



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Análise das Imagens de Ruptura de Corpos de Prova de Polipropileno em Ensaio de Tração Obtidas Através de Câmera de Alta Velocidade.

ALUNO: Renato Vieira Bacchi

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS

JULHO DE 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

B12a Bacchi, Renato Vieira.
Análise das imagens de ruptura de corpos de prova de polipropileno em ensaios de tração obtidas através de câmera de alta velocidade / Renato Vieira Bacchi. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.
Coorientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Câmera de alta velocidade. 2. Polipropileno.
3. Ensaio de tração. I. Sabadini, Edvaldo. II. De Paoli, Marco-Aurelio. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: High-speed camera analysis of rupture of polypropylene specimens in tensile tests

Palavras-chaves em inglês: High-speed camera, Polypropylene, Tensile test

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (orientador), Profa. Dra. Inés Joekes (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (DEMA-UFSCar)

Data de defesa: 29/07/2011

“Não contavam com minha astúcia”

C. Colorado

Agradecimentos

Acima de tudo à minha família, que me apoiou incondicionalmente e de todas as formas possíveis, me ajudando e guiando sempre que eu parecia perdido e que ficavam mais felizes do que eu mesmo pelas conquistas alcançadas...

A Rê, minha fonte inesgotável de inspiração e alegria. A pessoa que me fez reerguer inúmeras vezes depois de todas as dificuldades. Se eu só pudesse agradecer uma pessoa, não hesitaria nem por um segundo em escrever seu nome aqui...

Aos meus orientadores, Edvaldo Sabadini e Marco-Aurelio De Paoli, por toda a orientação, apoio, companheirismo e ensinamentos em todas as etapas do trabalho, não me deixando desanimar nunca com os obstáculos que surgiam...

Aos meus primos-irmãos Júnior, João Marcelo, Wagner, Thiago e Neto, que tornaram essa distância um pouco menor sempre que possível...

Ao meu tio-irmão Marcos, por todo o apoio que deu durante toda minha vida e o bom humor que lhe é tão característico...

Aos meus grandes amigos de faculdade, César, Paulo, Daniel e Thiago, presentes em todas as etapas desde o início da graduação, dividindo casas, contas, estudos, alegrias, decepções e todas as coisas que tornam a nossa amizade eterna...

A Marininha Richena, que esteve do meu lado durante todo esse processo e que literalmente cuidou de mim nos momentos mais difíceis e partilhou da minha alegria em vários outros. Deu-me broncas e pediu conselhos. Isso jamais seria possível sem você...

A Gabi, Lilian e Maira, minhas companheiras de laboratório e acima de tudo, amigas pra toda hora. Pessoas que me faziam ter mais vontade de ir pro lab. O trabalho certamente foi melhor com vocês por lá...

Aos meus companheiros de laboratórios, que dividiram muitos ensinamentos e ainda mais risadas: Ana Maria, Renata, Thiago Ito, Maíra, Melissa, Luís, Rafael, Daniel, Jacks, Marcus, Letícia, Carol, Elisa, Cybele, Bruno, Vítor, Marcio, Henrique, Joyce, Bárbara e Cris.

Ao Rafael 'Presunto' Ungarato, por me ensinar a usar a câmera de alta velocidade e me auxiliar nas etapas iniciais do trabalho. Além das péssimas piadas...

A Marina Novelli de Oliveira, xerife do laboratório e amiga de verdade. Sua rapidez para executar tarefas só é superada pela velocidade com que devora algum prato gordo...

Aos professores presentes nas minhas bancas de qualificação e defesa.

Prof.^a Inés Joekes, que me apoiou em todas as etapas, me deu conselhos e broncas, e dividiu experiências que ultrapassaram a relação professor-aluno e permitiram que nos tornássemos amigos...

Prof.^a Maria do Carmo Gonçalves, pelos conselhos e a ajuda nas micrografias, além da enorme empatia pelo meu projeto...

Prof. Luiz Antonio Pessan, que me recebeu muito atenciosamente, e tirou tempo de suas férias para avaliar e ajudar no meu trabalho...

A família da Rê, que nos apoiou e nos ajudou de tantas maneiras, e que eu posso realmente considerar também como minha família...

A minha grande amiga Érica e o seu pai, Babico. Por muitos mais motivos do que aquele que ainda me traz lágrimas aos olhos...

Aos técnicos Renan, Lea, Felipe, que me ajudaram e ensinaram tudo o que precisava para trabalhar no laboratório de processamento de polímeros...

A Fabi, do DSC e Raquel, do DRX, pelas análises e por toda a ajuda...

Aos funcionários do IQ-Unicamp, importantes em todos os projetos e laboratórios, e que normalmente não recebem o respeito e o agradecimento que merecem...

Aos meus primos, primas, tios e tias, cuja quantidade é muito maior do que o espaço para escrever todos aqui, e que sempre fizeram questão de demonstrar todo apoio possível para que eu pudesse completar essa etapa...

Ao Buzinho e o Boris, pequenas feras que tornaram mais agradável todo esse período...

As agências de financiamento CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro no projeto e ao FAEPEX, pelo auxílio viagem que possibilitou a apresentação do trabalho em congressos.

Renato Vieira Bacchi

Súmula Curricular

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química

Unicamp – concluído em dezembro de 2007

Bacharelado em Química

Unicamp – conclusão em junho de 2012

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Iniciação científica no LQES (IQ-Unicamp) sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves no projeto envolvendo preparação e caracterização de matrizes vítreas especiais para fibra óptica. (07/2004 - 03/2005)

Participação no programa de estágio docente no IQ – UNICAMP ministrando a disciplina de Laboratório de Química Aplicada (QF-053) no módulo de processamento, caracterização e análise mecânica de polímeros. (08/2010 – 12/2010)

CURSOS REALIZADOS

Mini-curso Química Coloidal e de Superfície: o mundo fascinante da nanoestruturação da matéria – Realizado na Reunião Anual da Sociedade Brasileira Química – 2010 (6 horas)

Polymer Workshop ministrado pelo professor František Rypáček (IMC – Republica Tcheca) – *XII International Macromolecular Colloquium 2010* – Gramado/RS – Brasil (4 horas)

TRABALHOS APRESENTADOS

Apresentação do trabalho “*Análise da ruptura de corpos de prova de polipropileno em ensaio de tração através de imagens obtidas com câmera de alta velocidade*” – 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 2010.

Apresentação do trabalho “*High Speed Camera Analysys of Rupture of Polypropylene in Tensile Tests*” – XII International Macromolecular Colloquium 2010 – Gramado/RS – Brasil

Apresentação do trabalho “*High Speed Camera Analysys of Rupture of Polypropylene in Tensile Tests*” – VI Materials Symposium-MATERIAIS2011 – Guimarães – Portugal – 2011

DISCIPLINAS CURSADAS NO MESTRADO

QP125 – Introdução à Termodinâmica e Cinética

QP832 – Física de Polímeros

QP433 – Reologia de Sistemas Coloidais

Resumo

Peças de polipropileno isotático, iPP, moldadas por injeção podem apresentar variação de propriedades em função dos parâmetros de injeção. Uma dessas propriedades é a propagação de ruptura, que foi estudada neste trabalho com o uso de imagens obtidas com câmera de alta velocidade ajustada para velocidades de captura entre 18.000 e 45.000 fotos por segundo.

Os parâmetros modificados no processo de moldagem por injeção foram o *tempo de resfriamento* e a *temperatura do molde*. Foram formados seis grupos de corpos de prova (CP) a serem submetidos aos ensaios de tração. As imagens dos rompimentos nos ensaios de tração foram capturadas com a câmera de alta velocidade. Os CP dos grupos 1, 2 e 3 foram resfriados em molde a 22 °C durante 8, 25 e 55 s, respectivamente. Os CP dos grupos 4, 5 e 6 foram resfriados em molde a 80 °C por 8, 25 e 55 s, respectivamente.

Foram observados três padrões de rompimento associados aos diferentes grupos. O primeiro padrão correspondente aos CP dos grupos 1 e 4, com tempos de ruptura entre 0,04 e 0,09 ms. O segundo padrão, apresentado pelos grupos 2 e 3, apresenta formação de pescoço e alto alongamento, porém sem tempo de ruptura definido. O terceiro padrão, observado nos grupos 5 e 6, apresenta ruptura com tempo de propagação médio de 1,5 ms e propagação elipsóide da fissura.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X e calorimetria diferencial exploratória, mas não foram observadas variações significativas dos graus de cristalinidade para os diferentes grupos. Foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura para amostras dos seis grupos, que mostraram maior uniformidade na superfície de ruptura para os grupos 1 e 4. Para os grupos 2 e 3 foi observada presença de fibrilas. Para os grupos 5 e 6 foram observadas diferenças significativas entre as superfícies do centro do e das extremidades do CP.

Para observar os efeitos do envelhecimento nos padrões de ruptura, foram armazenados alguns CP de cada um dos grupos durante 12 semanas. O enrijecimento do material tende a causar ruptura mais rápida em todos os grupos e os grupos 2 e 3 foram os mais afetados.

Os resultados deste trabalho mostram que, não apenas as propriedades mecânicas do iPP são afetadas pelas variáveis na moldagem por injeção como também os mecanismos de rompimento variam consideravelmente, e estes são claramente observados com imagens em alta velocidade.

Abstract

Injection-molded isotactic polypropylene, iPP, samples present different properties variation as a function of the injection parameters. One of these properties is the rupture propagation on the material, which was studied with the use a high-speed camera adjusted to capture from 18,000 to 45,000 frames per second.

The injection molding parameters modified were: *cooling time* and *temperature of the mold*. Six groups of specimens were molded and submitted to tensile tests until failure. The rupture images were capture with the high-speed camera. The specimens of the groups 1, 2 and 3 were cooled in the mold at 22 °C during 8, 25 and 55 seconds, respectively. Groups 4, 5 and 6 were cooled in the mold at 80 °C during 8, 25 and 55 s, respectively.

Three major rupture patterns associated with the groups were observed. The first pattern, presented by groups 1 and 4, consists in a rapid rupture, with time of propagation between 0.04 and 0.09 ms. A second pattern, observed in groups 2 and 3, presents necking and high elongation, but without a precise time for complete rupture. The third pattern, observed for groups 5 and 6, shows an ellipsoid crack propagation, with an average time for rupture of 1.5 ms.

X-Ray diffraction and differential scanning calorimetry measurements were made, but no considerable differences in the degree of crystallinity among the groups was observed. Scanning electron microscopy images of the rupture surface of the specimens showed that there is considerable uniformity in groups 1 and 4. In groups 2 and 3 the appearance of fibrils was observed, whilst for groups 5 and 6 considerable differences between the skin and the core of the specimen was observed.

Physical ageing effects on the rupture patterns were studied after the storage of few specimens during 12 weeks. Hardening of the material, due to physical ageing, affected all the groups, but it was most apparent in groups 2 and 3, which started to behave more like the other groups after this time.

The results in this work showed that not only the mechanical properties of iPP are affected by the modification in the mold injection parameters, but also the rupture mechanisms can considerably vary. This is observed clearly in the high-speed images.

Índice

Lista de Abreviaturas	xiii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xv
Capítulo 1 – Polipropileno	1
1.1 – Aspectos gerais.....	1
1.2 – Processamento do material.....	5
1.3 – Polimorfismo do IPP.....	11
1.4 – Propriedades Mecânicas.....	11
1.5 – Envelhecimento do iPP.....	17
Objetivos	20
Capítulo 2 – Técnicas experimentais e procedimentos utilizados	21
2.1 – Fundamentos sobre as técnicas empregadas.....	22
2.1.1 – Difração de Raios-X (DRX).....	22
2.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
2.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
2.1.4 – Câmera de Alta Velocidade.....	26
2.2 – Procedimentos Experimentais.....	27
2.2.1 – Preparação dos corpos de prova pelo método de injeção em molde.....	27
2.2.2 – Ensaio de tração e captura das imagens de ruptura.....	28
2.2.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	29
2.2.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
2.2.6 – Envelhecimento Físico do iPP.....	32
2.3 – Ensaio Preliminares.....	32
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	33
3.1 – Padrões de ruptura.....	34
3.2 – Difração de Raios-X.....	43
3.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial.....	50
3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
3.5 – Envelhecimento Físico do iPP.....	61

Capítulo 4 – Conclusões.....	67
Capítulo 5 – Referências.....	69

Lista de Abreviaturas

CP – Corpo(s) de Prova

CT – Tempo de Residência do material

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DRX – Difração de Raios-X

FPS – Fotografias por Segundo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TM – Temperatura do Molde

PP – Polipropileno

iPP – Polipropileno isotático

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_f – Temperatura de Fusão

α -iPP – Estrutura cristalina α do polipropileno isotático

β -iPP – Estrutura cristalina β do polipropileno isotático

γ -iPP – Estrutura cristalina γ do polipropileno isotático

Lista de Tabelas

Tabela 1: Variação de temperatura do molde (TM) e tempo de residência no molde (CT) para a injeção dos corpos de prova de polipropileno.....	28
Tabela 2: Grau de Cristalinidade calculado a partir do Método de Ruland.....	46
Tabela 3: Temperaturas de fusão e entalpias de fusão medidas por DSC para os grupos 1 a 6, antes e após o rompimento do corpo de prova. (Sem replicata).....	50
Tabela 4: Grau de cristalinidade calculado para os diferentes grupos a partir das entalpias de fusão.....	50

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação das cadeias de polipropileno.....	3
Figura 2 - Representação simbólica do modelo da micela franjada.....	4
Figura 3 - Representação esquemática de uma injetora e suas partes principais.....	5
Figura 4 - Representação do desenvolvimento da estrutura <i>skin-core</i> no preenchimento do molde para um corpo de prova.....	7
Figura 5 - Representação de uma estrutura do tipo <i>shish-kebab</i>	9
Figura 6 - Curvas esquemáticas de Tensão x Deformação para ensaios de tração.....	13
Figura 7 - Representação da formação e nucleação de crazes para a evolução de uma fissura.....	14
Figura 8 - Diagrama ilustrativo de difração de raios-X por um cristal.....	23
Figura 9 - Ilustração simplificada da aparelhagem envolvida em análise de DSC.....	24
Figura 10 - Montagem de equipamentos utilizada para ensaio de tração e captura das imagens.....	29
Figura 11 - Rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 1; Armazenado por uma semana.....	35
Figura 12 - Evolução do ensaio de tração para um CP típico de iPP dos grupos 2 e 3 armazenado por uma semana em ambiente monitorado.....	36
Figura 13 - Imagens não sequenciais do rompimento de CP pertencente ao grupo 2.....	37
Figura 14 - Imagens não sequenciais do rompimento de CP pertencente ao grupo 3.....	37
Figura 15 - Rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 4 (80 °C, 8 s); Armazenado por 1 semana.....	38
Figura 16 - Curva de tensão x deformação específica característica dos CP do grupo 2 e do grupo 4.....	39
Figura 17 - Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 5 (80 °C, 25 s). 1) Padrão de ruptura obtido nos primeiros ensaios; Filmado a 18.000 fps.....	40
Figura 18 - Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 5 (80 °C, 25 s). Padrão de ruptura obtido no ensaio de replicata. CP armazenados por duas semanas; Filmado a 45.000 fps.....	40
Figura 19: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 6 (80 °C, 55 s). Padrão de ruptura obtido nos primeiros ensaios; Filmado a 18.000 fps.....	41
Figura 20: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 6 (80 °C, 55 s). Padrão de ruptura obtido no ensaio de replicata . CP armazenados por duas semanas; Filmado a 45.000 fps.....	41
Figura 21 - Diagrama mostrando os valores médios para o tempo de rompimento dos CP dos grupos 1, 4, 5 e 6.....	42
Figura 22 - Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 1 e 4.....	44
Figura 23 - Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 2 e 5.....	44
Figura 24 - Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 3 e 6.....	45

Figura 25 - Atribuição dos índices de Müller para o difratograma de raios-X de iPP moldado por injeção.....	45
Figura 26 - Difratograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 1 a 6, sem rompimento (curvas vermelhas) e após sofrer rompimento no ensaio de tração (curvas escuras).....	48
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 1. A) Ampliação de 33 x e B) Ampliação de 100 x.....	52
Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 2. A) Ampliação de 100 x e B) Ampliação de 5000 x.....	53
Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 3. A) Ampliação de 100 x e B) Ampliação de 5000 x.....	54
Figura 30 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 4; A) Ampliação de 33 x e B) Ampliação de 5000 x.....	55
Figura 31 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 5; A) Ampliação de 33 x; B) e C) Ampliação de 100.....	57
Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 6; Ampliação de 33 x.....	58
Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura de diferentes pontos da superfície de ruptura de um CP do grupo 6; (A), (B) e (C), ampliação de 1000x.....	59
Figura 34 - Imagens do rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 1; Armazenado por 12 semanas.....	61
Figura 35 - Imagens do rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 2; Armazenado por 12 semanas.....	61
Figura 36 - Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 3; Armazenado por 12 semanas.....	62
Figura 37 - Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 4; Armazenado por 12 semanas.....	63
Figura 38 - Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 5; Armazenado por 12 semanas.....	64
Figura 39 - Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 6; Armazenado por 12 semanas.....	64
Figura 40 - Diagrama mostrando os valores médios para o tempo de rompimento dos CP dos seis diferentes grupos após o envelhecimento físico. Para os grupos 2 e 3 são observados dois valores médios relacionados aos modos de propagação das fissuras.....	65

Capítulo 1 – Polipropileno

1.1 Aspectos Gerais

O Polipropileno (PP) é um dos materiais poliméricos mais importantes da atualidade, sendo utilizado em inúmeros produtos de uso comum, como mesas, cadeiras, utensílios domésticos, embalagens, garrafas, revestimento interno de automóveis, produtos de higiene pessoal, dentre outras inúmeras utilidades, representando 25% do consumo atual de resinas termoplásticas no Brasil. Além disso, 39% de todo o PP comercializado é produzido através de moldagem por injeção.^[1] No que diz respeito à sua produção, a sua facilidade de processamento e manuseio o habilita principalmente à produção de peças finais destinadas ao mercado de utensílios de uso diário. O PP possui resistência física e química suficiente para ser útil em grande parte das aplicações cotidianas, usualmente substituindo metais, madeira e outros materiais tradicionais. Na ficha técnica do PP encontrada na página eletrônica da Braskem, empresa fornecedora da matriz polimérica utilizada neste trabalho, são indicadas algumas aplicações para o PP, tais como: utilidades domésticas, tampas injetadas para uso geral, tampas com lacre ou *flip-top*, monofilamentos para cordas, redes de pesca, filamentos contínuos para fios de costura, móveis e colchões.^[2] Cada aplicação para um produto final feito de polipropileno exige uma resposta às solicitações mecânicas aplicadas, o que torna o estudo do processo de ruptura associado às variações no procedimento de injeção bastante relevante.

O PP faz parte do grupo dos termoplásticos, que se refere basicamente aos materiais poliméricos que são sólidos em sua temperatura de utilização e quando sofrem um aumento substancial da temperatura (T) e marginal da pressão (P), amolecem e fluem, podendo ser moldados nessas condições. Retirada a solicitação (T e P) se solidificam adquirindo a forma do molde.^[3]

O PP pode se apresentar como isotático (iPP), situação na qual todos os grupos laterais são dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal, como mostra a Figura 1 a. O iPP é o material de maior relevância comercial devido às suas propriedades mecânicas e físico-químicas adequadas para boa parte das aplicações cotidianas. Os outros dois tipos de taticidade estão apresentados nas Figuras 1 (b) e (c).

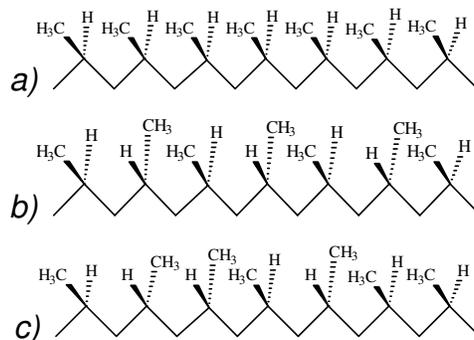


Figura 1: Representação das cadeias de polipropileno a) isotático, b) sindiotático e c) atático

O PP sindiotático possui os grupos metila (-CH₃) vizinhos dispostos de lados opostos da cadeia, enquanto o PP atático não possui ordenamento em longas distâncias.

A isotaticidade do PP é obtida através da reação de polimerização catalisada. Na década de 1950, Ziegler e Natta desenvolveram estudos direcionados à síntese de poliolefinas (polietileno e polipropileno), sendo que Natta descobriu a possibilidade de preparar PP altamente isotático utilizando cloretos de titânio (TiCl₄ e TiCl₃). Em 1962, o polipropileno já era produzido e comercializado em larga escala.^[4] Após várias gerações de catalisadores estereoespecíficos, capazes de produzir as 3 variações do PP (apresentadas na figura 1), atualmente são utilizados catalisadores metallocênicos baseados em metais de transição tais como Zircônio e Háfnio.^[5-7] A porcentagem de isotaticidade pode chegar a 99% dependendo do catalisador e das condições empregadas na polimerização. Esses polímeros estereoregulares, compostos

por cadeias com repetição fixa, possuem maior tendência em se orientar de maneira regular e gerar “frações de cadeia” alinhadas, que podem vir a formar um núcleo cristalino, denominado cristalito, disperso numa matriz amorfa. Esse modelo é chamado de micela franjada, e se aplica convenientemente bem aos polímeros com grau de cristalinidade baixo até médio. Os polímeros com maior grau de cristalinidade são usualmente descritos pelo modelo da *cadeia dobrada*.^[3-7] É um requisito necessário para que ocorra a efetiva cristalização de um polímero, que através de rotações em torno de suas ligações simples, as cadeias sejam capazes de assumir uma conformação com simetria translacional. Há também a condição físico-química de que a cristalização só ocorrerá se a Energia Livre de Gibbs for inferior no estado cristalino, se comparado com o estado amorfo na mesma temperatura.^[4]

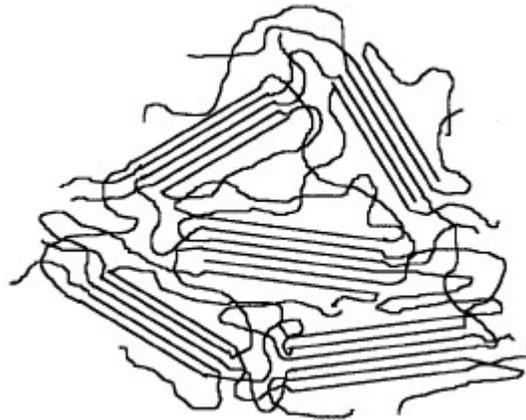


Figura 2: Representação simbólica do modelo da micela franjada

De acordo com Kalay^[9], os cristais perturbam a fase amorfa e reduzem a mobilidade segmental. O maior grau de cristalinidade de um polímero tem conseqüências muito importantes nas características macroscópicas como a diminuição da resistência ao impacto e alongação na ruptura, o aumento da densidade, da rigidez, da resistência química e das temperaturas de fusão (T_f) e transição vítrea (T_g).^[3]

1.2 Processamento do material

Na maioria das técnicas de processamento de polímeros termoplásticos, a resina é aquecida até atingir um estado energético suficiente para fluir em decorrência de um gradiente de pressão, e então ser moldado na forma desejada. Neste caso, a morfologia final após o resfriamento é primordialmente dirigida por forças termodinâmicas.^[10]

Os corpos de prova (CP) estudados neste trabalho foram obtidos pelo método da moldagem por injeção, que é o método mais comumente utilizado na produção de artefatos de polipropileno^[11]. Consiste em introduzir em molde com temperatura e pressão controladas controlada a composição moldável fundida em um cilindro aquecido, por intermédio de uma rosca ou parafuso. Este processo é dividido em quatro partes principais: plastificação, injeção, pressão e resfriamento.^[11] A Figura 3 é uma representação de um típico equipamento de injeção em molde:

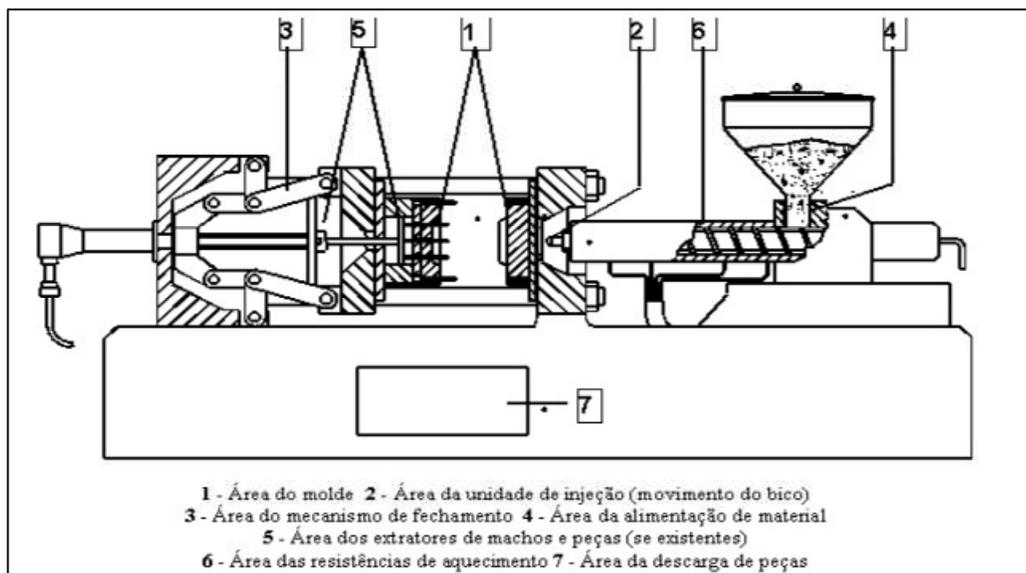


Figura 3: Representação esquemática de uma injetora e suas partes principais.^[12]

Entre as vantagens deste procedimento, largamente utilizado em escala industrial, estão o fato de que o material é continuamente alimentado na rosca, que homogeneiza a massa polimérica e também o fato de que o aquecimento e a fusão são efetivamente separadas da etapa de injeção.^[4]

As respostas obtidas nos ensaios de tração do PP são fortemente afetadas pelos ajustes dos parâmetros envolvidos no processo de injeção em molde. A temperatura do material fundido, velocidade de injeção, pressão de injeção, pressão de recalque, tempo de resfriamento e temperatura do molde são alguns dos parâmetros modificáveis neste processo. A morfologia final de uma parte moldada é o resultado direto de processos de fluxo durante o preenchimento do molde e a subsequente solidificação do material. Processos dinâmicos interdependentes tais como o acoplamento da orientação (e subsequente relaxação) das cadeias poliméricas no estado fundido, com a transferência de calor entre o polímero fundido e as paredes do molde e a cinética de cristalização em condições de fluxo irão influenciar diretamente na morfologia do polímero solidificado.^[5]

Tadmor e cols.^[13] propôs um mecanismo de fluxo para a evolução do preenchimento do molde por polímeros semicristalinos em processos de injeção. Neste processo o autor diz que o fluxo na frente do material envolve um fluxo de estagnação, enquanto que mais atrás (mais perto do orifício de injeção) é primordialmente fluxo de cisalhamento. Um gradiente de velocidade é formado para o avanço do material no interior do molde, provocando também um fluxo elongacional. A consequência direta deste fenômeno é um maior grau de orientação molecular na região mais externa do corpo de prova.

Segundo Poussin et al.^[14] e Viana et al.^[15] o ambiente termomecânico a que o material está submetido afeta drasticamente a distribuição morfológica

do iPP. Durante o estágio de preenchimento do molde, o material fundido entra em contato com o molde e o resfriamento, e consequente solidificação, imediatamente começam a ocorrer, formando uma camada de material solidificado, reduzindo a área seccional e afetando o perfil de velocidade de preenchimento. Como resultado deste processo, formam-se majoritariamente duas regiões (3 camadas). A Figura 4 demonstra como estas estruturas são formadas.

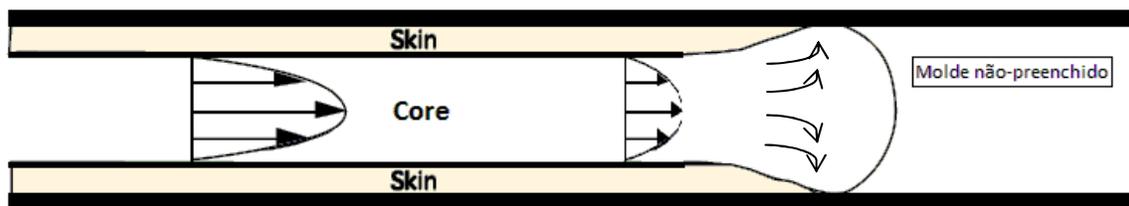


Figura 4: Representação do desenvolvimento da estrutura *skin-core* no preenchimento do molde para um corpo de prova.

A camada *skin* demonstra uma orientação fibrilar com o eixo da cadeia molecular principal orientado na direção do fluxo. Sua espessura é determinada pelo efeito combinado da taxa de resfriamento em conjunto com os campos de tensão impostos ao material fundido. Camadas mais espessas são favorecidas por menores temperaturas de moldagem, tanto do material fundido quanto do molde.^[15] As cadeias orientadas durante o preenchimento do molde podem relaxar parcialmente durante a solidificação, por consequência, a relaxação é mais bem demonstrada em maiores tempos de solidificação e maiores temperaturas, que resultam num afinamento da camada *skin* com o aumento da temperatura do molde.^[16]

A baixa condutividade térmica do iPP faz a camada *skin* agir como um isolante térmico para as camadas mais internas do CP, levando a taxas de resfriamento mais baixas no *core* do corpo de prova. Consequentemente, as

cadeias poliméricas desta região, que também estão com certo nível de orientação molecular induzido por fluxo, possuem maior tempo para relaxarem e perderem esta orientação preferencial. A cristalização então ocorre sob condições quiescentes, resultando em uma morfologia esferulítica. Esferulitos são estruturas lamelares macroscopicamente isotrópicas, formadas nas condições citadas anteriormente.^[8,17]

Na formação dos esferulitos, um gradiente de temperatura é formado nas diferentes camadas do CP, provocando em consequência, um gradiente de diâmetro de esferulitos presente quando analisamos das camadas mais internas para as extremidades do corpo de prova. Usualmente, o core do CP tem grau de cristalinidade mais alto.^[15,16]

As dimensões relativas dessas camadas (*skin-core-skin*) e seu estado morfológico (por exemplo, espessura da lamela, tamanho dos esferulitos, grau de cristalinidade e nível de orientação molecular) são ditados pelas propriedades mecânicas e térmicas impostas durante o processamento. A orientação molecular induzida pelo fluxo não sofre completa relaxação até que tenha sido atingida a temperatura de cristalização, restringindo o desenvolvimento da estrutura cristalina, e formando estruturas altamente orientadas (como a estrutura *shish-kebab*, que será discutida mais a frente). Generalizando, se o tempo permitido ao material para relaxação da orientação molecular induzida por fluxo for maior que o tempo de relaxação característico do material, essa orientação induzida pode relaxar completamente, levando à formação de estruturas mais próximas das esferulíticas. Se ocorrer o contrário, ou seja, o tempo de relaxação do material for maior que o tempo permitido para atingir a temperatura de cristalização, a orientação molecular adquirida graças ao fluxo no preenchimento do molde

não possui tempo suficiente para relaxar completamente antes da cristalização, e será desenvolvida uma fase *skin* altamente orientada.^[18,19]

A tensão de cisalhamento imposta ao polímero fundido faz com que as moléculas de iPP se orientem na direção do fluxo, formando estruturas orientadas. Estas estruturas (micro-fibrilas ou *shish*) paralelas à direção do fluxo promovem o crescimento epitaxial de estruturas de camada perpendiculares ao fluxo (*kebab*), resultando nas estruturas *shish-kebab*, representada na Figura 5.

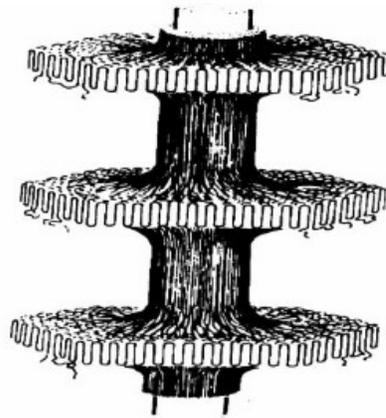


Figura 5: Representação de uma estrutura do tipo *shish-kebab*^[20]

Para o iPP ocorre o crescimento de *kebabs* secundários quase perpendicularmente aos *kebabs* principais, fazendo com que nessa estrutura como um todo, as macromoléculas se orientam paralelamente (*shish* e *kebab* principais) e perpendicularmente (*kebabs* secundários) à direção do fluxo.^[15,21]

Separar a contribuição da taxa de resfriamento dos efeitos de fluxo nas características morfológicas do material é algo complicado. No entanto, é possível afirmar que, considerando os gradientes de orientação observados no processo de injeção em molde, a influência da orientação do material fundido na cristalinidade do interior não é pronunciada. Um grau de cristalinidade levemente menor é observado na região próxima à superfície relativamente ao

centro da peça moldada, o que é consistente com a taxa de resfriamento mais alta nas regiões externas (*skin*). Apesar disso, o papel exercido pelo alto grau de orientação molecular, e sua óbvia contribuição na cinética de cristalização de macromoléculas, faz com que a cristalinidade não seja muito diferente do interior do corpo de prova.^[5]

Wright e cols.^[22] mostraram no seu trabalho sobre os efeitos da cristalinidade nas propriedades do iPP que o aumento na temperatura do molde levava apenas a um pequeno aumento no grau de cristalinidade para o polipropileno. Neste trabalho, os autores não citam o tempo de residência do material no molde, portanto, é difícil avaliar a influência deste parâmetro nos resultados divulgados por eles. Os autores atestaram que o alongamento máximo de corpos de prova de iPP - injetados com temperatura do fundido de 230 °C - diminuiu com o aumento da temperatura do molde (12, 45 e 105 °C) e postulam que a redução no alongamento se deve aos grandes esferulitos formados nestas condições. Os autores concluem dizendo que polímeros semicristalinos são sistemas complexos, tanto mecanicamente quanto microestruturalmente, e que é muito complicado tentar estabelecer uma relação direta entre cristalinidade, tamanho de esferulitos e propriedades mecânicas.

Cermák *et al.*^[16] obtiveram resultados semelhantes no seu estudo sobre mudanças nos parâmetros de injeção em molde para duas diferentes estruturas cristalinas do iPP e as propriedades mecânicas resultantes dessas variações. Os autores afirmam que ocorre um aumento no tamanho médio dos esferulitos ao aumentar a temperatura do molde, e isto é devido à redução da intensidade de nucleação com o aumento na temperatura de solidificação.

1.3 Polimorfismo do iPP

O polipropileno isotático, assim como vários outros polímeros, apresenta mais de uma estrutura cristalina possível, o que é chamado de polimorfismo. Essa característica do polipropileno é objeto de estudo desde os anos 1950, quando G. Natta e P. Corradini identificaram a primeira estrutura cristalina do iPP, α -iPP (monoclínico), através de estudos por difração de raios-X, como mostra a extensa revisão sobre polimorfismo do iPP publicada por Bruckner *et al.*^[23] Desde então já foram identificadas pelo menos outras 3 estruturas cristalinas que podem ocorrer na forma cristalina do iPP. β -iPP (também conhecida como i-PP hexagonal), γ -iPP (ortorrômbico) e outra estrutura conhecida como esmética são as estruturas cristalinas associadas ao iPP. α -iPP é a estrutura cristalina mais abundante em peças de polipropileno moldadas em situações normais. Enquanto β -iPP aparece em pequena quantidade quando o material é cristalizado a partir do fundido, principalmente na camada *skin*^[15], as outras estruturas são obtidas apenas quando certas condições ou agentes nucleantes são empregadas.^[24, 25, 26] No entanto, é de conhecimento que o β -iPP demonstra maior capacidade de estiramento e tenacidade ao impacto do que o α -iPP.^[27]

1.4 Propriedades mecânicas

Testes mecânicos ou físicos de materiais poliméricos são feitos para obter medidas numéricas das propriedades mecânicas, a fim de identificar ou classificar diferentes materiais. Os ensaios mecânicos são limitados na predição do desempenho de produtos, devido a grande variabilidade intrínseca de respostas que os materiais poliméricos podem exibir. No entanto, uma

extensa investigação, com um grande número de corpos de prova, pode minimizar essa dificuldade. É importante salientar que as respostas obtidas nestes ensaios são diretamente dependentes da temperatura de realização e da velocidade com a qual a solitação é aplicada ao material. Estes ensaios ainda podem oferecer informações valiosas sobre a degradação, resistência química e o envelhecimento de um material polimérico. ^[28]

No trabalho desenvolvido nesta dissertação, a ruptura dos corpos de prova de iPP foi causada através de ensaios de tração, que consistem em aplicar tensão mecânica uniaxial em um corpo de prova de dimensões conhecidas. O corpo de prova é posicionado verticalmente entre duas garras, sendo a garra inferior mantida fixa e a garra superior se move verticalmente para cima em velocidade pré-estabelecida e constante, para que o equipamento possa registrar força necessária para deformar e eventualmente romper o material analisado. Uma curva de tensão (MPa) por deformação específica (%), relativa ao comprimento inicial do corpo de prova, é gerada pelo equipamento até a ruptura completa do material em questão. A partir desta curva é possível obter parâmetros macroscópicos mecânicos importantes do polímero, tais como o Módulo de Elasticidade (Módulo de Young), a tensão na força máxima aplicada, tensão de escoamento (*Yield Stress*) e tensão na ruptura. Outros testes mecânicos comuns em materiais são os ensaios de impacto, torção e compressão.

O fenómeno de escoamento (*yielding*) de polímeros amorfos e semicristalinos é estudado há muitas décadas, sendo que vários autores já contribuíram para o entendimento deste processo para um amplo espectro de polímeros diferentes. Viana, J.^[18] revisou alguns destes trabalhos e resumiu as características principais deste procedimento comum a ensaios de tração. Em

seu trabalho, ele afirma que o *yielding* é considerado o início da deformação plástica irreversível levando a deformação permanente do material. O ponto de escoamento dos polímeros é dependente da temperatura e da taxa de estiramento aplicada. No caso dos ensaios de tração, esta taxa de estiramento pode ser relacionada com a velocidade de subida do travessão do equipamento. Na Figura 6 está mostrado um esquema para as respostas mais frequentes de materiais poliméricos em ensaio de tração.

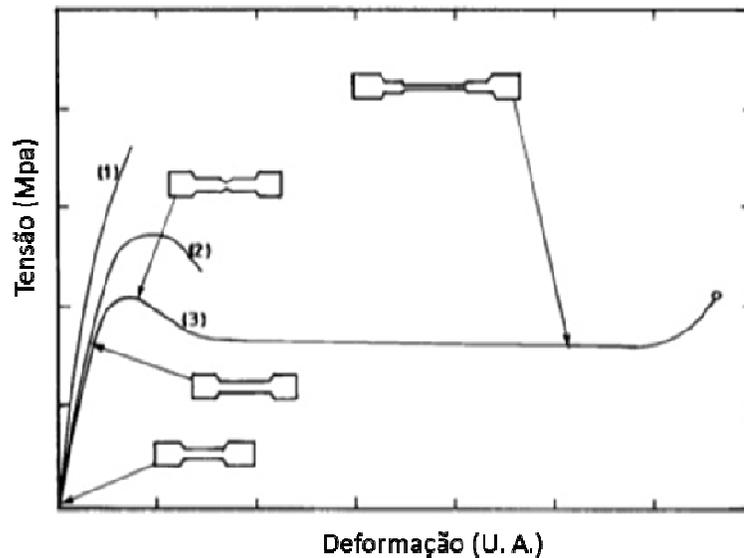


Figura 6: Curvas esquemáticas de Tensão x Deformação para ensaios de tração. (1) Polímero rígido; (2) Polímero dúctil com baixo alongamento na ruptura; (3) Polímero dúctil com alto alongamento na ruptura.^[29]

Em escala molecular, o *yielding* em polímeros semicristalinos envolve o rompimento da fase cristalina em um processo de deformação irreversível, e está associada a movimentos de segmentos de cadeia, reconformação e escoamento entre as cadeias. Neste processo a estrutura esferulítica é deformada, eventualmente destruída e transformada em uma estrutura fibrilar, à medida que a deformação plástica aumenta.^[18] Como mencionado anteriormente, diferentes procedimentos de injeção de uma peça de iPP levam

a diferentes morfologias relativas. Portanto, é esperado que variações nos parâmetros de injeção induzam a formação de corpos de prova que irão responder de maneira diferente às solicitações impostas nos ensaios de tração. Essas variações serão mostradas e discutidas no capítulo 3.

O estudo de fraturas de materiais sólidos é objeto de estudo intenso desde que Griffith publicou seu famoso trabalho em 1921.^[30] Em termos gerais, uma fratura é a criação de novas superfícies em um material através da formação e extensão de descontinuidades no material, chamadas de fissuras (*cracks*). Fissuras em sólidos semicristalinos são normalmente precedidas por *crazing*, que é a separação mecânica de grupos entrelaçados de cadeias poliméricas, formados por nucleação e crescimento dos espaços vazios (*voids*) inerentes ao processamento do material.^[31] Na Figura 7 está representado um esquema de formação e nucleação de *crazes*, que são micro-domínios semelhantes a uma fissura, e que são formados quando determinada tensão mecânica é aplicada sobre o material. Conseqüentemente, a nucleação dos crazes formados leva a formação de fissuras macroscópicas e eventualmente à completa ruptura do material.^[32]

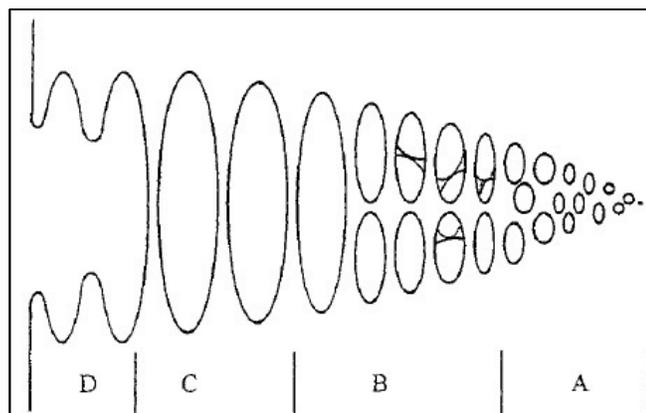


Figura 7: Representação da formação e nucleação de crazes para a evolução de uma fissura. A) Formação de microvazios; B) Formação de fibrilas; C) Alongamento das fibrilas; D) Rompimento da fibrila e formação da fissura.^[31]

Foi mostrado que as fronteiras dos esferulitos formados na solidificação do material constituem os “sítios fracos” do polipropileno, e o rompimento da peça normalmente se inicia nesses pontos pela coalescência dos micro-vazios, *crazes* e fissuras. Essa característica das regiões inter-esferulíticas também é explicada pelo fato de que a maior parte do componente não cristalizado estar depositado nesta região.^[33]

Way, J. L. e cols. mostraram que a tensão na força máxima atinge um valor máximo para um tamanho crítico de esferulito, no entanto, seus corpos de prova foram obtidos pelo método de moldagem por compressão.^[34] Em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, a fração cristalina é tida como a responsável pela dureza de um material semicristalino, por ser mais forte e menos deformável que a parte amorfa. Entretanto, se o diâmetro médio dos esferulitos formados for relativamente grande, é esperada a existência de vazios nas fronteiras dos esferulitos devido a maior contração das regiões cristalinas durante o resfriamento. A segregação de impurezas nestas fronteiras podem exercer um papel dominante quando solicitada tensão mecânica a ponto de sua participação suprimir outros fatores que influenciam na maior resistência do material.^[34]

Phillips e Ouederni^[35] contestaram alguns resultados obtidos por Way e cols., afirmando que a metodologia utilizada por eles, com a variação da taxa de resfriamento e superresfriamento afeta não apenas o tamanho dos esferulitos, mas também outros parâmetros morfológicos, tais como porcentagem de cristalinidade, espessura de lamela, morfologia lamelar e densidade de ligações interlamelas. Neste estudo, os autores observam com o auxílio de uma câmera a evolução de uma fissura até o rompimento completo de corpos de prova de iPP obtidos tanto por moldagem por injeção quanto

compressão. Entretanto, como a velocidade dos ensaios realizados por eles é muito baixa (0,03 cm/min), não foi necessária a utilização de câmera de alta-velocidade.

A fim de observar as distintas contribuições dos tamanhos dos esferulitos e da porcentagem de cristalinidade para a tenacidade da fratura (trabalho necessário para propagar uma fissura por uma unidade de área)^[32] e rigidez do iPP, os autores utilizaram um agente nucleante em algumas amostras e assim conseguiram formar esferulitos com diâmetro médio de 2 μm e uma outra parte dos corpos de prova, sem agente de nucleação, tiveram tamanhos médios de esferulitos variando entre 25, 60 e 100 μm . Os corpos de prova produzidos com agente de nucleação mostraram maior fragilidade na fratura do que o material composto de esferulitos com diâmetro médio de 25 μm (grau de cristalinidade igual para os dois grupos). Para os corpos de prova produzidos sem agente de nucleação, mantiveram constante o grau de cristalinidade das amostras. Os autores atestaram que para maiores diâmetros esferulíticos, menores valores de tenacidade da fratura foram obtidos. Em outras palavras, fraturas mais “rígidas” ocorreram. Entretanto, os autores dizem não acreditar que a rigidez de esferulitos maiores é puramente um resultado de “fronteiras fracas” (devido à alta isotaticidade do material), e propõe que o efeito do tamanho do esferulito talvez reflita condições interiores a este (cristalinidade, espessura de lamela e camada amorfa) e não condições de fronteira. Maiores velocidades de propagação da fratura para amostras com maiores esferulitos também foram observadas quando mantido constante o grau de cristalinidade.^[35]

Para a contribuição da cristalinidade do material, os autores afirmam que o aumento desta provoca também uma diminuição na tenacidade da fratura, devido ao aumento na rigidez (aumento do módulo de elasticidade) e

aumento na tensão na força máxima, combinados com a redução do alongamento na ruptura. Para maiores graus de cristalinidade, maiores velocidades de propagação de fraturas foram observadas.

1.5 Envelhecimento físico do iPP

O envelhecimento físico é uma consequência de efeitos ocorrentes abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) (para polímeros amorfos) que direcionam a evolução da estrutura polimérica para um estado de equilíbrio termodinâmico (volume, entropia e entalpia). A temperatura de transição vítrea representa a faixa de temperatura em que o polímero passa de um estado vítreo, frágil, para assumir um comportamento de líquido viscoelástico. No caso de polímeros semicristalinos, a T_g indica quando ocorre essa passagem apenas na fase amorfa, a fase cristalina permanece rigidamente organizada e só será desfeita em temperaturas acima da temperatura de fusão (T_f).^[36]

Para polímeros semicristalinos, o envelhecimento ocorre também acima da T_g , porém com outra mudança estrutural característica. Neste caso ocorre relaxação entálpica através de certo ordenamento, ou uma ‘cristalização parcial’, da fração amorfa na região interfacial muito próxima às superfícies das regiões cristalinas lamelares.^[37] Essa mudança observada, mesmo após muito tempo após a peça polimérica ter sido moldada, é creditada ao comportamento de relaxação destes materiais.^[38]

A consequência normal do envelhecimento físico é o enrijecimento do material, ou seja, uma perda significativa de tenacidade. Frações amorfas muito próximas aos segmentos cristalinos (também chamada de região paracristalina) possuem mobilidade reduzida e necessitam de energia relativamente alta para relaxação, levando a maiores temperaturas de transição vítrea (T_g), se comparados com polímeros puramente amorfos. Com a

temperatura de utilização sendo acima da T_g , e considerando que uma alteração na organização da fração amorfa acontece e é o principal efeito, é esperado que aconteça um aumento na densidade e na rigidez do material. Esse aumento na rigidez sempre vem acompanhado de fragilização da amostra, especialmente em casos de baixa cristalinidade.^[38]

O envelhecimento físico envolve a densificação da fração amorfa (redução do volume livre), restrições na mobilidade das cadeias, das lamelas, aperfeiçoamento, densificação e crescimento lamelar, dentre outros fatores.^[39-41] O processo leva ao já mencionado enrijecimento do material e uma aproximação das densidades das fases amorfa e cristalina. Entretanto, não é observada variação significativa em seu grau de cristalinidade.

Uma característica importante dos polímeros semicristalinos é que o envelhecimento físico que ocorre em temperaturas próximas da T_g promovem essas mudanças características na estrutura da interface cristalina-amorfa. Entretanto, se o envelhecimento ocorrer em temperaturas muito maiores que a T_g (se aproximando da T_f), como em procedimentos de annealing, outras características mecânicas podem ser encontradas devido a processos como fusão e recristalização pontual da fração amorfa mesmo em temperaturas abaixo da temperatura de fusão. Os efeitos do comportamento de cristalização e o procedimento de resfriamento do material também são fatores importantes não só para a morfologia final da peça, mas também irão afetar a maneira como o envelhecimento irá evoluir através do tempo.^[42]

Para o iPP moldado por injeção, assim como para outros polímeros semicristalinos, um tipo diferente de envelhecimento físico ocorre. Devido às rápidas taxa de resfriamento, orientações não homogêneas das estruturas formadas, ocorre a formação de tensões residuais na estrutura que podem conseqüentemente ser relaxadas com o envelhecimento.^[41]

Porém, o envelhecimento físico é termo-reversível. Se o polímero semicristalino for aquecido até temperaturas acima da temperatura de fusão, o material ‘apaga’ o envelhecimento físico ocorrido. ^[38, 39, 43]

Um extenso e elegante trabalho sobre comportamentos mecânicos e envelhecimento físico de polímeros semicristalinos foi realizado por Struik e publicado em quatro artigos entre 1987 e 1989, e deve ser consultado como referência obrigatória neste assunto. ^[44-47]

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os mecanismos de ruptura de polipropileno isotático na forma de corpos de prova em ensaios de tração utilizando uma câmera de alta velocidade. Também é um objetivo estudar a maneira com que a ruptura se altera quando processamos o iPP polimérico de diferentes maneiras.

O uso de câmeras de alta velocidade é bastante difundido no meio científico para registrar velocidade e aceleração de propagação de trincas.^[48] Entretanto, a maior parte dos trabalhos trata da observação de fraturas em metais, concreto e de materiais poliméricos rígidos^[49,50] ou materiais elastoméricos^[51], além de interações entre fraturas, sendo usada principalmente em ensaios de impacto. Não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que investigasse o momento de ruptura de polipropileno em ensaios de tração. Neste trabalho, são realizados ensaios de tração no iPP até sua ruptura, e é neste breve instante que está concentrado o nosso estudo.

Para uma análise mais detalhada sobre o comportamento do iPP, é interesse geral deste estudo caracterizar o polímero através de técnicas já consagradas no estudo de materiais poliméricos semicristalinos, tais como ensaios mecânicos, Difração de Raios-X, Calorimetria Diferencial Exploratória e Microscopia Eletrônica de Varredura e relacionar os resultados obtidos com essas técnicas - que nos auxiliam a compreender o funcionamento dos polímeros em escala molecular - com os diferentes padrões de ruptura observados em imagens ultrarrápidas.

Por fim, é um dos objetivos deste trabalho analisar como os padrões de ruptura evoluem quando o material é submetido ao envelhecimento físico em ambiente controlado. Os padrões de ruptura nessas circunstâncias também são avaliados com uso da câmera de alta velocidade.

CAPÍTULO 2 – Técnicas experimentais, procedimentos utilizados e ensaios preliminares

Neste capítulo será apresentado um resumo dos conceitos e técnicas usadas na preparação e estudo com as amostras de iPP. Os estudos sobre as imagens de ruptura dos corpos de prova foram complementados por análises de Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.1 – Fundamentos sobre as técnicas empregadas

2.1.1 – Difração de Raios-X

Os raios-X de importância nos estudos de difração são gerados quando elétrons altamente energéticos colidem em um alvo metálico, tal como ferro, molibdênio e cobre. Ao atravessar a matéria os raios-X são absorvidos em uma proporção determinada pelo coeficiente de absorção da substância. A intensidade da radiação absorvida dependerá da densidade do material e o comprimento de onda dos raios-X incidentes. Se um feixe paralelo de raios-X com comprimento de onda (λ) e um determinado ângulo de incidência (θ) atingem um grupo linear de átomos regularmente espaçados, estes raios serão difratados se a condição de Bragg (Lei de Bragg) for obedecida:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

onde n é a chamada ordem de reflexão e é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios-X refratados por planos cristalinos adjacentes (Figura 8).

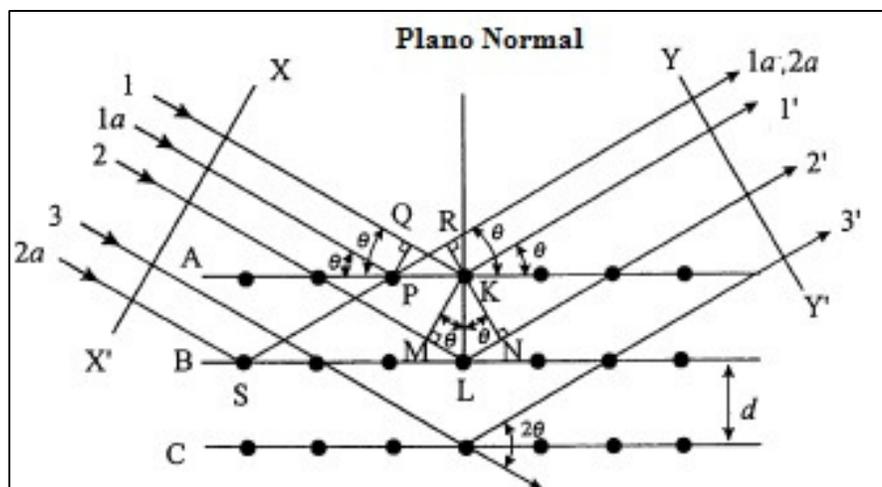


Figura 8: Diagrama ilustrativo de difração de raios-X por um cristal^[53]

Para valores fixos de θ e d , a difração ocorre em vários ângulos (θ_1 , θ_2 , θ_3 , etc.) correspondentes a $n = 1, 2, 3, \dots$. Se esta condição não é obedecida, os raios-X são refletidos fora de fase entre si, e não serão observados picos de difração.^[53,54]

Este é um método tradicional de determinação de distancia de planos de difração, identificação de celas unitárias em polímeros cristalinos, espaçamento inter e intramolecular e conformação e configuração de cadeias.^[8, 53, 54] Especificamente, no caso de polímeros semicristalinos, estudos por DRX permitem avaliar o tamanho e perfeição do cristal e o grau de cristalinidade da amostra.^[55]

As mudanças no padrão de ruptura do PP serão discutidas em termos da morfologia do material antes e após os ensaios de tração.

2.1.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC se baseiam em monitorar o fluxo de calor fornecido a uma amostra, em atmosfera conhecida (inerte ou oxidante) em

função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é variada controladamente. Como a amostra precisa ser alocada em um recipiente, se faz necessário um artefato igual ao que esta suportando o material, sob as mesmas condições, porém com sua temperatura controlada de maneira independente, a fim de observar qual sua contribuição para a troca de calor na corrida calorimétrica. Na prática, observa-se a diferença entre o fluxo de calor fornecido para a cela contendo a amostra e outra cela vazia (Figura 9).

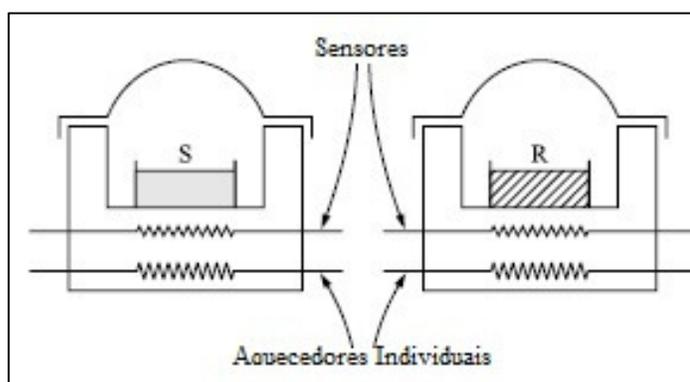


Figura 9: Ilustração simplificada da aparelhagem envolvida em análise de DSC ^[36]

Esta técnica é utilizada para medir T_g e T_f de polímeros, determinar o grau de cristalinidade de amostras de polímeros semicristalinos, acompanhar entalpia de cristalização e recristalização, acompanhar a entalpia relacionada a reações químicas, dentre outras aplicações. ^[56]

2.1.3 - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica de geração de imagens microscópicas precisas a partir da detecção de elétrons e radiação (principalmente raios-X) liberados de uma amostra quando um estreito feixe de elétrons monoenergéticos é

acelerado e focalizado, atingindo uma determinada região da amostra a ser analisada. Esses elétrons são usualmente fornecidos por um simples filamento de tungstênio aquecido.^[55]

Assim que esses elétrons atingem a superfície da amostra, algumas interações características entre os elétrons acelerados e os elétrons do material passam a acontecer.^[55]

- Elétrons são retroespalhados (*backscattered*) como consequência da atração eletrostática entre os elétrons incidentes e o núcleo positivo de átomos da amostra;
- Alguns elétrons do feixe primário interagem diretamente com elétrons dos átomos da amostra, expulsando esses últimos (elétrons secundários).
- Após a remoção de um elétron secundário de camadas internas da eletrosfera de um átomo da amostra, um elétron de uma camada mais externa pode decair para a posição desocupada do elétron secundário, emitindo um fóton, usualmente na região dos raios-X do espectro eletromagnético.

Detectores específicos para cada um desses eventos são alocados no equipamento. A mudança do feixe para outros pontos da amostra pode mudar o sinal característico obtido por cada um dos detectores, e isso é exportado para formar contrastes na imagem. À medida que o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, os sinais obtidos pelos detectores mudam continuamente em correspondência com as características de superfície da amostra. A partir destes sinais são formadas as imagens que são vistas na tela do microscópio.

Na observação de polímeros através de MEV há dois inconvenientes principais. Primeiramente, os polímeros são pobres condutores de eletricidade e uma carga eletrostática se forma rapidamente na superfície da amostra ao ser bombardeada por elétrons. Adicionalmente, os polímeros são frequentemente

danificados pelos elétrons de alta energia, causando o aparecimento de espécies indesejadas através de decomposição, quebra de cadeias e aumento da temperatura da amostra. Uma camada condutora fina o suficiente para reproduzir a morfologia da superfície deve ser aplicada sobre a amostra para que estes problemas sejam evitados.^[55]

2.1.4 - Câmera de Alta Velocidade

Em uma busca rápida pelo banco de dados ‘*Web of Science*’, utilizando o termo “*High-Speed Camera*”, obteve-se o surpreendente resultado de mais de dez mil ocorrências, dentre artigos (2.700 ocorrências) – sendo 177 ocorrências apenas no ano de 2011 – e patentes (7.300 ocorrências), o que mostra que esta técnica de visualização vem sendo muito utilizada nos mais diferentes campos, além de ter obtido grande visibilidade popular nos últimos anos através de programas televisivos e eventos esportivos que utilizam das imagens de super slow-motion para os mais diversos fins.

Para este estudo foi utilizada uma câmera de tecnologia CMOS (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*). Neste tipo de equipamento um conjunto de transistores são responsáveis pela amplificação e transmissão dos sinais luminosos captados pela câmera individualmente para cada pixel da plataforma de exibição, usualmente um monitor de computador comum.^[57]

2.2 – Procedimentos Experimentais

2.2.1 - Preparação dos corpos de prova pelo método de moldagem por injeção

Os corpos de prova (CP) foram preparados utilizando polipropileno homopolímero isotático H301 (Braskem, Triunfo), com índice de fluidez (MFI) de 10 g/10 min⁻¹ e densidade de 0,905 g·cm⁻³ na forma de pellets, proveniente de uma única saca. A produção dos corpos de prova foi realizada utilizando injetora ARBURG All Rounder M-250 com molde seguindo a norma ASTM D638. O molde tem sua temperatura controlada através de um resfriador externo acoplado. O resfriamento se dá com água corrente circulando na parte interior do molde.

Para produzir corpos de prova com características distintas foram alterados os parâmetros *temperatura do molde (TM)* e *tempo de residência no molde (CT)*. Os parâmetros *perfil de temperatura da rosca*, *velocidade de injeção*, *pressão de injeção* e *pressão de recalque* foram mantidos constantes:

- Dosagem: 12,32 – 12,35 cm³
- Velocidade de injeção: 15 cm³/s
- Pressão de injeção: 1500 bar
- Pressão de recalque: 900 bar
- Perfil de temperatura da rosca: 5 zonas de aquecimento – 180; 185; 190; 195; 200 °C (podemos considerar que o polímero fundido foi injetado no molde a 200 °C).

Os corpos de prova foram separados em seis grupos distintos, relativos às variações em **TM** e **CT** (**Tabela 1**). A temperatura do molde foi ajustada em dois valores suficientemente distantes (22 e 80 °C), dentro das limitações

inerentes ao equipamento de resfriamento do molde, que possui sua temperatura controlada por fluxo interno de água. O objetivo dessa diferença de temperaturas utilizadas foi de gerar a maior disparidade possível nos resultados dos ensaios mecânicos. O tempo de resfriamento no molde variou entre 8, 25 e 55 s.

Tabela 1: Variação de temperatura do molde (TM) e tempo de residência no molde (CT) para a injeção dos corpos de prova de polipropileno.

Grupo	Temperatura do Molde (°C)	Tempo de residência (s)
1	22	8
2		25
3		55
4	80	8
5		25
6		55

2.2.2 – Ensaios de tração e captura das imagens de ruptura

Os ensaios de tração foram conduzidos na máquina universal de ensaios EMIC-DL2000, utilizando célula de carga de 5000N, situada em sala com umidade relativa do ar mantida a 50% e temperatura controlada mantida em 23 °C. Todos os corpos de prova foram posicionados nas garras na mesma posição, idêntico ao padrão da injetora, com o bico de injeção da parte superior esquerda. A velocidade de subida da garra foi mantida constante em todos os ensaios em 50 mm/min, seguindo a norma ASTM D638.

Para a captura das imagens foi utilizada uma câmera de alta velocidade *Photron 1024 PCI CMOS*, modelo *100KC*, com uma lente adicional HOYA (aumento de 2x) capaz de capturar imagens em velocidades de até cem mil fotos por segundo (100.000 fps), posicionada sempre de frente para a largura

do corpo de prova (Figura 10). Neste estudo a velocidade de captura variou entre 18.000 fps e 45.000 fps. A partir das imagens obtidas, foram estimados intervalos de tempo necessários para o total rompimento dos corpos de prova a partir da aparição da primeira fissura visualizada pela câmera.

Para evitar flutuações inesperadas na temperatura ambiente, sabendo que esta influencia drasticamente nos ensaios mecânicos do polipropileno, a iluminação foi feita com um canhão de luz LED de 19 lâmpadas posicionado em diagonal com o corpo de prova. O calor produzido por essa fonte luminosa não é suficiente para modificar as respostas às solicitações mecânicas impostas ao material no ensaio de tração.



Figura 10: Montagem de equipamentos utilizada para ensaio de tração e captura das imagens

2.2.3 – Difração de Raios-X (DRX)

Para caracterizar as amostras de iPP antes e após o rompimento e comparar os graus de cristalinidade das amostras, foram retiradas pequenas frações dos corpos de prova dos seis grupos e analisadas por difração de raios-

X utilizando o equipamento Shimadzu XRD7000. Um dos padrões observados nos ensaios era a ocasião da ruptura dos CP quase sempre na parte inferior do material. Portanto, para as análises por DRX feitas com os corpos de prova sem passar pelo ensaio de tração, foram recolhidos fragmentos de sua metade inferior, com relação ao ponto de injeção do material fundido. Para os difratogramas dos corpos de prova após o rompimento causado no ensaio de tração, foram retirados pequenos fragmentos da região da ruptura.

2.2.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com auxílio de lâminas novas, foram retiradas pequenas frações de um corpo de prova de cada um dos seis grupos moldados por injeção. Para os corpos de prova não submetidos ao ensaio de tração, foi provocada fratura manual através de um pequeno entalhe feito com a própria lâmina, seguida de torque nas extremidades, provocando fratura rápida. Com o auxílio da lâmina descartou-se uma pequena porção do material na região da fratura, para evitar que pudesse haver qualquer tipo de variação nas medidas calorimétricas devido a mudanças estruturais do material provocadas pelo rompimento, e retirou-se pequenos fragmentos dos corpos de prova até que houvessem massa aproximada de 5,0 mg.

Para os corpos de prova submetidos ao ensaio de tração, e, portanto já rompidos, foi adotado o mesmo procedimento descrito acima, porém sem descartar nenhuma parte do material na seção rompida, ou seja, foram extraídos pequenos fragmentos diretamente da área do corpo de prova onde ocorreu a fratura. Para os corpos de prova dos grupos 2 e 3, onde ocorreram grandes estiramentos, e as fraturas não são bem localizadas, foram retirados fragmentos de regiões aproximadas da região completamente rompida. Nessas

análises também foram retirados aproximadamente 5,0 mg de cada corpo de prova.

As medidas foram realizadas em um equipamento DSC Q-100, TA Instruments, sob fluxo de Argônio de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e rampa de aquecimento de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, com intervalo total de temperatura entre 25 e 230 °C (298 e 503 K).

2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises de MEV, apenas os corpos de prova rompidos através do ensaio de tração foram utilizados. Nos suportes de amostras de ouro, foram colocados pequenos fragmentos dos corpos de prova dos respectivos grupos (uma análise para cada grupo), retirados da região da fratura com o auxílio de uma lâmina nova e com a cautela de não danificar a extremidade do corpo de prova que seria analisado. Outro cuidado especial tomado foi de separar fragmentos que refletissem toda a extensão da ruptura. Como o tamanho do porta-amostras não permite que se utilize toda a extensão do corpo de prova, foram retirados fragmentos sempre do meio para a extremidade, e nunca apenas da região mais central (para os grupos 1, 4, 5 e 6, que possuem ruptura bem definida, para os grupos 2 e 3 foram retirados fragmentos das regiões mais próximas da ruptura completa).

Estes fragmentos de iPP foram recobertos com uma película de ouro, com um metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020) e as imagens foram obtidas através de um equipamento MEV Jeol (JSM-6360LV) e aceleração de 5 kV.

2.2.6 – Envelhecimento físico do polipropileno

Durante a produção dos corpos de prova de polipropileno através da moldagem por injeção, foram preparados corpos de prova suficientes para serem testados num prazo de uma semana e outros corpos de prova foram guardados para que pudessem ser submetidos ao ensaio de tração 12 semanas após os primeiros. Os corpos de prova foram separados de acordo com os seis grupos originais, e mantidos durante este período na mesma sala climatizada onde todos os corpos de prova foram armazenados e onde se encontra a máquina universal de ensaios.

2.3 – Ensaio preliminares

No início deste estudo foram realizados ensaios de tração de corpos de prova de iPP produzidos sem um rígido controle dos parâmetros de moldagem por injeção. Além disso, foi utilizada lâmpada incandescente de 300 W para iluminação dos CP nos ensaios mecânicos. Este tipo de iluminação provocou um significativo aumento da temperatura ambiente, sobretudo na região do ensaio, causando variações indesejáveis e imprevisíveis nas respostas obtidas nos ensaios e nas imagens capturadas com a câmera de alta velocidade. Devido a este problema foi necessário controlar as variáveis na máquina injetora e utilizar o canhão de luz LED já mencionado.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1 Padrões de Ruptura

A partir das imagens obtidas da ruptura dos materiais nos ensaios de tração foi possível separar qualitativamente os padrões de ruptura em três grupos, evidentemente associados às variações nos parâmetros de moldagem por injeção do iPP. É importante notar que, para um mesmo grupo, os padrões de ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração uma semana após a injeção são diferentes dos padrões obtidos com os corpos de prova após o período de envelhecimento físico. Primeiramente serão mostradas as imagens de ruptura referentes aos CP armazenados por uma semana.

É importante salientar que a variável *Tempo de residência no molde* pode ser substituída por tempo de resfriamento, termo mais comumente encontrado na literatura. Optou-se por usar o termo ‘residência’ para salientar o fato de que a massa polimérica, injetada a 200 °C no molde a 22 °C, e permanecendo por apenas 8s neste, será ejetada em uma temperatura diferente (maior) do que o CP que permaneceu 25 ou 55 s no interior do molde. O molde age como um dissipador de calor da massa polimérica, e quanto menor for sua temperatura, maior o choque térmico envolvido e mais rápida será a solidificação das camadas mais externas do fundido. Tempos curtos de residência em molde, permitem que o CP se resfrie lentamente na temperatura ambiente e, portanto tenha mais tempo para que as cadeias poliméricas relaxem, reorganizem e se depositem sobre cristalitos já formados, provocando o crescimento do esferulito. Resumidamente, apenas não estamos contando com o tempo que o CP necessita para atingir a temperatura ambiente após ser ejetado do molde.

Como mostrado no capítulo 2 (seção 2.2.1, Tabela 1), os corpos de prova dos grupos 1, 2 e 3 foram injetados com a mesma temperatura do

molde, mantida em 22 °C, e variaram apenas com relação ao tempo de residência no molde, sendo 8, 25 e 55 s, respectivamente. Na Figura 11 é mostrada uma sequência representativa de imagens da ruptura de um CP do grupo 1.

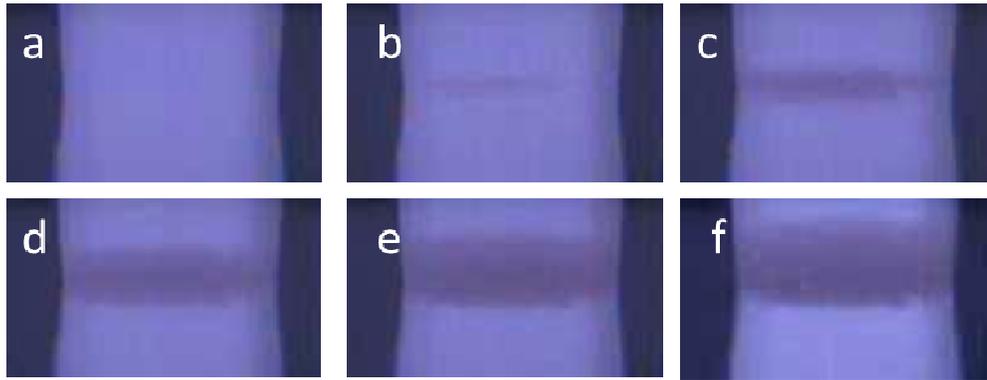


Figura 11: Rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 1 (22 °C, 8 s); Armazenado por 1 semana. Imagens sequenciais separadas por 0,02 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo para rompimento total do corpo de prova entre 0,04 e 0,06 ms.

Os corpos de prova do grupo 1, que resfriaram no molde por apenas 8 s, apresentam um padrão de rompimento bastante abrupto. Tão logo aparece o primeiro sinal de fratura, este se propaga perpendicularmente em relação ao eixo principal do corpo de prova, resultando em uma fratura muito rápida. Para obter estas imagens, foi necessário ajustar a câmera para capturar imagens a uma taxa de 45.000 fps. Nota-se, a partir das fotografias, que a primeira imagem da ocorrência da ruptura (Figura 11 b) mostra que esta já está bastante avançada na largura do corpo de prova, levando apenas entre 0,04 e 0,06 ms dentre a formação da primeira fissura capaz de se propagar por toda a largura do corpo e o rompimento completo do material. Observa-se claramente que a taxa de resfriamento imposta (22 °C) ao material fundido por um período curto (8 s) no molde, e subsequente resfriamento à temperatura

ambiente, produziu uma matriz com baixa capacidade de dissipar a tensão aplicada por escoamento.

Nota-se, no entanto, que para os grupos 2 e 3 (Figuras 13 e 14, respectivamente), o padrão de ruptura para os dois grupos é praticamente o mesmo. Observa-se a ocorrência de *yielding*, seguida da formação de “pescoço” no corpo de prova. O estiramento a frio provoca um alongamento máximo médio alto, usualmente ultrapassando os 150 %. Um exemplo da evolução do ensaio de tração para um corpo de prova de iPP dos grupos 2 e 3 pode ser observado na Figura 12.

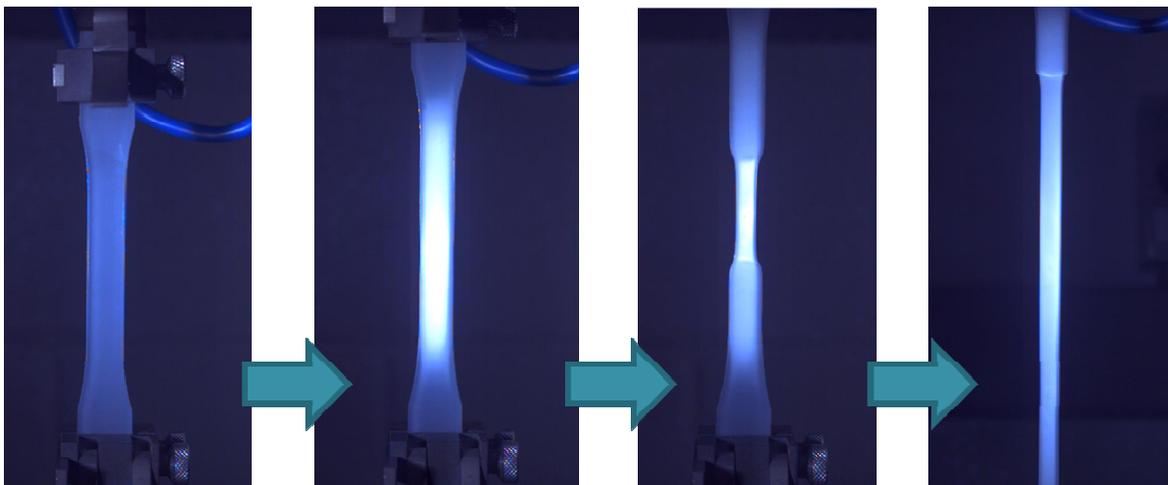


Figura 12: Evolução do ensaio de tração para um CP típico de iPP dos grupos 2 e 3 armazenado por uma semana em ambiente monitorado.

Observa-se também o aparecimento de fibrilas no CP, indicando evidente orientação das macromoléculas na direção da sollicitação mecânica. As fibrilas se rompem independentemente, ocasionando ao fim a ruptura completa do corpo de prova, sendo este processo visível a olho nu. O rompimento se dá usualmente na parte superior do pescoço formado.

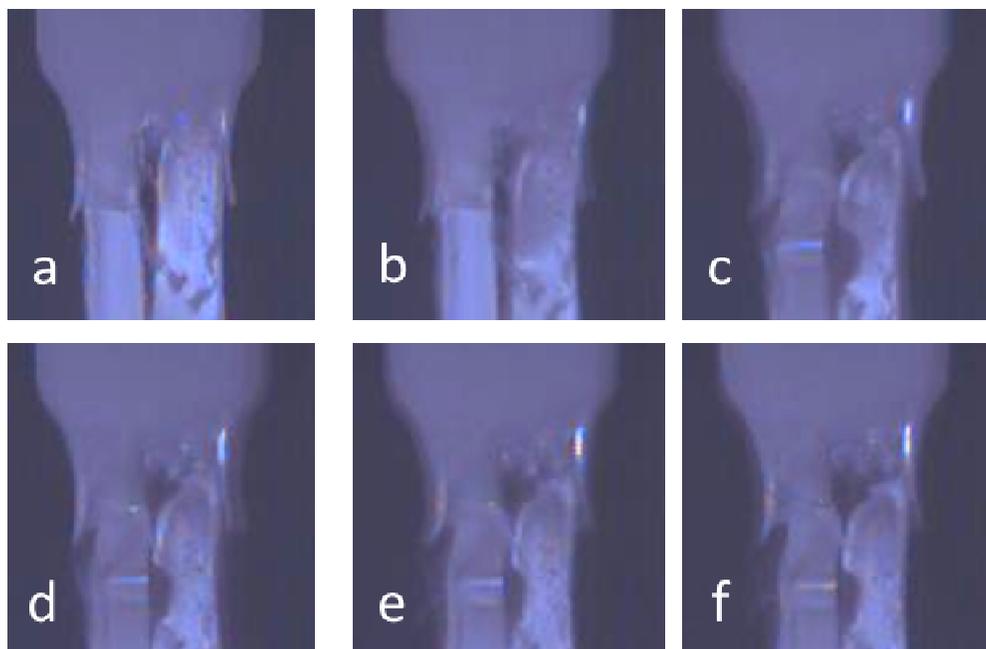


Figura 13: Imagens não sequenciais do rompimento de CP pertencente ao grupo 2 (22 °C, 8 s) – Filmado a 18.000 fps (cada imagem separada por 0,2ms).

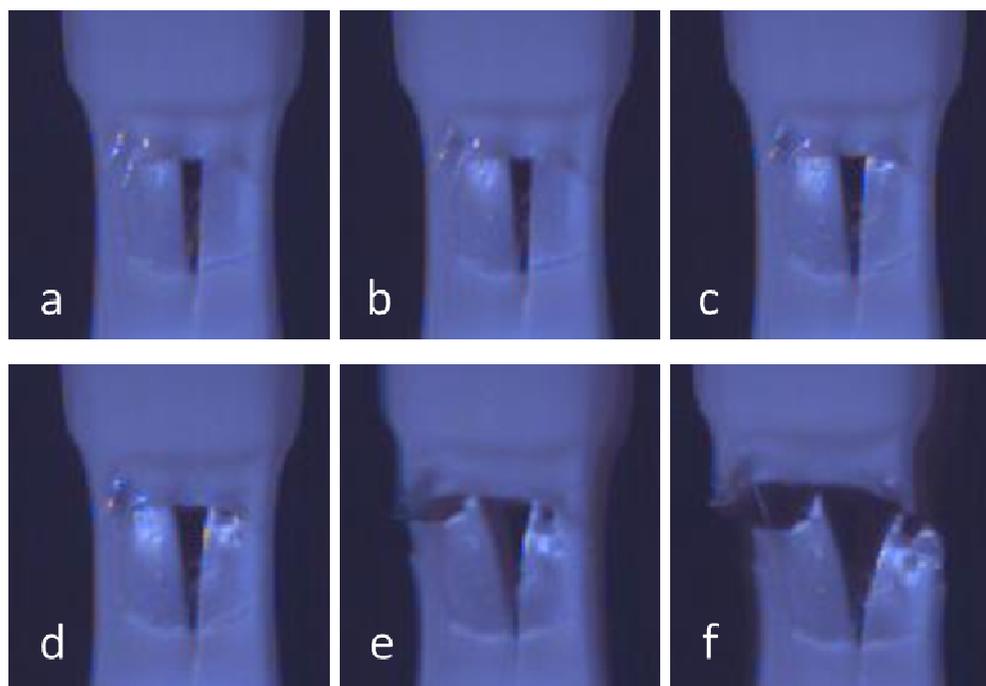


Figura 14: Imagens não sequenciais do rompimento de CP pertencente ao grupo 3 (22°C, 55 s) – Filmado a 18.000 fps (cada imagem separada por 0,5ms)

Para os grupos 4, 5 e 6, TM foi mantida em 80°C, e os CT variaram respectivamente em 8, 25 e 55 s, as imagens sugerem padrões de ruptura bastante diferentes dos observados anteriormente.

Na Figura 15 está apresentada uma seqüência representativa para o grupo 4.

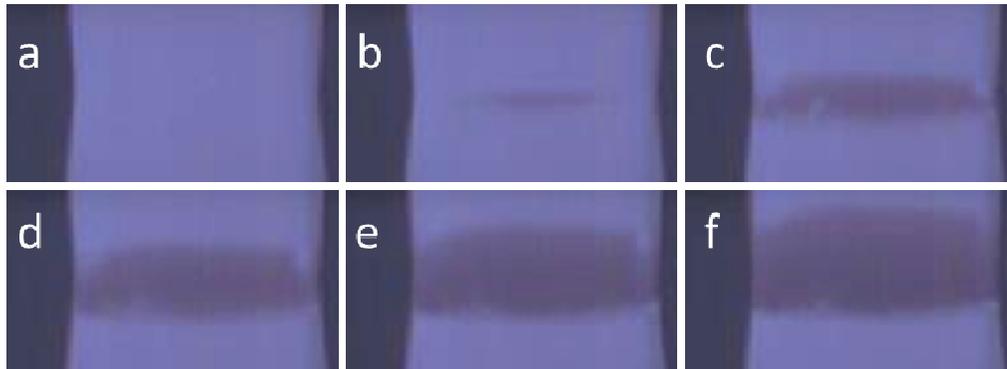


Figura 15: Rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 4 (80 °C, 8 s); Armazenado por 1 semana. Imagens sequenciais separadas por 0,022 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo total para rompimento do CP de 0,09 ms.

A análise das imagens referentes aos ensaios dos CP do grupo 4 mostram que apesar de haver formação de pescoço, esta é mínima, não havendo diminuição acentuada das dimensões laterais do CP em uma região específica. Para este grupo, um padrão de ruptura mais rápido é observado, semelhante ao de ruptura frágil. Entretanto não podemos afirmar que ocorre de fato ruptura frágil, comum a materiais rígidos, pois é observado na curva de tensão por deformação que há ocorrência de deformação irreversível – *yielding* – antes da ruptura, como mostra a Figura 16, apresentada a seguir. Também é apresentada na Figura 16 a curva *Tensão x Deformação* para um CP representativo do grupo 2, sendo este comportamento seguido por 100 % dos CP armazenados (somente) por uma semana.

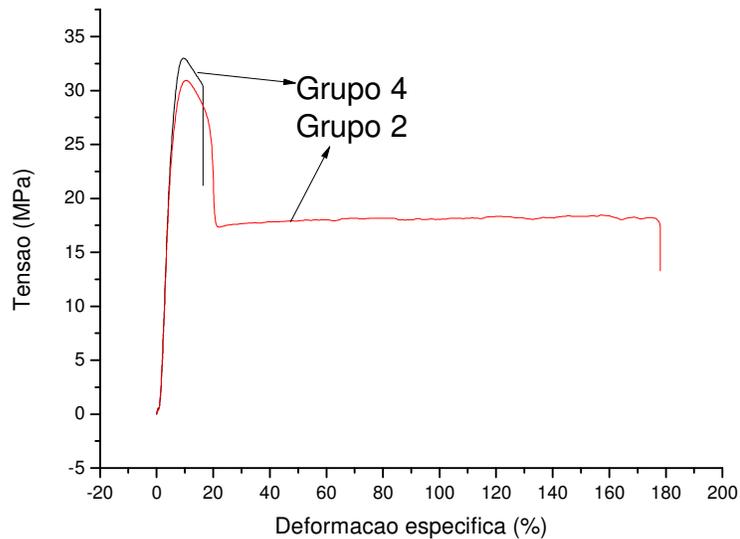


Figura 16: Curva de tensão x deformação específica característica dos CP dos grupos 2 e 4.

É importante mencionar, que a curva de tensão x deformação é praticamente idêntica na região inicial do alongamento (região de comportamento elástico) para os corpos de prova de todos os grupos. Havendo variações insignificantes nos módulos de Young. A tensão obtida na força máxima mostra variação um pouco mais acentuada, situação já descrita na literatura.^[22] No entanto, como mostrado, o alongamento máximo e o padrão de ruptura podem variar significativamente com as mudanças no processamento das amostras.

Para os grupos 5 e 6 foram observadas pequenas diferenças nos padrões de ruptura em diferentes ensaios. Para um primeiro lote de grupo de corpos de prova, observou-se um determinado padrão de ruptura, mostrado nas Figuras 17 e 19. Ao produzir outro lote, exatamente nas mesmas condições de processamento, porém armazenado por duas semanas, foi observada uma pequena variação no mecanismo de propagação da ruptura dos CP, mostrado nas Figuras 18 e 20.

Não se pode afirmar com precisão o motivo de ter havido discrepância nos resultados entre amostras preparadas nas mesmas condições. Entretanto, os ensaios registrados nas Figuras 18 e 20 foram realizados com duas semanas de intervalo entre a injeção dos CP e a análise mecânica dos mesmos, ao invés do tempo usual de uma semana mencionado anteriormente.

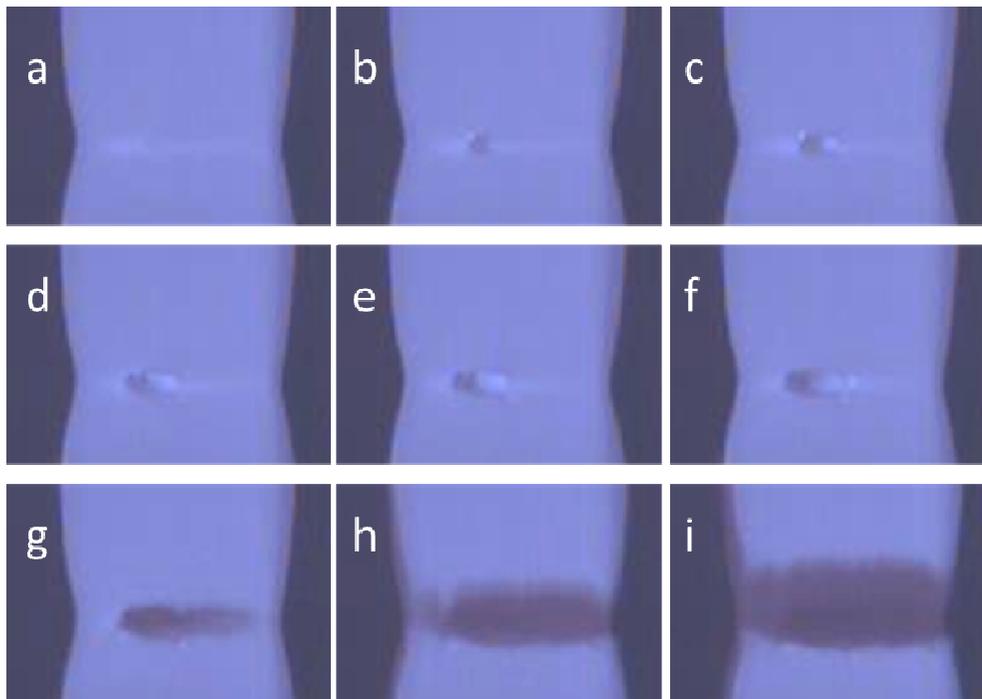


Figura 17: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 5 (80 °C, 25 s). 1) Padrão de ruptura obtido nos primeiros ensaios; Filmado a 18.000 fps. Imagens sequenciais separadas por 0,055 ms. 1ª imagem de fissura observada em (a).

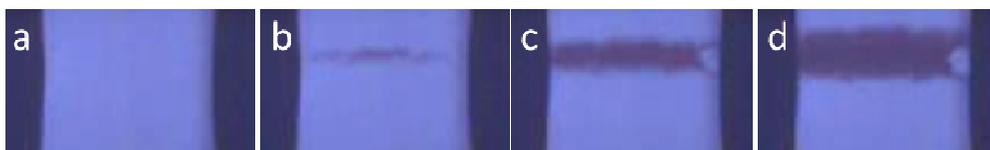


Figura 18: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 5 (80 °C, 25 s). Padrão de ruptura obtido no ensaio de replicata. CP armazenados por duas semanas; Filmado a 45.000 fps. Imagens sequenciais separadas por 0,022 ms. Tempo total estimado para o rompimento do CP de 0,06 ms. 1ª imagem de fissura observada em (b)

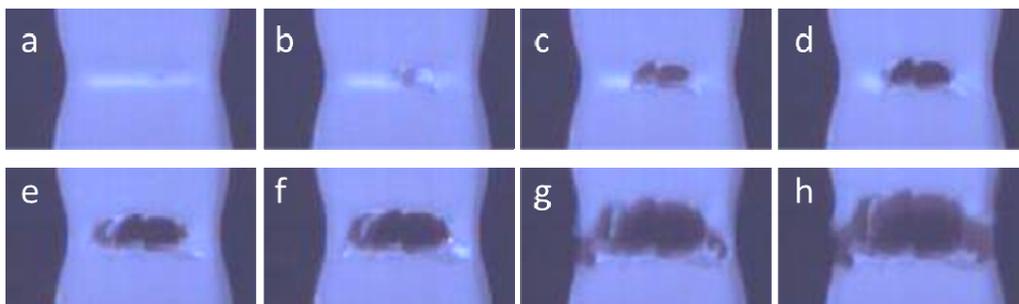


Figura 19: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 6 (80 °C, 55 s). Padrão de ruptura obtido nos primeiros ensaios; Filmado a 18.000 fps. Imagens não sequenciais separadas por 0,3 ms. Tempo total estimado para o rompimento do CP de 2,4 ms.

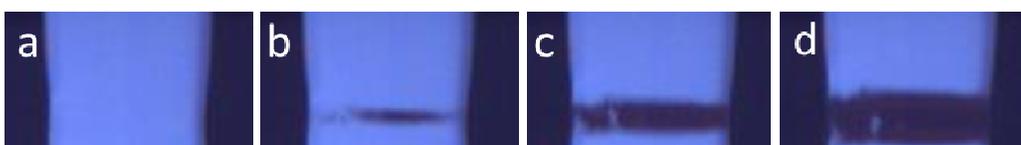


Figura 20: Imagens do rompimento do CP de iPP pertencente ao grupo 6 (80 °C, 55 s). Padrão de ruptura obtido no ensaio de replicata . CP armazenados por duas semanas; Filmado a 45.000 fps. Imagens sequenciais separadas por 0,022 ms. Tempo total estimado para o rompimento do CP de 0,06 ms. 1ª imagem de fissura observada em (b).

Nota-se uma grande diferença do padrão apresentado pelos grupos 5 e 6 com relação aos outros quatro grupos analisados. Além de haver uma grande diferença no padrão quando são deixados armazenados por apenas duas semanas. Creditamos esta mudança no padrão a certo grau de envelhecimento físico do IPP, pois nota-se um evidente enrijecimento do CP. No entanto, o número de parâmetros variáveis no procedimento de injeção, mesmo sendo mantidos aparentemente constantes, está sujeito a variações imprevistas na injetora e no molde, os quais não são detectados, e podem ter determinada influência sobre a solidificação da massa polimérica no molde.

Na Figura 21 estão representados os tempos médios de rompimento para os grupos 1, 4, 5 e 6 armazenados por uma semana. Os grupos 2 e 3 não

estão representados, pois como foi discutido anteriormente, seu padrão de ruptura não permite uma análise temporal adequada.

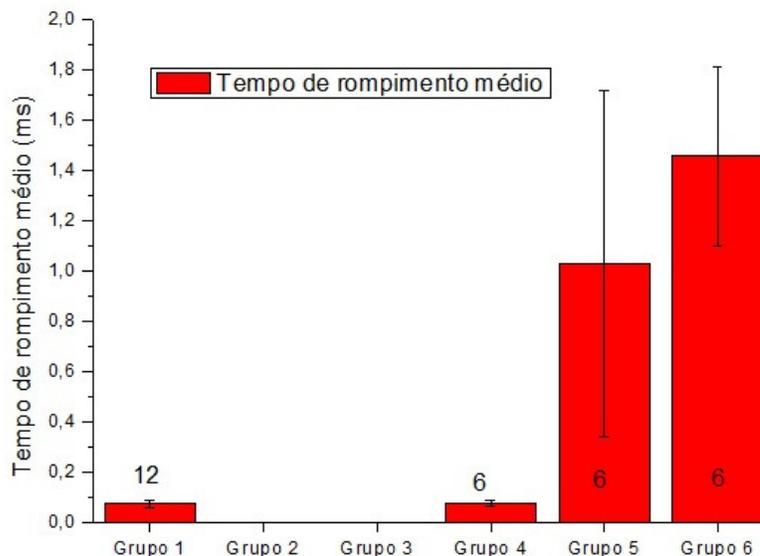


Figura 21: Diagrama mostrando os valores médios para o tempo de rompimento dos CP dos grupos 1, 4, 5 e 6.

Resumidamente, a partir das imagens obtidas com o auxílio da câmera de alta velocidade, podemos observar três padrões de ruptura para os corpos de prova de iPP em ensaios de tração.

O primeiro padrão se desenvolve sempre em alongamentos relativamente baixos (até 25%) com a formação mínima de pescoço, seguida formação e propagação muito rápida de uma fissura, normalmente com tempo total de rompimento entre 10^{-5} e 10^{-4} s. Este padrão é observado primordialmente nos CP dos grupos 1 e 4, onde variou-se TM (22 e 80 °C respectivamente) e CT foi mantido constante em 8 s. (Figuras 11 e 15)

Um segundo padrão de ruptura com excelente reprodutibilidade é obtido quando associamos a TM mais baixa (22 °C) com CT mais longos (25 e 55 s). Os grupos 2 e 3, quando submetidos aos ensaios de tração, responderam de forma bastante uniforme, com deformação específica (alongamento máximo)

normalmente superior a 150% devido à formação de pescoço e estiramento a frio. O processo de ruptura para este padrão se dá lentamente, a partir da alta orientação molecular induzida pela solicitação mecânica, levando à formação de fibrilas e o rompimento gradual dessas até a divisão completa do CP. Para este padrão não é possível medir o tempo de propagação de fratura (Figuras 13 e 14).

O terceiro padrão observado é o que apresenta maior variação de imagens observadas. Este padrão se refere a formação de pescoço no CP após o *yielding*, porém este pescoço é relativamente pequeno, localizado e uma ruptura logo se propaga em um formato elíptico. No entanto os valores de tempo total de rompimento podem variar em até duas ordens de grandeza. Este padrão é usualmente observado para os CP dos grupos 5 e 6, onde a TM é fixada em 80 °C e o CT é 25 e 55 s, respectivamente (Figuras 17 e 19).

3.2 Difração de Raios-X de iPP

Nas Figuras 22, 23 e 24 encontram-se os difratogramas para alguns grupos de corpos de prova de PP. Optou-se por comparar num mesmo difratograma dois grupos que foram submetidos ao mesmo CT, porém com TM diferentes.

As intensidades foram normalizadas com relação ao pico mais intenso. Os difratogramas estão de acordo com a literatura^[5] e mostram que há mistura das formas α e β do polipropileno (Atribuições se encontram na Figura 25).

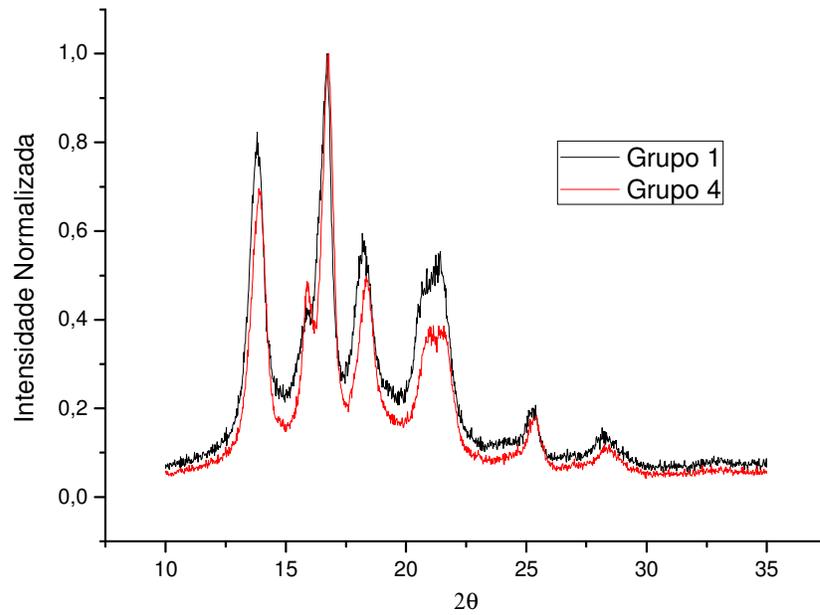


Figura 22: Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 1 e 4.
(CT = 8 s)

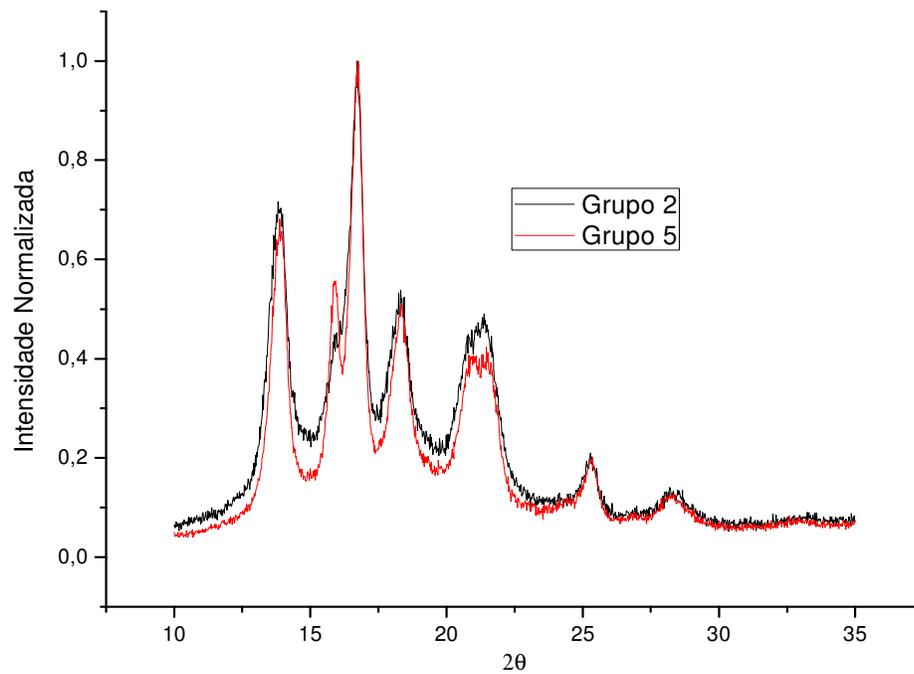


Figura 23: Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 2 e 5.
(CT = 25 s)

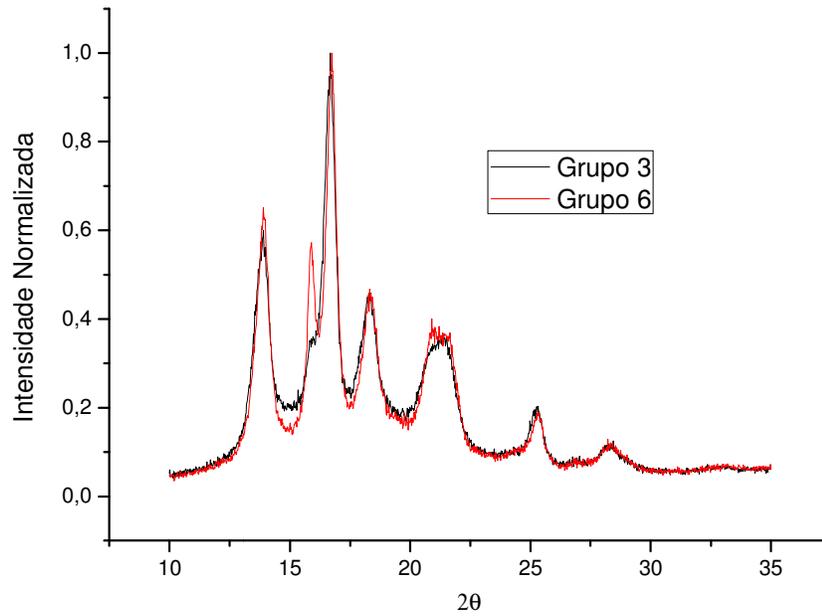


Figura 24: Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 2 e 5.
(CT = 55 s)

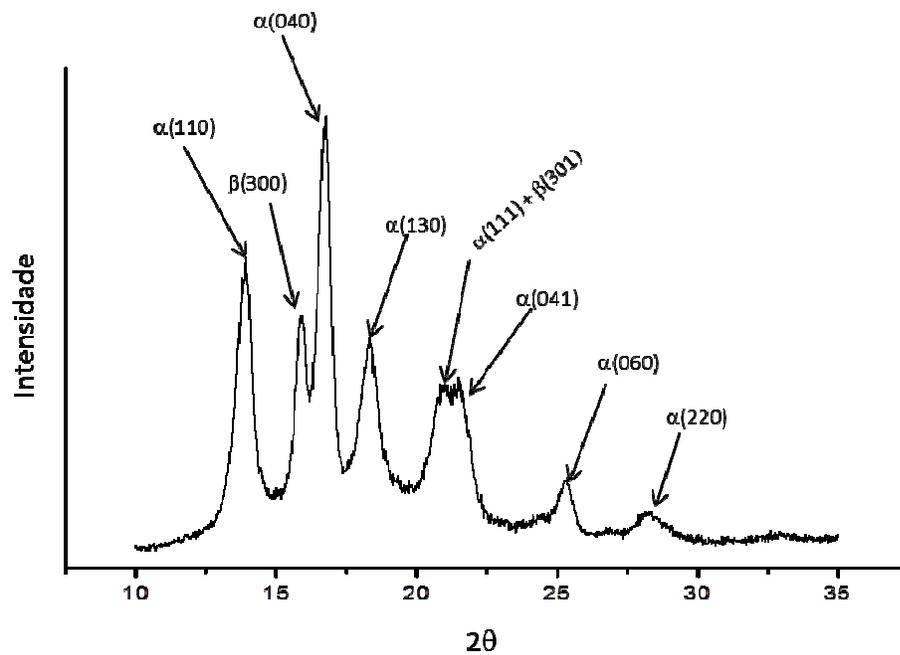


Figura 25: Atribuição dos índices de Müller para o difratograma de raios-X de iPP moldado por injeção.^[24]

Os planos descritos pelos índices de Müller (300) e (301) ($2\theta = 17^\circ$ e 21° respectivamente) são característicos da forma β do iPP. Nota-se que este plano de difração só possui relevância nos difratogramas cujos grupos tiveram a temperatura do molde ajustada em 80°C . Sabe-se que o β -iPP ocorre apenas como “defeito” na matriz polimérica, no entanto esse dado pode ser um indício de uma maneira razoavelmente simples de aumentar a razão α/β -iPP em objetos moldados por injeção. [58]

Foram calculados os graus de cristalinidade para os grupos a partir dos difratogramas, utilizando o método de Ruland [59] de acordo com a equação a seguir,

$$\%C = \frac{Ic}{Ia + KIc} \times 100\%$$

onde $\%C$ é o grau de cristalinidade a ser calculado, Ic é o resultado da integração dos picos cristalinos, Ia é o resultado da integração do halo amorfo e K é uma constante de proporcionalidade relativa a cada polímero. Para o iPP a constante K vale 0,98. Os resultados se encontram na Tabela 2:

Tabela 2: Grau de Cristalinidade calculado a partir do Método de Ruland

Grupo	Cristalinidade (%)
1	71
2	74
3	70
4	73
5	71
6	72

Foi observada uma variação muito pequena dentre os grupos. Sendo assim não podemos afirmar que o grau de cristalinidade total de cada amostra

é o fator principal para a alteração nos padrões de ruptura de PP. Nas duas comparações inferimos que os corpos de prova ejetados do molde com a temperatura mais alta tiveram maior tempo para resfriar à temperatura ambiente, e portanto proporcionar um crescimento diferenciado das estruturas lamelares.

Viana e cols.^[18,60] mostraram que há relação direta entre o aumento da temperatura do molde e o aumento do grau de cristalinidade no centro (*core*) do corpo de prova. Os autores também mostraram que um valor mais alto de tenacidade da fratura é obtido quando se tem um curto tempo de residência, e concluem que um alto grau de cristalinidade é favorável para maior tenacidade da fratura. No entanto estas informações são relativamente contrárias aos resultados obtidos neste trabalho.

Além dos difratogramas obtidos para o iPP sem sofrer deformação mecânica, fragmentos dos CP após o ensaio mecânico também foram analisados por DRX. Os difratogramas de raios-X da Figura 26 trazem a comparação entre o material antes e após o ensaio mecânico.

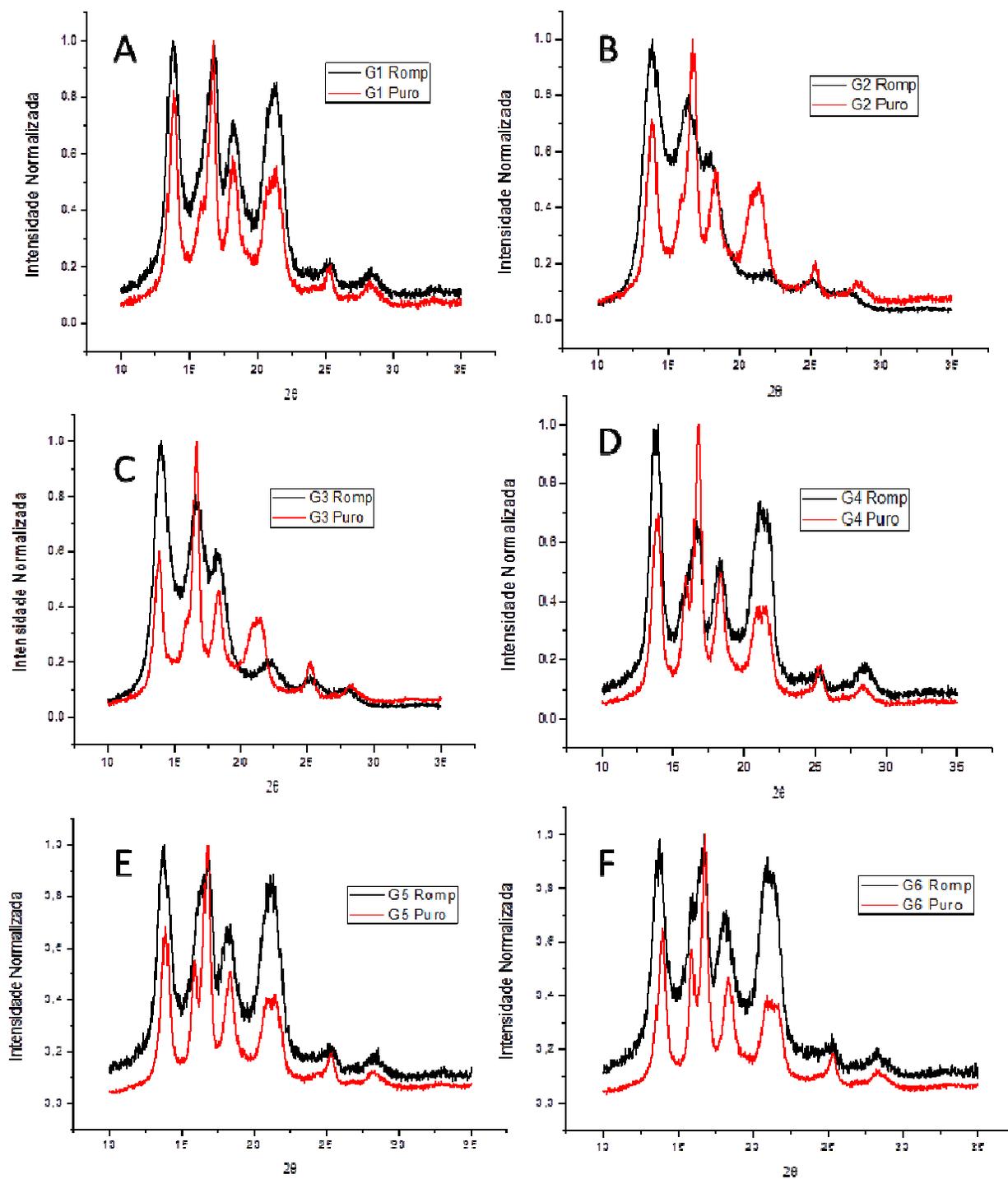


Figura 26: Difratoograma de Raios-X normalizado de fragmentos dos corpos de prova dos grupos 1 a 6, sem rompimento (curvas vermelhas) e após sofrer rompimento no ensaio de tração (curvas escuras).

Nota-se que os padrões de difração são alterados drasticamente à medida que estiramos o CP até o seu rompimento, mas ainda são mantidos

alguns picos característicos. Sabe-se que o plano cristalográfico (040) é normal ao plano (110), e por isso qualquer mudança na orientação do material irá acarretar em uma variação da razão entre as intensidades dos seus picos de reflexão.^[58, 61] Este efeito é observado em todas as amostras analisadas. É possível observar na Figura 26 que, enquanto a intensidade de reflexão referente à alguns planos aumenta com a deformação, a região onde 2θ está entre 20 e 22° ($\alpha(111) + \beta(301)$ e $\alpha(041)$) aumenta sua intensidade (Figura 26 A, D, E e F). Isto ocorre em deformações relativamente pequenas (até 25% do tamanho original do CP) e depois perde quase que completamente sua intensidade de difração para deformações maiores (Figuras 26 B e C). No caso das amostras analisadas, a deformação específica passou dos 150%. Observa-se, neste caso, que o estiramento orientado provoca uma deformação estrutural na amostra, visivelmente alargando alguns picos no difratograma, que pode ser atribuído a efeitos de redução das regiões cristalinas. A deformação induz diferentes efeitos associados a mecanismos tais como deslizamento e mistura de partes cristalinas com partes amorfas e cisalhamento interlamelar. Essas deformações podem causar fragmentação de lamelas em blocos cristalinos menores, levando a uma orientação das cadeias na direção do fluxo de injeção.^[58, 62]

3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela 3 mostra as temperaturas e entalpias de fusão medidas por DSC para os seis diferentes grupos. Apenas duas amostras de cada grupo foram analisadas, sendo uma amostra de iPP que não sofreu estiramento por ensaio de tração e outra amostra após o rompimento causado pelo ensaio mecânico.

Tabela 3: Temperaturas de fusão e entalpias de fusão medidas por DSC para os grupos 1 a 6, antes e após o rompimento do corpo de prova. (Sem replicata)

Grupos	T_f^1 (°C)	$\Delta_f H^1$ (J g ⁻¹)	T_f^2 (°C)	$\Delta_f H^2$ (J g ⁻¹)
1	168	103	169	100
2	169	99	168	118
3	169	100	169	112
4	170	99	170	102
5	169	96	170	104
6	169	103	169	100
Valor Médio	169 ± 1	$100,0 \pm 3$	169 ± 1	106 ± 8
Característica	Sem Rompimento		Após Rompimento	

As análises por DSC evidenciaram que não há grande variação no grau de cristalinidade total quando comparamos amostras provenientes de diferentes grupos, como é mostrado na Tabela 4:

Tabela 4: Grau de cristalinidade calculado para os diferentes grupos a partir das entalpias de fusão.

Grupos	Grau de Cristalinidade (%)	
1	62	60
2	60	72
3	61	68
4	60	62
5	58	63
6	62	61
Valor Médio	61 ± 1	64 ± 5
Característica	Sem Rompimento	Após Rompimento

Nota-se que o valor calculado para o grau de cristalinidade das amostras é menor do que o calculado a partir das análises por difração de raios-X. De

acordo com Samios *et al.*^[63], a técnica de DSC afeta o estado de não-equilíbrio do material polimérico devido ao aquecimento da amostra, processo intrínseco à técnica. Esse fato pode levar a conclusões equivocadas sobre a cristalinidade do material, e a técnica de DRX pode ser mais confiável para estes resultados. Como foi observado na seção 3.3, os difratogramas obtidos para o iPP após o ensaio mecânico demonstraram haver grandes modificações na macroestrutura do material, com relativa “amorfização” de parte da fração cristalina, fato que não é evidenciado nos resultados de DSC mostrados aqui.

3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas com a técnica de MEV nos ajudam a compreender os diferentes mecanismos de ruptura dos grupos avaliados observados através das imagens de alta velocidade. A Figura 27, a seguir, mostra a superfície de fratura de um CP do grupo 1.

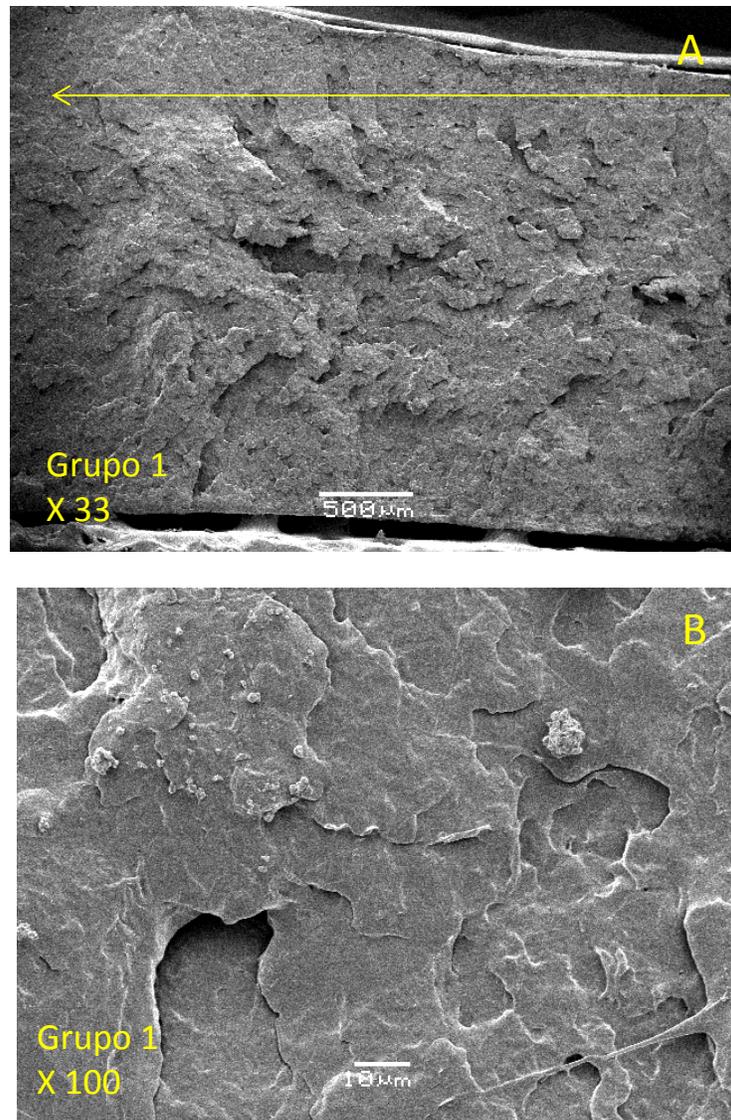


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 1; A seta indica a direção de propagação da ruptura. A) Ampliação de 33 x e B) Ampliação de 100 x.

A Figura 27 (A) mostra praticamente toda a superfície da fratura de um CP do grupo 1 coletada para análise por MEV. Na Figura 27 (A), com aumento de 33 vezes, pode-se observar a presença de *crazes* por toda a extensão da superfície. A micrografia mostra que a fratura é relativamente uniforme, indiciando que pode ter ocorrido cristalização também com relativa uniformidade por todo o material. Também é visível a ausência de uma direção preferencial de estiramento. A Figura 27 (B) exhibe com maior

detalhamento as características descritas anteriormente para a ruptura do CP de iPP do grupo 1.

Para os fragmentos retirados dos grupos 2 e 3, rompidos após longo estiramento a frio, observa-se claramente um alto nível de orientação molecular provocada pelo choque térmico do molde (camada *skin*), quanto pela sollicitação mecânica aplicada no ensaio de tração. As Figuras 28 e 29 mostram esse comportamento.

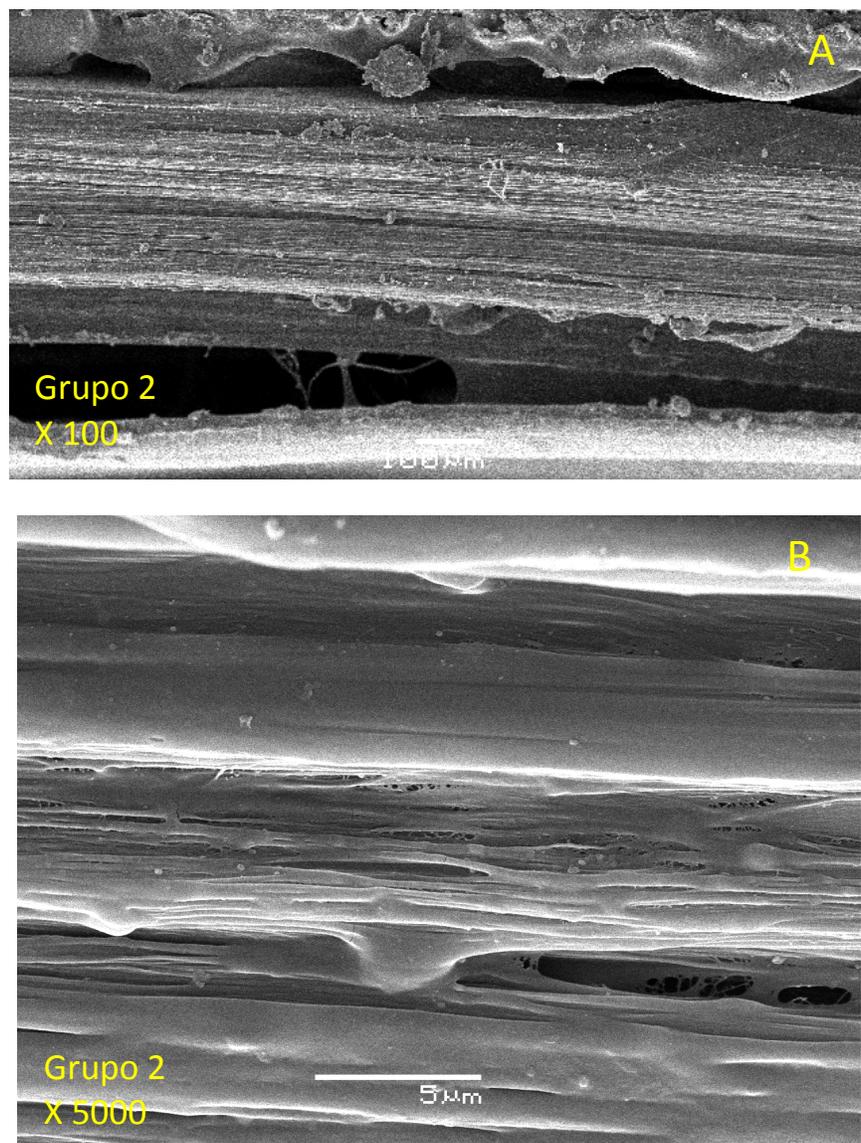


Figura 28: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 2. A) Ampliação de 100 x e B) Ampliação de 5000 x.

Na Figura 28 B, é observada a presença fibrilas no interior dos crazes formados pelo estiramento, semelhante ao modelo apresentado na Figura 7.

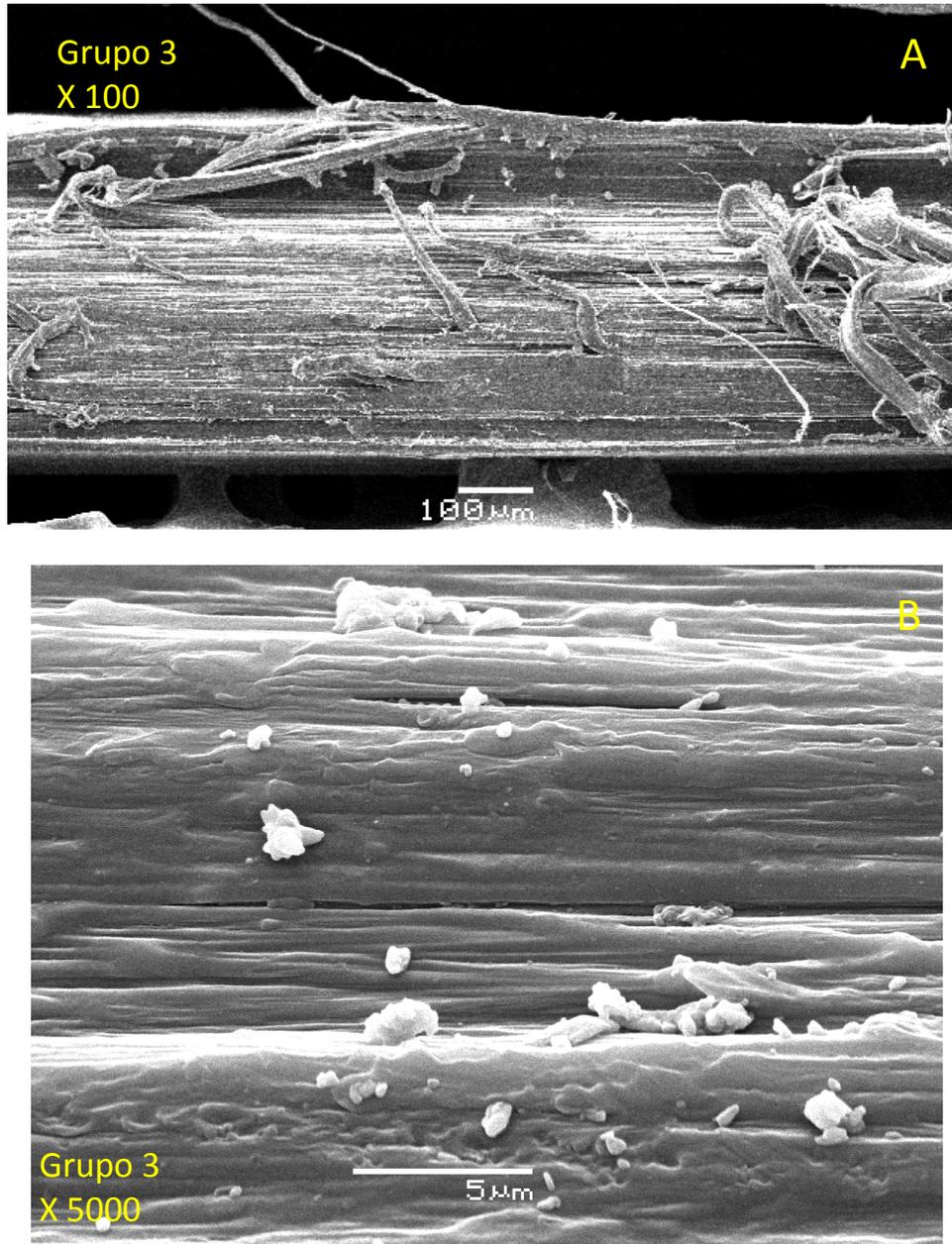


Figura 29: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 3. A) Ampliação de 100 x e B) Ampliação de 5000 x.

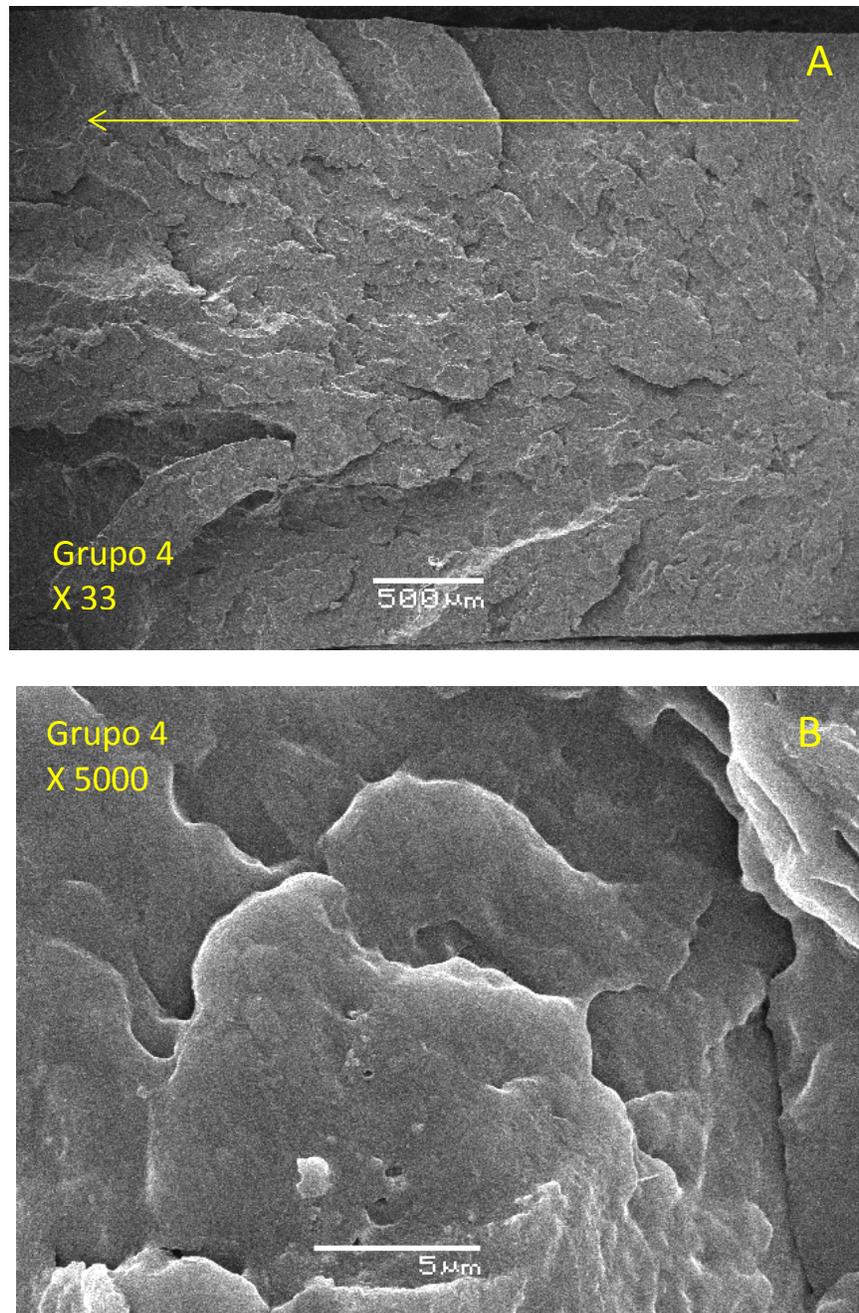


Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 4; A seta indica a direção de propagação da ruptura. A) Ampliação de 33 x e B) Ampliação de 5000 x.

As micrografias apresentadas para a fratura do CP do grupo 4 mostram um comportamento bastante semelhante com a amostra do grupo 1. Fato também notado nas imagens do instante de ruptura obtidas através da câmera de alta velocidade (Figuras 11 e 14 para os grupos 1 e 4, respectivamente). Na

Figura 30 B, é possível observar com clareza a morfologia esferulítica formada no processo de cristalização. Nota-se uma relativa uniformidade na textura presente por toda a extensão da fratura analisada, o que pode indicar que o crescimento dos esferulitos se deu uniformemente. Na literatura consultada ^[22], o autor relata a observação de esferulitos de tamanho médio de 10 μm para injeção de iPP em molde com parâmetros semelhantes aos usados neste trabalho. Samios *et al.* também relatam a formação esferulítica do iPP em imagens obtidas por MEV.^[61] Em seu trabalho, Wright e cols^[22] afirmam que, para condições como esta, ocorre alta densidade de nucleação, levando a formação de esferulitos pequenos. Isto é devido provavelmente à retenção de “memória cristalina localizada” na massa fundida do polímero, por este ser injetado a uma temperatura não muito maior que sua temperatura de fusão. A seguir, se encontra a micrografia da superfície rompida do CP pertencente ao grupo 5.

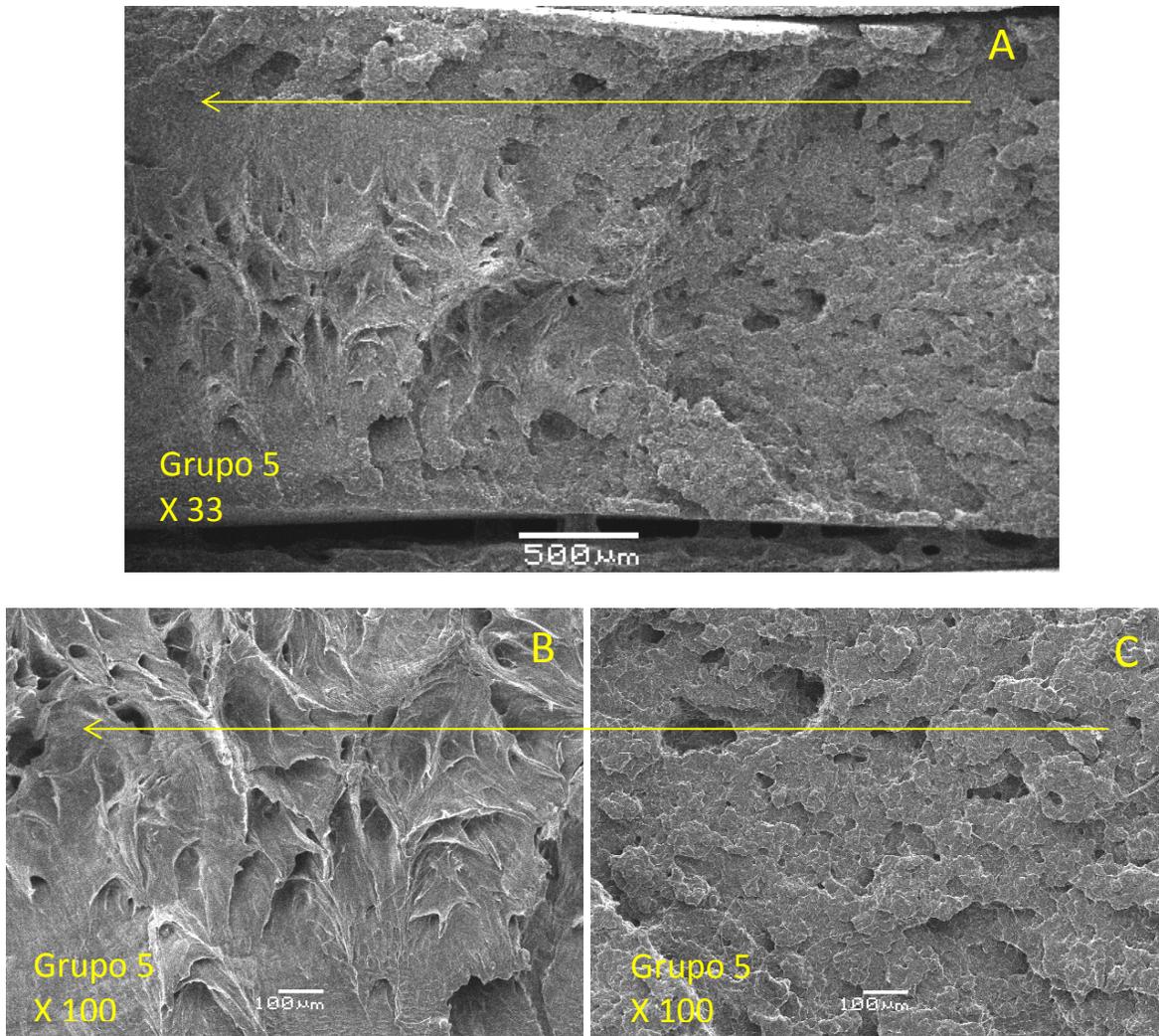


Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 5; As setas indicam a direção de propagação da ruptura. A) Ampliação de 33 x; B) e C) Ampliação de 100 x

As micrografias apresentadas Figura 31, relativas ao rompimento de um CP do grupo 5, mostram claramente duas regiões do corpo de prova com características bem distintas de ruptura. As Figuras 31(B) e (C) mostram as regiões *skin* e *core*, respectivamente, formadas no processo de injeção. Na região mais central do CP (Figura 31 (C)), é observada uma textura bastante semelhante à apresentada nos CP dos grupos 1 e 4, evidenciando o gradiente de temperatura formado, e o conseqüente crescimento diferenciado dos cristais nesta região. Na parte mais externa do CP (Figura 31 (B)), nota-se o aparecimento de macroregiões que demonstram terem sido induzidas a um

certo direcionamento, isto é, estiramento na direção da sollicitação mecânica, evidenciado pela presença de “pontas” na direção normal ao plano da superfície. Um comportamento semelhante da ruptura de CP de iPP foi observado por Dasari et al.^[64]

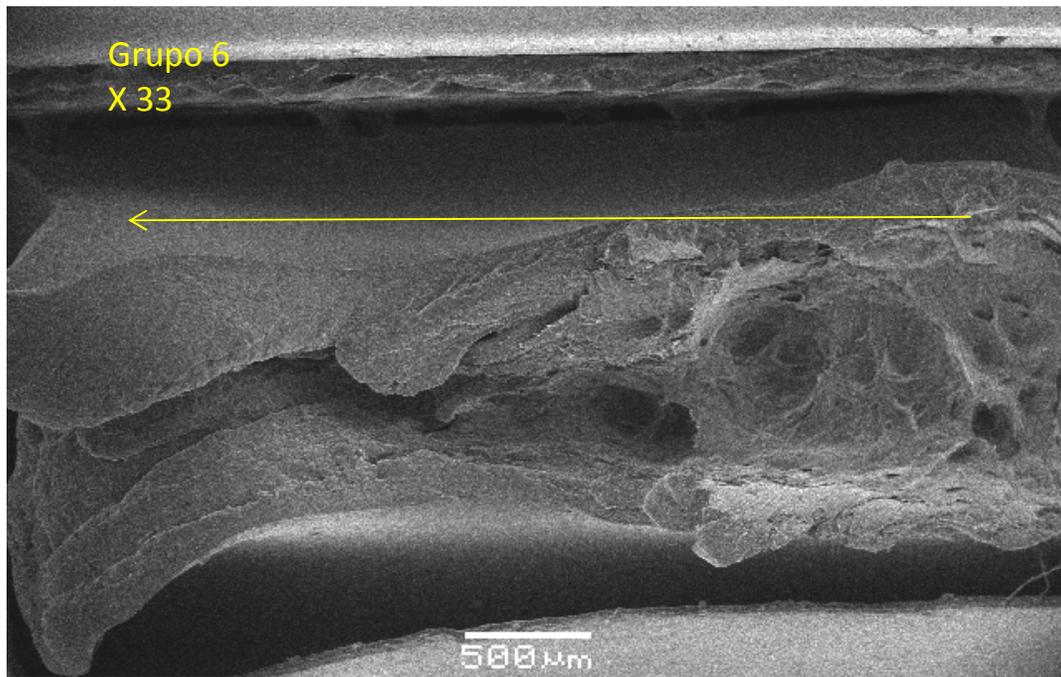


Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de ruptura de um CP do grupo 6; A seta indica a direção de propagação da ruptura. Ampliação de 33 x.

As micrografias da amostra pertencente ao grupo 6 também evidenciaram a formação da estrutura *skin-core* através do corpo de prova, demonstrando acentuada diferenciação na propagação da fissura à medida que passamos do centro do CP (início da ruptura) para a extremidade (ruptura completa). Na parte mais à direita do CP mostrado na Figura 32, nota-se um orifício que aparenta não apresentar ordenação a longas distâncias, enquanto que a parte mais à esquerda da figura demonstra que houve direcionamento induzido pelo estiramento nesta região, que antes do rompimento, já possuía maior grau de orientação molecular.

No CP do grupo 6 analisado por MEV também foram encontradas diversas estruturas diferentes, dependendo do ponto da superfície analisado. As micrografias apresentadas nas Figuras 33 (A), (B) e (C) apresentam estas diferentes estruturas formadas no processo de rompimento do CP.

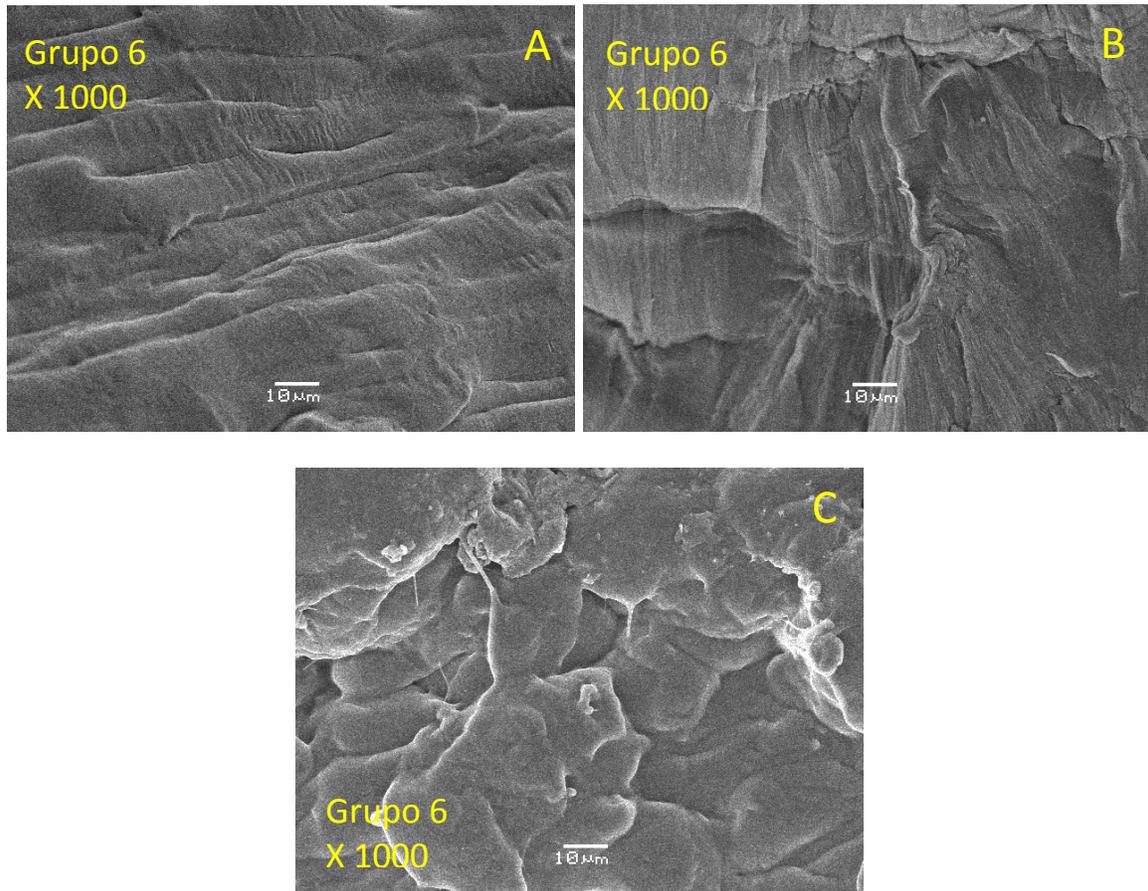


Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura de diferentes pontos da superfície de ruptura de um CP do grupo 6; (A), (B) e (C), ampliação de 1000x

Essas diferentes estruturas observadas por MEV podem estar relacionadas aos diferentes mecanismos de distorção e quebra esferulítica citados na seção 3.2, e obviamente estão relacionadas à estrutura skin-core formada na solidificação do CP.

3.5 Envelhecimento Físico do iPP

O envelhecimento físico do material resulta no enrijecimento do corpo de prova, devido ao rearranjo das macromoléculas, pois mesmo em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, existe mobilidade molecular. Segundo Struik^[44-47], acima da temperatura de transição vítrea (T_g), parte da fase amorfa dos materiais semicristalinos ainda está na fase vítrea. Portanto, para tais materiais - como o iPP - o envelhecimento físico irá ocorrer, diferentemente dos materiais puramente amorfos. No estudo da ruptura dos CP de polipropileno, o envelhecimento fez com que os padrões de rompimento dos vários grupos ficassem mais parecidos. Como descrito na literatura^[43], com o envelhecimento ocorre diminuição do alongamento máximo médio dos corpos de prova. Esta diminuição fica bastante clara ao compararmos as imagens do momento de ruptura dos CP pertencentes aos grupos 2 e 3, que apresentaram o maior alongamento nos ensaios realizados uma semana após sua produção.

De acordo com Steenbakkers e cols.^[41], o enrijecimento ocasionado ao material devido envelhecimento físico é observado devido ao rearranjo molecular na região que ele denomina amorfa-rígida, pois se situa na interface entre as regiões cristalinas (rígidas) e as regiões amorfas ('macias'), ou seja, não possui a mesma mobilidade de uma cadeia no interior de uma fase amorfa pura, pois está ligada de alguma forma a um núcleo cristalino rígido. A ocorrência da relaxação e rearranjo das cadeias levando ao estado de equilíbrio nessas regiões faz crescer as estruturas cristalinas e em consequência, aumentar levemente a porcentagem de cristalinidade. No entanto, Struik discorda desta abordagem em relação ao envelhecimento físico, alegando que somente o pequeno aumento da cristalinidade provocado

pelo envelhecimento físico não é capaz de alterar as propriedades físicas e térmicas do iPP.

As Figuras a seguir (Figuras 34-39), mostram como foi alterado o mecanismo de ruptura dos CP de IPP após 12 semanas de envelhecimento físico.

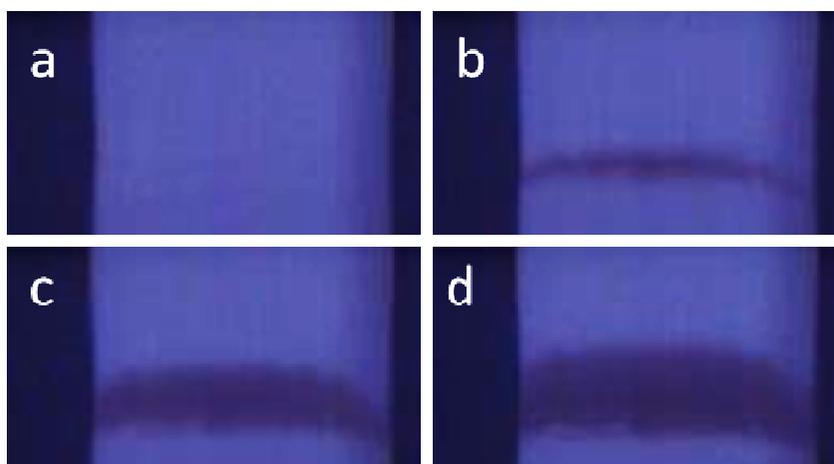


Figura 34: Imagens do rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 1; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo total estimado para rompimento de 0,011 ms.

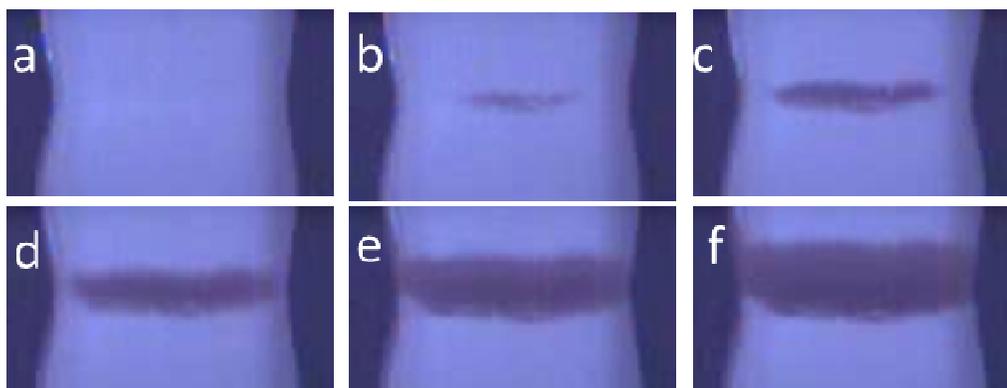


Figura 35: Imagens do rompimento do corpo de prova de PP pertencente ao grupo 2; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo total estimado para rompimento de 0,011 ms.

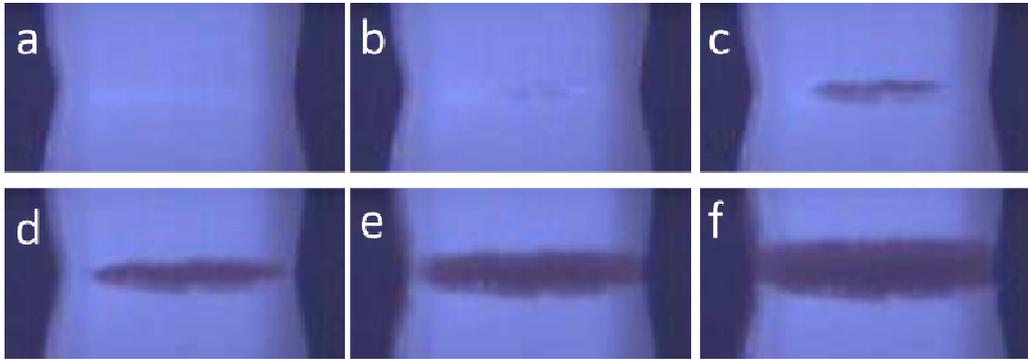


Figura 36: Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 3; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo total estimado para rompimento de 0,011 ms

As Figuras 35 e 36 mostram que o padrão de ruptura foi completamente alterado em relação aos CP armazenados por apenas uma semana, passando de um padrão de material tipicamente dúctil para o tipo de rompimento observado em materiais relativamente mais frágeis. Os termos dúctil e frágil, foram aqui utilizados para descrever as respostas dos materiais no instante da ruptura, uma vez que, como anteriormente mencionado, as curvas de tensão x deformação, que definem a tenacidade do material, são muito parecidas. As 35 e 36 também mostram que os padrões para os grupo 2 e 3 são praticamente idênticos. Como é possível observar, comparando essas imagens com as Figuras 15, 17 e 19, este padrão se aproxima daquele apresentado pelos grupos 4, 5 e 6 (temperatura do molde = 80 °C) envelhecidos por uma semana.

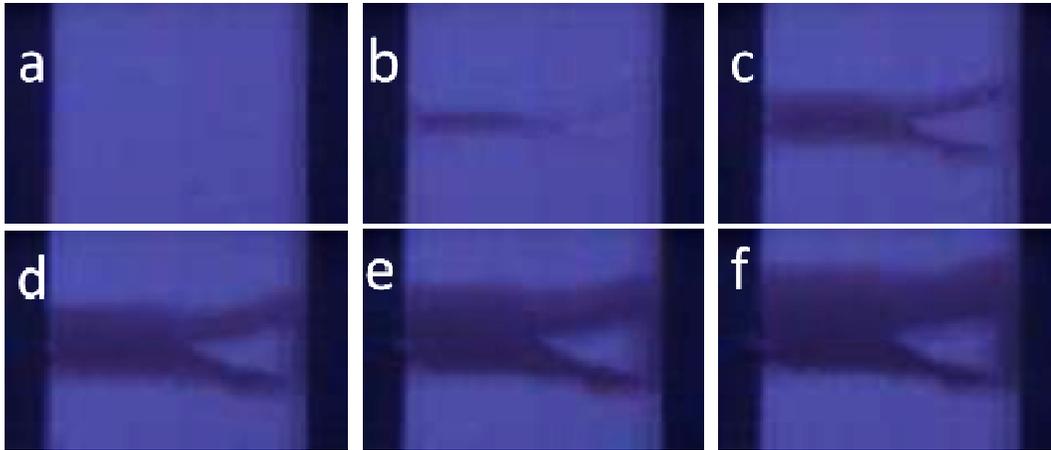


Figura 37: Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 4; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. Tempo total estimado para rompimento de 0,011 ms

Nas Figuras 37, 38 e 39, é possível notar que a ruptura dos CP provoca a projeção de vários fragmentos do material. Isto se deve ao enrijecimento, em decorrência do envelhecimento físico. Este comportamento foi observado em todas as amostras de PP dos grupos 4 e 5 envelhecidas por 12 semanas. É importante ressaltar que a formação de pescoço no CP, embora presente, é mínima, ou seja, a ruptura do CP ocorre antes que possa haver deformações substanciais no material, ratificando o enrijecimento sofrido pelos CP durante o envelhecimento.

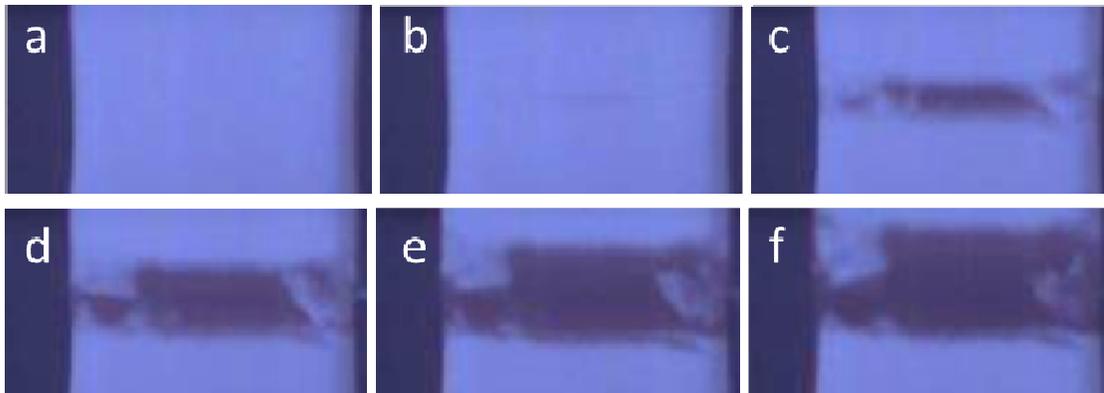


Figura 38: Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 5; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. 1ª fissura observada em (b).

Tempo total estimado para rompimento de 0,09 ms

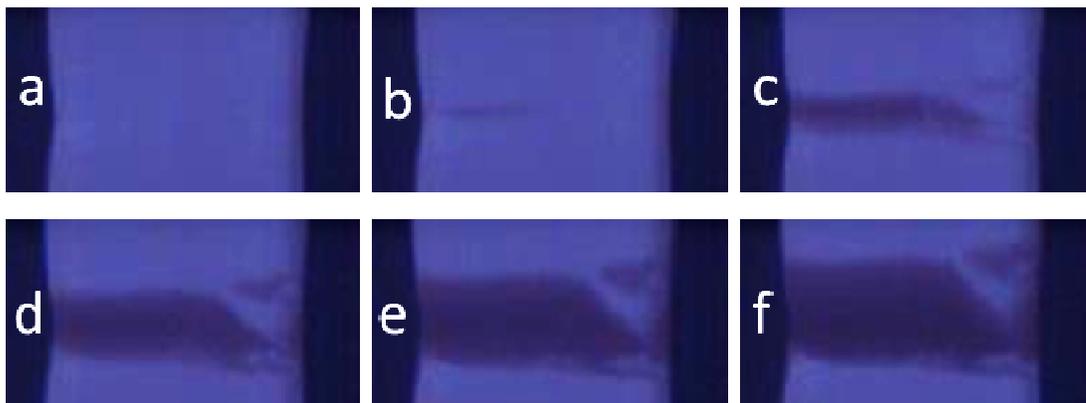


Figura 39: Imagens do rompimento do CP de polipropileno pertencente ao grupo 6; Armazenado por 12 semanas. Imagens sequenciais separadas por 0,0022 ms; Filmado a 45.000 fps. 1ª fissura observada em (b).

Tempo total estimado para rompimento de 0,09 ms

Um ponto a ser notado é que, independentemente se o CP foi envelhecido ou não, a propagação das fraturas se dá sempre aproximadamente a partir do centro do corpo de prova (com relação à sua largura) em direção às laterais. Mesmo nos corpos de prova dos grupos 2 e 3, onde o grande alongamento dificulta uma análise mais criteriosa, é evidente que a ruptura se inicia próxima ao centro do CP. Isto pode, tanto identificar que há uma determinada concentração da tensão transmitida pelo equipamento à amostra, ou seja, a tensão aplicada não é uniforme, como também pode exemplificar a

estrutura *skin-core* relatada na literatura, onde o *core* do corpo de prova possui um grau de cristalinidade maior do que a camada *skin* do mesmo. Esta maior cristalinidade, como já discutido anteriormente, torna mais rígido o interior do CP, tornando aquela região mais frágil, isto é, mais susceptível à propagação de uma trinca.

Na Figura 40 estão representados os tempos médios de rompimento para cada um dos grupos de CP após passarem pelo processo de envelhecimento físico.

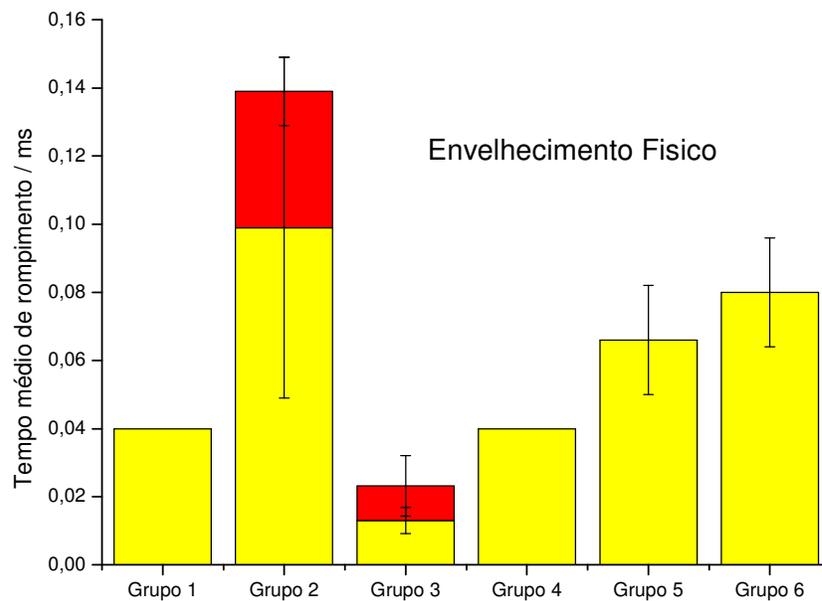


Figura 40: Diagrama mostrando os valores médios para o tempo de rompimento dos CP dos seis diferentes grupos após o envelhecimento físico. Para os grupos 2 e 3 são observados dois valores médios relacionados aos modos de propagação das fissuras

Capítulo 4 - Conclusões

Conclusões

Foi implementado com sucesso o método de análise de padrões de ruptura em ensaios de tração de corpos de prova de polipropileno, obtidos por moldagem por injeção, através de imagens obtidas com câmera de alta velocidade. Este método se mostrou eficiente para observar com precisão as diferenças nos padrões de ruptura que podem ocorrer em ensaios mecânicos realizados com um mesmo material.

Foram observados três padrões de ruptura distintos, diretamente relacionados com as variações nos parâmetros de moldagem por injeção - *temperatura do molde e tempo de residência no molde*.

O armazenamento dos corpos de prova durante 12 semanas, em ambiente com temperatura e umidade controlados, causou mudanças nos padrões de ruptura para cada um dos seis grupos de CP analisados. Essas variações foram observadas através das imagens em alta velocidade e estão relacionadas com o enrijecimento do material provocado pelo envelhecimento físico. De forma geral, os tempos médios de ruptura diminuíram em relação às amostras armazenadas por somente uma semana.

Análises por DRX e DSC não mostraram haver relação do padrão de ruptura observado com o grau de cristalinidade da amostra, tanto para os CP armazenados por uma semana, como aqueles armazenados por 12 semanas.

As mudanças nos padrões de ruptura foram possivelmente causadas pelas diferenças nas taxas de nucleação e crescimento esferulítico na cristalização, bem como nas dimensões da estrutura *skin-core* do corpo de prova. Essas variações são evidenciadas pelas micrografias obtidas por MEV, que mostraram grandes diferenças entre as superfícies de fratura dos seis diferentes grupos.

Estes resultados são fortes evidências para demonstrar que todo artefato de iPP injetado em molde sofrerá alterações no seu comportamento mecânico de ruptura durante o seu tempo de uso. Some-se a isso outros efeitos de degradação comuns que podem ocorrer em função das condições de temperatura e exposição à luz.^[65,66]

Capítulo 5 – Referências

Cap. 5 – Referências

- 1- Página eletrônica da Associação Brasileira das Indústrias do Plástico, www.abiplast.org.br, PERFIL 2010 - Acessado em 10/07/2011.
- 2- Página eletrônica da Braskem, na seção Fichas Técnicas: Material PP Homopolímero H-301, acessado em 20/06/2011
- 3- Canevarolo Jr., S.V. – *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo; Editora Artliber – 2002
- 4- Bower, D. I. – *An Introduction to Polymer Physics*, Edinburgh, UK, Cambridge University Press, 2002.
- 5- Moore, E. P. – *Polypropylene Handbook*; Hansen Publishers, New York, 1996, 135-168
- 6- Sperling, L. H. – *Introduction do Physical Polymer Science* (4th Ed.); Bethlehem, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- 7- Mano, E. B. - *Introdução a polímeros*. 2ª Edição – São Paulo; Ed. Blüchner – 1999.
- 8- Mainrich, S. – *Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes*. São Paulo; Editora Artliber – 2005
- 9- Kalay, G., Bevis, M. J., Processing and physical properties relationships in injection molded isotactic polypropylene. 2. Morphology and Crystallinity – *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 35, 265-291, 1997.
- 10- Samios, D., Shinichi, T., Denardin, E. L. G. - Investigation of the large plastic deformation of iPP induced by plane-strain compression: Stress-strain behaviour and thermo-mechanical properties; *International Journal of Plasticity*, 20, 1924-1942, 2006.
- 11- Viana, J.C., Cunha, A.M., Billon, N. - The effect of skin thickness and spherulite size on the mechanical properties of injection mouldings; *Journal of Materials Science*, 36, 4411-4418, 2001.
- 12- Página eletrônica do *Instituto nacional de prevenção aos acidentes em máquinas e equipamentos (INPAME)*, www.inpame.org.br, acessado em 20/06/2011.
- 13- Tadmor, Z.; Broyer, E., Gutfinger, C. - A theoretical model for the cavity filling process in injection molding; *Transactions of the Society of Rheology*, 19:3, 423-444, 1975.
- 14- Poussin, L., Bertin, Y. A., Parisot, J., Brassy, C., Influence of thermal treatment on the structure of an isotactic polypropylene, *Polymer*, 39, 4261-4265, 1998.

- 15- Viana, J. C., Billon, N., Cunha, A. M. - The Thermomechanical Environment and the Mechanical Properties of Injection Moldings, *Polymer Engineering and Science*, 44:8, 1522-1533, 2004.
- 16- Cermák, R., Obadal, M., Ponížil, P., Polásková, M., Stoklasa, K., Hecková, J. - Injection Molded α - e β -polypropylenes: II. Tensile Properties versus Processing Parameters. *European Polymer Journal*, 42, 2185-2191, 2006.
- 17- Mykhaylyk, O. O., Chambom, P., Impradice, C., Fairclough, J. P. A., Terrill, N. J., Ryan, A. J. - Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers; *Macromolecules*, 43, 2389-2405, 2010.
- 18- Viana, J. C. – Structural Interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers, *Polymer*, 46, 11773-11785, 2005.
- 19- Viana, J. C. – Development of the Skin Layer in Injection Moulding: Phenomenological Model, *Polymer*, 45, 993-1005, 2004.
- 20- Página eletrônica www.mardre.com, associada à University of Bayreuth, Department of Macromolecular Chemistry, Bayreuth, Alemanha. Acessado em 01/07/2011.
- 21- Zhou, Q., Liu, F., Guo, C. Fu, Q., Shen, K., Zhang, J., Shish-Kebab-like cyllindrulite structures resulted from periodical shear-induced crystallization of polypropylene, *Polymer*, 51, 2970-2978, 2011.
- 22- Wright, D. G. M., Dunk, R., Bouvart, D., Autran, M., The effect of crystallinity on the properties of injection moulded polypropylene and polyacetal, *Polymer*, 29, 793-796, 1988.
- 23- Brückner, S., Meille, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B., Polymorphism in isotactic polypropylene, *Progress in Polymer Science*, 16, 361-404, 1991.
- 24- Kalay, G., Allan, P., Bevis, M. J. γ -Phase in injection moulded isotactic polypropylene, *Polymer*, 35, 2480-2482, 1994.
- 25- Boyanova, M., Calleja, F. B. J., Farikov, S., New aspects of the β – α transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by microindentation hardness, *Journal of Materials Science*, 41, 5504-5509, 2006.
- 26- Zeng, A., Zheng, Y., Qiu, S., Guo, Y., Li, B., Mechanical properties and crystallization behaviour of polypropylene with cyclodextrin derivative as β -nucleating agent, *Colloid Polymer Science*, 289, 1157-1166, 2011.
- 27- Wei, Z., Zhang, W., Chen, G., Liang, J., Yang, S., Wang, P., Liu, L., Crystallization and melting behaviour of isotactic polypropylene

- nucleated with individual and compound nucleating agents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102, 775-783, 2010.
- 28- Hunt, B. J., James, M. I. - *Polymer Characterization*, Blackie Academic; London – UK, 277, 1992.
 - 29- Ebewele, R. O. – *Polymer Science and Technology*, CRC Press, London – UK, Cap. 13.
 - 30- Griffith, A. A. – The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Series A, 163-198, 1922.
 - 31- Narisawa, I., - *Crazing and Shearing in Polypropylene em Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999.
 - 32- Atkins, A. G., Mai, Y-W. – *Elastic and Plastic Fracture*, John Wiley & Sons, Inc., 44, New York, USA, 1988.
 - 33- Santarelli, E., Frontini, P., The effects of specimen size and testing conditions on fracture toughness evaluation of polypropylene homopolymer, *Polymer Engineering and Science*, 41:10, 1803-1814, 2001.
 - 34- Way, J. L., Atkinson, J. R., Nutting, J. The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene, *Journal of Materials Science* 9:2, 293, 1974.
 - 35- Ouederni, M., Phillips, P. J., Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 33, 1313-1322.
 - 36- Groenewoud, W. M. – *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, Hertogenbosch, The Netherlands, 26-36, 2001.
 - 37- Hutchinson, J. M., Kriesten, U., Physical aging and enthalpy relaxation in polypropylene, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-174, 592-596, 1994.
 - 38- Fiebig, J., Gahleitner, M., Paulik, C., Wolfschwenger, J., Ageing of polypropylene: Processes and Consequences, *Polymer Testing*, 18, 257-266, 1999.
 - 39- Struik, L.C.E – *Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials*, *Polymer Engineering and Science*, 17 (3), 165-173 John Wiley and Sons, Amsterdam, The Netherlands, 1977.
 - 40- Hay, J.N. The physical ageing of amorphous and crystalline polymers, *Pure & Applied Chemistry*, 67, 11, 1855-1858, 1995.
 - 41- Hedesiu, C., Demco, D.E., Kleppinger, R., Poel, G.V., Remerie, K., Litvinov, V.M., Blumich, B., Steenbakkers, R., Aging effects on the

- phase composition and chain mobility of isotactic poly(propylene), *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 847, 2008.
- 42- Gahleitner, M., Fiebig, J., Wolfschwenger, J., Dreiling, G., Paulik, C., Post-crystallization and physical ageing of polypropylene: material and processing effects, *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, B41, 833-849, 2002.
 - 43- Schwab, S.D. e Levy, R. L. *Free-Volume-Dependent Fluorescence Probes of Physical Aging in Polymers*, in *Polymer Characterization*, (Craver e Provder, eds), Washington DC, US, 398, 1990.
 - 44- Struik, L. C. E., The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1. *Polymer*, 28, 1521, 1987.
 - 45- Struik, L. C. E., The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 2. *Polymer*, 28, 1532, 1987.
 - 46- Struik, L. C. E., Mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 3. Prediction of long term creep from short time tests, *Polymer*, 30, 799, 1989.
 - 47- Struik, L. C. E., Mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 4, *Polymer*, 30, 815, 1989.
 - 48- Gdoutos. E.E. *Fracture Mechanics – An Introduction*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 251,1993.
 - 49- Arakawa, K., Mada T., Unsteady Dynamic Crack Propagation in a Brittle Polymer, *Experimental Mechanics*, 47, 609, 2007.
 - 50- Arakawa K., Mada T., Takahashi K., Correlations among dynamic stress intensity factor, crack velocity and acceleration in brittle fracture *International Journal of Fracture*, 105, 311, 2000
 - 51- Shinyoung, K.; Young, W. J.; Yang-il, H.; Wan-Jin, L.; Wan, B.I; *A Test Method to Measure the Fatigue Crack Growth Rate of Rubbery Materials - Polymer Testing* 2006, 25, 347
 - 52- Yao, X. F., Xu, W., Arakawa, K., Takahashi, K., Mada, T., Dynamic optical visualization on the interaction between propagating crack and stationary crack, *Optics in Laser and Engineering*, 43, 195-207, 2005.
 - 53- Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K. – *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer. Sendai – Japan, 2011.
 - 54- Alexander, L. E. – *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1969.
 - 55- Campbell, D., Pethrick R.A., J.R. White, *Polymer Characterization, Physical Thecniques*, 194, 2nd Ed., Stanley Thornes Publishing, UK, 2000.

- 56- Cheng, Z. D. C., - *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 3, Applications to Polymers and Plastics*, Gallagher, P. (Ed.), Elsevier, Ohio, USA, 1-46, 2002.
- 57- Brancalion, M. L., Dissertação de Mestrado “*Avaliação de Aspectos Configuracionais e Analíticos da Técnica TSFFAAS*”, disponível na Biblioteca do Instituto de Química da Unicamp. Págs. 16-17.
- 58- Machado, G., Denardin, E.L.G., Kinast, E.J., Gonçalves, M. C., de Luca, M. A., Teixeira, S. R., Samios, D., Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-Ray diffraction and transmission electron microscopy, *European Polymer Journal*, 41, 129-138, 2005.
- 59- Baumhardt Neto, R. *Raios-X em Técnicas de Caracterização de polímeros*, Sebastião V. Canevarolo Jr. (Editor), Ed. ArtLiber, São Paulo, 41, 2004.
- 60- De Micco, S.; Frontini P. M.; Viana J. C. *Fracture Behaviour of Injection Moulded Polypropylene: The Effect of Processing Conditions em Engineering With Polymers: A Europe – Latin America Research Experience*, A.S Pouzada, P.M. Frontini, P.J Martins (Eds.) 2007 – Portugal, 31.
- 61- Machado, G., Kinast, E. J., Scholten, J. D., Thompson, A., De Vargas, T., Teixeira, S. R., Samios, D., Morphological and crystalline studies of isotactic polypropylene plastically deformed and evaluated by a small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy and X-ray diffraction, *European Polymer Journal*, 45, 700-713, 2009.
- 62- Liu, Y., Kennard, C. H. L., Truss, R. W., Calos, N. J., Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene, *Polymer*, 38, 2797-2805, 1997.
- 63- Lima, M. F. S., Vasconcelos, M. A. Z., Samios, D., Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 896-903, 2002.
- 64- Dasari, A., Rohrmann, J., Misra, R. D. K., Surface microstructural modification and fracture behaviour of tensile deformed polypropylene with different percentage crystallinity, *Materials Science and Engineering*, A360, 237-248, 2003.
- 65- De Paoli, M-A.; *Degradação e estabilização de polímeros*, Ed. ArtLiber, São Paulo, 2009.
- 66- Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Raab, M., Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light, *European Polymer Journal*, 40, 2731-2738, 2004.