

Carlos André de Castro Pérez

"ESTUDOS CRISTALOGRAFICOS DE POLIPROPILENO

POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X "

Tese de

MESTRADO

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1993

## RESUMO

Foram estudadas amostras de polipropileno isotático, moldadas por prensagem a quente, utilizando a técnica de difração de raio-x a altos ângulos. Caracterizou-se a transição estrutural da fase denominada  $\alpha_1$  com grupo espacial C2/c, para uma fase mais ordenada  $\alpha_2$ , de grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. As transições vítreas e as associadas aos processos de relaxação foram detectadas, pela medida dos parâmetros de rede cristalográficos a, b, c,  $\beta$  em função da temperatura. A análise dos perfis de linha dos padrões de difração foi empregada na determinação dos tamanhos de cristalitos, mostrando uma acentuada anisotropia, sendo menor na direção [100], a qual é a direção preferencial de crescimento dos mesmos. A orientação dos eixos das cadeias macromoleculares foi medida quantitativamente, a partir da difração dos planos cristalográficos (110) e (040), e expressa como uma média do cosseno ao quadrado do ângulo entre o eixo das fibras e uma direção de referência escolhida na amostra. Os valores obtidos confirmam a orientação preferencial das cadeias na direção [001].

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO .....	44
4.1 - Preparação das amostras .....	44
4.2 - Análise dos padrões de difração .....	47
4.3 - Variação dos parâmetros de rede com a temperatura .....	58
4.4 - cristalinidade .....	66
4.5 - Tamanho de Cristalitos .....	76
4.6 - Orientação Preferencial da fração cristalina ..	80
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES .....	92
APENDICE 1 - DESCRIÇÃO DO CIRCUITO CONTROLADOR DE TEMPERA- TURA .....	97
Referências Bibliográficas .....	99

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1.1 - Configurações possíveis que uma unidade monomérica pode assumir a partir do propileno .....	2
1.2 - Cadeia de polipropileno isotático .....	3
1.3 - Projeção na direção [001] da estrutura do polipropileno isotático de acordo com o grupo espacial C <sub>2</sub> /c .....	5
1.4 - Projeção da estrutura do polipropileno na direção [001] de acordo com Mencik .....	6
1.5 - Representação do modelo da micela franjada .....	8
1.6 - Representação do modelo do paracristal para o sólido polimérico .....	9
2.1 - Curva de $s^2 I(s) \times s$ para uma amostra de polipropileno isotático .....	18
2.2 - Difrátogramas do padrão cristalino, amorfo e de uma amostra de polipropileno isotático .....	21
2.3 - Gráfico de $(I_c - I_a) \times (I_d - I_a)$ .....	22
2.4 - Projeção esférica do cristal .....	24
2.5 - Obtenção da projeção estereográfica polar .....	25
2.6 - Rede de círculos de latitude e longitude .....	26
2.7 - Posição da normal ao plano (hkl) especificada em coordenadas polares $\alpha$ e $\beta$ .....	27
2.8 - Relações angulares entre a direção de referência $\vec{Q}$ , na amostra, e o sistema de coordenadas fixo no cristal .....	28

2.9 - Gráfico da função de Laue $x(\vec{s}, \vec{a})$ , em uma dimensão, para vários valores de $N_1$ .....	33
3.1 - Geometria do Difratorômetro .....	37
3.2 - Desenho da câmara de temperatura .....	38
3.3 - Gráfico de calibração do sensor e ajuste efetuado .....	41
3.4 - Método por transmissão para análise de textura .....	42
3.5 - Método por reflexão para análise de textura .....	43
4.1 - Dimensões do molde utilizado na fabricação das pla- cas .....	45
4.2 - Diagrama da temperatura x tempo durante o processo de moldagem .....	46
4.3 - Dispositivo de Estiramento .....	47
4.4 - Perfil das reflexões (111) e (220) do silício pa- drão .....	49
4.5 - Padrão de difração da amostra 1 .....	53
4.6 - Padrão de difração da amostra 2 .....	55
4.7 - Padrão de difração equatorial da amostra 3. ....	56
4.8 - Padrão de difração equatorial da amostra 4 .....	57
4.9 - Dependência térmica do parâmetro de rede a da amos- tra 1 .....	60
4.10- Dependência térmica do parâmetro de rede b da amos- tra 1 .....	60
4.11- Dependência térmica do parâmetro de rede c da amos- tra 1 .....	62
4.12- Dependência térmica do parâmetro de rede a da amos- tra 4 .....	64

4.14-	Normalização das intensidades espalhadas para unidades absolutas, no caso da amostra 1 .....	70
4.15-	Normalização das intensidades espalhadas para unidades absolutas, no caso da amostra 2 .....	70
4.16-	Separação entre espalhamento cristalino e difuso para a amostra 1 .....	71
4.17-	Separação entre espalhamento cristalino e difuso para a amostra 2 .....	72
4.18-	Espalhamento difuso coerente da amostra 1 .....	74
4.19-	Espalhamento difuso coerente da amostra 2 .....	74
4.20-	Elipsóide de forma da amostra 1 .....	79
4.21-	Elipsóide de forma da amostra 2 .....	80
4.22-	Eixos de referência nas amostras .....	82
4.23-	Gráficos de $I(\alpha, \beta) \times \beta$ para $\alpha = 0^\circ, 9^\circ, 18^\circ, \dots, 90^\circ$ da reflexão (040) do polipropileno isotático .....	87
4.24-	Figura de pólo do plano (040) da amostra 3 .....	88
4.25-	Figura de pólo do plano (110) da amostra 3 .....	89
4.26-	Figura de pólo do plano (040) da amostra 4 .....	90
4.27-	Figura de pólo do plano (110) da amostra 4 .....	91
5.1 -	Padrão de difração da amostra 1 no intervalo angular $18^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ .....	93
5.2 -	Padrão de difração da amostra 2 no intervalo angular $18^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ .....	93
A.1 -	Diagrama eletrônico do circuito controlador de temperatura .....	98

## LISTA DE TABELAS

	Pág.
2.1 - Simplificações na equação (2.17) resultantes de simetria .....	30
2.2 - Número de planos não-alinhados, necessários para a determinação do parâmetro de orientação .....	31
4.1 - Posições angulares dos planos cristalinos, utilizados para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 1 .....	53
4.2 - Posições angulares dos planos cristalinos, utilizados para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 2 .....	54
4.3 - Posições angulares dos planos cristalinos, utilizados para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 3 .....	56
4.4 - Posições angulares dos planos cristalinos, utilizados para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 4 .....	57
4.5 - Parâmetros de rede da amostra 1 .....	59
4.6 - Temperaturas de transição para a amostra 1 .....	61
4.7 - Parâmetros de rede da amostra 4 .....	63
4.8 - Cristalinidade da amostra 1 .....	73
4.9 - Cristalinidade da amostra 2 .....	73
4.10- Posições angulares dos máximos identificados na curva de espalhamento difuso coerente .....	75
4.11- Variação com a temperatura do tamanho lateral dos cristalitos para a amostra 1 .....	77

4.12- Variação com a temperatura do tamanho lateral dos cristalitos para a amostra 4 .....	78
4.13- Eixos de referência nas amostras 3 e 4 e valores correspondentes das coordenadas $\alpha$ , $\beta$ e $\phi$ .....	82
4.14- Processamento dos dados da amostra 3 - plano (040) e $\alpha = 45^\circ$ .....	84
4.15- Cálculo do fator de normalização .....	86
5.1 - Coeficientes de expansão térmica nas direções [100] e [010] para as amostras 1 e 4 .....	94

# CAPITULO 1

## POLIPROPILENO

### 1.1 INTRODUÇÃO

O Polipropileno (PP) é um homopolímero linear, da classe das poliolefinas, obtido por polimerização por adição de propileno. Sua cadeia possui a seguinte configuração:



O polipropileno é um termoplástico de importância industrial, que tem emprego na fabricação de peças moldadas. Apresenta, como características principais, a leveza (densidade 0.905 g/cm<sup>3</sup>), o baixo custo, a alta resistência química e a solvência [1]. Sua temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, situa-se em 265 K. Partindo-se do propileno, pode-se formar, pelo processo de polimerização, dois tipos de unidades monoméricas enantiomórfas, I ou II, mostradas na figura 1.1

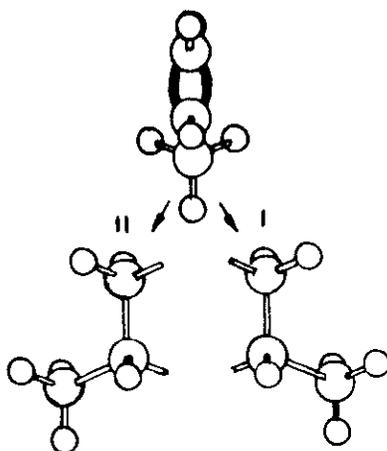


figura 1.1 - Configurações possíveis que uma unidade monomérica pode assumir a partir do propileno.

Essas unidades podem se agrupar, para formar uma cadeia, de três formas. Se a cadeia é formada pela sucessão de unidades somente de um tipo, o polipropileno é denominado isotático. Caso a seqüência contenha configurações alternadas, o polipropileno denomina-se sindiotático. Se não existir qualquer ordem, de forma que as unidades se alternem ao acaso, trata-se de polipropileno atático.

Como resultado do estudo estrutural feito por Natta e Corradini [2], as unidades monoméricas, no polipropileno isotático, ocupam posições equivalentes em relação ao eixo da macromolécula, ao considerar-se um eixo de simetria helicoidal  $3_1$ . A figura 1.2 mostra uma porção da cadeia do polipropileno isotático. Para maior clareza, não estão representados os átomos de hidrogênio.

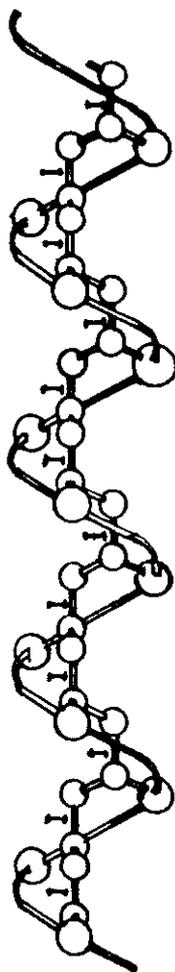


figura 1.2 - Cadeia de polipropileno isotático

Os comprimentos de ligações químicas, e ângulos entre ligações, nessa cadeia são [3]:

comprimento de ligações:

C — C : 1.54 Å

C — H : 1.08 Å

ângulos entre ligações:

CH<sub>2</sub> — CH — CH<sub>2</sub> : 114°

CH — CH<sub>2</sub> — CH : 115°

CH<sub>2</sub> — CH — CH<sub>3</sub> : 109°

(1.2)

De forma que o período de identidade da cadeia resulta em 6.5 Å.

## 1.2 ESTRUTURA CRISTALOGRAFICA:

Como a definição de um cristal implica na existência de ordem tridimensional, para um polímero poder se cristalizar é necessário que exista uma regularidade na própria molécula, portanto somente os polipropilenos isotáticos e sindiotáticos se cristalizam parcialmente.

O Polipropileno isotático cristaliza-se em três modificações cristalinas :  $\alpha$  ,  $\beta$  e  $\gamma$  , todas possuindo o mesmo período de identidade da cadeia, mas diferentes modos de empacotamento das mesmas. A forma  $\alpha$ , a fase cristalina mais estável , é obtida facilmente por cristalização do material fundido.

A rede de Bravais, a que pertence a forma cristalina  $\alpha$ , é monoclinica, com parâmetros  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.50 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99,33^\circ$ . As cadeias estão dispostas em camadas, paralelamente ao plano  $ac$ , de tal forma que cada camada, formada de cadeias com eixo helicoidal  $3_1$ , orientado à direita, seja sucedida por uma outra de cadeias com orientação oposta do eixo  $3_1$ , ao longo da direção  $b$ . Natta e Corradini [2] sugeriram um grupo espacial  $C2/c$ . A Projeção no plano  $ab$  do modelo de estrutura proposto está mostrada na figura 1.3. Nessa estrutura , existe desordem com respeito ao posicionamento da cadeia em cada sítio, ou seja , cadeias anticlônicas isomorfas podem ser substituídas em cada posição. Essa substituição está indicada na figura pelas linhas cheia e pontilhada.

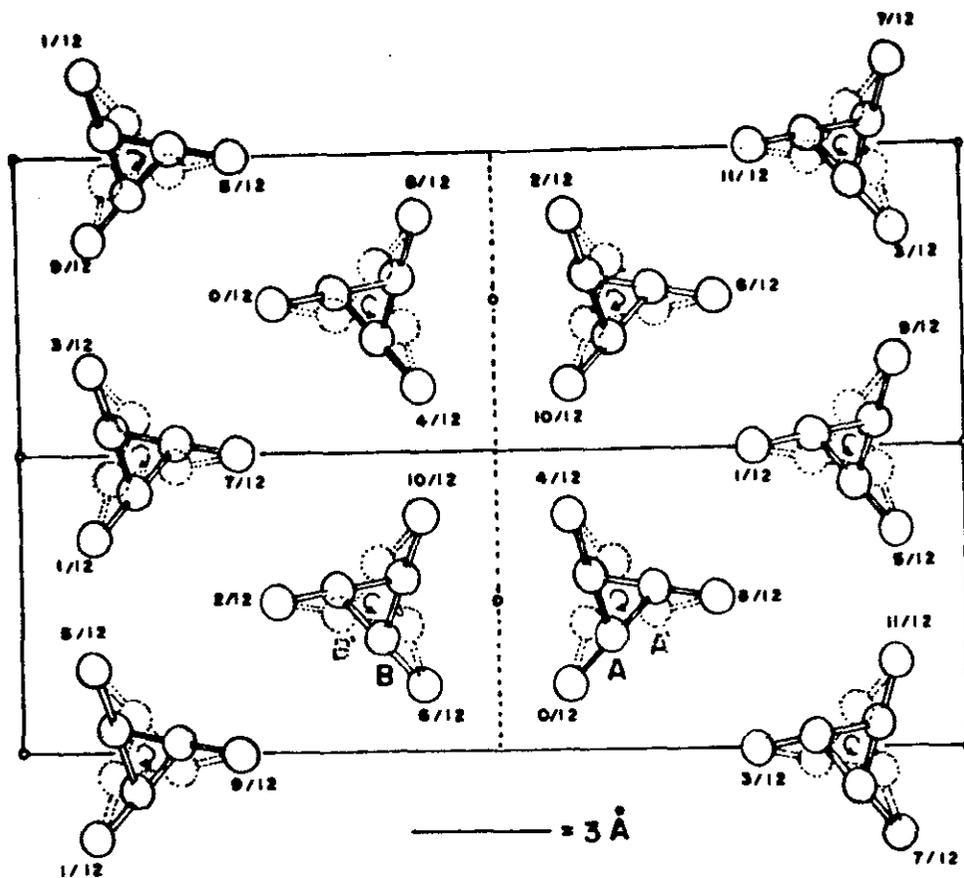


figura 1.3 - Projeção na direção [001] da estrutura do poli-propileno isotático ( $\alpha$ ) de acordo com o grupo espacial  $C2/c$ .

Mencik [4] propôs outro modelo, no qual a estrutura cristalina do polipropileno isotático ( $\alpha$ ) é formada por blocos de cristais tendo o grupo espacial de simetria  $P2_1/c$ . As cadeias, em um bloco, estão dispostas de maneira ordenada com respeito ao posicionamento nos sítios. A projeção, na direção [001], dessa estrutura está mostrada na figura 1.4.

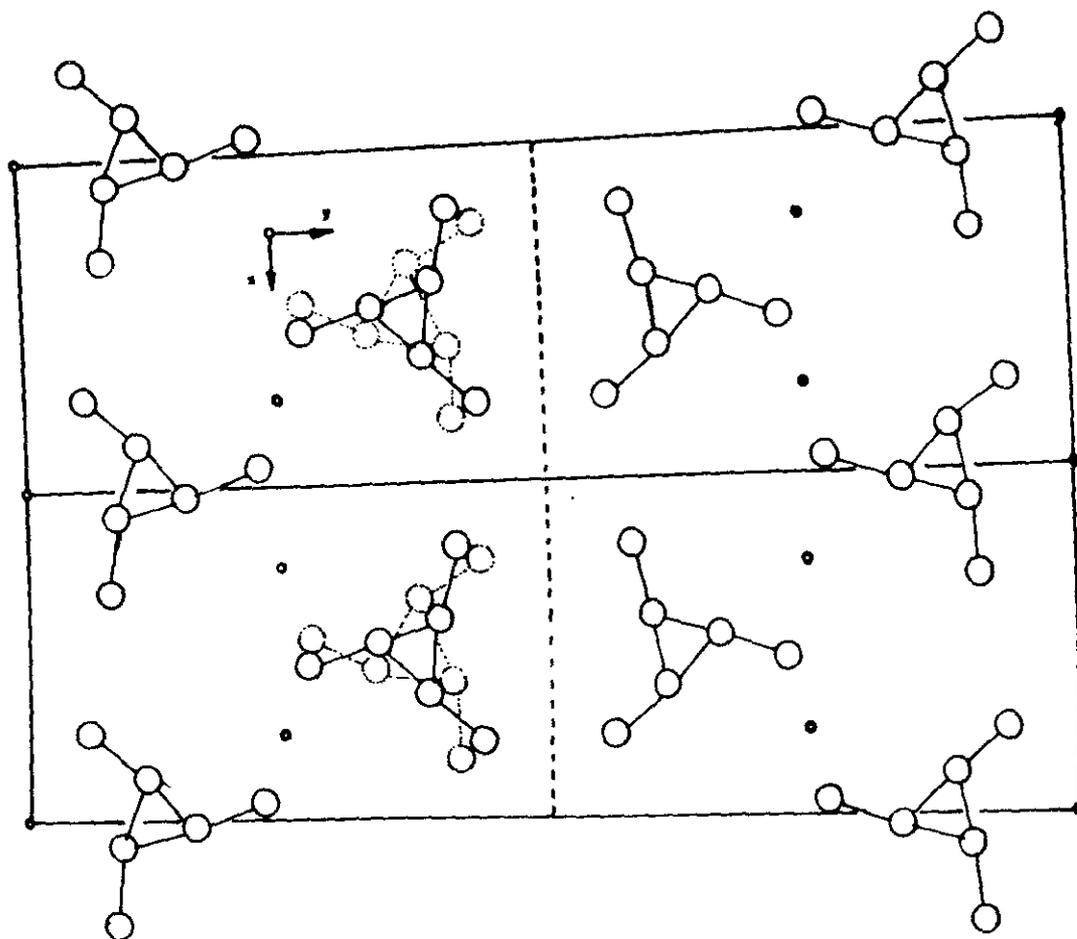


figura 1.4 -Projeção da estrutura do polipropileno, na direção [001] de acordo com Mencick.

Hirosata e Seto [3] descreveram a estrutura do polipropileno isotático ( $\alpha$ ) em termos de duas modificações limites,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , obtidas por diferentes tratamentos térmicos do material. A modificação  $\alpha_1$ , obtida a partir de cristalização rápida a partir do material fundido, é caracterizada pela desordem estatística no posicionamento das cadeias e possui a estrutura sugerida por Natta, enquanto que a modificação  $\alpha_2$ , obtida a partir do tratamento térmico a temperaturas maiores que  $150^\circ\text{C}$ , possui a estrutura descrita por Mencik.

A fase cristalina  $\alpha$  do polipropileno isotático possui temperatura de fusão  $T_m$ , no intervalo de 438 K até 448 K.

A modificação  $\beta$ , hexagonal [5], é obtida por cristalização de material contendo agentes nucleadores [6]. Possui parâmetros de rede  $a = 12.74 \text{ \AA}$  e  $c = 6.35 \text{ \AA}$ .

A modificação  $\gamma$  é observada, a partir da cristalização de polipropileno isotático tratado a elevadas pressões, ou nas frações de baixo peso molecular [6]. Os dados cristalográficos para esta modificação, obtidos por Meille [7] são consistentes com uma célula unitária triclinica com parâmetros de rede  $a = 6.55 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.57 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.4^\circ$ ,  $\beta = 98.8^\circ$ ,  $\gamma = 97.4^\circ$ .

### 1.3 CRISTALINIDADE :

Baseando-se nos padrões de difração de raio-X produzidos pelos polímeros, pode-se concluir que o estado de ordenamento, presente nesse tipo de material, é intermediário entre os materiais cristalinos e amorfos, fazendo sentido definir cristalinidade. A tentativa de interpretação desses padrões deu suporte ao modelo da micela franjada. Nesse modelo, devido a Hermamm [8], o material polimérico parcialmente cristalino consiste de numerosos cristaltos, formados pelas porções ordenadas das cadeias, aleatoriamente distribuídos e ligados pelas regiões amorfas, conforme está representado na figura 1.5.

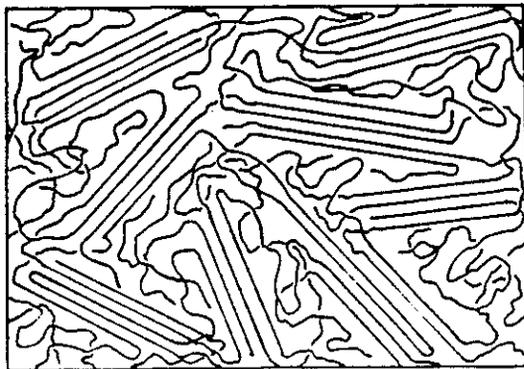


figura 1.5 - Representação do modelo da micela franjada.

Considerando esse modelo, a cristalinidade é a proporção em massa do material que contribui para as porções ordenadas. Os métodos de medida de cristalinidade por difração de raio-x propostos por Natta e Corradini [9], Hermans e Weidinger [10], Valekin, Virgin e Crystal [11] e Hindeleh e Johnson [12] baseiam-se nesse modelo.

Evidências obtidas posteriormente mostraram a necessidade de se rever o conceito de estrutura do polímero sólido. A mais importante foi a descoberta de monocristais de polímeros por Schelsinger e Leeper [13], e Keller [14]. Acreditava-se, até então, que a formação desses cristais não era possível, devido ao embaralhamento das regiões amorfas. Esses monocristais são lamelares, com 100 Å de espessura, formados por cadeias orientadas de modo normal ao plano das lamelas, como mostrou a difração de elétrons. Observou-se, nesses cristais, a presença de deslocamentos análogos aos presentes nos metais e cristais de baixo peso molecular. Como as lamelas têm cerca de 100 Å de espessura, e as cadeias, 1000 Å de comprimento, conclui-se que essas se dispõem

dobradas , para formar as lamelas.

Hosemann [15], desenvolveu um modelo para o sólido polimérico semicristalino, chamado de modelo do paracristal, no qual introduz-se a presença de defeitos. As regiões amorfas aparecem no modelo como pequenos sítios defeituosos, conforme mostrados na figura 1.6.

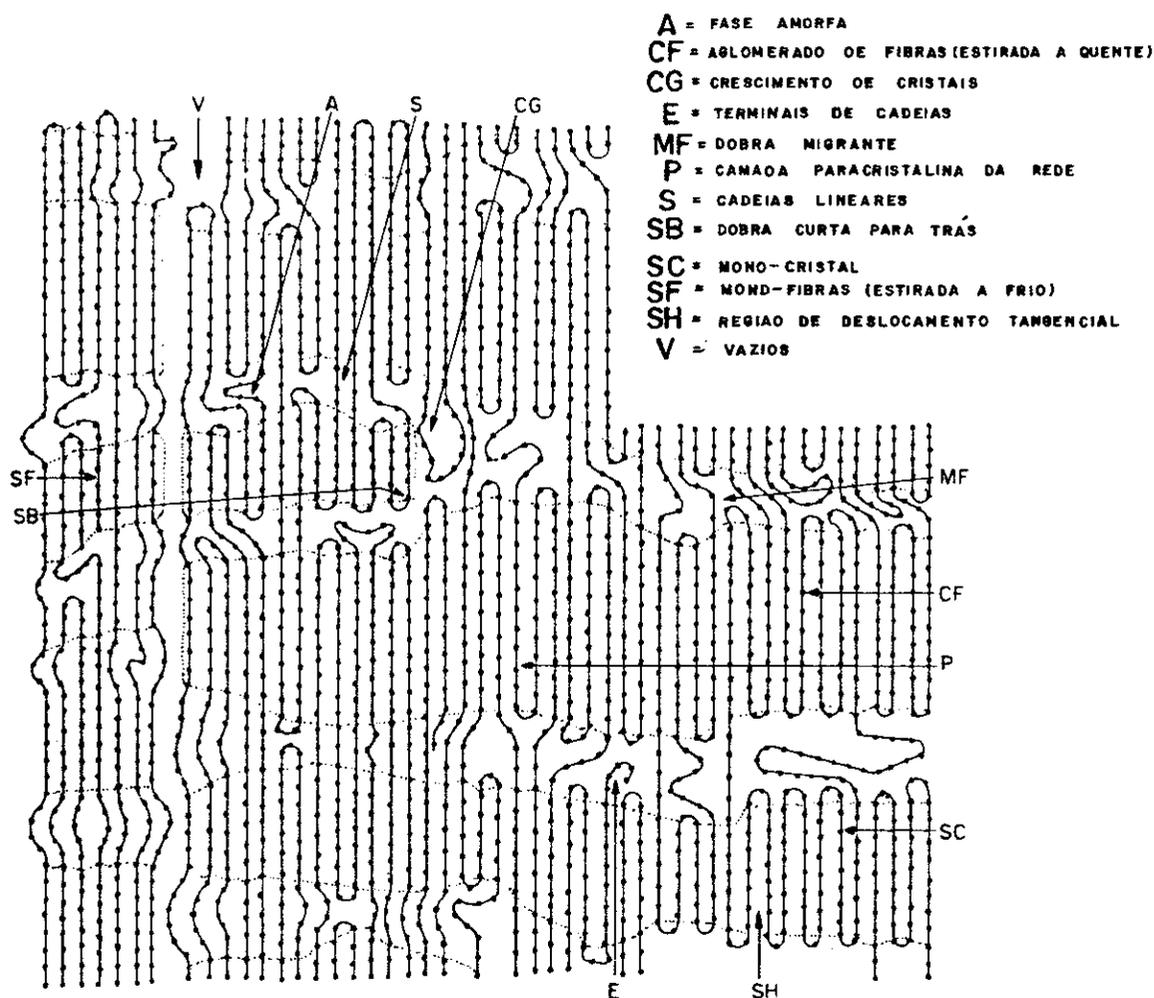


figura 1.6- Representação do modelo de paracristal para o sólido polimérico.

Considerando a presença dos defeitos na estrutura cristalina dos polímeros, Ruland [16] desenvolveu um método de cálculo de cristalinidade por difração de raio-X aplicando-o a amostras de polipropileno . Os resultados obtidos , para amostras com diferentes tratamentos térmicos foram :

	cristalinidade, fração em massa
1- Amostra de polipropileno isotático moldado, resfriada subitamente em água	0.31
2- Amostra de polipropileno isotático moldado, tratada a 378 K durante 1 h	0.43
3- Amostra de polipropileno isotático moldado, tratada a 160 K durante 0.5 h	0.65
4- Amostra de polipropileno atático, extraído em octano	0.14

#### 1.4 TAMANHO DE CRISTALITOS E DISTORÇÕES DE REDES

No modelo proposto por Hosemann [15] para a estrutura dos polímeros, postulou-se a existência de dois tipos básicos de distorções de redes.

As distorções de primeiro tipo, nas quais a ordem de longo alcance é preservada, correspondem aos deslocamentos dos elementos estruturais, a partir de suas posições de equilíbrio, sendo que estas correspondem à rede cristalina ideal. Esse tipo de distorção produz, no padrão de difração, apenas uma diminuição de in-

tensidade nas reflexões cristalinas, de maneira análoga ao movimento térmico .

Nas distorções de rede do segundo tipo, a estrutura perde a ordem de longo alcance. Cada elemento estrutural que compõe a rede real varia em posição em relação a seu vizinho . As distorções do segundo tipo produzem, no padrão de difração, diminuição nas intensidades , além de um aumento nas larguras de reflexões de ordens sucessivas [17].

A determinação do tamanho das porções ordenadas das cadeias, ou seja, do tamanho dos cristalitos, por difração de raio-x, deve levar em conta o efeito do aumento da largura das reflexões, devido à eventual presença de defeitos do segundo tipo.

Vogel [18] estudou, através de análise de perfil das linhas do padrão de difração de raio-X a alto ângulo, o tamanho médio dos cristalitos e o grau de flutuação paracristalina para amostras de polipropileno isotático, obtendo um valor de 253 Å, na direção b e 115 Å na direção a, para o tamanho de cristalitos e um fator  $\alpha = 0.16$ , para distorção paracristalina de segundo tipo.

## 1.5 ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Se um polímero isotrópico for submetido a deformação a frio, suas cadeias sofrem um processo de ordenamento, assumindo uma direção preferencial no espaço, na direção da tensão aplicada, já que as ligações covalentes, que unem átomos na cadeia, são muito mais intensas que as ligações entre estas. O processo de orientação tem aplicação industrial na fabricação de fibras e

filmes plásticos, porque aumenta a resistência à tração dos mesmos na direção das solicitações mecânicas.

Nos polímeros parcialmente cristalinos orientados, os cristalitos tendem a assumir uma direção na qual o eixo c, coincidente com o eixo da macromolécula, disponha-se com um ângulo médio de orientação com relação à direção de deformação.

No estudo de orientação em filme de polipropileno, Wilchinsky [19], obteve, a partir das figuras de pólo completas para os planos (1 1 0) e (0 4 0), o valor do parâmetro de orientação  $\langle \cos^2 \sigma \rangle = 0.090$ .

#### 1.6 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é caracterizar o polipropileno isotático utilizando a técnica de difração de raio-x a alto ângulo. Pretende-se estudar a dependência térmica dos parâmetros de rede, verificando a ocorrência de possíveis transições de fase, a partir de descontinuidades nesses parâmetros, calcular a cristalinidade para amostras com diferentes tratamentos térmicos, estudar a orientação preferencial das cadeias de polipropileno estirado e determinar o tamanho dos cristalitos, a partir dos dados obtidos por difração de raio-x.

## CAPITULO 2

### MÉTODOS PARA ESTUDO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

#### 2.1 INTRODUÇÃO

A difração de raios-x, por ser uma técnica capaz de identificar os diversos estados de ordenamento da matéria, é um dos meios mais apropriados para a caracterização dos polímeros. Nesses materiais, o grande tamanho das moléculas aliado às suas eventuais irregularidades restringem o surgimento de ordem tridimensional, necessária para a formação de cristais. Como resultado, o grau de cristalinidade, obtido quando essas substâncias se condensam a partir da fusão, é mais baixo que o dos sólidos iônicos ou moleculares. Os padrões de difração de materiais poliméricos apresentam aspectos comuns aos das substâncias cristalinas, isto é, reflexões de Bragg distintas, embora alargadas, superpostas a um espalhamento difuso, característico de substâncias não-cristalinas. O exame desses padrões permite, por exemplo, estimar a fração do material que se encontra em estado ordenado, calcular o tamanho e formato das porções cristalinas, saber a perfeição do desenvolvimento dos cristalitos, e determinar o grau e o tipo de orientação preferencial presente no material. As propriedades físicas e químicas dos polímeros dependem desses parâmetros, os quais descrevem a distribuição espacial das cadeias macromoleculares.

## 2.2 CRISTALINIDADE

O método de medida de cristalinidade por difração de raio-X baseia-se no princípio da conservação da intensidade total espalhada de Vainstein [20], o qual estabelece que a intensidade de espalhamento no espaço recíproco, produzido por uma mesma massa cristalina, paracristalina ou amorfa é idêntica. Sendo  $I(\vec{s})$  a intensidade de radiação monocromática, espalhada no extremo do vetor  $\vec{s}$  da rede recíproca, e  $d\vec{s}$  um elemento de volume deste espaço, o espalhamento coerente difratado total é dado por [21] :

$$\int I(\vec{s}) d\vec{s} = 4\pi \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds = 4\pi \int_0^{\infty} \overline{f^2} s^2 ds \quad (2.1)$$

Onde :

$\overline{f^2} = (\sum_i N_i f_i^2) / \sum_i N_i$ . é a média dos quadrados dos fatores de espalhamento  $f_i$  dos átomos que compõem a estrutura do polímero.

$N_i$  é o número de átomos de mesmo tipo  $i$ .

$\vec{s}$  é um vetor do espaço recíproco de módulo  $|\vec{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$ .

$\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente.

Considerando que a substância contenha uma fração cristalina em peso, e que a fração amorfa tenha a mesma composição química da fração cristalina, a parte do espalhamento coerente

espalhamento cristalino é [16]:

$$\int I_c(\vec{s}) d\vec{s} = 4\pi \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds = \frac{x_c}{N V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 D \quad (2.2)$$

Na equação (2.2), V é o volume da célula unitária, N é o número de átomos nesta célula,  $x_c$  é a proporção cristalina do material em massa,  $F_{hkl}$  é o fator de estrutura calculado no ponto de coordenadas hkl da rede recíproca e D é a função de desordem [22]

Em uma primeira aproximação, se não forem levados em consideração os efeitos de desordem e térmicos, a fração cristalina do material é:

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (2.3)$$

Alguns métodos de cálculo [9,10,11,12] fazem uso desta relação, embora as distorções de rede e as vibrações térmicas diminuam as intensidades espalhadas pela fração cristalina, contribuindo para o espalhamento difuso e fazendo com que os valores obtidos de cristalinidade sejam menores que o valor real.

O método proposto por Ruland [16] inclui, no cálculo, os efeitos térmicos e de distorções de rede. A partir das equações (2.1) e (2.2), obtém-se:

$$x_c = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_{cr}(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} = \frac{\int_0^{\infty} s^2 \overline{f^2} ds}{\int_0^{\infty} s^2 \overline{f^2} D ds} \quad (2.4)$$

Se as distorções de rede predominantes no material surgirem de movimentos térmicos ou forem de primeira espécie, a função D identifica-se com o fator de Debye-Waller isotrópico [22] :

$$D(s) = \exp(-a s^2) \quad (2.5)$$

Onde o fator  $a$ , responsável pela diminuição da intensidade difratada em valores crescentes de  $s$ , engloba o fator de Debye-Waller isotrópico e o efeito das distorções de primeira espécie. No caso em que as distorções forem predominantes de segunda espécie, a função  $D(s)$  é aproximada por [23] :

$$D(s) = 2 \exp(-a s^2) / [1 + \exp(-a s^2)] \quad (2.6)$$

Para resolver a equação (2.4), é necessário determinar a função de desordem  $D(s)$ . Sabe-se que as oscilações de  $I(s)$  em torno de  $\overline{f^2}$  são funções apenas das distâncias interatômicas  $r_{ij}$ :

$$I(s) = \overline{f^2} + \frac{1}{\sum_i N_i} \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k \frac{\sin 2\pi r_{jk} s}{2\pi r_{jk} s} \quad (2.7)$$

Os valores menores de  $r_{jk}$ , que correspondem aos tamanhos de ligações químicas, distâncias intramoleculares e intermoleculares médias, determinam as flutuações de período maior dessas

oscilações. Desse modo, essas ondulações, na curva de espalhamento, não sofrem influência da cristalinidade, de forma que é possível escolher um número de intervalos finitos de integração com limite inferior  $s_0$  e superior  $s_p$  de forma a valer a relação (2.1) nestes intervalos :

$$\int_{s_0}^{s_p} I(s) s^2 ds = \int_{s_0}^{s_p} \overline{f^2} s^2 ds \quad (2.8)$$

independentemente da cristalinidade da substância. Experimentalmente, estas regiões são encontradas observando-se as curvas de espalhamento produzidas por amostras de diferentes índices de cristalinidade. A equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$x_c = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I_{cr}(s) ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I(s) ds} K(s_0, s_p, D, \overline{f^2}) \quad (2.9)$$

$$K(s_0, s_p, D, \overline{f^2}) = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \overline{f^2} ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \overline{f^2} D ds} \quad (2.10)$$

Uma vez determinados os intervalos, com o mesmo limite inferior  $s_0$  e amplitudes múltiplas dos períodos de oscilação da função  $I(s)$  em (2.7), pode-se resolver a equação (2.10), achando-se os valores de  $K$  que fornecem a cristalinidade constante para uma dada função  $D$ .

Para o cálculo da cristalinidade pelo método de Ruland [16] é necessário obter a curva de espalhamento de Raio-X, produzida pelo material, utilizando-se radiação monocromática, no maior intervalo angular possível, aplicando-se as correções de absorção e polarização aos valores das intensidades, para então separar as contribuições dos espalhamentos cristalino e difuso. A maneira reprodutível e correta de fazer esta separação é demarcar uma curva suave abaixo das contribuições cristalinas, seguindo-se a curvatura do espalhamento independente  $s^2 \bar{f}^2$ , somente permitindo as oscilações de período longo da função  $I(s)$  em (2.7). Um exemplo desta demarcação está mostrado na figura 2.1.

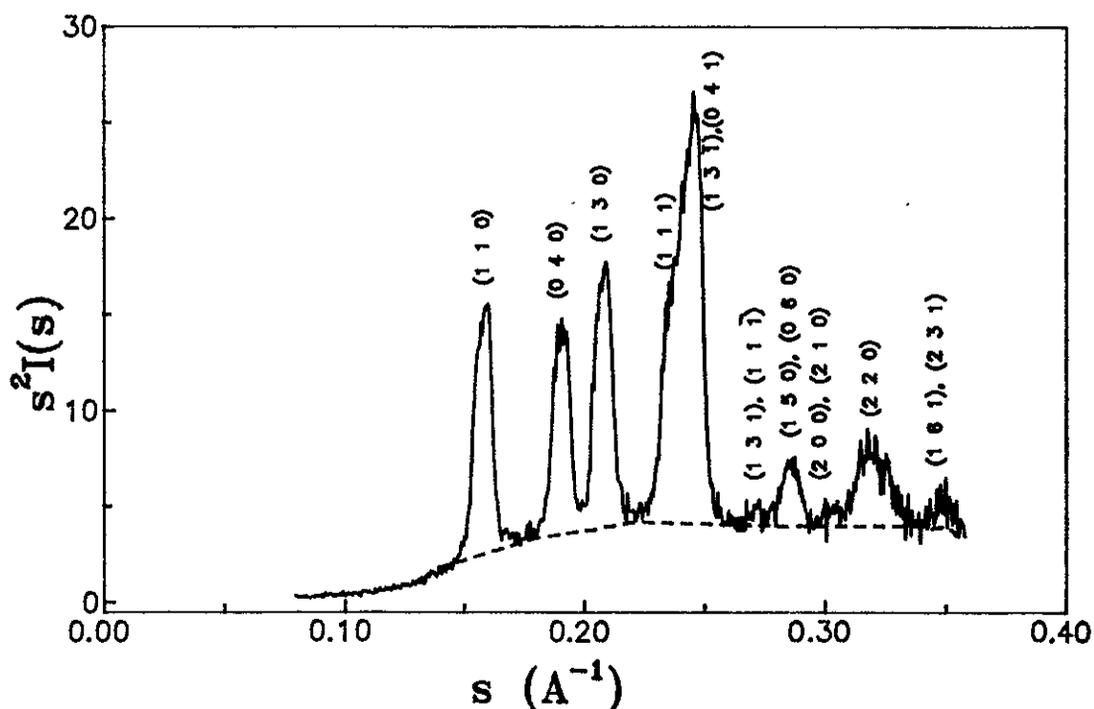


figura 2.1 - Curva de  $s^2 I(s) \times s$  para uma amostra de polipropileno isotático. — espalhamento total ——— espalhamento difuso.

O Método de Ruland fornece uma medida absoluta de cristalinidade e requer a separação das difrações cristalina e difusa dos polímeros. Contudo, nem sempre é possível a separação destas contribuições. Nesses casos, adota-se um índice de cristalinidade relativo, de acordo com o método de Valekin, Virgin e Crystal [11], o qual utiliza duas amostras de referência, uma possuindo maior cristalinidade (padrão cristalino) e a outra, a menor cristalinidade (padrão amorfo), entre uma série de amostras de um mesmo polímero.

Designando por  $I_c(2\theta)$ ,  $I_a(2\theta)$  e  $I_d(2\theta)$  as intensidades difratadas respectivamente pelos padrões cristalino, amorfo e pela amostra estudada, o índice de cristalinidade relativo  $x_{cr}$  é dado por [24]:

$$[I_c(2\theta) - I_a(2\theta)] x_{cr} = [I_d(2\theta) - I_a(2\theta)]$$

$$x_{cr} = \frac{[I_d(2\theta) - I_a(2\theta)]}{[I_c(2\theta) - I_a(2\theta)]} \quad (2.11)$$

Como esta relação é válida para todo ângulo de espalhamento  $2\theta$ , a regressão linear dos valores das diferenças  $(I_d - I_a)$  sobre  $(I_c - I_a)$ , calculadas em cada ângulo de Bragg  $2\theta_i$  fornece, como coeficiente angular, o valor do índice de cristalinidade :

$$x_{cr} = (N \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i) / \Delta \quad (2.12)$$

Na equação:

$$x_1 = I_c(2\theta_1) - I_a(2\theta_1)$$

$$y_1 = I_d(2\theta_1) - I_a(2\theta_1)$$

$$\Delta = N \sum_1 x_1^2 - \left( \sum_1 x_1 \right)^2$$

N é o número de pontos do padrão de difração, nos quais foram medidas as intensidades.

A qualidade do ajuste obtido para as diferenças pode ser medida pelo coeficiente de correlação linear:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - (1/N) \sum x_i \sum y_i}{\left\{ \left[ \sum x_i^2 - (1/N) \left( \sum x_i \right)^2 \right] \left[ \sum y_i^2 - (1/N) \left( \sum y_i \right)^2 \right] \right\}} \quad (2.13)$$

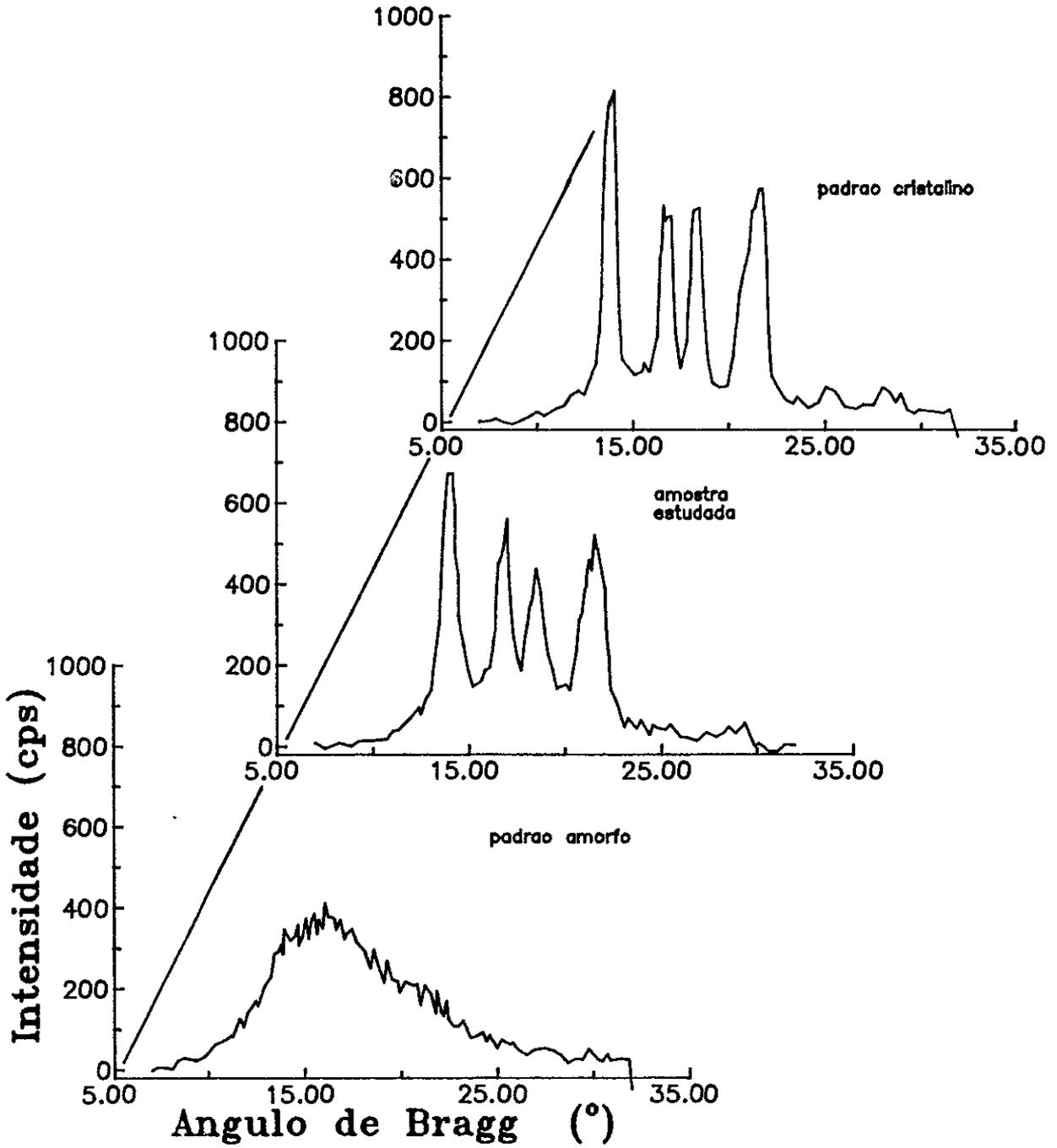


figura 2.2 - Difratoogramas do padrão cristalino, amorfo e de uma amostra de polipropileno isotático.

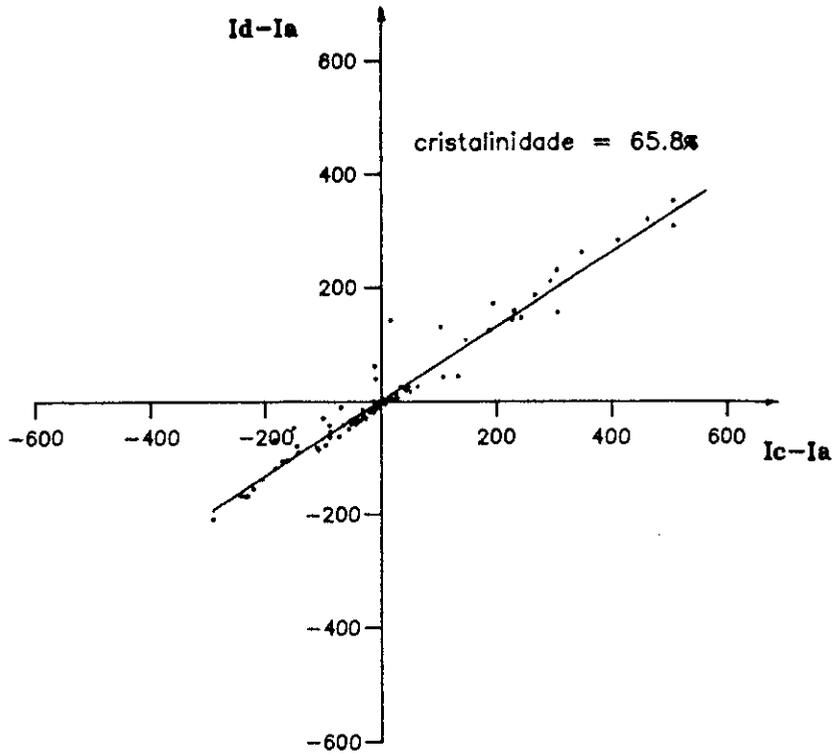


figura 2.3 - Gráfico de  $(I_c - I_a)$  x  $(I_d - I_a)$  para as amostras referidas na figura 2.2.

A principal vantagem do método relativo comparado ao absoluto é que as correções angulares multiplicativas se cancelam, porque afetam igualmente os dois membros da equação (2.12). A única correção necessária, no caso das amostras apresentarem diferentes densidades óticas, é a normalização das intensidades espalhadas para a mesma intensidade total de espalhamento. Essa normalização é feita, tomando-se a intensidade integrada de uma das amostras como referência, e multiplicando-se as intensidades correspondentes às outras amostras por um fator, de forma a igualar as intensidades integradas correspondentes a cada amostra.

### 2.3 ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Quando um polímero linear é submetido a deformação mecânica por trabalho a frio, por exemplo, estiramento ou calandragem, as cadeias macromoleculares tendem a alinhar-se paralelamente às direções de deformação, assumindo com essas um ângulo de orientação. Nesses casos, diz-se que o polímero está preferencialmente orientado. Considerando-se a região cristalina do polímero, a orientação pode ser definida especificando-se uma relação entre as direções cristalográficas e uma referência externa.

A orientação preferencial em polímeros lineares tem conseqüências práticas, que surgem do fato de que as ligações primárias, dentro das cadeias moleculares, são muito mais fortes do que as ligações entre as cadeias. A orientação preferencial das cadeias, paralelamente à direção das tensões externas, resulta em materiais com maiores resistências à ruptura. Observou-se[25] que, em proporção ao peso, muitas fibras de polímeros cristalinos são mais resistentes que o aço. Aplicações comerciais numerosas utilizam essa anisotropia das forças moleculares. Assim, a caracterização da orientação constitui uma das maiores funções da análise por difração de raio-X aplicada a polímeros.

A representação da orientação preferencial baseia-se na hipótese de que as porções ordenadas das cadeias macromoleculares são paralelas ao eixo cristalográfico  $\vec{c}$ . Dada a célula unitária e o modo de empacotamento das cadeias dentro dela, é possível descrever qualquer modo de orientação em termos dos vetores normais a planos cristalográficos específicos. Se a amostra de polímero fos-



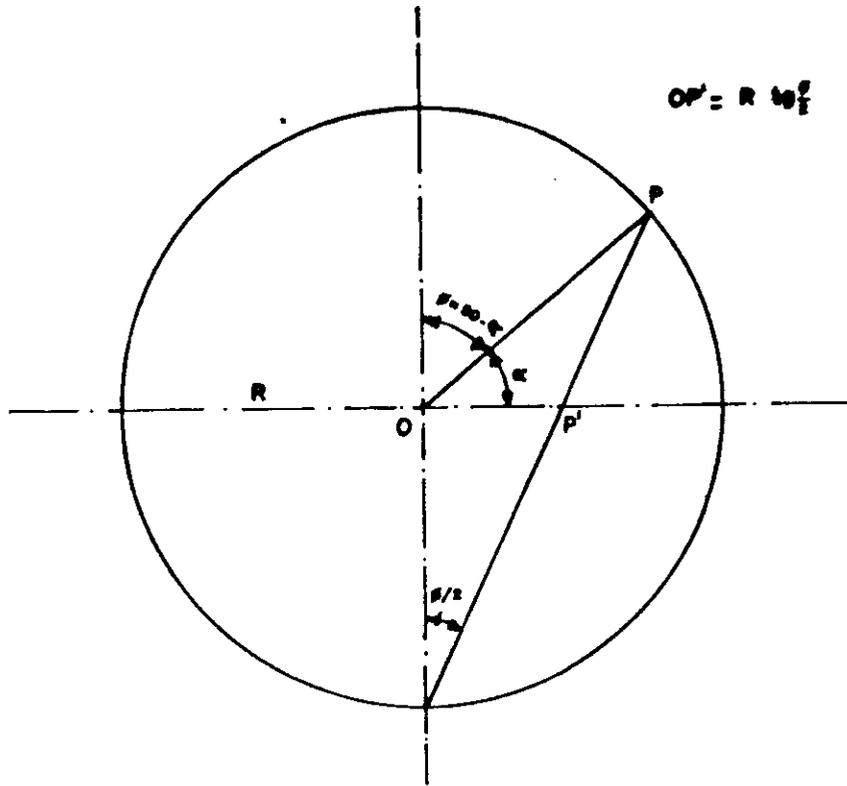


Figura 2.5 - Obtenção da projeção estereográfica polar.

As coordenadas angulares de um pólo são convenientemente expressas em termos da latitude ( $\alpha$ ) e longitude ( $\beta$ ), como ilustrado na figura 2.6. Ocasionalmente, pode-se especificar a colatitude,  $\phi = 90 - \alpha$ . Existem duas maneiras de se projetar uma rede de círculos de latitude e longitude para formar uma rede estereográfica. Quando a projeção é feita a partir dos pólos, na secção equatorial da esfera da maneira descrita acima, obtém-se uma projeção polar. Quando a projeção é feita a partir de um ponto do diâmetro da secção equatorial, perpendicularmente sobre um plano que contém o eixo Norte-Sul, obtém-se uma rede estereográfica meridional de Wulff [26]. A rede polar é a mais utilizada para o estudo de orientação preferencial em polímeros, porque permite uma melhor visualização da região meridional.

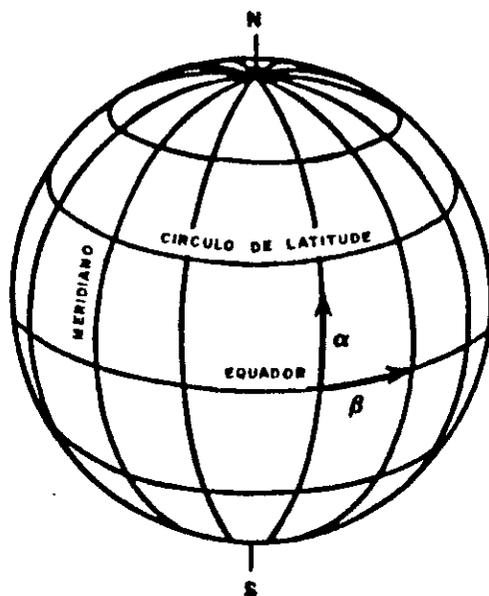


Figura 2.6 - Rede de círculos de latitude  $\alpha$  e longitude  $\beta$ .

A orientação de um polímero é expressa por uma função de distribuição  $I_{hkl}(\alpha, \beta)$ , representando a quantidade relativa de material cristalino que possui planos (hkl), na direção definida por  $\alpha$  e  $\beta$ . Algumas vezes esta distribuição é larga e difusa, outras vezes a direção preferencial é bem definida. Por essa razão a prática usual é plotar em uma figura de pólo somente a função de distribuição de orientação de um conjunto de planos cristalográficos. Pode-se plotar, por exemplo, uma figura de pólo do plano (100) e outra do plano (110), mas não se aconselha plotar em uma figura de pólo conjuntamente os planos (100) e (110).

A orientação presente em uma amostra de polímero é avaliada pelo parâmetro  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  [19], onde  $\sigma$  é o ângulo entre a

avaliada, e a direção  $\vec{Q}$ , de referência, escolhida arbitrariamente na amostra.

O valor de  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  pode ser calculado diretamente, se existir, no padrão de difração do polímero, uma reflexão de Bragg correspondente ao plano de índices (hkl) que tenha sua normal na direção de  $\vec{R}$ . Nesse caso, supondo  $\phi_{hkl}$  o ângulo entre a direção da normal ao plano (hkl) e a direção de referência  $\vec{Q}$  (figura 2.7), e  $I_{hkl}(\phi, \beta)$  a função de distribuição de intensidades para este plano, o parâmetro de orientação assume o valor:

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = \langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I_{hkl}(\phi, \beta) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I_{hkl}(\phi, \beta) \sin \phi \, d\phi \, d\beta} \quad (2.14)$$

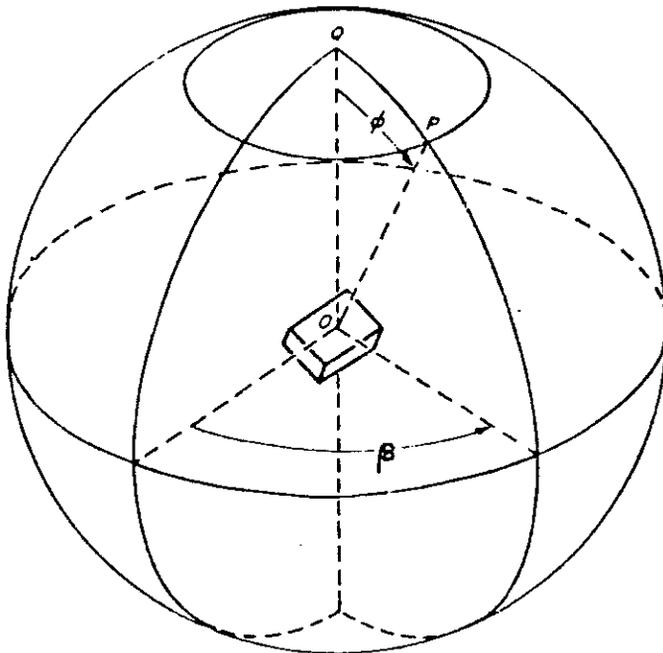


figura 2.7 - Posição da normal ao plano (hkl) especificada em coordenadas polares  $\alpha$  e  $\beta$ .

Mesmo na ausência de planos cujas normais sejam paralelas à direção  $\vec{R}$ , pode-se calcular o valor de  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  indiretamente [27]. Seja um sistema de coordenadas  $x, y, z$  fixo no cristal, de forma que a direção  $\vec{R}$  coincida com a direção do eixo  $z$ . A posição do cristal em relação à direção de referência  $\vec{Q}$  será especificada pelos ângulos  $\delta, \epsilon$  e  $\sigma$  respectivamente ângulos que os eixos  $x, y$  e  $z$  fazem com  $\vec{Q}$ . Seja  $\vec{P}$  a normal a um plano cristalográfico específico. As direções de  $\vec{P}$  e  $\vec{Q}$  são dadas pelos vetores:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= e \hat{x} + f \hat{y} + g \hat{z} & (2.16) \\ \vec{Q} &= \cos \delta \hat{x} + \cos \epsilon \hat{y} + \cos \sigma \hat{z} \end{aligned}$$

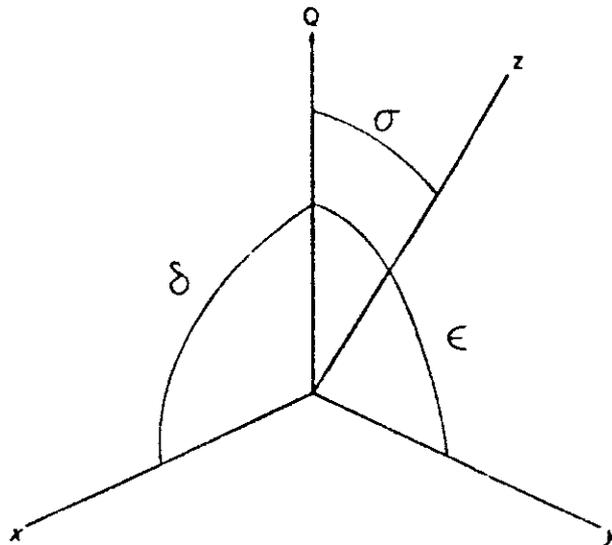


figura 2.8 - Relações angulares entre a direção de referência  $\vec{Q}$ , na amostra, e o sistema de coordenadas fixo no cristal.

$$\vec{P} \cdot \vec{Q} = \cos \phi = e \cos \delta + f \cos \varepsilon + g \cos \sigma \quad (2.16)$$

de forma que:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = & e^2 \langle \cos^2 \delta \rangle + f^2 \langle \cos^2 \varepsilon \rangle + g^2 \langle \cos^2 \sigma \rangle + \\ & + 2ef \langle \cos \delta \cos \varepsilon \rangle + 2fg \langle \cos \varepsilon \cos \sigma \rangle + 2ge \langle \cos \sigma \cos \delta \rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

Os valores de e, f e g são determinados a partir da geometria da célula unitária do cristal. A quantidade  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  deve ser calculada, no caso geral, resolvendo-se seis equações simultâneas para os seis valores médios em (2.17). Cinco equações são obtidas pela aplicação dessa equação a cinco planos cristalográficos, cujas normais não estejam alinhadas. A sexta equação é dada pela relação de ortonormalidade:

$$\langle \cos^2 \delta \rangle + \langle \cos^2 \varepsilon \rangle + \langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 \quad (2.18)$$

Se a simetria da célula unitária do polímero for tal que, nenhuma outra direção é equivalente à direção  $\vec{R}$ , sob o ponto de vista das operações de simetria, esta direção é dita única. Nesse caso, o valor do parâmetro  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  torna-se unitário para orientação de  $\vec{R}$  perfeitamente paralela a  $\vec{Q}$ , zero quando a orientação de  $\vec{R}$  é perpendicular a  $\vec{Q}$  e 1/3 quando tal orientação é completamente aleatória.

Se a direção de  $\vec{R}$  não for única, as direções equivalentes não podem ser simultaneamente paralelas e perpendiculares a  $\vec{Q}$ , de forma que o valor do parâmetro de orientação para  $\vec{R}$  não único não pode ser unitário.

A presença dos elementos de simetria da célula resulta numa redução do número de variáveis na equação (2.17). Essas simplificações, expostas na tabela 2.1, reduzem o número de planos não alinhados, necessários para a determinação de  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$ , de acordo com a tabela 2.2.

O cálculo do parâmetro de orientação requer a determinação dos valores médios  $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$  para um número de planos (hkl). Esses valores, por sua vez, são determinados a partir da função de distribuição de orientação respectiva  $I_{hkl}(\alpha, \beta)$ , de acordo com a fórmula (2.15).

Tabela 2.1 - Simplificações na equação (2.17) resultantes de simetria

Condição de simetria	Simplificação Resultante
Sistema monoclinico (1) $b \perp ac$ (2) $c \perp ab$	$\langle \cos \delta \cos \varepsilon \rangle = \langle \cos \varepsilon \cos \sigma \rangle = 0.$ $\langle \cos \varepsilon \cos \sigma \rangle = \langle \cos \sigma \cos \delta \rangle = 0.$
Sistema Ortorrômico	As médias de produtos mistos são nulas.
Sistema Tetragonal ou Hexagonal	As médias de produtos mistos são nulas e $\langle \cos^2 \delta \rangle = \langle \cos^2 \varepsilon \rangle.$
Planos (hk0)	$g = 0.$
Planos (00l) e $c \perp a$ e $b$	$e = f = 0, g = 1.$

Tabela 2.2- Número de planos não-alinhados, necessários para a determinação do parâmetro de orientação

Sistema Cristalino	hkl, geral	hk0	h0k	00l
Triclínico	5	3	5	-
Monoclínico				
(1) $b \perp ac$	3	2	3	-
(2) $c \perp ab$	3	3	2	1
Ortorrômbico	2	2	2	1
Hexagonal	1	1	1	1
Tetragonal	1	1	1	1

## 2.4 TAMANHO DE CRISTALITOS E DISTORÇÕES DE REDES

A Intensidade difratada por um cristal finito perfeito de arestas  $N_1\vec{a}$ ,  $N_2\vec{b}$  e  $N_3\vec{c}$  é dada por [28]:

$$I(\vec{s}) = F_s L P j |A_c|^2 \mathcal{L} \quad (2.19)$$

onde:

$$\mathcal{L} = \frac{\{\sin^2(\pi N_1 \vec{a} \cdot \vec{s}) \sin^2(\pi N_2 \vec{b} \cdot \vec{s}) \sin^2(\pi N_3 \vec{c} \cdot \vec{s})\}}{\sin^2(\pi \vec{a} \cdot \vec{s}) \sin^2(\pi \vec{b} \cdot \vec{s}) \sin^2(\pi \vec{c} \cdot \vec{s})} \quad (2.20)$$

é a função de Laue.

$F_s$  - fator de escala

$L$  - fator de Lorentz

$P$  - fator de Polarização

$j$  - fator de multiplicidade

$A_c$  - Amplitude de espalhamento, calculada a partir da posição dos átomos da célula unitária.

No limite do cristal infinito, para valores grandes de  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  a função (2.16) assume os valores:

$$\mathcal{L} = (N_1 N_2 N_3)^2 \quad (2.21)$$

se  $\vec{a} \cdot \vec{s} = h$ ,  $\vec{b} \cdot \vec{s} = k$ ,  $\vec{c} \cdot \vec{s} = l$  forem inteiros simultaneamente e

$$\mathcal{L} = 0 \quad (2.22)$$

se a condição acima não for cumprida.

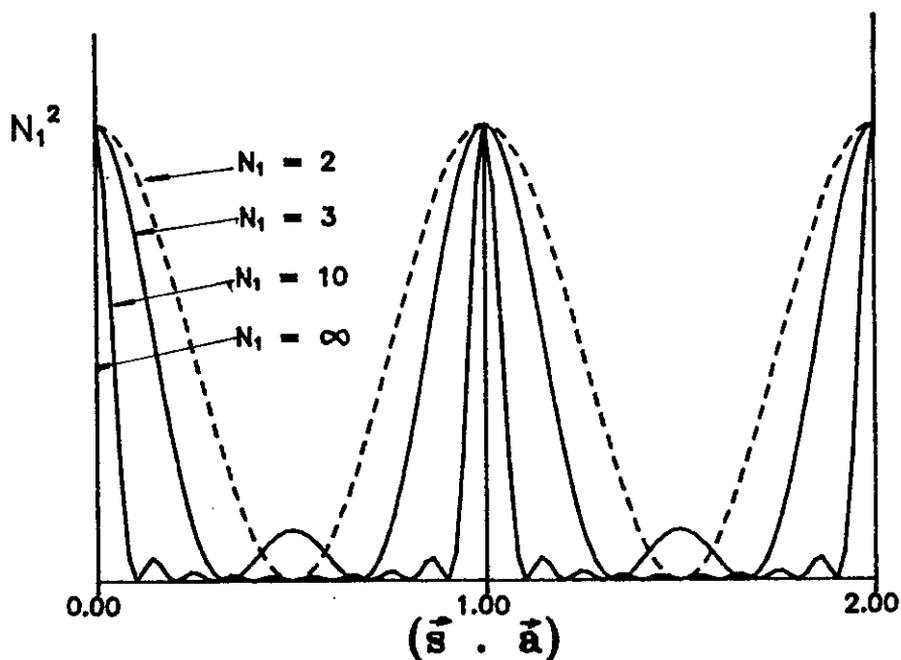


figura 2.9 - Gráfico da função de Laue  $\mathcal{L} \times (\vec{s} \cdot \vec{a})$ , em uma dimensão

Considerando a amplitude de espalhamento como uma função que varia suavemente no espaço recíproco, em comparação com o termo (2.16), pode-se assumir que o alargamento dominante da função que descreve a intensidade difratada é devido a largura da própria função de Laue.

Segundo Scherrer [29] para uma rede cristalina perfeita, o tamanho do cristal na direção definida por  $h k l$  é dado por :

$$L_{hkl} = \frac{K}{\delta s} \quad (2.23)$$

Nesta equação,  $\delta s$  é a largura integral da reflexão de índices  $h, k, l$  e  $K$  é a constante de Scherrer.

A análise de tamanho de Cristalitos para as amostras estudadas foi feita segundo o método de Bonart [30]. A largura integral no espaço recíproco , para uma família de planos, aumenta com o quadrado da ordem de reflexão n de acordo com a fórmula :

$$\delta s_n = \frac{1}{L_{hkl}} [1 \otimes (\alpha \pi n)^2] \quad (2.24)$$

onde :

$\alpha$  é uma constante característica do material, que limita o crescimento máximo dos cristalitos devido a desordem do 2º tipo

$\delta s_n$  é a largura integral da reflexão de ordem n no espaço recíproco .

O símbolo  $\otimes$  indica o aumento da largura devida ao produto de convolução dos fatores de tamanho e distorção. Se esses fatores se expressam através de Gaussianas, a expressão (2.20) fica:

$$(\delta s_n)^2 = \left( \frac{1}{L_{hkl}} \right)^2 + \left( \frac{\alpha \pi n}{L_{hkl}} \right)^2 \quad (2.25)$$

O parâmetro empírico  $\alpha$  relaciona o valor médio do tamanho dos cristalitos com a flutuação média relativa das distâncias interplanares g segundo a relação [17]:

$$g = \left( \frac{\bar{d}^2}{d^2} - 1 \right) \quad (2.26)$$

$$\alpha = g \sqrt{\frac{L_{hkl}}{d}}$$

Onde  $d$  é o espaçamento interplanar.

O Parâmetro  $\alpha$  assume valores, no intervalo 0.1 a 0.2 .

A descrição do tamanho de cristalitos e das distorções de rede do material consiste na determinação do tamanho médio dos cristais  $L_{hkl}$  , nas direções cristalográficas [100], [010] e [001] e na determinação do parâmetro  $\alpha$ .

## CAPITULO 3

### INSTRUMENTAÇÃO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Os dados necessários para a determinação dos parâmetros de rede, da cristalinidade, do tamanho de cristalitos e da variação destas propriedades com a temperatura foram obtidos em um difratômetro universal de pó, tendo a ele acoplados uma câmara e um controlador de temperatura, de forma a assegurar estabilidade térmica, durante a obtenção dos padrões de difração de raios-X.

O estudo de orientação preferencial da fração cristalina exigiu o projeto e a construção de um dispositivo de análise de textura. O dispositivo, montado no difratômetro, permitiu a obtenção da intensidade de raio-x espalhada pela amostra, nos diferentes ângulos de orientação em relação ao feixe incidente e, conseqüentemente, a descrição do estado de orientação preferencial da amostra.

#### 3.2 - DIFRATÔMETRO :

Os padrões de difração de raio-x são obtidos num difratômetro universal de pó HZG-4 da Freiburger Präzisionsmechanik [31], com radiação de Cu, utilizando a geometria por transmissão, com o feixe incidente normal ao plano da amostra.

Após difratar na amostra, o feixe é monocromatizado por um cristal de Quartzo, refletindo por planos  $(10\bar{1}1)$ , e montado segundo o princípio de focalização de Johansson [32], garantindo que somente fótons de comprimento de onda  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  sejam recebidos no detetor cintilador, convertidos em pulsos e enviados ao módulo eletrônico de aquisição de dados, onde são amplificados por um fator de  $45 \times 16$ . Utilizou-se um discriminador de altura de pulsos, com janela de  $2.5 \text{ V}$ , disposta simetricamente em relação ao valor da altura de pulso correspondente à radiação de cobre  $K\alpha$  ( $2.5 \text{ V}$ ). Os pulsos, depois de passarem pelo discriminador, foram enviados ao contador/temporizador, cuja função é contar o número de pulsos recebidos num intervalo de tempo pré-estabelecido. Para facilitar o processo de obtenção dessas contagens, projetou-se uma interface a qual, ligada a um microcomputador PC-XT, permite o registro seqüencial das intensidades espalhadas e dos ângulos de espalhamento correspondentes.

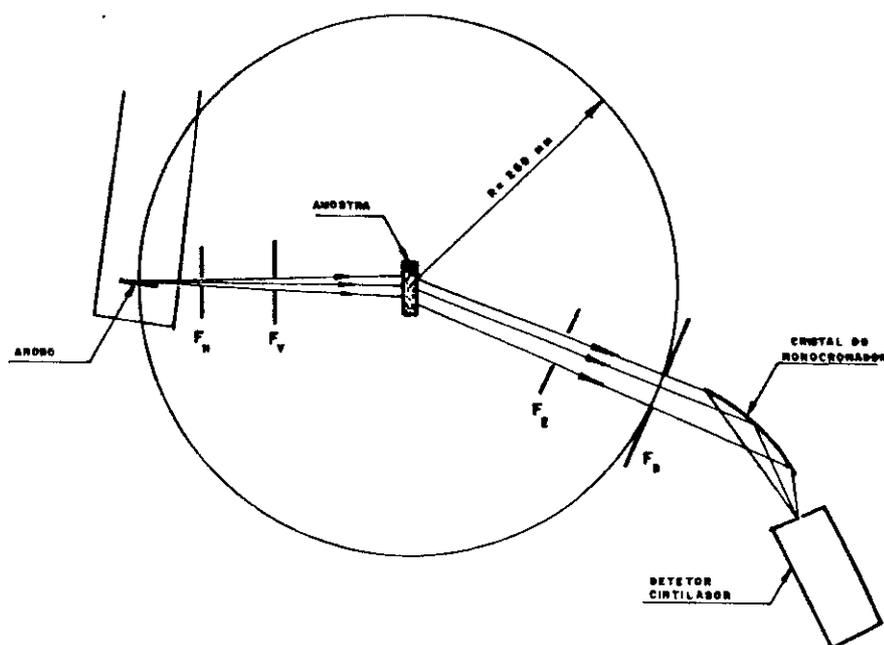


figura 3.1 - Geometria do difratômetro.

### 3.3- CÂMARA DE TEMPERATURA

Os padrões de difração, nas diferentes temperaturas, foram obtidos numa câmara de difração, a qual foi adaptada ao difratômetro. A variação de temperatura foi obtida através de fluxo de nitrogênio gasoso dentro da câmara. O fluxo, obtido pela vaporização de nitrogênio líquido no recipiente "Dewar", passou pela ampola de aquecimento e foi injetado na câmara, trocando calor com a amostra. A câmara é composta de dois compartimentos. No interno, onde se situa a amostra, circula o fluxo de gás. Entre o compartimento interno e o externo foi feito vácuo da ordem de  $10^{-5}$  mm de Hg, para minimizar a troca de calor por condução e convecção entre a amostra e o ambiente. As janelas internas são de berílio, ao passo que as externas são de mylar. A atenuação do feixe direto de raio-X pelo conjunto de janelas foi de 26%.

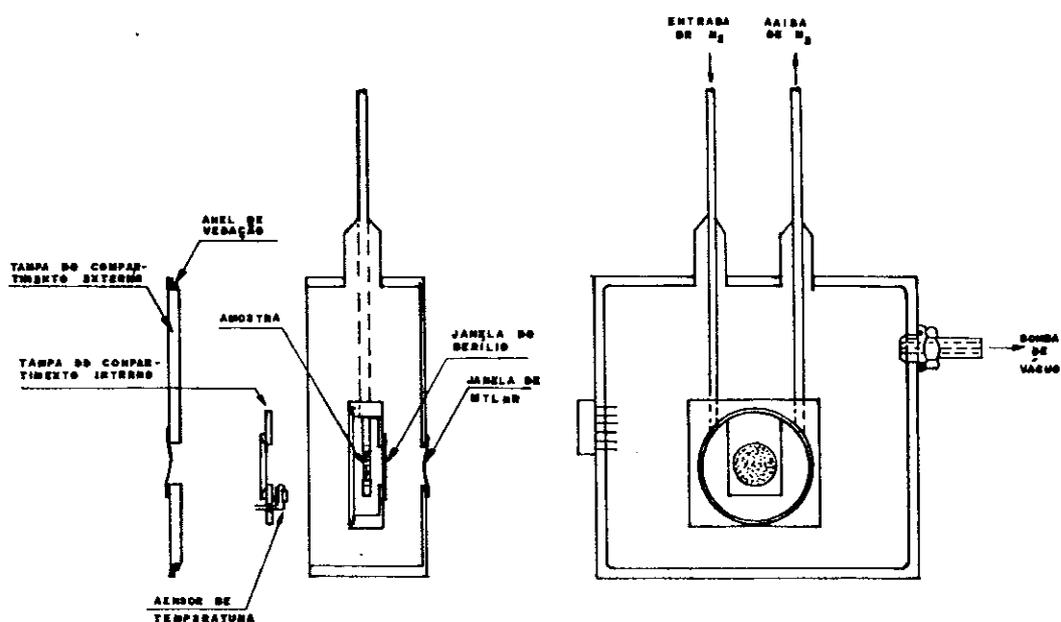


figura 3.2 - Desenho da câmara de temperatura

A taxa de vaporização de nitrogênio e o aquecimento da ampola dependem das correntes elétricas que circulam através de suas resistências, as quais são ajustadas pelo controlador eletrônico de temperatura.

### 3.4 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA

O controlador de temperatura, utilizou como sensor um par de diodos de silício 1N 4148 comerciais, polarizados diretamente por uma corrente constante de 310  $\mu\text{A}$ . Em uma junção pn, a corrente direta relaciona-se com a queda de tensão, na junção, e a temperatura através da fórmula [33]:

$$I_f = I_s \exp(e V_f/n K T), \quad (3.1)$$

onde:

$e$  é a carga do elétron

$V_f$  é a voltagem na junção

$K$  é a constante de Boltzmann

$I_s$  é a concentração de portadores intrínsecos

$I_s$  depende, por sua vez, da temperatura segundo :

$$I_s = A q D [ B T^3 \exp(-qV_g/kT) ] L \quad (3.2)$$

onde:

$qV_g$  é o valor da banda "proibida" do silício em 0 K

$B$  é uma constante relacionada à geometria da junção.

D é a constante de difusão

L é o tamanho dos portadores.

Resolvendo para V:

$$V = V_g - CT(-\log I_f + E \log T) \quad (3.3)$$

C e E são constantes.

O sensor foi calibrado para 50 temperaturas no intervalo de 330 K a 450 K com utilização de uma resistência padrão de platina Pt 100 (Norma DIN 43760) como referência. Os valores das tensões foram ajustados aos valores da temperatura, utilizando-se uma curva do tipo:

$$V(T) = a + b T + c T \ln (T) \quad (3.4)$$

Onde :

V é a diferença de potencial no sensor submetido a corrente constante, em unidades de volt,

T é a temperatura absoluta do sensor em K

Obtendo-se os valores :

$$a = 2.304011 \text{ V}$$

$$b = -2.71414 \times 10^{-3} \text{ V / K}$$

$$c = -2.35392 \times 10^{-4}$$

O valor de a corresponde a duas vezes o valor de energia da banda proibida do Silício , cujo valor teórico é  $2 \times 1.16 \text{ V} = 2.32 \text{ V}$  [33].

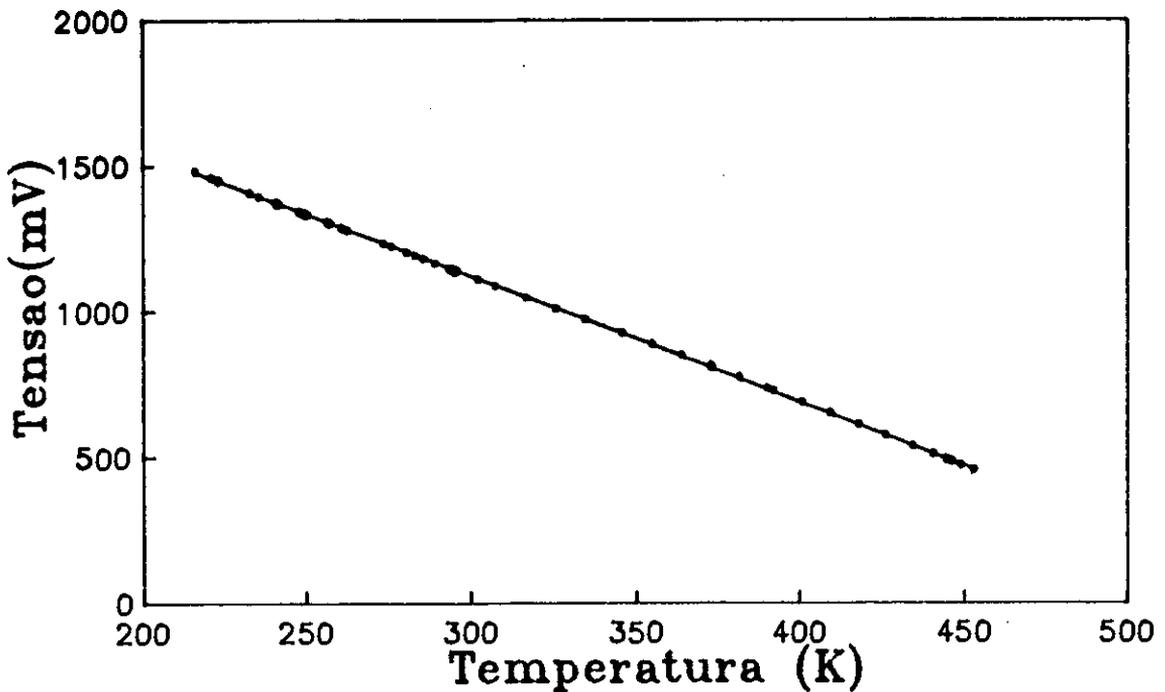


figura 3.3 - Gráfico de calibração do sensor e ajuste efetuado.

### 3.5- DISPOSITIVO PARA ANÁLISE DE TEXTURA

O analisador de textura seleciona a posição angular da amostra em relação a dois eixos perpendiculares, permitindo o registro das intensidades difratadas por um plano da amostra em cada par de ângulos  $\alpha$  e  $\beta$ . Este registro foi utilizado na elaboração da figura de pólo do respectivo plano.

A construção da figura de pólo completa requer dois métodos complementares - transmissão e reflexão, para varrer todo o intervalo angular  $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ . O método por transmissão, mostrado na figura 3.4, foi utilizado para valores de  $\alpha$  de  $0^\circ$  a  $45^\circ$ , ao passo que o método por reflexão (figura 3.5) cobriu o intervalo  $36^\circ < \alpha < 90^\circ$ . Os dois métodos foram empregados na região de  $36^\circ$  a

45° para acoplar os valores de intensidade obtidos nos dois processos. O dispositivo analisador, acoplado ao eixo  $\omega$  do difratômetro HZG-4, permite medidas por reflexão e transmissão.

Nas medidas por transmissão, o posicionamento angular de  $\alpha$  foi feito através do eixo  $\omega$  do difratômetro. A engrenagem externa, acionada pelo motor de passo 1, seleciona o ângulo  $\beta$ . O polímero orientado, fixo no porta-amostra por meio do anel, movimenta-se solidariamente com a engrenagem. O motor de passo, comandado pelo microcomputador PC-XT dá 200 passos por volta está acoplado à engrenagem por um pinhão com uma relação de transmissão de 6:1, de forma que cada passo do motor corresponde a  $360^\circ / (6 \times 200) = 0.3^\circ$  em  $\beta$ .

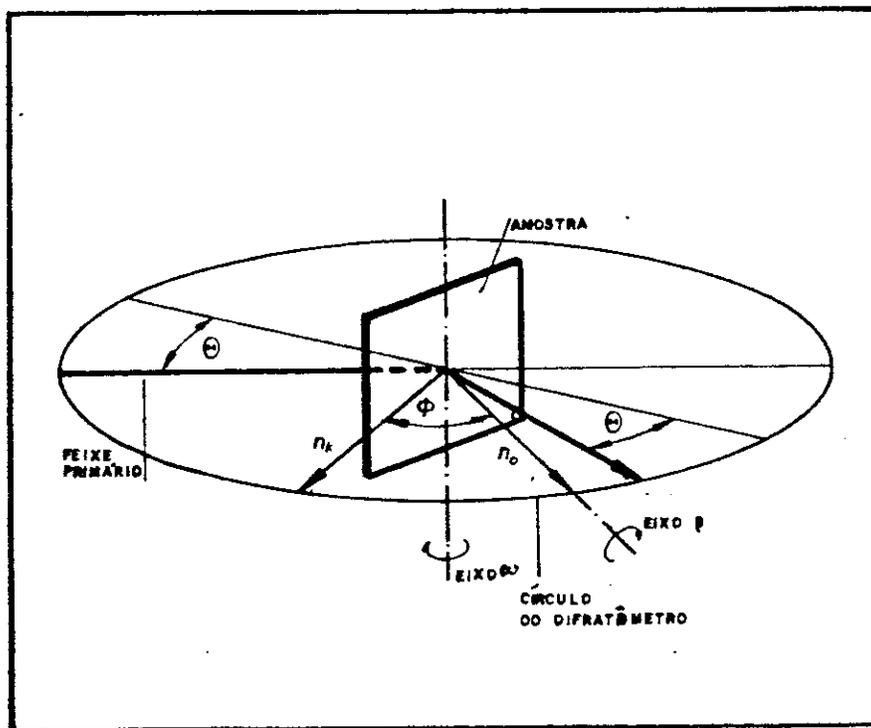


figura 3.4- Método por transmissão para análise de textura.

Por reflexão, a engrenagem é responsável pelo posicionamento de  $\alpha$  e um outro motor de passo, solidário com a engrenagem, movimenta a amostra, segundo o ângulo  $\beta$ . Nesse arranjo, cada passo do motor corresponde a  $360^\circ/200 = 1.8^\circ$  em  $\beta$ , e  $360^\circ/(6 \times 200) = 0.3^\circ$  em  $\alpha$ .

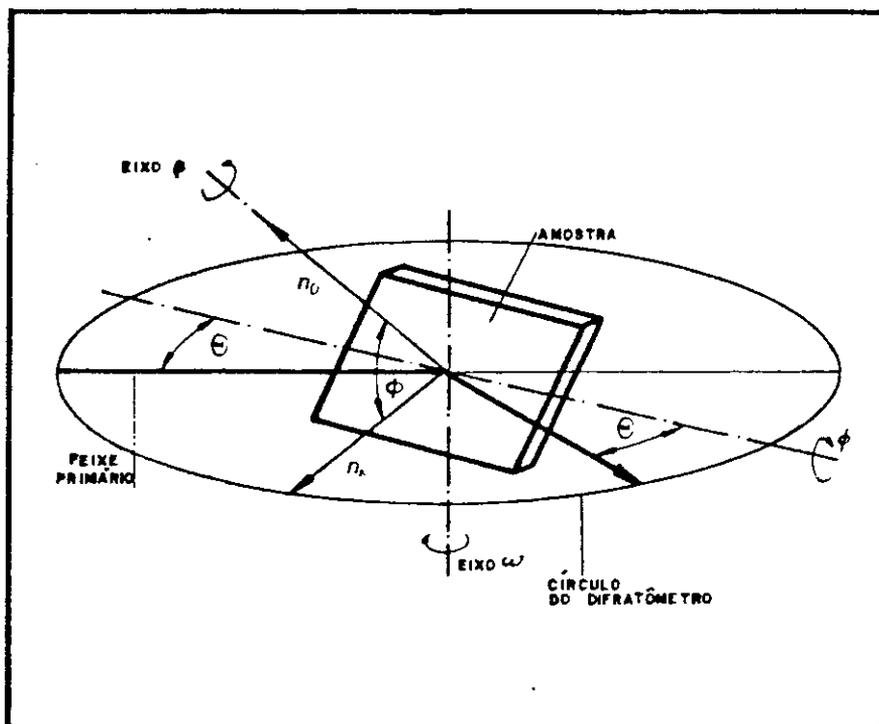


figura 3.5 - Método por reflexão para análise de textura.

## CAPITULO 4

### ESTUDO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO

#### 4.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material estudado foi o polipropileno isotático fabricado pela PPH, cujo código de fabricante é PF-902. As propriedades do material, assim como recebido, estão listadas abaixo

Peso Molecular	250.000
Índice de Fluxo (MFI)	1238 g/10 min
Densidade	0.9046g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão cristalina	438 K

O material foi moldado em placas de 1 mm de espessura em uma prensa de bancada Carver. O molde foi feito em três peças de alumínio: duas placas e um espaçador, os quais foram revestidos em papel de alumínio para facilitar a extração posterior da peça moldada. As dimensões e o formato do molde estão mostrados na figura 4.1.

As condições de moldagem foram :

Temperatura	: 458 K
Tempo de prensagem	: 5 min
Pré-aquecimento do molde	: 5 min
Pressão	: 1177 Pa

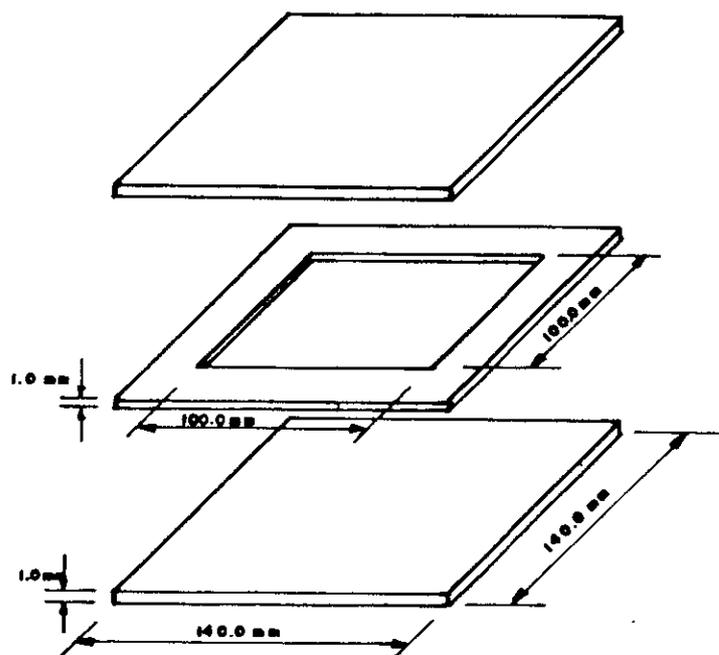


figura 4.1 - Dimensões do molde utilizado na fabricação das placas.

Após a moldagem, as amostras foram transferidas subitamente para um banho de água e gelo, a 277 K, de acordo com o procedimento de padronização proposto por Gupta e Beevers [34]. A dependência da temperatura da amostra, com o tempo durante todo o processo de moldagem está mostrada na figura 4.2.

De acordo com esse procedimento, foram obtidas oito placas, das quais três sofreram tratamento térmico subsequente em banho de óleo de silicone regulado a 443 K, durante 24 h, e duas sofreram tratamento mecânico de estiramento, utilizando-se o dispositivo mostrado na figura 4.3. Após o estiramento, uma das amostras foi tratada térmicamente a 443 K durante 2h.

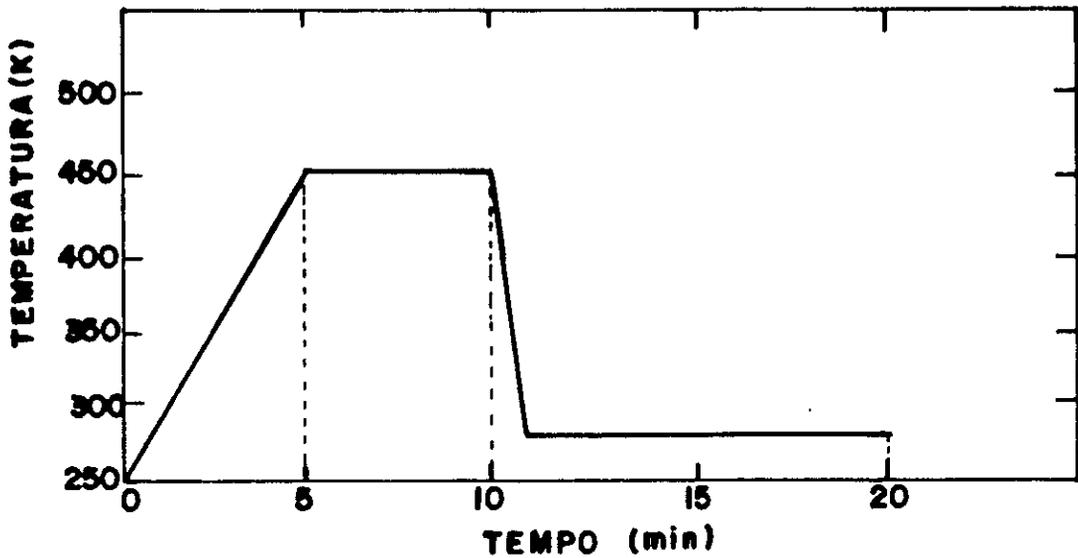


figura 4.2 - Diagrama da temperatura x tempo durante o processo de moldagem.

O processo de amostragem resultou na obtenção da seguinte série de condicionamentos, após a moldagem descrita anteriormente:

Amostra 1 - Nenhum tratamento posterior

Amostra 2 - Tratamento térmico a 433 K durante 24h

Amostra 3 - Estiramento a 730% (a temperatura ambiente)

Amostra 4 - Estiramento a 730% e tratamento térmico a 433 K durante 2h.

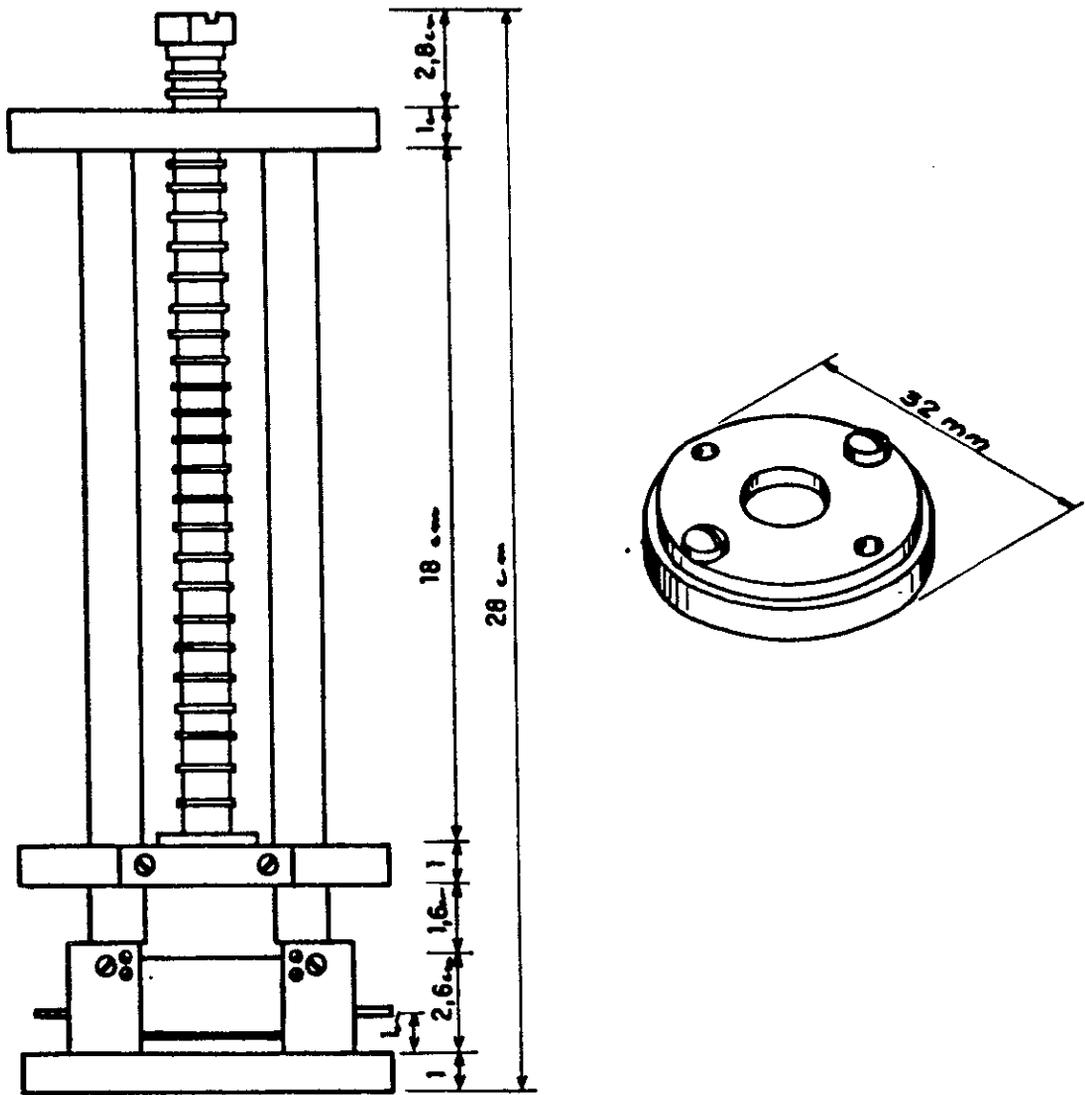


figura 4.3 - Dispositivo de estiramento

#### 4.2 - ANÁLISE DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO:

Com objetivo de caracterizar quais as fases cristalinas presentes nas amostras, bem como verificar a influência do processo de preparação na estrutura das mesmas, fez-se a análise dos

respectivos padrões de difração, obtidos em temperatura ambiente (298 K). Utilizou-se, para obtenção desses padrões, o difratômetro descrito no item 3.2, com as seguintes condições experimentais:

Radiação :

Cu  $K\alpha$  com monocromador de Quartzo

Tensão e corrente no tubo : 40 KV , 30 mA.

Sistema de colimação :

Fenda divergência Horizontal :	1.09 mm
Fenda Vertical :	10.00 mm
Fenda Espalhamento :	1.50 mm
Fenda do Detetor :	0.22 mm ( 0.05°)

Aquisição de Dados :

Modo de Operação	passo-a-passo	0.05° (2 $\theta$ )
Tempo de contagem por passo :	10	s
Angulo de Bragg inicial :	7°	(2 $\theta$ )
Angulo de Bragg final :	32°	(2 $\theta$ )

No alinhamento do aparelho, utilizou-se como referência uma amostra de silício padrão, fornecida pelo fabricante do difratômetro. A amostra de silício possui tamanho de grão  $\leq 6\mu\text{m}$  e pureza de 99.999% [31]. Na figura 4.4, mostra-se o perfil das reflexões (111) e (220) da referência e suas respectivas posições angulares medidas.

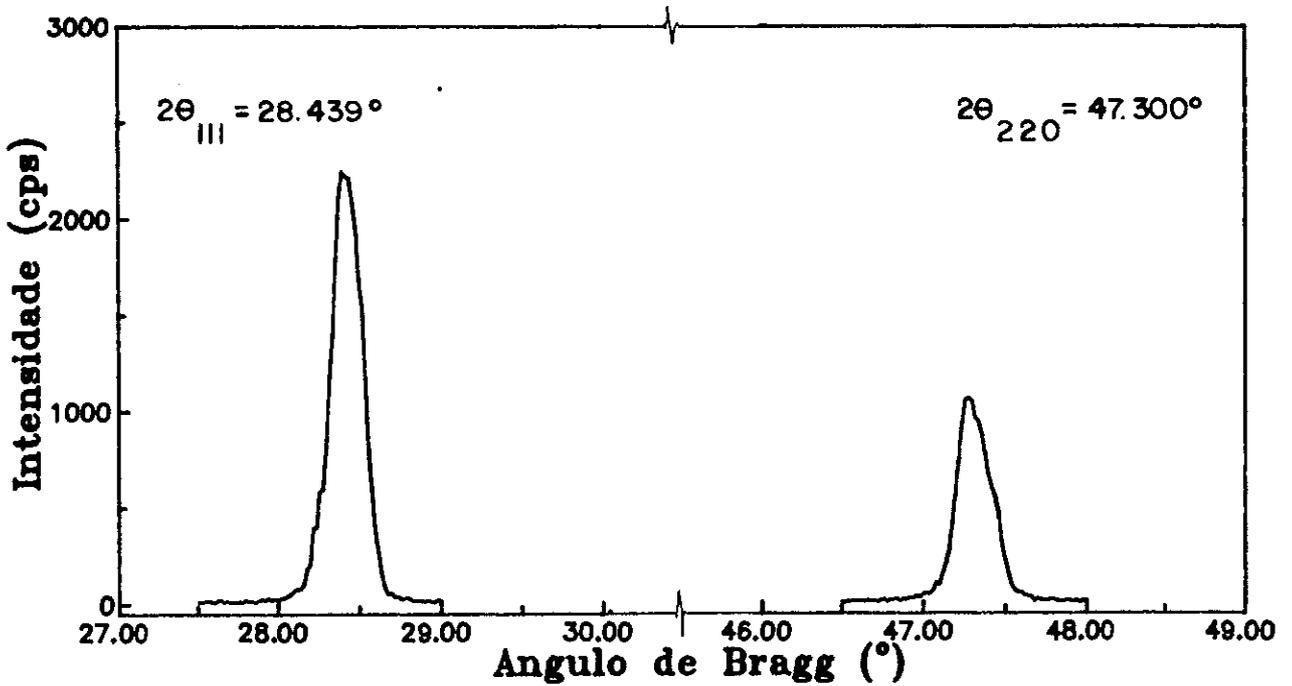


figura 4.4 - Perfil das reflexões (111) e (220) do silício padrão.

Os padrões de difração produzidos pelos polímeros apresentam reflexões de Bragg, em geral alargadas, mostrando freqüente superposição, de modo que é necessário resolvê-las para o cálculo das posições angulares, das intensidades e das larguras referentes a cada plano, quantidades necessárias para a cálculo dos parâmetros de rede e tamanho de cristalitos. Para realizar essa separação, no estudo das curvas de espalhamento produzidas pelas amostras 1, 2, 3 e 4, foi utilizado o ajuste de perfil de linhas, considerando-se como parâmetros variáveis as posições angulares, as intensidades e as larguras a meia altura correspondentes a cada reflexão observada. Foi desenvolvido um programa de computador que, baseado no método de Marquardt [35], minimiza a quantidade  $\chi^2$

com respeito a esses parâmetros, onde:

$$\chi^2 = \frac{1}{(Np-Npar)} \sum_j \frac{(I_{calc}(2\theta_j) - I_{obs}(2\theta_j))^2}{w_j} \quad (4.1)$$

Na equação, a soma se estende pelos passos em  $2\theta$ ,  $I_{calc}$  e  $I_{obs}$  são, respectivamente as intensidades calculadas e observadas em cada passo,  $Np$  é o número de passos,  $Npar$ , o número de parâmetros e  $w_j$  é a ponderação estatística associada a cada valor medido de contagem [36], dado por :

$$w_j = \frac{1}{I_{obs}(2\theta_j)} \quad (4.2)$$

A Intensidade, calculada em cada passo, foi considerada como uma soma de perfis, cada um correspondendo a uma reflexão de Bragg da amostra :

$$I_{calc}(2\theta_j) = B(2\theta_j) + \sum_1 Lp_i A_i Im_i \phi_i [(2\theta_j - 2\theta_{bragg_i}), FWHM_i] \quad (4.3)$$

Nessa equação :

$Im_i$  é a intensidade de espalhamento correspondente à  $i$ -ésima reflexão de Bragg da amostra.

$\phi_i [(2\theta_j - 2\theta_{Bragg_i}), FWHM_i]$  é a distribuição que descreve o perfil de cada reflexão. Essa função depende da posição de máximo ( $2\theta_{Bragg_i}$ ) e da largura a meia altura ( $FWHM_i$ ) de cada plano.

$B(2\theta_j)$  é a função que descreve o espalhamento de fundo.

O programa permite a escolha da função de perfil, entre quatro funções disponíveis : Gaussiana, Lorentziana, e as formas intermediárias Pearson VII e pseudo-Voigt . Pode-se optar por um perfil duplo, contendo as componentes  $k\alpha_1$  e  $k\alpha_2$  da radiação. Os fatores de correção para Lorentz, polarização e Absorção estão incluídos no cálculo de (4.1) através dos termos  $L_p$  e  $A$ .

Nos ajustes efetuados, a função de perfil escolhida foi Gaussiana dupla, contendo as componentes  $k\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54055 \text{ \AA}$ ) e  $k\alpha_2$  ( $\lambda = 1.5443 \text{ \AA}$ ) da radiação de cobre, e uma razão de 0.5 entre as intensidades dessas componentes. Como a fração amorfa do polímero contribui para o termo de espalhamento de fundo  $B(2\theta_j)$ , no intervalo angular observado, com um halo centrado em  $2\theta = 16.4^\circ$ , utilizou-se, para descrever analiticamente esse termo, uma outra gaussiana centrada nesse ângulo, de maneira a conseguir o melhor ajuste da curva calculada aos dados experimentais.

De posse das posições angulares dos planos, obtidas na análise de perfil das linhas, foram calculados os parâmetros de rede de cada amostra, através do programa de computador CELREF [37], para refinamento de célula unitária pelo método dos mínimos quadrados não lineares. Esse refinamento foi feito utilizando-se todas as reflexões observadas. O programa fornece um fator de concordância  $Q$ , entre as posições angulares medidas e calculadas, definido por:

$$Q = \frac{1}{N_{\text{ref}} - N_{\text{par}}} \left( \sum ( \theta_{\text{obs}_j} - \theta_{\text{calc}_j} )^2 \right) \times 1000$$

Onde : $N_{refl}$  é número de reflexões de Bragg observadas e  $N_{par}$  o número de parâmetros de rede refinados.

As intensidades calculadas, foram obtidas com o uso do programa DBWS-PC de Young e Satkhivel [38].

O padrão de difração da amostra 1, mostrado na figura 4.5, evidenciou a presença da modificação cristalina  $\alpha$  do polipropileno isotático, não sendo observados traços das fases  $\beta$  e  $\gamma$ . O refinamento da célula unitária correspondente a essa amostra, utilizando-se as posições angulares das reflexões observadas, mostradas na tabela 4.1, forneceu os valores dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , e  $\beta$ , que concordam com a célula unitária monoclinica, descrita por Natta e Corradini [2]. As intensidades integrais observadas, estão de acordo com esse modelo, pois são compatíveis com os valores calculados das mesmas, obtidos considerando-se as posições dos átomos de carbono nessa célula e o fator de Debye-Waller isotrópico de  $7.5 \text{ \AA}^2$  [2].

Tabela 4.1 - Posições angulares dos planos cristalinos, utilizadas para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 1.

(hkl)	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	FWHM ( $^{\circ}$ )
1 1 0	13.915	6.3589	100	100	0.817
0 4 0	16.743	5.2907	57	59	0.577
1 3 0	18.294	4.8455	44	67	0.685
1 1 1	20.921	4.2426	30	23	0.752
1 3 1	21.553	4.1196	46	39	0.884
0 4 1	21.624	4.1062	12	10	0.884
0 6 0	25.229	3.5271	5	6	0.749
2 0 0	26.719	3.3337	4	4	0.851
2 2 0	28.110	3.1718	8	7	0.915
$a = 6.7511 \pm 0.0032 \text{ \AA}$ $b = 21.161 \pm 0.009 \text{ \AA}$ $c = 6.594 \pm 0.009 \text{ \AA}$ $\beta = 99.05 \pm 0.09 \text{ }^{\circ}$					$Q = 0.0041$

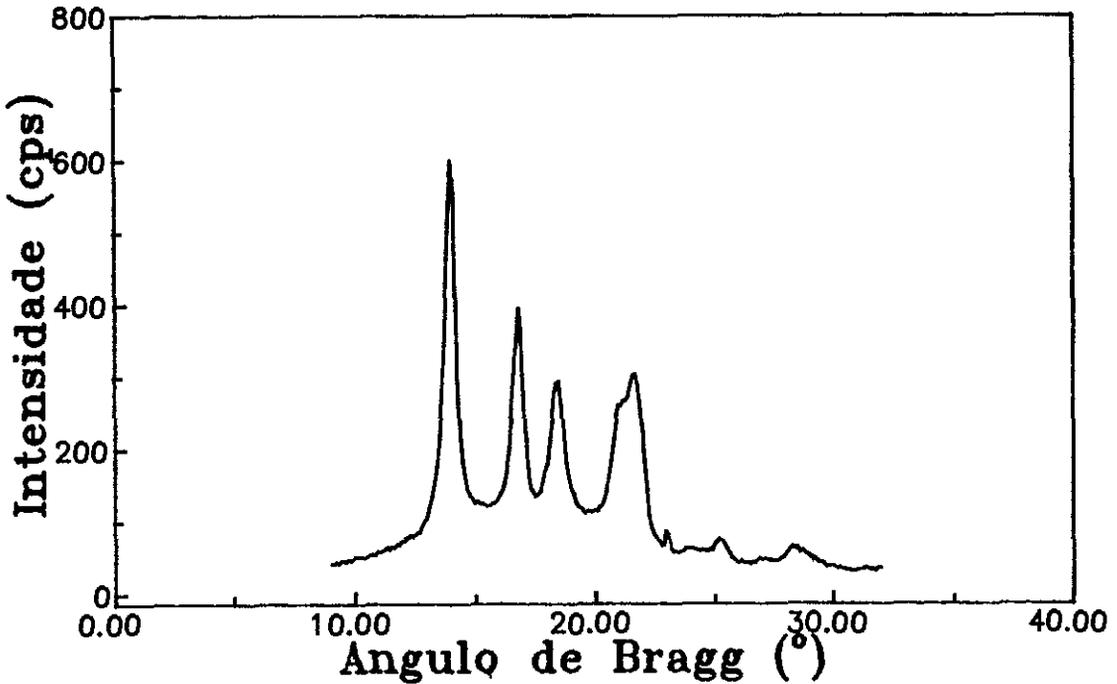


figura 4.5 - Padrão de difração da amostra 1.

O padrão de difração da amostra 2, mostrado na figura 4.6, revelou melhor definição dos planos da rede, caracterizada pelo decréscimo nas larguras de todas as linhas, acompanhada do aumento da cristalinidade, provocadas pelo tratamento térmico a altas temperaturas. A Rede de Bravais correspondente não mudou com o tratamento, continuando a ser monoclinica, com os parâmetros de rede mostrados na tabela 4.2. Observa-se, numa comparação com a amostra 1, o decréscimo do parâmetro b, o que indica a formação de uma estrutura com melhor empacotamento das cadeias. As intensidades medidas concordam com os valores calculados a partir das posições dos átomos na estrutura  $\alpha_2$ .

Tabela 4.2 - Posições angulares dos planos cristalinos utilizadas para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 2.

(hkl)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I	I	FWHM ( $^\circ$ )
1 1 0	14.101	6.2755	100	100	0.452
0 4 0	16.997	5.2122	46	58	0.453
1 3 0	18.553	4.7784	51	67	0.454
1 1 1	21.139	4.1993	39	23	0.455
1 3 1	21.886	4.0577	44	38	0.455
0 4 1	21.922	4.0511	12	10	0.455
0 6 0	25.615	3.4748	4	6	0.456
2 0 0	27.078	3.2903	1	3	0.457
2 2 0	28.422	3.1377	7	7	0.457
a = 6.6578    0.0028 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ b = 20.848    0.007 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ c = 6.514    0.004 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ $\beta$ = 98.76    0.05 $^\circ$					Q = 0.0038

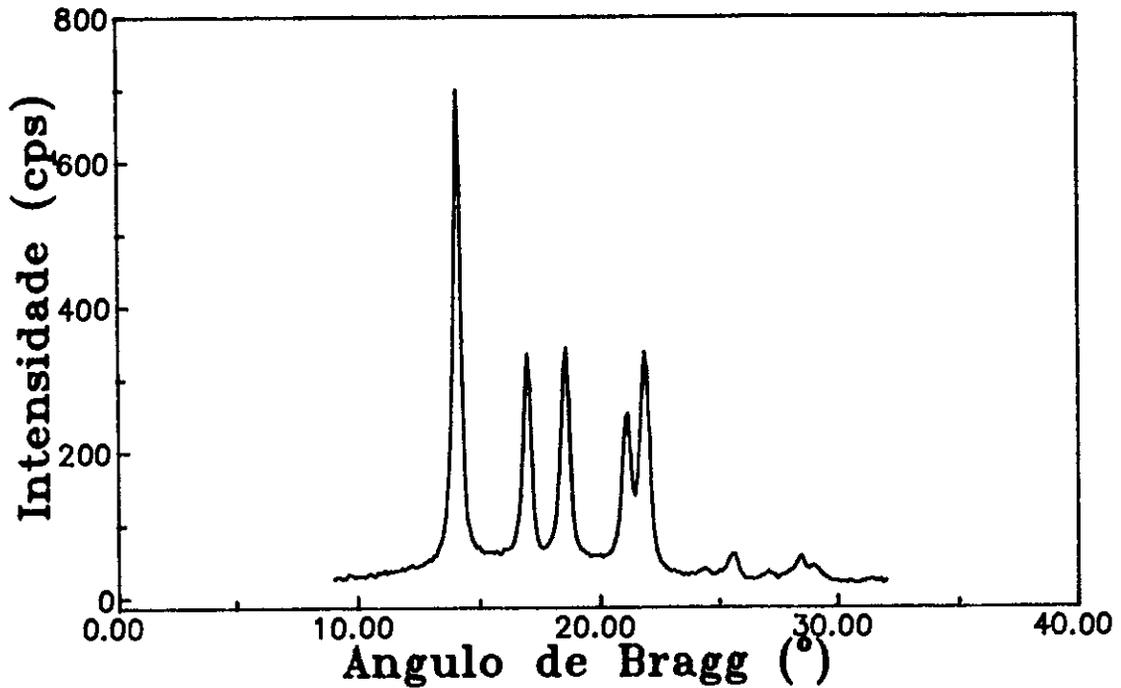


figura 4.6 - Padrão de difração da amostra 2.

O Processo de trabalho a frio produziu, na amostra 3, uma deformação acentuada em sua rede cristalina. O padrão de difração equatorial correspondente a ela, visto na figura 4.7, apresenta um aumento exagerado nas larguras das reflexões, associado a um acréscimo no parâmetro de rede  $b$ . Nota-se a presença exclusiva das reflexões equatoriais ( de índices de Miller  $hk0$  ), indicando que a orientação preferencial, adquirida pelo processo de estiramento, produziu um alinhamento acentuado do eixo  $c$ , o qual coincide com o eixo das cadeias. Por essa razão, foram refinados somente os parâmetros de rede  $a$  e  $b$ , assumindo-se um ângulo  $\beta = 99,33^\circ$ .

Tabela 4.3 - Posições angulares dos planos utilizados para o refinamento dos parâmetros de rede da amostra 3

(hkl)	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{CALC.}}$	FWHM ( $^{\circ}$ )
1 1 0	14.100	6.2809	100	100	2.612
0 4 0	16.079	5.5121	62	68	2.673
1 3 0	18.137	4.8910	61	71	2.726
1 5 0	24.329	3.6584	3	3	2.882
0 6 0	24.219	3.6748	7	7	2.879
2 0 0	27.218	3.2763	2	3	2.953
2 2 0	28.419	3.1405	2	7	2.982

$a = 6.6530 \pm 0.0135 \text{ \AA}$	$Q = 0.0053$
$b = 22.030 \pm 0.014 \text{ \AA}$	
$c = -$	
$\beta = -$	

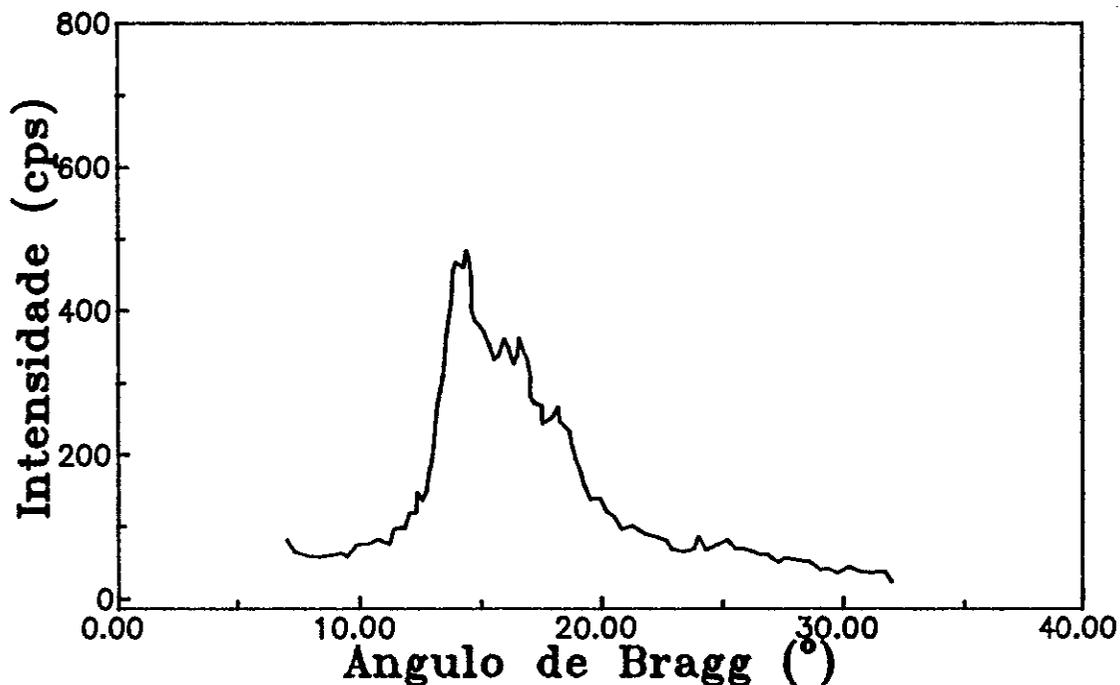


figura 4.7 - Padrão de difração equatorial da amostra 3

Um tratamento térmico posterior ao trabalho a frio produziu, na amostra 4, melhor definição da estrutura cristalina, com diminuição da largura das reflexões de índices (hk0), sem perda da

orientação preferencial adquirida anteriormente. A comparação dos valores de intensidades medidos e calculados indicou ser  $\alpha_2$  a forma cristalina presente nessa amostra.

Tabela 4.4 - Posições angulares dos planos, distâncias interplanares e intensidades de espalhamento relativas correspondentes a amostra 4

(hkl)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	$I_{\text{OBS.}}$	$I_{\text{CALC.}}$	FWHM ( $^\circ$ )
1 1 0	14.018	6.3124	100	100	0.645
0 4 0	16.945	5.2281	83	71	0.647
1 3 0	18.466	4.8007	80	88	0.649
1 5 0	25.164	3.5360	6	5	0.655
0 6 0	25.536	3.4853	14	11	0.655
2 0 0	26.909	3.3105	4	7	0.656
2 2 0	28.252	3.1562	27	13	0.657

a = 6.7009 $\pm$ 0.0017 $\text{\AA}$	Q = 0.0032
b = 20.911 $\pm$ 0.005 $\text{\AA}$	
c =	
$\beta$ =	

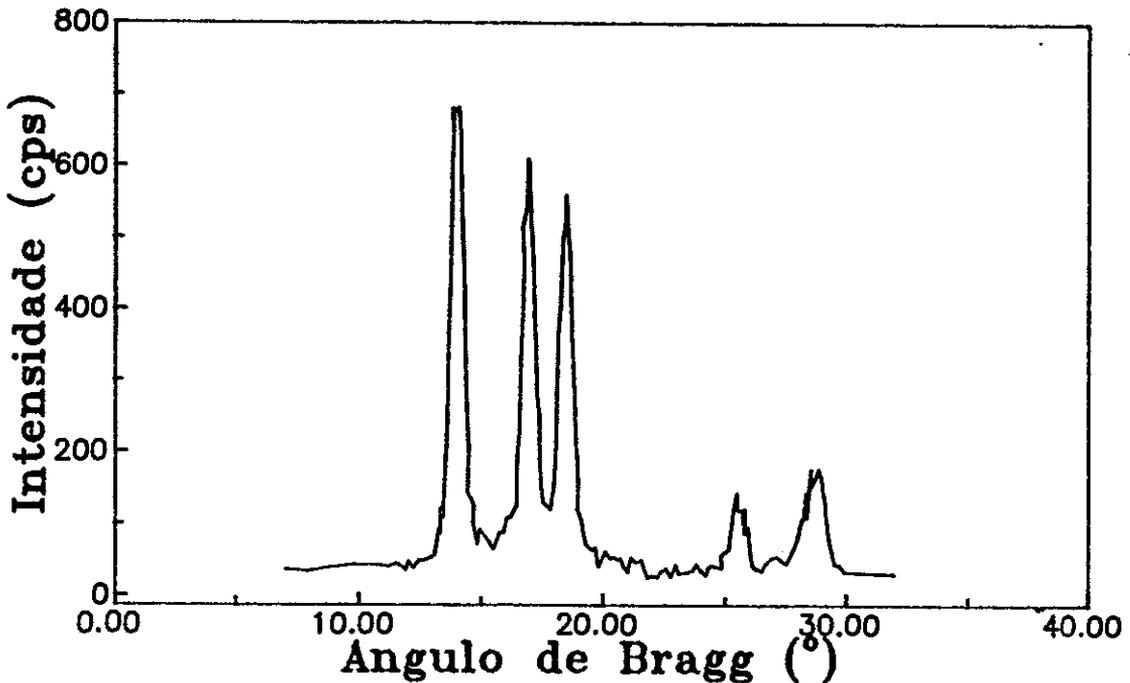


figura 4.8 - Padrão de difração da amostra 4.

#### 4.3 - VARIAÇÃO TÉRMICA DOS PARÂMETROS DE REDE

O estudo da dependência térmica dos parâmetros de rede foi feito, para as amostra 1 e 4, com uso da câmara e do controlador de temperatura, acoplados ao difratômetro, como descritos nos itens 3.3 e 3.4. As amostras foram cortadas em discos de 8 mm de diâmetro e instaladas no compartimento interno da câmara. No caso específico da amostra 4, o eixo de estiramento foi disposto paralelamente ao eixo  $\omega$  do difratômetro, de forma a serem registradas as reflexões dos planos equatoriais da amostra. Em seguida foi feito vácuo de  $10^{-5}$  mm Hg no compartimento externo da câmara e, pelo compartimento interno, foi feito fluxo de  $N_2$  para obtenção das temperaturas nas quais foram obtidos os padrões de difração. Esses padrões foram registrados seqüencialmente, de acordo com as condições descritas no item 4.2, partindo-se da menor temperatura, 194 K, até a maior, 448 K. O intervalo de tempo de estabilização térmico foi de aproximadamente 20 minutos, entre cada aquisição de dados.

Dos padrões de difração foram obtidas as posições angulares das reflexões presentes, através do ajuste de perfil de linhas.

As indexações foram feitas segundo os planos (hkl) correspondentes a rede monoclinica de acordo com Natta [2], não se observando nenhuma transição de fase, que implique na mudança de rede de Bravais, no intervalo de temperatura estudado.

Em seguida, utilizou-se o programa CELREF, para o refi-

namento dos parâmetros de rede da célula unitária, conforme descrito em 4.2, obtendo-se os resultados da tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros de rede da amostra 1

Temp. (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
194.14	6.710(3)	20.898(9)	6.594(9)	99.07(8)
222.9	6.717(3)	20.952(9)	6.598(9)	98.96(8)
244.5	6.730(3)	21.013(9)	6.577(9)	98.56(8)
252.2	6.742(3)	21.028(9)	6.585(9)	99.17(9)
261.56	6.733(3)	21.073(10)	6.590(9)	99.10(9)
268.26	6.740(3)	21.080(10)	6.596(9)	99.10(9)
273.9	6.740(3)	21.093(10)	6.587(9)	98.97(9)
294.41	6.751(4)	21.161(10)	6.594(9)	99.05(9)
301.19	6.740(4)	21.196(10)	6.598(9)	98.91(9)
314.9	6.749(4)	21.229(10)	6.579(9)	99.06(9)
334.87	6.759(4)	21.318(10)	6.572(9)	98.99(10)
352.18	6.766(4)	21.404(10)	6.566(9)	98.98(10)
369.74	6.769(4)	21.493(10)	6.566(9)	98.92(10)
387.34	6.778(4)	21.566(12)	6.533(9)	98.99(13)
404.48	6.784(4)	21.646(12)	6.542(9)	99.25(14)
430.89	6.789(4)	21.583(13)	6.547(9)	98.83(12)
434.77	6.787(4)	21.568(15)	6.544(10)	98.77(12)
439.72	6.772(4)	21.524(15)	6.538(10)	98.74(12)
443.85	6.779(4)	21.429(15)	6.557(10)	98.70(12)
445.81	6.789(4)	21.479(15)	6.521(10)	98.66(13)

Os parâmetros a e b crescem com o aumento de temperatura, até 430 K, a partir da qual, ambos decrescem até a temperatura e fusão 448 K. Os gráficos desses parâmetros em função da temperatura, estão mostrados nas figuras 4.9 e 4.10.

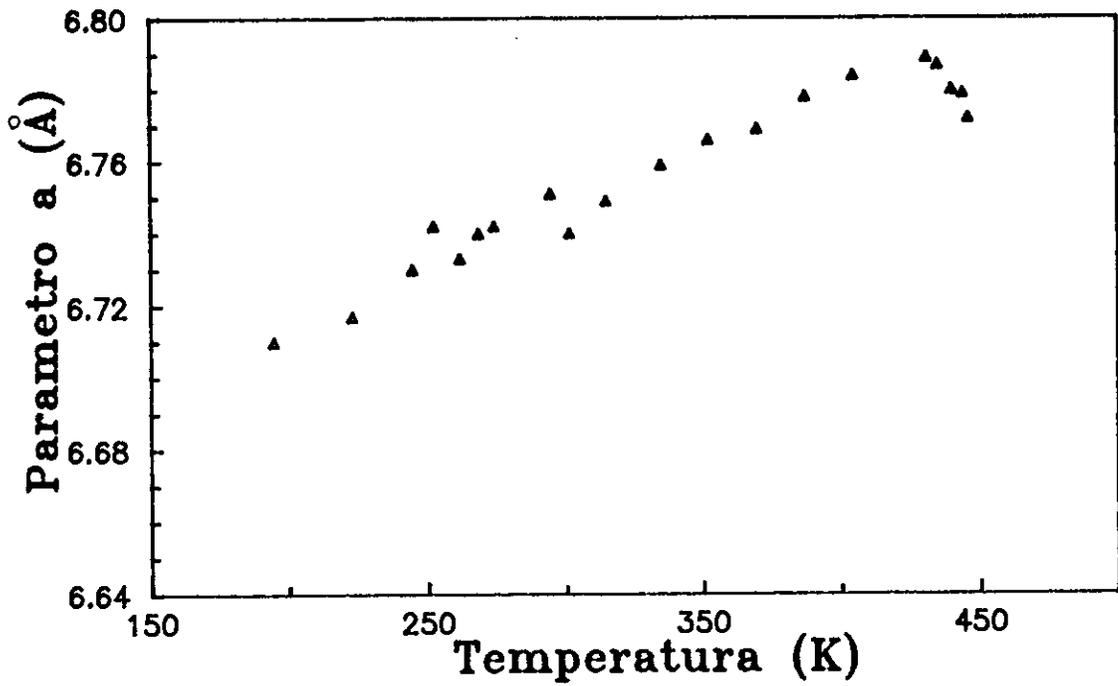


figura 4.9 - Dependência térmica do parâmetro de rede a da amostra 1.

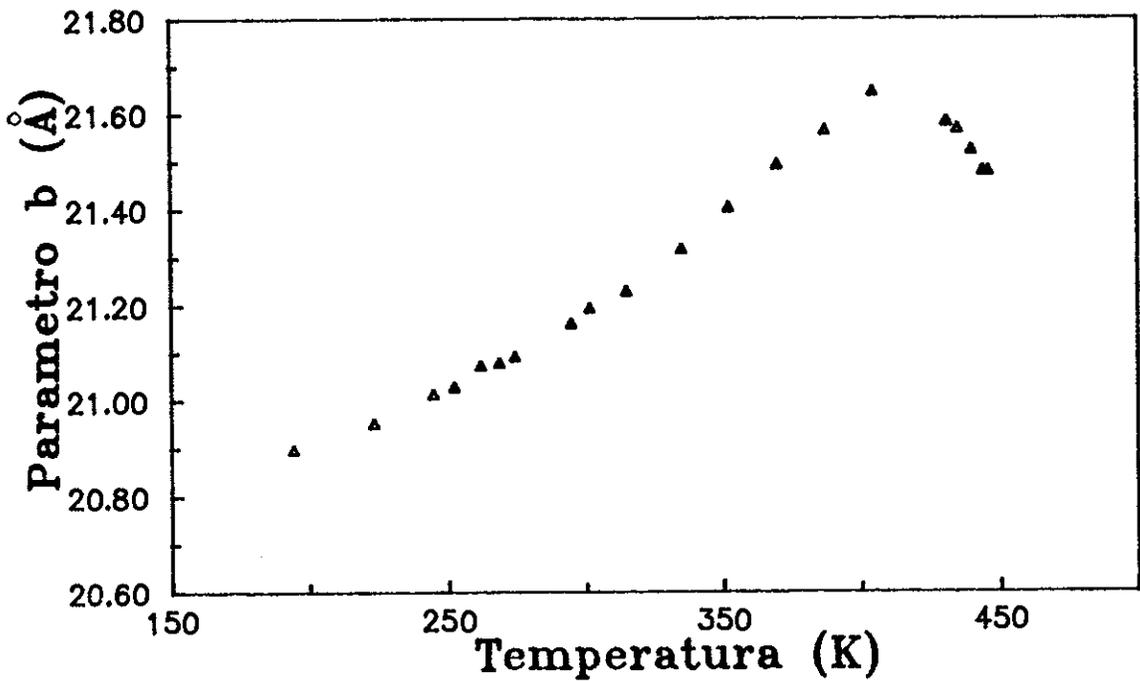


figura 4.10 - Dependência térmica do parâmetro de rede b da amostra 1.

O gráfico do parâmetro a , mostra três descontinuidades respectivamente nas temperaturas 258 K, 294.4 K e 370 K.

De acordo com Krevellen [39], em polímeros semicristalinos, podem ocorrer duas transições vítreas denominadas, respectivamente, transição vítrea baixa , Tg (L) e transição vítrea alta, Tg (U), e ainda, uma transição pré-fusão T  $\alpha$  C. Admite-se que a Tg (L) origina-se da parte amorfa do material, enquanto que Tg (U) surge de vínculos devidos a vizinhança de cristalitos e T $\alpha$  C é a temperatura na qual desaparecem os impedimentos de rotação das cadeias poliméricas no interior dos cristais.

Os valores correspondentes a essas transições estão indicados na tabela 4.6, na qual se compara com os valores obtidos por Krevellen [39].

Tabela 4.6 - Temperaturas de transição para a amostra 1.

Transição	Temperatura (K) (literatura)	Temperatura (K) (observada)
Tg (L)	258	252
Tg (U)	300	294
T $\alpha$ C	391	370
T m	445	448

As variações no parâmetro b com a temperatura não mostra pontos de descontinuidades, embora observam-se pontos sigulares nas temperaturas de transição.

O gráfico do parâmetro c, figura 4.11, mostra um decréscimo desse parâmetro com a temperatura, em desacordo com os

resultados obtidos por Napolitano et al. [40], segundo o qual o parâmetro  $c$  permanece constante.

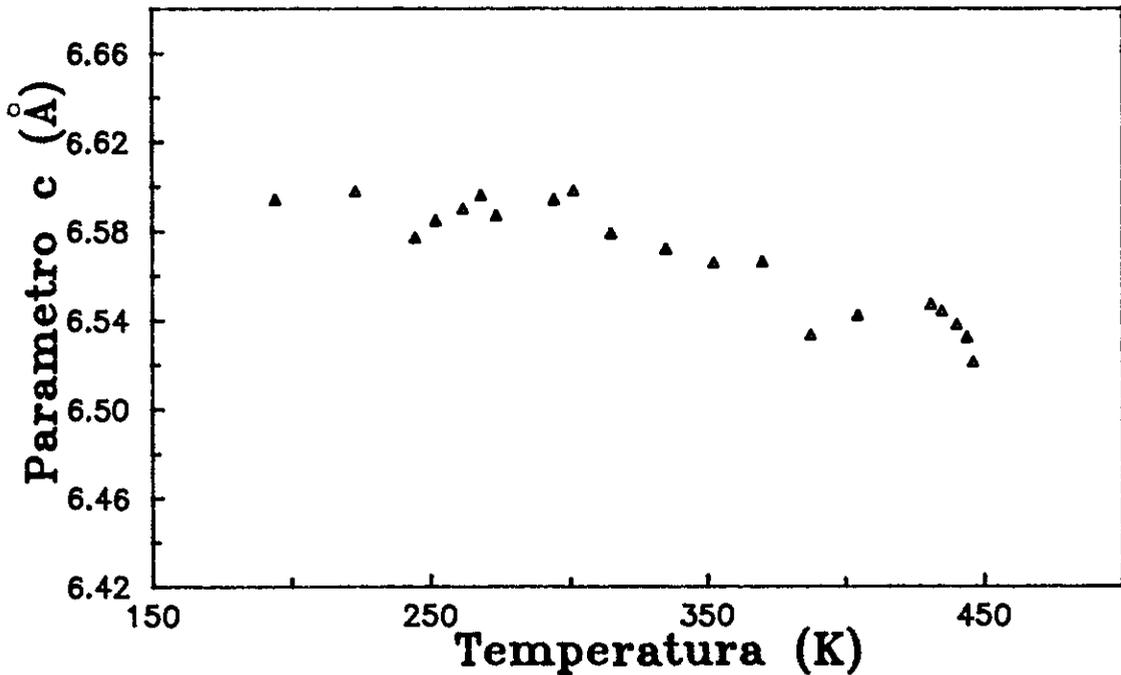


figura 4.11 - Dependência térmica do parâmetro de rede  $c$  da amostra 1.

O valor de temperatura 438 K, corresponde a transição pré-fusão, acima da qual os segmentos das cadeias ganham mobilidade suficiente para, ao serem submetidos a um resfriamento lento, propiciar a formação da fase cristalina  $\alpha_2$ , com um ganho de cristalinidade acentuado, conforme verificado para o estudo do

parâmetro de rede da amostra 4. A indexação das reflexões equatoriais presentes no padrão de difração dessa amostra, evidencia que sua rede cristalográfica é monoclinica, com parâmetros de rede a e b, obtidos por refinamento, mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros de rede a e b, da amostra 4.

Temp. (K)	a (Å)	b (Å)
193.6	6.657(3)	20.667(9)
222.8	6.669(3)	20.729(9)
244.5	6.676(3)	20.783(9)
252.2	6.679(3)	20.799(9)
261.6	6.684(3)	20.815(10)
268.1	6.687(3)	20.834(10)
274.2	6.690(3)	20.854(10)
287.2	6.694(4)	20.884(10)
295.4	6.706(4)	20.911(10)
314.9	6.719(4)	21.968(10)
334.8	6.723(4)	21.047(10)
352.4	6.723(4)	21.095(10)
369.7	6.727(4)	21.148(10)
387.3	6.732(4)	21.213(12)
404.3	6.737(4)	21.269(12)
430.8	6.751(4)	21.384(13)

Os gráficos das variações desses parâmetros estão mostrados nas figuras 4.12 e 4.13.

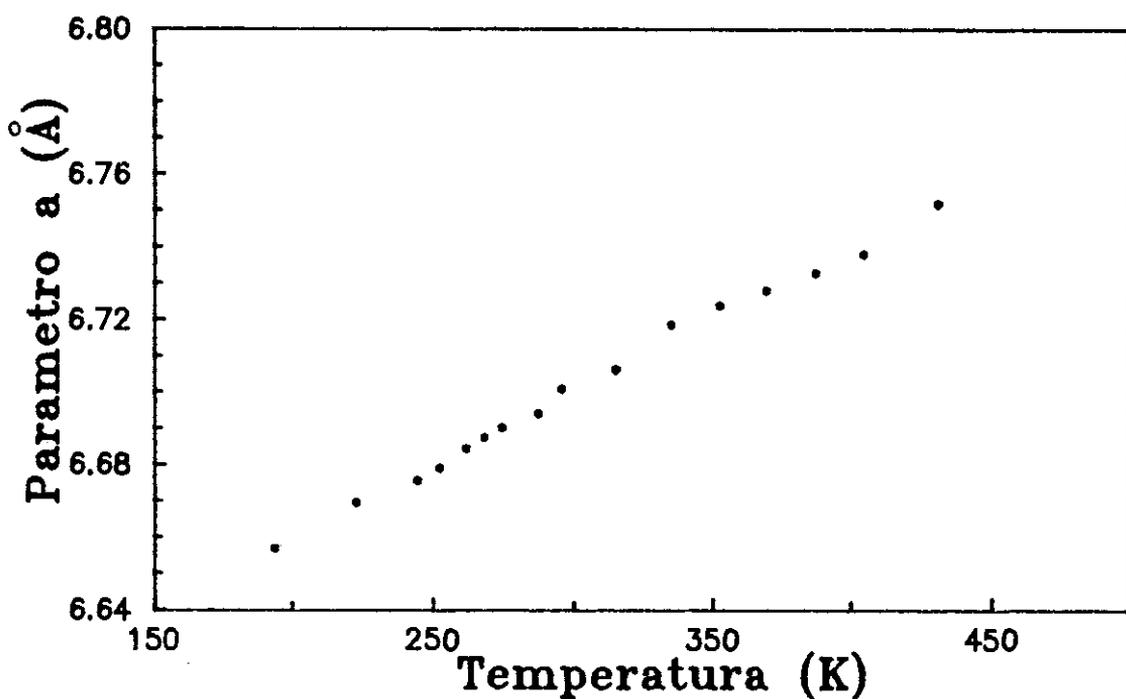


figura 4.12 - Dependência térmica do parâmetro de rede a da amostra 4.

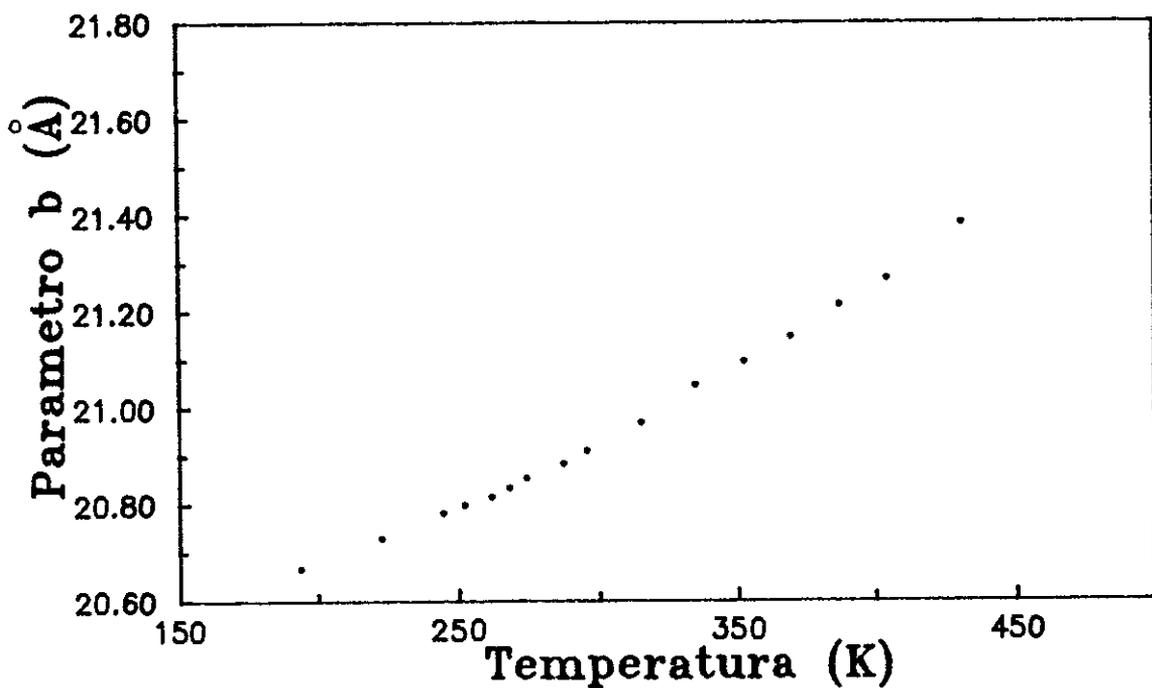


figura 4.13 - Dependência térmica do parâmetro de rede b da amostra 4.

O gráfico do parâmetro  $a$ , apresenta dois pontos de descontinuidade, correspondentes às transições vítreas  $T_g (L)$  e  $T_g (U)$ . Segundo Krevellen [39],  $T_g (U)$  aumenta com o grau de cristalização do material. Observou-se um decréscimo de  $T_g (L)$  e o acréscimo de  $T_g (U)$ , com o grau de cristalização da amostra 4 em relação a amostra 1, de acordo com o resultado obtido por Krevellen .

#### 4.4 - CRISTALINIDADE

Na determinação da cristalinidade utilizando o método de Ruland [16], obteve-se os padrões de difração das amostra 1 e 2 na temperatura ambiente, utilizando-se o difratômetro descrito em 3.2, com a geometria por reflexão simétrica [31], permitindo a exploração de uma região suficientemente grande do espaço recíproco.

A monocromatização da radiação foi feita segundo a técnica de filtros balanceados de Ross [41], interpondo-se alternadamente um filtro de Níquel e outro de Cobalto, calibrados, entre a amostra e o detetor. Esse procedimento não altera o formato da fração de radiação incoerente, ou Compton, espalhada, permitindo subtraí-la da curva total de espalhamento produzida pelo polímero, restando apenas a intensidade coerente espalhada, que é considerada na teoria.

As condições experimentais foram :

Radiação : Cu  $K\alpha$  com filtros Balanceados de Ni e Co.

Tensão e Corrente no tubo : 40 KV , 20 mA.

Sistema de colimação :

Fenda de divergência horizontal : 1.09 mm

Fenda Soller : 0.25/50

Fenda de divergência vertical : 8.00 mm

Fenda do detetor : 0.22 mm

Aos valores de intensidades obtidos para cada ângulo de

Bragg ( $2\theta_1$ ) aplicou-se a correção de polarização :

$$I(2\theta_1) = \frac{2 I(2\theta_1)}{[ 1 + \cos^2 (2\theta_1) ]} \quad (4.5)$$

Em seguida, foi feita a transformação de ângulo de espalhamento para valor absoluto do vetor do espaço recíproco :

$$s = | \vec{s} | = \frac{2 \sin \theta_1}{\lambda} \quad (4.6)$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\alpha$  do Cu igual a 1.5418 Å.

A normalização das intensidades experimentais obtidas para unidades de espalhamento por um elétron, foi feita pelo ajuste a uma curva teórica, calculada somando-se as contribuições coerente e incoerente do espalhamento pelos átomos que compõe a estrutura do polipropileno, considerando-se a região do espaço recíproco  $0.8 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , na qual não se observa a presença significativa de reflexões nas curvas de espalhamento das amostras.

A parte coerente do espalhamento independente da estrutura,  $I_{\text{coerente}}(s)$ , foi calculada, partindo-se dos fatores de espalhamento atômicos dos elementos que compõem a estrutura do polipropileno, pela equação:

$$I_{\text{coerente}}(s) = \overline{f^2} = \frac{\sum_i N_i f_i^2}{\sum_i N_i} \quad (4.7)$$

$$= \frac{[ f_{\text{CVAl}}(s) ]^2 + 2 [ f_{\text{H}}(s) ]^2}{3}$$

Onde  $f_{\text{CVAl}}$  é o fator de espalhamento atômico do carbono em seu estado  $sp^3$  e  $f_{\text{H}}$  é o correspondente ao hidrogênio, obtidos da International Tables for X-Ray Crystallography [32] e interpolados para os valores intermediários utilizando-se a equação de Lagrange [42].

A curva de espalhamento Compton correspondente,  $I_{\text{INCOERENTE}}(s)$ , foi calculada a partir de :

$$\begin{aligned} I_{\text{INCOERENTE}}(s) &= \frac{\sum_i N_i I_i(s)}{\sum_i N_i} Q(s, \lambda) & (4.8) \\ &= \frac{I_{\text{CVAl}}(s) + 2 I_{\text{H}}(s)}{3} Q(s, \lambda) \end{aligned}$$

Nessa equação,  $I_{\text{CVAl}}(s)$  é o espalhamento Compton do carbono em seu estado  $sp^3$ ,  $I_{\text{H}}$  é o espalhamento incoerente do hidrogênio,  $I_{\text{H}}(s) = 1 - f_{\text{H}}^2$  e  $Q(s, \lambda)$  é o coeficiente de Breit-Dirac :

$$Q(s, \lambda) = \left( 1 + \frac{h\lambda}{mc} s^2 \right)^{-3} \quad (4.9)$$

$h$  (constante de Planck) =  $6.62 \times 10^{-34}$  J s

$\lambda$  (comprimento de onda da radiação) =  $1.5418 \times 10^{-10}$  m

$m$  (massa do elétron) =  $9.11 \times 10^{-31}$  Kg

$c$  (velocidade da luz no vácuo) =  $2.998 \times 10^8$  m/s

Devido à variação dos coeficientes de absorção da amos-

tra, do ar e dos filtros de Níquel e Cobalto com o comprimento de onda da radiação, foram aplicados fatores de correção na intensidade incoerente calculada, os quais tornam-se significativos para ângulos de espalhamento maiores que  $80^\circ$  em  $2\theta$ . Esses fatores são:

Para a variação do coeficiente de absorção na amostra:

$$I_{\text{INCOERENTE}}(s)' = \frac{I_{\text{INCOERENTE}}(s)}{\left(1 + \frac{3}{4} \frac{h\lambda}{mc} s^2\right)} \quad (4.10)$$

Variação do coeficiente de absorção do ar:

$$I_{\text{INCOERENTE}}(s)'' = I_{\text{INCOERENTE}}(s)' \exp(-\mu_{\text{ar}} R - \frac{3}{4} \frac{h\lambda}{mc} s^2) \quad (4.11)$$

R é o raio do goniômetro = 25 cm e  $\mu_{\text{ar}}$  é o coeficiente de absorção do ar =  $0.024 \text{ cm}^{-1}$ .

Para a variação da absorção dos filtros de níquel e cobalto :

$$I_{\text{INCOERENTE}}(s)''' = I_{\text{INCOERENTE}}(s)'' \times \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{h\lambda}{mc} s^2 \left[ \frac{\mu t \exp(-\mu t_{\text{Ni}}) - \mu t \exp(-\mu t_{\text{Co}})}{\exp(-\mu t_{\text{Ni}}) - \exp(-\mu t_{\text{Co}})} \right] \right\} \quad (4.12)$$

Para o conjunto de filtros utilizados :

$$\mu t_{\text{Ni}} = 0.5267$$

$$\mu t_{\text{Co}} = 3.1162$$

Introduzindo-se tais correções, a constante de normalização foi calculada, ajustando-se a área da curva experimental à

área da curva teórica, no intervalo do espaço recíproco mencionado. Os ajustes feitos para as duas amostras estão mostrados nas figuras 4.14 e 4.15

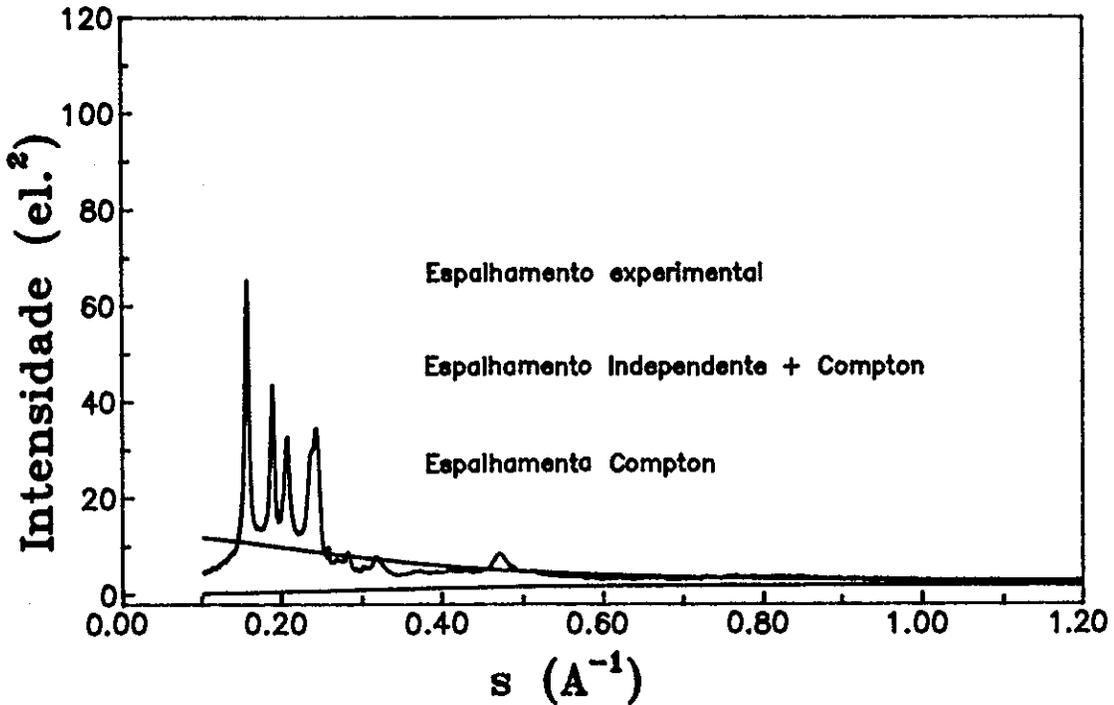


figura 4.14 - Normalização das intensidades espalhadas para unidades absolutas, no caso da amostra 1.

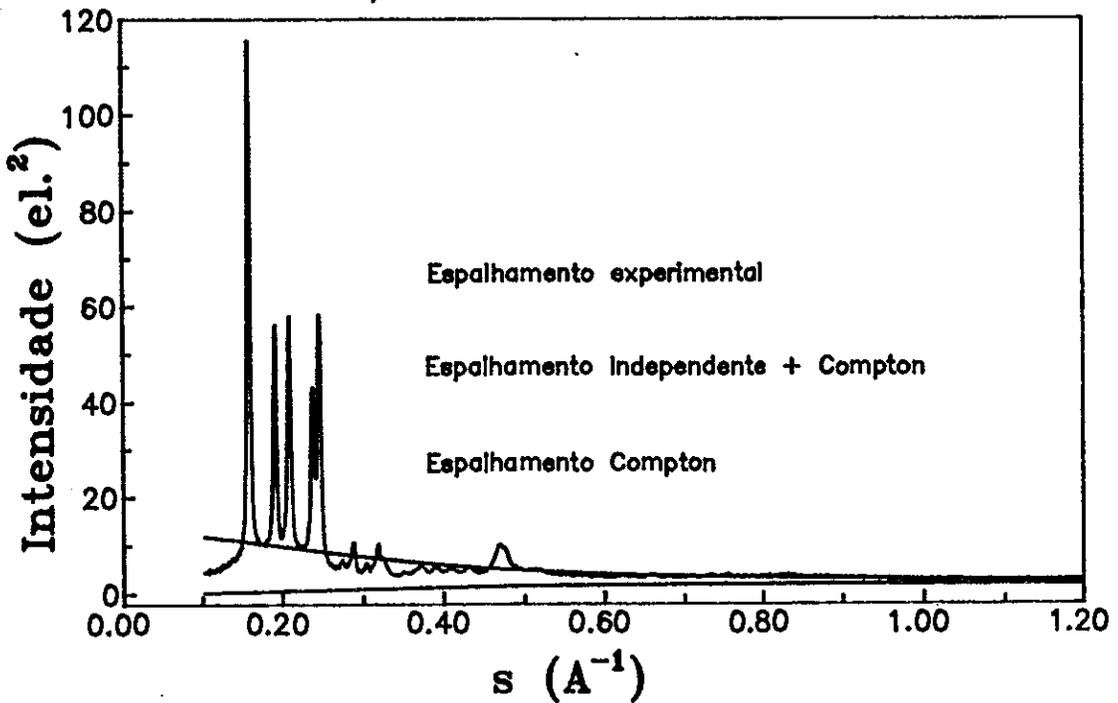


figura 4.15 - Normalização das intensidades espalhadas para unidades absolutas, no caso da amostra 2.

De acordo com a equação (2.8), delimitou-se os intervalos no espaço recíproco ( $s_0$  e  $s_p$ ), de forma que, por integração numérica das curvas  $s^2 I(s)$  e  $s^2 [ I_{COERENTE}(s) + I_{INCOERENTE}(s) ]$ , anulem-se as diferenças de área entre as curvas experimental e teórica. Os intervalos assim definidos são:

Intervalo 1 :  $s_0 = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$   $s_p = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$

Intervalo 2 :  $s_0 = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$   $s_p = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$

Intervalo 3 :  $s_0 = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$   $s_p = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$

Intervalo 4 :  $s_0 = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$   $s_p = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$

Obtidos os intervalos de integração, foram definidas as linhas de demarcação entre espalhamento cristalino e difuso, seguindo-se o procedimento apresentado em 2.2, acima do qual considera-se que a contribuição seja devida às porções cristalinas do polímero. Essa demarcação está mostrada nas figuras 4.16 e 4.17.

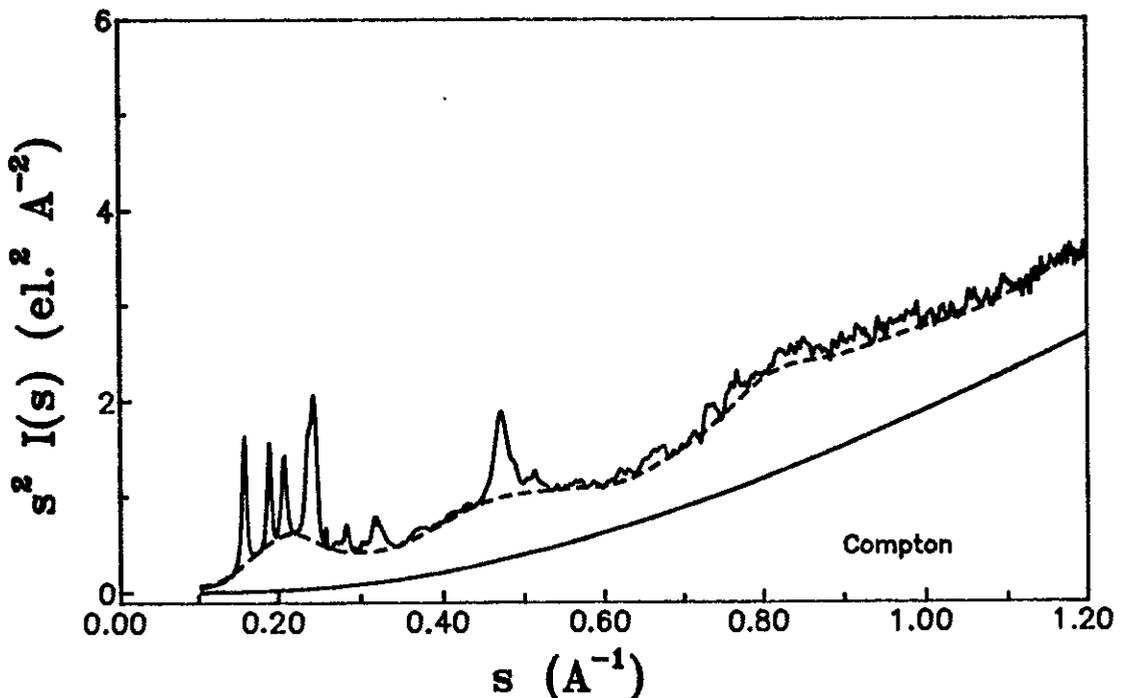


figura 4.16 - Separação entre espalhamento "cristalino" e difuso para a amostra 1.

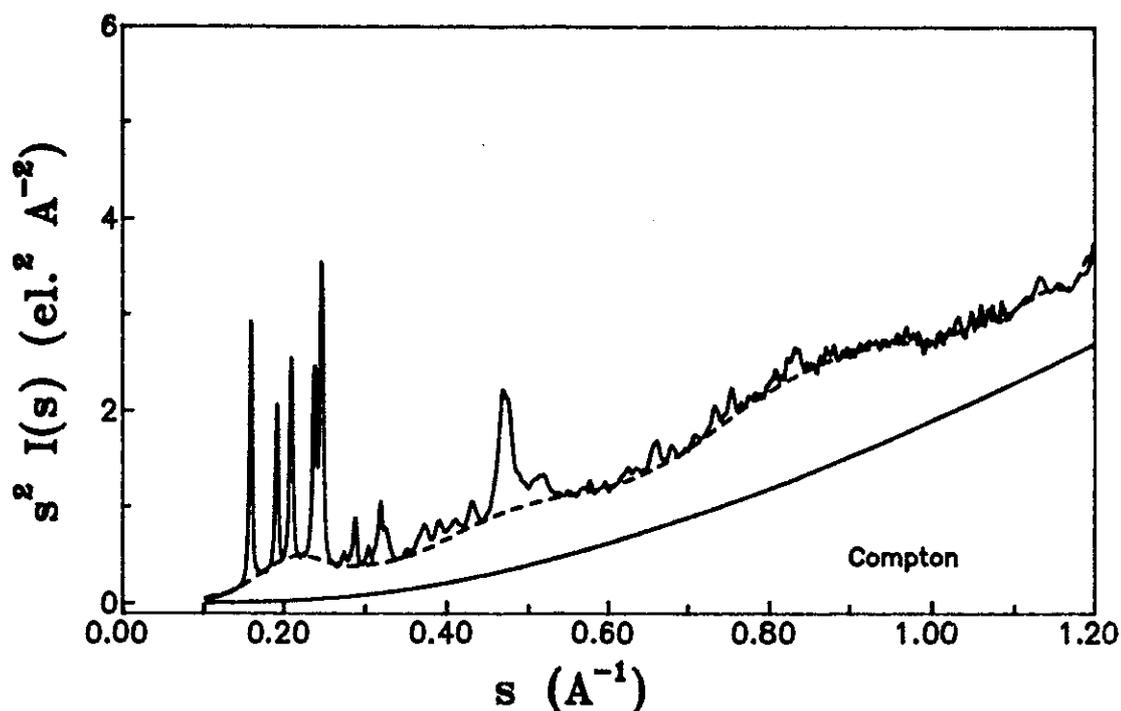


figura 4.17 - Separação entre espalhamento "cristalino" e difuso para a amostra 2 .

A relação entre as áreas das curvas de espalhamento "cristalino" e espalhamento coerente total foi determinada para cada intervalo de integração, permitindo o cálculo da cristalinidade aparente  $x_1$  e do fator  $K_1$ , a partir dos quais se determina o conteúdo cristalino das amostra 1 e 2,  $x_{c1}$  e  $x_{c2}$  respectivamente, através da equação (2.9), cujos resultados estão mostrados nas tabelas 4.8 e 4.9 :

Tabela 4.8 - Cristalinidade da amostra 1

$s_0$	$s_p$	$x_i$	$K_i$	$x_{c_i}$
0.1	0.3	0.3921	1.1708	0.4590
0.1	0.6	0.2678	1.6156	0.4327
0.1	0.9	0.1975	2.3612	0.4664
0.1	1.2	0.1310	3.4666	0.4541

média : 0.4531

Tabela 4.9 - Cristalinidade da amostra 2.

$s_0$	$s_p$	$x_i$	$K_i$	$x_{c_i}$
0.1	0.3	0.5250	1.1695	0.6140
0.1	0.6	0.3662	1.6108	0.5898
0.1	0.9	0.2518	2.3504	0.5918
0.1	1.2	0.1771	3.4478	0.6106

média : 0.6016

Os fatores de desordem paracristalina "a" , são determinados a partir dos fatores de K através das equações (2.5) e (2.10) . Constata-se que as amostras apresentam o mesmo valor do parâmetro de desordem, apesar dos tratamentos térmicos das mesmas terem sido diferentes. Esse fator  $a = 3.8 \text{ \AA}^2$  concorda com o fator de Debye-Waller isotrópico,  $B = 2a = 7.5 \text{ \AA}^2$  determinado por Natta e Corradini [2].

Dos gráficos  $s^2 I(s) \times s$  das amostras 1 e 2 , obteve-se,

a partir das curvas de espalhamento difuso coerente mostradas nas figuras 4.18 e 4.19, as posições angulares dos máximos correspondentes aos halos "amorfos", centrados nos ângulos indicados na tabela 4.10.

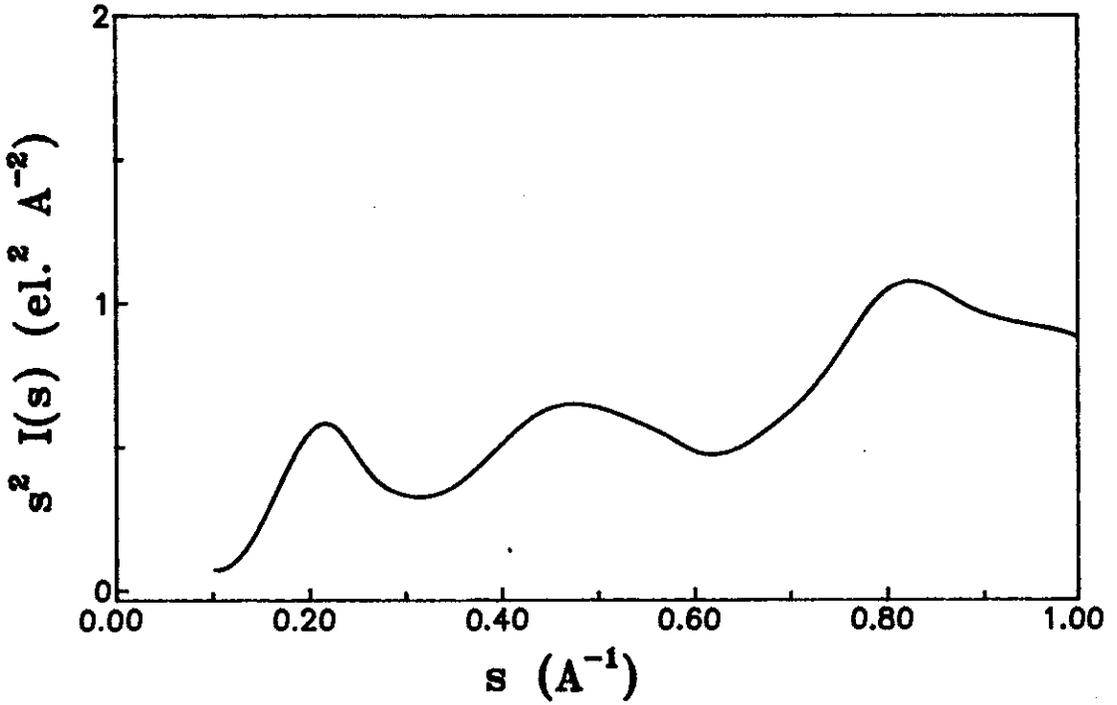


figura 4.18 - Espalhamento difuso coerente da amostra 1.

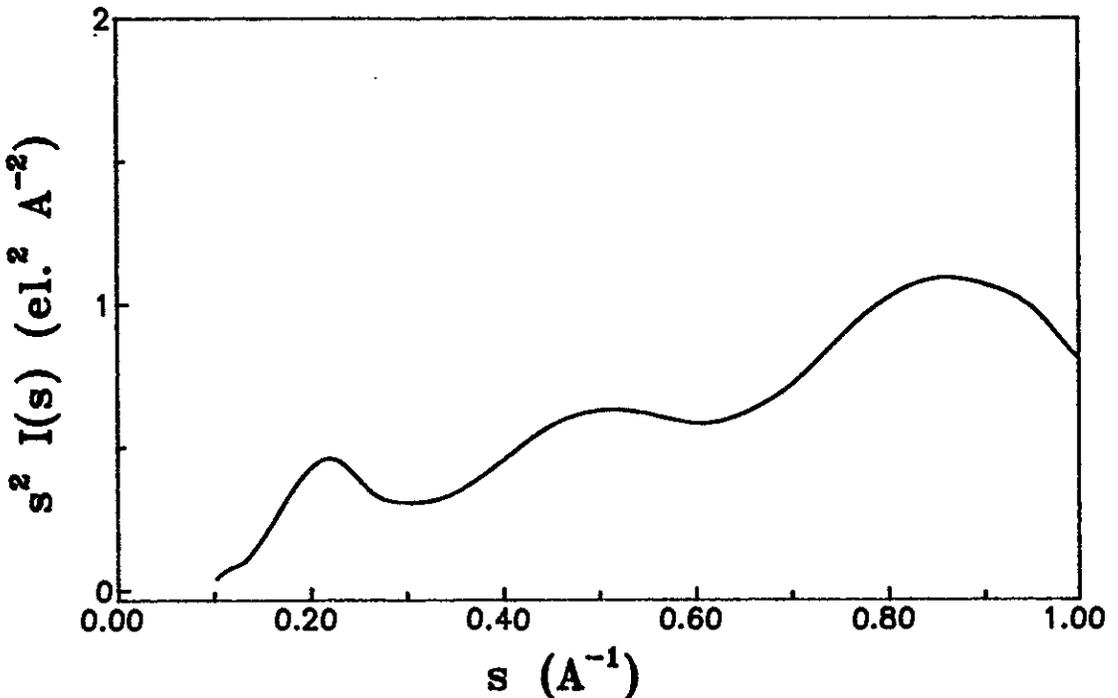


figura 4.19 - Espalhamento difuso coerente da amostra 2.

Tabela 4.10 - Posições angulares dos máximos identificados na curva de espalhamento difuso coerente.

amostra 1		amostra 2	
$2$ ( $^{\circ}$ )	$d(\text{Å})$	$2$ ( $^{\circ}$ )	$d(\text{Å})$
19.42	4.571	19.56	4.539
41.92	2.155	45.71	1.985
77.61	1.230	77.61	1.230

O primeiro máximo é associado à distância média entre as cadeias na região amorfa do polímero, e o segundo está associado à periodicidade intramolecular devidas aos grupos metil [43].

#### 4.5 TAMANHO DE CRISTALITOS

As Análises dos perfis das linhas, feitas para os padrões de difração de raio-X obtidos nas diferentes temperaturas, forneceram as larguras e posições angulares das reflexões de Bragg. Essas quantidades, quando convertidas para o espaço recíproco permitem a determinação do tamanho médio dos cristais nas direções definidas pelos índices (hkl), através do uso da fórmula de Bonart [30], caso estejam presentes no padrão de difração do polímero, pelo menos 2 ordens de reflexão de uma mesma família de planos. Os padrões de difração das amostras de de poli-propileno estudadas, apresentaram as reflexões dos planos cristalográficos (110) e (220). A partir da análise da largura dessas reflexões  $\delta s_{110}$  e  $\delta s_{220}$ , determinou-se as contribuições das distorções de rede de 2º tipo para o aumento da largura das linhas, através da equação (2.25) aplicada a esses dois planos:

$$\delta s_{110} = \frac{1}{L_{110}} [ 1 + (\alpha\pi)^4 ]^{1/2}$$

$$\delta s_{220} = \frac{1}{L_{220}} [ 1 + (2\alpha\pi)^4 ]^{1/2}$$

Dessas equações obtém-se os valores de  $\alpha$  e  $L_{110}$ . A partir do valor de  $\alpha$  obtido, assumindo-se uma desordem de segundo tipo isotrópica em torno do eixo da cadeia, foram calculadas as contribuições dessas distorções para as larguras dos planos (110), (130) e (040), obtendo-se o tamanho lateral dos cristalitos nas respectivas direções. Estimou-se a flutuação relativa das

distâncias interplanares ,  $g = (\bar{d}^2/d^2 - 1)$ , através da relação (2.27) aplicada a esses planos.

O Resultado desses cálculos efetuados, para as amostras 1 e 4 e sua dependência com a temperatura estão mostrados nas tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11 - Variação com a temperatura do tamanho lateral dos cristalitos para a amostra 1.

Temp. (K)	$L_{[110]}$ (Å)	$g_{[110]}$ (%)	$L_{[130]}$ (Å)	$g_{[130]}$ (%)	$L_{[040]}$ (Å)	$g_{[040]}$ (%)
194.1	187	2.94	219	2.36	265	2.24
222.9	187	2.36	231	1.84	274	1.77
244.5	191	2.21	234	1.74	268	1.70
252.2	188	2.56	231	2.01	284	1.89
261.6	181	2.36	237	1.80	251	1.83
268.3	198	1.68	232	1.35	255	1.35
273.9	183	3.20	241	2.42	259	2.44
294.4	195	2.90	233	2.30	275	2.21
301.2	196	2.95	235	2.50	277	2.45
314.9	180	4.07	241	3.04	280	2.96
334.9	196	1.76	248	1.36	259	1.40
352.2	178	3.88	238	2.93	238	3.07
369.7	191	3.80	263	2.82	260	2.98
387.3	211	2.79	238	2.28	283	2.20
404.5	213	3.72	232	3.12	288	2.94
430.9	252	3.88	253	3.39	301	3.26
434.8	233	3.84	280	3.31	290	3.15

Tabela 4.12 - Variação com a temperatura do tamanho lateral dos cristalitos para a amostra 4.

Temp. (K)	$L_{[110]}$ (Å)	$g_{[110]}$ (%)	$L_{[130]}$ (Å)	$g_{[130]}$ (%)	$L_{[040]}$ (Å)	$g_{[040]}$ (%)
193.6	214	2.19	208	2.02	225	1.86
222.8	218	2.33	205	2.18	221	2.01
244.5	210	2.43	211	2.22	220	2.08
252.2	213	2.27	200	2.12	211	2.00
261.6	216	2.50	210	2.33	219	2.18
268.1	214	2.68	206	2.50	217	2.34
274.2	217	2.74	201	2.61	213	2.43
287.2	215	2.62	207	2.45	220	2.27
295.4	217	2.61	207	2.50	221	2.31
314.9	221	2.66	204	2.42	218	2.25
334.8	209	3.01	212	2.92	225	2.67
352.4	223	3.33	200	3.19	220	2.92
369.7	224	3.06	205	2.91	225	2.70
387.3	228	3.03	212	2.89	226	2.70
404.4	224	3.04	210	2.24	218	2.09
430.8	230	3.05	213	2.22	224	2.08

Observa-se que, no caso da amostra 1, o tamanho lateral dos cristalitos é anisotrópico, sendo maior na direção de  $\vec{b}$  do que na direção de  $\vec{a}$  para todas as temperaturas. Essa anisotropia lateral dos tamanhos de cristalitos pode ser expressa em termos do chamado elipsóide de forma, o qual define as dimensões do cristal. Nas figuras 4.20 e 4.21 estão mostrados os elipsóides das amostras 1 e 4 em diferentes temperaturas. Observa-se que o tamanho lateral

dos cristalitos cresce com a temperatura, a partir de 268 K, com uma taxa de acréscimo maior na direção de  $\vec{a}$ , coincidindo com a direção preferencial de crescimento dos cristalitos [44]. Os tamanhos médios dos cristalitos da amostra 4 são menores que os correspondentes à amostra 1, nas diferentes temperaturas e apresentam uma anisotropia menos acentuada. A dependência térmica dessas dimensões é menor, na amostra 4, por causa do tratamento térmico previamente sofrido pela mesma.

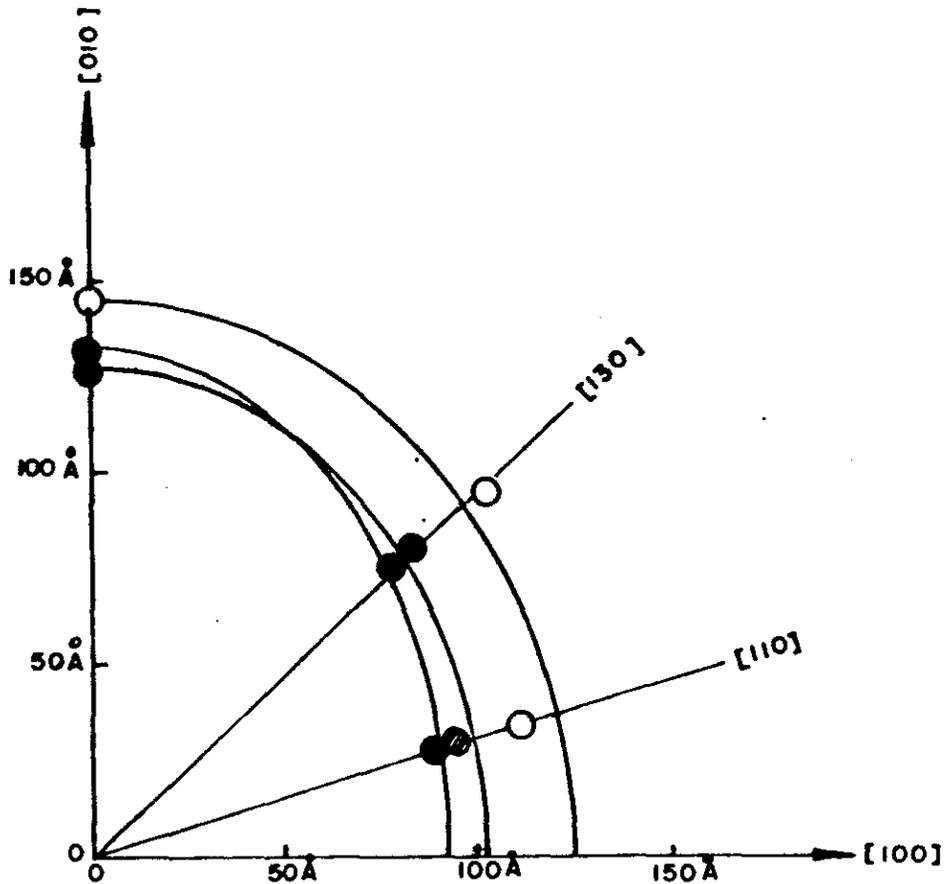


figura 4.20 - Elipsóide de forma da amostra 1.

Temperaturas: ● 193 K; ⊗ 268 K; ○ 430K

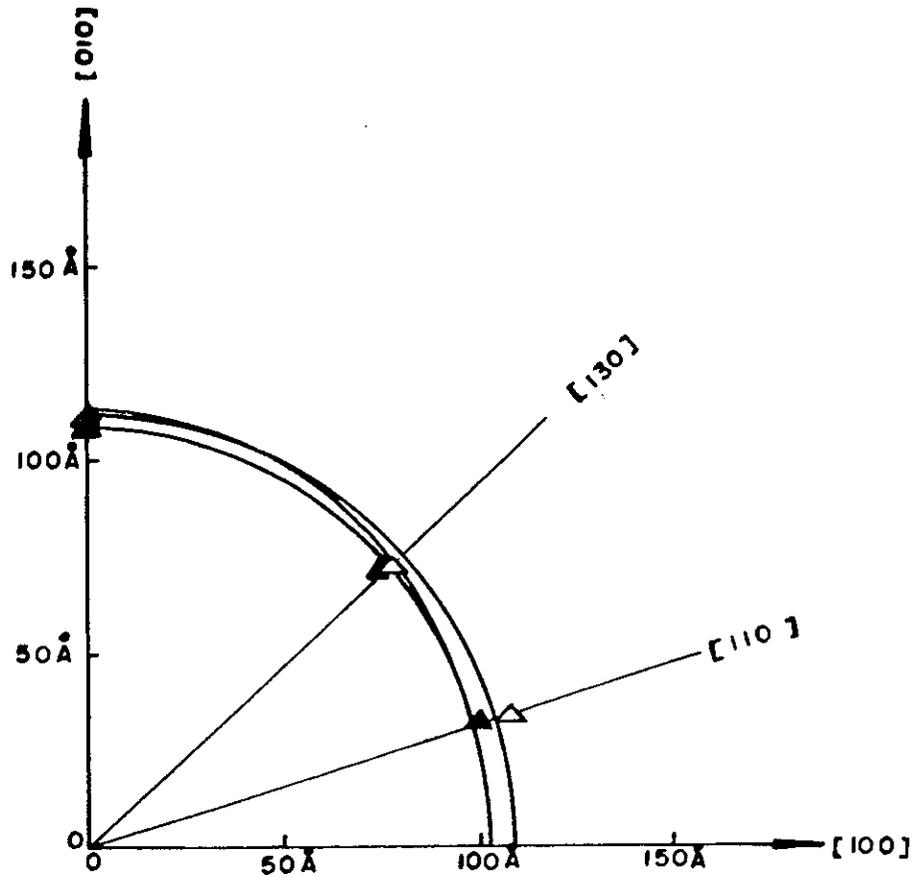


figura 4.21 - Elipsóide de forma da amostra 4.

Temperaturas: ▲ 193 K; ▲ 268 K; △ 430K

#### 4.7 - ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL DA FRAÇÃO CRISTALINA.

O cálculo dos parâmetros de orientação (2.15) para as três direções cristalográficas, requer, de acordo com a fórmula (2.18), a obtenção das funções de distribuição para dois conjuntos de planos não alinhados. Nas amostras 3 e 4 foram feitas medidas dessa função para os planos (040) e (110).

Para os eixos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , considerando que a célula unitária do polipropileno isotático é monoclinica com os parâmetros  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.50 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99,30^\circ$  (à temperatura ambiente), a fórmula (2.18) assume os valores:

para o plano (040), como o eixo  $\vec{b}$  é paralelo à direção da normal a este plano:

$$e = 0, f = 1, g = 0$$

$$\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle = \langle \cos^2 \varepsilon \rangle \quad (4.12)$$

no caso do plano (110), sua normal faz um ângulo de  $72.40^\circ$  com o eixo  $\vec{b}$ :

$$e = \sin 72.40, f = \cos 72.5, g = 0:$$

$$\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle = \sin^2(72.40) \langle \cos^2 \delta \rangle + \cos^2(72.40) \langle \cos^2 \varepsilon \rangle$$

$$\langle \cos^2 \delta \rangle = \frac{\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - \cos^2(72.40) \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle}{\sin^2(72.40)} \quad (4.13)$$

O valor de  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  é determinado pela relação de ortonormalidade (2.19):

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 - \langle \cos^2 \delta \rangle - \langle \cos^2 \varepsilon \rangle$$

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 - \frac{\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle}{\sin^2(72.40)} - \left[ 1 - \frac{\cos^2(72.4)}{\sin^2(72.4)} \right] \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle \quad (4.14)$$

A Orientação dos eixos de referência na amostra e os valores correspondentes das coordenadas angulares são dadas na tabela 4.13

e mostrados na figura 4.22.

Tabela 4.13 - Eixos de referência nas amostras 3 e 4 e valores correspondentes das coordenadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\phi$ .

direção	amostra 3			amostra 4		
	$\alpha(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$
M	0	90	90	0	90	90
T	0	90	0	0	90	0
N	90	0	-	90	0	-

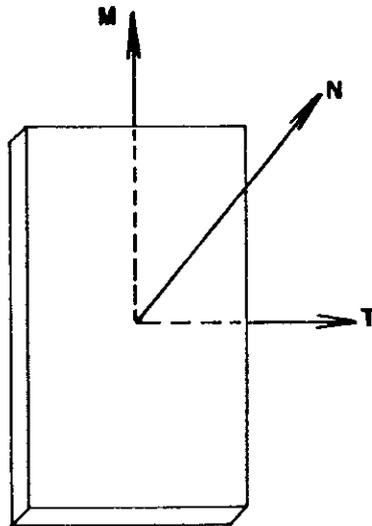


figura 4.22 - Eixos de referência nas amostras .

As intensidades foram obtidas no modo passo a passo e registradas a intervalos de  $9^{\circ}$ , para  $0^{\circ} \leq \alpha \leq 90^{\circ}$ . A Intensidade de espalhamento de fundo, em função de  $\alpha$  foi determinada por varredura em  $2\theta$  em valores sucessivos de  $\alpha$  e subtraídos das intensidades difratadas. As intensidades foram tomadas por transmissão em  $|\alpha| = 0^{\circ}, 9^{\circ}, 18^{\circ}, 36^{\circ}$  e  $45^{\circ}$  e por reflexão em  $|\alpha| = 45^{\circ}, 54^{\circ}, 63^{\circ}, 72^{\circ}$  e  $90^{\circ}$ . Mediu-se as intensidades por ambas as técnicas

em  $|\alpha| = 45^\circ$ , para permitir a determinação do fator de escala das intensidades. As densidades óticas das amostras foram medidas experimentalmente [45], obtendo-se os valores  $\mu t = 0.0789$ , para a amostra 3 e  $\mu t = 0.0812$ , para a amostra 4. As correções para absorção foram calculadas como uma função de  $\theta$  e  $\alpha$  usando as equações [45]

por transmissão:

$$I'(\alpha, \beta) = I(\alpha, \beta) \left[ \frac{\mu t \exp(-\mu t / \cos \theta)}{\cos \theta} \right] \times \left\{ \frac{[\cos(\theta - \alpha) / \cos(\theta + \alpha)] - 1}{\exp[-\mu t / \cos(\theta - \alpha)] - \exp[-\mu t / \cos(\theta + \alpha)]} \right\} \quad (4.15)$$

por reflexão:

$$I'(\alpha, \beta) = I(\alpha, \beta) \left[ \frac{1 - \exp(-2\mu t / \sin \theta)}{1 - \exp(-2\mu t / (\sin \theta \sin \alpha))} \right] \quad (4.16)$$

Para o plano (040) da amostra 3,  $\theta = 8.42^\circ$ , resultando, em  $\alpha = 45^\circ$ , os fatores de correção :

$$\left( \frac{I_o}{I\alpha} \right)_t = 0.8218 \quad \left( \frac{I_{90}}{I\alpha} \right)_r = 0.8645 \quad (4.17)$$

Na tabela 4.14, mostra-se o processamento dos dados dessa amostra, para esse plano:

Tabela 4.14 - Processamento dos dados da amostra 3 .  
plano (040) e  $\alpha = 45^\circ$ .

(1) $\beta$ ( $^\circ$ )	(2) It (cps)	(3) It'	(4) It	(5) Iexp	(6) Ir	(7) $\frac{1}{2} (Ir+It)$	(8) $I(\alpha, \beta)$
0	580	488	517	842	710	608	3.2329
9	377	317	336	429	362	345	1.8361
18	97	82	87	107	90	87	0.4648
27	39	33	35	65	55	44	0.2362
36	26	22	23	28	24	23	0.1231
45	16	13	14	29	24	19	0.1021
54	10	8	8	15	13	11	0.0568
63	19	16	17	36	30	23	0.1248
72	7	6	6	38	32	19	0.1014
81	20	17	18	19	16	17	0.0890
90	17	14	15	48	40	28	0.1471
99	14	12	13	24	20	16	0.0863
108	20	17	18	20	17	17	0.0912
117	27	23	24	39	33	28	0.1501
126	32	27	29	1	1	14	0.0764
135	0	0	0	34	29	14	0.0762
144	29	24	25	19	16	21	0.1098
153	48	40	42	33	28	35	0.1853
162	128	108	115	38	32	72	0.3820
171	380	320	339	131	110	221	1.1747
180	720	606	643	704	594	611	3.2480
189	301	253	268	537	453	358	1.9021
198	84	71	75	121	102	88	0.4661
207	39	33	35	80	67	51	0.2698
216	24	20	21	59	50	35	0.1880
225	29	24	25	45	38	32	0.1681
234	22	19	20	23	19	19	0.1026
243	19	16	17	35	30	23	0.1225
252	38	32	34	10	8	21	0.1105
261	26	22	23	31	26	24	0.1298
270	28	24	25	29	24	24	0.1299
279	25	21	22	28	24	23	0.1207
288	16	13	14	24	20	17	0.0909
297	35	29	31	30	25	28	0.1484
306	9	8	8	24	20	14	0.0747
315	7	6	6	25	21	14	0.0723
324	19	16	17	10	8	12	0.0665
333	26	22	23	20	17	20	0.1051
342	90	76	81	26	22	50	0.2670
351	402	338	358	119	100	225	1.1988
360	604	508	539	735	620	573	3.0485
$\Sigma$		3774	3970		3970	3970	

Nessa tabela, os valores que constam nas colunas 2 e 5 são os referentes as medidas experimentais, os das colunas 3 e 6 são os dados corrigidos por absorção. A coluna 4 é obtida pela aplicação de um fator de escala aos valores da coluna 3 de forma a igualar a soma das intensidades por reflexão e transmissão. A coluna 7 é a média aritmética dos valores das colunas 4 e 6.

Para a construção da figura de pólo do plano (040), determina-se o valor médio da intensidade desse plano, em toda a esfera de orientação, a partir das intensidades  $I(\phi, \beta)$ :

$$\langle I \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} I(\phi, \beta) \sin \phi \, d\phi \, d\beta}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin \phi \, d\phi \, d\beta} \quad (4.15)$$

O recíproco desse valor serve como um fator de normalização, para converter as intensidades  $I(\phi, \beta)$  em intensidades relativas, as quais são densidades relativas de pólos nas coordenadas  $\phi$  e  $\beta$ . Com esse procedimento, obtemos os valores mostrados na tabela 4.15, e o fator de normalização:

$$\frac{1}{\langle I \rangle} = 3.531 \times 10^{-3}$$

o qual, aplicado às intensidades médias corrigidas, forneceu as densidades relativas de pólo da coluna 8.

Tabela 4.15 - Cálculo do fator de normalização.

$\alpha$ ( $^{\circ}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}$ )	$I(\phi)$	$\sin \phi$	$I(\phi)\sin\phi$
90	0	113621	0.0000	0
81	9	102397	0.1564	16018
72	18	32145	0.3090	9933
63	27	12438	0.4540	5647
54	36	5284	0.5878	3106
45	45	3352	0.7071	2370
36	54	2893	0.8090	2341
27	63	3071	0.8910	2737
18	72	2970	0.9511	2824
9	81	3257	0.9877	3217
0	90	3346	1.0000	3346
$\Sigma$			6.8531	51539

Com um procedimento análogo, foram obtidas para os demais valores de  $\alpha$ , as densidades de pólo correspondentes  $I(\alpha, \beta)$ . O gráfico dessas intensidades, em função de  $\beta$ , para o intervalo  $0 \leq \beta \leq 360^{\circ}$  está mostrado na figura 4.23.

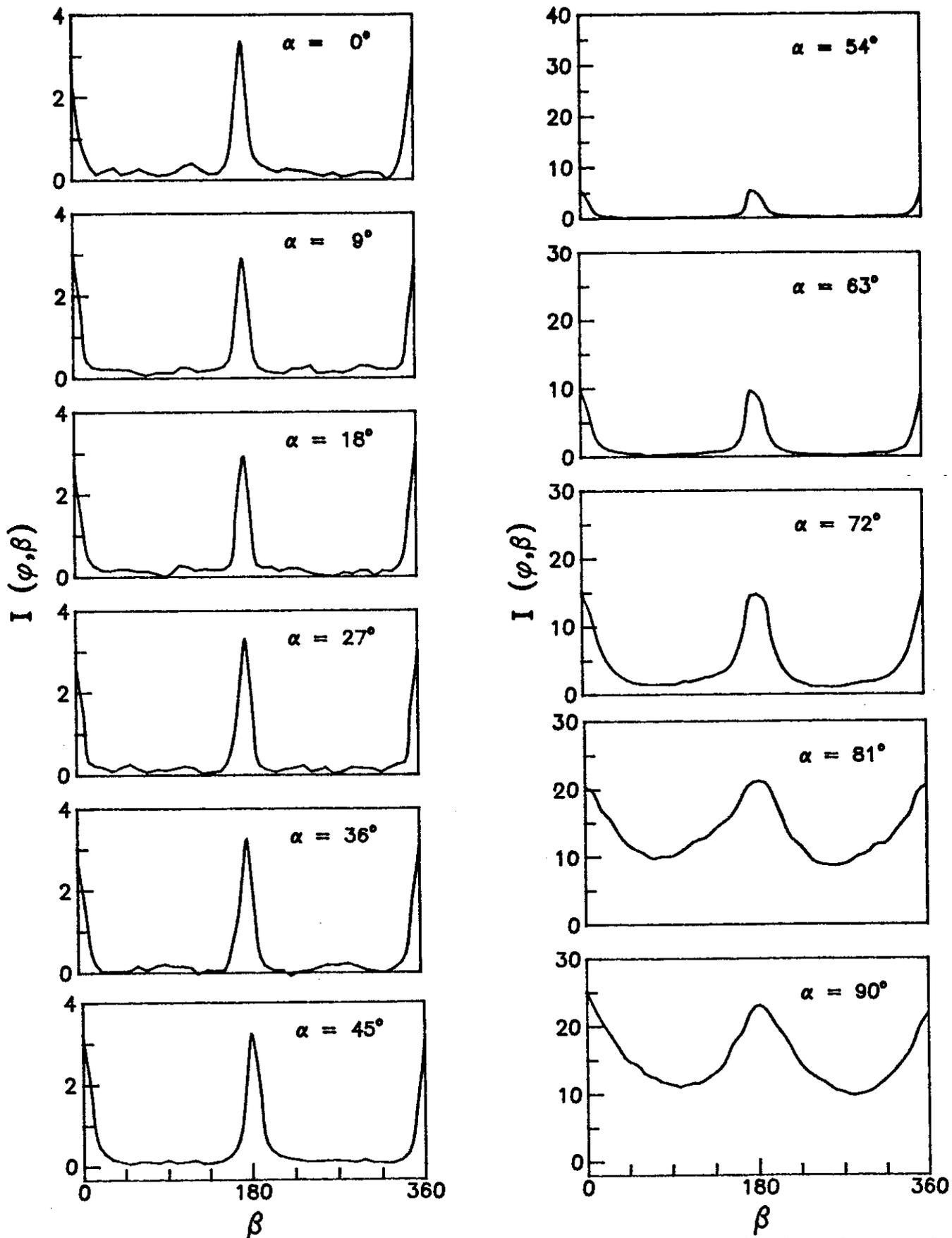


figura 4.23 - Gráficos de  $I(\alpha, \beta) \times \beta$  para  $\alpha = 0^\circ, 9^\circ, 18^\circ, \dots, 90^\circ$  da reflexão (040) do polipropileno orientado.

Com as densidades relativas  $I(\alpha, \beta)$  construi-se, por projeção estereográfica polar, a figura de pólo do plano (040), mostrada na figura 4.24. Os contornos, nessa figura, representam linhas de mesma intensidade de espalhamento. A direção N é normal ao plano do diagrama, M está disposto verticalmente e T, horizontalmente.

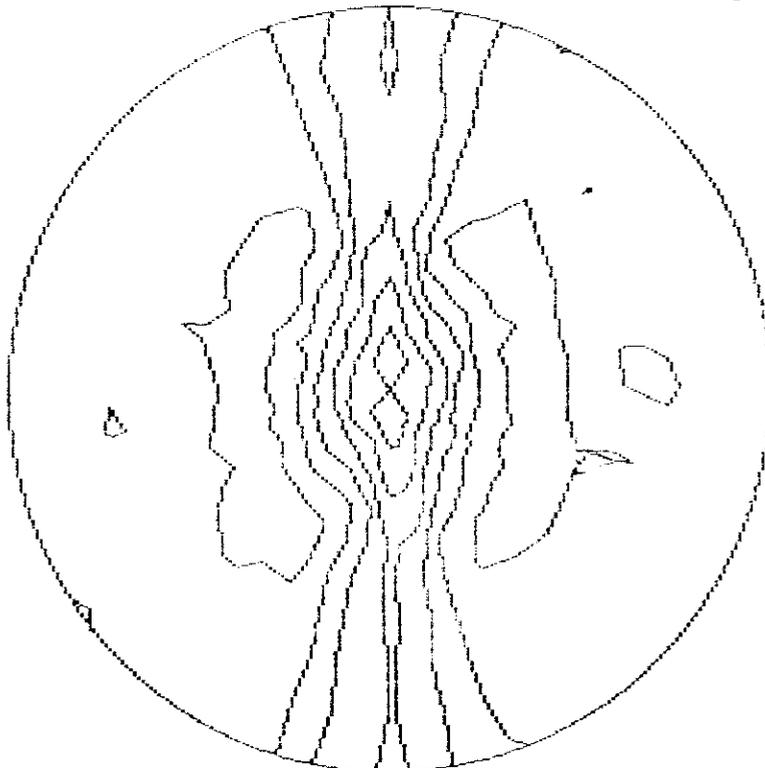


figura 4.24 - figura de pólo do plano (040) da amostra 3.

Nota-se nessa figura, maior concentração dos planos (0 4 0) na direção normal ao plano da amostra. Em primeira aproximação, as densidades de pólo desses planos possuem simetria em relação às direções M e T.

Utilizando um procedimento análogo, obteve-se a figura de pólo para o plano (110), a partir da projeção estereográfica polar dos valores de densidades de pólo  $I_{110}(\phi, \beta)$ , mostrada em 4.25.

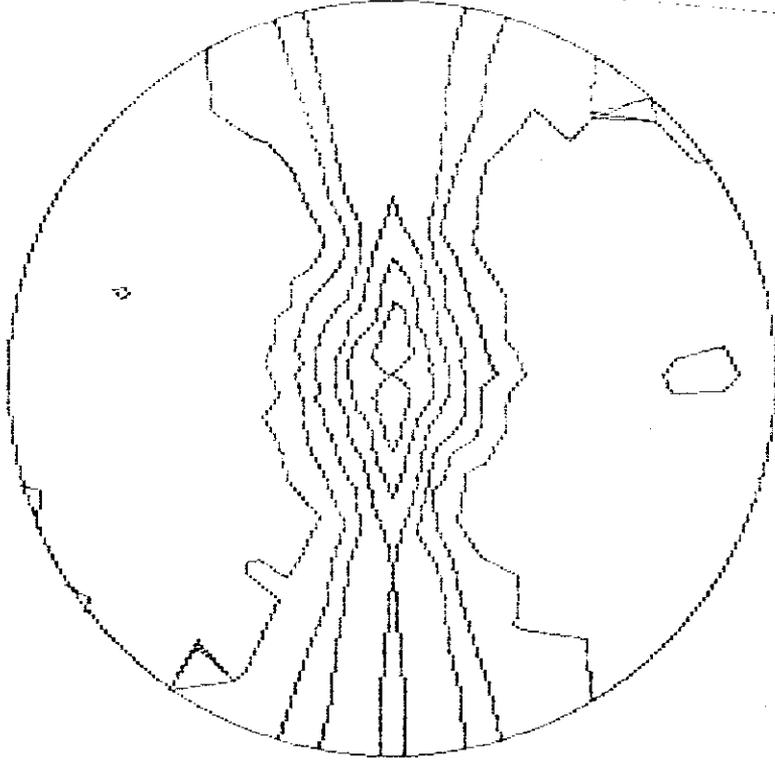


figura 4.25 - figura de pólo do plano (110) da amostra 3.

Os valores médios  $\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle$  e  $\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle$  foram calculados de acordo com a equação (2.14) :

$$\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle = 0.6603$$

$$\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle = 0.3274$$

A partir desses valores, determinou-se os parâmetros de orientação  $\langle \cos^2 \delta \rangle$  e  $\langle \cos^2 \epsilon \rangle$  pelas equações (4.12) e (4.13):

$$\langle \cos^2 \epsilon \rangle = \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle = 0.6603$$

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \sigma \rangle &= \frac{\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - \cos^2 (72.4) \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle}{\sin^2 72.4} = \\ &= 0.2939 \end{aligned}$$

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 - \langle \cos^2 \delta \rangle - \langle \cos^2 \varepsilon \rangle = 0.0457$$

O mesmo procedimento foi aplicado aos dados experimentais da amostra 4, para a qual obteve-se as densidades de pólo  $I(\alpha, \beta)$  para os planos (040) e (110), com as quais construiu-se as respectivas figuras de pólo, mostradas em 4.26 e 4.27.

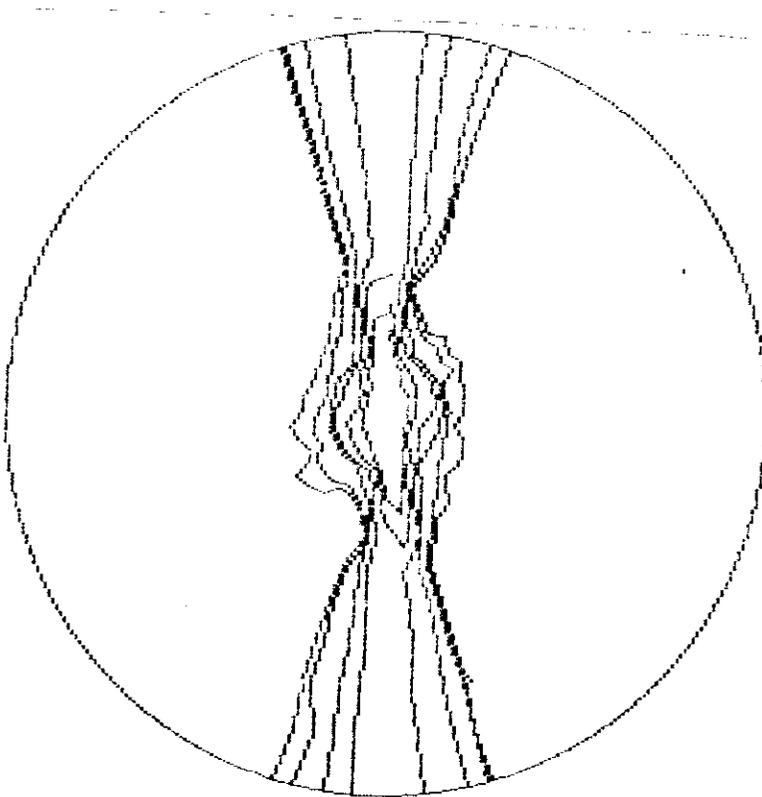


figura 4.26 - figura de pólo do plano (040) da amostra 4.

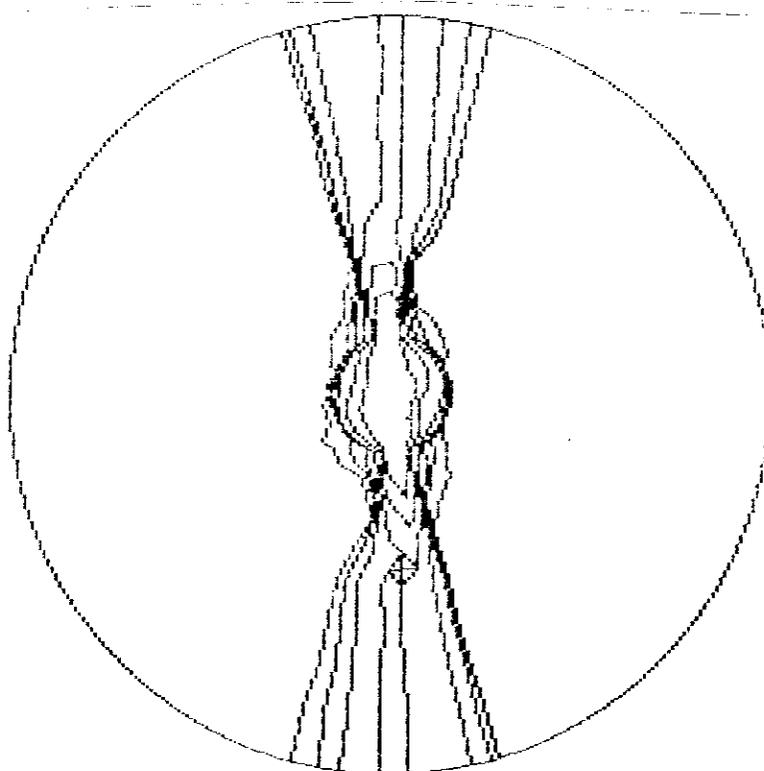


figura 4.27 - figura de pólo do plano  $110$  (~~040~~) da amostra 4.

O cálculo dos valores médios forneceu:

$$\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle = 0.6718$$

$$\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle = 0.3297$$

determinando-se, a partir desses valores, os parâmetros de orientação para a amostra 4 :

$$\langle \cos^2 \varepsilon \rangle = 0.6718$$

$$\langle \cos^2 \delta \rangle = 0.2952$$

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 0.0329$$

Os parâmetros de orientação  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  indicam que a distribuição de orientação do eixo c é praticamente ortogonal ao eixo de referência N, nas amostras 3 e 4.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES

Os resultados experimentais, obtidos por difração de raio-x a altos ângulos, mostraram que a fase cristalina presente nas amostras possui rede de Bravais monoclínica, com estrutura formada por segmentos de cadeias dispostas em camadas na direção do eixo  $\vec{b}$ , paralelamente ao plano formado por  $\vec{a}$  e  $\vec{c}$ . O parâmetro  $\vec{c}$ , na célula unitária, corresponde ao período de identidade da cadeia, composto de três unidades monoméricas.

A estrutura cristalina da amostra 1 possui grupo de simetria  $C2/c$ , enquanto que a estrutura cristalina da amostra 2 possui grupo de simetria  $P2_1/c$ , o que fica comprovado mediante a indexação da rede de Bravais centrada nas bases, com a condição das reflexões  $(hkl)$  terem  $h + k = 2n$ , par, para o grupo  $C2/c$ , enquanto que tal restrição não existe para a indexação das reflexões presentes no padrão de difração da amostra 2. Nas figuras 5.1 e 5.2, mostra-se os padrões de difração das amostras 1 e 2 no intervalo em  $2\theta = 18^\circ$ , a  $2\theta = 55^\circ$ , nos quais se observa a presença da reflexão com índices  $(231)$  para a amostra 2, estando a mesma ausente no padrão da amostra 1.

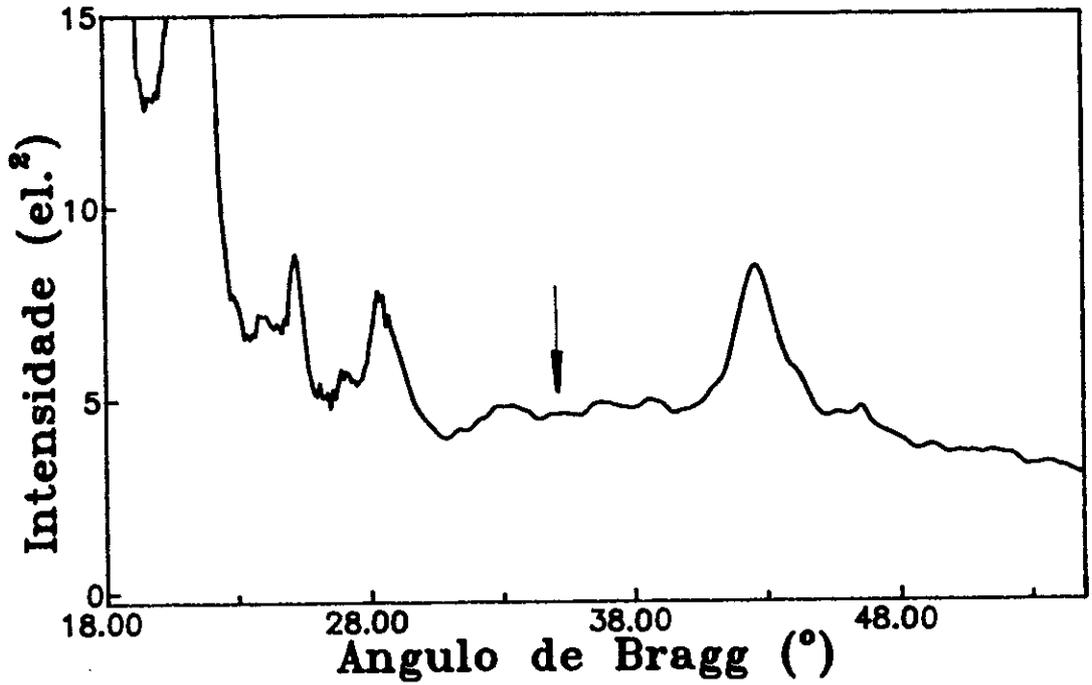


figura 5.1 - Padrão de difração da amostra 1 no intervalo angular  $18^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  .

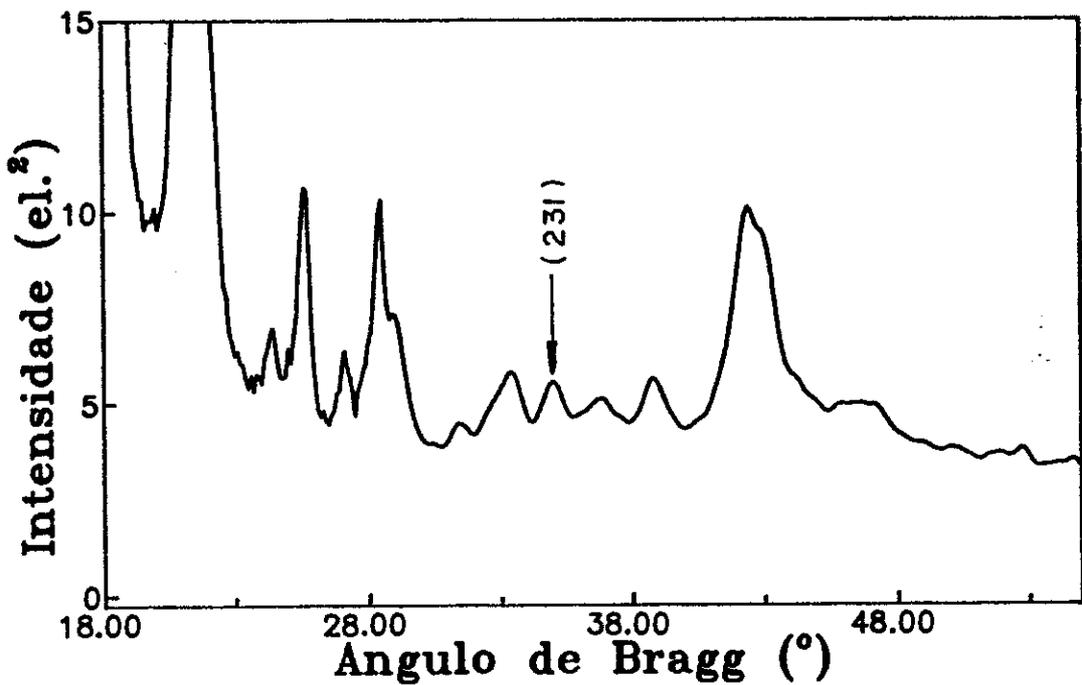


figura 5.2 - Padrão de difração da amostra 2, no intervalo angular  $18^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  .

As descontinuidades observadas na variação dos parâmetros de rede com a temperatura, são mais acentuadas na amostra 1 que na amostra 4, o que se explica pelo ganho de cristalinidade após o tratamento térmico sofrido pela amostra 4 à temperatura próxima da  $T_m$ . Essas descontinuidades observadas foram associadas às transições vítreas  $T_g$  (L) e  $T_g$  (U), e às correspondentes as relaxações  $\alpha$  e  $\beta$ , conforme Krevellen [39]. A partir de 450 K, ocorre um decréscimo irreversível nos parâmetros a e b, o que indica um melhor empacotamento lateral das cadeias. O tratamento térmico numa temperatura maior que 450 K, com resfriamento posterior, possibilita o ganho de cristalinidade da amostra 2.

A expansão térmica dos parâmetros de rede é anisotrópica, sendo dependente da temperatura, de modo que é conveniente, segundo Simha e Boyer [46], expressá-la nos intervalos de temperatura anterior e posterior às transições vítreas, Na tabela abaixo, apresenta-se os valores calculados para as amostras 1 e 4, nas direções cristalográficas [100] e [010].

Tabela 5.1 - Coeficientes de expansão térmica nas direções [100] e [010] para as amostras 1 e 4.

Amostra	Intervalo de temperatura (K)	coeficientes de expansão ( $10^{-4} K^{-1}$ )	
		$\lambda$ [100]	$\lambda$ [010]
1	194.1 a 252.2	0.76	1.09
	261.5 a 294.4	0.75	1.32
	301.2 a 404.5	0.60	2.10
4	193.6 a 252.2	0.55	1.09
	261.6 a 287.2	0.57	1.29
	295.4 a 430.8	0.53	1.61

através das figuras de pólo completas dos planos cristalinos. O estudo da orientação preferencial nas amostras 3 e 4, mostrou que a perfeição do alinhamento do eixo  $z$  dos cristalitos é maior, na amostra tratada termicamente, do que na amostra sem tratamento térmico.

Como resultado da implantação das técnicas de difração de raio-x aplicadas a polímeros, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros :

1 - Experiências de difração com temperatura variável, explorando os intervalos nos quais ocorrem as discontinuidades apresentadas nos parâmetros de redes, com passos menores de temperatura, objetivando a obtenção de dados para a elucidação das transições observadas;

2 - Medidas de cristalinidade em amostras orientadas;

3 - Estudo dos defeitos de rede, e correlação com a cristalinidade, em temperaturas variáveis;

4 - Utilização da técnica de espalhamento de raio-x a baixo ângulo, a qual fornece resultados complementares aos obtidos nesse trabalho.

## APENDICE 1

### Descrição do circuito controlador de temperatura

Para a garantia da estabilidade térmica da amostra, durante a obtenção dos padrões de difração de raio-x, foi projetado e construído o controlador de temperatura, cujo diagrama do circuito está mostrado na figura A.1.

O circuito IC1( pinos 8, 9, 10) fornece a corrente constante de  $310\mu\text{A}$  que flui pelo sensor semicondutor. A outra extremidade do sensor é mantida a um potencial constante de  $\sim 1200\text{ mV}$  pelo circuito IC1 (pinos 5, 6 e 7) , correspondente ao valor da diferença de potencial no sensor a  $0^\circ\text{C}$  .

O circuito IC 1 (pinos 12, 13 e 14) amplifica a tensão proveniente do sensor por um fator de 8. A voltagem no pino 14 é, então proporcional a temperatura com  $32\text{ mV/K}$  . IC2 (pinos 5, 6 e 7) compara essa tensão com uma tensão de referência pré-estabelecida pelo potenciômetro de ajuste de temperatura. A diferença, amplificada por um fator de 240 ( IC2 5, 6, 7 e IC3 9, 10, 11 ) , é transferida para o modulador de largura de pulsos (IC 3 pinos 1, 2, 3 e 12, 13, 14). A largura dos pulsos no pino 14 (IC3) é proporcional à diferença entre as temperaturas pré-estabelecida no potenciômetro e medida no sensor. Estes pulsos são enviados ao "relé de estado sólido" que controla o fluxo de corrente alternada nos resistores de vaporização de nitrogênio e de aquecimento da ampola. O chaveamento da corrente alternada que

quando a tensão da linha (e conseqüentemente a corrente - circuito resistivo) for nula. Dessa forma não são introduzidos ruídos eletromagnéticos nos circuitos vizinhos, devidos ao chaveamento súbito de corrente.

A leitura da tensão no sensor fornece, após conversão através da curva de calibração, o valor da temperatura. Quando se atinge o equilíbrio térmico, o led de aquecimento pisca ininterruptamente com uma freqüência de 1 Hz.

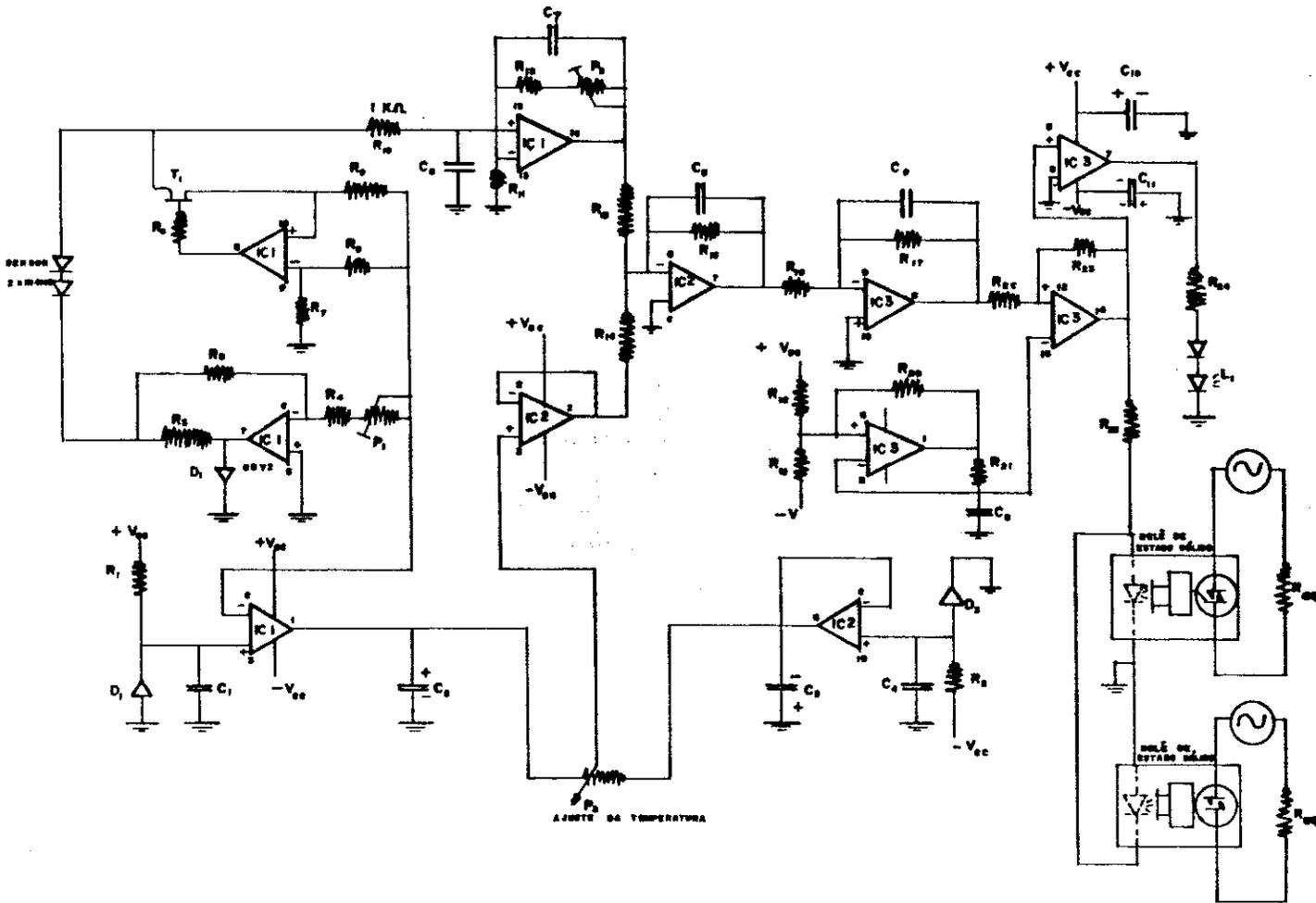


figura A.1 - Diagrama eletrônico do circuito controlador de temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mano, E.B., Polímeros como Materiais de Engenharia -  
- Ed. Edgard Blucher, Brasil (1991).
- [2] Natta, G. and Corradini, P. , Nuovo Cimento Suppl., 15,  
40 (1960).
- [3] Hirosata, M. and Seto, T., Polymer Journal, 5, 111 (1973).
- [4] Mencik, Z., J. Macromol. Sci Phys., 6, 101 (1972).
- [5] Keith, H.D., Padden, F.J., Walter, N.M. and Wyckoff, H.W.,  
J. Appl. Phys., 30, 1845 (1959).
- [6] Marigo, A., Marega, C., Zanetti, R., Makromol. Chem., 190,  
2805 (1989).
- [7] Meille, S.V., Brückner, S. and Ponzio, W. , Macromolecules,  
23, 4114 (1990).
- [8] Hermann, K., Gerngoss, O. and Abitz, W., Z. Phys. Chem., 10,  
371 (1930).
- [9] Natta, G., Corradini, P. and Cesari, M., Rend. Accad. Naz.  
Lincei, 8, 22 (1957).
- [10] Weidinger, G. and Hermans, P.H., Makromol. Chem., 50, 98  
(1961).
- [11] Valekin, J.H., Virgin, H.S. and Crystal, E., J. Appl. Phys.,  
30, 1654 (1959).
- [12] Hindeleh, A.M. and Johnson, D.J., J. Phys., D4, 259 (1971).
- [13] Schlesinger, W. and Leeper, H.M., J. Polym. Sci., 11, 203  
(1953).

- [14] Keller, A., *Phil. Mag.*, 8, 1171 (1957).
- [15] Hosemann, R., *Polymer*, 3, 349 (1962).
- [16] Ruland, W., *Acta Cryst.* 14, 1180 (1961).
- [17] Hosemann, R., Vogel, W., Weick, D., Baltà-Calleja, F. J.,  
*Acta Cryst.*, A37, 85 (1981).
- [18] Vogel, W., Ferracini, E., Ferrero, A. and Malta, V.,  
*Colloid & Polymer Science*, 262, 885 (1984).
- [19] Wilchinsky, Z. W., *J. Appl. Phys.*, 31, 169 (1960).
- [20] Vainstein, B.K., *Modern Crystallography 1*,  
*Springer Series in Solid State Sciences*, 15 - New York  
(1981).
- [21] Kartha, G., *Acta Cryst.*, 6, 817 (1953).
- [22] Hosemann, R., *Direct Analysis of Diffraction by Matter* -  
North Holland Publishing Company, Amsterdam (1962).
- [23] Hosemann, R., *Acta Cryst.*, 4, 520 (1951).
- [24] Statton, W.O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 803 (1963).
- [25] Geil, P.H., *Chem. Eng. News.*, 16, 83 (1965).
- [26] Barret, C.S., Massalski, T.B., *Structure of Metals* -  
- Mc Graw Hill, New York (1963).
- [27] Wilchinsky, Z.W., *Adv. X-ray Analysis*, 6, 163, (1963).
- [28] Kakudo, M. and Kasai, N., *X-Ray Diffraction by Polymers* -  
- Elsevier Publishing Company Kodansha Ltd, Tokyo (1972).
- [29] Scherrer, *Zsigmondy Kolloidchemie*, 3, 387 (1920).

- [30] Bonart, R., Hosemann, R. and Mc Collough, R.L., Polymer 4, 199 (1963).
- [31] Freiburger Präzisionsmechanik - Description of the Equipment and Operating Instructions - Part I - General.
- [32] International Tables of X-Ray Crystallography, vol III (1968), Birmingham, England.
- [33] Pereira, R.A., Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Rio de Janeiro (1988).
- [34] Gupta, V.D. and Beevers, R.B., Chem. Review 62, 665 (1962).
- [35] Marquardt, D.M., J. Soc. Ind. Appl. Math., 2, 431 (1963).
- [36] Hill, R.J. and Madsen, I.C., Powder Diffraction 2, 146 (1987).
- [37] CELREF - Least Squares Cell Refinement Program - CNRS - Grenoble.
- [38] Young, R.A. and Satkhivel, Users Guide for DBWS 9006-PC Rietveld Analysis Program. (1991).
- [39] Krevellen, D.W., Properties of Polymers - Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1976).
- [40] Napolitano, R., Pirozzi, B., Varriale, V., J. Polym. Sci., B28, 139 (1990).
- [41] Ross, P.A., J. Opt. Soc. Amer., 16, 443 (1928).
- [42] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., Numerical Recipes in Pascal, Cambridge U.P. New York, (1989).

- [43] Natta, G. and Corradini, P., Atti Accad. Naz. Lincei. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Memoire, Sez.2, 4, 73 (1955).
- [44] Corradini, P., Angew Chemie, 70, 590 (1958).
- [45] Klug, H.P. and Alexander , L.E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycristalline and Amorphous Materials.
- [46] Simha, R. and Boyer, R. F., J. Chem. Phys., 37, 1003 (1962).

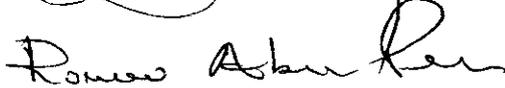
"ESTUDOS CRISTALOGRAFICOS DE POLIPROPILENO POR  
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X"

CARLOS ANDRÉ DE CASTRO PÉREZ

Tese de Mestrado apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Anibal Omar Caride - Presidente



Romeu Abrahão Pereira - Presidente



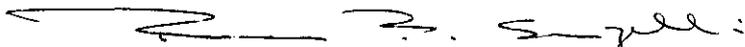
Aldo Félix Craievich



Regina Celia Reis Nunes



Alberto Passos Guimarães Filho



Rosa Bernstein Scorzelli - Suplente

Rio de Janeiro, 15 de abril de 1993