



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA CRISTALINIDADE DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO COM DIFERENTES MASSAS MOLECULARES



Martha Fogliato S. Lima^{1*} e Dimitrios Samios²

^{1*} Univ. Luterana do Brasil – ULBRA, PPGEAM – Prédio 11, S. 229, Rua Miguel Tostes, 101- B. São Luiz, CEP 92420-280, Canoas-RS — mfs@ulbra.br; ² Instituto de Química da UFRGS – dsamios@iq.ufrgs.br

The influence of plastic deformation on the crystallinity of i-PP at different molecular weights

The effect of large deformation in semicrystalline polymeric materials is of great technological importance in materials science, since it is related to the processing conditions which affect their morphology and consequently their final performance. The relationship between the structure and properties of isotactic polypropylene (i-PP), at different molecular weights, when submitted to large deformation by means of plastic plane strain compression process was studied by using polarized light optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The obtained photomicrographs permitted to investigate the initial morphology of the homopolymers of different molecular weights as well as to observe the modification caused on the superstructures when large deformation was induced. The DSC thermograms of the deformed materials demonstrated differences on the melting behaviour and on the enthalpy of fusion values. The crystallinity determination was performed by DSC method. A decrease of the crystallinity was observed by increasing the deformation pressure on the i-PP samples at different molecular weights.

Introdução

Materiais poliméricos semi-cristalinos submetidos a grandes deformações causadas por forças de compressão apresentam consideráveis modificações em suas propriedades, refletindo-se principalmente na variação da composição das fases cristalinas e amorfas dos sistemas¹⁻³. Conseqüentemente, o material deformado nestas condições apresenta características termodinâmicas e mecânicas diferentes daquelas do material em equilíbrio intrínseco, anterior à deformação¹⁻⁹. A compreensão dos efeitos físicos do processo da deformação com conseqüente modificação da estrutura cristalina e da fase amorfa, bem como a morfologia associada a estas fases é uma questão complexa e de grande importância, uma vez que as características estruturais e morfológicas determinam o comportamento térmico e mecânico do polímero que se refletem em suas propriedades de uso final.

Dentro desta linha de pesquisa que envolve o estudo de grandes deformações em polímeros semi-cristalinos, este trabalho abrange os aspectos relacionados às modificações causadas por deformação plástica plana por compressão, à temperatura ambiente, em amostras de polipropileno isotático com diferentes massas moleculares.

Experimental

Materiais e Preparação das Amostras

Os materiais estudados consistem originalmente de amostras de polipropileno isotático (i-PP) comercial na forma de grânulos, fornecidas pela OPP Petroquímica (III Pólo Petroquímico, Triunfo/RS), em quatro diferentes massas moleculares ($M_w = 117.400$ g/mol; $M_w = 157.300$ g/mol; $M_w = 271.000$ g/mol e $M_w = 438.200$ g/mol). Placas na espessura de aproximadamente 1 mm destes materiais foram obtidas por termoprensagem e a partir destas foram cortadas “amostras padrão” nas dimensões de (5,1 x 5,3) mm². As “amostras padrão” foram então plasticamente deformadas por plano compressão no interior de uma câmara de prensagem, à temperatura ambiente, aplicando-se pressões na faixa de 363 a 5805 MPa.

Microscopia óptica de luz polarizada (POM)

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada foi utilizada para fornecer informações sobre a morfologia inicial dos materiais, bem como sobre as possíveis alterações morfológicas em sua microestrutura, induzidas por deformação plástica nos mesmos. As análises foram realizadas em um microscópio óptico de luz polarizada Laborlux 12 Pol S, da Leica.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram realizadas em um equipamento de DSC da Polymer Laboratories. O comportamento térmico das amostras deformadas a várias pressões foi registrado na faixa de 30 °C até a temperatura de 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min. As amostras foram deixadas na temperatura de 200 °C durante um tempo de 10 minutos, a fim de eliminar a história térmica e mecânica anterior, e posteriormente resfriadas à temperatura inicial de 30 °C/min, a uma taxa de 7,5 °C/min. A segunda fusão das amostras também foi registrada, procedendo-se às mesmas condições realizadas na primeira fusão. As massas das amostras analisadas foram em torno de 4-5 mg, procurando-se manter uma forma aproximadamente constante, para garantir-se a reprodutibilidade dos resultados e para que estes pudessem ser comparáveis entre si, diminuindo a margem de erro.

Determinação da cristalinidade

A determinação da cristalinidade via DSC foi calculada a partir da razão entre a entalpia de fusão da amostra do material cuja cristalinidade desejava-se determinar (ΔH_m) e a entalpia de fusão do material totalmente cristalino (ΔH_m^0)¹⁰. O valor utilizado para ΔH_m^0 nos cálculos de cristalinidade foi o de 165 J/g (39,4 cal/g), que corresponde ao i-PP (forma α) quando 100% cristalino, segundo Wunderlich¹¹. A faixa de temperatura utilizada para o cálculo de ΔH_m foi de (120-180) °C, para todas as amostras de i-PP que foram analisadas.

Resultados e Discussão

As amostras padrão de i-PP com quatro diferentes massas moleculares estudadas foram deformadas à temperatura ambiente até uma pressão máxima, que variou de acordo com a massa molecular do polímero. Nestas assim chamadas pressões máximas de deformação, as amostras padrão de i-PP expandiram-se violentamente na direção de escoamento no interior da câmara de prensagem, com marcado efeito sonoro, e suas áreas finais chegaram a ser da ordem de dez vezes maior que a área inicial das amostras não deformadas. A partir das pressões máximas atingidas por cada polímero de determinada massa molecular, não foi mais possível deformar cada amostra nas condições realizadas. Observou-se que os polímeros de menor massa molecular suportaram maiores pressões de deformação, demonstrando propriedades de maior resistência à deformação plana por compressão, segundo as condições empregadas (Tab.1 e Fig.1). Por outro lado, estes apresentaram-se mais frágeis e quebradiços quando comparados aos homopolímeros de maior massa molecular.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada permitiu uma investigação da microestrutura inicial das amostras de i-PP de diferentes massas moleculares, sendo observadas estruturas esferulíticas em todas as

amostras (Fig. 2). No entanto, as superfícies entre as esferulitas são menos visíveis com o aumento da massa molecular. O efeito da deformação plástica por plano compressão nas amostras deformadas à pressão máxima demonstrou um alongamento das estruturas esferulíticas na direção de escoamento da câmara de prensagem.

O comportamento térmico dos materiais deformados também evidenciou alterações no perfil das curvas de fusão e também nas quantidades entálpicas relacionadas (Fig. 3). Observou-se uma diminuição da cristalinidade com o aumento da pressão de deformação em todas as amostras de polipropileno estudadas (Tab. 2).

Tabela 1 – Pressão máxima de deformação suportada pelas amostras padrão de i-PP de diferentes massas moleculares (amostras A, B, C e D).

Amostra de i-PP	M_w (g/mol)	M_w/M_n	Índ. de isotaticidade (%)	$P_{máx.}$ (MPa)
A	117.400	6,8	94,9	5805
B	157.300	4,1	95,4	5082
C	271.000	6,2	97,0	4356
D	438.200	5,9	96,9	3775

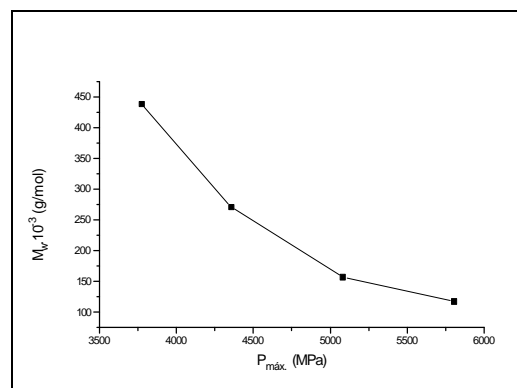


Figura 1 – Relação entre a massa molecular média ponderal (M_w) de i-PP e a pressão de deformação aplicada.

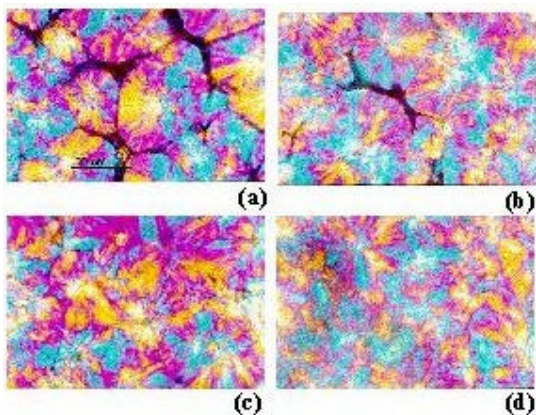


Figura 2 – Fotomicrografias com luz polarizada (400x) de amostras de i-PP com diferentes massas moleculares: (a) $M_w = 117.400$ g/mol, (b) $M_w = 157.300$ g/mol, (c) $M_w = 271.000$ g/mol, (d) $M_w = 438.200$ g/mol.

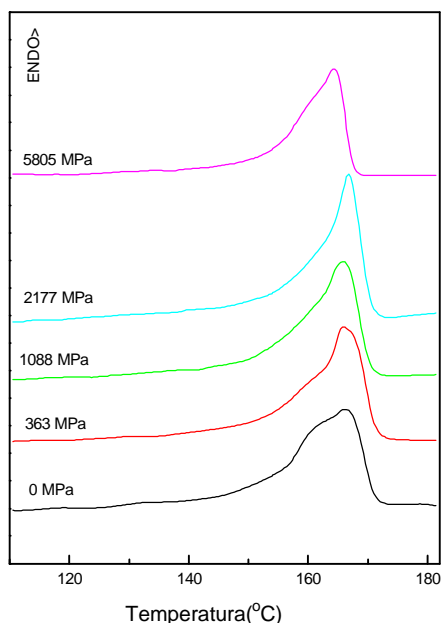


Figura 3 – Efeito da pressão de deformação nas curvas de fusão de “amostras padrão” de i-PP ($M_w = 117.400$ g/mol), obtidas a uma taxa de aquecimento de $7,5$ °C/min.

Tabela 2 – Efeito da pressão de deformação na entalpia de fusão (ΔH) e na cristalinidade de “amostras padrão” de i-PP de quatro diferentes massas moleculares.

P (MPa)	$M_w=117.400$ g/mol		$M_w=157.300$ g/mol		$M_w=271.000$ g/mol		$M_w=438.200$ g/mol	
	ΔH (cal/g)	xc (%)	ΔH (cal/g)	xc (%)	ΔH (cal/g)	xc (%)	ΔH (cal/g)	xc (%)
0	24,27	61,6	23,52	59,7	21,74	55,2	20,94	53,1
363	20,88	53,0	22,49	57,1	21,58	53,5	20,30	51,5
1088	20,25	51,4	21,64	54,9	21,46	54,5	19,63	49,8
2177	20,02	50,8	22,49	53,5	21,04	53,4	19,32	49,0

Conclusões

A morfologia inicial das amostras de polipropileno isotático (i-PP) apresentou-se constituída por estruturas esferulíticas bem definidas, observadas através da técnica de microscopia de luz polarizada. As amostras de menor massa molecular apresentaram regiões escuras bem definidas nos contornos das esferulitas, que podem ser vazios ou ainda componentes amorfos ali localizados. Esta característica microestrutural pode ser associada ao comportamento frágil e mais quebradiço observado nas amostras de massas moleculares inferiores, que sugere uma menor resistência ao impacto destes materiais em relação aos homopolímeros de maior massa molecular^{9,14}.

As amostras de i-PP de menor massa molecular suportaram maiores pressões de deformação nas condições realizadas, demonstrando maior resistência mecânica ou maior rigidez.

O estudo sistemático da influência da pressão de deformação nas amostras de i-PP de diferentes massas moleculares demonstrou que esta refletiu-se diretamente nas propriedades do material: observou-se modificações do perfil das curvas de fusão obtidas via DSC, bem como uma diminuição da cristalinidade das amostras com o aumento da pressão de deformação.

Agradecimentos

À OPP Petroquímica pelas amostras de polipropileno e pelo apoio na moldagem das placas e análises de microscopia óptica.

Referências Bibliográficas

1. M. F. S. Lima, M. A. Villeti, D. Samios, *J. Polymer Eng.* 1997, 17, 75.
2. M. F. S. Lima, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

3. I. T. S. Garcia, D. Samios, *Polymer* 1998, 39, 2563.
4. A. Bellare, R. E. Cohen, A. S. Argon, *Polymer* 1993, 34, no. 7, 1393.
5. A. Galeski et al., *Macromolecules* 1992, 25, 5705.
6. L. Lin, A. S. Argon, *Macromolecules* 1992, 25, no. 15, 4011.
7. A. Galeski, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Macromolecules* 1991, 24, 3953.
8. Z. Bartczak, R. E. Cohen, A. S. Argon, *Macromolecules* 1992, 25, 4692.
9. G. Bodor, *Structural Investigations of Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1991.
10. K. Soga, H. Yanagihara, D. Lee, *Makromol. Chem.* 1989, 190, 995.
11. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, vol. 3: Crystal Melting*, Academic Press, New York, 1980.
12. V. Petraccone et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1984, 5, 631.
13. R. S. Samuels, *J. Polym. Sci.: Polym. Physics Ed.* 1975, 13, 1417.
14. J. E. Mark et al., *Physical Properties of Polymers* 2^a. ed., Am. Chem. Soc., Washington, 1993.
15. J. M. Haudin, *Optical Properties of Polymers*, Elsevier App. Science, London, 1986.