

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA CRISTALIZAÇÃO QUIESCENTE E
INDUZIDA POR FLUXO DE POLIPROPILENO EM MICROSCÓPIO ÓPTICO
DE LUZ POLARIZADA

Johann Henrique Berl

São Carlos
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA CRISTALIZAÇÃO QUIESCENTE E
INDUZIDA POR FLUXO DE POLIPROPILENO EM MICROSCÓPIO ÓPTICO
DE LUZ POLARIZADA

Johann Henrique Berl

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Alessandra de Almeida Lucas

Coorientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

São Carlos
2015

DEDICATÓRIA

À Fanny P. Berl, esposa, companheira e amiga, pelo amor e apoio.

VITAE DO CANDIDATO

Pós-graduado em Gestão Empresarial MBA pela Fundação Getúlio Vargas (2011), Engenheiro Mecânico com Ênfase em Automação pela Universidade do Grande ABC (2009), Técnico em Plástico pelo CENATEC Mario Amato (1998).

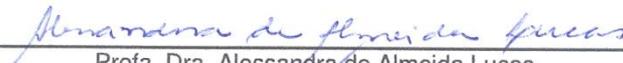


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Johann Henrique Berl, realizada em 07/08/2015:



Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar



Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
UEPG

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Aos professores Dr^a. Alessandra de Almeida Lucas e Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior pela orientação e amizade no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Doutor e amigo Dr. Adillys Marcelo pela colaboração e paciência durante todo o projeto, além de todos os ensinamentos transmitidos.

Aos amigos e colegas Thiago, Jorge, Luciana, Gabriel e Pablo que compartilharam as alegrias e dificuldades deste projeto.

À empresa Basell Poliolefinas Ltda. por permitir e apoiar a minha dedicação ao mestrado, em especial ao Me. Ricardo Souza e ao Eng. Genilson Vieira os quais tomaram possível a realização desta dissertação.

RESUMO

Nos processos de conformação de polímeros, i.e. injeção, extrusão de filmes/chapas e sopro, os materiais estão sujeitos a fluxos cisalhantes e alongacionais, as quais influenciam nas morfologias finais. Quando polímeros de cristalização rápida são moldados por injeção a altas taxas de cisalhamento apresentam morfologia típica pele-núcleo: camadas externas altamente orientadas e núcleos com morfologia esferulítica. Na pele, a cristalização ocorre sob influência do fluxo, denominada cristalização induzida por fluxo (CIF). Neste trabalho foi aprimorada metodologia (Spruiell e colaboradores) de monitoramento em tempo real da cinética de cristalização quiescente em condições isotérmicas e não isotérmicas, além da avaliação da CIF a baixas taxas de cisalhamento. Este estudo foi realizado para o iPP em um microscópio óptico de luz polarizada utilizando-se uma célula cisalhante acoplada por meio de sinais reo-ópticos, aplicando-se estímulos na região do visível, o que permite a verificação dos fenômenos de birrefringência e espalhamento de luz, simultaneamente à captura das imagens durante o processo de cristalização; para isto foi desenvolvido acessório para medidas quantitativas utilizando-se células foto-resistivas. O método de análise foi comparado à metodologia de cinética de cristalização no DSC. Na condição de cristalização isotérmica quiescente foram avaliadas seis temperaturas e observou-se que para maiores temperaturas foram obtidas menores taxas de crescimento. Em condições não-isotérmicas quiescente, verificou-se que para maiores taxas de resfriamento o tempo de indução de cristalização foi reduzido. Aplicando-se diferentes taxas de cisalhamento em condições isotérmicas verificou-se que o incremento na taxa de cisalhamento reduz o tempo de indução de cristalização, indicando a influência da orientação das cadeias poliméricas e o aumento do número de núcleos de cristalização. Os resultados obtidos demonstraram que a metodologia desenvolvida apresentou aplicabilidade e bom desempenho quantitativo; desta forma a metodologia poderá ser empregada em estudos futuros utilizando-se dos recursos reo-ópticos em tempo real de processos de cristalização quiescentes e induzidos por fluxo cisalhante.

Palavras-chave: Monitoramento em tempo real da cinética de cristalização; Cristalização induzidos por fluxo; Cristalização quiescentes; iPP; DSC.

REAL-TIME MONITORING OF QUIESCENT AND FLOW INDUCED CRYSTALLIZATION OF iPP BY OPTICAL MICROSCOPE OF POLARIZED LIGHT

ABSTRACT

In the polymer forming processes, such as injection molding, extrusion of films / sheets and blowing, these materials are subject to shearing and elongation flows. Such conditions influence its final morphologies. When rapid crystallization polymers are injection molded at high shear rates typical morphology exhibit skin-core highly oriented: outer layers and spherulitic cores. The outer layer or skin, crystallization occurs under the influence of flow and it is known as flow-induced crystallization (CIF). This work improved methodology from literature (Spruiell et al) of real-time monitoring of quiescent crystallization kinetics under isothermal and non-isothermal conditions, in addition the evaluation of induced flow crystallization at low shear rates. This study done with conducted to iPP using an optical microscope with polarized light completed with a shear cell and reo-optical signals, in which stimuli in the visible region was applied, which allowed verification of birefringence and scattering light phenomena simultaneously capture images during the crystallization process, for that an accessory using LDR has been developed. The method was compared to the kinetics of crystallization in the differential scanning calorimeter. At the isothermal quiescent crystallization condition six different temperatures were evaluated and it was found that higher temperatures favored for lower growth rates. In non-isothermal quiescent conditions, was found that for higher cooling rates the crystallization induction time was reduced. By applying different shear rates at isothermal conditions, it was found that the increase in shear rate reduced the polymer's crystallization induction time, indicating the influence of the orientation of the polymer chains and increasing the number of crystallization nuclei. The results showed that this methodology has applicability and good quantitative performance; thus the methodology developed could be used for futures analysis of quiescent and shear-induced kinetics crystallization process with real time reo-optical signals.

Keywords: Real-time monitoring of crystallization kinetics; Flow-induced crystallization; Quiescent crystallization; iPP; DSC.

PUBLICAÇÕES

Anais em Congresso Internacional

- BERL, J. H.; SANTOS, A. M. C.; LUCAS, A. A.; CANEVAROLO, S. V. Quantitative characterization of polymer crystallization via instrumented polarized light optical microscopy. In: 30^o Annual Meeting of Polymer Process Society, Tel Aviv, 2014. **Anais eletrônicos**: Polymer Process Society. <http://pps2014.org/>

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
2.1 Objetivos específicos - Planejamento Experimental.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
3.1 Cinética de Cristalização em Polímeros.....	5
3.2 Cinética de Cristalização Quiescente.....	7
3.2.1 A Teoria de Avrami.....	7
3.2.2 A Teoria de Hoffman & Lauritzen.....	9
3.3 Cinética de Cristalização Não-isotérmica.....	12
3.4 Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo.....	13
3.5 Polipropileno.....	17
3.5.1 Cristalização Esferulítica do iPP.....	19
3.5.2 Fusão dos Esferulitos.....	22
3.6 O Fenômeno da Birrefringência.....	22
3.6.1 Transmissão de Luz por Meios Birrefringentes.....	26
3.7 Birrefringência em Polímeros.....	31
3.8 Monitoramento Óptico do Processo de Cristalização de Polímeros.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.1.1 Polipropileno.....	41
4.2 Métodos.....	42

4.2.1	Planejamento Experimental	42
4.2.2	Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC	43
4.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	43
4.2.4	Monitoramento Óptico da Cristalização em Microscópio Óptico de Luz Polarizada com Estágio a Quente	45
4.2.4.1	Microscópio Óptico de Luz Polarizada	46
4.2.4.2	Câmera de vídeo.....	47
4.2.4.3	Célula de cisalhamento CSS450.....	47
4.2.4.4	Suporte LDR	47
4.2.4.5	Condicionamento de Sinais.....	49
4.2.4.6	Placa de Aquisição de Dados DAQ.....	49
4.2.4.7	Sistema de armazenamento e tratamento dos dados	50
4.2.4.8	Calibração do sistema de obtenção de dados	53
4.2.4.9	Apresentação dos dados em tempo real.....	54
4.2.4.10	Cálculo de área cristalizada da amostra	56
4.2.4.11	Cálculo do crescimento dos esferulitos	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC	59
5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	60
5.3	Microscópio Óptico de Luz Polarizada	67
5.3.1	Cristalização Isotérmica Quiescente (CQ)	67
5.3.2	Cristalização Não-Isotérmica	77
5.3.3	Cristalização Isotérmica Induzida por Fluxo (CIF).....	78
6	CONCLUSÕES	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
8	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
	APÊNDICE A.....	91
	APÊNDICE B.....	93
	APÊNDICE C.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Parâmetros de Avrami para cristalização de polímeros [17].	8
Tabela 4.1: Propriedades típicas do Polipropileno H503 [40]	41
Tabela 5.1: Valores de massa molar obtidos para a amostra de iPP H503.	60
Tabela 5.2: Valores de Índices de Avrami obtidos em diferentes temperaturas.	63
Tabela 5.3: Valores temperaturas de fusão T_m e temperaturas de sua cristalização T_c	66
Tabela 5.4: Dados de Avrami a diferentes temperaturas isotérmicas para sinal de birrefringência	70
Tabela 5.5: Dados de Avrami a diferentes temperaturas isotérmicas para sinal de turbidez	71
Tabela B.1: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 130°C.....	94
Tabela B.2: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 130°C	94
Tabela B.3: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 132°C.....	96
Tabela B.4: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 132°C	96
Tabela B.5: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 134°C.....	98
Tabela B.6: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 134°C	98
Tabela B.7: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 136°C.....	100
Tabela B.8: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 136°C	100
Tabela B.9: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 138°C.....	102
Tabela B.10: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 138°C	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Variação da taxa de nucleação (I^*) e de crescimento (G) como função da temperatura [1].	7
Figura 3.2: Cristal de cadeias dobradas de Hoffman e Lauritzen [17].	9
Figura 3.3: Representação esquemática dos regimes de cristalização estabelecidos por Hoffman e Lauritzen [18].	11
Figura 3.4: Tempo de indução da cristalização por fluxo (t_i) em função da taxa de cisalhamento (γ) [3].	16
Figura 3.5: Tensão de cisalhamento τ em função do tempo de cisalhamento [3].	17
Figura 3.6: Esquema de polimerização do polipropileno [24].	18
Figura 3.7: Arranjo geométrico helicoidal para o iPP [1].	19
Figura 3.8: Representação esquemática da estrutura hierárquica de cristais poliméricos [26].	20
Figura 3.9: Representação das frentes de ondas ordinária e extraordinária em cristais uniaxiais birrefringentes a) positivo e b) negativo [29].	24
Figura 3.10: Representação esquemática da diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário [28].	26
Figura 3.11: Polarização linear [29].	27
Figura 3.12: Representação da configuração para Lei de Malus com polarizador e analisador lineares [29].	28
Figura 3.13: Carta de cores de Michel-Lèvy.	30
Figura 3.14: Representação dos índices de refração para um material biaxial [28].	33
Figura 3.15: Curva característica para iPP, I - intensidade de luz, I_0 - Intensidade de luz sem analisador, R - intensidade de luz relativa e T - temperatura em função do tempo [10].	35
Figura 3.16: Curva para iPP, I - intensidade de luz, I_0 - Intensidade de luz sem analisador, T - temperatura e raio dos esferulitos em função do tempo [10].	36
Figura 3.17: Curva para PEAD, Cristalinidade relativa e temperatura da amostra em função do tempo [35].	37

Figura 3.18: Cálculo do tempo de indução t_i e as respectivas inclinações (as curvas estão deslocadas relativamente de l_0 para melhor visualização) [39].	39
Figura 4.1: Fluxo das etapas desenvolvidas neste trabalho.	42
Figura 4.2: Ilustração do sistema de monitoramento em tempo real da birrefringência e espalhamento de luz através do acoplamento da célula de cisalhamento em um microscópio óptico de luz polarizada.	46
Figura 4.3: Ilustração do suporte desenvolvido para obtenção da birrefringência e espalhamento de luz.	48
Figura 4.4: Ilustração da placa de aquisição de dados NI-6216 da <i>National Instruments</i> .	49
Figura 4.5: Tela de inserção das voltagens obtidas para normalização dos sinais de birrefringência e turbidez.	50
Figura 4.6: Detalhes do programa Labview incluindo a caixa de conversão de dados.	51
Figura 4.7: Tela de visualização do programa desenvolvido em Labview para obtenção dos valores de turbidez e birrefringência.	52
Figura 4.8: Ilustração do programa desenvolvido em Labview com imagem da câmera acoplada e sinais de turbidez (verde), birrefringência (vermelho) e temperatura (branco).	55
Figura 4.9: Ilustração do cálculo da área de esferulitos $\Phi_c\%$.	56
Figura 4.10: Ilustração da medição dos raios dos esferulitos para cálculo da taxa de crescimento G.	57
Figura 5.1: Curva de índice de refração em milivolts em função do volume retido na análise cromatografia por exclusão.	59
Figura 5.2: Curva de distribuição da massa molar obtido por cromatografia de exclusão por tamanho.	59
Figura 5.3: Curva de cristalização e fusão do PP H503 à taxa de $4^\circ\text{C}/\text{mim}$.	60
Figura 5.4: Curva de cristalização isotérmica do PP H503 à 136°C para cálculo os índices de Avrami.	61
Figura 5.5: Curvas de cristalização isotérmica em diferentes temperaturas do PP H503.	62

Figura 5.6: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas do PP H503.....	62
Figura 5.7: Curvas de fluxo de calor em função do tempo referentes à cristalização isotérmica em diferentes temperaturas do PP H503.	64
Figura 5.8: Curva de variação de fluxo de calor (ΔH) na fusão após a cristalização isotérmica à 134 °C do PP H503.....	65
Figura 5.9: Curva temperaturas de fusão e suas temperaturas de cristalização.	66
Figura 5.10: Curva grau de cristalinidade em função do tempo em diferentes temperaturas isotérmicas, obtidas a partir dos sinais óticos de birrefringência monitorados no MOLP.	68
Figura 5.11: Curva grau de cristalinidade em função do tempo em diferentes temperaturas isotérmicas, obtidas a partir dos sinais óticos de turbidez monitorados no MOLP.	69
Figura 5.12: Curvas de Avrami obtidas no MOLP nos sinais de birrefringência para diferentes temperaturas isotérmicas.	69
Figura 5.13: Curvas de Avrami obtidas no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para diferentes temperaturas isotérmicas.	70
Figura 5.14: Sinal elétrico de turbidez em Volts obtido por meio da placa de dados durante a cristalização de isotérmicas de diferentes temperaturas.....	71
Figura 5.15: Sinal elétrico de Birrefringência em Volts obtido por meio da placa de dados durante a cristalização de isotérmicas de diferentes temperaturas.	72
Figura 5.16: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas no DSC.	73
Figura 5.17: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas de birrefringência no MOLP.	74
Figura 5.18: Raios dos esferulitos em função do tempo para o cálculo de G em diferentes temperaturas isotérmicas.	75
Figura 5.19: Taxa de crescimento dos esferulitos G e valores de $k^{1/n}$ obtidos no DSC e MOLP em função da temperatura.	76
Figura 5.20: Taxa de crescimento dos esferulitos G e valores de $k^{1/n}$ obtidos no DSC e MOLP, onde I para Turbidez, J para Birrefringência e K para DSC.	77

Figura 5.21: Curva comparativa dos tempos de indução obtida a diferentes taxas de resfriamento.....	78
Figura 5.22: Curvas comparativas dos tempos de indução obtida a diversas temperaturas de cristalização isotérmica e taxas de cisalhamento.	79
Figura 5.23: Curva comparativa dos tempos de cisalhamento com o tempo de indução com taxa de cisalhamento fixa para determinação do tempo de cisalhamento.	80
Figura 5.24: Morfologia demonstrada por L. Qui <i>et al.</i> de amostra de iPP em condição isotérmica de 140°C e cisalhamento de 0,5s ⁻¹ por 2 segundos. A seta indica a direção do cisalhamento [8].	81
Figura 5.25: Morfologia esferulítica do iPP decorridos 600 segundos após cisalhamento de 1s ⁻¹ por 5 segundos em condição isotérmica de 140°C.....	82
Figura 5.26: Morfologia esferulítica do iPP decorridos 600 segundos após cisalhamento de 100s ⁻¹ por 5 segundos em condição isotérmica de 140°C.....	82
Figura A.1: Diagrama de blocos para controle da placa de cisalhamento Linkam CSS450.	91
Figura A.2: Diagrama de blocos para obtenção da taxa de aquecimento/resfriamento e correção da temperatura calibrada.....	92
Figura A.3: Diagrama de blocos para conversão dos dados, apresentação em tempo real e gravação em arquivo.	92
Figura B.1: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 130°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.	93
Figura B.2: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 130°C.....	93
Figura B.3: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 130°C.....	94
Figura B.4: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 132°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.	95
Figura B.5: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 132°C.....	95
Figura B.6: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 132°C.....	96

Figura B.7: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 134°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.....	97
Figura B.8: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 134°C.	97
Figura B.9: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 134°C.	98
Figura B.10: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 136°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.	99
Figura B.11: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 134°C.	99
Figura B.12: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 136°C.	100
Figura B.13: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 138°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.	101
Figura B.14: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 138°C.	101
Figura B.15: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 138°C.	102
Figura C.1: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C em condições quiescentes.	103
Figura C.2: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 5s ⁻¹ por 5 s.	103
Figura C.3: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s ⁻¹ por 5 s.	103
Figura C.4: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s ⁻¹ por 5 s. ...	104
Figura C.5: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 130°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas..	104
Figura C.6: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C em condições quiescentes.	105

Figura C.7: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s ⁻¹ por 5 s.....	105
Figura C.8: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s ⁻¹ por 5 s.....	105
Figura C.9: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s ⁻¹ por 5 s....	106
Figura C.10: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 132°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas. .	106
Figura C.11: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C em condições quiescentes.	107
Figura C.12: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s ⁻¹ por 5 s.....	107
Figura C.13: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s ⁻¹ por 5 s.....	107
Figura C.14: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s ⁻¹ por 5 s....	108
Figura C.15: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 134°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas. .	108
Figura C.16: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C em condições quiescentes.	109
Figura C.17: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s ⁻¹ por 5 s.....	109
Figura C.18: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s ⁻¹ por 5 s.....	109
Figura C.19: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s ⁻¹ por 5 s....	110
Figura C.20: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 136°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas. .	110
Figura C.21: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C em condições quiescentes.	111
Figura C.22: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s ⁻¹ por 5 s.....	111

Figura C.23: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s^{-1} por 5 s. 111

Figura C.24: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s^{-1} por 5 s. ... 111

Figura C.25: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 138°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.. 112

SIMBOLOS E ABREVIACOES

DSC: calorimetria exploratória diferencial

MOLP: microscópio tico de luz polarizada

LDR: célula foto-resistiva (*Light Dependent Resistor*)

PP: polipropileno

iPP: polipropileno isotático

CQ: cristalizao quiescente

CIF: cristalizao induzida por fluxo

T_m : temperatura de fusão

T_c : temperatura de cristalizao

T_m^0 : temperatura de fusão de equilíbrio

G: taxa de crescimento de esferulitos

I^* : Variao da taxa de nucleao

N: taxa de nucleao primária

ΔG : variao da energia livre do sistema

ΔH : variao da entalpia do sistema

ΔS : variao da entropia do sistema

k: taxa de cristalizao

n: tipo de nucleao e a morfologia desenvolvida

t_i : tempo de induo da cristalizao por fluxo

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento

Δn : birrefringência óptica do material

n_o : ndice de refrao do raio ordinário

n_e : ndice de refrao do raio extraordinário

OPD: diferença de caminho óptico (*Optical Path Difference*)

I: intensidade de luz transmitida

I_0 : intensidade de luz incidente

Θ : ngulo formado pelo eixo óptico

R: intensidade de luz relativa

I: intensidade de luz com analisador

I_0 : intensidade de luz sem o analisador

C : constante para o conjunto óptico.

I^* : nucleação secundária

I_p : voltagem com analisador

I_{pa} : voltagem máxima sem analisador

I_{pN} : intensidade de turbidez normalizada

I_{paN} : intensidade de birrefringência normalizada

$\Phi_c\%$: área cristalizável do esferulito

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são largamente utilizados em diversas aplicações, desde embalagens para alimentos a para-choques de veículos e aplicações aeroespaciais devido a gama de propriedades por eles oferecidas, atendendo com potencialidade e flexibilidade às necessidades destas diferentes aplicações. Tais propriedades podem ser adaptadas às necessidades de cada aplicação por meio do controle da estrutura, configuração e conformação; surge assim a importância em se entender a cinética de cristalização desses materiais durante o processo de solidificação, uma vez que isto influencia diretamente na microestrutura e, por conseguinte, nas propriedades finais do produto [1].

Nos processos de conformação, tais como injeção, extrusão de filmes/chapas e sopro, os polímeros estão sujeitos a fluxo cisalhantes e alongacionais e estas condições influenciam nas suas morfologias finais, podem apresentar uma ou mais fases. Quando moldados por injeção às altas taxas de deformação, apresentam a ocorrência de camadas altamente orientadas, junto às paredes do molde, gerando morfologia denominada pele-núcleo, onde o núcleo apresenta morfologia esferulítica. Em polímeros semicristalinos esta morfologia que ocorre na pele é resultado da cristalização induzida por fluxo (CIF) [2, 3].

Neste contexto, o polipropileno isotático (iPP) tem sido escolhido como sistema ideal para as análises de cinética de cristalização devido a sua larga aplicabilidade e por possuir baixa densidade de nucleação e crescimento dos esferulitos a temperaturas relativamente altas, o que auxilia os estudos reo-ópticos. O iPP possui também diversidade morfológica sensível a mudança nos parâmetros de processo [4-7], sendo ideal para ilustrar a influência das condições quiescente e sob cisalhamento no comportamento de cristalização sob diversos aspectos, mesmo a taxas de cisalhamento muito baixas [8].

Dispositivos e estudos para avaliar a cinética de cristalização quiescente e induzida por fluxo de forma isotérmica e não-isotérmica foram desenvolvidos

com sucesso e contribuíram muito para a compreensão da cinética de cristalização em polipropilenos isotáticos [2, 3, 9-14].

O grande desafio sempre foi a obtenção de dados de nucleação e crescimento sem interferir, tanto no comportamento do polímero, quanto nas condições do processo de moldagem em si. Com este intuito, foram elaborados dispositivos para a medição e obtenção destes dados por meio de sistemas ópticos, permitindo a leitura dos dados em tempo real, quase sem influenciar no processo.

Frente a esta dificuldade, diversos trabalhos foram elaborados em condições similares às quais os polímeros estão submetidos durante o processo de moldagem por meio de monitoramento quantitativo óptico sob condições quiescentes, isto é, sem perturbações no processo de cristalização [3] ou diretamente na moldagem por injeção [14, 15] sob ação simultânea do fluxo e resfriamento. No caso das medidas durante a injeção, a grande dificuldade é isolar, na interpretação do sinal óptico, a contribuição dos processos de cristalização induzida por fluxo, que ocorre nas camadas externas (pele) e no núcleo da peça moldada por injeção.

Uma vez que o monitoramento óptico da cinética de cristalização em MOLP já está relativamente consolidado, este trabalho terá uma importante contribuição no monitoramento da CIF e a obtenção dos dados em tempo real irá complementar os estudos de cinética de cristalização em polímeros semicristalinos desenvolvidos até o momento, bem como auxiliar na compreensão deste complexo fenômeno e dos dados obtidos até o momento, como por exemplo, no monitoramento da moldagem por injeção [16].

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo o monitoramento em tempo real, por meio de sinais reo-ópticos, com a construção do dispositivo com sensores fotossensíveis, da cinética de cristalização quiescente em condições isotérmicas e não isotérmicas e a cristalização induzida por fluxo a baixas taxas de cisalhamento em um microscópio óptico de luz polarizada na região do visível do iPP utilizando-se uma célula cisalhante acoplada.

2.1 Objetivos específicos - Planejamento Experimental

Os objetivos específicos deste trabalho abrangem a caracterização do polímero utilizado por meio de DSC e SEC para análises comparativas dos artigos utilizados como referência. Montagem da metodologia de monitoramento da cristalização em tempo real, com a programação em software Labview para coleta de dados e construção de dispositivo de detecção de intensidade de luz por meio da utilização de sensores fotossensíveis. Realização de ensaios de cristalização quiescente, isotérmicas e não-isotérmicas, bem como cristalização induzida por fluxo. Tratamento dos dados coletados e estudos comparativos dos respectivos dados.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Cinética de Cristalização em Polímeros

O processo de cristalização em termoplásticos semicristalinos é uma transformação cinética e termodinâmica, pois estes possuem estrutura química capaz de organização regular repetitiva, formando regiões cristalinas.

Este processo ocorre em um intervalo de temperatura entre a T_g (temperatura de transição vítrea) e a T_m (temperatura de fusão) intrínsecas de cada polímero e a formação dos cristais ou cristalização ocorre durante o resfriamento; poderá ainda ocorrer a cristalização durante aquecimento em casos que a temperatura ultrapassar a T_g do polímero. O polímero, quando atinge temperaturas abaixo da T_m , na qual apresenta conformação molecular aleatória (enovelada) passa então a ter conformação ordenada (Zig-zag planar ou helicoidal, dentre outras, dependendo do polímero).

O desenvolvimento da fase cristalina nos materiais poliméricos a partir do estado fundido ocorre por etapas. A primeira etapa, na qual se formam os microdomínios ordenados (núcleos), é denominada nucleação primária. Os núcleos formados, em uma segunda etapa, aumentam de tamanho mediante mecanismo de nucleação superficial (nucleação secundária), com consequente crescimento dos cristais e preenchimento do substrato [1].

Para dar-se início ao processo de nucleação, a variação de energia livre deve ser menor que zero ($\Delta G < 0$) para que ocorra a formação do cristal:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (3.1)$$

Sendo: ΔG : variação da energia livre do sistema; ΔH : variação da entalpia do sistema; ΔS : variação da entropia do sistema.

Durante a nucleação é necessário um número suficiente de cadeias organizadas de forma regular gerando um núcleo com determinado raio crítico. Para núcleos gerados com dimensões menores que o raio crítico, denominado raio subcrítico, resultam em valores de energia livre positivo e consequente

desaparecimento do núcleo. Para núcleos formados que apresentam tamanho maior que o raio crítico, podem reduzir o valor da energia livre, aumentando seu raio e levando ao crescimento espontâneo do núcleo [1].

A nucleação primária pode ocorrer de duas formas: nucleação homogênea ou nucleação heterogênea; sendo a nucleação homogênea desenvolvida em materiais altamente puros, decorrente dos movimentos aleatório das moléculas, resultando na ordenação dos mesmos. Já na nucleação heterogênea, a nucleação pode ser favorecida pela presença, desejada ou acidental, de heterogeneidades, tais como: impurezas, inclusões sólidas, superfícies estranhas, resíduos de catálise, pós e agentes nucleantes [15].

No processo de cristalização de polímeros semicristalinos os fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais são influenciados pelo grau de super-resfriamento ao qual a massa polimérica é exposta, sendo que, a baixas temperaturas (próximas da T_g), na qual há menor nível de mobilidade das cadeias poliméricas, a taxa de nucleação é favorecida em relação a taxa de crescimento; para temperaturas mais elevadas (próximas da T_m), há um aumento da mobilidade molecular, favorecendo o crescimento dos cristais em relação a taxa de nucleação; podendo ambas ser nulas em temperaturas próximas a T_g e a T_m . Os processos de nucleação e crescimento são influenciados, de forma independente, pelas mudanças de temperatura, pressão e taxas de cisalhamento, que podem ocorrer durante os processos de transformação.

A taxa global de cristalização quiescente em polímeros puros é resultado do produto das taxas em que ocorrem os fenômenos de: nucleação (I^*) e crescimento dos cristais (G), onde, segundo Hoffman & Lauritzen, discutido no item 3.3.2.

A figura a seguir demonstra a influência da temperatura nas taxas de nucleação e de crescimento dos núcleos.

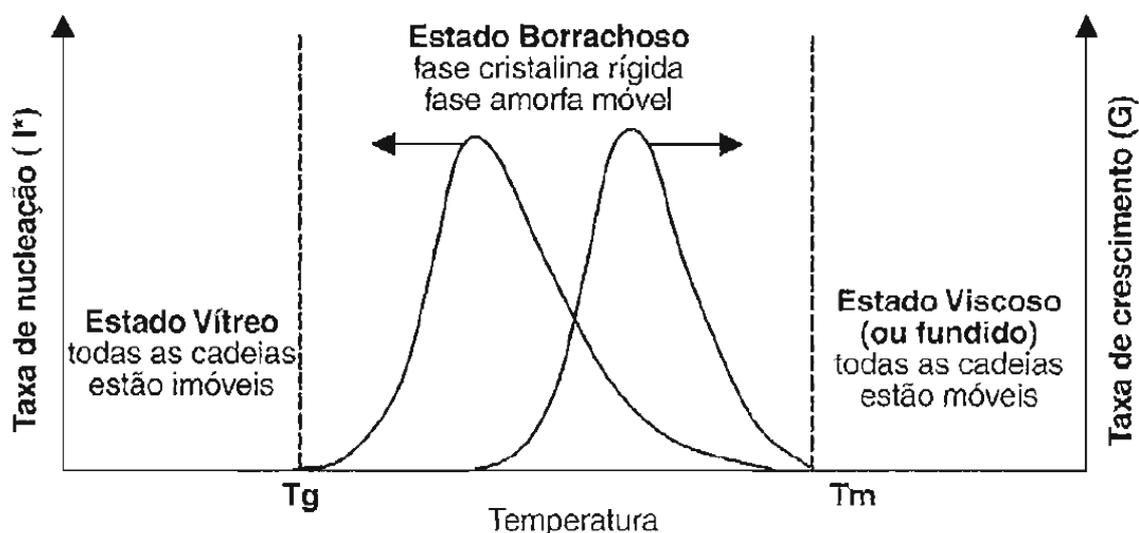


Figura 3.1: Variação da taxa de nucleação (I^*) e de crescimento (G) como função da temperatura [1].

3.2 Cinética de Cristalização Quiescente

3.2.1 A Teoria de Avrami

A teoria de cinética de cristalização isotérmica fenomenológica de Avrami pode ser considerada uma das primeiras teorias desenvolvidas para descrever quantitativamente o processo de cristalização em termos de nucleação e crescimento.

A equação desenvolvida por Avrami utiliza a cristalinidade relativa em função do tempo, $X(t)$, onde a determinação dos parâmetros de Avrami fornece informações associadas à morfologia e nucleação do polímero, bem como à taxa global de cristalização.

A equação da Avrami é dada pela equação 3.2:

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n) \quad (3.2)$$

ou na forma logarítmica:

$$\ln(1 - X_t) = -kt^n \quad (3.3)$$

Onde k e n são constantes, conhecidas como Índices de Avrami, típicas para uma determinada morfologia e tipo de nucleação. A constante k está relacionada à taxa de cristalização (incluindo ambos as velocidades de nucleação e crescimento da fase cristalina) do polímero e é dependente da temperatura, enquanto n expressa o tipo de nucleação e a morfologia desenvolvida; derivando em formas de crescimento uni, bi e tridimensionais [16].

Os valores de k e n são apresentados na tabela 1 associados a cada geometria e tipo de nucleação [17].

Tabela 3.1: Parâmetros de Avrami para cristalização de polímeros [17].

Geometria	Mecanismo de Nucleação	Constantes de Avrami		Restrições
		k	n	
Esferas	Esporádica	$2/3 \pi g^3 l$	4.0	3 dimensões
	Pré-determinada	$4/3 \pi g^3 L$	3.0	3 dimensões
Discos	Esporádica	$\pi/3 g^2 / d$	3.0	2 dimensões
	Pré-determinada	$\pi g^2 L d$	2.0	2 dimensões
Cilindros	Esporádica	$\pi/4 g^2 / d^2$	2.0	1 dimensão
	Pré-determinada	$1/2 \pi g L d^2$	1.0	1 dimensão

Sendo: g : taxa constante de crescimento; L : núcleos esféricos localizados aleatoriamente;

A partir destes valores, o crescimento esferulítico tridimensional apresentará valores entre 3 e 4, dependendo do tipo de nucleação; porém a interpretação deste expoente não é direta e valores fracionários podem ser obtidos.

Desvios podem ocorrer devido ao fato que várias considerações foram adotadas, listadas abaixo, para o desenvolvimento da equação de Avrami que não se aplicam aos polímeros necessariamente [17]:

1. Volume constante durante a cristalização;
2. Taxa de crescimento linear constante com o tempo;

3. Número de núcleos pode não crescer continuamente, porem alcançar um limite pela exaustão dos núcleos heterogêneos;
4. A morfologia do cristal poderá não corresponder a uma geometria desenvolvida pela teoria (esférica, cilíndrica, plana);
5. Podem ocorrer dois regimes de crescimento, especialmente quando os esferulitos atingirem tamanho suficiente para colidirem;
6. Uma vez desenvolvida, a cristalinidade poderá sofrer um aperfeiçoamento com o tempo ou temperatura (cristalização secundária).

A equação fenomenológica de Avrami fornece dados úteis sobre a cinética de cristalização total, mas fornece poucas informações sobre a organização molecular das regiões cristalinas, estrutura dos esferulitos, etc. [16].

3.2.2 A Teoria de Hoffman & Lauritzen

A teoria de Hoffman e Lauritzen assume que o dobramento das cadeias e a formação das lamelas são controlados cineticamente, onde a etapa de nucleação controla a cristalização à altas temperaturas e o processo de difusão à baixas temperaturas, resultando em cristais metaestáveis.

O modelo do cristal de cadeias dobradas idealizado por Hoffman e Lauritzen, como forma termodinamicamente estável é ilustrada na figura 3.2:

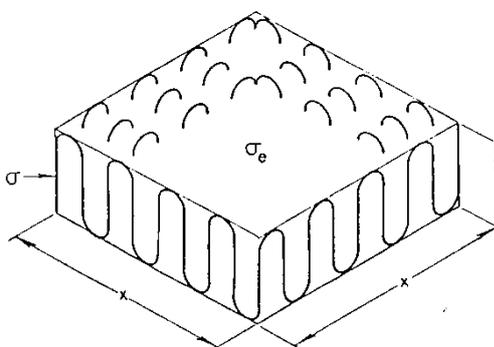


Figura 3.2: Cristal de cadeias dobradas de Hoffman e Lauritzen [17].

Onde L é a espessura do cristal, X é a largura do cristal, σ é a energia interfacial lateral e σ_e é a energia de dobra.

Durante a cristalização, as cadeias são adicionadas a partir do fundido à superfície do cristal, dando origem a dois movimentos moleculares: deslocamento das cadeias poliméricas na frente de crescimento (difusão) e o dobramento das moléculas sobre si mesmas para ocupar os espaços vazios [17].

A partir da relação da taxa em que as moléculas são depositadas na frente lamelar existente, i , e a taxa de preenchimento do substrato, g , Hoffman definiu três regimes de cinética de cristalização [17]:

Regime I:

Neste regime, a taxa de formação dos núcleos secundários, i , é muito menor que a velocidade de crescimento, g , isto é, $i < g$. Um núcleo, ao ser gerado, cresce rapidamente preenchendo o substrato de comprimento L antes que outro núcleo se deposite no substrato. Caracteriza-se por altas temperaturas de cristalização e lento processo de nucleação secundário.

Regime II:

Caracteriza-se pela taxa de nucleação secundária aproximadamente igual à taxa de preenchimento do substrato ($i \approx g$). Ocorre em graus de super-resfriamento intermediários onde múltiplos núcleos superficiais ocorrem na mesma superfície em cristalização.

Regime III:

Caracteriza-se pela taxa de nucleação secundária muito maior do que a taxa de preenchimento do substrato ($i > g$) e as cadeias realizam poucas dobras antes de entrar na fase amorfa, desta forma, estando livre para reentrar na mesma lamela em outra posição não adjacente ou entrar em outra lamela. Ocorre a baixas temperaturas (altos graus de super-resfriamento).

O regime de crescimento e preenchimento do substrato dos regimes estabelecidos por Hoffman e Lauritzen pode ser observado no esquema ilustrado na figura 3.3:

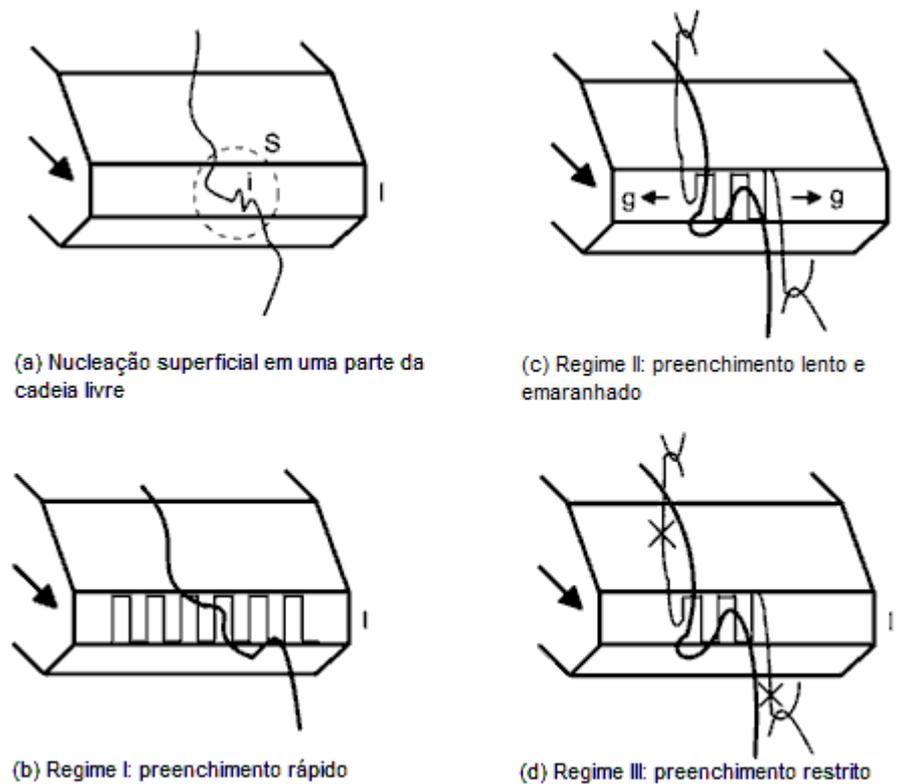


Figura 3.3: Representação esquemática dos regimes de cristalização estabelecidos por Hoffman e Lauritzen [18].

Comparando-se as morfologias resultantes para cada um dos três regimes de crescimento, temos que o regime III apresentará os cristais mais grosseiros e com maior número de defeitos e o regime I apresentará cristais de aparência mais refinada e uma quantidade menor de defeitos [16].

Hoffmann & Lauritzen introduziram as equações 3.4 e 3.5, que modelam as taxas de nucleação primária, N , e crescimento dos cristais, g , respectivamente, baseado na teoria da mobilidade de cadeias do conceito de reptação de *de Gennes*, que descreve o movimento das moléculas poliméricas no estado fundido de forma semelhante à de um réptil, através de propagação de “defeitos conformacionais” da cadeia polimérica através de um tubo imaginário a qual a molécula está confinada [17].

Equações de Hoffmann e Lauritzen definidas como:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT}\right) \exp\left[-\frac{32\sigma^2\sigma_e(T_m^0)^4}{T^2(\Delta h)^2\Delta T^2kT}\right] \quad (3.4)$$

$$g = G \exp \left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{-\beta b \sigma \sigma_e T_m^0}{kT(\Delta h f(T))\Delta T} \right] \quad (3.5)$$

Sendo: N : taxa de nucleação primária; N_0 : fator pré-exponencial, independente da temperatura; g : velocidade de crescimento do cristal; G : constante pré-exponencial, independente da temperatura; ΔH^* : entalpia de ativação da difusão; T : temperatura de cristalização; σ : energia livre superficial lateral; σ_e : energia superficial de dobra; Δh : calor de fusão; U^* : energia de ativação para ocorrer reptação no fundido; T_∞ : temperatura abaixo da qual não ocorre mais reptação, estimada por $T_\infty = T_g - 30$ (K); $\Delta T = T_m^0 - T_c$: grau de super-resfriamento; f : fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a temperatura, dado por $f = \frac{2T}{T_m^0 - T_c}$; β : parâmetro característico do sistema, sendo 2 para o regime II e 4 para os regimes I e III; T_m^0 : temperatura de fusão de equilíbrio.

3.3 Cinética de Cristalização Não-isotérmica

Os primeiros modelos de cinética de cristalização não-isotérmica foram modificações dos modelos de cristalização isotérmica, possuindo muitas simplificações e não se aplicavam a altas taxas de resfriamento [9, 10].

Uma extensão da teoria de Avrami desenvolvida para condições não-isotérmicas e isotérmicas foi desenvolvida por Nakamura e seus colaboradores, resultando na equação abaixo [19]:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[\int_0^t K(T) dt \right]^n \right\} \quad (3.6)$$

Sendo: $X(t)$: grau de cristalinidade em função do tempo; n : expoente de Avrami; K : está relacionado à constante de Avrami k pela equação:

$$K(T) \propto [k(T)]^{\frac{1}{n^*}} \propto \frac{(\ln 2)^{\frac{1}{n^*}}}{t_{1/2}^{\frac{1}{2}}} \quad (3.7)$$

Sendo: $t_{1/2}$: tempo da meia cristalização, isto é, o tempo a partir do início da cristalização para que se tenha cristalinidade relativa igual a 0,5, estando diretamente relacionado à taxa de cristalização; T : temperatura.

A hipótese de que todos os núcleos ativados não dependam da temperatura (taxa de nucleação constante com a temperatura) implica que a dependência da constante de taxa de cristalização não-isotérmica com a temperatura, $K(T)$, está relacionada somente com a taxa de crescimento dos cristais. Utilizando-se a equação de Hoffman & Lauritzen para a taxa global de cristalização isotérmica, $1/t_{1/2}$, a dependência da constante taxa não-isotérmica com a temperatura por ser expressa por [20]:

$$K(T) = (\ln 2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{kg}{T\Delta T f}\right) \quad (3.8)$$

Onde: $(1/t_{1/2})_0$: fator pré-exponencial que inclui os termos independentes da temperatura; U^* : energia de ativação para ocorrer reptação no fundido; T_∞ : temperatura abaixo da qual não ocorre mais reptação, estimada por $T_\infty = T_g - 30$ (K); $\Delta T = T_m^0 - T_c$: grau de super-resfriamento; f : fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a temperatura, dado por $f = \frac{2T}{T_m^0 - T_c}$; T_m^0 : temperatura de fusão de equilíbrio.

3.4 Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo

A teoria da cristalização induzida por tensão ou cristalização induzida por fluxo (CIF) foi desenvolvida por Janeschitz-Kriegl e Eder em 1988 [6] onde se assumiu que núcleos precursores são criados pelo fluxo e podem desaparecer

devido a um processo de relaxação quando o fluxo cessa. Entretanto, se este fundido exposto ao cisalhamento ou alongação for resfriado rapidamente, a cristalização induzida por fluxo ocorrerá. Este tipo de fluxo é caracterizado pela presença de cristais orientados na direção do fluxo. Este modelo permite estimar a espessura das camadas induzidas por fluxo e prevê a existência de uma taxa de cisalhamento crítica, $\dot{\gamma}$, para que ocorra a cristalização induzida por fluxo após o resfriamento rápido. Porém, esta teoria se limita a casos de cristalização isotérmica.

Para análises da cinética de cristalização induzida por fluxo, algumas considerações básicas são necessárias [6]:

1. No fluxo isotérmico, a uma taxa de cisalhamento constante, o fundido começa a cristalizar após determinado tempo de indução t_i ;
2. O tempo de indução t_i decresce com o aumento da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$;
3. Esferulitos de cristalização quiescente e as lamelas de cristalização induzida por fluxo não se hibridizam, sendo concorrentes;
4. Nucleação da cristalização induzida por fluxo pode apenas ocorrer como consequência da variação da estrutura interna do fundido;
5. Esta estrutura é constituída a partir de uma taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, finita e se o resfriamento for rápido suficiente, esta estrutura é mantida;
6. Esta variação estrutural no fundido ocasionado pela orientação das cadeias moleculares não é suficiente para descrever o fenômeno.

Diversos estudos foram realizados no desenvolvimento de um modelo que descreva a morfologia de multicamadas geradas em polímeros moldados por injeção, sendo a proposta de "modelo de cristalização unificado" proposto por Isayev e colaboradores bastante utilizada [21].

No processo de injeção, devido às altas taxas de cisalhamento impostas ao material, o fluxo acelera a cristalização pela diminuição do período de indução para a nucleação. Após o período de indução, inicia-se o crescimento e a cristalização se desenvolve com o tempo. Baseado no modelo unificado mencionado anteriormente, o polímero cristalizará em diferentes morfologias

cristalinas, dependendo da competição entre a intensidade da deformação e o grau de super-resfriamento.

Outro modelo desenvolvido por Isayev e colaboradores [22] para cristalização induzida por fluxo aborda a influência do cisalhamento no equilíbrio termodinâmico da cadeia polimérica, onde a cristalização é causada pela redução da entropia que ocorre durante a orientação das moléculas sob ação de um campo de tensões. Esta redução da entropia causa uma elevação da temperatura de fusão de equilíbrio podendo ocasionar o super-resfriamento de um polímero mesmo a temperaturas superiores à temperatura de fusão de equilíbrio deste polímero sem orientação, T_m^0 .

Um modelo mais simples foi proposto por Guo e Nahr [23] para avaliação da influência da tensão na cinética de cristalização induzida por fluxo baseando-se na definição de uma tensão de cisalhamento crítica a partir da qual ocorre a cristalização sendo que a baixas tensões de cisalhamento os níveis de energia imposta às cadeias poliméricas são insuficientes para orientá-las. O efeito da tensão de cisalhamento no processo de cristalização ocorre a partir do momento que a tensão excede o seu valor crítico, porém, quando as cadeias já estão completamente estendidas à altas tensões, um incremento na tensão não provocará orientação adicional.

Estudos realizados por Farah e Bretas em 2004, sobre cristalização induzida por fluxo em iPP, utilizando-se uma matriz de extrusão desenvolvida especificamente para este estudo, e por meio de medidas reológicas, demonstraram que o tempo de indução para o início da cristalização induzido por fluxo (t_i) era reduzido conforme o aumento da taxa de cisalhamento; porém, se mantida constante a taxa de cisalhamento, com um aumento da temperatura do ensaio, era observado um aumento no tempo de indução (t_i) [3].

A figura 3.4 demonstra a redução do tempo de indução com o aumento da taxa de cisalhamento:

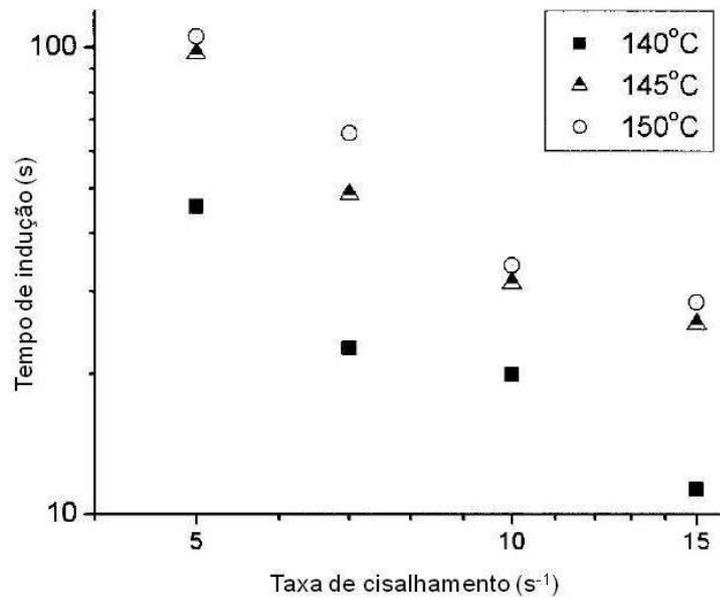


Figura 3.4: Tempo de indução da cristalização por fluxo (t_i) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) [3].

Observou-se também, a formação de quatro regiões distintas, independente da temperatura utilizada, nas curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função do tempo, figura 3.5, onde: (1) região constante ou levemente decrescente em função do tempo; (2) aumento da tensão (τ) devido ao início da nucleação; (3) nova redução da tensão devido ao calor liberado pelo processo exotérmico de cristalização e (4) aumento da tensão (τ) devido ao crescimento dos cristais. Foi assumido que o tempo de indução t_i está associado ao início da região 2 como pode ser observado na figura 3.5 [3].

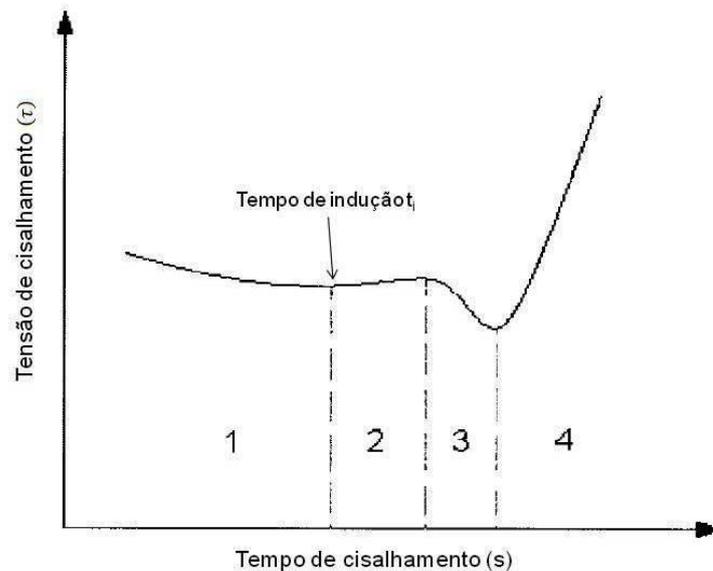


Figura 3.5: Tensão de cisalhamento (τ) em função do tempo de cisalhamento [3].

Estudos mais recentes desenvolvidos por Yan e colaboradores [13] realizados em Polipropileno isotático demonstraram a influência das tensões de cisalhamento sobre a formação e o crescimento dos cristais, influenciando na densidade da nucleação. A formação da estrutura do tipo *shish-kebab* foi observada mesmo às baixas taxas de cisalhamento e ambas as estruturas cristalinas α e β foram obtidas dependendo do grau de orientação e condições de cristalização.

3.5 Polipropileno

O polipropileno (PP) é produzido a partir da polimerização do gás propeno (C_3H_6) utilizando-se catalisadores estereoespecíficos, mais conhecidos por catalisadores Ziegler-Natta. A sua forma molecular é $(CH_2CHCH_3)_x$ e é apresentada na figura 3.8 abaixo.

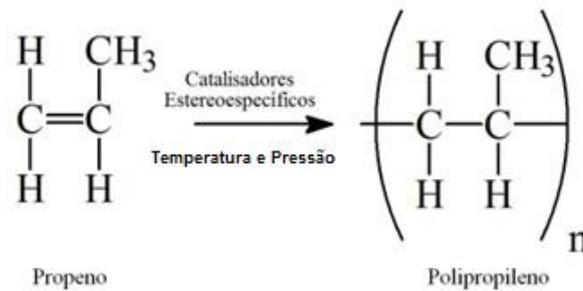


Figura 3.6: Esquema de polimerização do polipropileno [24].

Desde o desenvolvimento do Polipropileno (PP) em 1954, e do inicio de sua comercialização pela empresa Montecatini, em Ferrara (Italia), em 1957, a sua produção e uso tem experimentado espetacular progresso. E uma das razoes para a boa aceitação do PP comercial é porque o mercado requer produtos com qualidade e facilidade de moldabilidade a preços dos materiais *commodities* [25].

Em 2002, o PP era produzido em quase 180 fábricas, em cerca de 50 países, incluindo o Brasil. Cerca de 40 milhões de toneladas/ano de PP foram produzidos pelo mundo, o equivalente a, aproximadamente, 15% de tudo o que é produzido em plásticos. No Brasil, o PP representa em torno de 23% dos termoplásticos consumidos. E  um dos plásticos *commodities* de maior crescimento [25].

O elevado grau de cristalinidade do polipropileno está relacionando a regularidade espacial com que os grupos laterais são alocados na cadeia polimérica, conhecido por taticidade, podendo possuir três tipos de arranjos: isotático, sindiotático e atático [1].

A estrutura isotática é a forma mais comum encontrada no mercado, onde os grupos laterais estão dispostos do mesmo lado da cadeia principal do polímero. A presença dos grupos laterais é o principal fator que dificulta a cristalização devido a limitação de movimento das moléculas imposta pelos grupos.

O polipropileno isotático (iPP)  um material polimorfo e pode apresentar célula unitária monoclínica (α), hexagonal (β) ou triclínica (γ), sendo a ocorrência mais encontrada na forma monoclínica e pode apresentar arranjos geométrico

na forma helicoidal devido ao efeito estérico do grupo lateral na fase cristalina e arranjo enovelado na fase amorfa; apresentando cristalinidade média de 60% [1].

A figura 3.7 representa o arranjo geométrico helicoidal do polipropileno isotático.

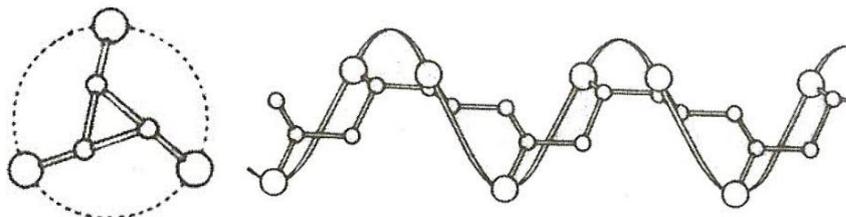


Figura 3.7: Arranjo geométrico helicoidal para o iPP [1].

3.5.1 Cristalização Esferulítica do iPP

Durante a cristalização do polipropileno isotático, a partir do fundido quiescente, as moléculas dobram-se sobre si mesmas formando a estrutura conhecida por lamelas, que pode variar entre 10 a 50 nm. A formação de agregados cristalinos com maior grau de organização, dá origem a formação dos cristalitos.

O desenvolvimento destes cristalitos pode ocorrer de forma radial, dando origem aos esferulitos que possuem arranjo radialmente simétrico, possuindo padrão característico conhecido como Cruz de Malta. Dependendo das características das lamelas, os esferulitos podem ser radiais ou anelares.

A taxa de resfriamento afeta a quantidade e o tamanho dos esferulitos formados; quando o resfriamento ocorre lentamente, uma pequena quantidade de esferulitos grandes é formada. Se o resfriamento for de forma rápida, haverá a formação de uma grande quantidade de núcleos, resultando em esferulitos de tamanho menor. O espaço é preenchido durante o crescimento dos esferulitos pela ramificação das lamelas em pequenos ângulos [1].

A figura 3.8 representa a estrutura hierárquica de um esferulito de iPP desde as lamelas individuais até as cadeias poliméricas helicoidais.

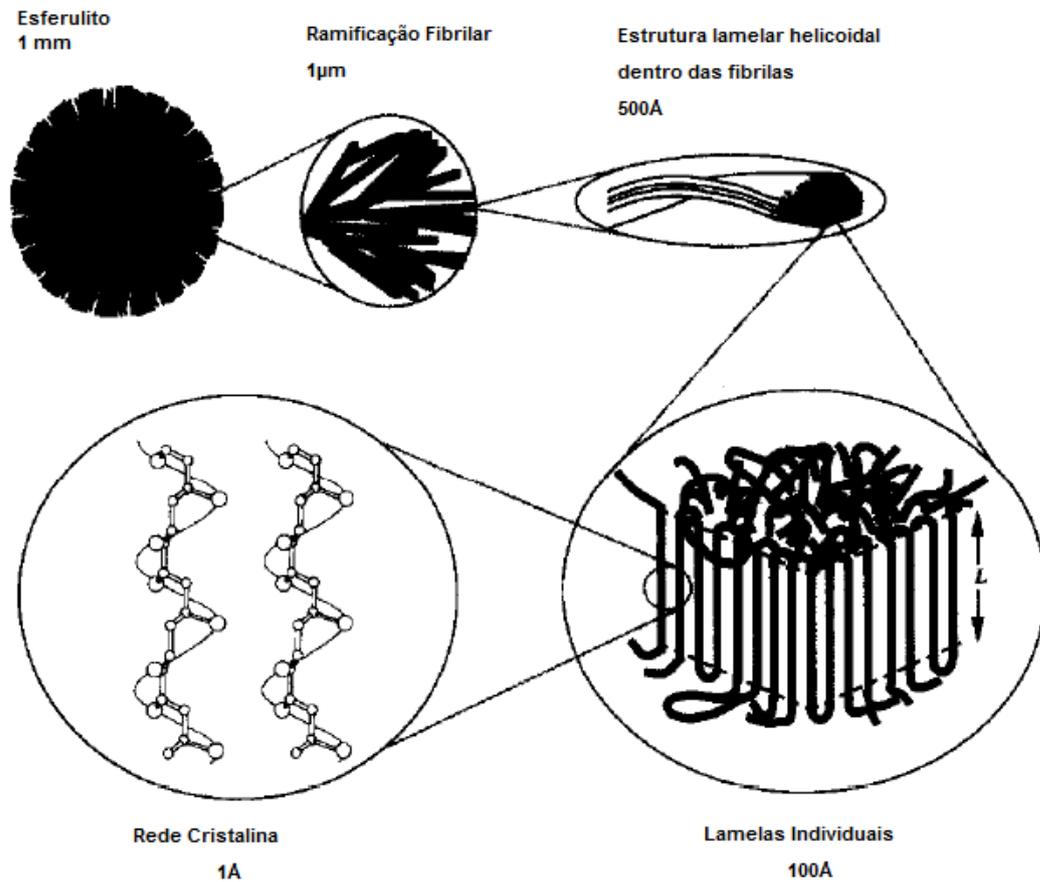


Figura 3.8: Representação esquemática da estrutura hierárquica de cristais poliméricos [26].

Por meio de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é possível classificar os esferulitos segundo suas propriedades óticas devido à diferença de caminho óptico ou birrefringência característica.

A birrefringência de um esferulito, Δn , será abordada em mais detalhes posteriormente, mas podemos defini-la inicialmente como [4]:

$$\Delta n = n_r - n_t \quad (3.9)$$

Sendo n_r e n_t correspondem aos índices de refração ao longo das direções radial e tangencial dos esferulitos, respectivamente. Para valores de

birrefringência positiva, n_r é maior do que n_t , e para valores de birrefringência negativa, o oposto é observado.

Utilizando-se uma placa de incremento de comprimento de onda primário vermelho ($\lambda - plate$) posicionado diagonalmente entre os polarizadores no MOLP, o primeiro e terceiro quadrantes serão azuis e o segundo e quarto quadrantes serão amarelos quando os esferulitos forem positivos. Um arranjo inverso dos quadrantes será observado quando o esferulito for óticamente negativo [4].

Foram observados a formação de até 5 tipos diferentes de esferulitos durante a cristalização do iPP a partir do estado fundido: três pertencentes à fase α , e dois pertencentes à fase β [27].

Dependendo da temperatura de cristalização podem ser classificados como a seguir: positivo radial (denominado α_I) abaixo de 134°C, negativo radial (α_{II}) acima de 137°C e esferulitos mistos (α_m – não apresentam caráter óptico) entre estas temperaturas. Juntamente com a fase α , podem-se formar: negativo radial (β_{III}), altamente birrefringente, à temperaturas menores que 128°C e negativo anelar (β_{IV}), entre 128 e 132°C [27].

Considerando-se que o índice de refração é maior na direção das cadeias do que na direção perpendicular, as lamelas possuem um caráter óptico negativo; assim é esperado obter birrefringência negativa na formação dos esferulitos. Porém foi observado por Padden e Keith, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) que esferulitos da fase α possuem lamelas com ramificações em altos ângulos, podendo chegar até 80° com relação ao raio dos esferulitos. A estrutura dos esferulitos positivos e mistos foi associada a uma combinação de lamelas radiais acompanhadas por um grande número de ramificações tangenciais. É observada uma redução das lamelas tangenciais com o aumento da temperatura de cristalização, alterando o caráter óptico dos esferulitos de positivo para negativo e nenhuma lamela tangencial é formada com temperaturas de cristalização acima de 155°C [27].

3.5.2 Fusão dos Esferulitos

Observou-se que as características de fusão dos esferulitos da fase β dependem da histórica térmica decorrente do processo de cristalização, havendo um efeito de memória. Os esferulitos da fase β , quando aquecidos a partir da temperatura de cristalização não se recristalizavam em fase α , como observado por Padden e Keith citados anteriormente e sim, fundindo-se separadamente como uma estrutura estável termodinamicamente. Porém, se amostras contendo β -esferulitos fossem resfriadas abaixo da temperatura considerada crítica, T_r , antes do aquecimento, a fusão parcial era acompanhada por uma recristalização na forma α -esferulito (recristalização- $\beta\alpha$) e posteriormente fundiam-se nesta forma. A temperatura crítica, T_r , corresponde a aproximadamente 100 a 110°C [16].

A recristalização- $\beta\alpha$ da fase β do iPP, após resfriamento à temperaturas abaixo de T_r , pode ser atribuída à formação de um fase α dentro dos esferulitos devido à cristalização secundária, podendo agir como um agente nucleante da fase α durante o processo de fusão parcial da fase β . As temperaturas de fusão das fases β e α são, aproximadamente 152 e 167°C, respectivamente [4].

3.6 O Fenômeno da Birrefringência

A interação da luz incidente sobre um material pode ocorrer de várias formas como a reflexão, espalhamento, absorção, refração, difração, entre outros. A probabilidade de absorção da luz incidente pelo material é pequena caso as frequências da radiação eletromagnética sejam muito diferentes da frequência de ressonância das moléculas que compõem o meio, porém poderá ocorrer pequenas interações, ocasionando deformações ou polarização das nuvens eletrônicas das moléculas. Devido à esta interação, as nuvens eletrônicas passam a oscilar com frequência e direção semelhante à da luz incidente, resultando na irradiação das moléculas com as mesmas características da luz incidente que também interagem com o meio. Esta

interação com a luz causa uma redução na velocidade de propagação, conhecida como refração. A relação da redução da velocidade de propagação da luz no meio (refração) com a velocidade de propagação da luz no vácuo nos fornece o índice de refração do material em questão [28].

Os materiais podem apresentar-se como isotrópicos ou anisotrópicos dependendo da direção em que uma determinada propriedade é avaliada, inclusive em termos de interação com a luz. Diversos fenômenos podem ocorrer quando uma radiação eletromagnética incide sobre um material opticamente anisotrópico, sendo os principais o dicroísmo e a birrefringência; outros fenômenos também podem ocorrer, como espalhamento, difração e absorção. O dicroísmo ocorre quando há uma absorção seletiva de um dos estados de polarização da radiação eletromagnética, enquanto a birrefringência ocorre quando o material apresenta dois índices de refração ou dupla refração quando da incidência da radiação eletromagnética na região do visível, isto é, de 400 a 700 nm [29].

A luz quando propagada por um meio opticamente anisotrópico se divide em duas frentes de onda com estados de polarização perpendiculares, percorrendo o material com velocidades diferentes. A frente de onda que possui seu vetor campo elétrico orientado perpendicularmente ao eixo óptico do material é denominada frente de onda ordinária, enquanto a frente de onda orientada paralelamente é chamada de extraordinária. A frente de onda ou raio ordinário estará associada a um índice de refração, n_o ; e a frente de onda ou raio extraordinário a outro índice de refração, n_e . Logo, a birrefringência do material será a diferença entre estes dois índices de refração [29].

A equação abaixo, anteriormente demonstrada, define a birrefringência do material:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (3.10)$$

Sendo: Δn : birrefringência óptica do material; n_o : índice de refração do raio ordinário; n_e : índice de refração do raio extraordinário.

Dependendo da velocidade de propagação dos raios ordinário e extraordinário, o fenômeno de birrefringência pode apresentar valores positivos ou negativos. Uma forma de representação do sinal de birrefringência é aplicando-se o princípio de Huygens para sólidos cristalinos uniaxiais (apenas um eixo de simetria) ou biaxiais (três eixos de simetria), o qual considera que as ondas ordinárias que se propagam em um cristal uniaxial assumem formato de ondas esféricas, enquanto as ondas extraordinárias são transmitidas como ondas na forma de um elipsoide de revolução. Para o caso de cristais biaxiais as duas frentes de onda são representadas por elipsoides de revolução [29].

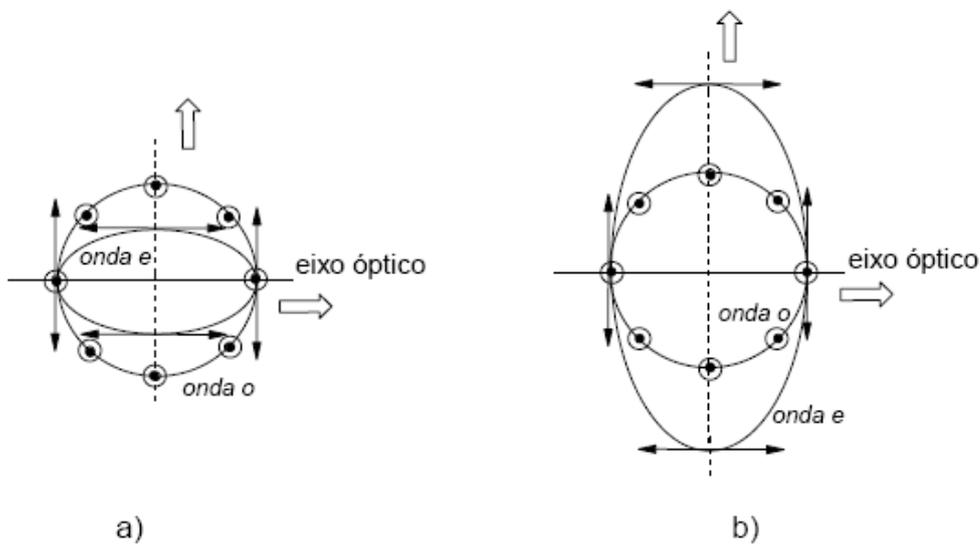


Figura 3.9: Representação das frentes de ondas ordinária e extraordinária em cristais uniaxiais birrefringentes a) positivo e b) negativo [29].

A birrefringência pode ser visualizada a partir de luz com polarização aleatória (luz branca, por exemplo) ou com polarização específica, sendo que para estudos ópticos quantitativos, a segunda é a mais explorada. O caso de polarização mais simples é a denominada polarização linear na qual a resultante da sobreposição de duas ondas perpendiculares se mantém constante com o tempo. Quando um raio de luz polarizado linearmente incide sobre material birrefringente, ele é decomposto em dois outros raios: o ordinário-o e o extraordinário-e. Estes viajam pelo meio vibrando ortogonalmente entre si, sendo que o raio extraordinário apresenta menor velocidade de propagação em função do maior índice de refração encontrado. Em função dos diferentes caminhos

ópticos percorridos pelas ondas no material com diferentes índices de refração, haverá uma diferença de fase em relação aos campos elétricos dada pela equação 3.17 [28]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} h \Delta n \quad (3.11)$$

Sendo: δ : diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário; h : espessura do material; λ_0 : comprimento de onda da luz incidente.

A diferença de caminho óptico ou OPD (*Optical Path Difference*) entre os raios ordinários e extraordinários pode ser expressa por:

$$OPD = \frac{\delta \lambda_0}{2\pi} \quad (3.12)$$

Substituindo na equação de diferença de fase anterior, teremos:

$$OPD = h \Delta n \quad (3.13)$$

Na figura a seguir é possível observar o fenômeno da birrefringência em relação a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, incluindo a alteração do estado de polarização final da luz, representado na figura 3.10:

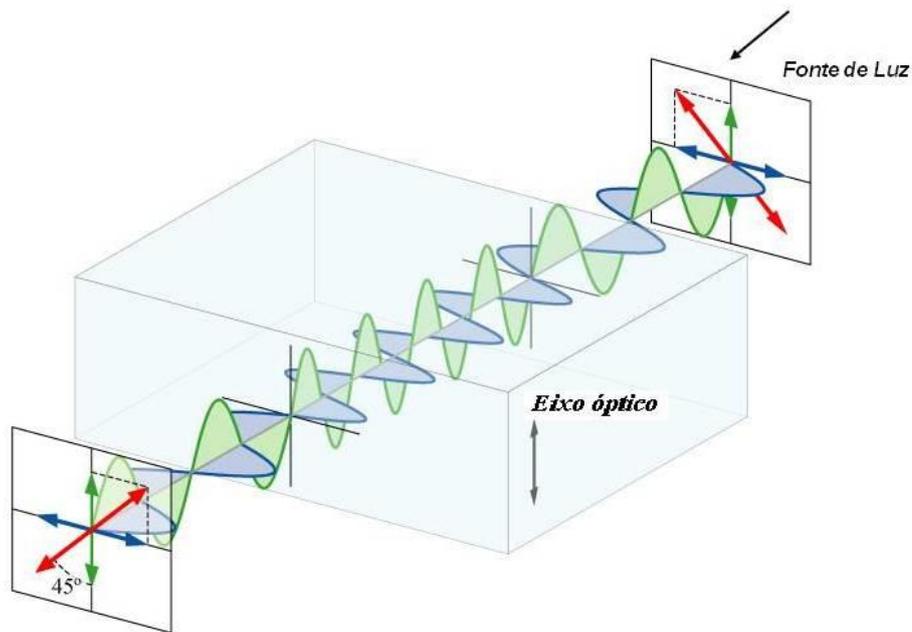


Figura 3.10: Representação esquemática da diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário [28].

3.6.1 Transmissão de Luz por Meios Birrefringentes

Polarizadores são dispositivos ópticos que alteram o estado de polarização da luz. Os polarizadores, apesar de reduzirem a intensidade de luz transmitida, mantêm esta intensidade constante, independentemente da posição (rotação) do polarizado. Utilizando-se um detector após a polarização, este também receberá incidência de luz, apesar de reduzida pelo polarizador, constante independente da rotação como ilustrado na figura 3.11. Se posicionarmos outro polarizador, figura 3.12, idêntico ao anterior, antes do detector, haverá uma mudança na intensidade de luz que será medida em função do ângulo relativo entre os dois polarizadores. Esta medida pode ser determinada pela lei de Malus pela equação 3.20 [29]:

$$I(\theta) = I_0 \cos^2(\theta) \quad (3.14)$$

Sendo: I : intensidade de luz transmitida; I_0 : intensidade de luz incidente; Θ : ângulo formado pelo eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador.

Logo, nenhuma luz chegará ao detector quando o primeiro polarizador estiver posicionado a 90° com relação ao eixo óptico do segundo polarizador, definido por analisador. Esta configuração é conhecida como polarizadores cruzados. Quando o polarizador e o analisador têm seus eixos de transmissão paralelos, a intensidade de luz incidente será máxima.

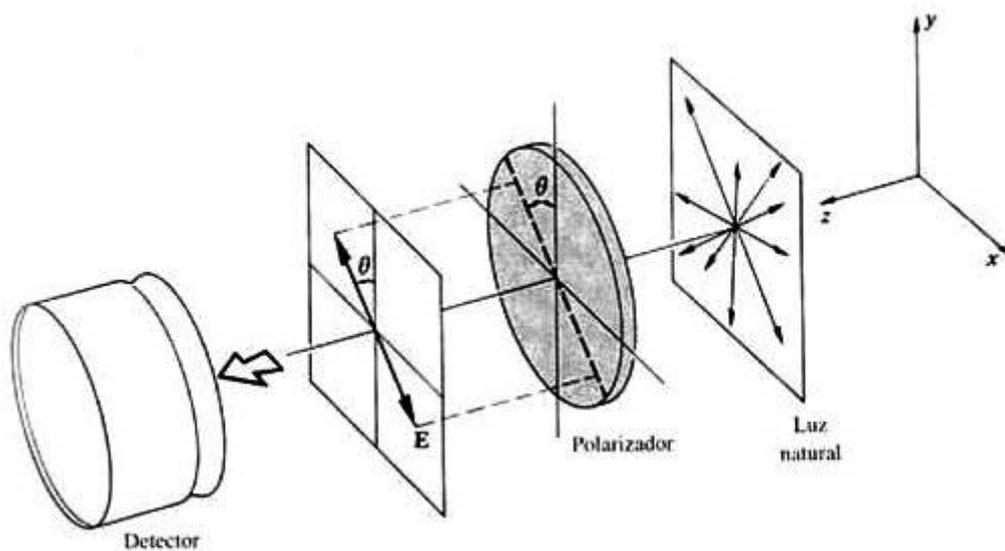


Figura 3.11: Polarização linear [29].

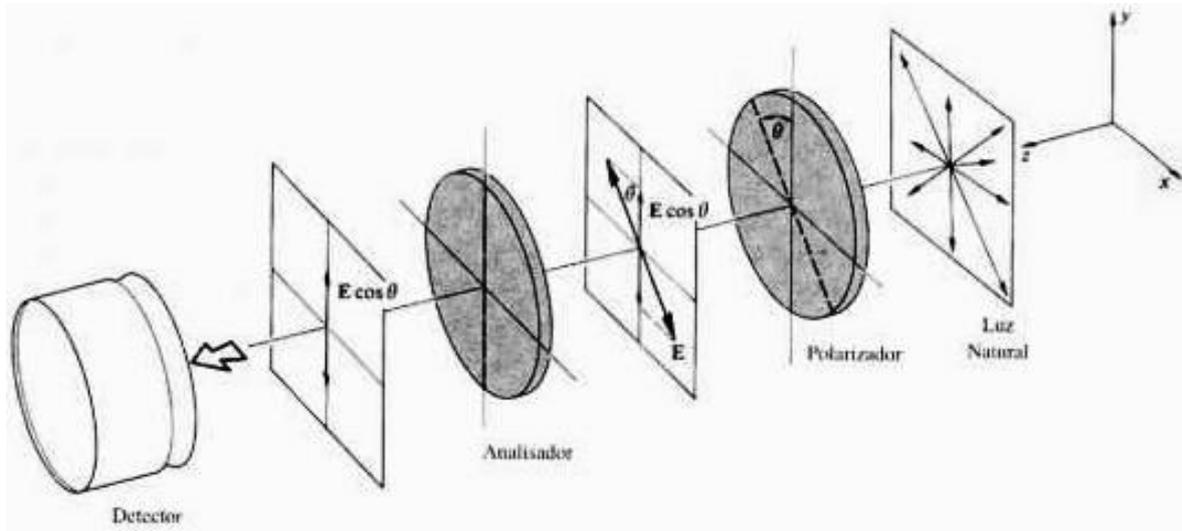


Figura 3.12: Representação da configuração para Lei de Malus com polarizador e analisador lineares [29].

Para analisar um material birrefringente faz-se a interposição do mesmo ao arranjo de polarizadores cruzados esquematizados na figura 13. Dessa forma a Lei de Malus deve ser modificada de acordo com a equação 3.21 [30].

A equação de Lei de Malus modificada para análise de materiais birrefringentes posicionados entre o polarizador e analisador:

$$I(\theta) = I_0 \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \quad (3.15)$$

Adequando-se a equação de Malus modificada em termos de *OPD*, obtém a equação:

$$I(\theta) = I_0 \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left(\frac{OPD\pi}{\lambda_0} \right) \quad (3.16)$$

Dependendo da fase (δ) ou *OPD* entre os raios ordinário e extraordinário decompostos pelo material birrefringente, poderá ocorrer interferência destrutiva completa quando $OPD = n\lambda_0$ e interferência construtiva máxima $OPD = \frac{n\lambda_0}{2}$, para $\theta=45^\circ$.

Caso o material birrefringente posicionado entre o polarizador e o analisador tenha seu eixo óptico posicionado a 45° com relação aos eixos ópticos dos polarizadores, a intensidade de radiação incidente sobre o detector será máxima. Logo, quando o material birrefringente é posicionado de forma que um dos seus eixos ópticos coincida com o eixo óptico do polarizador, a amostra se tornará escura. O menor ângulo em que o material é rotacionado para a obtenção de um campo escuro é chamado de ângulo de extinção (χ), e tem relação direta com o nível de tensão presente no material [31].

Desta forma, quando a luz monocromática incide sobre a amostra, para qualquer OPD igual ou múltiplo do comprimento de onda da radiação, o material estará totalmente escuro. Nesta mesma condição, mas utilizando luz branca, as interferências construtivas ou destrutivas serão diferentes para cada comprimento de onda que a compõe. Logo, uma grande variedade de cores de interferência será vista com a variação do OPD da amostra. Esta relação de cores é função da diferença de fase ou OPD e pode ser verificada com o auxílio da carta de cores de Michel-Lévy (figura 3.13) bastante utilizada na mineralogia. O número n antes mostrado define a ordem de defasagem mostrada no eixo-x da carta de cores, que sempre termina na cor vermelha. Isto indica quantos comprimentos de onda de atraso existem entre os raios emergentes do meio birrefringente, função do nível de deformação imposto.

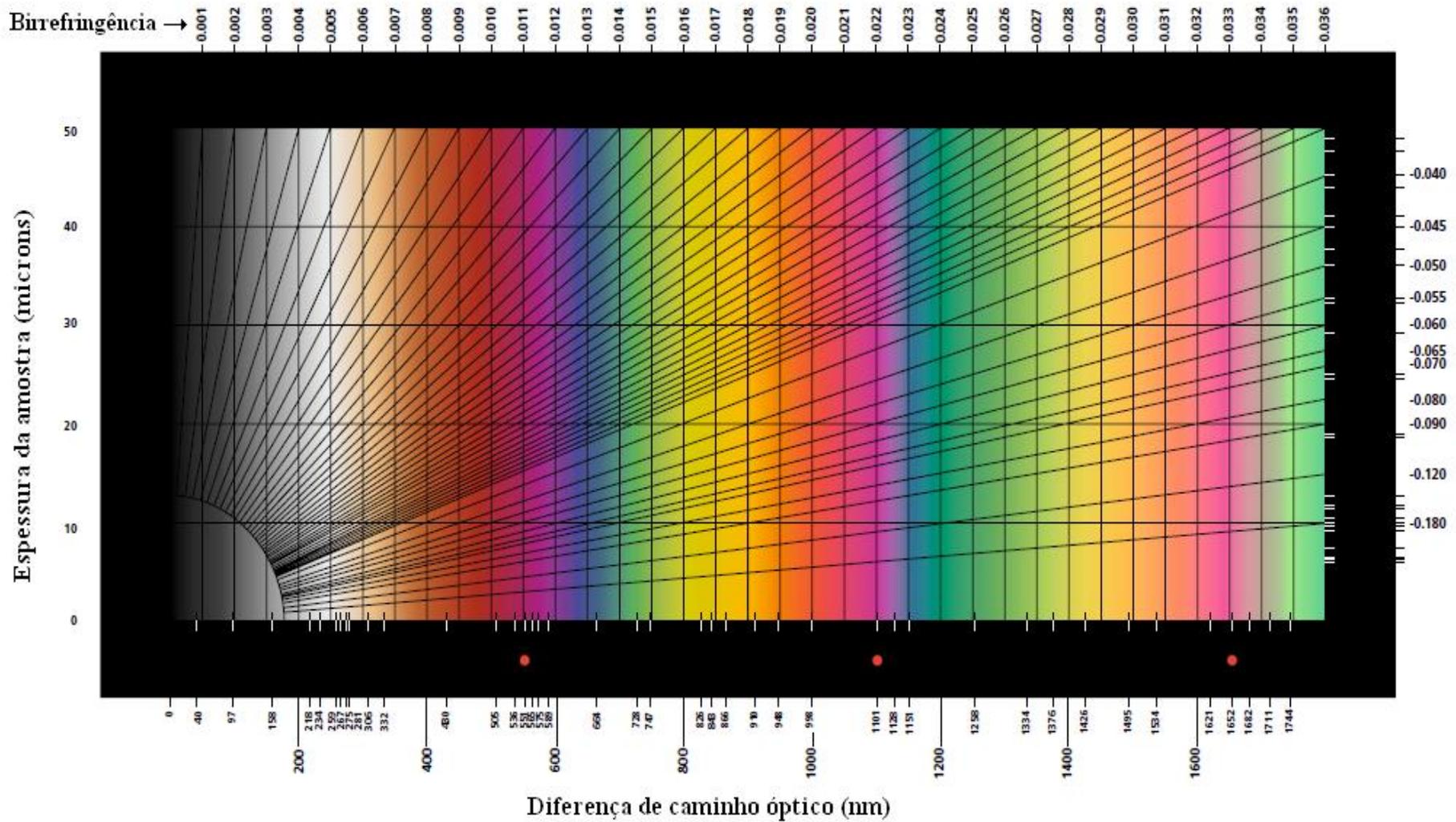


Figura 3.13: Carta de cores de Michel-Lévy.

3.7 Birrefringência em Polímeros

A unidade de repetição de um polímero é considerada opticamente anisotrópica, pois a interação de um feixe de luz com a nuvem eletrônica dos átomos é dependente da direção, porém, quando as moléculas poliméricas possuem conformação aleatória o efeito da anisotropia das cadeias poliméricas é cancelado e o polímero se torna isotrópico [30].

Os polímeros, quando submetidos a um processo de deformação (ou fluxo), sofrem uma organização de segmentos das cadeias na direção do fluxo e a consequente anisotropia na região submetida a este campo de tensão. A medida da birrefringência é uma forma de quantificar o nível de orientação nos polímeros.

A equação de Lorentz-Lorenz, equação 3.17, estabelece uma relação geral entre o índice de refração e a polarizabilidade, considerando o comportamento médio de todos os átomos que constituem o material [5, 30].

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{m}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_e \quad (3.17)$$

Sendo: n : índice de refração; m : massa molar da unidade de repetição; d : densidade do polímero; N_A : número de Avogadro; α_e : polarizabilidade eletrônica da unidade de repetição

Quando submetido a um campo de tensões, o polímero se torna biaxial (três eixos de simetria) e a equação de Lorentz-Lorenz deve ser modificada para considerar este efeito [5, 32].

$$\left[\frac{n_{11}^2-1}{n_{11}^2+2} - \frac{n_{33}^2-1}{n_{33}^2+2} \right] \cdot \frac{m}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A (\alpha_{11} - \alpha_{33}) \quad (3.18)$$

Sendo: n_{11} : índice de refração paralelo ao eixo 1; n_{33} : índice de refração paralelo ao eixo 3; α_{11} : polarizabilidade eletrônica na direção 1; α_{33} : polarizabilidade eletrônica na direção 3.

Observa-se ainda que no caso dos polímeros a birrefringência é a soma de duas contribuições diferentes [28].

$$\Delta n = \Delta n^d - \Delta n^o \quad (3.19)$$

Para: Δn^d : birrefringência de distorção; Δn^o : birrefringência orientacional.

A birrefringência de distorção está associada às deformações elásticas das ligações e ângulos de valência, enquanto a birrefringência orientacional está associada à orientação das unidades de repetição opticamente anisotrópicas ao longo da direção de sollicitação [28].

O polímero quando submetido a um fluxo, devido a aplicação de uma tensão, tem as suas moléculas orientadas e apresentará alterações na birrefringência. Maxwell desenvolveu a relação (vide Eq. 3.26) entre a tensão aplicada e a orientação das moléculas representada pela equação abaixo [29, 32].

$$\Delta n = C \cdot \Delta \sigma \quad (3.20)$$

Sendo: C: coeficiente de tensão óptica; $\Delta \sigma$: diferença de tensão aplicada.

Esta birrefringência é conhecida como temporária ou artificial e conhecendo-se a tensão aplicada e o valor do coeficiente de tensão óptica, é possível estimar a orientação das cadeias poliméricas por meio da birrefringência obtida.

Aplicando-se uma tensão de cisalhamento simples sob o material, haverá uma relação direta entre os componentes não nulos dos tensores, sendo para o caso do índice de refração: n_{11} , n_{22} , n_{33} e n_{12} . Podendo-se analisar a

birrefringência em qualquer um dos planos que possuem as componentes normais e a componente n_{12} . As equações a seguir estabelecem as relações entre os índices de refração e as tensões [5, 32].

$$\Delta n \cdot \cos 2X = n_{11} - n_{22} = C(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (3.21)$$

$$\Delta n \cdot \sin 2X = n_{12} = C\sigma_{12} \quad (3.22)$$

$$n_{11} - n_{33} = C(\sigma_{11} - \sigma_{33}) \quad (3.23)$$

Sendo: X : ângulo de extinção; $\sigma_{11} - \sigma_{22}$: primeira diferença de tensões normais; $\sigma_{11} - \sigma_{33}$: segunda diferença de tensões normais; σ_{12} : tensão de cisalhamento.

A figura 3.14 a seguir ilustra onde ocorrerá a análise em relação ao plano formado pelos outros dois eixos devido a efeito biaxial.

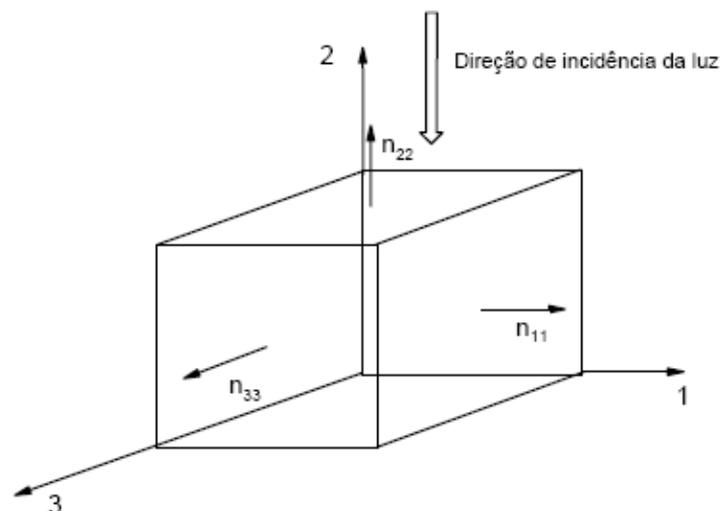


Figura 3.14: Representação dos índices de refração para um material biaxial [28].

Chai et al [33] estudaram a birrefringência induzida por fluxo para dois tipos de polietilenos por reometria óptica de placas paralelas. Eles observaram que com a variação da taxa de cisalhamento, a birrefringência atingiu e manteve um valor máximo para o PEAD, o mesmo não foi observado para o PEBD com ramificações longas, o qual apresentou um crescimento inicial da intensidade do sinal passando por um pico, decaindo e nivelando a um determinado nível com

o incremento da taxa de cisalhamento. Os autores relacionam este comportamento com o acúmulo passageiro de tensões por parte do polímero com ramificações longas, devido às cadeias não conseguirem relaxar na mesma velocidade que o esforço foi aplicado; resultado semelhante ao encontrado nos métodos reológicos clássicos a baixas deformações.

3.8 Monitoramento Óptico do Processo de Cristalização de Polímeros

Spruiell e seus colaboradores [9, 10, 34, 35] estudaram a cinética de cristalização não-isotérmica utilizando sinais ópticos de luz polarizada. O método desenvolvido por Spruiell consistia em uma câmara adaptada ao microscópio óptico de luz polarizada com controle de temperatura que lhe permitia resfriar as amostras a taxas de resfriamento extremamente altas (aproximadamente 2500°C/min.). O controle de temperatura era obtido por um sistema de fornecimento de N₂ líquido que poderia ser aquecido ou não e posteriormente injetado na câmara da amostra. A leitura dos sinais ópticos foi obtida utilizando-se detectores nas duas oculares do microscópio óptico de luz polarizada, um detector com o analisador, I , e outro sem analisador, I_0 . A relação entre as duas intensidades de luz medidas, R , definida pela equação 3.24 foi utilizada para descrever o desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo.

$$R = \frac{(I-C)}{I_0} \quad (3.24)$$

Onde: R : intensidade relativa de luz; I : intensidade de luz com analisador; I_0 : intensidade de luz sem o analisador; C : constante para o conjunto óptico.

As curvas características de R , I , I_0 e T obtidas pelo sistema de Spruiell para um polipropileno isotático podem ser vistas na figura 3.15.

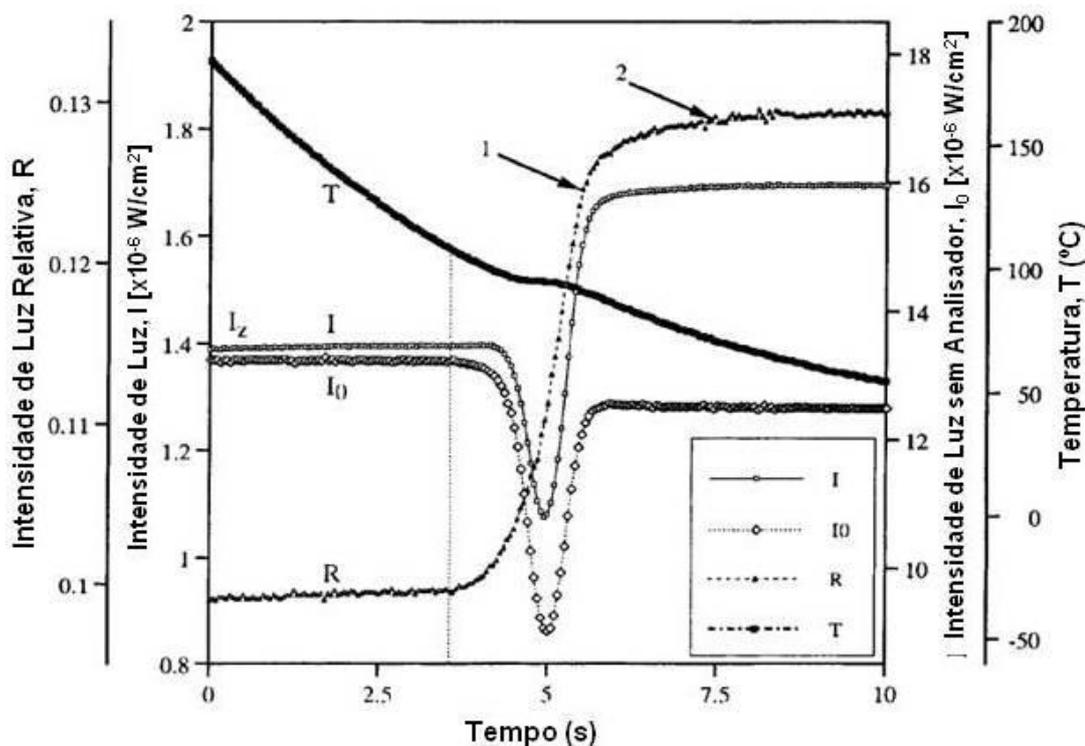


Figura 3.15: Curva característica para iPP, I - intensidade de luz, I_0 - Intensidade de luz sem analisador, R - intensidade de luz relativa e T - temperatura em função do tempo [10].

O tempo de indução para início da cristalização foi tomado como sendo o ponto em que I_0 se desvia de seu valor inicial e diminui conforme a cristalização avança, alcança um valor mínimo e aumenta novamente, alcançando um valor máximo, inferior ao inicial. Este comportamento de I_0 indica o espalhamento de luz durante a cristalização do material. Os autores associam o ponto mínimo de I_0 ao efeito máximo de espalhamento da luz e pode estar relacionado ao tamanho e número de esferulitos. O aumento de I_0 após o mínimo indica também que os esferulitos, ao exceder um tamanho médio, passam a espalhar menos luz que quando com dimensões menores.

A redução de intensidade de luz I com analisador, no estágio inicial também foi associado ao espalhamento de luz pelos esferulitos ainda menores e este efeito não era esperado para o conjunto polarizador-amostra-analisador e pode ter ocorrido devido a imperfeição dos polarizadores que permitem, apesar de pequena, passagem de luz na condição de polarizadores cruzados.

Ding e Spruiell [9, 10] concluíram também que no início da cristalização, os esferulitos menores espalham mais a luz do que a despolarizam até o encontro dos esferulitos durante o crescimento, e, com o crescimento adicional dos esferulitos, o efeito é oposto. Este efeito pode ser observado analisando-se os comportamentos de I_0 e I até o final da cristalização na figura 3.18. A partir de imagens geradas por uma câmera acoplada ao microscópio, foi realizada a medida do crescimento radial dos esferulitos em função do tempo, o que permitiu verificar que o mínimo valor em I_0 corresponde ao início do encontro dos esferulitos.

A curva de crescimento radial do esferulitos associada aos valores I e I_0 é representada a seguir na figura 3.16.

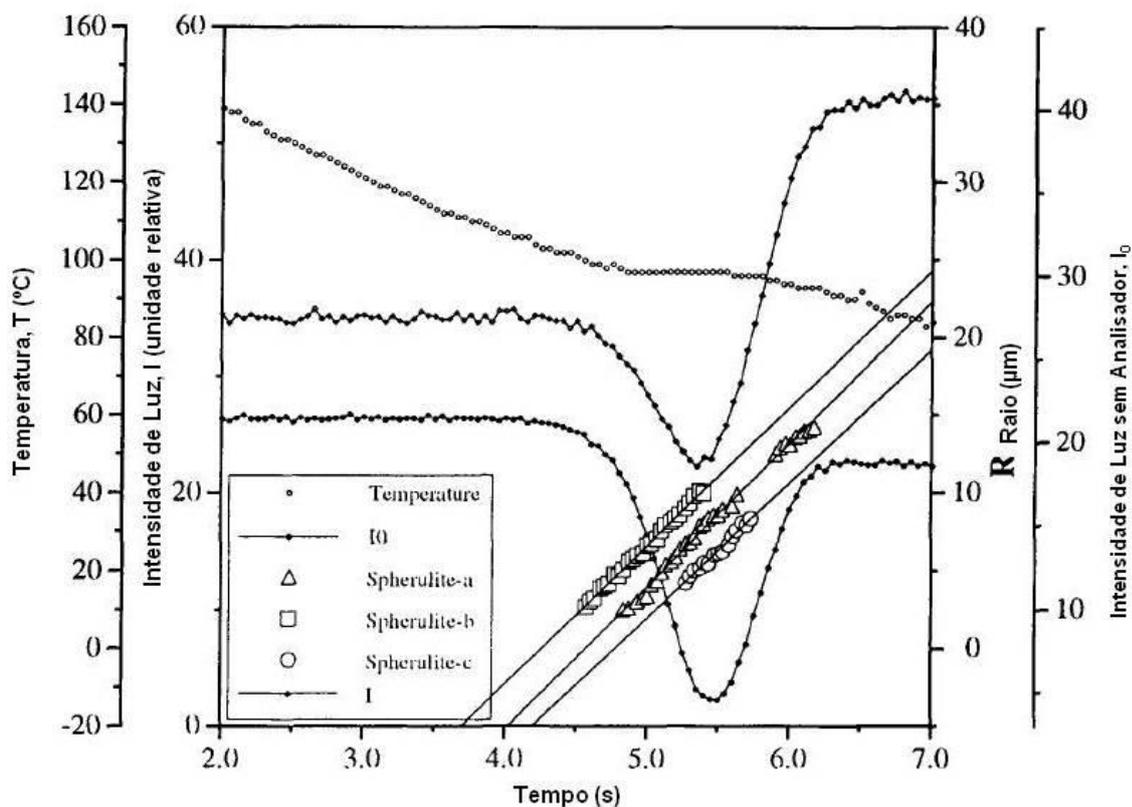


Figura 3.16: Curva para iPP, I - intensidade de luz, I_0 - Intensidade de luz sem analisador, T - temperatura e raio dos esferulitos em função do tempo [10].

Supaphol e Spruiell [35] compararam os sinais de luz relativa (R) com a temperatura obtida em um micro-termopar instalado entre as placas de vidro do conjunto com a amostra e observaram que o espalhamento de luz é percebido pelos detectores antes do início do platô pseudo-isotérmico criado pelo equilíbrio entre a emissão de calor do processo exotérmico de cristalização e a temperatura a qual foi submetida a câmara durante o resfriamento. Isto demonstra a capacidade de observação do processo de cristalização na formação dos primeiros núcleos com tamanho mínimo para espalhar a luz. O sinal de luz relativa foi associado pelos autores à cristalinidade relativa da amostra no processo de cristalização.

A figura 3.17 representa a curva obtida na cristalização do PEAD a uma taxa de resfriamento de $349,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$. em função do tempo.

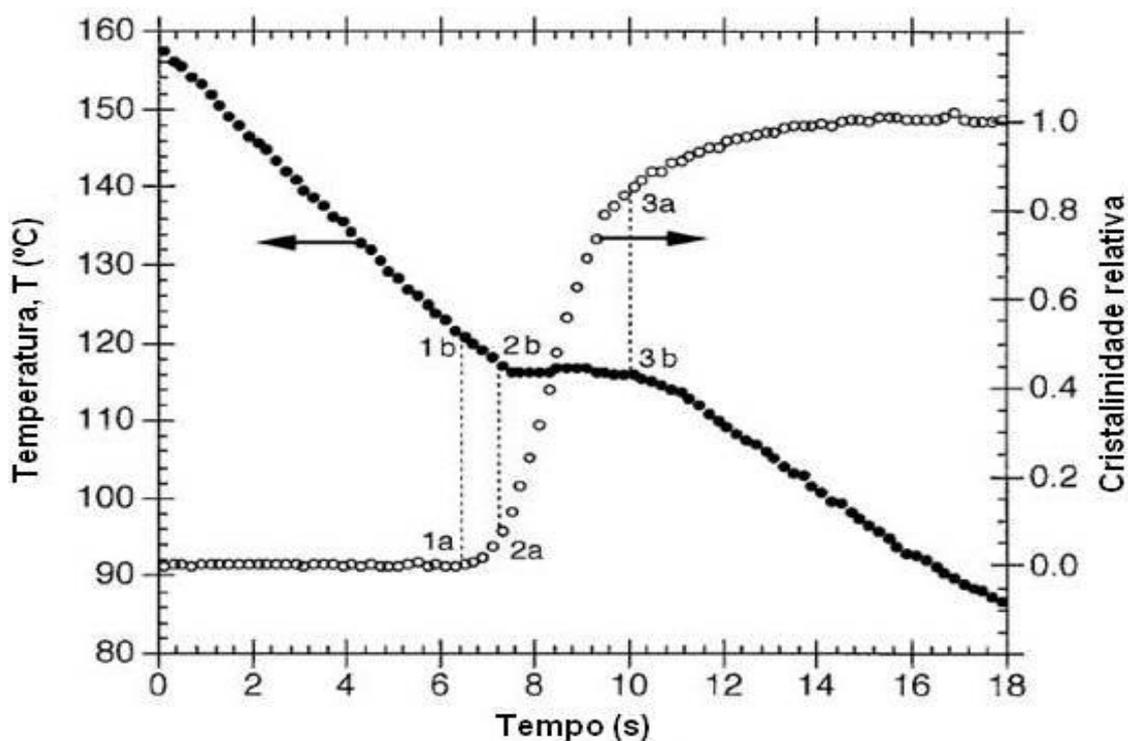


Figura 3.17: Curva para PEAD, Cristalinidade relativa e temperatura da amostra em função do tempo [35].

É possível observar a relação entre os pontos de início da cristalização primária (1a e 1b), onde ocorre uma inflexão na curva de cristalinidade relativa (intensidade de luz relativa, R) enquanto a curva de temperatura não apresenta alterações em função do tempo. Os pontos 2b e 3b indicam o início e fim do platô pseudo-isotérmico sendo 2a e 3a os pontos correlacionados a 2b e 3b na curva de cristalinidade relativa.

Thomas e Bur [36] desenvolveram um sistema óptico para monitorar a moldagem por injeção, onde os resultados obtidos foram sinais de luz transmitidos pela resina, refletidos na parede oposta do molde e transmitidos novamente através da resina. O sensor de fotodiodo de silício posicionado sob uma janela de safira instalada na extremidade de um pino extrator detectava o sinal de luz.

Bretas et al [14-16, 21, 37, 38] alteraram o sistema proposto inicialmente por Thomas e Bur, posicionando o sensor no lado oposto da cavidade do molde, obtendo assim o sinal transmitido através da resina diretamente da fonte de luz, sem interferências do reflexo da luz no molde. Dados obtidos por Moretti et al [39] utilizando o sistema acima durante a moldagem por injeção, associaram o valor de intensidade de luz obtida no final da cristalização aos tamanhos dos esferulitos formados.

A figura 3.18 demonstra a redução da intensidade do sinal de luz obtido por Moretti et al [39] em função do tempo, sendo associada à cristalização nas camadas externas do moldado, enquanto a parte central dá origem ao sinal observado de forma similar à Ding e Spruiell [10] e Thomas e Bur [36] na forma de vale.

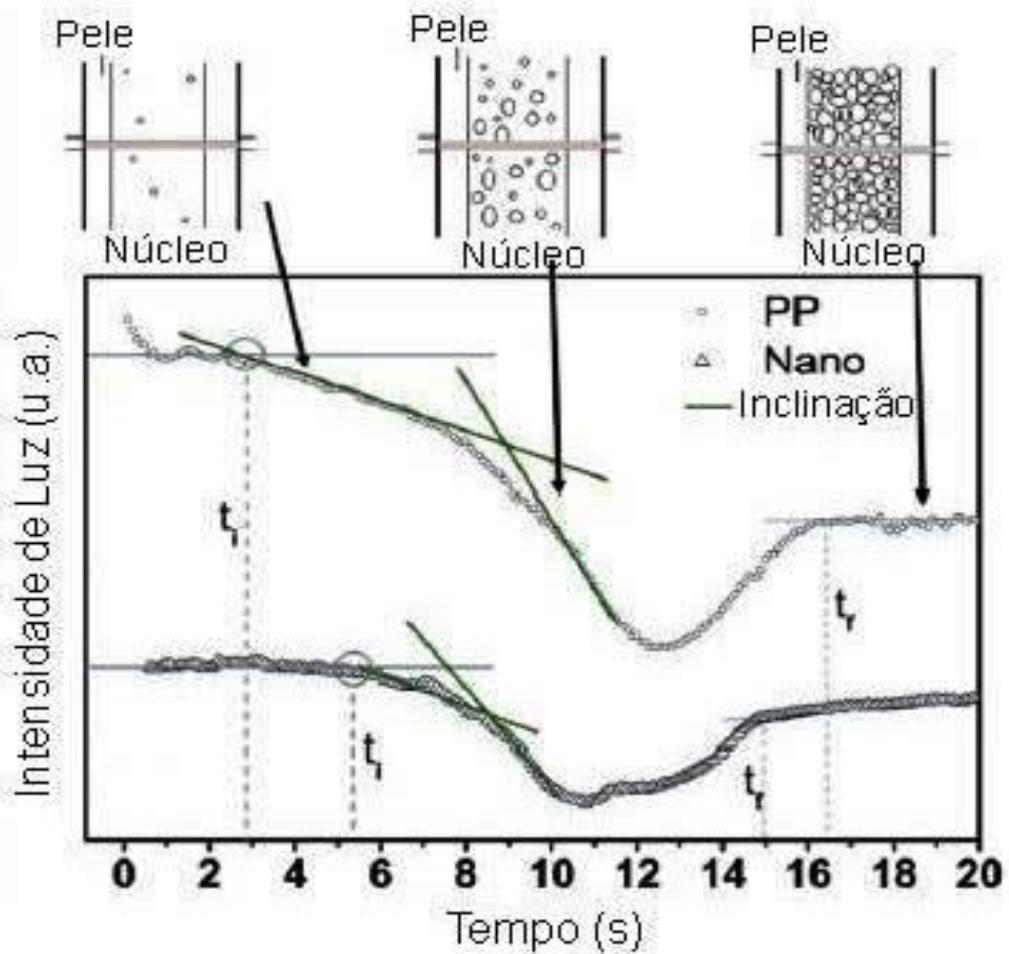


Figura 3.18: Cálculo do tempo de indução t_i e as respectivas inclinações (as curvas estão deslocadas relativamente de I_0 para melhor visualização) [39].

O sistema de análise proposto a seguir irá analisar a cinética de cristalização induzida por fluxo e quiescente quantitativamente por monitoramento óptico em condições isotérmicas, visando compreender o fenômeno de cristalização de forma a simular a condição do material no início da cristalização observada por Bretas et al onde pode ocorrer a cristalização induzida por fluxo na moldagem por injeção [39].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno

A resina a ser utilizada neste trabalho é o polipropileno homopolímero isotático (iPP) com nome comercial H503, produzida pela Braskem e doada pela empresa Basell Poliolefinas Ltda, devido ao interesse em estudar o comportamento de cristalização deste polipropileno utilizado na empresa Basell. O material apresenta boa estabilidade térmica e bom balanço de rigidez/flexibilidade; suas principais propriedades são apresentadas na tabela 4.1 de acordo com informações do fabricante.

Tabela 4.1: Propriedades típicas do Polipropileno H503 [40]

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Densidade	D 792	g/ cm ³	0,905
Índice de Fluidez	D 1238	g/10 min	3,5
Modulo de Flexão	D 790 ^a	MPa	1400
Resistência à Tração no escoamento	D 638	MPa	35
Resistência ao Impacto Izod 23 °C	D 256 ^a	J/m	40

4.2 Métodos

4.2.1 Planejamento Experimental

O trabalho foi conduzido seguindo o planejamento experimental abaixo para melhor compreensão do polímero estudado, das relações entre as técnicas de caracterização de polímeros utilizadas e a metodologia de monitoramento da cristalização em tempo real.

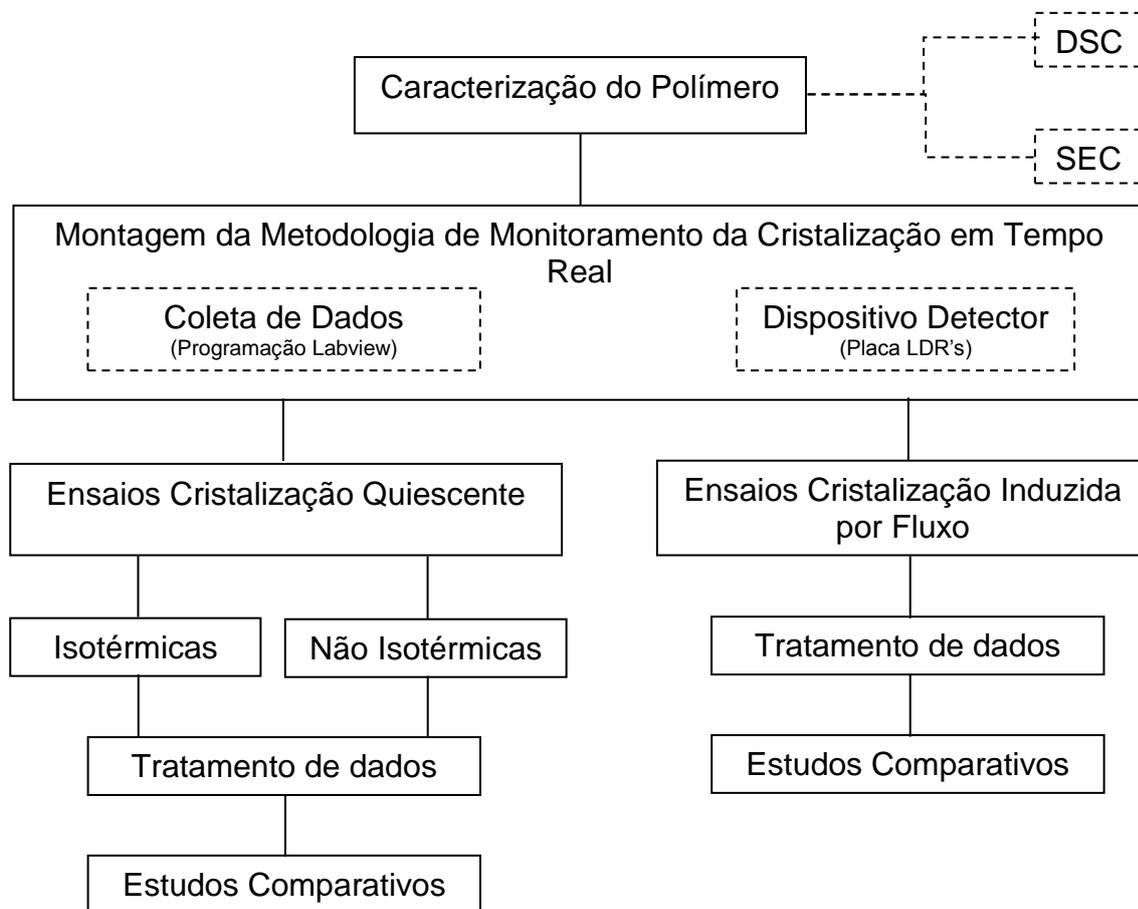


Figura 4.1: Fluxo das etapas desenvolvidas neste trabalho.

Os tópicos seguintes irão abordar cada etapa separadamente conforme sua utilização.

4.2.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC

Para determinação do tamanho médio e distribuição da massa molecular da amostra de polipropileno isotático H503 foi utilizado o cromatógrafo de exclusão de tamanho HP-SEC da Shimaduz com detector espectrofotométrico UV- visível.

O polímero diluído em solução TBC (triclorobezano) foi bombeado por colunas de separação com gel poroso com a vazão de 1mL/min.

Conhecendo-se os valores de M_n (massa molar numérica média) e M_w (Massa molar ponderal média) foi possível determinar a polidispersividade ou polidispersão da amostra por meio da equação 5.1 abaixo.

$$Polidispersão = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.1)$$

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um calorímetro MDSC Q200 da TA Instruments, para obtenção das temperaturas de fusão, cristalização e comportamento da cristalização das amostras antes dos experimentos de cristalização no microscópio óptico de luz polarizada.

As amostras foram pesadas e encapsuladas em painéis de alumínio com massas entre 9 a 11 mg e realizadas em triplicata. Os testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL/min.

Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento utilizando uma amostra de Índio (I) que possui ponto de fusão de 156,4 °C com pureza de 99,99% [41].

Para determinação da faixa de fusão e faixa de cristalização do polímero foi realizado, inicialmente, um ciclo completo para eliminação da memória de cristalização da amostra, onde foi obtido a temperatura de fusão de 220°C a qual não foi observado qualquer variação de entalpia com consequente eliminação total de cristalizações anteriores.

Em seguida foi realizado o ciclo com taxa de temperatura de 4 °C/min aquecendo-se a amostra de 10 °C a 220 °C e resfriando-se a 10 °C para obtenção dos dados de interesse.

Para análise do comportamento da cristalização isotérmica foram utilizadas as seguintes condições:

1. Aquecimento a partir da temperatura ambiente até 220 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min;
2. Manutenção, sob condição isotérmica, durante 5 min para eliminação do histórico de cristalização térmica anterior;
3. Resfriamento até a temperatura isotérmica desejada com taxa de 30 °C/min;
4. Manutenção, sob condição isotérmica, nas temperaturas de interesse de 130, 132, 134, 136 e 138 °C, permanecendo o tempo necessário para o desenvolvimento do processo de cristalização e obtenção dos dados do comportamento da cristalização.

A análise da cristalinidade relativa em função do tempo foi realizada pela variação dos valores de entalpia no momento inicial até o instante final da cristalização, obtendo-se uma curva sigmoideal típica de Avrami para cada condição de cristalização isotérmica.

Utilizando os valores obtidos na equação (3.3), com o logaritmo em ambos os lados da equação, obtêm-se os índices de Avrami por meio da reta cuja inclinação é n e o intercepto k .

A temperatura de fusão de equilíbrio, temperatura hipotética que um cristal perfeito de tamanho infinito se funde, foi obtida utilizando-se a temperatura de fusão (T_m) em função da sua temperatura de cristalização (T_c), originando o gráfico $T_m \times T_c$. Neste gráfico é adicionada uma reta considerando-se que $T_m = T_c$. A intersecção das duas retas resultou no valor de T_m^0 [42].

4.2.4 Monitoramento Óptico da Cristalização em Microscópio Óptico de Luz Polarizada com Estágio a Quente

A técnica de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) foi utilizada com o objetivo de avaliar a cinética de cristalização do iPP, a partir do crescimento dos esferulitos, para a cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo (CIF) em função do tempo, temperatura e taxas de cisalhamento em experimentos isotérmicos. Para cristalização induzida por fluxo, também foi avaliado o tempo de indução de cristalização.

Para os experimentos foi utilizado um microscópio ótico de luz polarizada Leica DMRXP com fonte de radiação na região do visível, com câmera de vídeo acoplada à um microcomputador com software para aquisição de imagens.

Nos estudos de cinética de cristalização e aplicação de taxas de cisalhamento, foi utilizada a célula de cisalhamento de placas paralelas Linkam CSS450 (Cambridge Shearing System) da Linkam Scientific Instruments acoplado ao microscópio utilizado.

A obtenção dos sinais elétricos foi realizada por meio de células foto-resistivas LDR (*Light Dependent Resistor*), condicionados por sistema de placa de aquisição de dados/ conversor de sinais e, por fim, armazenamento e tratamento dos dados em um computador e *software* para controle e visualização.

Os próximos tópicos serão dedicados ao detalhamento de cada elemento que compõem o equipamento, mas em linhas gerais a figura 4.1 mostra a configuração completa do sistema de medida.

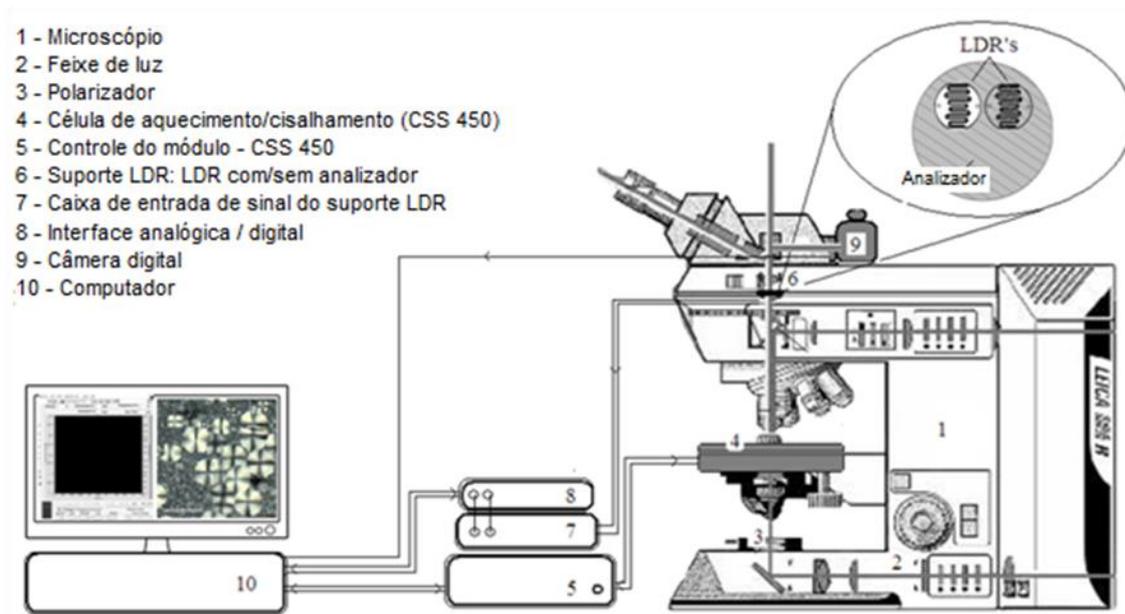


Figura 4.2: Ilustração do sistema de monitoramento em tempo real da birrefringência e espalhamento de luz através do acoplamento da célula de cisalhamento em um microscópio óptico de luz polarizada.

4.2.4.1 Microscópio Óptico de Luz Polarizada

O microscópio ótico de luz polarizada Leica DMRXP possui fonte estabilizada de corrente contínua (DC) com ajuste de voltagem entre 5 e 12 volts e utiliza lâmpada Halogênica, Hg, de 12V e 100 W, montado sobre um conjunto de refletor/focalizador da luz emitida.

A radiação eletromagnética na faixa do visível é direcionada a um conjunto de filtros de comprimento de onda λ diferente e condensadores de diafragma para ajuste de cor e intensidade de luz desejada. Após o conjunto de filtros/condensadores, a luz é direcionada ao eixo amostra/objetiva/oculares. Há um filtro polarizador localizado logo após o condensador e antes da amostra, permitindo a utilização de luz polarizada para observação da amostra. É possível ainda, utilizar-se de um segundo filtro polarizador localizado entre as objetivas e as oculares, permitindo a observação na condição de polarizadores cruzados.

O conjunto de objetivas possui ampliação de 5, 10, 20 e 40 vezes; sendo que para estes estudos utilizou-se a objetiva de 20 vezes e voltagem de 7,5 V.

4.2.4.2 Câmera de vídeo

Foi utilizada a câmera de modelo AxioCam ERc 5s com capacidade de filmagem de 13 fps a uma resolução de 800 x 600 pixels, obtenção de imagem de 5.0 megapixel com sensor CMOS da Carl Zeiss Microscopy. A câmera foi acoplada ao microscópio óptico de luz polarizada e utilizou-se a conexão USB disponível para alimentação e obtenção dos dados por meio do *software* AxioVision fornecido pelo fabricante.

4.2.4.3 Célula de cisalhamento CSS450

A célula de cisalhamento Linkam CSS450 (Cambridge Shearing System) permite o controle da temperatura e cisalhamento. É composta por dois motores de passo, um para gerar o cisalhamento necessário durante as análises e outro para controlar a distância entre as janelas de quartzo. O sistema atinge a temperatura máxima de 450 °C e taxas de cisalhamento máximo de 10 s⁻¹, com controle de espessura da amostra de até 2500 µm [43].

A calibração do estágio a quente foi realizada com amostra de Índio (I) que possui ponto de fusão de 156,4 °C, o mesmo utilizado no processo de calibração de DSC, sendo possível acompanhar visualmente a sua fusão.

A célula de cisalhamento foi acoplada ao microscópio óptico substituindo a platina original e controlado pelo *software* Labview, discutido posteriormente.

4.2.4.4 Suporte LDR

As células foto-resistivas e conjunto de polarizadores/analísadores foram posicionados nas oculares do microscópio, sendo que uma fotocélula possui analisador, para as medidas de birrefringência, e outra sem analisador, para a determinação da turbidez, adaptando-se assim o dispositivo descrito por Ding e Spruiell [9, 10].

Devido às dificuldades encontradas na obtenção dos sinais ocasionadas pela influência dos índices de refração dos prismas de divisão do microscópio, posicionados entre as objetivas e as oculares do microscópio, um suporte com as fotocélulas foi desenvolvido e posicionado no alojamento existente do microscópio dedicado à placa λ plate.

O suporte confeccionado foi construído de forma a possuir 01 fotocélula com incidência de luz diretamente após a objetiva e outra após o analisador, obtendo-se assim os sinais de turbidez e birrefringência sem influência dos índices de refração dos prismas divisores de imagem.

Desta forma buscou-se um melhor entendimento do processo de cristalização do polipropileno isotático, aproveitando-se da alta sensibilidade do sistema óptico demonstrado por Ding e Spruiell [10] em MOLP e por Bretas et al. [39] acoplado a máquina injetora, avaliando-se também a ocorrência de processos de cristalização induzidas por fluxo a baixas taxas de cisalhamento, conforme limitação do equipamento Linkam CSS 450.

O suporte desenvolvido para obtenção das curvas de turbidez e birrefringência em função do tempo está ilustrado na figura 4.3.

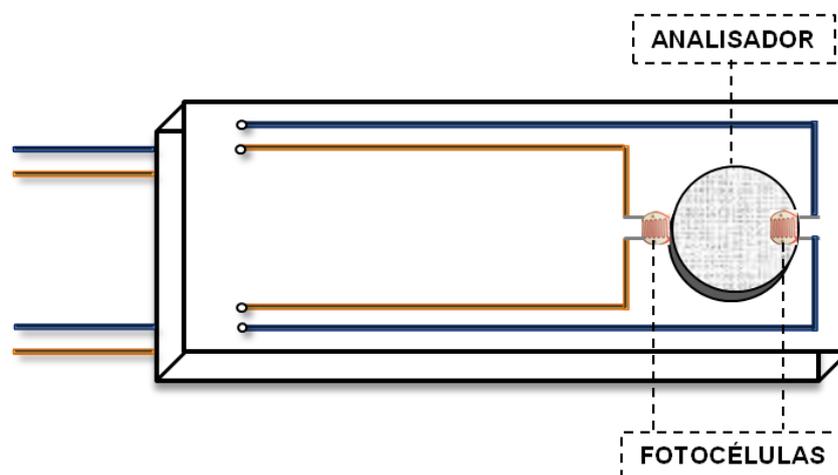


Figura 4.3: Ilustração do suporte desenvolvido para obtenção da birrefringência e espalhamento de luz.

4.2.4.5 Condicionamento de Sinais

A variação de impedância da célula foto-resistiva é transformada em diferença de potencial por meio de uma ponte de *Wheatstone*. Desta maneira a resistência de fotocélula faz parte da ponte de *Wheatstone*, em conjunto com uma resistência fixa, um potenciômetro multivoltas e um resistor variável. O potenciômetro multivoltas permite o ajuste da diferença de potencial para valores desejados e da linha de base para leitura de dados.

4.2.4.6 Placa de Aquisição de Dados DAQ

A aquisição da diferença de potencial é realizada por meio de uma placa de aquisição e saída de sinais da *National Instruments* modelo NI-6216, figura 4.3. A placa possui 2 canais de saídas, 16 canais de entrada analógicas e 32 portas digitais. Neste estudo foram utilizados 02 canais analógicos para os sinais de turbidez e birrefringência;

A diferença de potencial obtida é transformada em sinal digital, os quais são monitorados e armazenados pelo software *Labview* com o auxílio de um computador pessoal.



Figura 4.4: Ilustração da placa de aquisição de dados NI-6216 da *National Instruments*.

4.2.4.7 Sistema de armazenamento e tratamento dos dados

O programa desenvolvido com base no software *Labview*, registra os valores, em tempo real, dos sinais de intensidade de luz incidentes nas fotocélulas com e sem analisador, obtidos por meio da placa de aquisição de dados NI-6216, o que nos permitiu calcular os valores normalizados de turbidez e birrefringência.

O programa apresenta simultaneamente os valores normalizados de turbidez e birrefringência, bem como a imagem em tempo real da câmera de vídeo acoplada no microscópio ótico.

Para apresentação dos valores das intensidades de birrefringência e turbidez, se faz necessária a normalização dos sinais por meio de suas voltagens com polarizadores cruzados (V_c) e polarizadores paralelos (V_p), além da voltagem máxima (I_p) e mínima (I_m), figura 4.5. As voltagens obtidas nestas condições são inseridas no programa *Labview* a cada calibração que será discutida no capítulo seguinte.

Ipa Paralel (V)	0,083	STOP
Ipa Cross (V)	0,778	
Ip Max (V)	-1,400	Time max. (s)
Ip Mín (V)	-0,413	2000

Figura 4.5: Tela de inserção das voltagens obtidas para normalização dos sinais de birrefringência e turbidez.

Os dados obtidos por meio da placa de NI-6218, juntamente com os dados inseridos das voltagens máximas e mínimas são convertidos pelo programa *Labview* nos sinais normalizados de turbidez e birrefringência. Demais equações importantes como a calibração de temperatura e controle da placa de cisalhamento estão presentes na caixa de conversão, como representado na figura 4.6. Linhas que apresentam o sinal "/" antes da equação foram utilizadas para testes do programa e não são calculadas.

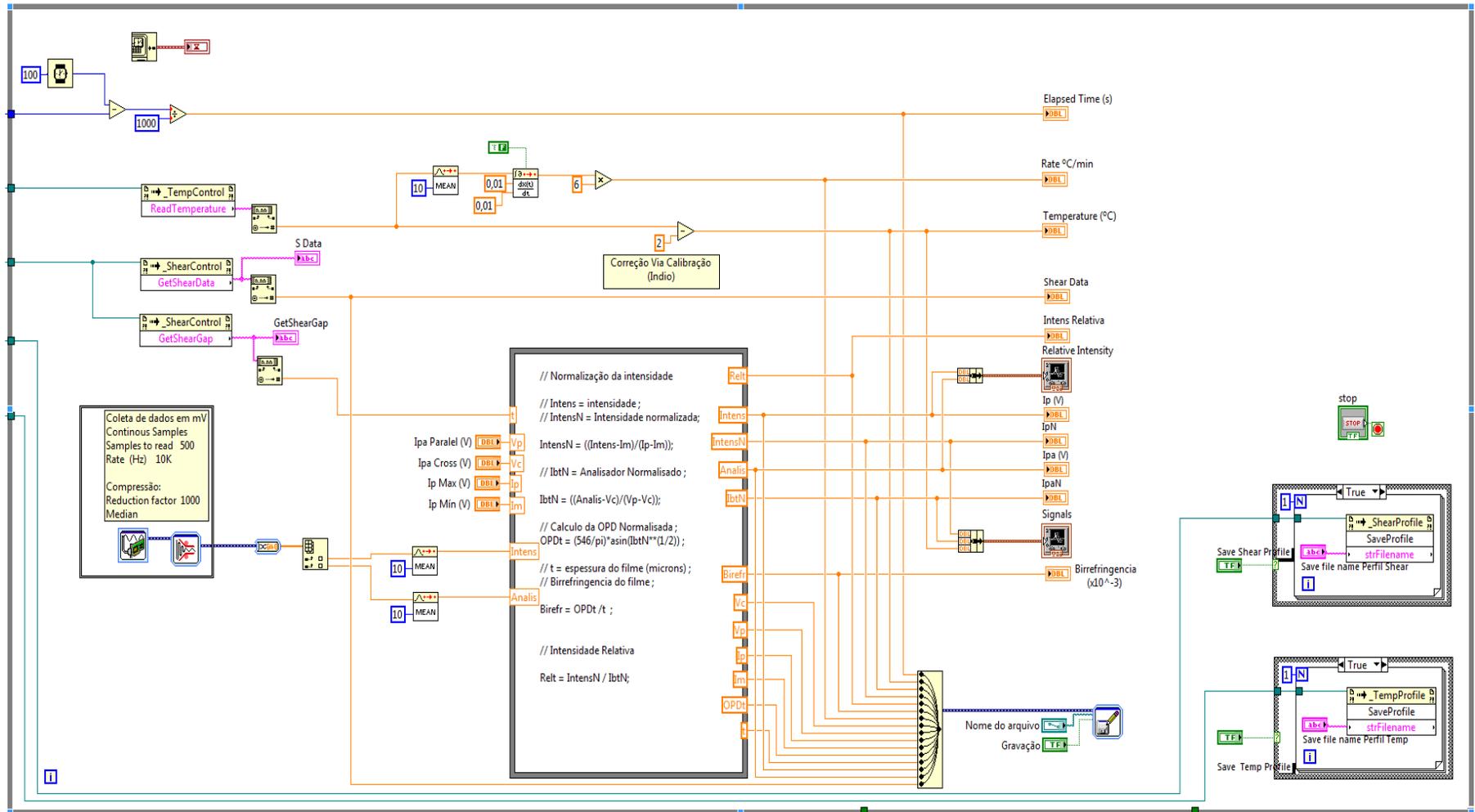


Figura 4.6: Detalhes do programa Labview incluindo a caixa de conversão de dados.

A 14^o versão do programa foi escolhida para dar andamento aos estudos e está ilustrada na figura 4.7, onde são apresentados os valores de tempo, temperatura, intensidade da fotocélula normalizada (IpN) e em volts (Ip) polarizada, intensidade da fotocélula normalizada (IpaN) e em volts (Ipa) com analisador, espessura da amostra e taxa de resfriamento/aquecimento. Detalhes do diagrama de blocos de controle/conversão e arquivo são apresentados no Apêndice A.

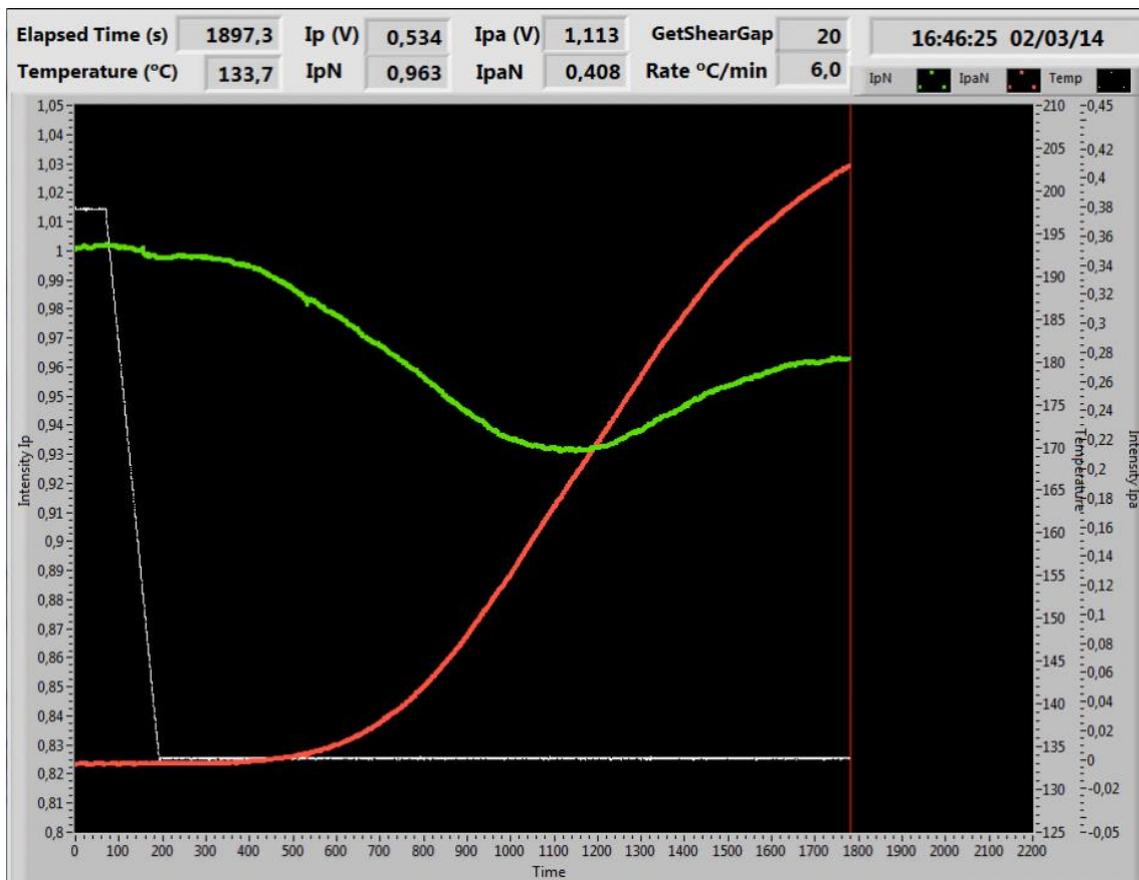


Figura 4.7: Tela de visualização do programa desenvolvido em Labview para obtenção dos valores de turbidez e birrefringência.

4.2.4.8 Calibração do sistema de obtenção de dados

Inicialmente a temperatura da placa de cisalhamento CSS450 foi calibrada com a amostra Índio (I), conforme discutido em capítulos anteriores, e corrigido pela caixa de conversões do software *Labview*.

As amostras de iPP foram previamente prensadas a quente em lâminas de espessura média de 150 μm e cortadas em discos de 22 mm de diâmetro para melhor acomodação na placa de cisalhamento. Uma vez aquecida e no estado fundido, a espessura da amostra de iPP pode ser ajustada entre 10 e 150 μm pelo sistema de controle de espessura da placa de cisalhamento. Durante os testes de ajustes do sistema, encontrou-se a espessura de 20 μm como a mais apropriada para o iPP em termos de intensidade de sinais e visualização de imagem dos cristais em crescimento.

Os sinais de turbidez e birrefringência foram inicialmente normalizados entre os valores de 0 a 1 para facilitar as leituras e apresentação dos resultados.

Para a calibração do sinal de turbidez, a amostra do polímero foi mantida no estado fundido, para permitir a passagem da luz, assim foi obtida a intensidade do sinal com a luz do microscópio desligada, e este valor, em volts, foi inserido no programa como voltagem mínima (I_m). Em seguida, ligou-se a luz do microscópio para obter o valor de voltagem máxima (I_p). Neste momento, as voltagens máxima e mínima são assumidas pelo programa como valores normalizadas entre 0 e 1.

Para a calibração do sinal de birrefringência, assim como para a turbidez, a amostra de polímero deve estar no estado fundido. Com a luz do microscópio óptico ligada, rotacionou-se o polarizador localizado abaixo da amostra até obter-se a intensidade máxima incidida sobre a fotocélula com o analisador, tendo assim os polarizadores na condição em paralelo e voltagem inserida no software como voltagem com polarizadores paralelos (V_p) posteriormente rotacionou-se o polarizador à 90° em relação a posição anterior e a condição dos polarizadores estará cruzada e pronta para a obtenção do sinal de birrefringência. Neste momento, a voltagem obtida com polarizadores cruzados por meio da fotocélula com analisador foi considerada como mínima e inserida no software como V_c .

A cada troca de amostra ou alteração nas condições do polarizador e ajustes na intensidade de luz, o procedimento de calibração foi repetido.

Observou-se que ajustes finos na distância entre as objetivas e a placa de cisalhamento para focalização da imagem não influenciaram significativamente nos valores normalizados de turbidez e birrefringência.

4.2.4.9 Apresentação dos dados em tempo real

Depois de realizada a calibração do sistema, pode-se programar as condições de cristalização desejadas, tais como, temperatura isotérmica, taxas de resfriamento e taxas de cisalhamento, bem como os seus respectivos tempos.

Os dados e imagens obtidas são automaticamente convertidos pelo software e podem ser gravados e ilustrados em tempo real.

A figura 4.8 ilustra a visualização dos valores de turbidez e birrefringência obtidos em tempo real, com as respectivas imagens da câmera filmadora acoplada ou microscópio

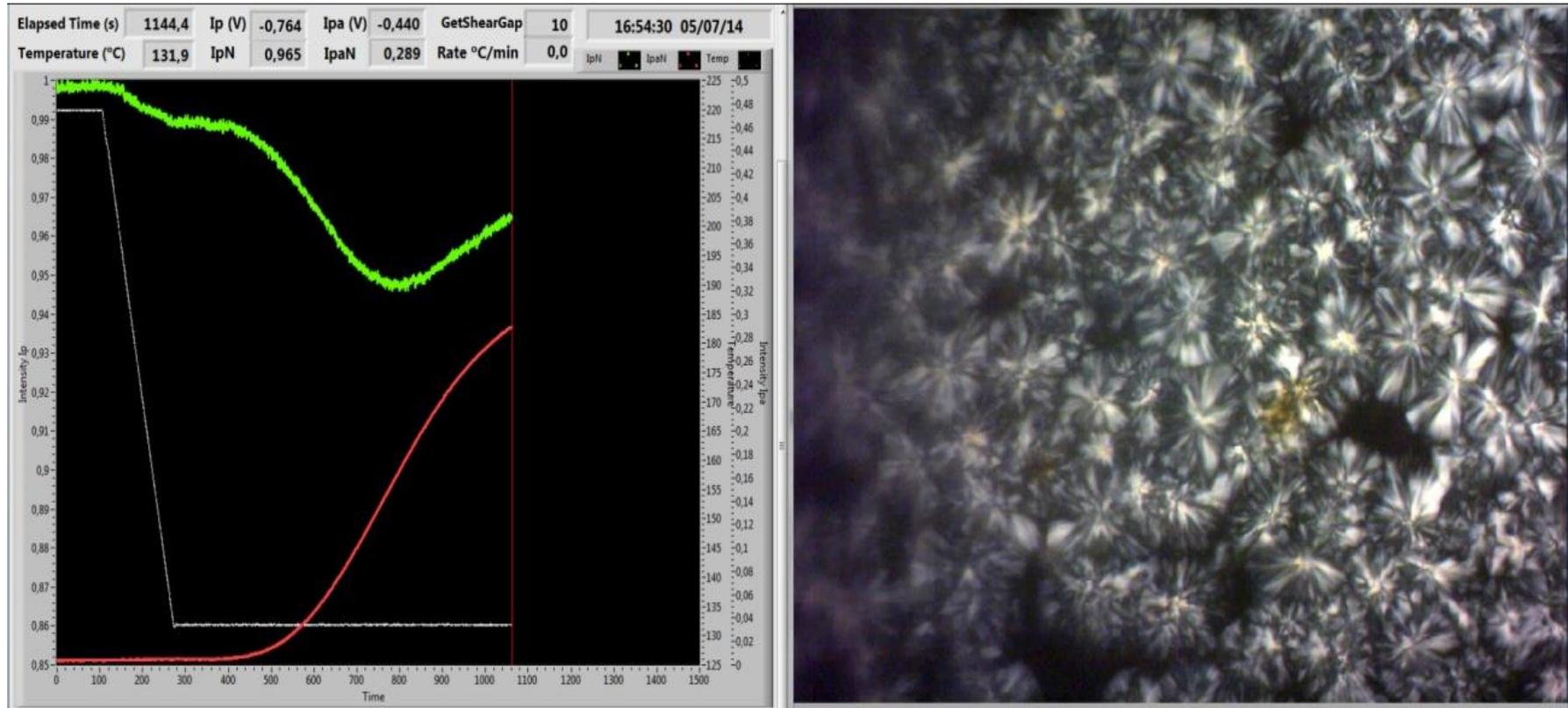


Figura 4.8: Ilustração do programa desenvolvido em Labview com imagem da câmera acoplada e sinais de turbidez (verde), birrefringência (vermelho) e temperatura (branco).

Assim, o programa nos permite, além da obtenção dos valores de turbidez e birrefringência, analisar as imagens da cinética de cristalização para cálculos de área da amostra ocupada por esferulitos e da taxa de crescimento dos esferulitos.

4.2.4.10 Cálculo de área cristalizada da amostra

Para o cálculo da área da amostra cristalizável por esferulitos foram preenchidos os respectivos esferulitos com área circular branca, ilustrado na figura 4.8. Utilizando-se um software gráfico, por meio de seu histograma, é possível obter os valores de percentual da área na cor branca (área de esferulitos) e área de cor preta (região de polímero fundido), obtendo-se assim o valor da área cristalizável dos esferulitos $\Phi_c\%$.

Este valor de área de esferulitos será discutido posteriormente com as curvas de turbidez e birrefringência.

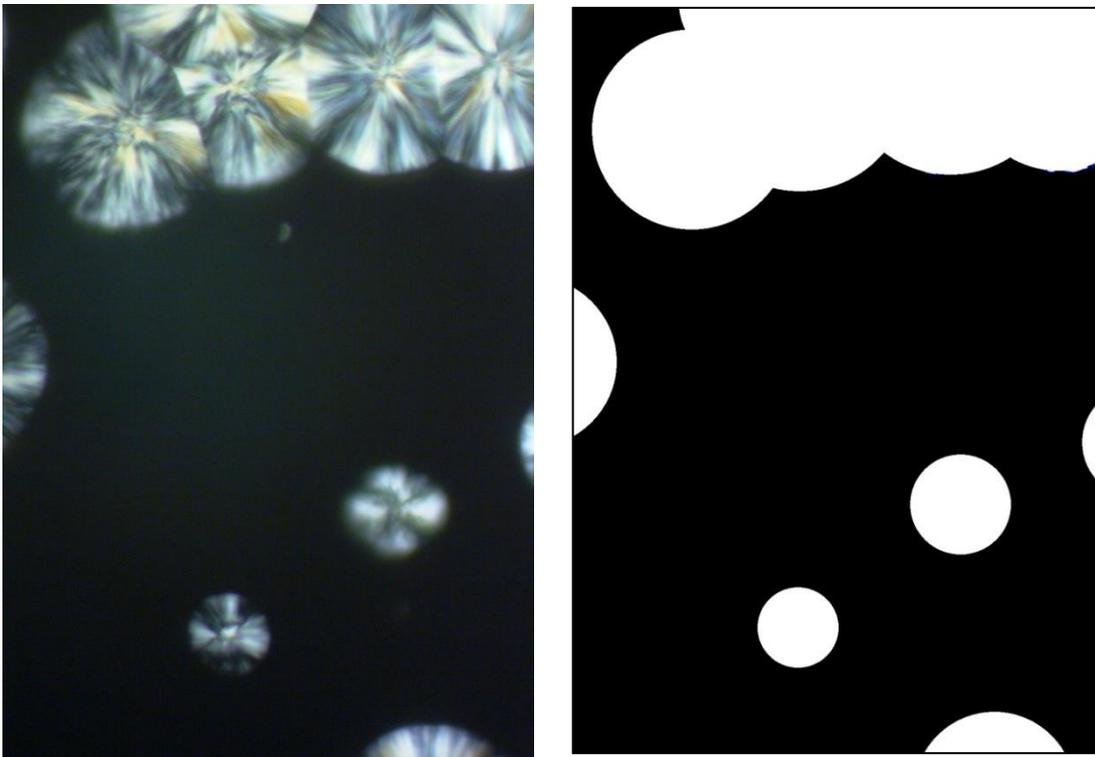


Figura 4.9: Ilustração do cálculo da área de esferulitos $\Phi_c\%$.

4.2.4.11 Cálculo do crescimento dos esferulitos

A taxa de crescimento dos esferulitos G , também pode ser determinada a partir das imagens obtidas no microscópio óptico de luz polarizada e analisadas com o software ImagePro. A partir dos raios dos esferulitos em função do tempo, determina-se a taxa de crescimento dos esferulitos.

A figura 4.10 ilustra a medição do diâmetro dos esferulitos para cálculo da taxa de crescimento.

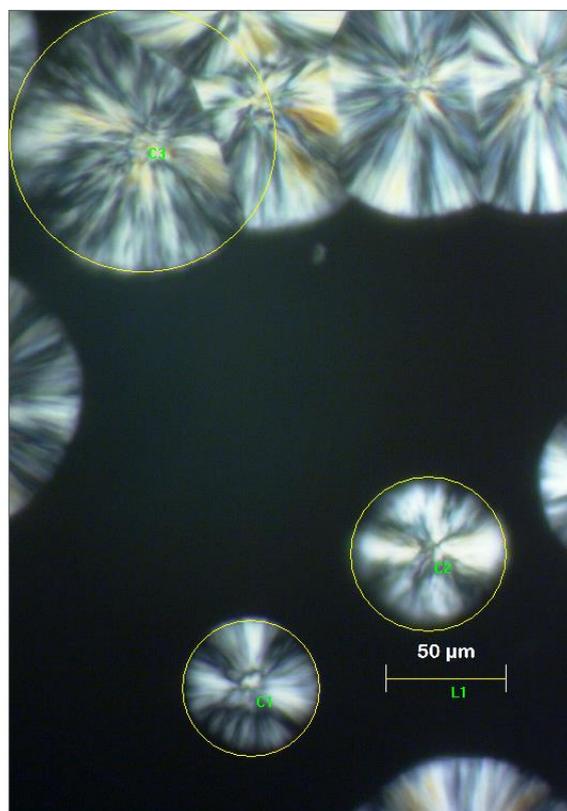


Figura 4.10: Ilustração da medição dos raios dos esferulitos para cálculo da taxa de crescimento G .

Os valores das taxas de crescimento dos esferulitos em função da temperatura isotérmica serão apresentados no capítulo de resultados e discussão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC

A curva abaixo foi obtida com a amostra de polímero H503 utilizando-se cromatógrafo de exclusão por tamanho.

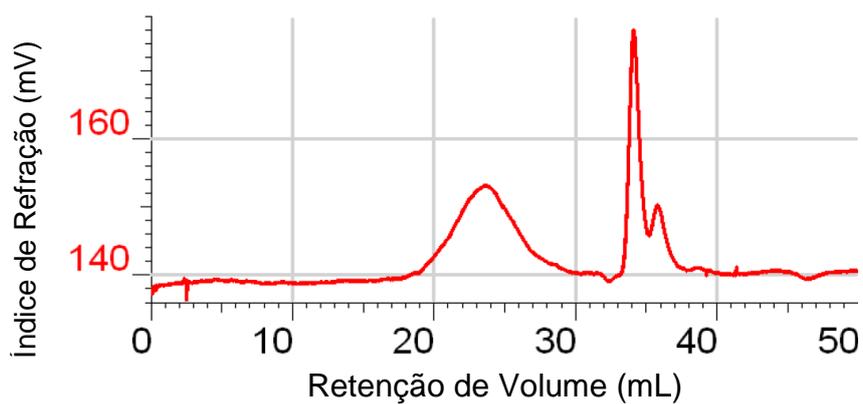


Figura 5.1: Curva de índice de refração em milivolts em função do volume retido na análise cromatografia por exclusão.

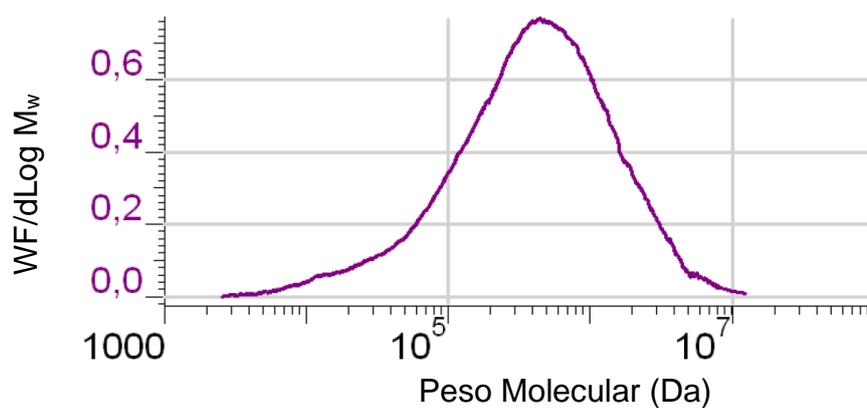


Figura 5.2: Curva de distribuição da massa molar obtido por cromatografia de exclusão por tamanho.

Tabela 5.1: Valores de massa molar obtidos para a amostra de iPP H503.

$M_n [10^3] \text{ (g/mol)}$	$M_w [10^3] \text{ (g/mol)}$	M_w/M_n
135	764	5,66

Aplicando-se a equação 4.1 obtém o valor de polidispersão de 5,66; valor característico de polímeros de polimerização por poliadição, o qual é obtido o polipropileno [1].

5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Na figura 5.3 estão ilustrados os valores de T_m e T_c obtidos, bem como os valores de energia em J/g envolvidos no processo de fusão e cristalização da amostra.

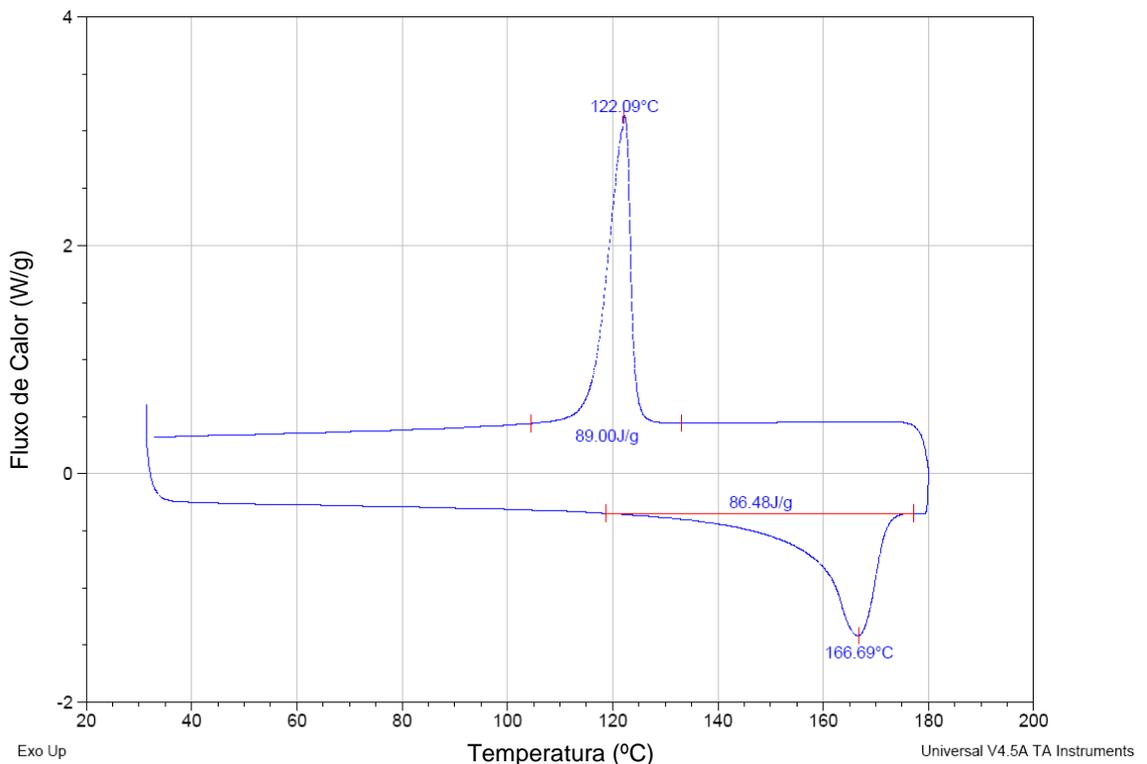


Figura 5.3: Curva de cristalização e fusão do PP H503 à taxa de 4°C/mim.

Os pontos de fusão (T_m) e ponto de cristalização (T_c) obtidos para o iPP H503 foram 167 °C e 122 °C, respectivamente.

A curva de cristalização isotérmica obtida para temperatura de 136 °C é apresentada abaixo na figura 5.4.

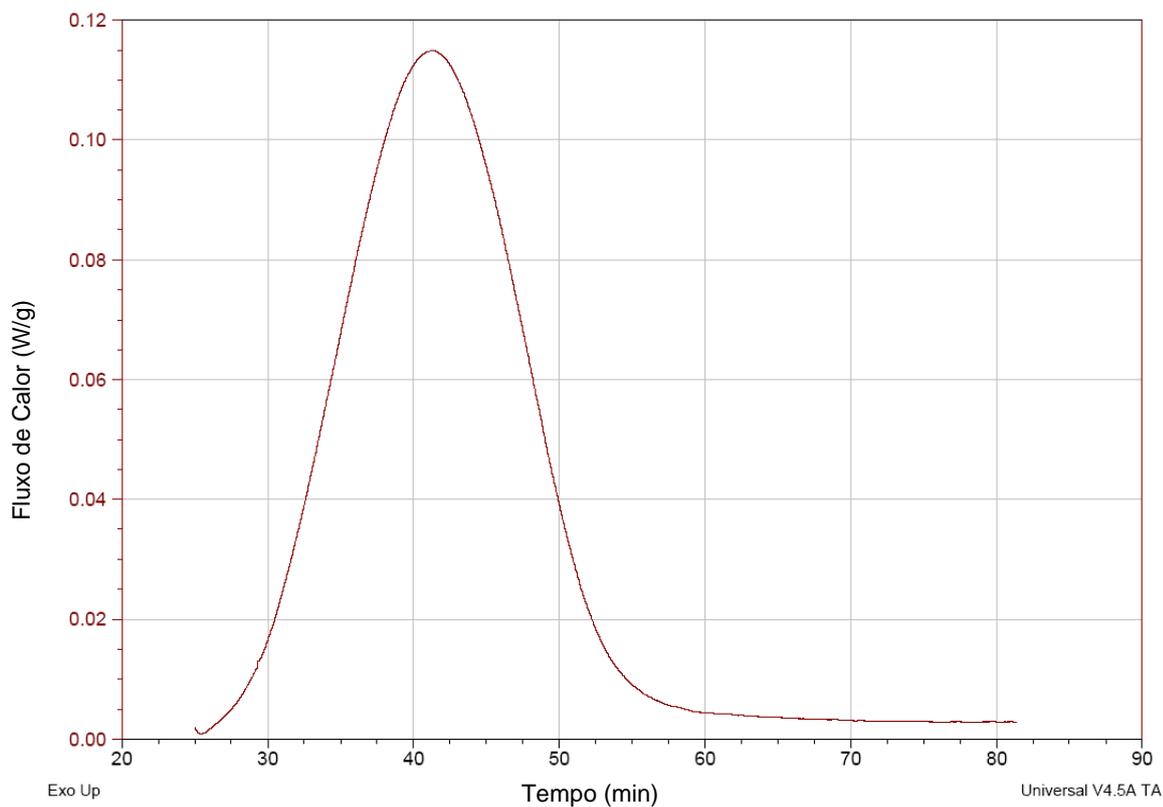


Figura 5.4: Curva de cristalização isotérmica do PP H503 à 136°C para cálculo os índices de Avrami.

Integrando os valores da região abaixo da curva ilustrada no gráfico 5.4 obtêm-se a curva de cristalinidade relativa em função do tempo. As curvas de cristalização obtidas para as temperaturas 130, 132, 134, 136 e 138 °C são apresentadas a seguir na figura 5.5.

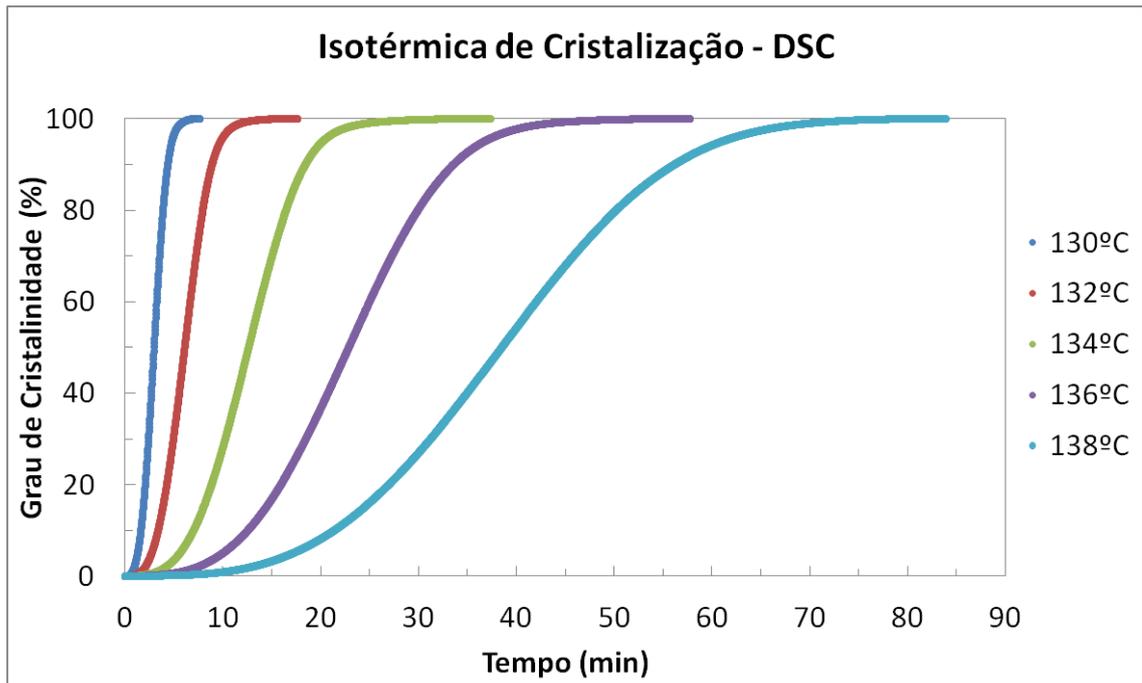


Figura 5.5: Curvas de cristalização isotérmica em diferentes temperaturas do PP H503.

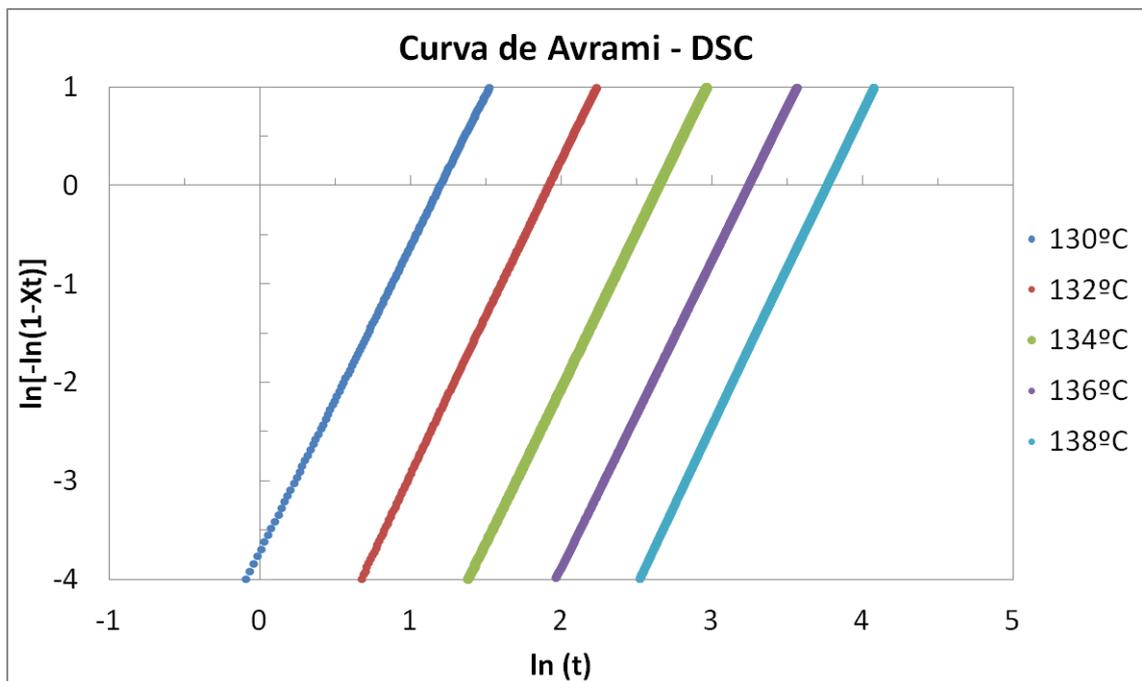


Figura 5.6: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas do PP H503.

Utilizando a equação (3.3) obtêm-se os gráficos de Avrami (figura 5.6) os quais possibilitaram a obtenção dos índices k e n para cada temperatura estudada.

Tabela 5.2: Valores de Índices de Avrami obtidos em diferentes temperaturas.

Índice de Avrami - DSC		
Temperatura (°C)	n	k
130,00	3,1	0,023952
132,00	3,2	0,002184
134,00	3,2	0,000225
136,00	3,1	0,000039
138,00	3,2	0,000006

As curvas isotérmicas obtidas no DSC foram utilizadas para comparação posterior com as curvas isotérmicas realizadas no microscópio de luz polarizado MOLP equipado com as fotocélulas, o qual será discutido na próxima seção.

Com base nos dados de fluxo de calor foi possível determinar os valores da entalpia envolvida no processo e posteriormente a taxa de cristalização isotérmica. A figura 5.7 apresenta as curvas de fluxo de calor em função do tempo obtidas durante a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas.

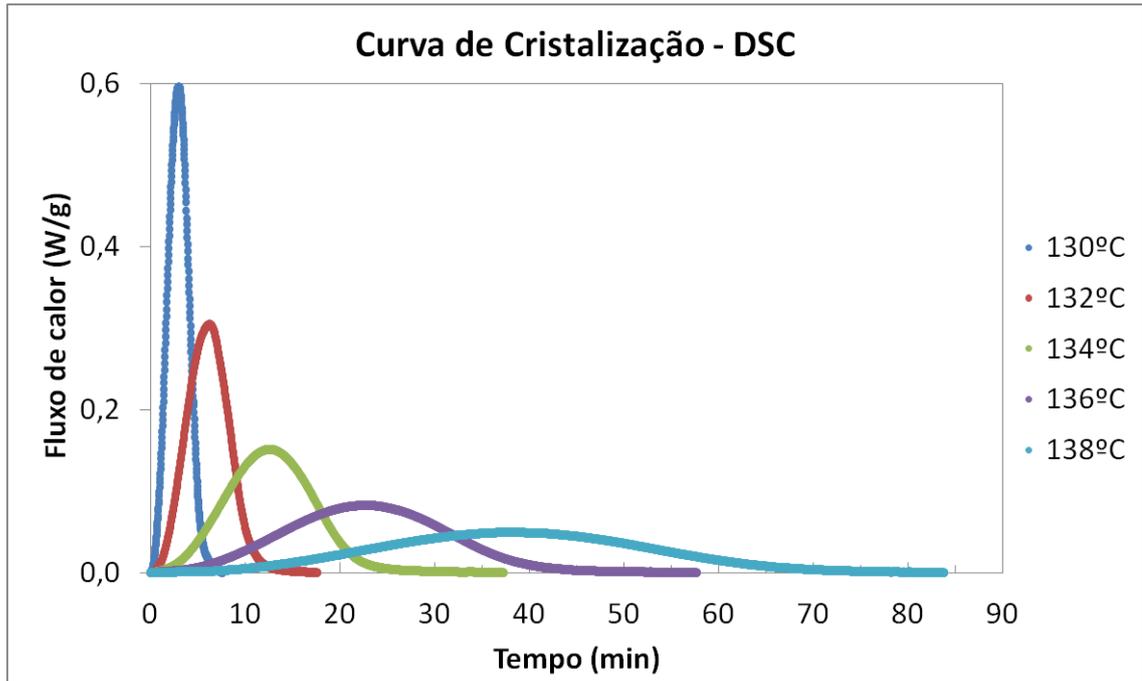


Figura 5.7: Curvas de fluxo de calor em função do tempo referentes à cristalização isotérmica em diferentes temperaturas do PP H503.

Após a cristalização isotérmica em cada temperatura, sob aquecimento a temperatura de fusão foi registrada, o que possibilitou o cálculo da temperatura de fusão em equilíbrio.

A temperatura de fusão relacionada a cada temperatura de cristalização é obtida diretamente dos gráficos de variação de fluxo de calor no momento da fusão durante o aquecimento, conforme observado na figura 5.8.

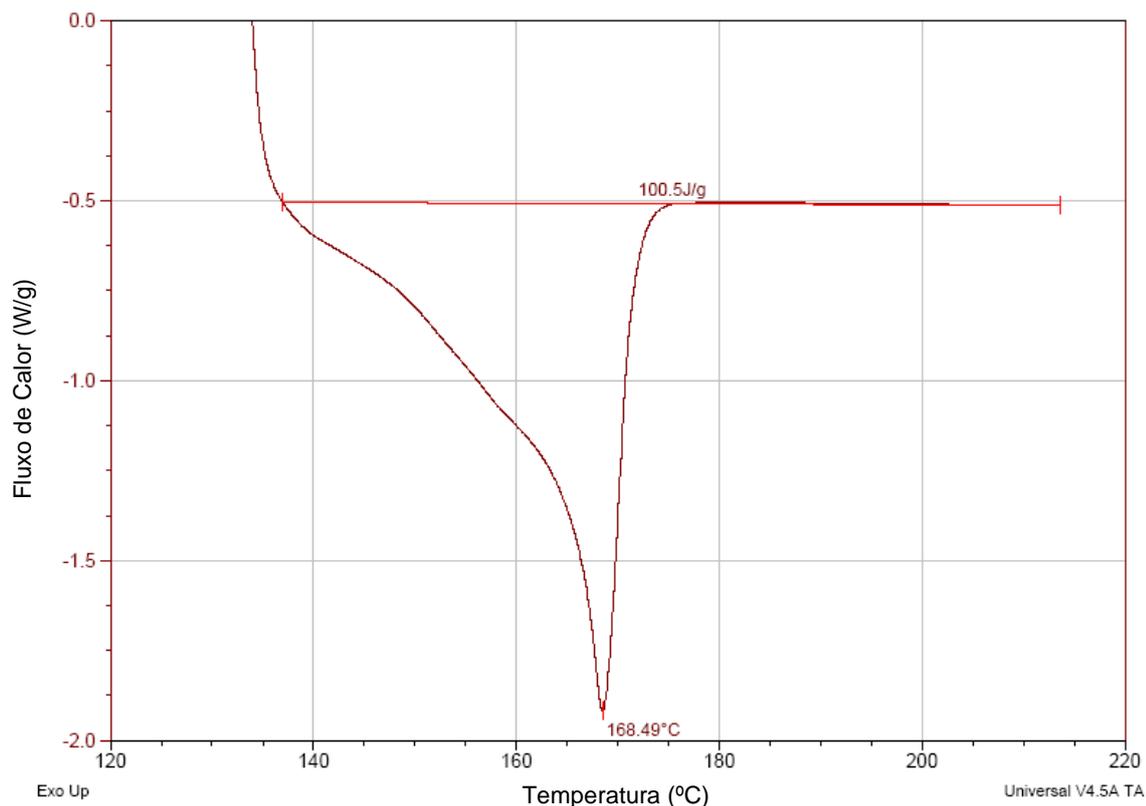


Figura 5.8: Curva de variação de fluxo de calor (ΔH) na fusão após a cristalização isotérmica à 134 °C do PP H503.

A temperatura de fusão em equilíbrio (T_m^0) é a temperatura em que um cristal perfeito de massa molar infinita funde. Hoffman e Weeks assumiram que esta é a condição em que um cristal é grande o suficiente para serem desprezados os efeitos de superfície e este estará em equilíbrio com o polímero fundido [17]. Esta temperatura é obtida graficamente através da extrapolação da curva de temperatura de fusão T_m como uma função da temperatura de cristalização T_c .

A figura 5.9 demonstra a curva obtida de temperaturas de fusão T_m e suas temperaturas de cristalização.

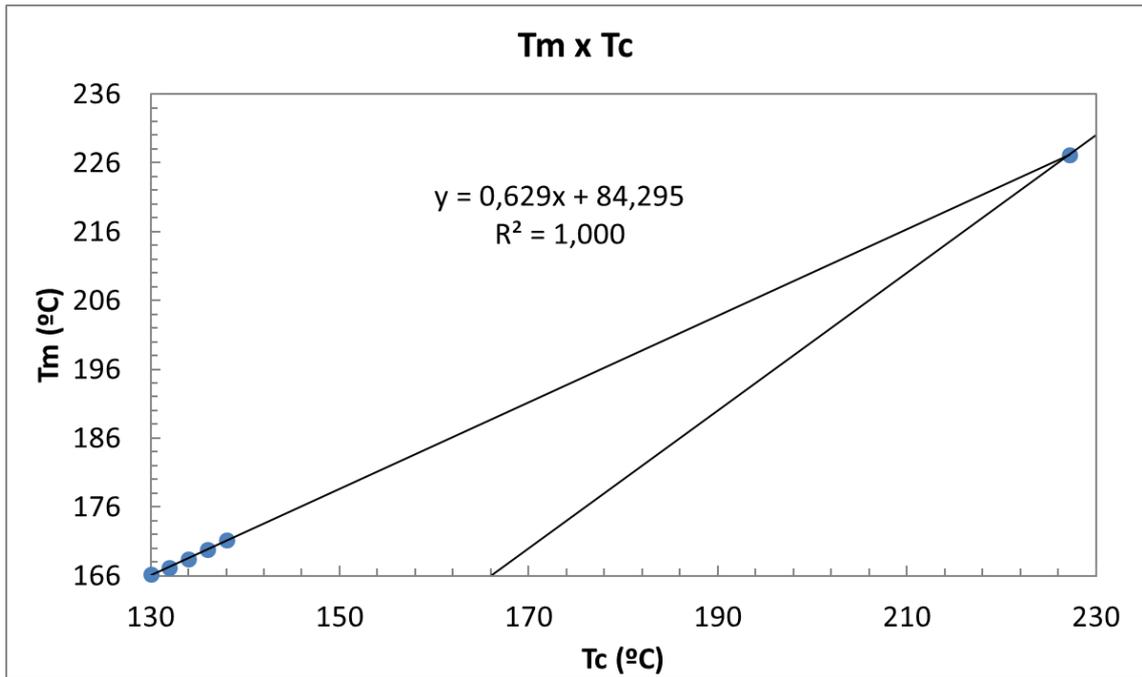


Figura 5.9: Curva temperaturas de fusão e suas temperaturas de cristalização.

A tabela 5.3 demonstra os valores de temperaturas de fusão e cristalização obtidas.

Tabela 5.3: Valores temperaturas de fusão Tm e temperaturas de sua cristalização Tc.

Tc (°C)	Tm (°C)	Área (J/g)
130,00	166,2	99,08
132,00	167,22	99,85
134,00	168,49	100,50
136,00	169,80	101,00
138,00	171,20	103,00

Extrapolando-se os valores obtidos acima se determinou a temperatura de fusão de equilíbrio de 227,2 °C.

5.3 Microscópio Óptico de Luz Polarizada

A seguir são apresentadas as curvas de Turbidez e Birrefringência obtidas no MOLP de cinéticas quiescentes isotérmicas a diferentes temperaturas.

São apresentados também os dados de DSC obtidos nas mesmas temperaturas para comparações e discussões.

Foram realizadas medidas do raio dos esferulitos em função do tempo para determinação da taxa de crescimento a diferentes temperaturas para comparação entre as diferentes temperaturas.

Foi realizado o cálculo da área relativa dos esferulitos na amostra e seus gráficos em função do tempo e foram comparados com as curvas de turbidez e birrefringência obtidas para cada temperatura. As curvas de turbidez e birrefringência são obtidas tratando-se o sinal de variação em volts da placa *National Instruments* conectada ao computador; esses dados são compilados utilizando-se a mesma tratativa matemática utilizada para tratamentos dos dados obtidos pela metodologia do DSC. Sendo turbidez, inversamente proporcional ao sinal da birrefringência.

O grau de cristalinidade é obtido utilizando-se os dados de birrefringência, sendo o valor máximo de birrefringência como maior grau de cristalinidade obtido para a curva analisada.

Foi realizada a calibração de temperatura de fusão com elemento Índio e corrigida diferença encontrada de 2°C no programa elaborado no software Labview.

5.3.1 Cristalização Isotérmica Quiescente (CQ)

A figura 5.10 apresenta as curvas de birrefringência e espalhamento de luz (turbidez) obtidas no MOLP. A partir destas curvas, a análise de Avrami pôde ser realizada, conforme figura 5.11. Os resultados obtidos a diferentes temperaturas isotérmicas em condições quiescentes foram analisados, observando-se a influência da temperatura na taxa de crescimento dos

esferulitos, através dos índices de Avrami, bem como a forma e taxa global de cristalização.

As curvas de turbidez e birrefringência para o cálculo dos índices de Avrami apresentados abaixo estão disponíveis para cada amostra no Apêndice B.

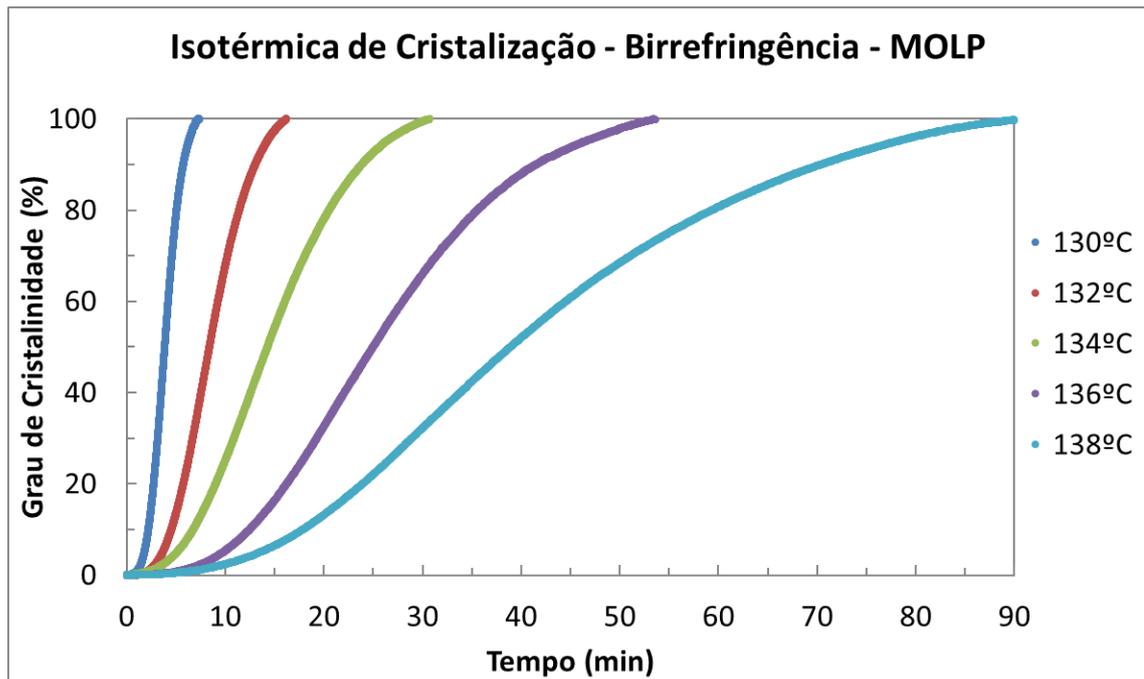


Figura 5.10: Curva grau de cristalinidade em função do tempo em diferentes temperaturas isotérmicas, obtidas a partir dos sinais óticos de birrefringência monitorados no MOLP.

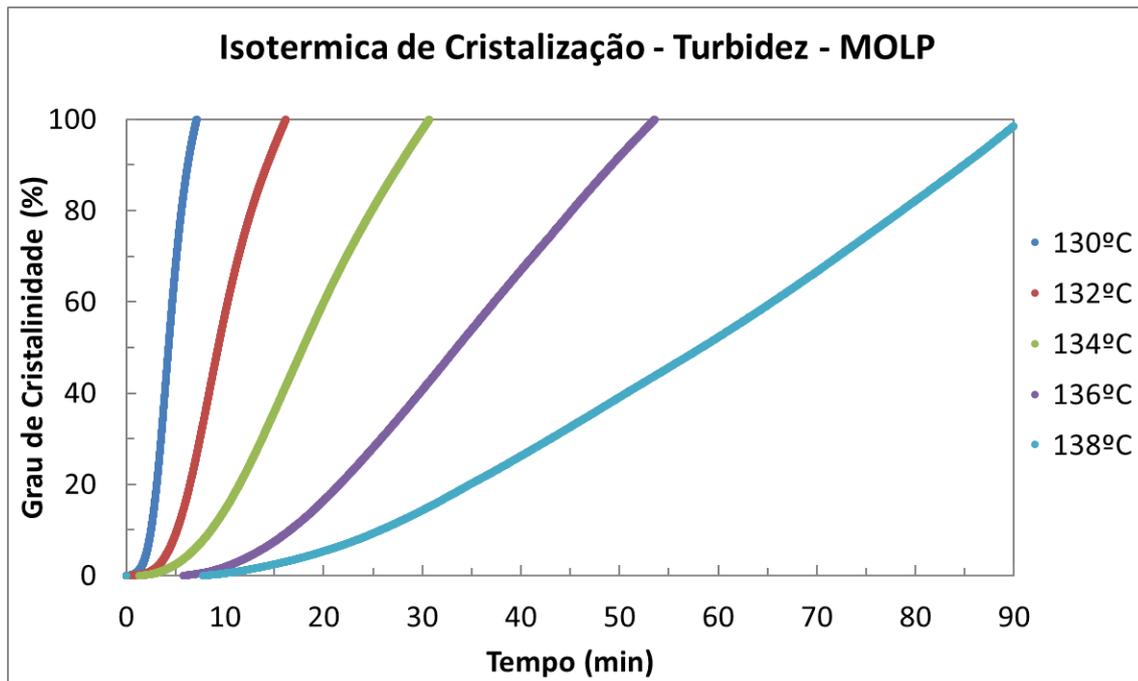


Figura 5.11: Curva grau de cristalinidade em função do tempo em diferentes temperaturas isotérmicas, obtidas a partir dos sinais óticos de turbidez monitorados no MOLP.

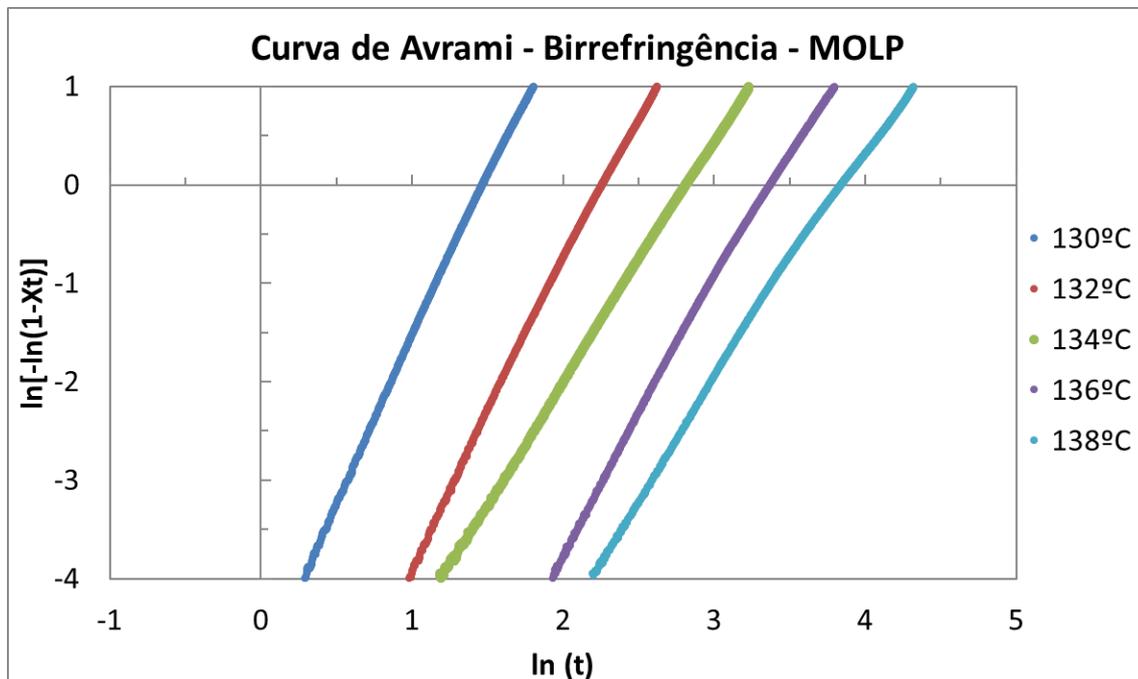


Figura 5.12: Curvas de Avrami obtidas no MOLP nos sinais de birrefringência para diferentes temperaturas isotérmicas.

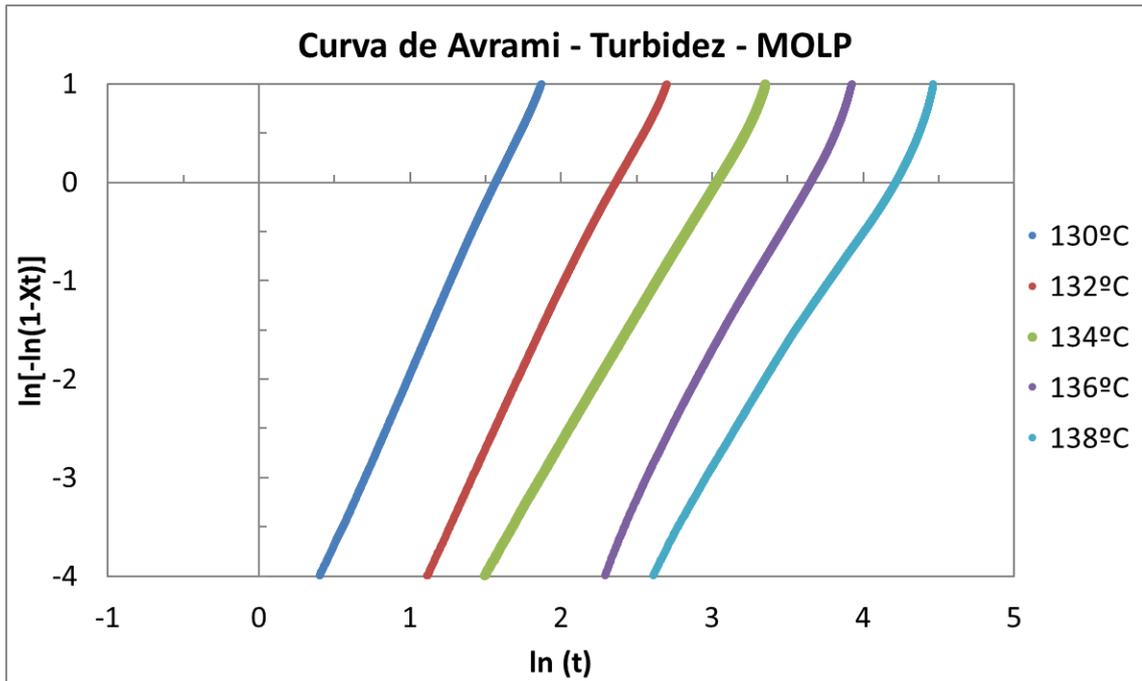


Figura 5.13: Curvas de Avrami obtidas no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para diferentes temperaturas isotérmicas.

Tabela 5.4: Dados de Avrami a diferentes temperaturas isotérmicas para sinal de birrefringência

Índice de Avrami - Birrefringência - MOLP			
Temperatura (°C)	n	lnk	k
130,00	3,29	-4,84	0,007873
132,00	3,00	-6,79	0,001128
134,00	2,45	-6,90	0,001005
136,00	2,62	-8,87	0,000140
138,00	2,29	-8,85	0,000144

Tabela 5.5: Dados de Avrami a diferentes temperaturas isotérmicas para sinal de turbidez

Índice de Avrami - Turbidez - MOLP			
Temperatura (°C)	n	lnk	k
130,00	3,41	-5,36	0,004684
132,00	3,09	-7,31	0,000672
134,00	2,60	-7,85	0,000391
136,00	2,81	-10,20	0,000037
138,00	2,22	-9,28	0,000093

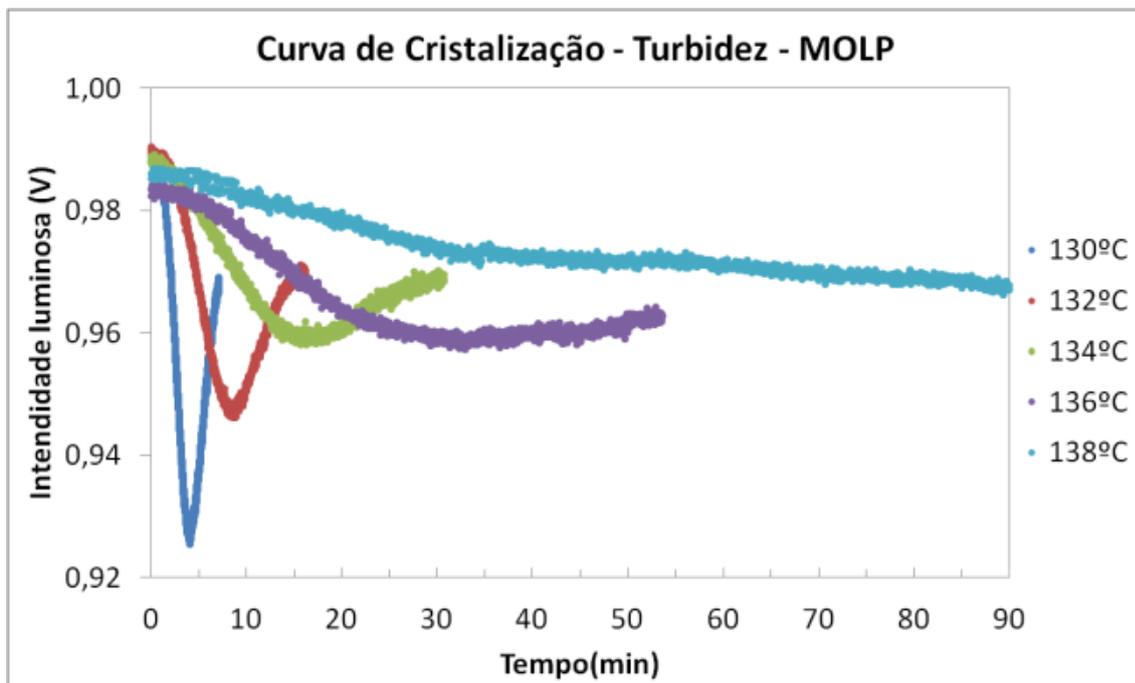


Figura 5.14: Sinal elétrico de turbidez em Volts obtido por meio da placa de dados durante a cristalização de isotérmicas de diferentes temperaturas.

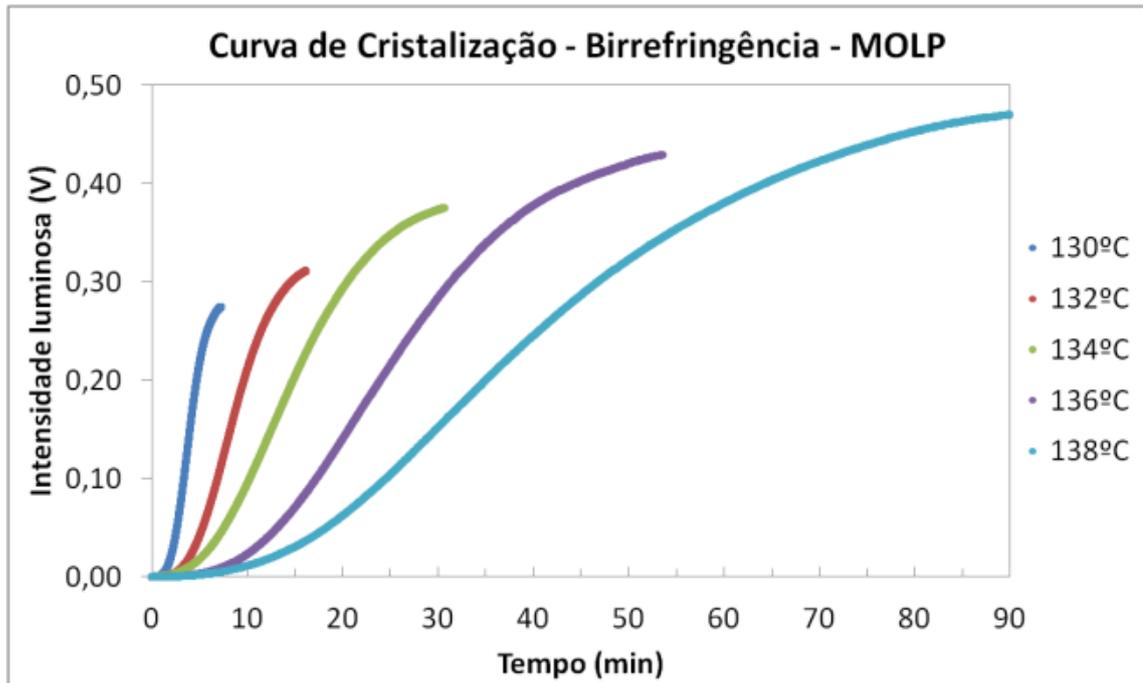


Figura 5.15: Sinal elétrico de Birrefringência em Volts obtido por meio da placa de dados durante a cristalização de isotérmicas de diferentes temperaturas.

Foi possível observar os resultados das curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP, figuras 5.5 e 5.15, que, apesar do deslocamento em relação ao *tempo*, o resultado obtido apresenta a inclinação similar para as mesmas temperaturas isotérmicas testadas. Este deslocamento pode estar relacionado a diferença do método de calibração de temperatura entre os dispositivos de DSC e MOLP, mesmo utilizando-se a mesma referência de Índio (I); pois a calibração no DSC é realizada conforme variação de entalpia ΔH obtida no gráfico e para o MOLP a calibração é realizada de forma visual para a fusão/cristalização da amostra de Índio (I). O deslocamento pode ainda estar relacionado a capacidade de troca de calor do polímero com o meio, sendo que para o DSC a amostra é condicionada em panela de Alumínio (Al) com alta condutividade térmica, enquanto no MOLP a amostra está condicionada entre as janelas de quartzo da célula de cisalhamento CSS-450, as quais possuem menor condutividade térmica quando comparado ao alumínio. Para curvas isotérmicas de maior temperatura, é esperada a formação de esferulitos de maior diâmetro e, devido à restrição de espessura entre as placas de quartzo do MOLP, poderá influenciar

no crescimento do esferulito de forma ao crescimento ocorrer somente em duas dimensões; de forma similar a espessura da amostra também poderá influenciar os resultados obtidos no DCS à baixa taxas de cristalização, como discutido por Hargis e Grady [44].

As curvas de Avrami obtidas no DSC e MOLP podem ser comparadas nas figuras 5.16 e 5.17 nos auxiliam a validar o método de observação da cristalização em tempo real no MOLP.

As curvas obtidas para cada temperatura no DSC e no MOLP podem ser observadas individualmente no Apêndice B.

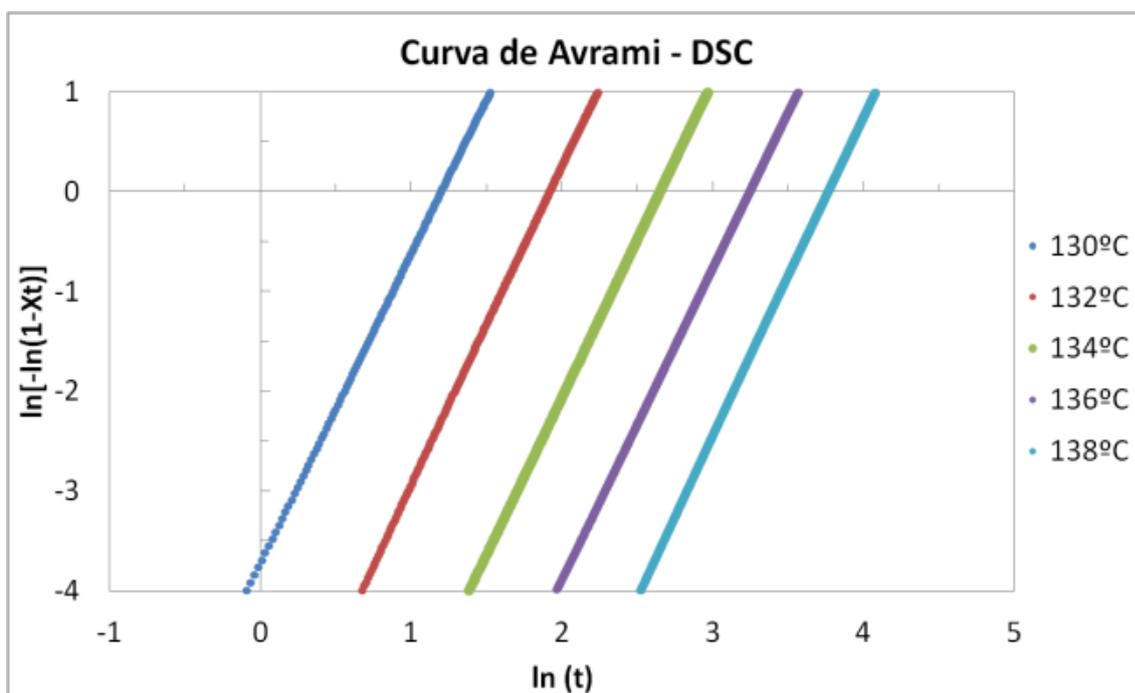


Figura 5.16: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas no DSC.

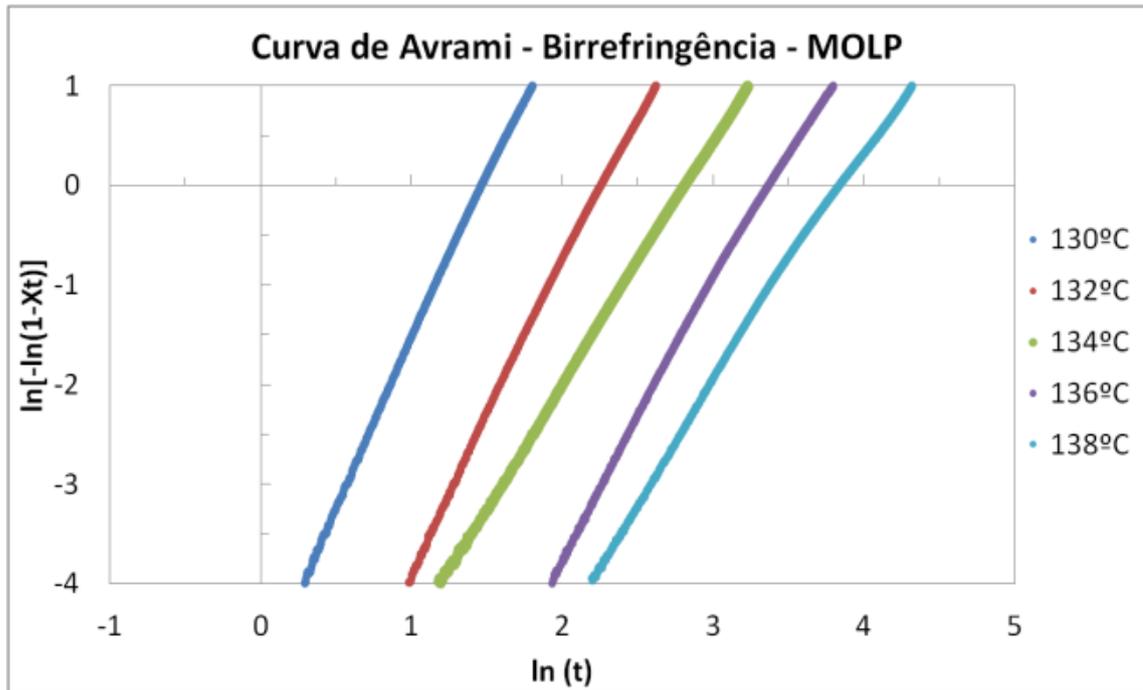


Figura 5.17: Gráfico da cristalização isotérmica de Avrami obtidas para diferentes temperaturas de birrefringência no MOLP.

Utilizando as imagens obtidas durante o processo de cristalização e medindo os raios de esferulitos com auxílio do software *ImagePro*, foi determinada a taxa de crescimento G para cada temperatura isotérmica conforme apresentado abaixo. A taxa de crescimento é definida utilizando-se a inclinação da reta $ax+b$ de tendência de cada temperatura, a é a taxa de crescimento. É possível notar a influência da temperatura na taxa de crescimento dos esferulitos, indicando que as temperaturas utilizadas estão na faixa decrescente da curva de G em função do tempo, isto é, as temperaturas usadas são maiores do que a de máxima cristalização do polímero. Assim, observam-se menores taxas de crescimento para maiores temperaturas [1].

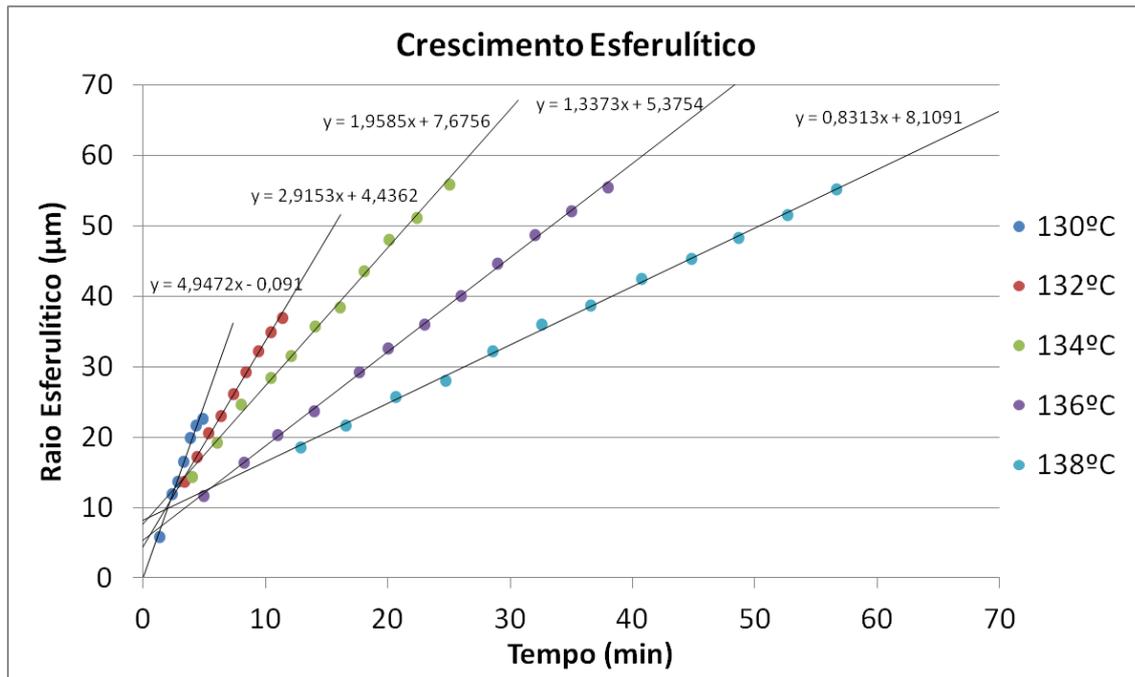


Figura 5.18: Raios dos esferulitos em função do tempo para o cálculo de G em diferentes temperaturas isotérmicas.

Comparando-se os resultados de G obtidas com os índices de Avrami obtidos pelas técnicas de DSC e MOLP, pode-se observar a proporcionalidade dos valores de G e de $k^{1/n}$ baseado na teoria de Hoffman & Lauritzen [17, 18, 20, 42].

A equação 5.1 demonstra o cálculo de proporcionalidade.

$$G \propto k^{\frac{1}{n}} \quad (5.1)$$

A figura abaixo mostra as taxas de crescimento G e os índices de Avrami em função da temperatura.

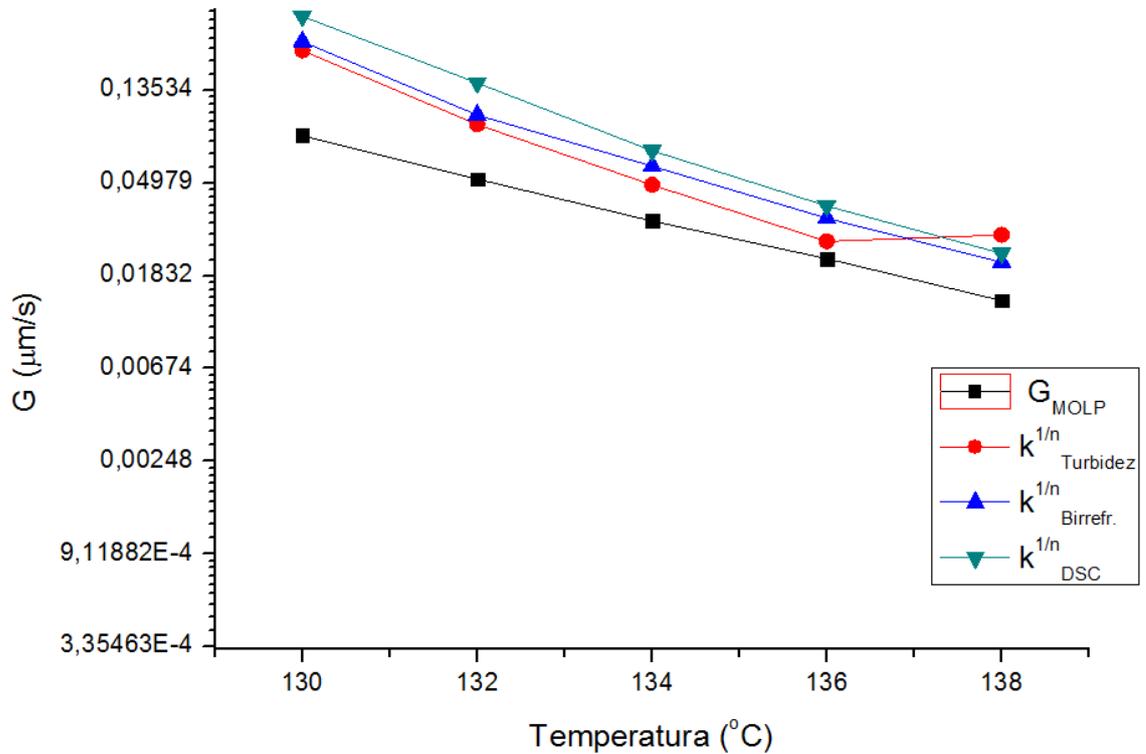


Figura 5.19: Taxa de crescimento dos esferulitos G e valores de $k^{1/n}$ obtidos no DSC e MOLP em função da temperatura.

Na figura 5.20 é possível observar a proporcionalidade das taxas de crescimento G e os índices de Avrami aplicando-se a equação 5.1.

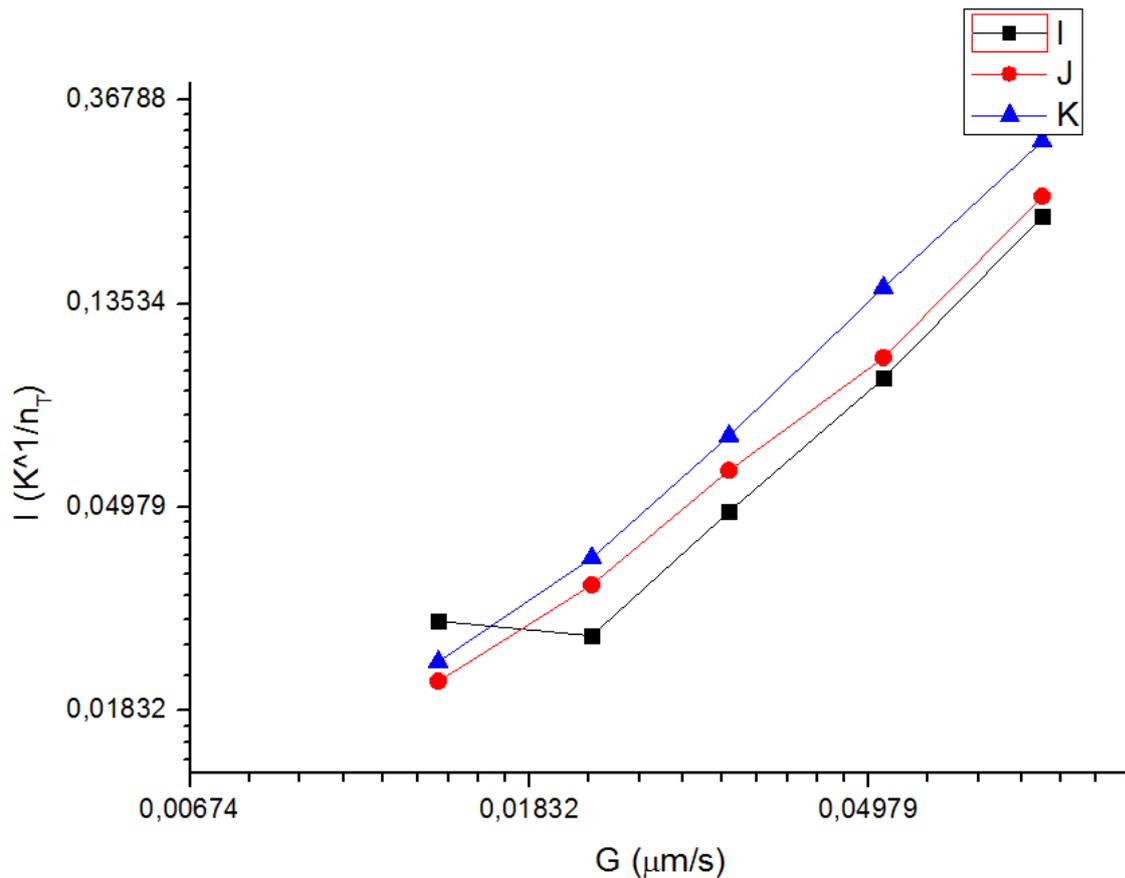


Figura 5.20: Taxa de crescimento dos esferulitos G e valores de k^1/n_T obtidos no DSC e MOLP, onde I para Turbidez, J para Birrefringência e K para DSC.

5.3.2 Cristalização Não-Isotérmica

A figura 5.21 apresenta as curvas de Índice de Cristalinidade em função do tempo para taxas de resfriamento de 5, 10, 15, 20, 25 e 30°C/min; observando-se a variação da intensidade de luz conforme a cristalização da amostra por meio do sinal de birrefringência.

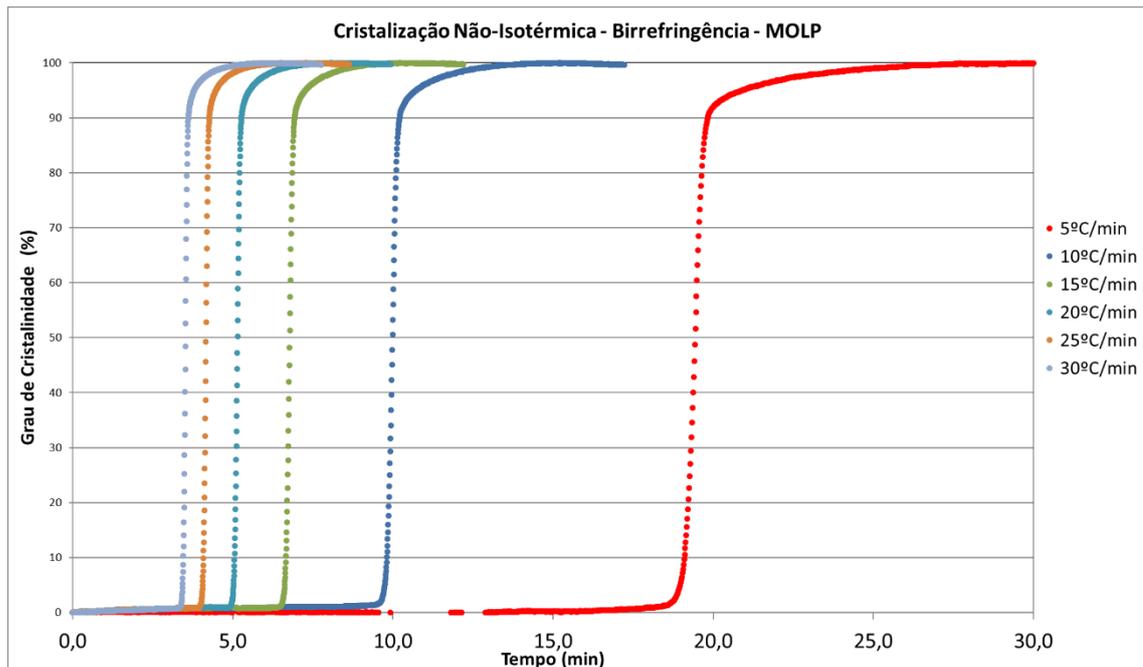


Figura 5.21: Curva comparativa dos tempos de indução obtida a diferentes taxas de resfriamento.

5.3.3 Cristalização Isotérmica Induzida por Fluxo (CIF)

Utilizando-se do sistema de cisalhamento da placa Linkam CSS-450 quantificou-se a influência de diferentes taxas de cisalhamento aplicadas em diferentes temperaturas de cristalização isotérmicas.

Após estabilização térmica na temperatura de interesse, a amostra foi cisalhada por um tempo de 5 segundos a 03 taxas de cisalhamento, sendo 1, 10 e 100s^{-1} . Para efeitos comparativos, realizou-se o cálculo do tempo de indução do início da cristalização nas condições quiescentes (CQ) e induzidas por fluxo (CIF).

O cálculo do tempo de indução do início da cristalização foi baseado na curva integral do sinal de birrefringência obtido pelo sistema óptico e considerou-se como valor de referência para o início da cristalização a variação na intensidade de 5%.

Foi possível observar, como já demonstrado anteriormente nos estudos realizados por Farah e Bretas em 2004 [3], sobre cristalização induzida por fluxo

em iPP, que o tempo de indução para o início da cristalização induzido por fluxo (t_i) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

Este comportamento é apresentado na figura a seguir, onde a amostra de iPP é submetida as taxas de 1, 10 e 100 s^{-1} nas temperaturas de 130 a 138°C; é apresentado ainda os tempos de indução obtido nas mesmas temperaturas em condições quiescentes.

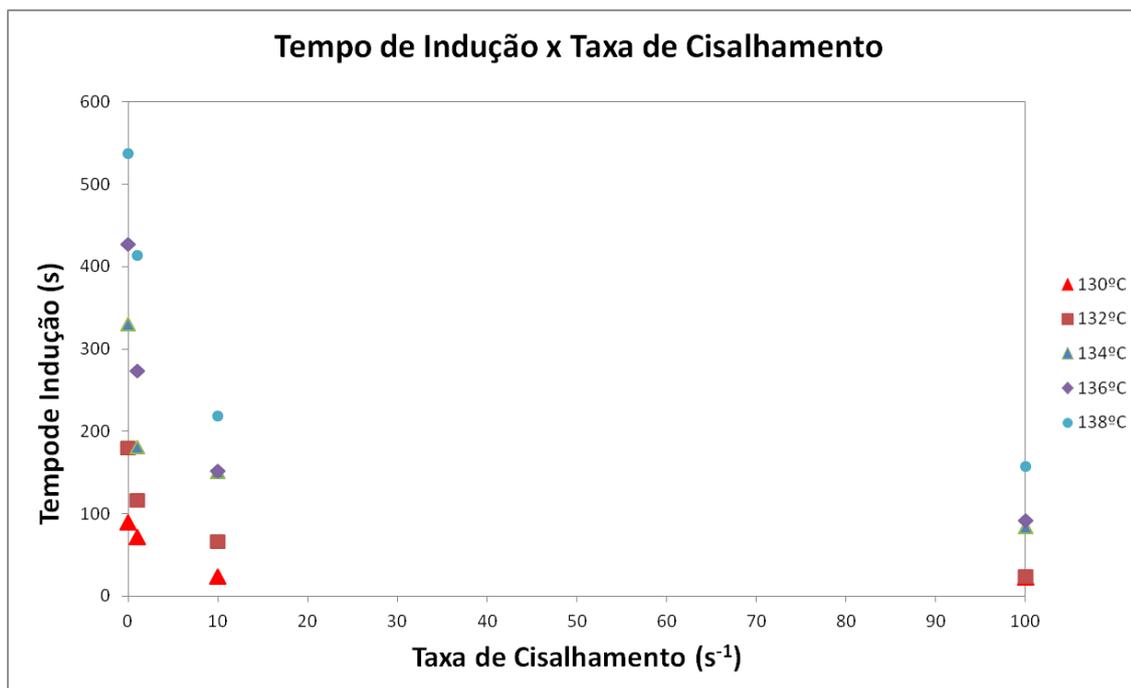


Figura 5.22: Curvas comparativas dos tempos de indução obtida a diversas temperaturas de cristalização isotérmica e taxas de cisalhamento.

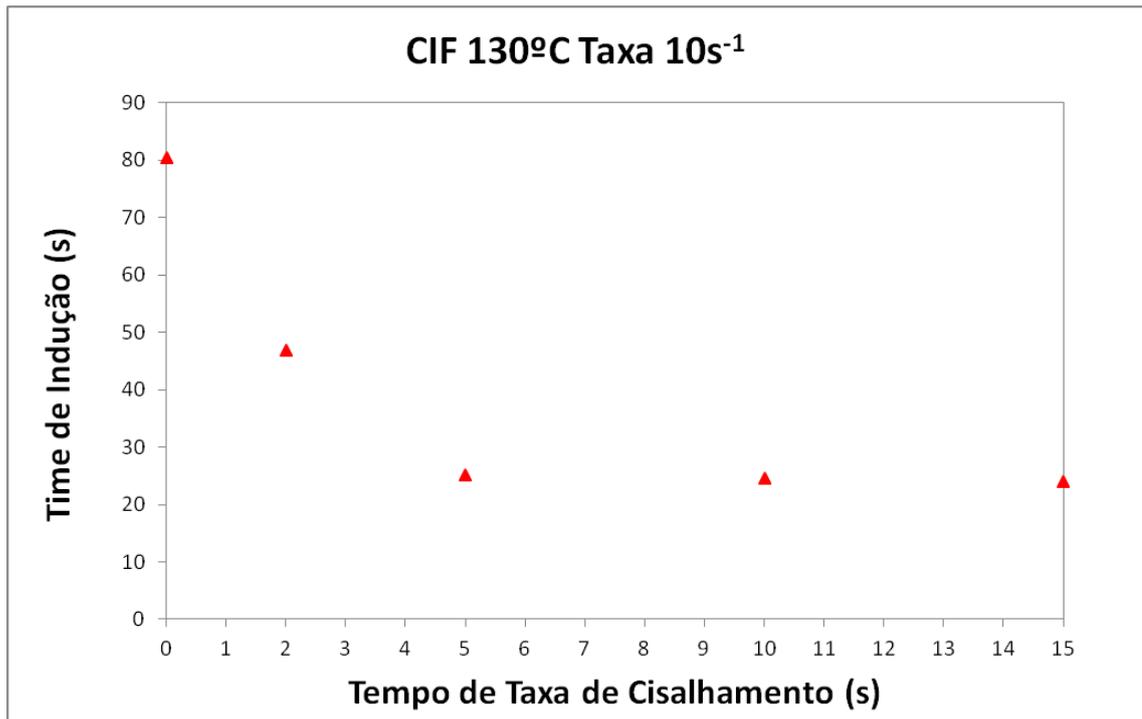


Figura 5.23: Curva comparativa dos tempos de cisalhamento com o tempo de indução com taxa de cisalhamento fixa para determinação do tempo de cisalhamento.

As curvas obtidas para cada taxa de cisalhamento podem ser observadas individualmente no Apêndice C.

Com relação à morfologia dos esferulitos, procurou-se repetir as condições de cisalhamento exemplificado por Qi Liu e seus colaboradores [8], impondo a amostra sob temperatura isotérmica de 140°C, a taxa de cisalhamento de 0,5s⁻¹ por 2 segundos.

A figura 5.24 mostra a morfologia em condição isotérmica e os dados de (a) a (f) indica o tempo decorrido após a aplicação do cisalhamento.

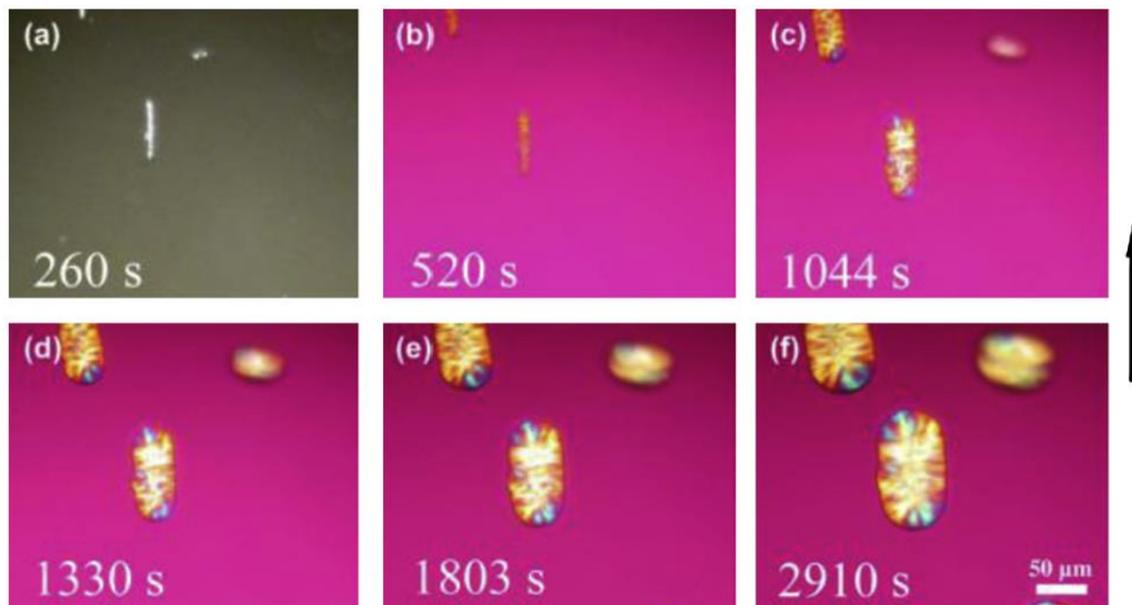


Figura 5.24: Morfologia demonstrada por L. Qui *et al.* de amostra de iPP em condição isotérmica de 140°C e cisalhamento de 0,5s⁻¹ por 2 segundos. A seta indica a direção do cisalhamento [8].

Não foram observadas morfologias tipo shish-kebab similares às apresentadas pela equipe de Liu, sendo observada neste trabalho uma morfologia esferulítica sob mesma temperatura, mesmo impondo taxas de cisalhamento de 1s⁻¹ e 100s⁻¹ por um tempo 5 segundos.

Conforme apresentado nas figuras 5.25 e 5.26, observou-se uma quantidade maior de esferulitos, conseqüentemente de menor tamanho a uma taxa de 100s⁻¹ quando comparada a taxa de cisalhamento de 1s⁻¹, sob mesma condição de temperaturas e tempo de cisalhamento.

A quantidade e tamanho dos esferulitos formados se dão em decorrência da formação de mais núcleos devido a orientação das cadeias durante o cisalhamento imposto, desta forma, quando maior a taxa de cisalhamento utilizada, maior a orientação das cadeias poliméricas e maior a quantidade de núcleos formados.

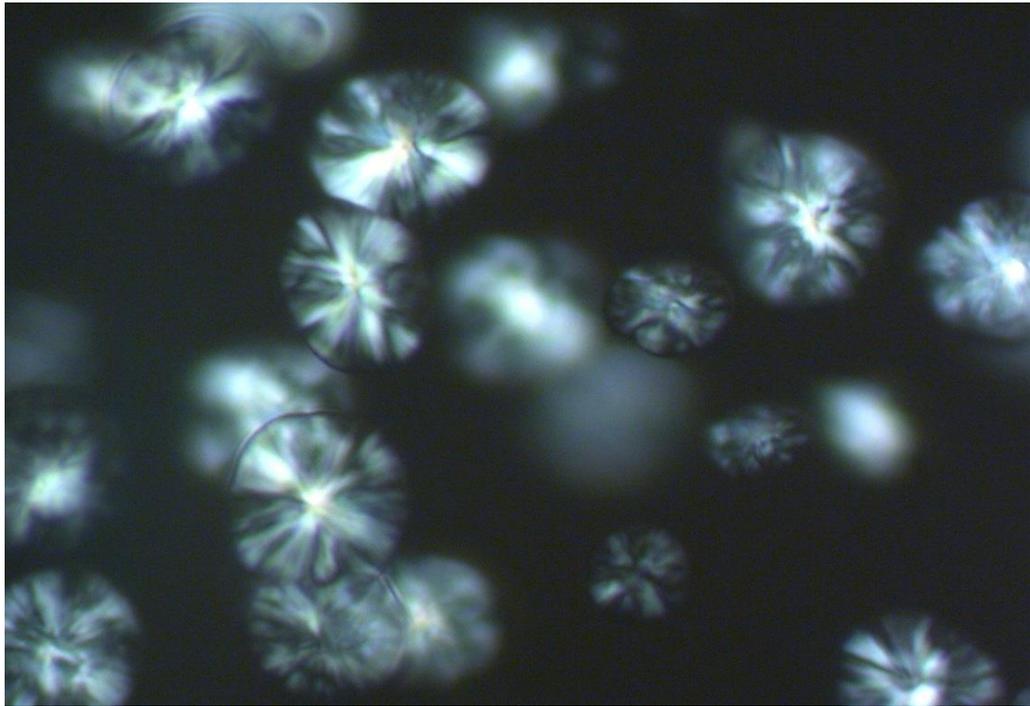


Figura 5.25: Morfologia esferulítica do iPP decorridos 600 segundos após cisalhamento de 1s^{-1} por 5 segundos em condição isotérmica de 140°C .

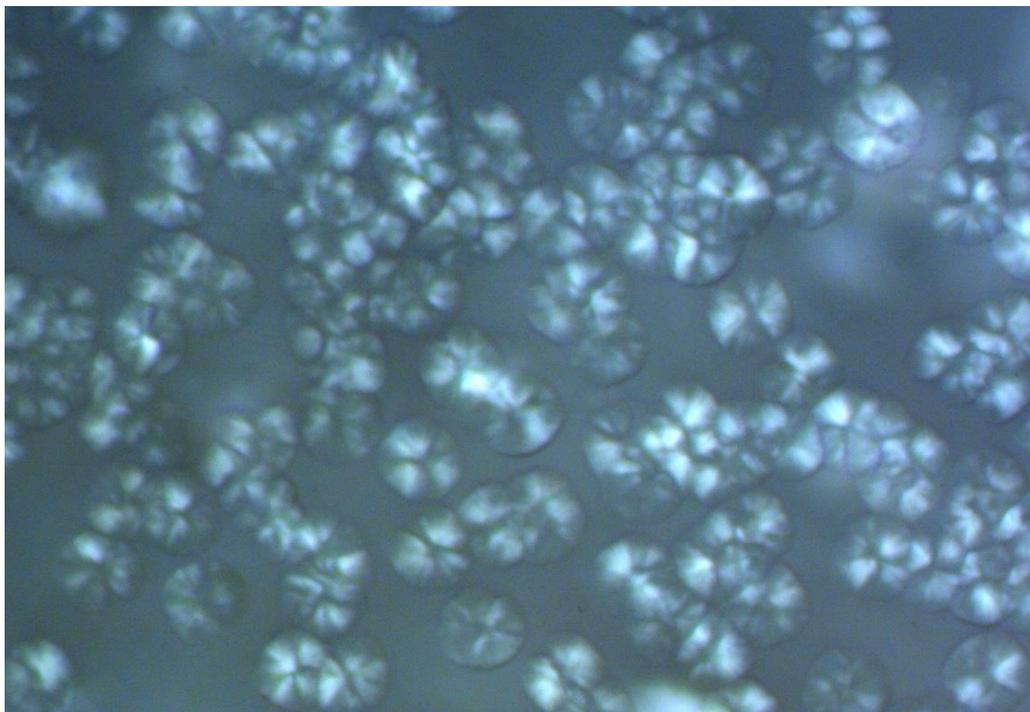


Figura 5.26: Morfologia esferulítica do iPP decorridos 600 segundos após cisalhamento de 100s^{-1} por 5 segundos em condição isotérmica de 140°C .

6 CONCLUSÕES

Este trabalho aprimorou metodologia baseada em literatura, para análise da cinética de cristalização de polímeros em tempo real com o uso de microscopia óptica de luz polarizada MOLP. Construiu-se um dispositivo óptico contendo dois fotodetectores e um filtro polarizador que pode ser inserido na fenda do microscópio própria para a inserção do filtro polarizador. Desenvolveu-se também o software, em plataforma LabView, para a coleta, cálculo, apresentação em tela e salvamento dos dados

Tal sistema óptico permite a quantificação simultânea da birrefringência, turbidez e o registro da própria imagem dos cristais em crescimento.

A partir dos resultados ópticos calculou-se os parâmetros de Avrami para a cinética de cristalização isotérmica do PP em várias temperaturas. Estes resultados foram comparados com a metodologia convencional de análise de cinética de cristalização no DSC. Os resultados mostraram boa correspondência, indicando que o método desenvolvido pode ser aplicado em outras situações. Também é de se realçar a vantagem que o método óptico desenvolvido tem com relação ao DSC, pois permite a observação visual da amostra durante sua cristalização, permitindo uma análise mais crítica deste evento.

A partir da imagem dos esferulitos obtidas em tempo real foi possível quantificar o efeito de diferentes temperaturas de cristalização isotérmicas quiescentes na taxa de crescimento dos esferulitos. Estas são menores quanto maiores forem as temperaturas de cristalização. Em condições não-isotérmicas, verificou-se que maiores taxas de resfriamento reduzem o tempo de indução de cristalização.

Verificou-se também que a aplicação de diferentes taxas de cisalhamento em condições isotérmicas reduz o tempo de indução de cristalização do polipropileno, realçando a contribuição da orientação conformacional das cadeias poliméricas na formação dos embriões da cristalização.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar diferentes polímeros e/ou blendas com diferentes birrefringências intrínseca observando sua influência na resolução da técnica óptica.

Analisar o efeito dos comprimentos de onda da radiação utilizada (por exemplo, usando LED's de diferentes cores) no tempo de indução da cristalização. O tamanho mínimo do cristal a ser detectado no início da cristalização depende do comprimento de onda da luz.

Aprimorar o sistema de troca de calor da célula de cisalhamento para obtenção de maiores taxas de resfriamento.

Amplificar imagem obtida por meio de objetiva com maior magnificação e ajuste da célula de cisalhamento reduzindo a distância entre a janela e a objetiva.

Aprofundar os estudos de cristalização induzida por fluxo a altas taxas de cisalhamento em condições isotérmicas e não-isotérmicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, São Paulo: Editora Artliber, 2006.
- [2] M. Farah, "Cristalização Induzida por Fluxo em Polipropileno," PPG-CEM, UFScar, São Carlos, 2000.
- [3] M. Farah, and R. E. Bretas, "Characterization of i-PP shear-induced crystallization layers developed in a slit die," *Journal of applied polymer science*, vol. 91, no. 6, pp. 3528-3541, 2004.
- [4] J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene," *Journal of materials science*, vol. 27, no. 10, pp. 2557-2579, 1992.
- [5] H. Janeschitz-Kriegl, and J. Meißner, *Polymer melt rheology and flow birefringence*: Springer-Verlag Berlin, 1983.
- [6] G. Eder, and H. Janeschitz-Kriegl, "Theory of shear-induced crystallization of polymer melts," *Colloid and Polymer Science*, vol. 266, no. 12, pp. 1087-1094, 1988.
- [7] G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, and S. Liedauer, "Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions," *Progress in Polymer Science*, vol. 15, no. 4, pp. 629-714, 1990.
- [8] Q. Liu, X. Sun, H. Li *et al.*, "Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 54, no. 17, pp. 4404-4421, 2013.
- [9] Z. Ding, and J. E. Spruiell, "A method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates," *ANTEC*, pp. 1485-1490, 1994.
- [10] Z. Ding, and J. E. Spruiell, "An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, no. 16, pp. 2783-2804, 1996.
- [11] C. Zhang, H. Hu, D. Wang *et al.*, "In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8157-8161, 2005.

- [12] C. Zhang, H. Hu, X. Wang *et al.*, "Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate," *Polymer*, vol. 48, no. 4, pp. 1105-1115, 2007.
- [13] Q. Liu, X. Sun, H. Li *et al.*, "Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene," *Polymer*, pp. DOI 10.1016/j.polymer.2013.04.066, 2013.
- [14] M. M. Favaro, "Monitoramento da cristalização de resinas de polipropileno durante a moldagem por injeção," Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2005.
- [15] A. d. A. Lucas, "Cinética de cristalização de blendas de polipropilenos com um cristal de líquido polimérico," Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 1998.
- [16] A. L. Marinelli, "Monitoramento óptico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da nanoperiodicidade estrutural de poliésteres," Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2003.
- [17] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*: Wiley. com, 2005.
- [18] W. Hu, and T. Cai, "Regime transitions of polymer crystal growth rates: molecular simulations and interpretation beyond Lauritzen-Hoffman model," *Macromolecules*, vol. 41, no. 6, pp. 2049-2061, 2008.
- [19] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama *et al.*, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions," *Journal of applied polymer science*, vol. 16, no. 5, pp. 1077-1091, 1972.
- [20] A. Hammami, J. E. Spruiell, and A. K. Mehrotra, "Quiescent nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylenes," *Polymer Engineering & Science*, vol. 35, no. 10, pp. 797-804, 1995.
- [21] F. Moretti, "Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno durante a moldagem por injeção," Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2009.
- [22] K. Palluch, and A. Isayev, "Stress-Induced Crystallization." pp. 3718-3722, 2000.
- [23] J. Guo, and K. A. Narh, "A model and parameter formulation of stress-induced crystallization kinetics of polymers." pp. 1765-1769.

- [24] S. TWG, *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [25] S. Manrich, *Processamento de Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2005.
- [26] A. J. Ryan, J. L. Stanford, W. Bras *et al.*, "A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 38, no. 4, pp. 759-768, 1997.
- [27] H. Keith, and F. Padden, "A phenomenological theory of spherulitic crystallization," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 8, pp. 2409-2421, 1963.
- [28] K. Soares, "Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão," PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2010.
- [29] E. Hecht, "Óptica, Fundação Calouste Gulbenkian," Lisboa, 2012.
- [30] D. Dupuis, Y. Layec, C. Wolff *et al.*, "Optical Properties of Polymers," *Ed.: GH Meeten, Elsevier Appl. Sci. Publ. New York*, 1986.
- [31] W. J. Patzelt, "Polarized light microscopy," *Wetzlar, Germany: Ernst Leitz*, 1974.
- [32] J. L. S. Wales, *The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts*: Delft University Press Delft, 1976.
- [33] C. Chai, J. Creissel, and H. Randrianantoandro, "Flow-induced birefringence of linear and long chain-branched metallocene polyethylene melts subject to steady start-up flow," *Polymer*, vol. 40, no. 15, pp. 4431-4436, 1999.
- [34] P. Supaphol, and J. E. Spruiell, "Nonisothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy," *Journal of Polymer Science-B-Polymer Physics Edition*, vol. 36, no. 4, pp. 681-692, 1998.
- [35] P. Supaphol, and J. E. Spruiell, "Nonisothermal bulk crystallization of high-density polyethylene via a modified depolarized light microscopy technique: Further analysis," *Journal of applied polymer science*, vol. 86, no. 4, pp. 1009-1022, 2002.

- [36] C. L. Thomas, and A. J. Bur, "Optical monitoring of polypropylene injection molding," *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, no. 7, pp. 1291-1302, 1999.
- [37] M. M. Favaro, "Cinética e Monitoramento ótico da cristalização e caracterização estrutural de nanocompósitos durante a moldagem por injeção.," Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2009.
- [38] M. Farah, "Monitoramento "in-situ" da cristalização de blendas poliméricas durante a moldagem por injeção e sua correlação com as suas nanoestruturas," 2004.
- [39] F. Moretti, M. M. Favaro, M. C. Branciforti *et al.*, "Optical monitoring of the injection molding of intercalated polypropylene nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 50, no. 7, pp. 1326-1339, 2010.
- [40] Braskem, "Grades de Polipropileno para Eletrodomésticos," 2013.
- [41] M. E. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*: Springer Science & Business Media, 2001.
- [42] J. D. Hoffman, and J. J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *J Res Natl Bur Stand A*, vol. 66, no. 1, pp. 13-28, 1962.
- [43] L. S. Instruments, "CSS450 - Optical Rheology Systems," L. S. Instruments, ed.
- [44] M. Hargis, and B. Grady, "Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter: A method to determine avrami parameters without sample thickness effects," *Thermochimica Acta*, vol. 443, no. 2, pp. 147-158, 2006.

APÊNDICE A

Neste apêndice são mostrados os diagramas de bloco do *Labview*.

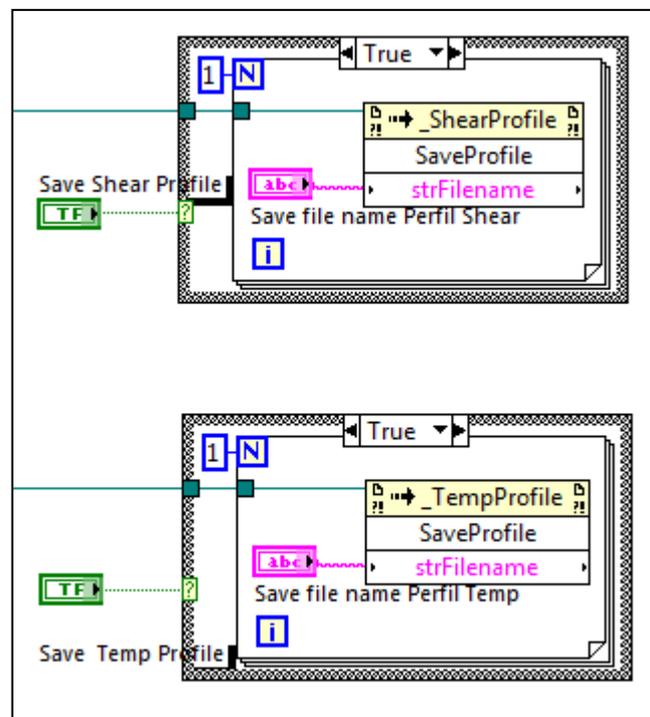
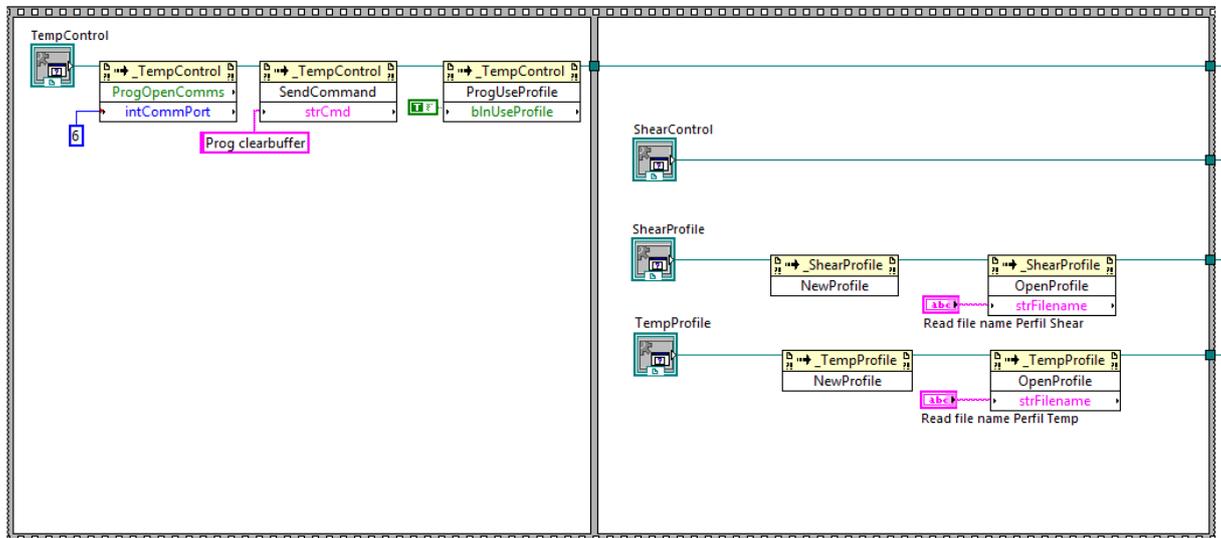


Figura A.1: Diagrama de blocos para controle da placa de cisalhamento Linkam CSS450.

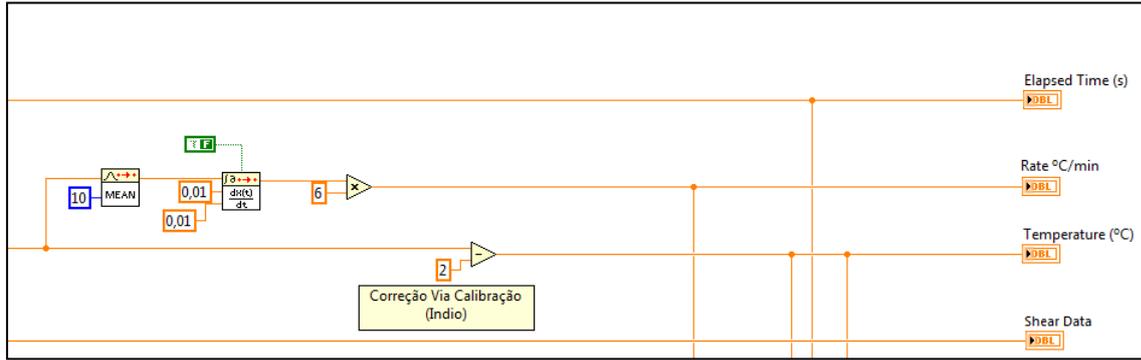


Figura A.2: Diagrama de blocos para obtenção da taxa de aquecimento/resfriamento e correção da temperatura calibrada.

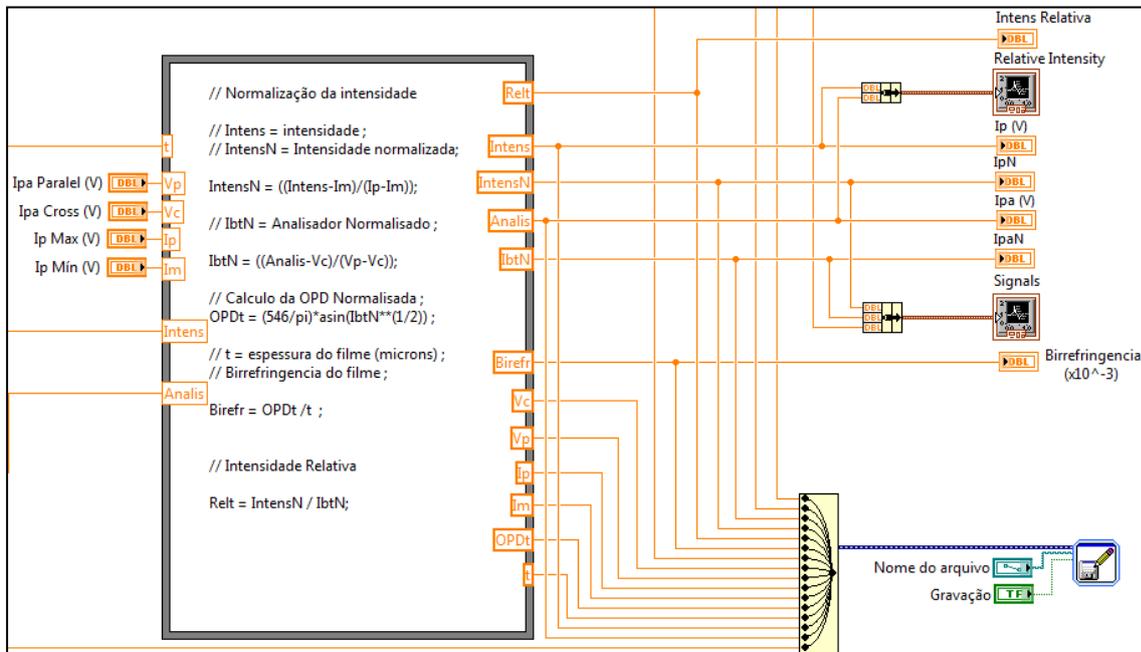


Figura A.3: Diagrama de blocos para conversão dos dados, apresentação em tempo real e gravação em arquivo.

APÊNDICE B

Neste apêndice são mostrados os gráficos obtidos a partir dos ensaios isotérmicos em condições quiescentes realizados.

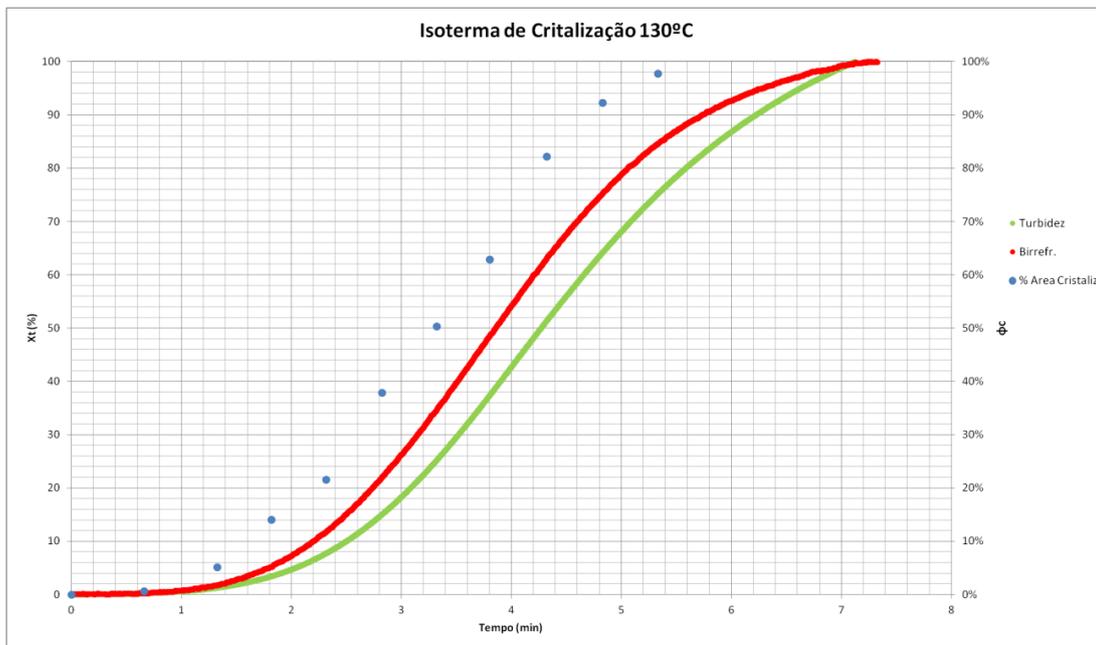


Figura B.1: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 130°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.

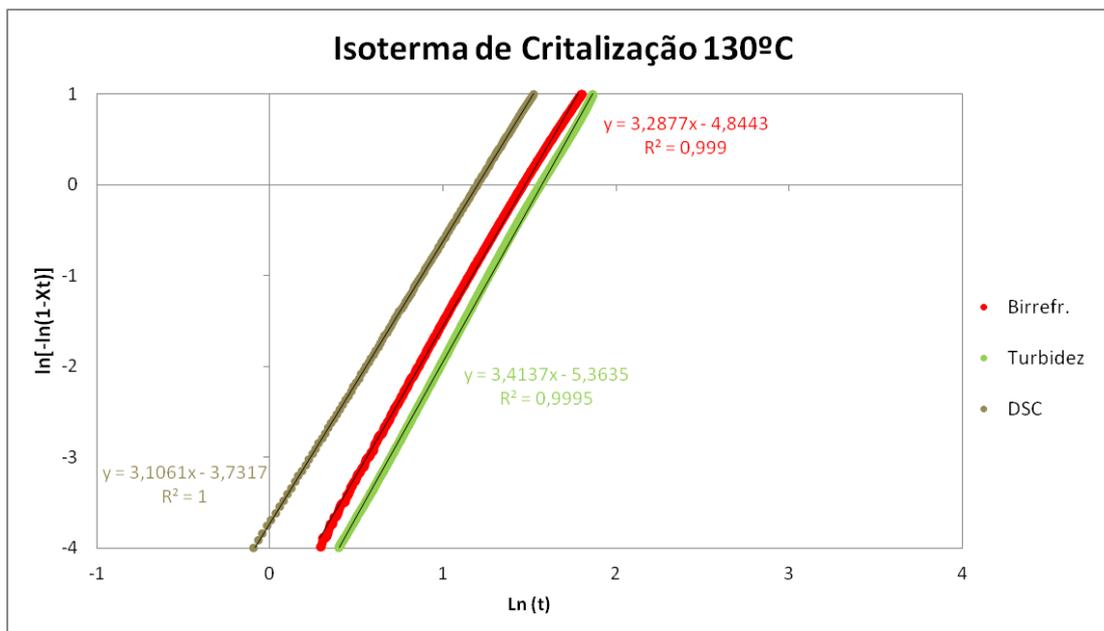


Figura B.2: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 130°C.

Tabela B.1: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 130°C

Avrami Index - MOLP 130°C			
Signal	n	lnk	k
Birefringence	3,2877	-4,8443	0,007873
Turbidity	3,4137	-5,3635	0,004684
DSC	3,1061	-3,7317	0,023952

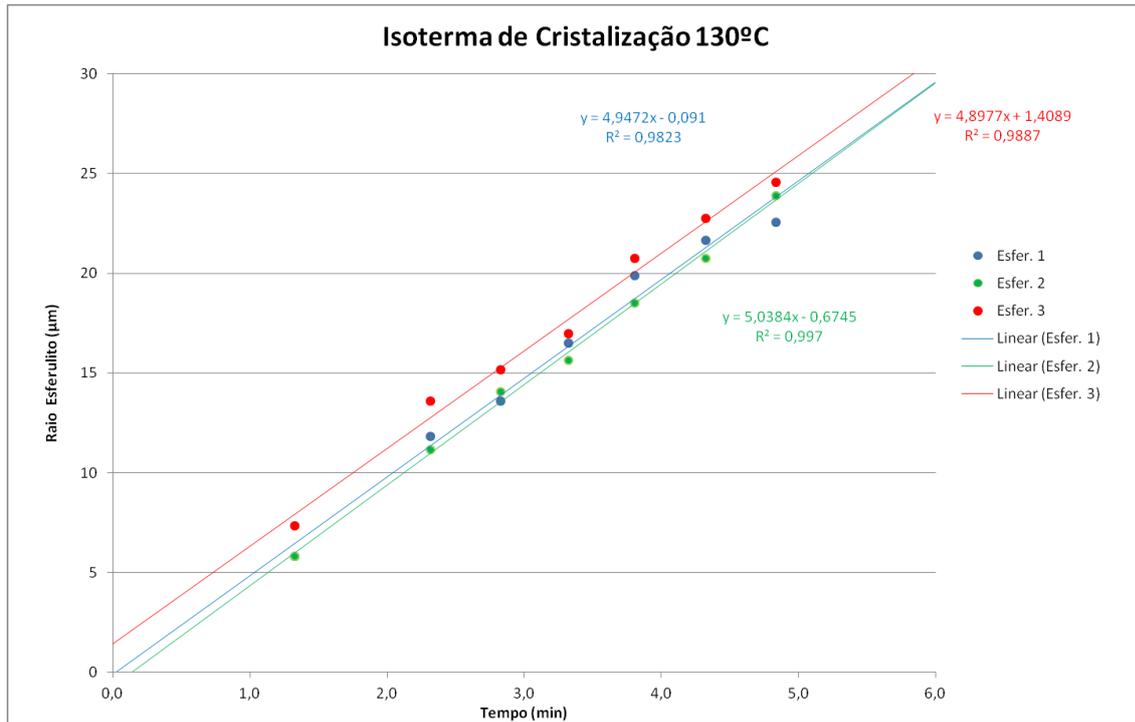


Figura B.3: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 130°C.

Tabela B.2: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 130°C

Spherulite Growth G - ISO 130°C		
	µm/min	µm/s
Spher. 1	4,9474	0,082
Spher. 2	4,8977	0,082
Spher. 3	5,0384	0,084
Average	4,9612	0,083
Std. Dev.	0,0714	0,001

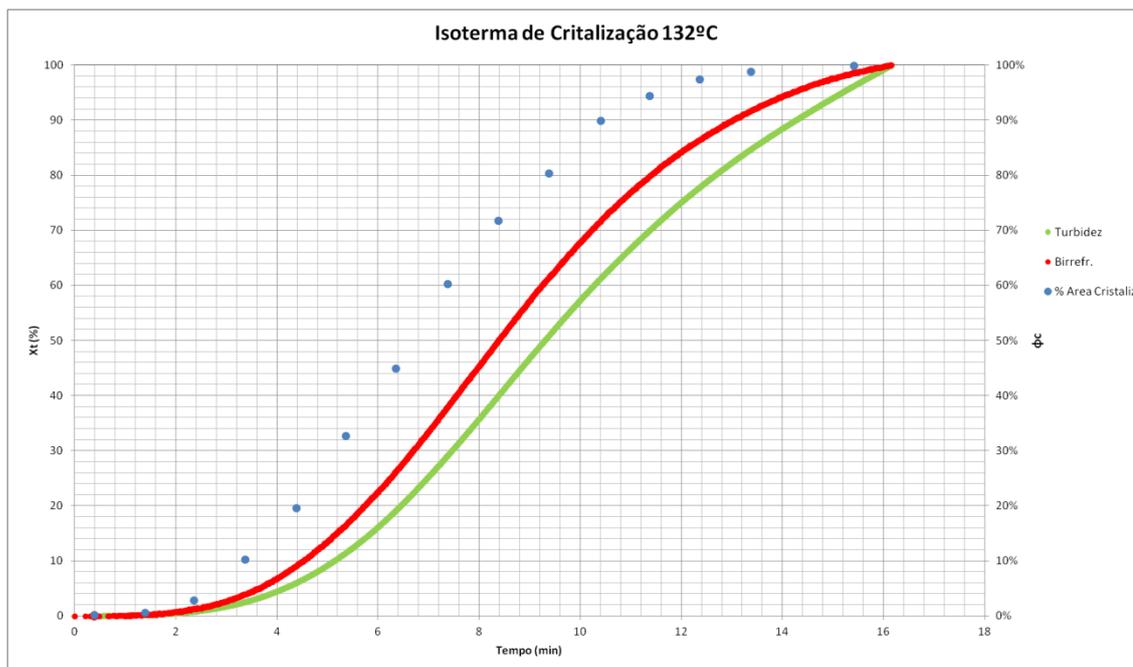


Figura B.4: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 132°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.

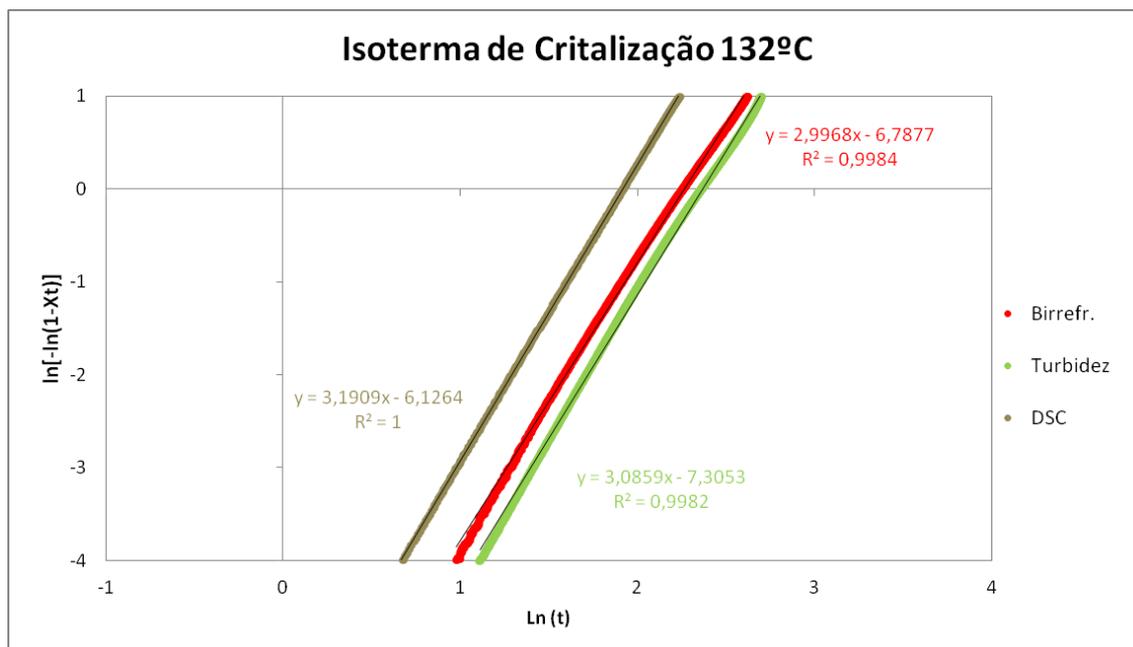


Figura B.5: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 132°C.

Tabela B.3: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 132°C

Avrami Index - MOLP 132°C			
Signal	n	lnk	k
Birefringence	2,9968	-6,7877	0,001128
Turbidity	3,0859	-7,3053	0,000672
DSC	3,1909	-6,1264	0,002184

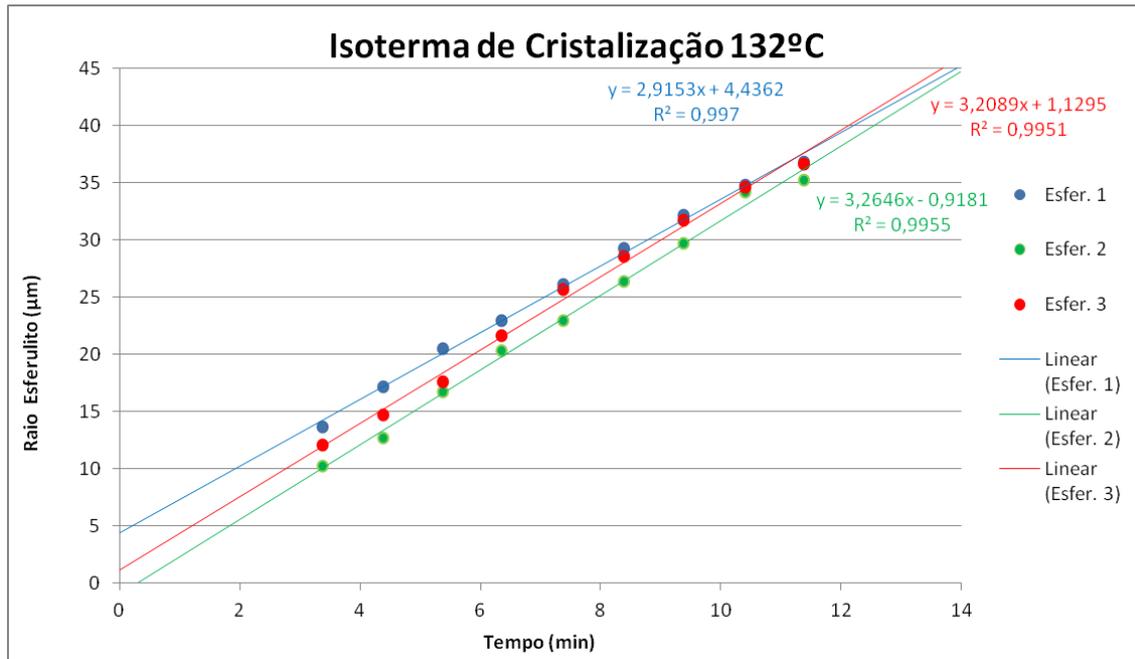


Figura B.6: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 132°C.

Tabela B.4: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 132°C

Spherulite Growth G - ISO 132°C		
	µm/min	µm/s
Spher. 1	2,9153	0,049
Spher. 2	3,2089	0,053
Shher. 3	3,2646	0,054
Average	3,1296	0,052
Std. Desv.	0,1877	0,003

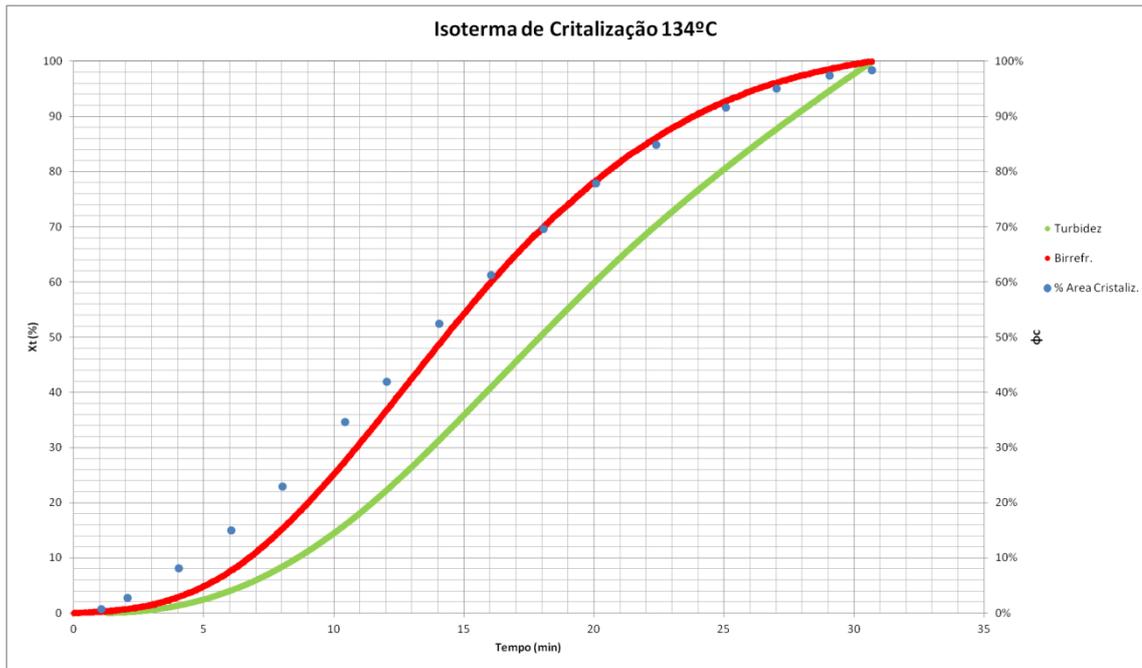


Figura B.7: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 134°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.

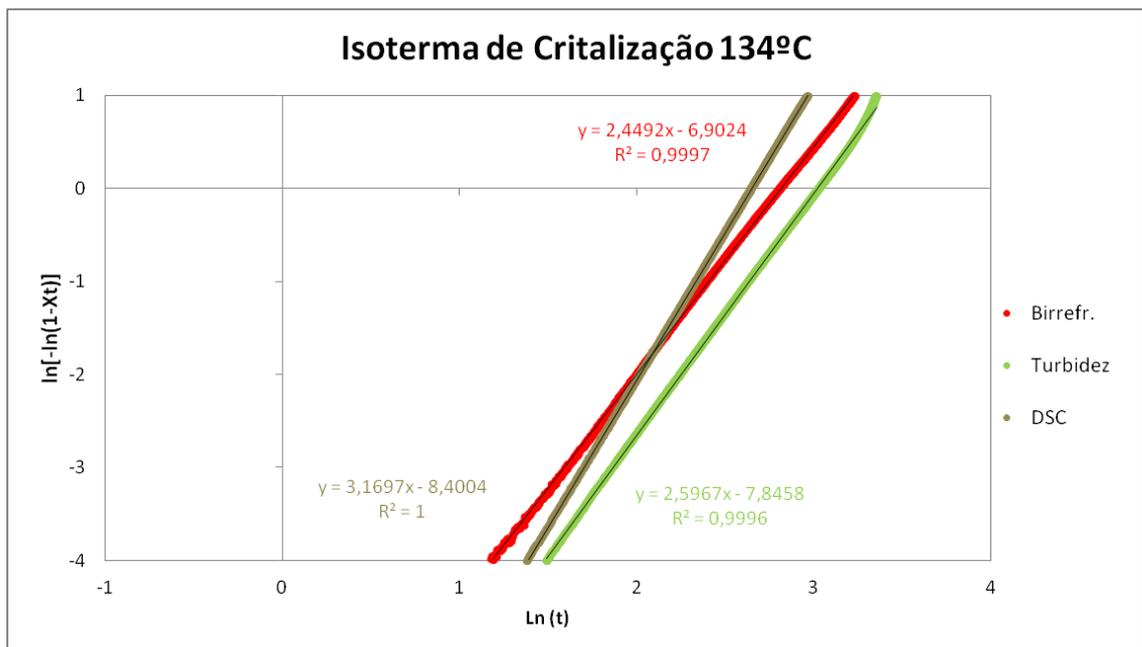


Figura B.8: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 134°C.

Tabela B.5: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 134°C

Avrami Index - MOLP 134°C			
Signal	n	lnk	k
Birefringence	2,4492	-6,9024	0,001005
Turbidity	2,5967	-7,8458	0,000391
DSC	3,1697	-8,4004	0,000225

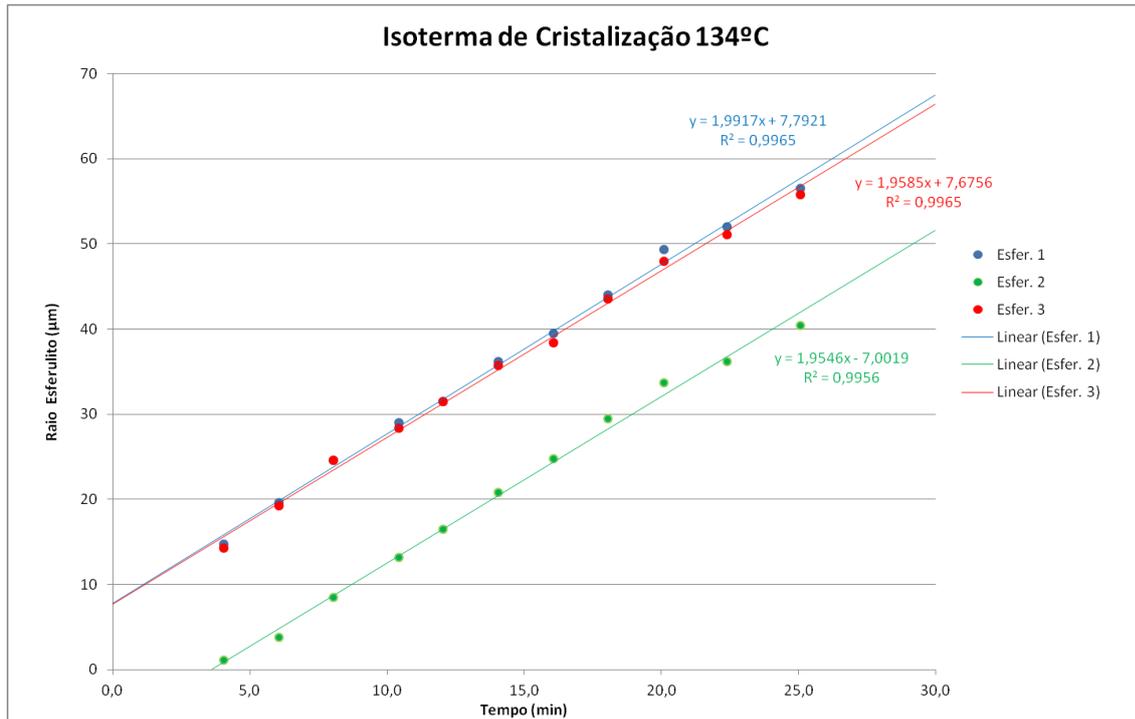


Figura B.9: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 134°C.

Tabela B.6: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 134°C

Spherulite Growth G - ISO 134°C		
	µm/min	µm/s
Spher. 1	1,9917	0,033
Spher. 2	1,9585	0,033
Spher. 3	1,9546	0,033
Average	1,9683	0,033
Std. Desv.	0,0204	0,000

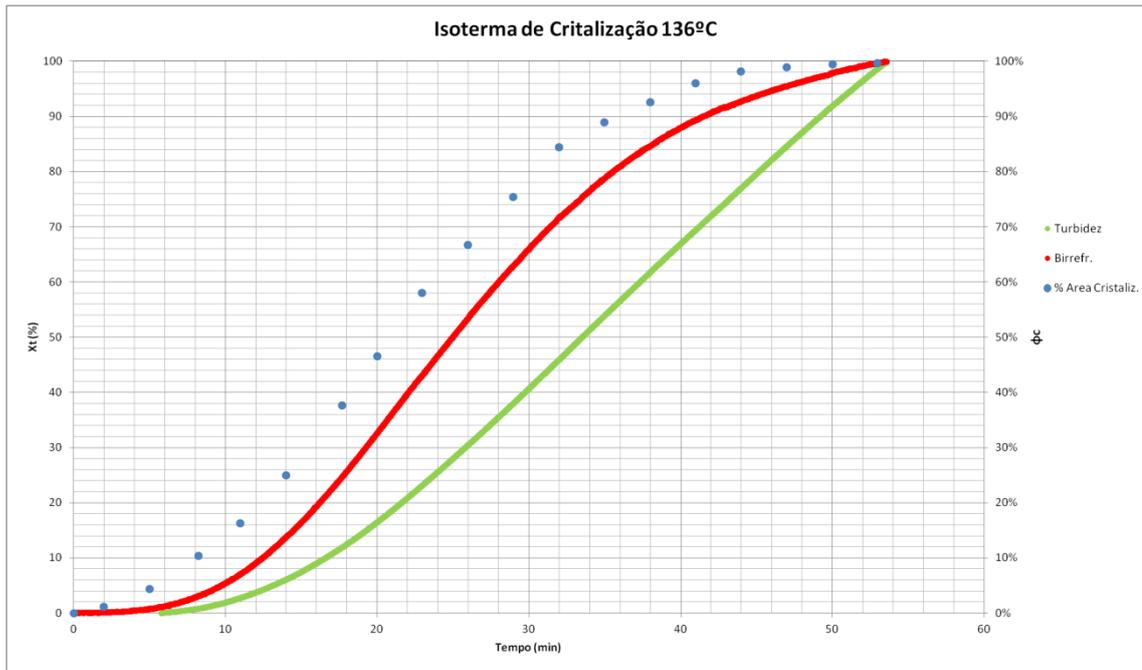


Figura B.10: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 136°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.

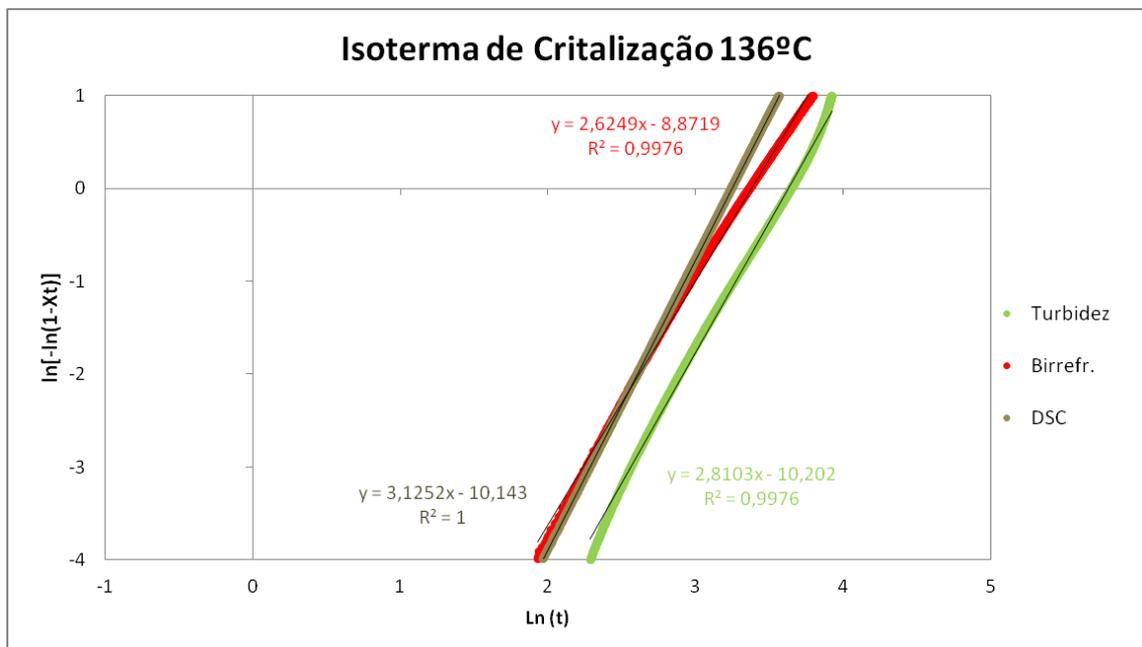


Figura B.11: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 134°C.

Tabela B.7: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 136°C

Avrami Index - MOLP 136°C			
Signal	n	lnk	k
Birefringence	2,6249	-8,8719	0,000140
Turbidity	2,8103	-10,2020	0,000037
DSC	3,1252	-10,1430	0,000039

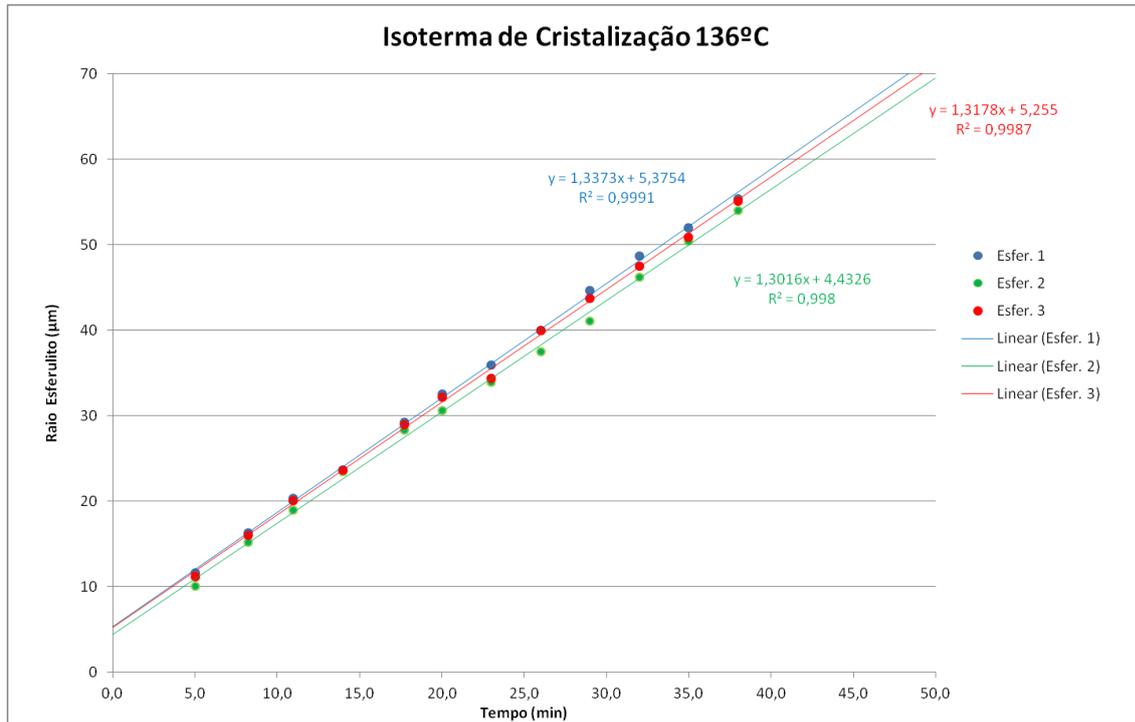


Figura B.12: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 136°C.

Tabela B.8: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 136°C

Spherulite Growth G - ISO 136°C		
	µm/min	µm/s
Spher. 1	1,3373	0,022
Spher. 2	1,3178	0,022
Spher. 3	1,3016	0,022
Average	1,3189	0,022
Std. Dev.	0,0179	0,000

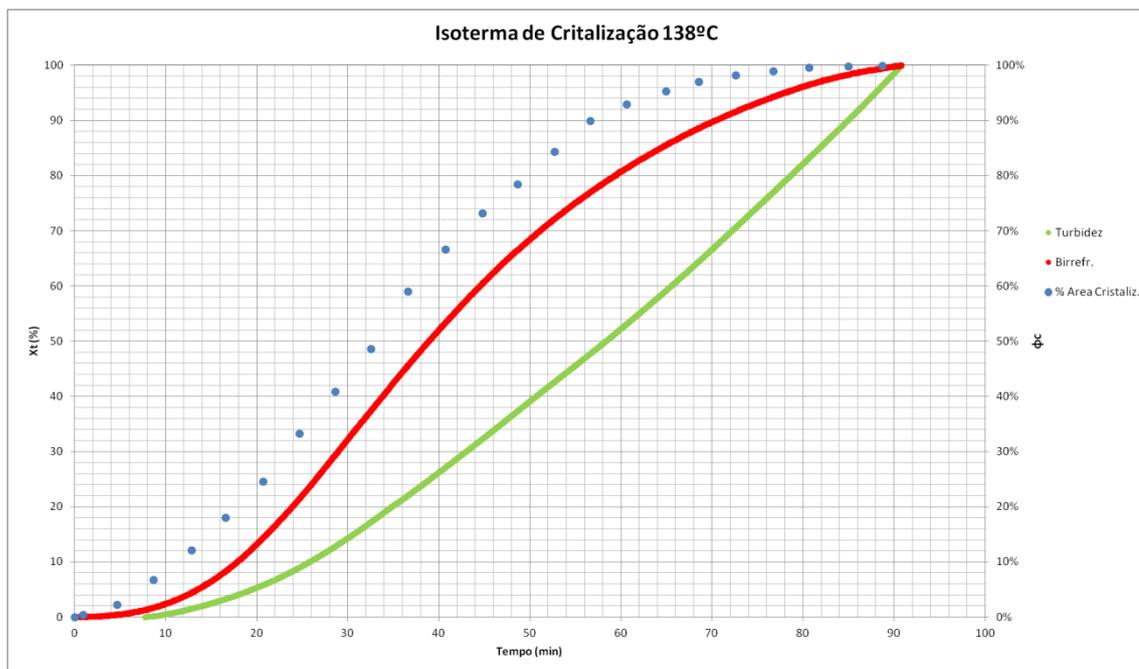


Figura B.13: Curva obtida pelo sistema óptico com obtenção dos sinais de turbidez e birrefringência à 138°C e porcentual de área cristalizada de esferulitos.

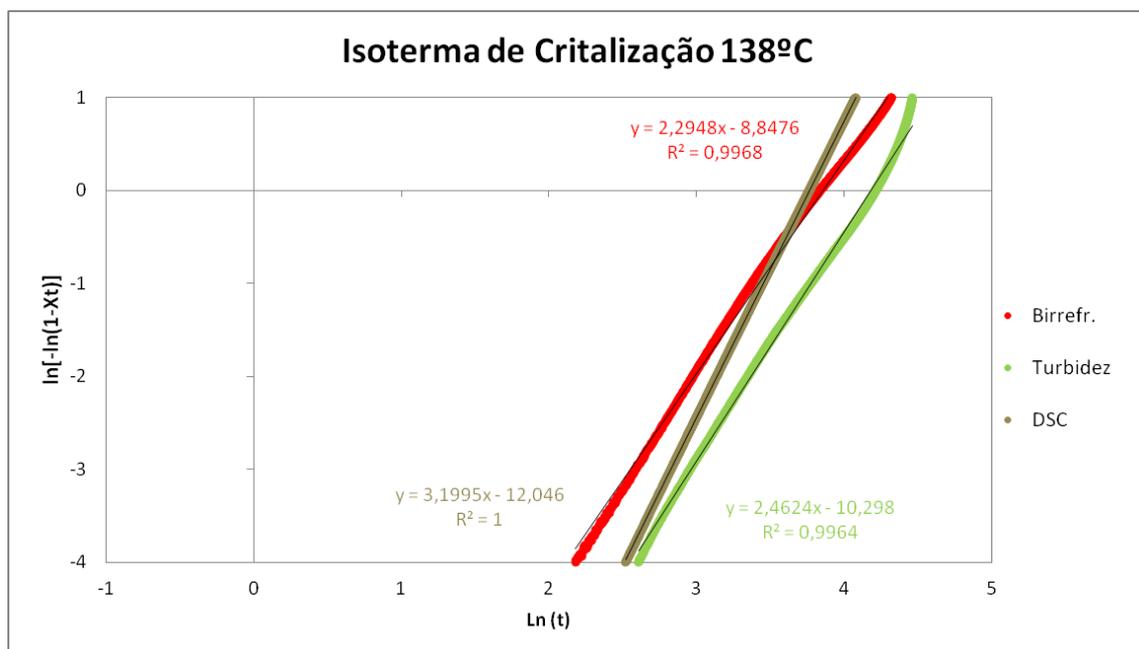


Figura B.14: Curvas de Avrami obtidas no DSC e no MOLP nos sinais de birrefringência e turbidez para isotérmica à 138°C.

Tabela B.9: Dados de Avrami obtidos de Isotérmica à 138°C

Avrami Index - MOLP 138°C			
Signal	n	lnk	k
Birefringence	2,2948	-8,8476	0,000144
Turbidity	2,4857	-10,3960	0,000031
DSC	3,1995	-12,0460	0,000006

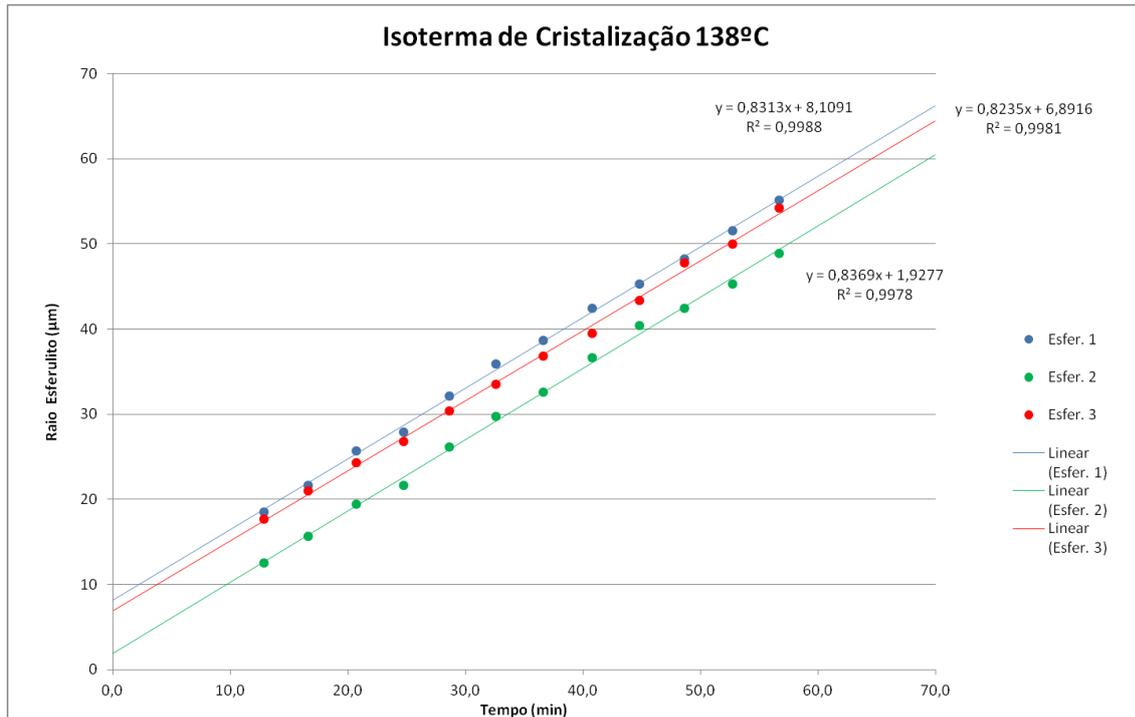


Figura B.15: Medição dos raios de esferulitos para cálculo de G com isotérmica à 138°C.

Tabela B.10: Cálculo do crescimento esferulito G da Isotérmica à 138°C

Spherulite Growth G - ISO 138°C		
	µm/min	µm/s
Spher. 1	0,8313	0,014
Spher. 2	0,8235	0,014
Shher. 3	0,8369	0,014
Average	0,8306	0,014
Std. Desv.	0,0067	0,000

APÊNDICE C

Neste apêndice são demonstrados os gráficos obtidos a partir dos ensaios de cristalização induzida por fluxo.

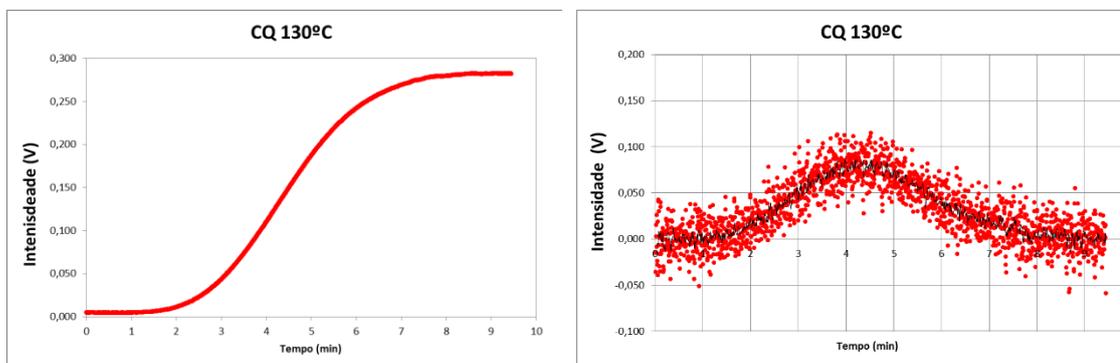


Figura C.1: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C em condições quiescentes.

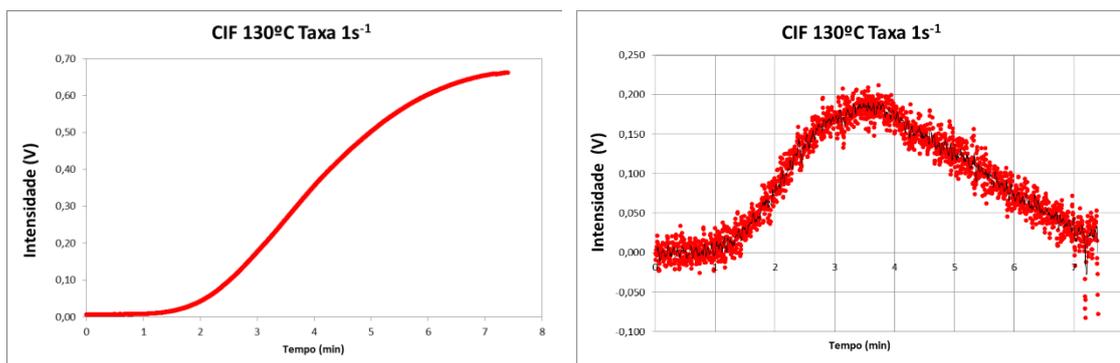


Figura C.2: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de $5s^{-1}$ por 5 s.

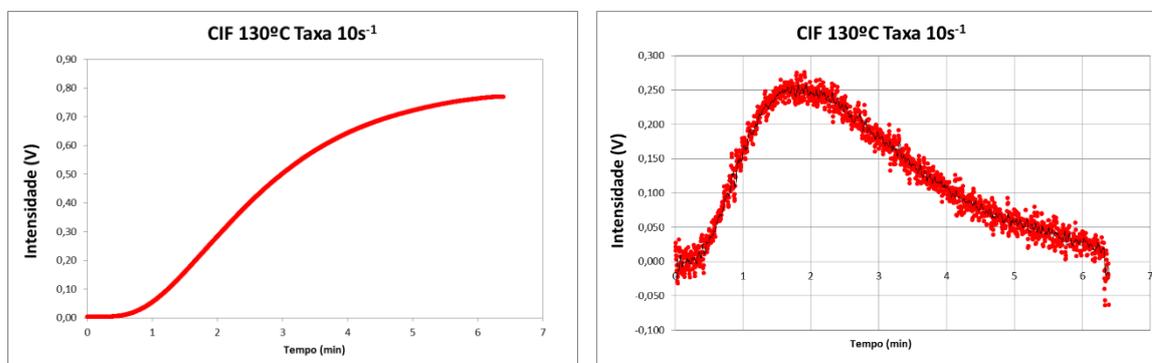


Figura C.3: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de $10s^{-1}$ por 5 s.

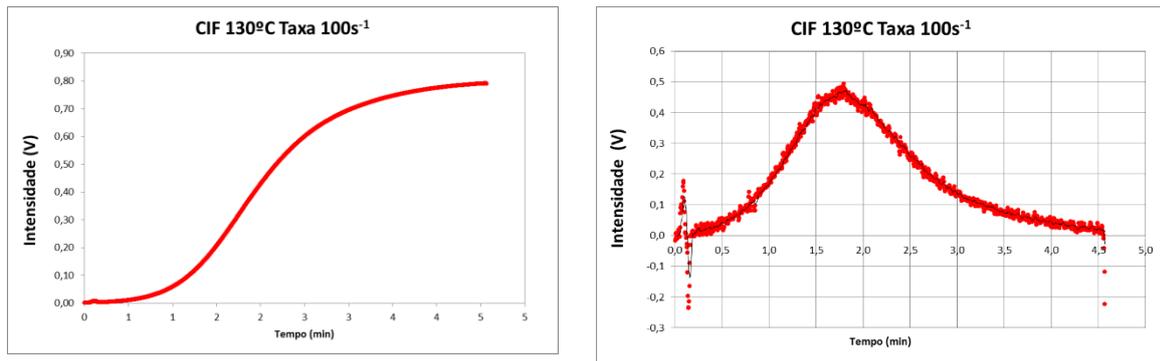


Figura C.4: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 130°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s⁻¹ por 5 s.

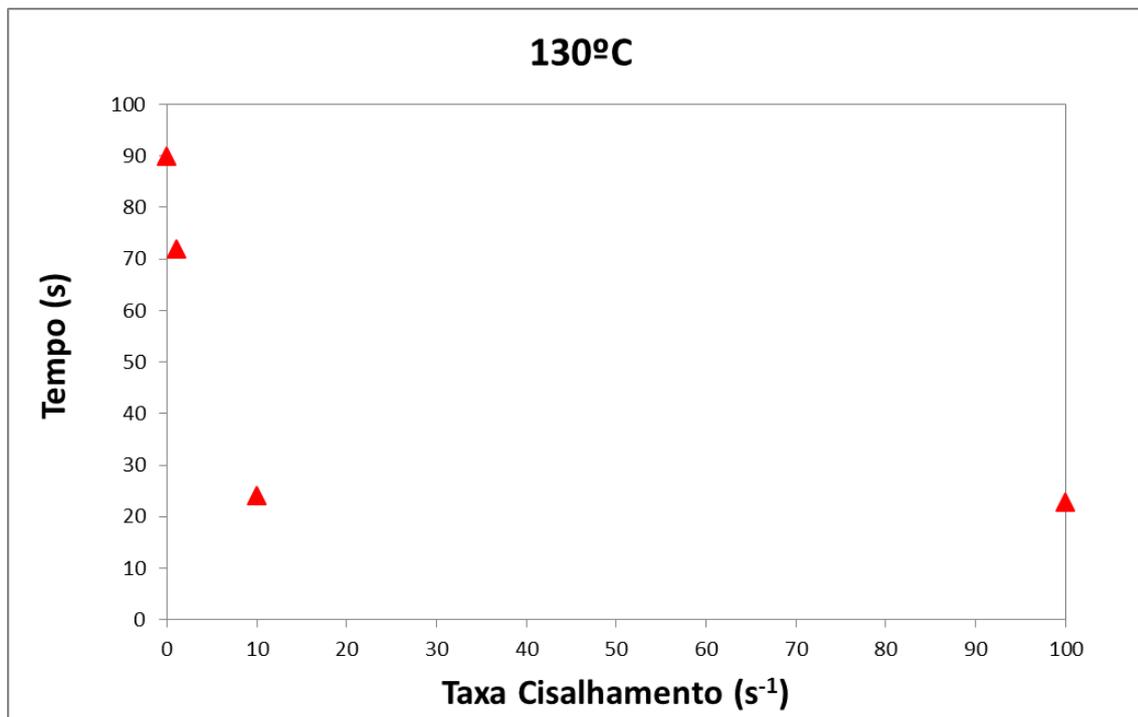


Figura C.5: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 130°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.

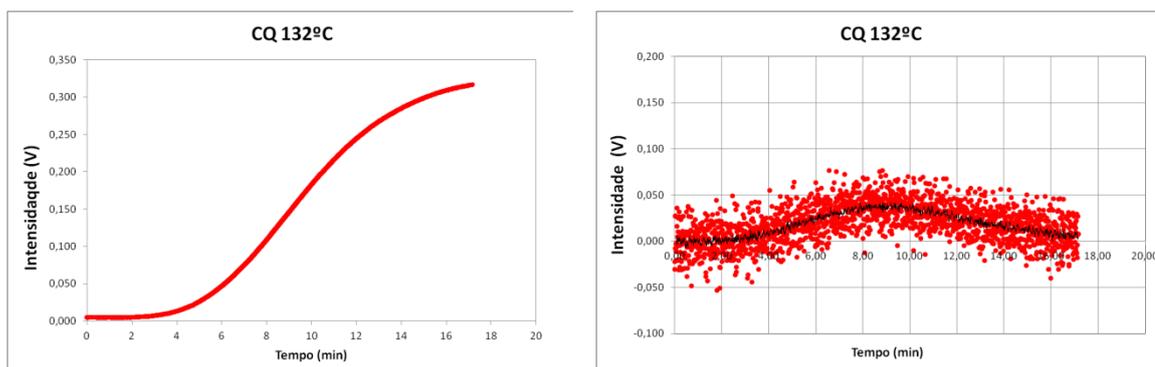


Figura C.6: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C em condições quiescentes.

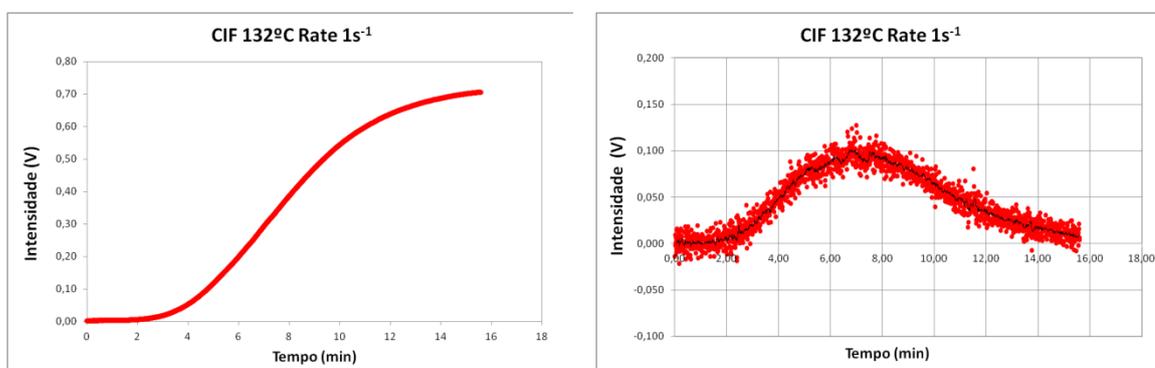


Figura C.7: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s⁻¹ por 5 s.

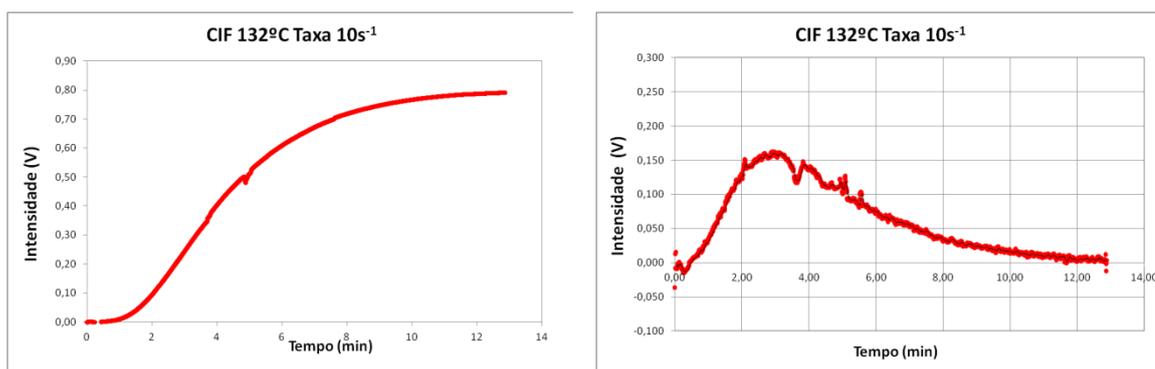


Figura C.8: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s⁻¹ por 5 s.

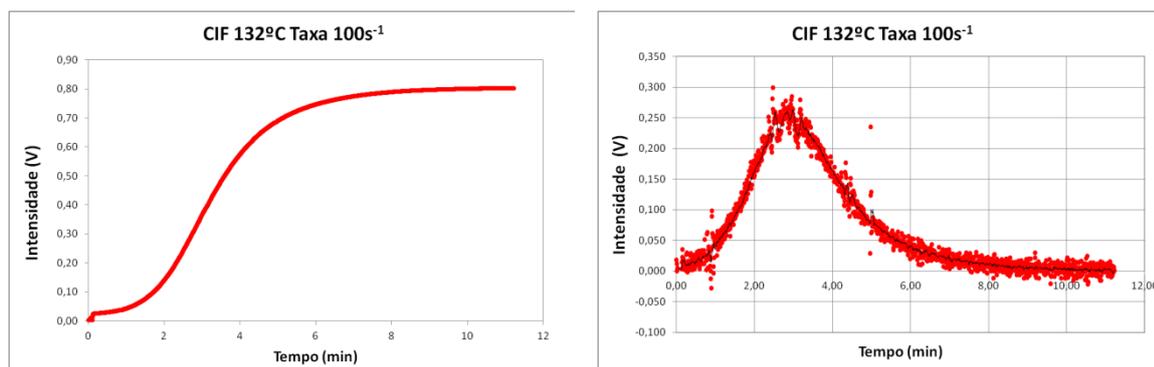


Figura C.9: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 132°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s⁻¹ por 5 s.

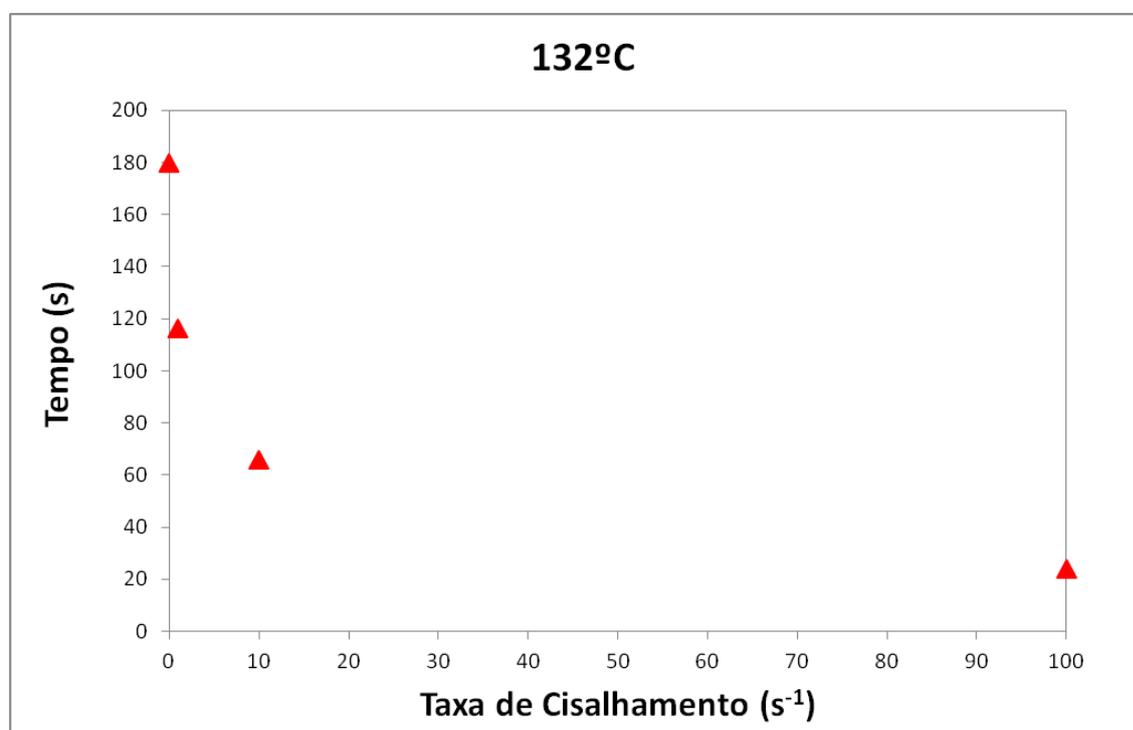


Figura C.10: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 132°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.

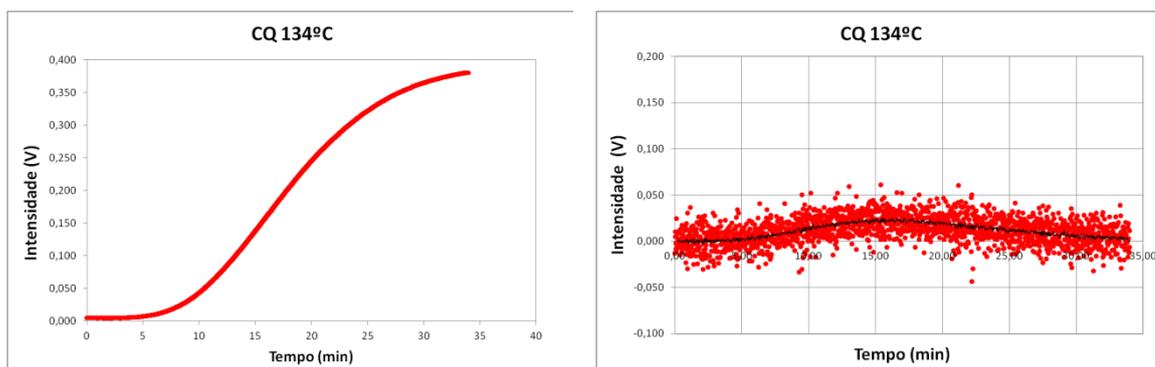


Figura C.11: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C em condições quiescentes.

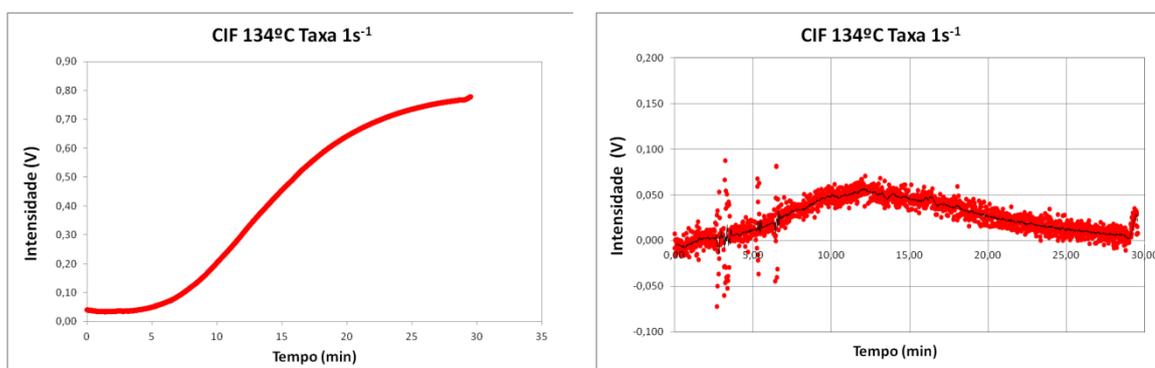


Figura C.12: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s⁻¹ por 5 s.

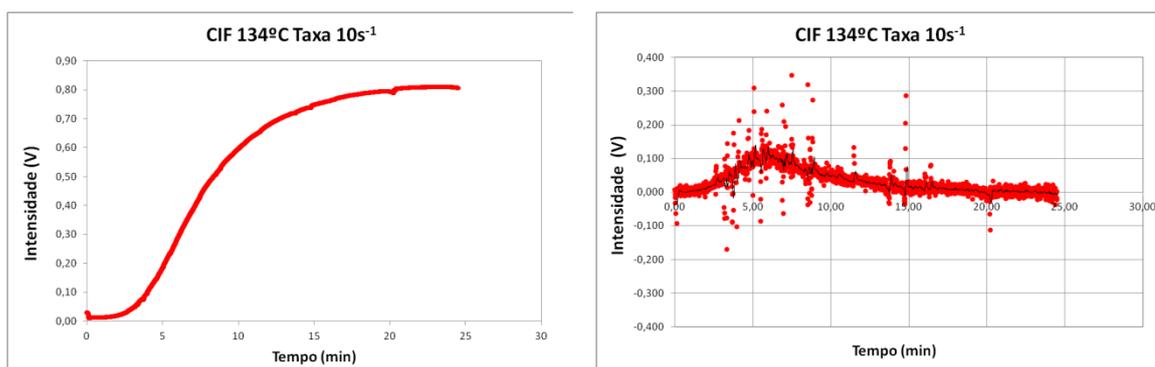


Figura C.13: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s⁻¹ por 5 s.

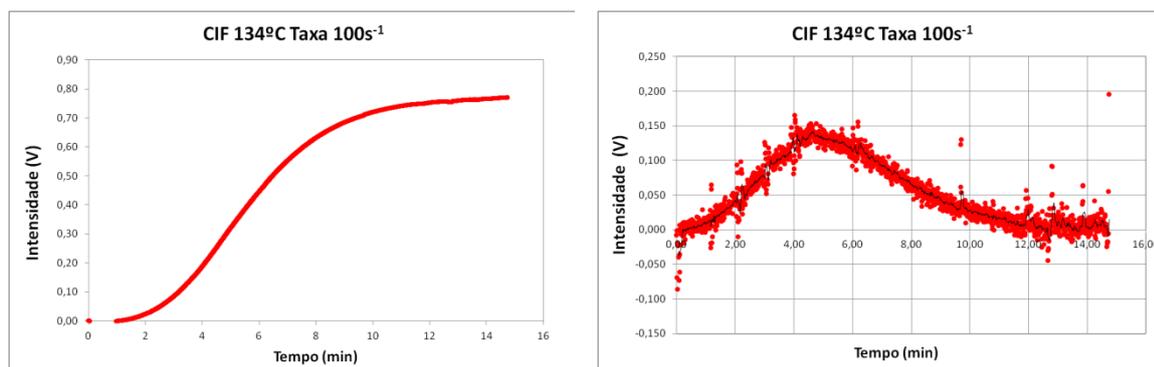


Figura C.14: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 134°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s⁻¹ por 5 s.

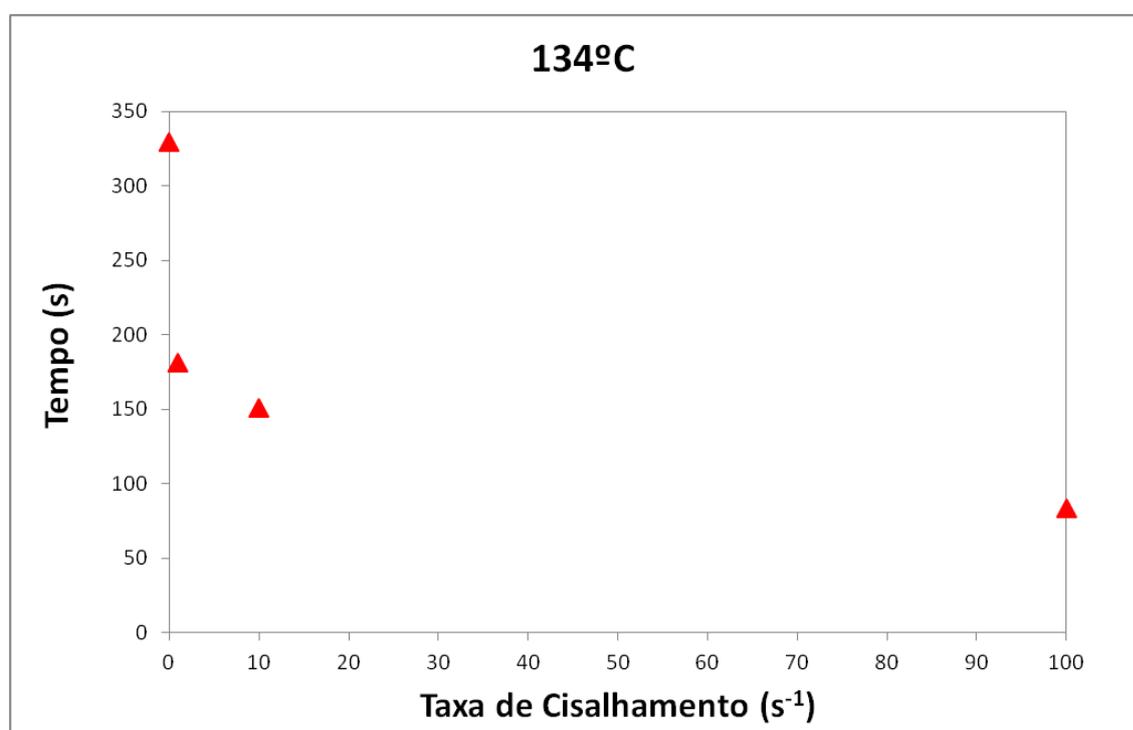


Figura C.15: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 134°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.

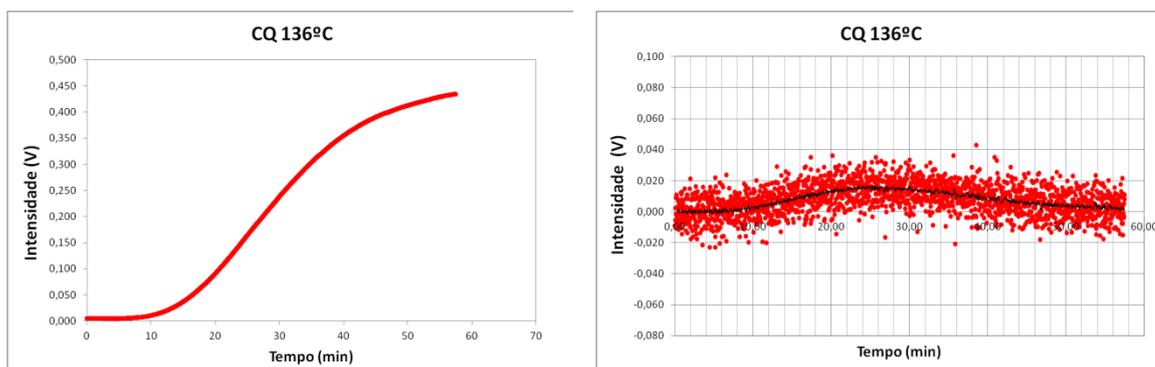


Figura C.16: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C em condições quiescentes.

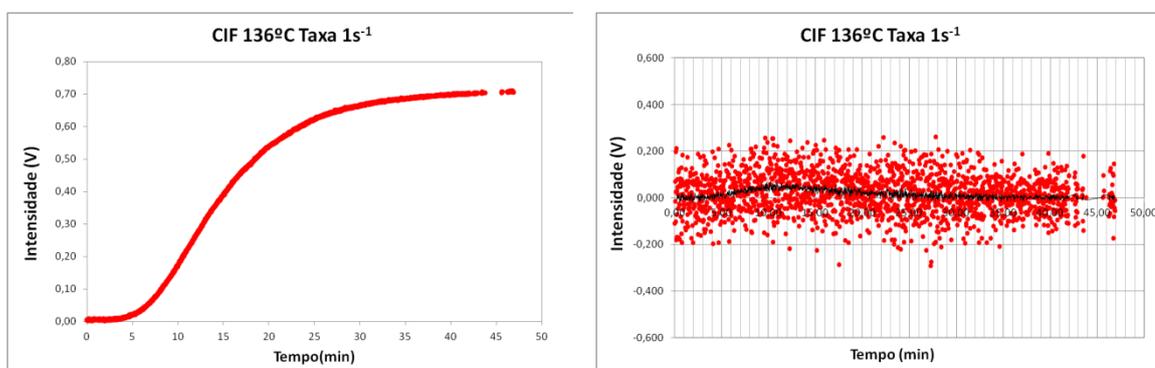


Figura C.17: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s⁻¹ por 5 s.

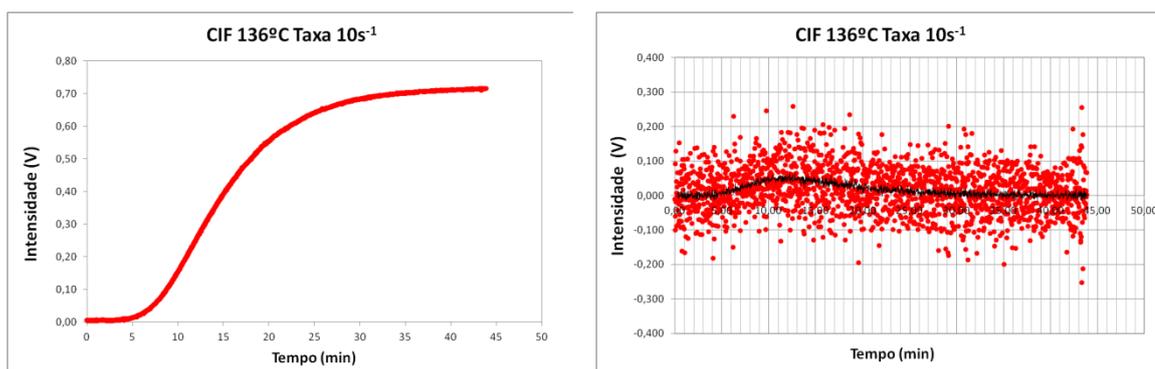


Figura C.18: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s⁻¹ por 5 s.

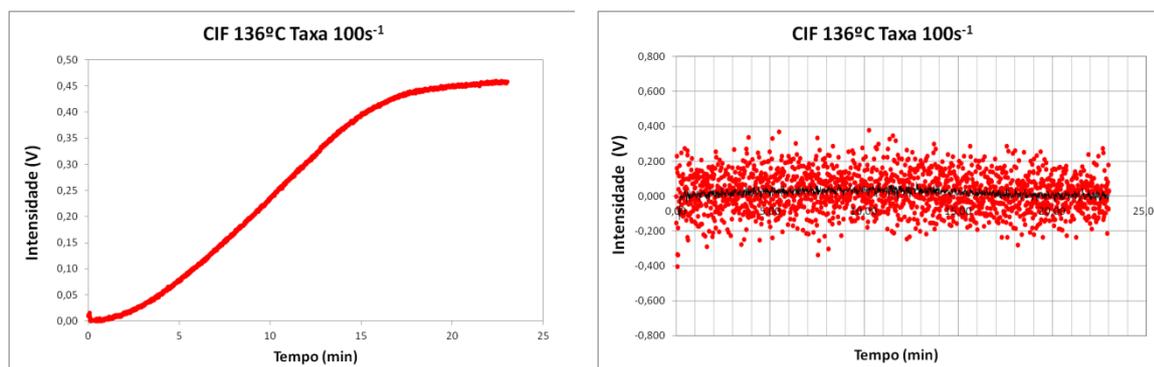


Figura C.19: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 136°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s^{-1} por 5 s.

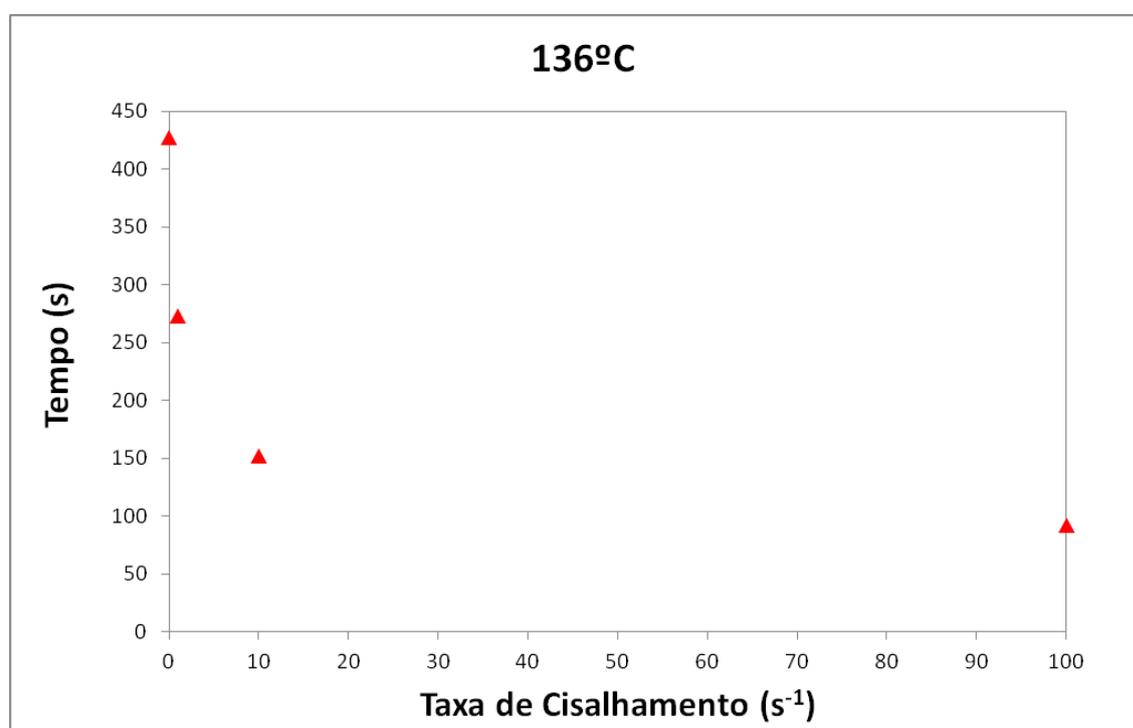


Figura C.20: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 136°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.

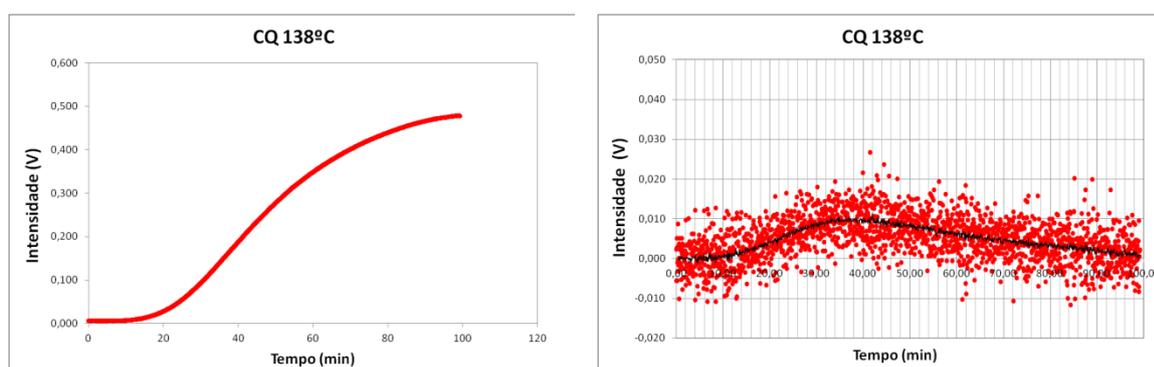


Figura C.21: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C em condições quiescentes.

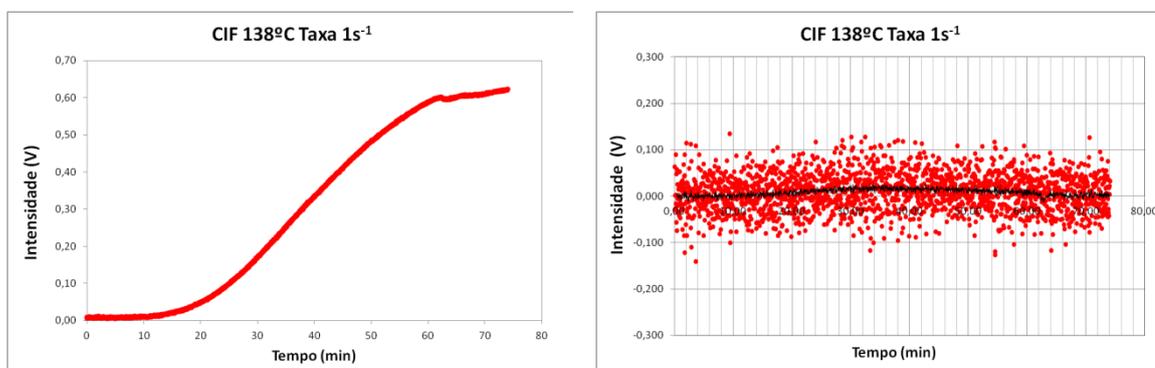


Figura C.22: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 1s⁻¹ por 5 s.

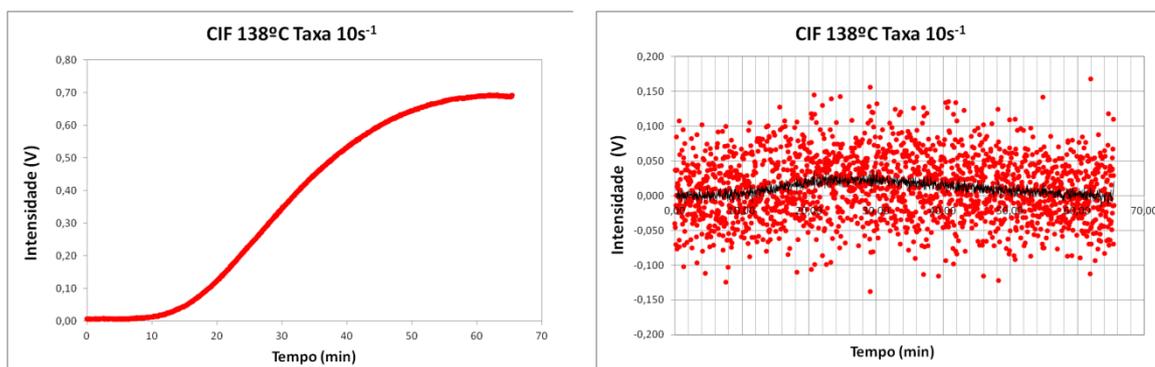


Figura C.23: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 10s⁻¹ por 5 s.

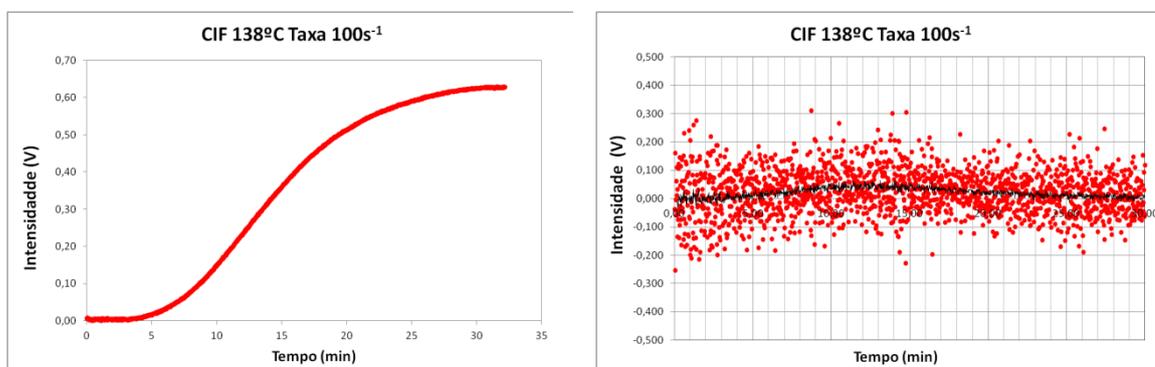


Figura C.24: Curva obtida pelo sistema óptico de birrefringência à 138°C para cristalização induzida por fluxo sob cisalhamento à taxa de 100s⁻¹ por 5 s.

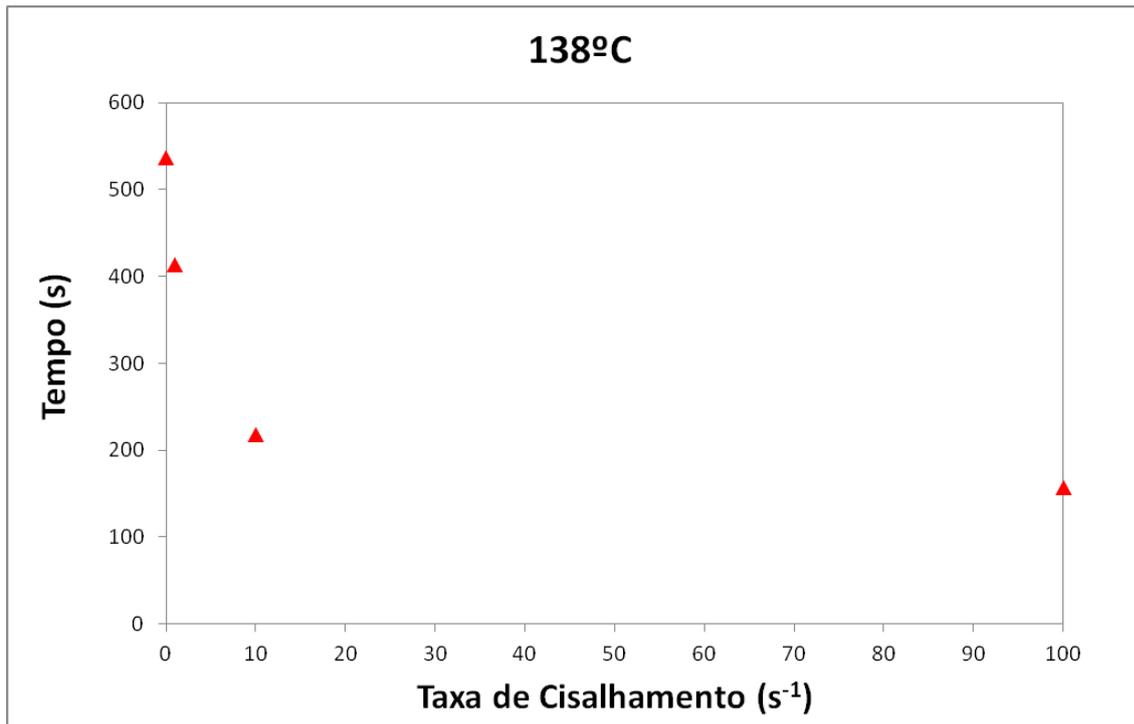


Figura C.25: Curva comparativa dos tempos de indução obtidas à 138°C para cristalização quiescente e cristalização induzida por fluxo à diversas taxas.