



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Almeida, Álvaro M.; Branciforti, Márcia C.; Bretas, Rosario E. S.
Avaliação da Orientação Molecular de Moldados de Polipropileno Utilizando Figuras de Pólo Obtidas
por Difração de Raios X
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, núm. 1, enero-marzo, 2007, pp. 28-35
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47017109>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Avaliação da Orientação Molecular de Moldados de Polipropileno Utilizando Figuras de Pólo Obtidas por Difração de Raios X

Álvaro M. Almeida, Márcia C. Branciforti, Rosario E. S. Bretas
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Neste trabalho, avaliou-se a influência do perfil de velocidades de injeção utilizado durante a etapa de preenchimento na orientação molecular da fase cristalina, de amostras de polipropileno moldadas por injeção. As medidas de orientação molecular foram realizadas nas posições central e lateral da superfície de corpos-de-prova de tração injetados, utilizando figuras de pólo obtidas por difração de raios x de altos ângulos. Os resultados demonstraram que as variações na orientação molecular dos cristalitos de polipropileno estão relacionadas aos diferentes perfis de velocidades de injeção utilizados durante o processamento, sendo que um aumento na velocidade leva a um aumento do grau de orientação. Observou-se que a estrutura cristalina das moléculas do polipropileno apresenta orientação bimodal e que o grau de orientação médio é maior na posição lateral do que na posição central.

Palavras-chave: Orientação molecular, figuras de pólo, difração de raios x, polipropileno, moldagem por injeção.

Evaluation of the Molecular Orientation of Injection Molded Polypropylene Using X-Ray Pole Figures

Abstract: In this work, the influence of the injection velocity profile on the crystalline phase molecular orientation of injection molded polypropylene samples has been evaluated. The molecular orientation has been evaluated both in the central and lateral positions on the surface of the injected tension specimens, using x-ray pole figures. The results demonstrated that the variations in molecular orientation of polypropylene crystallites were correlated to the different velocity profiles employed during the processing, showing that an increase in the velocity increases the orientation degree. It has been observed that the crystalline structure of the polypropylene molecules shows bimodal orientation and that the orientation degree at the lateral position is higher than that at the central position.

Keywords: Molecular orientation, pole figures, x-ray diffraction, polypropylene, injection molding.

Introdução

O processo de moldagem por injeção é uma das mais proeminentes técnicas de processamento de polímeros, devido à sua versatilidade e alta produtividade, permitindo que grandes volumes de peças, com formas complexas e excelente tolerância dimensional sejam produzidos com baixos custos^[1-3].

Durante o processo de moldagem por injeção, o polímero sofre diversas transformações devido a variações no ambiente termomecânico ao qual ele encontra-se restrito. Esse ambiente, marcado por taxas de aquecimento e resfriamento e campos de tensões diversos, faz com que a peça moldada apresente uma microestrutura heterogênea intrínseca, caracterizada por uma variação gradual de sua morfologia, cristalinidade, orientação molecular e, consequentemente, de suas propriedades finais. As variações no ambiente termomecânico estão associadas às condições de processamento, à geometria do molde e às propriedades do

polímero^[4,5]. Os parâmetros de processamento que exercem maior influência sobre a microestrutura das peças injetadas são: a velocidade de injeção, as temperaturas do fundido e do molde, as pressões de injeção e de empacotamento e os tempos de empacotamento e de resfriamento. Entretanto, é difícil estabelecer-se uma relação direta entre os parâmetros de processamento e a microestrutura resultante nas peças moldadas^[1,6-12].

Em polímeros semicristalinos, a orientação molecular está diretamente relacionada aos processos de cristalização sob tensão e relaxação^[4,6,9]. Deve-se notar que, se um fluido viscoelástico for submetido a um fluxo cisalhante permanente e uniforme, uma recuperação da deformação bastante complexa deverá ser esperada e a magnitude dessa deformação será função do cisalhamento aplicado^[8,13].

Tadmor^[8,9] descreveu o escoamento da frente de fluxo como sendo essencialmente elongacional estacionário. Segundo esse modelo, pode-se afirmar que um elemento diferencial de fluido, que escoa no centro do fluxo, é desacelera-

do, na direção axial, conforme atinge a interface polímero-ar; adquire então uma componente radial de velocidade, sofrendo aceleração na direção perpendicular ao fluxo, e movendo-se em direção à parede do molde. A orientação molecular ocorrerá principalmente na direção do fluxo, sendo que os elementos que tocam as paredes do molde solidificar-se-ão instantaneamente e manterão a orientação que experimentaram sob o fluxo elongacional. Tal fenômeno foi denominado de efeito chafariz (*fountain flow*). De acordo com esse modelo, as camadas externas de uma dada peça são expostas a tensões de natureza elongacional, enquanto as camadas internas sofrem a ação de tensões de cisalhamento.

Estudos^[8,14-16] demonstraram que as variações de temperatura são maiores na região próxima à parede do molde, uma vez que, no interior da peça, o resfriamento ocorre mais lentamente devido ao efeito isolante da camada de polímero já solidificado. A taxa de cisalhamento é máxima próxima à camada congelada, na região correspondente a um dos máximos de orientação e, nessa zona, o calor gerado por dissipaçāo viscosa será maior, alterando o perfil de temperatura local. Portanto, ambas as variáveis, temperatura e taxa de cisalhamento, afetarão a cristalização e o padrão de orientação final da peça injetada.

É sabido que o padrão de orientação também depende da velocidade de deslocamento da frente de fluxo: a altas velocidades de injeção, a máxima orientação relativa é mais pronunciada e localiza-se mais próxima à parede do molde. A pressão de empacotamento e a temperatura do molde são outros parâmetros que afetam a distribuição de orientação ao longo da espessura da peça: a altas temperaturas de molde, o material mantém-se fluido por mais tempo, o que exige uma maior pressão durante o empacotamento; a elevação dessa pressão, por sua vez, provoca uma redução no volume livre do polímero e, consequentemente, faz com que a taxa de relaxação do material orientado seja drasticamente reduzida^[9,16].

Por fim, os efeitos dos campos de deformação, de pressão e as altas taxas de resfriamento estabelecem condições termomecânicas complexas durante a solidificação: é observado um gradiente de temperaturas ao longo da espessura do molde, que leva a um padrão de orientação que varia da parede do molde ao centro da peça. Dessa forma, a orientação desenvolvida em peças moldadas por injeção pode ser atribuída ao deslocamento da frente de fluxo e ao fluxo cisalhante que se desenvolve, após a sua passagem, até que o fluxo do material cesse^[5,8,16].

A orientação molecular induzida por fluxo afeta o período de indução para a cristalização, havendo uma aceleração do processo pela redução do tempo de indução, dependendo da temperatura e do fator de deformação molecular^[17]. Além das tensões elongacionais e cisalhantes, fatores intrínsecos do polímero (como tempo de relaxação, rigidez da cadeia e taxa de cristalização quiescente) têm grande efeito na orientação molecular^[5,14,18]. Os parâmetros do processo que mais afetam a orientação são: velocidade de injeção; temperatura do fundido; temperatura do molde; e pressão de empacotamento^[2].

A microestrutura desenvolvida em peças injetadas de termoplásticos semicristalinos durante a moldagem por injeção é relatada amplamente na literatura^[4-8,13,14,17,19-22]. Essa estrutura, no caso de polímeros de cristalização rápida, é caracterizada por um conjunto de arranjos macromoleculares e por um gradiente de morfologia que, em uma descrição simples, é composto de duas camadas externas altamente orientadas, chamadas peles, por uma zona de transição apresentando esferulitos deformados e por um núcleo esferulítico central.

Para o polipropileno, estudos^[4,7,14,19,20,23] mostraram que, em alguns casos, a pele dos moldados pode apresentar uma microestrutura peculiar denominada “shish-kebab” onde kebabs secundários crescem quase que perpendicularmente aos kebabs principais, de maneira semelhante ao crescimento epitaxial dos esferulitos. Neste tipo de estrutura, as macromoléculas do polímero estão orientadas paralelamente (shishes e kebabs principais) e perpendicularmente (kebabs secundários) à direção do fluxo. A matriz cristalina lamelar é unida através de moléculas de ligação; enquanto a fase amorfá, normalmente altamente deformada, preenche os espaços entre as lamelas. O material da pele cristaliza essencialmente na forma α , embora uma pequena quantidade de forma β também possa ser encontrada. A orientação final da pele é maior para a combinação de baixas temperaturas de injeção e de molde, mas também aumenta com a diminuição da velocidade de injeção. A morfologia e espessura da zona de transição dependem, principalmente, das condições de empacotamento do ciclo de injeção. Nessa zona, os esferulitos apresentam-se nas formas α e β são normalmente pequenos e podem estar deformados na direção de fluxo devido ao efeito do cisalhamento. Além disso, a maior densidade de esferulitos β (forma cristalina favorecida pelo cisalhamento e por baixas temperaturas) é, geralmente, encontrada na zona de transição^[24]. O perfil de orientação molecular através da espessura da peça pode apresentar máximos na zona de transição e esses máximos são formados durante o empacotamento, devido à baixa velocidade de fluxo sob temperaturas relativamente baixas e à redução na mobilidade molecular do polímero pela ação da pressão. O núcleo apresenta uma morfologia essencialmente esferulítica, típica dos fundidos que cristalizam em condições quase quiescentes. O material previamente solidificado atua como uma barreira isolante devido a sua baixa condutividade térmica, conduzindo a uma taxa de resfriamento mais lenta no núcleo. Consequentemente, o núcleo geralmente é composto por cristalitos na forma α , possui alta cristalinidade e mostra um gradiente no tamanho de seus esferulitos com dimensões que aumentam na direção do centro do núcleo. Na zona mais externa do núcleo, os esferulitos podem estar alongados, com seu maior eixo perpendicular à direção de fluxo devido ao gradiente de temperatura imposto. Em geral, o núcleo apresenta características mais isotrópicas e, devido às taxas de resfriamento normalmente baixas, praticamente não possui orientação molecular preferencial.

Em geral, a orientação das cadeias do polímero aumenta ligeiramente através da pele, atingindo seu máximo na camada de

transição e diminui na direção do núcleo onde é praticamente nula. Essas relações revelam a importância do processo de relaxamento do material, entre o final do preenchimento e o início da cristalização, para o desenvolvimento da orientação molecular em uma peça injetada.

A medida da orientação de um polímero dá informações valiosas que contribuem para o melhor entendimento de sua estrutura e de suas propriedades, bem como pode definir os parâmetros ótimos do processamento ajudando assim na previsão das propriedades finais do produto e minimizando propriedades indesejáveis.

Este trabalho descreve a maneira como a variação da velocidade de injeção utilizada durante o preenchimento (feito em uma ou mais etapas), influencia no grau de orientação molecular de moldados de polipropileno. Para isso, avaliou-se a orientação molecular da fase cristalina do polipropileno nas posições central e lateral da superfície das peças moldadas na forma de corpos-de-prova de tração utilizando figuras de pôlo obtidas por difração de raios X de altos ângulos.

Experimental

Material

O polipropileno isotático homopolímero, de referência H503, foi gentilmente cedido pela Braskem S.A. O H503 é uma resina de baixo índice de fluidez, aditivada para uso geral, com peso molecular ponderal médio (M_w) de 470.000 g/mol, cujas propriedades gerais estão descritas na Tabela 1.

Moldagem por injeção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram injetados em uma máquina Arburg Allrounder 270 V, com comando numérico, força de fechamento de 300 kN, capacidade de plastificação de 54 cm³ e diâmetro de rosca de 25 mm. Uma unidade de resfriamento e aquecimento do molde HBW 140 da HB Therm também foi utilizada^[26]. A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros utilizados na injeção dos corpos-de-prova.

Os parâmetros da Tabela 2 deram origem a 8 condições de injeção quando a velocidade de injeção foi variada. A seguir, cada uma dessas condições é descrita em função da variação da velocidade de injeção:

- **Condição 50:** preenchimento da cavidade em uma etapa com vazão constante de 50 cm³/s;
- **Condição 50/75 1:** preenchimento de 79,5% da cavidade a uma vazão de 50 cm³/s e o restante a 75 cm³/s;
- **Condição 50/75 2:** preenchimento de 56,6% da cavidade a uma vazão de 50 cm³/s e o restante a 75 cm³/s;
- **Condição 75:** preenchimento da cavidade em uma etapa com vazão constante de 75 cm³/s;
- **Condição 75/100 1:** preenchimento de 79,5% da cavidade a uma vazão de 75 cm³/s e o restante a 100 cm³/s;

Tabela 1. Propriedades do PP H503, fornecidos pelo fabricante^[25].

Propriedade	Valor
Índice de fluidez a 230 °C e 2,16 kg	3,5 g/10 min
Densidade a 23 °C	0,905 g/cm ³
Temperatura de deflexão térmica (HDT) a 1820 kPa	55 °C
Temperatura de deflexão térmica (HDT) a 455 kPa	92 °C
Temperatura de amolecimento Vicat; 1 kg	153 °C

Tabela 2. Parâmetros utilizados na injeção dos corpos-de-prova.

Parâmetro	Valor
Temperatura do fundido	260 °C
Temperatura do molde	35 °C
Pressão de empacotamento	400 bar
Tempo de empacotamento	25 s

- **Condição 75/100 2:** preenchimento de 56,6% da cavidade a uma vazão de 75 cm³.s⁻¹ e o restante a 100 cm³.s⁻¹;
- **Condição 100:** preenchimento da cavidade em uma etapa com vazão constante de 100 cm³.s⁻¹; e
- **Condição 50/75/100:** preenchimento de 56,6% da cavidade a uma vazão de 50 cm³.s⁻¹, outros 22,9% a uma vazão de 75 cm³.s⁻¹ e o restante a 100 cm³.s⁻¹.

Determinação do grau de orientação molecular

As medidas de difração de raios X a altos ângulos (WAXS), para a determinação do grau de orientação molecular das amostras de polipropileno, foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar). Utilizou-se, para tanto, uma radiação CoK α ($\lambda = 1,79\text{\AA}$), filtrada por Fe, produzida por um gerador Siemens, modelo D5000, operando a 33 kV e 50 mA. O feixe incidente foi colimado por uma fenda de difração vertical de 0,6 mm acoplada a uma fenda Schulz divergente horizontal de 0,6 mm e teve penetração de aproximadamente 600 μm nas amostras de PP.

As figuras de pôlo foram obtidas utilizando-se um goniômetro de textura Eureliano fechado, através de varreduras circulares, em intervalos angulares de $0 \leq \Phi \leq 360^\circ$ e $0 \leq \chi \leq 90^\circ$. O método experimental utilizado foi o de reflexão de Schulz para varrer o ângulo χ de 0 a 90°, em intervalos angulares fixos de 5°^[27]. Os tempos de exposição à radiação foram ajustados de acordo com a variação de intensidade do feixe e os dados foram coletados pelo software elaborado pela Siemens. Correções de *background*, efeitos de desfocalização e de absorção foram realizados, no software Polo2003, antes da obtenção das figuras de pôlo.

Amostras com dimensões de aproximadamente 12,7 x 12,7 x 3,2 mm foram retiradas da parte central dos corpos-de-prova de tração injetados, Figura 1a. As medidas de orientação foram realizadas na posição central e lateral na superfície dessas amostras, como ilustrado na Figura 1b, com

o feixe de raios x incidindo paralelamente à direção normal (DN) e perpendicularmente à superfície do plano descrito pelas direções da máquina (DM) e transversal (DT).

Para a caracterização da orientação molecular dos eixos da cadeia, nas regiões cristalinas do polipropileno, na forma α , foram estudadas as figuras de pólo dos planos cristalográficos (040) e (110), os quais possuem ângulo de difração, em 2θ de $19,5^\circ$ e $16,3^\circ$, respectivamente. Para a estrutura α , os eixos da célula unitária monoclinica são $a = 6,65$; $b = 20,96$ e $c = 6,50\text{ \AA}$, com ângulos $\alpha = \varepsilon = 90^\circ$ e $\beta = 99.3^\circ$ ^[28].

A determinação da orientação média de cristalitos pode ser formalizada em bases quantitativas a partir das médias quadráticas do co-senos dos ângulos ϕ , $\langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DM}$, $\langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DT}$ e $\langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DN}$, as quais representam o grau de alinhamento do eixo-c, da célula unitária do PP, nas direções DM, DT e DN, respectivamente^[28]. Tais médias podem ser determinadas indiretamente através de considerações simétricas e de aproximações generalizadas descritas por Wilchinsky^[29]. A expressão de Wilchinsky, que determina a orientação do eixo-c, ao longo da direção DM, pela variação da intensidade dos ângulos das reflexões (040) e (110) do PP, é a seguinte:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DM} &= 1 - 1,099 (\langle \cos^2 \Phi \rangle_{110, DM}) - \\ &0,901 (\langle \cos^2 \Phi \rangle_{040, DM}) \end{aligned} \quad (1)$$

A Equação 1 pode ser reescrita para determinar-se a orientação do eixo-c ao longo da direção DT, obtendo-se:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DT} &= 1 - 1,099 (\langle \cos^2 \Phi \rangle_{110, DT}) - \\ &0,901 (\langle \cos^2 \Phi \rangle_{040, DT}) \end{aligned} \quad (2)$$

Conseqüentemente, em relação à direção DN, tem-se:

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DN} = 1 - (\langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DM} + \langle \cos^2 \Phi \rangle_{c, DT}) \quad (3)$$

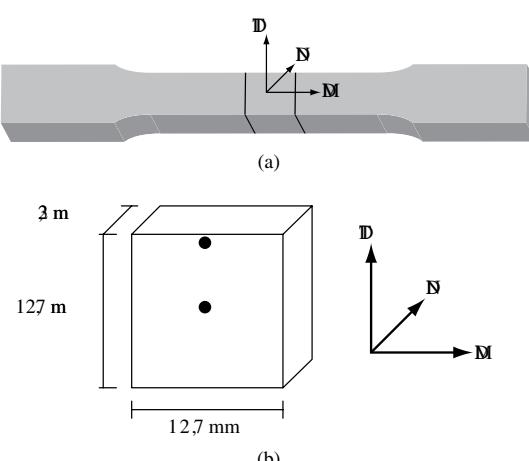


Figura 1. Representação esquemática (a) da região do corpo-de-prova e (b) dos pontos de medição.

Finalmente, o fator de orientação de Hermans, f , dos eixos cristalográficos do polipropileno, nas direções de referência, pode ser dado por:

$$f_{j,D} = \frac{3 \langle \cos^2 \Phi_{j,D} \rangle - 1}{2} \quad (4)$$

Onde, j corresponde ao eixo cristalográfico (a, b ou c) e D à direção de referência (DM, DT ou DN). O fator de orientação, f , é igual a 1 para um sistema completamente orientado ao longo do eixo de referência (direção preferencial) e -0,5 para a mesma amostra com direção preferencial perpendicular ao eixo de referência. Para amostras não-orientadas ou sistemas isotrópicos, f é igual a zero.

Resultados e Discussão

Inicialmente, cabe ressaltar que recentemente Almeida^[26] avaliou a quantidade de fase β , através da espessura dessas mesmas amostras para as 8 condições. Observou-se que o conteúdo percentual de fase β é intermediário na pele ($100\text{ }\mu\text{m}$), e passa por um máximo nas regiões contíguas à pele e decai para um dado valor mínimo no núcleo; que, mesmo sendo mínimo, não é nulo para nenhuma das amostras. Este mesmo comportamento da fase β foi encontrado por Farah e Bretas^[24]. A porcentagem de cristalitos β excede os 5% na maioria dos pontos de medição, sendo esse o nível máximo tipicamente encontrado em peças injetadas, conforme descrito pela literatura^[4,20,30-32]. Portanto, com base nesse resultado, decidiu-se avaliar a orientação molecular apenas da fase cristalina α das amostras de PP.

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, as figuras de pólo, referentes aos planos cristalográficos (040) e (110) do polipropileno na fase α , obtidas para as amostras, nas diferentes condições e em ambas posições (central e lateral). Essas figuras de pólo são apresentadas na projeção de contorno, cujas direções do fluxo (DM) e transversal ao fluxo (DT) são representadas no plano, enquanto a direção normal (DN) é perpendicular ao plano DM/DT; ou seja, está a $\Phi = 90^\circ$.

De maneira geral, observa-se que as figuras de pólo para a posição central, Figura 2, das amostras são semelhantes às figuras de pólo para a posição lateral, Figura 3. Entretanto, as figuras de pólo obtidas na posição central apresentam variações mais atenuadas nas densidades de pólo e uma quantidade significativa de cristais poliméricos não-orientados. A baixa orientação, a presença de esferulitos α e as características mais isotrópicas do núcleo, em comparação com a pele e com a zona de transição, são resultados tanto da baixa taxa de resfriamento (que é mínima no centro da peça e que permite maior relaxação das cadeias do polímero nessa região) quanto da cristalização, em condições quase quiescentes, a que está sujeito o núcleo^[4,5,8,13].

As figuras de pólo do plano (110) apresentam dois máximos de densidade de pólo, indicando a existência de duas populações de lamelas distintas. Tal padrão bimodal de difração é único para o PP isotáctico, característico da célula unitária

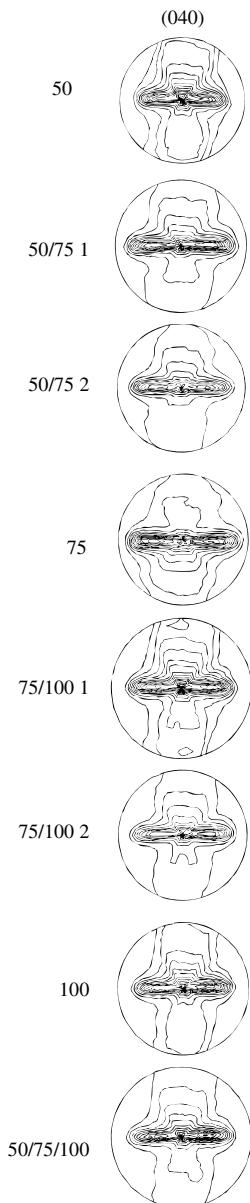


Figura 2. Figuras de pólo dos planos cristalográficos (040) e (110) das diferentes amostras de PP obtidas na posição central.

monoclínica da fase α e é atribuído à formação e crescimento epitaxial de lamelas filhas (*daughters*) a partir de lamelas mães (*parents*). No padrão bimodal, as lamelas mães têm o eixo de sua cadeia, eixo-c, alinhado na direção do fluxo, com uma distribuição uniaxial em relação a essa direção e seu eixo-b paralelo ao eixo-b das lamelas filhas, ou seja, as lamelas filhas crescem com seus eixos -a e -c perpendiculares aos eixos -c e -a das lamelas mães, respectivamente^[30,33].

Um dos máximos de densidade, para as figuras de pólo do plano (110), mostra que uma parte significativa desses planos está orientada perpendicularmente à direção de fluxo, nas direções DN e DT, indicando orientação do eixo-c das cadeias do polipropileno na direção do fluxo, DM. O outro

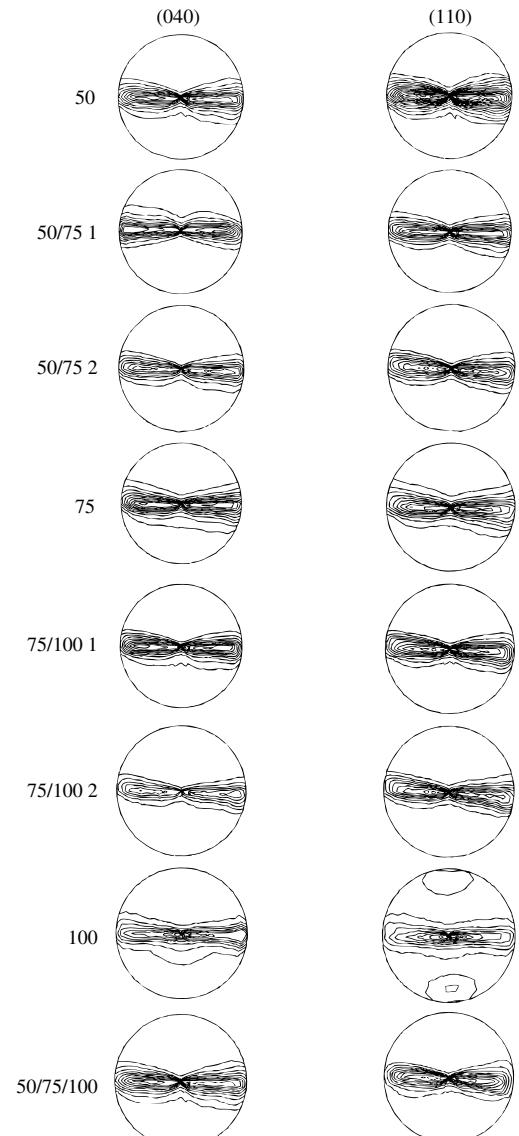


Figura 3. Figuras de pólo dos planos cristalográficos (040) e (110) das diferentes amostras de PP obtidas na posição lateral.

mostra que uma menor parte dos planos (110) tem seu eixo-a orientado na direção do fluxo, esse denominado eixo-a*. As figuras de pólo também indicam uma maior presença de quantidade de moléculas com a*-orientação (eixo-a das lamelas orientado na direção do fluxo) na região central dos corpos-de-prova em relação à região lateral.

As figuras de pólo do plano (040) indicam que o eixo-b da molécula do polipropileno está preferencialmente orientado no plano DN/DT, ou seja, o eixo-b está sempre orientado perpendicularmente à direção do fluxo. Assim, para todas as amostras estudadas, nas posições central e lateral, a maior parte das moléculas do polipropileno tem seu eixo-c orientado paralelamente à direção do fluxo e o crescimento das lamelas (eixo-a) dá-se na direção normal, DN. Para uma menor

parte das moléculas, tem-se a*-orientação (eixo-a das lamelas orientado na direção do fluxo) e, nesse caso, o eixo-c está preferencialmente orientado no plano DM/DT.

As características de orientação dos eixos cristalográficos do polipropileno, ou seja, orientação do eixo-c na direção do fluxo e do eixo-b na direção transversal ao fluxo, também foram relatadas por outros autores^[20,30,33] para diferentes amostras. Entretanto, cabe ressaltar que, para este caso, tal comportamento foi observado nas regiões central e lateral do corpo-de-prova. Isto deve-se ao fato de as medidas terem sido realizadas na superfície do moldado. Além disso, o fato de o eixo-a das cadeias do polipropileno estar orientado na direção normal ao fluxo é um indicativo do crescimento das lamelas na direção do maior gradiente de temperatura a que está sujeita a peça. Isso ocorre pelo fato de as moléculas do fundido, sob os efeitos de taxa e de tensão de cisalhamento, serem alinhadas na direção do fluxo, cristalizarem facilmente e agirem como nucleantes durante o processo de cristalização. Tais núcleos (*row-nuclei*), por sua vez, levam ao crescimento epitaxial de lamelas de cadeia dobrada, nas direções perpendiculares ao fluxo (DT e DN), preenchendo os espaços entre os núcleos e dando origem a estruturas supramoleculares cilíndricas (cilindritos)^[31,32,34].

A Tabela 3 lista os valores da função orientação molecular de Hermans, f , calculados a partir das figuras de pólo, para os eixos -a, -b e -c das cadeias do polipropileno, nas direções do fluxo (DM) e normal (DN), nas posições central e lateral das amostras.

Na Tabela 3, os valores calculados para a função orientação de Hermans tendem a ser intermediários, não indicando alto grau de orientação para as amostras, mas variam com a mesma tendência para os diferentes eixos. Na posição cen-

tral, observa-se baixa variação entre as diferentes amostras e um baixo grau de orientação, ou seja, a orientação do eixo-c das cadeias do polipropileno é baixa, e baixa variação entre as diferentes amostras. Na posição lateral, observa-se um grau de orientação médio maior que o encontrado para a posição central, sendo que a orientação do eixo-c varia de baixa para média dependendo da condição avaliada. Tanto na região central quanto na região lateral das amostras, a estrutura cristalina das moléculas do polipropileno apresenta orientação bimodal (orientação dos eixos -a* e -c paralela à direção do fluxo); entretanto, em ambas as posições, a porção de orientação do eixo-c na direção do fluxo é sempre maior que a do eixo-a* na direção do fluxo. Resultados semelhantes foram recentemente observados em outros estudos^[30,33].

A partir dos dados da Tabela 3, pode-se ver que os valores da função orientação do eixo-c na direção DM ($f_{c,DM}$), em todas as condições, são maiores para as medidas realizadas na lateral dos corpos-de-prova. Tendo em vista que a máxima orientação molecular é, normalmente, encontrada sob a pele, devido à máxima ação dos campos de cisalhamento nessa região, e que o núcleo está sujeito à relaxação, dependendo das condições de transferência de calor impostas pelos parâmetros de processamento, os resultados obtidos corroboram os experimentos descritos por outros autores^[2,4,7,19,30,31,35].

Para uma melhor visualização dos resultados, os valores calculados da função orientação de Hermans são apresentados na forma de diagrama triangular de orientação de White/Spruiell, para as amostras de polipropileno, nas regiões central, Figura 4, e lateral, Figura 5, dos corpos-de-prova.

Analizando-se esses diagramas, pode-se observar que, para as diferentes condições de injeção, houve um ganho progressivo na orientação ($f_{c,DM}$), tanto para a região central

Tabela 3. Valores calculados da função orientação de Hermans, f , para os eixos -a, -b e -c das cadeias do PP, nas direções DM e DN, nas posições central e lateral das amostras.

Amostra	Direção	Posição					
		Central			Lateral		
		f_a	f_b	f_c	f_a	f_b	f_c
50	DM	-0,08	-0,16	0,24	-0,14	-0,26	0,40
	DN	0,19	0,24	-0,43	0,17	0,21	-0,38
50/75 1	DM	-0,05	-0,21	0,26	-0,15	-0,27	0,42
	DN	0,20	0,30	-0,50	0,17	0,21	-0,38
50/75 2	DM	-0,07	-0,20	0,27	-0,16	-0,29	0,45
	DN	0,21	0,25	-0,46	0,19	0,22	-0,41
75	DM	-0,04	-0,31	0,35	-0,19	-0,32	0,51
	DN	0,12	0,38	-0,50	0,20	0,25	-0,45
75/100 1	DM	-0,10	-0,26	0,36	-0,22	-0,35	0,57
	DN	0,15	0,33	-0,48	0,25	0,26	-0,51
75/100 2	DM	-0,12	-0,24	0,36	-0,22	-0,38	0,60
	DN	0,21	0,29	-0,50	0,24	0,31	-0,55
100	DM	-0,01	-0,39	0,40	-0,26	-0,42	0,68
	DN	0,10	0,40	-0,50	0,27	0,34	-0,61
50/75/100	DM	-0,08	-0,22	0,30	-0,18	-0,30	0,48
	DN	0,17	0,28	-0,45	0,19	0,24	-0,43

quanto para a lateral, correspondente ao aumento gradativo da velocidade de injeção.

Retomando os conceitos de tempo característico de relaxação de uma molécula polimérica e de nível final de orientação, é importante ressaltar que: o tempo característico de relaxação de uma molécula polimérica, que é função das características estruturais do material e das condições termomecânicas, pode ser determinado pela distância dessa molécula a partir da superfície, podendo ser estimado com base no tempo necessário para que a interface sólida a atinja^[8,20]; enquanto o nível final de orientação é o balanço entre o tempo característico de relaxação (λ) e o tempo característico de fluxo (t_f), que é tomado como o inverso da taxa de deformação. Altos índices de orientação podem ser atingidos se a razão t_f/λ for alta^[4,30,35]. Além disso, também é importante salientar que a orientação da superfície é originada, durante a etapa de preenchimento da cavidade, com o avanço da frente de fluxo, devido ao fluxo elongacional, sendo que, na região em que a frente de fluxo é bem desenvolvida, a pele tende a ser mais orientada^[7,8,20]. O restante da orientação é induzida

pelo fluxo cisalhante que se desenvolve após a passagem da frente de fluxo^[2,6,8,20].

Em relação aos resultados obtidos, nota-se que, nas condições em que o preenchimento foi realizado em mais de uma etapa, o aumento da velocidade de injeção deu-se enquanto a posição lateral ainda não estava solidificada; isto é, o ganho de orientação nessa região deve-se ao fato de o material ter tido pouco tempo para relaxar e ter mantido a orientação experimentada com a passagem da frente de fluxo. De maneira semelhante, um aumento na orientação da região central também foi percebido; no entanto, tal aumento foi pequeno visto que o núcleo, além de ter sua orientação originada pelo fluxo cisalhante, após a passagem da frente de fluxo, está sujeito a um processo de relaxação muito mais severo que a pele. Por fim, sabe-se que a pressão de empacotamento afeta principalmente as características de orientação da zona de transição e a cristalização do núcleo^[7,30]. No entanto, acredita-se que a pressão de empacotamento exerce pouca influência nas características de orientação e cristalização dos corpos-de-prova analisados, pelo fato de o tempo para a solidificação do ponto de injeção ser pequeno.

Estudos da avaliação da variação da espessura das camadas da morfologia do PP e da variação do tamanho dos seus esferulitos por microscopia ótica de luz polarizada estão sendo realizados para as mesmas amostras e serão publicados em breve.

Conclusões

Os resultados demonstraram que, para as condições de processamento analisadas, o aumento da velocidade de injeção leva a um aumento do grau de orientação das moléculas do PP, sendo que o grau de orientação médio é maior na posição lateral em relação à posição central do moldado. A maior orientação observada na posição lateral deve-se ao fluxo elongacional, devido ao efeito chafariz, desenvolvido pela frente de fluxo. Apesar de estar sujeito a altas taxas de resfriamento, o núcleo dos corpos-de-prova é capaz de relaxar significativamente e, além disso, a taxa de cisalhamento é zero nessa região, levando a uma menor orientação em relação à posição lateral.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro e à empresa Braskem pela doação do polipropileno.

Referências Bibliográficas

- Pöstch, G. & Michaeli, W. - "Injection Molding: an Introduction", Hanser, New York (1995).
- Mendoza, R., Régnier, G., Seiler & W., Lebrun, J. L., - Polymer, **44**, p.3363 (2003).
- Yang, Y. & Gao, F. - Cont. Eng. Prac, **8**, p.1285 (2000).

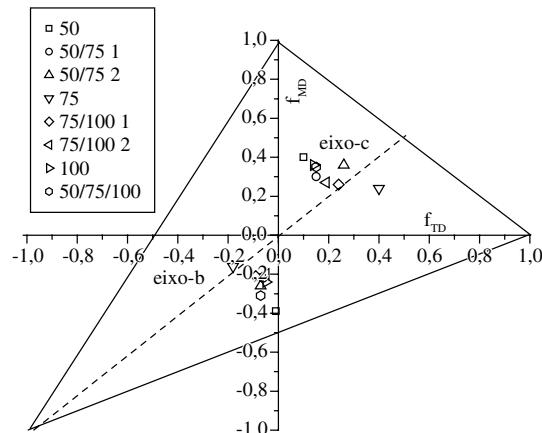


Figura 4. Diagrama triangular de orientação de White/Spruiell, para as amostras de PP, para a região central dos corpos-de-prova.

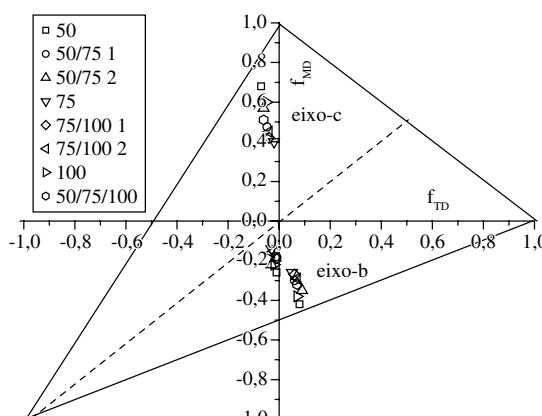


Figura 5. Diagrama triangular de orientação de White/Spruiell, para as amostras de PP, para a região lateral dos corpos-de-prova.

4. Viana, J. C., Cunha, A. M. & Billon, N. - Polymer, **43**, p.4185 (2002).
5. Zhu, P. W. & Edward, G. - Polymer, **45**, p.2603 (2004)
6. Phillips, R., Herbert, G., News, J. & Wolkowicz, M. - Polym. Eng. Sci., **34**, p.1731 (1994).
7. Sjönell, Y., Terslius, B., Jansson & J. F. - Polym. Eng. Sci., **35**, p.950 (1995).
8. Tadmor, Z., J. - Appl. Polym. Sci., **18**, p.1753 (1974).
9. Tadmor, Z., Gogos, C. G. "Principles of polymer processing", John Wiley & Sons: New York (1979).
10. Rosato, D. V. & Rosato, D. V. "Injection Molding Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1986).
11. Strong, A. B. "Plastics: Materials and Processing", Prentice-Hall, New Jersey (1996).
12. Rubin, I. I. "Injection Molding: Theory and Practice", John Wiley and Sons, New York (1972).
13. White, J. L. & Spruiell, J. E. - Polym. Eng. Sci., **23**, p.247 (1983).
14. Zipper, P., Eogl, F. & Geymayer, W. - Int. Polym. Proc., **12**, p.192 (1997).
15. Kennedy, P. "Flow analysis of injection molds", Hanser, New York (1995).
16. Chiu, C.P., Shin, M-C & Wei, J.H. - Polym. Eng. Sci., **31**, p.1417 (1991).
17. Guo, X., Isayev, A. I. & Demiray, M. - Polym. Eng. Sci., **39**, p.2096 (1999).
18. Daly, H. B., Sanschagrin, B. Nguyen, K. T. & Cole, C. - Polym. Eng. Sci., **39**, p.1982 (1999).
19. Fujiyama, M. & Wakino, T., Int. Polym. Proc., **7**, p.97 (1992).
20. Yu, Y. & White, J. L. - Int. Polym. Process, **18**, p.388 (2003).
21. Kech, A., Ludwig, H. C., Möglinger, B., Eyerer, P. & Christiansen, J. C. - Int. Polym. Process, **15**, p.202 (2000).
22. Choi, D. & White, J. L. - Polym. Eng. Sci., **42**, p.1642 (2002).
23. Fujiyama, M., Wakino, T. & Kawasaki, Y. - J. Appl. Polym. Sci., **35**, p.29 (1988).
24. Farah, M. & Bretas, R. E. S. - J. Appl. Polym. Sci., **91**, p.3528 (2004).
25. Braskem S.A.: www.braskem.com.br consultado em dezembro de 2005.
26. Almeida, A. M., "Influência da variação do perfil de velocidades de injeção na orientação molecular de moldados de polipropileno", Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2006).
27. Alexander, L. E. "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley & Sons Int., New York (1969).
28. Karger, K. J., "Polypropylene: An A-Z Reference", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998).
29. Wilchinsky, Z. W. - J. Appl. Phys., **30**, p.792 (1959).
30. Pantani, R., Coccorullo, I., Speranza, V. & Titomanlio, G. - Prog. Polym. Sci., **30**, p.1185 (2005).
31. Varga, J. & Karger, J. K. - J. Polim. Sci., **34**, p.657 (1996).
32. Varga, J. - J. Mat. Sci., **27**, p.2557 (1992).
33. Kumaraswamy, G., Verma, R. K., Issaian, A. M., Wang, P., Kornfield, J. A., Yeh, F., Hsiao, B. S. & Olley, R. H. - Polymer, **41**, p.8931 (2000).
34. Ward, I. M. "Structure and Properties of Oriented Polymers", Applied Science Publishers, London (1975).
35. Viana, J. C. - Polymer, **46**, p.11773 (2005).

Enviado: 07/08/06

Aceito: 20/10/06