

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## APLICAÇÃO DA MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AVALIAÇÃO DA CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DE POLIPROPILENO

Ana P. Azeredo<sup>1\*</sup>, Adriane G. Simanke<sup>1</sup>, Susana A. Liberman<sup>1</sup>, Cristóvão Lemos<sup>1</sup>, Raquel S. Mauler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Braskem S.A. – Triunfo, RS – ana.azeredo@braskem.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Química, Porto Alegre-RS

**Resumo:** A cristalização e a morfologia de um polipropileno homopolímero e de um copolímero de propileno/etileno foram estudadas através de microscopia ótica e de força atômica (AFM). A AFM mostrou-se uma técnica eficiente para a caracterização detalhada da morfologia do homopolímero e do copolímero, identificando diferentes estruturas supermoleculares como esferulitos e quadritos para o copolímero. Essa análise detalhada não é possível através de microscopia ótica devido ao tamanho dos cristais do copolímero, que são muito pequenos. A morfologia de polipropileno nucleado também pode ser avaliada através de AFM.

**Palavras-chave:** *Cristalização, morfologia, polipropileno, microscopia, AFM.*

### ***APPLICATION OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY FOR POLYPROPYLENE CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY EVALUATION***

**Abstract:** The crystallization behavior and morphology of a propylene homopolymer and propylene/ethylene copolymer were studied through optical microscopy and atomic force microscopy (AFM). AFM seems to be an efficient technique to characterize in detail the morphology of both homopolymer and copolymer, identifying different supermolecular structures such as spherulites and quadrites for the copolymer. This detailed analysis was not possible to obtain through optical microscopy because the copolymers crystals were too small. The morphology of nucleated propylene homopolymer could also be evaluated by AFM.

**Keywords:** *Crystallization, morphology, polypropylene, microscopy, AFM.*

### **Introdução**

O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino que, devido a sua estereorregularidade estrutural possui propriedades excepcionais, entre elas: boa resistência química e à umidade, facilidade de processamento e moldagem, baixa densidade, boas propriedades físicas e mecânicas, o que incluem razoável ductilidade e boa rigidez. Sua natureza semicristalina permite que as propriedades físicas e mecânicas sejam controladas a partir de uma série de variáveis tais como: estrutura molecular, massa e distribuição de massa molecular, teor e distribuição de comonômero, grau de cristalinidade e morfologia. Através da adequação do processo ou da composição, as propriedades do PP podem variar drasticamente, como a rigidez, por exemplo, que pode variar de muito rígido a extremamente flexível.

Copolímeros de propileno possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. Os copolímeros aleatórios são utilizados em aplicações que requerem excelentes propriedades óticas ou baixa temperatura de fusão. São produzidos pela adição de um comonômero,

inserido aleatoriamente ao longo da cadeia, tal como eteno ou, menos comumente, o 1-buteno ou o 1-hexeno, no reator durante a reação de polimerização.

O polipropileno isotático cristaliza na forma de estruturas esféricas, chamadas esferulitos, que são agregados de cadeias dobradas, cristalitos fibrilares ou lamelares. Os cristalitos se formam a partir de um núcleo e crescem uniformemente em todas as direções espaciais radialmente [1]. Os esferulitos são constituídos por milhares de monocristais lamelares que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por material amorfo. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam-se formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Como o crescimento é tridimensional, o formato do esferulito tende a ser uma esfera perfeita. Várias cadeias podem participar para formar um único cristalito, sendo que uma cadeia pode participar de um ou vários cristalitos ao mesmo tempo. A Cruz de Malta é característica dos esferulitos quando vistos através de polaróides, e resulta da natureza birrefringente do cristal polimérico.

Os esferulitos são o tipo de estrutura supermolecular mais comumente encontrado no PP. Varga, [2, 3] descreve que estruturas supermoleculares são agregados de cadeias dobradas (lamelas ou fibrilas), apesar da forma esférica ser a mais comum, também são encontrados registros de outras formas, denominadas cilindritos (axialitos), hedritos (formas poligonais), quadritos (formas tetragonais) e dendritos (“*pine-shaped formations*”) [4-7]. As características das estruturas formadas são altamente influenciadas pelas condições térmicas, efeitos mecânicos e pela presença de materiais estranhos.

A inserção de comonômero nas cadeias de PP gera defeitos, pois o comonômero interrompendo a seqüência isotática, permanece fora da hélice do i-PP e impede o ordenamento eficiente e rápido das moléculas durante a cristalização. Assim, somente os segmentos de cadeia entre estes “defeitos” são passíveis de cristalização. Quanto maior a quantidade de comonômero, menor o tamanho dos segmentos cristalizáveis, diminuindo a espessura da lamela e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de fusão e de cristalização e a cristalinidade [8].

A microscopia ótica é comumente utilizada para avaliação da morfologia e cinética de cristalização de PP homopolímero e outros polímeros semicristalinos. No caso de PP nucleado ou copolímeros de PP, essa técnica apresenta algumas limitações devido ao pequeno tamanho dos cristais. O uso da AFM, técnica microscópica de alta resolução, pode representar uma alternativa para estes estudos. No presente trabalho, a cristalização e a morfologia de um PP homopolímero e um copolímero de propileno/etileno foram avaliadas através de microscopia ótica e microscopia de força atômica.

## Experimental

Foram utilizados um PP homopolímero e um PP copolímero aleatório com 3,5% eteno da Braskem S.A (Tabela 1).

**Tabela 1:** Características dos polipropilenos analisados

Propriedades	PP homopolímero	PP copolímero
% eteno	0	3,5
T <sub>c</sub> (°C)	113	98
T <sub>m</sub> (°C)	162	143
X <sub>c</sub> (%)	58	47
IF 230°C/2,16kg (g/10 min)	20	10

### *Microscopia ótica*

A cinética de cristalização por microscopia ótica dos PP's foi realizada em um microscópio Leica DMLM, utilizando um acessório de aquecimento/resfriamento LINKAM Scientific Instruments. Um filme da amostra foi colocado diretamente no acessório de aquecimento. As imagens foram obtidas com uma câmera SCC-131 e analisadas com o software Leica Qwin. As amostras foram aquecidas até 200°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos, sendo resfriadas em seguida, a uma taxa de 130°C/min até 138°C, para o homopolímero, e 105°C, para o copolímero. Foi utilizado como acessório de resfriamento um *dewar* com nitrogênio líquido.

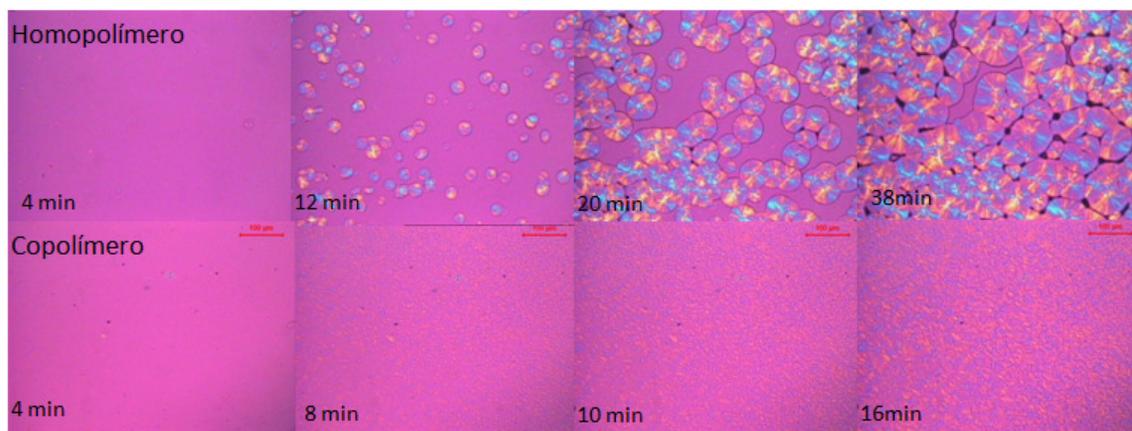
### *Microscopia de Força Atômica*

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas em um AFM Veeco, modelo NanoScope V, com módulo de aquecimento, modelo Veeco diTAC, utilizando elemento de aquecimento de 60 a 250°C, com “*probe holder*” de vidro específico para alta temperatura. O equipamento foi configurado para ser operado no modo intermitente (“*tapping*”). A sonda utilizada foi de haste única, modelo TESPW, que apresenta constante de mola (k) de 20-80 N/m e frequência de oscilação de 250 a 299 kHz.

As amostras (filmes finos prensados) foram inseridas sobre o elemento de aquecimento, com os acessórios para análise de topografia (“*height*”), fase (“*phase*”) e variação da amplitude, e aquecidas à 180°C (voltagem da sonda igual a 13,8V), para garantir a completa fusão e, em seguida, resfriadas rapidamente até a isoterma de análise. As isotermas foram selecionadas de forma que a cristalização não ocorresse muito rapidamente para que fosse possível visualizar cristais separadamente: 145°C para o homopolímero e 130°C para o copolímero.

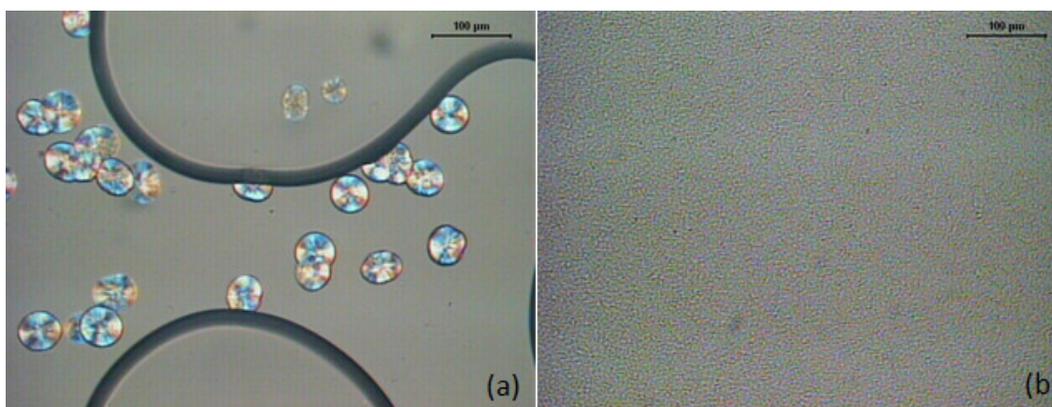
## Resultados e discussão

Através das imagens de microscopia ótica pode-se verificar a diferença no tamanho dos esferulitos do PP homopolímero e do copolímero (Fig.1). No homopolímero, pode-se visualizar esferulitos grandes e perfeitos, enquanto que no copolímero os esferulitos são tão pequenos que não é possível distingui-los e nem definir suas bordas.



**Figura 1.** Cristalização do PP homopolímero (a 138°C) e do copolímero (a 105°C)

A diferença no tamanho dos esferulitos pode ser explicada pela presença do comonômero que age como um defeito, diminuindo o tamanho dos segmentos de cadeia cristalizáveis no copolímero, o que leva a formação de cristais menores. No caso de amostras nucleadas, em que os cristais formados são ainda menores, a microscopia ótica se torna ineficaz até mesmo para caracterização de homopolímeros (Fig. 2).



**Figura 2.** Microscopia ótica de (a) PP homopolímero e (b) PP homopolímero nucleado com 1000ppm de benzoato de sódio, a 145°C

Através da microscopia ótica, é possível acompanhar e medir o crescimento dos esferulitos do homopolímero e até calcular a velocidade de cristalização, medindo-se os diâmetros dos esferulitos ao longo do tempo, o que não é possível para o copolímero, já que não é possível definir as bordas de um esferulito isoladamente dos demais.

Entretanto, através das imagens geradas no microscópio de força atômica, verifica-se que tanto o homopolímero quanto o copolímero apresentam esferulitos com borda definida (Fig. 3). Além disso, percebe-se que os esferulitos apresentam altura e textura, ou seja, não se tratam de uma morfologia plana.

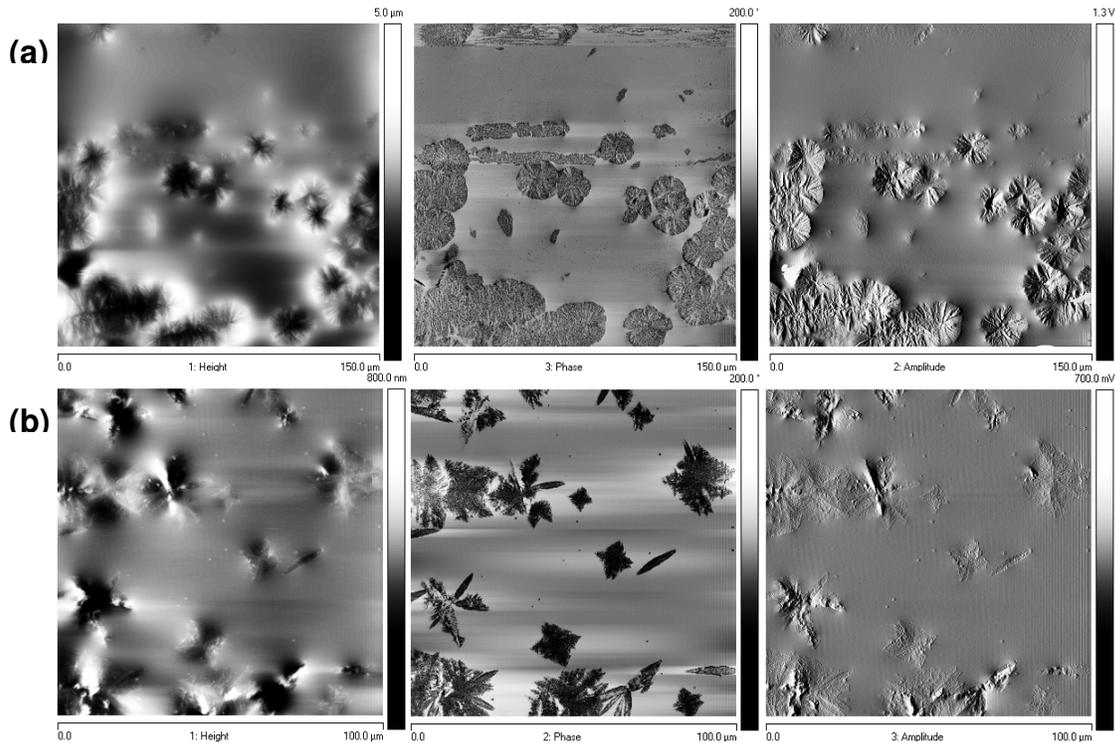


Figura 3. Microscopia de força atômica: (a) de um PP homopolímero a 140°C, após 17 minutos de isoterma, e (b) de um copolímero a 130°C, após 46 minutos de isoterma

Nas imagens de topografia, as regiões mais escuras indicam menor altura. Na imagem de fase, verificam-se, através das diferenças de contraste, as regiões cristalinas (duras) e as regiões da amostra que ainda encontram-se no estado fundido (moles e/ou pegajosas).

Nas imagens de AFM do copolímero foi possível identificar, além de esferulitos, estruturas supermoleculares cristalinas que não se parecem com esferulitos, devido a sua morfologia retangular, onde é possível verificar a presença de lamelas. Essas estruturas podem ser chamadas de “quadritos” e foram descritas na literatura como uma das estruturas supermoleculares do PP. Apesar

dessa forma ser mais comumente encontrada em cristalizações em solução, Weng et al. [9] afirmam que esse tipo de estrutura pode ser encontrada em PP cristalizado a partir do estado fundido, porém não é comumente visualizada pois apresenta uma estrutura muito fina e raramente seu plano transversal coincide com o plano da amostra.

### **Conclusões**

Através das análises de AFM foi possível fazer uma boa avaliação da cristalização e da morfologia de copolímeros de propeno-eteno, o que não é possível através de microscopia ótica, pois os cristais dos copolímeros são muito pequenos. A microscopia de força atômica se mostra promissora para análise de cinética de cristalização de copolímeros semicristalinos permitindo uma avaliação mais detalhada da morfologia, incluindo o caso de homopolímeros e copolímeros nucleados.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Braskem S.A e a UFRGS pelo apoio prestado.

### **Referencias Bibliográficas**

1. J. Varga, *Spherulitic crystallization and structure. Polypropylene: An A-Z Reference*. Kluwer Publishers, Dordrecht, 2007.
2. J. Varga, *Journal of Material Science*, 1992, 27, 2557.
3. J. Varga, *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*. Chapman & Hall, Londres, 1995.
4. Y. Zhao et al., *Polymer*, 2001, 42, 6599.
5. W. Stocker et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 807.
6. J. Weng et al., *J. Polymer Science*, 2004, 42, 3318.
7. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, New York, 1976, Vol.2.
8. L. S. Hanamoto, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
9. Weng, J. et al., *Journal of Polymer Science*, 2004, 42, 3318.