

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

CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA QUANTITATIVA DE FIBRAS DE  
POLIÉSTER E SEUS COMPÓSITOS COM POLIETILENO

Luciana Assumpção Bicalho

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**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA QUANTITATIVA DE FIBRAS DE**  
**POLIÉSTER E SEUS COMPÓSITOS COM POLIETILENO**

Luciana Assumpção Bicalho

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Co-orientador: Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B583c Bicalho, Luciana Assumpção  
Caracterização termo-óptica quantitativa de fibras de poliéster e seus compósitos com polietileno / Luciana Assumpção Bicalho. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
70 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Fibras de politereftalato de etileno. 2. Birrefringência. 3. Monitoramento óptico. 4. Turbidez. 5. Microscópio óptico de luz polarizada. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa dissertação aos meus pais, Ana Lucia e Izauro e aos meus irmãos, pelo constante incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Química Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO 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 da candidata Luciana Assumpção Bicalho, realizada em 03/08/2015:

---

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
UFSCar

---

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior pela orientação, amizade e troca de experiências no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Dr. Jorge Manoel Jardim da Silva pela co-orientação, amizade e presença constante;

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;

Ao Geraldo, Marcelo, Fernando e a todos da secretaria do PPG-CEM pelo apoio administrativo;

À Capes pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos;

Aos técnicos do NRPP Lourival, Fernando e Osvaldinho pelo auxílio.

Ao técnico e amigo Osvaldo Correa pela ajuda na resolução rápida dos problemas.

Ao Dr. e amigo Adillys Marcelo pela ajuda constante, paciência, ensinamentos transmitidos e o companheirismo em todas as horas.

Aos amigos e companheiros Thiago Manha, Luís Balista, Gabriel Uehara e Laís Calixto que compartilharam as alegrias e dificuldades deste projeto e pelas risadas durante todo esse tempo.

Aos amigos Tamiris Garcia, Talita Teixeira e Lucas Uchoa, que mesmo com a distância se fizeram presentes.

Às empresas UNIFI, ECOFABRIL e DOW Brasil pela doação dos polímeros.





## RESUMO

Utilizou-se um sistema de caracterização qualitativa e quantitativa em tempo real do comportamento termo-óptico de fibras poliméricas de polietileno tereftalato (PET) e seus compósitos com polietileno desenvolvido pelo grupo de pesquisa. Ele permite caracterizar suas principais transições térmicas ( $T_g$ , cristalização a frio,  $T_m$  e  $T_c$ ) e particularmente a birrefringência, que é fortemente dependente do nível de orientação molecular e da temperatura. O dispositivo termo-óptico foi acoplado a um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente (Linkam). Esse consiste em um módulo com dois fotodetectores a ser instalado na fenda usada para a inserção do analisador, sendo assim posicionado no caminho óptico do microscópio. Isto permite quantificar a intensidade de luz transmitida, i.e. turbidez e a intensidade de luz transmitida com polarização cruzada, i.e. diferença de caminho óptico OPD e por conseguinte a birrefringência das fibras e de seus compósitos. Tal metodologia permite a captação simultânea dos sinais ópticos e das imagens das amostras durante o aquecimento, passando pelas suas transições térmicas. Todo o sistema é controlado por um programa computacional, especialmente desenvolvido em plataforma LabView8.6, permitindo a gravação simultânea das imagens e dos sinais ópticos. A turbidez se mostrou sensível para a caracterização das temperaturas de fusão. Através da análise simultânea da intensidade de luz transmitida com polarização cruzada das fibras de PET e sua cor comparada à Carta de Cores de Michel-Lévy permitiu a caracterização quantitativa do nível de estiramento molecular das fibras de PET e sua orientação macroscópica nos compósitos. Como técnica padrão utilizou-se a Calorimetria Exploratória Diferencial, que mostrou haver uma boa correlação entre os resultados observados pelas duas técnicas.



## **QUANTITATIVE THERMO-OPTICAL CHARACTERIZATION OF POLYESTER FIBER AND COMPOSITE WITH POLYETHYLENE**

### **ABSTRACT**

The work herein aims at investigating the thermo-optical behavior of polyethylene terephthalate and its composites with polyethylene, in real time, by means of an optical module recently developed in our research group. Polyethylene terephthalate was the material of choice because of its various thermal transitions and optical properties. Multilayered films comprising fibers of polyethylene terephthalate sandwiched with polyethylene films were prepared to study the influence of a matrix on the fibers thermo-optical responses. This was investigated by coupling a hot-stage onto a stand-up optical microscopy and placing the optical module into the analyzer slot. The module encompasses adjacent photocells with/without analyzer to read both turbidity (resulting from scattered light) and depolarized light intensity due to crystallites. In order to handling the signal a software was developed in LabView 8.6 platform from National Instruments for data collection, real-time calculation, screen presentation and data saving. In addition, all parameters set on the CSS 450 can be controlled via software. Finally, a digital camera was coupled on the top of the microscope (ocular tube) to allow for both image capturing and video recording. The structural changes arising from the thermal protocol were assessed following the elicited responses present at the depolarized light intensity and turbidity. Both optical phenomena were sensitive to polymer thermal transitions such as glass transition and melting temperature. The photocell with analyzer is able to collect the thermal transitions and the cold crystallization typical of polyethylene terephthalate resin. The introduction of the optical path difference, an alternative way of displaying the optical data as function temperature, makes easier the understanding of molecule mobility, cold crystallization and melting. The narrow relation existent between the optical behavior and that obtained from the differential scanning calorimetry measurements leaded to the validation of the thermo-optical method, which has

the advantage to provide additional information on the fiber orientation and stretching.

## PUBLICAÇÕES

BICALHO, L. A.; SANTOS, A. M. C.; RAVAZZI, C.; SILVA, J. M. J.; CANEVAROLO, S. V. Monitoramento em tempo real do comportamento termo-óptico de fibras de polietileno tereftalato. In: 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS. Anais 21° CBECIMAT, Cuiabá- MT. Novembro, 2014.

BICALHO, L. A.; SILVA, J. M. J.; CANEVAROLO, S. V. Quantificação do comportamento óptico de fibras poliméricas através de microscopia de luz polarizada. In: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Anais 13° CBPOL, Natal-RN. Outubro, 2015.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Luz polarizada.....	5
2.2 Interação luz com a matéria.....	8
2.3 Refração da luz.....	9
2.4 Birrefringência.....	10
2.4.1 Tipos de birrefringência.....	17
2.5 Turbidez.....	20
2.6 Fibras de poliéster.....	21
2.7 Microscopia óptica de luz polarizada.....	22
2.8 Calorimetria exploratória diferencial.....	25
2.9 Medidas em tempo real.....	26
3 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais utilizados.....	33

4.2	Métodos utilizados .....	33
4.3	Caracterização térmica por DSC .....	37
4.4	Sistema de quantificação do comportamento óptico.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
5.1	Caracterização do comportamento térmico e termo-óptico das fibras.	45
5.2	Caracterização do comportamento térmico e termo-óptico dos compósitos .....	54
5.3	Caracterização por turbidez.....	60
6	CONCLUSÕES .....	63
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	65
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67



**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Intensidades máximas e mínimas para valores de diferença de caminho óptico.....	16
Tabela 2 – Características físicas das fibras de polietileno tereftalato.....	43



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes[4].	5
Figura 2.2 Polarização da luz [4].	6
Figura 2.3 Luz polarizada incidindo em um polarizador, e a decomposição das suas componentes do campo elétrico [4].	7
Figura 2.4 Luz incidindo em polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos (a) ângulo de $0^{\circ}$ (b) ângulo de $90^{\circ}$ .	8
Figura 2.5 Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água[4].	9
Figura 2.6 Interação da luz em um meio birrefringente.	11
Figura 2.7 Interação da luz em um sistema composto por um polarizador e um analisador cruzados e um meio birrefringente [12].	12
Figura 2.8 Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca [].	14
Figura 2.9 Ângulo $\theta$ formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo de transmissão do polarizador e do analisador.	15
Figura 2.10 Intensidade de luz transmitida normalizada em função da Diferença de Caminho Óptico sobreposta à Carta de cores de Michel-Levy.	17
Figura 2.11: Representação do efeito de turbidez em polímeros [17].	21
Figura 2.12 Microscopia óptica de fibra de polietileno tereftalato [22].	23
Figura 2.13 Imagens das secções transversais de fibras. (a) poliamida redonda, (b) poliácrlonitrila de forma irregular, (c) forma de três glóbulos do Orlon e (d) Orlon em forma de osso [22].	24
Figura 2.14 Fibra de PET observada sob luz polarizada posicionada a $45^{\circ}$ com relação ao par polarizador analisador dispostos entre si perpendicularmente[22].	25
Figura 2.15 Representação os dois tipos de arranjos de sensores de DSC (a) DSC com compensação de potência e (b) DSC com fluxo de calor.	26
Figura 4.1 Fieira desenvolvida para alinhar as fibras (a) fibras possisionadas alinhadas (b) fieira formando a geometria de um losango aproximando as fibras.	35

Figura 4.2 Fluxograma da produção dos compósitos de polietileno reforçado com fibras de polietileno tereftalato .....	36
Figura 4.3 Sistema de detecção em tempo real instalado no microscópio de luz polarizada com estágio a quente e cisalhamento.....	39
Figura 5.1 (a) Imagem do diâmetro dos monofilamentos em diferentes posições, (b) com a adição do compensador, seu ajuste leva à coloração negra ao monofilamento, indicando que neste ponto ocorreu a compensação da OPD do monofilamento.....	45
Figura 5.2 Curvas obtidas através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET com 0,03% de TiO <sub>2</sub> estirada .....	47
Figura 5.3 Evolução do OPD das fibras de PET com 0,03% TiO <sub>2</sub> estirada com o aumento da temperatura através da observação das cores de interferência e sua interpretação na Carta de Cores de Michel-Levy.....	49
Figura 5.4 Evolução do OPD das fibras de PET com 0,03% TiO <sub>2</sub> estirada com o tratamento térmico desde a temperatura ambiente até sua completa fusão. ...	50
Figura 5.5 Comparação entre o comportamento térmico obtido (a) no DSC e (b) no sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET isenta de TiO <sub>2</sub> não estirada .....	51
Figura 5.6 Curvas obtidas através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET isenta de TiO <sub>2</sub> estirada.....	52
Figura 5.7 Evolução do OPD da fibra de PET isenta de TiO <sub>2</sub> estirada através das mudanças nas cores de interferência e sua interpretação na Carta de Cores de Michel-Levy. Números ímpares correspondem a mínimos e números pares máximos. ....	54
Figura 5.8 Compósitos com as fibras de PET (a) (com luz não polarizada) e (b) (com luz polarizada) alinhadas e orientadas a aproximadamente 45° do par polarizador analisar; (c) (com luz não polarizada) e (d) (com luz polarizada) dispostas aleatoriamente.....	55
Figura 5.9 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para filme de PE. ....	56

Figura 5.10 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador.....	58
Figura 5.11 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema.....	59
Figura 5.12 Intensidade de luz transmitida normalizada, medida no MOLP, em função da temperatura. A curva 1 corresponde ao filme de PE puro, a curva 2 é do compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador e a curva 3 diz respeito ao compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema.....	60
Figura 5.13 Curvas obtidas do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP em relação a turbidez: (a) o filme de PE; (b) fibra de PET (0,03%TiO <sub>2</sub> estirada); (c) compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema; (d) compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador;.....	61



## SÍMBOLOS E ABREVIações

$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\delta$	Defasagem
$\theta$	Ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador.
$\theta_1$	Angulo de incidência
$\theta_2$	Angulo de refração
$\sigma$	Tensões desenvolvidas sobre o fluxo polimérico
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$C$	Coeficiente de tensão óptica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
$d$	Espessura da amostra
$E$	Campo elétrico
$E_y$	Componente do campo elétrico na paralela
$E_z$	Componente do campo elétrico na perpendicular
$h$	Caminho ótico ou espessura da amostra
$I$	Intensidade de luz transmitida
$I_n$	Intensidade de luz transmitida normalizada
$I_0$	Intensidade de luz incidente
IR	Infravermelho
LDR	Resistor dependente da luz
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio
$n$	Índice de refração
$n_e$	Índice de refração do raio extraordinário
$n_o$	Índice de refração do raio ordinário
$\Delta n$	Birrefringência

$\Delta n^0$	Birrefringência intrínseca
$\Delta n_d$	Birrefringência de deformação
$\Delta n_F$	Birrefringência de forma
OPD	Diferença de caminho óptico
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
PET	Polietileno tereftalato
$T_m$	Temperatura de fusão cristalina
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_c$	Temperatura de cristalização
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
$v$	Velocidade da luz no meio
$v_e$	Velocidade do raio extraordinário no meio birrefringente
$v_o$	Velocidade do raio ordinário no meio birrefringente
$V_c$	Voltagem obtida quando os polarizadores estão cruzados
$V_{Nb}$	Voltagem normalizada obtida para o fenômeno da birrefringência
$V_{Nt}$	Voltagem normalizada obtida para o fenômeno de turbidez
$V_p$	Voltagem obtida quando os polarizadores estão em paralelo
$V_0$	Voltagem obtida quando a luz do microscópio foi ligada
$V_s$	Voltagem obtida quando a luz do microscópio foi desligada



## 1 INTRODUÇÃO

O controle das propriedades de um material processado é de fundamental importância para a utilização desejadas. As técnicas de caracterização utilizadas para o controle de qualidade são geralmente técnicas off-line [1] que exigem uma preparação previa da amostra. Estes processos de preparação das amostras podem ser muito demorados e, além disso, podem causar alterações na superfície e interface das amostras, mascarando as suas características e diminuindo a confiabilidade dos resultados. A demora na obtenção do resultado durante o controle de qualidade impede que variáveis do processo sejam modificadas no exato momento em que a estrutura se desenvolve, o que pode dessa forma levar à perda de grandes quantidades do material processado e à geração desnecessária de resíduos [2].

O desenvolvimento de técnicas de monitoramento em tempo real para acompanhar o histórico do processamento de sistemas poliméricos puros e misturas tem ganhado grande destaque, pois elas permitem a aquisição de uma grande quantidade de dados experimentais do material durante o seu processamento. As técnicas ópticas são bastante atrativas, uma vez que, seu tempo de resposta é curto. Além do mais, estas técnicas não perturbam o meio que está sendo analisado.

O nosso grupo de pesquisa vem nos últimos anos se dedicando ao desenvolvimento e aplicação de técnicas ópticas capazes de monitorar o fundido polimérico em tempo real durante o processo de extrusão. Recentemente, foi desenvolvido um sistema óptico capaz de monitorar e quantificar o comportamento termo-óptico de polímeros e compósitos no microscópio óptico luz polarizada. Esse sistema foi inicialmente desenvolvido para analisar a cinética de cristalização induzida por fluxo [3] revisar toda a bibliografia. No microscópio foi instalado o dispositivo, que consiste em um módulo com dois detectores (fotocélulas) para a análise da intensidade de luz transmitida polarizada antes (turbidez) e após (birrefringência) ao analisador. Os dados ópticos foram processados em um programa computacional criado em plataforma LabView8.6 e as imagens foram gravadas por uma câmera de

vídeo acoplada à um microcomputador com software específico para aquisição de imagens.

Para esse trabalho o sistema foi utilizado e aperfeiçoado no intuito de caracterizar o comportamento termo-óptico de fibras poliméricas de polietileno tereftalato (PET) e de compósitos de polietileno com as fibras de PET. A razão pela escolha das fibras de PET se deve ao fato deste material apresentar mais transições térmicas ( $T_g$ , cristalização a frio,  $T_m$  e  $T_c$ ) e uma mudança de birrefringência mais evidente. O compósito de fibras de polietileno tereftalato dispersas em matriz de polietileno foi preparado, para o estudo da influência da matriz na resposta termo-óptica durante as análises. A caracterização termo-óptica foi realizada no microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) em tempo real, ou seja, simultaneamente as transições térmicas da amostra. As transições térmicas dos materiais, durante o processo de aquecimento desde a temperatura ambiente até a fusão completa, foram quantificadas pelas mudanças na intensidade de luz transmitida normalizada e evolução dos valores de OPD. Os sinais ópticos mostraram sensibilidade na caracterização das transições. O sinal de intensidade de luz transmitida normalizada medida após o analisador detecta tanto as transições térmicas como  $T_g$  e  $T_m$  quanto cristalização a frio típica de PET. A partir dos dados ópticos e das imagens fornecidas pela câmera acoplada ao microscópio, é possível representar os dados do sistema em termos de diferença de caminho óptico (OPD) em função da temperatura. Isso se deve as transições térmicas estudadas durante o aquecimento. Facilitando o entendimento do processo de mudança estrutural oriundo do aumento de temperatura, aumento a mobilidade e fusão do polímero. As amostras preparadas também foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial para fins de comparação do procedimento.

As caracterizações foram realizadas para: i) comprovar a estreita relação existente entre as medidas de DSC e do sistema termo-óptico acoplado no microscópio; ii) obter um entendimento prévio e parâmetros ópticos em relação ao comportamento térmico-óptico de fibras poliméricas, para posterior desenvolvimento de um dispositivo capaz de monitorar as fibras em tempo real

durante seu processamento na extrusora e no seu processo de estiramento na fieira.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Luz polarizada

As ondas eletromagnéticas emitidas por uma fonte de luz comuns são ditas não polarizadas ou de polarização aleatória. Isso quer dizer que a direção do campo elétrico muda aleatoriamente com o tempo embora mantenha-se perpendicular à direção de propagação da onda. A Figura 2.1 exemplifica a luz não polarizada, que também pode ser representada matematicamente como a sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes.

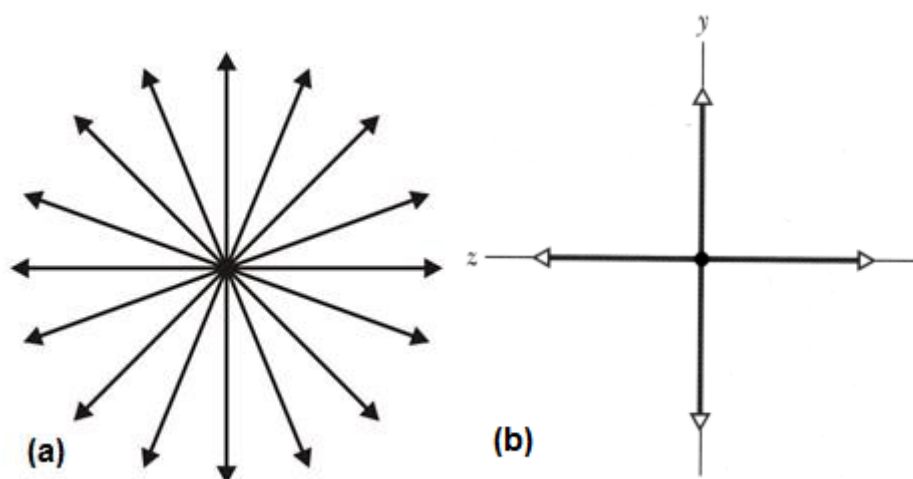


Figura 2.1 Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes[4].

Para transformar a luz não polarizada em polarizada, geralmente faz-se uso de um polarizador. Este, por sua vez, pode ser qualquer dispositivo óptico que transforma a luz não polarizada em luz com algum tipo de polarização. Há polarizadores de muitos tipos e com configurações muito diversas, mas todos eles selecionam um estado de polarização em detrimento de todos os outros. Neste trabalho serão utilizados polarizadores lineares, os quais se baseiam no fenômeno físico do dicroísmo, que consiste na absorção seletiva de um dos dois estados de polarização ortogonais. Em 1938, Land inventou a folha-*H* que

é hoje o polarizador linear mais largamente utilizado. Este pode ser produzido pelo estiramento das cadeias de álcool polivinílico, segundo uma dada direção, de modo que as longas cadeias se alinhem no processo. Posteriormente mergulha-se a folha em uma solução (eletronegativa) de iodo. O iodo interage com as cadeias, sendo que seus elétrons podem deslocar-se livremente ao longo das cadeias. A componente do campo elétrico da onda incidente paralela às cadeias faz deslocar os elétrons do iodo, exercendo trabalho sobre eles e, por consequência, é fortemente absorvida. Assim, o eixo de transmissão do polarizador é perpendicular à direção segundo a qual o filme foi distendido [5].

A Figura 2.2 ilustra o fenômeno de polarização da luz, onde a luz não polarizada incide no polarizador e somente sua componente paralela à direção do seu eixo de transmissão é transmitida.

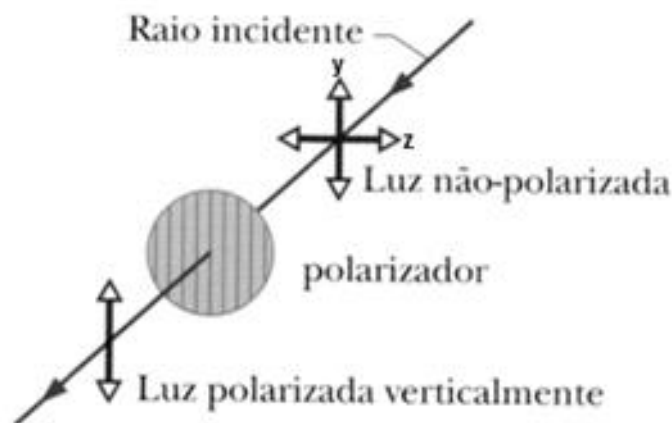


Figura 2.2 Polarização da luz [4].

A intensidade da luz polarizada transmitida ( $I$ ) pode ser determinada, considerando-se uma luz não polarizada com componentes  $y$  e  $z$  e um polarizador com eixo de transmissão paralela ao eixo  $y$ . Como representado pela Figura 2.2, somente a componente  $y$  será transmitida pelo polarizador. Quando a componente  $z$  é absorvida, metade da intensidade da onda original ( $I_0$ ) é perdida e a intensidade da luz polarizada transmitida,  $I$ , é a metade de  $I_0$ . Ao se considerar que a luz incidente no polarizador é polarizada, como ilustrado na Figura 2.3, o campo elétrico transmitido ( $E_y$ ) é a componente perpendicular ( $E_z$ ) do vector campo elétrico.

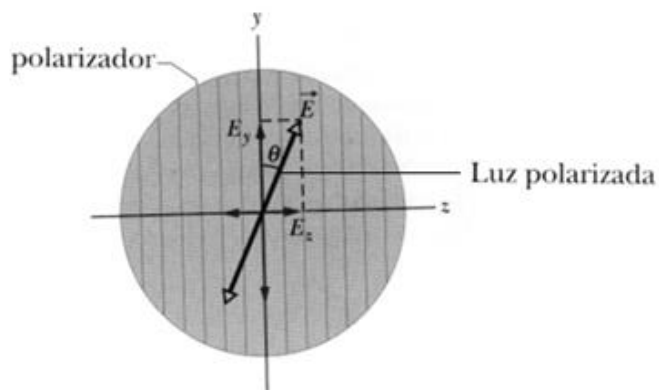


Figura 2.3 Luz polarizada incidindo em um polarizador, e a decomposição das suas componentes do campo elétrico [4].

$$E_y = E \cos \theta \quad (2.1)$$

Como a intensidade de uma onda eletromagnética é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico, a intensidade transmitida ( $I$ ) pode ser obtido pela Equação 2.2 conhecida como lei de Malus.

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2.2)$$

A Figura 2.4 mostra a luz não polarizada incidindo em um polarizador e posteriormente em outro polarizador (analisador), os quais estão dispostos em diferentes ângulos. Em (a) o polarizador e o analisador estão com os seus eixos de transmissão em paralelo ( $\theta = 0^\circ$ ), dessa forma a intensidade da luz transmitida após passar entre o polarizador e o analisador é a máxima, visualizando-se a palavra que está situada atrás do conjunto. Em (b) o polarizador e o analisador estão com seus eixos de transmissão perpendiculares, formando um ângulo de  $90^\circ$ . Dessa forma, a intensidade da luz transmitida é zero, ou seja, toda a luz incidida é absorvida, não sendo assim possível a visualização da palavra que está situada atrás doo conjunto [4].

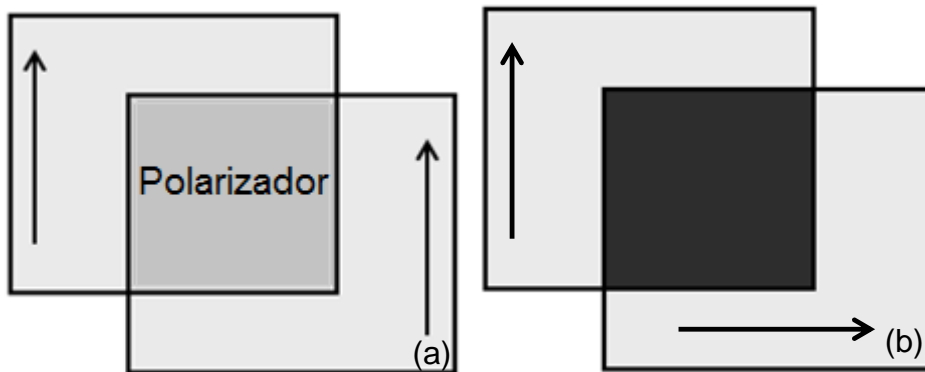


Figura 2.4 Luz incidindo em polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos (a) ângulo de  $0^\circ$  (b) ângulo de  $90^\circ$ .

## 2.2 Interação luz com a matéria

Ao se considerar a incidência de luz sobre um material alguns fenômenos podem ocorrer como a reflexão, a transmissão, a absorção e o espalhamento da radiação. Em geral, acontece uma combinação destes efeitos. A reflexão é um fenômeno óptico que ocorre quando a luz incide sobre uma superfície e retorna ao seu meio de origem. O fenômeno da transmissão ocorre quando a luz passa através do objeto, enquanto que o espalhamento da radiação acontece quando a luz absorvida pela matéria é rapidamente emitida em outra direção. Quando a luz chega a uma superfície ou objeto, ela também poderá ser total ou parcialmente absorvida, designando-se então o fenômeno por absorção [6].

A probabilidade de ocorrer absorção é pequena caso as frequências da radiação eletromagnética sejam muito diferentes da frequência de ressonância das moléculas que compõem o meio. Contudo, poderá ocorrer deformação das nuvens eletrônicas (ou polarização) das moléculas, devido a interação destas com a radiação; as nuvens eletrônicas passam a oscilar com frequência e direção semelhante à da luz incidente, resultando em uma redução na velocidade de propagação, conhecida como refração [7].



### 2.3 Refração da luz

A incidência de um raio luminoso em uma superfície que separa dois meios diferentes, como mostra na Figura 2.5, ocasiona a refração. O raio de luz incidente sofre uma mudança de direção, que ocorre apenas na interface entre os meios.

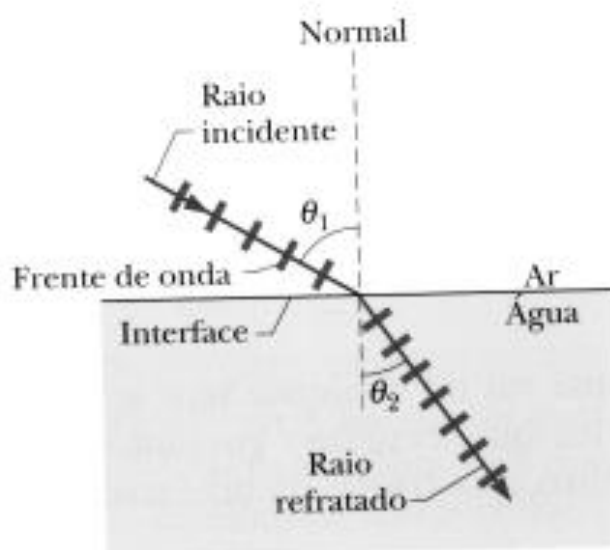


Figura 2.5 Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água[4].

O raio refratado se propaga pelo interior do segundo meio, em uma nova direção, com um ângulo de refração  $\theta_2$ , o qual está relacionado com o ângulo de incidência  $\theta_1$  através da Equação 2.3, conhecida como lei de Snell.

$$n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1 \quad (2.3)$$

Sendo que  $n_2$  e  $n_1$  são constantes adimensionais, denominados índices de refração, que dependem do meio onde a luz está se propagando. Assim,  $n_1$  é o índice de refração do primeiro meio e  $n_2$  é o índice de refração do segundo meio. O índice de refração é determinado por  $n = c/v$ , onde  $v$  é a velocidade da luz no meio e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo [4].

## 2.4 Birrefringência

Para uma dada propriedade, os materiais podem se apresentar como isotrópicos ou anisotrópicos. Materiais anisotrópicos do ponto de vista da interação com a luz podem ser encontrados com frequência. De um modo geral diz-se que materiais opticamente anisotrópicos são aqueles cujas propriedades ópticas não são as mesmas em todas as direções numa mesma amostra [4]. 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 [8]. 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.

Quando a radiação eletromagnética atinge um material opticamente anisotrópico um dos fenômenos ópticos que podem ocorrer é a birrefringência. A birrefringência se dá pelo aparecimento de mais de um índice de refração quando a radiação incide sobre um material [5]. Um exemplo clássico encontrado em mineralogia é o fenômeno de formação de uma imagem dupla quando se sobrepõe um cristal de calcita a um objeto. No caso de polímeros a birrefringência pode ser observada tanto em estado sólido como fundido.

Quando um raio de luz polarizado linearmente incide sobre meio birrefringente (Figura 2.6), origina-se dois raios, o raio ordinário e o raio extraordinário. A orientação do eixo óptico do meio determina a velocidade de propagação destes raios, sendo o eixo óptico do meio à direção em torno da qual os átomos se distribuem simetricamente. O campo elétrico do raio ordinário sempre se propaga perpendicular ao eixo óptico com uma velocidade  $v_1$ , em todas as direções. De modo semelhante o campo elétrico do raio extraordinário se propaga paralelo ao eixo óptico com uma velocidade  $v_2$  [9,10].

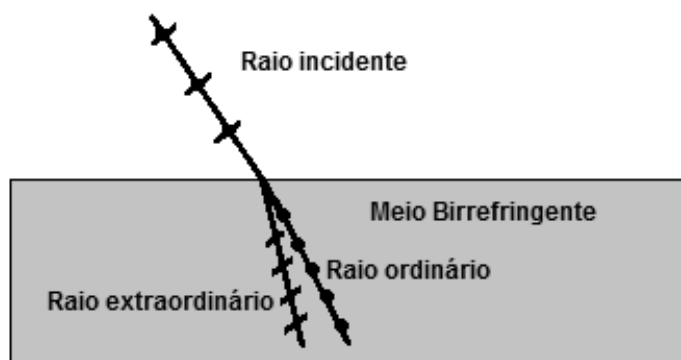


Figura 2.6 Interação da luz em um meio birrefringente.

O eixo óptico corresponde à direção em torno da qual os átomos se distribuem simetricamente. Materiais com um único eixo óptico, são designados por materiais uniaxiais. Estes têm dois índices de refração, o índice de refração ordinário ( $n_o = c/v_1$ ), e o índice de refração extraordinário ( $n_e = c/v_2$ ). A diferença entre eles é a birrefringência ( $\Delta n = n_e - n_o$ ). Para a calcita  $v_2 > v_1$ , ( $n_o > n_e$ ) assim a sua birrefringência é negativa (- 0,172). Existem outros cristais tais como o quartzo e o gelo, para os quais  $v_1 > v_2$ , sendo que neste caso a birrefringência é positiva [5]. Para o poliestireno a birrefringência é negativa, quando o campo elétrico se propaga paralelo a sua cadeia (paralelo ao eixo óptico), ele se depara com ligações simples C-C (carbono-carbono) de baixa polarizabilidade. Assim sofre um pequeno retardo em sua velocidade, comparado com a propagação perpendicular à cadeia, onde encontra duplas ligações do anel aromático. No caso do polietileno tereftalato a birrefringência é positiva, a propagação no sentido paralelo da sua cadeia é mais retardada, devido à complexidade apresentada, ligações simples C-O (carbono-oxigênio) e duplas ligações do anel aromático.

Ao se analisar materiais entre polarizadores cruzados facilmente se distingue os materiais opticamente isotrópicos dos anisotrópicos. Ao contrario do que ocorre nos materiais anisotrópicos, nos isotrópicos a luz se desloca sempre com a mesma velocidade em qualquer direção e vibra em todas as direções perpendiculares à direção de propagação, e, conseqüentemente, eles ficam pretos (extintos) em qualquer posição em relação aos polarizadores cruzados. A Figura 2.7 representa o comportamento da luz ao incidir em um

material anisotrópico que apresenta birrefringência. A luz polarizada ao incidir ortogonalmente em um material birrefringente, se divide em dois raios de luz, que se propagam com velocidades diferentes. Um deles segue a lei de Snell, raio ordinário, e outro que desvia desse princípio vibrando em ângulos perpendiculares ao primeiro, raio extraordinário [5,11].

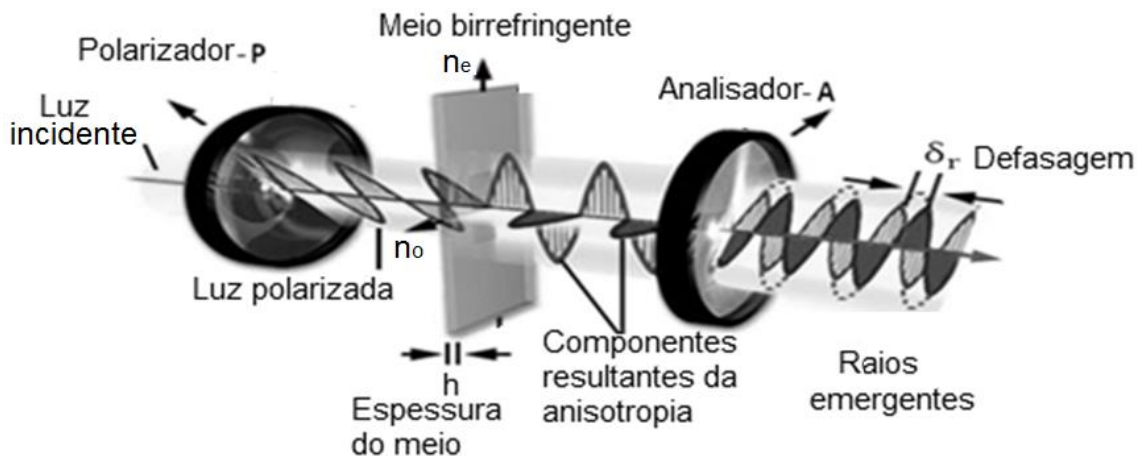


Figura 2.7 Interação da luz em um sistema composto por um polarizador e um analisador cruzados e um meio birrefringente [12].

Quando esses raios provenientes do material incidem no analisador (A), eles se decompõem e somente suas componentes paralelas ao eixo de transmissão do analisador conseguem atravessar, gerando uma onda resultante. Durante a passagem pelo material birrefringente, os dois raios se deslocam com velocidades diferentes. Quando emergem existe então uma diferença de fase entre eles, porque um está se deslocando à frente do outro. A defasagem ( $\delta$ ) com que o raio fica à frente do outro, depende da diferença de velocidade entre eles e da espessura do material, podendo ser calculada pela Equação 2.4.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} h \Delta n \quad (2.4)$$

Sendo  $h$  é a espessura da amostra,  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente e  $\Delta n$  a birrefringência. A Diferença de Caminho Óptico (OPD) existente entre os raios é obtida pela Equação 2.5.

$$\text{OPD} = \frac{\delta \lambda}{2\pi} = h\Delta n \quad (2.5)$$

Ambos os raios de luz geram uma onda resultante que vibra no mesmo plano do analisador. Essas ondas irão interferir de um modo que depende da defasagem entre elas. Para a luz monocromática, se a diferença de velocidade entra as ondas for um número inteiro do comprimento de onda ( $n\lambda$  sendo  $n = 1,2,3\dots$ ), diz-se que elas estão retardadas uma em relação à outra. Essa condição de interferência resulta em um escurecimento do cristal. Por outro lado, se a diferença entre as velocidades for  $n + \frac{1}{2}\lambda$ , as ondas se reforçam, produzindo o máximo de iluminação.

Quando é utilizada luz branca, não polarizada, as interferências aparecem em forma de cores. A condição de interferência que resulta em um escurecimento em um dado comprimento de onda, significa a sua eliminação do espectro de cores e que sua cor complementar ficará visível [5]. As cores visualizadas são chamadas de cores de interferência. Existem várias ordens de interferência, que dependem das cores resultantes de uma diferença de velocidade de  $1\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots, n\lambda$ . Elas são então chamadas de cores de interferência de primeira ordem, de segunda ordem e assim por diante como indicado na carta de cores de *Michel-Lévy* (Figura 2.8). Essas cores de interferências são bastante aplicadas em mineralogia na identificação de grãos de minerais em finas seções de rochas ou material moído [11].

### Carta de Cores de Michel-Lévy

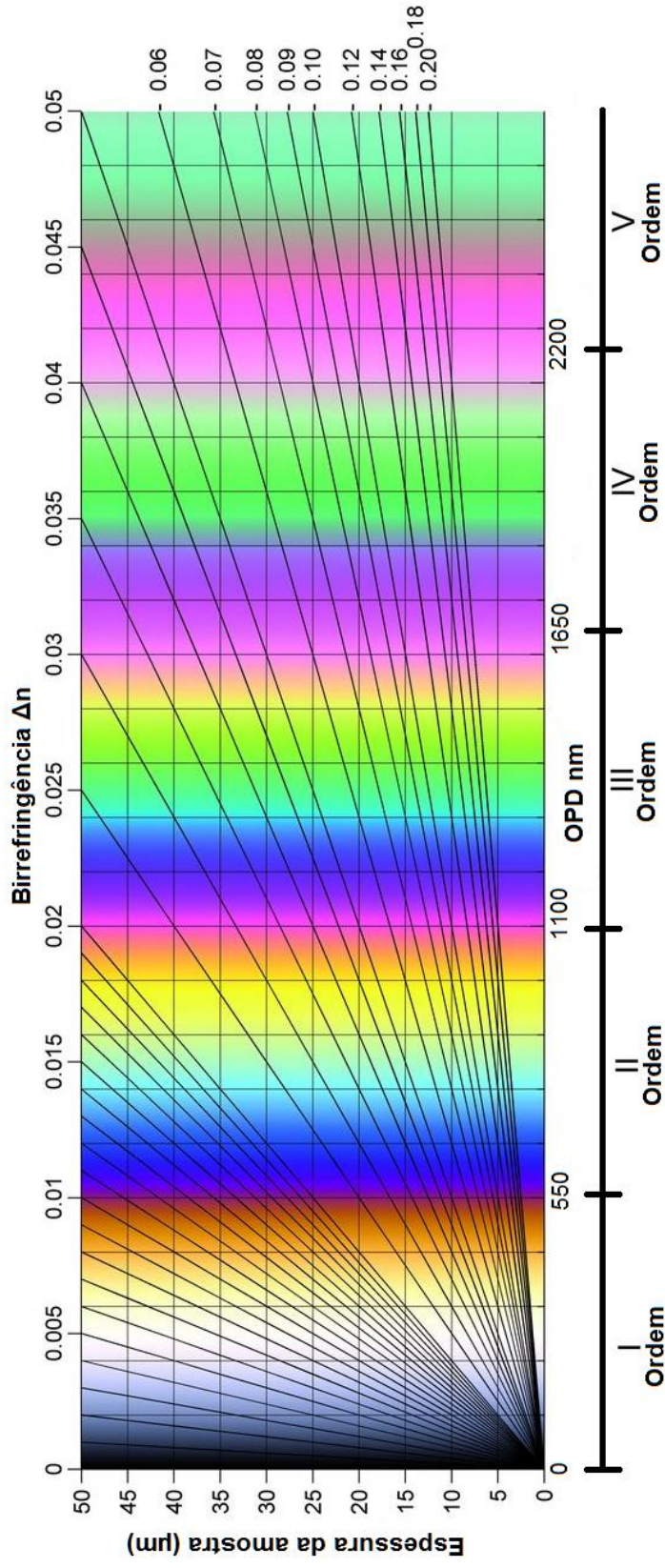


Figura 2.8 Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca.

A carta de cores de *Michel-Lévy*, é a representação gráfica da relação entre a defasagem, a birrefringência e a espessura do material. Ela mostra a sequência normal das cores de interferência em polarizadores cruzados, da esquerda para a direita. A espessura da amostra, ou seja seu caminho óptico, é dada na escala vertical esquerda, em micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e os valores de birrefringência estão listados no topo da carta, com linhas radiais a partir do canto inferior esquerdo, representando valores de igual birrefringência em função da espessura do material. Logo conhecendo-se a espessura do material e o comprimento de onda da cor visualizada é possível calcular a birrefringência do material.

Já para o cálculo da intensidade de luz transmitida após a passagem da luz por um material birrefringente (Equação 2.6), deve-se considerar o ângulo ( $\theta$ ) formado entre o eixo óptico do material birrefringente em relação ao eixo de transmissão do polarizador e do analisador (Figura 2.9) e a defasagem existente entre os raios extraordinário e ordinário [6].

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad (2.6)$$

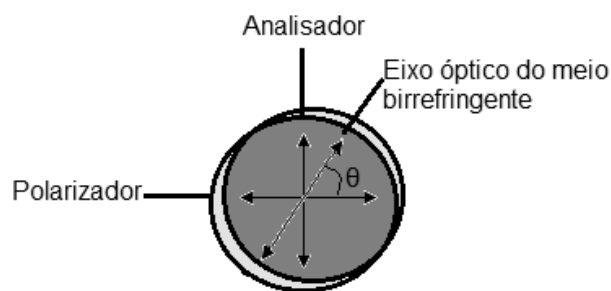


Figura 2.9 Ângulo  $\theta$  formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo de transmissão do polarizador e do analisador.

Como o OPD é igual a  $\frac{\delta \lambda}{2\pi}$  e substituindo na Equação 2.6 a intensidade de luz transmitida em termos de OPD pode-se estimar a intensidade luminosa transmitida pela Equação 2.7.

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{OPD\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

A intensidade de luz transmitida é máxima para um ângulo  $\theta$  de  $45^\circ$ . Nesse caso, a Equação 2.7 é simplificada para:

$$I_N = \sin^2 \frac{OPD\pi}{\lambda} \quad (2.8)$$

sendo  $I_N$  a intensidade de luz transmitida normalizada, definida como  $I/I_0$ , e reescrevendo a Equação 2.8 obtêm-se o OPD como uma função da intensidade de luz transmitida normalizada [6].

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{I_N} \quad (2.9)$$

De acordo com a Equação 2.8 variando-se a OPD, obtêm-se máximos e mínimos sucessivos para a intensidade de luz transmitida normalizada. Logo considerando um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca [5] os máximos e mínimos ocorrerão para valores de OPD múltiplos de 275 e 550nm, respectivamente, como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Intensidades máximas e mínimas para valores de diferença de caminho óptico.

<i>Máximos (<math>I_N = 1</math>)</i>	<i>Mínimos (<math>I_N = 0</math>)</i>
$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{1}$	$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{0}$
$OPD = n \frac{\lambda}{2} \quad \text{sendo } n = 1, 2, 3 \dots$	$OPD = n\lambda \quad \text{sendo } n = 1, 2, 3 \dots$
$OPD = 275; 825; 1375 \dots$	$OPD = 550; 1100; 1650 \dots$



Ao simular a intensidade de luz de acordo com a Equação 2.9 e sobrepondo à carta de cores de *Michel-Lévy* (Figura 2.10), observa-se que a  $I_N$  tem um comportamento senoidal onde seus mínimos coincidem com o início e o fim das ordens das cores de interferência e seus máximos com a metade destas ordens. Sendo o primeiro máximo e o primeiro mínimo na cor prata (275nm) e na cor magenta (550nm) respectivamente para a luz branca como fonte de iluminação. Assim, com a utilização de equipamento que detectem sinais da intensidade normalizada ( $I_N$ ) estudos de birrefringência podem ser realizados.

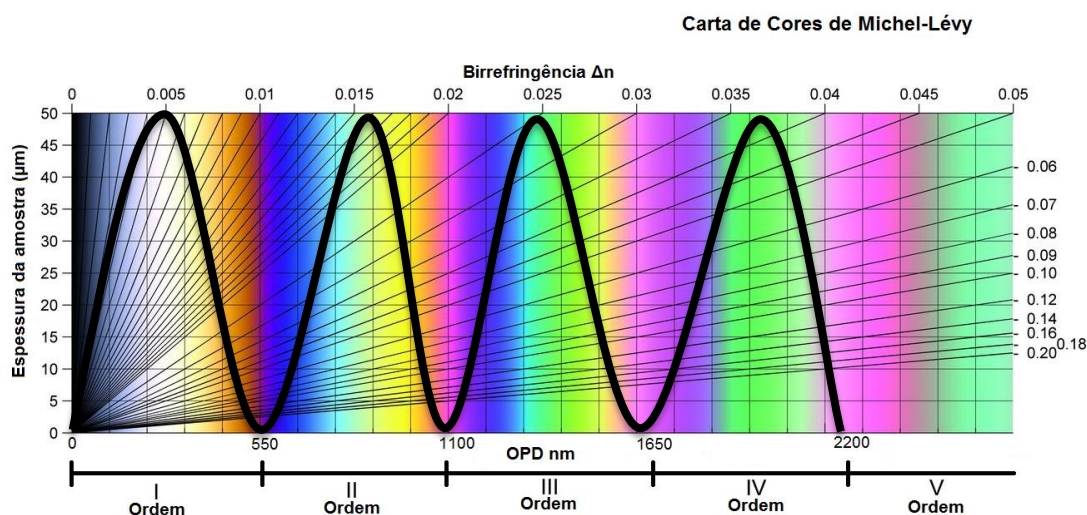


Figura 2.10 Intensidade de luz transmitida normalizada em função da Diferença de Caminho Óptico sobreposta à Carta de cores de Michel-Lévy.

A Equação 2.9 foi aplicada por Soares et al. [6] durante o desenvolvimento de um dispositivo capaz de monitorar e estimar a birrefringência de fluxo do fundido polimérico. Essa equação foi utilizada para a realização das análises de birrefringência desse trabalho.

#### 2.4.1 Tipos de birrefringência

De acordo com a sua origem, a birrefringência pode classificar-se em diferentes categorias: birrefringência intrínseca, birrefringência de deformação,

birrefringência de forma e a birrefringência de fluxo. Abaixo será explicado cada tipo de birrefringência.

#### **2.4.1.1 Birrefringência intrínseca**

A birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ) corresponde à máxima orientação para um arranjo molecular de componentes opticamente anisotrópicos, (por exemplo, ligações químicas), ao longo de uma direção preferencial. Isso pode acontecer em polímeros pelo alinhamento de suas cadeias das fases amorfas e cristalinas em uma determinada direção [14].

#### **2.4.1.2 Birrefringência de deformação**

A birrefringência de deformação ( $\Delta n_d$ ) ocorre em qualquer sistema óptico, isotrópico ou anisotrópico. Ao se aplicar uma tensão de estiramento ou compressão gera-se uma mudança no índice de refração ao longo do eixo deformado, por mudanças no parâmetro de rede. Pequenas distorções nos ângulos ou comprimentos das ligações também podem dar origem a birrefringência de deformação, como em polímeros vítreos contendo tensões residuais congeladas [14].

#### **2.4.1.3 Birrefringência de fluxo**

Quando um gradiente de velocidade é imposto sobre um polímero fundido ou amolecido uma biaxialidade óptica é gerada, ou seja, três índices de refração diferentes aparecem, um na direção principal de fluxo, um segundo na direção do perfil de velocidades gerado e um último na direção neutra.

Esta medida é muito importante, uma vez que se consegue relacionar os valores de birrefringência ( $\Delta n$ ) com as tensões desenvolvidas sobre o fluxo polimérico ( $\sigma$ ) de acordo com a Equação 2.10, a constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de tensão óptica (C).

$$\Delta n = C\sigma \quad (2.10)$$

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 [7].

#### 2.4.1.4 Birrefringência de forma

A birrefringência de forma ( $\Delta n_F$ ) surge quando o meio possui pelo menos duas fases, cada uma com diferente índice de refração [14,15]. Requer-se que uma das fases seja geometricamente anisotrópica, isto é, em forma de cilindros ou lamelas, e que esteja orientada. O espaçamento entre as fases dispersas ou uma de suas dimensões deve ser igual ou menor que o comprimento da onda de luz incidente.

Para o caso de bastões cilíndricos opticamente anisotropicos com índice de refração  $n_1$  paralelos e separados por uma matriz opticamente isotrópica de índice de refração  $n_2$ , de tal forma que as distâncias entre cilindros sejam menores ou iguais o comprimento de onda da luz incidentes. Os índices de refração aparente em paralelo,  $n_a$ , e perpendicular,  $n_o$ , aos cilindros podem ser representados pelas Equação 2.11 e Equação 2.12, respectivamente.

$$n_a^2 = \Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2 \quad (2.11)$$

$$n_o^2 = n_2^2 \left[ \frac{(1+\Phi_1)n_1^2 + \Phi_2 n_2^2}{(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2} \right] \quad (2.12)$$

Sendo  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  as frações volumetricas da fase geometricamente anisotrópica e da fase isotrópica respectivamente.

Como aos valores de  $n_a$  e  $n_o$  são bem próximos, a birrefringência de forma, que é dada por  $\Delta n_F = n_a - n_o$ , pode ser reescrita com um alto grau de fidelidade pela Equação 2.13.

$$n_a^2 - n_o^2 = (n_a - n_o)(n_a + n_o) \cong 2n_a(n_a - n_o) = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{[(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2]} \quad (2.13)$$

Ao rearranjar a Equação 2.13 obtém-se a Equação 2.14 para birrefringência de forma de cilindros ( $\Delta n_{FC}$ ), a forma cilíndrica sempre apresenta birrefringência positiva.

$$\Delta n_{FC} = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[(1 + \Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.14)$$

A birrefringência de forma para lamelas  $\Delta n_{FL}$  é negativa e pode ser representada pela Equação 2.15.

$$\Delta n_{FL} = - \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[\Phi_1 n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.15)$$

Observa-se que a birrefringência de forma pode ser nula caso os índices de refração dos componentes se igualem ( $n_1 = n_2$ ) [14].

## 2.5 Turbidez

A turbidez é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de um material. As medidas de turbidez são feitas com o turbidímetro ou nefelômetro, que compara a absorção e o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com a de um feixe de igual intensidade, ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento e a absorção, maior será a turbidez.

Neste trabalho é utilizada luz cujos comprimentos de onda estão na faixa do visível. Nesta região, considera-se não haver absorção de luz considerável pelos polímeros. A probabilidade de ocorrer absorção é pequena caso as frequências da radiação eletromagnética sejam muito diferentes da frequência de ressonância das moléculas que compõem o meio. Na Figura 2.11 está representado o efeito de turbidez para polímeros, em que claramente a intensidade luz transmitida é reduzida pelas interações supramencionadas, representada pela seta de menor espessura [16].

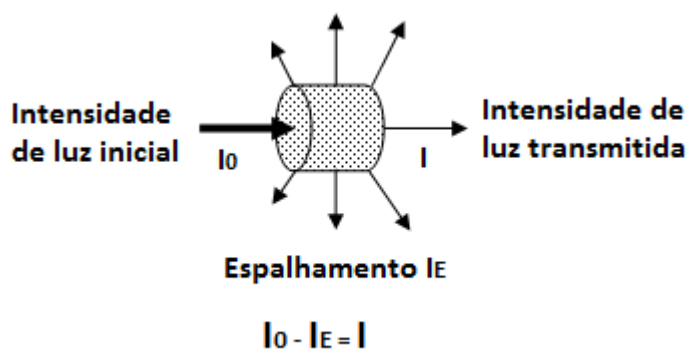


Figura 2.11: Representação do efeito de turbidez em polímeros [17]

## 2.6 Fibras de poliéster

Fibras de poliéster são as mais populares, estando em segundo lugar na produção mundial, logo após o algodão. Isso se deve ao fato dessas fibras terem muitas propriedades desejáveis, tenacidade relativamente elevada, baixa fluência, boa resistência à tração e deformação, temperatura de transição vítrea elevada, e uma boa resistência aos ácidos e agentes oxidantes. Esses atributos físicos, mecânicos e químicos fazem as fibras de poliéster excelentes candidatas, não só para o uso em produtos têxteis, mas também para aplicações industriais. O polietileno tereftalato (PET) é o tipo de fibra de poliéster mais comum. As suas propriedades dependem fortemente do desenvolvimento da microestrutura durante o processo de formação da fibra [[18]]. Portanto, as propriedades físicas das fibras de PET variam dependendo das condições de processamento e história térmica. Os processos de fiação comercial produzem fibras PET, semicristalinas orientadas, com densidade de aproximadamente de  $1,38\text{g/cm}^3$ . Este valor está entre a densidade de uma estrutura amorfa não orientada de  $1,335\text{g/cm}^3$  e a densidade cristalina calculada de  $1,45\text{g/cm}^3$  [18]. A temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea para as fibras de PET são de aproximadamente  $250\text{-}266^\circ\text{C}$  e  $70\text{-}88^\circ\text{C}$  respectivamente.

Entre as fibras comercialmente disponíveis, as fibras de PET, têm os maiores valores de birrefringência e índice de refração ( $n$ ). Considerando que os valores dos índices de refração da maioria das fibras se encontram no

intervalo de 1,5-1,6 o valor para fibras de PET é mais elevado ( $\sim 1,725$ ). A magnitude da birrefringência das fibras depende do grau de simetria e a orientação das moléculas. O grau de simetria de uma molécula é determinado pela estrutura química do polímero, ao passo que, o grau de orientação da molécula é determinado pelas variáveis de processamento [18]. A birrefringência máxima calculada para fibras de PET foi estimada por WŁochowicz [19] ( $\Delta n = 0,2360$ ), considerando as interações entre as macromoléculas vizinhas.

Clerck et al [20], demonstrou que o MDSC é uma técnica útil para monitorizar a fraca transição vítrea de fibras PET, que não são reveladas por DSC convencional. A orientação molecular elevada e alto grau de cristalinidade das fibras resulta numa diminuição da mobilidade da fase amorfa e de uma fraca transição vítrea que concomitante é deslocada para temperaturas mais elevadas em comparação com PET amorfo. O estudo da fusão das fibras convencionais por DSC revela que o perfil de picos múltiplos de fusão é o resultado de um processo de fusão e recristalização contínua. Isto está em contraste com as amostras de PET em grânulos, onde apenas a fusão do pico de maior temperatura é atribuída à fusão dos cristais reorganizados.

## **2.7 Microscopia óptica de luz polarizada**

A microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica de análise usada para o estudo da microestrutura dos materiais através de luz polarizada. Quando comparada com outras técnicas, tais como a iluminação de campo escuro e de campo claro, contraste de interferência diferencial, contraste de fase, contraste modulado de Hoffman ou fluorescência, a luz polarizada aumenta a qualidade da imagem obtida para materiais birrefringentes. O microscópio é projetado para observar e fotografar amostras que são visíveis, principalmente devido ao seu carácter opticamente anisotrópico. Ele é equipado com um polarizador, posicionado no caminho da luz antes da amostra, e um analisador (um segundo polarizador), colocado no caminho óptico entre a objetiva e os tubos de observação ou porta da câmara [21,22].

Os microscópios de luz polarizada têm um elevado grau de sensibilidade e podem ser utilizados tanto para estudos qualitativos como quantitativos. As análises qualitativas são muito empregadas na prática, com inúmeros volumes dedicados ao assunto. Em contraste, as análises quantitativas são utilizadas principalmente em cristalografia, por geólogos e mineralogistas. No entanto, os avanços constantes feitos ao longo dos últimos anos permitiram estudar quantitativamente o caráter birrefringente de muitos materiais anisotrópicos.

Em fibras poliméricas técnicas microscópicas são usadas como ferramentas para observar a forma, o diâmetro, o comprimento, a orientação molecular, a distribuição de aditivos e as imperfeições devido ao processo de produção de seus monofilamentos. A Figura 2.12 mostra uma micrografia típica de fibras de PET.

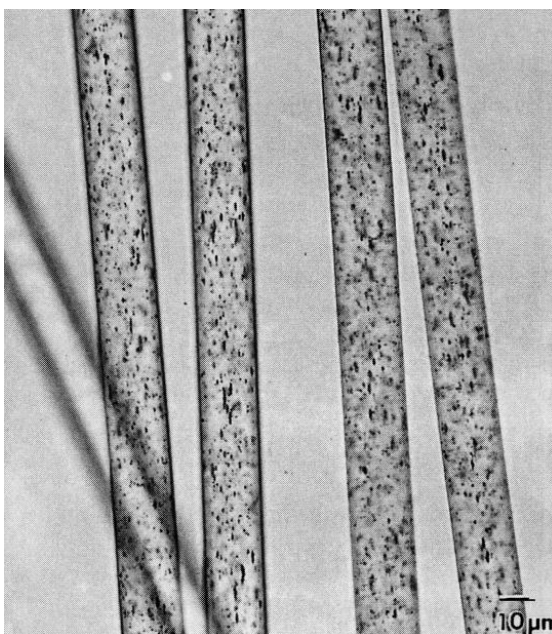


Figura 2.12 Microscopia óptica de fibra de polietileno tereftalato [22].

A Figura 2.13 seções transversais de fibras com diferentes formas e tamanhos. Em (A) está apresentado monofilamentos de poliamida redonda, em (B) monofilamentos de poliacrilonitrila de formato irregular, em (C) monofilamentos em formato de três glóbulos de orlon e em (D) monofilamentos de orlon em forma de osso [22].

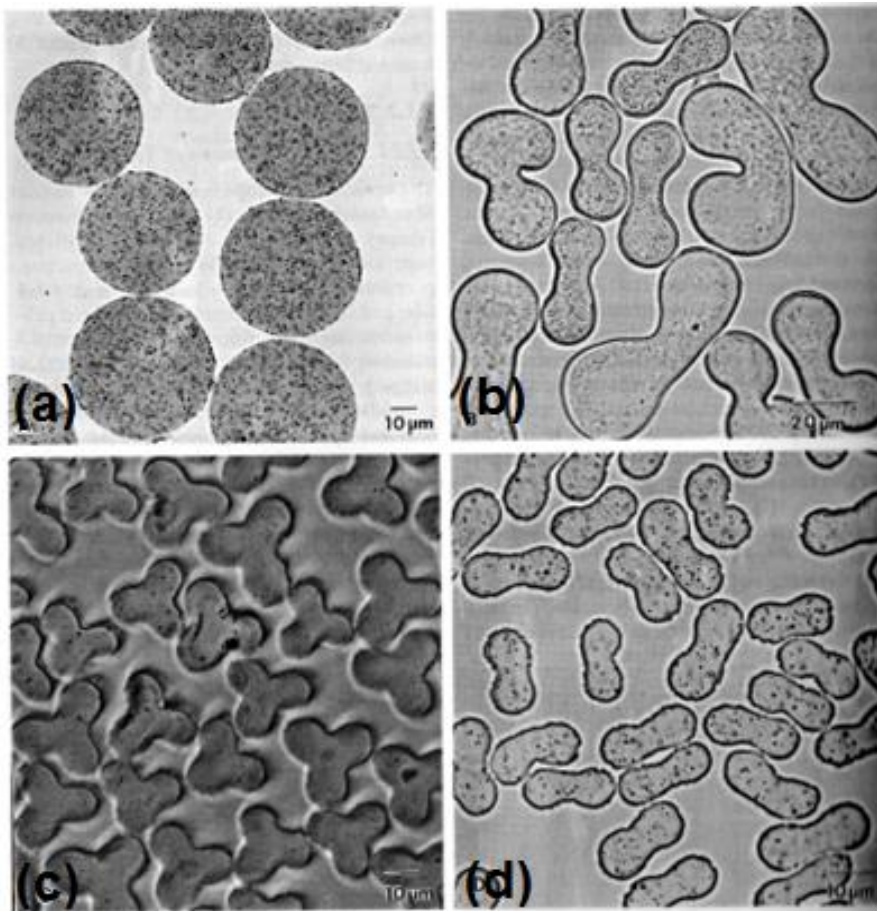


Figura 2.13 Imagens das secções transversais de fibras. (a) poliamida redonda, (b) poliacrilonitrila de forma irregular, (c) forma de três glóbulos do Orlon e (d) Orlon em forma de osso [22].

A birrefringência pode ser usada como uma ferramenta importante na caracterização da orientação das cadeias poliméricas. Na Figura 2.14 a mudança da birrefringência de uma fibra de PET é observada com luz polarizada, essa mudança ocorre do centro da fibra para suas bordas, através da mudança dos tons de cinza visualizados.



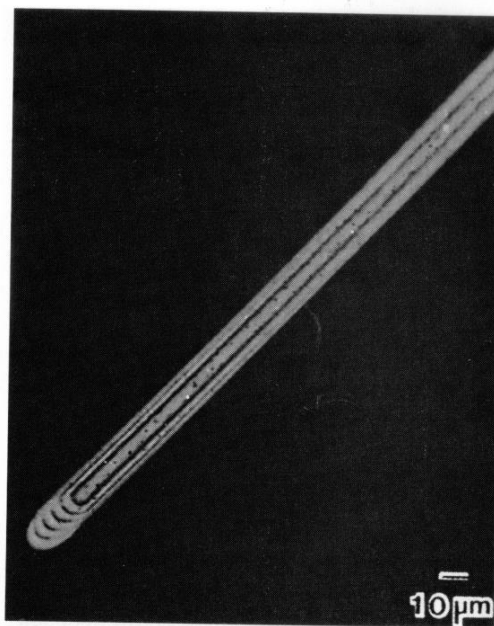


Figura 2.14 Fibra de PET observada sob luz polarizada posicionada a 45° com relação ao par polarizador analisador dispostos entre si perpendicularmente [22].

## 2.8 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) é definida como a técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência térmica inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [23].

Duas modalidades são empregadas para de obter os dados de calorimetria exploratória diferencial: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e a calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. A DSC com compensação de potência consiste em um arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. Na DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas com uma única fonte de calor. Assim, o calor é transferido através do disco para a amostra e a referência, sendo que o fluxo

de calor diferencial entre elas é monitorado por termopares conectados abaixo dos porta-amostras. Dessa forma a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos termopares [24].

Na figura 2.15, estão representados os dois tipos de arranjos de sensores de DSC. Amostras poliméricas analisadas em DSC apresentam variações térmicas, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), cristalização a frio. Cada transição térmica absorve ou libera calor, podendo ser classificada como uma transição endotérmica ou exotérmica respectivamente.

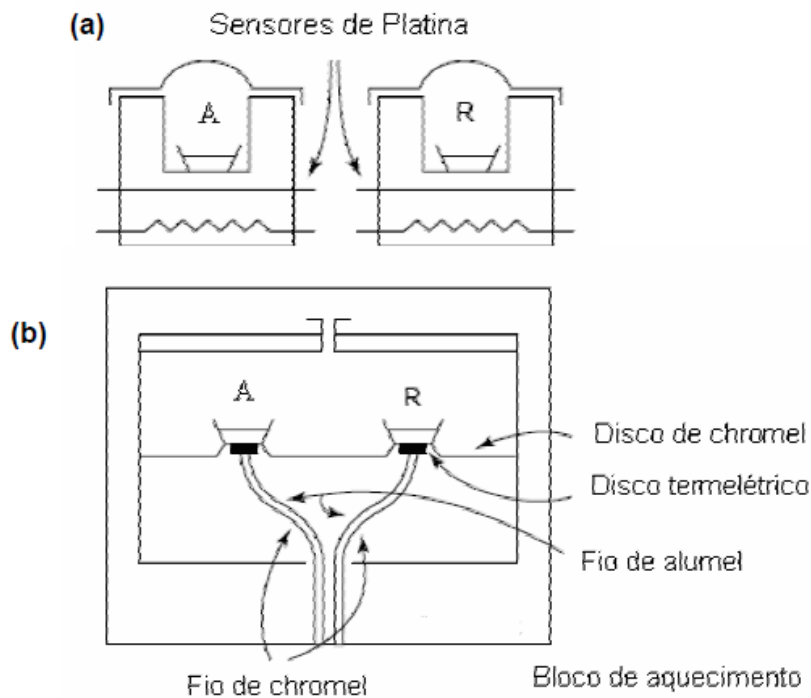


Figura 2.15 Representação os dois tipos de arranjos de sensores de DSC (a) DSC com compensação de potência e (b) DSC com fluxo de calor.

## 2.9 Medidas em tempo real

A grande maioria das técnicas de caracterização em polímeros são realizadas off-line, a amostra é coletada no equipamento de processo, resfriada

e posteriormente analisada. Adicionalmente, muitas vezes é ainda necessária, antes da análise, uma preparação da amostra, o que demanda tempo e diminui a confiabilidade do resultado. Para suplantar estes problemas, durante os últimos anos têm sido desenvolvidas técnicas de monitoramento em tempo real para acompanhar o histórico do processamento de sistemas poliméricos puros, misturas poliméricas ou compósitos. Com efeito, estas técnicas permitem a caracterização do estado do material durante o processamento.

As técnicas ópticas são bastante atrativas, uma vez que, seu tempo de resposta é curto. Além do mais, estas técnicas não perturbam o meio que está sendo analisado [11]. O desenvolvimento de técnicas de caracterização em tempo real, permitem o acompanhamento da morfologia dos materiais durante seu processamento [1,2,25-32]. A maior parte dessas técnicas faz uso de métodos baseados em estímulos espectroscópicos.

Migler e colaboradores apresentaram análises “*in-line*” utilizando célula de fluxo tipo fenda acoplada à saída de uma extrusora de rosca dupla. Primeiramente foi acoplado um microscópio óptico para estudar uma mistura de poliestireno (PS) em uma matriz de polietileno (PE) [1]. Posteriormente foram apresentados resultados realizados através de um microscópio estroboscópio e um equipamento de espalhamento de luz, acoplado à matriz da extrusora, para estudos com blendas poliméricas [2,25,26].

Covas e colaboradores realizaram medidas reológicas on-line ao longo de todo o barril através de um reômetro capilar [27] e de um reômetro rotacional acoplados a extrusora [28,29]. Esses autores também realizaram ensaios in-line utilizando espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) no intuito de avaliar a dispersão de nanopartículas [30].

De Beer e colaboradores apresentaram análises in-line utilizando espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para avaliar a concentração de fármacos em um polímero durante a extrusão [31]. Coates e colaboradores fizeram ensaios on-line, por infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR), e “*in-line*”, por NIR e Raman, para avaliar blendas imiscíveis de HDPE e polipropileno durante a extrusão [32].

O nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à construção e aplicação de dispositivos ópticos para quantificação *in-line* durante a extrusão de polímeros, blendas e compósitos [33-38,3]. Melo et al. propuseram uma técnica de análise *in-line*, com luz incandescente, para avaliar tempo de residência do polímero fundido durante o processo de extrusão [33]. Pinheiro et al. quantificaram *in-line* a compatibilização entre o polipropileno e a poliamida 6 utilizando como compatibilizante o anidrido maleico [34]. Zborowski et al. através de um detector *in-line*, acoplado a matriz da extrusora, verificou a deformação e degradação da segunda fase de blendas poliméricas pelo fenômeno de turbidez [35,36]. Soares et al. [37] confeccionaram e Santos et al. [38] aprimoraram um detector *in-line* que utiliza os fenômenos de birrefringência e turbidez para monitorar as propriedades reo-ópticas de fundidos poliméricos.

A caracterização morfológica dos materiais poliméricos por microscopia óptica não é corriqueiramente realizada em tempo real. Spruiell e seus colaboradores 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 gás N<sub>2</sub> 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 e outro sem analisador [39-42].

O nosso grupo de pesquisa desenvolveu um sistema capaz de monitorar e quantificar o comportamento termo-óptico dos materiais processados aplicando os fenômenos de turbidez e birrefringência. Esse sistema foi inicialmente desenvolvido para analisar quantitativamente a cinética de cristalização induzida por fluxo e quiescente por monitoramento óptico em condições isotérmicas. O sistema consiste um detector para a análise da intensidade de luz transmitida, com duas fotocélulas, que variam suas

resistências com a intensidade de luz incidente, uma posicionada logo após um analisador de modo que a intensidade de luz detectada possa ser relacionada com a diferença de caminho ótico (OPD) e outra posicionada antes do analisador para análise de turbidez [3].

Para esse trabalho o sistema foi utilizado e aperfeiçoado no intuito de caracterizar o comportamento termo-ótico de fibras poliméricas de polietileno tereftalato (PET) e de compósitos de polietileno com as fibras de PET. A partir dos dados óticos e das imagens fornecidas pela câmera acoplada ao microscópio, é possível representar os dados do sistema em termos de diferença de caminho ótico (OPD) em função da temperatura. Isso se deve as transições térmicas estudadas durante o aquecimento. Facilitando o entendimento do processo de mudança estrutural oriundo do aumento de temperatura, aumento a mobilidade e fusão do polímero. As amostras preparadas também foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial para fins de comparação do procedimento.

As caracterizações foram realizadas para: i) comprovar a estreita relação existente entre as medidas de DSC e do sistema termo-ótico acoplado no microscópio; ii) obter um entendimento prévio e parâmetros óticos em relação ao comportamento térmico-ótico de fibras poliméricas, para posterior desenvolvimento de um dispositivo capaz de monitorar as fibras em tempo real durante seu processamento na extrusora e no seu processo de estiramento na fiação.



### **3 OBJETIVOS DO TRABALHO**

Caracterizar qualitativa e quantitativamente fibras poliméricas birrefringentes e seus compósitos em tempo real, através do dispositivo termo-óptico desenvolvido e aperfeiçoado pelo nosso grupo de pesquisa.

Correlacionar os sinais termo-ópticos com as curvas do comportamento térmico (DSC), obtidos através da caracterização das fibras de polietileno tereftalato (PET) e dos seus compósitos com PE.





## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais utilizados**

Foram utilizados três tipos diferentes de fibras de polietileno tereftalato (PET). Um doado pela a UNIFI textiles, contendo 0,03% em massa de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), esse passou por um processo de estiramento após o processo de extrusão, (fibra de PET com 0,03% de  $TiO_2$  estirada). Os outros dois tipos foram doados pela ECOFABRIL isentos de  $TiO_2$ , sendo que um passou pelo processo de estiramento após o processo de extrusão (fibra de PET isenta de  $TiO_2$  estirada) e o outro não passou por esse processo (fibra de PET isenta de  $TiO_2$  não estirada).

O polietileno utilizado para a produção dos compósitos foi doado pela DOW Brasil, DOW LLDPE 8335 com densidade de  $0,926 \text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez de 35 g/10 min. Este polímero matriz foi escolhido por apresentar uma baixa polarizabilidade, assim gerando uma reduzida birrefringência, que não mascara a birrefringência das fibras presentes no meio. Além disso, como o intuito após a caracterização dos materiais é o monitoramento de seu processamento em tempo real na extrusora. Esse apresenta um índice de fluidez elevado e uma baixa densidade, para dificultar um atrito viscoso elevado que possa fundir as fibras.

### **4.2 Métodos utilizados**

As fibras de PET foram caracterizadas no microscópio óptico de luz polarizada (Leica DMRXP), sendo posicionadas no microscópio e separados os monofilamentos para melhor visualização. As fibras foram caracterizadas segundo a quantidade de monofilamentos e em relação ao diâmetro médio (espessura). As medidas foram realizadas através de uma régua digital previamente calibrada, presente no software da câmera de vídeo (AxioCam ERc 5s Rev.1-2) acoplada ao microscópio.

Com utilização de um compensador de Berek foi determinado o OPD a temperatura ambiente dos monofilamentos, para tanto esses foram manualmente posicionadas no MOLP ficando alinhadas a  $45^\circ$  do par

polarizador analisador. Um compensador é um sistema óptico que introduz um atraso variável e controlável numa onda. Este impõe uma diferença de caminho óptico de sinal contrário aquele dos monofilamentos de PET, compensando-o quando a coloração preta é atingida. Isso indica que a defasagem ( $\delta$ ) entre os raios ordinário e extraordinário foi anulada. A partir dos resultados de OPD foi calculado a birrefringência média inicial das fibras, equação 2.5, dividindo o OPD pelo diâmetro médio dos monofilamentos de PET.

O compósito de PE com fibra de PET foi preparado para o estudo da influência de uma matriz no comportamento termo-óptico das fibras, este foi preparado em uma concentração de 20% em massa de fibra. O tipo de fibra utilizado na preparação do compósito foi a fibra de PET com 0,03% de  $\text{TiO}_2$  estirada.

As fibras foram fiadas, em uma fieira quadrada onde seus vértices são moveis, figura 4.1. Ao se completar a fieira, essa foi movimentada de forma a atingir a geometria de um losango, aproximando as fibras. As fibras, próximas e alinhadas, foram fixadas e cortadas para o posicionamento nos filmes de polietileno. O alinhamento das fibras teve como objeto, a obtenção de um compósito de PE em que todas as fibras de PET estejam alinhadas em uma dada direção e possam ser orientadas manualmente no microscópio aproximadamente a  $45^\circ\text{C}$  do par polarizador analisador.

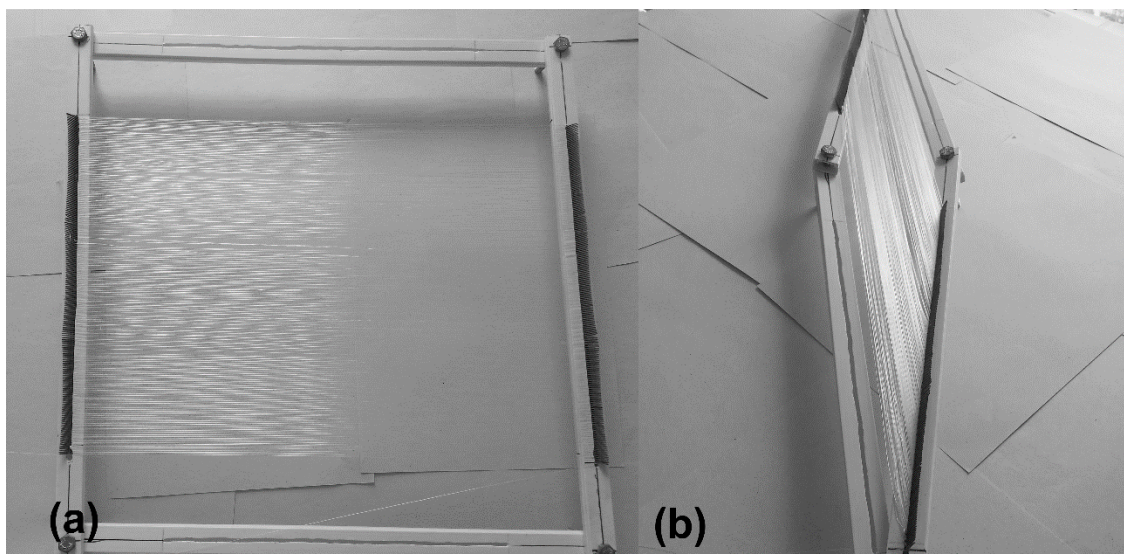


Figura 4.1 Fieira desenvolvida para alinhar as fibras (a) fibras possionadas alinhadas (b) fieira formando a geometria de um losango aproximando as fibras.

Os filmes de polietileno foram produzidos conforme o fluxograma da figura 4.2. Uma mini extrusora para filmes, modelo ChillRoll16, foi utilizada para extrusão dos filmes de polietileno. Os filmes de polietileno foram cortados e empilhados da seguinte maneira: a primeira camada era constituída por um filme de PE com 1g; a segunda camada constituída por de 0,5g de fibras posicionadas alinhadas em uma dada direção; a terceira e última camada um filme de PE com 1g. Esse empilhamento foi prensado em uma prensa, Luxor LPB-35-15, a 130°C formando um compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção, com 30 $\mu$ m de espessura. O compósito foi caracterizado por análise termo-óptica no microscópio de luz polarizada e foi caracterizado termicamente por DSC.

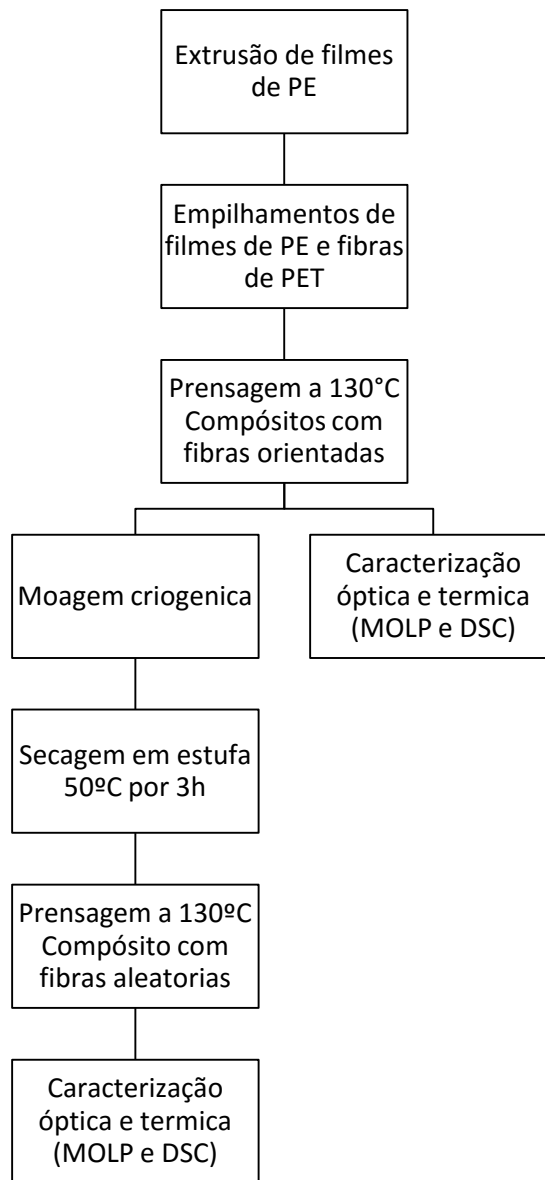


Figura 4.2 Fluxograma da produção dos compósitos de polietileno reforçado com fibras de polietileno tereftalato

Parte do compósito com as fibras alinhadas foi cortado, posteriormente moído criogenicamente, submetido à secagem em estufa a 50°C por 3 horas e novamente prensado. Esse procedimento foi realizado por 3 vezes para reduzir a razão de aspecto e melhorar a dispersão das fibras. Assim obteve-se o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema, com 30µm de espessura. Esse compósito também foi caracterizado por análise termo-óptica no microscópio de luz polarizada e foi caracterizado termicamente por DSC.

### 4.3 Caracterização térmica por DSC

A caracterização das transições térmicas das fibras e dos compósitos foi realizada por calorimetria exploratória diferencial de varredura em um DSC Q2000 da TA Instruments. O equipamento foi calibrado utilizando-se um padrão de índio a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram pesadas (6 a 7 mg de material), adicionadas em porta-amostras de alumínio (TA Instruments) com massa previamente medida. Um porta-amostra de alumínio vazio foi utilizado como referência. Este conjunto de porta-amostras foi prensado, em uma morsa, de forma a evitar que ao longo da medida a amostra se divida aderindo parte na tampa e parte no fundo do porta-amostra. Com essa aderência poderia haver flutuações de temperatura, pela presença de termopares somente na parte inferior do porta-amostra. O protocolo de medida iniciou a 25°C com aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 280 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub> gasoso (50 mL/min). Ao se calcular da área sobre as curvas de cristalização e fusão do DSC, pode-se determinar o índice de cristalinidade inicial ( $P_c$ ) para cada fibra de PET de acordo com a Equação 4.1.

$$P_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{100\%}} \quad (4.1)$$

Em que  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão,  $\Delta H_c$  a entalpia de cristalização e  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina. Esta é assumida ser em torno de 166,5 J/g para fibras de PET [43].

### 4.4 Sistema de quantificação do comportamento óptico

O sistema utilizado e aperfeiçoado para a quantificação em tempo real do comportamento óptico das fibras de PET e dos compósitos está representado na figura 4.3. Os experimentos foram realizados no microscópio de luz polarizada (1-Leica DMRXP), com câmera de vídeo (8-AxioCam ERc 5s

Rev.1-2) acoplada à um microcomputador com software específico para aquisição de imagens. Um sistema de estágio a quente (3-Cambridge Shearing System (CSS450) da Linkam Scientific Instruments), acoplado ao microscópio óptico permite o controle da temperatura e do cisalhamento. A placa inferior possui dois motores de passo, sendo que um é utilizado para gerar o cisalhamento durante as análises e o outro controla o espaçamento entre as placas com valor máximo de até 2500 $\mu\text{m}$ , permitindo uma grande variação na espessura da amostra a ser analisada. O sistema de aquecimento atinge a temperatura máxima de 450°C.

O módulo de detecção (5) foi inserido no lugar do analisador para medida em tempo real. Este evita que a birrefringência residual das peças ópticas do microscópio influencie na medida final, como é o caso, por exemplo, do prisma (divisor do feixe para as oculares). O detector consiste em duas fotocélulas, das quais uma é posicionada logo após um analisador para ensaios de birrefringência, enquanto a outra detecta a luz transmitida direto da amostra, medindo a turbidez. A mudança da intensidade de luz incidente na fotocélula provoca uma variação da sua resistência, a qual é depois convertida numa voltagem por meio de um circuito elétrico (6) e, posteriormente, num sinal digital com uma placa da National Instruments (7- NI6218). Esse sinal é enviado a um computador (9) que interpreta os dados através de um programa computacional criado em plataforma LabView8.6 [3].

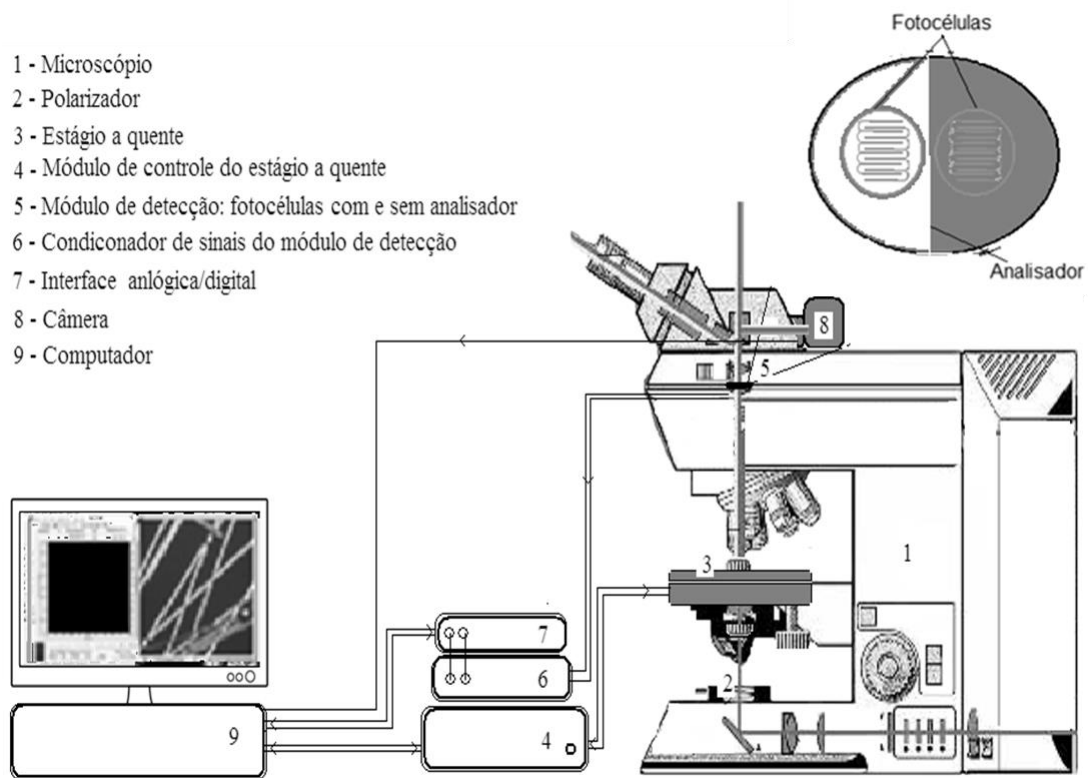


Figura 4.3 Sistema de detecção em tempo real instalado no microscópio de luz polarizada com estágio a quente e cisalhamento.

A conversão dos sinais para voltagem é normalizada para as análises de birrefringência através da aferição dos sinais a partir do posicionamento do par polarizador analisador em paralelo ( $V_p$ ) e em perpendicular ( $V_c$ ). O sinal de voltagem normalizada ( $V_{Nb}$ ) é calculado segundo a equação 4.2.

$$V_{Nb} = \frac{V - V_c}{V_p - V_c} \quad (4.2)$$

Sendo  $V$  o valor medido pelo sistema durante a análise. Para a conversão do sinal normalizado em Diferença de Caminho Óptico OPD utiliza-se a equação 4.3.

$$V_{Nb} = \text{sen}^2 \left( \frac{\pi \text{OPD}}{\lambda} \right) \quad (4.3)$$

Reescrevendo a equação 4.3 obtém-se o OPD como uma função da voltagem normalizada ( $V_{Nb}$ ).

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{V_{Nb}} \quad (4.4)$$

A birrefringência pode ser obtida segundo a equação 4.5, onde  $h$  é a espessura do material.

$$\Delta n = \frac{OPD}{h} \quad (4.5)$$

Os sinais da fotocélula destinados às medidas de turbidez também devem ser normalizados. Esta normalização é feita antes da introdução da amostra no caminho óptico. Para tanto obtêm-se os sinais quando a iluminação do microscópio está ligada ( $V_0$ ), turbidez igual a zero e quando a iluminação do microscópio está desligada, turbidez máxima ( $V_s$ ). A equação 4.6 mostra esta normalização. Sendo  $V$  o valor medido pelo sistema durante a análise.

$$V_{Nt} = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \quad (4.6)$$

O equipamento foi calibrado em relação a temperatura utilizando-se um padrão de índio a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Observou-se pelo microscópio o padrão até sua total fusão, averiguando se o valor de temperatura do equipamento coincidia com a temperatura de fusão do índio, 156,6°C. Constatou-se que o equipamento estava calibrando em relação a temperatura tendo desvios de 1 a 2°C.

O comportamento termo-óptico das fibras e dos compósitos foram analisados a temperaturas entre 25°C e 280°C em uma taxa de 10°C/min, semelhante ao procedimento utilizado na análise por calorimetria exploratória diferencial de varredura. As amostras foram manualmente posicionadas no MOLP ficando alinhadas a 45° do par polarizador analisador e tinham



aproximadamente a mesma espessura, 30  $\mu\text{m}$ . Durante os ensaios ópticos as imagens foram gravadas através da câmera digital acoplada ao microscópio.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente as fibras foram caracterizadas em relação à quantidade de monofilamentos, ao diâmetro médio (espessura), o OPD à temperatura ambiente, a birrefringência média dos monofilamentos e o seu índice de cristalinidade.

A determinação do OPD dos monofilamentos foi realizada com a utilização do compensador de Berek. A partir dos resultados de OPD, obtidos com o compensador, foi calculado a birrefringência média inicial das fibras através da equação 2.5. Os resultados estão apresentados na

tabela 2. O compensador de Berek é limitado a 5ª ordem, ou seja, consegue medir o valor máximo de OPD de 2750nm. Assim com esse compensador não foi possível medir o OPD da fibra de PET isenta de  $TiO_2$  que passou pelo processo de estiramento após o processo de extrusão, (fibra isenta de  $TiO_2$  estirada). Essa fibra se mostra ter OPD maior que 2750nm.

Com o cálculo da área sobre as curvas de cristalização e fusão, no DSC, pode-se determinar o índice de cristalinidade ( $P_c$ ) de acordo com a equação 4.1. Os valores de cristalinidade são listados na Tabela 2 para as diferentes fibras utilizadas.

Tabela 2 – Características físicas das fibras de polietileno tereftalato.

<i>Características</i>	<i>Nº</i>	<i>Diâmetro</i>	<i>OPD</i>	<i>Birrefringência</i>	<i>%</i>
<i>Tipo fibra de PET</i>	<i>filamentos</i>	<i>médio</i>	<i>(nm)</i>	<i>média</i>	<i>Cristalina</i>
	<i>por fibra</i>	<i>(µm)</i>			
Brilhante (0.03% de $TiO_2$ estirada)	100	9	408	$470 \times 10^{-4}$	47
Brilhante (isenta de $TiO_2$ não estirada)	25	54	52	$9,63 \times 10^{-4}$	28
Brilhante (isenta de $TiO_2$ estirada)	50	23	-	-	52

Ao se comparar a fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  estirada com a fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  não estirada durante o processo de produção, observa-se que a estirada tem uma cristalinidade maior. Isso ocorre devido ao estiramento, que causa uma maior orientação e aproximação das cadeias poliméricas aumentando sua cristalinidade. Ao se analisar a equação 2.5, a birrefringência depende da espessura da amostra e de seu OPD. Como o diâmetro médio (espessura) da fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  estirada é o aproximadamente metade da isenta de  $\text{TiO}_2$  não estirada e seu OPD é maior que 2750nm, também pode-se afirmar que ela possui uma maior birrefringência, apesar de não haver a medida de OPD pelo compensador. Já a fibra de PET com 0,03% de  $\text{TiO}_2$  estirada tem seus valores intermediários, sendo possível afirmar que seu estiramento foi menor do que a fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  estirada.

Na figura 5.1 são observadas fotos dos monofilamentos das fibras de PET com 0,03% $\text{TiO}_2$  estirada, sob luz polarizada. Em (a) vê-se os monofilamentos iluminados com luz branca, polarização cruzada e adição de uma placa de 1 lambda, placa essa que dá um incremento de um comprimento de onda, ou seja, aumenta uma ordem na carta de cores de Michel-Lévy. Tal arranjo foi feito apenas para realçar os monofilamentos, facilitando a visualização. A partir desta imagem e utilizando-se o software AxioVision SE64 obteve-se o diâmetro dos monofilamentos em diferentes posições ao longo do comprimento, a fim de determinar o valor médio do diâmetro (espessura) para cada fibra. A foto (b) mostra a técnica de determinação do OPD dos monofilamentos com a utilização do compensador de Berek. A coloração preta é atingida quando a defasagem ( $\delta$ ) entre os raios ordinário e extraordinário foi anulada. Somente a fibra central está compensada, a fibra a esquerda da imagem não está compensada, sua coloração não é preta, ou seja, sua defasagem naquela posição ainda não foi compensada.

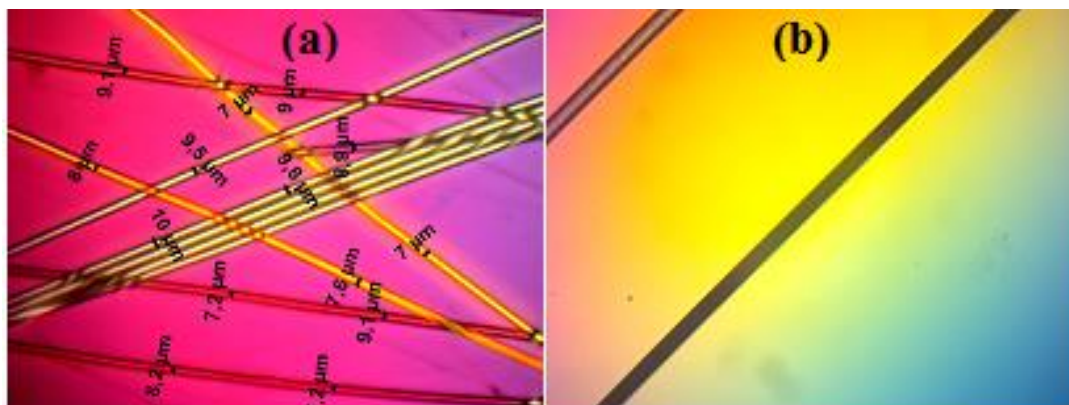


Figura 5.1 (a) Imagem do diâmetro dos monofilamentos em diferentes posições, (b) com a adição do compensador, seu ajuste leva à coloração negra ao monofilamento, indicando que neste ponto ocorreu a compensação da OPD do monofilamento.

### 5.1 Caracterização do comportamento térmico e termo-óptico das fibras

O comportamento termo-óptico das fibras de PET foi analisado no MOLP e comparado com os dados térmicos previamente obtidos por calorimetria exploratória diferencial de varredura. As curvas para a fibra de PET com 0,03% TiO<sub>2</sub> estirada são apresentadas na figura 5.2. Na curva de DSC, em aproximadamente 75°C, observa-se uma mudança da linha de base característica da temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, da fibra de PET. Com o aumento da temperatura ao atingir-se 85 °C, inicia-se o processo de cristalização à frio das fibras de PET, que ocorre até temperaturas próximas a 150°C, representado por um pico exotérmico. Isto já é bastante conhecido na literatura e se dá pelo fato de que, a temperaturas acima de T<sub>g</sub>, as moléculas poliméricas adquirem mobilidade suficiente para se arranjamem em uma conformação termodinâmica mais favorável à cristalização, sendo que no histórico termomecânico anterior, possivelmente, não foi dado tempo suficiente para tal fenômeno se desenvolver. Na faixa de temperaturas que vai de 225 a 260°C observa-se a ocorrência de um pico endotérmico que corresponde à fusão dos cristais presentes nas fibras.

Para melhor compreensão da curva do sistema de quantificação em tempo real no MOLP, deve-se lembrar que quando o ângulo  $\theta$  entre o eixo

óptico do material e o eixo do polarizador é igual a  $45^\circ$  a intensidade de luz transmitida é máxima e o OPD é dado em função da intensidade de luz transmitida normalizada de acordo com a Equação 2.8 ( $I_N = \text{sen}^2 \frac{OPD\pi}{\lambda_0}$ ). Portanto, variando-se o valor da defasagem  $\delta_r$ , obtêm-se máximos e mínimos sucessivos (comportamento senoidal) para a intensidade de luz transmitida normalizada.

Como esperado, as mudanças no sinal óptico observadas durante os ensaios no estágio a quente, no MOLP, ocorrem na mesma faixa de temperaturas definidas pelo DSC. Em temperaturas próximas de  $75^\circ\text{C}$  há uma queda da intensidade de luz transmitida normalizada, devido à relaxação mecânica das fibras orientadas associada à aproximação da  $T_g$  do PET, conforme discutido anteriormente. A partir de  $85^\circ\text{C}$  até  $260^\circ\text{C}$  há uma variação alternada com máximos e mínimos da intensidade da luz transmitida normalizada ocorrendo sucessivamente. Os primeiros máximo e mínimo ocorrem entre  $85^\circ\text{C}$  até  $140^\circ\text{C}$ , região na qual o PET cristaliza a frio. Entre  $235^\circ\text{C}$  até  $255^\circ\text{C}$  são observados dois máximos e dois mínimos; tal variação está associada à fusão das fibras de PET.

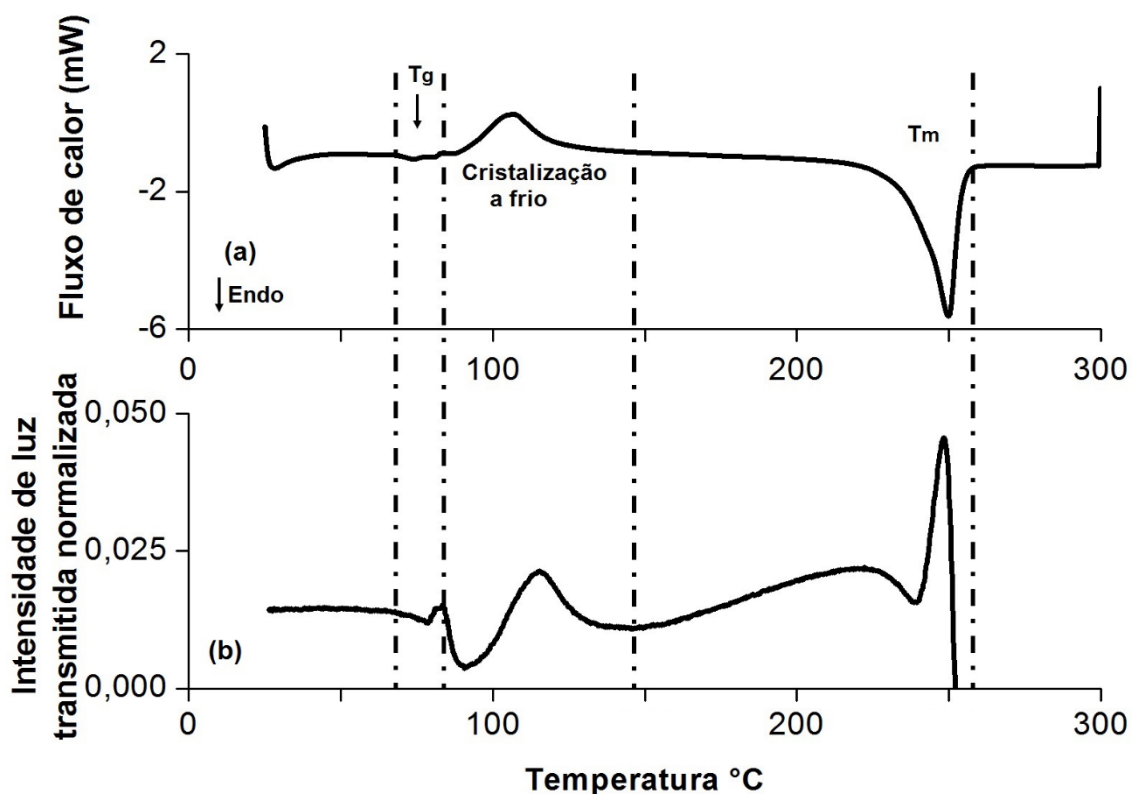


Figura 5.2 Curvas obtidas através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET com 0,03% de  $\text{TiO}_2$  estirada

A análise da curva do MOLP não permite por si só concluir acerca da evolução da OPD, já que o gráfico não apresenta a ordem em que as fibras se encontram. No entanto, como a luz incidente é branca, a passagem pelas diferentes ordens está associada a diferentes cores de interferência conforme a Carta de Michel-Lévy. Considerando-se um comprimento de onda médio de 550 nm para a luz branca, esses máximos e mínimos ocorrerão para valores de OPD múltiplos de 275 nm, sendo o primeiro máximo em 275nm e o primeiro mínimo em 550nm. Assim, ao se estabelecer uma correspondência entre as imagens obtidas pela câmera acoplada ao microscópio e o gráfico de intensidade de luz transmitida normalizada é possível determinar com precisão o aumento e a diminuição dos valores de OPD (evolução da OPD) pelas transições térmicas das fibras de PET durante o aquecimento.

Na figura 5.3 estão representados os valores de OPD correspondentes aos máximos e mínimos de intensidade. O valor inicial de OPD das fibras foi medido a temperatura ambiente com um compensador (vide Tabela 2), mostrado pelo ponto 1 e igual a 408nm. Durante a passagem por T<sub>g</sub> (75°C), onde a fração amorfa das macromoléculas começa a ganhar mobilidade, houve uma diminuição de OPD (percurso entre os pontos 1 ao 3) devido à relaxação da fibra. A partir de 85°C até próximo a 150°C há uma variação alternada com máximos e mínimos, relativos ao aumento de OPD pela cristalização a frio. Os máximos dessa região ocorrem entre 3 e 4 e entre 6 e 7, sendo seus valores de OPD de 275nm e 825nm respectivamente. Os mínimos aparecem entre 4 e 5, 550nm, e entre 9 e 10, 1100nm, sendo este último valor o máximo de OPD adquirido pela fibra durante seu aquecimento. Após este ponto ser atingido inicia-se uma contínua diminuição dos valores de OPD, devido ao início da faixa de temperatura de fusão da fibra, ocorrendo entre 150°C a 255°C. O decréscimo nos valores de OPD é identificado pelo retorno dos máximos e mínimos sucessivos, com os máximos sendo visualizados próximos dos pontos 12 e 14 e correspondendo a valores de OPD de 825 e 275nm respectivamente. Os dois mínimos são observados próximo de 13, com valor de OPD de 550nm, e em 15, onde o valor de OPD é zero conforme esperado, pois, se dá a fusão completa das fibras.



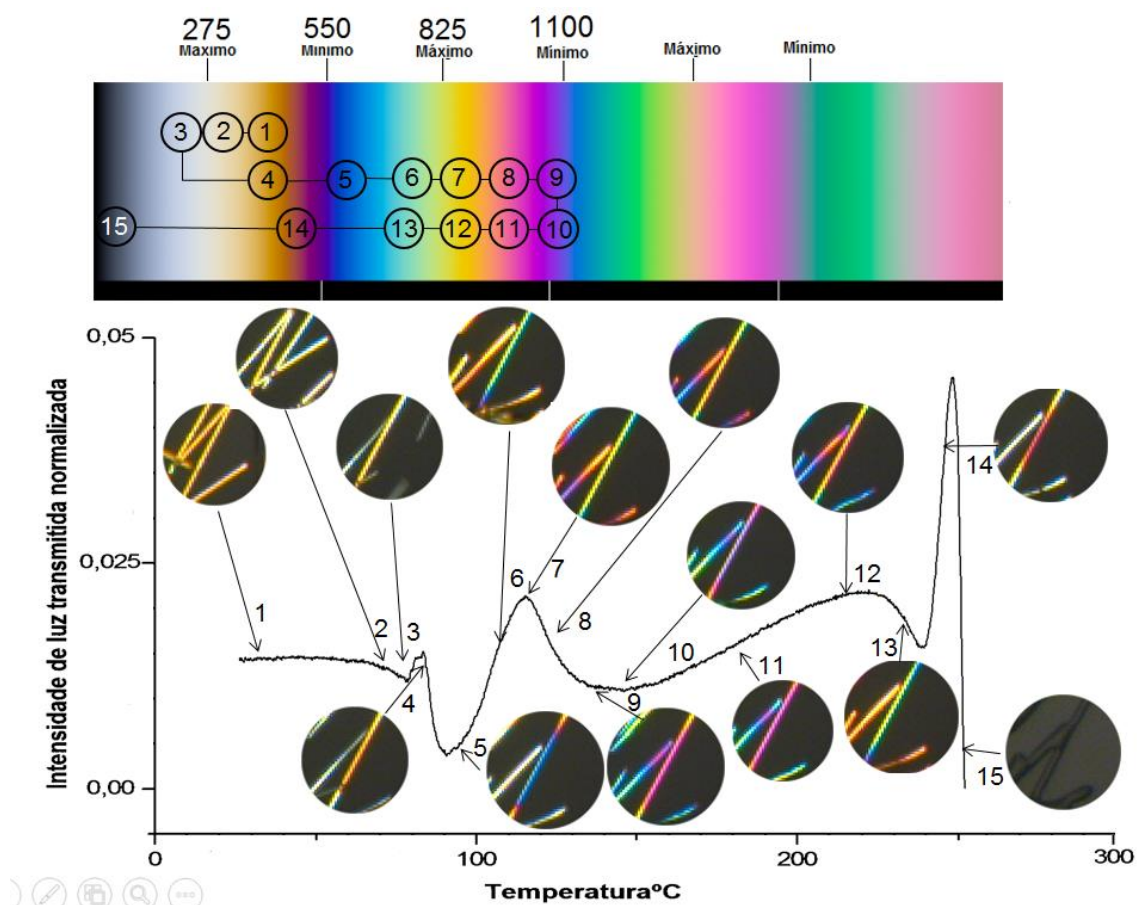


Figura 5.3 Evolução do OPD das fibras de PET com 0,03% TiO<sub>2</sub> estirada com o aumento da temperatura através da observação das cores de interferência e sua interpretação na Carta de Cores de Michel-Levy.

Utilizando a Equação 2.9 e considerando cada máximo e mínimo apresentado no gráfico com múltiplo de 275 e 550 respectivamente é possível calcular o avanço do OPD. Com efeito, a curva de OPD em função da temperatura (Figura 5.4), permite tornar mais clara a descrição feita anteriormente. Inicialmente, verifica-se que, na temperatura ambiente, a fibra apresenta um OPD de 408 nm. Com o aumento da temperatura até a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o OPD sofre uma pequena diminuição por causa do relaxamento termo-mecânico da fibra. No entanto, acima desta transição de segunda ordem o mesmo aumenta, consideravelmente, até o final da cristalização a frio, atingindo aí seu máximo. Com o continuo aumento na temperatura, aqueles cristais instáveis a baixas temperaturas começam a fundir e, por consequência, o OPD diminui. A fusão total dos cristais é indicada

quando o OPD atinge o zero, como é observado no gráfico, o que significa intensidade de luz zero e um campo escuro nas imagens.

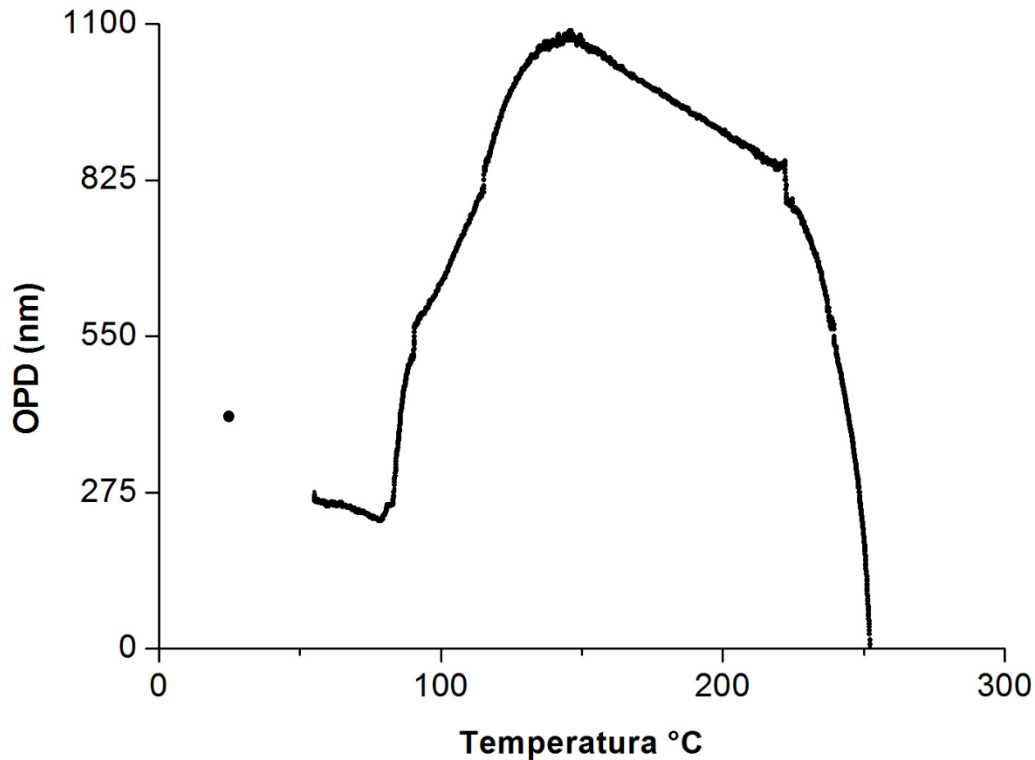


Figura 5.4 Evolução do OPD das fibras de PET com 0,03% TiO<sub>2</sub> estirada com o tratamento térmico desde a temperatura ambiente até sua completa fusão.

Na Figura 5.5 estão apresentadas as curvas de DSC e do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET isenta de TiO<sub>2</sub> não estirada. A curva de DSC é bastante semelhante a curvas para a fibra com 0,03% de TiO<sub>2</sub> estirada. A 75°C observa-se a mudança da linha de base característica de sua T<sub>g</sub>. Entre 85°C e 150°C tem-se a cristalização a frio representado por um pico exotérmico. Entre 235°C e 255°C ocorre à fusão das fibras, visualizado pela ocorrência de um pico endotérmico.

Devido ao baixo OPD inicial das fibras (52nm) não é observado uma variação nítida na intensidade de luz transmitida normalizada, em temperaturas próximas de 70°C na curva do comportamento termo-óptico. Isso se deve ao

não estiramento da fibra durante o processo de fabricação. A partir de 85°C até 140°C há uma variação com um mínimo e um máximo da intensidade da luz transmitida normalizada, região na qual há a cristalização a frio da fibra de PET. Essa variação corresponde ao aumento do OPD para aproximadamente 550nm, final da primeira ordem. Entre 225°C até 255°C é observada a volta desses máximos e mínimos. Essa variação está associada à fusão das fibras de PET o que leva a uma redução do OPD para zero.

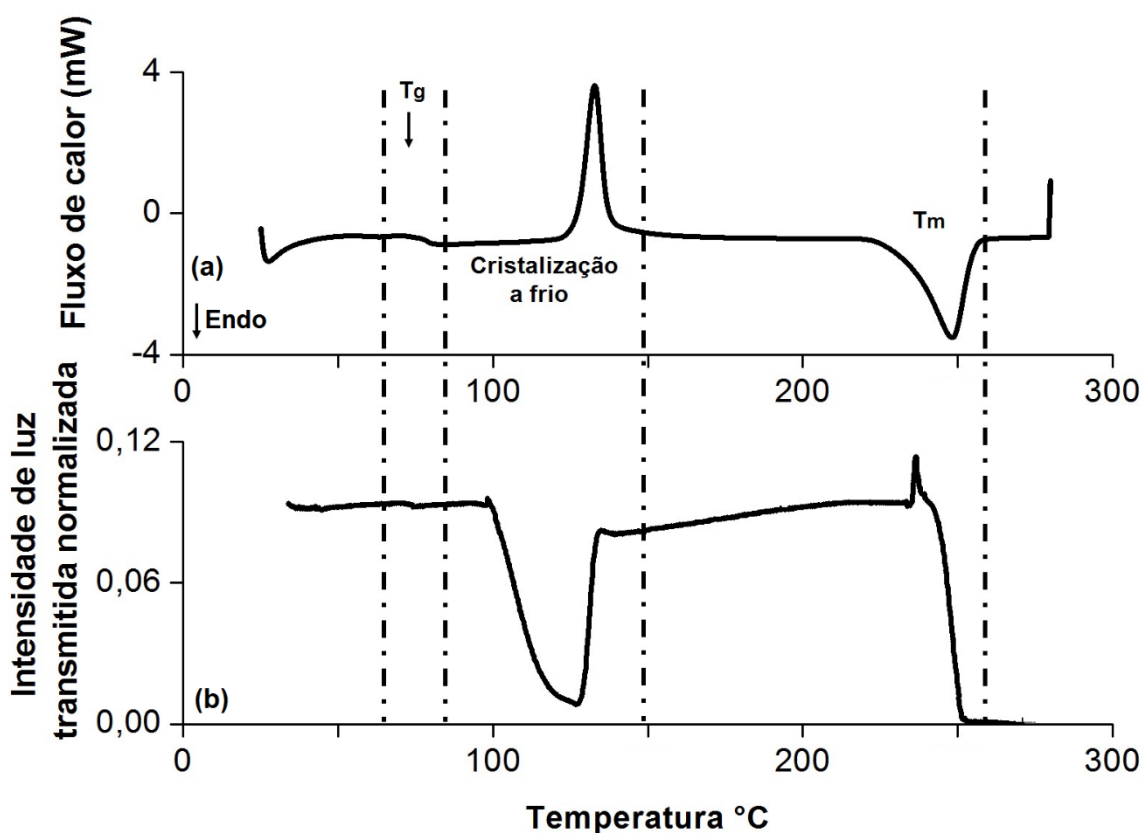


Figura 5.5 Comparação entre o comportamento térmico obtido (a) no DSC e (b) no sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  não estirada

A Figura 5.6 mostra uma comparação entre o comportamento térmico da fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  estirada no DSC e o comportamento termo-óptico medido no MOLP. Na curva de DSC a 75°C observa-se uma mudança da linha de base característica da Tg da fibra de PET. Um pequeno pico exotérmico entre 85°C e 150°C representa a cristalização à frio, sendo essa menor entre

as fibras estudadas nesse trabalho, devido ao alto estiramento aplicado à fibra. O estiramento reorienta as cadeias poliméricas na direção de deformação, favorecendo o aumentando da sua cristalinidade. Finalmente o intervalo entre 235°C e 255°C, a fusão das fibras da origem a um pico endotérmico.

Para a curva do comportamento termo-óptico observado no MOLP, em temperaturas próximas de 70 °C, não é nítida uma variação na intensidade de luz transmitida normalizada. Isto ocorre devido à alta porcentagem de cristalinidade obtida durante o estiramento das fibras que dificulta a mobilidade da fase amorfa. Além do mais, há uma variação muito sutil na região de cristalização a frio. Entretanto, a região de fusão entre 235°C e 255°C apresenta uma variação com mínimos e máximos de intensidade da luz transmitida normalizada bastante expressiva, manifestando um comportamento óptico típico de amostras com OPD alto (com várias ordens).

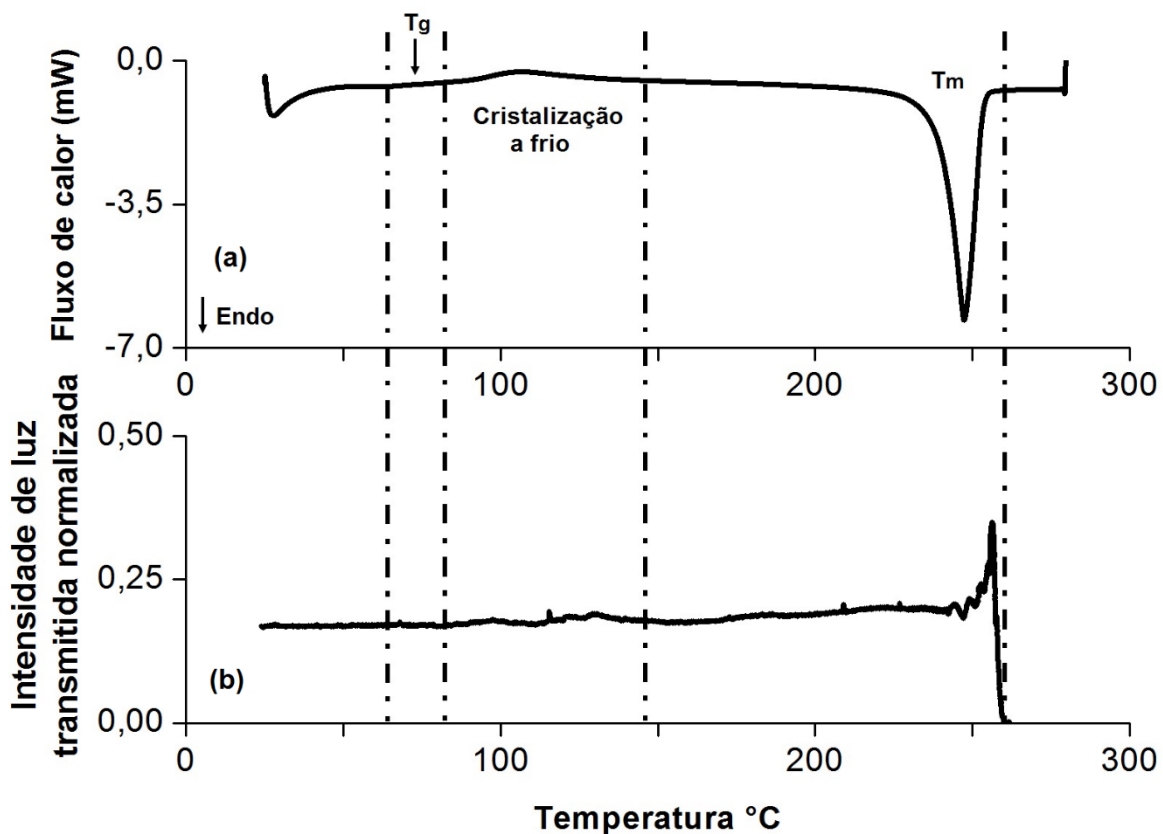


Figura 5.6 Curvas obtidas através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP para a fibra de PET isenta de TiO<sub>2</sub> estirada

Como o limite máximo do compensador utilizado foi de 2750nm não foi possível medir o OPD da fibra de PET isenta de TiO<sub>2</sub> estirada. Logo não se tinha nenhuma estimativa para o valor de OPD inicial dessa fibra. Por outro lado, ampliando-se a curva de monitoramento do comportamento termo-óptico na região da fusão da fibra (Figura 5.7), foi possível fazer uma estimativa do valor de sua OPD. Para tal, deve-se inicialmente lembrar que o final da fusão implica em isotropia do material fundido impedindo a presença de birrefringência e que, nessa situação o OPD é igual à zero. Considerando que não há cristalização à frio da fibra, o caminho inverso do sinal senoidal deve ser analisado. O OPD no primeiro pico é estimado, seguindo-se as ordens até o valor inicial da fibra. Como a luz incidente é branca, a passagem pelas diferentes ordens está associada a diferentes cores de interferência conforme a Carta de Michel-Lévy. Considerando-se um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca, esses máximos e mínimos ocorrerão para valores de OPD múltiplos de 275 e 550nm, respectivamente. Assim, ao se estabelecer uma correspondência entre as imagens obtidas pela câmera acoplada ao microscópio e o gráfico de intensidade de luz transmitida normalizada é possível quantificar o efeito óptico.

Na curva existem máximos (2, 4, 6, 8 e 10) e mínimos (1, 3, 5, 7, 9 e 11) de intensidade de luz, o último mínimo 11 o valor de OPD é zero representando a fusão completa das fibras, confirmado pela imagem da fibra fundida sem apresentar birrefringência. Em 10 o máximo anterior à fusão está localizada na metade da primeira ordem (275nm), fibra com coloração amarela. O próximo mínimo completando da primeira ordem 9 (550nm), apresenta coloração azul. Os máximos 8, 6, 4 e 2 são metades da segunda (825nm), terceira (1375nm), quarta (1925nm) e quinta (2475nm) ordem respectivamente. Os mínimos 7, 5, 3 e 1 são o final da segunda (1100nm), terceira (1650nm), quarta (2200nm) e quinta (2750nm) ordem respectivamente.

Como não há mais máximos e mínimos e após o mínimo em 1 há um ligeiro aumento da intensidade de luz é possível estimar que o OPD da fibra está no início da sexta ordem, entre 2750 e 3025 nm.

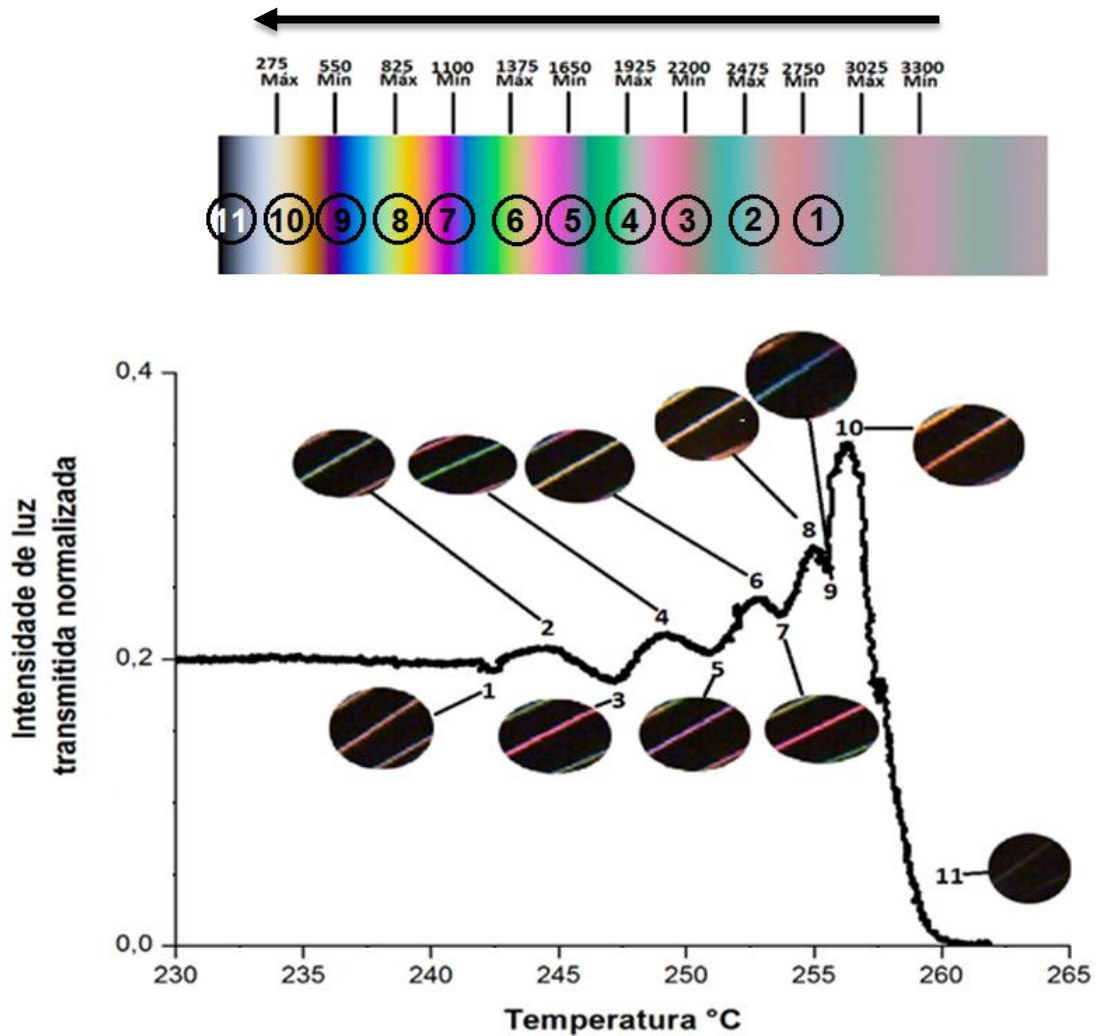


Figura 5.7 Evolução do OPD da fibra de PET isenta de  $\text{TiO}_2$  estirada através das mudanças nas cores de interferência e sua interpretação na Carta de Cores de Michel-Levy. Números ímpares correspondem a mínimos e números pares máximos.

## 5.2 Caracterização do comportamento térmico e termo-óptico dos compósitos

Os compósitos também foram caracterizados por análise termo-óptica no microscópio de luz polarizada e termicamente por DSC. Na figura 5.8 os compósitos estão apresentados. Em (a) (com luz não polarizada) e (b) (com luz



polarizada) o compósito com as fibras de PET alinhadas e orientadas a aproximadamente  $45^\circ$  do par polarizador analisar. Em (c) (com luz não polarizada) e (d) (com luz polarizada) o compósito com as fibras de PET dispostas aleatoriamente.

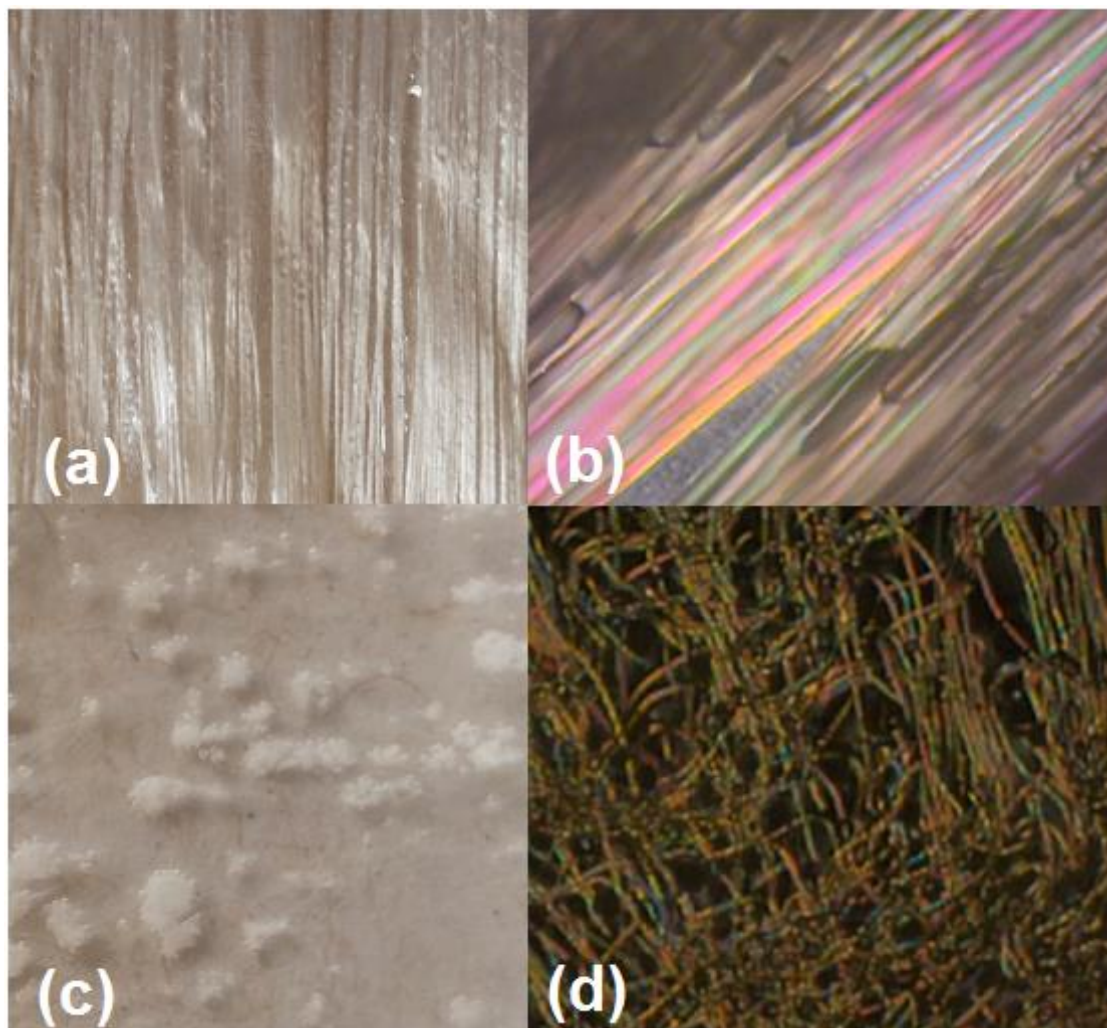


Figura 5.8 Compósitos com as fibras de PET (a) (com luz não polarizada) e (b) (com luz polarizada) alinhadas e orientadas a aproximadamente  $45^\circ$  do par polarizador analisar; (c) (com luz não polarizada) e (d) (com luz polarizada) dispostas aleatoriamente.

Nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 o comportamento térmico dos filmes de PE e dos compósitos de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a  $45^\circ$  do par polarizador/analizador e de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema, medido no DSC, é comparado com o

comportamento termo-óptico, medido no MOLP. A figura 5.9 mostra a curva do DSC para o filme de PE onde em temperaturas na faixa de 45°C a 115°C ocorre a fusão do PE, com um forte pico endotérmico a 100°C. A curva do comportamento termo-óptico do filme de PE puro, medido no MOLP, está em perfeita consonância com o resultado obtido no DSC. A fusão dos cristais de PE a partir dos 45°C provoca um contínuo decaimento na intensidade da luz transmitida normalizada, até se atingir uma intensidade praticamente nula a 115°C. Para temperaturas superiores a 115°C todo o PE se encontra na fase amorfa não exibindo, portanto, birrefringência. Assim, para os compósitos PE/fibra PET, acima dessa temperatura toda a intensidade medida deverá ser unicamente atribuída à fibra de PET.

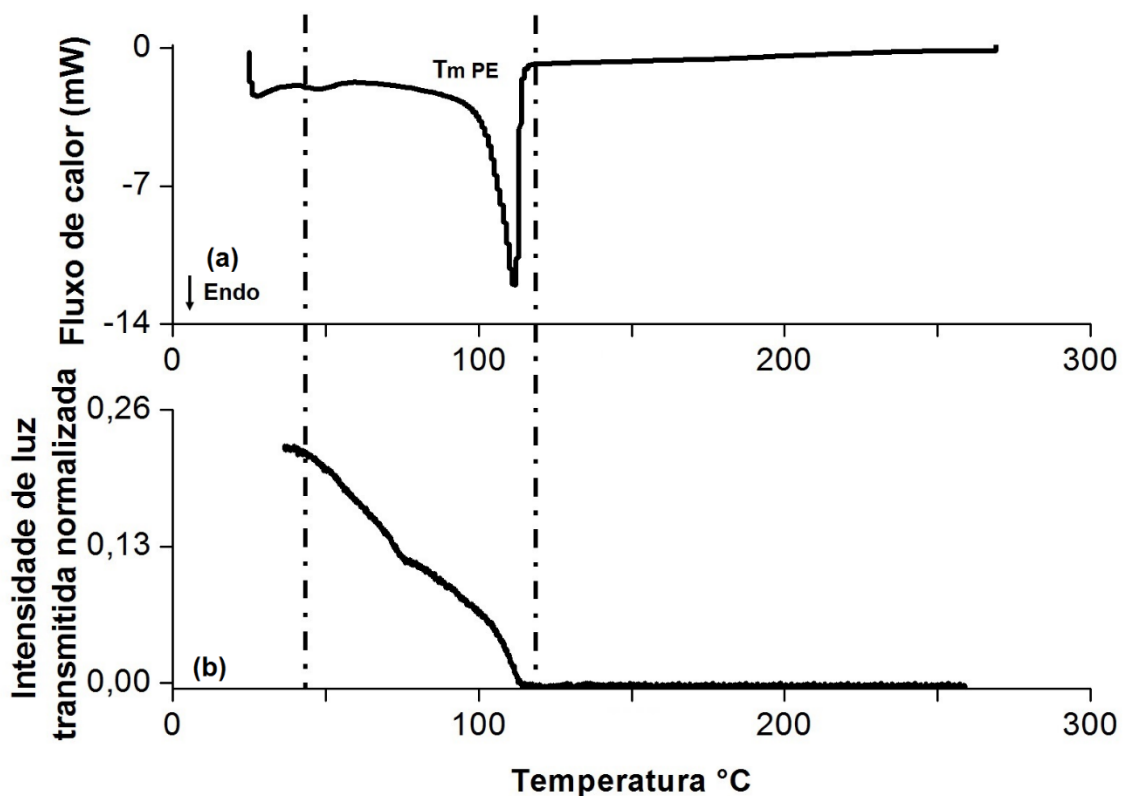


Figura 5.9 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para filme de PE.



Na Figura 5.10 há a comparação para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a  $45^\circ$  do par polarizador/analizador. Na curva de DSC a fusão das fibras de PET dá origem ao segundo pico endotérmico visível entre  $225$  a  $255^\circ\text{C}$ . No MOLP o aumento na intensidade de luz transmitida pelas fibras de PET na faixa de  $100^\circ\text{C}$  a  $115^\circ\text{C}$ , se deve a diminuição da turbidez pela fusão dos cristais de PE. Isso ocorre, pois após a fusão do PE a luz que antes era espalhada pela sua fase cristalina, agora passa a incidir sobre as fibras de PET, que estão orientadas a  $45^\circ$  do polarizador e do analisador, gerando uma intensidade da luz detectada máxima, aumentando o sinal.

A partir de  $115^\circ\text{C}$  até próximo a  $160^\circ\text{C}$  há uma variação alternada com máximos e mínimos, relativos ao aumento de OPD pela cristalização a frio do PET. Sendo em  $160^\circ\text{C}$  o valor máximo de OPD adquirido pela fibra durante seu aquecimento. Após esse valor há uma diminuição nos valores de OPD, devido à redução da orientação das cadeias cristalizadas ao se aproximar e ultrapassar a temperatura de fusão, que ocorre entre  $165^\circ\text{C}$  até  $255^\circ\text{C}$ . O decréscimo nos valores de OPD é identificado pelo retorno por níveis máximos e mínimos na intensidade de luz transmitida normalizada seguindo o esperado comportamento senoidal, conforme discutido anteriormente. A diferença de caminho óptico esperada após tratamento térmico a  $160^\circ\text{C}$  é da ordem de  $1100$  nm que decai a zero com a completa fusão das fibras de PET.

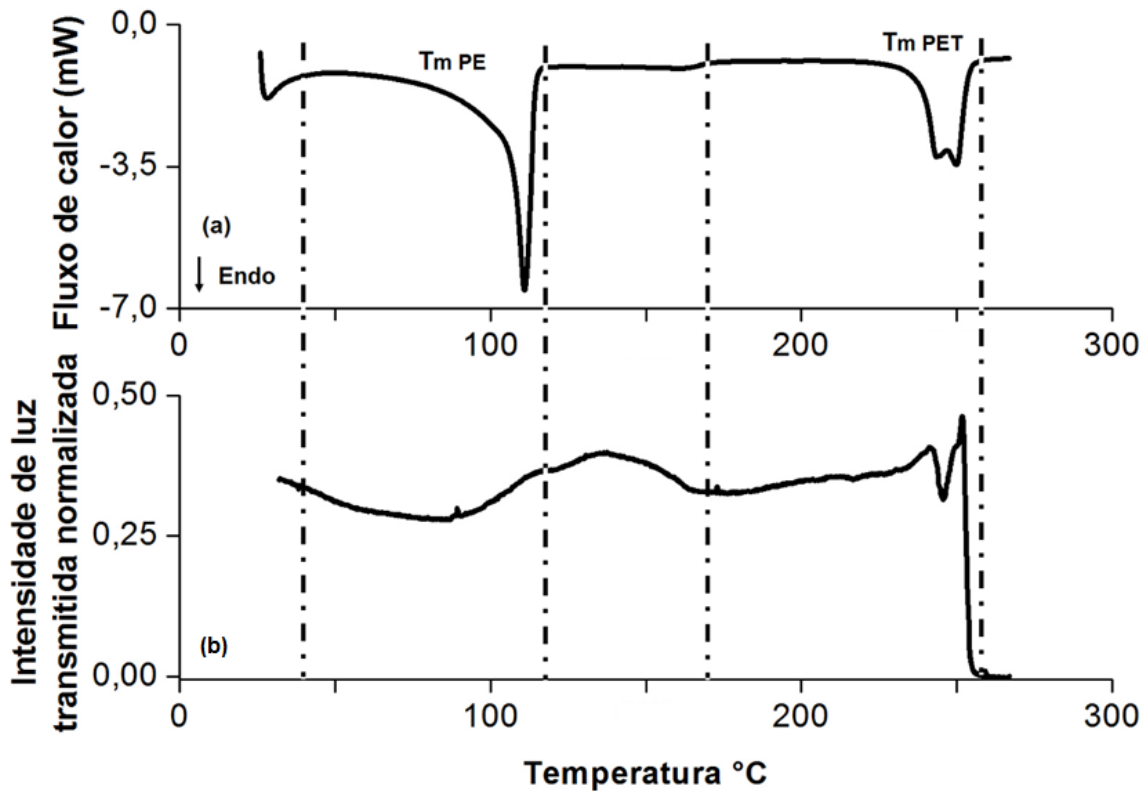


Figura 5.10 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador

A comparação dos resultados obtidos por MOLP e DSC para o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema está apresentado na Figura 5.11. A curva de DSC é similar a curva para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção. Na faixa de temperaturas de 45°C a 115°C ocorre a fusão do PE, com um forte pico endotérmico com máximo em 110°C e a fusão das fibras de PET ocorre entre 225 a 255°C, visualizado por pico endotérmico. No MOLP devido a não orientação das fibras a 45° entre o par polarizador e analisador, não há um aumento significativo da intensidade de luz após a fusão do PE.

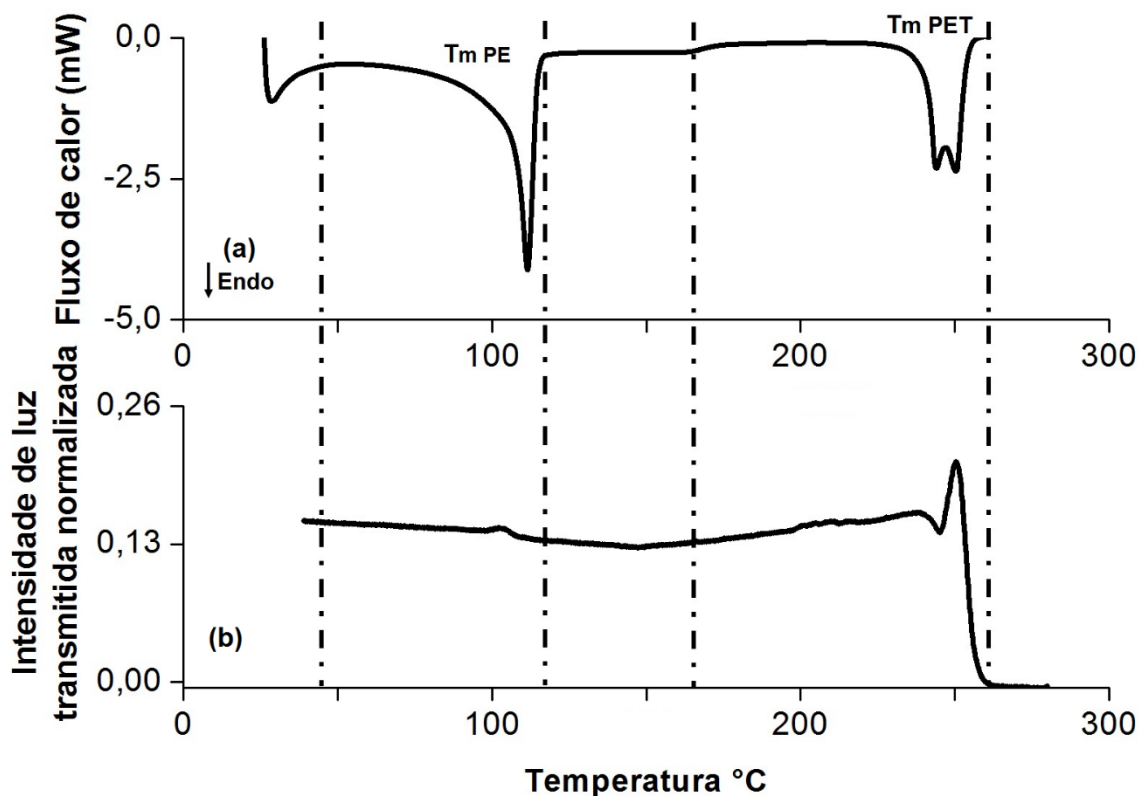


Figura 5.11 Comportamento térmico obtido através (a) do DSC e (b) do sistema de quantificação termo-óptico no MOLP para o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema

Os filmes de PE e os compósitos utilizados para as medidas do comportamento termo-óptico no MOLP tinham a espessura e concentrações muito próximas. Assim, ao se comparar as três curvas (Figura 5.12), filme de PE (1), compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a  $45^\circ$  do par polarizador/analizador (2) e compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema (3), é observado que é possível diferenciar os filmes orientados dos não orientados pela intensidade de luz transmitida normalizada. Na curva 3 as fibras estão aleatoriamente posicionadas do par polarizador/analisar, contribuindo muito pouco para a rotação do plano de polarização da luz, implicando em uma pequena alteração na intensidade de luz transmitida.

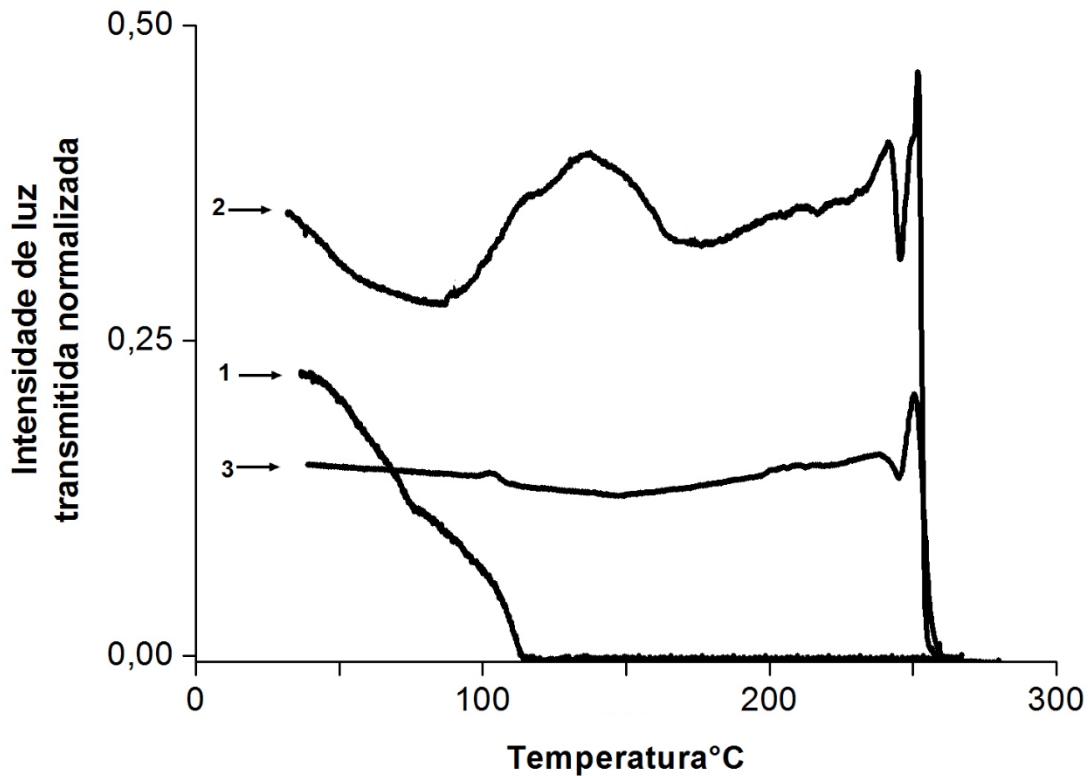


Figura 5.12 Intensidade de luz transmitida normalizada, medida no MOLP, em função da temperatura. A curva 1 corresponde ao filme de PE puro, a curva 2 é do compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador e a curva 3 diz respeito ao compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema.

### 5.3 Caracterização por turbidez

O sistema utilizado para a caracterização termo-óptica no MOLP quantifica a intensidade de luz transmitida normalizada medida após atravessar o analisador, ou seja, obtém-se informação quanto ao processo de mudança de polarização da luz, pela interação desta com a parte cristalina da amostra. Simultaneamente a intensidade de luz transmitida normalizada sem passar pelo analisador é quantificada. Esta se refere ao processo de perda da intensidade da luz, em função dos processos de espalhamento da luz gerados pelas interfaces, formadas pelos cristais e as regiões amorfas do meio,

resultando no fenômeno de turbidez. Na Figura 5.13 estão apresentadas as curvas do comportamento termo-óptico avaliado por turbidez.

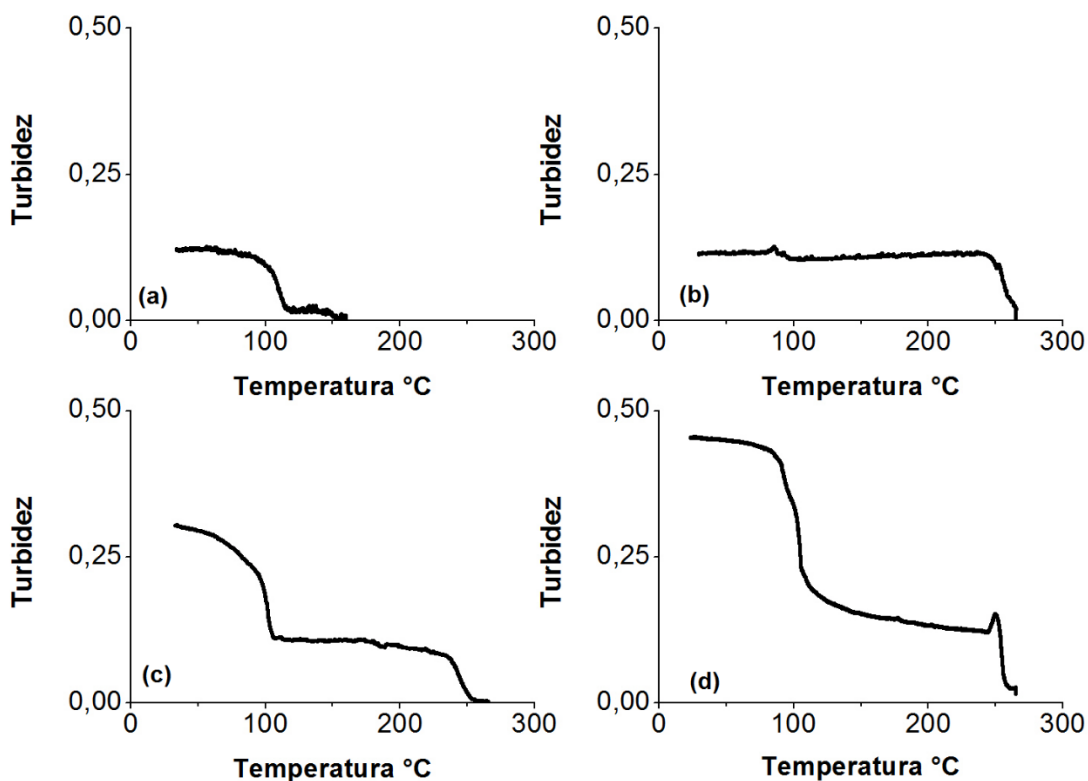


Figura 5.13 Curvas obtidas do sistema de quantificação do comportamento termo-óptico no MOLP em relação a turbidez: (a) o filme de PE; (b) fibra de PET (0,03%TiO<sub>2</sub> estirada); (c) compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema; (d) compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analizador;

O sinal de turbidez possibilita a identificação do início da fusão dos materiais, manifestado pelo aumento no valor absoluto no sinal óptico. Os cristais presentes no material espalham a luz incidente diminuindo a intensidade da luz transmitida. Quando os cristais começam a fundir em função do aumento da temperatura, o espalhamento gradativamente se reduz. Por consequência, há um aumento na intensidade de luz transmitida e a turbidez do meio é reduzida.

O gráfico turbidez versus temperatura, é normalizado entre zero e um. Para o valor normalizado de turbidez igual a zero, a luz incidente sobre a amostra chega ao detector sem sofrer espalhamento. Ou seja, a turbidez é mínima. Para o valor normalizado de turbidez igual a 1, a luz incidida é espalhada pela amostra, não chegando ao detector. Assim a turbidez é máxima.

Em (a) está apresentada a curva referente à turbidez para o filme de PE, onde em 90°C observa-se que o sinal óptico aumenta, indicando o início da fusão dos cristais de PE. Em 120°C, tem-se um espalhamento de luz mínimo, em função da fusão total dos cristais.

Na curva (b), o tratamento térmico é aplicado unicamente às fibras de PET. Com o aquecimento, o sinal óptico apresenta uma leve inflexão na curva ao passar pela Tg do PET (80°C). Contudo não é possível identificar mudanças no sinal óptico em função do processo de cristalização a frio, como observado anteriormente pela intensidade de luz transmitida normalizada após o analisador (birrefringencia). Provavelmente, os cristais formados durante este processo são muito pequenos e não interagem com a luz a ponto de gerar turbidez. O início da fusão para a fibra de PET (0,03%TiO<sub>2</sub> estirada) ocorre, aproximadamente, em 234°C tendo seu fim em aproximadamente 265°C.

Nos gráficos (c) e (d) estão apresentadas as curvas para o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema e para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analisador, respectivamente. Em ambas se identifica o início da fusão do PE a 90°C e o início da fusão da fibra de PET a 244°C.

Todas as amostras apresentam uma turbidez inicial em função da cristalização e orientação adquiridas durante o processo de produção. As maiores porcentagens de turbidez ocorrem, como esperado, nos compósitos, com um valor de 45 % para o compósito de PE com as fibras de PET alinhadas em uma dada direção e orientadas a 45° do par polarizador/analisador. As porcentagens iniciais de turbidez para o compósito de PE com fibras de PET dispostas aleatoriamente no sistema, a fibra de PET e o filme de PE são de aproximadamente 32%, 15% e 12%

## 6 CONCLUSÕES

O dispositivo de análise termo-óptica, desenvolvido pelo grupo e utilizado neste trabalho, para a caracterização qualitativa e quantitativa em tempo real de fibras poliméricas de polietileno tereftalato e de seus compósitos com polietileno. Ele permitiu caracterizar as principais transições térmicas  $T_g$ , cristalização a frio e  $T_m$  e particularmente a birrefringência, que é fortemente dependente do nível de orientação molecular e da temperatura.

Através da análise simultânea da intensidade de luz transmitida com polarização cruzada, as imagens da câmera e a carta de cores de Michel-Lévy quantificou-se os valores da diferença de caminho óptico para as fibras de PET e seus compósitos com PE. Isto facilitou a compreensão de cada transição térmica e permitiu a caracterização quantitativa do nível de estiramento molecular das fibras de PET e a orientação macroscópica das fibras nos seus compósitos.

O sinal de turbidez possibilitou a identificação do início da fusão, tanto da matriz de polietileno quanto das fibras de PET, definida pelo aumento da intensidade de luz transmitida, devido à redução do espalhamento da luz na interface cristal-fase amorfa. Todos os materiais puros e os compósitos apresentam turbidez inicial dependente do grau de cristalização e da orientação da fibra, que são eliminados com as respectivas fusões. Este conjunto de reduções da turbidez com o aumento da temperatura permite a identificação de cada um dos componentes do compósito através da respectiva temperatura de fusão.

A boa correlação existente entre o comportamento observado no MOLP e o observado no DSC permite concluir que o sistema de detecção desenvolvido neste trabalho realiza com eficiência a caracterização termo-óptica de fibras e seus compósitos.





## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Desenvolver um hardware para ser usado como controle de qualidade “*in-line*” durante a produção industrial de fibras poliméricas.

Utilizar fibras cerâmicas para estudar a presença e detecção da birrefringência de forma em compósitos polímero/fibra. Inicialmente tais compósitos serviriam como método de validação do detector, e a seguir verificar a possibilidade de caracterização deste fenômeno com fibras poliméricas.

Monitorar durante o processo de extrusão o comportamento termo-ópticos das fibras de PET no intuito de estudar e detectar a birrefringência de forma em compósitos polímero/fibra de PET.

Verificar a influência de parâmetros interfaciais nas características de relaxação e fusão das fibras de PET na presença da matriz polimérica.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hobbie EK, Migler KB: In-situ visualization of novel polymer droplet morphologies during extrusion. Soc Plast E 1998, 44:183-188.
- [2] Hobbie EK, Migler KB, Han CC, Amis EJ: Light scattering and optical microscopy as in-line probes of polymer blend extrusion. Adv Polym Tech 1998, 17(4):307-316.
- [3] Berl JH, Santos AMC, Lucas AA, Canevarolo SV: in Anais do Regional Meeting da Polymer Processing Society PPS-Tel Aviv, 2014.
- [4] Halliday, Resnick, Walker: Fundamentos de Física Óptica e física moderna. In Coleção Fundamentos de Física. vol. 4. Rio de Janeiro: LTC; 2010: 14-18.
- [5] Hecht E: Óptica, 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998
- [6] Álvares BA, Ribeira da Luz AM: Física Volume 2. In Coleção Física. vol. 2. São Paulo: Editora Scipione; 2006: 192-201.
- [7] Soares K: Dispositivo óptico para medida em tempo real da Birrefringência de polímeros durante a extrusão São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar), 2010.
- [8] Robert L, Vergnes B, Demay Y: Flow birefringence study of the stick-slip instability during extrusion of high-density polyethylenes. Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics, v. 112, 27-42, 2003.
- [9] Canevarolo SV: Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ed, São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [10] Bretas RES, D'ávila MAD: Reologia de polímeros fundidos. São Carlos EdUFSCar, 2005.
- [11] Santos AMC: Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar), 2011.
- [12] Introduction to optical birefringence, <http://www.microscopyu.com> acesso em 15 de julho de 2014

- [13] The Michel-Lévy Interference Color Chart – Microscopy's Magical Color Key <http://www.microscopyu.com> acesso em 15 de julho de 2014
- [14] Born M, Wolf E: Principles of Optics. 7th (expanded) ed., 1999 (reprinted with corrections 2002), Cambridge, University Press, p 837, 838, 839, 840.
- [15] Folkes MJ: Processing, Structures and Properties of Block Copolymers, 2nd ed., London, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- [16] Zborowski L: Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada São Carlos: tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar), 2011.
- [17] Simulação de Iluminação Volumétrica <http://www.cin.ufpe.br/~sap/cg/> acesso em 24 de junho de 2015
- [18] Pastore CM, Kiekens P: Surface characteristics of Fibers and textiles. Marcel Dekker: New York, 2001.
- [19] Włochowicz A, Rabie JS, Janicki J: Determination of the birefringence of an ideal polyester fiber (PET) with regard to the intermolecular interactions. Journal of Applied Polymer Science, v. 28, p.1335–1346, 1983.
- [20] De Clerck K, Rahier H, Van Mele B, Kiekens P: Thermal properties relevant to the processing of PET fibers. Journal of applied polymer science, v. 89, n. 14, p. 3840-3849, 2003.
- [21] Introduction to Polarized Light Microscopy <https://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html> acesso em 24 de junho de 2015
- [22] Sawyer LC, Grubb DT: Polymer Microscopy. 3<sup>o</sup> Ed New York Springer, 2008 34,37 e 251,253
- [23] Ionashiro MA, Giolito I: Nomeclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica, 26(121), 17-24,1980.
- [24] Wendlandt WW: Thermal Analysis, 3<sup>o</sup> edição, Nova York: Willey, 1986, 814p.
- [25] Qiao F, Migler KB, Hunston DL, Han CC: Reactive compatibilization and in-line morphological analysis of blends of PET and a thermotropic liquid crystalline polymer. Polym Eng Sci 2001, 41(1):77-85.

- [26] Migler KB, Hobbie EK, Qiao F: In line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. *Polym Eng Sci* 1999, 39(11):2282-2291.
- [27] Covas JA, Nobrega JM, Maia JM: Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer (vol 19, pg 165, 2000). *Polym Test* 2000, 19(6):725-725.
- [28] Mould S, Barbas J, Machado AV, Nobrega JM, Covas JA: Measuring the rheological properties of polymer melts with on-line rotational rheometry. *Polym Test* 2011, 30(6):602-610.
- [29] Mould ST, Pereira SP, Barbas JM, Nobrega JM, Machado AV, Covas JA: On-line Rheometry: A Tool to Monitor Polymer Nanocomposites Production. *Novel Trends in Rheology Iv* 2011, 1375.
- [30] Barbas JM, Machado AV, Covas JA: In-line near-infrared spectroscopy for the characterization of dispersion in polymer-clay nanocomposites. *Polym Test* 2012, 31(4):527-536.
- [31] Saerens L, Dierickx L, Quinten T, Adriaensens P, Carleer R, Vervaeet C, Remon JP, De Beer T: In-line NIR spectroscopy for the understanding of polymer-drug interaction during pharmaceutical hot-melt extrusion. *Eur J Pharm Biopharm* 2012, 81(1):230-237.
- [32] Coates PD, Barnes SE, Sibley MG, Brown EC, Edwards HGM, Scowen IJ: In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. *Polymer* 2003, 44(19):5937-5949.
- [33] Melo TJA, Canevarolo SV: An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. *Polym Eng Sci* 2002, 42(1):170-181.
- [34] Pinheiro LA, Bittencourt CS, Canevarolo SV: Real Time Assessment of the Compatibilization of Polypropylene/Polyamide 6 Blends During Extrusion. *Polym Eng Sci* 2010, 50(4):826-834.
- [35] Zborowski L, Canevarolo SV: In-line monitoring of droplets deformation and recovering and polymer degradation during extrusion. *Polym Test* 2012, 31(2):254-260.

- [36] Zborowski L, Canevarolo SV: In-line Turbidity Monitoring of the Second Phase Droplets Deformation During Extrusion. *Polym Eng Sci* 2013, 53(11):2422-2428.
- [37] Soares K, Santos AMD, Canevarolo SV: In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion. *Polym Test* 2011, 30(8):848-855
- [38] Santos AMD, Caceres CA, Calixto LS, Zborowski L, Canevarolo SV: In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion. *Polym Eng Sci* 2014, 54(2):386-395.
- [39] Ding Z, Spruiell JE: "A method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates," ANTEC, pp. 1485-1490, 1994.
- [40] Ding Z, Spruiell JE: "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.
- [41] Supaphol P, Spruiell JE: "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.
- [42] Supaphol P, Spruiell JE: "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.
- [43] Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA: *Polymer Handbook* New York, Wiley 1999.