

ESTUDO DE UMA TÉCNICA PULSANTE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

CLÁUDIA M. RETZ

ORIENTADOR - Prof.Dr. S. Caticha Ellis

CO-ORIENTADOR - Profa.Dra. Iris Torriani

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Dezembro de 1978

BANCA EXAMINADORA

- Prof.Dr. Stephenson Caticha Ellis - IFGW - UNICAMP - orientador
- Profa.Dra. Iris Torriani - IFGW - UNICAMP - co-orientador
- Prof.Dr. Cesar Cusatis - Universidade Federal do Paraná
- Prof.Dr. Cirano Rocha Leite - FFCL - Araraquara
- Prof.Dr. Shin Lin Chang - IFGW - UNICAMP

Este trabalho foi realizado no laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do Financiamento para Estudos e Projetos (FINEP).

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. S. Caticha Ellis pela escolha deste tema de pesquisa, e a orientação dada durante este trabalho.

Aos meus colegas do grupo de Cristalografia pelo apoio e incentivo.

À Ana, Alfredo e Rosa pela indispensável colaboração.

À Oficina Mecânica e a Seção de Desenho do Instituto de Física, pelos serviços prestados.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Em especial agradeço a querida Profa. Iris Torriani pela inestimável assistência científica, dedicação e carinho com que sempre me incentivou e sem a qual este trabalho não se realizaria.

A meus pais

Ao meu Jê

I N D I C E

I	- Introdução e Objetivo	1
II	- Base Teórica	
II.1	- Difração de Raios-X	5
II.2	- Difração de Raios-X a Baixo Ângulo	7
III	- Instrumentação	
III.1	- Câmara de Baixo Ângulo	9
III.1.1	- Descrição	9
III.1.2	- Alinhamento	13
III.2	- Pulsador de Raios-X	16
III.2.1	- Princípios	16
III.2.2	- Instalação e Projeto	22
III.3	- Mecanismo Excitador da Amostra	23
III.4	- Mecanismo de Detecção	26
III.4.1	- Filme	26
III.4.2	- Detetor	28
IV	- Amostra	
IV.1	- Escolha da Amostra	29
IV.2	- Estrutura dos Polímeros	31
IV.3	- Difração por Polímeros	40
V	- Experimental	
V.1	- Descrição da Experiência	44
V.2	- Resultados Experimentais	50
V.3	- Análise dos Resultados e Comparações	51
VI	- Conclusões	60
VII	- Bibliografia	62

C A P Í T U L O - 1

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A informação estrutural fornecida pelos métodos de difração de raios-X no estudo dos materiais sólidos tem levado à determinação da estrutura molecular de substâncias de um alto grau de complexidade.

Existe, porém, um grande número de materiais sólidos, especialmente aqueles constituídos por macromoléculas, como os polímeros, e aqueles que formam parte de sistemas biológicos, como as membranas citoplasmáticas de certas células especializadas, cuja estrutura molecular varia de acordo com as modificações das condições físicas a que estão submetidas, tais como: iluminação, temperatura, pressão, tensão, etc.

Estas mudanças estruturais se refletem em variações nos diagramas de raios-X obtidos no estudo destes materiais. A análise destes diagramas registrados em forma estática permite obter informação sobre os diversos estados do material. Estes estudos, entretanto, não fornecem nenhuma informação sobre o processo dinâmico

co, ou seja a própria transformação. O objetivo deste plano foi justamente o de desenvolver um método de R-X pulsantes que permitisse a observação de processos evolutivos simples, durante a modificação do material. Dessa forma obtêm-se informação sobre o comportamento dinâmico o qual pode ser comparado com o estático que é normalmente obtido pelos métodos clássicos.

Um dos aspectos deste trabalho consistiu na construção de um sistema pulsador que devia ser adaptado ao goniômetro de baixo ângulo, já que este instrumento permite a análise de amostras que apresentam modificações estruturais detectáveis tanto na região de baixo como de alto ângulo.

O segundo aspecto do trabalho relacionou-se com a escolha de uma amostra adequada para testar o sistema. Um estudo detalhado dos materiais macromoleculares, especialmente polímeros, foi indispensável para a escolha do material a ser utilizado. Um número de amostras, fornecidas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas da USP foram testadas e finalmente o latex vulcanizado foi escolhido devido à qualidade dos diagramas de raios-X obtidos com essas amostras.

A literatura existente permite obter um conhecimento detalhado sobre a estrutura molecular deste material, sobre as mudanças que ocorrem quando ele é submetido a tensão, a variações de temperatura, etc. e sobre a forma na qual essas condições afetam o diagrama de difração. (4,5) Deve-se ressaltar que todos estes

trabalhos baseavam-se em experiências estáticas, ou seja, tensão, temperatura, etc. constantes durante a exposição.

Nosso propósito foi o de efetuar experiências em forma dinâmica, pretendendo obter diagramas característicos de um determinado estado da amostra.

O sistema pulsador deve ser complementado com um sistema excitador da amostra, que neste caso foi um dispositivo tensionador para o latex. Uma cuidadosa sincronização do pulsador com o excitador permitia que os raios-X pulsados incidissem em cada ciclo sobre a amostra quando esta se encontrava num determinado estado de tensão. Os raios-X difratados eram registrados num filme que continha assim informação sobre aquele estado de tensão.

Uma análise destes filmes foi efetuada como etapa final do trabalho. Foram assim obtidos traçados microfotométricos que permitiram depois a comparação das intensidades difratadas nos diferentes estados de excitação.

A variação das intensidades foi utilizada para estudar a mudança da cristalinidade induzida mediante tensões mecânicas periódicas aplicadas uniaxialmente, assim como a dependência temporal da mudança na estrutura molecular da amostra vinculada com a excitação aplicada.

Comprovada a efetividade do método desenvolvido na realização de experiências de difração em condi-

ções dinâmicas, pensamos que seria conveniente no futuro incorporar ao sistema um dispositivo de detecção eletrônica para obter maior precisão e facilitar a colheita de dados.

As aplicações deste método ao estudo de sistemas biológicos que sofrem mudanças estruturais ante excitações externas são potencialmente numerosas e, como é fácil imaginar, de grande importância no estudo funcional de tais sistemas.

C A P Í T U L O - I I

BASE TEÓRICA

II.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X são constituídos por ondas eletromagnéticas transversais, sendo o campo elétrico a variável mais importante fisicamente neste contexto. Desde que o campo elétrico exerce forças sobre partículas carregadas, o campo elétrico oscilante dos raios-X provocarão movimentos oscilatórios forçados nos elétrons dos átomos da substância com a que interagem. Desse modo, esses elétrons são constantemente acelerados e desacelerados tornando-se assim em emissores secundários de raios-X. O feixe espalhado pelos elétrons tem a mesma frequência que o feixe incidente e dá origem ao espalhamento coerente ou elástico. A interação entre os elétrons e a radiação eletromagnético pode também dar origem ao espalhamento Compton ou inelástico com mudança de frequência, o qual contribui para o "back ground" difuso no diagrama de difração, e pode ser estudado independentemente o que constitui uma outra técnica para o estudo do Estado Sólido. Portanto, quando um feixe de

raios-X monocromático atinge um átomo, dois processos de espalhamento ocorrem e se este átomo faz parte de um grupo de átomos distribuídos no espaço de maneira regular periódica, isto é, se ele faz parte de uma estrutura cristalina, então a radiação coerente espalhada por todos os átomos, reforça-se apenas em certas direções anulando-se em geral no espaço (1,2,3). A relação fundamental que descreve a difração de raios-X por matéria cristalina é dada pela conhecida fórmula de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$. Esta relação mostra que o ângulo de difração θ varia inversamente com a separação dos planos cristalográficos da rede, ou seja, com o parâmetro "d".

Nos cristais de matéria inorgânica, os parâmetros de rede normalmente observados são da mesma ordem de magnitude que os comprimentos de onda dos raios-X empregados, e portanto os ângulos de difração θ são relativamente grandes enquanto que para cristais orgânicos e macromoléculas tais como as proteínas que apresentam parâmetros de rede de mais de 50 Å, os ângulos de difração são bem pequenos.

Por este motivo, é útil separar-se efeitos de difração de raios-X a alto e baixo ângulo. Espalhamento a alto ângulo refere-se a efeitos que são observáveis para valores de 2θ maiores que 4° ou 5° e estendendo-se teoricamente até 180° , eles são devidos à estrutura atômica da amostra. O espalhamento a baixo ângulo diz respeito a efeitos observados para ângulos 2θ menores que 2° ou 3° .

II.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

O estudo de certos materiais amorfos ou certas moléculas complexas como as proteínas cujos parâmetros de rede tem dimensões entre 10 e 1000 Å, pode ser feito usando a técnica de difração de raios-X a baixo ângulo.

Os efeitos observáveis podem ser (a) espalhamento difuso ao redor do feixe central devido à presença de inhomogeneidades da ordem de 10 a 2000 Å na densidade eletrônica do material ou (b) reflexões de Bragg, características de espaçamentos muito grandes próprios da estrutura da amostra e que aparecem a ângulos muito pequenos.

Neste caso o espalhamento se situa a pequena distância angular do feixe de radiação incidente (entre alguns minutos de arco até 4 ou 5°). Ao se estudar este tipo de cristais macromoleculares poderíamos considerar por outro lado, que se aumentássemos o comprimento de onda dos raios-X incidentes, obteríamos difração a ângulos relativamente maiores, para um dado espaçamento de rede da ordem de 10 a 1000 Å. No entanto, isso não pode ser feito, pois raios-X de comprimento de onda grande são bastante absorvidos pela amostra e o ar diminuindo tanto a intensidade do feixe difratado, que torna-se muito difícil detectá-lo. Por esta razão prática a radiação normalmente utilizada é a radiação K_{α} do Cu (1,54 Å).

A técnica de baixo ângulo é baseada nos mesmos princípios que outros métodos de difração já conhecidos. Entretanto as dificuldades experimentais são muito maiores, pois a medida de intensidades espalhadas separadas por ângulos muito pequenos do feixe direto, muito mais intenso, requer instrumentos especiais. Uma das principais dificuldades que devem ser superadas neste método é a produção de um feixe monocromático bastante intenso e extremamente fino para permitir as medidas do espalhamento dentro de um ângulo pequeno. Além disto a radiação parasítica deve ser eliminada ao máximo e a absorção ou espalhamento dos feixes pelo ar devem ser minimizados.

Uma descrição da difração de raios-X obtida no estudo de substâncias poliméricas é feita no capítulo IV. O espalhamento devido a parte amorfa dos polímeros é similar ao que se obtém das substâncias amorfas tais como os vidros. A parte cristalina dos polímeros gerará difração discreta, que permitirá estudar o ordenamento dessas regiões do material. Entretanto, esta parte da difração aparece em ângulos maiores e constitui o objeto de algumas das medidas feitas neste trabalho.

C A P Í T U L O - III

INSTRUMENTAÇÃO

III.1 - CÂMARA DE BAIXO ÂNGULO

III.1.1 - DESCRIÇÃO

Basicamente uma câmara de baixo ângulo é constituída por: três fendas que definem o feixe de raios-X incidente; um suporte onde a amostra é fixada; um tubo a vácuo por onde se propagam os feixes difratados e um contador Geiger ou uma câmara fotográfica para registrar as intensidades espalhadas.

No difratômetro de baixo ângulo Rigaku Denki por nós utilizado, o tubo de vácuo e o detetor podem mo-

ver-se ao redor da amostra em um ângulo de $\pm 20^\circ$. O primeiro colimador que está acoplado ao tubo de raios-X, possui um suporte para uma fenda linear ou circular e pode ser ajustado para se obter a máxima intensidade do feixe. O segundo colimador é de construção similar, e contém também uma fenda que determina a convergência do feixe. A terceira fenda, usada só em conjunto com as fendas lineares é colocada imediatamente antes da amostra e pode ser ajustada para interceptar a radiação parasítica produzida no segundo colimador. Isto pode ser bem observado através da figura 1 onde o feixe primário de raios-X formado pelos dois primeiros colimadores, deveria ter uma largura "b" na superfície do filme, mas no entanto, devido à presença da terceira fenda o intervalo de espalhamento parasítico na vizinhança do feixe primário é reduzido à largura "a".

Os três colimadores estão montados sobre o trilho principal da câmara e as distâncias entre elas podem ser variadas, afim de que se consiga definir um feixe de largura apropriada. Coloca-se a amostra fixa num suporte também preso à base, logo em seguida aos colimadores de modo a ser atingida pelo feixe incidente. O suporte porta-amostras permite variar a direção da amostra através de rotações no plano vertical e horizontal.

Os raios-X difratados pela amostra são, em geral, muito fracos. Portanto é necessário usar-se uma câmara a vácuo ao longo da trajetória do feixe difratado entre a amostra e o detetor, para eliminar a absorção de

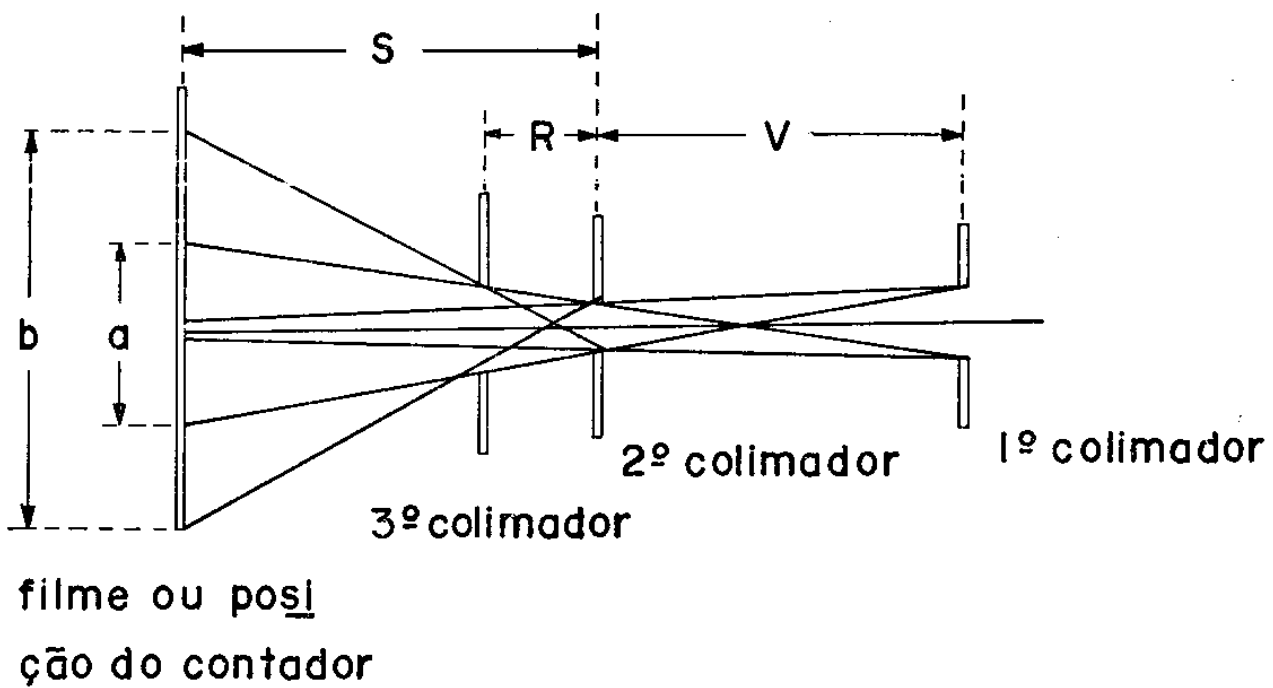
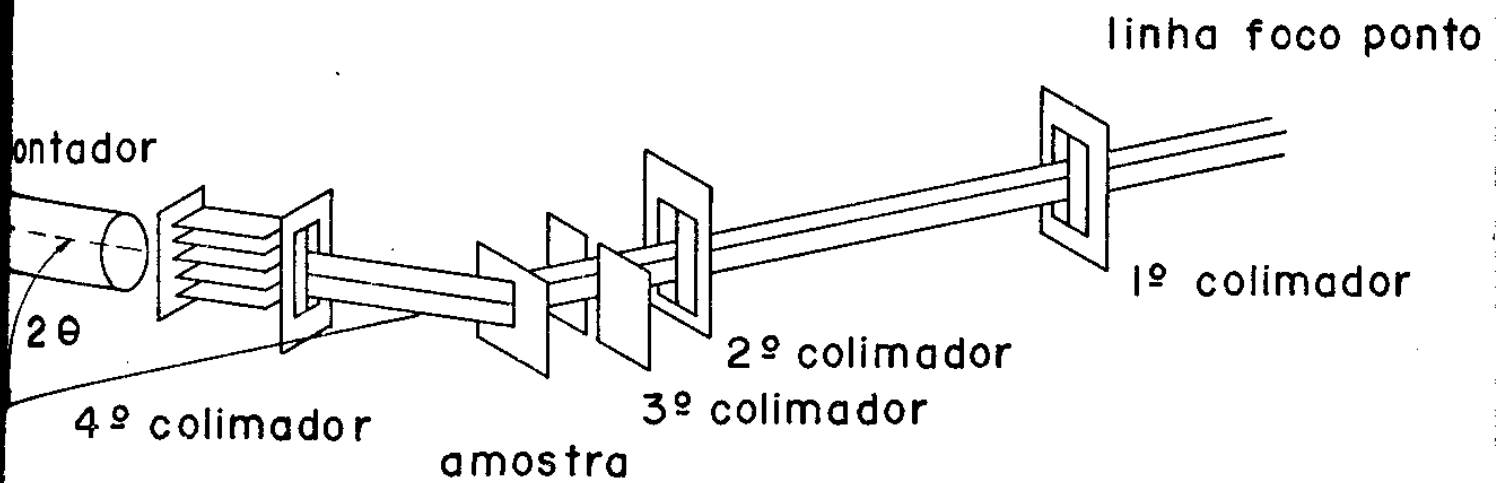


Figura 1

Esquema dos componentes do goniômetro de baixo ângulo utilizado e do sistema de colimação do feixe de raios-X.

vida ao ar. Esta câmara a vácuo é muito bem vedada e possui em suas extremidades janelas fechadas por lâminas muito finas de Berílio através das quais o feixe difratado pode penetrar sem sofrer muita atenuação. Podemos usar um contador de cintilação para registrar os raios espalhados e neste caso usamos uma quarta fenda (Soller) imediatamente antes do mesmo. Uma outra maneira de se registrar os feixes espalhados é utilizando-se uma placa fotográfica que é inserida na extremidade do tubo de vácuo. O feixe direto é eliminado, neste caso por meio de um aparádor de feixes ("beamstop") o qual é fixo na frente da placa fotográfica dentro do tubo a vácuo. Nesta câmara o método fotográfico apresenta certas limitações, já que o tamanho do filme é fixo, e a distância filme-amostra possui um valor mínimo limitado pela câmara de vácuo. Portanto, o filme só vai registrar difração para valores de 2θ até 3° .

O conjunto amostra, tubo de vácuo e contador de cintilação está montado sobre um trilho, o qual pode se mover um ângulo de até $\pm 20^\circ$ em relação ao suporte principal da câmara. Esse movimento de varredura é feito através de um mecanismo eletrônico que nos permite detetar os raios-X espalhados pela amostra.

A câmara de baixo ângulo, pode também ser utilizada para análises a alto ângulo. Para isto basta retirar o caminho de vácuo e diminuir a distância filme-amostra. Neste caso ela estará funcionando como uma simples câmara plana com resolução melhor em geral devido a geometria de definição do feixe.

III.1.2 - ALINHAMENTO

Para o alinhamento da câmara primeiramente determina-se a largura a do "beamstop" através da relação: $a = r + \frac{S}{V} (p+r)$ onde a = largura do feixe direto, V é a distância entre a primeira e a segunda fenda, S é a distância entre a segunda fenda e o filme, p e r são as aberturas das primeira e segundas fendas respectivamente. (Ver figura 2) Usando as fendas lineares de abertura $p = 0,5$ mm e $r = 0,3$ mm encontramos $a = 1.1$ mm. O "beamstop" usado foi de 1,4 mm.

Fixadas as peças em seus respectivos lugares, introduzimos, no 1º colimador, a fenda de 0,05 mm enquanto que os 2º e 3º colimadores permanecem abertos. Uma placa fluorescente é colocada na fenda espalhadora, atrás da câmara de vácuo, e o trilho do goniômetro foi nivelado e zerado. Assim, determinamos o feixe de raios-X, ajustando-se apenas o suporte móvel da câmara de modo a localizar o feixe bem no centro do placa fluorescente.

Em seguida retiramos a placa fluorescente e as fendas de 0,5 mm e 0,3 mm nos 1º e 2º colimadores respectivamente. Para alinhar as duas primeiras fendas utilizando-se do contador de cintilação move-se o contador através do goniômetro, ângulos iguais para a direita e para a esquerda do zero, movimentando-se a 2ª fenda horizontalmente até obter igual intensidade nas duas posições.

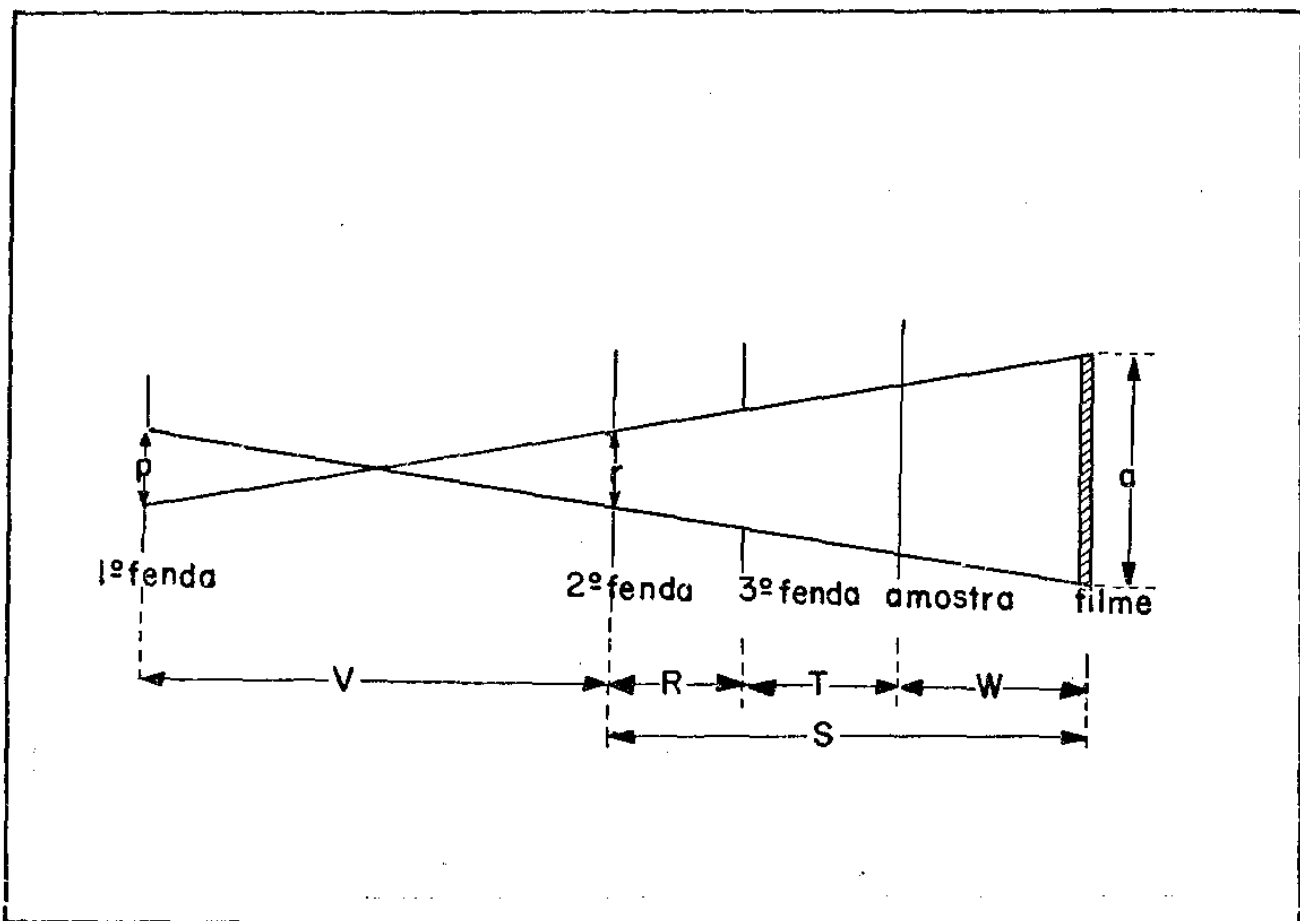


Figura 2

Esquema do feixe colimado. A relação $a = r + \frac{S}{V} (p+r)$ permite determinar a largura do "beamstop" adequado.

A abertura da 3^a fenda (móvel) é alinhada com as duas fen
das anteriores de maneira análoga através do contador.

Nos casos em que a câmara foi utilizada para análises a alto ângulo foi feito um alinhamento mais sim
ples, utilizando fendas pontuais sendo 0,5 mm no 1^o colí
mador e 0,5 mm no 2^o colimador e a 3^a fenda foi dispensa
da. O procedimento neste caso consiste em usar a primei
ra fenda e o "beamstop" pontual, centrando sua sombra na tela
fluorescente. Ao introduzir a segunda fenda, verifi
ca-se se o "beamstop" cobre completamente o feixe direto.

III.2 - PULSADOR DE RAIOS-X

III.2.1 - PRINCÍPIOS

A técnica pulsante de difração de raios-X foi desenvolvida para ser utilizada no estudo de um processo evolutivo cíclico, afim de se obter informações sobre a modificação de uma amostra apropriada, excitada por um sinal externo. Seja por exemplo uma amostra, que quando excitada por um sinal periódico externo, responde de maneira também periódica. (Ver gráfico da figura 3a)

Desejamos agora, obter o diagrama de difração dessa amostra quando no estado (1) e quando no estado (2) durante o processo de excitação. Se pulsamos os raios-X sobre a amostra exatamente nos tempos t_1 e t_2 estaremos colhendo informações desses dois estados- (ver figura 3b)

Para pulsarmos os raios-X dessa maneira, utilizamos um chopper, em cujo eixo girava um disco de material não permeável aos raios-X e que continha diversos orifícios por onde o feixe podia atravessar atingindo a amostra no momento exato. (Ver foto da figura 4)

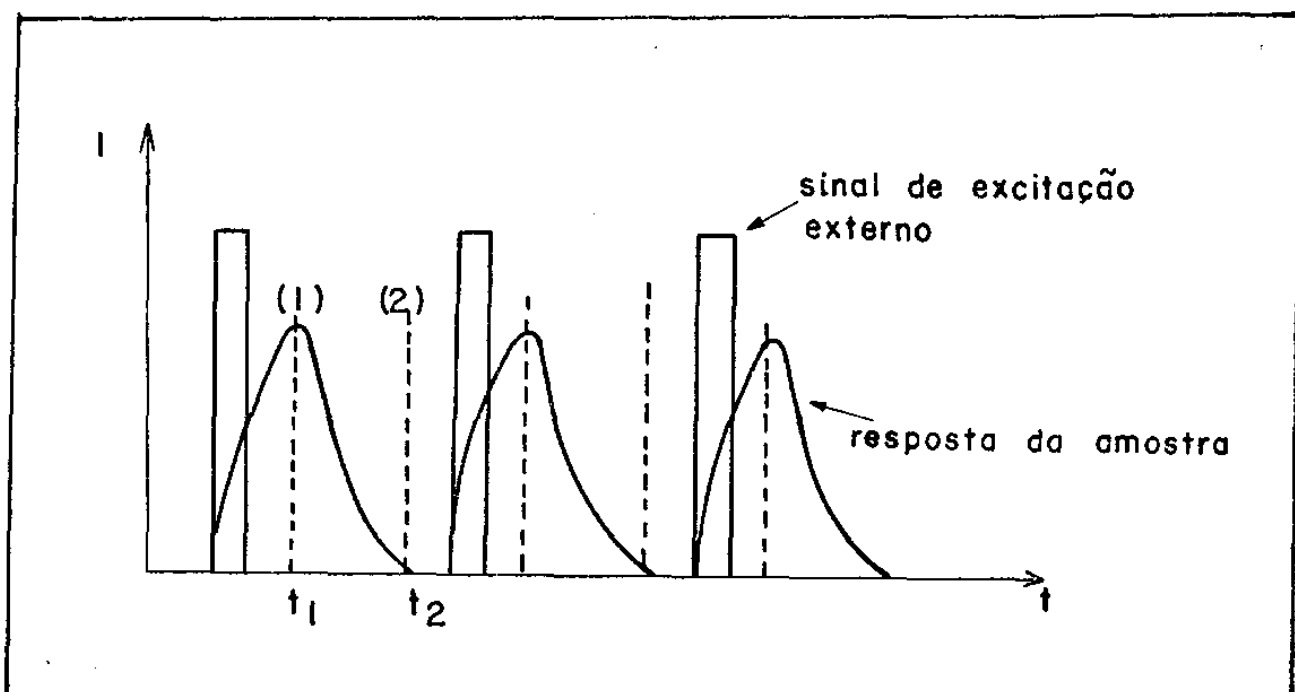


Figura 3a

Gráfico mostrando a resposta da amostra ante um sinal excitador externo.

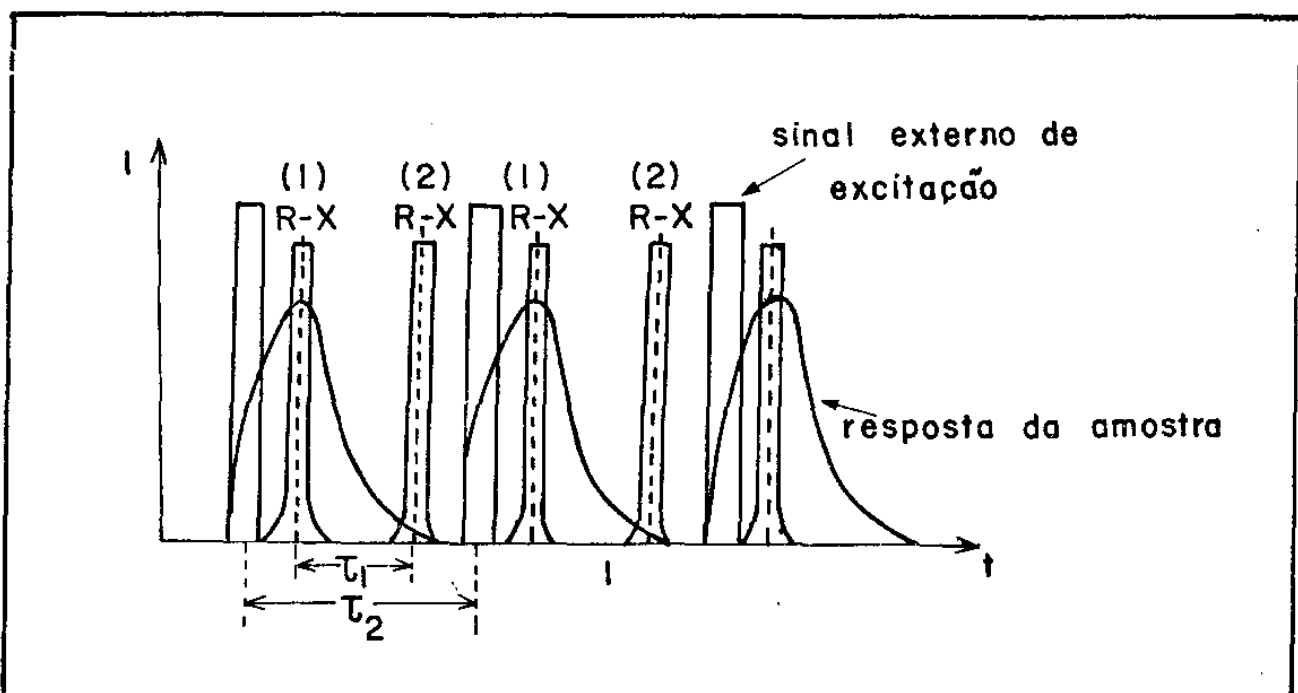


Figura 3b

Gráfico qualitativo mostrando excitação e resposta da amostra e os raios-X sendo pulsados em dois estados de excitação diferentes (1) e (2)

τ_2 = frequência do sinal excitador

τ_1 = frequência de pulsação dos raios-X

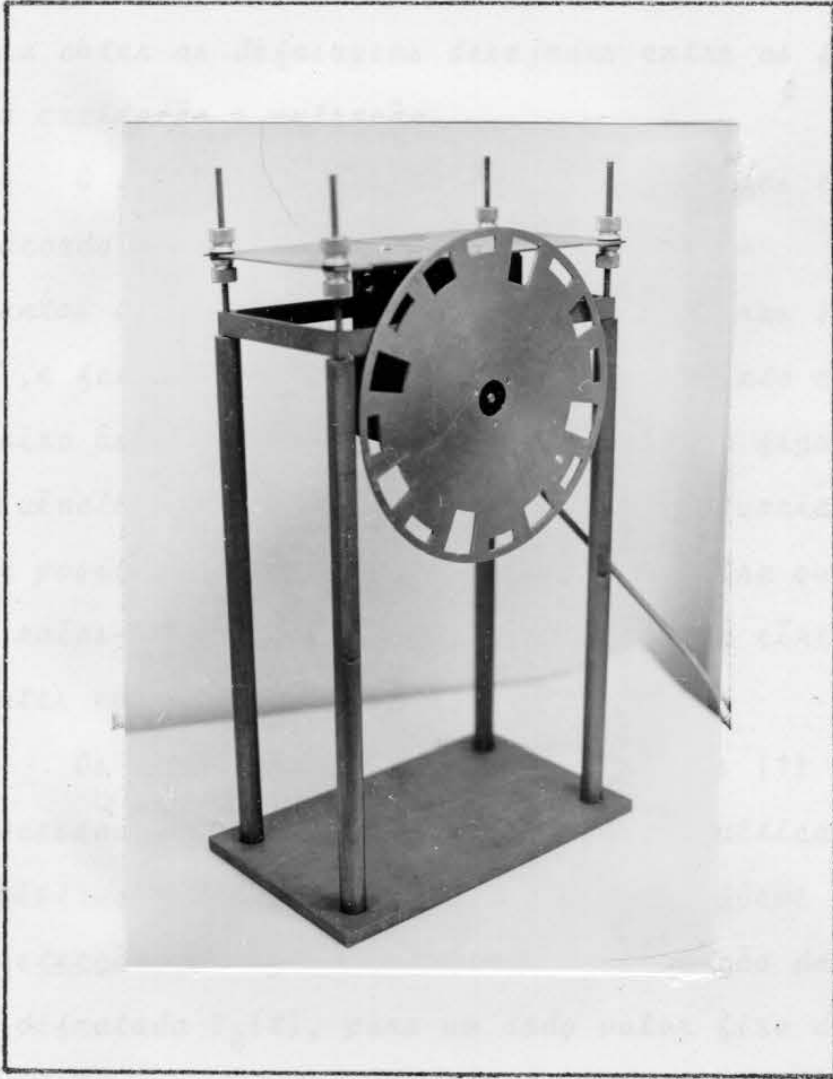


Figura 4
Pulsador de Raios-X

Esse mecanismo estava acoplado ao sistema de excitação externa da amostra (figura 5), de maneira que se podia obter as defasagens desejadas entre as frequências de excitação e pulsação.

O dispositivo pulsador de raios-X foi construído de acordo com o projeto que encontra-se em anexo, (ver plantas e desenhos esquemáticos nas figuras 6, 7, 8, 9 e 10), e foi adaptado à câmara de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, tal como mostra a foto da figura 11. As frequências para esse pulsador podem ser variadas mudando a posição do rotor do chopper de maneira que os feixes de raios-X passem a incidir sob um outro círculo com diferentes número de orifícios.

Os sinais provenientes dos estados (1) e (2) são processados em canais separados de um multicanal ou são registrados em filmes separadamente conforme o método de detecção empregado e a curva de variação da intensidade difratada $I_{\theta}(t)$, para um dado valor fixo de θ pode ser assim encontrada e analisada.

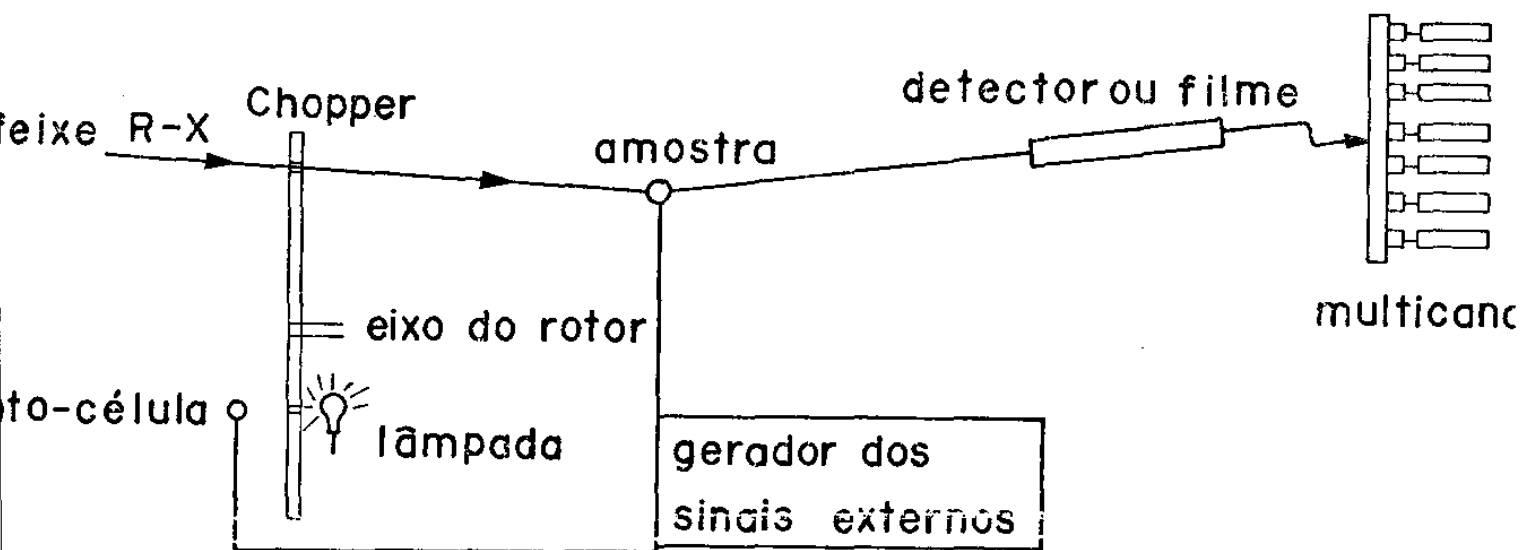
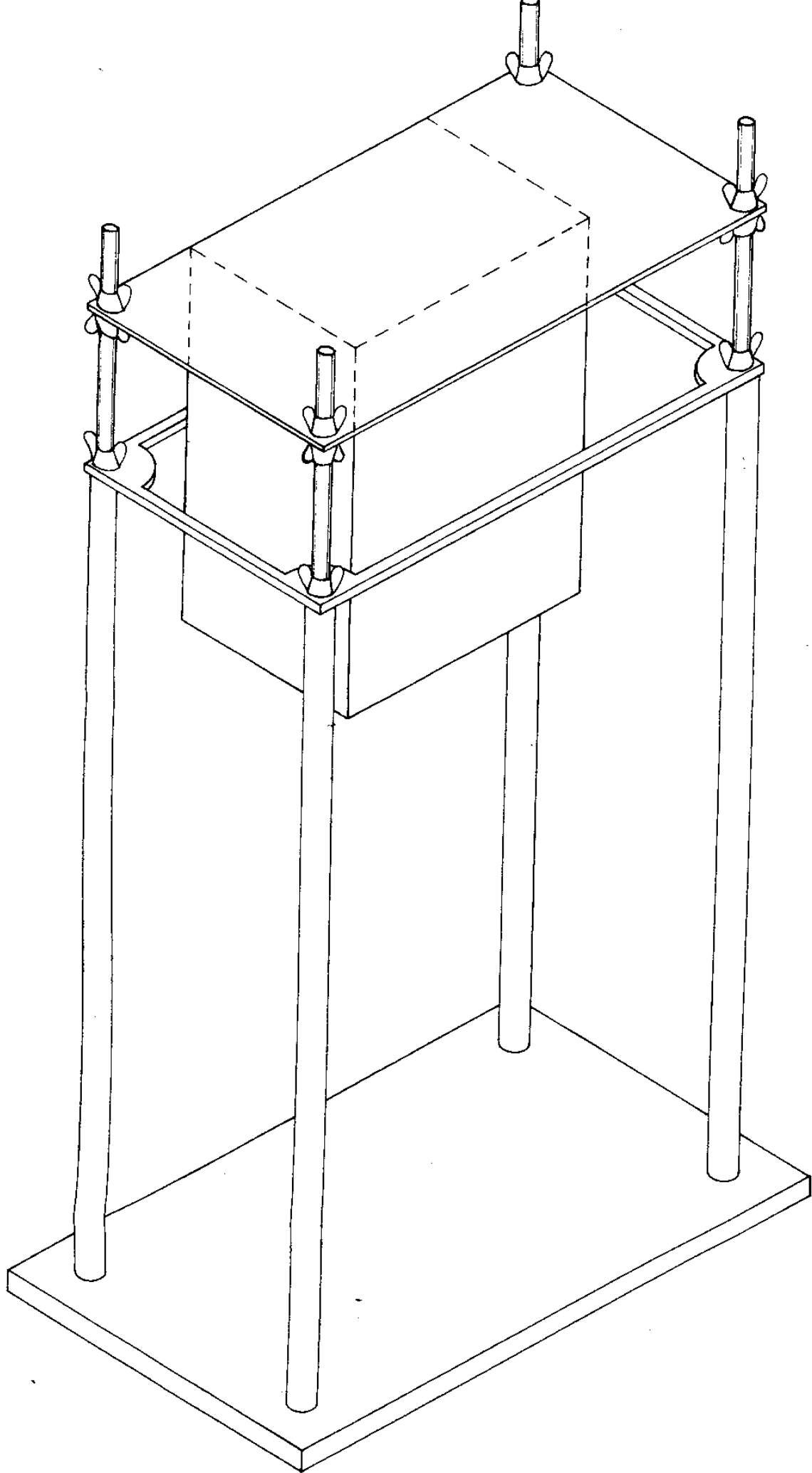
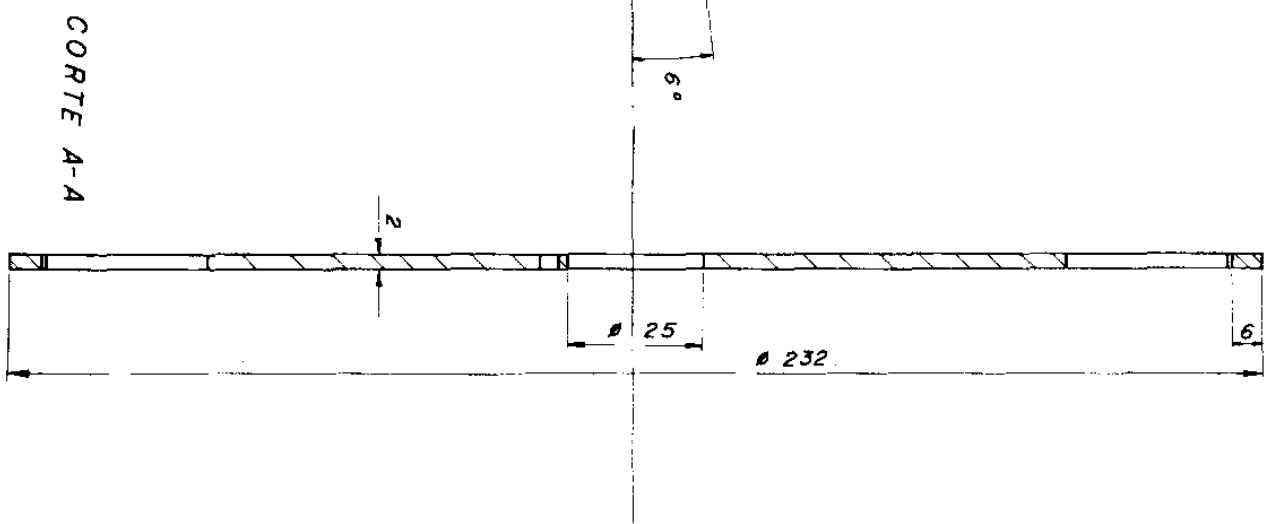
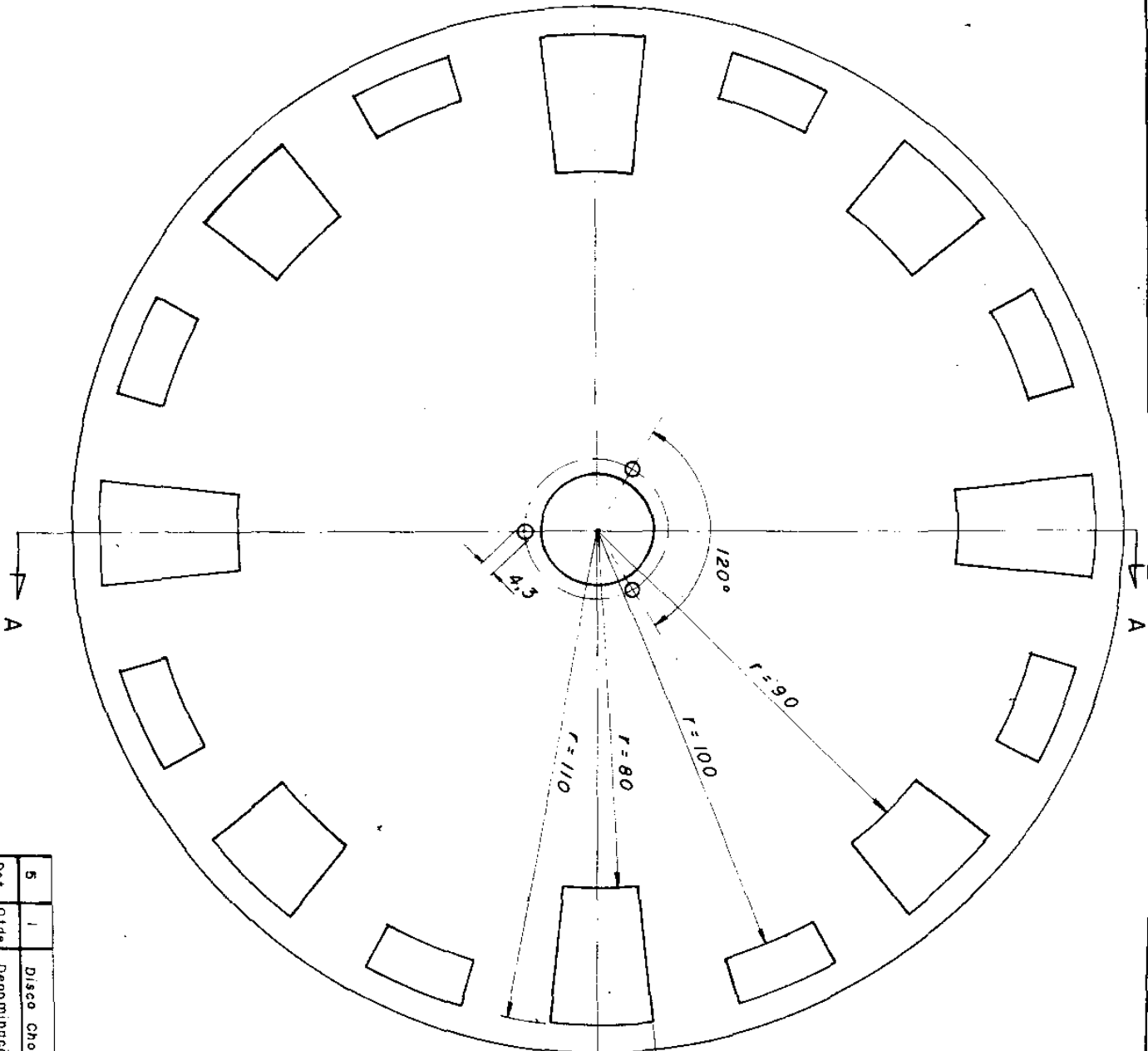


Figura 5

Esquema do sistema pulsador de raios-X. A detecção pode ser feita eletronicamente ou por meio de filme.



ASPECTO GERAL - PULSADOR DE R-X

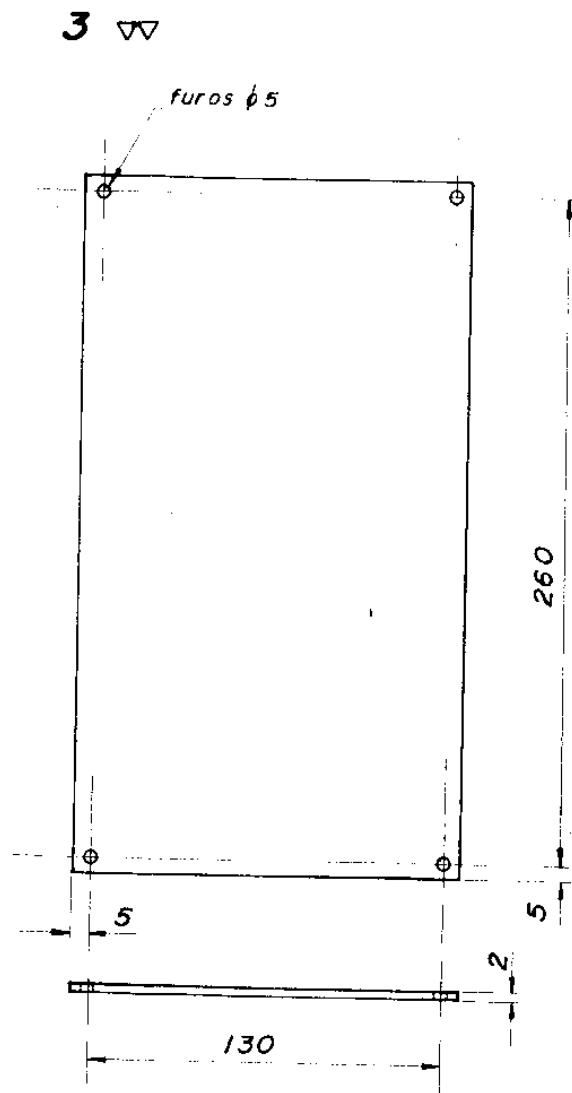
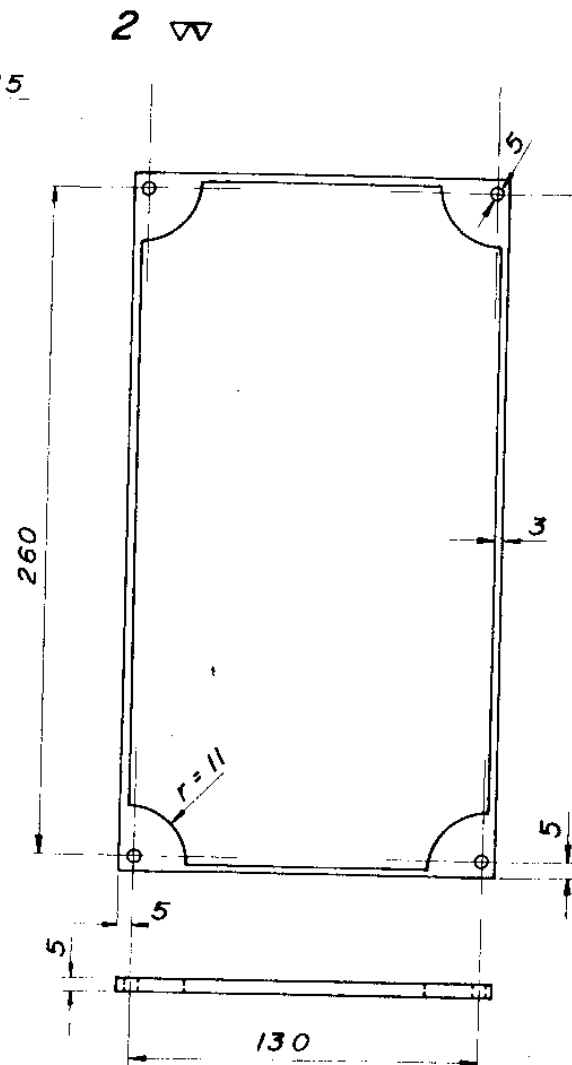
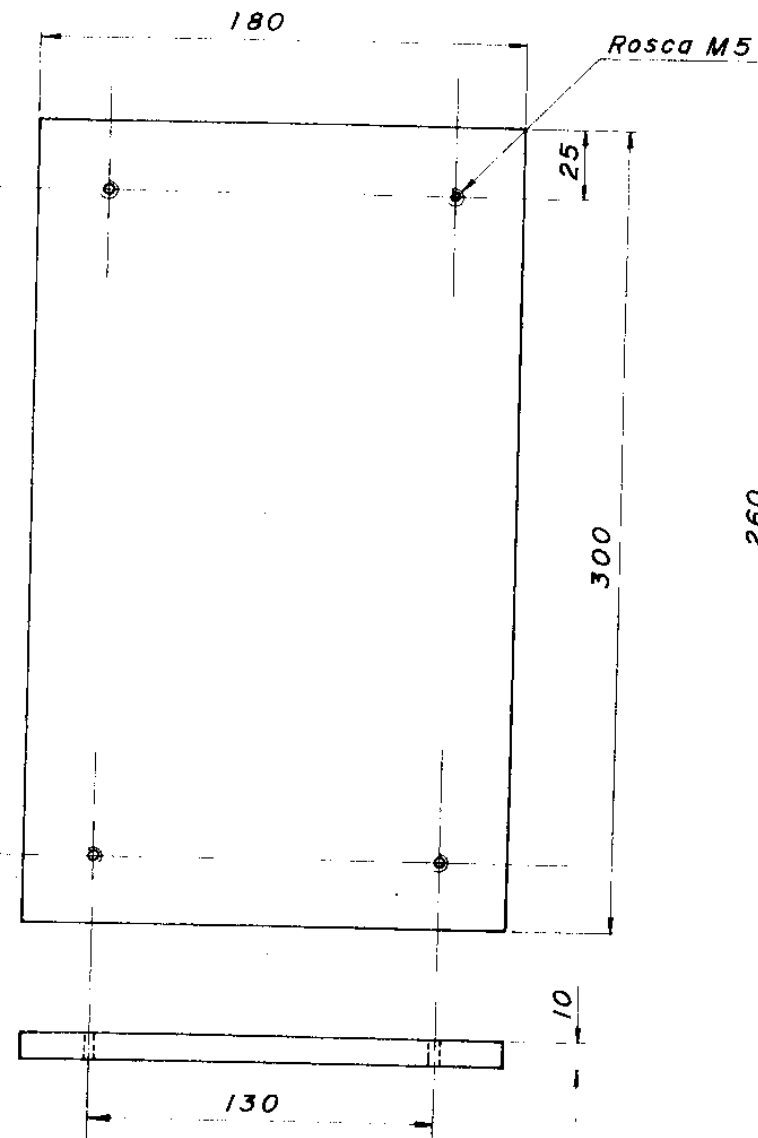


CORTE A-A

5	1	Disco Chopper	Aço	240 x 6
Det	Qtd	Denominação e Observações	Material	Dimensões
Proj.	Data	Nome		Des. N.º
Des	29/11/76	Ensch		UNICAMP
Verif				

PULSADOR DE R-X

Fig. 7



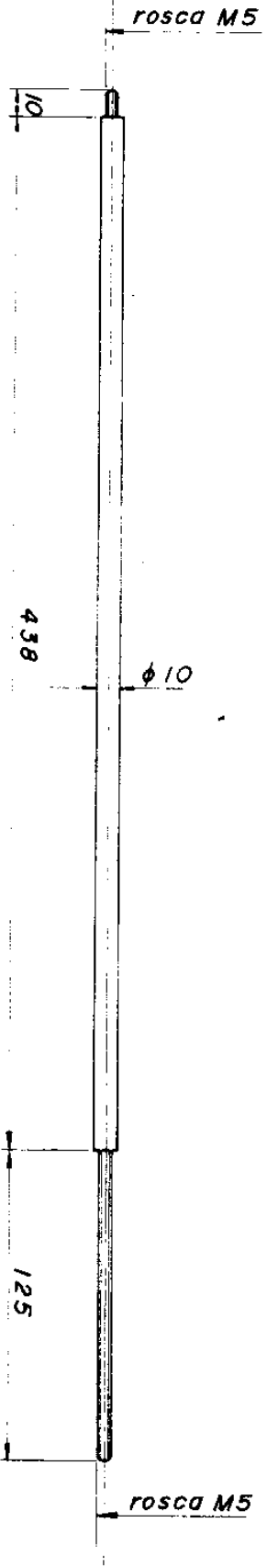
Det	Qtd	Denominação e Observação	Material	Dimensões
3	1	Suportes para Motor		145 x 275 x 6
2	1	Suportes para Motor		145 x 275 x 15
1	1	Suportes para Motor (base)	Chapa de Aço	185 x 305 x 14

	Data	Nome
Proj		
Des	30/11/78	Enoch
Verif.		
Aprov.		
Tol. geral: 0,01		
Escala: 1:2		

PULSADOR DE R-X

Des N°
UNICAMP
Instituto de Física
"Gleb Watoghin"

Fig. 8

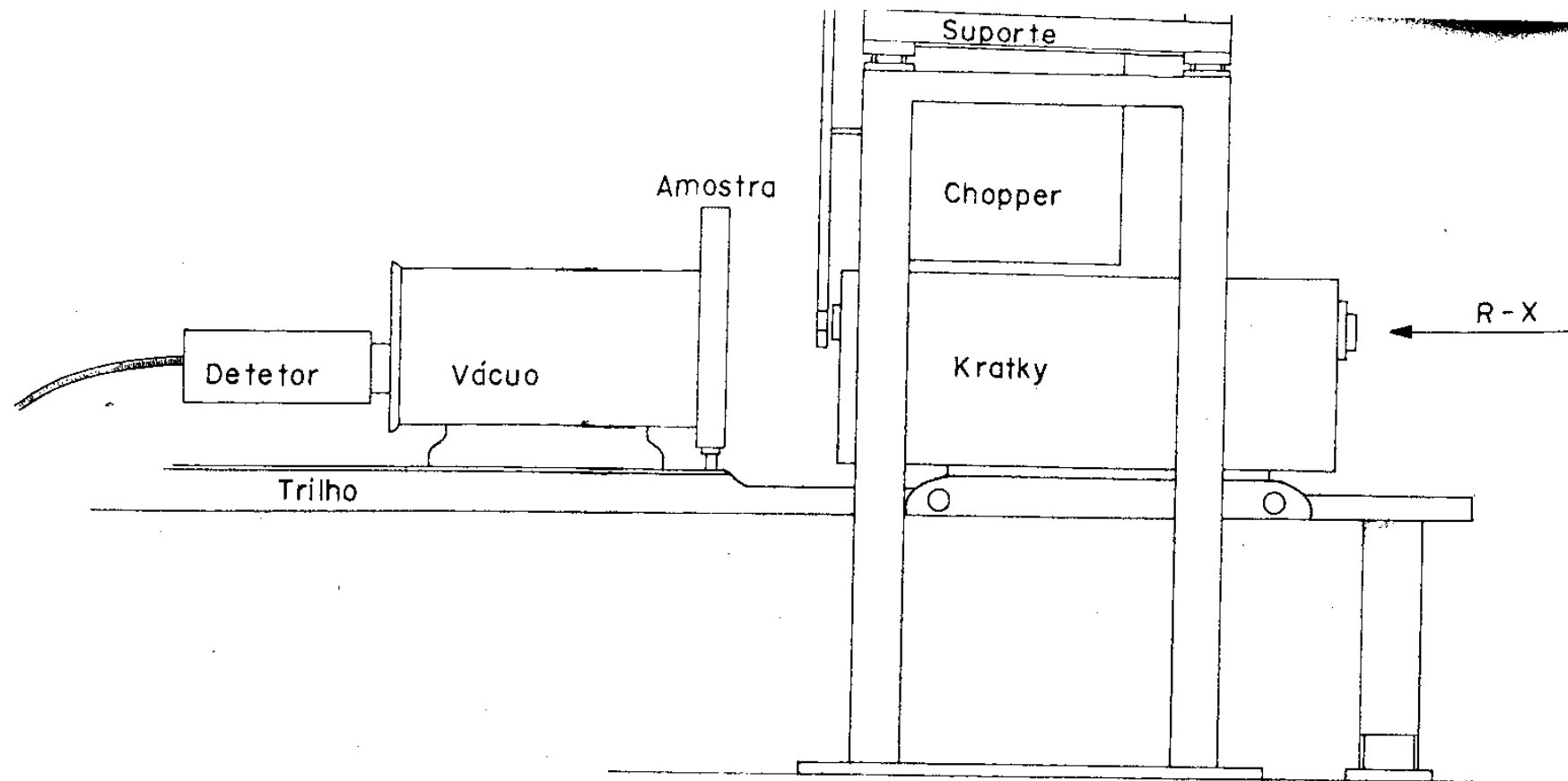


4	4	Haste		Aço	# 10 x 680
Det	Cide	Denominação e Observação		Material	Dimensões
		Data	Nome		Des. N.º
Proj.					
Des.	28/11/78	Enoch			
Var./f					
Aprov.					
Tol. geral : ± 0,1					
Escala = 1 : 2					

PULSADOR DE R-X

fig-9

UNICAMP
Instituto de Física
"Gleb Wataghin"



Montagem do Pulsador de R-X na Câmara de Baixo Ângulo.

Fig-10

5	1	Disco Chopper	Aço	∅ 240 x 6
4	4	Haste	Aço	∅ 10 x 680
3	1	Suporte para Motor	Chapa de Aço	145 x 275 x 6
2	1	Suporte para Motor	Chapa de Aço	145 x 275 x 15
1	1	Suporte para Motor (base)	Chapa de Aço	185 x 305 x 15
Det	Qtde	Denominação e Observação	Material	Dimensões
		Data	Nome	Des. N°
Proj				
Des	01/12/78	Enoch	PULSADOR DE R-X	
Verif				
Aprov				
				UNICAMP Instituto de Física

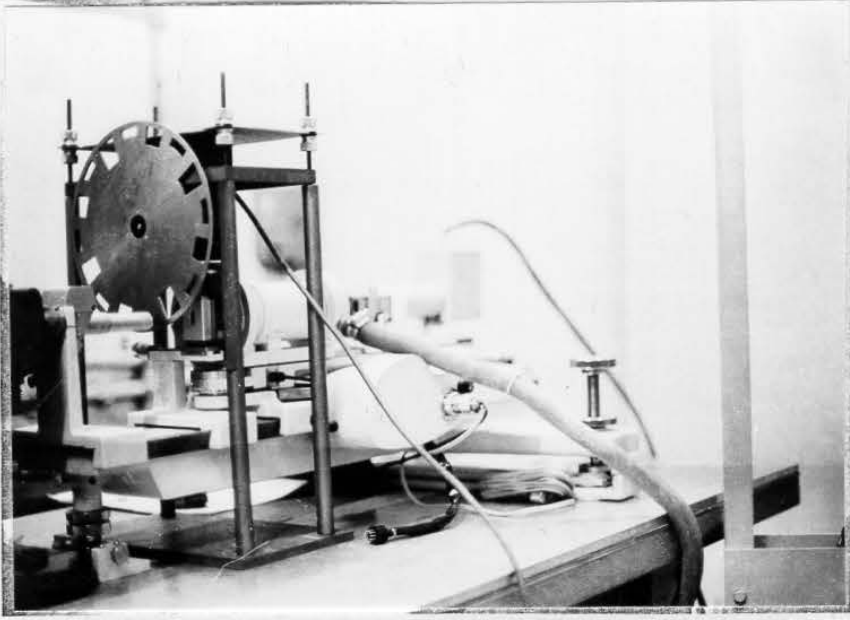


Figura 11

Pulsador de Raios-X na Câmara de Baixo Ângulo

III.2.2 - INSTALAÇÃO E PROJETO

O rotor foi revestido de Pb de modo que o feixe de raios-X não consiga atravessá-lo (fator de atenuação do Pb é da ordem de 10^{-22}). A distribuição dos orifícios foi feita de modo a se poder variar a frequência de pulsação quando mudamos a posição do chopper em relação ao feixe. Também foi feito o balanceamento estático e dinâmico do mesmo, para que a velocidade de giro fosse constante.

A frequência dos pulsos de raios-X produzida pelo pulsador, foi medida usando-se uma montagem composta de um laser, um LVR (célula fotoelétrica) e um osciloscópio. As frequências mais baixas, 3,6 cps e 7,2 cps, foram escolhidas para a realização das experiências.

III.3 - MECANISMO EXCITADOR DA AMOSTRA

Este mecanismo, e a maneira como ele é acoplado ao movimento do pulsador de raios-X depende estritamente da amostra a ser estudada. No caso dos polímeros escolhidos para nossa experiência, tratava-se de um mecanismo para aplicar tensões uniaxiais e consistia de um suporte tal como é mostrado na figura 12. Um fio de nylon preso à barra que sujeita a amostra era passado através de uma polia fixa no disco pulsador de raios-X de modo que, conforme esse disco girava, em seu movimento estava também tensionando a amostra. (ver figura 13)

O ponto do disco pulsador no qual o fio foi preso (ponto P da figura 13) podia ser variado de maneira que quando deixávamos aberto somente um dos orifícios do disco, o feixe de raios-X atingia a amostra somente em seu estado de esticamento máximo ou mínimo, conforme o caso.

O referido suporte foi encaixado no porta amostra da câmara de baixo ângulo. (figura 12)

A amostra foi muito bem fixa neste suporte de modo que não se afrouxasse durante o movimento. O suporte foi lubrificado com grafite para correr livremente na canaleta.

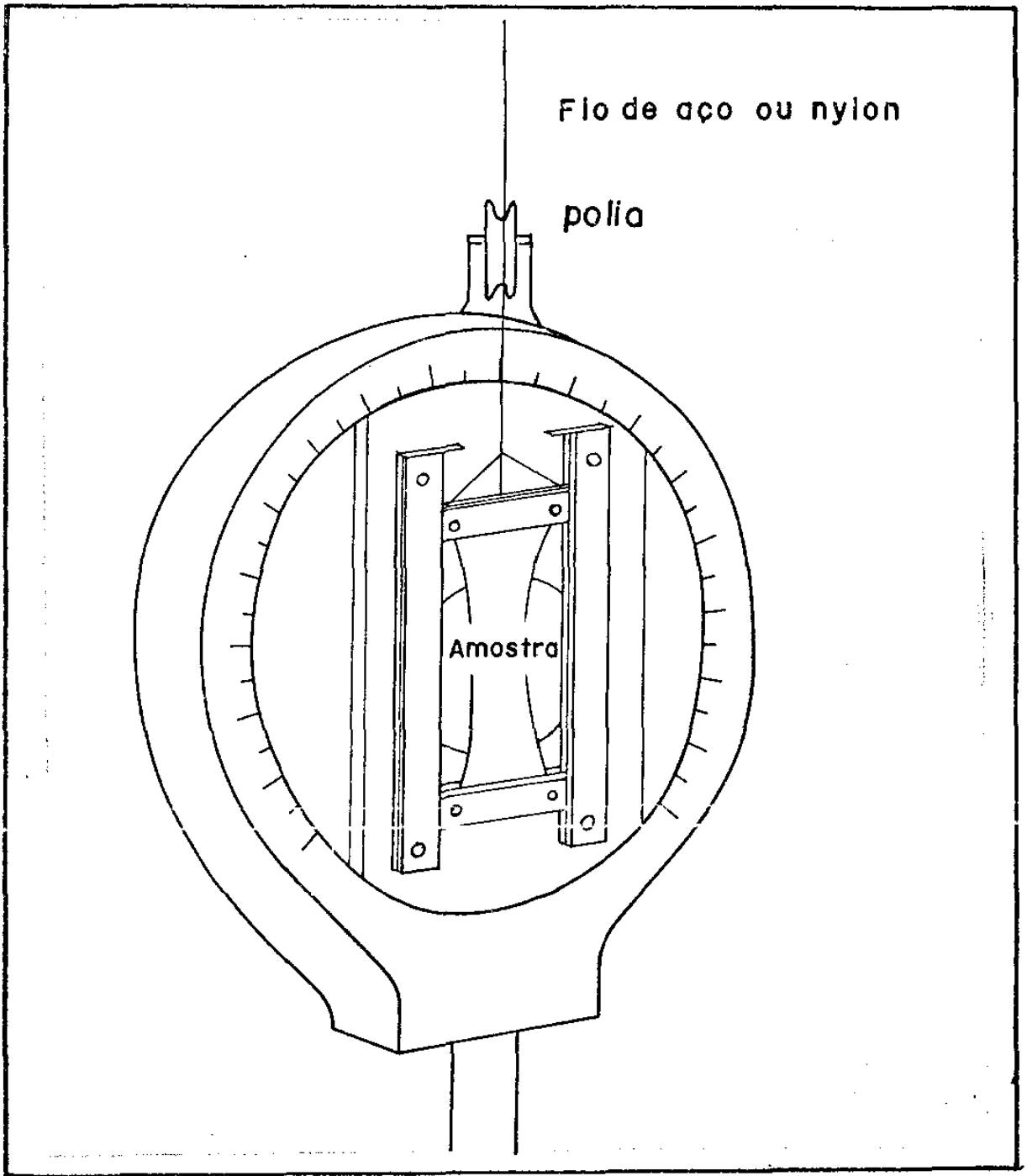


Figura 12
Esquema do Porta Amostra

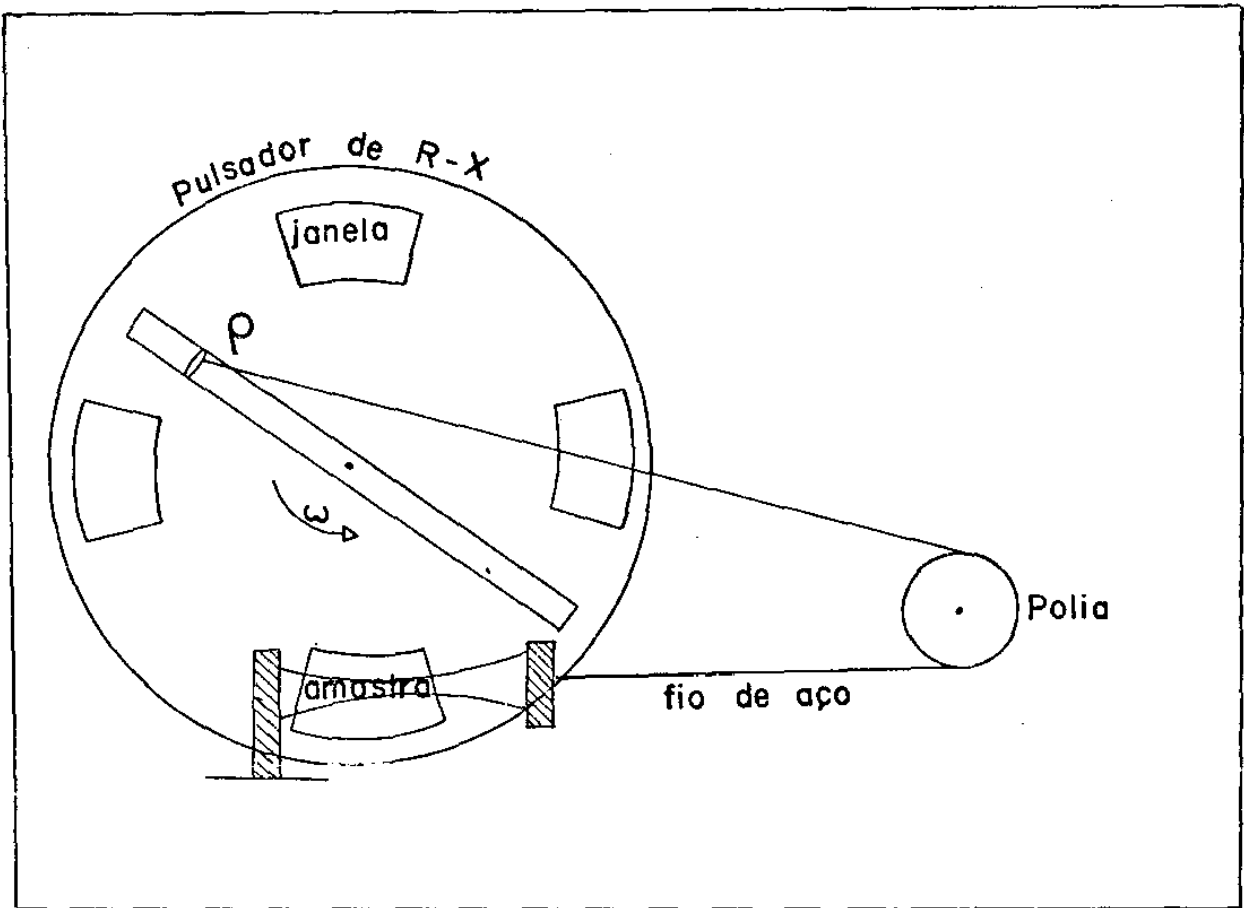


Figura 13

Acoplamento do "chopper" com o dispositivo tensionador da amostra.

III.4 - MECANISMO DE DETECÇÃO

III.4.1 - FILME

Os raios-X foram pulsados sobre a amostra durante os diferentes estados pelos quais ela passava ao ser excitada pelo sinal externo. Nosso interesse era colher informações correspondentes a cada um desses estados e para isso podíamos usar o filme fotográfico ou um contador.

É óbvio que o contador tenha vantagem como sistema de detecção já que ele permite um estudo quantitativo direto do espalhamento. Entretanto, são necessárias medidas ponto a ponto no espaço recíproco enquanto que o método fotográfico dá diretamente uma figura da distribuição do espalhamento sobre uma larga superfície do espaço recíproco, num simples experimento.

Usando-se os diagramas obtidos com filme é possível se fazer comparações válidas partindo-se da suposição de se estar na zona linear da curva característica do filme onde o escurecimento do mesmo é diretamente proporcional ao tempo de exposição e a intensidade de raios-

-X espalhados. Todos os filmes analisados em nossas experiências foram cuidadosamente controlados em diversos fatores, como por exemplo, no tempo e a temperatura de revelação. Também o alinhamento do feixe era verificado através de uma marca no filme com o feixe direto.

Posteriormente foram feitas as varreduras dos filmes com o microfotômetro o que nos permitiu obter os picos de intensidade registrados nos diagramas de difração.

III.4.2 - DETETOR

O feixe de raios-X pulsado, é difratado ao atingir a estrutura em estudo, e um detetor capta as informações em forma de trem de pulsos. Cada trem de pulsos contém informações do estado em que se encontra a amostra naquele instante, portanto teremos que separar as informações para obtermos perfis de intensidade correspondentes a cada estado de excitação do sistema. As variações nestas intensidades estão relacionadas às mudanças estruturais e o seu estudo poderá fornecer as informações sobre o processo seguido pela amostra à escala molecular ou atômicas. Inicialmente pensou-se em usar um sistema eletrônico digital. Essa montagem permitiria certamente obter uma maior precisão nas medidas o que conduziria a obtenção de detalhes mais finos nos resultados.

Entretanto, sendo que o objetivo fundamental do trabalho é o de testar a técnica pulsante de raios-X desenvolvida neste laboratório, fizemos a opção de usar o método fotográfico cuja operação é muito mais simples. Os resultados obtidos, que são apresentados mais adiante, justificam esse ponto de vista ficando o aprimoramento eletrônico das medidas para outra etapa do trabalho.

C A P Í T U L O - I V

AMOSTRA

IV.1 - ESCOLHA DA AMOSTRA

Para testar a técnica em estudo procuramos uma amostra que sofresse facilmente algum processo de modificação evolutivo no tempo, quando excitada por um sinal externo. Devia-se observar, na escolha da amostra, a utilização de um mecanismo excitador relativamente simples. Dessa maneira, concluímos que se aplicarmos à amostra tensões uniaxiais periódicas, a sincronização de um tal mecanismo com o "chopper" do pulsador seria facilmente realizável.

Nesse caso, a amostra deveria ser um material deformável pelas tensões e, naturalmente foram escolhidos os polímeros pela sua reconhecida propriedade de sofrer modificações relativamente reversíveis sob tensão.

Da imensa quantidade de polímeros existentes devíamos achar uma amostra cujo diagrama de difração fosse facilmente detetável sendo a mudança da difração bem marcada quando a amostra é submetida a tensão. A resistência da amostra deveria ser também considerada já que

as experiências dinâmicas requeriam muitas horas de exposição com a amostra sendo constantemente tensionadas durante esse tempo.

Depois de efetuar numerosos testes com diversos polímeros fornecidas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo, concluimos que o melhor material para realização das experiências era o latex vulcanizado. Esta amostra ofereceu todas as vantagens descritas.

Para interpretar os diagramas de raios-X obtidos, foi feito um estudo detalhado da estrutura molecular dos polímeros em geral, dando-se ênfase ao estudo dos trabalhos de difração de raios-X em borracha natural e vulcanizada.

Podemos sintetizar dizendo que a borracha vulcanizada contém ligações reticulares de cadeias moleculares, das quais alguns segmentos são suficientemente livres e móveis em regiões localizadas podendo formar uma rede cristalina quando submetida a tensão. Diversos estudos estáticos de difração de raios-X dos arranjos moleculares que ocorrem quando a borracha natural ou vulcanizada é submetida a tensões foram já realizados tanto a alto como a baixo ângulo. (4,5,6,7,8,9)

No ítem seguinte (IV.2) nos referiremos a estrutura dos diversos polímeros e, em particular a conformação molecular do latex vulcanizado, estabelecendo comparações com as outras substâncias poliméricas.

IV.2 - ESTRUTURA DOS POLÍMEROS

Polímeros são substâncias formadas por unidades estruturais, cada uma das quais pode ser considerada como derivada de um composto específico chamado monômero. (2,11) O número de unidades monoméricas é normalmente grande e variável para uma dada amostra de polímeros, sendo caracteristicamente uma mistura de moléculas com diferentes pesos moleculares. As propriedades de um polímero, tanto físicas como químicas, dependem da estrutura do monômero, e são muito sensíveis as mudanças estruturais do monômero.

Os polímeros podem ser classificados de diferentes modos: de acordo com sua estrutura, os tipos de reações pelas quais eles são preparados, suas propriedades físicas ou seu uso tecnológico. Do ponto de vista das propriedades físicas, reconhecemos três tipos de polímeros sólidos: elastômeros (borrachas ou substâncias elásticas) polímeros termoplásticos e de termosetting.

Elastômeros e termoplásticos possuem longas cadeias poliméricas, com poucas, se nenhuma ligações químicas atuando como "pontes" entre as cadeias. (Ver figura 14). Esses polímeros normalmente quando aquecidos tornam-se soltos e mais ou menos fluídos podendo ser moldados em sua forma.

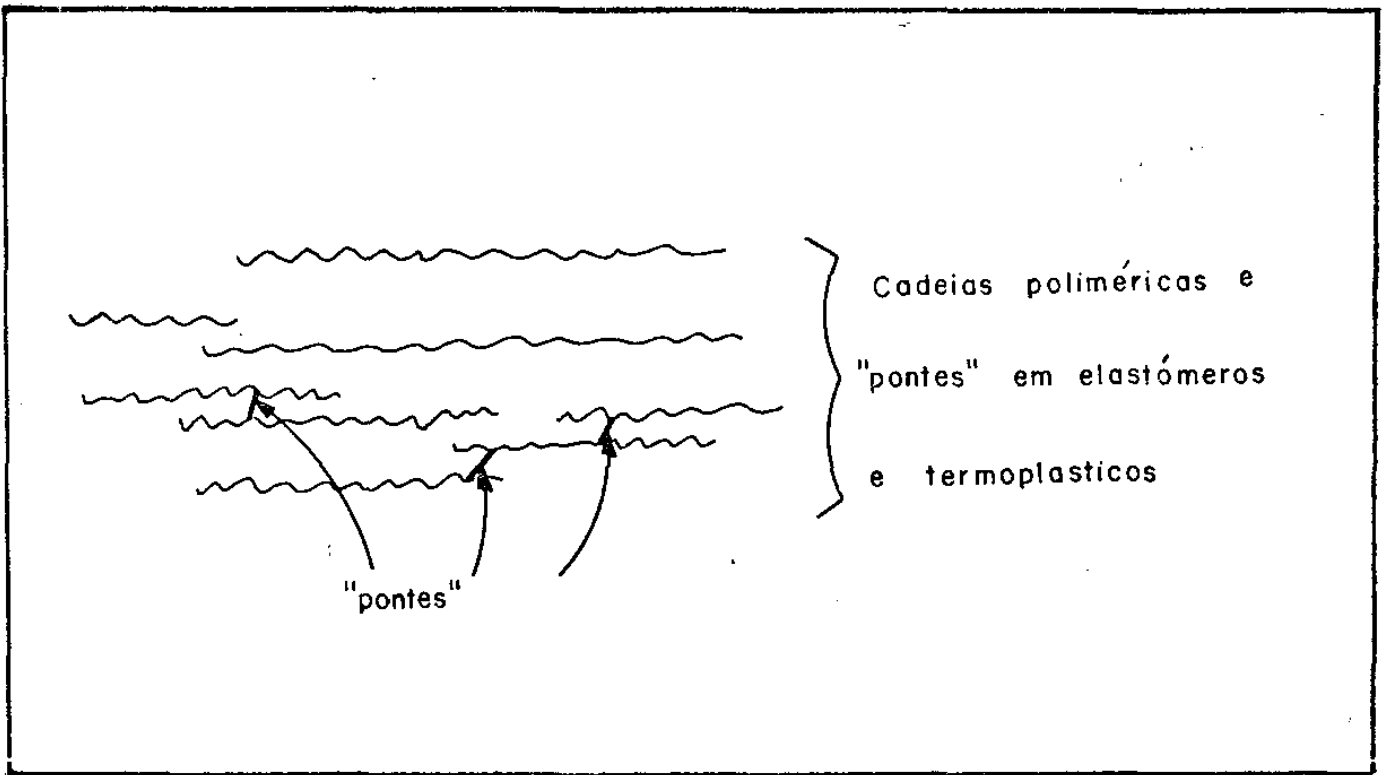


Figura 14

Representação esquemática das moléculas num polímero (elastômero e termoplástico).

A principal diferença entre um elastômero e um termoplástico está no grau de forças atrativas entre as cadeias poliméricas. Assim todo elastômero que não possui "pontes" é normalmente termoplástico. Mas não todo termoplástico é elastômero. As "pontes" são muito importantes na determinação das propriedades físicas do material porque eles aumentam o peso molecular e limitam o movimento entre as cadeias umas com relação as outras. Somente duas "pontes" por cadeia polimérica são necessárias para conectar juntas todas as moléculas do polímero numa dada amostra, e assim produzir uma molécula gigante.

A introdução de poucas "pontes" servem para reduzir grandemente a solubilidade do polímero. Os polímeros de termosetting possuem normalmente baixo peso molecular e são substâncias semi-fluídas; quando aquecidos tornam-se altamente ligados por pontes, transformando-se em produtos duros e insolúveis. (Ver figura 15)

As propriedades físicas tais como tensão, diagramas de raios-X, resistência plástica, ponto de amolecimento e elasticidade da maioria dos polímeros podem ser entendidas de um modo geral em termos de cristalitos (regiões cristalinas), regiões amorfas, grau de flexibilidade das cadeias e as forças que atuam entre elas.

Em função destas propriedades, podemos descrever os polímeros da seguinte maneira:

- (1) Um polímero amorfo não contém cristalitos. As forças entre as cadeias são fracas e suas camadas escorregam umas sobre as outras.

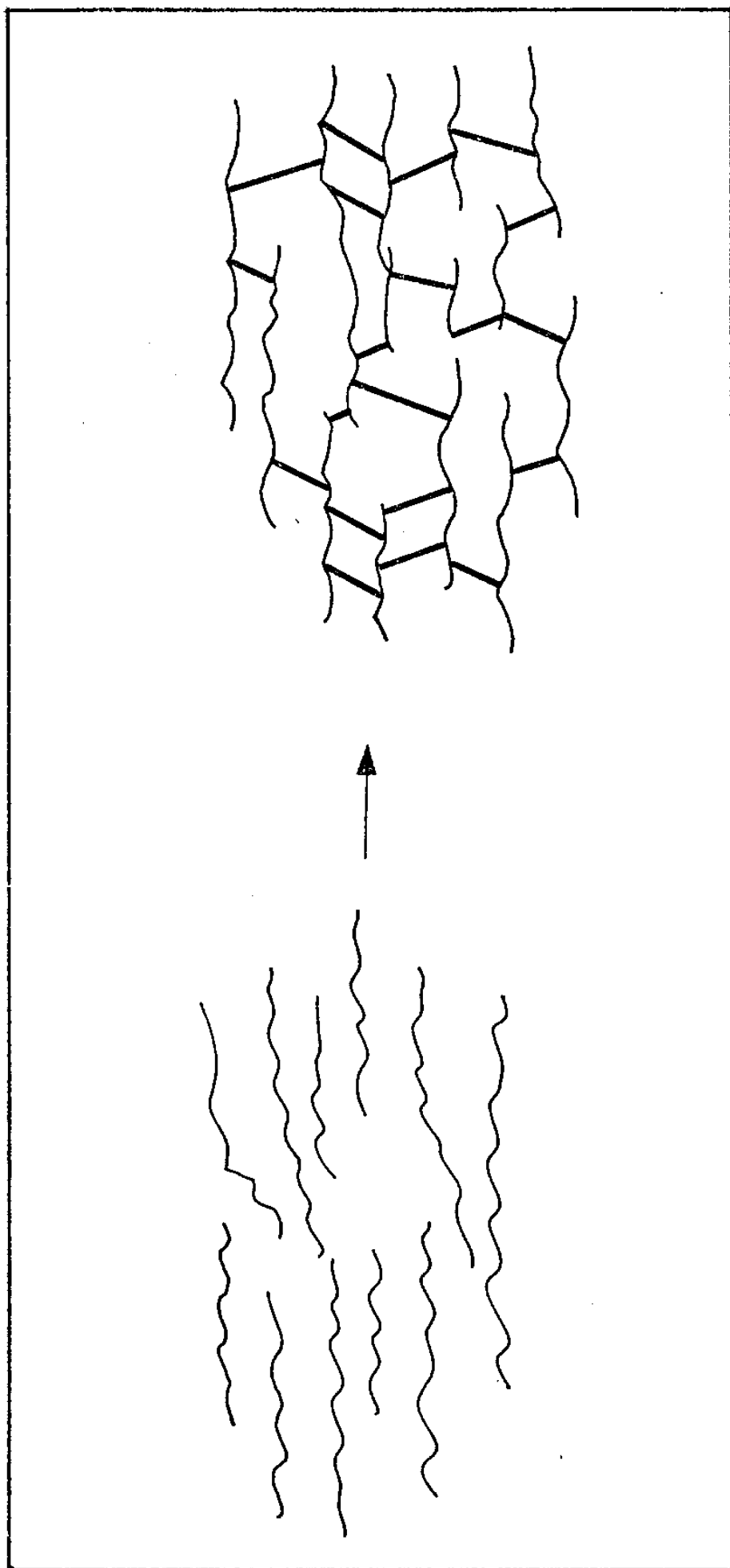


Figura 15
Representação esquemática das moléculas num polímero de "termosetting".

- (2) Um polímero cristalino não orientado é aquele que é razoavelmente cristalizado mas seus cristálitos estão orientados ao acaso um em relação aos outros. (fig. 16)
- (3) Um polímero cristalino orientado é aquele cujos cristálitos estão orientados um com respeito aos outros. (Ver figura 17) Alguns polímeros não orientados, podem se orientar caso sejam sujeitos a forças ou tensões, ou abaixamento da temperatura.
- (4) Os elastômeros possuem características intermediárias entre os polímeros amorfos e os cristalinos. A chave do comportamento elástico é possuir o polímero, uma força suficientemente fraca entre as cadeias ou uma estrutura suficientemente irregular para ser completamente amorfo. A tendência das cadeias de se orientarem pode ser consideravelmente reduzida pela introdução de grupos Metil ao acaso, os quais inibem a ordenação das cadeias. Um elastômero precisa ter alguma região cristalina (com "pontes") para prevenir escorregamento plástico e além disso ter cadeias flexíveis. Uma importante diferença entre um elastômero e um polímero cristalino é o tamanho das regiões amorfas.

Quando a tensão é aplicada, e o material é alongado, as cadeias das regiões amorfas se esticam e tornam-se aproximadamente paralelas. No limite elástico ele fica num estado semi cristalino. As forças entre as cadeias são muito fracas na ausência de tensão para man-

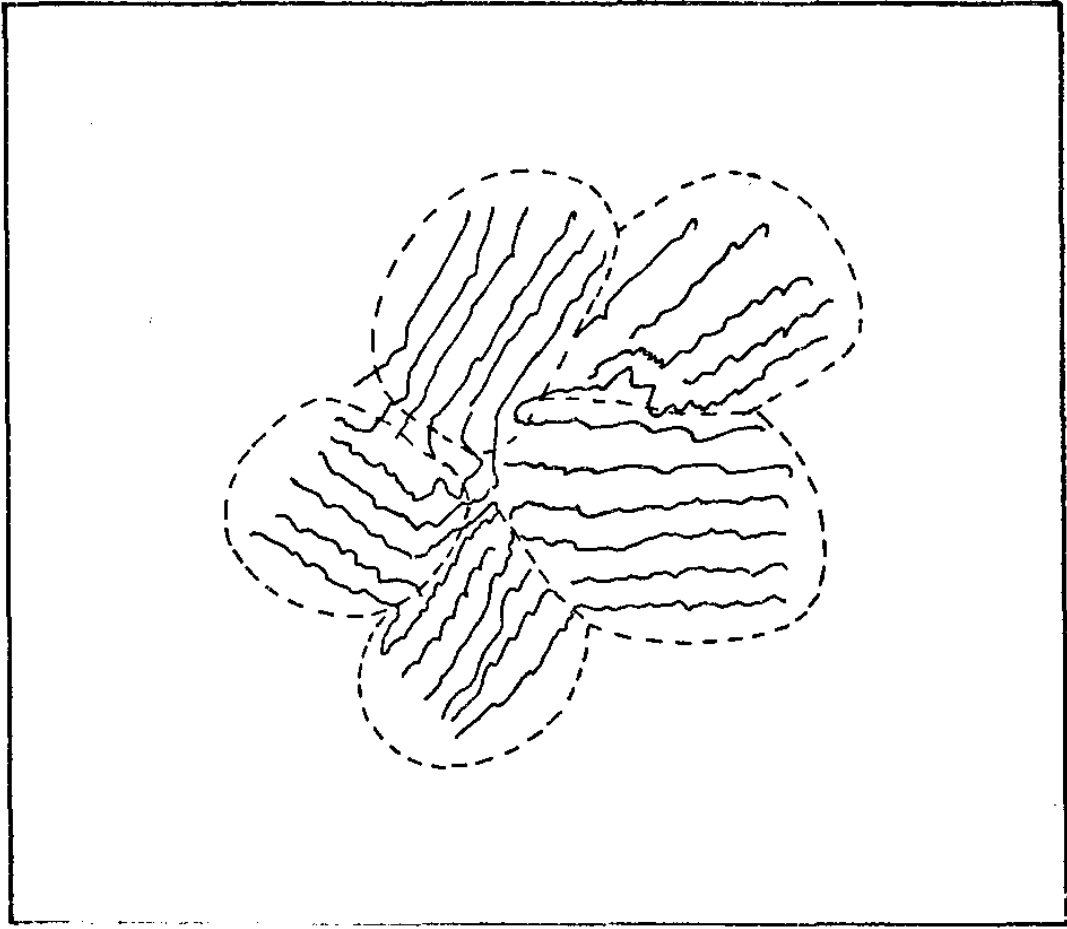


Figura 16

Representação esquemática das moléculas num polímero cristalino não orientado.

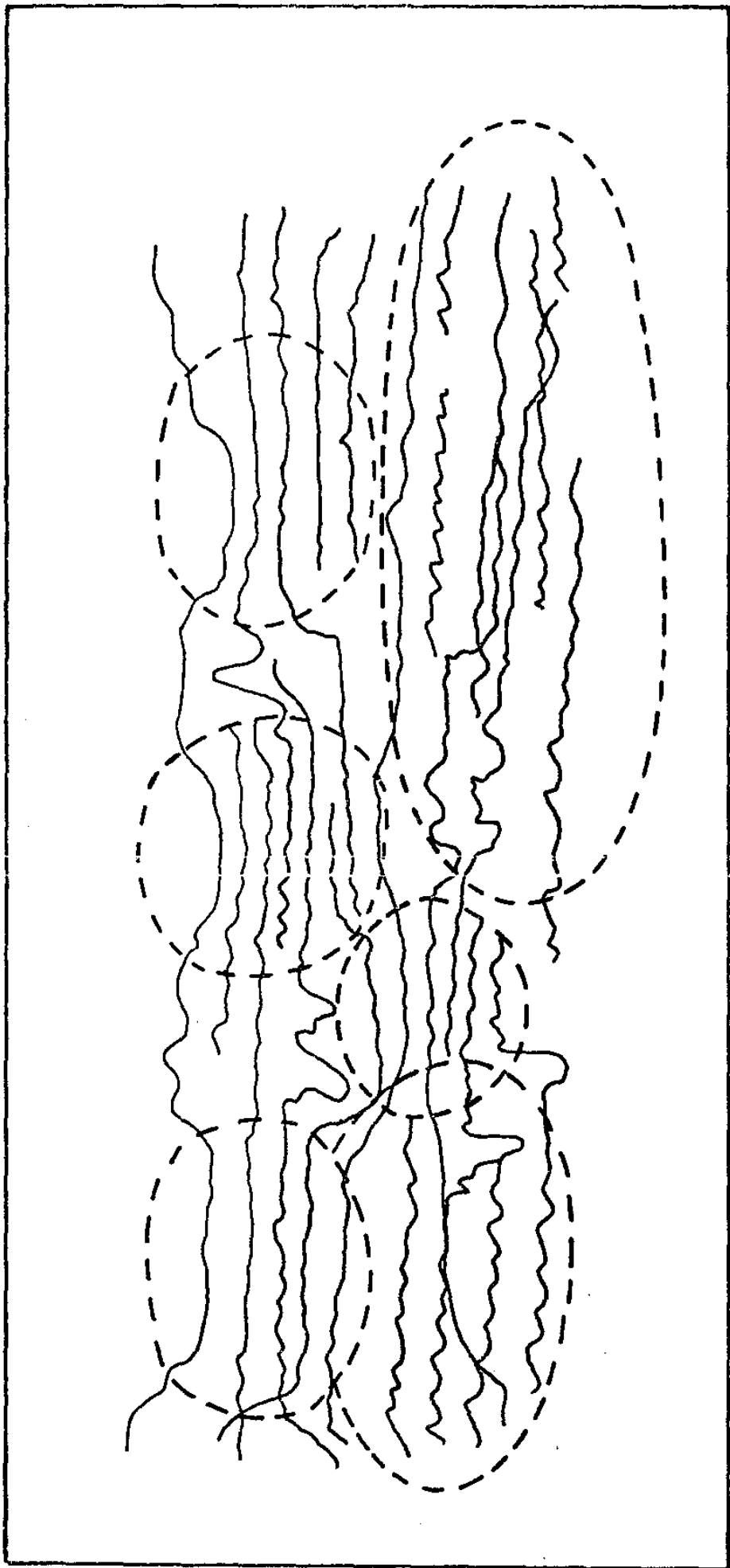


Figura 17
Representação esquemática das moléculas num polímero cristalino orientado.

ter o estado cristalino. Então, quando a tensão é retirada ocorre contração e o polímero volta a sua forma original. (Ver figura 18)

Um bom elastômero não deveria ter escoamento plástico no estado esticado e relaxado e quando esticado deveria ter uma "memória" do seu estado relaxado. Essas condições são conseguidas com borracha natural (cis-polyisopreno) por um tratamento com enxofre (vulcanização). O enxofre na presença de um "acelerador" é adicionado de 1 a 8% e aquecido, o que introduz pontes (cross links) de enxofre entre as cadeias. Mas em quantidades muito grande, elas destroem as propriedades elásticas e endurecem a borracha.

A química da vulcanização da borracha é complexa. A reação da borracha com o enxofre é apressada por substâncias chamadas aceleradores, substâncias comumente usadas são, mercaptobenzothiazole e tetramethylthiuram disulfide.

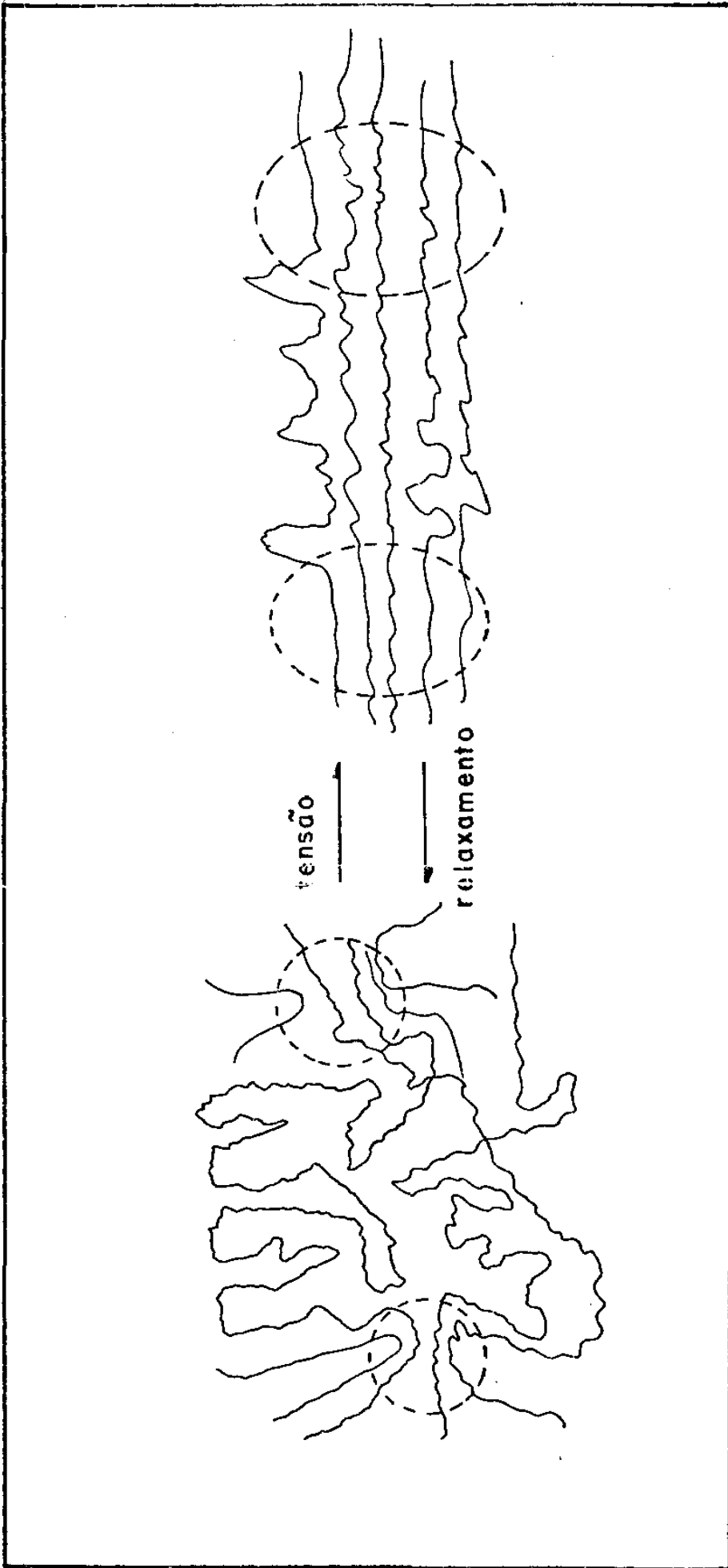


Figura 18

Representação esquemática de um elastômero nas configurações de relaxamento e tensão.

IV.3 - DIFRAÇÃO POR POLÍMEROS

Uma especial utilidade da difração de raios-X no estudo das substâncias sólidas está na habilidade de distinguir estados ordenados e desordenados. É conhecido que os materiais amorfos produzem diagramas de difração de natureza difusa consistindo de um ou mais halos. Entretanto, materiais com alto grau de cristalinidade dão origem a diagramas caracterizados por diversos pontos bem definidos .

Esta capacidade de revelar o grau de ordem nas substâncias sólidas torna a difração de raio-X muito útil na investigação de polímeros, os quais, comparados com simples compostos químicos cristalizam mais pobremente ou podem ser cristalizados somente sob condições experimentais cuidadosamente controladas.

Alguns polímeros não podem ser cristalizados e seus diagramas de difração consistem somente de halos amorfos. Nos polímeros parcialmente cristalinos, os diagramas de raio-X contêm pontos e halos amorfos. Estes tipos de diagramas mistos são característicos de certos elastômeros que adquirem cristalização parcial quando esticados.

Até muito recentemente, um diagrama misto era

comumente considerado como evidência que o espécime consistia de um mosaico tri-dimensional de cristalitos interposto em regiões amorfas. Este é o chamado conceito de duas fases. (12) Embora este modelo seja basicamente correto para muitos polímeros parcialmente cristalinos, especialmente quando o grau de cristalinidade é baixo, é atualmente reconhecido, que semelhantes efeitos de difração definida e difusa pode ser gerado simultaneamente por uma rede cristalina contendo certos tipos de defeitos. Este é o conceito de fase única com defeitos cristalinos. De fato, a ocorrência de deslocamentos de redes e escorregamentos em cristais de polímeros, é semelhante ao mesmo fenômeno nos metais.

Quer seja do ponto de vista da teoria de duas fases, ou da teoria da fase única com defeitos cristalinos, ou da combinação de ambas, é evidente que a cristalização em polímeros é menos perfeita em ordens de magnitude, que a cristalização em simples compostos iônicos e moleculares.

Um aspecto importante da microestrutura dos polímeros está relacionado com a sua textura; isto é, o arranjo das regiões cristalinas ou cristalitos, uns em relação aos outros e às zonas amorfas.

Segundo o modelo proposto por Hess e Kiessing, as cadeias das moléculas se encontram agrupadas em pacotes, ou fibras orientadas aproximadamente paralelas ao eixo da fibra e regiões cristalinas e amorfas, se alternam de modo regular ao longo do eixo da fibra (1). (Ver figura 19)

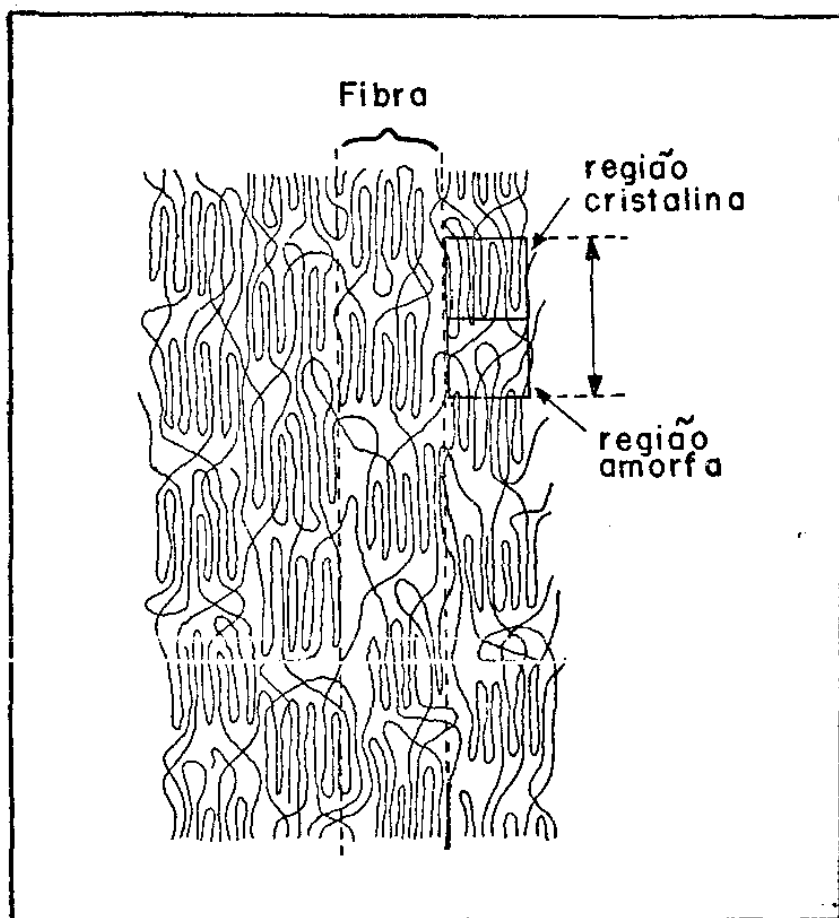


Figura 19

Modelo da microestrutura de polímeros proposta por Hess e Kiessing.

Na maioria dos espécimes de polímeros a orientação das regiões cristalinas, ou cristalitos, tendem a ser estatisticamente ao acaso. Sob estas circunstâncias um feixe de raio-X monocromático gera um típico diagrama de difração de pó o qual consiste de um certo número de círculos concêntricos superpostos a um espalhamento difuso, chamado halo amorfo.

Quando um polímero linear é sujeito a deformação mecânica as camadas moleculares tendem a se alinhar paralelas à direção da tensão mecânica aplicada, embora, em algumas espécies de polímeros, elas podem assumir um ângulo com respeito ao eixo da deformação. Em ambos os casos, o polímero é dito preferencialmente orientado ou simplesmente orientado.

Os diagramas de difração de polímeros axialmente orientados são semelhantes a diagramas gerados por simples cristais rotatórios sendo que as reflexões constituintes são pontos ou arcos que pertencem a uma linha.

C A P Í T U L O - V

EXPERIMENTAL

V.1 - DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA

A primeira fase da experiência consistiu na obtenção de diagramas de raios-X com a amostra em diferentes estados de esticamento estático. A amostra foi cortada em forma de tira e muito bem fixa no porta amostra (figura 12) para não se afrouxar quando era submetida a tensão durante o movimento. Isto permitiu a determinação dos estados finais entre os quais iríamos aplicar a tensão periódica. Uma deformação mínima de 300% e uma máxima de 450% produziam diagramas de difração bem diferentes, característicos de cada um desses estados. (Ver figuras 21a e 21b)

Verificou-se também, que dentro destes limites de esticamento a amostra não apresentava deformações per

manentes Quando uma tira de borracha vulcanizada é sujei-
ta a tensão constante durante um período considerável de
tempo, pode ocorrer um acréscimo em seu comprimento sob
sua elongação inicial. Este fenômeno é chamado "creep" e
é atribuído ao estabelecimento gradual do equilíbrio en-
tre as fases líquidas e cristalina na borracha (10). Co-
mo na realização desta experiência tínhamos exposições
bastante longas, nas quais a borracha estava constante-
mente sob tensão o "creep" poderia ocorrer e deste modo
influenciar os resultados. Por isso fizemos um teste com
a nossa amostra que nos indicou que este fenômeno era
desprezível para o nosso material dentro dos limites
das tensões usadas.

Para se controlar a elongação a que a amostra
estava submetida foram feitas marcas com tinta tal como
na figura 20.

Sabemos que a intensidade difratada por um ma-
terial está diretamente relacionada com a espessura da
amostra e com o seu coeficiente de absorção. No caso da
borracha sob tensão tínhamos uma variação na espessura
da amostra quando esticada e sem esticar, o que poderia
também influenciar nossos resultados. No entanto essa va-
riação pode ser desprezada considerando-se que a varia-
ção de espessura (0.5 mm) entre os dois esticamentos usa-
dos é bastante pequena.

A segunda parte da experiência consistiu na
obtenção dos diagramas de raios-X em forma dinâmica.

O pulsador de raio-X (Ítem 111.2) devidamente

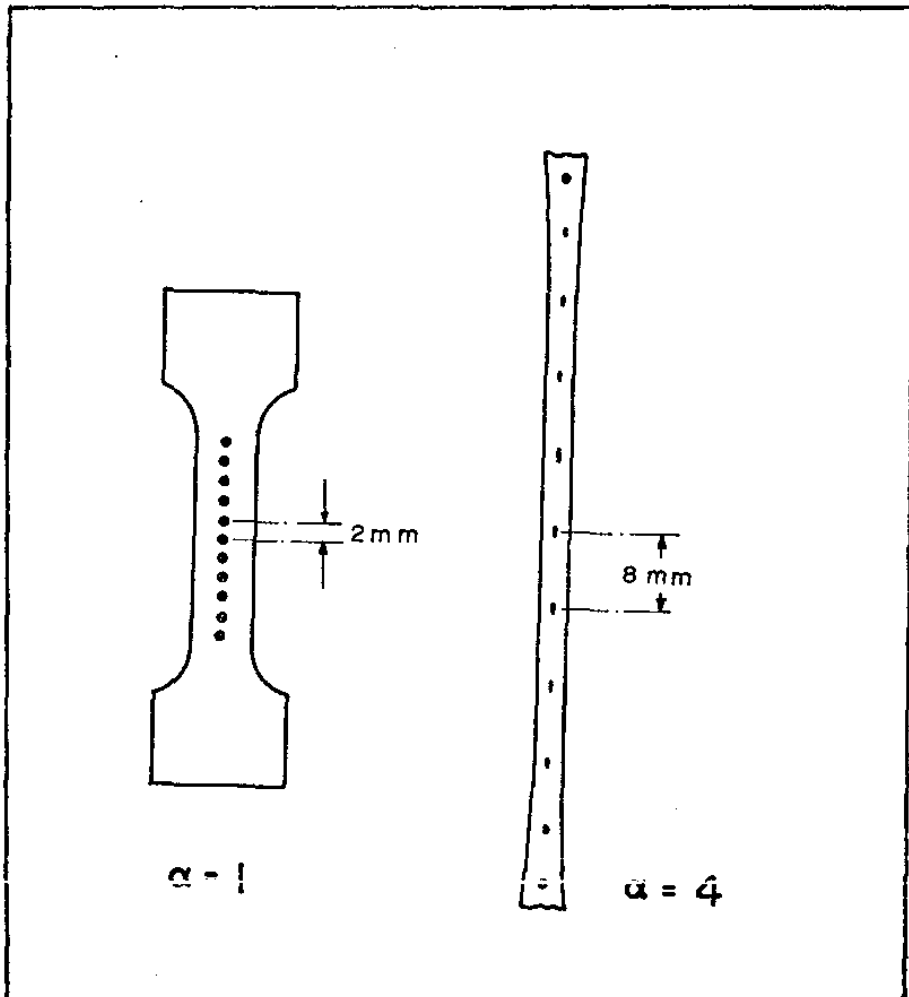


Figura 20

Maneira prática de controlar a elongação instantânea e permanente de uma amostra de latex.

condicionado com uma placa de borracha isolante para evitar vibrações do sistema, foi adaptado na câmara de baixo ângulo previamente alinhada com foco pontual sendo colocado entre o foco e a amostra.

Os raios-X assim pulsados na frequência de 3,6 cps incidiam sobre a amostra, num caso no seu estado de máxima elongação e numa outra experiência, em seu estado de mínima elongação. Isto conseguia-se sincronizando a passagem do furo na roda do chopper com o sistema tensionador da amostra. Os raios-X difratados eram assim registrados no filme. (Ver figuras 21c e 21d).

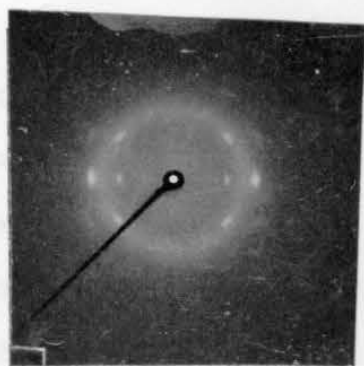
Em seguida, mudou-se para a frequência para 7,2 cps. e obtiveram-se diagramas correspondentes à mínima e à máxima elongação. (Ver figuras 21e e 21f).

A escolha das frequências mencionadas corresponderam as menores velocidades que o motor utilizado no "chopper" permitia conseguir. Essas baixas frequências eram desejáveis pois era mais fácil controlar a estabilidade mecânica do sistema excitador da amostra.

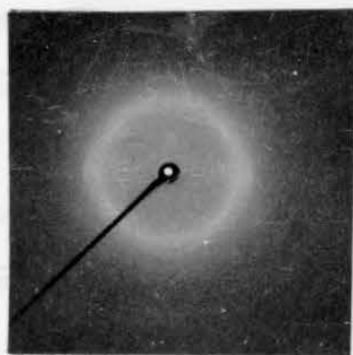
Um gerador Philips equipado com tubo de Cu foco fino serviu como fonte de raio-X em todos os casos. Exposições foram feitas com radiação ($\text{CuK}\alpha$) filtrada com Ni, usando um potencial acelerador de 40 KV e uma corrente de filamento de 20 mA.

Todas as exposições foram realizadas a temperatura ambiente e repetidas para duas amostras do mesmo latex vulcanizado a fim de se verificar a reproducibilidade dos resultados.

↑ direção de aplicação da tensão



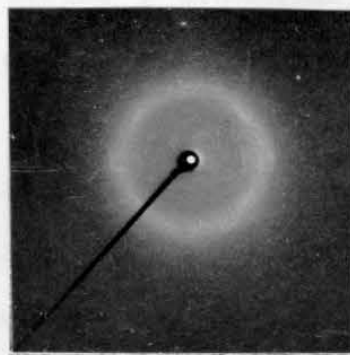
(a) ESTICAMENTO MÁXIMO (ESTÁTICO) (EM)



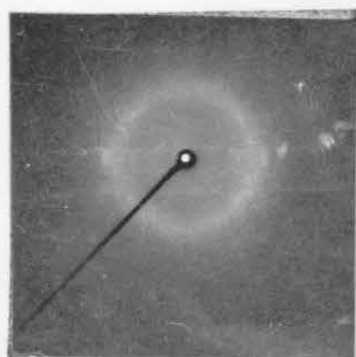
(b) ESTICAMENTO MÍNIMO (ESTÁTICO) (Em)



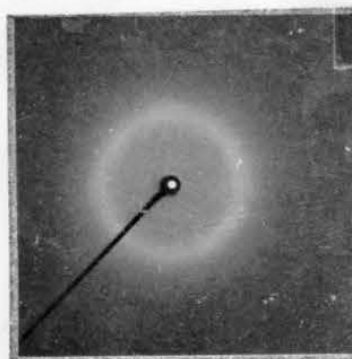
(c) ESTICAMENTO MÁXIMO (DINÂMICO 3.6 cps) (DM2)



(d) ESTICAMENTO MÍNIMO (DINÂMICO 3.6 cps) (Dm1)



(e) ESTICAMENTO MÁXIMO (DINÂMICO 7,2 cps) (DM2)



(f) ESTICAMENTO MÍNIMO (DINÂMICO 7,2 cps) (Dm2)

Figura 21

Diagramas de Difração de Raios-X do latex vulcanizado.

A distância filme-amostra foi de 22 mm para todos os casos. Os tempos de exposição foram, para amostras estáticas, de 1h e 17 minutos e para amostras dinâmicas, de 36 horas. Este último tempo foi calculado, tendo em vista que o tempo de exposição com o chopper era de 28 vezes menor.

Os filmes utilizados, foram X - OMAT, da Kodak com tempo e temperatura de revelação cuidadosamente controlados; 5 minutos a temperatura de 20°C.

A série de exposições estáticas e dinâmicas realizadas e os diagramas obtidos corresponderam as condições enumeradas a continuação:

- Mínimo esticamento - estático (Em)
- Máximo esticamento - estático (EM)
- Mínimo esticamento - dinâmico F=3,6 cps (Dm1)
- Máximo esticamento - dinâmico F=3,6 cps (DM1)
- Mínimo esticamento - dinâmico F=7,2 cps (Dm2)
- Máximo esticamento - dinâmico F=7,2 cps (DM2)

V.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As fotografias expostas na fig. 21 (a,b,c,d,e, f) mostram os diagramas obtidos para a amostra em condições estáticas e dinâmicas às frequências de 3.6 e 7.2 cps para os esticamentos de 3 e 4,5 vezes. Condições experimentais:

Gerador - Philips - PW 1010 2Kw

Tubo - Cu foco fino

Filtro - Ni

Potencial acelerador - 40 Kw

Corrente de filamento - 20 mA

Amostra - Latex vulcanizado com deformações de 3 e 4,5 vezes produzidas por tensão uniaxial.

Distância filme-amostra - 22 mm

Tempo de exposição - 1h e 17 min.

Filmes - X-OMAT da Kodak

Tempo de revelação dos filmes - 5 min. à temperatura de 20°C

As condições experimentais no caso dinâmico foram idênticas às dos casos estáticos exceto o tempo de exposição dos diagramas que foi de 36 h. (equivalente a 1 hora 17 minutos de exposição estática).

V.3 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E COMPARAÇÕES

Os correspondentes filmes foram analisados a partir dos traçados densitrométricos dos mesmos. Esses traçados foram feitos radialmente a cada 15° no arco azimutal tal como indica a figura 22.

Os traçados são mostrados nas figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28.

Para um valor 2θ fixo igual a 17° foram graficados as intensidades e os resultados estão representados no gráfico da figura 29.

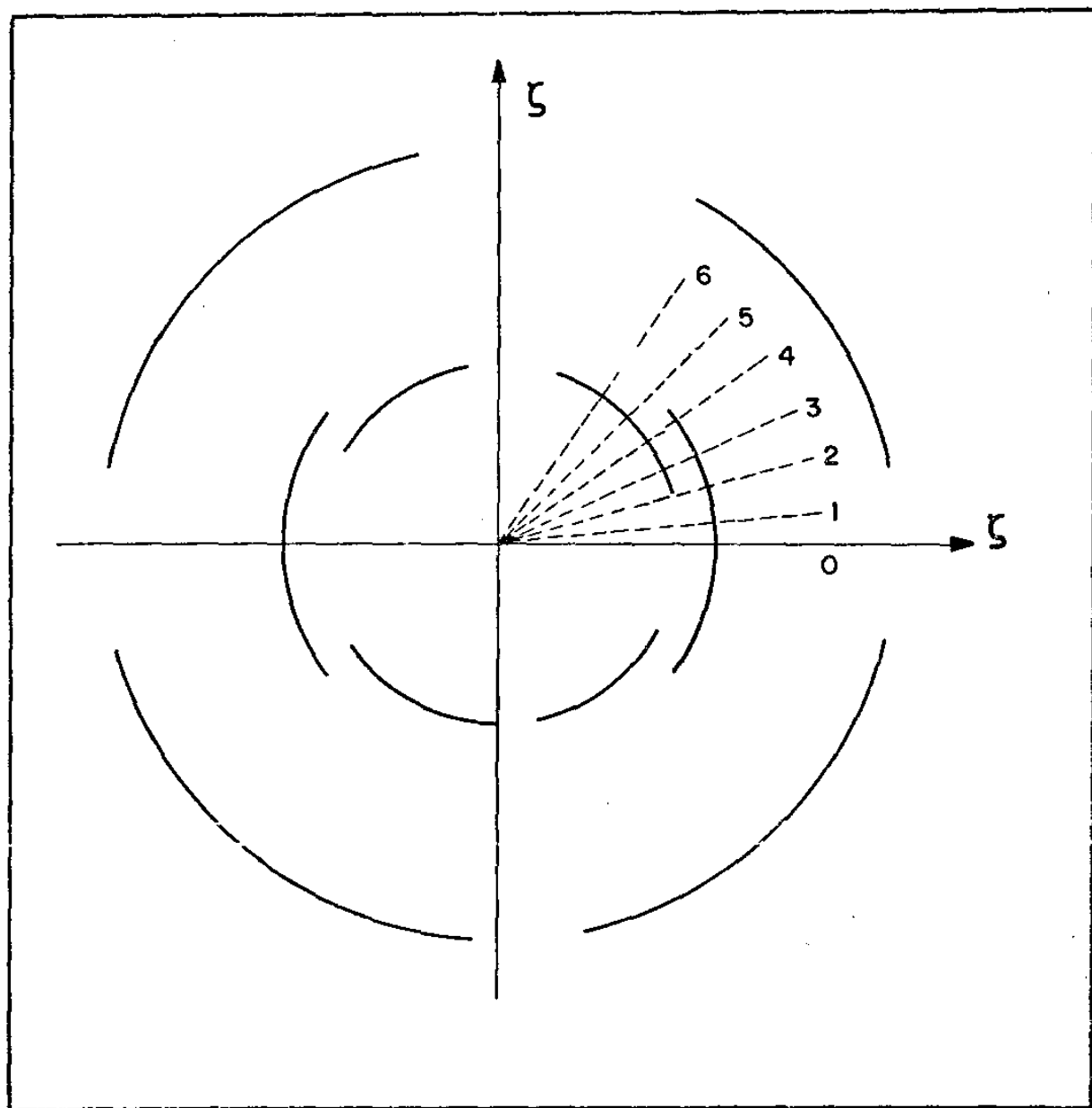


Figura 22

Direções nos quais foram realizados os traçados densitométricos sobre os filmes.

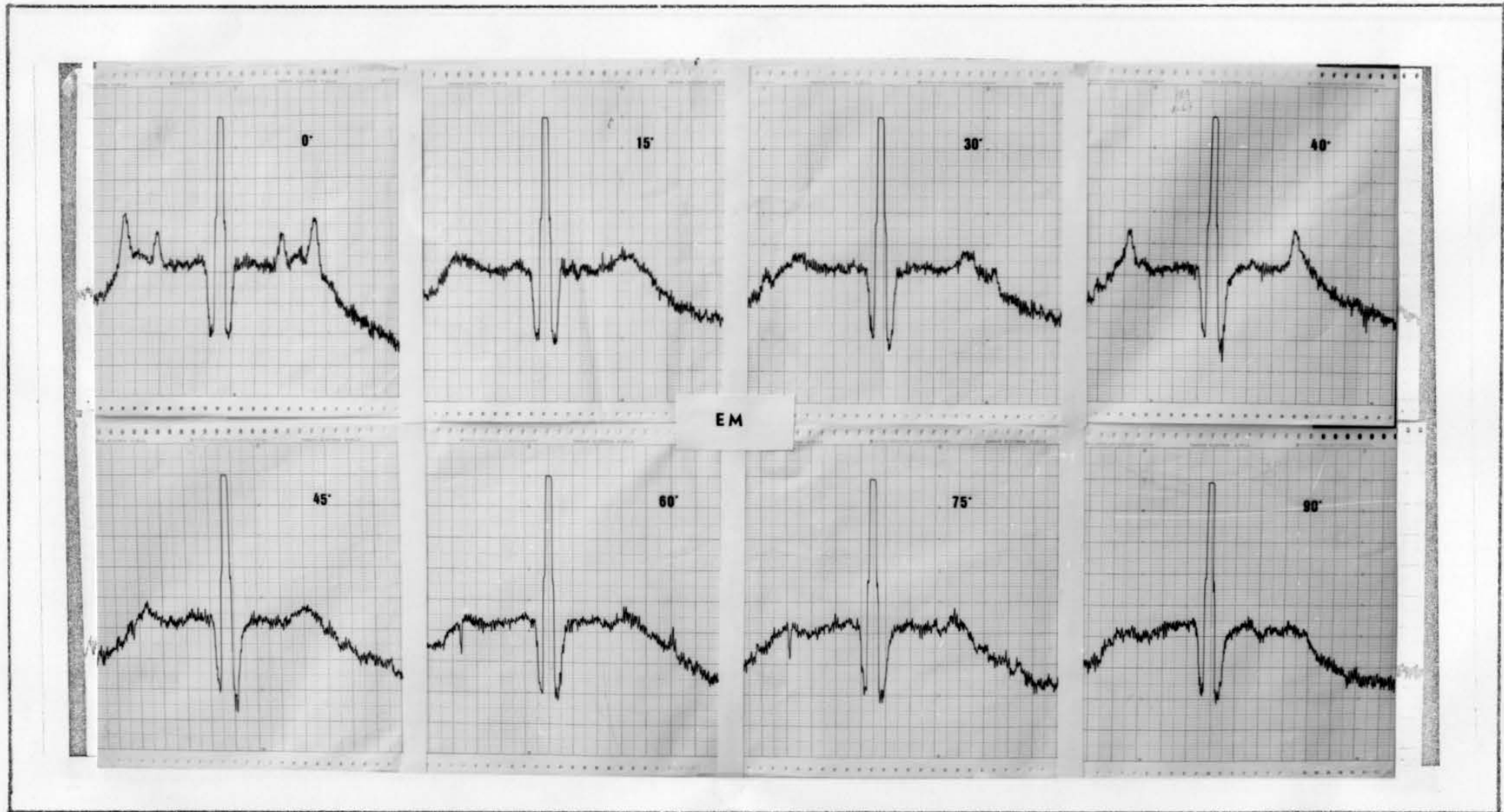


Figura 23 - Traçados densitométricos feitos radialmente sobre o diagrama de difração EM, para o caso Estático com esticamento máximo da amostra.

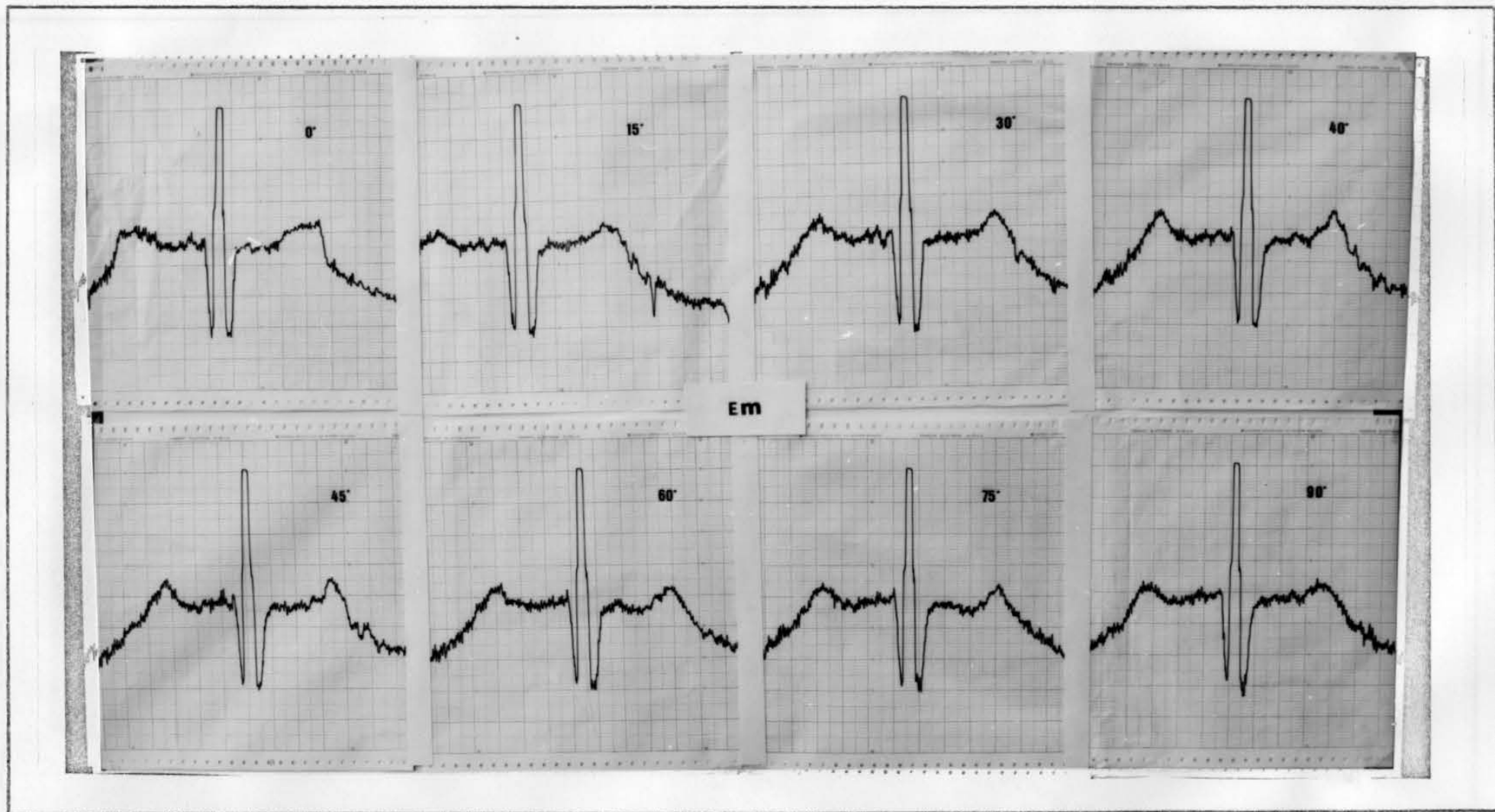


Figura 24 - Traçados densitométricos feitas radialmente sobre o diagrama de difração EM, para o caso Estático com esticamento mínimo da amostra.

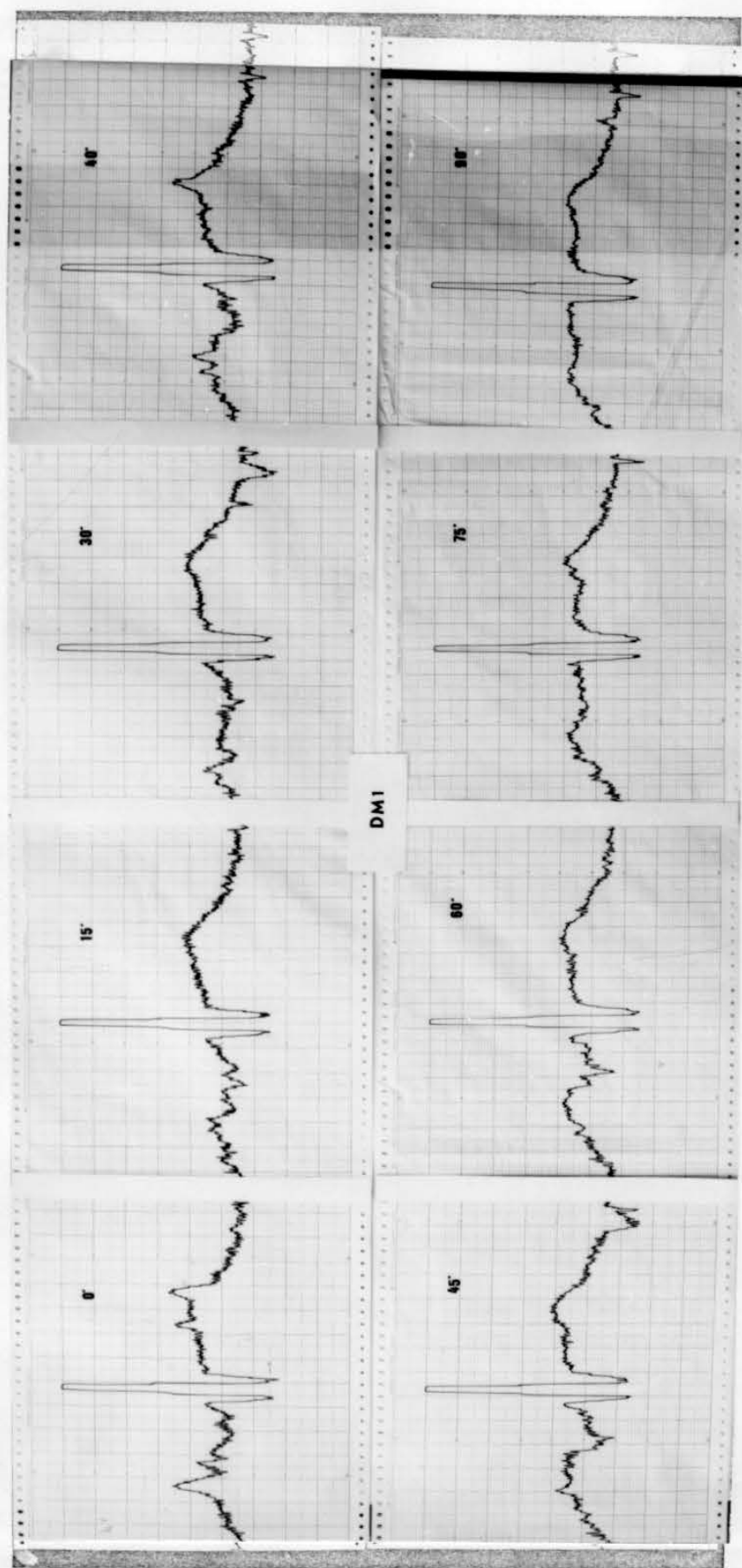


Figura 25 - Traçados densitométricos feitos radialmente sobre o diagrama de difração DM1 para o caso Dinâmico à frequência de 3,6 cps com esticamento máximo da amostra.

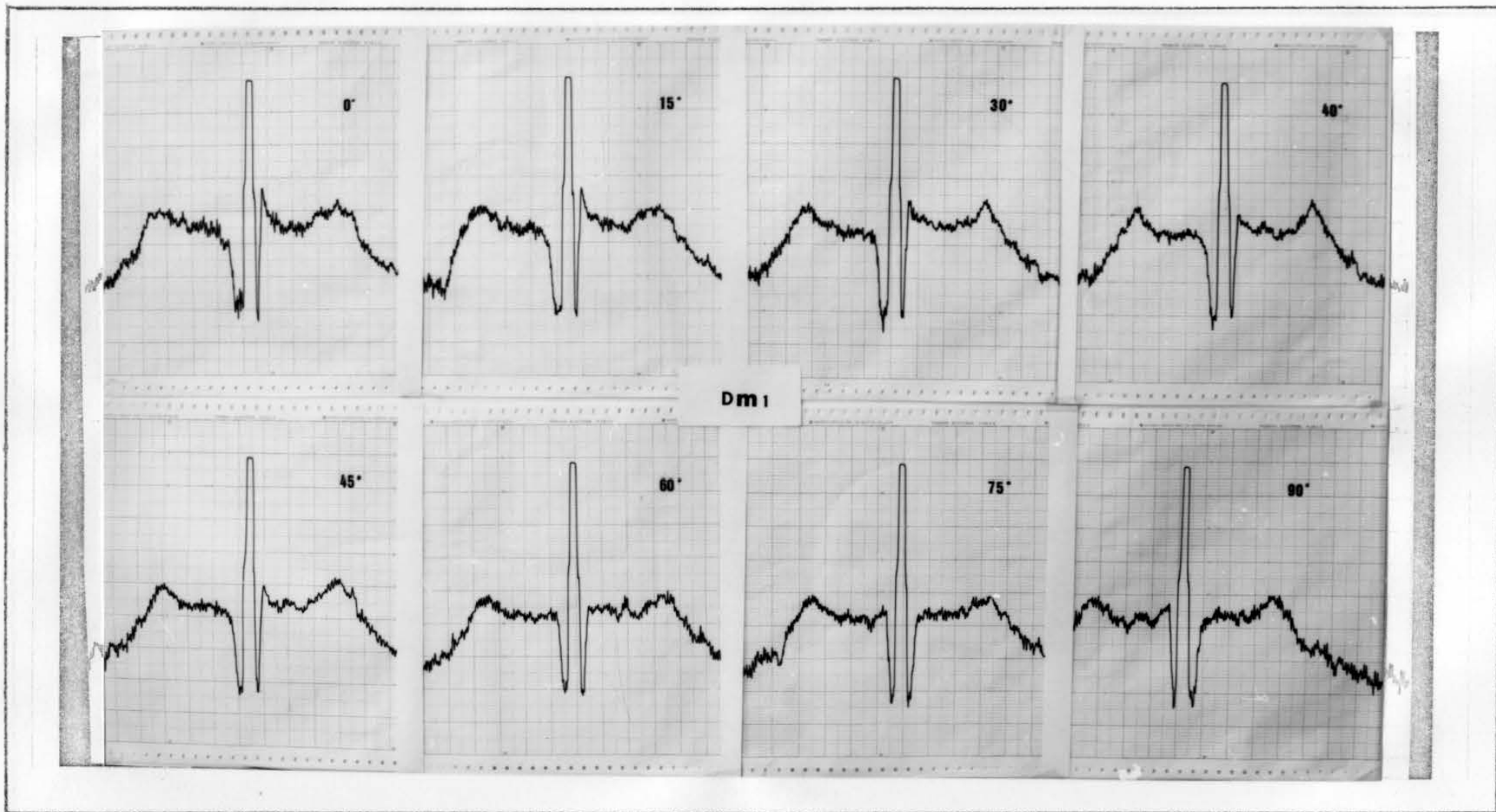


Figura 26 - Traçados densitométricos feitos radialmente sobre o diagrama de difração DM1 para o caso Dinâmico à frequência de 3,6 cps com esticamento mínimo da amostra.

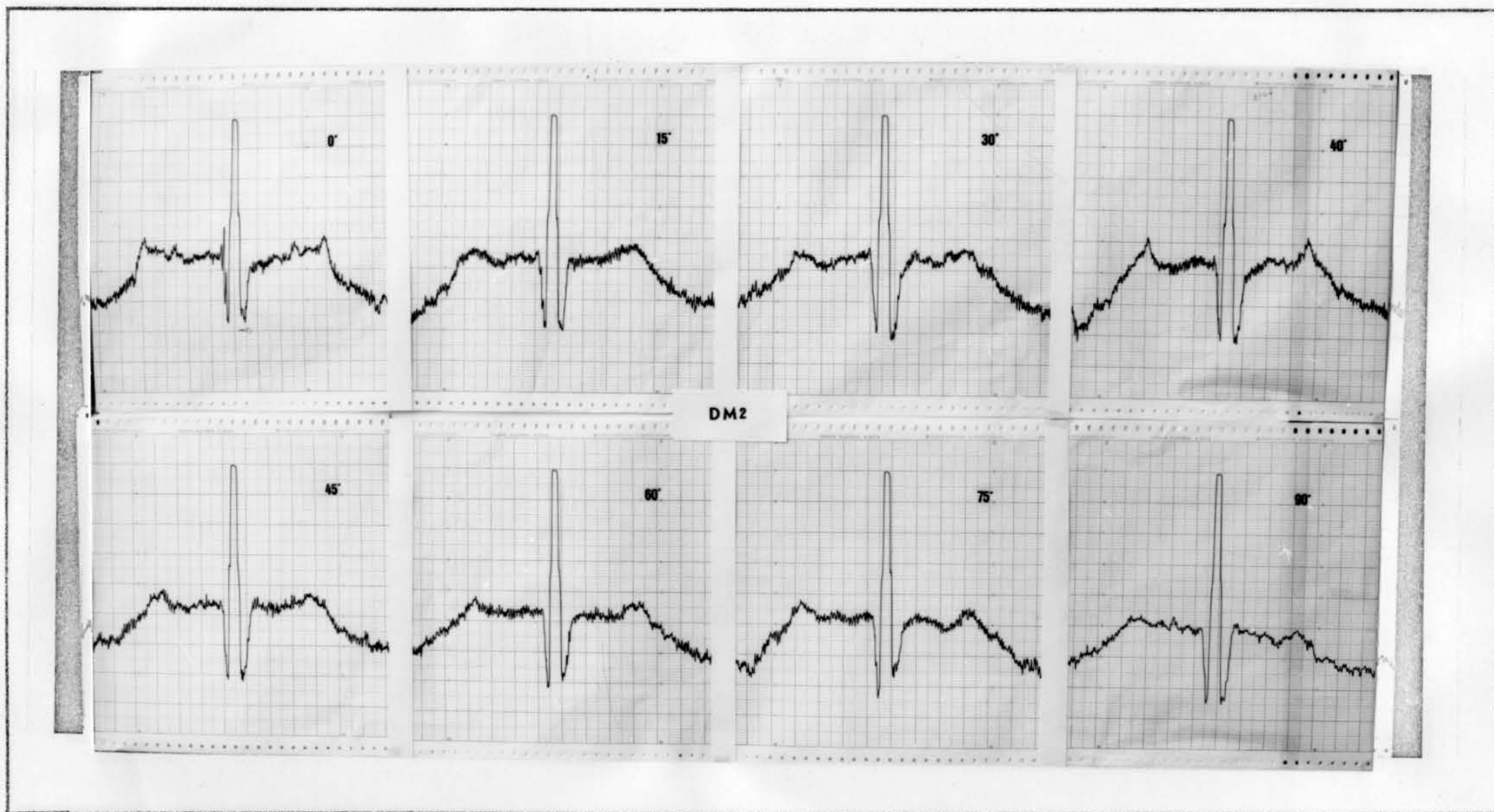


Figura 27 - Traçados densitométricos feitos radialmente sobre o diagrama de difração DM2 para o caso Dinâmico à frequência de 7,2 cps com esticamento máximo da amostra.

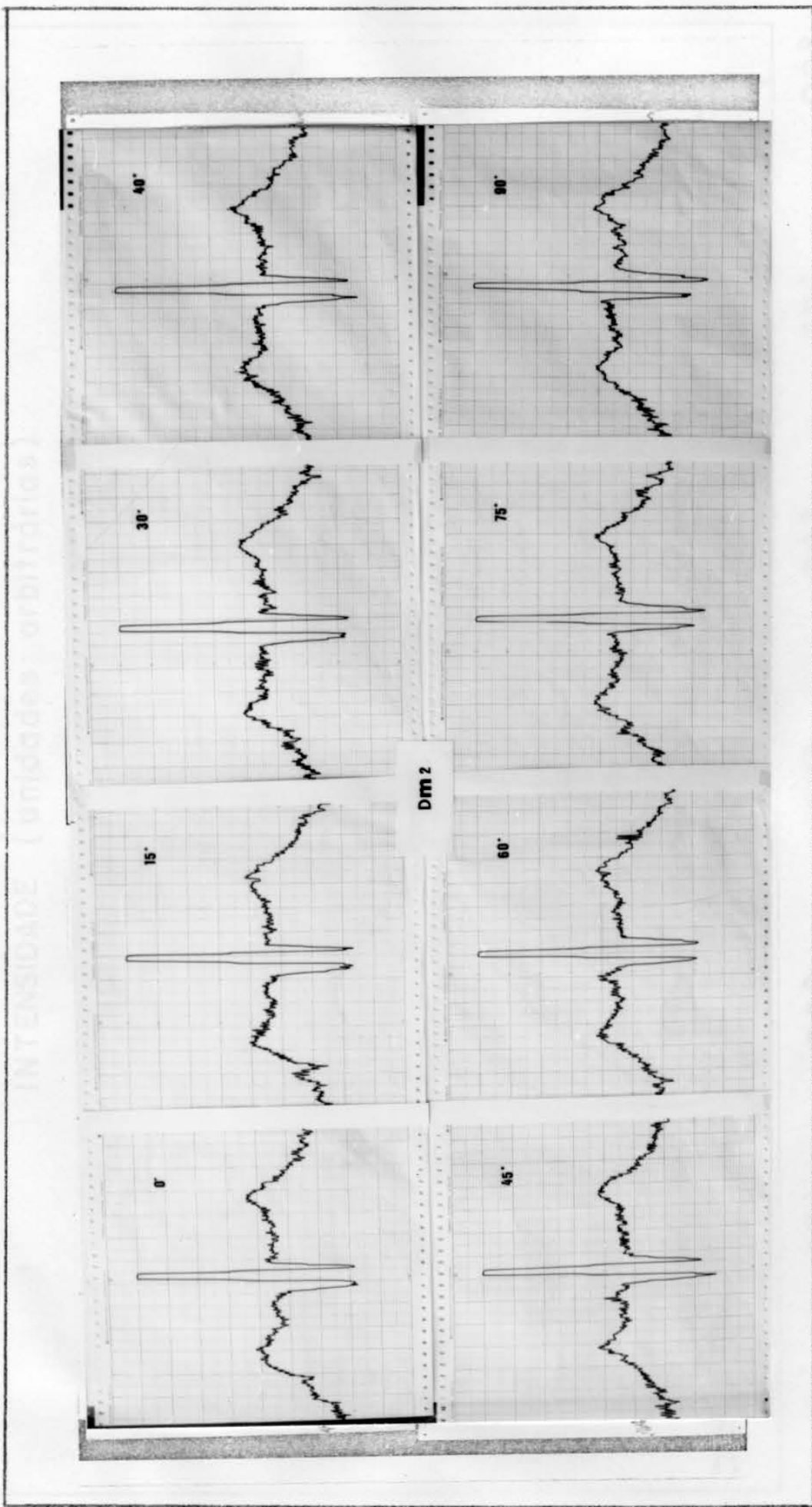


Figura 28 - Traçados densitométricos feitos radialmente sobre o diagrama de difração DM2 para o caso Dinâmico à frequência de 7,2 cps com esticamento mínimo da amostra.

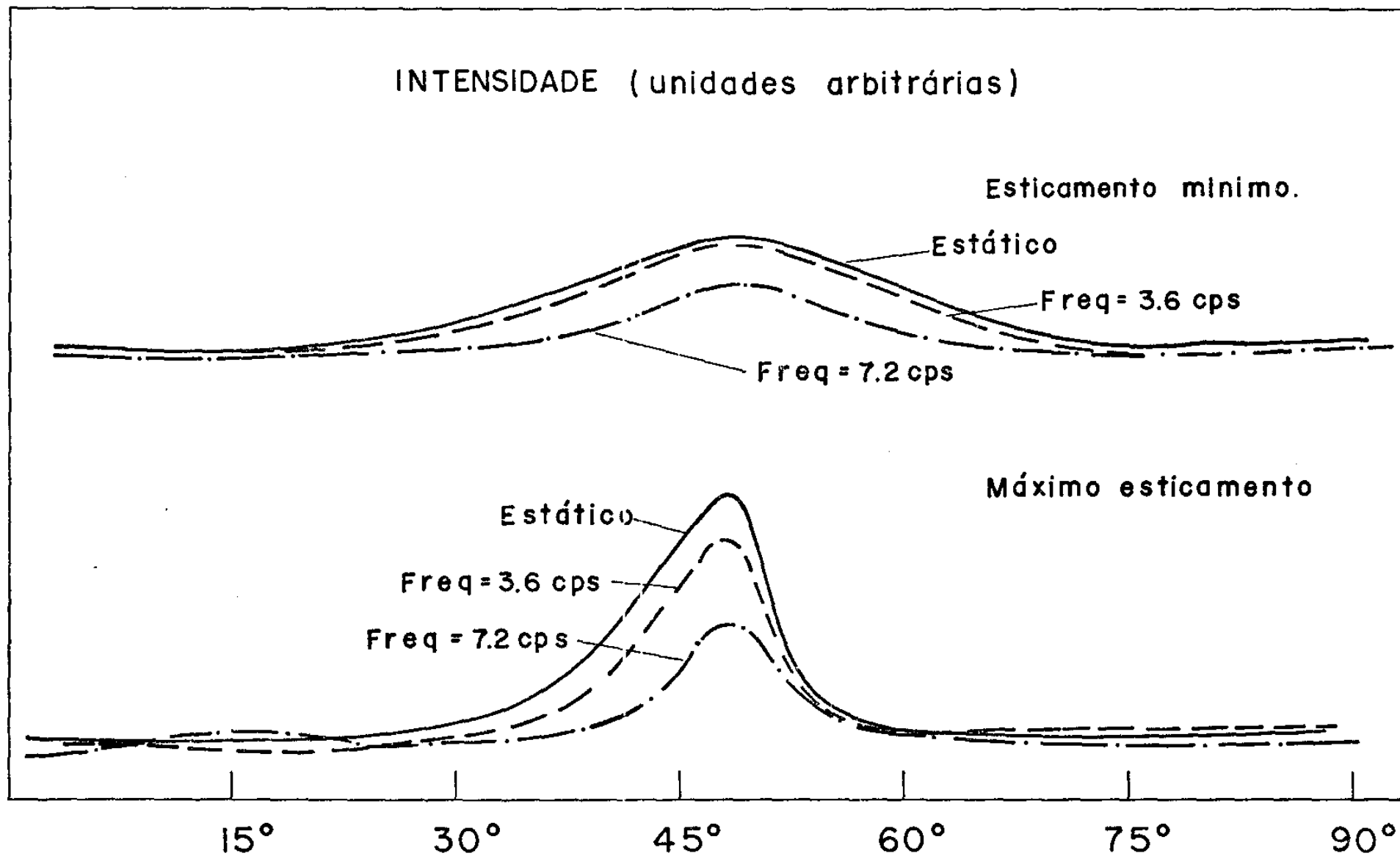


Figura 29

Gráfico das intensidades em função dos ângulos azimutais para um valor 2θ fixo igual a 17° .

VI - CONCLUSÕES

A comparação da variação das intensidades nos casos estático e dinâmico permite avaliar o grau de orientação existente nas regiões cristalinas da amostra.

Quando a frequência de esticamento é 3,6 cps a curva dinâmica não se afasta muito da curva estática. No caso da frequência maior 7,2 cps o afastamento dos valores estáticos é considerável.

Este resultado indica que à frequência maior as regiões cristalinas não tem alcançado a orientação de equilíbrio, que seria a do caso estático.

Podê-se assim avaliar a dependência temporal da reorientação das regiões cristalinas do material. No caso do latex vulcanizado, as regiões cristalinas são formadas pelas cadeias do polímero e são os segmentos dessas cadeias que se orientam preferencialmente quando o material é submetido à tensão mecânica.

É possível então estabelecer uma relação entre a dependência temporal das propriedades mecânicas do material em estudo e a dependência temporal da orientação molecular.

O fato da experiência dinâmica se afastar consideravelmente da experiência estática para frequências de esticamento de 7,2 cps pode estabelecer limites para

o tempo de relaxação da orientação molecular no latex vulcanizado este tempo de relaxação seria assim estimado entre 0,14 seg e 0,07 seg ou seja $0,14 \leq \tau \leq 0,07$.

VII - BIBLIOGRAFIA

1. Leroy E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience - John Wiley & Sons, Inc. New York-London-Sydney-Toronto (1969).
2. Masao Kakudo e Nobutani Kasai, "X-Ray Diffraction by Polymers", Kodansha Ltd. Elsevier Publishing Co, Tokyo-Amsterdam-London-New York (1972).
3. Guinier, A., "X-Ray Diffraction by Imperfect Crystals and Amorphous Bodies", W.H. Freeman and Co. San Francisco (1963).
4. S.D. Gehman and J.E. Field, Observations on the X-Ray Structure of Rubber and the Size and Shape of Rubber Crystallites, *Jour. of Appl. Phys.*, 15, 371 (1944).
5. D. Luch and G.S.Y. Yeh, Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber. III. Reexamination of Axial-Stress Changes During Oriented Crystallization of Natural Rubber Vulcanizates, *Journ. of Pol. Sci*, 11, 467 (1973).
6. Ryo Ono, Keizo Miyasaka and Kinzo Ishikawa, Crystallization Kinetics of Biaxially Stretched Natural Rubber, *Journ. of Pol. Sci*, 11, 1477 (1973).
7. S.D. Gehman and J.E. Field, An X-Ray Investigation of Crystallinity in Rubber, *Journ. of Appl. Phys.*, 10, 564 (1939).

8. D. Luch and G.S.Y. Yeh, *Morphology of Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber. Part II. X-Ray Studies on Cross-linked Vulcanizates*, *Jour. Macromol. Sci*, B7 (1), 121 (1973).
9. A.J. Wildschut, *On the Proportion of Crystalline and Amorphous Components in Stretched Vulcanized Rubber*, *Journ. of Appl. Phys.* 17, 51 (1946).
10. J.E. Field, *An X-Ray Study of the Proportion of Crystalline and Amorphous Components in Stretched Rubber*, *Journ. of Appl. Phys.*, 12, 23 (1941).
11. John D. Roberts and Marjorie C. Caserio, *"Basic Principles of Organic Chemistry"*, W.A. Benjamin, Inc., 1965, New York-Amsterdam.
12. G.R. Strobe and N. Müller, *Small-Angle X-Ray Scattering Experiments for Investigating the Validity of the Two-Phase Model*, *Journ. of Pol. Sci*, 11, 1219 (1973).
13. H. Kawai, T. Ito, D.A. Keedy and R.S. Stein, *The Measurement of the Orientation Rate of Crystals in a Crystalline Polymer by Dynamic X-Ray Diffraction*, *Polymer Letters*, 2, 1075 (1964).