , observaram que no PP cristalizado a partir do fundido, longas seqüências de hélices estão presentes e em grande quantidade. Já, em amostras cristalizadas da fase vítrea continham seqüências de hélices mais curtas. Amostras em filmes foram submetidas ao “quenching” a partir do estado fundido e não formaram esferulitas. Porém, alguma ordenação foi verificada, e a mesma tornou-se mais definida ao aquecer da temperatura do nitrogênio líquido para a temperatura ambiente. Na temperatura de transição vítrea, a razão  $A_{988}/A_{973}$  aumentou bruscamente. Ao aquecer até 80°C, a densidade aumentou bruscamente de 0,885 g/cm<sup>3</sup> para 0,898 g/cm<sup>3</sup>, com contração na ordem de 0,5%.

Considerando algumas divergências na literatura [112], Hendra assumiu a densidade do cristal de PP como  $0,936 \text{ g/cm}^3$  e do PP amorfo,  $0,85 \text{ g/cm}^3$ . O aumento da espessura das lamelas mais parece uma mudança conformacional local do que movimento de larga escala da molécula. A presença de estruturas poucas ordenadas em superfícies de peças injetadas ou extrusadas não é descartada, e faz-se sua associação com os comportamentos de fissuramento por tensão destas peças.

### *Esferulitas do iPP*

Diferentes manifestações esferulíticas são observáveis na morfologia do PP [94,113], as quais são classificadas em 4 tipos distintos: I a IV. Os tipos I e II formam-se em faixas diferentes de temperatura, mas seus valores de birrefringência modificam do valor positivo no início para depois atingir um valor negativo no final do crescimento da esferulita. Os tipos III e IV são mais raros e aparecem dentro de uma estreita faixa de cristalização isotérmica. Caracterizam-se por possuírem alta birrefringência negativa. Estes tipos de esferulitos são identificados por microscopia ótica por apresentarem aparência mais luminosa no meio de esferulitas brilhosas comuns. Os tipos I e II cristalizam na forma  $\alpha$  monoclinica, enquanto que os tipos III e IV, na estrutura  $\beta$  hexagonal.

As esferulitas apresentam cinéticas de cristalização distintas. Os tipos III e IV nucleiam a uma razão muito mais lenta que os tipos I e II, mas, uma vez nucleadas, crescem mais rápidas entre 20% e 70%. A Tabela 4.3.2 mostra as principais diferenças entre as esferulitas.

Estas tendências particulares fazem com que os tipos III e IV apareçam com notável presença apenas abaixo de certas temperaturas de cristalização. Contudo, a maior parte das amostras cristalizadas pertencem à esferulita do tipo *misto*. Estas esferulitas exibem uma distribuição aleatória de birrefringências negativas e positivas, as quais geralmente não são mensuráveis por serem de baixo valor. A

forma do cristal é  $\alpha$ . Portanto, os tipos I, II e misto geralmente são referidos como esferulitas  $\alpha$ , e os tipos III e IV como esferulitas  $\beta$ .

Tabela 4.3.2: Características das esferulitas do iPP.

Tipo da esferulita	I	Misto	II	III	IV
	Monoclínicos			Hexagonais	
Estrutura do cristal	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$
Magnitude da birrefring. ( $\Delta n$ )	-0,001→0,004	- +/-0→0,003	-0,002→-0,01	-0,007→-0,014	0,007→-0,016
Sinal da birrefringência	+ve	+ve/-ve	-ve	-ve	-ve
Bandas concêntricas	não	não	não	não	sim
Temp. isotérmica de cristaliz.	≤137°C em filmes finos	até ~ 140°C	≥136°C	≤142°C	128°C-132°C

Ref. [94]

#### *Esferulitas da forma $\alpha$ monoclinica*

Em todos os tipos de esferulitas  $\alpha$  (tipos I, II e misto) ocorrem ramificações das lamelas tipo 'cross hatched'. Dado o fato de que a ramificação é quase ortogonal, pode-se associar que nas esferulitas tipo I predominam lamelas T e no tipo II predominam as lamelas R, visto o comportamento da birrefringências. É comum nas morfologias do iPP, as esferulitas do tipo I apresentarem texturas nodulares. Isto representa as fases iniciais da formação das ramificações T.

Esferulitas tipo II revelam progressiva redução das lamelas tangenciais com o aumento da temperatura de cristalização. É consistente com a observação de que a birrefringência fica cada vez mais negativamente forte nas esferulitas tipo II à medida que se aumenta a temperatura de cristalização, verificando-se, então, que as lamelas radiais impõem o caráter negativo da birrefringência. Estas lamelas radiais podem estender-se por todo o raio da esferulita, mantendo-se retas em longas distâncias.

As lamelas do tipo *misto* representam o caso mais geral das morfologias monoclinicas, as quais possuem áreas com birrefringência negativa e positiva.



Em escala lamelar isto significa meramente a predominância de lamelas radiais em certas localidades, gerando bolsões de birrefringência negativa. Alternativamente, regiões com alto grau de lamelas tangenciais geram pontos de birrefringência positiva.

#### *Esferulitas da forma $\beta$ hexagonal*

São as esferulitas do tipo III e IV com lamelas empilhadas paralelamente como em esferulitas de qualquer outro polímero semicristalino. Esferulitas do tipo III tem suas lamelas propagadas na forma de feixe ou molho. A evolução da morfologia passa de axialítica para esferulítica. As micrografias revelam que as lamelas são estruturas de chapas estendidas em todas as direções laterais, ao invés de estruturas de fitas encontradas nas esferulitas  $\alpha$ . Também há a possibilidade de ocorrência de deslocamentos em helicóide no mecanismo de crescimento. As lamelas apresentam propensão a torção ao longo da direção radial de crescimento, apresentando largo espalhamento ou orientações variando perfis do eixo  $b$  para o eixo  $c$ .

#### *Morfologia do Polipropileno sindiotático, sPP [114,115]*

Somente com o advento dos catalisadores metallocenos capazes de produzir polipropileno altamente sindiotático [48], os estudos detalhados da estrutura cristalina [116] e propriedades [117] tornaram-se factíveis. A célula unitária III é ortorrômbica, com empacotamento [118,119] totalmente antiquiral, isto é, com empacotamento das hélices no lado oposto. As dimensões da célula são  $a = 14,5$  Å,  $b = 11,2$  Å e  $c = 7,4$  Å, conforme mostrado na Figura 4.3.7.

A célula III é evidenciada em cristalização a altas temperaturas devido a forte reflexão da linha 211 na difração de raios-X. Taxas de resfriamento muito elevadas causam defeitos cristalinos com ordenação isoquiral das hélices.

A célula I é encontrada em amostras estiradas. A presença de polimorfismos como este sugere também a existência da conformação zig-zag planar no sPP.

As lamelas crescem radialmente sem formar a estrutura “cross-hatched”. A direção de crescimento preferido é o eixo cristalográfico *b*. Isto conduz a uma situação especial de fragilidade e fratura do material devido a forte anisotropia do coeficiente de expansão térmica do sPP, com respeito a direções cristalográficas. O coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo *b* é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a da direção do eixo *a*. Esta anisotropia também está presente na forma  $\alpha$  do iPP, mas em grau muito menor.

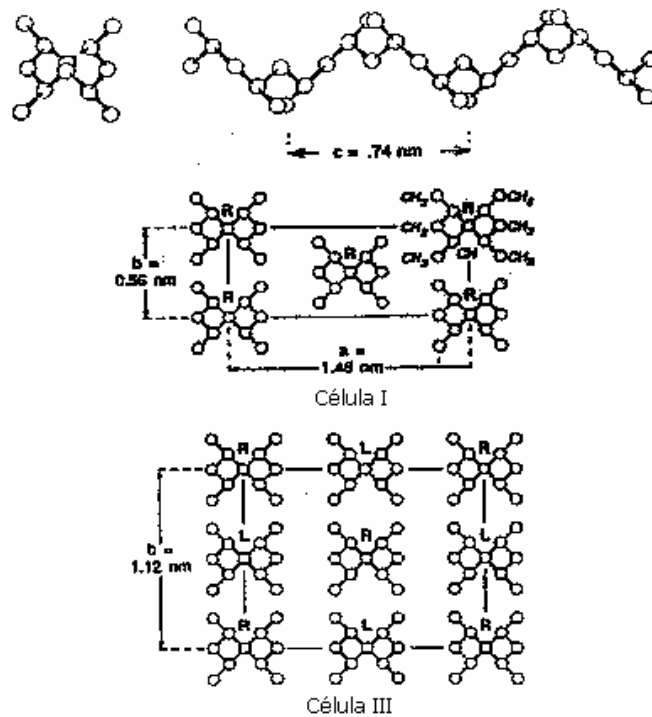


Figura 4.3.7: Conformação das cadeias cristalinas e a estrutura da célula unitária do sPP [ref. 61].

À medida que se diminui a temperatura a partir do estado fundido, a morfologia progressivamente altera de axialítica para esferulítica, de forma similar ao crescimento das esferulitas da forma  $\beta$  do iPP.

O ponto de fusão do sPP altera fortemente com a taticidade também. A literatura estima uma  $T_m^\circ$  de 208°C a 220°C para cadeias 100% sindiotáticas. Contudo, na prática, é estimada uma  $T_m^\circ$  de 160°C a 185°C para sPP de taticidade mais alta produzível. Da mesma forma, a entalpia de fusão  $\Delta H^\circ$  para estes casos são controversos, variando desde 105 J/g a 196 J/g.

Na prática a temperatura de fusão do sPP é cerca de 10°C inferior ao do iPP com o mesmo percentual de pêntades. O valor de  $\sigma_e$ , a energia interfacial de dobramento na superfície das lamelas, fica em torno de 42 ergs/cm<sup>2</sup> a 47 ergs/cm<sup>2</sup>. O trabalho de dobramento dos segmentos de cadeia na superfície das lamelas consome cerca de 20 a 24 kJ/mol de energia.

#### *4.3.1 Interações, Defeitos e Particularidades da Morfologia Esferulítica*

O mecanismo de falha morfológica depende de três tipos de variáveis:

- a) Estrutura química da cadeia, peso molecular e grau de imperfeição;
- b) História termomecânica;
- c) Condições de solitação.

Em níveis de 0,1 a 1,0 nm ocorrem interações entre segmentos de cadeia vizinhos. O comportamento da fase amorfa é controlado por interações deste nível [120]. Dentro da fase cristalina, os defeitos causam aumento dos espaçamentos entre as cadeias, tornando o deslizamento entre elas mais fácil. Isto diminui a resistência ao cisalhamento dos cristais [121].

A espessura, tanto da lamela quanto do espaçamento entre elas está na ordem de 100 Å e dispostas de forma alternada. Isto constitui o segundo nível mais importante na microestrutura. A fase amorfa consiste de cílios de terminação de cadeia, cadeias incluídas totalmente e segmentos de cadeia que participam de

duas ou mais lamelas, os quais serão chamados de moléculas interlamelares, ou alternativamente, ligações interlamelares.

As moléculas interlamelares determinam a continuidade mecânica do sistema. Com isto controlam o nível elástico do material [122,123] e afetam fortemente a resistência ao escoamento [124].

A elucidação da estrutura dos polímeros semicristalinos mostra a presença de materiais de baixo peso molecular e/ou de baixa estereoregularidade entre as pilhas de lamelas cristalinas. Estas últimas, por sua vez, também arranjam-se radialmente formando as esferulitas. Contudo, tal arranjo morfológico não explica o elevado módulo de flexão e a alta resistência à deformação plástica apresentados pelo material, quando o mesmo é submetido a uma tensão de deformação. O modelo morfológico considera essencialmente esferulitas não ligadas entre si, e isto o torna inconsistente com as propriedades mecânicas observadas [125]. Assim, foi sugerida a presença de moléculas interlamelares, interconectando uma lamela da outra. A comprovação da sua presença foi relatada em estudos subsequentes [126-128]. A Figura 4.3.1.1 abaixo apresenta a micrografia salientando as moléculas interlamelares.

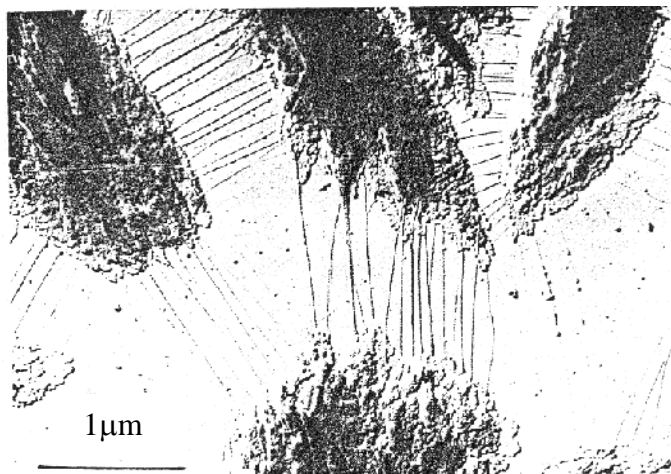


Figura 4.3.1.1: Micrografia eletrônica das ligações interlamelares entre as bordas laterais das lamelas em esferulitas de polietileno, crescidas em uma solução de dotriacontano ( $n\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ ). As ligações são cristalinas, com o eixo *c*, orientado ao longo da direção longitudinal [ref. 125].

Keith *et al.* [126] tiveram uma sólida comprovação da presença de moléculas interlamelares através das micrografias. Uma observação interessante foi que a difração de elétrons indicou que as ligações interlamelares são cristalinas [126,128]. O eixo cristalográfico *c* destas é paralela ao eixo longitudinal da ligação. Isto indica, segundo a proposta dos autores, que uma extremidade da cadeia cristaliza em uma lamela e a outra, numa lamela adjacente, através do mecanismo normal de dobramentos de cadeia. À medida que a cristalização se processa, o segmento de interligação perde mobilidade e sofre estiramento das duas lamelas. Assim, o segmento de interligação age como um substrato ou núcleo para cristalização de outras moléculas sobre o mesmo. Esta forma de explanação da existência de cristalinidade nas interligações apresenta alguns problemas. A cristalização subsequente de segmentos de cadeia sobre o segmento de nucleação não é um processo energeticamente favorável. A interligação original apresenta uma conformação estendida do segmento de cadeia. E isto faz com que as moléculas subsequentes tenham preferência em dobrar-se e cristalizar-se nas lamelas a cristalizar-se sobre uma molécula interlamelar. A inexistência de cadeias dobradas nas estruturas de interligação entre as lamelas sugere que o processo de cristalização nas vizinhanças da ligação requer o fluxo do fluido. O fluxo orienta as moléculas no estado fundido e favorece o crescimento de cristais de cadeia estendida. Basicamente, o fluxo eleva a energia livre do fundido.

A cristalinidade das ligações interlamelares assim explanada, sugere que a espessura das lamelas no ponto de interligação seja mais espessa, fato que não ocorre na prática. Considerando estas inconsistências, a teoria clássica, entretanto, ainda prefere entender as ligações interlamelares como segmentos de cadeia não cristalinos, assim como os demais segmentos de cadeia presentes na região amorfa interlamelar.

Para os propósitos práticos, a presença de moléculas interlamelares fornece uma explanação mais consistente das propriedades mecânicas dos polímeros, trazendo uma visão mais detalhada da morfologia dos polímeros semicristalinos.

Os cristais são elasticamente muito anisotrópicos [129]. Deformações, inclusive de cisalhamento, normais ao eixo da cadeia são difíceis, enquanto que

outras deformações são menos difíceis. Assim, a orientação dos cristais no campo de tensões é muito importante para respostas plásticas e elásticas da carga aplicada. Isto obriga a considerar detalhes da morfologia como a torção das lamelas ao longo do seu eixo.

O maior nível da estrutura morfológica consiste das colônias de cristalitos. Quando a cristalização ocorre sem deformação, a nucleação inicia em vários pontos do fundido. A transformação processa-se esfericamente ao redor destes centros, através de um crescimento radial das lamelas e a formação paralela de novas lamelas para preencher o espaço esférico em crescimento. As esferulitas crescem até se chocarem uma contra as outras, formando um arranjo poligonal. As dimensões destas variam de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ . Neste processo de crescimento das esferulitas [130], "impurezas" do sistema como aditivos tendem a ser exudados para fora das mesmas [131].

O recozimento do polímero semicristalino também é um fator importante que afeta a morfologia e as propriedades do material. A formação das lamelas a partir do fundido, possibilita a heterogeneidade das espessuras destas. Estudos [132] ratificaram a teoria do canibalismo entre lamelas no recozimento, conforme Figura 4.3.1.2.

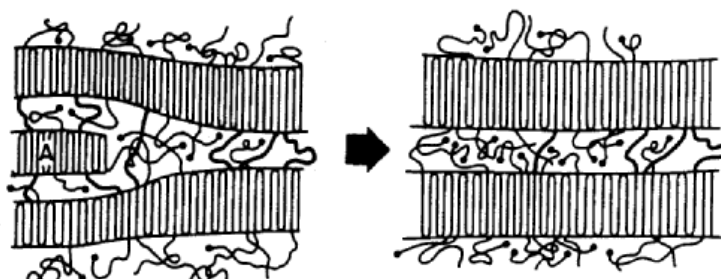


Figura 4.3.1.2: Modelo de canibalismo das lamelas menos espessas pelas mais espessas adjacentes [ref. 133].

Lamelas cristalinas defeituosas e finas sofrem com o recozimento dissolução da ordenação original. Os segmentos de cadeia assim mobilizados, espessam as lamelas adjacentes mais consistentemente formadas, num processo denominado

de recozimento do eutético lamelar [133]. As conseqüências naturais deste processo são a redução drástica da quantidade de ligações interlamelares e a manutenção das camadas amorfas em espessuras aproximadamente constantes, antes e após o recozimento. Primeiramente, o recozimento provoca uma redução da densidade do material, pois ocorre a fusão reversível dos cristalitos da superfície das lamelas. A manutenção do material na temperatura de recozimento conduz à segunda etapa que consiste de um gradual aumento da cristalinidade pelo aperfeiçoamento dos cristalitos. A terceira etapa é o marcante aumento da cristalinidade durante o resfriamento até temperatura ambiente. De uma forma geral, quanto mais alta a temperatura de recozimento, maior é o grau de cristalinidade na temperatura ambiente e mais espessas são as lamelas [133].

Os defeitos de cadeia atuam fortemente na estrutura morfológica e nas propriedades do material [134]. Defeitos são entendidos como qualquer interrupção da regularidade estrutural da molécula como ramificação de cadeia, regiodefeitos, estereodefeitos e, até mesmo, extremidades de cadeia. Os defeitos só são incorporados nos cristalitos poliméricos às custas de muita energia. Para contornar esta condição energética, muitas vezes os mesmos não participam da estrutura cristalizada. O resultado é a formação de lamelas mais finas, com os defeitos sendo acumulados na região amorfa. Por outro lado, os defeitos incorporados no cristal agem para expandir e deformar a rede cristalina e trazem como conseqüência a redução das dimensões do cristal na direção normal ao eixo das cadeias [135].

As esferulitas grandes, obtidas normalmente com polímeros com baixo peso molecular - considerando a comparação dentro do mesmo tipo de polímero e mesma condição de cristalização - apresentam o espaçamento interesferulítico maior que as esferulitas pequenas, conforme esquema da Figura 4.3.1.3. Esta diferença também afeta as propriedades mecânicas finais do material, uma vez que o material amorfo acumulado nos contornos das esferulitas tem efeito deletério sobre as propriedades mecânicas.

Outro fator não desprezível na modificação da estrutura morfológica é a pressão. O parâmetro torna-se importante em processamentos onde as pressões

envolvidas na transformação são consideravelmente altas, como na moldagem por injeção [19-21]. A pressão eleva o ponto de fusão dos polímeros, cerca de 0,02 K / atm. A aplicação de pressões na ordem de alguns milhares de atmosferas eleva também o ponto de cristalização, substancialmente, quando comparado com aquela conduzida a 1 atm [125]. Mudanças morfológicas significativas são observadas quando se conduz a cristalização sob pressão. A mais importante é a obtenção de lamelas mais espessas [136,137].

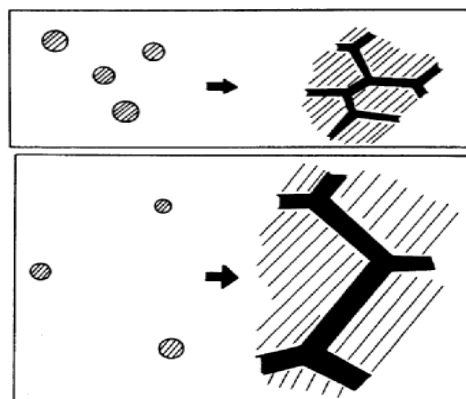


Figura 4.3.1.3: Espaçamento entre esferulitas [ref. 133].

No que tange a propriedades do material, o efeito da temperatura ambiente age especialmente sobre a fase amorfa do material. Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , os tempos de relaxação são muito maiores que nas temperaturas acima desta, configurando-se respostas mecânicas completamente distintas entre estas duas situações. Na última, o volume livre [138] entre os segmentos de cadeia determina a mobilidade e o tempo de relaxação da fase amorfa.

Particularmente, no polipropileno isotático, o envelhecimento do material também é um fator relevante na modificação das propriedades. Tem sido observado aumento do módulo e da resistência ao escoamento com o logaritmo do tempo de envelhecimento. Experimentos [139] com polipropileno isotático



mostraram que em cerca de cem dias o módulo elástico eleva em torno de 10%, desde a preparação do corpo de prova a partir do fundido.

#### 4.3.2 O Campo Deformacional e a Morfologia Esferulítica

Quando o fundido está submetido à deformação durante a cristalização, os centros de nucleação tornam-se alongados ao invés de serem pontuais. Ocorre uma rápida formação de cristais em forma de agulha orientados na direção do fluxo. Subseqüentemente, crescem cristais epitaxiais em forma de placas na direção perpendicular a estes núcleos longos, formando pilhas paralelas [140, 141]. Numa situação intermediária, formam-se esferulitas alongadas, com crescimento epitaxial de cristais fibrilares curtos, conforme Figura 4.3.2.1, abaixo.

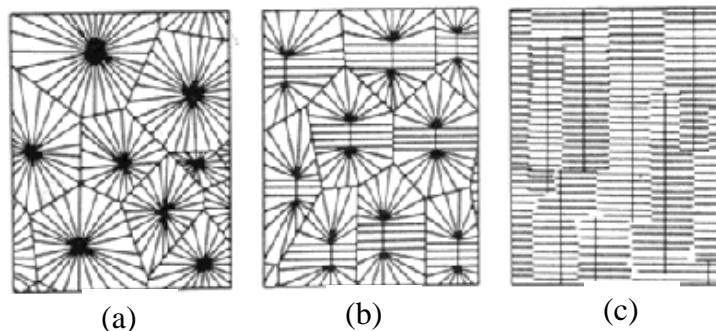


Figura 4.3.2.1: Esferulitas cristalizadas (a) sem campo deformacional, (b) com campo deformacional médio (c) com forte campo deformacional [ref. 133].

A colônia de cristais deve ser tratada como materiais compostos de lamelas cristalinas imersas em uma matriz amorfa [142,143]. E as colônias individuais (esferulitas), tratadas como corpos homogêneos, tendo radialmente sistema simétrico de constantes elásticas. As fronteiras e os pontos nodais, onde as esferulitas se encontram, são pontos de descontinuidade elástica e produzem heterogeneidade na deformação e deslocamento do sistema. Isto promove a iniciação da fratura, seja ao longo da fronteira ou nas reentrâncias da mesma, ao longo das regiões intercristalinas.

As esferulitas deformam por dobra, rotação ou destruição das lamelas interiores. A níveis de cristal e zona amorfa, esta última se estende e as lamelas cisalham. A nível interatômico, os defeitos de empacotamento facilitam o cisalhamento local, dando lugar ao escoamento do cristal.

A Figura 4.3.2.2 mostra que para esferulitas de iPP de tamanho similar, o grau da fratura interesferulítica decresce com o aumento da taxa de deformação ou com a diminuição da temperatura, dando lugar à fratura transesferulítica, em ensaios de deformação cisalhante. A fratura passa a propagar não majoritariamente nos contornos das esferulitas e sim, na direção radial a estas.

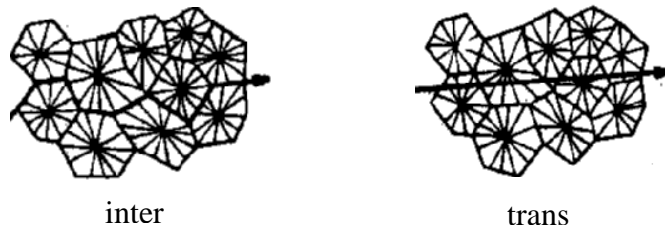


Figura 4.3.2.2: Fratura interesferulítica e transesferulítica [ref. 133].

O principal efeito que a estrutura morfológica cristalina confere ao material é a característica deste poder apresentar fratura dúctil ou frágil. Se a deformação plástica dos cristais ocorre antes do início das fissuras, o sistema falhará na forma dúctil ou semifrágil, ou seja, com um fluxo viscoso, acompanhado pelo crescimento das bandas de cisalhamento ou fissuras.

A dificuldade de isolar os efeitos da morfologia em nível esferulítico e em nível lamelar impede a visualização clara do papel de cada ordem organizacional na resposta mecânica do material. Mas se têm observações importantes como o aumento do módulo do material não somente com o grau de cristalinidade, mas também com a espessura e comprimento das lamelas de polietileno. A redução da rigidez das esferulitas também é observada com o aumento dos defeitos moleculares, resultante do fácil cisalhamento nas regiões de interface entre cristais coerentes [121].

É importante observar que a deformação intraesferulítica não é devida somente ao estiramento elástico das ligações interlamelares. As lamelas cristalinas em forma de fitas são torcidas ao longo do seu comprimento [144]. No exemplo da Figura 4.3.2.3 a seguir, a tensão de estiramento agindo na direção normal ao eixo da fita pode gerar uma resposta elástica somente de forma simultânea ao estiramento das ligações da camada amorfa e ao cisalhamento dos cristalitos orientados paralelamente ao eixo do estiramento. Foi observado que o estiramento e as deformações de cisalhamento respondem em diferentes tempos [145], isto é, eles têm diferentes tempos de relaxação. Quando o polietileno é estirado até atingir deformações plásticas e em seguida a carga aliviada, a camada amorfa relaxa rapidamente suas tensões, retornando ao seu estado original. Já, o material cisalhado como um todo relaxa muito mais lentamente. Se o corpo de prova é fixado em um comprimento constante durante este processo de relaxação mais lento, o mesmo armazena uma tensão de contração tão intensa a ponto de promover uma ruptura. Sugere-se, então, que esta relaxação lenta é devido à recuperação da deformação cisalhante intracristalina.

A densidade das ligações interlamelares tem dois papéis importantes na deformação do material. Um, é que elas fornecem sítios de baixa energia de ruptura do cristal. Outro, é que elas agem como transdutores locais de carga entre cristalitos.

As lamelas formam-se do fundido pela ordenação que envolve os dobramentos de cadeia na superfície das mesmas. A carga externa é absorvida nos emaranhamentos da fase amorfa. No entanto, a existência de ligações interlamelares define regiões de baixa densidade de emaranhamento na superfície das lamelas. Tais pontos constituem regiões de iniciação da fratura. O efeito das ligações interlamelares na fratura do material é verificado também na correlação entre o peso molecular e a tensão de fratura. À medida que o peso molecular diminui, a probabilidade de formar ligações interlamelares durante a cristalização torna-se menor. Assim, a tensão de fratura e a resistência ao impacto do material, geralmente, tornam-se menores.

A temperaturas acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , as ligações interlamelares agem como transmissor de carga de um cristal a outro. À medida que a carga aumenta, esta torna-se, com o estiramento, concentrada nos pontos de interligação entre cristais e também nas suas vizinhanças. Assim, o escoamento do cristal pode iniciar com a extração dos segmentos de cadeia do cristal.

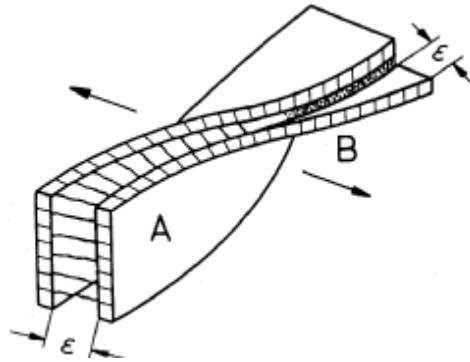


Figura 4.3.2.3: Modelo de deformação de um conjunto de lamelas interesferulíticas torcidas, sofrendo carga na direção normal ao eixo das fitas [ref. 133].

A modificação irreversível da morfologia do polímero devido à solitação externa depende de várias características do material como:

- a) descontinuidade elástica;
- b) conectividade;
- c) intensificação da tensão nos vazios;
- d) deformabilidade geral.

A descontinuidade elástica é resultado da anisotropia do polímero semicristalino. Existem dois níveis de descontinuidade; um na interface amorfo-cristalino e outro nos contornos e nodos das esferulitas. A Figura 4.3.2.4 demonstra a natureza do problema.

Acima da  $T_g$ , a rigidez da fase amorfa é muito mais baixa que a fase cristalina. Se uma tensão é aplicada na direção paralela ao empilhamento das lamelas, as camadas cristalinas e amorfas respondem em série e a fase amorfa

produz quase toda a deformação correspondente. Porém, se a tensão é aplicada na direção normal ao empilhamento, a rigidez das fitas cristalinas é dominante na resposta mecânica. A deformação de cisalhamento também pode ser considerada de forma análoga. De forma grosseira, o elemento de volume dentro da esferulita pode ser representado por um sistema de molas, conforme a Figura 4.3.2.4. Quando a tensão é aplicada ao sistema, a resposta é um cisalhamento associado a uma extensão paralela à direção do empilhamento. Quando esta situação ocorre nos nodos das esferulitas, a resposta é ilustrada na parte inferior da Figura 4.3.2.4. As deformações locais das esferulitas A e B são relativamente grandes, mas a do C é muito pequena. Isto revela que o efeito em cada unidade esferulítica é diferente.

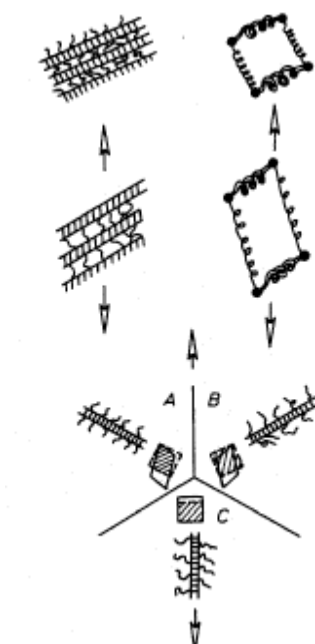


Figura 4.3.2.4: Modelo do comportamento intraesferulítico do material. Na parte superior, a representação do elemento de volume com modelos de molas. E na parte inferior, o arranjo e a resposta do polímero nas vizinhanças dos nodos das esferulitas [ref. 133].

Se a tensão é aumentada, podem ocorrer duas situações: a esferulita deforma-se e fratura-se internamente para acomodar as mudanças necessárias na forma ou, então, os contornos das esferulitas iniciam a fratura.

O processo da acomodação depende da temperatura ambiente, da taxa de deformação e da microestrutura. A acomodação por fluxo intraesferulítico é ativada termicamente e é possível a baixas taxas de deformação e em temperaturas altas. À medida que esta acomodação se processa, a mesma torna-se cada vez mais difícil, até atingir a fratura intra ou interesferulítica. A baixas temperaturas, abaixo da  $T_g$ , a fase amorfa torna-se mais rígida, aumentando o caráter isotrópico do material. A descontinuidade menos saliente favorece a fratura interesferulítica. De forma análoga ocorre para altas taxas de deformação, conforme o princípio da sobreposição tempo-temperatura [138] nos polímeros.

O efeito intrínseco do tamanho da esferulita está relacionado com a magnitude do deslocamento nos contornos das esferulitas. A descontinuidade elástica nos contornos das esferulitas infere um deslocamento potencial a qual deve ser acomodado tanto pela deformação plástica dentro das esferulitas ou por eventos de fratura local. A deformação plástica depende do grau de deformação imposto, enquanto que a iniciação da fratura depende do deslocamento. Isto é, há uma dependência da fratura com a dimensão da esferulita. De acordo com o diagrama da Figura 4.3.2.5 abaixo, a deformação crítica para escoamentos intraesferulíticos é independente das dimensões das esferulitas. No entanto, acima do diâmetro crítico  $D^*$ , a fratura interesferulítica inicia antes do escoamento. E nas dimensões inferiores a  $D^*$ , estabelece-se o escoamento interesferulítico de acomodação necessária para a compatibilidade junto a esferulitas adjacentes. Em termos práticos, significa que o material apresentará fratura dúctil se as dimensões das esferulitas forem inferiores a  $D^*$ , e fratura frágil quando forem superiores a  $D^*$ .

A conectividade é um outro fator importante na resposta mecânica do material. Acima da  $T_g$ , a conectividade entre cristalitos age majoritariamente sobre a resistência ao escoamento do material. O módulo é pouco afetado, porque os entrelaçamentos das cadeias na fase amorfa respondem à tensão aplicada, majoritariamente. O fator importante é o número de pontos pelos quais a tensão é transmitida ao cristalito. Assim, uma modesta redução da densidade de ligações interlamelares pode melhorar as propriedades de impacto do material, as custas da diminuição da tensão de escoamento intraesferulítico. Abaixo da  $T_g$ , o papel

das ligações interlamelares é invertido. A redução das mesmas conduz à tensão de fratura intercristalina inferior.

A conectividade ao longo dos contornos e nodos das esferulitas também é importante. A qualidade do contorno das esferulitas depende pelo menos da pureza, da polidispersão e da temperatura de cristalização. Materiais pouco cristalizáveis ou não cristalizáveis acumulam-se nos contornos, prejudicando a interconexão entre esferulitas. Uma rápida cristalização incorpora defeitos e materiais pouco cristalizáveis como moléculas muito pequenas na estrutura esferulítica, antes de serem exudados por difusão. Neste caso, a qualidade dos contornos torna-se superior.

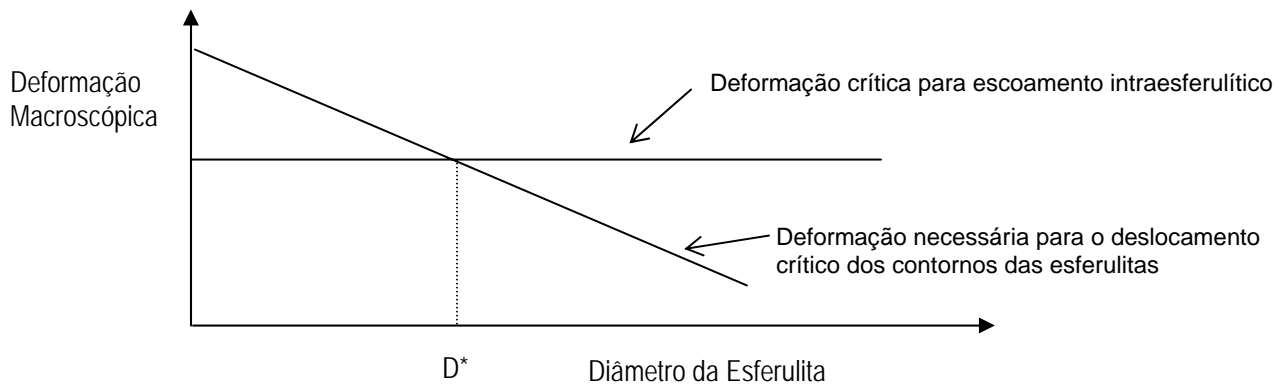


Figura 4.3.2.5: Esquema de variação da tensão de fratura dos contornos das esferulitas e tensão de escoamento intraesferulítico versus diâmetro da esferulita [ref.133].

Os vazios, outro fator relevante na resposta mecânica do material, formam-se durante a cristalização do polímero semicristalino. Como a densidade das esferulitas é superior ao do material fundido ou vítreo, com o crescimento das esferulitas em diferentes centros formam-se vazios, que se localizam nos nodos das esferulitas. Os vazios atuam na iniciação das fissuras.

Há uma competição entre os processos de deformação plástica e de fratura dentro das esferulitas. Neste contexto, qualquer fator que reduza a deformação no escoamento age como inibidor de fratura. Estes fatores de deformabilidade atuam no aumento da fração amorfa e na produção de esferulitas pequenas, e até mesmo produzem esferulitas com características mais deformáveis. O aumento do

peso molecular, por exemplo, é um destes fatores. Cadeias moleculares defeituosas também realçam a ductibilidade do material por produzirem cristais coerentes somente em pequenos volumes, por aumentarem a fração e o volume livre da fase amorfa e por conduzirem à formação de lamelas mais finas. Todas estas mudanças morfológicas traduzem-se em maior deformabilidade do material.

#### *4.3.3 A Superfície do Polipropileno*

Para compreender as propriedades mecânicas dos polímeros, como o módulo elástico e a fricção, é necessário o conhecimento da composição do polímero na superfície.

A caracterização da superfície dos polímeros tem sido realizada com técnicas como espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no infravermelho com refletância total atenuada e espectroscopia Raman [146-148]. A limitação analítica destas técnicas, no entanto, está na sensibilidade à superfície. Ao analisar profundidades de algumas centenas ou milhares de nanômetros, os resultados ficam mascarados com a contribuição da parte interna do material. Assim, têm dificuldade para serem aplicadas na correlação das propriedades de superfície como fricção e adesão, que são características determinadas pela química dos primeiros nanômetros de profundidade a partir da superfície [149]. Modernamente, a técnica da geração de soma das frequências, SFG, no infravermelho+visível [150], tem sido usado para estudos devido a alta especificidade da análise na superfície dos materiais poliméricos. Trata-se da análise dos processos não lineares do dipolo elétrico não permitidos quando internos à massa do polímero. A técnica faz a amostragem do material em profundidades de 5 a 10 Ângstrons da superfície em líquidos e, em polímeros, menos que 5 nm. Concorrentemente, a técnica da microscopia de força atômica também é bastante usada.

As análises dos espectros de SFG permitem caracterizar os diferentes polietilenos, por exemplo. O polietileno de ultra alto peso molecular apresenta uma



estrutura superficial ordenada, empacotada com conformação “gauche”, muito similar àquela encontrada na superfície das lamelas cristalinas, com dobramento dos segmentos das cadeias [151]. Já, no polietileno de baixa densidade, ramificada, a superfície é mais aleatoriamente estruturada. Este último, nos produtos comerciais, ocorre dominância dos grupos metoxi na superfície, presumidamente resultantes da segregação de aditivos. No polietileno de baixa densidade, a banda a  $2851\text{ cm}^{-1}$ , observada no espectro de SFG, corresponde ao estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , e a banda a  $2926\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento assimétrico. No polietileno de ultra alto peso molecular, estas bandas aparecem mais estreitas e deslocadas no sentido do azul, em  $11\text{ cm}^{-1}$  e  $16\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Isto indica diferentes estruturas na superfície destes dois polietilenos. Uma interpretação mais detalhada [152] permite predizer que a orientação média dos grupos  $\text{CH}_2$  no polietileno de baixa densidade está a  $55^\circ \pm 4^\circ$  com respeito ao eixo normal da superfície. E no polietileno de ultra alto peso molecular,  $42^\circ \pm 4^\circ$ . A maior cristalinidade e a estrutura mais ordenada na superfície deste último são avaliadas pela largura mais estreita das bandas de absorção.

Os espectros vibracionais SFG do polipropileno isotático e do atático estão apresentados na Figura 4.3.3.1. Os picos a  $2845\text{ cm}^{-1}$  e  $2929\text{ cm}^{-1}$  são assinalados como estiramentos simétrico ( $d^+$ ) e assimétrico ( $d^-$ ) do grupo  $\text{CH}_2$ , enquanto que os picos a  $2880\text{ cm}^{-1}$  e  $2965\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos estiramentos simétrico ( $r^+$ ) e assimétrico ( $r^-$ ) do grupo lateral  $\text{CH}_3$ . No polipropileno atático, a intensidade relativa do estiramento simétrico do grupo metileno a  $2843\text{ cm}^{-1}$  é mais fraca, enquanto que a vibração simétrica da metila a  $2883\text{ cm}^{-1}$  é mais pronunciada, quando comparada com o polipropileno isotático. Há ainda um pico centrado em  $2939\text{ cm}^{-1}$ , a qual poderá ser assinalado como a ressonância de Fermi entre o estiramento simétrico do  $\text{CH}_3$  e os sobretons da deformação angular [153]. Atrás deste pico, encontra-se escondido também o modo antissimétrico do grupo  $\text{CH}_2$  a  $\sim 2929\text{ cm}^{-1}$ . O pico a  $2854\text{ cm}^{-1}$  provavelmente pertence a outros grupos de hidrocarbonetos de aditivos [149]. Isto indica que aditivos segregam para a superfície em resinas poliolefínicas industriais. Os espectros vibracionais

de SFG da Figura 4.3.3.1 permitem deduzir que a orientação dos grupos metila no polipropileno atático está a  $30^{\circ} \pm 4^{\circ}$  do eixo normal à superfície, enquanto que os grupos metilenos estão a  $59^{\circ}$ . Isto sugere que a cadeia principal tende a posicionar-se paralelamente à superfície, projetando os grupos metila para fora do plano. Os grupos metila tendem a direcionar-se para o ar a fim de minimizar a energia interfacial ou superficial, enquanto que a cadeia principal do polímero repousa mais paralelamente possível à superfície para otimizar a interação com outras cadeias abaixo desta.

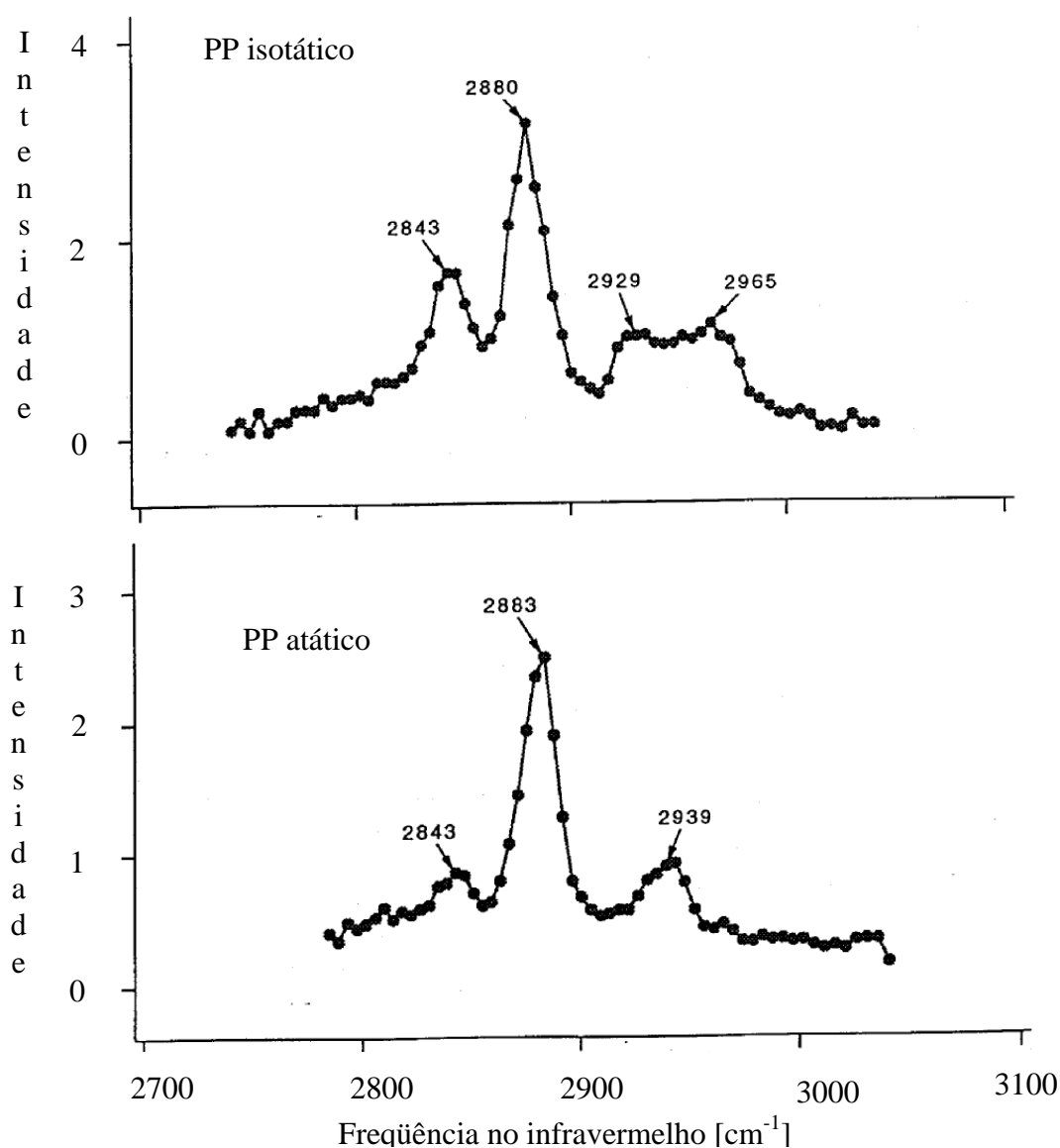


Figura 4.3.3.1: Espectros SFG do Polipropileno isotático e atático, respectivamente [ref. 149].

No polipropileno isotático, os grupos metila se orientam em média a  $\sim 55^\circ$  em relação ao eixo normal da superfície, e os grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia principal, a  $\sim 58^\circ$ . Diferentemente do polipropileno atático, os grupos metila do polipropileno isotático estão posicionados no mesmo lado da cadeia do polímero. Assim, para reduzir a interação estérica, os grupos laterais  $\text{CH}_3$  são arranjados na posição “staggered”, gerando a hélice  $3_1$  com conformação  $(\text{TG})_3$  [60]. Esta estrutura em hélice apresenta sucessivos grupos metila ao longo da cadeia do polímero, defasados de  $120^\circ$ . Assim, ao considerar esta hélice colocada sobre uma superfície plana, a configuração média dos três grupos metila de cada passo da hélice apresenta dois grupos metila apontando para fora do plano, e uma para dentro da massa do polímero. Esta última metila apresenta um sinal fraco no espectro de SFG devido a interferência destrutiva dos grupos  $\text{CH}_3$ , associados às cadeias abaixo dentro da massa do polímero. Desta forma, os dois grupos metila que saem para fora do plano dominam os sinais de SFG. Estão orientados simetricamente em relação ao eixo normal da superfície, então, assumem uma orientação polar média de  $60^\circ$ . Como o ângulo rotacional entre os grupos vizinhos metila e metileno é quase zero, os grupos  $\text{CH}_2$  devem também ter a mesma orientação média de  $\sim 60^\circ$  em relação ao eixo normal da superfície.

## 5. Reologia dos Processos de Deformação dos Materiais

### 5.1 O Processo

As propriedades de tensão e deformação são interpretadas como respostas da estrutura morfológica e da microestrutura de um dado material.

O *processo*, que consiste em conduzir o sistema de um estado em equilíbrio termodinâmico ou não para um outro, tem importância fundamental na resposta do sistema, principalmente no que se refere à forma da condução deste processo. Por exemplo, em polímeros semicristalinos, onde se tem, na sua estrutura morfológica, as lamelas cristalinas espaçadas pela fase amorfa [154], uma rápida tração destes materiais promovida entre a temperatura de transição vítrea e a fusão provocaria a ruptura frágil, com o rompimento da fase amorfa, deixando quase inalterada as lamelas cristalinas. Já, uma deformação lenta provocaria o alinhamento molecular da fase amorfa e o deslizamento dos segmentos de cadeia, inclusive dos segmentos que estão inseridos nas lamelas cristalinas que seriam extraídos das mesmas [69] por força do limite de estiramento já atingido pelas ligações interlamelares na zona amorfa. Por fim, ocorreria o colapso do sistema, resultando em fratura dúctil. O material apresenta uma resposta para cada processo de forma diferente.

Deste modo, a forma de condução do processo é um fator determinante para a resposta do material, assim como também para a microestrutura resultante, determinada pela disponibilidade do tempo de relaxação – durante o processo e após o processo de deformação. Um outro exemplo mais simples pode-se citar um gás confinado num pistão ideal. Uma compressão do volume 1 para volume 2, realizada rapidamente, sem permitir a ‘relaxação térmica’, apresentará um conjunto de parâmetros termodinâmicos situados, matematicamente, em uma superfície de resposta, definida por uma equação diferencial de Pfaff (parcial) [155]. De acordo com o teorema de Carathéodory [155], as respostas acessíveis deste sistema para esta condição de processo encontram-se unicamente sobre a

superfície de resposta pertinente a este processo, a qual, neste caso, obedece a relação  $\delta q=0$  (adiabático). Os pontos (ou respostas) fora da superfície de resposta, mesmo sendo vizinhos diferenciais  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$ , constituem respostas inacessíveis para o processo de transformação em questão. Se a mesma compressão fosse realizada de forma extremamente lenta para garantir o processo isotérmico, ter-se-ia uma nova superfície de resposta,  $\delta U=0$  para gás ideal, definida por uma nova equação diferencial de Pfaff, totalmente distinta e independente da primeira.

A consideração da variável tempo é, então, fundamental para qualquer tipo de processo, pois constitui um fator importante para a resposta do sistema.

## **5.2. O Equilíbrio e a Reversibilidade de um Processo**

Em muitas situações reais o estado de equilíbrio não é atingido facilmente devido aos longos tempos requeridos pelos processos internos. Às vezes, na utilização de determinados materiais, convém que os mesmos não atinjam seu estado natural. Podem ser citados casos como concreto protendido, fibras poliméricas orientadas, filmes plásticos mono e biorientados, aços forjados não totalmente recozidos e, até mesmo o vidro, um líquido que sofre constantemente a ação do campo gravitacional, mas seu escoamento é extremamente lento devido a sua alta viscosidade. Nos corpos de prova do IPP plasticamente deformados, os estudos no estado de não equilíbrio visam exatamente buscar vantagens de aplicação do material nesta condição.

Por outro lado, o acúmulo de tensões internas, situação esta que ocorre quando o material ainda não atingiu seu estado fundamental, pode trazer efeitos indesejáveis como empenamento de peças plásticas e metálicas, diminuição da resistência mecânica, aumento da susceptibilidade a corrosões em linhas de solda metálicas e muitos outros.

Deste modo, o estado de não equilíbrio é muito comum em diversos sistemas reais. Um processo que ocorre sem uma ação externa atuando no sistema é

irreversível, segundo Plank [18]. Muitos sistemas que estão fora do equilíbrio, buscam, irreversivelmente, seu estado de equilíbrio devido a existência de forças motrizes termodinâmicas nesta direção. A irreversibilidade dos processos reais atinge quase a totalidade ou a totalidade dos casos, segundo alguns autores. Mesmo naqueles sistemas tradicionalmente tratados como reversíveis, por exemplo, em certos sistemas eletrolíticos, alguma irreversibilidade pode ser verificada quando é avaliada o sistema e o seu ambiente.

### 5.3. O Sistema

Um corpo ou sistema em equilíbrio, livre de tensões, constitui o estado de referência para a presente abordagem. O corpo é tensionado a partir do seu estado de equilíbrio. Depois de um certo tempo, a carga é aliviada, e a deformação se comporta como uma função do tempo. O corpo procura retornar ao seu estado original de equilíbrio, e a forma como isto acontece não difere somente de um material para outro, mas é geralmente definida pela magnitude da força aplicada e pela configuração geométrica do estado de referência do material ensaiado [18]. As deformações aqui mencionadas correspondem a deformação uniaxial, ao cisalhamento simples e às alterações isotrópicas de volume.

O processo da deformação de um material, analisando do ponto de vista temporal, pode ser dividido em 4 partes, conforme Figura 5.3.1:

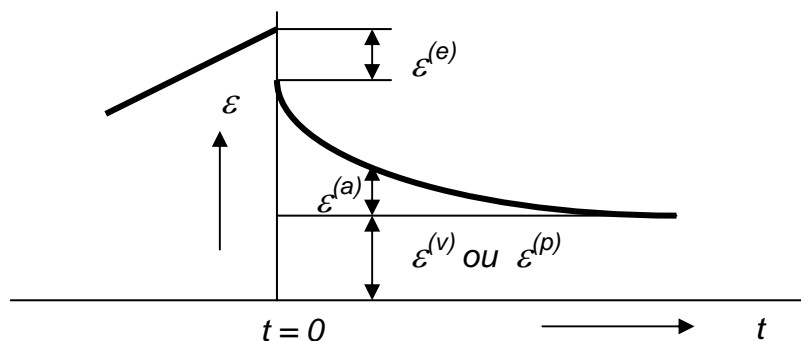


Figura 5.3.1: Esquema para os tipos de deformação num experimento de livre recuperação das deformações. A deformação elástica está identificada por  $\epsilon^{(e)}$ , a deformação anelástica por  $\epsilon^{(a)}$ , a deformação viscosa por  $\epsilon^{(v)}$ , e a deformação plástica por  $\epsilon^{(p)}$  [ref.159].

### Parte elástica da deformação:

É a parte da deformação que se recupera (volta ao estado original) instantaneamente e, por isso, não contribui para a dissipação de energia. Se não ocorre dissipação, pode-se dizer também que a contribuição entrópica líquida desta parte da deformação é nula. É interessante ressaltar também que quando se trata de entropia configuracional, em macromoléculas, o mesmo nível de entropia antes do processo de deformação e logo após a deformação, correspondente a parte elástica, não necessariamente representa o rearranjo molecular para configuração idêntica a anterior, mas sim a uma equivalente em termos entrópicos.

### Parte anelástica da deformação:

É a parte da deformação que se recupera após um certo período de tempo. O processo ocorre com uma velocidade finita. Segundo Planck, todo o processo natural que ocorre sem uma ação externa é irreversível e, logo, a deformação anelástica é um processo irreversível e também dissipativo. Corresponde ao efeito memória do material.

### Parte viscosa da deformação:

É a parte da deformação que jamais será recuperada e, portanto, é irreversível e dissipativo. As deformações viscosas não são determinadas pela magnitude da carga ou da configuração geométrica do material.

### Parte plástica da deformação:

É a parte da deformação que não é recuperável e difere da deformação viscosa pelo fato de que somente ocorre após exceder uma certa carga crítica. Fisicamente, pode-se entender que na deformação plástica, a identidade estrutural do material fica comprometida com a aplicação da carga. Por exemplo, em um metal, a deformação plástica, oriunda do estiramento, pode distorcer a ordenação dos átomos na célula cristalina, de tal forma a afastá-los muito além da região atrativa do potencial de Lennard-Jones [156]. Isto modifica completamente as características da resposta tensão e deformação do material. De forma análoga, num polímero como uma poliamida, as pontes de H, estabelecidas entre as carbonilas (C=O) e os grupos –NH- da função amida, são rompidas devido ao deslizamento exagerado dos segmentos de cadeia. No caso do presente estudo, a destruição da organização morfológica das esferulitas de iPP é o caso típico de deformação plástica.

O processo da deformação em um experimento de recuperação, então, pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon^{(e)} [1 - H(t)] + \varepsilon^{(a)}(t) + \varepsilon^{(v)} H(t) \quad \text{Eq. (5.3.1)}$$

onde  $H(t)$  = função Heaviside

$$H(t) = 0 \text{ se } t < 0$$

$$H(t) = 1 \text{ se } t > 0$$

com  $\lim_{t \rightarrow \infty} \varepsilon^{(a)}(t) = 0$

O uso de um parâmetro de deformação variável com o tempo [ $\varepsilon^{(a)}(t)$ ], requer uma adequada consideração quanto ao espaço de tempo. Quando um corpo é deformado, os pontos do corpo material deslocam-se em relação ao outro. Isto acontece porque os *processos internos* ocorrem em micro escala ou em escala molecular [18]. Um processo interno  $\alpha$ , a princípio, tem um *tempo natural*  $t^{(\alpha)}_{(n)}$ , que é a medida do tempo necessário para que um novo equilíbrio seja atingido depois da mudança de condições macroscópicas. O tempo natural é, então, o ‘atraso’ do restabelecimento do equilíbrio, resultante do processo interno  $\alpha$ .



Macroscopicamente, os processos internos com um atraso no estabelecimento do equilíbrio são interpretados como efeitos de memória. Os materiais diferem entre si pela natureza dos processos internos, especialmente com respeito ao número de processos internos e aos tempos naturais. Por isso, a classificação dos corpos reológicos tem sido relacionada com os tempos naturais. Para todos os processos internos envolvidos na deformação de um corpo elástico, o tempo natural é infinito,  $t^{(\alpha)}_{(n)} = \infty$  em relação ao tempo do observador  $t^{(o)}$ . O observador aqui representa o tempo experimental mensurável pelos instrumentos de análise. Por exemplo, um processo que ocorre entre zero e  $10^{-50}$  segundo, podemos considerá-lo instantâneo, pois não há a possibilidade de medida com a tecnologia que se dispõe e pela própria capacidade de percepção humana, embora neste curto espaço de tempo o processo possa ocorrer em tempo finito e os parâmetros variem de um instante a outro.

Desta forma, a classificação das deformações apresentadas na Tabela 5.3.1 reflete também a capacidade de observação do observador. Sendo assim, para um corpo elástico tem-se  $t^{(o)} \ll t^{(\alpha)}_{(n)}$ . Um corpo anelástico tem  $t^{(o)} \sim t^{(\alpha)}_{(n)}$  e um corpo viscoso tem  $t^{(o)} \gg t^{(\alpha)}_{(n)}$ .

Na Tabela 5.3.1, encontram-se as principais classes de materiais, segundo classificação reológica.

Tabela 5.3.1: Classes de materiais reológicos ideais [ref. 159].

<b>Tipo de Corpo</b>	<b>Representativo</b>	$\varepsilon(\mathbf{e})$	$\varepsilon(\mathbf{a})$	$\varepsilon(\mathbf{v})$
1.Rígido	Euclid	0	0	0
2.Elástico	Hooke	$><0$	0	0
3.Anelástico	Kelvin-Voight	0	$><0$	0
4.Firmo-viscoso	Poynting-Thomson	$><0$	$><0$	0
5.Visco-elastico	Burgers	$><0$	$><0$	$><0$
6.Fluidos Elásticos	Jeffreys	0	$><0$	$><0$
7.Elastico-viscosos	Maxwell	$><0$	0	$><0$
8.Fluidos Viscosos	Newton	0	0	$><0$
9.Fluidos Ideais	Pascal	Sustenta somente pressões		
<b>Corpos Plásticos</b>				
<b>Tipo de Corpo</b>	<b>Representativo</b>	$\varepsilon(\mathbf{p}) = 0$	$\varepsilon(\mathbf{p}) >< 0$	
1.Ideal	St. Venant	Rígido	Fluido Ideal	
2. Dinâmico	Bingham	Rígido	Fluido Viscoso	
3.Estático	Prandtl-Reuss	Elástico	Fluido Ideal	
4.Complexo	Schofield-Scott-Blair	Firmo-viscoso	Visco-elástico	

Corpos Rígidos:  $\varepsilon^{(e)} = 0, \varepsilon^{(a)} = 0, \varepsilon^{(v)} = 0$

São corpos que não sofrem nenhum tipo de deformação com qualquer carga. Evidentemente, é um corpo idealizado, não real.

Corpos Elásticos:  $\varepsilon^{(e)} \neq 0, \varepsilon^{(a)} = 0, \varepsilon^{(v)} = 0$

As deformações deste corpo são reversíveis.

Corpos Anelásticos:  $\varepsilon^{(e)} = 0, \varepsilon^{(a)} \neq 0, \varepsilon^{(v)} = 0$

O primeiro esboço desta definição provém de Kelvin. Observou que nenhuma mudança de forma ou de volume de qualquer material ocorre sem dissipação de energia.

Corpos Firme-viscosos:  $\varepsilon^{(e)} \neq 0, \varepsilon^{(a)} \neq 0, \varepsilon^{(v)} = 0$

Estes corpos são inspirados na observação de materiais que apresentam recuperação instantânea da deformação após remoção da carga.

Corpos Viscoelásticos:  $\varepsilon^{(e)} \neq 0, \varepsilon^{(a)} \neq 0, \varepsilon^{(v)} \neq 0$

São materiais que apresentam fenômenos de fluxo viscoso, como os polímeros de cadeia linear. Com uma rápida aplicação da carga comportam-se como elásticos e com uma lenta aplicação da carga, como viscosos. A escala de tempo é o fator muito importante na classificação destes materiais.

Fluidos Elásticos:  $\varepsilon^{(e)} = 0, \varepsilon^{(a)} \neq 0, \varepsilon^{(v)} \neq 0$

Corpos com  $\varepsilon^{(e)} = 0$ ,  $\varepsilon^{(v)} \neq 0$ , são denominados fluidos. Os fluidos elásticos podem ser representados por polímeros fundidos, soluções de polímeros, suspensões e emulsões.

Fluidos Elástico-viscosos:  $\varepsilon^{(e)} \neq 0$ ,  $\varepsilon^{(a)} = 0$ ,  $\varepsilon^{(v)} \neq 0$

São corpos introduzidos por Maxwell [157] na formulação da sua teoria dinâmica dos gases. Os efeitos elásticos devem ocorrer em gases, na qual uma dada deformação desviatória causa relaxação das tensões desviatórias, tal que, para uma deformação desviatória constante, as tensões desviatórias desaparecem ao fim. Este ponto de vista foi confirmado pela teoria cinética dos gases.

Fluidos Viscosos:  $\varepsilon^{(e)} = 0$ ,  $\varepsilon^{(a)} = 0$ ,  $\varepsilon^{(v)} \neq 0$

São os fluidos 'normais' que se conhece, com estrutura molecular relativamente simples. A habilidade para fluir é sempre substancial para fluidos viscosos.

Fluidos Ideais

São os fluidos mais móveis por definição, incapazes de comportar tensões desviatórias a deformações desviatórias finitas. É um modelo que não sustenta nenhuma tensão e, portanto, sem significado físico.

Reiner [158] postulou a existência de hierarquias dos corpos ideais. Os corpos de maior hierarquia são aqueles que contém um número maior de processos internos. Assim, segundo a hierarquia de Reiner, os materiais ficam classificados da seguinte maneira: (1) os corpos rígidos e os fluidos ideais são os de mais baixa hierarquia, seguidos de (2) corpos elásticos e fluidos viscosos. (3) Os corpos anelásticos e os fluidos elástico-viscosos, (4) corpos firmo-viscosos e

fluidos elásticos, e finalmente, (5) os corpos viscoelásticos, que tem a mais alta hierarquia.

### *Os corpos plásticos*

A existência da plasticidade sugere que existem corpos cuja resposta depende da carga. Na primeira aproximação, o comportamento do material, na escala macroscópica, altera abruptamente após exceder um certo limite crítico de carga. O valor crítico é bastante vago. E pode ser imaginado que num espaço hexadimensional [159] ( tensores de tensão simétricos) formado com tensores de tensão, existem 5 superfícies dimensionais que separam as regiões em que o material apresenta comportamento reológico diferente. Tais superfícies podem ser chamadas de superfícies de tensão crítica. Considerando que os mecanismos internos são responsáveis pela geração destas deformações e tensões internas, um sistema particular de mecanismos internos ocorre em cada comportamento. Se um ou mais destes mecanismos internos são adicionados ou removidos, resulta num outro comportamento reológico. É possível encontrar certos mecanismos internos congelados, por exemplo, impedimentos estéricos resultante das vizinhanças. Se a carga ultrapassa a superfície crítica de tensão, o elemento que mantinha congelado um determinado mecanismo interno é removido, e a liberação deste mecanismo interno induz novos processos macroscópicos correspondentes. A estrutura interna do material muda na passagem de uma superfície crítica de tensão e, portanto, diferentes equações reológicas constitutivas são aplicadas na região anterior e posterior à passagem desta tensão crítica.

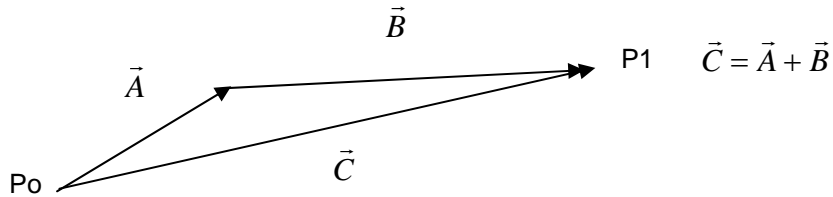
As restrições aos mecanismos internos são influenciadas não somente com a carga mecânica, mas também pelas condições termodinâmicas como temperatura e pressão. A plasticidade, isto é, a mudança do comportamento reológico devido a cargas mecânicas, é, de fato, o quarto elemento fundamental da reologia ao lado da elasticidade, anelasticidade e viscosidade.

Na Tabela 5.3.1, os nomes representativos caracterizam as classes de materiais com equações constitutivas idealizadas nas regiões pré-plástica e plástica. Dentre os corpos plásticos, os três primeiros apresentam modelos simples e bem conhecidos, enquanto que o quarto tipo de corpo plástico apresenta um comportamento reológico mais complexo. Bird, Armstrong e Hassager [160] descrevem o segundo e o quarto tipo como fluidos viscoplásticos.

A descrição dos corpos reológicos, segundo o modelo da termodinâmica dos processos irreversíveis, requer a idealização dos corpos, fazendo-se as considerações citadas abaixo:

- a) O material deve ser quimicamente simples, de tal forma a não observar nenhum fenômeno de difusão;
- b) O material deve ser reologicamente simples, devendo ser válido o princípio da ação local. Isto quer dizer que as avaliações realizadas numa parte do corpo,  $dV$ , deverão ser válidas e extensíveis para todo o corpo. Isto pressupõe que o princípio da relaxação local é válido. Contudo, esta consideração não é conveniente quando se busca a transposição do sistema idealizado para um sistema real. Por exemplo, na relaxação térmica decorrente da existência de um gradiente de temperatura, existe a influência da dimensão do corpo;
- c) O material não deve ser polarizado com tensões acopladas. O tensor tensão deverá ser simétrico;
- d) A deformação deve ser divisível em partes: elástica, anelástica, viscosa ou plástica;
- e) As deformações anelásticas e viscosas são causadas por mecanismos internos, os quais podem ser descritos termodinamicamente por variáveis ocultas, através de um tensor característico;
- f) O material deve ser isotrópico;
- g) O material deve ser reologicamente linear, isto é, deve obedecer o princípio de sobreposição de Boltzmann [161]. Matematicamente, um corpo é dito linear quando a deformação sofrida pelo corpo no

deslocamento é equivalente à soma dos vetores deslocamentos, caso fosse provocado a mesma deformação em várias etapas [18].



Agora, se o corpo apresentar além da linealidade espacial, a linearidade material, o mesmo é denominado reologicamente linear [18]. A linearidade material representa a equivalência da soma tensorial das deformações sofridas durante o deslocamento material em várias etapas, em relação a uma realizada em uma única etapa apenas para um mesmo nível de deformação final, ou seja, a soma das deformações é válida. Para complementar, um corpo é dito quasi-linear quando o princípio da sobreposição se aplica na descrição material, mas não se aplica na descrição espacial.

#### 5.4. Tensão e Deformação no Sistema Euclidiano

A tensão sofrida por um elemento de volume  $dV$  pode ser descrita através de um tensor de segunda ordem, conforme a Figura 5.4.1 abaixo.

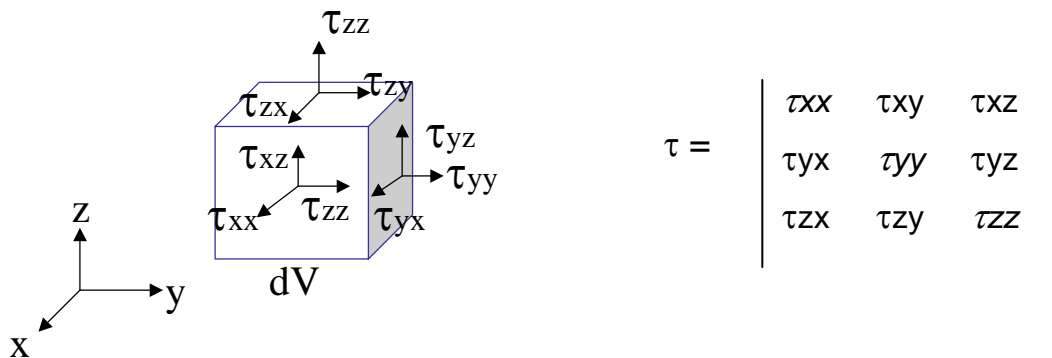


Figura 5.4.1. Componentes da tensão  $\tau$  no elemento de volume  $dV$ .

De forma análoga, as deformações sofridas pelo corpo também são representadas por um tensor de segunda ordem.

Os componentes  $\tau_{ij}$ , tais que  $i \neq j$ , promovem deformações cisalhantes tal como aquela exemplificada na Figura 5.4.2.a. Os componentes  $\tau_{ij}$ , tais que  $i = j$ , promovem deformações não cisalhantes como aquela mostrada na Figura 5.4.2.b. Já uma tensão aplicada isotropicamente em todas as direções, a qual simplesmente denominamos de pressão isostática, ocasiona uma deformação uniforme, que é a mudança de volume do material.

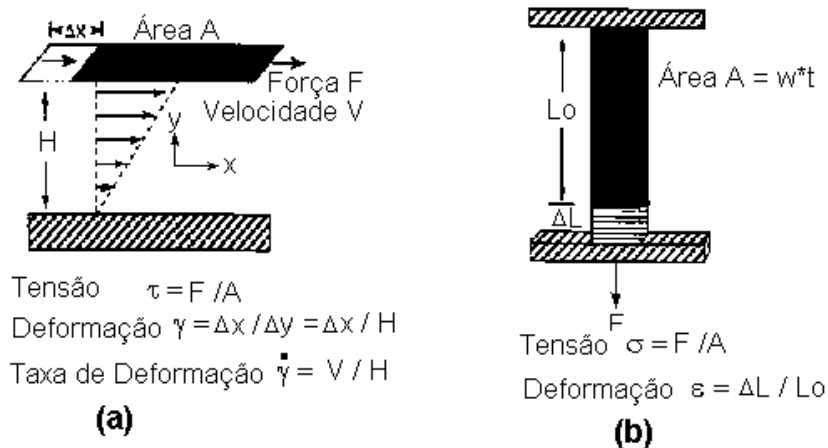


Figura 5.4.2: Representação esquemática de uma deformação cisalhante (a) e de uma não cisalhante (b).

## 5.5 Termostática dos Corpos Reologicamente Lineares

### 5.5.1 O Trabalho Devido a Tensão

Na formulação da equação fundamental de Gibbs, toma-se como referência o trabalho realizado durante a deformação quasi-estática, isto é, a abordagem de um fenômeno quasi-estático permite a utilização das equações constitutivas ou equações fenomenológicas, estabelecidas pelas relações O.C.R.R. (Osanger,

Casimir, Reciprocal Relations) [Anexo deste capítulo]. E todo o trabalho é considerado unicamente de natureza mecânica. De acordo com a Figura 5.5.1.1, o material sofre um deslocamento virtual  $d\vec{u}$ , dada pela tração  $\vec{\sigma}$  aplicada sobre a superfície  $\delta A$  do material através das vizinhanças do elemento de volume. A tensão de tração pode ser assumida como sendo igual ao do equilíbrio  $\sigma^{(eq)}$  para deformações quasi-estáticas. Assim, o trabalho realizado pode ser descrito da seguinte forma:

$$\delta W = \iint_{\delta A} (\vec{\sigma}^{(eq)} \cdot d\vec{u}) dA \quad (\text{Eq. 5.5.1.1})$$

por analogia à equação do trabalho mecânico  $\delta W = PdV$ .

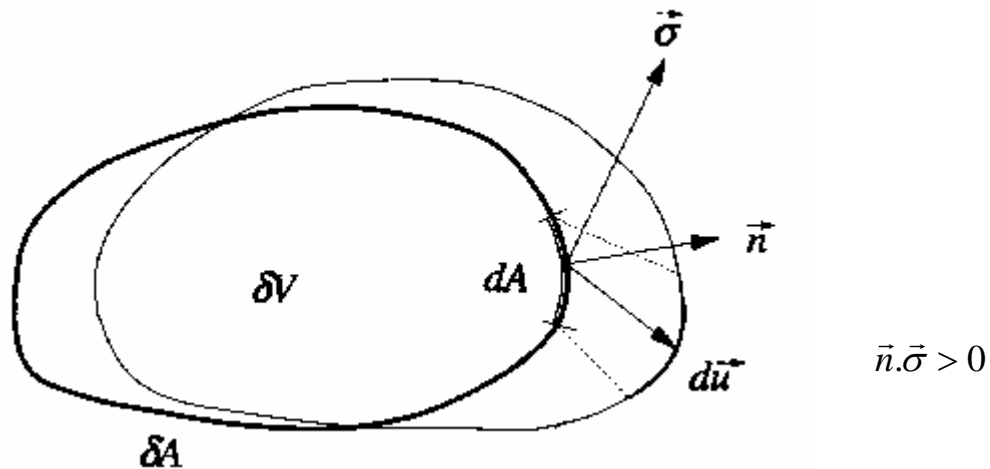


Figura 5.5.1.1: Força mecânica exercida sobre um elemento de volume físico  $\delta V$ . A linha mais fina representa o elemento de volume após o virtual deslocamento  $d\vec{u}$ . A tração  $\vec{\sigma}$  é positivo para  $\vec{n} \cdot \vec{\sigma} > 0$ , na qual  $\vec{n}$  é a normal em relação ao elemento de superfície  $dA$  do  $\delta V$ .

De acordo com o teorema de Cauchy, tem-se:

$$\vec{\sigma}^{(eq)} = \vec{n} \cdot \sigma^{(eq)} \quad (\text{Eq. 5.5.1.2})$$

Sendo  $\vec{n}$  o vetor normal à superfície e sendo  $\sigma$  o tensor tensão, o trabalho pode ser descrito por:



$$\delta W = \iint_{\delta A} (\bar{n} \cdot \sigma^{(eq)} \cdot d\bar{u}) dA \quad (\text{Eq. 5.5.1.3})$$

Para  $\delta V$  suficientemente pequeno, a tensão de equilíbrio  $\sigma^{(eq)}$  pode ser considerado constante:

$$\delta W = \sigma^{(eq)} : \iint_{\delta A} (\bar{n} \cdot d\bar{u}) dA \quad (\text{Eq. 5.5.1.4})$$

Agora, aplicando o teorema da divergência de Gauss,

$$\int_V \nabla \cdot A dV = \int A \cdot dS \quad (\text{Eq. 5.5.1.5})$$

e realizando a integração (por partes), chega-se a seguinte equação:

$$\delta W = \sigma^{(eq)} : \left( \frac{\partial}{\partial \bar{x}} d\bar{u} \right)^T \delta V \quad (\text{Eq. 5.5.1.6})$$

Contudo, pelas considerações anteriores, o tensor tensão é simétrico, portanto,

$$\delta W = \sigma^{(eq)} : \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \bar{x}} d\bar{u} \right) + \left( \frac{\partial}{\partial \bar{x}} d\bar{u} \right)^T \right] \delta V \quad (\text{Eq. 5.5.1.7})$$

O sobrescrito T representa matriz transposta.

O deslocamento  $d\bar{u}$  pode ser descrito pela equação

$$d\bar{u} = \bar{v} dt \quad (\text{Eq. 5.5.1.8})$$

Se interpretarmos que  $t$  é o tempo,  $\bar{v}$  será a velocidade. A substituição da Eq. 5.5.1.8 na Eq. 5.5.1.7, resulta em

$$\delta W = \sigma^{(eq)} : D dt \delta V \quad (\text{Eq. 5.5.1.9})$$

onde

$$D dt = d\varepsilon \quad (\text{Eq. 5.5.1.10})$$

Assim, finalmente,

$$\delta W = (\sigma^{(eq)} : d\varepsilon)\delta V \quad (\text{Eq. 5.5.1.11})$$

Cabe lembrar aqui que  $\sigma^{(eq)}$  (tensão de equilíbrio) e  $\varepsilon$  (deformação) estão representados aqui como tensores de segunda ordem e  $:$  indica a multiplicação dos mesmos.

### 5.5.2 Equação Termostática de Gibbs

A conhecida equação da energia interna,  $du = Tds - Pd v$ , é aqui representada com as variáveis extensivas divididas por unidade de massa. A partir da Equação 5.5.1.11, temos que

$$du = Tds + \frac{1}{\rho} \sigma^{(eq)} : d\varepsilon \quad (\text{Eq. 5.5.2.1})$$

As deformações elásticas são reversíveis, participam dos potenciais termostáticos e não produzem entropia ou dissipação. Já, as deformações anelásticas revelam os efeitos memória do material, com reversibilidade. Participam dos potenciais termodinâmicos e produzem entropia e dissipação. Por último, as deformações viscosas, totalmente irreversíveis, não participam dos potenciais termodinâmicos, mas produzem entropia e dissipação.

A deformação total é a soma das componentes elásticas, anelásticas e viscosas

$$\varepsilon = \varepsilon^{(e)} + \varepsilon^{(a)} + \varepsilon^{(v)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.2})$$

Uma vez que as deformações viscosas não participam dos potenciais termodinâmicos, podemos excluí-las e definir a seguinte equação:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{\varepsilon}^{(e)} + \boldsymbol{\varepsilon}^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.3})$$

Logo,

$$\rho du = \rho T ds + \boldsymbol{\sigma}^{(eq)} : d\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{Eq. 5.5.2.4})$$

O tensor tensão  $\boldsymbol{\sigma}$  pode ser dividida em uma parte desviatória e em uma parte isotrópica, a qual é usualmente interpretada como a pressão  $p$  multiplicada pelo tensor unitário  $\mathbf{I}$ . A parte isotrópica representa a componente da tensão atuante igualmente em todas as direções. Assim, a tensão  $\boldsymbol{\sigma}$  pode ser descrita por

$$\boldsymbol{\sigma} = \overset{o}{\boldsymbol{\sigma}} - p\mathbf{I} \quad (\text{Eq. 5.5.2.5})$$

Similarmente, a deformação também pode ser dividida em uma parte desviatória e outra isotrópica. Novamente, a parte isotrópica, ( $1/3|\boldsymbol{\varepsilon}|$  da eq. 5.5.2.6), corresponde a deformação atuante igualmente em todas as direções, ou seja, está relacionada com mudanças de volume.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \overset{o}{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{3} I_{\boldsymbol{\varepsilon}} \mathbf{I} \quad (\text{Eq. 5.5.2.6})$$

onde

$$I_{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{dV - dV_o}{dV_o} = \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{I} \quad I_{\boldsymbol{\varepsilon}}' = I_{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(e)} + I_{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.7})$$

Tomando-se as equações 5.5.2.5 e 5.5.2.6, tem-se:

$$\boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} = (\overset{o}{\boldsymbol{\sigma}} - p\mathbf{I}) : (d\overset{o}{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{3} dI_{\boldsymbol{\varepsilon}} \mathbf{I}) = \overset{o}{\boldsymbol{\sigma}} : d\overset{o}{\boldsymbol{\varepsilon}} - p dI_{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (\text{Eq. 5.5.2.8})$$

Assim, a equação fundamental de Gibbs (Eq.5.5.2.4) toma a seguinte forma:

$$\rho du = \rho T ds + \sigma^{(eq)} : d\varepsilon - p^{(eq)} dI_{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 5.5.2.9})$$

Do ponto de vista da termodinâmica dos processos irreversíveis, a existência de deformações anelásticas indica a existência de processos internos que retardam o retorno do material ao seu estado de equilíbrio. Isto indica que a equação fundamental de Gibbs descrita na Eq. 5.5.2.9 é ainda incompleta para a descrição do potencial termodinâmico, uma vez que os processos internos não estão ainda contabilizados. Os processos internos podem ser abordados através da extensão de avanço, ou seja, até onde estes processos ocorrem. Assim, um tensor característico para cada tipo de processo interno pode ser utilizado para descrevê-lo, juntamente com uma função de avanço.

Um processo interno escalar  $\alpha$  é formulado por uma função de avanço  $\xi_{\alpha}$ , um processo vetorial  $\beta$  é descrito por uma função vetor de avanço  $\vec{\eta}_{\beta}$  e um processo interno tensorial  $\gamma$ , por uma função tensor de avanço  $\zeta_{\gamma}$ .

Estes processos internos contribuem de forma negativa para a energia interna do material. Fisicamente, podemos exemplificar com um ensaio de relaxação de um material polimérico. O corpo estirado até um certo grau de deformação apresenta um determinado nível de energia interna. Com o passar do tempo, as moléculas tensionadas buscam um novo estado conformacional, não tensionado, através dos movimentos dos segmentos de cadeia. Nestes movimentos, ocorre fricção intramolecular (e até intermolecular) resultando em dissipação energética e aumento de entropia. A energia armazenada com o estiramento é dissipada com o passar do tempo, provocando, neste período, variação de energia interna do material. Portanto, a equação fundamental de Gibbs toma a seguinte forma:

$$\rho du = \rho T ds - p^{(eq)} dI_\varepsilon + \sigma^{(eq)} : d\varepsilon - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_\alpha d\xi_\alpha - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_\beta \cdot d\vec{\eta}_\beta - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \overset{o}{P}_\gamma : d\overset{o}{\zeta}_\gamma \quad (\text{Eq. 5.5.2.10})$$

$A, \vec{H}, \overset{o}{P}$  denotam as afinidades dos processos internos.

A energia livre de Helmholtz é definida como  $f = u - Ts$ .

Logo,  $df = du - Tds - sdT$ . Considerando a Eq. 5.5.2.10, facilmente chegamos a

$$\rho df = -\rho s dT - p^{(eq)} dI_\varepsilon + \sigma^{(eq)} : d\varepsilon - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_\alpha d\xi_\alpha - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_\beta \cdot d\vec{\eta}_\beta - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \overset{o}{P}_\gamma : d\overset{o}{\zeta}_\gamma \quad (\text{Eq. 5.5.2.11})$$

A equação 5.5.2.11 acima pode ser desenvolvida, realizando-se um artifício matemático conveniente. A energia livre de Helmholtz é, então, uma função que depende da temperatura, das deformações elásticas e anelásticas e das afinidades dos processos internos.

$$f = f(T, I_\varepsilon, \overset{o}{\varepsilon}, \xi_\alpha, \vec{\eta}_\beta, \overset{o}{\zeta}_\gamma) \quad (\text{Eq. 5.5.2.12})$$

Para corpos isotrópicos, uma das equações termostáticas linearizadas pode ser expressa por equações constituídas por coeficientes fenomenológicos (vide Anexo I).

$$\overset{o}{\sigma}^{(eq)} = \frac{\partial f}{\partial \overset{o}{\varepsilon}} = c_{ee} \overset{o}{\varepsilon} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} c_{e\gamma} \overset{o}{\zeta}_\gamma \quad (\text{Eq. 5.5.2.13})$$

Observa-se que a parte elástica da deformação desaparece instantaneamente ao cessar a aplicação da força. Isto significa que

$$\overset{o}{\sigma}^{(eq)} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \overset{o}{\varepsilon} = 0$$

Para satisfazer esta condição de contorno, a equação 5.5.2.13 deve validar as seguintes relações:

$$c'_{ee} \varepsilon^{o(a)} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} c'_{e\gamma} \zeta_{\gamma}^o = 0 \quad \varepsilon^{o(a)} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \varepsilon_{\gamma}^{o(a)}$$

com

$$\varepsilon_{\gamma}^{o(a)} = -\frac{c'_{e\gamma}}{c'_{ee}} \zeta_{\gamma}^o \quad (\text{Eq. 5.5.2.14})$$

Ao substituir a equação 5.5.2.14 dentro da equação termostática de Gibbs (Eq. 5.5.2.10), obtém-se:

$$\rho du = \rho T ds - p^{(eq)} dI'_{\varepsilon} + \sigma^{o(eq)} : d(\varepsilon^{o(e)} + \varepsilon^{o(a)}) - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_{\alpha} d\xi_{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_{\beta} \cdot d\vec{\eta}_{\beta} - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \overset{o}{P}_{\gamma} : d\varepsilon_{\gamma}^{o(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.15})$$

A afinidade tensorial  $\overset{o}{P}_{\gamma}$  pode ter sua significância restringida apenas como afinidade de tensão (sem outros processos tensoriais internos que não oriundos da tensão). Assim, a equação fundamental de Gibbs acima pode ser escrita como

$$\rho du = \rho T ds - p^{(eq)} dI'_{\varepsilon} + \sigma^{o(eq)} : d\varepsilon^{o(e)} - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_{\alpha} d\xi_{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_{\beta} \cdot d\vec{\eta}_{\beta} - \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\overset{o}{P}_{\gamma} - \sigma^{o(eq)}) : d\varepsilon_{\gamma}^{o(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.16})$$

Um artifício matemático similar ao utilizado para obter as relações da Eq. 5.5.2.14, pode ser aplicado, novamente, em termos de deformação isotrópica (volumétrica), derivando-se a energia livre de Helmholtz (Eq. 5.5.2.11) por  $dI'_{\varepsilon}$  e definindo  $-p^{(eq)}$  através de uma equação fenomenológica

$$-p^{(eq)} = \rho \frac{\partial f}{\partial I'_{\varepsilon}} = k'_{ee} I'_e + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} k'_{e\alpha} \xi_{\alpha} - b_e (T - T_o) \quad (\text{Eq. 5.5.2.17})$$

A condição de contorno  $p^{(eq)} = 0$  para  $I_\varepsilon^{(e)} = 0$  e  $T = T_o$ , conduz à seguinte equação:

$$k'_{ee} I_e^{(a)} + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} k'_{e\alpha} \xi_\alpha = 0 \quad (\text{Eq. 5.5.2.18})$$

Na igualdade acima, não estamos considerando a relaxação térmica, mas somente a relaxação estrutural. Contudo, se a considerarmos, a equação toma a seguinte forma:

$$k'_{ee} I_e^{(a)} + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} k'_{e\alpha} \xi_\alpha - b_e (T - T_o) = 0 \quad (\text{Eq. 5.5.2.19})$$

com  $p^{(eq)} = 0$  para  $I_e^{(e)} = 0$

A equação para energia livre de Helmholtz (Eq. 5.5.2.11), transforma-se na Equação 5.5.2.20, quando inseridas as relações da Equação 5.5.2.14.

$$\rho df = -\rho sdT - p^{(eq)} dI_\varepsilon + \sigma^{(e)} : d\varepsilon^{(e)} - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_\alpha d\xi_\alpha - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_\beta \cdot d\vec{\eta}_\beta - \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\vec{P}_\gamma - \sigma^{(eq)}) : d\varepsilon_\gamma^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.2.20})$$

E ainda, utilizando as equações 5.5.2.17 e 5.5.2.19, chega-se a Eq.5.5.2. 21.

$$\begin{aligned} \rho_o (f - f_o) &= \frac{1}{2} c_{ee}^{(e)} \varepsilon^{(e)} : \varepsilon^{(e)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\nu} c_{\alpha\beta}^{(a)} \varepsilon_\alpha^{(a)} : \varepsilon_\beta^{(a)} \\ &+ \frac{1}{2} k_{ee} I_\varepsilon'^2 + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} k_{e\alpha} I_\varepsilon' \xi_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\kappa} k_{\alpha\beta} \xi_\alpha \xi_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\mu} l_{\alpha\beta} (\vec{\eta}_\alpha \vec{\eta}_\beta) \\ &+ b_e I_\varepsilon' (T - T_o) - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} b_\alpha \xi_\alpha (T - T_o) - \frac{1}{2} c_v^{(o)} \frac{\rho_o}{T_o} (T - T_o)^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.2.21})$$

onde  $C_v$  é a capacidade calorífica a volume constante e  $T_o$ , a temperatura de referência.

### 5.5.3 Geração de Entropia no Processo de Deformação Mecânica

Primeiramente, consideraremos o balanço de energia no sistema, através da Equação 5.5.3.1.

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\text{div} \vec{\Phi}_{(u)} - \mathbf{P} : \mathbf{D} + \sum_{K=1}^N \vec{\Phi}_K \cdot \vec{f}_K + \vec{E} \cdot \vec{J} \quad (\text{Eq. 5.5.3.1})$$

O último termo da Eq. 5.5.3.1 refere-se aos efeitos do campo elétrico e o penúltimo aos efeitos de outros campos. O primeiro termo corresponde ao fluxo térmico e o segundo, aos efeitos do tensor tensão. Os dois últimos termos serão desconsiderados nesta abordagem e, assim, a equação fica bastante simplificada. O termo à esquerda da equação é normalmente expressa como  $\rho C_p DT/Dt$ . (O tensor genérico de pressão  $\mathbf{P}$  também foi substituído pelo tensor tensão  $\sigma$  na equação 5.5.3.2).

$$\rho \dot{u} = -\text{div} \vec{\Phi}_{(u)} + \sigma : \mathbf{D} \quad (\text{Eq. 5.5.3.2})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon = \varepsilon^{(e)} + \varepsilon^{(a)} + \varepsilon^{(v)}$$

A equação termostática de Gibbs (Eq. 5.5.2.16) também pode fornecer a taxa de variação da energia interna, quando a mesma é derivada em função do tempo (d/dt):

$$\rho \dot{u} = -\rho T \dot{s} - p^{(eq)} \dot{I}_\varepsilon + \sigma^{(eq)} : \dot{\varepsilon} - \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_\alpha \dot{\xi}_\alpha - \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_\beta \cdot \dot{\vec{\eta}}_\beta - \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\vec{P}_\gamma - \sigma^{(eq)}) : \dot{\varepsilon}_\gamma \quad (\text{Eq. 5.5.3.3})$$

As equações 5.5.3.2 e 5.5.3.3, quando igualadas entre si, fornecem o balanço de entropia.



$$\rho \dot{s} = -\text{div}(\vec{\Phi}_{(u)}/T) + \pi_{(s)} \quad (\text{Eq. 5.5.3.4})$$

onde  $\pi_{(s)}$  é a razão ou taxa de produção de entropia por unidade de volume e de tempo. A dissipação e a razão da produção de entropia são dadas por

$$\begin{aligned} T\pi_{(s)} = & -\frac{1}{T}\vec{\Phi}_{(u)} \cdot \text{grad}T - (p - p^{(eq)})(\overset{\bullet}{I}_{\varepsilon}^{(e)} + \overset{\bullet}{I}_{\varepsilon}^{(a)}) - p \overset{\bullet}{I}_{\varepsilon}^{(v)} + (\overset{\circ}{\sigma} - \overset{\circ}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(e)} + \overset{\circ}{\sigma} : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(v)} \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_{\alpha} \overset{\bullet}{\xi}_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_{\beta} \cdot \overset{\bullet}{\vec{\eta}}_{\beta} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\overset{\circ}{P}_{\gamma} + \overset{\circ}{\sigma} - \overset{\circ}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{\bullet}{\varepsilon}_{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.3.5})$$

A deformação elástica não é permitida a produzir entropia, então, lembrando que o subscrito  $^{\circ}$  na tensão e na deformação representam as componentes desviatóricas

$$(p - p^{(eq)}) \overset{\bullet}{I}_{\varepsilon}^{(e)} = 0 \quad \text{e} \quad (\overset{\circ}{\sigma} - \overset{\circ}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(e)} = 0 \quad (\text{Eq. 5.5.3.6})$$

Com a substituição da Eq. 5.5.3.6 na Eq. 5.5.3.5, a função de dissipação toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} T\pi_{(s)} = & -\frac{1}{T}\vec{\Phi}_{(q)} \cdot \text{grad}T - p \overset{\bullet}{I}_{\varepsilon}^{(v)} + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_{\alpha} \overset{\bullet}{\xi}_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_{\beta} \cdot \overset{\bullet}{\vec{\eta}}_{\beta} + \overset{\circ}{\sigma} : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(v)} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\overset{\circ}{P}_{\gamma} + \overset{\circ}{\sigma} - \overset{\circ}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{\bullet}{\varepsilon}_{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.3.7})$$

Na comparação entre as equações 5.5.3.5 e 5.5.3.7, os termos fluxo de calor ( $\vec{\Phi}_{(q)}$ ) e fluxo de energia interna ( $\vec{\Phi}_{(u)}$ ) devem ser considerados idênticos entre si, pois no princípio da dedução das equações, considerou-se que os materiais eram quimicamente simples e, por isso, se comportariam como corpos ideais.

O princípio da termodinâmica estabelece que a variação da entropia total num dado processo sempre será  $\Delta S \geq 0$ , logo,  $\pi_{(s)} \geq 0$ . Isto já estabelece a direção

em que os processos internos irreversíveis devem evoluir. Por exemplo, um processo interno escalar deve obedecer,

$$A_\alpha \geq 0 \Leftrightarrow \dot{\xi}_\alpha \geq 0 \quad A_\alpha \leq 0 \Leftrightarrow \dot{\xi}_\alpha \leq 0 \quad (\text{Eq. 5.5.3.8})$$

e no equilíbrio,

$$A_\alpha = 0 \Leftrightarrow \dot{\xi}_\alpha = 0 \quad (\text{Eq. 5.5.3.9})$$

A equação 5.5.3.7 deve, na condição de equilíbrio, respeitar as seguintes restrições:

$$\begin{aligned} p = 0 &\Leftrightarrow \dot{I}_\varepsilon^{(v)} = 0 & A_\alpha = 0 &\Leftrightarrow \dot{\xi}_\alpha = 0 \\ \vec{\Phi}_{(q)} = \vec{0} &\Leftrightarrow \text{grad}T = \vec{0} & \vec{H}_\beta = \vec{0} &\Leftrightarrow \dot{\vec{\eta}}_\beta = \vec{0} \\ \overset{o}{\sigma} = 0 &\Leftrightarrow \overset{o}{\varepsilon} = 0 & \overset{o}{P}_\gamma + \overset{o}{\sigma} - \overset{o}{\sigma}^{(eq)} &= 0 \Leftrightarrow \overset{o}{\varepsilon}_\gamma = 0 \end{aligned}$$

A dissipação pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\rho \dot{s} = b_e \dot{I}_\varepsilon + \sum_{\alpha=1}^K b_\alpha \dot{\xi}_\alpha + \frac{\rho}{T} c_v^{(o)} \dot{T} \quad (\text{Eq. 5.5.3.10})$$

Com o auxílio da Eq. 5.5.3.4,  $\dot{s}$  (= ds/dt) pode ser eliminado. Assim, a função dissipação  $D^+$  é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{T} c_v^{(o)} \dot{T} &= -\text{div}(\vec{\Phi}_{(q)}/T) + \pi_{(s)} - b_e \dot{I}_\varepsilon - \sum_{\alpha=1}^K b_\alpha \dot{\xi}_\alpha \\ \rho c_v^{(o)} \dot{T} &= -\text{div}\vec{\Phi}_{(q)} - T[b_e \dot{I}_\varepsilon + \sum_{\alpha=1}^K b_\alpha \dot{\xi}_\alpha] + D^+ \\ D^+ &= T\pi_{(s)} + \frac{1}{T} \vec{\Phi}_{(q)} \cdot \text{grad}T \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.3.11})$$

Finalmente, extraindo da equação 5.5.3.7,  $D^+$  pode ser apresentada como

$$D^+ = -p \dot{I}_\varepsilon^{(v)} + \sum_{\alpha=1}^{\kappa} A_\alpha \dot{\xi}_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\mu} \vec{H}_\beta \cdot \dot{\vec{\eta}}_\beta + \overset{o}{\sigma} : \overset{o}{\varepsilon}^{(v)} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} (\overset{o}{P}_\gamma + \overset{o}{\sigma} - \overset{o}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{o}{\varepsilon}_\gamma^{(a)} \geq 0$$

(Eq. 5.5.3.12)

Fisicamente, a função de dissipação  $D^+$  representa a parte do trabalho que é transformado em energia térmica e que não é aproveitado como trabalho útil. A dissipação é causada pelas deformações viscosas e outros processos internos. A dissipação por processos internos é, às vezes, denominada de *fricção interna*.

#### 5.5.4 Os Processos Internos

Os processos internos podem ser entendidos como os diversos eventos do sistema que ocorrem no sentido de atingir o equilíbrio, em função de uma perturbação sofrida, por exemplo, por uma força mecânica. Esta perturbação provoca a alteração dos parâmetros termodinâmicos (energia interna, energia livre, entropia etc.). O sistema busca estabelecer um novo equilíbrio, e para isto são ativados diversos fluxos com estas forças motrizes termodinâmicas (gradientes) geradas. Estes fluxos podem ser modelados a partir de equações fenomenológicas, com o uso de coeficientes fenomenológicos, desde que respeitadas determinadas condições como aquelas citadas no início deste capítulo e, principalmente, a perturbação não deve distanciar muito o sistema do seu estado de equilíbrio para não invalidar as funções fenomenológicas.

Como exemplo que permite o entendimento mais claro dos processos internos, podemos citar o experimento da relaxação de um elastômero não curado (sem resiliência). Ao estirar o elastômero até um determinado grau de deformação, o nível de tensão decai monotonicamente à medida que o tempo passa. Neste período, os segmentos das macromoléculas estão em movimento

(inclusive com movimentos translacionais) para reestabelecer uma nova conformação a fim de aliviar as tensões internas. Nestes movimentos, a fricção entre os segmentos de cadeia produz calor, o qual é dissipado para o ambiente devido ao estabelecimento do gradiente de temperatura. Para se ter uma idéia da magnitude deste último fenômeno, um corpo de prova de polipropileno homopolímero, quando tracionado a temperatura ambiente de 23°C e segundo as condições da norma ASTM D638, pode apresentar temperaturas pontuais ao redor de 100°C nas regiões de máxima deformação, quando analisadas por sensores no infravermelho.

Os processos internos podem ser de natureza escalar, vetorial ou tensorial.

### Processos Internos Escalares

Se os processos internos ocorrem, então, os coeficientes termostáticos que são utilizados correspondem ao de falso equilíbrio, também chamados de “constrained thermostatic coefficients”. Por exemplo, a capacidade calorífica de um material será diferente quando o mesmo está no estado tensionado e quando está no estado de equilíbrio. Num material polimérico, pode-se atribuir estas diferenças, em parte, à alteração do volume livre [138] do sistema. A diminuição do volume livre pode restringir o número de microestados atingíveis pelo sistema e, com isto, alterar a capacidade de armazenar energia para cada unidade de variação da temperatura, ou seja, alterar a capacidade calorífica.

A variação destes coeficientes termostáticos deve ser considerada durante os processos de relaxação térmica e de relaxação da pressão. Os principais coeficientes termostáticos são os seguintes:

- Capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ):

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Eq. 5.5.4.1})$$

- Capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ):

$$c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (\text{Eq. 5.5.4.2})$$

- Coeficiente de compressibilidade isotérmica ( $\kappa_T$ ):

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (\text{Eq. 5.5.4.3})$$

- Coeficiente de compressibilidade a entropia constante ( $\kappa_s$ ):

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \quad (\text{Eq. 5.5.4.4})$$

- Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Eq. 5.5.4.5})$$

Cabe lembrar novamente que todos os parâmetros termodinâmicos estão transformados em grandezas intensivas com a divisão por unidade de massa do material, sendo, portanto, simbolizadas em letras minúsculas.

Embora a abordagem dos processos internos escalares não seja feita aqui, segue abaixo um exemplo da capacidade calorífica a pressão constante, relacionada à deformação anelástica:

$$\begin{aligned} c_p^{(a)} &= c_p^{(eq)} - c_p^{(o)} = T v \left( \frac{b_\xi^2}{k_{\xi\xi}} - \frac{b_e^2}{k_{ee}} \right) + T v K_T^{(eq)} \alpha^{(eq)^2} = \\ &= T v \left[ \frac{b_\xi^2}{k_{\xi\xi}} - \frac{b_e^2}{k_{ee}} + \frac{(b_e - k_{e\xi} b_\xi / k_{\xi\xi})^2}{k_{ee} - k_{e\xi}^2 / k_{\xi\xi}} \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.4.6})$$

onde  $K_T$  é o inverso do coeficiente de compressibilidade e os coeficientes  $b$  e  $k$  representam os coeficientes fenomenológicos (superscrito (o) = desviatório).

$$K_T^{(o)} = k_{ee} \quad \alpha^{(o)} = \frac{b_e}{k_{ee}} \quad d\xi = -\frac{1}{v} \frac{k_{e\xi}}{k_{\xi\xi}} dv + \frac{b_\xi}{k_{\xi\xi}} dT \quad (\text{Eq. 5.5.4.7})$$

### Processos Internos Vetoriais

São aqueles processos internos em que descrição do processo é feita através de um vetor. A condução de calor constitui o parâmetro mais importante e ocorre no sentido do gradiente de temperatura.

O fluxo de calor pode, então, ser representado através de uma equação como a que segue abaixo:

$$-\vec{\Phi}_{(q)} = \lambda_{qq} \text{grad}T - \lambda_{q\eta} J_{\eta\eta} \vec{\eta} \quad (\text{Eq. 5.5.4.8})$$

Os processos internos escalares e vetoriais não serão abordados aqui detalhadamente devido ao maior interesse nos processos internos tensoriais.

### Processos Internos Tensoriais

Vimos que a deformação de um corpo reológico é a soma das contribuições das deformações elásticas, anelásticas e viscosas.

$$\varepsilon^o = \varepsilon^{o(e)} + \varepsilon^{o(a)} + \varepsilon^{o(v)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.9})$$

Para simplificar a modelagem, será assumido que existe apenas um único processo interno tensorial correspondente à deformação anelástica. E ainda, quando se trata de corpos isotrópicos lineares, pode-se tratar separadamente a componente desviatória das deformações.

Assim, considerando somente a parte desviatória, a equação fundamental de Gibbs (Eq. 5.5.2.16) fica reduzida a

$$\rho du = \rho T ds + \sigma^{o(eq)} : d\varepsilon^{o(e)} - (P - \sigma^{o(eq)}) : d\varepsilon^{o(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.10})$$

Também a função elástica  $\mathfrak{S} = \rho_o(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}_o)$  (Eq. 5.5.2.21), para pequenas deformações, pode ser escrita como

$$\mathfrak{S} = \rho_o(f - f_o) = \frac{1}{2} c_{ee} \overset{o}{\varepsilon}^{(e)} : \overset{o}{\varepsilon}^{(e)} + \frac{1}{2} c_{aa} \overset{o}{\varepsilon}^{(a)} : \overset{o}{\varepsilon}^{(a)} \geq 0 \quad (\text{Eq. 5.5.4.11})$$

A desigualdade da Eq. 5.5.4.11 provém do princípio da termodinâmica  $dS \geq 0$ ;  $dS \geq dQ/T$  [162]. Para satisfazer esta desigualdade de Clausius, deve-se também considerar que, para as tensões e deformações desviatóricas tem-se,

$$\begin{aligned} \overset{o}{\sigma} &= \overset{o}{\sigma}^{(eq)} \quad \text{se} \quad \overset{o}{\varepsilon}^{(e)} \neq 0 \\ \overset{o}{\sigma} &\neq \overset{o}{\sigma}^{(eq)} \quad \text{se} \quad \overset{o}{\varepsilon}^{(e)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.4.12})$$

A função de dissipação  $D^+$  (Eq. 5.5.3.11) também fica simplificada, considerando-se somente da parte desviatória.

$$D^+ = \overset{o}{\sigma} : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(v)} + (P + \overset{o}{\sigma} - \overset{o}{\sigma}^{(eq)}) : \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(a)} \geq 0 \quad (\text{Eq. 5.5.4.13})$$

Para simplificação, as seguintes relações e equações fenomenológicas são apresentadas sem uma detalhada dedução das mesmas:

$$\overset{o}{\sigma}^{(eq)} = c_{ee} \overset{o}{\varepsilon}^{(e)} \quad - (P - \overset{o}{\sigma}^{(eq)}) = c_{aa} \overset{o}{\varepsilon}^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.14})$$

$$\begin{aligned} \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(v)} &= \phi_{vv} \overset{o}{\sigma} + \phi_{va} (\overset{o}{P} + \overset{o}{\sigma} - \overset{o}{\sigma}^{(eq)}) \\ \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(a)} &= \phi_{av} \overset{o}{\sigma} + \phi_{aa} (\overset{o}{P} + \overset{o}{\sigma} - \overset{o}{\sigma}^{(eq)}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.5.4.15})$$

Os subscritos  $\underline{a}$ ,  $\underline{v}$  e  $\underline{e}$  dos coeficientes fenomenológicos representam as partes anelástica, viscosa e elástica, respectivamente. Como consideramos também que o tensor tensão é simétrico, a igualdade  $\phi_{av} = \phi_{va}$  é válida.

A equação 5.5.4.16 é obtida através da segunda igualdade da equação 5.5.4.14 e da segunda igualdade da equação 5.5.4.15.

$$c_{aa} \phi_{aa} \overset{o}{\varepsilon}^{(a)} + \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(a)} = (\phi_{av} + \phi_{aa}) \overset{o}{\sigma} \quad (\text{Eq. 5.5.4.16})$$

O conhecido *tempo de retardação* é definido através de dois coeficientes fenomenológicos anelásticos:

$$\vec{\tau} = \frac{1}{c_{aa} \phi_{aa}} \quad (\text{Eq. 5.5.4.17})$$

Define-se como retardação o fenômeno cujas causas consistem de variáveis intensivas, e o efeito consiste de variáveis extensivas ou específicas. Das equações 5.5.4.14 e 5.5.4.15 também se obtém a equação 5.5.4.18.

$$\overset{\bullet}{\varepsilon}^{(v)} = (\phi_{vv} + \phi_{va}) \overset{o}{\sigma} - \phi_{va} c_{aa} \overset{o}{\varepsilon}^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.18})$$

Combinando as equações 5.5.4.16 e 5.5.4.18, obtém-se mais 2 equações:

$$(\phi_{av} + \phi_{aa}) \overset{\bullet}{\sigma} = (\phi_{aa} c_{aa} + D) \overset{\bullet}{\varepsilon}^{(a)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.19})$$

onde  $D = d/dt$  e

$$(\phi_{vv} + \phi_{va})(\phi_{aa} c_{aa} + D) \overset{o}{\sigma} - \phi_{va} c_{aa} (\phi_{av} + \phi_{aa}) \overset{o}{\sigma} = (\phi_{aa} c_{aa} + D) \overset{o}{\varepsilon}^{(v)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.20})$$



Somando as equações 5.5.4.19 e 5.5.4.20, resulta em

$$c_{aa}(\phi_{aa}\phi_{vv} - \phi_{va}^2)\overset{o}{\sigma} + (\phi_{vv} + 2\phi_{av} + \phi_{aa})\overset{o}{\sigma} = (\phi_{aa}c_{aa} + D)(\overset{\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}}^{(v)} + \overset{\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}}^{(a)}) \quad (\text{Eq. 5.5.4.21})$$

Para  $\varepsilon^{(e)} = 0$ , segundo a Eq. 5.5.4.12, a Eq. 5.5.4.21 resume-se a

$$c_{aa}(\phi_{aa}\phi_{vv} - \phi_{va}^2)\overset{o}{\sigma} + (\phi_{vv} + 2\phi_{va} + \phi_{aa})\overset{\bullet}{\underset{o}{\sigma}} = \phi_{aa}c_{aa}\overset{\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}} + \overset{\bullet\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}} \quad (\text{Eq. 5.5.4.22})$$

Para  $\varepsilon^{(e)} \neq 0$ , a Eq. 5.5.4.12 estabelece que  $\overset{o}{\sigma} = \overset{o}{\sigma}^{(eq)}$ , logo

$$\overset{o}{\sigma} = c_{ee}\overset{o}{\varepsilon}^{(e)} \quad (\text{Eq. 5.5.4.23})$$

Combinando as equações 5.5.4.9, 5.5.4.21 e 5.5.4.23, obtém-se, finalmente, a equação que define um corpo fundamental de Burger.

$$c_{ee}c_{aa}(\phi_{aa}\phi_{vv} - \phi_{va}^2)\overset{o}{\sigma} + [c_{ee}(\phi_{vv} + 2\phi_{va} + \phi_{aa}) + \phi_{aa}c_{aa}]\overset{\bullet}{\underset{o}{\sigma}} + \overset{\bullet\bullet}{\underset{o}{\sigma}} = c_{ee}(\phi_{aa}c_{aa}\overset{\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}} + \overset{\bullet\bullet}{\underset{o}{\varepsilon}}) \quad (\text{Eq. 5.5.4.24})$$

Esta é a equação reológica mais completa que leva em consideração os três tipos de deformação: elástica, anelástica e viscosa.

Um corpo reológico ideal pode ser descrito a partir da equação 5.5.4.24 e os coeficientes fenomenológicos podem ser correlacionados com os parâmetros mecânicos convencionais como módulo e viscosidade.

## 5. 6 Aplicação da Equação de Burger

### Corpo de Hooke

Um corpo hookeano apresenta somente a componente elástica da deformação.

$$\phi_{aa} = 0 \quad \phi_{vv} = 0$$

$$c_{ee} c_{aa} (\cancel{\phi_{aa}} \cancel{\phi_{vv}} - \cancel{\phi_{va}}^2) \sigma + [c_{ee} (\cancel{\phi_{vv}} + 2\cancel{\phi_{va}} + \cancel{\phi_{aa}}) + \cancel{\phi_{aa}} c_{aa}] \dot{\sigma} + \ddot{\sigma} = c_{ee} \left( \cancel{\phi_{aa}} c_{aa} \varepsilon + \ddot{\varepsilon} \right)$$

A equação resume-se em

$$\ddot{\sigma} = c_{ee} \ddot{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 5.6.1})$$

E, representando em termos de parâmetros mecânicos, tem-se:

$$\sigma = 2 \bar{G}_e \varepsilon \quad \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$$

### Corpo de Newton

Um corpo newtoniano apresenta somente a componente viscosa da deformação.

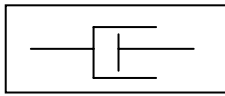
$$\phi_{aa} = 0 \quad c_{ee} = \infty$$

$$c_{ee} c_{aa} (\cancel{\phi_{aa}} \cancel{\phi_{vv}} - \cancel{\phi_{va}}^2) \sigma + [c_{ee} (\cancel{\phi_{vv}} + 2\cancel{\phi_{va}} + \cancel{\phi_{aa}}) + \cancel{\phi_{aa}} c_{aa}] \dot{\sigma} + \ddot{\sigma} = c_{ee} \left( \cancel{\phi_{aa}} c_{aa} \varepsilon + \ddot{\varepsilon} \right)$$

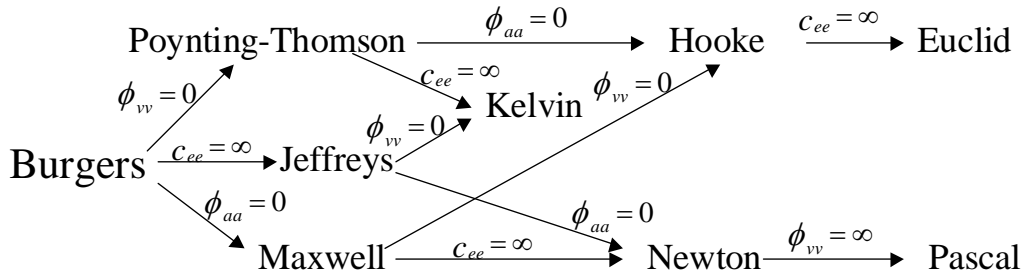
A equação resume-se em

$$\phi_{vv} \dot{\sigma} = \dot{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 5.6.2})$$

E, representando em termos de parâmetros mecânicos, tem-se:

$$\sigma = 2\bar{\eta}_v \dot{\varepsilon}$$


Assim, qualquer corpo ideal pode ser descrito através da equação 5.5.4.24.



### Corpo de Burger

O corpo de Burger é o mais complexo de todos. Na Figura 5.6.1 abaixo encontra-se a representação de Maxwell para o corpo de Burger.

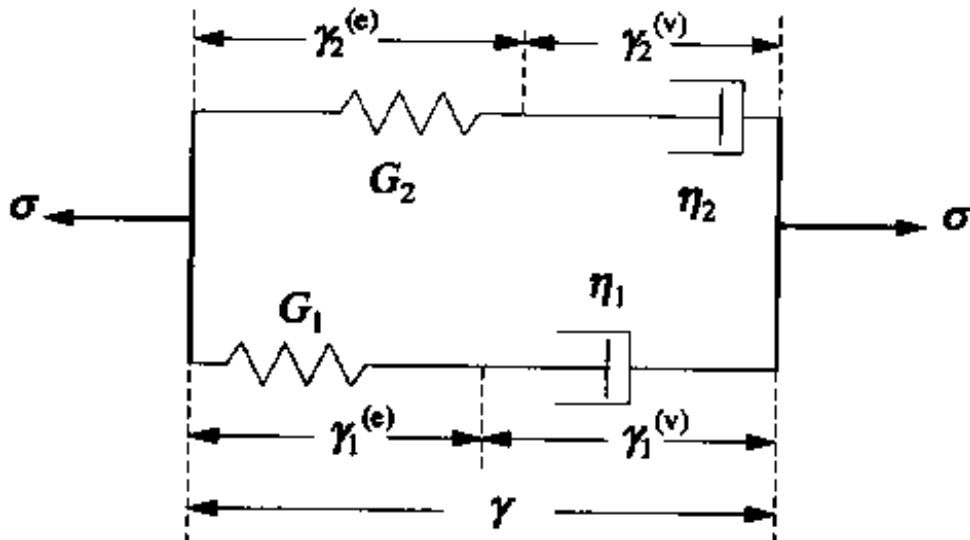


Figura 5.6.1: Representação de Maxwell para o corpo de Burger [ref. 159].

As deformações elásticas e viscosas são definidas da seguinte maneira:

$$\gamma_1^{(e)} = \frac{\sigma_1}{G_1} \quad \dot{\gamma}_1^{(v)} = \frac{\sigma_1}{\eta_1} \quad (\text{Eq. 5.6.3})$$

Ao somar as deformações da equação 5.6.3 (isto é possível, pois o elemento elástico e o elemento viscoso estão em série na Figura 5.6.1), obtém-se:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_1} \left(1 + \frac{\eta_1}{G_1} D\right) \sigma_1 \quad \text{e} \quad \dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_2} \left(1 + \frac{\eta_2}{G_2} D\right) \sigma_2 \quad (\text{Eq. 5.6.4})$$

As tensões em paralelo se somam, logo  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$  da equação 5.6.4 resulta em

$$\sigma = \left( \frac{\eta_1}{1 + \frac{\eta_1}{G_1} D} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{\eta_2}{G_2} D} \right) \dot{\gamma} \quad (\text{Eq. 5.6.5})$$

O simples rearranjo da Eq. 5.6.5, resulta na seguinte equação:

$$\frac{G_1}{\eta_1} \frac{G_2}{\eta_2} \sigma + \left( \frac{G_1}{\eta_1} + \frac{G_2}{\eta_2} \right) \dot{\sigma} + \ddot{\sigma} = (G_1 + G_2) \left( \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \frac{\eta_1 + \eta_2}{\eta_1 \eta_2} \dot{\gamma} + \dot{\gamma} \right) \quad (\text{Eq. 5.6.6})$$

Assim, a partir da equação 5.6.6 pode-se identificar a correspondência dos coeficientes fenomenológicos da equação de Burger com os respectivos parâmetros mecânicos.

$$2(G_1 + G_2) = c_{ee}$$

$$\frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \frac{\eta_1 + \eta_2}{\eta_1 \eta_2} = \phi_{aa} c_{aa}$$

$$\frac{G_1}{\eta_1} \frac{G_2}{\eta_2} = c_{ee} (\phi_{aa} \phi_{vv} - \phi_{va}^2) c_{aa}$$

$$\frac{G_1}{\eta_1} + \frac{G_2}{\eta_2} = c_{ee} (\phi_{vv} + 2\phi_{va} + \phi_{aa}) + \phi_{aa} c_{aa} \quad (\text{Eq. 5.6.7})$$

O tempo de relaxação, o qual foi mencionado anteriormente, é definido como  $\tau = \eta/G$  (razão entre viscosidade e módulo). Na representação de Maxwell, refere-se ao tempo de relaxação para fenômenos cujas causas são de natureza extensiva ou específica e os efeitos são verificados sobre as variáveis intensivas.

Na Figura 5.6.2 a seguir estão representados alguns modelos de sistemas reológicos ideais.

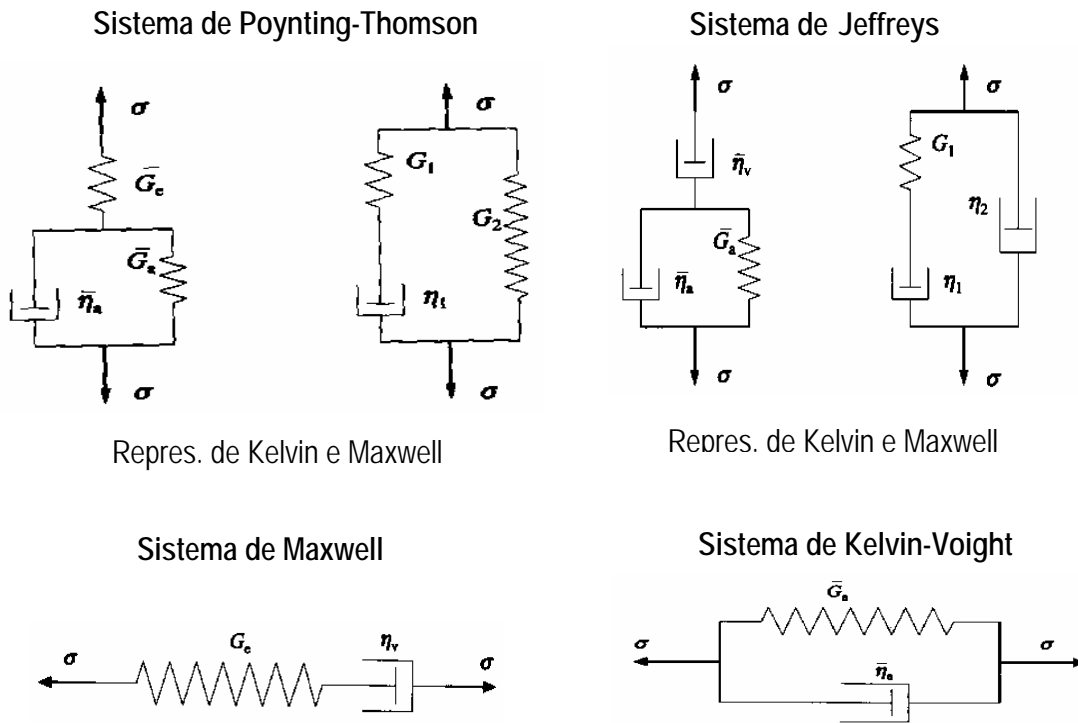


Figura 5.6.2: Modelos de sistemas reológicos ideais.

Uma vez que o comportamento de um corpo é descrito através de equações como a Eq. 5.5.4.24, diversas outras propriedades reológicas podem ser deduzidas a partir desta. Um exemplo, é a propriedade de compliância ou “compliance” ( $J(t)$ ) de um material. Na Figura 5.6.3, observa-se o comportamento reológico de uma amostra de polietileno no estado fundido a 200°C, ensaiado num reômetro rotacional. A amostra confinada entre dois pratos de 25 mm, espaçados de 1mm, sofreu uma deformação cisalhante (em um único sentido de rotação) por 5 minutos e, posteriormente foi avaliada sua capacidade de recuperação. A curva

da deformação mostra que o material é viscoelástico, apresentando as 3 formas de deformação: elástica, anelástica e viscosa. Pelo terceiro axioma reológico, os corpos viscoelásticos constituem a mais alta hierarquia na classificação Reiner por apresentar todos os tipos de deformação possíveis. Juntamente com a curva de deformação  $\gamma(t)$ , a Figura 5.6.3 também mostra a função compliância ou “compliance”,  $J(t)$ , variando com o tempo. Sua componente de recuperação “Recovery compliance”,  $J_r(t)$ , é monitorada após a cessão da tensão. Com estes parâmetros é possível avaliar, quantitativamente, as características de recuperação da deformação de longos tempos de relaxação.

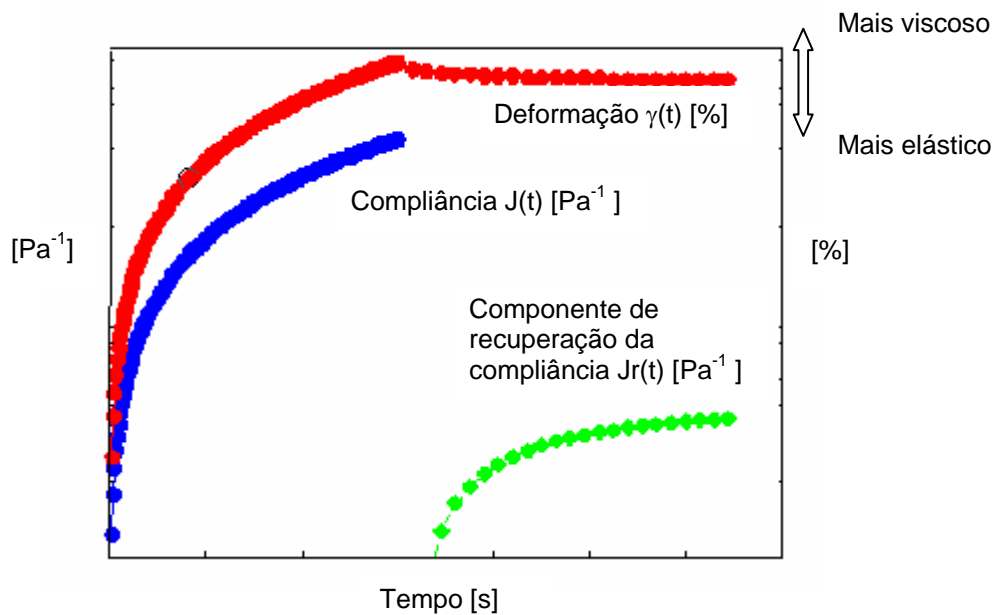


Figura 5.6.3: Gráfico de deformação,  $\gamma(t)$ , “Compliance”,  $J(t)$  e “Recovery Compliance”,  $J_r(t)$  de uma amostra de polietileno de baixa densidade. O ensaio foi realizado no reômetro rotacional de tensão controlada Rheometrics® SR-200, a 200°C com pratos paralelos de 25 mm, espaçados em 1 mm.

“Compliance”, segundo modelo de Voight, é representada por [163,164]

$$J(t) = Jg + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \lambda) [1 - e^{-t/\lambda}] d \ln \lambda + t/\eta_0 \quad (\text{Eq. 5.6.8})$$

com

$\lambda$  = tempo de relaxação característico

L = função de Legendre

$\eta_0$  = a viscosidade zero (viscosidade a taxas de cisalhamento muito baixas)

## 5.7 Apêndice do Cap. 5: Operação com Tensores no Espaço Euclidiano

### Vetores (Tensores de primeira ordem)

Um produto escalar entre dois vetores é representado por um ponto entre eles:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a} \quad \text{Eq. A1}$$

Sendo  $\vec{e}_i, \vec{e}_j, \vec{e}_k$  vetores unitários nas direções i, j, k, ortogonais entre si,

$$a_i = \vec{a} \cdot \vec{e}_i \quad \text{Eq. A2}$$

$$\vec{a} = a_i \vec{e}_i \quad \text{Eq. A3}$$

Logo

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_i b_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = a_i b_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \delta_{ij} = a_i b_i \quad \text{Eq. A4}$$

$\delta_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j$  é o delta de Kronecker com valor 1 para  $i=j$  e 0 para  $i \neq j$ .

Um produto vetorial entre dois vetores é representado por um x entre eles:

$$\vec{a} \times \vec{b} = -\vec{b} \times \vec{a} = a_i b_j \vec{e}_i \times \vec{e}_j = e_{ijk} a_i b_j \vec{e}_k \quad \text{Eq. A5}$$

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = e_{ijk} a_i b_j c_k = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} \quad \text{Eq. A6}$$

sendo o símbolo de permutação,  $e_{ijk}$ , definido como

$$e_{ijk} = \vec{e}_i \cdot (\vec{e}_j \times \vec{e}_k) = \begin{cases} +1 & \text{para } ijk = 123, 231 \text{ ou } 312 \\ -1 & \text{para } ijk = 321, 132 \text{ ou } 213 \\ 0 & \text{para os demais} \end{cases} \quad \text{Eq. A7}$$

### Tensores

Um tensor de segunda ordem **A** pode ser definido como um operador entre dois vetores.



$$\vec{b} = A \cdot \vec{a} \quad \text{Eq. A8}$$

Usando a equação A2 tem-se que

$$b_i = \vec{e}_i \cdot \vec{b} = \vec{e}_i \cdot A \cdot \vec{a} = \vec{e}_i \cdot A \cdot \vec{e}_j a_j = A_{ij} a_j \quad \text{Eq. A9}$$

onde

$$A_{ij} = \vec{e}_i \cdot A \cdot \vec{e}_j$$

que são os nove componentes do tensor A com respeito ao vetor unitário  $\vec{e}_i$ .

O ponto entre  $\vec{a}$  e A representa a multiplicação que, segundo a Equação A4, toma a seguinte forma:

$$A \cdot \vec{a} = A_{ij} a_j \vec{e}_i \equiv \sum_{j=1}^3 A_{ij} a_j \vec{e}_i \quad \text{Eq. A10}$$

Multiplicação diádica de dois vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  é um tensor de segunda ordem  $\vec{a}\vec{b}$ , com componentes cartesianos  $a_i b_j$ .

De acordo com a Equação A10, segue que

$$(\vec{a}\vec{b}) \cdot \vec{c} = \vec{a} (\vec{b} \cdot \vec{c}) \quad \vec{c} \cdot (\vec{a}\vec{b}) = (\vec{c} \cdot \vec{a}) \vec{b} \quad \text{Eq. A11}$$

O produto diádico é definido como

$$\vec{a}\vec{b} = a_i b_j \vec{e}_i \vec{e}_j \quad \text{Eq. A12}$$

onde o produto diádico  $\vec{e}_i \vec{e}_j$  define a díade unitária, e o tensor de segunda ordem pode ser escrito como

$$A = A_{ij} \vec{e}_i \vec{e}_j \quad \text{Eq. A13}$$

Das equações A11 e A13, segue que

$$A_{ij} = \vec{e}_i \cdot A \cdot \vec{e}_j \quad A = (\vec{e}_i \cdot A \cdot \vec{e}_j) \vec{e}_i \vec{e}_j \quad \text{Eq. A14}$$

O tensor de segunda ordem com os componentes formados pelo delta de Kronecker é o próprio tensor unitário

$$I = \delta_{ij}(\vec{e}_i \vec{e}_j) \quad \text{Eq. A15}$$

para o qual

$$\vec{a} \cdot I = I \cdot \vec{a} = \vec{a} \quad \text{Eq. A16}$$

A multiplicação ponto entre dois tensores de segunda ordem resulta também num tensor de segunda ordem.

$$\begin{aligned} A \cdot B &= A_{ij} B_{kl} \vec{e}_i \vec{e}_j \cdot \vec{e}_k \vec{e}_l = A_{ij} B_{kl} (\vec{e}_j \cdot \vec{e}_k) \vec{e}_i \vec{e}_l \\ &= A_{ij} B_{kl} \delta_{jk} \vec{e}_i \vec{e}_l = A_{ij} B_{jl} \vec{e}_i \vec{e}_l \end{aligned} \quad \text{Eq. A17}$$

A equação A17 pode ser contraída quanto aos sobrescritos das coordenadas. Isto conduz à definição da multiplicação por duplo ponto.

$$A : B = A_{ij} B_{ji} \quad \text{Eq. A18}$$

O “trace” de um tensor  $\mathbf{A}$  de segunda ordem é definida como

$$\text{trace} A = A : I = I : A = A_{ii} = A_{11} + A_{22} + A_{33} \quad \text{Eq. A19}$$

O “deviator” do tensor  $\mathbf{A}$  de segunda ordem é a sua parte sem o “trace”.

$$\overset{o}{A} = A - \frac{1}{3}(I : A)I \quad \text{Eq. A20}$$

No espaço tridimensional,

$$I : I = 3 \quad \text{Eq. A21}$$

Assim, para a equação A20, segue que

$$I : \overset{o}{A} = 0 \quad \text{Eq. A22}$$

A transposta do tensor  $\mathbf{A}$  é definida como

$$A^T = A_{ij} \vec{e}_j \vec{e}_i = A_{ji} \vec{e}_i \vec{e}_j \quad \text{Eq. A23}$$

A transposta do produto de dois tensores  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  de segunda ordem, resultante da multiplicação ponto, toma a seguinte forma:

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})^T = A_{ik} B_{ki} \vec{e}_i \vec{e}_j = B_{ik}^T A_{kj}^T \vec{e}_i \vec{e}_j = \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}^T \quad \text{Eq. A24}$$

A parte simétrica do tensor é definida como

$$\mathbf{A}^s = \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{A}^T) = (\mathbf{A}^s)^T \quad \text{Eq. A25}$$

e a parte anti-simétrica como

$$\mathbf{A}^A = \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{A}^T) = -(\mathbf{A}^A)^T \quad \text{Eq. A26}$$

Um tensor sempre pode ser dividido em parte simétrica e anti-simétrica. Com a definição de produtos diádicos, tensores de ordem maior podem ser introduzidos analogamente a Equação A13.

O tensor de terceira ordem com os componentes dados pelo símbolo de permutação (Equação A6) é o tensor de permutação ou o tensor unitário alternante

$$\mathbf{e} = e_{ijk} \vec{e}_i \vec{e}_j \vec{e}_k \quad \text{Eq. A27}$$

e o vetor produto (Equação A5) pode ser agora escrito como

$$\vec{a} \times \vec{b} = a_i b_j \vec{e}_i \times \vec{e}_j = e_{ijk} a_i b_j \vec{e}_k = -a_i e_{ijk} b_j \vec{e}_k = -\vec{a} \cdot \mathbf{e} \cdot \vec{b} \quad \text{Eq. A28}$$

Assim, a multiplicação vetorial entre um tensor  $\mathbf{A}$  e um vetor  $\vec{a}$  resulta no seguinte tensor produto:

$$\mathbf{A} \times \vec{a} = -\mathbf{A} \cdot \mathbf{e} \cdot \vec{a} = A_{ij} e_{jkl} a_l \vec{e}_i \vec{e}_k \quad \text{Eq. A29}$$

O determinante do tensor  $\mathbf{A}$  é definido como

$$\det A = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} \quad \det A = \frac{(\mathbf{A} \cdot \vec{a}) \cdot [(\mathbf{A} \cdot \vec{b}) \times (\mathbf{A} \cdot \vec{c})]}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \text{Eq. A30}$$

O determinante nada mais é que a razão dos volumes do paralelepípedo definido pelos vetores  $A\vec{a}$ ,  $A\vec{b}$ ,  $A\vec{c}$  e o paralelepípedo definido pelos vetores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ .

### Diferenciação

A diferenciação com respeito a coordenada espacial  $\vec{x}$  é representado como

$$\vec{\nabla} \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{x}} = \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad \text{Eq. B1}$$

O operador  $\vec{\nabla}$  é um operador vetor diferencial que opera sobre grandezas escalares, vectoriais e tensoriais.

O gradiente é definido pela multiplicação diádica como segue:

$$\begin{aligned} \text{grad } a &= \vec{\nabla} a = \frac{\partial a}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial a}{\partial x_i} \vec{e}_i \\ \text{grad } \vec{a} &= \vec{\nabla} \vec{a} = \frac{\partial \vec{a}}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \vec{e}_i \vec{e}_j \end{aligned} \quad \text{Eq. B2}$$

$$\text{grad } A = \vec{\nabla} A = \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial A_{jk}}{\partial x_i} \vec{e}_i \vec{e}_j \vec{e}_k$$

A divergente é definida pela multiplicação ponto como segue:

$$\text{div } \vec{a} = \vec{\nabla} \cdot \vec{a} = \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{a} = \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \quad \text{Eq. B3}$$

$$\text{div } A = \vec{\nabla} \cdot A = \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \cdot A = \frac{\partial A_{ji}}{\partial x_j} \vec{e}_i$$

A rotacional é definida como segue:

$$\text{curl } \vec{a} = \vec{\nabla} \times \vec{a} = e_{ijk} \frac{\partial a_k}{\partial x_j} \vec{e}_i \quad \text{Eq. B4}$$

$$\text{curl } A = \vec{\nabla} \times A = e_{ipq} \frac{\partial A_{qi}}{\partial x_p} \vec{e}_i \vec{e}_j$$

O operador Laplaciano é definido como um operador diferencial escalar que resulta da multiplicação ponto entre dois operadores nabla:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \quad \text{Eq. B5}$$

### *Expressão de uma Equação Fenomenológica*

Um fluxo qualquer decorrente de um processo dentro de um sistema pode apresentar uma dependência linear com sua força motriz termodinâmica. Contudo, a garantia desta linearidade somente é observada quando se trata de uma situação em que o sistema está apenas levemente deslocado da sua condição de equilíbrio. Uma equação fenomenológica é aquela que descreve uma relação linear entre as forças termodinâmicas e os fluxos.

$$\begin{array}{ccc} \text{Fluxo qquer.} \longrightarrow & J_i = \sum_k L_{ik} X_k & \longleftarrow \text{Força} \\ & \uparrow & \text{Termodinâmica} \\ \text{Coef. Fenomenológico} & & \end{array}$$

Exemplo: O fluxo de calor devido ao gradiente de temperatura,  $Q_z = k_T \frac{dT}{dz}$

onde  $Q_z$  = fluxo de calor [ energia / tempo . área]  
 $k_T$  = coeficiente de condutividade térmica  
 $dT/dz$  = gradiente de temperatura na direção z

Neste caso, apenas o primeiro coeficiente fenomenológico, ( $k_T$ ), foi suficiente para descrever o fluxo.

## 5.8 Legenda para o Capítulo 5

$\varepsilon$  = deformação

<sup>(e)</sup> = sobrescrito (e subscrito) referente a parte elástica

<sup>(a)</sup> = sobrescrito (e subscrito) referente a parte anelástica

<sup>(v)</sup> = sobrescrito (e subscrito) referente a parte viscosa

<sup>(p)</sup> = sobrescrito referente a parte plástica

$t$  = tempo

$H(t)$  = função de Heaviside

$\gamma$  = deformação de cisalhamento

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação de cisalhamento

$W$  = trabalho

$\delta$  = diferencial relativo ao valor no estado de referência

$\sigma$  = tensor tensão, pressão é definida como negativo

<sup>(eq)</sup> = subscrito referindo ao valor do equilíbrio

$\vec{u}$  = vetor deslocamento

$\vec{n}$  = vetor normal à superfície A

$V, v$  = volume

$\nabla$  = operador nabla (ver apêndice)

$\vec{v}$  = vetor velocidade

$T$  = temperatura

$s$  = entropia específica

$\rho$  = densidade

<sup>o</sup> = sobrescrito que identifica estado de referência

$I$  = tensor unitário (ver apêndice)

$p$  = pressão

$\alpha$  = processo interno escalar

$\xi_\alpha$  = função de avanço de um processo escalar

$\beta$  = processo interno vetorial

$\eta_\beta$  = função de avanço de um processo vetorial

$\gamma$  = processo interno tensorial

$\zeta_\gamma$  = função de avanço de um processo tensorial

$f$  = energia livre de Helmholtz

$c_{ee}$  = coeficiente fenomenológico

$f$  = energia livre de Helmholtz

$A$  = afinidade de um processo escalar [J/mol]

$\vec{H}$  = afinidade de um processo vetorial

$\overset{o}{P}$  = afinidade de um processo tensorial

$c'_{e\gamma}$  = coeficiente fenomenológico

$c'_{ee}$  = coeficiente fenomenológico

$k'_{ee}$  = coeficiente fenomenológico

$k'_{e\alpha}$  = coeficiente fenomenológico

$b_e$  = coeficiente fenomenológico

$c_{\alpha\beta}$  = coeficiente fenomenológico

$k_{\alpha\beta}$  = coeficiente fenomenológico

$l_{\alpha\beta}$  = coeficiente fenomenológico

$c_v$  = capacidade calorífica a volume constante

$\vec{\Phi}_{(u)}$  = fluxo de energia interna

$\vec{E}$  = campo elétrico, Eq 5.5.3.1

$\vec{J}$  = densidade da corrente elétrica, Eq.5.5.3.1

$\vec{\Phi}$  = vetor de fluxo de energia parcial, Eq. 5.5.3.1

$\vec{f}$  = força externa, Eq.5.5.3.1

$P$  = tensor tensão, Eq. 5.5.3.1

$D$  = tensor taxa de deformação, Eq.5.5.3.1

$D$  = diferencial, d/dt

$C_p$  = capacidade calorífica a pressão constante

$\dot{\phantom{x}}$  = sobrescrito que identifica derivada em função do tempo d/dt

$\pi_{(s)}$  = taxa de produção de entropia por unidade de volume

$\pi_{(s)}$  = taxa de produção de entropia por unidade de volume

$_p$  = subscrito que indica pressão constante

$_T$  = subscrito que indica temperatura constante

$_v$  = subscrito que indica volume constante

$\kappa_T$  = coeficiente de compressibilidade isotérmica

$\kappa_s$  = coeficiente de compressibilidade isoentrópica

$\alpha$  = coeficiente de expansão térmica

$$K_T = [\kappa_T]^{-1}$$

$k_{ee}$  = coeficiente fenomenológico

$k_{e\xi}$  = coeficiente fenomenológico

$k_{\xi\xi}$  = coeficiente fenomenológico

$b_\xi$  = coeficiente fenomenológico



$\vec{\Phi}_{(q)}$  = fluxo térmico

$\lambda_{qq}$  = coeficiente fenomenológico

$\lambda_{q\eta}$  = coeficiente fenomenológico

$l_{\eta\eta}$  = coeficiente fenomenológico

$c_{aa}$  = coeficiente fenomenológico

$\phi_{vv}$  = coeficiente fenomenológico

$\phi_{va}$  = coeficiente fenomenológico

$\phi_{av}$  = coeficiente fenomenológico

$\phi_{aa}$  = coeficiente fenomenológico

## **6. Deformação Plástica Imposta ao iPP**

### **6.1 Seleção das Amostras**

Amostras comerciais de diferentes pesos moleculares foram utilizadas para os experimentos. São homopolímeros de propeno, sintetizados com polimerização em massa, utilizando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta de 4<sup>a</sup> geração. O peso molecular foi controlado pela concentração de hidrogênio nos reatores. A distribuição de peso molecular foi consequência natural do sistema catalítico e do processo de polimerização Spheripol®, sem a utilização dos artifícios de bimodalidade, isto é, utilização de concentrações diferentes de hidrogênio nos dois reatores do processo. As diferenças na polidispersão observadas entre amostras na Tabela 6.1.1 são resultados da resposta do sistema catalítico para diferentes pesos moleculares e também da incerteza da análise de GPC (cromatografia por permeação em gel). A isotaticidade das resinas foi controlada com o ajuste da proporção de doador de elétrons externo a base alquilsiloxanos, utilizado na preparação do sistema catalítico. O índice de isotaticidade foi medido indiretamente através do percentual de material solúvel em xileno a 25°C. Em todas as amostras, o valor encontrado foi de 3% a 4% em peso de material solúvel. As resinas assim obtidas foram neutralizadas quanto à acidez do resíduo catalítico com Estearato de Cálcio. Um antioxidante primário fenólico e um secundário fosforado foram também adicionados a fim de garantir a estabilidade molecular. Os aditivos foram homogeneizados nas resinas numa extrusora.

Na Tabela 6.1.1, encontram-se os valores das massas moleculares médias obtidas por GPC das amostras estudadas.

Tabela 6.1.1: Dados de peso molecular médio dos homopolímeros de polipropileno.

<i>Amostra</i>	$\langle Mn \rangle$	$\langle Mw \rangle$	$\langle Mz \rangle$	$\langle Mw \rangle / \langle Mn \rangle$
H1	29000	161800	454900	5.6
H2	34800	228600	777000	6.6
H5	55100	419800	1262000	7.6
H6	55100	448400	1484000	6.6
H8	73500	589700	1645000	8.0
H9	97800	708900	2108000	7.2

a) Cada dado representa o valor médio de 3 curvas de GPC.

b)  $\langle Mn \rangle$  = massa molecular numérica média,  $\langle Mw \rangle$  = massa molecular média ponderal,  $\langle Mz \rangle$  = massa molecular média Mz,  $\langle Mw \rangle / \langle Mn \rangle$  = índice de polidispersão.

c) Definições ref. 154.

### 6.1.1 Características Estruturais das Amostras de iPP

No que se refere à distribuição de peso molecular, a Figura 6.1.1.1 abaixo mostra os cromatogramas GPC das amostras, revelando as características monomodais das mesmas. Todas as amostras apresentaram distribuições aproximadamente simétricas. Neste estudo não se objetivou avaliar os efeitos individuais das frações sobre o comportamento mecânico. Desta forma, procurou-se discernir as amostras somente em termos de peso molecular, mantendo-se aproximadamente constante os demais parâmetros como a distribuição de peso molecular ( $Mw/Mn$ ) e a assimetria da distribuição. As diferenças encontradas em  $Mw/Mn$  nas amostras não são negligenciáveis, contudo, seus efeitos não foram contemplados neste estudo.

As amostras consistem de homopolímeros de propileno com elevado índice de isotaticidade. A Figura 6.1.1.2 apresenta o espectro no infravermelho característico do material no estado semicristalino. As intensidades e os números de onda das bandas, especialmente da região de impressão digital, conferem com os dados de literatura eletrônica da Nicolet® como polipropileno isotático.

A estereoregularidade também foi mantida em graus similares entre as amostras, conforme mencionado anteriormente. Contudo, além da medida do parâmetro de solubilidade em xileno a 25°C, uma avaliação mais detalhada da

composição estrutural é apresentada na Figura 6.1.1.3, através do fracionamento de polímeros. As frações apresentadas na Figura 6.1.1.3 são discernidas por diferentes graus ou suscetibilidades à cristalização. Cada fração contém moléculas de similar suscetibilidade à cristalização, uma característica dependente tanto do peso molecular quanto dos defeitos estruturais das cadeias. Como se trata de moléculas sintetizadas por um catalisador Ziegler-Natta base Titânio e monômero de alta pureza, os defeitos relacionam-se principalmente com estereoregularidade, ficando em segundo plano regiodefeitos, comonômeros e inserções 1,3.

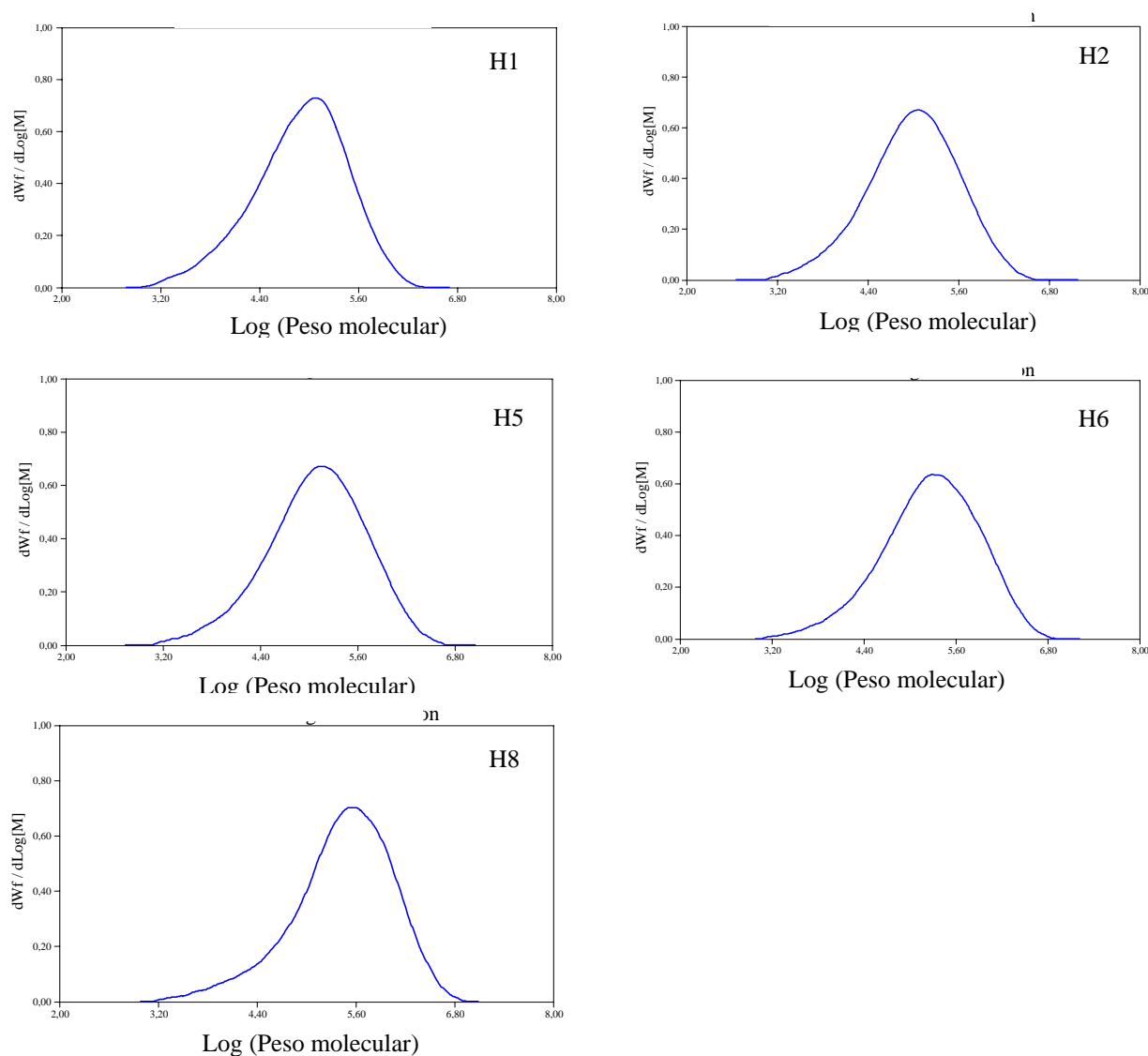


Figura 6.1.1.1: Cromatogramas GPC das amostras de iPP selecionadas.

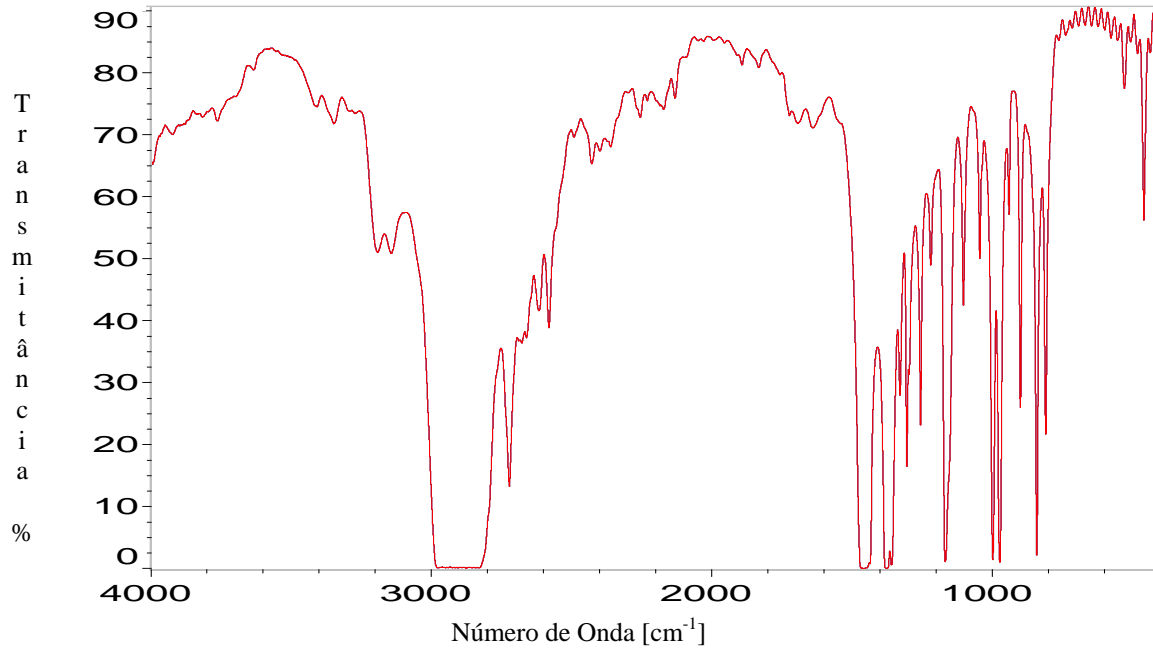


Figura 6.1.1.2: Espectro no infravermelho da amostra H5, obtido por transmitância em filme no aparelho FTIR Nicolet modelo 710.

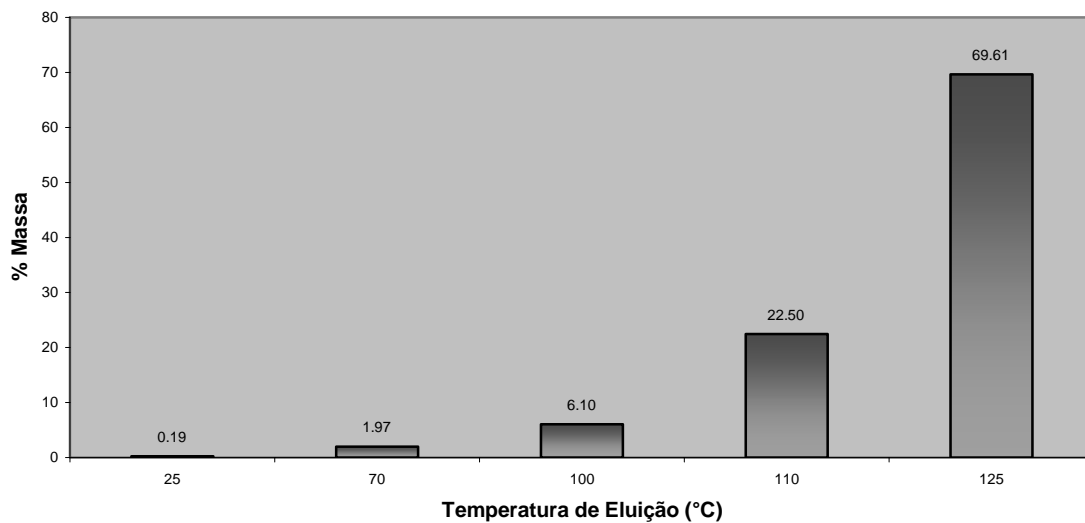


Figura 6.1.1.3: Distribuição das frações solúveis em *o*-diclorobenzeno da amostra H5 nas diferentes temperaturas de eluição, obtida pelo método do fracionamento preparativo.

Como se pode ver na Figura 6.1.1.3, a amostra H5 contém uma elevada proporção de moléculas com dificuldade de solubilização, ou seja, com alta susceptibilidade à cristalização. Uma vez que a cristalinidade é associada à alta

regularidade estrutural das cadeias, é notável a alta estereoregularidade desta amostra. Já que o sistema catalítico foi mantido idêntico na síntese das demais amostras, segue que as mesmas também apresentam alta isotaticidade. Este fator, na faixa de peso molecular estudada, não influencia significativamente na distribuição destas frações. A Figura 6.1.1.4 reporta para a amostra H5 a versão com distribuição contínua do fracionamento pelo método Crystaf.

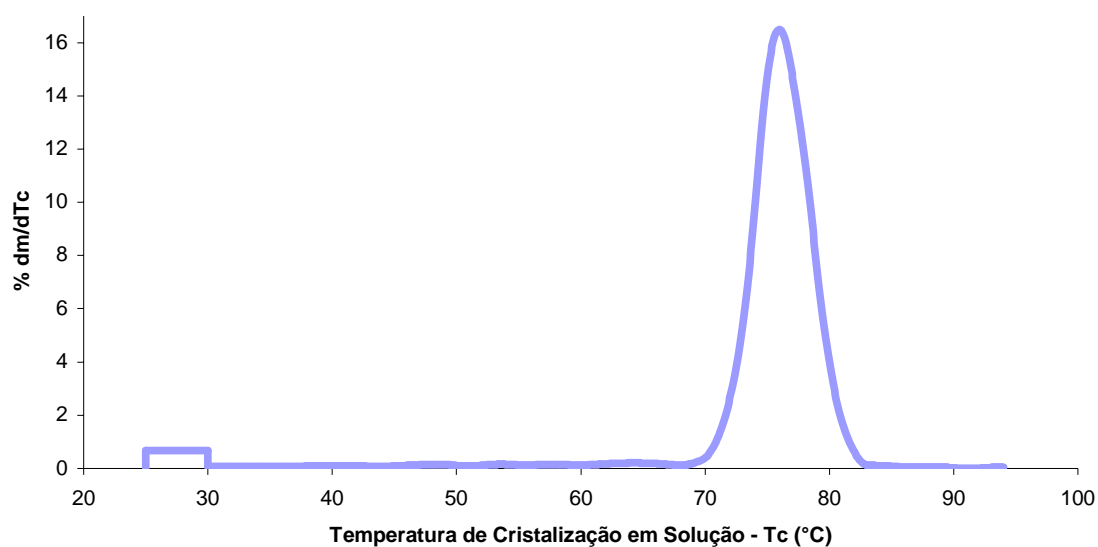


Figura 6.1.1.4: Cromatograma do fracionamento pelo método do Crystaf da amostra H5.

A leitura adicional que se pode fazer pelo fracionamento Crystaf é a distribuição desta suscetibilidade à cristalização, a qual reflete na distribuição da estereoregularidade. Como se pode ver, a amostra H5 revela que sua regularidade estrutural é bastante homogênea, apresentando a grande maioria das moléculas cristalizado em solução de *o*-diclorobenzeno na faixa de 69°C a 82°C. A fração altamente solúvel, típico do iPP comercial, ficou nos 3,3% em peso para o solvente *o*-diclorobenzeno a 30°C.

### 6.1.2 Propriedades Térmicas e Morfológicas das Amostras de iPP

A seleção das amostras em termos de peso molecular implica na diferenciação da morfologia do polipropileno isotático. A cinética de crescimento das esferulitas é favorecida quando o meio apresenta baixa viscosidade e, conseqüentemente, maior facilidade para desemaranhar os segmentos de cadeia [165-167]. Desta forma, amostras com menor peso molecular apresentam maior cristalinidade, observada pela entalpia de fusão. Em contrapartida, o rápido crescimento dos cristais incorpora maior número de defeitos [134] durante a cristalização, diminuindo a temperatura do pico de fusão e gerando, conseqüentemente, material com propriedades diferentes [168]. Na Figura 6.1.2.1, estão relatados os dados dos ensaios no DSC das amostras. São conhecidas da literatura que a maior isotaticidade conduz à maior cristalinidade [169] e a temperatura de fusão eleva-se com a perfeição cristalina [89, 170,171].

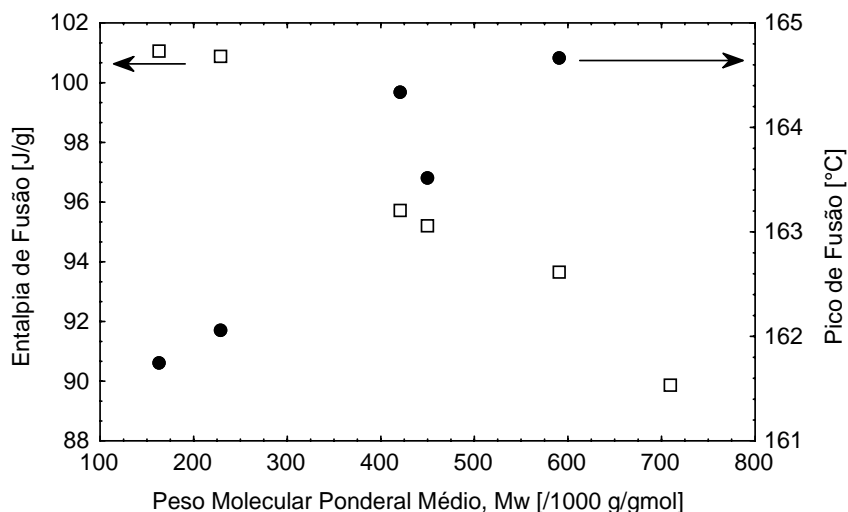


Figura 6.1.2.1: Correlação entre propriedades térmicas do segundo aquecimento a 10°C/min no DSC e o peso molecular do polipropileno, obtida no ensaio das amostras selecionadas.

A textura obtida por microscopia ótica com luz polarizada confirmou maiores esferulitas em polímeros de mais baixo peso molecular, quando submetidos à

história térmica idêntica no dispositivo de aquecimento e resfriamento controlado. As micrografias podem ser observadas na Figura 6.1.2.2.

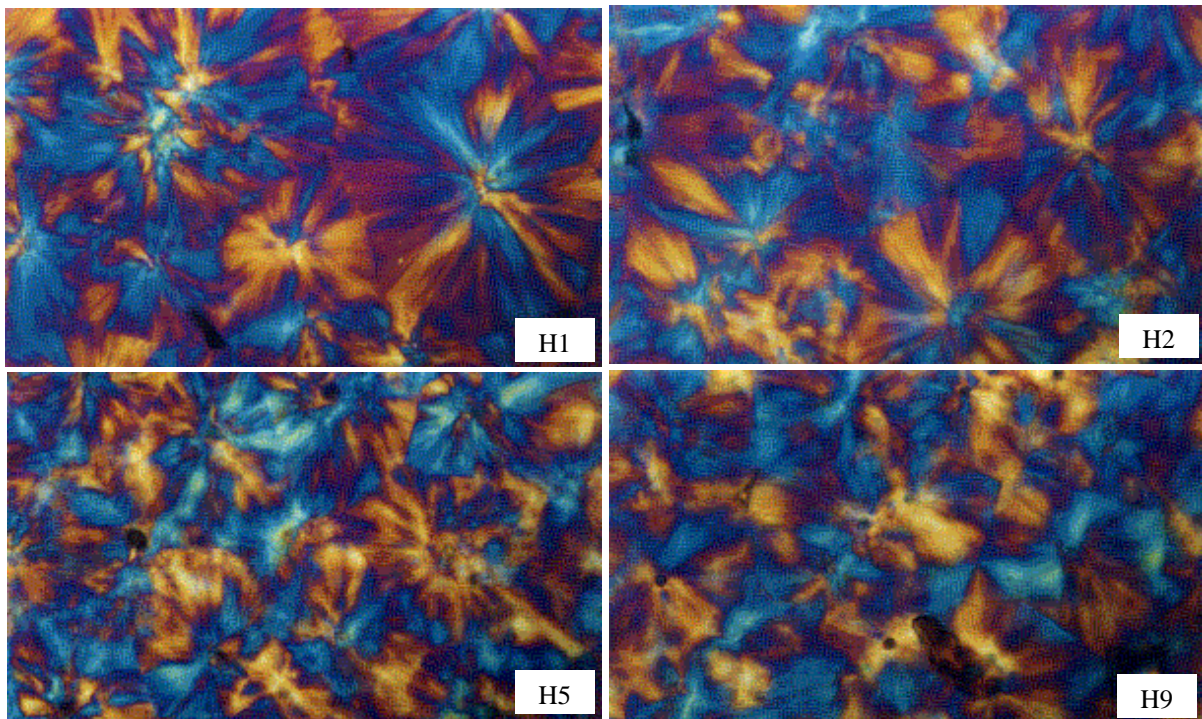


Figura 6.1.2.2: Micrografias das amostras H1, H2, H5 e H9, obtidas por microscopia ótica com luz polarizada, apresentando as esferulitas. As amostras foram fundidas e relaxadas na plataforma de aquecimento a 200°C por 5 minutos e resfriados a uma taxa de 10°C/min. As micrografias foram tomadas a 35°C.

Estas diferenças morfológicas afetam diretamente a resposta mecânica do material, conforme mencionado anteriormente.

### 6.1.3 Propriedades Mecânicas das Amostras:

Uma curva de tensão – deformação típica destes materiais está apresentada na Figura 6.1.3.1, sem a correção da tensão para valor real devido à redução da área da seção transversal com o estiramento. Esta corresponde ao ensaio de tração, seguindo-se as normas ASTM D1401 e D638 na preparação do corpo de prova, no condicionamento e no ensaio de tração. Como se pode observar no



comportamento da amostra H5, existe uma região hookeana a baixas deformações, a qual é seguida por uma longa região de deformação plástica. É característico do iPP iniciar a deformação plástica, formando um estrangulamento na região central do corpo de prova, provocada pela orientação molecular e conseqüente formação de uma morfologia fibrilar. Este estrangulamento propaga-se ao longo da extensão de análise do corpo de prova com o estiramento, rompendo-se ao final. A faixa de transição da deformação reversível para irreversível envolve energia de ativação para destruição da ordem morfológica original. Para todas as amostras estudadas, a curva da Figura 6.1.3.1 é bastante representativa, não somente nas características gerais como também nos valores dos parâmetros. Isto porque as diferenças entre as amostras estão basicamente no peso molecular, assemelhando-se na isotaticidade e na distribuição de peso molecular. Por exemplo, a tensão no escoamento típico do iPP comercial está na ordem de 32 – 36 MPa. Números na ordem de 40 MPa são obtidos para amostras de baixo peso molecular, alta distribuição de peso molecular e alta isotaticidade. A alta isotaticidade referida aqui significa apresentar pênntades *mmmm* superiores a 95%, determinadas pela técnica do  $^{13}\text{C}$ -RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Para amostras em estudo, sintetizadas com catalisador de 4ª geração, o teor de pênntades *mmmm* fica na ordem de 93% a 95%.

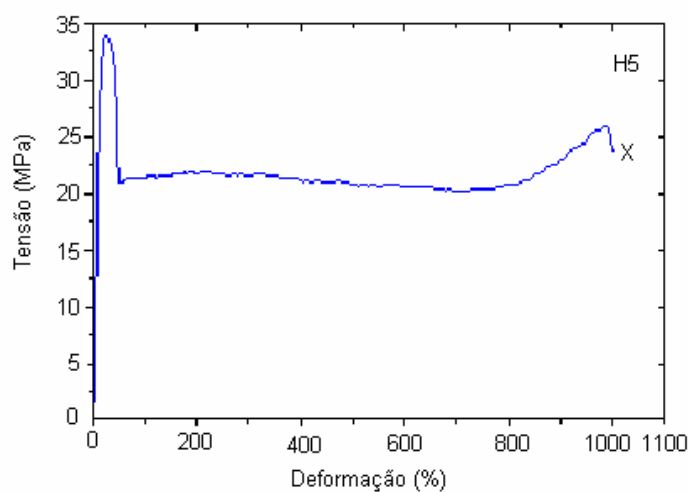


Figura 6.1.3.1: Curva tensão nominal – deformação do ensaio de tração da amostra H5, ensaiado até a ruptura. Corpos de prova preparados conforme ASTM D638, condicionados a  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e ensaiados após 24h nesta temperatura e a 50 mm/min.

Em contrapartida, a magnitude do pico de tensão diminui em amostras de baixa isotaticidade ou que contenham elevado teor de plastificantes. Neste último caso, concomitantemente, aumenta também o valor da deformação no escoamento.

No que se refere à resistência ao impacto, as resinas comerciais de iPP produzidas com catalisadores de 4ª geração, tipicamente apresentam valor de resistência ao impacto Izod na ordem de 30 J/m a 23°C, com o corpo de prova entalhado e seguindo-se a norma ASTM D256. Variações na ordem de 5 J/m ocorrem com pequenas mudanças de peso molecular e distribuição de peso molecular, considerando-se a mesma isotaticidade. Evidentemente, menores pesos moleculares resultam em menor resistência ao impacto, conforme já discutido anteriormente.

Quanto às propriedades de módulo de flexão, em homopolímeros de iPP comerciais convencionais o valor situa em torno de 1400 a 1500 MPa, segundo ensaios ASTM D790. O número pode ser levemente superior para amostras de baixo peso molecular e vice-versa.

## ***6.2 Preparação dos Corpos de Prova para Ensaios***

As resinas, na forma de grânulos, foram convertidas em barras de 12,50 mm x 6,35 mm x 100,00 mm por moldagem por injeção, utilizando-se uma injetora Battenfeld modelo SB1450-230/4001. A temperatura do molde foi mantida a 60°C durante o processamento e as demais condições foram ajustadas para se obter barras livres de bolhas e sulcos provocados pela contração. As barras, então, foram recozidas em uma estufa a vácuo para equalizar as histórias térmicas dos corpos de prova [104]. A estufa foi purgada três vezes com nitrogênio para evitar termo-oxidação das amostras e promoveu-se o recozimento por 6 horas a 140°C±5°C.

Para experimentos de compressão cuja altura inicial da barra era de 12,5 mm, os corpos de prova já se encontravam em condições teste. No entanto, para experimentos envolvendo o ajuste da altura final do corpo de prova em  $2 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ , a altura inicial das barras foi ajustada conforme o nível de deformação plástica e condições de temperatura de cada teste. Para isto, as barras foram fresadas na direção da sua altura e recozidas novamente nas mesmas condições. O esquema da Figura 6.2.1 ilustra as preparações dos corpos de prova.

Neste estudo, toda a comparação com o corpo de prova não deformado, isto é, indicado como 0% de deformação, refere-se ao material devidamente recozido nas condições mencionadas.

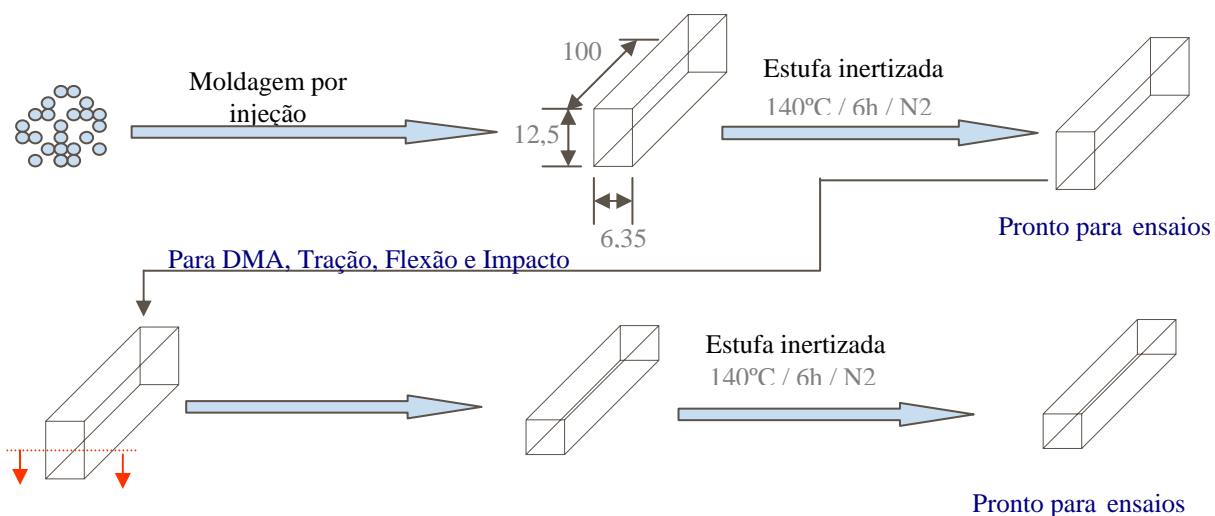


Figura 6.2.1: Esquema de preparação dos corpos de prova.

### 6.3 Desenvolvimento do Dispositivo de Compressão e Molde

O amplificador de forças projetado e construído trata-se de um equipamento para magnificar a força num sistema de pistões através da aplicação do princípio de Pascal. A força aplicada no pistão primário (menor diâmetro) é multiplicada no pistão secundário (maior diâmetro) através da pressão transmitida por um fluido

hidráulico. A descrição detalhada do equipamento pode ser encontrada na patente brasileira de modelo utilidade, requerida sob o código MU7903031-9 [172]. O projeto esquemático está apresentado nas Figuras 6.3.1a, 6.3.1b e 6.3.1c.

De um modo geral, os sistemas para medições de forças são empregados em grande número de aplicações práticas. Dentre estas aplicações, certos tipos de equipamentos de ensaios mecânicos exigem a capacidade de medição de forças de grande magnitude, conjuntamente com uma tolerância bastante reduzida quanto às imprecisões da medida a ser realizada. Pode-se citar o caso da presente investigação, onde se objetiva acompanhar o comportamento reológico da deformação plástica de polímeros termoplásticos.

Por exemplo, no caso de um equipamento de ensaios mecânicos com capacidade para até 10.000 N tem-se um determinado grau de incerteza nas medidas de deslocamento, na velocidade de deslocamento e na determinação da força. Se a leitura da força realizada por meio de uma célula de carga apresenta uma incerteza de 0,25%, tem-se, neste caso uma imprecisão máxima de 25 N. No caso de ensaios que necessitem utilizar um equipamento de ensaios mecânicos com capacidade para medir 200.000 N, o mesmo grau de incerteza de 0,25% representaria uma imprecisão de 500 N. Para determinadas pesquisas científicas, imprecisões nesta ordem, em termos absolutos, são inaceitáveis e as análises desempenhadas não permitem resultados conclusivos. Além disso, é sabido que equipamentos de maior capacidade de medição apresentam uma maior imprecisão percentual dos parâmetros de controle, seja por limitações construtivas ou pela baixa exigência da maioria das aplicações nestes casos. Nos equipamentos comerciais sempre é considerada a relação custo - benefício, onde a imprecisão das medidas é geralmente ajustada para o mínimo comercialmente favorável, e não para o mínimo tecnicamente possível.

Alternativamente, o emprego de um amplificador de forças que magnifique um determinado número de vezes necessário para as investigações, por exemplo, 22 vezes a carga, pode-se manter a precisão relativa da medida no pistão primário [Figura 6.3.1a item 1], que é acoplado ao dinamômetro, muito semelhante ou

idêntica a do pistão secundário [Figura 6.3.1a item 4], o qual é acoplado à matriz de compressão, quando aplicadas as devidas correções.

O amplificador de forças foi construído para ser adaptável a qualquer tipo de equipamento de ensaios mecânicos com diferentes capacidades de carga, de modo que a faixa de utilização do dinamômetro pode ser ampliada tantas vezes quanto for a capacidade de magnificação do amplificador. Como o volume do fluido hidráulico é aproximadamente constante, com pequena compressibilidade, o deslocamento do pistão primário do amplificador é maior que o secundário, na mesma proporção correspondente à razão de magnificação da força. Assim, quando o amplificador de forças com razão de magnificação de força de 1:22 é acoplado a um dinamômetro com capacidade de medição para 10.000 N, o instrumento passa a permitir ensaios em corpos de prova envolvendo esforços de até 220.000 N, enquanto mantém aproximadamente a mesma precisão do equipamento original. Em contrapartida, o deslocamento do pistão secundário de 1 cm corresponde ao deslocamento de 22 cm no pistão primário. Desta forma, a resposta de uma deformação de 1 cm na amostra torna-se altamente perceptível e resolvido ao longo de 22 cm de curso no pistão primário, permitindo observar fenômenos muitas vezes despercebidos em ensaios mecânicos tradicionais.

Nos dinamômetros convencionais, velocidades de ensaio muito baixas não são fáceis de se aplicar. Isto ocorre devido ao fato de que a diminuição da velocidade compromete a linearidade do deslocamento, aumentando os efeitos das variações ondulatórias provenientes das engrenagens de redução do motor. Além disso, os ensaios a baixa velocidade, em determinados dinamômetros, estão limitados a um certo tempo de ensaio para evitar a avaria do motor por superaquecimento. O uso do amplificador de forças também contribui para solucionar este tipo de problema.

O grau de magnificação da força que for utilizado, também corresponde à razão de diminuição da velocidade do pistão secundário em relação ao primário. Assim, o dinamômetro pode trabalhar na velocidade adequada no pistão secundário do amplificador, onde efetivamente a amostra é ensaiada. A

velocidade será reduzida em uma proporção inversa à magnificação adotada sobre a força aplicada pelo dinamômetro.

As Figuras 6.3.1a, 6.3.1b e 6.3.1c apresentam respectivamente a projeção lateral, a projeção posterior e a projeção superior do modelo efetivamente projetado e construído.

O projeto foi adaptado para o dinamômetro comercial INSTRON modelo 4466, com capacidade para  $10.000 \text{ N} \pm 0,25\%$ , conforme catálogo [173]. A montagem está representada na Figura 6.3.2.

O amplificador é constituído de um pistão primário (Figura 6.3.1a item 1) com diâmetro de 34 mm e 550 mm de comprimento. O pistão é maciço e altamente polido para garantir resistência mecânica elevada e alta vedação. O cilindro (Figura 6.3.1a item 2) que o comporta tem alta resistência mecânica para suportar a pressão do fluido hidráulico. O mesmo é fixado em uma placa (Figura 6.3.1a item 3) espessa de aço, a qual também suporta o pistão secundário (Figura 6.3.1a item 4) e o seu respectivo cilindro (Figura 6.3.1a item 5). A força de atrito entre o pistão primário e o cilindro é minimizada, ocorrendo fricção somente na vedação. Esta última, por sua vez, é realizada com três anéis de borracha do tipo “o’rings” (Figura 6.3.1a item 6).

Na parte superior do cilindro primário existe uma abertura (Figura 6.3.1a item 7) para sangria do fluido hidráulico. O orifício está localizado em uma posição de modo a coincidir com a extremidade inferior do elemento de vedação para evitar qualquer aprisionamento de bolhas. Na ponteira (Figura 6.3.1a item 8) do pistão primário (Figura 6.3.1a item 1) é conectada à célula de carga do dinamômetro através de um adaptador articulado apresentado na Figura 6.3.3. O adaptador é um sistema de cotovelo, constituído de uma meia esfera convexa superior e uma meia esfera côncava inferior, para proteger a célula de carga de qualquer esforço não axial, proveniente de um eventual desalinhamento do amplificador de forças em relação ao dinamômetro.

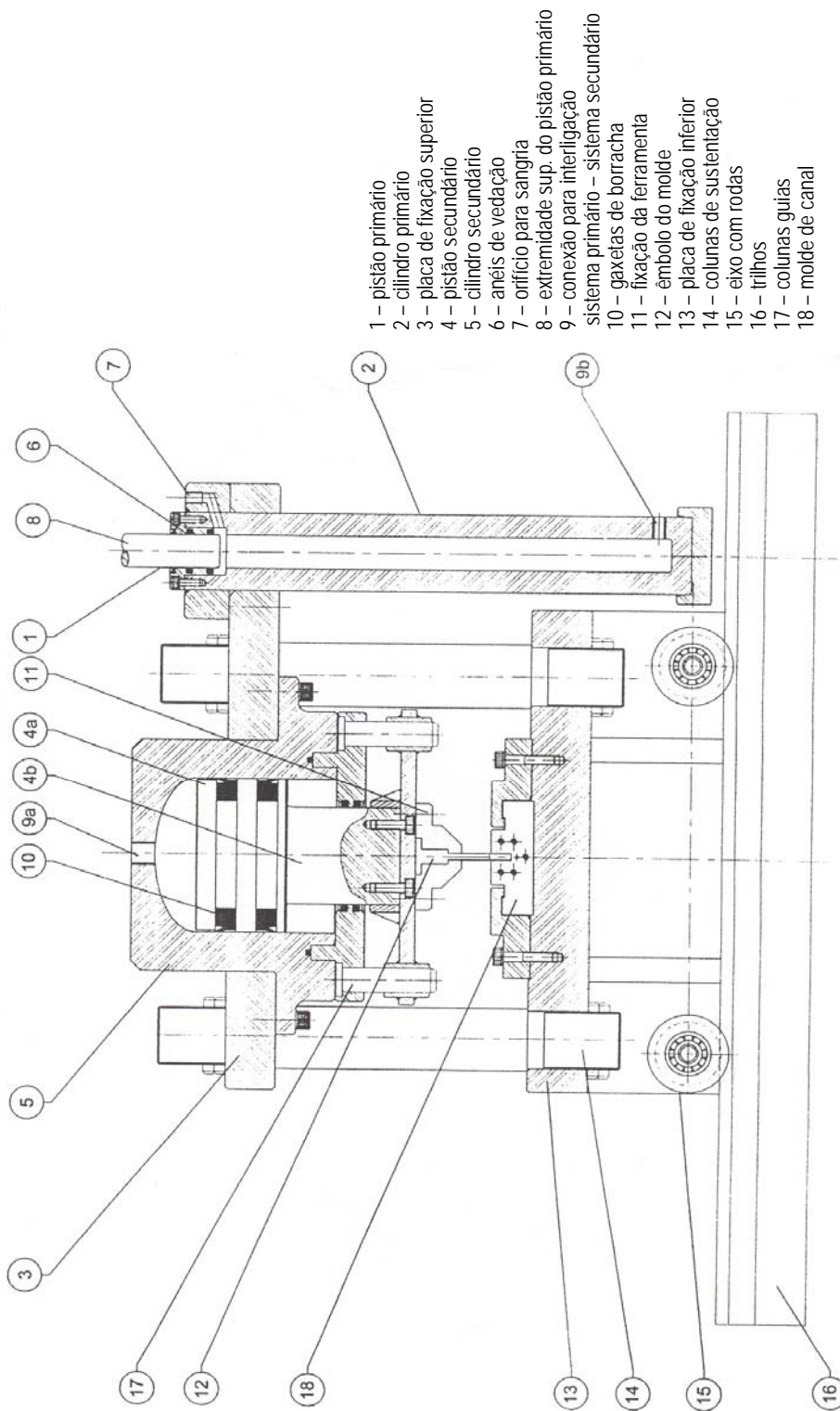


Figura 6.3.1a: Projeção lateral do amplificador de forças.

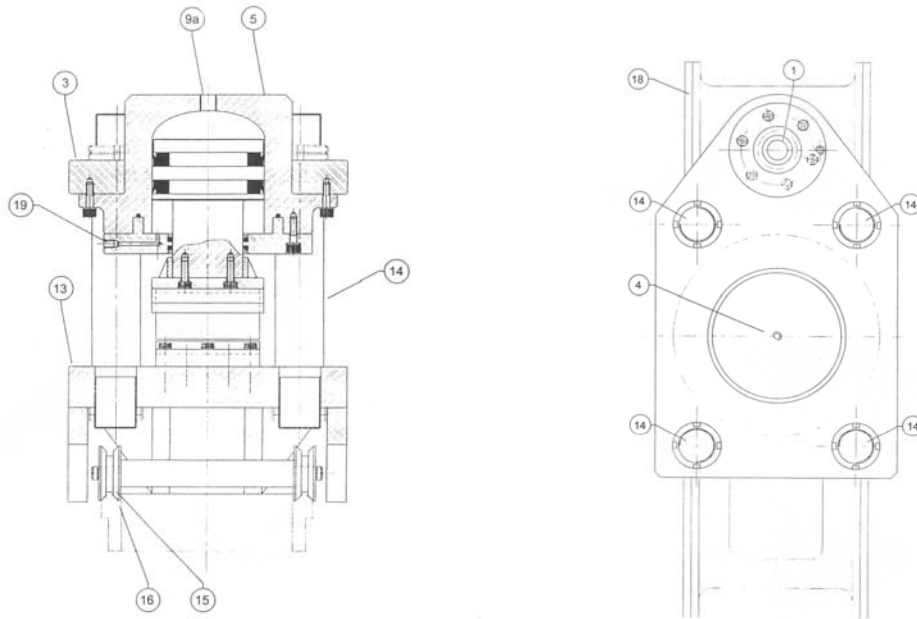


Figura 6.3.1 b e 6.3.1 c: Projeções posterior e superior, respectivamente, do amplificador de forças.

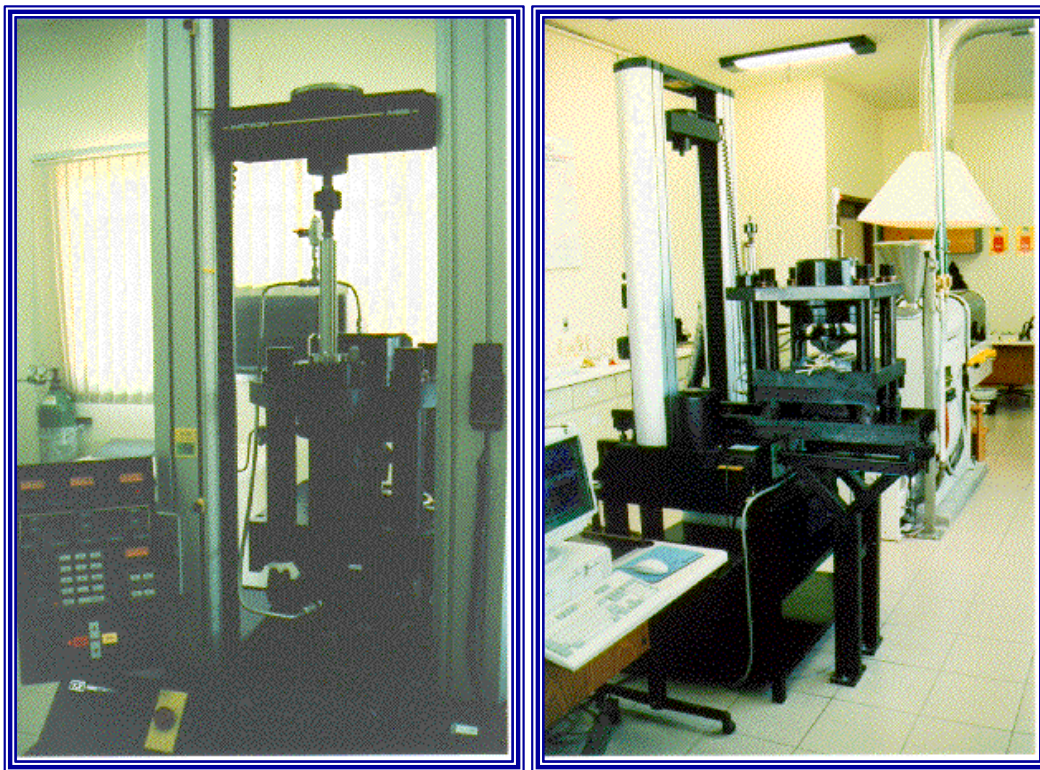


Figura 6.3.2: Montagem do amplificador de forças no dinamômetro: vistas frontal e posterior.



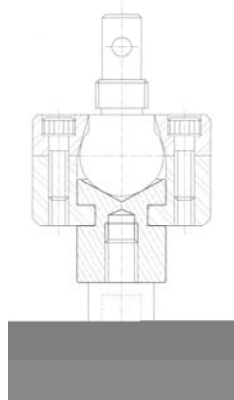


Figura 6.3.3: Adaptador articulado.

O fluido hidráulico do cilindro primário é impulsionado pelo pistão primário para o cilindro secundário, através de um duto interligado a ambos os cilindros através de conexões rosqueadas (Figura 6.3.1a itens 9a e 9b). O duto foi dimensionado, de modo que a perda de carga durante a movimentação do fluido não seja significativa e o limite de pressão tolerado por suas paredes seja bastante elevado em relação à pressão de trabalho, para garantir a segurança do sistema.

O cilindro secundário, sendo preenchido com o fluido hidráulico proveniente do cilindro primário, movimenta o pistão secundário que possui maior diâmetro. No amplificador construído, o pistão secundário possui diâmetro de 160 mm. Logo, a magnificação exata de força é de 1: 22,145. A vedação entre o cilindro e o pistão secundário é garantida por duas gaxetas (Figura 6.3.1a item 10) de borracha, as quais se movimentam juntamente com o pistão e deslizam sobre o cilindro. Foram utilizadas gaxetas de auto-aderência, cuja principal característica é que, à medida que a pressão do fluido aumenta, os seus anéis de borracha acomodam-se melhor às paredes do cilindro, garantindo melhor a vedação.

O pistão secundário, o qual se desloca para baixo, recebe na sua extremidade inferior adaptadores (Figura 6.3.1a item 11) alinhados por colunas guias (Figura 6.3.1a item 17) para possibilitar o acoplamento a qualquer tipo de ferramenta de ensaio mecânico. No caso em questão, foi adaptado um êmbolo do molde em canal (Figura 6.3.1a item 12), utilizado para ensaios de deformação

plástica. Os corpos de prova das amostras de polipropileno foram colocados em molde de canal (Figura 6.3.1a item 18). A mesa (Figura 6.3.1a item 13) onde se encontra este molde, a qual corresponde ao suporte para a ferramenta oposta, é constituída de uma placa espessa. O espaço entre a placa de base (Figura 6.3.1a item 13) e a placa superior (Figura 6.3.1a item 3), que suporta todo o sistema de cilindros e pistões secundário e primário, é determinado por quatro colunas maciças (Figura 6.3.1a item 14) e constitui a área de ensaio da amostra. O espaçamento entre as colunas pode ser alterado de acordo com as necessidades, isto é, de acordo com o tipo de ferramenta a ser adaptada para o ensaio mecânico. As colunas são devidamente projetadas para permitir esta versatilidade, por meio de modificação na altura dos parafusos que prendem as duas placas suportes (Figura 6.3.1a itens 3 e 13).

O pistão secundário é constituído de duas partes:

- a) A primeira seção (Figura 6.3.1a item 4a) encontra-se inserida no cilindro secundário onde chega o fluido hidráulico do cilindro primário;
- b) A segunda seção (Figura 6.3.1a item 4b), com diâmetro reduzido de 160 mm para 100 mm, está localizada abaixo da primeira seção, e tem a função de providenciar o retorno do pistão a sua posição original. Isto é realizado, introduzindo-se ar comprimido através de uma conexão (Figura 6.3.1b item 19).

O amplificador de forças assim projetado, permite ensaios mecânicos de compressão.

O dimensionamento das peças do amplificador foi realizado considerando-se a resistência mecânica dos materiais. Para o projeto executado, a deformação elástica do equipamento é aproximadamente nula com 22 toneladas de carga.

Por ser um acessório bastante robusto e, conseqüentemente, apresentar um peso considerável, cerca de 450 kg, o mesmo é suportado sobre eixos com rodas (Figura 6.3.1b item 15), montadas sobre trilhos (Figura 1b item 16) para facilitar a montagem e a desmontagem no equipamento de ensaios mecânicos. Os materiais usados para a construção do amplificador são diversos tipos de aços, sendo os principais AE 1020, SAE 8640 e AISI 420.

## *Fluidos Hidráulicos*

O primeiro fluido hidráulico testado foi o mercúrio, em virtude do seu coeficiente de compressibilidade quase nulo. Porém, sua mistura com o óleo lubrificante, remanescente dos testes de funcionamento do equipamento, formou uma pasta, que não possuía propriedades lubrificantes e provocava o vazamento pelas gaxetas. Além disso, a excessiva densidade do mercúrio provocava uma significativa inércia do fluido durante sua movimentação.

Assim, a alternativa voltou-se para os óleos convencionais. Contudo, foram considerados os seguintes critérios:

- a) A viscosidade do óleo fluido hidráulico não poderia ser excessivamente baixa a ponto de perder o efeito lubrificante durante a fricção nas gaxetas e “o’rings” e provocar vazamentos, assim como também não poderia ser excessivamente viscoso a ponto de a perda de carga influenciar na leitura de carga no pistão primário. Além disso, fluidos excessivamente viscosos a base de polímeros de peso molecular consideravelmente alto, apresentam o efeito de memória indesejável, decorrentes dos longos processos de relaxação;
- b) A curva de compressibilidade do fluido na faixa de compressão de trabalho deveria ser monotônica, sem mudanças abruptas.
- c) A curva de compressibilidade deve ser a mais linear possível na faixa de trabalho para facilitar os cálculos de correção.

Desta forma, o óleo de silicone Dow Corning® 200 atendeu aos critérios considerados. Apesar da sua natureza polimérica, polidimetilsiloxano, não apresentou efeito de memória significativa e a sua viscosidade de 100 cstokes a 25°C foi adequada para o propósito em questão.

O fluido hidráulico para o amplificador desenvolvido, com uma carga máxima de uma tonelada no pistão primário, envolveu uma pressão aproximada de 1600 a 1700 psi. Nesta faixa de pressão o óleo de silicone apresentou uma curva de

compressão conforme a Figura 6.3.4, obtida pelos dados de especificação do produto [174].

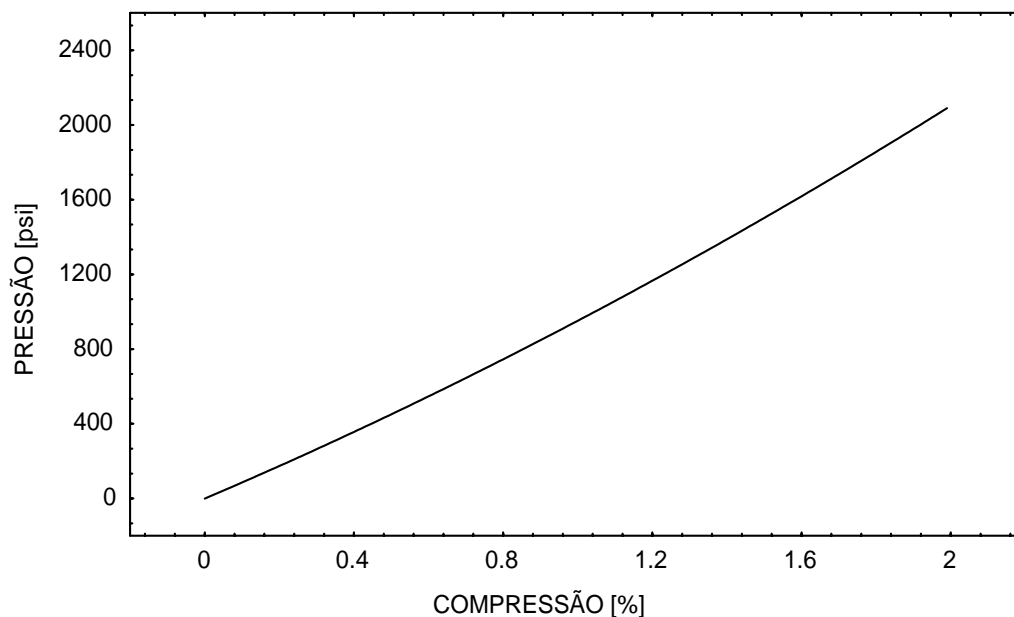


Figura 6.3.4: Curva de compressão do fluido de silicone Dow Corning® 200, polidimetilsiloxano 100 cstokes.[ref. 174]

### Correções

Em geral, o deslocamento dos pistões e a magnificação da força sofrem desvios que são causados, respectivamente, pela compressibilidade do fluido hidráulico e pela energia dissipada através do atrito do pistão com as borrachas de vedação.

Como se pode ver na Figura 6.3.4, a compressibilidade do fluido hidráulico, embora baixa, não pode ser negligenciada para ensaios de requerem exatidão dos parâmetros controlados. O fator de correção de deslocamento, então, é obtido, fazendo-se a compressão do pistão primário e mantendo-se o pistão secundário travado em uma posição fixa. Para o amplificador de forças desenvolvido, a curva desta correção, obtida empiricamente, está apresentada na Figura 6.3.5.

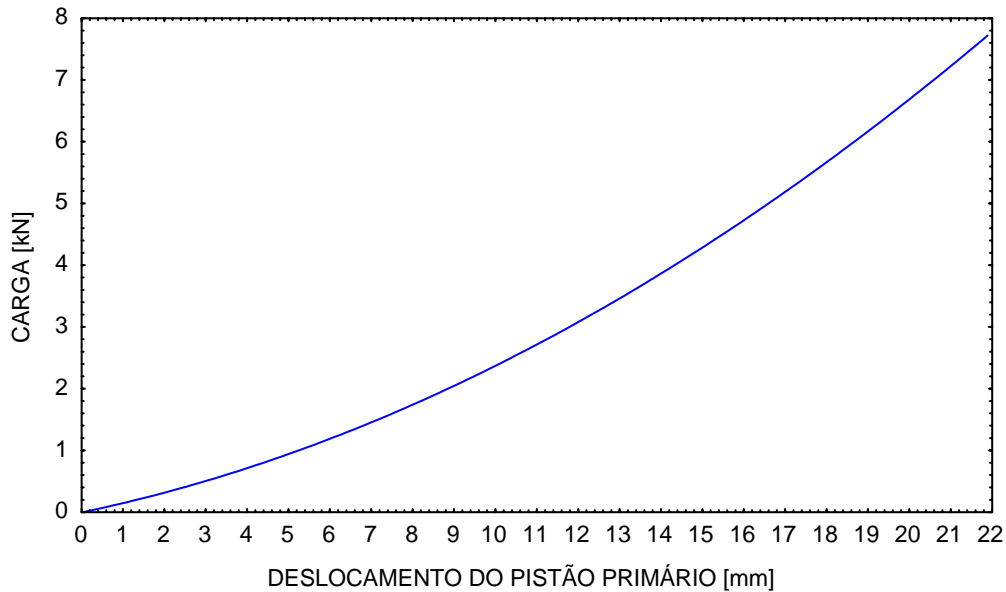


Figura 6.3.5: Curva de correção de deslocamento do pistão primário, em função da compressibilidade do fluido hidráulico:  $\text{Deslocamento [mm]} = -0,3808 \times F^2 [\text{kN}] + 5,0324 \times F [\text{kN}] + 0,5378$ .

A curva de correção de deslocamento foi apresentado na forma polinomial e a equação obtida foi a seguinte:  $\text{Deslocamento [mm]} = -0,3808 \times F^2 [\text{kN}] + 5,0324 \times F [\text{kN}] + 0,5378$ . A equação foi tomada pela média de quatro curvas experimentais, que apresentaram alta reprodutibilidade, com  $r^2=0,9993$ . É importante frisar que esta equação empírica é válida somente para o amplificador desenvolvido, pois, além da compressibilidade do fluido hidráulico, é resultado também da eventual dilatação do duto de condução do fluido hidráulico e da acomodação das gaxetas e “o’rings” de vedação com a pressão.

A segunda correção a ser considerada corresponde ao desvio da força aplicada. O atrito do pistão com os elementos de vedação fazem com que a magnificação da força não seja exatamente igual àquela indicada, embora este desvio seja, muitas vezes, desprezível. As medidas apresentadas na Figura 6.3.6 mostram que o valor de correção para carga tende a se estabilizar em um valor fixo para cada velocidade. Salvo em situações em que se exige altíssima exatidão da força aplicada, o valor desta correção pode ser tomado como constante em toda a extensão de deslocamento do ensaio.

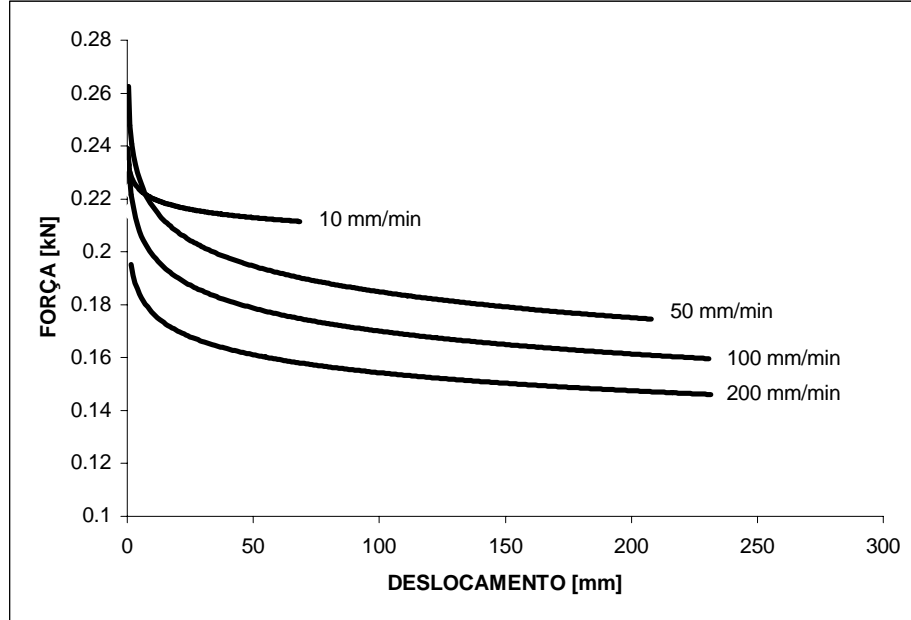


Figura 6.3.6: Curvas de força versus deslocamento do pistão primário do amplificador forças, em ensaios com pistão secundário livre, a velocidades de 10 mm/min, 50 mm/min, 100 mm/min e 200 mm/min.

Nos ensaios com os corpos de prova, esta correção foi realizada, descontando-se o valor constante da força,  $C_0$ , que aparece a deslocamentos negligenciáveis na curva de tensão – deformação, como mostra a Figura 6.3.7. A subtração de um valor constante é razoável uma vez que a força de atrito tende a um valor constante, como mostra a Figura 6.3.6.

Com a realização destas correções para desvios no deslocamento e na força, o amplificador de forças apresenta uma precisão muito similar ao do dinamômetro, desempenhando simplesmente a função de magnificação de forças, sem prejudicar a qualidade de qualquer medida em equipamentos de ensaios mecânicos. O desgaste do equipamento, no entanto, pode requerer o levantamento de novos fatores de correção.

Todos os testes e ensaios foram realizados em um ambiente de temperatura controlada de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Portanto, não foram necessárias correções adicionais para variação da viscosidade do óleo hidráulico.

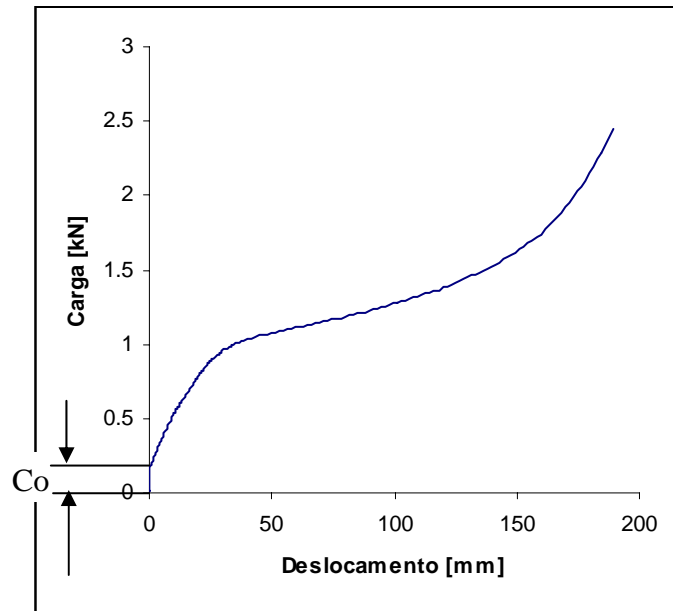


Figura 6.3.7: Curva de tensão – deformação (compressão), observado no pistão primário, de um corpo de prova de polipropileno isotático.

### *O molde*

O molde foi construído conforme a Figura 6.3.8 abaixo. O aço inoxidável foi altamente polido, especialmente na superfície interna do canal e na face inferior do êmbolo.

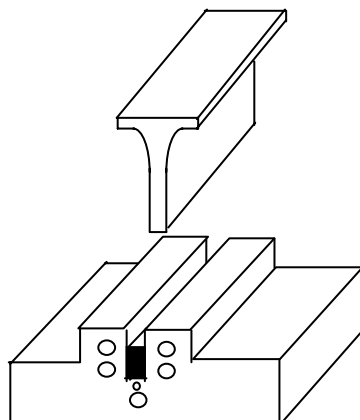


Figura 6.3.8: Molde em canal e êmbolo.

O canal do molde tem dimensões de 6,35 mm de largura, 20,00 mm de altura e 100,00 mm de comprimento. Ao redor do mesmo foram feitos cinco furos passantes de  $\frac{3}{4}$ ", dispostos conforme a Figura 6.3.8. Por estes furos circulou-se óleo do banho termostático para controle de temperatura. Adicionalmente, um furo passante de 3 mm foi preparado imediatamente abaixo do canal, conforme a Figura 6.3.8, para abrigar um termopar. O êmbolo foi construído para deslizar livremente no canal do molde, sem resistência significativa ao movimento, mas bastante justo à largura do canal. Na verdade, foram confeccionados dois êmbolos com o objetivo de ajustar a força de compressão necessária para cada tipo de material a ser ensaiado: um com comprimento de 100 mm, e outro com 45 mm.

### *A Reprodutibilidade*

A reprodutibilidade do sistema foi verificada, realizando-se ensaios idênticos nos corpos de prova da mesma amostra, como mostra a Figura 6.3.9 abaixo. As diferenças nas curvas observadas nestes testes apresentaram magnitudes muito inferiores às diferenças de interesse nos ensaios das amostras. Desta forma, as conclusões tomadas a partir dos dados do ensaio de compressão, não estão sujeitas a erros de interpretação por problemas de reprodutibilidade.

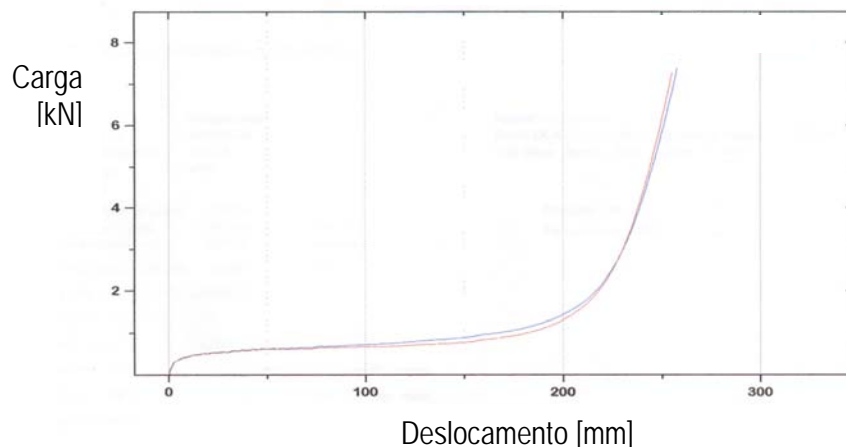


Figura 6.3.9: Curva de tensão-deformação por compressão, observado no pistão primário, de dois corpos de prova da amostra H5, ensaiados a 0,8 mm/min no pistão secundário e 52°C.



#### **6.4 Ensaio da Deformação Plástica Controlada**

As barras, preparadas conforme descrição anterior, foram posicionadas dentro do canal, com a dimensão de 12,5 mm na direção da profundidade do canal. O êmbolo, então, foi colocado sobre a amostra e o pistão secundário, ajustado para eliminar espaços livres entre eles. A temperatura do canal, e conseqüentemente da amostra, foi controlada pelo fluido térmico que passa nos cinco furos paralelos e adjacentes ao canal. As barras, uma vez posicionadas no molde, foram condicionadas por pelo menos 20 minutos para estabelecer o equilíbrio térmico.

Embora a superfície interna do canal fosse altamente polida, foram realizados alguns experimentos utilizando o “spray” de Sulfeto de Molibdênio. Diferenças significantes não foram observadas nas curvas de tensão-deformação por compressão nem no processamento. Então, foi adotado o processo sem lubrificação, e não se verificou nenhum tipo de efeito indesejável como escamações. Esta condição, entretanto, corresponde à situação mais realista de um processamento industrial.

O processo da compressão ocorreu quando o êmbolo foi comprimido pelo pistão secundário. Os parâmetros do teste, exceto a temperatura do canal, foram controlados no pistão primário, através do dinamômetro Instron® modelo 4466: o valor da carga, a velocidade de compressão, e o deslocamento. A curva carga versus deslocamento obtido no teste, requereu correções apropriadas conforme descrição na patente MU7903031-9. Após compressão até o nível desejado, o dinamômetro foi parado, e o decaimento da força, monitorado por dez minutos. Este decaimento da força também corresponde a uma resposta do corpo de prova. Para descartar as hipóteses de vazamento do fluido hidráulico ou acomodação das gaxetas dos pistões do amplificador de forças, o experimento foi realizado também sem amostra, e viu-se que a queda da força era desprezível neste caso.

O corpo de prova plasticamente deformado, então, foi cuidadosamente extraído do molde. O fluxo ocorreu livremente ao longo do canal, identificado como

direção do fluxo (DF). A altura foi reduzida com o movimento do êmbolo e a direção foi identificada como a de compressão (DC). A largura dos corpos de prova permaneceu constante em todo o ensaio, devido às paredes laterais fixas do canal. Esta direção foi identificada como lateral (DL), conforme a Figura 6.4.1.

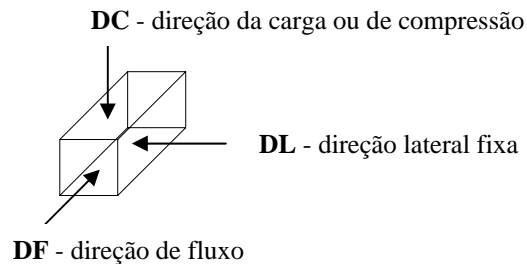


Figura 6.4.1: Identificação das direções no corpo de prova.

Para os cálculos de tensão, a área de compressão correspondeu à superfície de contato do êmbolo com a amostra. E todas as caracterizações das amostras deformadas foram referidas ao material remanescente abaixo do êmbolo. Os segmentos da barra que escoaram para fora do canal e do êmbolo durante o ensaio foram descartados. Temperaturas de 25°C, 52°C, 70°C, 90°C e 110°C e razões de compressão nominal de 10%, 25%, 45%, 55% e 70% foram ensaiadas. A taxa de compressão também foi monitorada em diferentes níveis: 0,9 mm/min, 1,8 mm/min, 3,6 mm/min e 5,4 mm/min. A razão de compressão ou compressão é definida aqui como  $[(L_o - L_f) / L_o] \times 100$ , onde  $L_o$  é a altura inicial e  $L_f$ , a altura final. Para todos os ensaios, o êmbolo foi mantido em posição constante sobre o corpo de prova por 10 minutos na última posição de deformação.

## **7. Técnicas de Caracterização**

### ***7.1. Determinação do Peso Molecular por GPC***

Soluções diluídas dos polímeros em triclorobenzeno, estabilizado com 0,02% em peso de BHT, foram analisadas por Cromatografia de Permeação em Gel de alta temperatura. O modelo do instrumento usado foi Waters Millipore 150-C, equipado com três colunas TSK-GELGPC tipo GMH<sub>XL</sub>-HT, tamanho de partículas 13 µm e poros mistos, com dimensões de 1500 Å a 1x10<sup>7</sup> Å. Uma pré-coluna da SHODEX tipo AT-GGPC também foi usado. As colunas em série proporcionaram um número de pratos teóricos na ordem de 18.000 a 22.000. As análises foram realizadas a 135°C e fluxo de 1ml/min, e os dados de índice de refração foram coletados do detector. Um conjunto de dezesseis padrões de poliestireno foram usados para calibração do equipamento, com pesos moleculares abrangendo desde  $M_w = 1640$  g/gmol a  $M_w = 8,420,000$  g/gmol. Adicionalmente, um padrão de polipropileno com  $\langle M_w \rangle = 380,000$  g/ gmol,  $\langle M_n \rangle = 80,000$  g/gmol e  $\langle M_z \rangle = 1,100,000$  g/gmol foi também usado para certificação da curva de calibração.

### ***7.2 Calorimetria de Varredura Diferencial, DSC e MDSC***

Uma pequena amostra de  $6,0 \text{ mg} \pm 1,0 \text{ mg}$  foi cortada do corpo de prova deformado e colocado dentro da cápsula de Alumínio. A tampa foi posicionada suavemente sobre a cápsula, não fazendo a prensagem para evitar deformação adicional da amostra. O corte da amostra foi conduzido lentamente com uma lâmina de estilete a temperatura ambiente, a fim de evitar efeitos de cisalhamento. Fatias da região central do corpo de prova deformado foram tomadas como amostras. A direção de fluxo foi a face de contato com o fundo da cápsula de Alumínio, ficando as direções de carga e lateral, paralelas em relação ao plano do fundo. Aparas foram realizadas nas amostras em fatia para ajuste da massa,

conforme a Figura 7.2.1. O instrumento usado foi o calorímetro de varredura diferencial modulada da TA Instruments modelo MDSC 2920, equipado com o sistema de refrigeração e o programa de controle do instrumento Thermal Solution versão 2.5. O primeiro aquecimento foi conduzido de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e amplitude de modulação de  $\pm 0,80^{\circ}\text{C}$  a cada 60 segundos. Para investigação das amostras deformadas, somente o primeiro aquecimento foi considerado nas condições descritas anteriormente. Para avaliação convencional das propriedades térmicas do polipropileno isotático foram considerados termogramas do segundo aquecimento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , após prévia fusão e resfriamento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

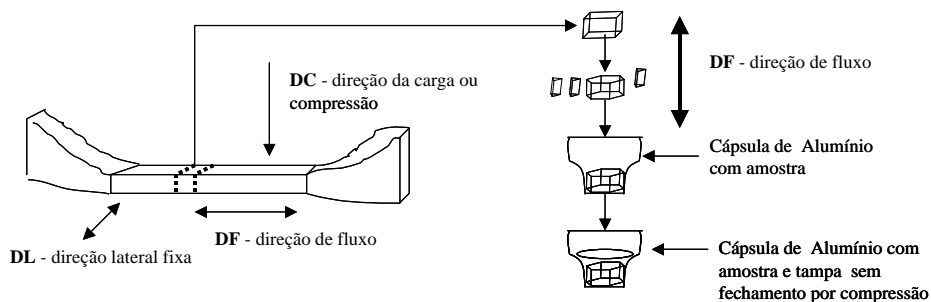


Figura 7.2.1: Esquema de amostragem e preparação da cápsula de Alumínio para DSC.

### 7.3 Análise Dinâmico-Mecânica

Em primeiro lugar, barras deformadas de 2 mm de espessura final foram preparadas a diferentes razões e taxas de compressão. A espessura corresponde aqui à altura final do corpo de prova, na direção de carga DC, plasticamente deformado. Para ajustar as razões de compressão e a espessura final em  $2\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ , foram ajustadas, então, a altura inicial do corpo de prova. As barras deformadas foram aparadas nas suas extremidades da direção de fluxo, obtendo-se assim, barras de 40 mm de comprimento. O analisador dinâmico-mecânico DuPont modelo 983 acoplado ao sistema integrador TA2100 foi utilizado para os

ensaios. O instrumento possui dois braços horizontais que imprimem oscilação à amostra [175]. Mais especificamente, observando-se os braços de frente, movimentam-se para frente e para trás sem alterar a distância entre eles, de forma alternada e sincronizada um do outro. A amostra em forma de barra é presa nas pinças de cada braço, de tal forma a fazer uma ponte entre eles. A direção de fluxo da barra fica ortogonal e horizontal em relação aos braços. A direção lateral, DL, também fica ortogonal aos braços, mas orientado verticalmente, conforme a Figura 7.3.1. E a direção de carga DC, isto é, da espessura da amostra, fica paralela aos braços. A distância entre os braços foi mantido em 25 mm. As respostas dinâmicas foram observadas a 1 Hz de frequência e 2°C/min de taxa de aquecimento, iniciando de -50°C até 130°C ou até o colapso mecânico do material.

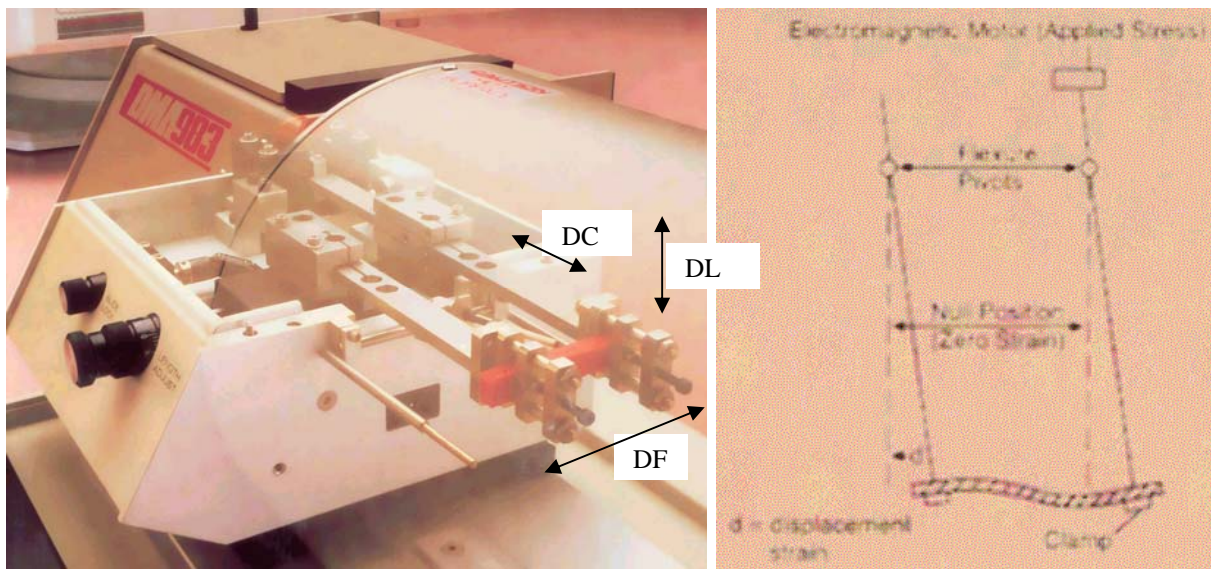


Figura 7.3.1: Esquema de montagem do corpo de prova deformado nos braços do DMA DuPont 983 e seus movimentos representados pela vista superior.

#### 7.4. Difração de Raios-X

Os corpos de prova do polipropileno isotático plasticamente deformados foram analisados nas três faces: DC, DF e DL. Os planos cristalográficos dos

materiais foram avaliados pelo difratômetro de raios-X Rigaku modelo D/MAX-2100, com goniômetro 'Ultima+' tipo teta-teta e detector de cintilação de NaI. O tubo, com ânodo de Cobre, foi utilizado como fonte de raios-X  $\text{Cu K}\alpha$ . Conforme alguns parâmetros da literatura [176], tensão de trabalho de 40 kV e corrente de 26 mA foram aplicadas nas varreduras, realizadas a  $2^\circ/\text{min}$  e intervalo de leitura de  $0,02^\circ$ . As varreduras angulares cobriram a faixa de  $7^\circ$  a  $60^\circ$ , tomando-se a difração dos raios refletidos. Nas faces DF, devido à pequena área superficial, a velocidade de varredura foi de  $0,5^\circ/\text{min}$ . A Figura 7.4.1 mostra o difratômetro com a disposição da amostra, do tubo de R-X e do detector.

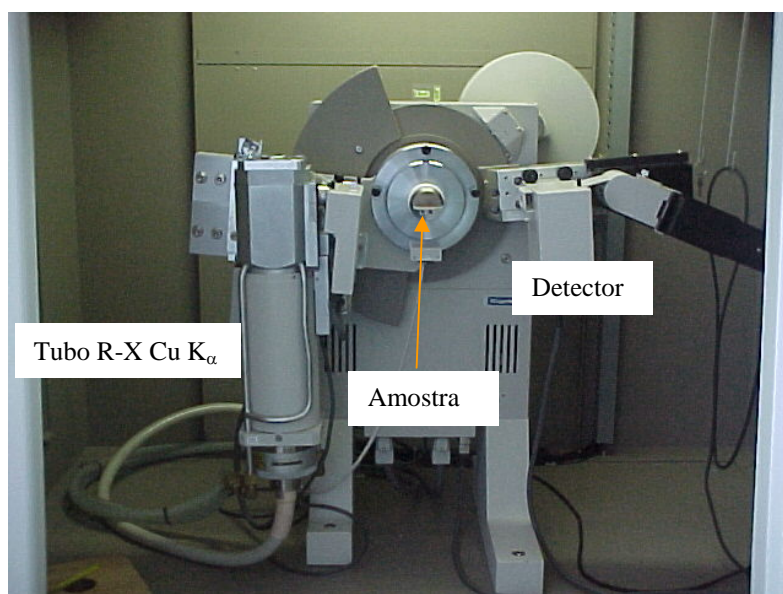


Figura 7.4.1: O Difratômetro de raios-X.

O suporte para as amostras utilizado foi uma placa de alumínio com abertura retangular no seu centro. A disposição das amostras seguiu conforme a Figura 7.4.2.

Como se pode ver na Figura 7.4.2, a direção de fluxo do corpo de prova envolveu o poliestireno para sustentação. Embora não apresente picos difratados por ser amorfo, realizou-se a varredura do poliestireno puro e subtraiu-se seu perfil do difratograma da amostra para evitar qualquer influência do suporte.

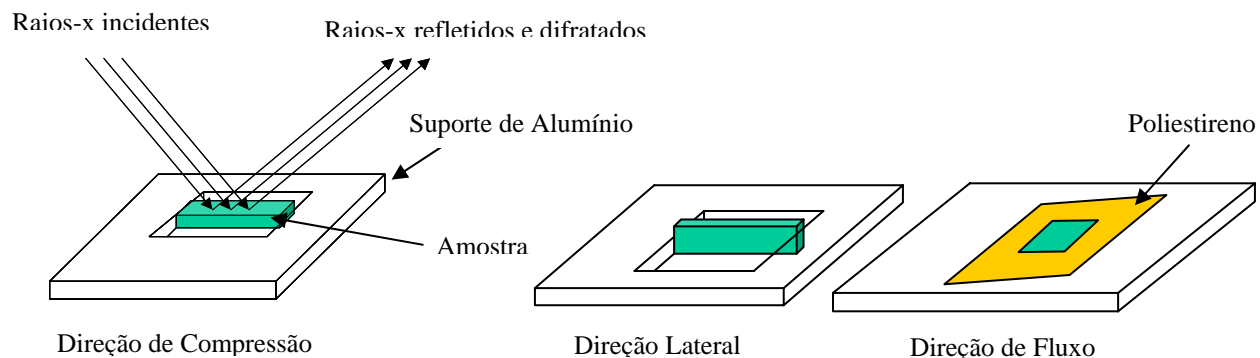


Figura 7.4.2: Esquema de disposição dos corpos de prova no suporte de Alumínio para as três direções.

Para a disposição correta dos corpos de prova na porta-amostra de Alumínio, a linha de incidência dos raios-X sobre a amostra foi determinada fazendo-se a análise do pó de NaCl. O material foi colocado sobre a porta-amostra de vidro de idêntica dimensão ao do Alumínio e com uma depressão na região central no lugar do vazado. Os raios-X provocaram o amarelecimento do pó de NaCl ao longo da linha de incidência. Isto permitiu a identificação exata da posição do feixe de raios-X.

### **7.5. Espectroscopia no Infravermelho**

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos no espectrofotômetro FTIR Nicolet modelo 710. As amostras foram analisadas em forma de filme de aproximadamente 0,4 mm de espessura, preparados em uma prensa a  $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . A superfície dos filmes foi levemente texturizada para evitar excessiva reflexão dos raios. A análise foi conduzida com o compartimento da amostra inertizada com nitrogênio seco ( $< 1 - 2$  ppm umidade).

## **7.6. Fracionamento do Polímero**

Para caracterização estrutural do polímero original foram utilizadas duas técnicas de fracionamento: a) fracionamento preparativo e b) fracionamento analítico.

a) O fracionamento preparativo foi conduzido através do sistema apresentado no esquema da Figura 7.6.1 abaixo. Duas gramas do polímero foram dissolvidas a 135°C em 180 ml de *o*-diclorobenzeno destilado, dentro de um Erlenmeyer, aquecido por uma placa de aquecimento e com agitação magnética. A solução quente, então, foi colocada dentro do sistema de fracionamento, também aquecido a 135°C, através da entrada I. Com a pressurização do reservatório R pela válvula J, a solução foi lentamente deslocada para dentro das colunas A, controlando-se a vazão do solvente puro previamente presente nas colunas, através da válvula H. Uma vez preenchida as colunas com a solução, efetuou-se o resfriamento do sistema até 25°C, a uma taxa de 0,2°C/min. Após a cristalização fracionada sobre o recheio de sílica das colunas, iniciou-se o cuidadoso processo da eluição, aquecendo o sistema a uma taxa de 12°C/h. As frações foram coletadas nas temperaturas desejadas, bombeando-se solvente puro pela bomba N. O acúmulo da solução fracionada no reservatório R foi retirado pelo sifão S, abrindo-se a válvula Q.

Desta forma, foram coletadas diversas frações em temperaturas diferentes, até a eluição total do polímero. Cada fração do Erlenmeyer E foi precipitado com acetona e metanol. O precipitado foi separado do líquido por filtração, através de um filtro de aço sinterizado com dimensões de poros de 5µm. O esquema está apresentado no detalhe da Figura 7.6.1. As frações depositadas na superfície da placa sinterizada foram secadas em estufa a vácuo a uma temperatura de 50°C a 70°C. Por fim, as frações foram quantificadas e, eventualmente, analisadas sua composição e comportamento térmico.



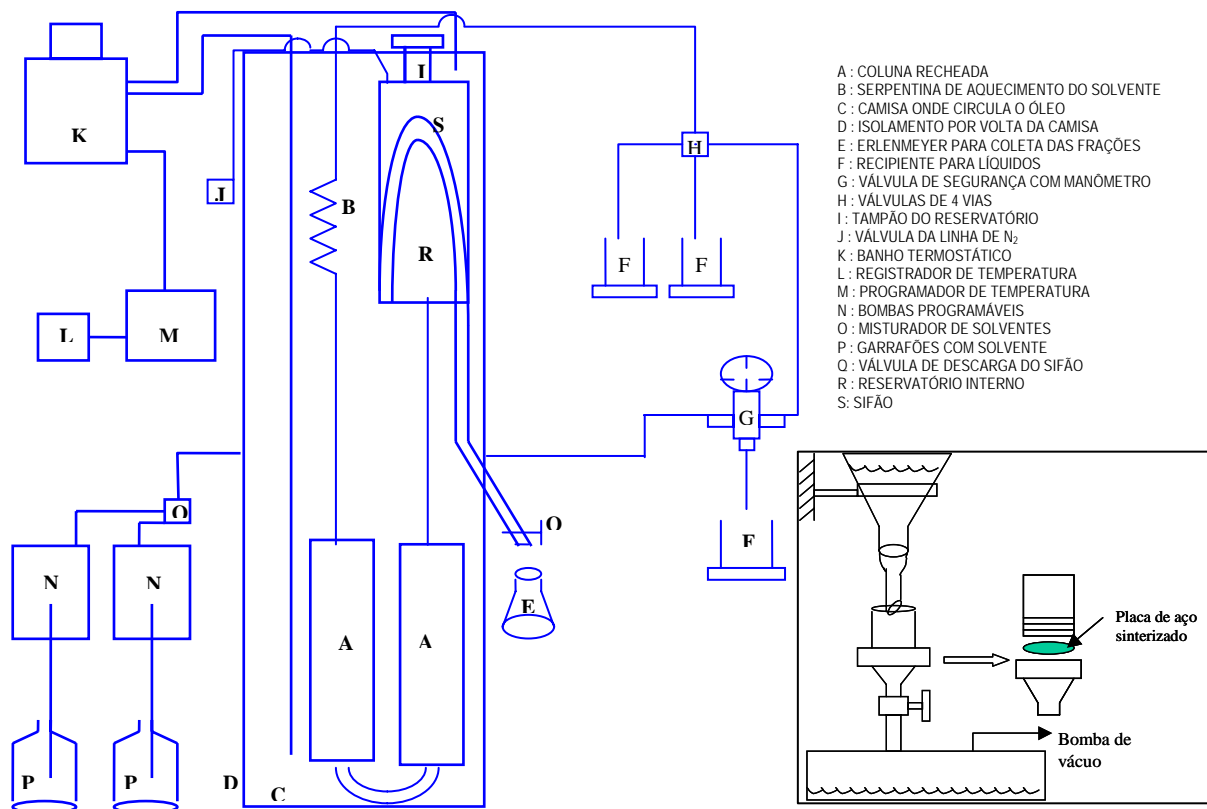


Figura 7.6.1: Esquema do sistema para fracionamento de polímeros.

b) O fracionamento analítico foi conduzido pela técnica do CRYSTAF [177]. Uma massa de 250 mg foi colocada em um dos 4 reservatórios do equipamento, indicado na Figura 7.6.2.

A solução foi preparada automaticamente com a adição de 25 ml de o-diclorobenzeno e aquecimento até 160°C. A análise foi iniciada com resfriamento a 0,1°C/ min. O sistema automaticamente coleta alíquotas da solução e analisa a concentração, em intervalos de tempo ou temperatura estabelecidos na programação. O resultado foi a obtenção de uma curva cumulativa da fração versus temperatura, obtida da temperatura mais alta, 160°C, até a temperatura ambiente. A derivada desta curva forneceu a distribuição das frações nas temperaturas de cristalização.

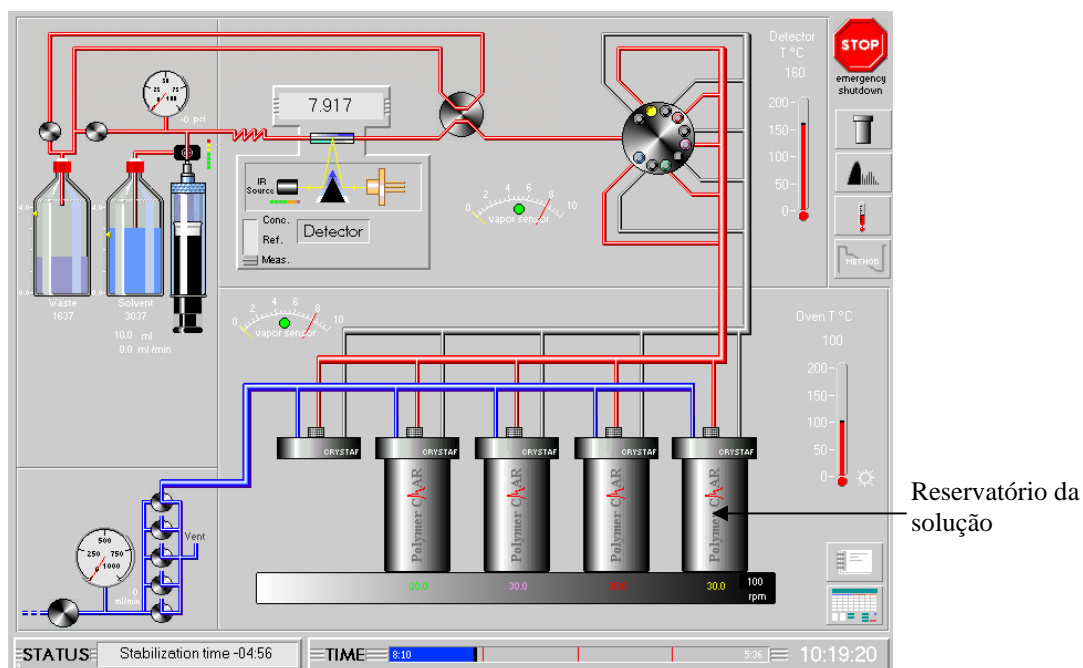


Figura 7.6.2: Esquema do sistema CRYSTAF.

## 7.7. Densidade

A análise de densidade foi conduzida segundo o método ASTM D1505-98. Em uma coluna de gradiente de densidade imersa em um banho a  $23^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , colocou-se pequenos pedaços do material a ser analisado e verificou-se a altura na qual o material pára ao longo da coluna.

O gradiente de densidade foi preparado com água e isopropanol, ajustando-se a vazão de alimentação na coluna de ambos os componentes, de tal forma a produzir maior densidade na parte inferior e menor densidade na parte superior. Após preparação, um conjunto de padrões de densidade foi colocado dentro da coluna para obter a correlação altura versus densidade.

As amostras, cortadas cuidadosamente com lâminas em dimensões de aproximadamente 6 mm x 6 mm, ou seja, em dimensões em que o efeito do corte

é desprezível, foram primeiramente imersas em isopropanol puro. O objetivo é eliminar as bolhas microscópicas que formam na superfície da amostra.

A leitura da densidade é realizada pelo menos 15 minutos após a garantia da parada da amostra em uma dada altura da coluna. O valor da densidade é obtido com a leitura de 2 corpos de prova. Normalmente, os dois corpos de prova apresentam resultados muito similares ou idênticos. Porém, quando ocorre discordância, um terceiro corpo de prova é inserido na coluna. A incerteza da metodologia é de  $\pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$ .

### **7.8 Ensaio PVT**

O equipamento utilizado foi o Gnomix®. Tomando-se um segmento do corpo de prova plasticamente deformado, cerca de 0,5 cm a 1,0 cm, foi inserido o mesmo dentro da célula de ensaio. A célula de ensaio cilíndrica e com volume aproximado de 2ml, então, foi preenchida com mercúrio. O fechamento da célula estava acompanhado da eliminação completa de qualquer bolha de ar, fazendo-se pressão negativa com uma bomba de vácuo de 2 estágios por mais de 2 horas. Assegurada a eliminação do ar, a célula foi montada no compartimento de pressurização. O ensaio consistiu em medir a variação volumétrica do conjunto mercúrio mais amostra, avaliada pelo transdutor de deslocamento instalado na direção axial da célula cilíndrica. Para depurar do resultado a dilatação do mercúrio e da própria célula, fez-se a subtração dos dados do ensaio realizado somente com mercúrio. A metodologia escolhida para o ensaio foi a elevação da temperatura por patamares e varredura de pressão em cada temperatura para leitura da variação volumétrica. A curva de densidade do material foi calculada, conhecendo-se o valor da densidade em um ponto, obtido por uma outra técnica.

## **7.9 Microscopia Ótica**

O microscópio Leitz Laborlux 12 POL S foi utilizada para análise da textura esferulítica, com o uso da luz polarizada transmitida. Uma pequena porção da amostra foi colocada entre duas lamínulas e montada no compartimento da plataforma de aquecimento e resfriamento da Linkam. A amostra foi primeiramente fundida a 230°C e mantida nesta temperatura por 5 minutos para eliminar as orientações residuais. Logo após, foi iniciado o resfriamento a 10°C/min até 35°C. Nesta temperatura foram obtidas as micrografias para interpretação, com magnificação de 400 vezes.

## **7.10 Ensaios Mecânicos no Dinamômetro**

O dinamômetro utilizado foi o INSTRON modelo 4466, com capacidade para 10 kN. A velocidade de ensaio controlável para este modelo de equipamento é de 0,001 a 500 mm/min, com precisão de deslocamento de  $\pm 0,15\%$ . A resolução no controle da posição é de  $\pm 0,057 \mu\text{m}$ . A célula de carga, com capacidade nominal para 10 kN tração - compressão, tem uma precisão de  $\pm 0,025\%$ . [173]. A interface GPIB-PC11A, NI-488.2 da National Instruments foi utilizado para comando e aquisição de dados através do programa Instron Series IX. O princípio do equipamento consiste em controlar o deslocamento e a velocidade de deslocamento e adquirir os dados de carga durante o ensaio. O ambiente do teste foi climatizado a  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

Os corpos de prova utilizados para os ensaios mecânicos foram barras plasticamente deformadas de dimensões 2 mm x 6,35 mm x 45 mm. As variações na espessura do corpo de prova foram inferiores a  $\pm 0,1 \text{ mm}$ .

### *Tração*

Para o ensaio de tração foram utilizadas garras dentadas, com pressão progressiva de agarramento com a carga de tração. Para todos os corpos de prova, a seção de estiramento, ou seja, o espaçamento entre as garras foi de 20 mm, o que impossibilitou o uso do extensômetro. A velocidade de tração utilizada foi 5 mm/min, para ajustar o ensaio às dimensões não usuais do corpo de prova.

### *Flexão*

O ensaio de flexão envolveu a utilização do acessório de 3 pontos de contato. A barra da amostra na posição horizontal foi suportada pelo acessório inferior de dois pontos, espaçados de 25 mm entre si. Exatamente na posição eqüidistante aos dois pontos, a ferramenta superior promove a compressão, flexionando a barra da amostra a uma velocidade de 10 mm/min.

Os resultados obtidos têm validade qualitativa para comparativos entre si. Os valores absolutos não possuem significado por não se seguir nenhuma norma oficial de preparação de corpos de prova padronizados.

### **7.11. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod**

De forma análoga aos ensaios mecânicos, os corpos de prova plasticamente deformados com dimensões de 2 mm x 6,35 mm x 45 mm foram ensaiados em ambiente controlado de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Sem realizar o entalhe, os corpos de prova foram golpeados com o martelo pendular do equipamento, lateralmente. Isto é, a face do martelo impacta com a dimensão de 2 mm. A energia do impacto foi tomada como valores comparativos. Os valores absolutos não possuem significado por não se seguir nenhuma norma oficial de preparação de corpos de prova padronizados. O instrumento utilizado foi o CEAST modelo Resil 5.5.

## **8. Resultados e Discussões**

### **8.1 O Comportamento da Tensão Durante a Deformação Plástica**

Os comportamentos reológicos, físicos e mecânicos das amostras deformadas plasticamente provêm de inúmeras mudanças na estrutura morfológica ocorridas durante fluxo [25,178-214]. A Figura 8.1.1 reporta uma curva de tensão - razão de compressão típica, obtida na compressão de um corpo de prova de iPP. Três diferentes regiões podem ser identificadas na curva. A primeira, correspondendo a baixos níveis de deformação, apresenta uma boa linearidade entre tensão aplicada e deformação. No final desta região, o material começa a escoar e atinge um platô, o qual foi identificado como sendo a segunda região. Esta cobre uma extensa faixa de deformação. Grosseiramente, inicia em torno de 10% de deformação e segue até cerca de 50%, dependendo das condições de processamento da deformação plástica. O platô termina quando abruptamente a tensão de deformação aumenta, entrando para a terceira região. Esta última caracteriza-se por apresentar estreita faixa de deformação e um aumento na tensão, que atinge uma inclinação próxima do infinito. Neste ponto, o material entra em colapso, fragmentando-se em diversos estilhaços e liberando um som de explosão. O fenômeno é entendido como uma liberação da energia elástica armazenada durante o processo da deformação. Deve-se, contudo, levar em consideração que a discriminação da curva de tensão - deformação em zonas é uma mera conveniência do presente estudo, seguindo-se os critérios internos, de forma similar à proposta para os materiais metálicos [215].

Na primeira região, estima-se que a carga aplicada provoque pequenas mudanças na morfologia sem danificar a integridade do campo de interações entre as fases amorfa e cristalina. Estas interações são submetidas a tensões e atingem estados energéticos mais elevados à medida que a carga sobre o material cresce. Como a característica morfológica original é mantida, uma boa linearidade entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo material pode ser observada. Em outras palavras, a resposta hookeana é obtida devido a não perda da integridade

das esferulitas, como será discutido posteriormente no estudo da estrutura morfológica por difração de raios-X. O módulo de compressão permanece constante até cerca de 5% de razão de compressão, conforme a Figura 8.1.2.

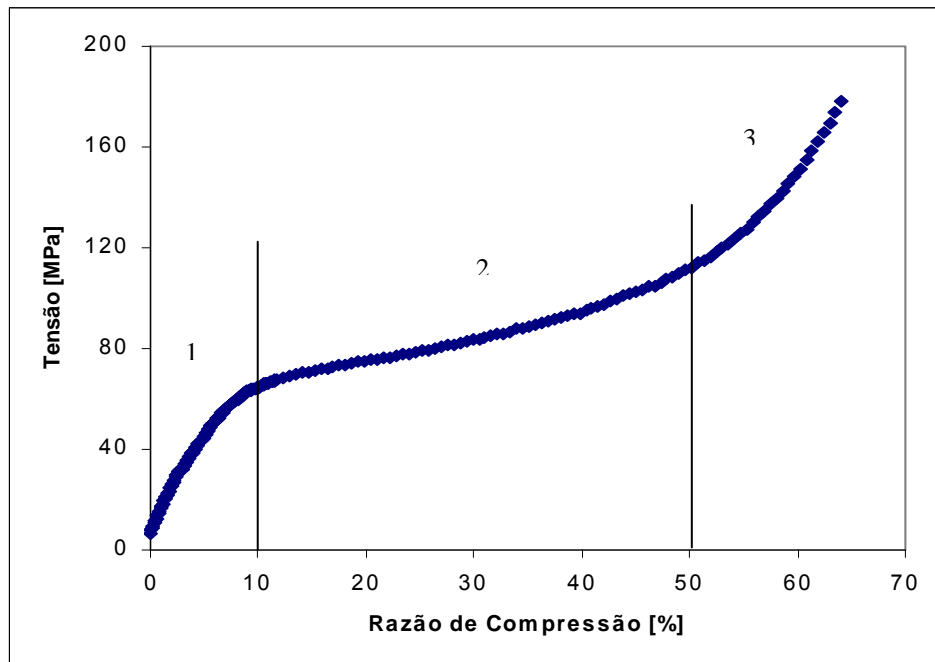


Figura 8.1.1: Curva de tensão – razão de compressão da amostra H2, deformado plasticamente por compressão em canal a 52°C e a uma taxa de 1,8 mm/min até deformações anteriores à fragmentação.

Em torno deste ponto, ocorre um desvio na curva derivativa da tensão,  $d\sigma/d\gamma$ , em todas as amostras ensaiadas nas mesmas condições, assemelhando-se a um comportamento relatado na literatura [216]. Após esta deformação, deve ocorrer já uma alteração significativa entre as posições relativas dos componentes internos da estrutura morfológica. Provavelmente, a energia de ativação para a deformação plástica tenha sido atingida e o material inicia o escoamento. Contudo, deslizamento interplanar das lamelas não ocorre livremente, porque as ligações interlamelares [125] e os dobramentos de cadeias entrelaçados nas camadas amorfas tornam-se altamente estirados, a ponto de provocarem um “travamento” [30] nos movimentos interlamelares, refletindo na resposta mecânica do processo.

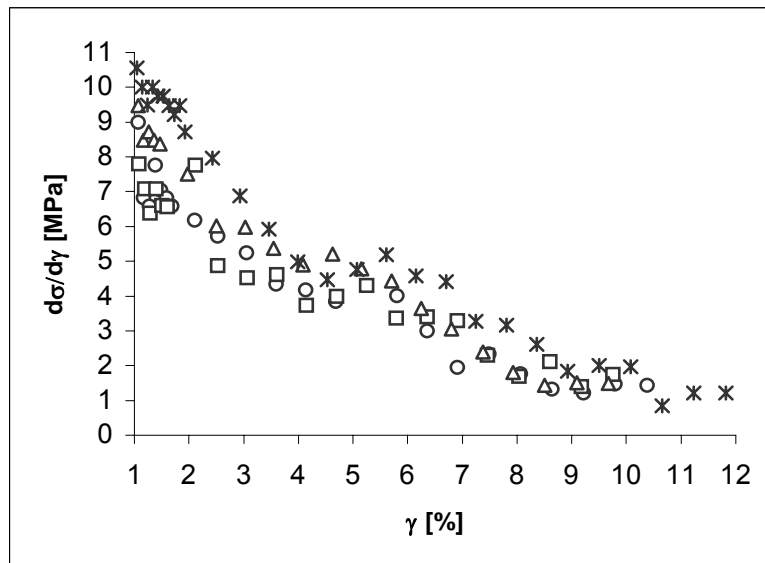


Figura 8.1.2: Curva derivativa da tensão,  $d\sigma/d\gamma$ , em função da razão de compressão  $\gamma$  para ensaios conduzidos a 52°C e 1,8 mm/min de taxa de compressão: amostra H2 (estrela); amostra H5 (triângulo), amostra H6 (quadrado) e amostra H9 (círculo).

Os resultados, adicionalmente, revelam que esta descontinuidade na curva  $d\sigma/d\gamma$  é independente do peso molecular da amostra. Isto evidencia que o evento é inerente à estrutura morfológica e não à microestrutura molecular do polímero. A resposta mecânica nesta deformação deve provir principalmente do estiramento e da orientação das camadas amorfas. Para deformações em níveis maiores ocorrem mudanças consideráveis na morfologia, dentre elas a remoção dos segmentos de cadeia das lamelas cristalinas por estiramento [69], como será discutido posteriormente. A resistência à deformação plástica está correlacionada com a energia de todas as interações internas do material. Na Figura 8.1.3, observa-se que amostras de maior peso molecular requerem menor carga para escoamento. O módulo elástico de compressão é mais baixo, bem como o platô da segunda região. Quando à tensão de cisalhamento é aplicada sobre as esferulitas, a região equatorial das mesmas sofre o escoamento, preferencialmente [69], sendo suscetível à ruptura. Geralmente, o tamanho das esferulitas aumenta com a diminuição do peso molecular para a mesma história térmica de cristalização. Isto acontece porque a taxa de crescimento das esferulitas decresce com o aumento do peso molecular [167]. A cinética de



crescimento das esferulitas é favorecida quando o meio apresenta baixa viscosidade e, conseqüentemente, maior facilidade para desemaranhar os segmentos de cadeia.

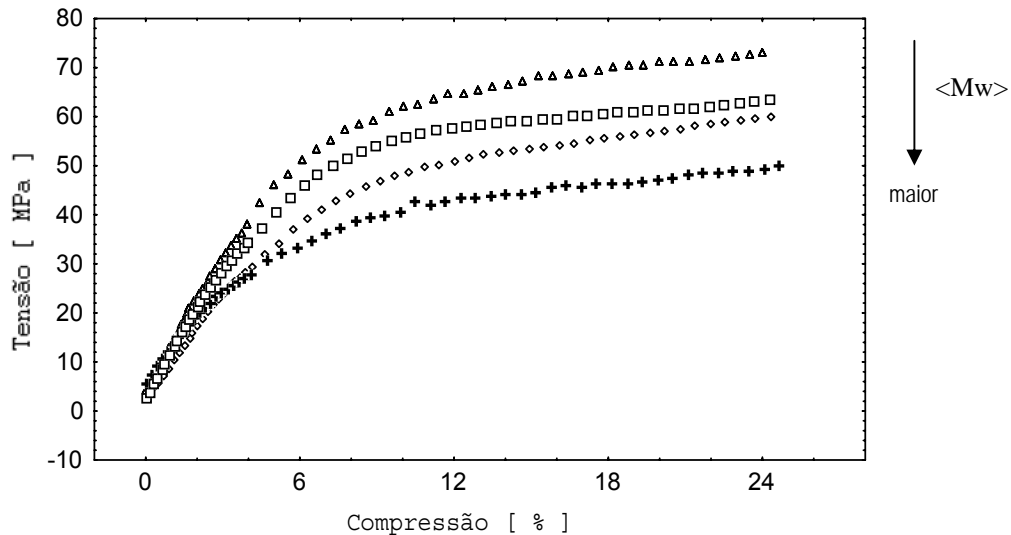


Figura 8.1.3: Curvas de tensão – compressão, ensaiadas a 52°C e 1,8 mm/min de taxa de compressão: amostra H2 (triângulo), H5 (quadrado), H6 (losango) e H9 (cruzado)

Nas amostras estudadas, sem o efeito dos aditivos nucleantes e com a história térmica definida, a fração cristalina é maior nas amostras de baixo peso molecular devido à cinética de cristalização mais rápida. A entalpia de fusão e a temperatura de pico nos termogramas de DSC revelaram que quanto mais rápida a cristalização, maior é a proporção da fase cristalina, porém mais imperfeitos são os cristais. No entanto, cabe sempre salientar que esferulitas maiores conduzem à formação de materiais mais rígidos, mais resistentes aos danos mecânicos de cisalhamento. Por outro lado, em sistemas de esferulitas grandes, resultante da baixa densidade de núcleos cristalinos, há também a possibilidade de fragilização do material devido a maior espessura da fração não cristalina, acumulada nos contornos das esferulitas, como já discutido na Figura 4.3.1.3 [133]. E esta pode ser uma das razões para amostras de baixo peso molecular apresentarem menor resistência ao impacto, conforme será visto posteriormente.

Durante o fluxo do material, as esferulitas são destruídas em fragmentos lamelares na segunda zona. As esferulitas das amostras de maior peso molecular requereram menor tensão de cisalhamento para a destruição dos agregados

cristalinos devido ao menor tamanho destes últimos e à alta viscosidade da fase amorfa, a qual transmite a tensão de cisalhamento às partículas sólidas de uma forma mais efetiva. Os segmentos de cadeia de interligação entre lamelas e os dobramentos entrelaçados da fase amorfa, cuja ocorrência é mais provável em amostras de cadeia mais longa, podem também contribuir para a fragmentação dos agregados sólidos, por extração dos segmentos de cadeia de dentro das lamelas cristalinas durante o fluxo plástico do material [69].

Do ponto de vista reológico, a fase amorfa pode ser considerada como sendo a matriz do sistema, enquanto a parte cristalina se comporta como uma carga sólida imersa dentro desta. Além disso, as esferulitas podem ser consideradas como cargas que tem baixa razão de aspecto e suscetíveis a fragmentação durante o fluxo cisalhante. É conhecido que cargas sólidas nos termoplásticos fundidos deslocam a curva de viscosidade para níveis mais elevados. O aumento na viscosidade provocado por cargas de baixa razão de aspecto é bastante pronunciado nas baixas taxas de cisalhamento, especialmente quando estão aglomerados [217,218]. Uma analogia pode ser aplicada ao fluxo do polipropileno amorfo, "carregado" com esferulitas ou fragmentos destas. Em amostras de baixo peso molecular, a "carga" seria de dimensões maiores e em maior quantidade, dificultando muito o fluxo.

A viscosidade, avaliada aqui através da tensão requerida para impor o fluxo deformacional a uma certa taxa de cisalhamento, tem valores altos quando o tamanho das partículas – esferulitas - é grande. Exemplificando, a amostra H2, que tem as maiores esferulitas da série de amostras comparadas, apresentou a mais alta tensão no platô, conforme a Figura 8.1.3. E a seqüência de elevação da tensão do platô foi perfeitamente obedecida; do mais alto peso molecular (H9) para o mais baixo peso molecular (H2), ou melhor, do sistema com as menores esferulitas para o sistema com as maiores esferulitas. O fluxo plástico [219] conduz à fragmentação das esferulitas e, de acordo com o exposto acima, a tensão deveria decrescer com a evolução das fragmentações. Isto foi observado para algumas amostras deformadas em condições mais sensitivas, como exemplificada na Figura 8.1.4.

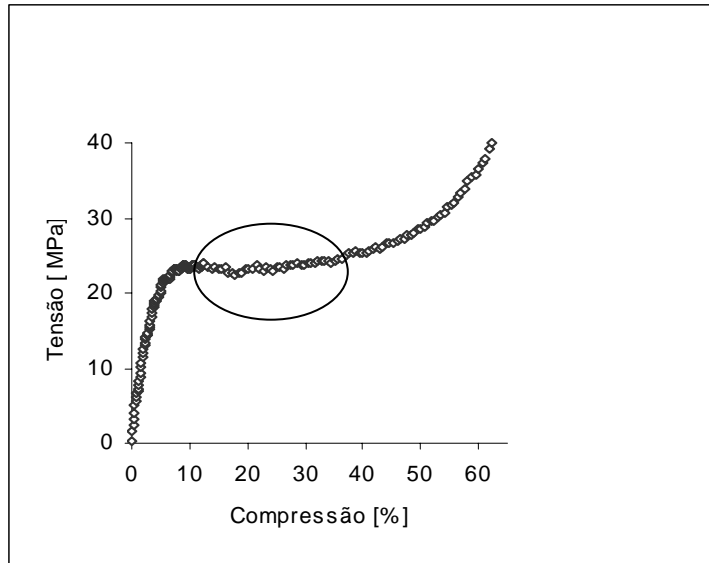


Figura 8.1.4: Curva de tensão - compressão da amostra H1, deformada a 90°C e 1,8 mm/min.

A existência de um platô na curva revela que a energia de ativação do fluxo não é alterada significativamente em uma certa faixa de deformação. As modificações na estrutura morfológica não alteraram significativamente a resposta reológica nesta zona ou esta última é determinada principalmente pelo fluxo da fase amorfa. Uma vez que a taxa de cisalhamento é baixa no caso em questão, uma analogia pode ser realizada com o platô newtoniano [220,221] encontrado nas curvas de viscosidade dos termoplásticos. É oportuno lembrar que a taxa de cisalhamento nos experimentos deste estudo aumenta com o grau de deformação para uma mesma velocidade de compressão, e esta é mais alta nas extremidades que na região central do corpo de prova.

A terceira região está localizada a níveis de deformação mais elevados, e o ponto de partida parece ser independente do peso molecular da amostra, como apresentado na Figura 8.1.5, mas dependente da condição de deformação. Quando a compressão atinge um certo valor elevado, a concentração das tensões aplicadas nas partículas cristalinas remanescentes é inevitável. O material torna-se mais fino e o resultado é um súbito aumento da tensão em um curto espaço de deformação. Nesta região é possível também ocorrer cisão molecular [197].

O perfil da curva é fortemente dependente da temperatura de processamento, como se pode ver na Figura 8.1.6. Todos os efeitos apontados anteriormente tornam-se realçados quando se eleva a temperatura de compressão. O platô se estabelece em patamares mais baixos de tensão e o mesmo é estendido para mais altos graus de deformação. A inclinação da curva na terceira região torna-se mais acentuada. Isto sugere maior empacotamento dos fragmentos cristalinos resistentes, ocasionado pela maior facilidade de escoamento da fase amorfa dos interstícios sólidos. A diminuição da viscosidade com a temperatura facilita o fluxo plástico devido a maior mobilidade dos segmentos de cadeia. Um comportamento importante é observado nas curvas de tensão da Figuras 8.1.5 e 8.1.6, que convergem para um certo valor limite de tensão e compressão. A extrapolação das curvas da Figura 8.1.6 conduziu para uma faixa de tensão entre 0.205 GPa e 0.245 GPa e compressão de 77% a 83%. Analogamente à Figura 8.1.6, para todos os corpos de prova de diferentes pesos moleculares foi observado um limite de deformação, na qual se situou na região aproximada de 70% a 80%, como se pode observar para um outro exemplo reportado na Figura 8.1.7.

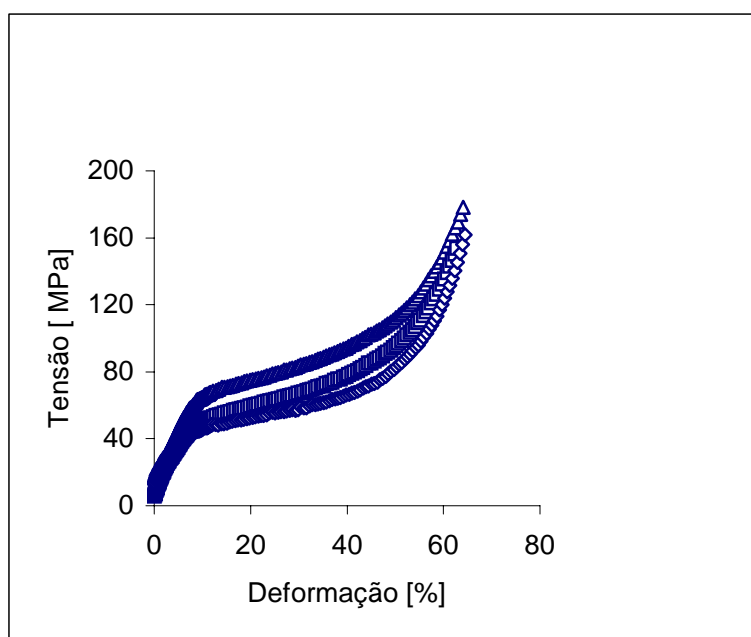


Figura 8.1.5: Curva de Tensão-Compressão ensaiada a 52°C e 1.8 mm/min de taxa de compressão das amostras H2, H6 e H9 da curva superior para inferior, respectivamente.

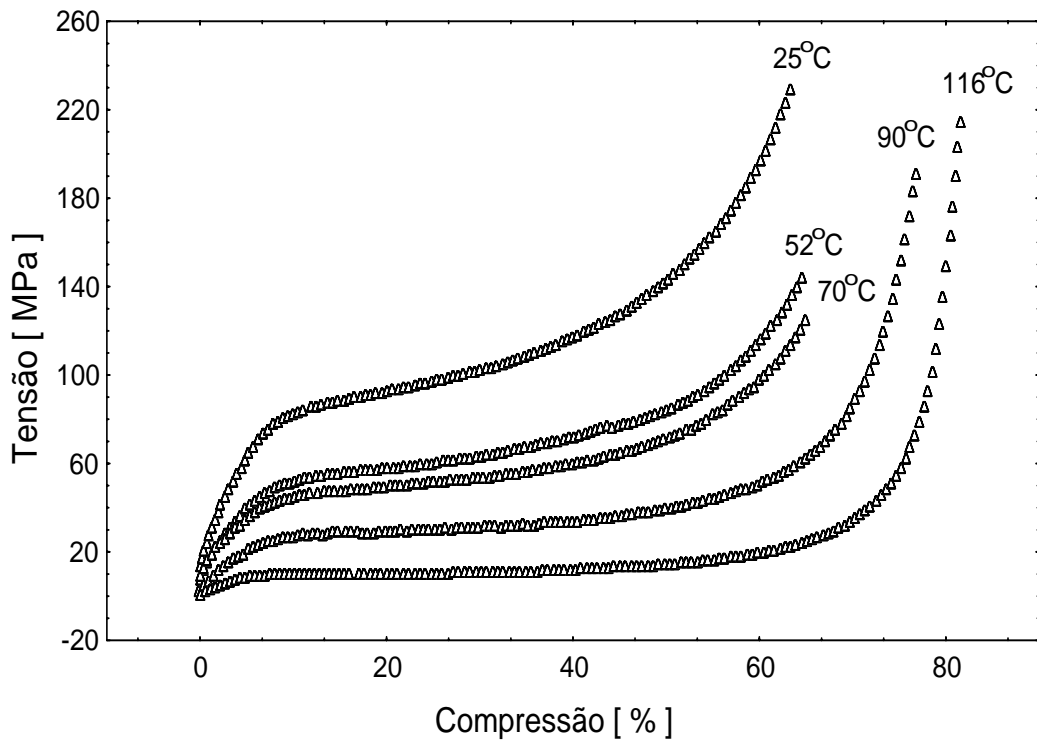


Figura 8.1.6: Curvas de Tensão – Compressão da amostra H5, ensaiada a diversas temperaturas e a uma taxa de compressão de 1,8 mm / min.

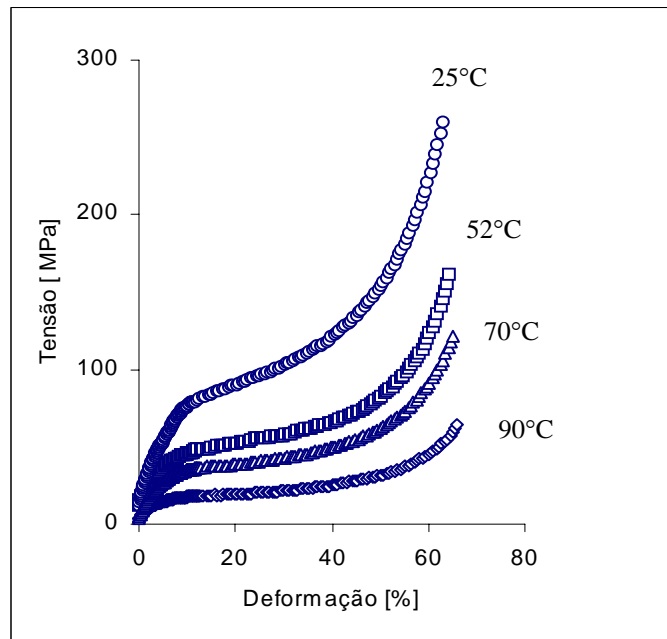


Figura 8.1.7: Curvas de Tensão – Compressão da amostra H9, ensaiada a diversas temperaturas e a uma taxa de compressão de 1,8 mm / min.

O aumento da taxa de compressão, nas faixas estudadas, não significou necessariamente um aumento no patamar de tensão, como apresentado na Figura.8.1.8. Mas foram observadas destruições mais efetivas da fase cristalina em compressões realizadas com velocidade maior. Os dados de difração de raios-X revelam este fato, que será discutido mais tarde. O efeito da taxa de compressão sobre a curva de tensão – deformação é uma combinação de diversos fatores, cujos sentidos podem ser antagônicos. Por isso, não foi possível observar uma disposição lógica das curvas. Dentre os efeitos, pode-se citar o peso molecular, que quanto maior, aumenta a viscosidade da fase amorfa em escoamento, confere menor cristalinidade ao material e produz esferulitas menores. A taxa de deformação em si também produz preferências nas fragmentações intracristalinas para altas velocidades de deformação e intercristalinas para baixas, além da tendência para fraturas frágeis em esferulitas grandes e fraturas dúcteis em menores.

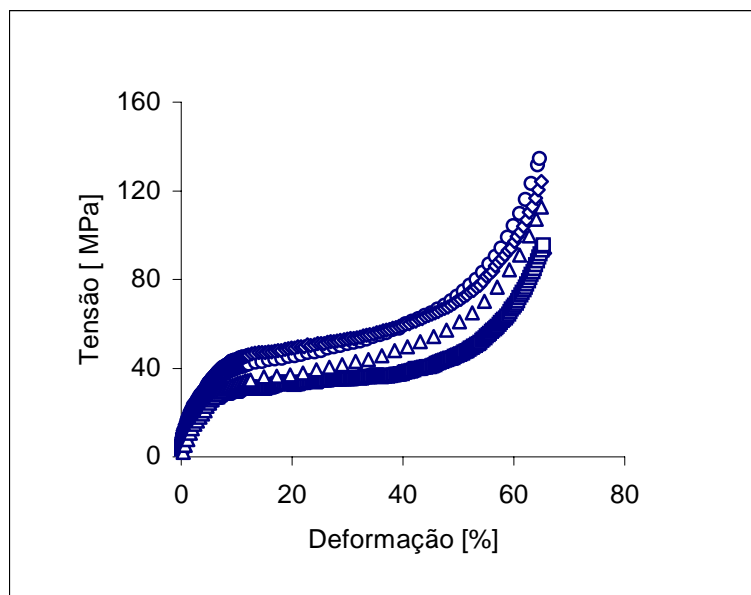


Figura 8.1.8: Curvas de tensão- compressão da amostra H5, deformada a 70°C e a uma taxa de compressão de 0,9 mm/min (quadrado), 1,8 mm/min (losango), 3,6 mm/min (círculo) e 7,2 mm/min (triângulo).

Observando a Figura 8.1.9, pode-se notar que a maior temperatura realça as diferenças das curvas de tensão – deformação em amostras de menor peso

molecular. Uma possível explicação é que em amostras de alto peso molecular, o nível de entrelaçamento por molécula na fase amorfa unindo as lamelas é maior, não sendo muito significativo o ganho de mobilidade com a temperatura. Já, a baixas temperaturas, o fator preponderante deve ser a capacidade de destruição das esferulitas. Num meio altamente viscoso e com complexos entrelaçamentos na fase amorfa, uma taxa maior de cisalhamento seria mais efetiva na destruição das esferulitas, tornando o fluxo menos dispendioso pela maior fragmentação das esferulitas. Inclusive, na Figura 8.1.9, a amostra H9 de alto peso molecular apresenta inversão da curva de tensão – deformação por compressão para as duas taxas de deformação estudadas na temperatura de 25°C.

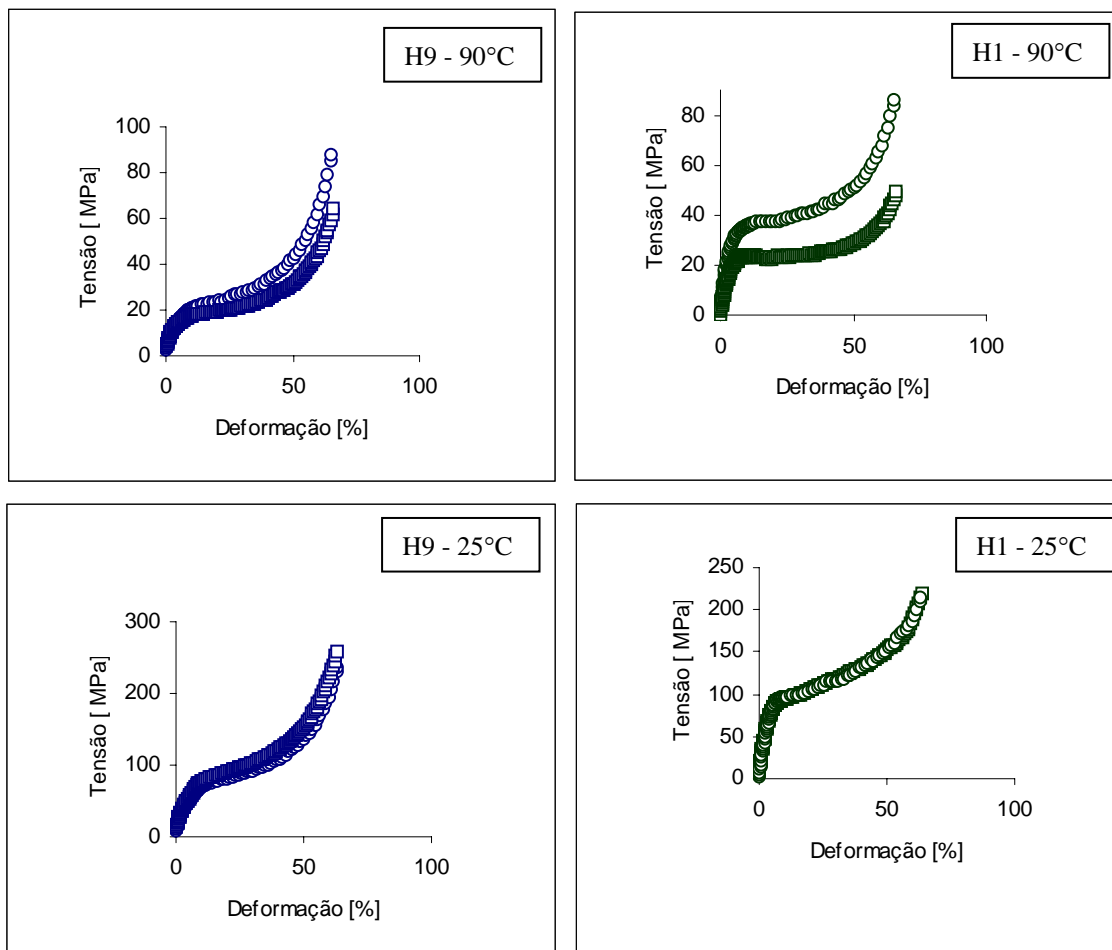


Figura 8.1.9: Curvas de tensão – deformação por compressão, ensaiadas a 3,6 mm/min (círculo) e 1,8 mm/min (quadrado).

### O efeito térmico da deformação plástica

Para averiguar o comportamento térmico no material, a temperatura do corpo de prova foi monitorada durante a deformação plástica. O experimento envolveu a utilização do molde descrito na literatura [37,222], e amostras de iPP identificadas como PP03, PP04, PP06 e PP12, muito similares às da Tabela 6.1.1, diferindo somente no peso molecular, mas de mesma magnitude. Um pequeno termopar foi introduzido no cerne do corpo de prova, fazendo-se um orifício de aproximadamente 1mm de diâmetro. O termopar foi acoplado ao leitor de dados de alta resolução. As leituras dos parâmetros mecânicos da deformação plástica foram realizadas concomitantemente com a do termopar. Para baixas taxas de deformação, não foi possível verificar nenhuma variação notável nos dados do termopar. Porém, a altas taxas de deformação, foi observado o comportamento registrado na Figura 8.1.10.

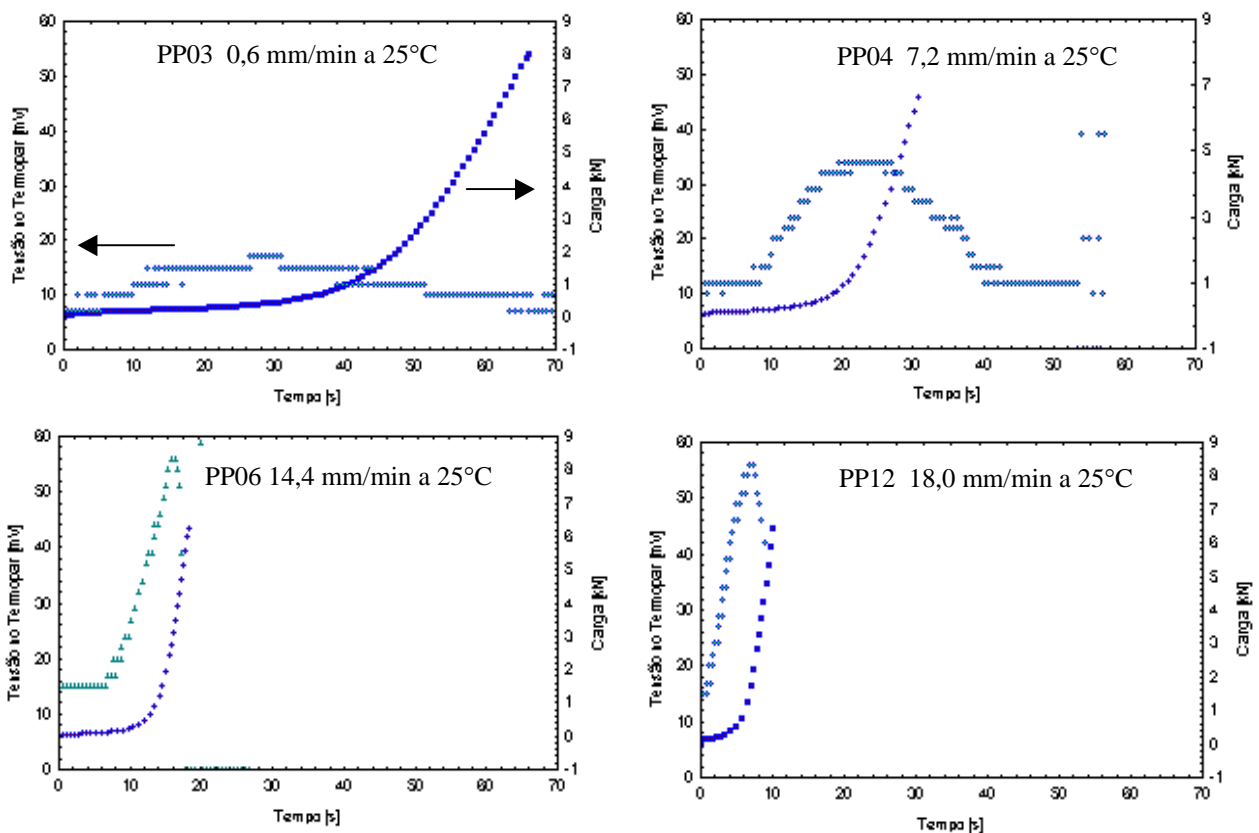


Figura 8.1.10: Curvas de tensão-deformação associadas à tensão elétrica no termopar.



Embora o objetivo do experimento fosse verificar somente o efeito térmico durante o processo de deformação, deve-se levar em consideração que a diferença de potencial no termopar não depende somente da temperatura. Pode também sofrer influência da eventual tensão mecânica que o acoplamento entre os dois metais está submetido. Contudo, a ação mecânica sobre a junção metálica pode ser negligenciada frente à deformação sofrida pelo polímero. Os resultados da Figura 8.1.10 mostraram que a maior diferença de potencial é obtida quando o material entra na terceira região de deformação, altamente cisalhante. O sinal do termopar tornou-se mais realçado em experimentos de alta taxa de deformação. Se o sinal corresponde majoritariamente à temperatura do material, isto está coerente com o esperado. A dissipação do calor de fricção é o fator limitante frente a sua geração pelo cisalhamento, cada vez mais rápida, elevando a temperatura do sistema.

O experimento mostra, em suma, que o cisalhamento mais agressivo do material durante a deformação plástica ocorre na terceira região da curva de tensão-deformação por compressão.

## ***8.2 Densidade e Propriedades Viscoelásticas do iPP Plasticamente Deformado***

Notoriamente, a redução da fase cristalina já ocorre durante o fluxo plástico na segunda zona. Amostras opacas tornaram-se transparentes nesta etapa. As medidas de densidade do material deformado, tomadas em uma coluna gradiente, conforme método ASTM D1505-98, forneceram os dados da Figura 8.2.1. Embora a deformação plástica inicie em estágios anteriores, somente após cerca de 20% de compressão se observou o decréscimo efetivo da quantidade de agregados cristalinos. Isto indica que o primeiro passo da deformação plástica é, principalmente, promover a desordem no arranjo esferulítico, e não a nível lamelar, a ponto de alterar cristalinidade total do sistema. Ainda, em baixos níveis de deformação houve um leve aumento da densidade, típico da acomodação da

fase amorfa com a compressão. Cabe ressaltar também que mesmo em elevados graus de compressão, a densidade ainda permanece alta em relação ao valor do amorfo ( $0,850 \text{ g/cm}^3$ ), indicando a presença de um conteúdo significativo de agregados cristalinos. O ponto relativo à compressão nominal de 25% e  $25^\circ\text{C}$  na Figura 8.2.1. não deve ser considerado para interpretações.

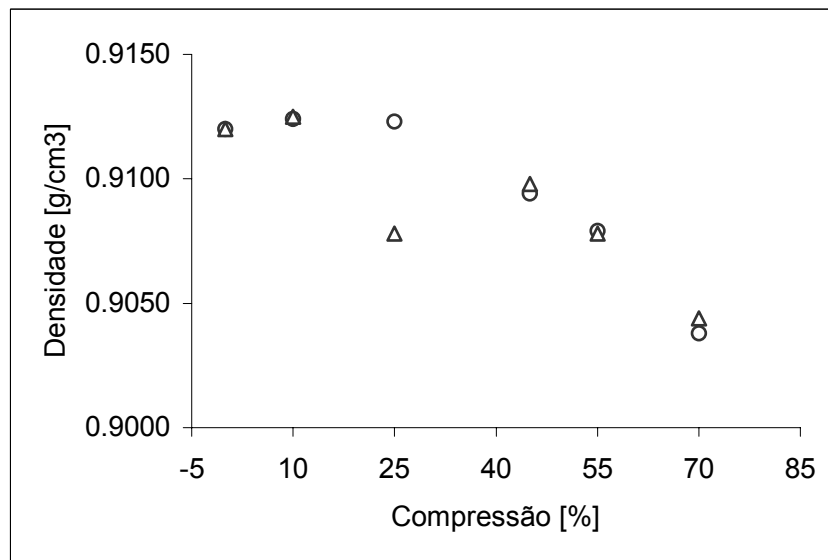


Figura 8.2.1: Densidade da amostra H5 a diferentes graus de compressão, ensaiados a 1,8 mm/min e  $25^\circ\text{C}$  (triângulo) e  $52^\circ\text{C}$  (círculo).

Ensaio dinâmico-mecânico [223-225] conduzidos em corpos de prova plasticamente deformados revelaram diversas modificações no comportamento viscoelástico do material. A Figura 8.2.2 relata uma considerável elevação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , com o aumento da compressão. Devido ao fluxo plástico, a fase amorfa torna-se altamente orientada. Assim, a constrição aos movimentos conduz ao deslocamento da  $T_g$  para temperaturas mais altas, uma vez que energias mais altas são requeridas para ativar os movimentos das cadeias. No resultado da Figura 8.2.2, a amostra H5 atingiu a temperatura de  $10^\circ\text{C}$  no pico do módulo de perda, enquanto que o corpo de prova original não deformado,  $-3^\circ\text{C}$ . Em todos os ensaios,  $\Delta T_g$  ficou em torno de  $10^\circ\text{C}$ . Porém, maiores desvios de  $T_g$ 's para temperaturas altas foram observadas em amostras

de maior peso molecular, quando comparadas no mesmo grau de compressão. Já uma correlação clara entre a temperatura de compressão e o aumento da temperatura de  $T_g$  não foi estabelecida.

A transição conhecida como  $T_{\alpha_c}$  [226,227], a qual apresenta seu ponto máximo em torno de  $60^\circ\text{C}$ , sofreu um sucessivo realce com a deformação e despertou o interesse pela investigação. De uma forma geral, o efeito foi mais facilmente identificado em amostras de baixo peso molecular que em amostras de alto peso molecular. As Figuras 8.2.3 e 8.2.4 apresentaram esta transição através do módulo de perda e da tangente delta, obtida por DMA.

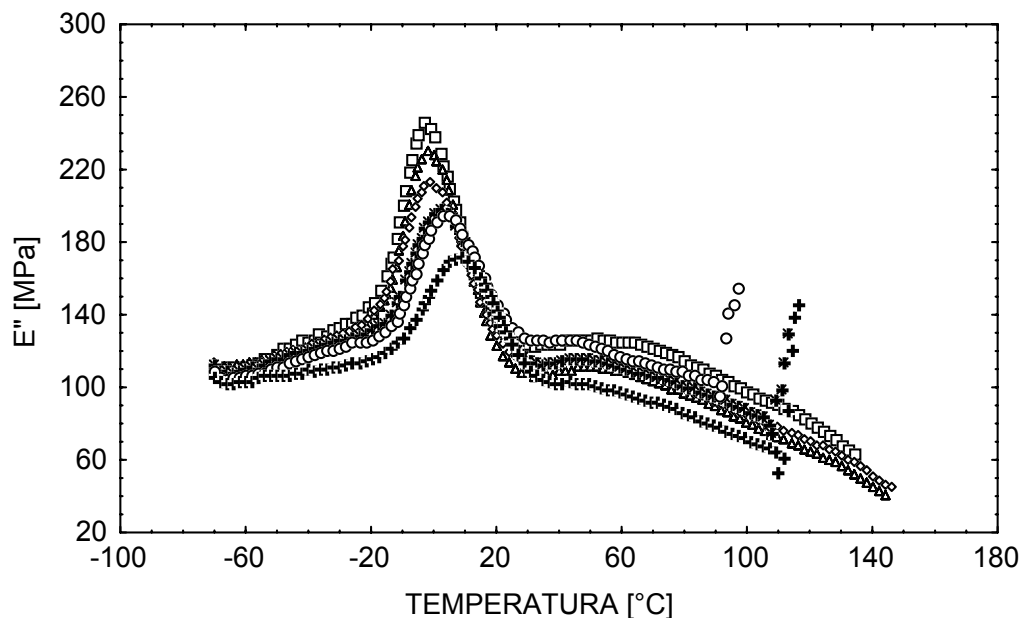


Figura 8.2.2: Módulo de perda obtido por DMA da amostra H5, deformado plasticamente a  $25^\circ\text{C}$  e  $1.8\text{ mm/min}$ . Grau de compressão nominal de 00% (quadrado), 10% (triângulo), 25% (losango), 45% (asterisco), 55% (círculo) e 60% (cruzado).

Uma literatura recente [228] tem atribuído a transição  $T_{\alpha_c}$  ao encolhimento da amostra durante a análise no DMA. De fato, o encolhimento ocorre, mas uma investigação detalhada revelou que o fenômeno existe independente do encolhimento. Alguns ensaios no DMA foram realizados aliviando-se as garras em alguns pontos da varredura de temperatura para minimizar o efeito do encolhimento. A transição, no entanto, continuou sendo evidente. A transição

$T_{\alpha_c}$  pode ser referida ao rearranjo de camadas de baixa cristalinidade. No polipropileno, esta transição ocorre em uma faixa de temperatura e é de difícil detecção. Em amostras de polipropileno contendo cargas minerais, é comum

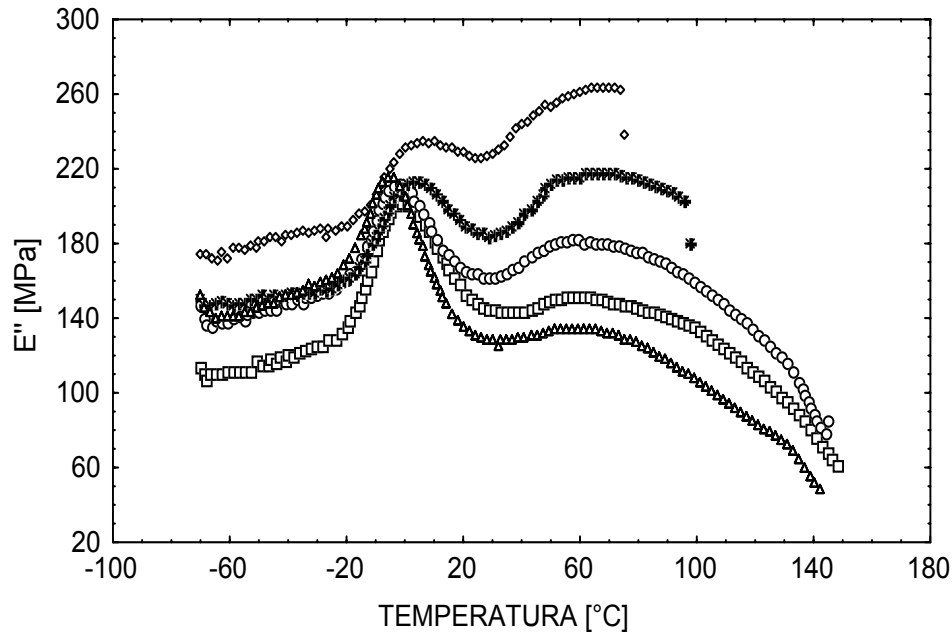


Figura 8.2.3 : Módulo de perda obtido pelo DMA da amostra H1, deformado plasticamente a 52°C e 1.8 mm/min. Grau de compressão nominal 00% (triângulo), 10% (quadrado), 25% (círculo), 45% (asterisco) e 55% (losango).

observar por análise termomecânica (TMA), uma inflexão no coeficiente de expansão térmica linear na região da  $T_{\alpha_c}$ . A proposição da estrutura morfológica apresentada na Figura 8.2.5 pretende apontar a importância da interface entre a lamela cristalina e a fase amorfa. No modelo aqui proposto, a camada de interface é assumida como contendo cristais altamente defeituosos e segmentos de cadeia estirados até a temperatura  $T_{\alpha_c}$ , a qual não é única, mas uma distribuição devido a heterogeneidade destas imperfeições. Até mesmo em amostras originais não deformadas e bem recozidas, a transição  $T_{\alpha_c}$  aparece discretamente nas curvas de módulo de armazenamento.

Na maioria das técnicas de processamento de polímeros, as resinas, sejam elas amorfas ou semicristalinas, são aquecidas até atingirem o estado de energia

suficiente para fluir com um pequeno gradiente de pressão e serem conformados na forma desejada. São tipicamente conhecidos como termoplásticos. Neste caso, a morfologia final do material após resfriamento é predominantemente determinada pelas forças termodinâmicas. Em contrapartida, na deformação plástica, a mudança na energia livre de Gibbs bem como o fluxo do material e sua conformação são conduzidos pela pressão não isostática. A temperatura faz um papel secundário neste caso. Polímeros que podem ser processados desta maneira, sejam eles amorfos ou semicristalinos, foram denominados de barotrópicos neste estudo. Uma vez que o processamento envolve a superação das resistências mecânicas, e conseqüente imposição do fluxo, a estrutura morfológica final do material deve apresentar uma forte dependência da história mecânica, por exemplo, razão e taxa de deformação e outros.

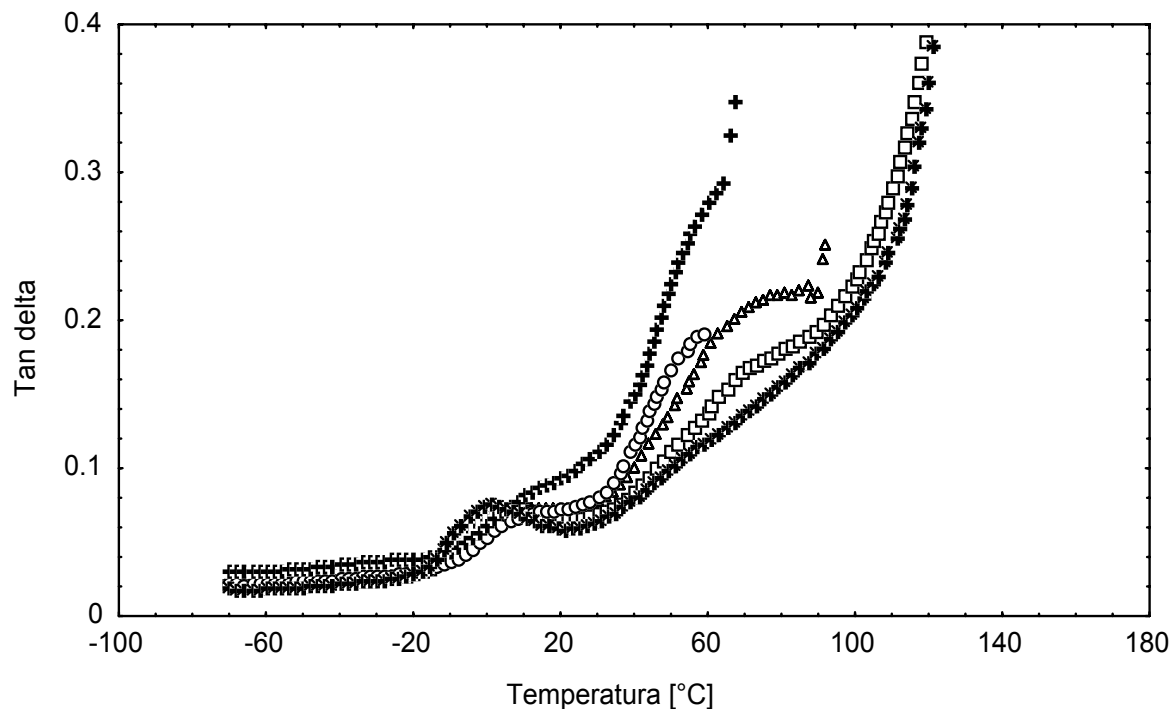


Figura 8.2.4: Tangente delta obtido pelo DMA da amostra H9, deformado plasticamente a 70°C e 1.8 mm/min. Grau de compressão nominal 00% (asterisco), 10% (quadrado), 25% (triângulo), 45% (círculo) e 55% (cruzado).

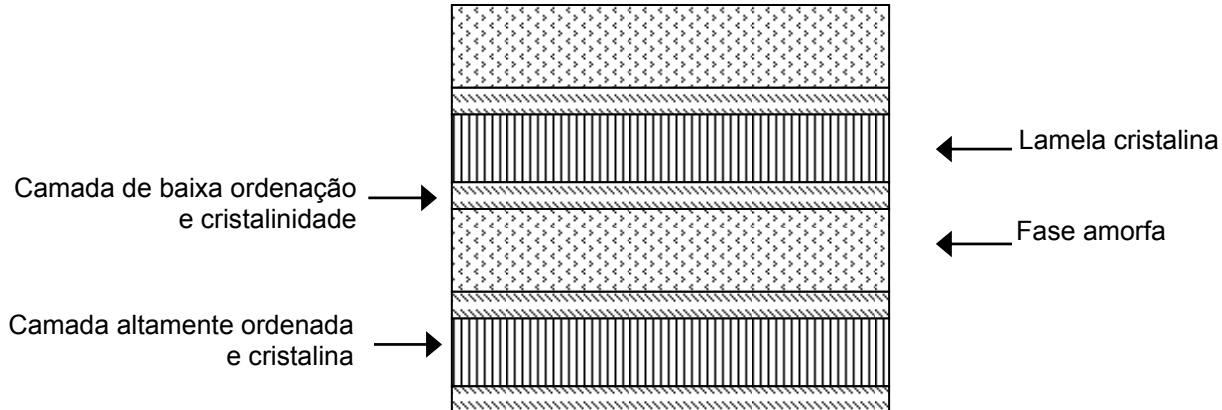


Figura 8.2.5: Modelo morfológico proposto para o empilhamento das lamelas cristalinas do polipropileno semicristalino.

O fluxo no molde em canal força o material a cisalhar entre as camadas amorfa e cristalina, independentemente das esferulitas estarem ou não destruídas. Após um certo grau de deformação, é plausível esperar que a superfície da lamela cristalina esteja altamente danificada devido aos severos movimentos dos segmentos amorfos durante o fluxo. Portanto, a camada de baixa cristalinidade destacada na Figura 8.2.5 pode variar sua espessura. É sugerido, então, que à medida que a deformação plástica se processa, a correspondente camada de baixa cristalinidade torna-se mais espessa em detrimento das lamelas altamente cristalinas. Assim, as respostas térmicas e mecânicas desta camada tornam-se mais significantes. A fundamentação desta morfologia é ratificada nas investigações com outras técnicas analíticas, que serão discutidas posteriormente.

Um pequeno deslocamento da transição  $T_{\alpha_c}$  para temperaturas mais baixas foi notado em amostras de alto peso molecular. Enquanto que a transição  $T_{\alpha_c}$  emerge mais claramente à medida que se aumenta a compressão, a Figura 8.2.6 mostra que o módulo de armazenamento decresce com a mesma nas temperaturas mais baixas que a  $T_g$ . A perda da integridade da fase cristalina pode ser a causa deste fato. Contudo, este efeito só é claramente visível quando a deformação plástica é conduzida a baixas temperaturas, como se pode verificar num segundo exemplo reportado na Figura 8.2.7. Para deformações conduzidas a

temperaturas mais elevadas, a seqüência perfeita não foi possível de se observar, sendo às vezes mascarada pela pequena diferença de espessura do corpo de prova, a qual o instrumento anulava nos seus cálculos.

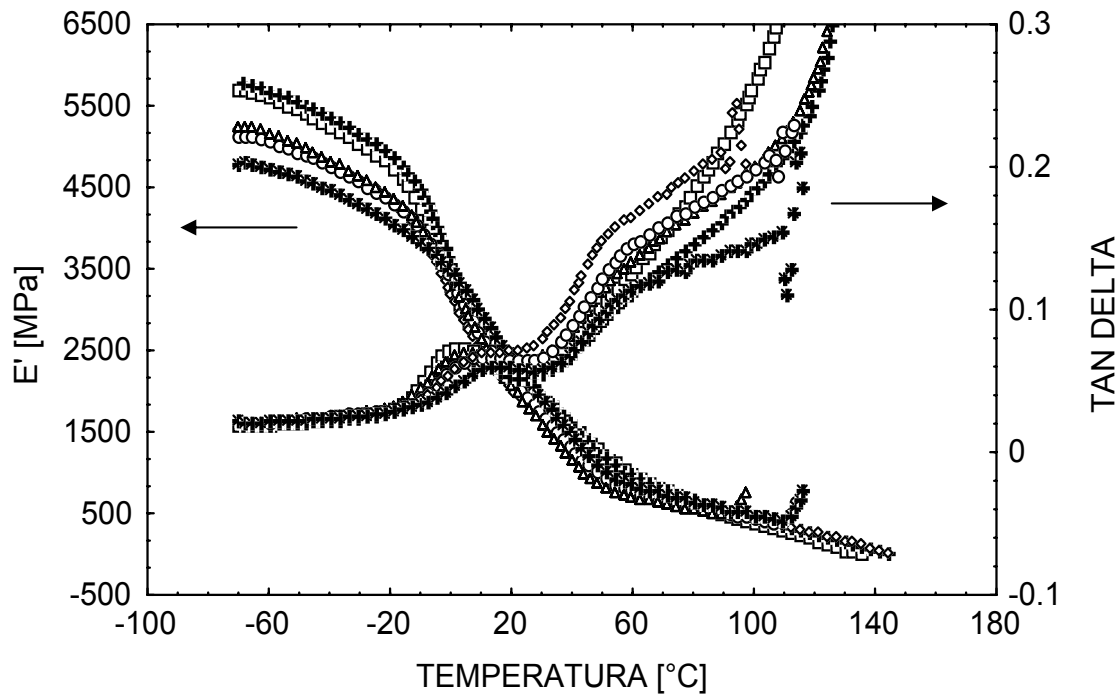


Figura 8.2.6: Curvas de módulo de armazenamento e tangente de delta, obtidas no DMA, para corpos de prova da amostra H5 deformados plasticamente a 25°C e 1.8 mm/min. Grau de compressão nominal 0.0% (quadrado), 10% (cruzado), 25% (triângulo), 45% (círculo), 55% (losango) e 60% (asterisco).

Os ensaios de DMA fornecem diversos outros dados complementares que podem auxiliar na interpretação dos fenômenos da deformação plástica. Na Figura 8.2.8, encontra-se o comparativo dos módulos de armazenamento das amostras H1, H5 e H9.

As amostras de maior peso molecular, por possuírem menor tamanho das esferulitas e menor cristalinidade, são mais suscetíveis à perda de propriedades de rigidez com a temperatura. Esta característica, presente no estado não deformado, perdura também em corpos de prova plasticamente deformados. A deformação plástica, além de antecipar o colapso térmico, compreendido aqui como o estado na qual o corpo de prova deixa de responder mecanicamente devido à temperatura, torna mais sensível a mudança das propriedades

mecânicas com a temperatura, especialmente quando se trata de corpos de prova altamente deformados. Isto pode ser observado nos dados da Figura 8.2.8, onde se denota maior inclinação da curva de módulo elástico em amostras altamente deformadas.

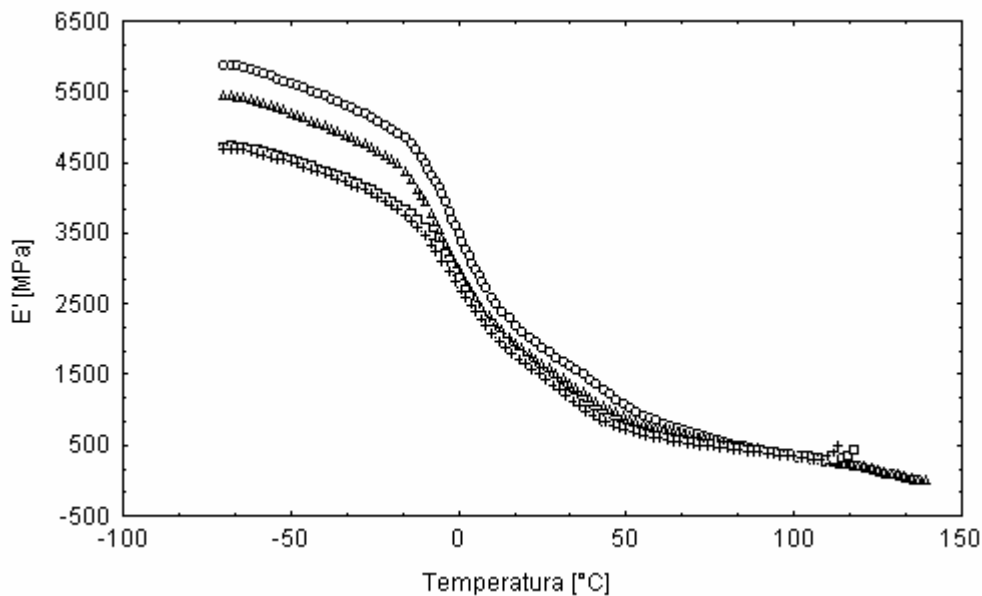


Figura 8.2.7: Módulo elástico dos corpos de prova da amostra H9 deformados a 25°C e 1,8 mm/min. As compressões nominais são 10% (círculo), 25% (triângulo), 45% (quadrado) e 55% (cruzado).

Pelas curvas de módulo elástico é possível também avaliar a condição mais efetiva de destruição da ordem original do material. O aumento do grau de compressão, em geral, promove a redução do módulo elástico, conforme visto anteriormente. Contudo, o grau desta redução depende da efetividade do processamento para a modificação da ordem interna do material. Temperaturas elevadas de processamento, por exemplo, tem apresentado menor eficiência na redução do módulo elástico, como reportado na Figura 8.2.9. A temperatura reduz a viscosidade da fase amorfa e contribui negativamente para a destruição de agregados sólidos durante o fluxo plástico. E desta forma, a degeneração do módulo elástico ocorre em menor grau quando a deformação plástica é conduzida a temperaturas mais elevadas.



No que se refere ao módulo viscoso, de uma forma geral, tornou-se mais alto em corpos de prova plasticamente deformados, ficando mais evidente nos casos com alto grau de compressão e deformados a altas temperaturas. As Figuras 8.2.10 e 8.2.11 reportam exemplos característicos deste fenômeno. A deformação plástica, invariavelmente, significou elevação do módulo viscoso. À medida que se aumentou o grau de compressão, o aumento do módulo viscoso foi acompanhado pelo deslocamento da  $T_g$  para temperaturas maiores e realce da transição em  $60^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ .

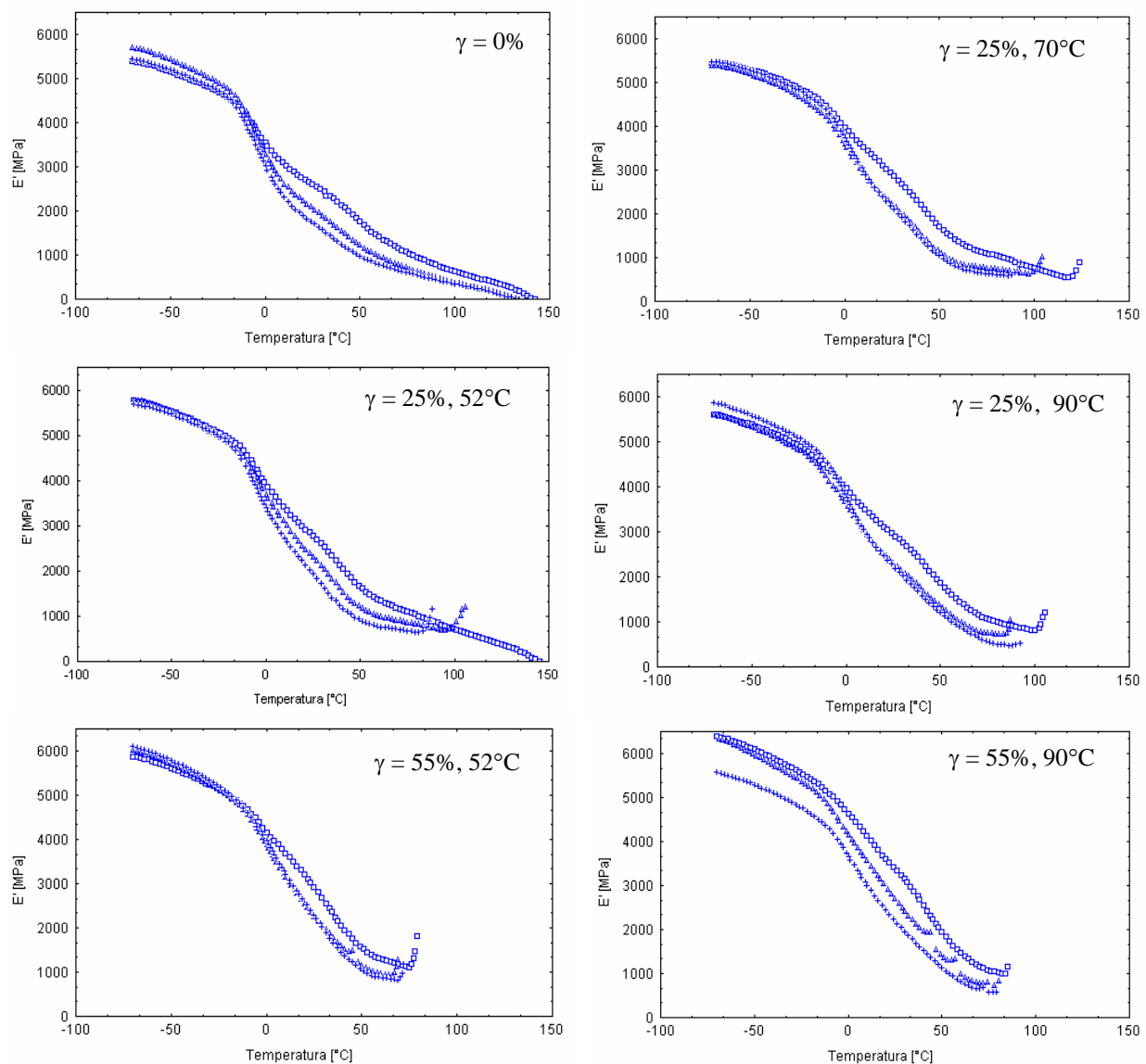


Figura 8.2.8: Curvas de módulo de armazenamento, obtidas no DMA, para corpos de prova da amostra H1 (quadrado), H5 (triângulo) e H9 (cruzado), deformados plasticamente a 1.8 mm/min. A temperatura do ensaio e o grau de compressão nominal ( $\gamma$ ) estão indicados nos gráficos.

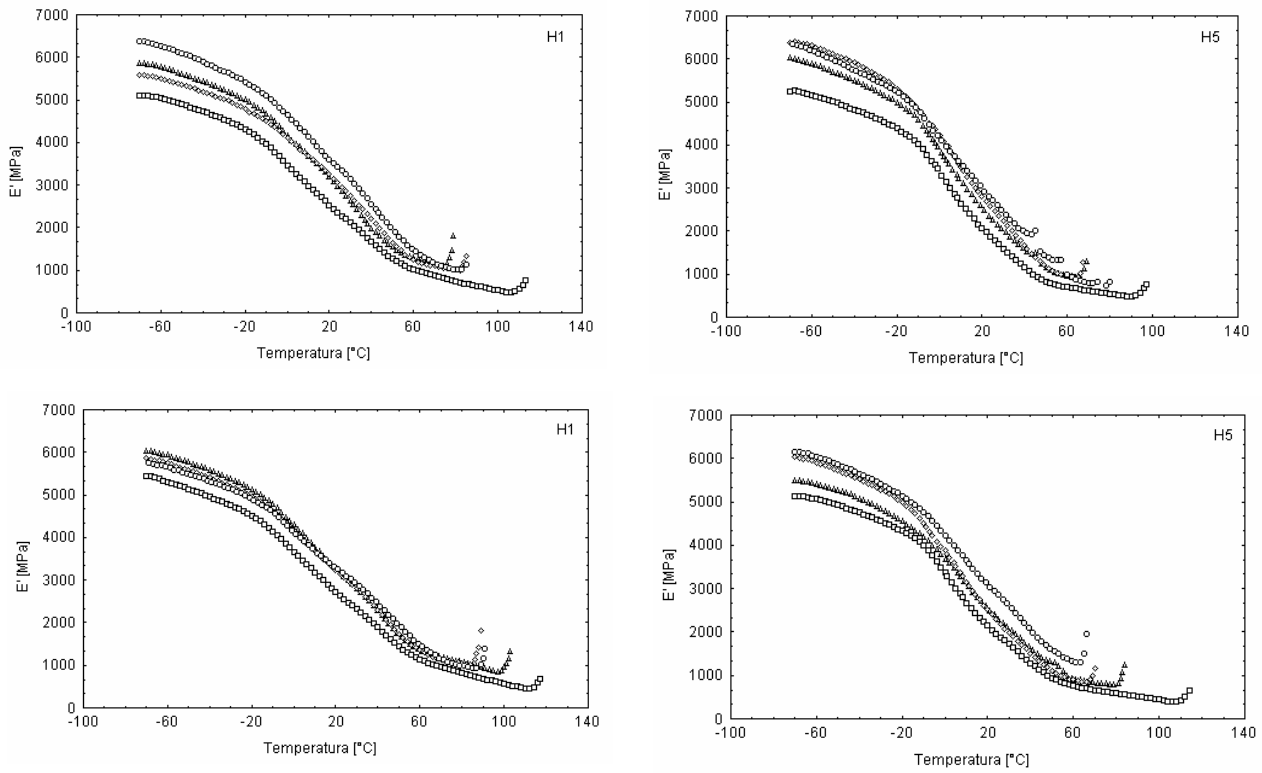


Figura 8.2.9: Curvas de módulo de armazenamento, obtidas no DMA, para corpos de prova das amostras H1 e H5, deformados plasticamente a 1.8 mm/min e grau de compressão nominal de 55% (superior) e 45% (inferior), à temperatura de 25°C (quadrado), 52°C (triângulo), 70°C (losango) e 90°C (círculo).

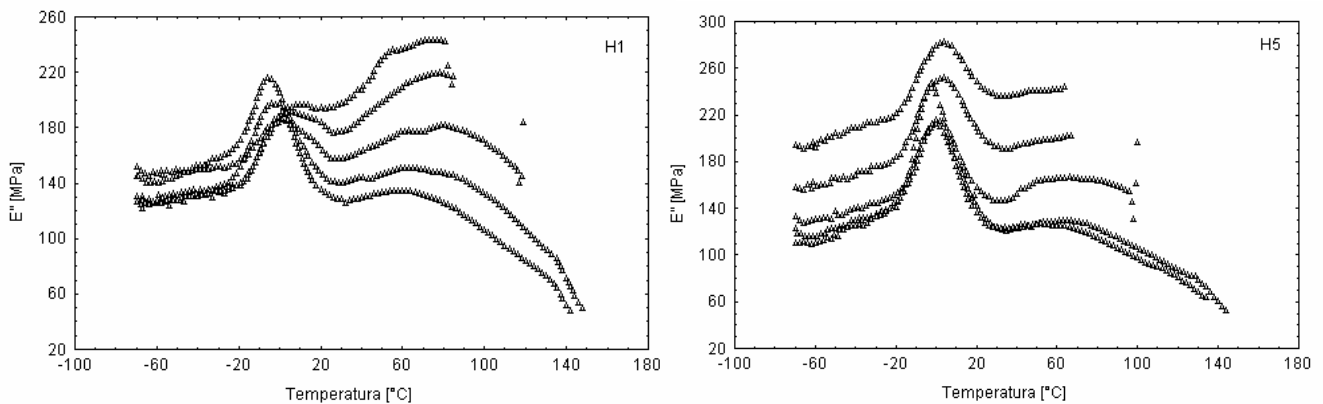


Figura 8.2.10: Curvas de módulo viscoso, obtidas no DMA, para corpos de prova das amostras H1 e H5, deformados plasticamente a 1.8 mm/min e 70°C, com grau de compressão nominal de 0%, 10%, 25%, 45% e 55%, respectivamente, da curva inferior para superior.

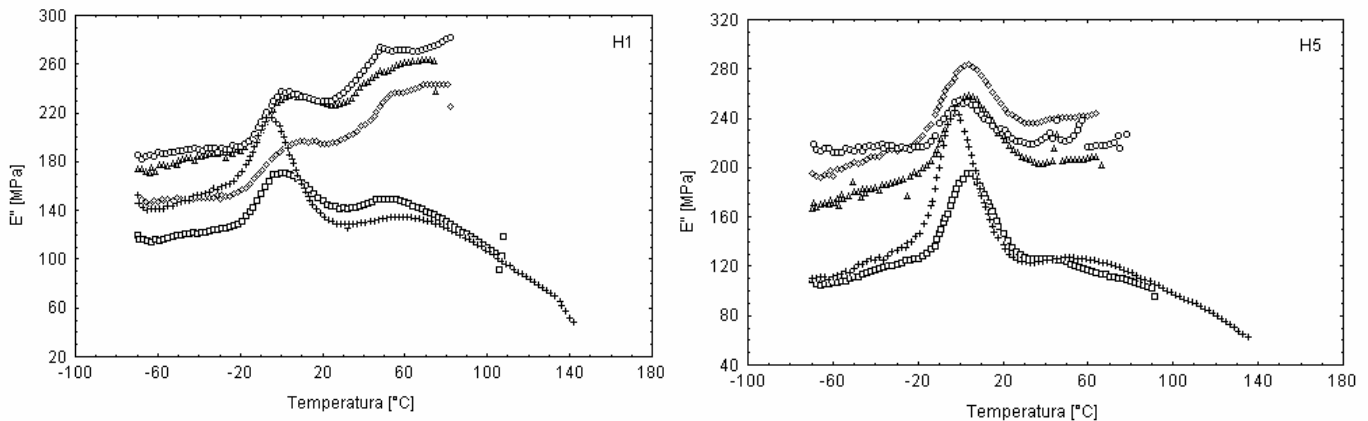


Figura 8.2.11: Curvas de módulo viscoso, obtidas no DMA, para corpos de prova das amostras H1 e H5, deformados plasticamente a 1.8 mm/min e grau de compressão nominal de 55% em comparação com o corpo de prova sem deformação (cruzado). As temperaturas de compressão foram 25°C (quadrado), 52°C (triângulo), 70°C (losango) e 90°C (círculo).

Embora a fração da fase amorfa do material aumente com a deformação plástica, conforme visto pelos dados de densidade, a relaxação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , torna-se menos pronunciada devido a orientação sofrida pelos segmentos de cadeia.

Os dados analisados permitem sugerir que uma nova relação viscoelástica foi obtida nos corpos de prova plasticamente deformados. A elevação do módulo viscoso, associado à diminuição do módulo elástico (Figura 8.2.12), traduz-se num novo comportamento mecânico do material. Do ponto de vista reológico, a capacidade de armazenamento de memória do material é altamente reduzida com o fluxo plástico. Isto é, o material passa a aceitar, mecanicamente, novas conformações sem apresentar uma elevada tensão de retorno ao estado original, ou simplesmente mantém-se na nova posição conformada. Adicionalmente, o colapso mecânico dos corpos de prova plasticamente deformados, observado pela perda da resposta mecânica no DMA, ocorreu em temperaturas muito baixas quando comparado com amostras não deformadas. Em alguns casos, chegou-se até mesmo abaixo de 100°C, enquanto que o valor típico para amostras não deformadas está ao redor de 154°C, na temperatura de amolecimento Vicat, medido pelo método ASTM D1525.

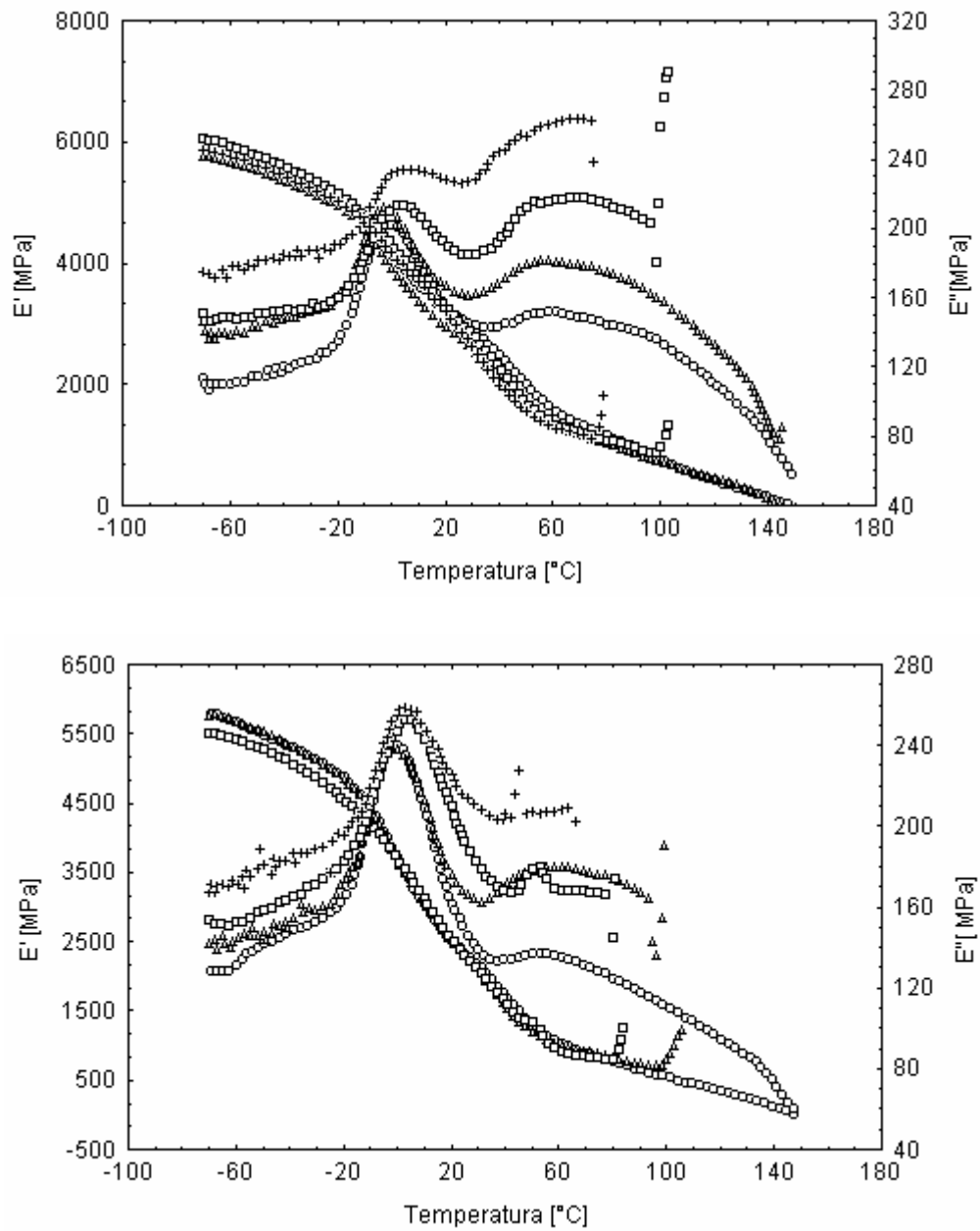


Figura 8.2.12: Curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda, obtidas no DMA, para corpos de prova da amostra H1 (gráfico superior) e H5, deformados plasticamente a 52°C e 1.8 mm/min. Grau de compressão nominal 10.0% (círculo), 25% (triângulo), 45% (quadrado) e 55% (cruzado).

### 8.3 A Relaxação das Tensões

Aklonis e colaboradores [229] desenvolveram modelos que descrevem a relaxação de diversos sistemas poliméricos. O grande desafio neste campo de estudo está na elucidação das diferentes interações intermoleculares que atuam nos movimentos dos segmentos de cadeia. Considerando as proposições até então relatadas, Ngai e Roland [230] apresentaram uma discussão detalhada das relaxações segmentais de diferentes tipos de polímeros, com foco no cooperativismo intermolecular oriundo das interferências estéricas.

De acordo com o modelo de relaxação por acoplamento para polímeros, o atraso nos processos de relaxação segmentais conduz sempre à função de correlação do tipo apresentado por Kohlrausch-Williams-Watts [231]:

$$E(t) = E(0) \exp[-(t/\tau^*)^{1-n}] \quad (\text{Eq. 8.3.1})$$

onde  $\tau^*$  é o tempo de relaxação dependente da temperatura e dado por

$$\tau^* = [(1-n)\omega_c^n \tau_o]^{1/(1-n)} \quad (\text{Eq. 8.3.2})$$

$\tau_o$  é um dos tempos de relaxação de Hall-Helfand. Recentes estudos confirmam a existência do tempo de sobreposição,  $\omega_c^{-1}$ , independente da temperatura para relaxação segmental. O parâmetro  $n$  dimensiona o grau da não exponencialidade da função de relaxação, isto é, a largura da dispersão. É a medida da força das constrições para a relaxação segmental. O parâmetro  $n$ , variando de  $0 \leq n < 1$ , na essência é o parâmetro que determina as interações intermoleculares.

No presente estudo, a relaxação das tensões foi avaliada monitorando-se o decaimento da tensão por dez minutos, após o ensaio da compressão e mantendo-se êmbolo do molde estático na última posição. O comportamento típico observado é relatado na Figura 8.3.1 abaixo.

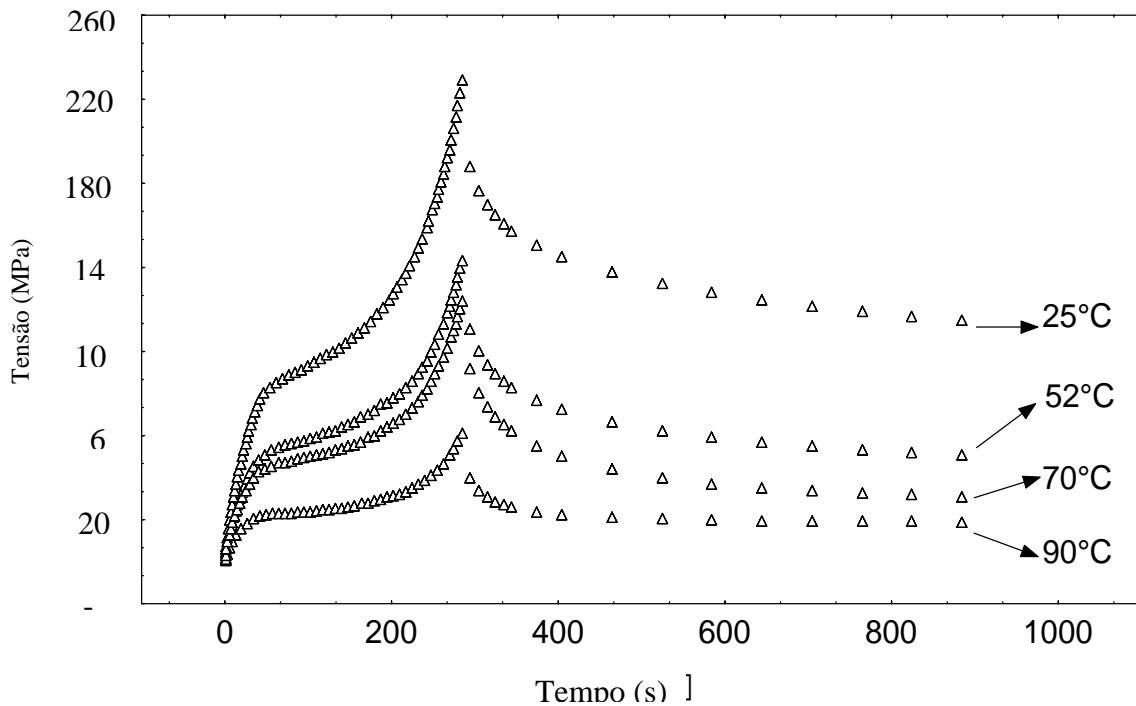


Figura 8.3.1: Curvas de tensão versus tempo para compressões da amostra H5, ensaiada a diferentes temperaturas na velocidade de 1,8 mm/min. O grau de compressão nominal foi de 70% para todos os ensaios.

O decréscimo da tensão de compressão após a parada do êmbolo do molde revela quanto o sistema é suscetível ao alívio das tensões internas acumuladas. A relaxação ocorre de forma aproximadamente exponencial até atingir um 'platô' constante. O 'platô' aqui referido não se trata de um verdadeiro platô, mas sim uma região onde o decaimento da tensão residual é extremamente lento. Para averiguar o estabelecimento deste 'platô', o parâmetro  $S$  foi definido aqui como sendo  $S = [\sigma_0 - \sigma_{10}] / \sigma_0$ , onde  $\sigma_0$  e  $\sigma_{10}$  são as tensões no momento da parada da compressão e após 10 min de relaxação, respectivamente. O parâmetro  $S$  aumentou à medida que a temperatura de processamento foi elevada, como mostra a Figura 8.3.2. Naturalmente, a relaxação das tensões é favorecida com a temperatura, porque o volume livre no material é maior, o qual reduz a energia de ativação requerida para a reptação dos segmentos de cadeia [138]. Valores altos do parâmetro  $S$  também foram encontrados para altas deformações. Neste caso, a memória do material, correlacionada com a resposta reversível, é bastante

reduzida pelo elevado grau de modificação da morfologia interna. A memória elástica do material provém principalmente da fase cristalina do material. Para baixas deformações, as esferulitas não são fortemente danificadas e, por isso, o parâmetro S é baixo. Por exemplo, para deformações até 3%, onde não é observada a deformação plástica, o valor encontrado para o parâmetro S foi zero. Para deformações maiores, onde ocorre a destruição das esferulitas, é inevitável a diminuição da memória do material. Isto pôde ser acompanhado visualmente durante a deformação plástica, com o sucessivo aumento da transparência do corpo de prova.

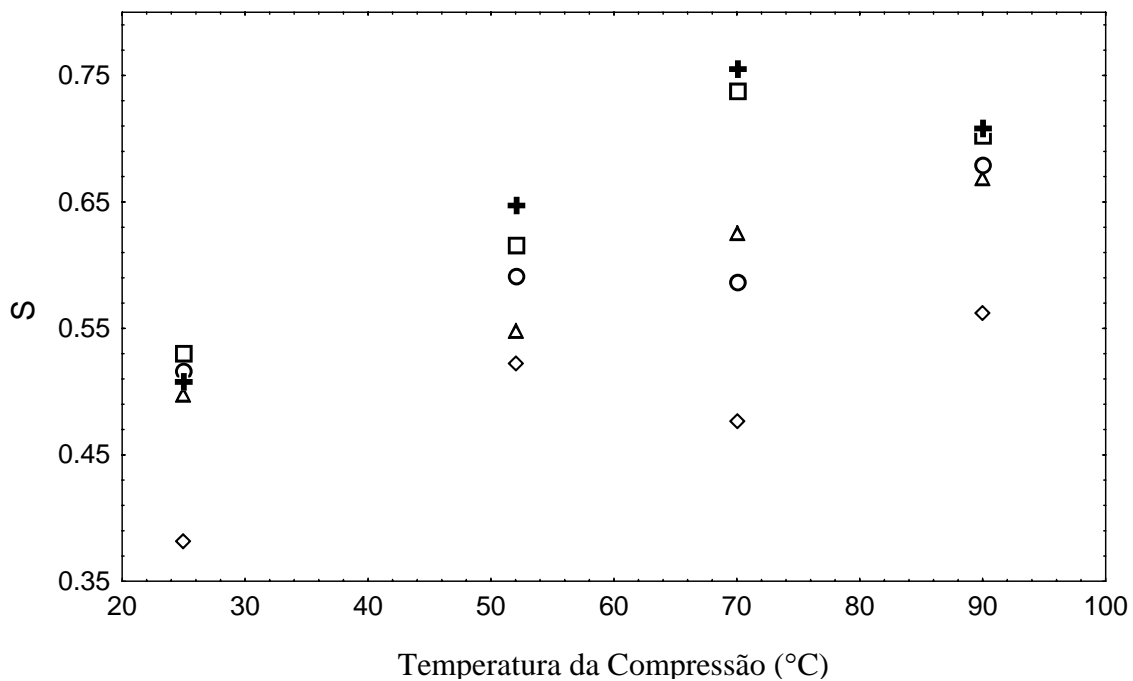


Figura 8.3.2: Valores do parâmetro S para a amostra H5, deformada a 1,8 mm/min e a diferentes temperaturas. O grau de compressão foi de 10% (losango), 25% (triângulo), 45% (círculo), 55% (quadrado) e 70% (cruzado).

De uma forma geral, amostras de peso molecular mais elevado apresentaram maior valor de S, provavelmente devido à menor cristalinidade.

Intrigantemente, o valor de S decresceu para deformações muito elevadas, promovidas a temperaturas altas como 90°C, invertendo uma lógica até então estabelecida. O fenômeno foi saliente em testes comparativos conduzidos até a

uma tensão máxima constante, como relata a Figura 8.3.3. Na discussão sobre estrutura por difração de raios-x, foi sugerido que nas altas deformações, a seletividade da destruição cristalina com a deformação plástica conduziria a um material com cristalitos mais perfeitos, inseridos numa fase amorfa altamente orientada. E esta morfologia poderia auxiliar na maior resposta elástica do material, juntamente com as considerações apresentadas a seguir.

Fazendo uma análise da Figura 8.3.3, pode-se observar que a história deformacional sofrida pelos corpos de prova mudou drasticamente quando a temperatura de compressão foi alterada, embora a história mecânica tenha sido exatamente a mesma para todas as amostras. A baixas temperaturas de processamento, somente uma pequena deformação é observada. Então, a morfologia não é drasticamente afetada. Logo, a tensão residual do 'platô' que se estabelece na etapa da relaxação assume um nível elevado, mais próximo da última tensão de compressão,  $\sigma_0$ . À medida que a temperatura do processamento aumenta, o material flui mais facilmente e sofre maior deformação. Esta maior susceptibilidade à deformação devido ao maior volume livre no material, também promove a maior relaxação das tensões, estabelecendo um 'platô' de tensões residuais num nível mais baixo, numa posição mais distante do  $\sigma_0$ . A Figura 8.3.3 apresenta um fato bastante interessante do ponto de vista tecnológico pois, alterando somente a temperatura de processamento, altera-se drasticamente a história mecânica e a morfologia do material plasticamente deformado. Por conseqüência, alteram-se também as propriedades do polímero [232-237]. Desta forma, o controle das propriedades finais da peça processada por deformação plástica seria realizado pelo ajuste dos parâmetros de processamento.

A progressiva fragmentação das esferulitas com o fluxo plástico confere o menor nível de tensões residuais. Porém, para graus de compressão extremamente elevados, especialmente quando se atinge a terceira região de deformação na curva de tensão-deformação, ocorre a inversão da posição do 'platô', elevando-se novamente. Na Figura 8.3.4, as tensões residuais medidas após 10 minutos de relaxação estão apresentadas em função da temperatura de



processamento para amostras de diferentes pesos moleculares. Se uma análise criteriosa é realizada nestes, a tensão residual eleva-se quando a deformação atinge a terceira região da curva de tensão-deformação. É sugerido na literatura [30] que com a deformação plástica os fragmentos lamelares regeneram suas dimensões longitudinais originais, formando novamente a estrutura alternada de fase amorfa - lamela cristalina. Este mecanismo foi relatado para o polietileno em razões de compressão bastante elevadas. Neste caso, o vetor normal das lamelas regeneradas toma a direção do fluxo. Esta nova estrutura morfológica responderia com maior resistência ao fluxo. Não somente isto, mas também recuperaria as propriedades elásticas. A consequência disto seria o aumento nas tensões residuais, conforme observado nos experimentos. Por outro lado, investigações como de Pluta et. al. [228] não relatam nenhuma ocorrência de regeneração lamelar para altos graus de deformação plástica no polipropileno. E nem no presente estudo foi observado uma indicação neste sentido. Todavia, coalescência de bandas de deformação foram relatadas em experimentos de tração com  $\beta$ -iPP [180].

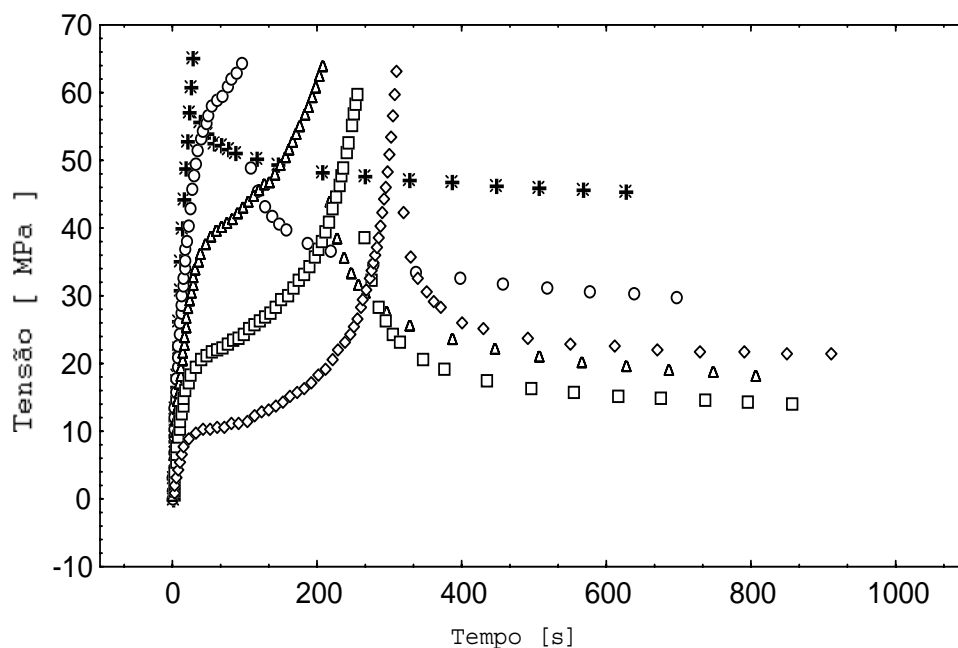


Figura 8.3.3: Curvas de tensão-tempo de compressão para corpos de prova da amostra H5, ensaiadas a 1,8 mm/min e até a uma tensão de ~64 MPa. Da esquerda para direita, correspondem aos ensaios realizados a 25°C, 52°C, 70°C, 90°C e 110°C. Após o pico, os pontos correspondem ao decaimento da tensão durante a relaxação.

Uma vez que o fenômeno da elevação da tensão residual ocorre na prática, uma explicação razoável seria a sinterização dos fragmentos sólidos, ocasionados pela temperatura de processamento relativamente alta e pela alta pressão de compressão, aliada à migração da fase amorfa para regiões fora dos agregados cristalinos. De uma forma ou outra, esta resposta peculiar do iPP na deformação plástica conduzida a temperaturas razoavelmente altas significa uma modificação notória da morfologia, além da fragmentação dos agregados cristalinos até então discutidos. Para isto requer uma investigação mais minuciosa do fenômeno.

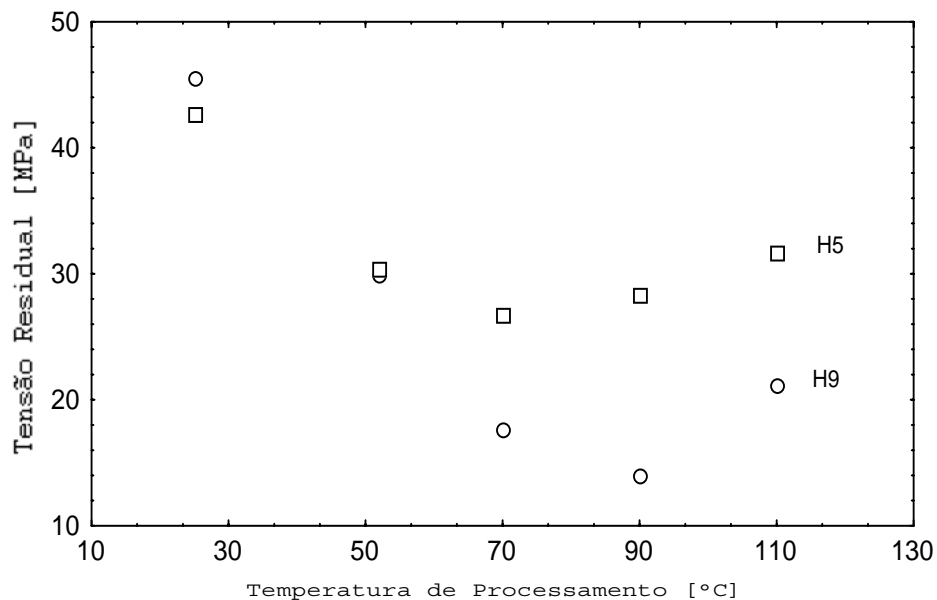


Figura 8.3.4: Tensão residual tomada a 10 minutos de tempo de relaxação para diversas temperaturas de processamento, mas mesma tensão máxima de compressão e mesma taxa de compressão.

Williams e Watts [231,237-241] desenvolveram uma função de decaimento empírico, a qual foi usado para predizer os eventos de relaxação observados em ensaios dielétricos de polímeros amorfos. Conforme visto anteriormente, a equação básica [231]  $\sigma(t) = \exp -(t/\tau_0)^\beta$ , depende do tempo de relaxação característico,  $\tau_0$ , e do fator  $\beta$ . Embora o modelo tenha sido utilizado para testes dinâmicos, foi aplicado no presente estudo para o decaimento da tensão após o ensaio da compressão. As diversas tentativas para descrever o processo de

relaxação com esta equação apresentaram resultados razoáveis, mas o coeficiente de correlação,  $r^2$ , não superou muito o valor de 0,97. Portanto, a equação foi modificada para a seguinte forma:

$$\sigma(t) = \exp -(t/\tau_{01})^{\beta_1} + \exp -(t/\tau_{02})^{\beta_2} + \dots \quad (\text{Eq. 8.3.3})$$

O uso de pelo menos 2 termos da equação 8.3.3 revelou ser muito melhor para a descrição do processo de relaxação, com  $r^2$  atingindo valores de 0,99. Na Tabela 8.3.1, está apresentada a relação entre o número de termos da equação 8.3.3, utilizados na descrição da relaxação e o coeficiente de correlação obtido.

Tabela 8.3.1: Termos da equação 8.3.3 utilizados na descrição da relaxação e o coeficiente de correlação,  $r^2$  obtido.

Amostra	Temperatura de Processamento (°C)	Taxa de Compressão (mm/min)	Grau de Compressão	$r^2$				
				1 termo	2 termos	3 termos	4 termos	5 termos
H5	110	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.924	1.000	0.981	0.974	0.981
H5	90	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.946	0.950	0.949	0.946	0.946
H5	70	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.969	0.991	0.969	0.976	0.972
H5	52	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.975	1.000	1.000	1.000	1.000
H5	25	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.986	1.000	1.000	0.998	0.989
H9	25	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.986	1.000	1.000	1.000	1.000
H9	52	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.983	1.000	1.000	1.000	1.000
H9	70	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.971	1.000	0.997	0.997	0.998
H9	90	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.947	1.000	0.987	0.982	0.963
H9	110	1.8	$\tau_{m\acute{a}x} = 77.5$ MPa	0.929	1.000	1.000	1.000	1.000
H5	52	1.8	10%	0.967	1.000			
H5	52	1.8	25%		1.000			
H5	52	1.8	45%		1.000			
H5	52	1.8	55%		1.000			
H5	52	1.8	70%		1.000			
H5	90	1.8	10%		1.000			
H5	90	1.8	25%		1.000			
H5	90	1.8	45%		0.999			
H5	90	1.8	55%		1.000			
H5	90	1.8	70%		1.000			
H5	90	1.8	82%		0.999			
H5	25	1.8	10%	0.980	1.000			
H5	25	1.8	25%	0.979	1.000			
H5	25	1.8	45%	0.981	1.000			
H5	25	1.8	55%	0.981	1.000			
H5	25	1.8	70%	0.985	1.000			

A Tabela 8.3.1 demonstra que o modelo é suficientemente bom para prever a presença de pelo menos dois principais processos de relaxação bastante distintos. Estes dois processos podem ser atribuídos à relaxação da fase amorfa e à relaxação intracristalina [133], conforme discutido anteriormente. Na maioria dos

casos, nos dois termos da equação, o valores de  $\tau_0$  foram da mesma ordem de grandeza até razões de compressão na ordem de 10%, indicando que um único processo de relaxação foi majoritário. À medida que a deformação se processou para graus mais elevados, um dos valores de  $\tau_0$  tornou-se muito baixo, enquanto que o outro, muito alto, indicando que houve destruição da ordem morfológica original e suas interações.

A proporção da fase amorfa torna-se maior à medida que evolui a deformação plástica, mas esta também se torna mais orientada e estirada devido ao fluxo do material. Por outro lado, a cristalinidade do material também decresce. Do ponto de vista morfológico, a destruição das esferulitas deve ser entendido como uma drástica mudança no tamanho das partículas sólidas para pequenos fragmentos lamelares, além da superação da energia coesiva interlamelar. Estes fragmentos lamelares, provavelmente, estão altamente tensionados nas suas superfícies onde há participação dos segmentos amorfos alinhados na direção do fluxo. A destruição das esferulitas em si não provoca descontinuidades abruptas na cristalinidade do material, conforme visto pelos métodos de densimetria e calorimetria. Porém, é plausível sugerir que a exposição de maior superfície cristalina ao efeito do fluxo plástico, deve provocar mais facilmente tensionamentos dentro da estrutura sólida. A relaxação destas tensões intercristalinas, então, poderia tornar-se mais realçada.

Considerando estas possibilidades, um dos termos da equação 8.3.3 poderia ser, então, atribuída à relaxação da fase sólida. Neste caso, a relaxação das tensões não poderia ser referida somente à energia elástica interna armazenada na estrutura cristalina, mas também às tensões localizadas na interface entre a partícula sólida e a matriz amorfa. Uma vez que um abrupto decréscimo no valor de  $[\tau_0]_2$  ocorre em torno de 10% de compressão, como nos exemplos da Tabela 8.3.2, é plausível sugerir que a ruptura das esferulitas está ao redor deste ponto de deformação.

Tabela 8.3.2: Exemplos de valores de  $\tau_0$  e  $\beta$ , obtidos para a equação 8.3.3 de 2 termos.

<i>Amostra</i>	<i>RC (%)</i>	<i>TC (°C)</i>	$[\tau_0]_1$	$\beta_1$	$[\tau_0]_2$	$\beta_2$
H5	09.53	25	855	0.08	721	0.08
H5	23.37	25	8079	0.32	0.69	0.30
H5	44.44	25	7022	0.30	0.52	0.24
H5	55.90	25	5001	0.30	0.64	0.24
H5	63.43	25	1753	0.20	1.20	0.10
H9	10.49	52	282.7	0.12	198.1	0.11
H9	24.61	52	6691	0.09	18.6	0.23
H9	45.52	52	9676	0.07	23.2	0.28
H9	57.09	52	1223	0.17	9.07	0.29
H9	64.43	52	212.6	0.10	38.5	0.33
H5	10.14	52	11769	0.24	1.67	0.31
H5	45.31	52	5889	0.20	2.3	0.24
H5	56.73	52	3888	0.13	10.9	0.26
H5	64.58	52	475	0.09	37	0.30
H2	12.40	52	21507	0.27	0.33	0.22
H2	24.11	52	10309	0.31	0.48	0.25
H2	45.25	52	3317	0.33	2.12	0.46
H2	56.54	52	2585	0.31	1.99	0.36
H2	64.03	52	2028	0.34	1.52	0.33

\*Taxa de Compressão 1,8 mm/min; RC = razão de compressão; TC = Temperatura de compressão.

Para a maioria dos casos, foi verificada a diminuição do valor do parâmetro  $\tau_0$  principal,  $[\tau_0]_2$ , à medida que o grau de compressão foi elevada. Deformações cisalhantes mais altas envolvem tensões mais elevadas e resultam num processo de relaxação mais rápida. Este é o comportamento típico dos fluidos [160]. As curvas da Figura 8.3.5 relatam o decaimento relativo das tensões da amostra H5 após a compressão. É importante observar que para compressões elevadas, a relaxação das tensões residuais atinge um patamar mais baixo. A menor cristalinidade resultante pode contribuir para esta resposta, conforme discutido anteriormente.

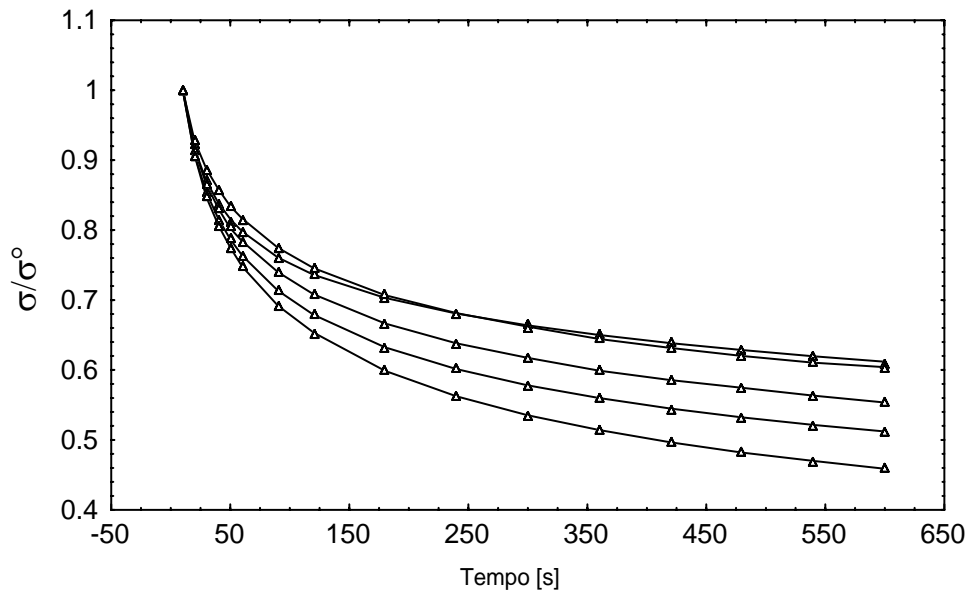


Figura 8.3.5: Curvas de decaimento relativo da tensão para a amostra H5, obtida após a parada da compressão. Os triângulos são os pontos experimentais e as linhas correspondem à função de relaxação do modelo de Williams-Watts com dois termos, eq. 8.3.3. Os graus de compressão são respectivamente, de cima para baixo, 10,14 %, 24,26%, 45,31%, 56,73% e 64,58% .

A temperatura de processamento e o peso molecular da amostra também influenciam fortemente no decaimento da tensão. Os efeitos estão exemplificados nas Figuras 8.3.6 e 8.3.7, onde encontram-se plotadas as tensões na etapa de relaxação, relativas à  $\sigma_0$ , isto é, à tensão do último ponto de compressão. A temperatura aumenta o volume livre do sistema e permite relaxação dos segmentos de cadeia de forma menos constringida, resultando numa relaxação mais rápida das tensões. Por este raciocínio, o peso molecular agiria no sentido inverso. Contudo, mesmo que os pesos moleculares mais altos tenham um número elevado de entrelaçamentos e, possivelmente, um número elevado de ligações interlamelares, a retenção da tensão residual do material plasticamente deformado foi menor, comparado com amostras de mais baixo peso molecular. Uma possível explicação para o fato pode ser a maior capacidade de fragmentação dos cristalitos no sistema onde o meio amorfo é muito viscoso. Adicionalmente, a morfologia original das amostras de alto peso molecular já apresenta esferulitas menores. Os sólidos, fragmentando-se em partículas muito

pequenas perdem as habilidades de ancoragem mecânica e degeneram a memória do material.

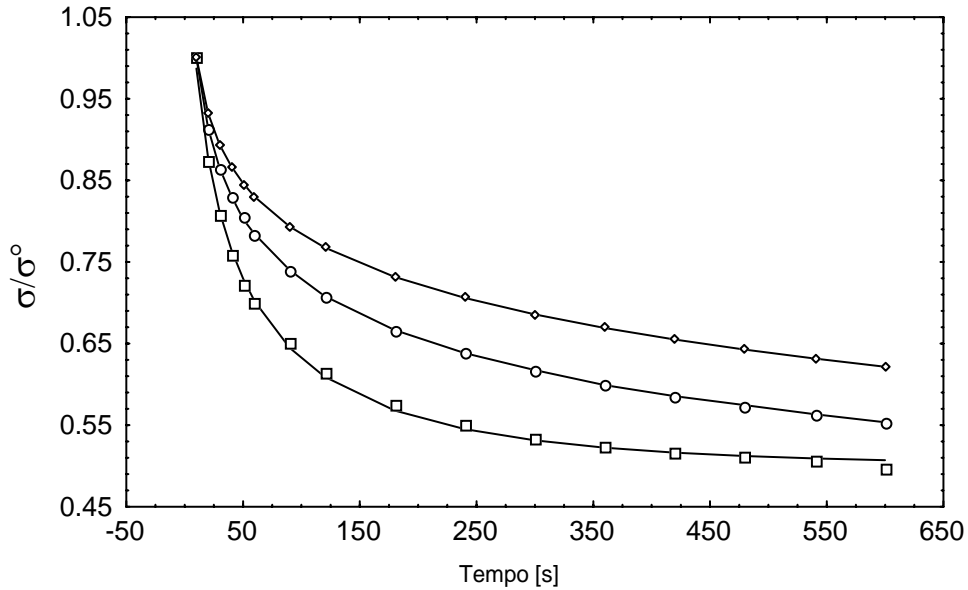


Figura 8.3.6: Curvas de decaimento relativo da tensão. Amostra H5 ensaiada até 45% de compressão nominal, a 1,8 mm/min e temperaturas de 25°C, 52°C e 90°C, da curva superior para inferior. As linhas foram geradas pela eq. 8.3.3 com dois termos, enquanto que os pontos são os dados experimentais.

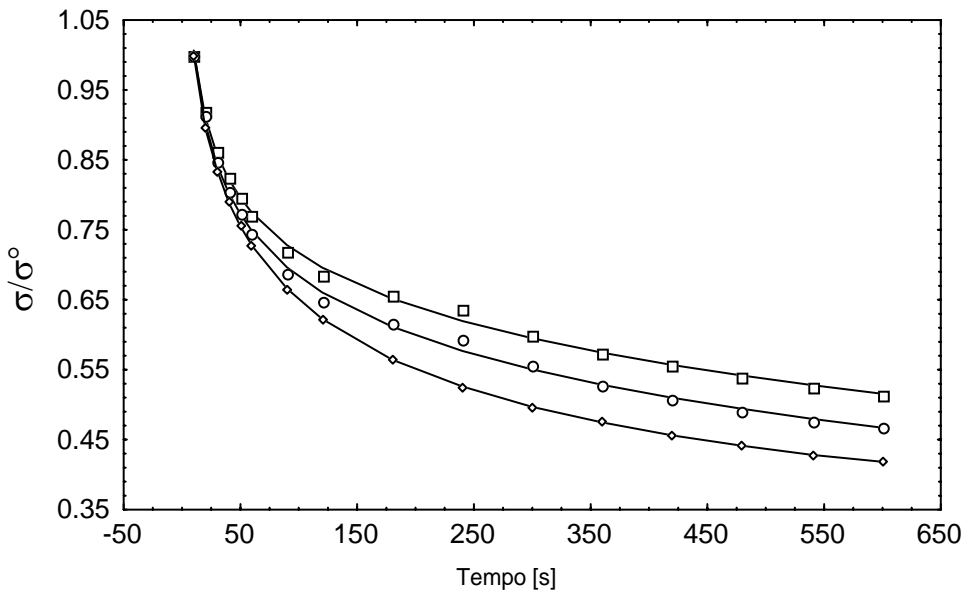


Figura 8.3.7: Curva de decaimento relativo da tensão. Amostras H2, H6 e H9, respectivamente, da curva superior para inferior. Compressão a 1,8 mm/min e 52°C, até 70% de deformação nominal. As linhas foram geradas pela eq. 8.3.3 com dois termos, enquanto que os pontos são os dados experimentais.

#### **8.4 Comportamento Térmico do iPP Plasticamente Deformado**

Os termogramas de DSC do primeiro aquecimento reportados nas Figuras 8.4.1 e 8.4.2 confirmam a sucessiva redução da fração cristalina do material com a deformação plástica. O calor de fusão tornou-se cada vez menor com o aumento do grau de compressão. Contudo, vale observar que a assimetria da endoterma de fusão, observada no termograma do corpo de prova não deformado, tornou-se cada vez menor com o aumento do grau de deformação. Para todos os casos estudados, o pico de fusão permaneceu constante na ordem de 165°C - 166°C. A fração da endoterma acima do pico de fusão também não apresentou modificações significativas para diversos níveis de compressão, isto é, no que se refere à temperatura final da endoterma. As mudanças majoritárias na entalpia de fusão ocorreram, de fato, em temperaturas que antecedem o pico de fusão. Os termogramas relatam, portanto, que a destruição cristalina obedeceu a uma certa seletividade.

Embora o fenômeno seja claramente visível nos termogramas, foi utilizado um artifício na tentativa de quantificar o efeito. Na Figura 8.4.3, o parâmetro  $Q_p/Q_t$  expressa a razão entre o calor parcial endotérmico até 148°C e o calor total da endoterma. A temperatura de 148°C foi escolhido arbitrariamente, mas buscando exatamente a região de temperatura a qual o efeito tornou-se bastante discernível. Isto garante, por exemplo, que pequenos erros no cálculo das entalpias não afete as interpretações dos fenômenos. O uso da temperatura do pico não forneceu bons resultados por diluir demasiadamente o fenômeno. O valor estável para a razão  $Q_p/Q_t$  coincidiu aproximadamente com o início do decréscimo significativo da densidade na Figura 8.2.1. Então, pode-se sugerir que mudanças morfológicas de redução efetiva da cristalinidade ocorrem deste ponto em diante a nível lamelar, como um passo subsequente à fragmentação das esferulitas. O gráfico, que expressa a quantidade relativa dos cristais defeituosos e cristalitos que sofrem transformação polimórfica como a forma  $\beta$ , reporta o desaparecimento preferencial destas espécies com a compressão.



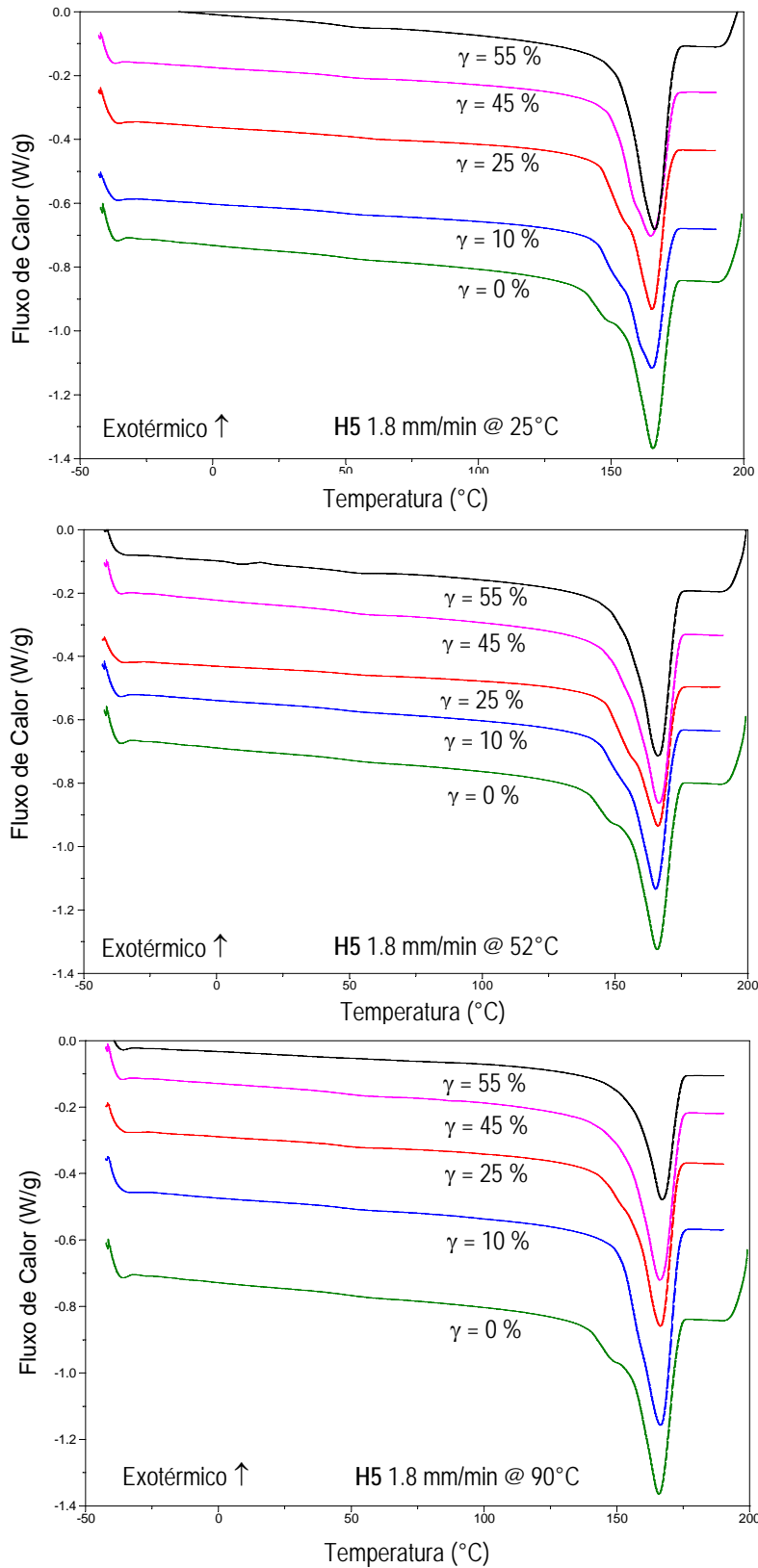


Figura 8.4.1: Termogramas de DSC dos corpos de prova da amostra H5 plasticamente deformados nas condições indicadas e a diferentes graus de compressão ( $\gamma$ ): 10%, 25%, 45% e 55%. Os termogramas estão com as linhas de base deslocadas entre si.

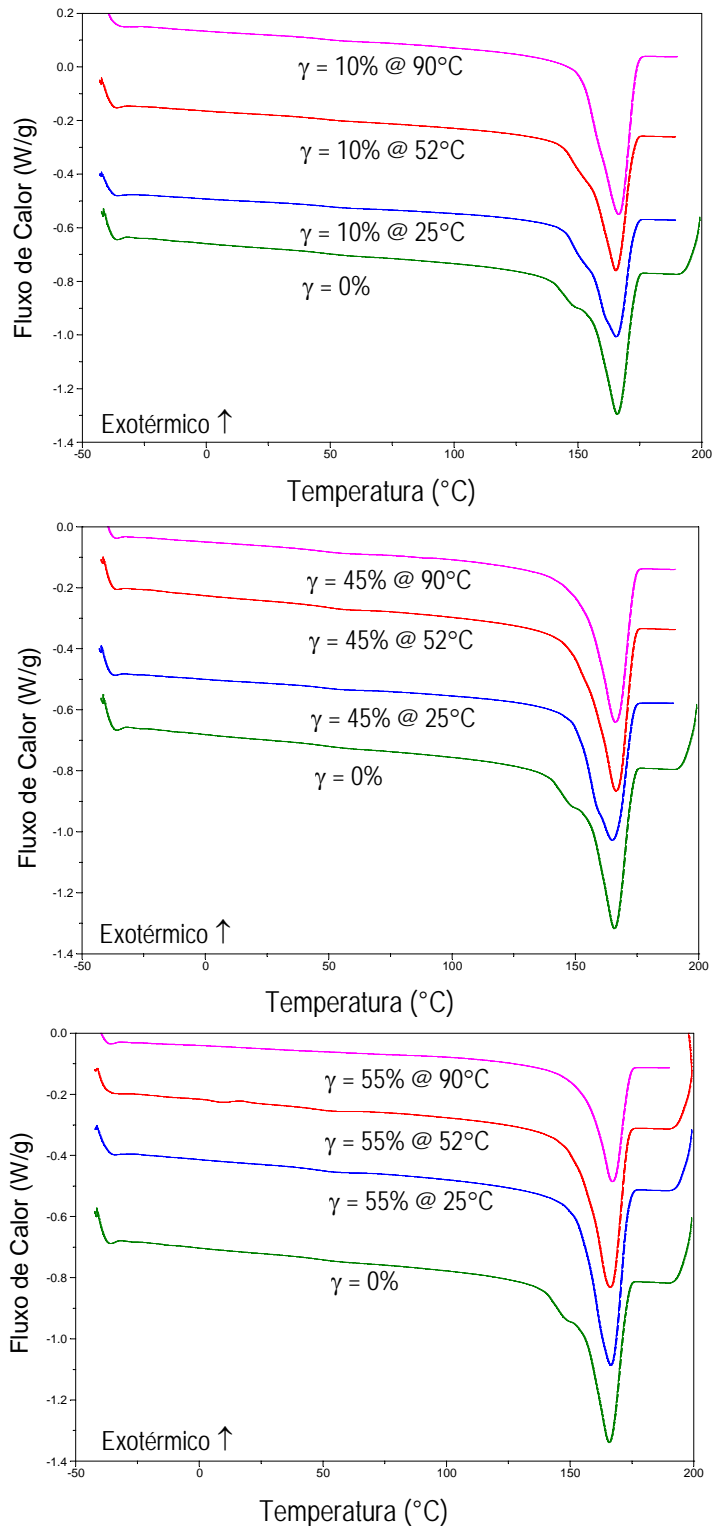


Figura 8.4.2: Termogramas de DSC dos corpos de prova da amostra H5 plasticamente deformados a 1.8 mm/min, nos graus de compressão ( $\gamma$ ) e nas temperaturas indicadas. Os termogramas estão com as linhas de base deslocadas entre si.

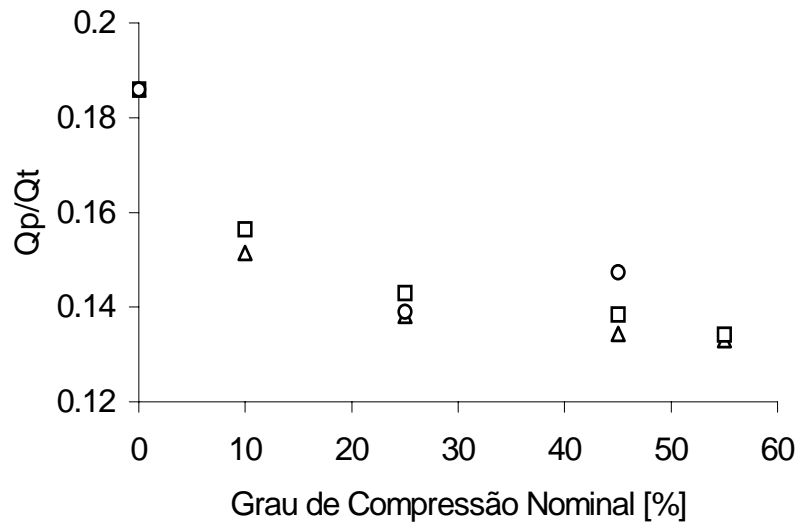


Figura 8.4.3: Razão da entalpia de fusão,  $Q_p/Q_t$ , obtido pela razão entre o calor endotérmico envolvido até 148°C e o calor total absorvido na fusão. Análise da amostra H5, deformada plasticamente a 25°C (triângulo), a 52°C (quadrado) e a 90°C (círculo) e a uma taxa de compressão de 1,8 mm/min.

Ao analisar criteriosamente os termogramas da Figura 8.4.2., esta aniquilação preferencial dos cristalitos de menor perfeição ou de estado polimórfico menos estável, é favorecida com o aumento da temperatura de deformação plástica.

Conforme discutido anteriormente, outra importante característica do PP plasticamente deformado é o realce da transição  $T_{\alpha_c}$  com a compressão. Termicamente, é observável pelos termogramas não reversíveis de MDSC na Figura 8.4.4. É de conhecimento que o fluxo de calor num termograma de calorimetria de varredura diferencial pode ser expresso da seguinte forma [242]:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (\text{Eq. 8.4.1})$$

O termo  $\frac{dQ}{dt}$  é o fluxo total de calor,  $C_p$ , a capacidade calorífica,  $\beta$ , a taxa de aquecimento e  $f(T, t)$ , o fluxo de calor proveniente dos processos cinéticos, dependente da temperatura e do tempo.

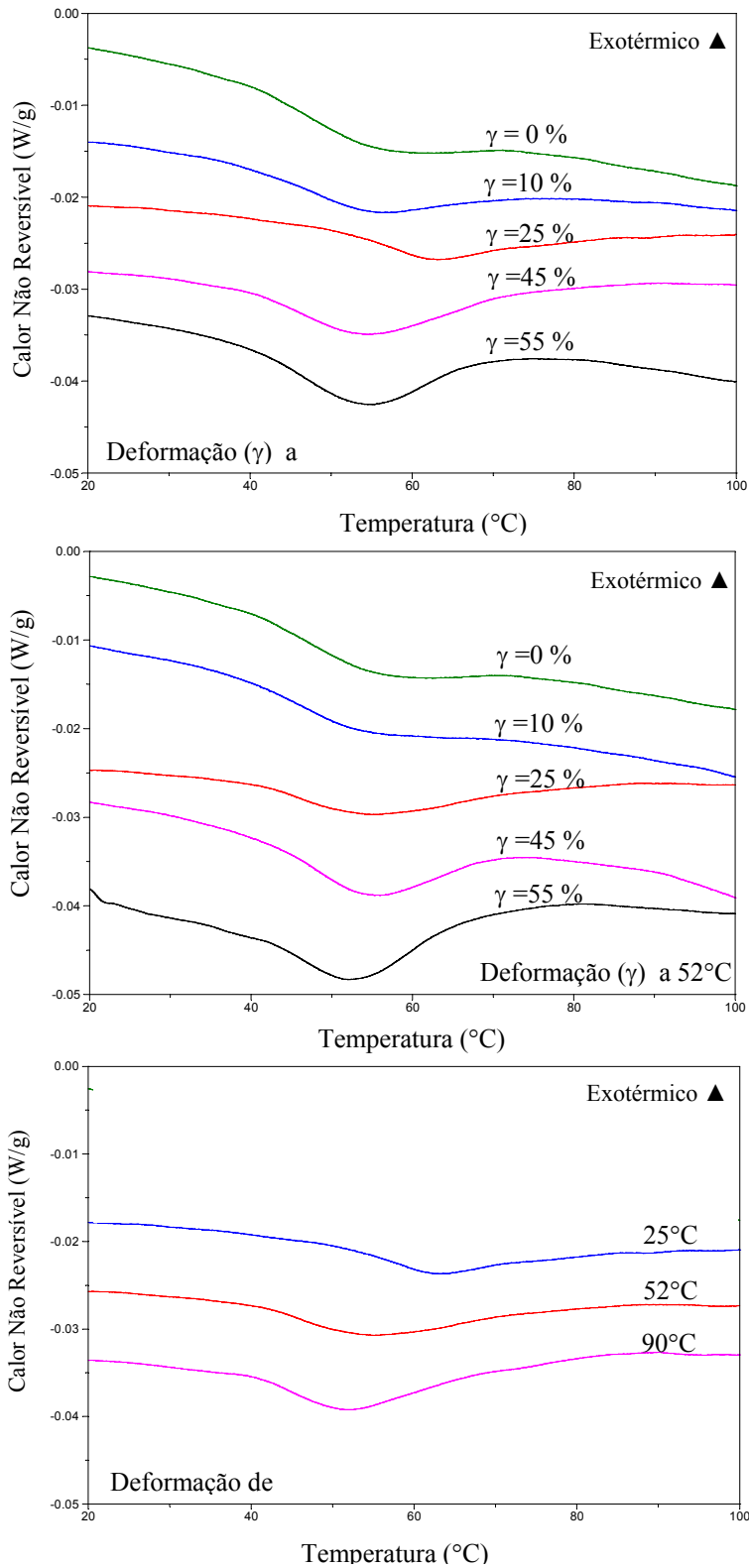


Figura 8.4.4: Termogramas MDSC de calor não reversível, obtidas por aquecimento modulado dos corpos de prova plasticamente deformados da amostra H5. A deformação foi realizada a uma taxa de 1,8 mm/min, nas temperaturas e graus de compressão indicados nos gráficos. As linhas de base dos termogramas estão deslocadas entre si nos gráficos.

A componente irreversível,  $f(T,t)$ , relaciona-se com os eventos térmicos, que tem como origem o afastamento do estado de equilíbrio termodinâmico do material. Assim, eventos térmicos deste tipo são realçados com drásticas modificações morfológicas como a deformação plástica.

O caráter endotérmico da transição observada ao redor de 60°C, e realçada com o aumento do grau de deformação plástica, sugere uma espécie de fusão ou desordenação dos segmentos de cadeia pertencentes à camada de baixa ordenação e correlaciona-se com a transição  $T_{\alpha_c}$  observada nas análises dinâmico - mecânicas. Dada a magnitude do calor envolvido nesta transição, poderia também ser esperado um comportamento exotérmico devido à energia friccional produzida pela relaxação dos segmentos de cadeia amorfos altamente orientados, conduzindo ao conseqüente aumento de entropia. Novamente, este fenômeno térmico suporta a discussão anterior sobre o espessamento com a deformação plástica da camada frouxamente ordenada, localizada entre a fase amorfa e as lamelas altamente cristalinas, representadas esquematicamente na Figura 8.2.5. Esta resposta térmica, portanto, está de acordo com os dados obtidos no DMA.

Se a transição nas temperaturas próximas a 60°C representar modificação morfológica em que se altera a ordem, ou a quantidade da ordem cristalina, espera-se também uma alteração no perfil da curva de densidade com a temperatura. Isto foi constatado nos ensaios de PVT da Figura 8.4.5, onde se verifica uma perturbação nas curvas de densidade na região de 60°C para a amostra H1 deformada plasticamente. Esta perturbação não foi verificada em amostras não deformadas.

A temperatura de fusão da fase cristalina remanescente permanece inalterada entre 160°C e 170°C, confirmando os dados de DSC.

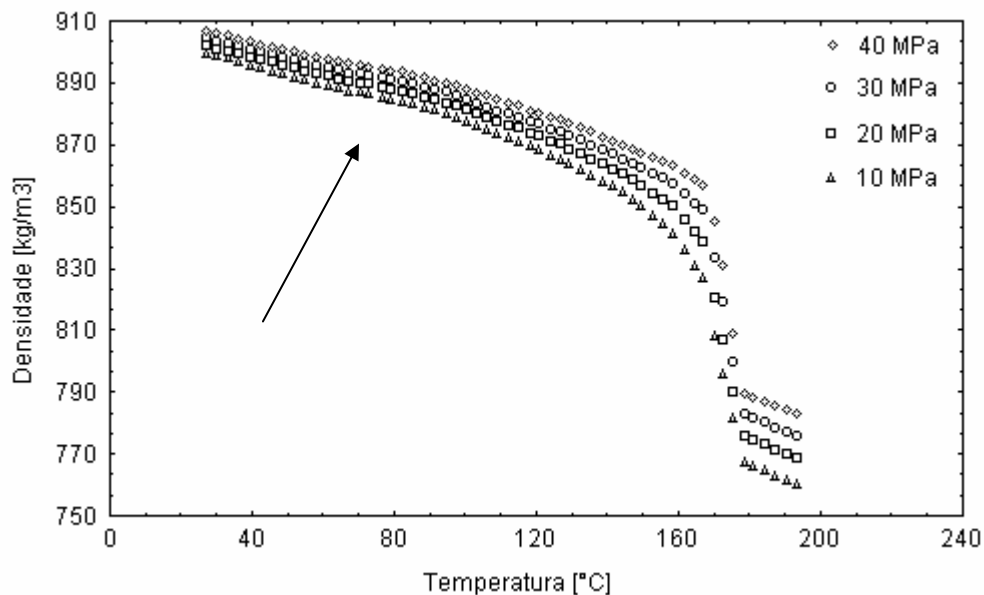


Figura 8.4.5: Gráfico da variação de densidade com a temperatura da amostra H1, deformada plasticamente a 1,8 mm/min e 25°C, obtida no ensaio de PVT nas pressões indicadas.

### 8.5 Abordagem Teórica do Estado Termodinâmico de Não-Equilíbrio

A observação dos processos de relaxação de diversos materiais poliméricos semicristalinos plasticamente deformados permitiu que Samios e colaboradores [38,40] elaborassem um modelo teórico que descreve o comportamento dos parâmetros termodinâmicos nos materiais não relaxados.

O modelo envolve a perturbação termodinâmica expressa nas formas das temperaturas características de Einstein-Debye-Brillouin no estado de equilíbrio,  $\theta_D$ , e no estado imediatamente após a perturbação térmica ou mecânica,  $\theta_d$ . Isto é, o modelo é baseado na análise do espectro da função de distribuição dos fônons de Debye. É assumido que o processo de relaxação apresenta o comportamento de Arrhenius [243], envolvendo a energia de ativação ( $E$ ) e o fator de frequência de Arrhenius ( $A$ ). O grau de relaxação que o material plasticamente deformado atinge

depende da ativação deste processo de relaxação, por exemplo, com a temperatura [37].

A deformação plástica do material semicristalino entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão,  $T_m$ , resulta em perturbação do espectro de fônons de Debye e, conseqüentemente, um possível deslocamento das freqüências características. Morfológicamente, esta perturbação pode se refletir como deformação das áreas cristalinas elementares, por exemplo, deformação das esferulitas em outras formas elementares. O material procura a recuperação deste estado através de um processo de relaxação, o qual pode ser acompanhado através da modificação das propriedades termodinâmicas e morfológicas do sistema. Na Figura 8.5.1 tem-se as diferenças de  $C_v$ , capacidade calorífica a volume constante, para diferentes valores de  $\theta_D$ .

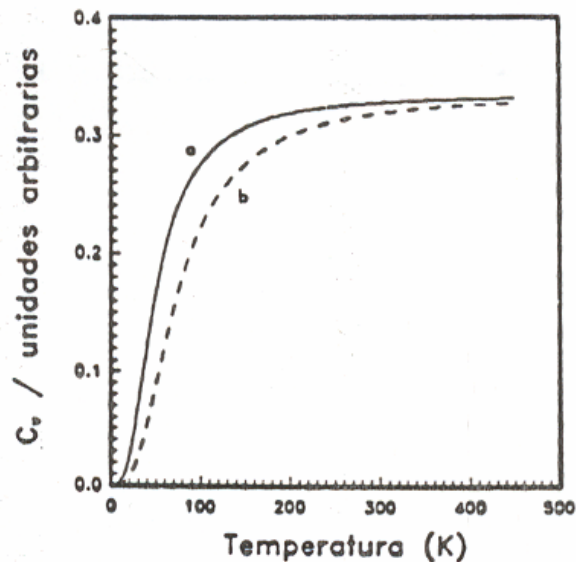


Figura 8.5.1: Comportamento da capacidade térmica  $C_v$  versus temperatura para diferentes valores de  $\theta_D$ :  $(\theta_D)_A < (\theta_D)_B$  [ref. 38].

Demais parâmetros termodinâmicos como entalpia e entropia do sistema também dependendo grau de desordem provocada pela perturbação [244,245]. A base da descrição teórica para materiais puramente cristalinos foi desenvolvida por Einstein, Debye e Brillouin [246]. A relaxação estrutural em polímeros amorfos

foi descrito por Kovacs, Aklonis e colaboradores [247] através de uma função de distribuição dos tempos de relaxação. O problema foi analisado também por outros autores em termos da função de Williams-Watts [231].

É conhecido que quando um polímero semicristalino é deformado mecanicamente, um aumento significativo de temperatura pode ocorrer [248]. No entanto, nem toda a energia mecânica da deformação plástica é convertida em aquecimento interno [249]. Parte da energia mecânica torna-se em 'energia armazenada', a qual é destinada à modificação da ordem interna do material. Esta modificação traz como consequência mudança no volume e na capacidade calorífica produzindo um estado termodinamicamente de não-equilíbrio.

A comparação entre polímeros amorfos e semicristalinos demonstra que os amorfos são caracterizados pela relaxação estrutural na região da T<sub>g</sub>, enquanto que os materiais semicristalinos envolvem processos relacionados à fusão, recristalização e nova fusão entre T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub>, conforme já discutido anteriormente. Os processos de relaxação dos materiais semicristalinos envolvem mudanças na estrutura morfológica além da relaxação estrutural, enquanto que os polímeros amorfos envolvem somente a relaxação estrutural. Os processos de relaxação em sistemas amorfos são normalmente observados após a perturbação por superesfriamento térmico. Os materiais semicristalinos, por perturbação térmica ou deformação plástica irreversível.

Chow [250] descreveu a relaxação estrutural nos polímeros amorfos por meio de um modelo teórico que envolvia o parâmetro  $\delta$ , o qual mede o desvio em relação ao equilíbrio. A mudança do volume isobárico  $\delta$  foi definido como  $(v - v_\infty)/v_\infty$ , onde  $v$  e  $v_\infty$  são os valores do volume instantâneo e de equilíbrio, respectivamente. Considerando o volume como um parâmetro de relaxação, a seguinte equação fundamental pode ser usada:

$$\frac{d\delta_i}{dt} = \frac{\delta_i}{\tau_i} - \Delta\alpha_i q \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 8.5.1})$$



Nesta equação,  $\delta_i$  é a i-ésima fração de  $\delta$ ,  $t$  é o tempo,  $\Delta\alpha_i$  é a i-ésima contribuição do excesso do coeficiente de expansão térmica do líquido com respeito ao estado vítreo,  $\tau_i$  é o i-ésimo tempo de relaxação,  $q=dT/dt$  é a taxa de aquecimento ou resfriamento, sendo  $T$  a temperatura. No caso relaxação entálpica,  $\delta$  é dado por  $\delta = H - H_\infty$ , onde  $H$  e  $H_\infty$  são valores da entalpia instantânea e de equilíbrio, respectivamente. E  $\Delta\alpha$  é substituído por  $\Delta C_p$ , que é o excesso do calor específico em relação ao estado de equilíbrio. No que se refere ao tempo de relaxação, a função  $\varphi$ , que representa a função de distribuição de Williams-Watts, pode ser usada:

$$\varphi(t, t') = \exp \left[ - \left( \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (\text{Eq. 8.5.2})$$

onde  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) é o parâmetro relacionado com a largura da distribuição dos tempos de relaxação.

Devido às diferenças morfológicas marcantes entre materiais amorfos e semicristalinos, não é adequado utilizar teorias da relaxação estrutural dos polímeros amorfos em polímeros semicristalinos na região entre  $T_g$  e  $T_m$ . Por outro lado, os modelos teóricos para cristais puros auxiliam na elucidação dos fenômenos de fusão e cristalização. Um grande número de estudos relacionados à fusão e cristalização, bem como os processos de decristalização são reportados na literatura [251]. No entanto, a maioria relata estudos de cinética e termodinâmica dos polímeros semicristalinos na região das temperaturas de fusão e cristalização [252]. O comportamento da relaxação entre  $T_g$  e  $T_m$  é ainda inexplorado nos polímeros semicristalinos.

O formalismo matemático apresentado por Chow [250] é utilizado para descrever a relaxação da entalpia ou volume. Já, no caso da fusão, a cristalização e a decristalização foram tratados pela cinética das equações de Avrami e modelos similares [253,138]. O tratamento fenomenológico proposto introduz o

parâmetro  $\xi$ , o qual é relacionado com as temperaturas características de Debye, e é definida como:

$$\xi_j = \frac{\theta_j - \theta_{dj}}{\theta_{Dj} - \theta_{dj}} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad j = 1,2,3 \quad (\text{Eq. 8.5.3})$$

onde,

$\theta_{Dj}$  = temperatura característica de Debye do material semicristalino no estado de equilíbrio;

$\theta_{dj}$  = temperatura característica de Debye do material semicristalino imediatamente após a deformação plástica;

$\theta_j$  = temperatura característica de Debye real durante o processo de relaxação.

O índice  $j$  denota existência de mais de um modo vibracional coletivo. De acordo com Brillouin, existem pelo menos três modos vibracionais coletivos; um longitudinal e dois transversais.

O parâmetro proposto  $\theta_{dj}$  está relacionado à ordem interna do material semicristalino plasticamente deformado, através da equação  $\theta_{dj} = h\nu/k$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $k$ , a constante de Boltzmann e  $\nu$ , a frequência “cut off” característica de Debye para materiais semicristalinos deformados. Durante a deformação do material, a distribuição dos fônons permanece quadrática, mas ocorre mudança do valor de equilíbrio  $\theta_{Dj}$  para  $\theta_{dj}$ . Após a deformação, o valor instantâneo  $\theta_j$  será um parâmetro dependente do tempo e da temperatura. Uma indicação empírica deste fato está reportada na literatura [37], conforme a Figura 8.5.2. A relaxação foi acompanhada pela variação dimensional e verificou-se que o grau de relaxação é dependente da temperatura experimentada pelo material.

A capacidade térmica e o coeficiente de expansão térmica podem ser descritas através do parâmetro  $\theta$ . Deste modo, o modelo proposto não trata o volume e a entalpia como parâmetros independentes, como no caso das teorias de relaxação dos polímeros amorfos, já mencionados anteriormente.

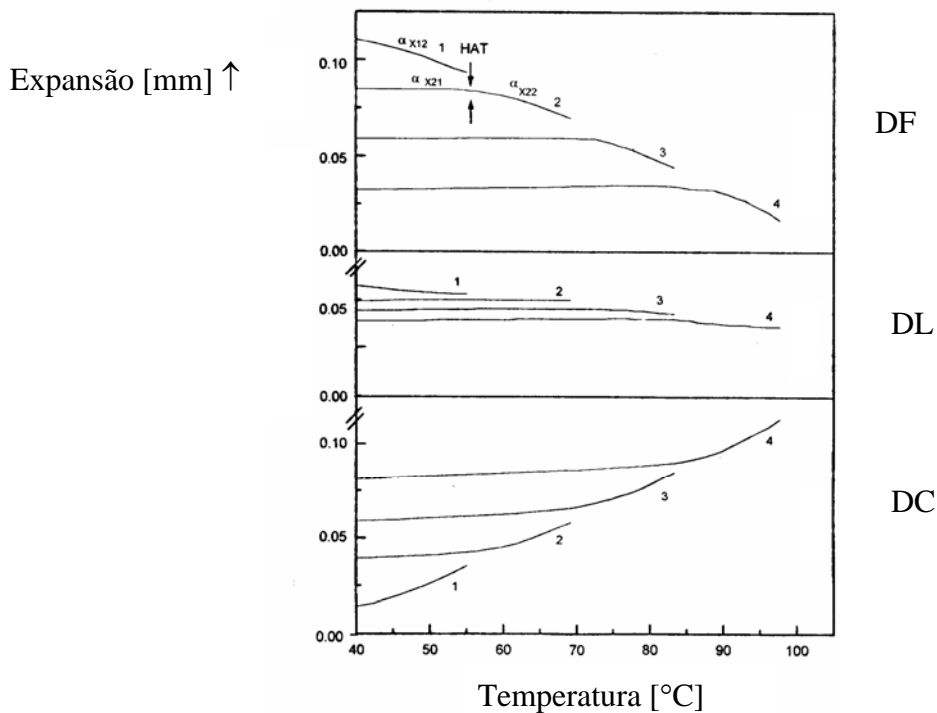


Figura 8.5.2: Relaxação de um corpo de prova de polietileno de alta densidade plasticamente deformado, realizado com aquecimento em 4 estágios, sucessivamente, em temperaturas mais altas a cada estágio. DF, DL e DC indicam as direções de fluxo, lateral e carga do corpo de prova, respectivamente.[Ref. 37]

Para descrever a capacidade térmica dos materiais semicristalinos no estado de equilíbrio, a equação proposta por Brillouin (Eq. 8.5.4) para sistemas não isotrópicos foi utilizada.

$$C_v = 3Nk \sum_{j=1}^3 \left( \frac{T}{\theta_{Dj}} \right)^3 \int_0^{\theta_{Dj}/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (\text{Eq. 8.5.4})$$

Nesta equação, o índice  $j$  representa a distribuição dos fônons de duas ondas transversais e uma longitudinal que caracterizam o sistema. Desta forma, o sistema pode ser caracterizado por três diferentes frequências e, conseqüentemente, três temperaturas características de Debye  $\theta_D$ .

Também tem-se que,

$$\theta_{Dj} = \frac{h \nu_{Dj}}{k} \quad \text{e} \quad x = \frac{h \nu}{k} \quad \text{para } j=1,2,3$$

onde

$\nu_{Dj}$  : freqüências características de Debye,  $j=1,2,3$ ;

$\theta_{Dj}$  : temperaturas características de Debye,  $j=1,2,3$ ;

$h$  : constante de Planck;

$k$  : constante de Boltzmann.

A mesma Eq. 8.5.4 pode descrever a capacidade térmica do material semicristalino imediatamente após a deformação. Neste caso, o parâmetro  $\theta_{Dj}$  deve ser substituído por  $\theta_{dj}$ .

Análises realizadas por DSC em materiais poliméricos semicristalinos, deformados plasticamente por compressão uniaxial a temperaturas compreendidas entre  $T_g$  e  $T_m$ , mostraram maior capacidade térmica que os materiais não deformados. Esta evidência experimental é observada também no modelo proposto, observando-se os resultados de simulação.

Para descrever o comportamento da capacidade térmica durante o processo de relaxação do material semicristalino deformado, foi considerado na Eq. 8.5.5 que a energia interna relacionada aos modos internos coletivos é função do tempo e da temperatura:

$$E = \sum_{j=1}^3 E_j(t, T) \quad (\text{Eq. 8.5.5})$$

Então, a capacidade térmica durante o processo de relaxação pode ser expressa por:

$$C_v = \sum_{j=1}^3 \frac{dE_j}{dT} = \sum_{j=1}^3 \left[ \left( \frac{dE_j(t, T)}{dT} \right)_t + \left( \frac{dE_j(t, T)}{dt} \right)_T \frac{dt}{dT} \right] \quad (\text{Eq. 8.5.6})$$

onde  $E_j$  é o  $j$ -ésimo componente da energia interna do sistema, relacionado ao  $j$ -ésimo modo coletivo de Debye. A Eq. 8.5.6 é uma função geral que descreve a

capacidade térmica do sistema em estado de equilíbrio, não equilíbrio e durante a relaxação.

A componente  $E_j$  da energia interna, de acordo com a teoria de Debye, é dada por:

$$E_j = \int_0^{\nu_j} g(\nu) \left[ \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] d\nu \quad (\text{Eq. 8.5.7})$$

$\nu_j$  é a frequência de “cut off” da distribuição quadrática dos fônons, dependente da temperatura e do tempo. No caso dos modos serem equivalentes entre si ( $\nu_j, \nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_{\text{máx}}$ ) e com uma função quadrática de distribuição das frequências  $g(\nu)$ , a Eq. 8.5.5 toma a forma da Eq. 8.5.8

$$E = 9N \int_0^{\nu_{\text{máx}}} \frac{\nu^2}{\nu_{\text{máx}}^3} \left[ \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] d\nu \quad (\text{Eq. 8.5.8})$$

A equação é transformada para a Eq. 8.5.9:

$$C_v = \frac{dE(t,T)}{dT} + \frac{dE(t,T)}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (\text{Eq. 8.5.9})$$

A introdução do parâmetro  $\theta = \frac{h\nu_{\text{máx}}}{k}$  e da variável  $x = \frac{h\nu}{k}$

permite que a Eq. 8.5.8 possa ser reescrita na forma da Eq. 8.5.10.

$$E = \frac{9Nk}{2} \int_0^\theta \frac{x^3}{\theta^3} dx + 9Nk \int_0^\theta \frac{x^3}{\theta^3} \frac{1}{e^{x/\tau} - 1} dx \quad (\text{Eq. 8.5.10})$$

Considerando as Eqs. 8.5.9 e 8.5.10, e fazendo  $y=x/T$ , obtém-se a Eq. 8.5.11.

$$C_v = 9Nk \left\{ \frac{d\theta}{dT} \left[ \frac{1}{8} - 3 \frac{T^4}{\theta^4} \int_0^{\theta/T} \frac{y^3}{e^y - 1} dy + \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \left( 1 + \frac{d\theta}{dT} \right) \right] + \left[ \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} y^4 e^y (e^y - 1)^{-2} dy \right] \right\} \quad (\text{Eq. 8.5.11})$$

Na Eq. 8.5.11 proposta pelo modelo [38,40], considerando  $\theta$  como função dependente do tempo e da temperatura ( $q=dT/dt$ ; taxa de aquecimento), a expressão permite a descrição do fenômeno da relaxação. A Eq. 8.5.11 inclui dois principais termos: o primeiro é responsável pelo processo da relaxação, enquanto que o segundo reproduz exatamente o caso clássico da equação de Debye para sistemas no estado de equilíbrio.

Esta análise proposta constitui a base fenomenológica para a descrição dos processos de relaxação da entalpia nos materiais semicristalinos deformados. Como se verificou até o momento, a perturbação no sistema semicristalino por deformação plástica não é homogênea. Sendo assim, é presumível que as frequências características de “cut off” (Eq. 8.5.4) do corpo perturbado sejam funções de distribuição. Isto constituiria um refinamento a ser incorporado no modelo proposto na Eq. 8.5.11.

A questão do formalismo da relaxação ou o modelo é tratado aqui, assumindo o comportamento de Arrhenius na relaxação. De acordo com estas considerações, incluídas nas Eqs. 8.5.8, 8.5.9 e 8.5.10, o parâmetro  $\xi_j$ , já introduzido na Eq. 8.5.3, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\xi = \frac{\theta - \theta_d}{\theta_D - \theta_d} \quad (\text{Eq. 8.5.12})$$

Assumindo processos de primeira ordem, a dependência de  $\xi$  com o tempo e temperatura é dada pela Eq. 8.5.13.

$$\frac{d\xi}{dt} = K(1 - \xi) \quad (\text{Eq. 8.5.13})$$

onde K é a constante da taxa de relaxação:

$$K = \frac{1}{\tau} = A e^{-E/kT} \quad (\text{Eq. 8.5.14})$$

Na Eq. 8.5.14,  $\tau$  é o tempo de relaxação característico, A é o fator de frequência de Arrhenius e E é a energia de ativação.

Usando as Eqs. 8.5.12, 8.5.13 e 8.5.14, a equação diferencial que governa a dependência do tempo e da temperatura do parâmetro  $\theta$  é obtido por

$$\frac{d\theta}{dt} = A.e^{-E/kT} (\theta_D - \theta) \quad (\text{Eq. 8.5.15})$$

A integração da Eq. 8.5.15 produz a Eq. 8.5.16, a qual fornece o valor real de  $\theta$  como uma função do tempo, temperatura e temperaturas características de Debye no estado de equilíbrio ( $\theta_D$ ) e no estado imediatamente após a deformação ( $\theta_d$ ):

$$\theta = \theta_D(1 - e^{-Kt}) + \theta_d e^{-Kt} \quad (\text{Eq. 8.5.16})$$

O tempo relativo  $t$  é definido, considerando-se o tempo imediatamente após a deformação como tempo zero. A temperatura real  $T$ , como função do tempo, depende da natureza do procedimento experimental. No caso de experimentos no DSC com taxa de aquecimento constante ( $q = dT/dt = \text{constante}$ ), a temperatura real pode ser dada pela Eq. 8.5.17.

$$T(t) = T_o + q.t \quad (\text{Eq. 8.5.17})$$

Para averiguar a funcionalidade do modelo proposto, algumas simulações foram realizadas, modificando-se os parâmetros passíveis de alteração com a perturbação. Na Figura 8.5.3, conforme a literatura [40], foram selecionadas três temperaturas características de Einstein-Debye-Brillouin, imediatamente após a perturbação do sistema, isto é, de três materiais semicristalinos diferentemente perturbados. Como se pode observar, o modelo prevê a alteração da capacidade térmica do material na sua magnitude para diferentes  $\theta_d$ . Já, uma alteração na energia de ativação,  $E$ , ou no fator de frequência de Arrhenius,  $A$ , a modificação da capacidade térmica com a perturbação do material manifesta-se deslocado para diferentes temperaturas. E, por fim, um material não perturbado apresenta variação monotônica da capacidade térmica, para este exemplo.

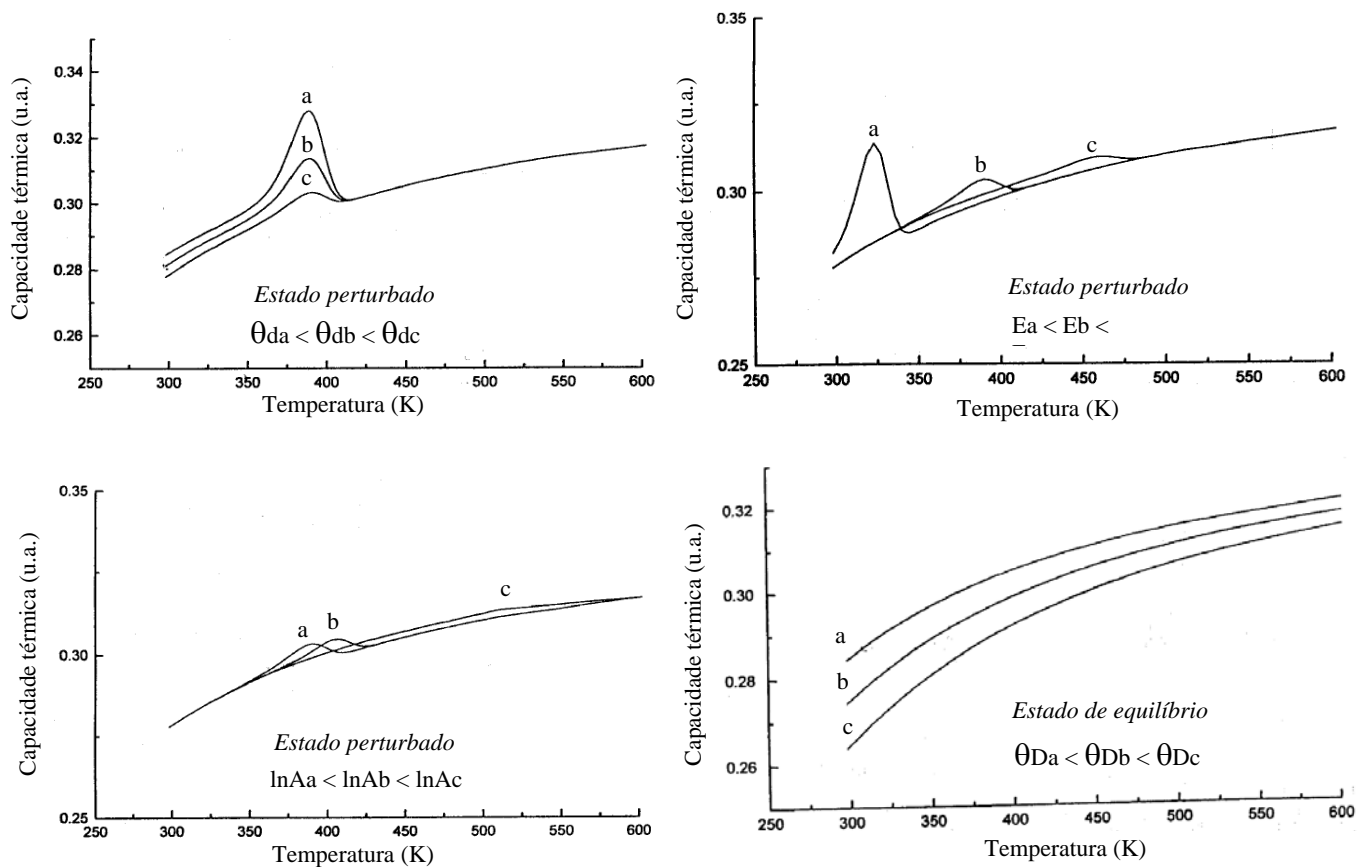


Figura 8.5.3: Simulação da capacidade térmica em função dos parâmetros de dependência, conforme indicação nos gráficos [Ref.40].

Para materiais sólidos, a capacidade calorífica a volume constante,  $C_v$ , aproxima-se da capacidade calorífica a pressão constante,  $C_p$ . Para um material semicristalino como o iPP, a perturbação na  $C_p$  pode ser entendida como o próprio evento da fusão do material, onde o processo de desaparecimento de estruturas cristalinas ordenadas modifica os fônons de propagação de onda no material. Adicionalmente, quando se tem a modificação da ordem cristalina dentro do material semicristalino, por fatores como a deformação plástica, também se espera observar modificações na capacidade térmica, inclusive na região da perturbação.

Se for realizada uma análise criteriosa dos dados do perfil de  $C_p$  na Figura 8.5.4 obtidos nos experimentos desta investigação, observa-se que os corpos de



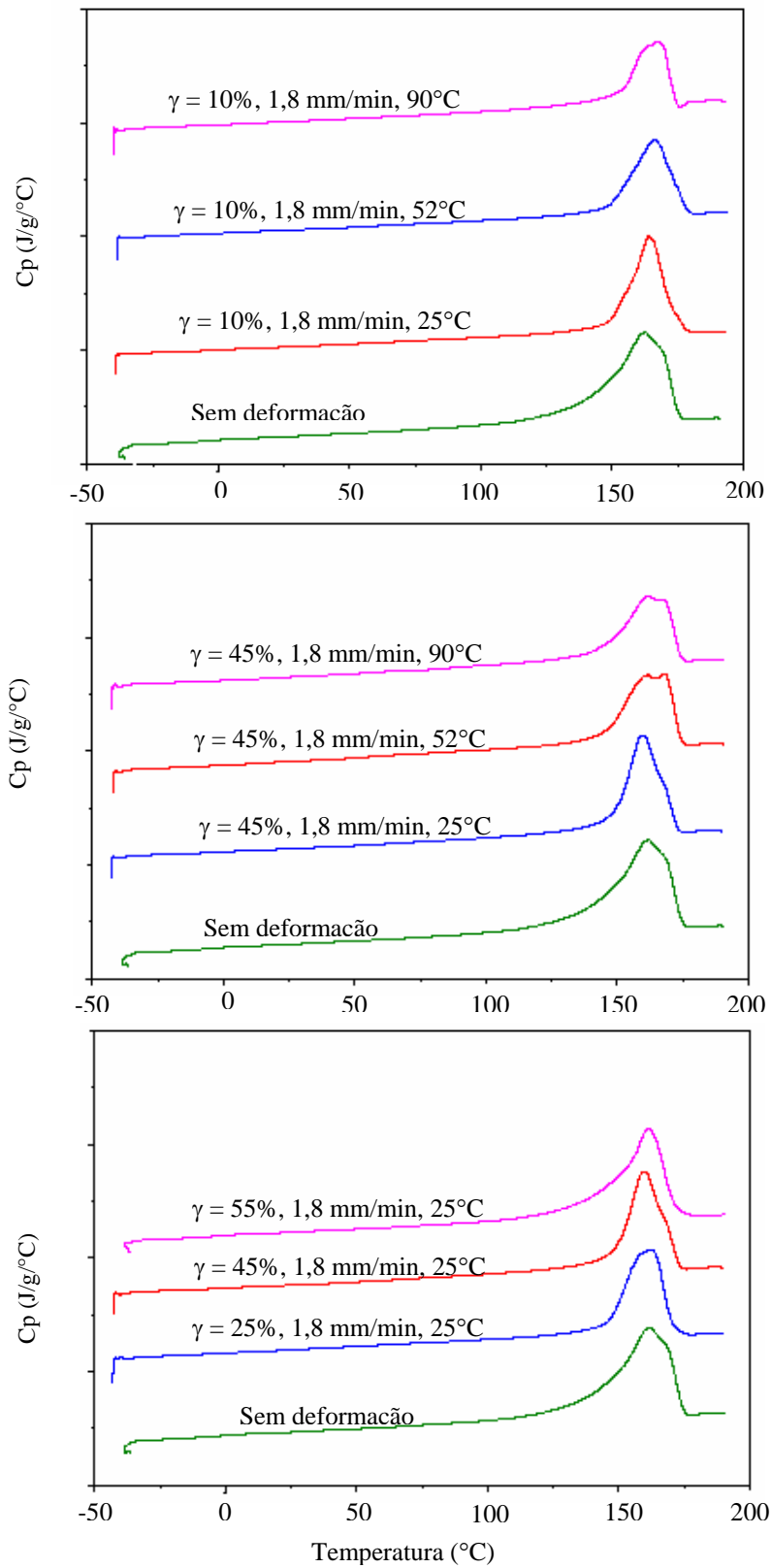


Figura 8.5.4: Perfil de capacidade calorífica,  $C_p$ , dos corpos de prova da amostra H5 plasticamente deformados nas condições de deformação ( $\gamma$ ), taxa e temperatura indicadas.

prova plasticamente deformados apresentam capacidade térmica menor na região da fusão do material por envolver no evento um calor latente menor de fusão. Os perfis de  $C_p$  foram deslocados verticalmente entre si e artificialmente, uma vez que se deseja investigar somente o comportamento qualitativo da  $C_p$  na região da fusão. Pode-se observar que, de uma forma geral, o pico de perturbação do parâmetro  $C_p$  não modifica sua faixa de temperatura com a deformação plástica. Porém, ocorre alteração significativa na magnitude da perturbação. Do ponto de vista morfológico do material plasticamente deformado, a qual discutiremos mais detalhadamente a seguir, isto é perfeitamente plausível. O resultado está indicando que com a deformação plástica houve alteração das temperaturas características de Eistein-Debye-Brillouin do estado perturbado,  $\theta_d$ . Evidentemente, a destruição das esferulitas e parte das lamelas cristalinas modificou os fônons característicos [254] originais de propagação no material. Já, o fato da região de temperatura do pico de  $C_p$  não alterar com a deformação, indica que as modificações de parâmetros como energia de ativação da relaxação,  $E_a$ , e o fator de Arrhenius,  $A$ , desta relaxação não apresentam magnitudes suficientes para manifestarem na capacidade térmica do material. Isto era esperado, pois o próprio aquecimento no DSC desde a temperatura ambiente até próximo à fusão, já promove a relaxação de muitas tensões acumuladas no material. Deste modo, a Figura 8.5.4 é capaz de revelar somente a modificação do parâmetro  $\theta_d$ .

Todavia, é conhecido que o fluxo plástico acumula tensões no material, tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina, que ficam “congelados” até atingirem suas temperaturas de relaxação [37,255]. No perfil de  $C_p$  da amostra não deformada é observada uma sutil separação do pico em duas temperaturas [102,103]. Esta parece ser realçada em alguns perfis de amostras plasticamente deformadas, principalmente naquelas em que o processamento foi realizado a altas temperaturas e graus de compressão elevadas. Isto sugere que cristalitos mais defeituosos tendem a sofrer prioritariamente os efeitos de destruição da ordem cristalina, em concordância com as discussões até então realizadas sobre a seletividade na destruição cristalina.

## **8.6 Aspectos do Mecanismo da Deformação Plástica**

### *8.6.1 A Rede Cristalina do iPP*

Conforme apresentado na parte introdutória desta tese, as modificações cristalinas  $\alpha$ -monoclínico,  $\beta$ -hexagonal e  $\gamma$ -triclínico têm sido relatadas para o iPP na literatura [256-258], bem como a fase mesomórfica, chamada esméctica por Natta e Corradini [259]. Esta última caracteriza-se por possuir um grau intermediário de ordem entre as fases amorfa e cristalina. E tem propriedades marcantes na habilidade de arranjar sua estrutura e morfologia com o aumento da temperatura. Forma a fase  $\alpha$ -monoclínica com o recozimento [260,261].

A fase mesomórfica tem sido um ponto de contraste de observações. Bodor et al. [262] atribuíram a cristalitos  $\alpha$ -monoclínicos de dimensões muito pequenas, que resultam no espalhamento das reflexões dos raios-x. Assim, picos largos no difratograma de raios-X sobrepõem entre si, resultando em reflexões muito largas. Gailey e Ralston [263] atribuíram à estrutura da fase  $\beta$ -hexagonal. Nos anos 80 [112,264-266], observou-se que a fase mesomórfica tratava-se de defeitos de empacotamento do iPP com a presença de pequenos cristalitos.

A desordem de um polímero semicristalino pode ser analisada segundo dois aspectos [260]. O primeiro, está relacionado com o tamanho dos cristalitos. Os agregados grandes correspondem aos cristalitos de dimensões grandes, relativos à fase cristalina do material, e os micro ou nanocristalitos referem-se à fase amorfa do polímero. Já, o segundo tipo relaciona-se com a desordem paracristalina do material [267,268]. As reflexões da análise por raios-X revelam as diferentes ordens simultaneamente, as quais devem ser discernidas na sua interpretação. Os picos de difração do  $\alpha$ -iPP são marcadamente alargadas devido às dimensões pequenas dos cristalitos e as desordens internas.

A fase amorfa é interpretada segundo duas óticas principais: A primeira [269-272] considera um arranjo completamente randômico das cadeias

poliméricas, a segunda [273-275], assume a existência de ordenação de curto alcance, embora altamente perturbado. Mais recentemente [276,277], estudos com outras técnicas como microscopia eletrônica de varredura e difração de elétrons revelaram que a segunda hipótese é mais consistente com a estrutura do material e confere com as reflexões do “halo” [112] amorfo do difratograma de raios-X. Assim, a fase amorfa também pode ser conhecida como micro ou nanocristalina.

Tabela 8.6.1.1: Distâncias interplanares e os índices de Miller para reflexões dos raios-X do iPP.[Ref. 260]

N	d [Å]	hkl
1	6.246	110
2	5.189	040
3	4.757	130
4	4.191	111
5	4.041	041 13 <sub>1</sub>
6	3.639	14 <sub>1</sub> 131
7	3.471	060 150
8	3.288	200 210 141
9	3.131	220
10	2.975	022 11 <sub>2</sub> 10 <sub>2</sub> 061
11	2.950	22 <sub>1</sub> 151
12	2.829	16 <sub>1</sub> 23 <sub>1</sub>
13	2.676	221 211 071 161 24 <sub>1</sub> 170 042 102 112
14	2.546	17 <sub>1</sub> 231 25 <sub>1</sub> 202 052 132 152 21 <sub>2</sub> 080
15	2.439	241 171 081
16	2.380	180 260 142
17	2.300	26 <sub>1</sub> 18 <sub>1</sub> 25 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub>
18	2.190	190 300 270 072
19	2.137	27 <sub>1</sub> 261 091 31 <sub>1</sub> 32 <sub>1</sub> 11 <sub>3</sub> 013 17 <sub>2</sub> 162 25 <sub>2</sub>
20	2.110	202 212
21	2.094	330 0.10.0 19 <sub>1</sub> 33 <sub>1</sub> 023 12 <sub>3</sub>
22	2.053	280 26 <sub>2</sub> 082 232 13 <sub>3</sub> 033
23	2.020	1.10.0 311 34 <sub>1</sub> 0.10.1 271 191 281 14 <sub>3</sub> 043
24	1.940	350 35 <sub>1</sub> 32 <sub>1</sub> 1.10. <sub>1</sub> 331 281 31 <sub>2</sub> 30 <sub>2</sub> 242 32 <sub>2</sub> 27 <sub>2</sub> 113 21 <sub>3</sub> 22 <sub>3</sub> 15 <sub>3</sub> 053 123 290
25	1.731	120 1.11.1 370 2.10.0 272 1.10. <sub>2</sub> 17 <sub>3</sub> 073 2.10. <sub>1</sub>

A estrutura  $\alpha$ -monoclínica do iPP é identificada na literatura [256] como pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$  e tem sido referência para os estudos mais

recentes [260,278]. O parâmetro da célula  $c$  mede 6,505 Å e  $b$ , 20,78 Å. Na Tabela 8.6.1.1, encontram-se as distâncias interplanares e os índices de Miller para o iPP.

A formação do estado semicristalino final por recozimento a partir do estado mesomórfico super-resfriado, define-se em dois estágios. No primeiro, com recozimento até temperaturas de 70°C a 80°C, a fase microcristalina é formada ainda por micro ou nanocristalitos que não alteram suas dimensões com o aquecimento. Ocorre o aperfeiçoamento cristalino através dos processos de microfusão e recristalização. No segundo estágio, a temperaturas acima desta referência, além do aperfeiçoamento cristalino inicia o processo de agregação dos nanocristais para formar os cristalitos e consolidar a fase cristalina do material. O aumento das dimensões dos cristalitos neste estágio é significativo, tornando-se mais pronunciado quanto maior a temperatura.

Esta constatação foi obtida fazendo-se um rápido resfriamento ou “quenching” a -78°C do iPP fundido. O mesmo torna-se sólido na forma mesomórfica (esméctica), onde persiste um certo nível de ordem estrutural. A densidade neste estado é relatada como sendo 0,886 g / cm<sup>3</sup> [112]. A forte tendência à cristalização dificulta a obtenção do iPP na forma esméctica. Esta, conforme visto, tem conformação helicoidal [279] de curto alcance [96], sem tendências para formação da estrutura  $\beta$ -hexagonal [265]. À medida que se promove o recozimento, com o aumento da temperatura, as reflexões dos raios-X convergem para a estrutura  $\alpha$ -monoclínica [260,280]. A hipótese da formação de pequenos cristalitos num processo de “quenching”, os quais alargam os picos de difração de raios-X, também poderia ser interpretada como a fratura de cristalitos maiores que se formaram primeiramente. Fratura esta que foi provocada pelas tensões mecânicas internas acumuladas devido ao choque térmico do processo [278]. O recozimento do iPP desde a estrutura esméctica caracteriza-se por apresentar dois estágios bem definidos: até 70°C-80°C e entre 80°C e 150°C. No primeiro estágio, a fase micro ou nanocristalina, com presença de nanocristalitos, praticamente não altera a dimensão das partículas com o aquecimento. Já, no

segundo estágio, o crescimento dos cristalitos é bastante pronunciado e à medida que as partículas sólidas crescem, há uma tendência de uniformização das suas dimensões. Por isso, a dispersão do tamanho é inversamente proporcional às dimensões dos cristalitos.

Se as cadeias do iPP têm conformação helicoidal  $3_1$ , é possível supor que durante o recozimento até 70°C-80°C, a desordem latente é aliviada. Deve-se ressaltar que o deslocamento dos grupos metílicos laterais são mais favoráveis na direção do eixo da cadeia que na direção normal a esta, em função das ligações químicas.

No primeiro intervalo ou estágio de recozimento, especula-se que ocorram processos de microfusão, onde microcristalitos pouco resistentes se desfazem, recristalizando-se em microcristalitos mais resistentes. A hipótese é suportada pelo comportamento da intensidade dos perfis de difração dos raios-X durante o aquecimento [260]. Na segunda fase do recozimento, acima de 70°C-80°C, o processo de microfusão ainda continua, mas ocorre também a agregação de um certo número de nanocristais para formar os cristalitos maiores (fase cristalina). Assim, ocorre um considerável aumento da dimensão dos cristalitos, que se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura de recozimento. Os alargamentos dos picos de difração são causados principalmente pela agregação dos cristalitos entre si, provocando a desordem paracristalina. A microfusão causada pelo recozimento promove o desaparecimento gradual das eventuais fraturas decorrentes do choque térmico.

Assim, as considerações acima informam que o alto grau de ordem induzido pelo recozimento não é estritamente relacionado ao aumento das dimensões do cristalito. Na verdade, o espessamento das lamelas ocorre na fase cristalina, acima de 70°C - 80°C, e não na fase micro ou nanocristalina.

O segundo aspecto da desordem refere-se à desordem paracristalina [61] e os seus efeitos nas dimensões dos cristalitos. Na verdade, a dimensão de um cristalito é definida pela extensão das flutuações paracristalinas, que são resultantes da ruptura de agregações cristalinas em função das interligações em

rede dentro do sistema. A consequência destas rupturas é a detrimento das dimensões dos cristalitos, à medida que aumentam as flutuações paracristalinas. A paracristalinidade, aqui não é realizada referência quanto a sua origem se provém do estado termodinâmico de equilíbrio ou de não equilíbrio. Desta forma, é discutível a correlação da paracristalinidade nas ordenações encontradas nas camadas de baixa ordem sugeridas no modelo da Figura 8.2.5.

A medida da desordem paracristalina na fase microcristalina é praticamente impossível. Porém, para a fase cristalina, é factível a estimativa para reflexões principais. A consideração deste segundo tipo de desordem é importante para não subestimar as dimensões reais dos cristalitos, através dos dados de difração. A literatura [260] relata variações na ordem de 0,1 – 0,3 Å nas distâncias interplanares, quando se considera as distorções paracristalinas nos cálculos quantitativos dos planos (110), (040), (130) e (111). Cabe lembrar que as dimensões dos cristalitos são mensuradas pelo alargamento dos perfis de difração dos raios-X. Particularmente, vale ressaltar a comparação da família de planos (111), a qual intercepta o eixo das cadeias poliméricas, com as famílias dos planos (110), (040) e (130), paralelas à direção das cadeias. O fato do parâmetro  $b$  da célula (20,78 Å) ser muito maior que  $c$  (6,504 Å), é razoável considerar que os planos (111) são majoritariamente influenciados pelas distorções paracristalinas na direção do eixo da cadeia, enquanto que os planos (110), (040) e (130), são influenciados principalmente pelas distorções paracristalinas na direção normal a eles.

A desordem paracristalina também atua sobre o empacotamento das cadeias. Os cálculos de distorção no espaçamento interplanar da família de planos (111) são menores, comparativamente com a das famílias de planos (110), (040) e (130) [260,264]. Isto indica menor distorção paracristalina na direção do eixo. Provavelmente, isto depende da rigidez relativa das ligações covalentes da cadeia, no que se refere à distância e ao ângulo de ligação, em comparação com as forças de van der Waals, as quais envolvem empacotamento lateral das cadeias. Além disso, o escorregamento das cadeias na direção axial é impedido pela presença de grupos metila. Os dados experimentais [260] mostraram que, de

uma forma geral, as distorções paracristalinas na direção do eixo da cadeia são menores que no empacotamento lateral.

A deformação plástica conduzida nos experimentos desta investigação promove a destruição desta estrutura ordenada do iPP. Para isto, foi utilizada a técnica da difração de raios-x para elucidar a forma com que se procede as alterações morfológicas, evidenciando as diferenças na resistência mecânica das ordenações estruturais, bem como a magnitude destas modificações com o nível de deformação plástica. Isto contribui para a compreensão dos mecanismos do processo e das propriedades físico - mecânicas obtidas com este tipo de processamento.

A difração de raios-x constitui uma das técnicas mais relevantes na elucidação da estrutura e arranjos atômicos dos materiais [281-283]. Embora o propósito deste estudo não seja a caracterização do polipropileno isotático na sua estrutura original, um corpo de prova referência foi analisado nas três direções ortogonais, após recozimento a 158°C e 6 h sob atmosfera de nitrogênio. Este recozimento, tratou-se de uma condição especial conduzida dentro do forno do analisador dinâmico-mecânico com controle sofisticado de temperatura e nas condições limites de manutenção da geometria do corpo de prova. Mesmo assim, orientações residuais da moldagem por injeção ainda foram observáveis nos difratogramas, especialmente na direção do fluxo, conforme Figura 8.6.1.1.

Nos corpos de prova plasticamente deformados, as mesmas análises nas três direções foram realizadas. A avaliação da deformação consistiu em observar o alargamento dos picos de difração, a alteração das relações de intensidades e o deslocamento dos picos da sua posição referência  $2\theta$ . Para melhor compreensão dos tópicos discutidos neste capítulo, são delineados a seguir os fundamentos básicos da análise do difratograma de raios-x.



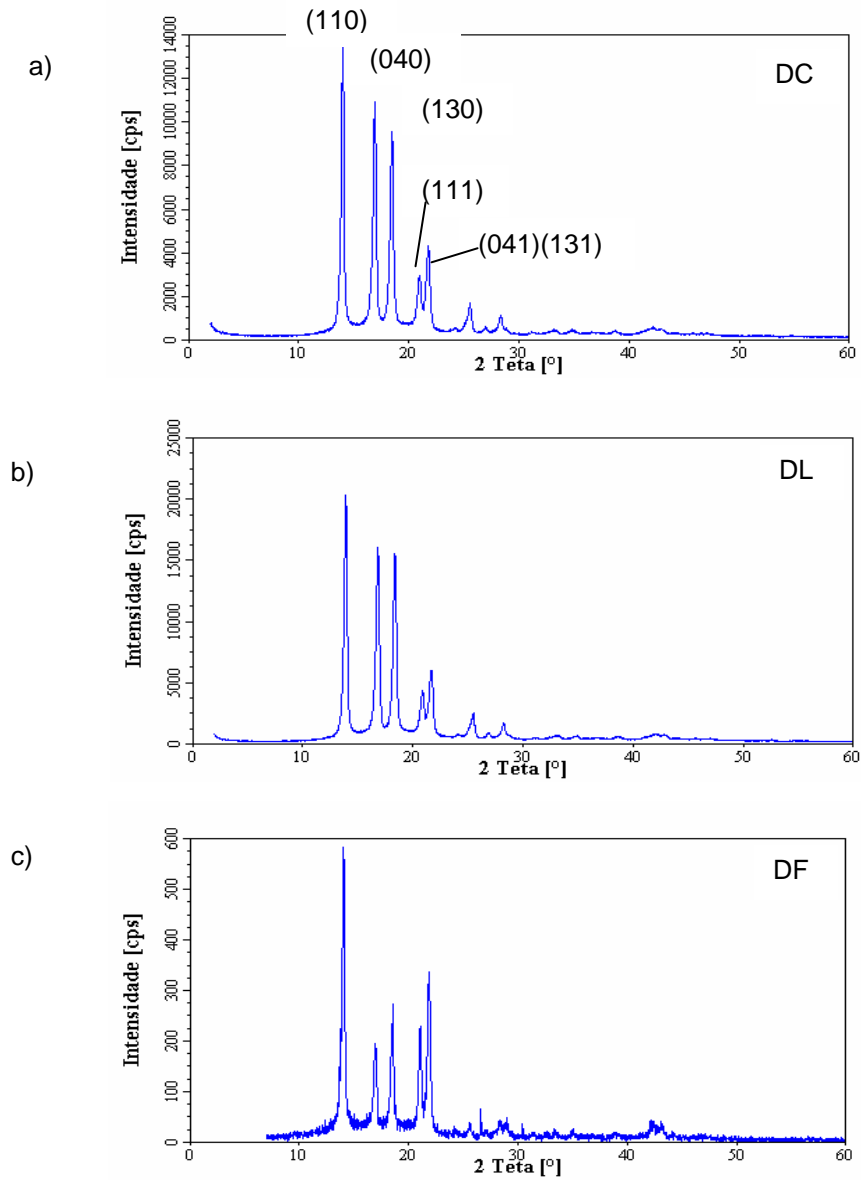


Figura 8.6.1.1: Difratograma dos raios-X das faces DC (a), DL (b) e DF (c) da amostra referência de polipropileno isotático recozido H5. No difratograma a) também encontram-se indicados os principais planos cristalográficos da forma cristalina majoritária;  $\alpha$ -monoclínica.

### 8.6.2 O Fundamento da Técnica de Difração de Raios-X

A determinação do fator de estrutura do polipropileno isotático é um desafio de difícil alcance [260,275]. A dificuldade não provém somente pelo fato de ser um polímero semicristalino, mas também pelo fato do material possuir formas cristalinas diferentes:  $\alpha$ -monoclínico,  $\beta$ -hexagonal e  $\gamma$ -triclínico [260]. São reflexões características da fase  $\alpha$  (110) a  $d_{hkl}$  6,26 Å, (140) a  $d_{hkl}$  5,24 Å, (130) a  $d_{hkl}$  4,78 Å, (111) e (131)(041). A fase  $\beta$  tem como reflexão principal (300)  $d_{hkl}$  a 5,51 Å. O terceiro tipo, a fase  $\gamma$  tem a reflexão (130) em  $d_{hkl}$  4,40 Å [261]. Nos polímeros, a existência da cadeia de átomos interligados entre si por ligações covalentes resulta, geralmente, em células unitárias cristalinas de dimensões superiores aos encontrados em materiais inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular, pois as unidades repetitivas são de dimensões maiores. A restrição aos movimentos dos segmentos de cadeia também provoca os defeitos cristalinos, de cuja ocorrência torna-se fácil em empacotamentos de baixa densidade. Assim, a dificuldade de se obter identidade translacional das células unitárias faz com que a determinação do fator de estrutura em polímeros semicristalinos seja difícil.

A intensidade das linhas difratadas de um determinado plano cristalográfico h,k,l e de uma única fase depende dos seguintes fatores, conforme a Eq. 8.6.2.1. [283]:

$$I_{(hkl)} \propto \frac{m_{(hkl)}^2}{\mu V^2} \left| F_{(hkl)} \right|^2 \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} (1 + \cos^2 2\theta) P_{\alpha}(2\theta) \quad (\text{Eq. 8.6.2.1})$$

$m$  = fator de multiplicidade do plano (hkl);

$\mu$  = coeficiente de absorção linear;

$V$  = volume da célula unitária;

$F_{(hkl)}$  = fator de estrutura;

$1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$  = fator de Lorentz;

$(1 + \cos^2 2\theta)$  = fator de polarização para difratômetros sem monocromador;

$P_{\alpha}(2\theta)$  = fator de texturização.

Aqui, a intensidade dos raios difratados do iPP é estudada quanto aos efeitos da texturização e aos fenômenos de Lorentz. O fator de texturização,  $P_{\alpha}(2\theta)$ , compreende a alteração das intensidades da difração referente a uma determinada família de planos cristalográficos em função da sua ocorrência numa dada direção. A orientação do material provoca concentração ou rarefação daquela família de planos numa dada direção, fazendo, com isto, aumentar ou reduzir a intensidade dos raios difratados. Já o fator de Lorentz compreende a alteração da intensidade proveniente de vários fatores como feixe incidente divergente, distância interplanar ( $d$ ) com desvios infinitesimais e efeito da maior amostragem dos raios difratados em ângulos baixos no sistema (cones) de Debye-Sherrer [282].

O alargamento de um pico de difração devido à amostra pode ter como causas, em função da incidência de raios divergentes, cristais de dimensões pequenas e desvios na distância interplanar.

Para o presente estudo, os alargamentos instrumentais dos picos foram devidamente desconsiderados, utilizando-se o difratograma de uma amostra padrão NIST para largura de pico, o  $\text{LaB}_6$ . O padrão, na forma de pó fino foi ensaiado no difratômetro, nas mesmas condições das amostras de iPP. É considerada para esta amostra padrão, largura inexistente nos picos de difração. Deste modo, a observação de larguras finitas nos picos deve-se à configuração do instrumento utilizado.

O alargamento devido às dimensões pequenas dos cristais da amostra tem origem nos raios com pequeno desvio em relação à condição de difração de Bragg. Estes são detectados por não encontrarem os respectivos pares para interferência destrutiva. Estes últimos, por sua vez, teriam origem na reflexão em planos mais profundos, os quais inexistem em função das dimensões limitadas do cristal.

Para exemplificação, dois raios divergentes que se cancelam, 1 e 2, tem desvios de  $+\Delta\theta$  e  $-\Delta\theta$  em relação a condição de Bragg  $\theta_B$ , e  $L$  é a profundidade do cristal.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta_B \text{ (Condição de difração de Bragg)}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  a distância interplanar,  $n$  a periodicidade.

$$1) \quad 2\theta_1 = 2\theta_B + \Delta 2\theta \text{ ----- } 2L\text{sen } \theta_1 = (n+1/2)\lambda$$

$$2) \quad 2\theta_2 = 2\theta_B - \Delta 2\theta \text{ ----- } 2L\text{sen } \theta_2 = (n-1/2)\lambda$$

Subtraindo 2) de 1), tem-se:

$$2L(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda$$

$$2L[\text{sen}(\theta_B + \Delta\theta) - \text{sen}(\theta_B - \Delta\theta)] = \lambda$$

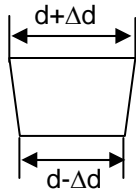
$$2L[2\text{sen } \Delta\theta \text{cos } \theta_B] = \lambda$$

Fazendo  $\text{sen } \Delta\theta \approx \Delta\theta$ , tem-se:

$$\Delta\theta = \lambda / [4L\text{cos } \theta_B] \quad \text{(Eq. 8.6.2.2)}$$

Assim, de acordo com a Eq. 8.6.2.2, quanto mais alto o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ), maior a largura do pico e quanto mais profundo, ou melhor, havendo planos suficientes no cristal para cancelar os raios divergentes, menor será a largura do pico. Em termos práticos, cristais com espessuras de 1000 Å comportam-se como cristais infinitos e não provocam alargamento significativo por este fenômeno [283]. Oportunamente, as espessuras das lamelas cristalinas do iPP variam desde ~ 50 Å até cerca de 500 Å [61]. Desta forma, a modificação da espessura das lamelas cristalinas do iPP com a deformação plástica pode ser monitorada com o alargamento dos picos de difração de raios-x.

A deformação plástica do iPP também pode provocar a deformação da rede cristalina, o qual resulta no alargamento do pico de difração. Portanto, a deformação da rede e o tamanho dos cristais são os dois fatores principais que podem alterar a largura do pico de difração. A deformação da rede é entendida aqui como sendo uma deformação microscópica, onde a lei de Hooke é ainda válida.



Uma dimensão  $d$  da célula unitária da rede cristalina sob tensão mecânica

A deformação específica é definida por  $\Delta d/d = 2\varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é a deformação. Pela lei de Bragg [283],

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta_B \quad (\text{Eq. 8.6.2.3})$$

Diferenciando,

$$0 = 2 \frac{\Delta d}{\Delta \theta} \text{sen } \theta + 2d \cos \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos \theta}{\text{sen } \theta} = -\frac{\Delta \theta}{\tan \theta} = -\frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} = 2\varepsilon \quad (\text{Eq. 8.6.2.4})$$

O alargamento de um perfil de difração provocado pelas dimensões reduzidas do cristal e pela deformação da rede tem dependências diferentes.

A Eq. 8.4.2.4 mostra a dependência com  $2\theta$ .

Já, o rearranjo da Eq. 8.6.2.2 resulta em:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Eq. 8.6.2.5})$$

onde  $L$  é a dimensão do cristal;  $K$ , o fator de Scherrer e  $B$ , o alargamento em radianos. A equação tem dependência com  $\cos \theta$ .

A ocorrência destes dois fenômenos de alargamento dos picos simultaneamente é uma condição realista e, para tal, faz-se necessária a discriminação dos efeitos. Primeiramente, faz-se necessário um parâmetro

independente do tipo de fonte de raios-x (comprimento de onda) e, conseqüentemente, da posição  $2\theta$ .

Assim, definiu-se o parâmetro  $s$  como

$$s = 2\text{sen}\theta/\lambda \quad (\text{Eq. 8.6.2.6})$$

Por conseguinte, tem-se:

$$\Delta s = \frac{2}{\lambda} \cos \theta \Delta \theta \quad (\text{Eq. 8.6.2.7})$$

Utilizando o parâmetro  $s$  na Eq. 8.6.2.5, obtém-se:

$$\Delta s = \frac{K}{L} \quad (\text{Eq. 8.6.2.8})$$

Agora, convertendo a Eq. 8.6.2.4 em função do parâmetro  $s$ :

$$\begin{aligned} \Delta 2\theta = 4\varepsilon \tan \theta & \qquad \Delta s \frac{\lambda}{\cos \theta} = 4\varepsilon \frac{\text{sen} \theta}{\cos \theta} \\ \Delta s = 2\varepsilon s & \qquad \qquad \qquad (\text{Eq. 8.6.2.9}) \end{aligned}$$

Segundo as Eq. 8.6.2.8 e 8.6.2.9, o alargamento do pico de difração devido à amostra, isto é, o alargamento do perfil de linha pura,  $B$ , pode ser definido como:

$$B = f\left(\frac{K}{L}\right) + f(2\varepsilon s) \quad (\text{Eq. 8.6.2.10})$$

O ajuste do perfil do pico de difração a uma equação matemática dependerá das características de cada amostra, da posição do pico e de outros fatores. Porém, podem ser classificados em dois principais grupos: O perfil de intensidade tipo Gaussiano ou de Cauchy [283] e o tipo Lorentziano.

O primeiro apresenta perfil exponencial negativo do tipo

$$I(\varphi) = f \exp(-k^2 \varphi^2) \quad \text{com } \varphi = x - x_0 \quad (\text{Eq. 8.6.2.11})$$

O tipo Lorentziano segue equação da forma

$$I(\varphi) = f \left( \frac{1}{\varphi^2 + k} \right) \quad (\text{Eq. 8.6.2.12})$$

Assim, o alargamento do perfil de linha pura, isto é, aquela causada pela amostra, pode ser descrita das seguintes formas:

Dimensão do Cristal	Deformação da Rede	Equação
Lorentziano	Lorentziano	$B = B_{\text{dimensional}} + B_{\text{deformacional}} = K/L + 2\varepsilon s$
Gaussiano	Gaussiano	$B^2 = B_{\text{dimensional}}^2 + B_{\text{deformacional}}^2 = (K/L)^2 + (2\varepsilon s)^2$
Lorentziano	Gaussiano	$B/B_{\text{dimensional}} \approx 1 - (B/B_{\text{deformacional}})^2$

Para o propósito do presente estudo, foram considerados perfis Lorentzianos para ambos os casos: dimensão e deformação cristalina. Experimentalmente, os ajustes dos perfis das reflexões com funções Lorentzianas têm sido adequados, isto é, o ajuste realizado com estas funções descreveu bem os dados experimentais, embora certas literaturas [284] relatem que o melhor ajuste é realizado com funções Gaussianas. Esta consideração é válida porque se objetiva a comparação entre amostras de iPP e não a quantificação absoluta dos efeitos de distorção do cristal e das suas dimensões.

Na prática, o alargamento do perfil de linha pura,  $B$ , é extraído a partir das medidas de alargamento total,  $\mathbf{B}$ , do pico de difração.

Definindo:

Perfil instrumental,  $b \Rightarrow$  como função  $g(e)$

Perfil de linha pura,  $B \Rightarrow$  como função  $f(e)$

Perfil total ou medido,  $\mathbf{B} \Rightarrow$  como função  $h(e)$

A convolução de duas funções é definida como

$$f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x - x)dx \quad (\text{Eq. 8.6.2.13})$$

O perfil de linha pura pode ser analisado, empregando o teorema da superposição descrito por Spencer [283]. De acordo com o teorema, o perfil medido é a convolução do perfil de linha pura  $f(e)$  e do perfil instrumental  $g(e)$ . Assim, o perfil total medido é dado por

$$h(e) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta)f(e - \eta)d\eta \quad (\text{Eq. 8.6.2.14})$$

A função  $g$  expressa a soma total dos efeitos instrumentais sobre a função pura que está sendo medida. A variável 'e' mede o desvio angular de qualquer ponto a partir do ângulo teórico de espalhamento  $2\theta_B$ . Sua dimensão é a mesma de  $2\theta$ , assim como a da variável auxiliar  $\eta$ .

Para que a convolução  $h(e) = g(e)*f(e)$  permita operações simplificadas, utiliza-se o artifício da função transformada de Fourier,  $F$ :

$$F [h] = F[g*f] = F[g] F[f]$$

Definem-se, então, as funções transformadas:

$$h(e) \Rightarrow H(\zeta)$$

$$f(e) \Rightarrow F(\zeta)$$

$$g(e) \Rightarrow G(\zeta)$$

A função transformada de Fourier de  $f(e)$  é dada por

$$F(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(e)e^{i\zeta e} d\tau \quad \text{onde } \zeta = \pi\tau \text{ e } i = \sqrt{-1} \quad (\text{Eq. 8.6.2.15})$$

Assim, é possível deduzir a função  $F(\zeta)$  por

$$H(\zeta) = F(\zeta).G(\zeta)$$

$$F(\zeta) = H(\zeta)/G(\zeta)$$



A função  $g(e)$ , que correspondente ao alargamento instrumental, é obtida pelos perfis do difratograma de  $\text{LaB}_6$ , um padrão cujo alargamento devido à amostra é considerado zero. Tendo-se as funções  $G(\zeta)$  e  $H(\zeta)$ , chega-se a  $F(\zeta)$ .

Finalmente, ao aplicar a função anti-transformada de Fourier, obtém-se o perfil de linha pura,  $f(e)$ , depurada do alargamento instrumental.

$$f(e) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} e^{-2\pi i e \zeta} d\zeta \quad (\text{Eq. 8.6.2.16})$$

A metodologia de resolução algébrica aplicada para obtenção da função  $F(\zeta)$ , dividindo-se o pico de difração, por exemplo, em 60 segmentos, é conhecido como método de Stokes [283]. Para o presente estudo, o método Stokes não foi aplicado e buscou-se opção analítica para determinação do alargamento da linha pura. Reconhecidamente, são três as formas clássicas de determinação da largura do pico de difração:

- a) FWHM (full width half maximum): largura do pico à meia altura da intensidade, não adequado para picos assimétricos.
- b) Variança:

$$w_{2\theta} = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{Eq. 8.6.2.17})$$

- c) Largura Integral

$$w(2\theta) = \frac{1}{I_{\text{máx}}} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{Eq. 8.6.2.18})$$

Quanto às convoluções das funções analíticas, estabelece-se o seguinte para as larguras de pico,  $w$ :

- a) Função Lorentziana<sub>1</sub> \* Função Lorentziana<sub>2</sub>  $\Rightarrow w_{\text{resultante}} = w_1 + w_2$
- b) Função Gaussiana<sub>1</sub> \* Função Gaussiana<sub>2</sub>  $\Rightarrow w_{\text{resultante}}^2 = w_1^2 + w_2^2$
- c) Função Lorentziana<sub>1</sub> \* Função Gaussiana<sub>2</sub>  $\Rightarrow w_{\text{res}} = w_G \cdot [\exp(-(w_L/w_G)^2/\pi) / [1 - \text{erf}(2/\pi)^{0.5}(w_L/w_G)]]$

Como simplificação, a função analítica instrumental,  $g(e)$ , foi considerada Lorentziana. O ajuste analítico dos picos da amostra padrão de alargamento instrumental,  $LaB_6$ , com funções Lorentzianas apresentou uma descrição bastante fidedigna dos pontos experimentais. E ainda, a função analítica do perfil de linha pura,  $f(e)$ , também foi considerada do tipo Lorentziana para simplificação. Esta consideração está coerente com as observações do perfil total, onde todos os ajustes dos picos foram realizados com funções Lorentzianas por apresentarem melhores resultados que as funções Gaussianas. Desta forma, o alargamento da linha pura foi possível de se obter pela simples subtração da largura do perfil de linha total e a largura do perfil instrumental daquela região de  $2\theta$ , conforme exposto acima. Todos os ajustes de curva foram realizados, utilizando-se o programa “XRDA – X-Ray Diffraction Analysis” versão 1992 - 1993, desenvolvido por Ken Lagarec e Serge Desgreniers. A partir dos dados de área total e intensidade máxima dos picos, as larguras foram calculadas, utilizando-se a equação do tipo integral.

Uma vez que os alargamentos dos perfis de difração são de magnitude elevada e localizadas em ângulos relativamente baixos, isto é, máximo  $2\theta = 30^\circ$ , nenhum tipo de correção relativo ao alargamento dos picos característico da técnica foi aplicada. Por exemplo, a correção de Rachinger [283], que considera o deslocamento das difrações provocadas pelos raios  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Tais correções foram negligenciadas também pelo fato de as amostras serem sempre o iPP e comparadas entre si qualitativamente.

### *Flutuações Paracristalinas*

A desordem do segundo tipo, definida por Hosemann e Bagchi [285] influencia a determinação das dimensões dos domínios coerentes, isto é, dos cristalitos, devido aos efeitos paracristalinos.

De acordo com a abordagem paracristalina, pode-se definir a largura integral total de uma reflexão de ordem  $n$ , como  $\delta b_n$  [260]:

$$\delta b_n = \delta b_s + \delta b_z \quad (\text{Eq. 8.6.2.19})$$

onde  $b_n = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $\delta b_s$  é a largura integral da função de forma  $|S(b)|^2$  devido a dimensões cristalinas,  $\delta b_z$  é a largura integral da função paracristalina  $Z(b)$  devido as distorções da rede, e o símbolo  $+$  indica a adição simples das larguras como aproximação da largura integral total, resultante da convolução entre as funções  $Z(b)$  e  $|S(b)|^2$ .

Para  $\delta b_z$ , tem-se a relação [286,287]

$$\delta b_z = (1/d)(\pi g n)^2 \quad (\text{Eq. 8.6.2.20})$$

onde  $d$  é a distância interplanar média,  $g$  é a flutuação paracristalina e  $n$  é a ordem de reflexão.

A expressão para  $\delta b_s$  é dada por [286,287]

$$\delta b_s = (1/Nd) \quad (\text{Eq. 8.6.2.21})$$

onde  $N$  é o número médio dos planos da rede, com distância interplanar  $d$ , que constitui os domínios coerentes. Assim, substituindo Eqs. 8.6.2.20 e 8.6.2.21 dentro da Eq. 8.6.2.19, obtém-se a relação

$$\delta b_n = (1/Nd)[1 + (\pi g N^{1/2} n)^2] \quad (\text{Eq. 8.6.2.22})$$

A tentativa de quantificação da desordem do tipo secundário para diferentes direções  $hkl$  pode ser realizada em termos de flutuação paracristalina  $g_{hkl}$  e deslocamento médio dos planos  $\Delta d_{hkl}$  [260]:

$$\delta_{hkl} = \left( \frac{q_{hkl}}{s} \mid \frac{q_{hkl}}{s} - I \right)_{I \setminus s} \quad (\text{Eq. 8.6.2.23})$$

$$\nabla q_{hkl} = \delta_{hkl} q_{hkl} \quad (\text{Eq. 8.6.2.24})$$

### 8.6.3 A cristalinidade do iPP plasticamente deformado

A evolução do processo de deformação plástica acarretou no aumento das reflexões da fase amorfa. Isto se deve ao fato de que as ordenações cristalinas são gradativamente destruídas, aumentando a fração do material com ordenação deficiente. As reflexões desta fase concentraram-se entre  $15^\circ$  e  $21,5^\circ$ , abaixo dos picos cristalinos, conforme Figura 8.6.3.2. Este aumento ocorreu em detrimento das reflexões cristalinas, e resultou na redução da densidade do material, conforme visto anteriormente. O crescimento da fração amorfa ocorreu desigualmente nos diferentes planos cristalográficos, como mostra o diagrama da Figura 8.6.3.1. Os principais mecanismos de deformação ativos são os deslizamentos cristalográficos ao longo da direção da cadeia molecular [228]. A análise das direções DL e DF revelou que, proporcionalmente, a faixa de  $2\theta$  entre  $16^\circ$  e  $18^\circ$  apresentou maior crescimento desta fase. Em corpos de prova que sofreram alto cisalhamento durante o fluxo, a literatura [62] relata também uma elevação predominante da reflexão difusa em  $18^\circ$ .

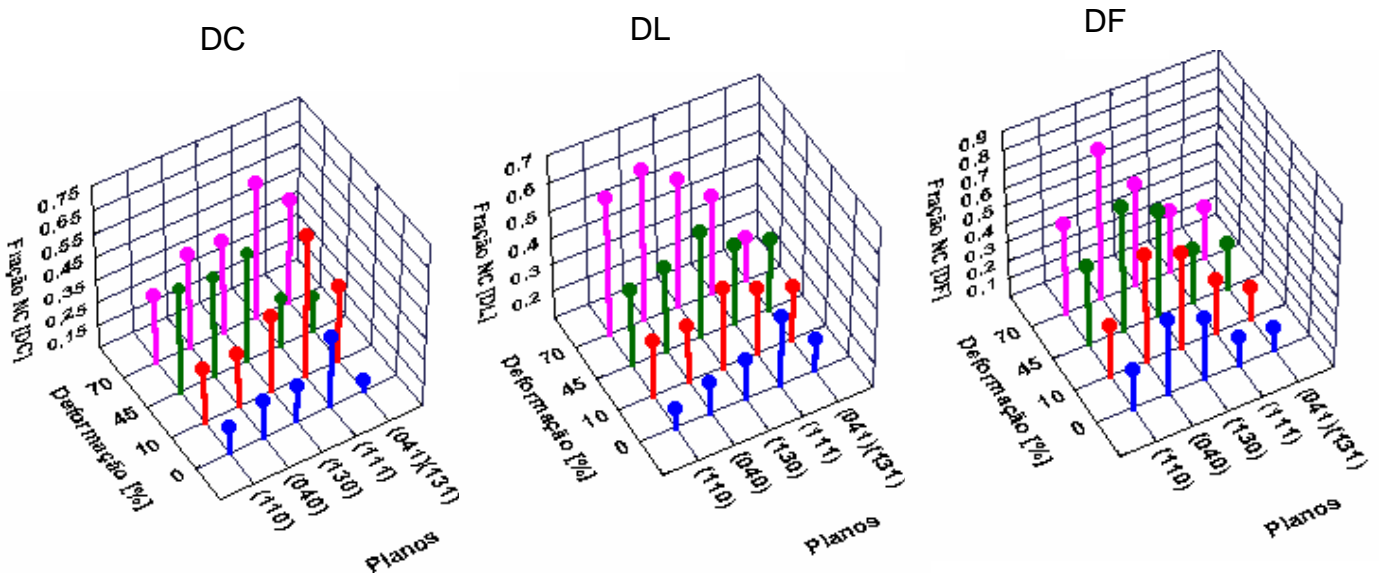


Figura 8.6.3.1: Fração da intensidade dos picos de difração de raios-x em diferentes planos cristalográficos e para diferentes graus de deformação plástica, conduzida a 1,8 mm/min e  $70^\circ\text{C}$ . Correspondem à fase não cristalina, NC, da amostra H5, analisada nas 3 direções: DC, DL e DF.

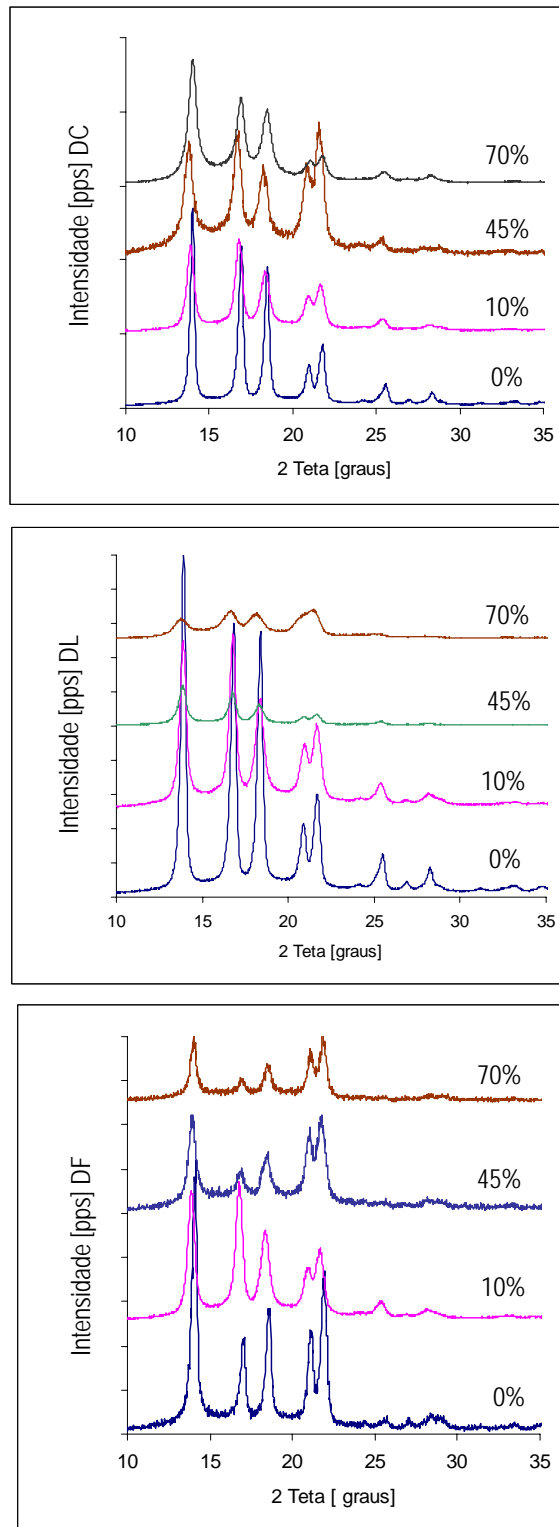


Figura 8.6.3.2: Difractogramas dos corpos de prova da amostra H5 nas direções DC, DL e DF. O grau de deformação de baixo para cima 0%, 10%, 45% e 70%, respectivamente. Compressão realizada a 70°C e taxa de 1,8 mm/min.

#### 8.6.4 O Processo da Deformação Plástica e as Considerações do Mecanismo

A deformação plástica acarreta modificações morfológicas e de propriedades as quais foram exploradas por diversos autores [288-292], levando inclusive ao desenvolvimento de modelos para mecanismos da deformação [293-298].

Os segmentos de cadeia ordenam-se aproximadamente de forma perpendicular em relação à superfície das lamelas cristalinas [94]. O eixo cristalográfico  $c$ , orientado paralelamente aos segmentos de cadeia [61], permite a elucidação de alguns aspectos do mecanismo da deformação, observando-se as modificações na intensidade dos perfis de difração relatados na Figura 8.6.4.1.

Os planos cristalográficos (110), (040) e (130) estão orientados paralelamente aos segmentos de cadeia, enquanto que os planos (111), (041) e (131), inclinados em relação à superfície das lamelas. A observação através da direção da carga revela que a deformação plástica a baixos níveis, 10%, provocou, proporcionalmente, uma redução maior na intensidade das reflexões referentes aos planos inclinados. O escoamento do material, que já iniciou a graus de compressão na ordem de 5,5%, visto nas curvas de tensão deformação, deve provocar a acomodação dos fragmentos lamelares, uma vez que a ruptura das esferulitas ocorre preferencialmente na região equatorial com o fluxo cisalhante [69]. À medida que a deformação evolui, o escoamento do material na direção da carga e na direção do fluxo sugere a ordenação dos fragmentos lamelares com os vetores normais à superfície das lamelas paralelas à direção da carga. A indicação provém da drástica redução de intensidade dos perfis de linha pura dos planos (110), (040) e (130) no nível de deformação de 45%. Nesta deformação, os planos inclinados tiveram aumento de intensidade, sugerindo uma orientação dos fragmentos lamelares tangenciais ou secundárias, os quais não atingiram o perfeito alinhamento na direção do fluxo por serem oriundos de ramificações laterais das lamelas primárias. A orientação dos vetores normais das lamelas na direção DC é uma constatação verificada também por outros autores [228]. Uma literatura [299] denota que os principais mecanismos de deformação consistem de i) "kinking" [281] das lamelas que se posicionam ao longo do eixo de compressão;

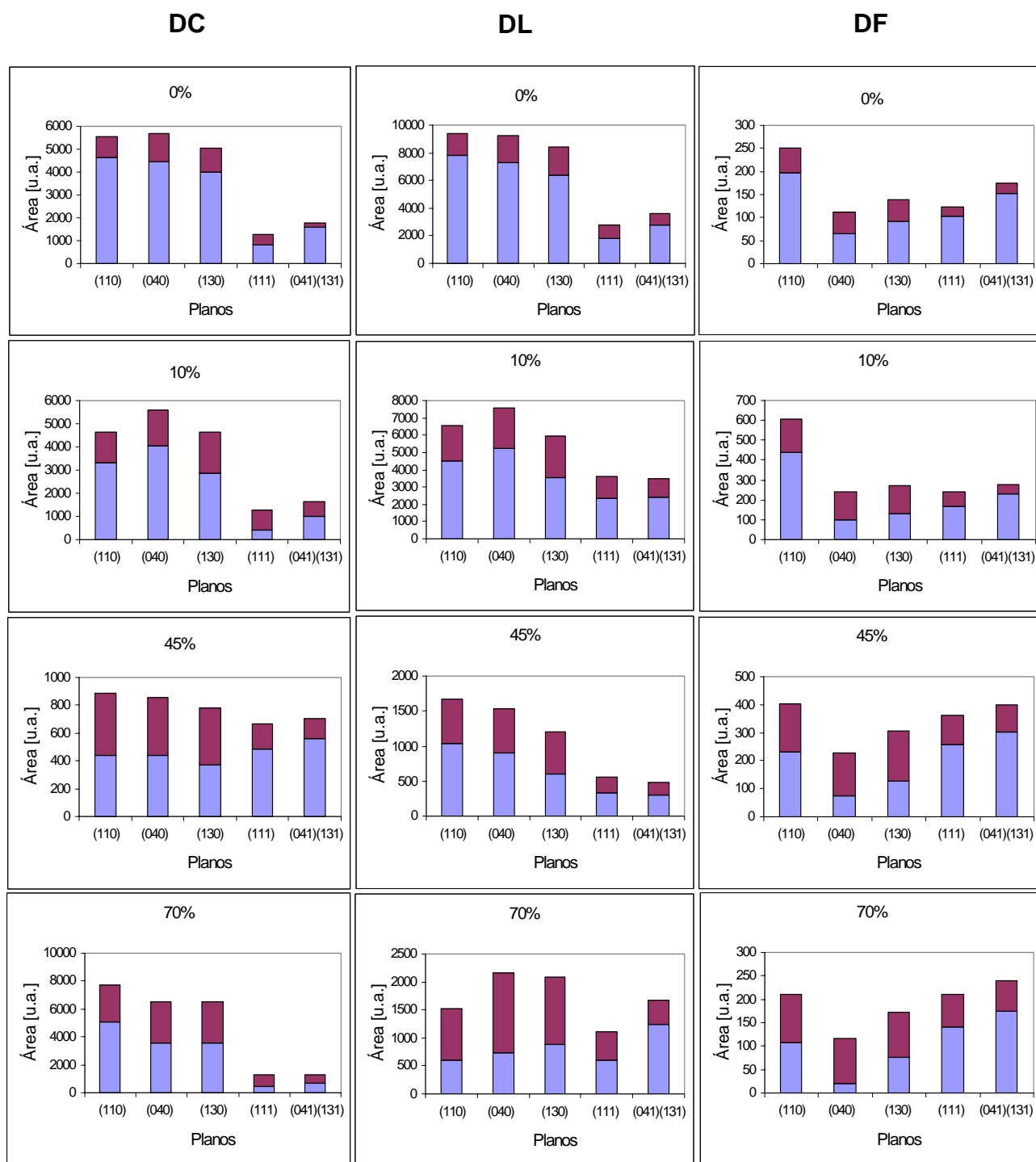


Figura 8.6.4.1: Representação da intensidade proporcional dos picos (barra inferior azul) e das difrações correspondentes a fase amorfa (barra superior marrom), por integração dos sinais: (110) entre  $2\theta$  11,3° a 15,3°; (040) entre  $2\theta$  15,3° a 17,5°; (130) entre  $2\theta$  17,5° a 19,7°; (111) entre  $2\theta$  19,5° a 21,4° e (041)(131) entre  $2\theta$  21,4° a 23,0°. A coluna DC, corresponde a direção de compressão do corpo de prova, DL, a direção lateral e DF, a direção de fluxo. Os corpos de prova foram preparados com a amostra H5, deformados a uma razão de 1,8 mm/min e a 70°C, em níveis nominais de 0%, 10%, 45% e 70%.

ii) nanofissuras nas lamelas posicionadas no eixo principal de tração; iii) fragmentação das lamelas que são paralelas ao eixo do cisalhamento; iv) fragmentação das lamelas perpendiculares ao eixo do cisalhamento.

Um nível de deformação plástica mais acentuado diminui drasticamente a intensidade dos perfis dos planos inclinados, como se pode ver na deformação a 70%. Isto sugere a orientação molecular na direção do fluxo, superando a acomodação preferencial dos fragmentos de lamelas cristalinas. Isto é, os fragmentos cristalinos, já em quantidades reduzidas, são forçados a orientarem-se de tal forma que os vetores normais sejam paralelos à direção de fluxo.

Os difratogramas das direções laterais e de fluxo complementam e ratificam as interpretações dos difratogramas da direção de compressão. Por exemplo, a redução das intensidades dos planos inclinados no difratograma da direção de carga a 70%, confere com o aumento da intensidade dos referidos planos na direção de fluxo e na mesma deformação.

Embora a descrição do mecanismo de deformação tenha sido realizada com referência aos difratogramas da direção de compressão, a elucidação do processo é resultado da análise simultânea dos difratogramas das três direções. O esquema da Figura 8.6.4.2 abaixo apresenta um modelo proposto para a evolução do processo de deformação plástica, constituindo a sùmula de toda a avaliação realizada neste estudo, referente aos aspectos do mecanismo da deformação plástica no iPP.

Os índices de orientação, expressos pelos parâmetros  $A_{110}$  e  $A_{130}$  caracterizam o grau de orientação dos cristalitos  $\alpha$  do PP e são definidos na literatura como [62,261]:

$$A_{110} = \frac{I_{110}}{I_{110} + I_{111} + I_{\bar{1}31+041}} \quad (\text{Eq. 8.6.4.1})$$

$$A_{130} = \frac{I_{130}}{I_{130} + I_{111} + I_{\bar{1}31+041}} \quad (\text{Eq. 8.6.4.2})$$



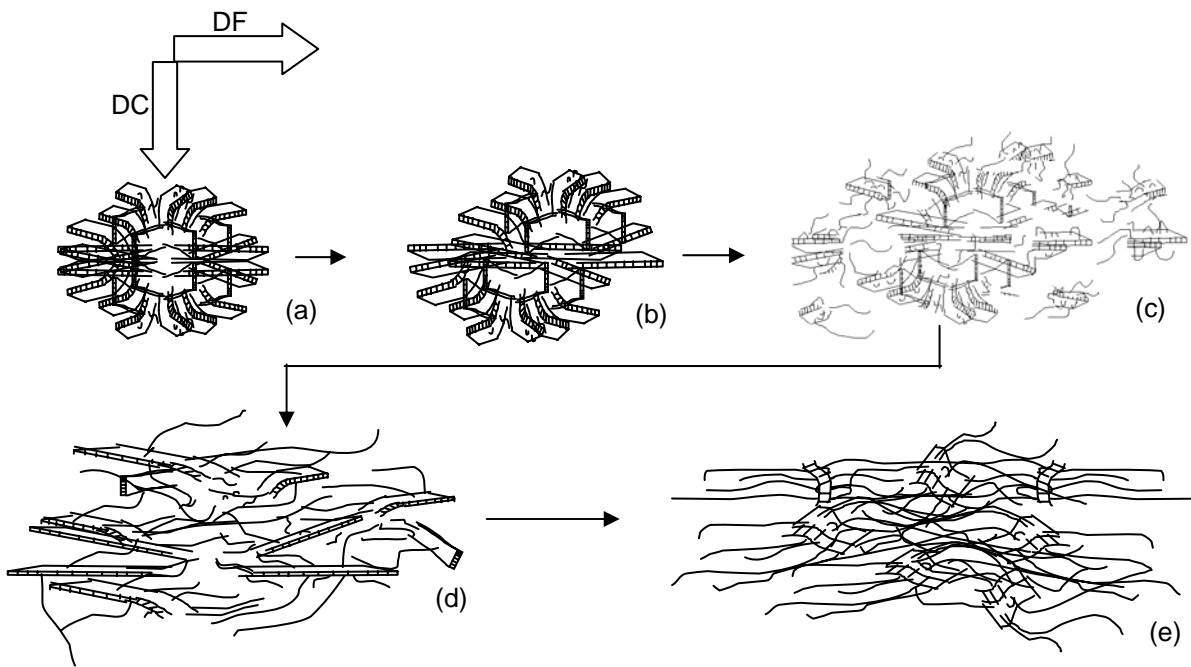
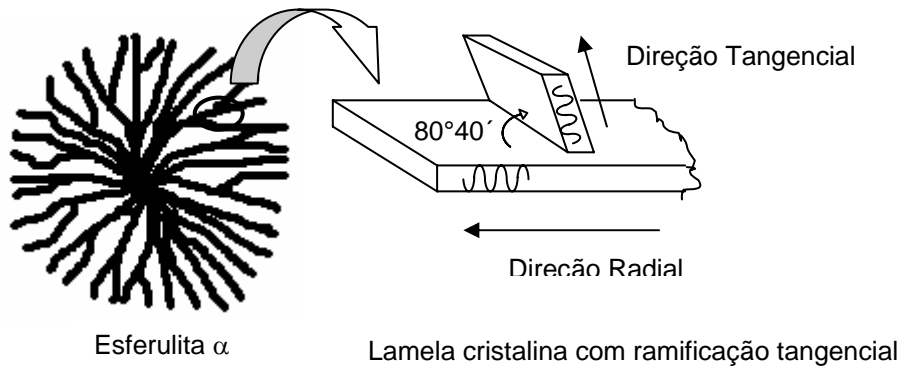


Figura 8.6.4.2: Modelo proposto para a evolução da morfologia esferulítica durante o processo da deformação plástica.

Os índices são baseados no decréscimo da intensidade das reflexões (111) e (131+041) numa medida equatorial quando o cristalito se orienta na direção do fluxo. Assim,  $A=1$  representa  $\alpha$ -cristalitos altamente orientados. Caso contrário,  $A < 1$ .

O índice C, o qual é usado para medir a dupla orientação epitaxial dos cristalitos  $\alpha$  do PP, é definido como [300]:

$$C = \frac{I_{040}}{I_{110} + I_{040} + I_{130}} \quad (\text{Eq. 8.6.4.3})$$

Este índice é baseado no fato de que numa medida equatorial ambos os cristalitos orientados sob o eixo cristalográfico  $c$ - e  $a^*$ - contribuem para a reflexão (040). Mas somente os cristalitos orientados no eixo  $c$  contribuem para as reflexões (110) e (130). Assim, quando C for 1, tem-se cristalitos orientados sob o eixo cristalográfico  $a^*$ . Mas para situações de material isotrópico ou orientado sob o eixo  $c$ , o índice será  $<1$ .

Adicionalmente, a orientação também pode ser quantificada pelo parâmetro  $T_{040}$ . Este é adequado para caracterizar o grau de orientação dos cristalitos  $\alpha$ , especialmente em situações em que os parâmetros  $A_{110}$  e  $A_{130}$  já atingiram seus limites superiores, como em camadas superficiais altamente orientadas. Sua definição é dada por

$$T_{040} = \frac{4.25}{\sigma_u} \quad (\text{Eq. 8.6.4.4})$$

O parâmetro é originário do desvio padrão  $\sigma_u$  (em graus) da distribuição de densidades do polo (040), no equador com respeito ao eixo de uma fibra [301].

Embora não seja escopo deste estudo, é possível também estabelecer um índice, B, para avaliar a quantidade relativa dos cristalitos de PP tipo  $\beta$ , conforme Turner-Jones et al. [302]:

$$B = \frac{I_{\beta-300}}{I_{\beta-300u} + I_{110} + I_{040} + I_{130}} \quad (\text{Eq. 8.6.4.5})$$

O perfil do plano (300) dos cristais  $\beta$  apresenta espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  de aproximadamente 5,51 Å [260].

A análise das intensidades da Figura 8.6.4.1 permitiu a determinação dos parâmetros de orientação, relatada na Tabela 8.6.4.1.

Tabela 8.6.4.1: Parâmetros de orientação para os corpos de prova da amostra H5, deformados a 70°C e com taxa de 1,8 mm/min.

Parâmetro Grau de deformação [%]:	DC			DL			DF		
	A <sub>110</sub>	A <sub>130</sub>	C	A <sub>110</sub>	A <sub>130</sub>	C	A <sub>110</sub>	A <sub>130</sub>	C
00	0,66	0,62	0,34	0,63	0,58	0,34	0,43	0,26	0,18
10	0,70	0,66	0,39	0,49	0,43	0,39	0,53	0,25	0,15
45	0,29	0,26	0,35	0,62	0,49	0,35	0,29	0,19	0,17
70	0,82	0,76	0,29	0,25	0,32	0,33	0,26	0,20	0,10

O difratograma de raios-X pela direção DC revela que as orientações dos cristalitos tornam-se pronunciados em faixas de deformação onde compreende o comportamento hookeano, ou próximo deste, na curva de tensão – deformação. Os parâmetros A<sub>110</sub> e A<sub>130</sub> a deformações de 10% e 70% na Tabela 8.6.4.1 comprovam esta constatação. Embora os difratogramas da direção DL possam estar prejudicadas pelo efeito parede, a seqüência de modificação dos parâmetros A<sub>110</sub> e A<sub>130</sub> nesta direção ratifica o processo de deformação sugerido no esquema da Figura 8.6.4.2. A diminuição destes parâmetros na deformação de 0% a 10% corresponderia a maior desorientação inicial provocada pela destruição das esferulitas. O subsequente empilhamento dos fragmentos lamelares, conforme esquema da Figura 8.6.4.2 (d), faria com que os planos paralelos ao eixo *c* tivessem suas reflexões realçadas na análise pela direção DL. Desta forma, os parâmetros A<sub>110</sub> e A<sub>130</sub> elevam-se novamente na deformação a 45%. A etapa seguinte seria a superação da orientação molecular sobre a orientação dos fragmentos lamelares, como no esquema da Figura 8.6.4.2 (e). O progressivo movimento dos fragmentos lamelares na direção perpendicular provoca a diminuição dos parâmetros A<sub>110</sub> e A<sub>130</sub> na direção DL, como ocorre na deformação a 70%. Isto traduz em uma drástica redução das reflexões destes planos na direção DF, como confirmam os baixos valores dos parâmetros de orientação da

direção DF, a 45% e a 70% de deformação. Como consequência, esta disposição dos fragmentos cristalinos aumenta a probabilidade de planos paralelos ao eixo cristalográfico  $c$  tornarem-se abundantes com referência à direção DC e, com isso, aumentarem os parâmetros  $A_{110}$  e  $A_{130}$ . Na prática, isto é confirmado pelos parâmetros  $A_{110}$  e  $A_{130}$  a 70% de deformação da Tabela 8.6.4.1. A diferença significativa entre os parâmetros  $A_{110}$  e  $A_{130}$  na direção DF, comparativamente com os valores obtidos em DC e DL na Tabela 8.6.4.1, sugere também que, para os fragmentos lamelares empilhados na direção DC, apresentam uma orientação azimutal com referência a direção DF. Fragmentos sólidos orientados longitudinalmente na direção do fluxo poderiam constituir uma configuração aceitável para o processo.

Os índices de orientação  $C$  obtidos para as amostras analisadas revelam que a deformação da ordenação da rede cristalina não é manifestada claramente. Todos os valores do índice  $C$  obtidos são menores que 1 e não se alteram drasticamente com a deformação. Nos polímeros, a energia de formação da rede cristalina é menor, considerando a comparação das entalpias de fusão, comparativamente com redes cristalinas metálicas e de sais inorgânicos. Assim, a deformação do material favorece a destruição da ordenação cristalina no lugar da deformação da mesma. Isto já foi verificado anteriormente com a diminuição da densidade do material com a deformação. Os polímeros possuem memória e, com os fatores tempo e temperatura, relaxam as tensões internas eventualmente acumuladas na rede cristalina, minimizando as deformações reversíveis. Na análise da largura dos perfis de difração pela equação de Scherrer (Eq. 8.6.2.5), será novamente observado a predominância da ruptura da ordem cristalina [303,304] na sua deformação irreversível. Assim, o realce da orientação preferencial da estrutura cristalina sob um dado eixo cristalográfico,  $c$  ou  $a^*$ , não foi observado com a evolução da deformação plástica, conforme dados da Tabela 8.6.4.1.

### 8.6.5 A Largura dos Perfis de Difração de Raios-X do iPP Plasticamente Deformado

Como visto anteriormente, a largura de um perfil de linha pura é a expressão da desordem do material quanto às dimensões dos cristalitos [305] e quanto à desordem interna dos cristalitos. Adicionalmente, a desordem paracristalina, presente no contorno dos cristalitos e agregados de cristalitos, também contribui para o alargamento dos perfis.

Os gráficos da Figura 8.6.5.1, preparados a partir do uso das equações 8.6.2.1 a 8.6.2.18, mostram que a deformação plástica promove tanto a redução das dimensões dos cristalitos quanto a deformação da rede cristalina no iPP. A fragmentação das estruturas lamelares e conseqüentes reduções do tamanho dos cristalitos é novamente comprovada com o aumento do valor de  $B(s)$  na interseção do gráfico  $B(s)$  vs.  $s$  com o eixo das ordenadas. A dispersão dos valores de  $B(s)$  em corpos de prova deformados foi bastante acentuado, comparativamente com a amostra não deformada. Isto pode ser resultado das evoluções posicionais dos fragmentos lamelares, conforme apresentado no esquema da Figura 8.6.4.2. Evidentemente, as diferenças nas tensões críticas de cisalhamento dos planos cristalográficos fazem com que determinadas difrações sofram maior alargamento que outras com a deformação plástica.

Embora a ordenação cristalina do iPP seja suscetível a ruptura por solicitação mecânica, ocorre o tensionamento da rede cristalina. Este tensionamento não necessariamente significa alteração do módulo elástico da rede [306]. Mas ocorre a rotação dos cristais [307] no sentido da relaxação das tensões microestruturais  $\alpha$  e  $\beta$  [308,309], na qual a relaxação  $\alpha$  é também dependente da espessura do cristal [310]. Ao contrário do que se esperava com um material polimérico, a recuperação da deformação não ocorreu facilmente nas condições ambientes, onde o mesmo permaneceu armazenado num período de 3 a 4 semanas entre a deformação e a análise por difração de raios-X. Esta é

verificada pela maior inclinação da curva  $B(s)$  versus  $s$  nos corpos de prova plasticamente deformados (Figura 8.6.5.1).

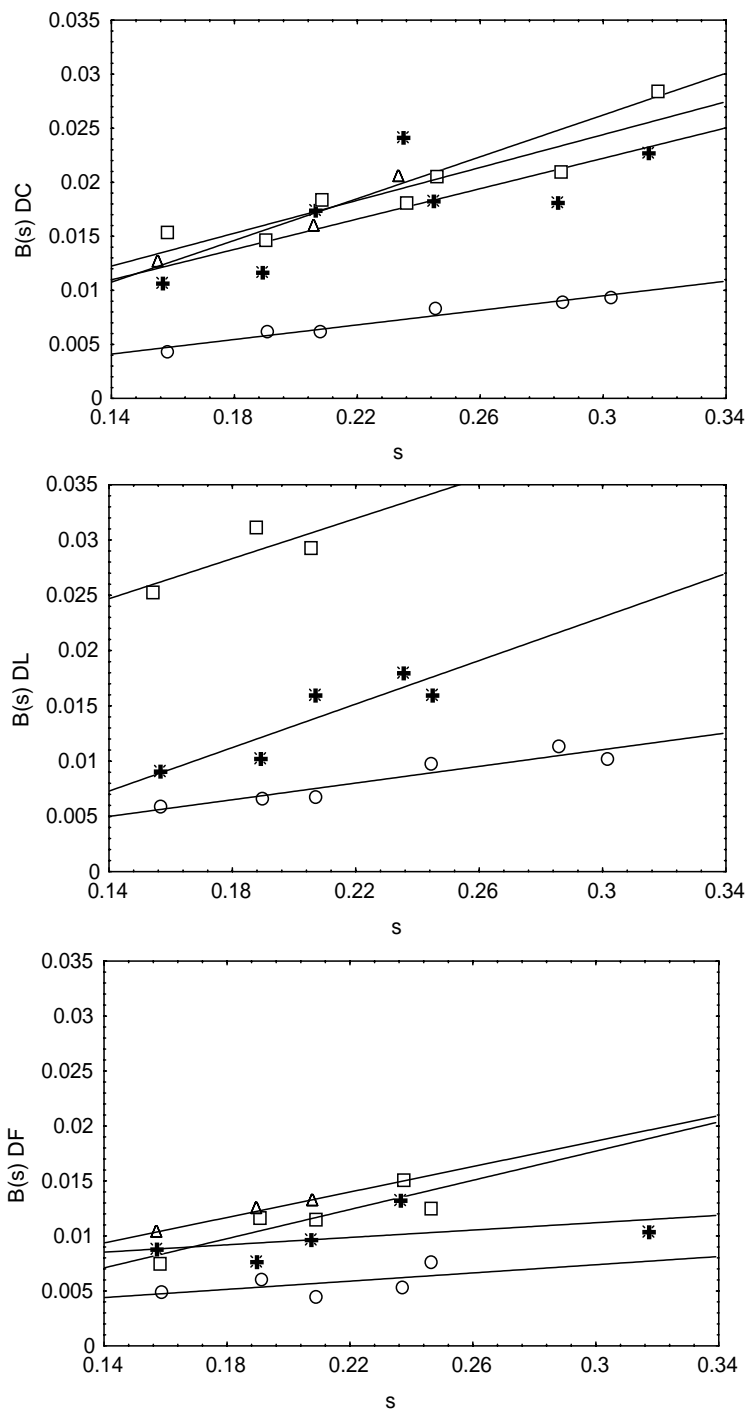


Figura 8.6.5.1: Gráfico  $B(s)$  versus  $s$ , obtidos pelas larguras dos perfis de linha pura, no difratograma de raios-X dos corpos de prova da amostra H5, deformadas a 70°C, 1,8 mm/min e deformação de 0% (círculo), 10% (asterisco), 45% (triângulo) e 70% (quadrado). DC, DL e DF indicam análise na face referente a direção da carga, lateral e de fluxo, respectivamente.

### 8.6.6 Espaçamento Interplanar e o Efeito da Taxa de Deformação

A deformação plástica por compressão acarretou também a alteração das distâncias interplanares como mostra a Figura 8.6.6.1. Intrigantemente, observou-se um aumento inicial da distância entre os planos cristalográficos e, para a deformação nominal de 70%, ocorreu um aumento do valor de  $2\theta$  nas direções de carga e de fluxo. Um comportamento monotônico é esperado para o processo. A solicitação mecânica provoca o estiramento dos segmentos de cadeia devido ao fluxo altamente cisalhante do processo de deformação. Assim, é plausível que ocorra um aumento dos espaçamentos interplanares, e conseqüente deslocamento dos perfis de difração para valores menores de  $2\theta$ . O limite do afastamento dos segmentos de cadeia é a ruptura irreversível da ordem cristalina, provocando o aumento da fase amorfa. Contudo, para níveis elevados de deformação, as distâncias interplanares retornam aos valores originais. Durante a transformação da fase cristalina em amorfa, estabelece-se uma destruição seletiva dos cristalitos conforme abordado nas discussões anteriores; quanto menor o grau de imperfeição cristalina, mais resistente será o cristal e necessitará de maior energia para desintegração. Desta forma, na deformação nominal de 70% deve remanescer apenas os cristalitos perfeitos e não deformados, apresentando, com isto, um difratograma em termos de posição  $2\theta$  similar ao da amostra não deformada. Este deslocamento dos perfis de difração em  $2\theta$  permite prever o limite da resistência mecânica da estrutura  $\alpha$ -monoclínica do iPP. Todavia, sua determinação é difícil com os dados do presente estudo, necessitando-se de dados de deformação pontuais. Os processos de destruição seletiva manifestaram-se com atrasos de resposta diferente em um determinado nível de deformação total para cada direção, conforme a Figura 8.6.6.1.

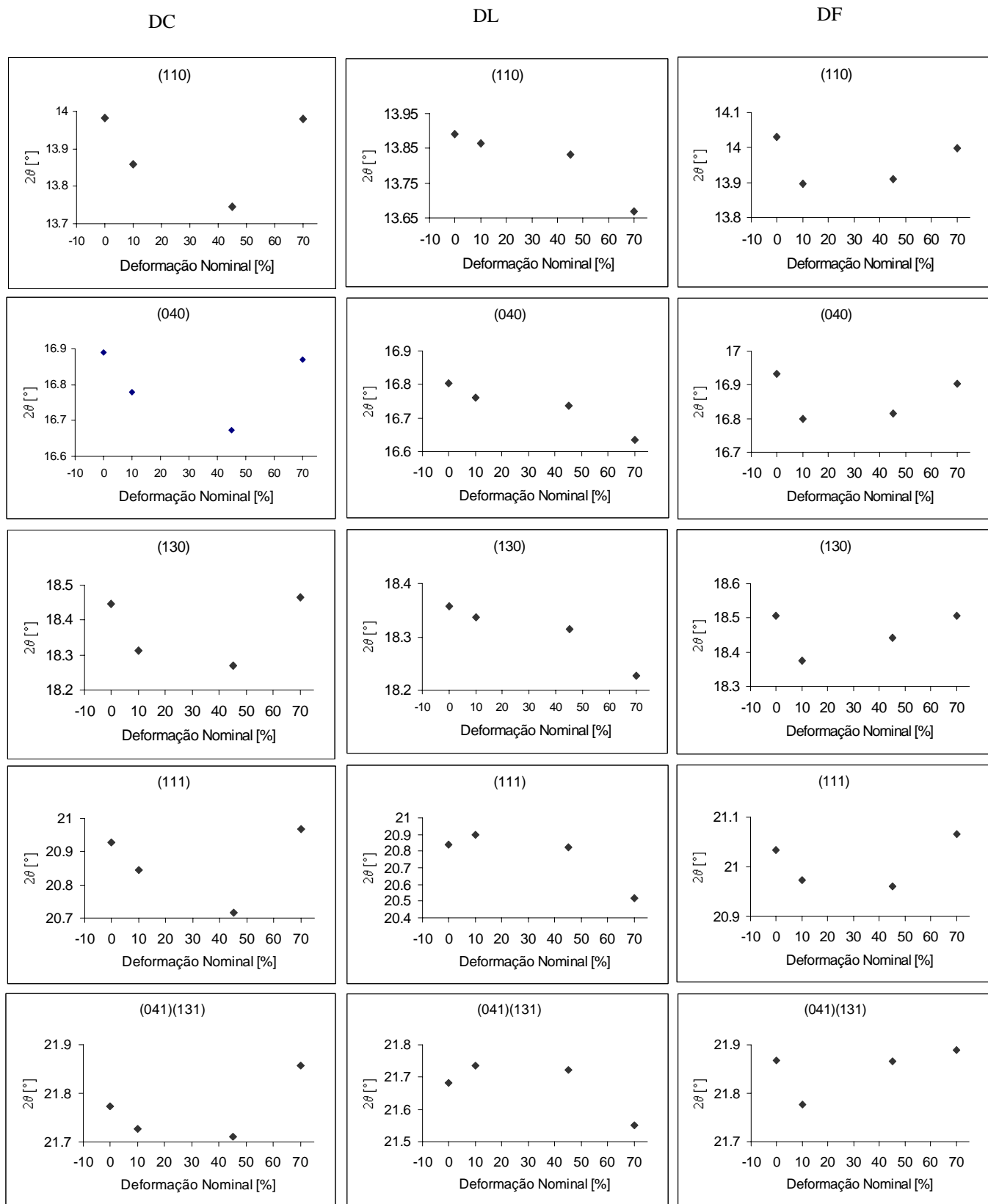


Figura 8.6.6.1: Deslocamentos da posição de picos de difração em  $2\theta$  em função do grau de deformação dos corpos de prova da amostra H5, nas direções DC, DL e DF.



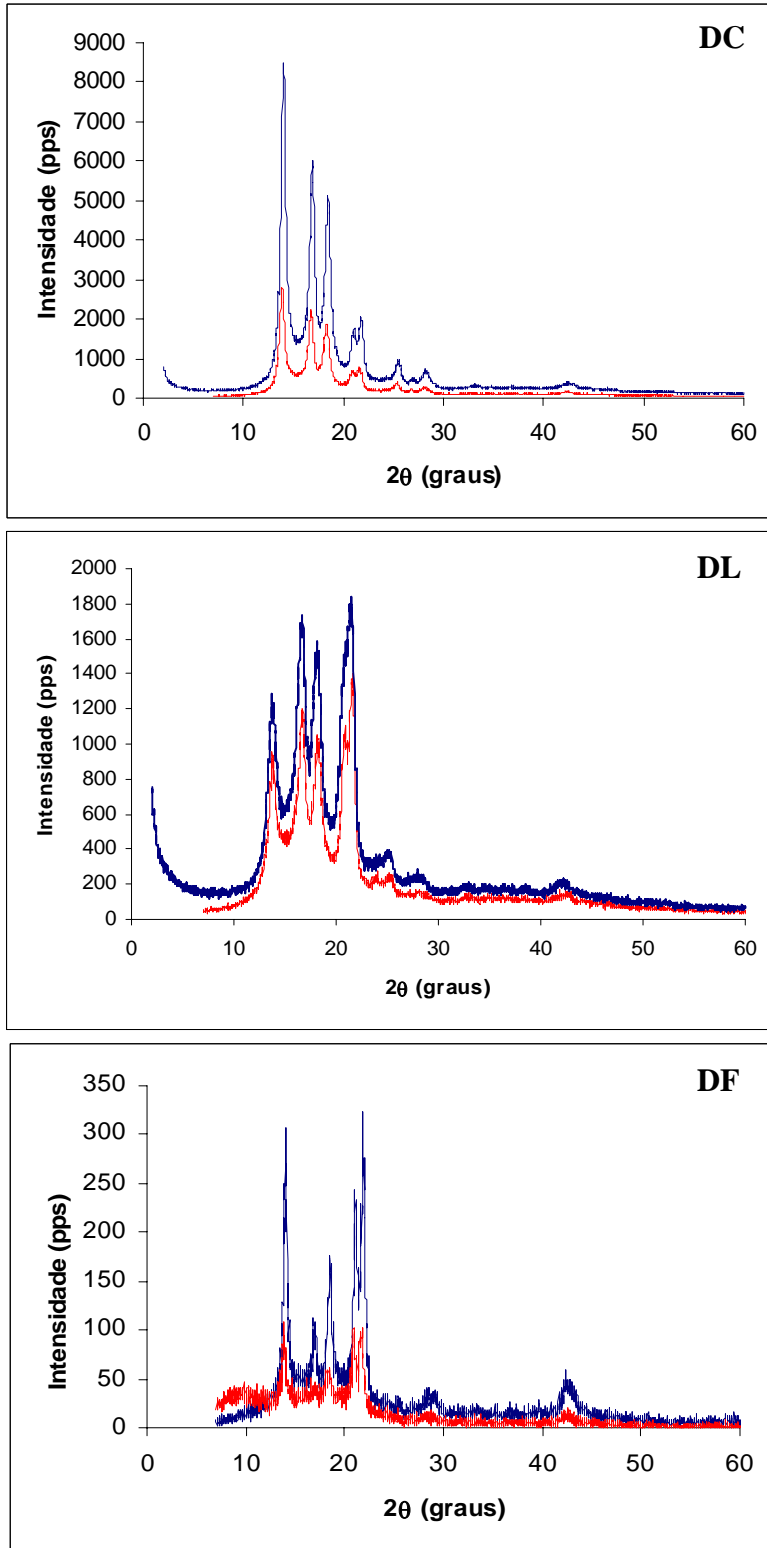


Figura 8.6.6.2: Difratoograma nas direções DC, DL e DF da amostra H5 plasticamente deformada a 70°C, até a compressão nominal de 70%, a taxa de 1,8 mm/min (azul, com picos de alta intensidade) e 3,6 mm/min (vermelho, com picos de baixa intensidade).

No que se refere ao efeito da taxa de deformação plástica, as análises anteriores já indicavam que uma maior taxa promovia uma maior redução da ordem cristalina para um mesmo grau de deformação. A comprovação, no entanto, foi obtida através dos difratogramas de raios-X. A taxa de deformação plástica tem um efeito bastante significativo na alteração da morfologia do material e a Figura 8.6.6.2 reporta os dados experimentais, onde difratogramas da amostra H5 são apresentadas comparativamente entre ensaios realizados a 1,8 mm/min e 3,6 mm/min. O incremento da fração amorfa com a deformação plástica, observada por análise da difração de raios-x, também requer cautela na interpretação. O alargamento e a redução do pico de difração pode provir não somente dos defeitos da ordem cristalina como também de outros fatores como cavitações e aglomerações de cristalitos, especialmente em materiais que foram submetidos a severas condições de deformação mecânica.

De uma forma geral, a caracterização do material em diversos graus e taxas de deformação plástica, especialmente quando realizada por difração de raios-x, permitiu elucidar os detalhes processo, produzindo uma proposição para o mecanismo, conforme apresentado na Figura 8.6.4.2.

### **8.7. Propriedades Mecânicas do iPP Plasticamente Deformado**

É conhecido que as modificações estruturais alteram as respostas mecânicas do polímero. A deformação plástica, por modificar a morfologia do material [196], também estabelece um balanço atípico de propriedades mecânicas e físicas.

No presente estudo, foram avaliados o comportamento no ensaio de tração e de flexão e a resistência ao impacto dos corpos de prova plasticamente deformados por compressão. Infelizmente, os resultados quantitativos aqui obtidos não são comparáveis com os valores de literatura devido à limitação das dimensões do corpo de prova e as velocidades de ensaio, que não seguiram nenhuma norma regulamentar. Contudo, sua validade reside no aspecto qualitativo das respostas mecânicas.

Nos ensaios de tração apresentados na Figura 8.7.1, uma característica importante a ser salientada é a não alteração significativa do módulo de Young com os diferentes níveis de deformação plástica. Uma possível explicação para o fato é o aumento significativo de ligações interlamelares estiradas e tensionadas na direção do fluxo, promovendo a restrição ao escoamento [311]. Com a diminuição da fase cristalina, esperava-se um valor menor para este parâmetro. Todos os ensaios da Figura 8.7.1 foram conduzidos até a ruptura. Para os corpos de prova não deformados ou deformados a baixas compressões a ruptura ocorreu prematuramente, em virtude da geometria do corpo de prova não adequada para o ensaio de tração. Para os corpos de prova com alta deformação plástica, no entanto, observou-se elevado alongamento até a ruptura. A descontinuidade observada nos gráficos da amostra H1 não deve ser considerada, pois se trata de escorregamento do corpo de prova das garras de tração.

Para os corpos de prova plasticamente deformados, não se observou o pico de tensão nominal, ou este manifestou-se muito tênue, na transição entre a zona de resposta linear e o escoamento do material, típico do material não deformado escoamento. A degradação da morfologia da fase cristalina com a deformação plástica afetou fortemente o perfil da curva do ensaio de tração, descaracterizando suas propriedades originais.

Analogamente ao ensaio de tração, o ensaio de flexão apresentou o módulo tangente de flexão aproximadamente inalterado com os diferentes graus de deformação, como mostra a Figura 8.7.2. Com a deformação plástica, a sucessiva fragmentação dos agregados cristalinos reduziria o módulo de flexão. Em contrapartida, o fluxo plástico produziria uma fase amorfa fortemente orientada na direção do fluxo, o que elevaria o módulo de flexão. A dominância de um destes efeitos antagônicos não pôde ser notada no ensaio mecânico de flexão. Os efeitos podem ser de magnitude similar ou a resposta mecânica não foi sensível aos mesmos.

Esta não degeneração da propriedade do módulo de flexão significa, em termos práticos, que uma peça plasticamente deformada de iPP necessita de aproximadamente a mesma tensão de deformação flexional em relação ao

material plasticamente não deformado. Contudo, ao flexionar, o material sem deformação plástica retorna à forma original mais facilmente que o plasticamente deformado, uma vez respeitado seus limites de escoamento. A peça plasticamente deformada, no entanto, tem dificuldades para recuperar sua forma original devido à baixa memória. Conforme discutido nos resultados de DMA, a deformação plástica modifica drasticamente a propriedade viscoelástica do material, realçando grandemente o módulo viscoso.

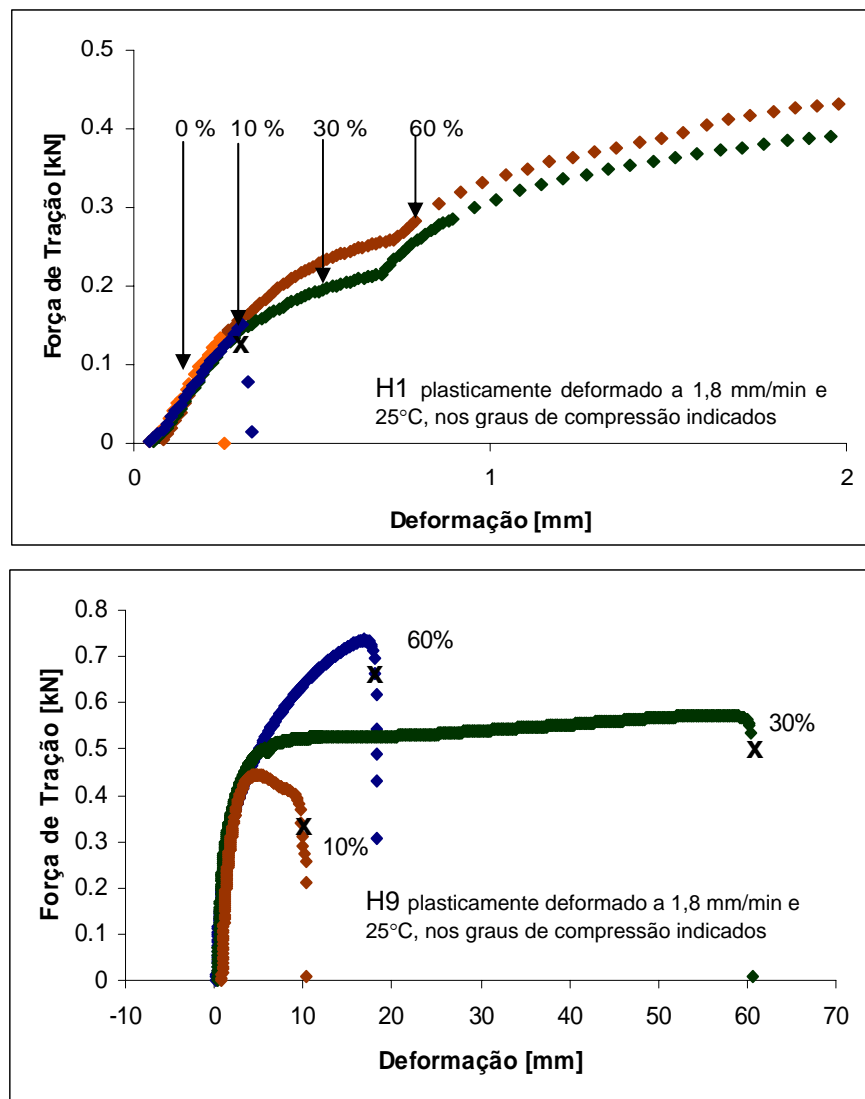


Figura 8.7.1: Curvas de ensaios de tração dos corpos de prova plasticamente deformados. As trações foram conduzidas a 5 mm/min e 23°C.

A deformação plástica, como vimos, também reduz a densidade do material. Desta forma, a resistência ao impacto aumenta com a deformação plástica, conforme dados apresentados na Figura 8.7.3. O aumento do volume livre capacita o material absorver maior energia de impacto. E ainda, a destruição da ordem cristalina e das interfaces termodinamicamente estabelecidas, torna difícil a propagação das fissuras por não encontrar continuidade mecânica adequada. Esta constatação é perfeitamente válida para a grande maioria das situações. Os dados da Figura 8.7.3 referem-se ao impacto na direção perpendicular à direção

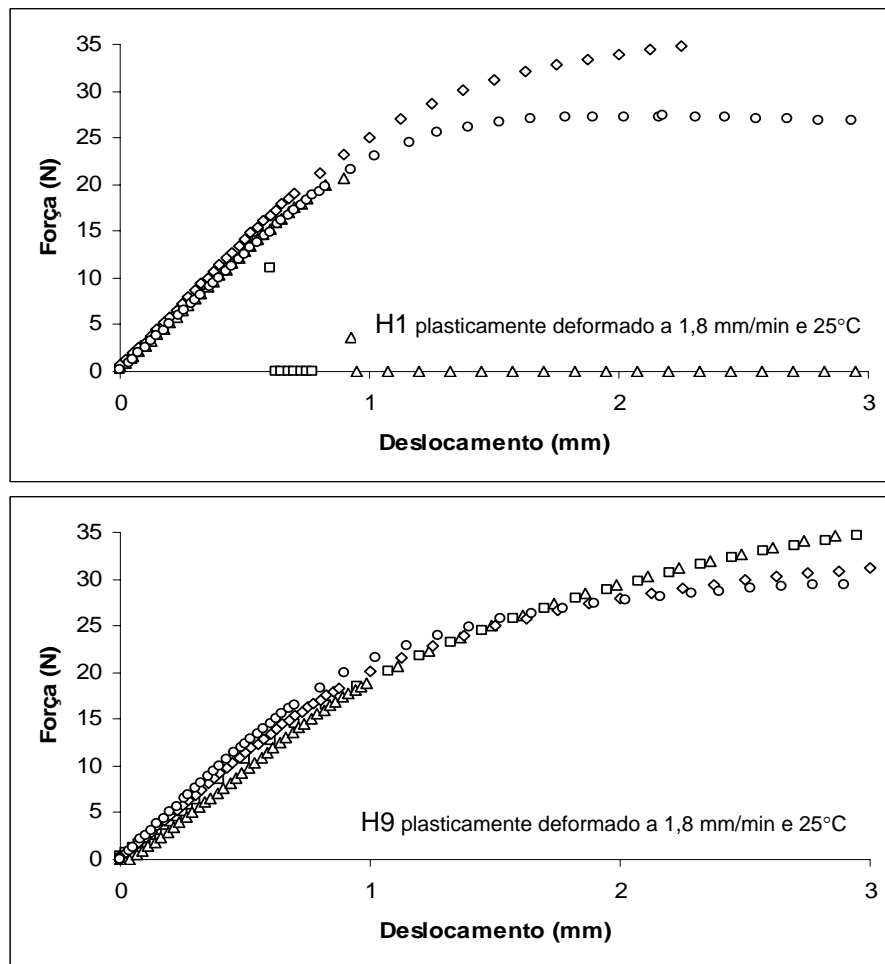


Figura 8.7.2: Curvas do ensaio de flexão das amostras plasticamente deformadas a 0% (quadrado), 10% (triângulo), 30% (losango) e 60% (círculo). A flexão foi conduzida a 10 mm/min e 23°C.

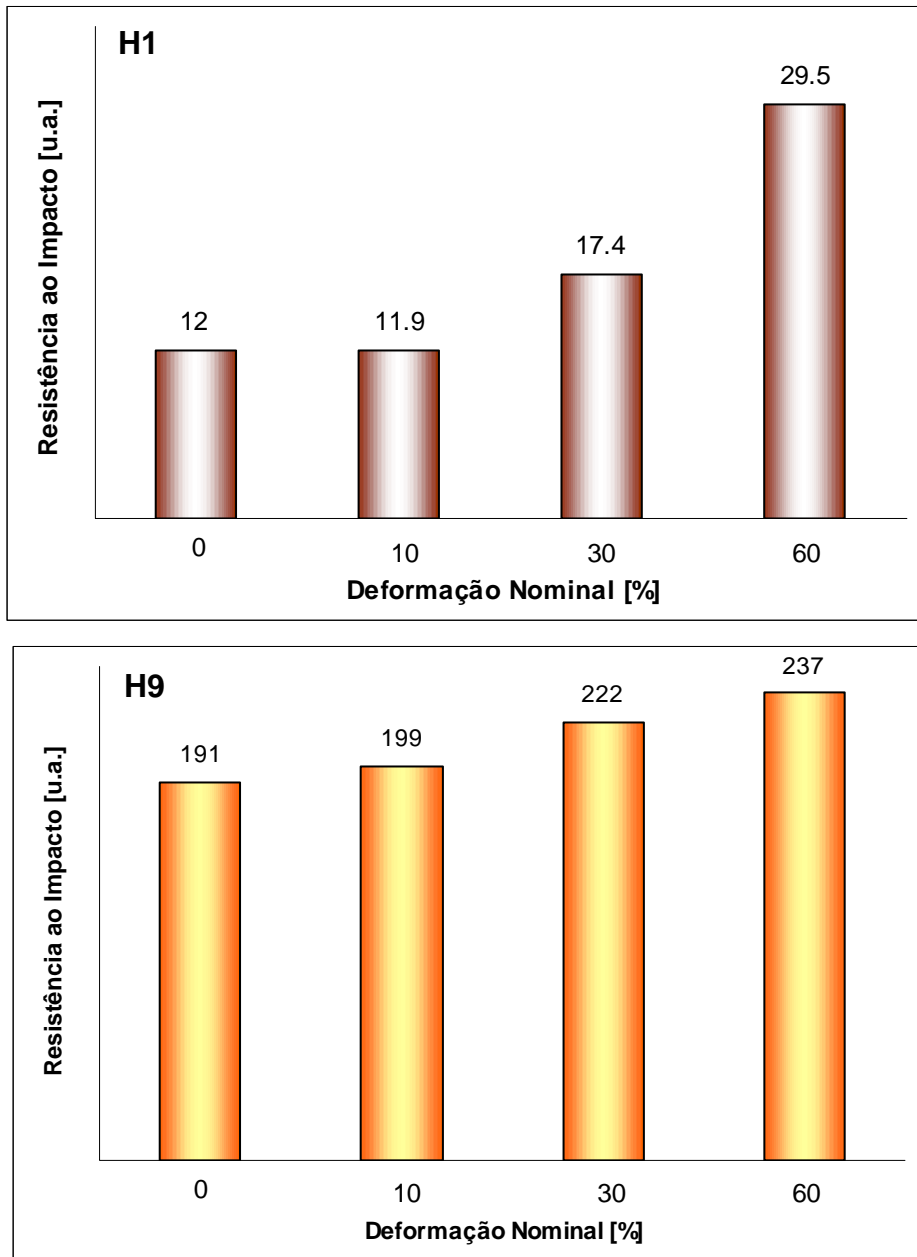


Figura 8.7.3: Gráfico comparativo da resistência ao impacto das amostras H1 e H9, deformados plasticamente a 1,8 mm/min e 25°C, nas deformações indicadas.

do fluxo plástico. A anisotropia do material, certamente, deve trazer algumas variações na resistência ao impacto. Por exemplo, a direção de fluxo, provavelmente, permitirá maior propagação das fissuras devido orientação molecular, quando golpeado na mesma direção.

## 9. Conclusões

O amplificador de forças projetado, construído e patenteado atendeu aos propósitos de avaliação detalhada do processo de deformação plástica por compressão de resinas termoplásticas, quando acoplado a um dinamômetro universal. O dispositivo permitiu não somente a amplificação da força como também aumentou a resolução do processo de compressão ao longo dos diferentes graus de deformação, mantendo a elevada precisão dos parâmetros de medida do dinamômetro. Isto possibilitou uma ampla caracterização da curva de tensão – deformação por compressão do iPP.

Três regiões características foram identificadas na curva de tensão – deformação por compressão do iPP. A primeira região apresentou linearidade entre a tensão e a deformação. A segunda região, onde iniciou efetivamente a redução da cristalinidade do material após fragmentação das esferulitas, caracterizou-se por apresentar fluxo cisalhante numa tensão aproximadamente constante. Na última e terceira região, o material sofreu intenso cisalhamento com dissipação de energia. A temperatura e a velocidade de processamento da deformação plástica influenciaram fortemente na morfologia final do material. Taxas de cisalhamento maiores promoveram maior aniquilação da fase sólida do material para um mesmo grau de deformação. Para um mesmo processamento mecânico, o material sofreu diferentes modificações morfológicas ao ser processado em diferentes temperaturas. Isto se deveu ao fato da temperatura alterar drasticamente o nível da tensão necessária para promover a deformação plástica, fazendo com que o material experimentasse diferentes regiões de deformação para diferentes temperaturas de processamento.

Diferentes pesos moleculares das resinas também definiram diferentes patamares de tensão para deformação plástica. O fato não foi atribuído à dimensão da molécula, mas sim à morfologia. Esferulitas maiores e cristalinidade maior encontrada nas amostras de menor peso molecular exigiram maior esforço mecânico no fluxo plástico.

O fluxo plástico em temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$  conferiu ao iPP propriedades viscoelásticas totalmente distintas do estado original. A característica marcante foi a substancial elevação do módulo viscoso em relação ao módulo elástico. Assim, esta nova configuração viscoelástica, produziu um material de baixa memória. Isto é, um dobramento provocado num corpo de prova plasticamente deformado, praticamente, não busca facilmente sua posição original. Do ponto de vista tecnológico, isto pode representar uma oportunidade comercial ímpar em aplicações como chapas para peças com dobramento, em substituição ao papelão. Os atuais processamentos do tipo moldagem por sopro com estiramento mecânico longitudinal, além de já apresentarem realçadas propriedades óticas devido à biorientação, poderão ser cada vez mais otimizados. Por exemplo, poderão permitir amassamentos de frascos soprados em volumes menores devido à mínima reversão da deformação, auxiliando na disposição e na reciclagem do plástico.

A redução da cristalinidade no iPP com a deformação plástica foi um fato comprovado e mensurado. Um mecanismo de fragmentação e aniquilação dos agregados sólidos durante o processo de deformação plástica foi proposto neste estudo, de acordo com as respostas analíticas provenientes de diferentes técnicas, especialmente da difração dos raios-x. Isto auxiliará na melhor compreensão e controle das propriedades em artigos plasticamente deformados, como filmes biorientados. Por exemplo, uma melhor correlação pode ser obtida entre grau de biorientação, permeabilidade dos gases nos filmes, propriedades óticas, peso molecular e temperaturas de estiramento.

A aniquilação dos agregados sólidos durante o processo de fluxo plástico cisalhante apresentou particularidades, como a destruição seletiva dos sólidos, iniciando a partir de cristalitos menos perfeitos para os mais perfeitos. Na primeira região da curva de tensão-deformação, que corresponde a deformações de até cerca de 10%, não se verificou redução da cristalinidade. Porém, foi inferida a ocorrência de mudanças morfológicas irreversíveis a nível esferulítico nesta etapa, uma vez que perturbações na curva de tensão-deformação foram observadas em deformações de 5% a 6%. Nas condições de experimento estudadas, a efetiva



redução da fase sólida iniciou a deformações na ordem de 20%. Outra particularidade foi a dissolução da ordem cristalina através da energia do cisalhamento mecânico, no lugar da típica energia térmica. Isto também trouxe respostas peculiares do material. Em função das respostas térmicas e dinâmico-mecânicas, foi sugerido um modelo de morfologia a qual estabelece uma camada de significativa espessura entre a fase amorfa e a lamela cristalina. Esta se caracterizaria por apresentar ordem intermediária entre a perfeição das células cristalinas e a desordem característica da fase amorfa. O surgimento desta camada seria atribuído à degeneração da superfície das lamelas cristalinas devido ao fluxo plástico cisalhante. Assim, a ruptura da interação original entre a fase amorfa e a lamela cristalina traria conseqüências observadas como a menor memória do material plasticamente deformado.

A deformação plástica, por envolver o fluxo de cisalhamento plástico, trouxe também o realce da anisotropia no material, observada por técnicas como difração de raios-x. A orientação da fase amorfa na direção do fluxo trouxe conseqüências como elevação da temperatura de transição vítrea, com variações positivas na ordem de 10°C. Por uma combinação dos efeitos de orientação e redução da cristalinidade, os corpos de prova plasticamente deformados apresentaram colapso termo-mecânico em temperaturas bem mais baixas que o iPP convencional, chegando até ao redor de 100°C, ao invés das tradicionais temperaturas na ordem de 150°C.

As caracterizações realizadas por difratometria de raios-x permitiram elucidar o processo da deformação plástica do iPP semicristalino, o que levou à proposição de um modelo de evolução morfológica durante o processo.

O processo da deformação plástica, embora armazene tensões internas no sistema relaxáveis por indução térmica, apresentou um decaimento da tensão de compressão característica, logo após a cessão do processo de compressão. Este decaimento da tensão de compressão, quando analisado pelo modelo teórico de William-Watts, indicou a presença de dois principais processos de relaxação do

material. Os mesmos foram atribuídos aos primeiros estágios da relaxação intracristalina e relaxação da fase amorfa.

As propriedades mecânicas do iPP plasticamente deformado também alteraram drasticamente com a deformação plástica. A resistência ao impacto do material acompanhou o grau de deformação imposto ao corpo de prova, quando avaliado na direção transversal ao fluxo plástico. Intrigantemente, os módulos de tração e de flexão não foram significativamente afetados pela deformação plástica, quando avaliados na região linear das curvas de tensão-deformação dos respectivos ensaios. Foi sugerido, contudo, a possibilidade da compensação dos efeitos de orientação molecular e degeneração da morfologia esferulítica. A propriedade de alongamento, no entanto, foi marcadamente elevada com a deformação plástica.

As propriedades e os comportamentos analisados no iPP plasticamente deformado, enfim, auxiliaram na ratificação do modelo termodinâmico que descreve a perturbação dos sistemas poliméricos, desenvolvido por Samios, D. e colaboradores.

## 10. Referências Bibliográficas

1. Moore, E. P.; “*Polypropylene Handbook*”, Hanser Publishers, Munich, Cap I, 3 (1996)
2. Revista “*Plástico Moderno*” Editora QD Ltda. São Paulo, Edição Junho/2002 n° **332**, 8 (2002)
3. D’Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., Massari, P.; *Polymer*, **34**(17), 3671 (1993)
4. Kim, G.-M., Michler, G. H., Gahleitner, M., Fiebig, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1391 (1996)
5. Galimberti, M., Dall’Occo, T., Piemontesi, F., Camurati, I., Collina, G., Battisti, M.; “*Worldwide Metallocene Conference MetCon’96*”, Houston, TX (1996)
6. Razavi, A., Thewalt, U.; *J. of Organometallic Chem.*, **445**, 111 (1993)
7. Razavi, A., Peters, L., Nafpliotis, L.; *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **115**, 129 (1997)
8. Clayden, N. J.; Eaves, J. G., Croot, L.; *Polymer*, **38** (1), 159 (1997)
9. Pope, D. P., Keller, A.; *J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed.*, **13**, 533 (1975)
10. Blöchl, G., Owen, A. J.; *Colloid & Polymer Sci.*, **262** (10), 793 (1984)
11. Baltussen, J. J. M., Northolt, M. G.; *J. Rheol.*, **41**(3), 575 (1997)
12. Candia, F., Romano, G., Russo, R., Vittoria, V.; *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 696 (1987)
13. Bartczak, Z., Martuscelli, E.; *Polymer*, **38** (16), 4139 (1997)
14. Krishnaswamy, R. K., Sukhadia, A. M.; *Polymer*, **41**, 9205 (2000)
15. “*Polypropylene Annual Report – 2002*”, Cap. I, Phillip Townsend Associates (2003)
16. *Apresentação Salomon Smith Barney: Mercado de polipropileno* (2002)
17. Kirchberger, M.; “*New Generation HMS-PP for Rigid and Flexible Packaging*”, Maack Business Services SPF Specialty Plastic Films 2002, October, 29-30 Zurich (2002)

18. Kuiken, G. D. C., “ *Thermodynamics of Irreversible Process – Applications to Diffusion and Rheology*”, John Wiley&Sons.Chichester, England, Cap 7 (1995)
19. “*Encyclopedia`92 Modern Plastics*”, **68** (11), 221 (1992)
20. “*World Encyclopedia`2000 Modern Plastics*”, **76** (12), D228 (2000)
21. “*Encyclopedia Handbook – Modern Plastics*”.; McGraw-Hill, Inc., (1994)
22. Peterlin, A.; *J. of Mat. Sci.*, **6**, 490 (1971)
23. Young, R. J., Bowden, P. B., Ritchie, J. M., Rider, J. G.; *J. of Mat. Sci.*, **8**, 23 (1973)
24. Bartczak, Z.; Galeski, A.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Polymer*, **37**(11), 2113 (1996)
25. Galeski, A.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **21**(9), 2761 (1988)
26. Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Polymer*, **35** (16), 3427 (1994)
27. Bartczak, Z.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **25** (19), 5036 (1992)
28. Bellare, A., Cohen, R. E., Argon, A. S.; *Polymer*, **34** (7), 1393 (1993)
29. Galeski, A., Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **24** (13), 3945 (1991)
30. Galeski, A.; Bartczak, Z.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **25** (21), 5705 (1992)
31. Song, H. H.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **23** (3), 870 (1990)
32. Bartczak, Z.; Cohen, R. E., Argon, A. S.; *Macromolecules*, **25** (18), 4692 (1992)
33. Galeski, A., Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Macromolecules*, **24** (13), 3953 (1991)
34. Lima, M. F. S.; “*Estudo do Comportamento Termodinâmico de Materiais Poliméricos com Características de Memória em Estado de Não Equilíbrio Termodinâmico*” Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre (1992)

35. Villeti, M. A.; “*Estudo do Comportamento de Memória de Materiais Poliméricos em Estado de Não Equilíbrio Termodinâmico*” Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre (1993)
36. Garcia, I. T. S.; “*Estudo Experimental de Processos Termodinâmicos Irreversíveis em Polímeros Semicristalinos Deformados*”, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre (1995)
37. Garcia, I. T. S., Samios, D.; *Polymer*, **39**(12), 2563 (1998)
38. Samios, D., Lima, M. F. S.; *Química Nova*, **17**, 498 (1994)
39. Lima, M. F. S.; “*Polipropileno Isotático Modificado via Recozimento e Deformação Plástica: Estudo da Morfologia e Comportamento Térmico*” Tese de Doutorado, Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPPGEM, UFRGS, Porto Alegre (1998)
40. Samios, D., Lima, M. F. S.; *J. Polym. Eng.*, **17**(2), 139 (1997)
41. Samios, D., Lima, M. F. S.; *J. Polym. Sci. Part B – Polym. Phys.*, **40**(9), 896 (2002)
42. Seymour, R. B., Cheng, T.; “*History of Polyolefins*”, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1986)
43. Paukkeri, R., Lehtinen, A.; *Polymer*, **35**, 1673 (1994)
44. Boor Jr., J.; “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*”, Academic Press, New York, NY, cap. 2 (1979)
45. Moore Jr., E. P.; “*Polypropylene Handbook*” - cap II, p. 11, Albizzati, E., Giannini, U., Collina, G., Noristi, L., Resconi, L. “*Catalysts and Polymerizations*”, Hanser Publishers, New York, NY (1996)
46. Galli, P., Barbè, P. C., Noristi, L.; *Angew. Makromol. Chem.*, **120**, 73 (1984)
47. Kaminsky, W., Külper, K., Brintzinger, H. H., Wild, F. R. W. P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985)
48. Ewen, J. A., Jones, R. L., Razavi, A., Ferrara, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988)
49. Ewen, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984)

50. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. **13**, John Wiley & Sons, Inc., (1988)
51. Zucchini, U., Cecchin, G., "Advances in Polymer Science 51", Springer-Verlag, Berlin, 103 (1983)
52. Corradini, P.; "The Stereochemistry of Macromolecules" (Edited by A. D. Ketley), Part III, pp. 1 – 60, Marcel Dekker, New York (1968)
53. March, J.; "Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure", 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 82 – 140 (1985)
54. Kissin, Y. V.; "Isospecific Polymerization of Olefins - with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", Springer-Verlag, New York, pag. 227 (1985)
55. Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Talarico, G., Vacatello, M., Chadwick, J. C., Segre, A. L., Sudmeijer, O.; *Macromolecules*, **32**, 4173 (1999)
56. Zambelli, A., Locatelli, P., Sacchi, M. C., Tritto, I.; *Macromolecules*, **15**, 831 (1982)
57. Sacchi, M. C., Tritto, I., Locatelli, P.; *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 331 (1991)
58. Longo, P., Proto, A., Grassi, A., Ammendola, P.; *Macromolecules*, **24**, 4624 (1991)
59. Corradini, P.; "Ordine Strutturale nei Polimeri", Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Serie Ottava, estratto dal vol. LXXX, fasc. 4, pp. 261 (1986)
60. Natta, G., Corradini, P.; *del Nuovo Cimento XV*, 40 (1960)
61. Moore Jr., E. P.; "Polypropylene Handbook" - cap III, p. 113, Phillips, R. A., Wolkowicz, M. D.; "Structure and Morphology", Hanser Publishers, New York, NY (1996)
62. Trotignon, J.-P., Verdu, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1 (1987)
63. Minardi, A., Boudeulle, M., Duval, E., Etienne, S.; *Polymer*, **38**(15), 3957 (1997)
64. Van der Wal, A., Gaymans, R. J.; *Polymer*, **40**, 6067 (1999)
65. Varga, J.; *J. of Materials Science*, **27**, 2557 (1992)
66. Corradini, P., Giunchi, G., Petraccone, V., Pirozzi, B., Vidal, H. M.; *Gazzetta Chimica Italiana*, **110**, 413 (1980)

67. Tonelli, A. E.; *Macromolecules*, **24**, 3069 (1991)
68. Rabiej, S., Wlochowicz, A.; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **175**, 81 (1990)
69. Lin, L., Argon, A. S.; *J. J. Mater.Sci.*, **29**, 294 (1994)
70. Maddams, W. F., Preedy, J. E.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2721 (1978)
71. Maddams, W. F., Preedy, J. E.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2739 (1978)
72. Maddams, W. F., Preedy, J. E.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2751 (1978)
73. Lin, L., Argon, A. S.; *Macromolecules*, **25** (15), 4011-4024 (1992)
74. Asano, T., Calleja, F. J. B., Giri, L., Yoshida, T., Miyashita, N., Matsuura, M., Kitabatake, J., Hatanaka, I., Seri, K.; *J.Macromol. Sci. – Phys.*, **B36**(6), 799 (1997)
75. Llana, P. G., Boyce, M. C.; *Polymer*, **40**, 6729 (1999)
76. Mannell, S. M., Mascia, L.; *Polymer*, **42**, 6043 (2001)
77. Ramesh, C.; Gupta, V. B., Radhakrishnan, J.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B36**(2), 281 (1997)
78. Chiu, H. C.; Burns, S. J.; Fiscella, M. D., Benson, R. C.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B33**(1), 87 (1994)
79. Chang, H.; Lee, K. G., Schultz, J. M.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B33**(1), 105 (1994)
80. Lima, M. F. S., Villeti, M. A., Samios, D., *J. Polymer Eng.*, **17**, 75 (1997)
81. Keller A.; *Rep. Prog. Phys.*, **31** part II, 623 (1968)
82. Lindenmeyer, P. H., Holland, V. F.; *J. Appl. Phys.*, **35**, 55 (1964)
83. Breedon, J. E., Jackson, J. F., Marcinkowski, M. J., Taylor Jr., M. E.; *J. Mater. Sci.*, **8**, 1071 (1973)
84. Masada, I., Okihara, T., Murakami, S., Ohara, M., Kawaguchi, A., Katayama, K.; *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **31**, 843 (1993)
85. Piorkowska, E.; *J. Phys. Chem.*, **99**, 14007 (1995)
86. Piorkowska, E.; *J. Phys. Chem.*, **99**, 14016 (1995)
87. Piorkowska, E.; *J. Phys. Chem.*, **99**, 14024 (1995)
88. Corradini, P., Napolitano, R., Oliva, L., Petraccone, V., Pirozzi, B., Guerra, G.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3**,753 (1982)

89. Guerra, G., Petraccone, V., Corradini, P., De Rosa, C., Napolitano, R., Pirozzi, B.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **22**, 1029 (1984)
90. DeRosa, C., Guerra, G., Napolitano, R., Petraccone, V., Pirozzi, B.; *Eur. Polym. J.*, **20**, 937 (1984)
91. Napolitano, R., Pirozzi, B., Varriale, V.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **28**, 139 (1990)
92. Hikosaka, M., Seto, T.; *Polymer Journal*, **5**(2), 111 (1973)
93. Olley, R. H., Bassett, D. C.; *Polymer*, **30**, 399 (1989)
94. Norton, D.R., Keller, A.; *Polymer*, **26**, 704 (1985)
95. Lovinger, A. J.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **21**, 97 (1983)
96. Hendra, P. J., Vile, J., Willis, H. A., Zichy, V., Cudby, M. E. A.; *Polymer*, **25**, 785 (1984)
97. Failla, M., Alamo, R. G., Manderkern, L.; *Polymer Testing*, **11**, 151 (1992)
98. Snyder, R. G., Krause, S. J., Scherer, J. R.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1593 (1978)
99. Mandelkern, L., Peacock, A. J.; *Polym. Bull.*, **16**, 529 (1986)
100. Glotin, M., Mandelkern, L.; *Colloid & Polymer Sci.*, **260**, 182 (1982)
101. Strobl, G. L., Hagedorn, W.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1181 (1978)
102. Petraccone, V., De Rosa, C., Guerra, G., Tuzi, A.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 631 (1984)
103. Zhu, X., Yan, D., Tan, S., Wang, T., Yan, D., Zhou, E.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **77**, 163 (2000)
104. Fichera, A., Zannetti, R.; *Die Makromolekulare Chemie*, **176**, 1885 (1975)
105. Grebowicz, J., Lau, S.-F., Wunderlich, B.; *J. of Polymer Sci.: Polym. Symposium*, **71**, 19 (1984)
106. Jacoby, P., Bersted, B. H., Kissel, W. J., Smith, C. E.; *J. Polym. Sci.; Part B Polym. Phys.*, **24**, 461 (1986)
107. Passingham, C., Hendra, P. J., Cudby, M. E. A., Zichy, V., Weller, M.; *Eur. Polym. J.*, **26**(6), 631 (1990)



108. Lotz, B., Fillon, B., Thierry, A., Wittman, J.-C.; *Polymer Bulletin*, **25**, 101 (1991)
109. Riekel, C., Karger-Kocsis, J.; *Polymer*, **40**, 541 (1999)
110. Immirzi, A.; *Acta Cryst.*, **B36**, 2378 (1980)
111. Campbell, R. A., Phillips, P. J., Lin, J. S.; *Polymer*, **34**(23), 4809 (1993)
112. Guerra, G., Petraccone, V., De Rosa, C., Corradini, P.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 573 (1985)
113. Idrissi, M. O. B., Chabert, B.; *Makromol. Chem.*, **186**, 881 (1985)
114. Lovinger, A. J., Davis, D. D., Lotz, B.; *Macromolecule*, **24**, 552 (1991)
115. Napolitano, R., Pirozzi, B., J. E.; *Polymer.*, **38**(19), 4847 (1997)
116. De Rosa, C., Talarico, G., Caporaso, L., Auriemma, F., Galimberti, M., Fusco, O.; *Macromolecules*, **31** (26), 9109 (1998)
117. Supaphol, P., Lin, J.-S.; *Polymer*, **42**, 9617 (2001)
118. Lovinger, A. J., Lotz, B., Davis, D. D.; *Polymer*, **31**, 2253 (1990)
119. Lotz, B., Lovinger, A. J., Cais, R. E.; *Macromolecules*, **21**, 2375 (1988)
120. Wiegand W., Ruland, W.; *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **66**, 355 (1979).
121. Baltá Calleja, F. J., Salazar, J. M., Cackovic, H., Loboda-Cackovic, J., *J. Mater. Sci.*, **16**, 739 (1981)
122. Kriegbaum, W. R., Roe, J., Smith, K. J.; *Polymer*, **5**, 533 (1964)
123. Kriegbaum, W. R., *J. Polym. Sci.*, **15C**, 251 (1966)
124. McCreedy, M. J., Schultz, J. M., Lin, J. S., Hendricks, R. W.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 725 (1979)
125. Hannay, N. B., "Traetise on Solid State Chemistry – Crystalline and Noncrystalline Solids", Volume 3, Plenum Press, New York, pág. 472 (1985)
126. Keith, H. D., Padden Jr., F. J. and Vadimsky, R. G., *J. Polym. Sci A-2.*, **4**, 267 (1966)
127. Rybnikar, F. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.- Phys.*, **B7**, 1 (1973)
128. Keith, H. D., Padden Jr., F. J., Vadimsky, R. G., *J. Appl. Phys.*, **42**, 4585 (1971)
129. Bacon, D. J., Geary, N. A.; *J. Mat. Sci.*, **18**, 853 (1983)
130. Bartczak, Z., Galeski, A., Pracella, M, *Polymer*, **27**, 537 (1986)

131. Calvert, P. D. e Ryan, T. G.; *Polymer*, **19**, 611 – 616 (1978)
132. Petermann, J., Miles, M., Gleiter, H.; *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B12**, 393 (1976)
133. Schultz, J. M.; *Polym. Eng. and Sci.*, **24**(10), 770 (1984)
134. Wunderlich, B., “*Macromolecular Physics, vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects*”, Academic Press, New York (1973)
135. Baltá Calleja, F. J., Hosemann, R.; *J. Polym. Sci. – Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1159 (1980)
136. Wunderlich, B. and Davidson, T., *J. Polymer Sci A-2*, **7**, 2043 (1969)
137. Wunderlich, B. and Melillo, L., *Makromol. Chem.*, **118**, 250 (1968)
138. Hiemenz, P. C.; “*Polymer Chemistry: The Basic Concepts*”, Marcel Dekker, New York (1984)
139. Baum, J. S., Schultz, J. M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1579 (1981)
140. Keller, A., Hill, M. J.; *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B3**, 153 (1969)
141. Nadkarni, V. M., Schultz, J. M.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2151 (1977)
142. Wang, T. T.; *J. Appl. Phys.*, **44**, 2218 (1973)
143. Kardos, J. L., Raison, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 183 (1975)
144. Keith, H. D.; *Polymer*, **42**, 9987 (2001)
145. Cembrola, R. J., Kyu, T., Stein, R. S., Suehiro, S., Kawai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 329 (1983)
146. Cole, K. C., Guevremont, J., Ajji, A., Dumoulin, M. M., *Applied Spectroscopy*, **48**, 1513 (1994)
147. Yui, N., Suzuki, Y., Mori, H., Terano, M., *Polymer J.*, **27**, 614 (1995)
148. Kip, B. J., vand Eijk, M. C. P., Merier, R. N., *Polym. Sci.*, **B29**, 99 (1991)
149. Magni, E., Malizia, F., Somorjai, G. A., “*Polypropylene Past, Present and Future: The Challenge Continues*”, Symposium Book, págs.175-203 (1998)
150. Shen, Y. R., *Nature*, **337**, 519 (1988)
151. Hirose, C., Yamamoto, H., Akamatsu, N., Domen, K., *J. Chem. Phys.*, **97**, 10064 (1993)
152. Hirose, C., Akamatsu, N., Domen, K., *J. Chem. Phys.*, **96**, 997 (1992)

153. Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., Lee, J. S., Long, D. A., Mackenzie, M. W., Willis, H. A., *J. Raman Spectroscopy*, **22**, 613 (1991)
154. Odian, G.; “*Principles of Polymerization*” John Wiley & Sons, Inc., New York, 3<sup>a</sup> edição, Cap. 1, págs. 1 – 39 (1991)
155. Blinder, S. M.; “*Advanced Physical Chemistry – A Survey of Modern Theoretical Principles*”, The McMillan Company, Toronto, Cap. 02, págs. 19-32 (1969)
156. McQuarrie, D. A.; “*Statistical Mechanics*”, Harper Collins Publishers Inc., New York, (1976)
157. Maxwell, J.C. “*On the Dynamical Theory of Gases*”, *Philosophical Magazine*, **35**, 129-145 e 185-217 (1868)
158. Reiner, M., “*Deformation, Strain and Flow*”, H. K. Lewis & Co., London, p. 4 (1960)
159. Kuiken, G.D.C., “*Thermodynamics of Irreversible Processes – Applications to Diffusion and Rheology*”, John Wiley & Sons, Chichester, England , Cap. VII (1994)
160. Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O., “*Dynamics of Polymeric Liquids*”, 2<sup>a</sup> ed., vol I, John Wiley & Sons, New York, (1987)
161. Aklonis, J. J., MacNight, W. J. e Shen, M.; “*Introduction to Polymer Viscoelasticity*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, Cap. 02, págs. 8 – 36 (1972)
162. Castellan, G. “*Fundamentos de Físico-Química*”, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro – RJ, Cap. 10 (1986)
163. Apostila “*Comprehensive User Training Program for the Dynamic Stress Rheometer*”, Rheometric Scientific (TA Instruments) (1995)
164. De Groot, S. R., Mazur, P.; “*Non-Equilibrium Thermodynamics*”, Dover Publications, Inc., New York (1969)
165. Bretas, R. E. S. and D'Avila, M. A.; “*Reologia de Polímeros Fundidos*”, EdUFSCar – Editora da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 155 (2000)
166. De Carvalho, B., Bretas, R. E. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1733 (1999)

167. De Carvalho, B., Bretas, R. E. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1159 (1998)
168. Du, Q., Wang, L.; *J. Polym. Sci.: Part B: polym. Phys.*, **27**, 581 (1989)
169. Burfield, D. R., Loi, P. S. T.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1095 (1990)
170. Martuscelli, E., Pracella, M., Crispino, L.; *Polymer*, **24**, 693 (1983)
171. De Rosa, C., Guerra, G., Napolitano, R., Petraccone, V., Pirozzi, B.; *J. of Thermal Analysis*, **30**, 1331 (1985)
172. Tokumoto, S., Samios, D., Bragança, A. L. D.; Depósito de patente BR MU7903031-9 “*Amplificador de Forças*” (1999)
173. Catálogo INSTRON Corporation, Series 4400, Materials Testing Systems, (1993)
174. Folha de especificação “Fluidos de Silicone” Fluido Dow Corning® 200, boletim 22-069 BP
175. Lofthouse, M. G., Burroughs, P.; *Journal of Thermal Analysis*, **13**, 439 (1973)
176. Haaga, Engel, W., Tietz, M., Radusch, H. – J.; *Materials Science Forum*, **228**, 101 (1996)
177. Monrabal, B.; “*Characterization of Complex Polyolefins: chemical composition and molecular weight dependence*”, *International GPC Waters Symposium*, Las Vegas (2000)
178. Elias, M. B., Machado, R., Canevarolo, S. V.; *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **259**, 143 (2000)
179. Bartczak, Z. and Galeski, A.; *Polymer*, **40**, 3677 (1999)
180. Li, J. X., Cheung, W. L., Chan, C. M., *Polymer*, **40**, 3641 (1999)
181. Seguela, R., Staniek, E., Escaig, B., Fillon, B.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1873 (1999)
182. Faisant de Champchesnel, J. B.; Tassin, J. F.; Monnerie, L.; Sergot, P., Lorentz, G.; *Polymer*, **38** (16), 4165 (1997)
183. Krause, S. J., Hosford, W. F.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 1853 (1989)
184. Wu, G.; Tucker, P. A., Cuculo, J. A. ; *Polymer*, **38** (5), 1091 (1997)
185. Hendra, P. J.; Taylor, M. A., Willis, H. A.; *Polymer*, **26**, 1501 (1985)
186. Galeski, A.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Makromol. Chem.*, **188**, 1195 (1987)

187. Adams, W. W.; Briber, R. M.; Sherman, E. S.; Porter, R. S., Thomas, E.; *Polymer*, **26**, 17 (1985)
188. Aboulfaraj, M.; G'Sell, C.; Ulrich, B., Dahoun, A.; *Polymer*, **36** (4), 731 (1995)
189. Huang, B.; Tucker, P. A., Cuculo, J. A.; *Polymer*, **38** (5) 1101 (1997)
190. Matthews, R. G.; Duckett, R. A.; Ward, I. M., Jones, D. P.; *Polymer*, **38** (19), 4795 (1997)
191. Butler, M. F.; Donald, A. M., Ryan, A. J.; *Polymer*, **38** (22), 5521 (1997)
192. Cansfield, D. L. M.; Patel, R., Ward, I. M.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B32** (4), 373 (1993)
193. Liu, J., Geil, P. H.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B36**(1), 61 (1997)
194. Delaby, I.; Ernst, B., Muller, R.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B35** (3&4), 547 (1996)
195. Jo, N-J.; Takahara, A., Kajiyama, T.; *Polymer*, **38**(20), 5195 (1997)
196. Liu, Y.; Kennard, C. H. L.; Truss, R. W., Calos, N. J.; *Polymer*, **38** (11), 2797 (1997)
197. Hammond, C. L.; Hendra, P. J.; Lator, B. G.; Maddams, W. F., Willis, H. A.; *Polymer*, **29**, 49 (1988)
198. Ginzburg, B. M., Tuichiev, S. H.; *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B31**(3), 291 (1992)
199. Mott, P. H.; Argon, A. S., Suter, U. W.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **30**(2), 34 (1989)
200. Gebizlioglu, O. S.; Argon, A. S., Cohen, R. E.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **22**(2), 257 (1981)
201. Bayer, R. K.; *Colloid & Polym. Sci.*; **272**(8), 910 (1994)
202. Bulatov, V. V., Argon, A. S.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33**(1), 588 (1992)
203. Ishikawa, M.; Ushui, K., Hatada, K.; *Polymer*, **37**(9), 1601 (1996)
204. Govaert, L. E., Lemstra, P. J.; *Colloid Polym. Sci.*, **270**(5), 455 (1992)
205. Hutnik, M., Argon, A. S., *Macromolecules*, **26**(5), 1097 (1993)
206. Termonia, Y.; *Chem. Eng. Sci.*, **52**(17), 3003 (1997)

207. Galeski, A.; *Macromol. Symp.*, **78**, 187 (1994)
208. Babel, A. K., Campbell, G. A.; *ANTEC'94*, 224 (1994)
209. Crowet, C. B., Bauwens, J-C.; *Polymer*, **29**, 1985 (1988)
210. Mott, P. H., Argon, A. S., Suter, U. W.; *Philosophical Magazine A*, **67**(4), 931 (1993)
211. Bartczak, Z., Galeski, A.; *FIBRES&TEXTILES in Eastern Europe, Jan-Mar*, 32 (1997)
212. Yakushev, P. N., Peschanskaya, N. N., Marikhin, V. A., Myasnikova, L. P., Jacobs, J. N.; *Polym. Eng. Sci.*, **37**(8), 1286 (1997)
213. Argon, A. S., Bulatov, V. V., Mott, P. H., Suter, U. W.; *J. Rheol.*, **39**(2), 377 (1995)
214. Beresnev, B. I., Shishkova, N. V., Tsygankov, S. A.; *Physica*, **139&140B**, 629 (1986)
215. Khan, A. S., Huang, S.; *"Continuum Theory of Plasticity"*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1995)
216. Wool, R. P., Boyd, R. H.; *J. Appl. Phys.*, **51**(10), 5116 (1980)
217. Cogswell, F.N.; *"Polymer Melt Rheology: a Guide for Industrial Practice"*, John Wiley & Sons Inc., NY (1981)
218. Ryu, C. H., Bae, Y. C., Lee, S. H., Yi, S., Park, Y. H.; *Polymer*, **39**(25), 6293 (1998)
219. Porzucek, K., Lefebvre, J. M., Coulon, G., Escaig, B.; *J. of Materials Science*, **24**, 3154 (1989)
220. Vlachopoulos, J., Vleck, J.; *"Polymer Rheology and Processing"* – Apostilas do curso ABPol (São Paulo, 17-19/05/1995)
221. Rohn, C. L.; *"Analytical Polymer Rheology - Structure, Processing, Property Relationships"*, Hanser Publishers, New York (1995)
222. Lima, M. F. S., Garcia, I. T. S. e Samios, D., *"Deformation of Semicrystalline Polymers Studied through X-Ray Diffraction and Thermal Analysis Techniques"*, VI International Macromolecular Colloquium, 04-08 de Setembro de 1994, Gramado/RS- Brasil.
223. Read, B. E.; *Polymer*, **30**, 1439 (1989)

224. Machacek, L.; *Plasty a Kaucuk*, **26**(5), 135 (1989)
225. Aklonis, J. J., MacKnight, W. J., Shen, M.; "Introduction to Polymer Viscoelasticity", John Wiley & Sons, Inc.; New York, NY (1972)
226. Rault, J.; *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37**(2), 335 (1997)
227. Botev, M., Neffati, R., Rault, J.; *Polymer*, **40**, 5227 (1999)
228. Pluta, M., Bartczak, Z., Galeski, A.; *Polymer*, **41**, 2271 (2000)
229. Choe, S., Aklonis, J.; *J. Polym. Sci. Eng.*, **27**, 1284 (1987)
230. Ngai, K. L., Roland, C. M.; *Macromolecules*, **26**, 6824 (1993)
231. Williams, G., Watts, D. C.; *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1978)
232. Arzhakov, M. S. and Arzhakov, S. A.; *Intern. J. Polymeric Mater.*, **40**, 133 (1998)
233. Prut, E. V.; *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, **41**, 69 (1991)
234. Andreassen, E., Grostad, K., Myhre, O. J., Braathen, M. D., Hinrichsen, E. L., Syre, A. M. V., Lovgren, T. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1075 (1995)
235. Zaroulis, J. S., Boyce, M. C.; *Polymer*, **38**(6), 1303 (1997)
236. De Candia, F., Russo, R., Vittoria, V.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 689 (1987)
237. Williams, G., Watts, D. C. and Notting, J. P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **68** (1), 16 (1972)
238. Williams, G., Watts, D. C.; *Nucl. Magn. Resonance*, **4**, 271 (1971)
239. Williams, G., Watts, D. C.; *Dielec. Prop. Polym. Proc. Symp.*, conference proceeding, 17 (1972)
240. Williams, G., Watts, D. C.; *Trans. Faraday Soc.*, **67**(9), 2793 (1971)
241. Williams, G., Watts, D. C.; *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **12** (1), 79 (1971)
242. "Modulated DSC<sup>TM</sup> Compendium – Basic Theory & Experimental Considerations", TA Instruments, 31 páginas (1998)
243. Wortmann, F.-J., Schultz, K. V.; *Polymer*, **36**(2), 315 (1995)
244. Nanzai, Y., Yamasaki, T. and Yoshioka, S.; *JSME International Journal – series A*, **41** (1), 31 (1998)
245. Nanzai, Y.; *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 437 (1993)

246. Brillouin, L., "Wave Propagation in Periodic Structures", Dover Inc., New York (1946)
247. Kovacs, A. J., Aklonis, Hutchinson, J. M. , Ramos, A. R.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1097 (1979)
248. Tauchert, T. R., Afzal, S. M.; *J. Appl. Phys.*, **38**, 12 (1967)
249. Tauchert, T. R.; *Intern. J. Eng. Sci.*, **5**, 353 (1967)
250. Chow, T. S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **22**, 699 (1984)
251. Ryu, S. H., Gogos, C. G., Xanthos, M.; *Polymer*, **32**, 2449 (1991)
252. Jacoby, P. et al., *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 461 (1986)
253. Mandelkern, L., "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York (1964)
254. Sadiku, E. R.; *Makromol Chem.*, **191**, 881 (1990)
255. Arzhakov, M. S.; *Intern. J. Polymeric Mater.*, **39**, 289 (1998)
256. Mencik, Z., *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B6**(1), 101 (1972)
257. Turner-Jones, A., Cobbold, A. J. M.; *J. Polym. Sci.*, **6**, 539 (1968)
258. Meille, S. V., Bruckner, S., Porzio, W.; *Macromolecules*, **23**, 4114 (1990)
259. Natta, G., Corradini, P.; *Nuovo Cimento (Suppl.)*, **15**, 40 (1960)
260. Ferrero, A., Ferracini, E., Mazzavillani, A., Malta, V., *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B39**(1), 109 (2000)
261. Zipper, P., Janosi, A., Geymayer, W., Ingolic, E., Fleischmann, E., *Polym. Eng. Sci.*, **36**(4), 467 (1996)
262. Bodor, G., Grell, M., Kallo, A., *Faserforsch. Textiltech.*, **15**, 527 (1964)
263. Gailey, J. A., Ralston. R. H.; *SPE Trans.*, **4**, 29 (1964)
264. Corradini, P., Petraccone, V., De Rosa, C., Guerra, G., *Macromolecules*, **19**, 2699 (1986)
265. Corradini, P., De Rosa, C., Guerra, G., Petraccone, V., *Polym. Commun.*, **30**, 281 (1989)
266. Grubb, D. T., Yoon, D. J., *Polym. Commun.*, **27**, 84 (1986)
267. Hosemann, R., Wilke, W., *Makromol. Chem.*, **118**, 230 (1968)
268. Mirabella Jr., F. M., Shankernarayanan, M. J., Fernando, P. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 851(1989)



269. Flory, P. J.; *Principles of Physical Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1975)
270. Flory, P. J.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 1 (1976)
271. Benoit, H.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 27 (1976)
272. Wignoll, G. D., Ballard, G. H., Schelten, J.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 75 (1976)
273. Geil, P. H.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 173 (1976)
274. Fisher, E. W., Wendorff, J. H., Detternmaier, M., Lieser, G., Voight-Martin, I.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 41 (1976)
275. Marigo, A., Marega, C., Zannetti, E., Zannetti, R.; *Makromol. Chem.*, **192**, 523 (1991)
276. Caldas, V., Brown, G. R., Nohr, R. S., McDonald, J. G., Raboin, L. E.; *Polymer*, **35**, 899 (1994)
277. Murthy, N. S., Minor, H., Bednarczyk, C., Krimm, *Macromolecules*, **26**, 1712 (1993)
278. Varga, J., Ehrenstein, G.W.; *Polymer*, **37**, 5959 (1996)
279. Corradini, P., Petraccone, V., De Rosa, C., Guerra, G.; *Macromolecules*, **19**(11), 315 (1986)
280. O'Kane, W. J., Young, R. J., Ryan, A. J., Bras, W., Derbyshire, G. E., Mant. G. R.; *Polymer*, **35**(7), 1352 (1994)
281. Van Vlack, L. H.; "*Princípios de Ciência dos Materiais*", Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP, Brasil , Cap. 3 e 4 (1970)
282. Cullity, B. D.; "*Elements of X-Ray Diffraction*", Addison- Wesley Publishing Company, Inc., London, England (1956)
283. Klug, H. P., Alexander, L. E.; "*X-Ray Diffraction Procedures – For Polycrystalline and Amorphous Materials*", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1974)
284. Immirzi, A., Ianelli, P.; *Gazzetta Chimica Italiana*, **117**, 201 (1987)
285. Hosemann, R., Bagchi, S. N.; *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North Holland, Amsterdam (1962)

286. Hosemann, R., Vogel, W., Weick, D., Baltà-Calleja, F. J., *Acta Crystallogr.*, **A37**, 85 (1981)
287. Hosemann, R., Hentschel, M. P., Baltà-Calleja, F. J., Lopez Cabarcos, E., Hindeleh, A. M., *J. Phys. C.*, **18**, 961 (1985)
288. Gensler, R., Plummer, C. J. G., Grein, C., Kausch, H.-H.; *Polymer*, **41**, 3809 (2000)
289. Chaffey, C. E., Taraiya, A. K., Ward, I. M.; *Polym. Eng. Sci.*, **37**(11), 1774 (1997)
290. Cerra, P., Morrow, D. R., Sauer, J. A.; *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B3**(1), 33 (1969)
291. Dhingra, V. J., Spruell, J. E., Clark, E. S.; *Polym. Eng. Sci.*, **21**(16), 1063 (1981)
292. Zhang, X. C., Butler, M. F., Cameron, R. E.; *Polymer*, **41**, 3797 (2000)
293. Boyce, M. C.; Parks, D. M., Argon, A. S.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**(2), 163 (1988)
294. Lee, B. J.; Argon, A. S.; Parks, D. M.; Ahzi, S., Bartczak, Z.; *Polymer*, **34** (17), 3555 (1993)
295. Boyce, M. C., Socrate, S., Llana, P. G.; *Polymer*, **41**, 2183 (2000)
296. G'Sell, C., Dahoun, A., Royer, F. X., Philippe, M. J.; *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **7**, 817 (1999)
297. Lee, B. J., Parks, D. M., Ahzi, S.; *J. Mech. Phys. Solids*, **41** (10), 1651 (1993)
298. Muravin, D. K., Oshmyan, V. G.; *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B38** (5&6), 749 (1999)
299. Coulon, G., Castelein, G, G'Sell, C.; *Polymer*, **40**, 95 (1998)
300. Binsbergen, F. L., De Lange, B. G. M.; *Polymer*, **9**, 23 (1968)
301. Zipper, P., Janosi, A., Wrentschur, E., Abuja, P. M.; *J. Appl. Cryst.*, **24**, 702 (1991)
302. Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M., Becket, D. R., *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964)
303. Balsamo, V., Müller, A. J.; *J. of Materials Science Letters*, **12**, 1457 (1993)

304. Shinozaki, D. M., Groves, G. W.; *J. of Mat. Sci.*, **8**, 1012 (1973)
305. McAllister, P. B., Carter, T. J., Hinde, R. M.; *J. Polym. Sci.*, **16**, 49 (1978)
306. Sawatari, C., Matsuo, M.; *Macromolecules*, **19**, 2653 (1986)
307. Wang, Y. R., Teng, F. E., Zhang, N., Wang, Y. M., *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B34** (1&2), 87 (1995)
308. McCrum, N. G.; *Polymer*, **25**, 299 (1984)
309. Syi, J.-L., Mansfield, M. L.; *Polymer*, **29**, 987 (1988)
310. Boyd, R. H.; *Polymer*, **26**, 1123 (1985)
311. Vittoria, V., De Candia, F., Capodanno, V.; *J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1009 (1986)

## 11. Apêndice: Literatura Publicada e em Publicação deste Estudo

- Tokumoto, S., Samios, D., Bragança, A. L. D.; Depósito de patente BR MU7903031-9 “*Amplificador de Forças*” (1999).
- Tokumoto, S., Samios, D., “*Properties and Mechanistic Aspects of Plastic Deformation in the Isotactic Polypropylene*”, VI Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium – Gramado-RS 11-15/11/2001.
- Denardin, E. L. G., Tokumoto, S. e Samios, D.; “*Efeito da Temperatura no Comportamento Tensão-Deformação Apresentado pelo PET, Submetido a Deformação por compressão Uniplanar Acima da Tg*”, 25° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 20-23.05.2002.
- “*Investigation of the Severe Plastic Deformation of iPP Induced by Plane Strain Compression. Stress-Strain Behavior and Thermo Mechanical Properties*”, submetido para a revista *Polymer* em 10.10.2003.
- “*Mechanistic Aspects of Plastic Deformation in Isotactic Polypropylene Evaluated by X-Ray Diffraction Pattern*” (em publicação em revista internacional)
- “*Stress-Strain Behavior of Poly(ethylene terephthalate)(PET) during Severe Plastic Deformation (SPD) by Plane Strain Compression (PSC)*” (em publicação em revista internacional).




## ATA Nº 27

## DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos três dias do mês de dezembro de dois mil e três às dez horas e trinta minutos reuniu-se no Anfiteatro da Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Campos do Vale, a Comissão Examinadora convidada pela Comissão Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, constituída pelos Professores: Dr. Luiz Antonio Pessan (Departamento de Materiais-UFSCar/SP), Dr Ricardo Baumhardt Neto (Instituto de Química/UFRGS), Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira Instituto de Física/UFRGS), para realizar o exame final de doutorado do aluno **SHINICHI TOKUMOTO**, intitulado "*Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia*". Os trabalhos foram iniciados sob a presidência do Orientador do aluno Prof<sup>o</sup> Dr. Dimitrios Samios (PRORH/UFRGS), que secretariou os trabalhos. O candidato realizou a exposição de sua defesa de tese, sendo em seguida argüido pela Comissão Examinadora. Inicialmente fez uso da palavra o Professor Dr. Dimitrios Samios, após o candidato foi argüido pelos professores: Dr. Luiz Antonio Pessan, Dr Ricardo Baumhardt Neto e Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira. O candidato prestou esclarecimentos sobre sua tese de doutorado, respondendo as perguntas formuladas. As 13 horas e 30 minutos, não mais havendo solicitação de uso da palavra, a Comissão Examinadora retirou-se do recinto para que procedesse o julgamento. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes conceitos: Prof<sup>o</sup> Luiz Antonio Pessan conceito A, Prof. Ricardo Baumhardt Neto conceito A, e Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira conceito A. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PGCIMAT, o candidato foi APROVADO na defesa de tese de doutorado. O prof. Dimitrios Samios na qualidade de orientador do candidato e na presidência dos trabalhos agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, pelo aluno e pelo presidente.

## COMISSÃO EXAMINADORA




Dr. Luiz Antonio Pessan  
Departamento de Materiais – UFSCar/SP



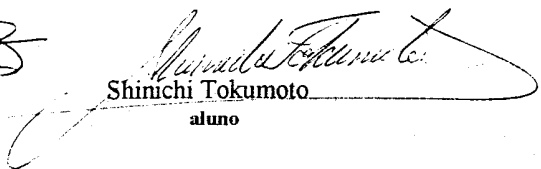
Ricardo Baumhardt Neto  
Instituto de Química - UFRGS



Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira  
Instituto de Física – UFRGS



Dr. Dimitrios Samios  
Orientador



Shinichi Tokumoto  
aluno

## PGCIMAT