

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**DIFUSIVIDADE TÉRMICA E
CRISTALINIDADE DO POLÍMERO PET,
MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA
FOTOACÚSTICA E DSC**

por

Renilton Correia da Costa

João Pessoa - Paraíba - Brasil

Março, 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Renilton Correia da Costa

DIFUSIVIDADE TÉRMICA E CRISTALINIDADE
DO POLÍMERO PET, MEDIDAS POR
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E DSC

Dissertação de mestrado apresentada
à Coordenação do Programa de Pós-
graduação em Física da Universidade Fe-
deral da Paraíba como parte dos requisi-
tos para a obtenção do grau de Mestre em
Física

Orientador: Dr. Fernando J. S. Moraes
Co-Orientador: Dr. José Suassuna Filho

João Pessoa - Paraíba - Brasil

Março, 2008

DEDICATÓRIA

A minha esposa Ana Paula por sua dedicação, compreensão e amor. Aos meus pais, Regina e Renato, por seu amor e carinho. Aos meus irmãos Renato e Reneilson que sempre me ajudaram nesta caminhada. A todos da minha família. Aos meus amigos de João Pessoa, Campina Grande e Surubim.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelos planos e insistências em minha vida.

A todos da minha família que acreditaram em mim e sempre me deram força para seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Fernando Jorge S. Moraes pela orientação durante o mestrado.

Ao Professor Dr. José Suassuna Filho pela orientação e pelas lições de vida durante meu período de graduação e mestrado.

Ao Professor Dr. Francisco Brito pelos conselhos e discussões.

Ao Professor Laerson Duarte da Silva por sua amizade e grande ajuda nesse trabalho.

Ao Professor Dr. João Tertuliano pelo apoio e pela orientação nos trabalhos de monitoria.

A Marcos Vieira e a empresa Terphane pelo fornecimento da amostra do PET, pois sem ela não teria realizado minhas pesquisas.

A Professora Dr. Laura Hecker Carvalho pelos contatos fornecidos e por ter deixado os equipamentos de DSC a nossa disposição.

A todos Professores da minha graduação, em especial aos professores Aécio Ferreira de Lima e Fábio Dália.

Ao Professor Dr. Claudio Furtado e a todos os membros do Departamento de Física da UFPB.

Ao Prefeito Dr. Flávio Nobrega e a sua esposa Káttya Nobrega, pelo grande apoio dado.

A todos meus amigos que contribuíram diretamente ou indiretamente com este trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho usamos as técnicas de espectroscopia fotoacústica, mais especificamente a de varredura contínua (PAS), e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a caracterização térmica do polímero polietileno tereftalato de etileno (PET). A idéia básica é tentar correlacionar as medidas de difusividade térmica α_s obtida por fotoacústica e de capacidade térmica volumétrica C_p com o aumento evidente do grau de cristalinidade $X_c\%$ do material obtido por tratamento térmico.

palavras-chaves: espectroscopia fotoacústica, difusividade térmica, cristalinidade.

ABSTRACT

In this work we have used the photoacoustic spectroscopy(PAS) more specifically, the continuous scanning (photoacoustic signal versus modulation frequency), and the differential scanning calorimetry (DSC) for thermal characterization of the polymer polyethylene ethylene terephthalate (PET). The basic idea is finding a correlation between the thermal parameter measured by photoacoustic technique, the thermal diffusivity α_s with the evident increasing of the degree of crystallinity $X_c^{\%}$ of this material obtained by thermal treatment technique.

word-keys: photoacoustic spectroscopy, thermal diffusivity, crystallinity.

CONTEÚDO

1. <i>Introdução</i>	1
2. <i>Revisão Bibliográfica</i>	4
2.1 A Espectroscopia Fotoacústica	4
2.1.1 O Decaimento Não-Radioativo	6
2.1.2 Vantagens e Aplicações da Técnica Fotoacústica	9
2.2 Absorção Óptica	10
2.2.1 Equação Geral de Difusão de Calor	14
2.2.2 Modelo de Difusão de RG	17
2.2.3 Produção do Sinal Fotoacústico	22
2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	24
2.3.1 Transição Vítreas	28
2.3.2 Temperatura de Fusão Cristalina e de Cristalização	30
2.4 Polímeros	31
2.4.1 Características dos Polímeros	33
2.4.2 Polietileno Tereftalato de Etileno	37
3. <i>Metodologia Experimental</i>	39

3.1	Espectroscopia Fotoacústica e DSC do Polímero PET	39
3.2	Montagem Experimental	40
3.2.1	Detecção do Sinal Fotoacústico	43
3.2.2	Acumulação e Normalização Espectral	44
3.3	Fotoacústica no Polímero PET	46
3.4	Medidas de DSC no Polímero PET	48
3.5	Medidas de Cristalinidade de Polímeros usando DSC	50
4.	<i>Resultados Experimentais e Discussão</i>	53
4.1	Resultados Experimentais	53
4.2	Discussão	57
5.	<i>Conclusões e Perspectivas</i>	77
	<i>Referências Bibliográficas</i>	79

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia fotoacústica (PAS) tem se constituído numa técnica poderosa de análise espectral em ciências dos materiais em geral [1]. De fato, espectros PAS permitem a medida direta de alguns parâmetros óticos e térmicos ao longo da amostra com profundidade controlável e com pouca ou quase nenhuma preparação da espécie investigada. Em adição, análise fotoacústica é aplicável a quase todo tipo de material, de opaco à transparente, e em qualquer estado físico, sólido, pastoso, líquido e gasoso. Outra vantagem importante da espectroscopia fotoacústica é que ela é uma técnica não-destrutiva, podendo ser utilizada num amplo intervalo espectral do infravermelho ao ultravioleta.

É fato bem conhecido na esfera científica que, as técnicas convencionais de espectroscopia ótica por transmissão ou reflectância, dentre outras, medem a quantidade de luz transmitida ao longo do material, ou refletida em sua superfície, respectivamente. Portanto, uma gama considerável de materiais orgânicos e inorgânicos tais como espécies biológicas, polímeros e compósitos de boa opacidade, de um modo geral são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem investigados por tais técnicas.

A técnica PAS é usada em nosso trabalho para a caracterização térmica do polímero polietileno tereftalato de etileno (PET), antes e após submetê-lo a um tratamento térmico a uma temperatura fixa de 150°C , por períodos variando de tempo (de 1 a 15 dias). Os parâmetros físicos envolvidos em nossos experimentos de espectroscopia fotoacústica são: a difusividade térmica e, por extensão, a condutividade térmica, obtidas a partir do espectro (PAS) em função do comprimento de onda λ da radiação incidente, mediante um processo de varredura contínua do espectro em função da frequência de modulação da radiação incidente.

Por outro lado, a capacidade térmica e a variação do grau de cristalinidade do PET foram medidas nas mesmas condições de tratamento térmico obtidos para os experimentos de fotoacústica. Laerson, D. S e Suassuna, J. F [2], realizaram recentemente tais medidas, utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A idéia aqui é tentar correlacionar as medidas de difusividade térmica α_s e de capacidade térmica volumétrica C_p com a possível variação do grau de cristalinidade $X_c\%$ do material, obtido por tratamento térmico.

Usamos dados de Resistência a Tração e Deformação da nossa amostra de PET, fornecidos pela empresa Terphane, nas mesmas condições de tratamento térmico para confrontar com os nossos resultados de fotoacústica e DSC.

É sabido que as propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas e o grau de cristalinidade $X_c\%$ dos materiais poliméricos dependem invariavelmente de suas propriedades térmicas tais como, condutividade térmica K_T , calor específico c e difusividade térmica α_s . Quando se trata de polímero, a difusividade térmica, sendo a razão com a qual o calor se difunde ao longo do material, desempenha um papel preponderante na estrutura resultante do mesmo. Por exemplo, estudos são conhecidos no sentido de se medir variações na condutividade térmica de polímeros provocadas por aditivos, sendo detectado que certos materiais tiveram sua condutividade térmica acentuadamente aumentada com a adição de agentes químicos [3].

Da mesma forma, os processos de modelagem bem como os de degradação por envolverem mecanismos de troca de calor, certamente dependem tanto da difusividade térmica do material quanto de suas propriedades óticas como opacidade e transparência. Espera-se da técnica (PAS) grandes contribuições no estudo do polímero PET, dada a importância dos parâmetros térmicos deste material e dada a versatilidade desta técnica na determinação desses parâmetros tais como, difusividade e condutividade térmicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *A Espectroscopia Fotoacústica*

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é baseada no efeito fotoacústico, descoberto por Alexander Graham Bell [4] em 1880, quando ele percebeu que a incidência de luz solar modulada, dentro de uma célula fechada, gerava no ar a sua volta um sinal sonoro que podia ser ouvido por meio de um tubo ligado à célula. Segue-se a esta descoberta experimental duas hipóteses para explicar o fenômeno: a hipótese de Rayleigh [5] que sustentou ser a origem deste efeito a expansão-contração da amostra devido ao aquecimento resultante da excitação “modulada” de luz.

Mercadier e Preece [6] [7] em hipótese similar defenderam que o sinal acústico tinha origem na variação (periódica) de volume do gás aderente à superfície da amostra devido ao aquecimento-resfriamento alternado, causado pela incidência da luz modulada. Embora estes estudiosos tenham se dedicado ao estudo desse fenômeno, atribuindo-lhes diferentes interpretações, o fenômeno caiu no esquecimento só retornando ao mundo científico na década de 30, em estudos de absorção de luz por gases, entretanto seu uso em espectroscopia e sua aplicação a estudos de propriedades de sólidos só vieram

a ocorrer na década de 70 após o estabelecimento de duas bases teóricas e experimentais [8].

Portanto, o efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico no interior de uma célula fechada, que tem como origem uma oscilação térmica na superfície da amostra causada pela absorção de luz, essa luz convenientemente modulada, ao ser absorvida é convertida em ondas de calor através do processo de desexcitação não-radioativa na maioria das vezes dominante no interior da amostra. Tais ondas térmicas, ao se difundirem para a superfície de incidência, induzem ondas de pressão na interface amostra-gás situada no interior de uma célula fotoacústica. Essas ondas se propagam ao longo da coluna de gás, podendo ser detectadas por um microfone de alta sensibilidade. Vale notar que apenas a porção da luz que é absorvida responde pela geração das ondas térmicas de tal modo que o sinal fotoacústico resultante depende exclusivamente da quantidade de luz absorvida.

Na descrição quantitativa do sinal fotoacústico, o modelo aceito atualmente foi elaborado por Rosencwaing e Gersho [1][9], onde a amostra é colocada em contato com um suporte e com uma camada gasosa (geralmente ar), esta amostra é selada por uma janela de quartzo, através da qual a luz modulada pode incidir. O gás é mantido em contato com um microfone de alta sensibilidade que pode detectar qualquer variação da pressão no gás.

2.1.1 O Decaimento Não-Radioativo

O efeito fotoacústico está associado ao decaimento não-radioativo, no qual energia é transferida da espécie excitada para moléculas vizinhas mais próximas, resultando em dissipação de calor com origem em ondas térmicas. O decaimento ou relaxação em geral, pode ser radioativa ou não-radioativa: Para termos decaimento radioativo, é preciso, antes de tudo, notar que a excitação é um processo que leva a espécie para uma situação de não-equilíbrio. Então, a espécie excitada busca dissipar sua energia excedente, ganha no processo de excitação, e volta ao estado inicial de equilíbrio, fazendo-o de maneiras distintas. O decaimento não-radioativo também chamado de decaimento térmico, ocorre em quase todas as situações envolvendo excitações atômicas e moleculares. Neste processo, que ocorre em paralelo ao processo convencional de decaimento radioativo e conseqüentemente emissões de fótons, parte da energia excedente no estado de não-equilíbrio, é transferida para átomos ou moléculas vizinhas mais próximas. Inicialmente a transferência de energia se dá dentro dos níveis ou modos vibracionais das espécies vizinhas. O modelo mais simples para se entender o mecanismo de relação não-radioativa é o seguinte: considere inicialmente o estado excitado da espécie como sendo i , de energia E_i , acompanhado de um conjunto de estados vibracionais ν , espaçados com energia E e que agem como reservatório térmico, conforme ilustra a figura (2.1).

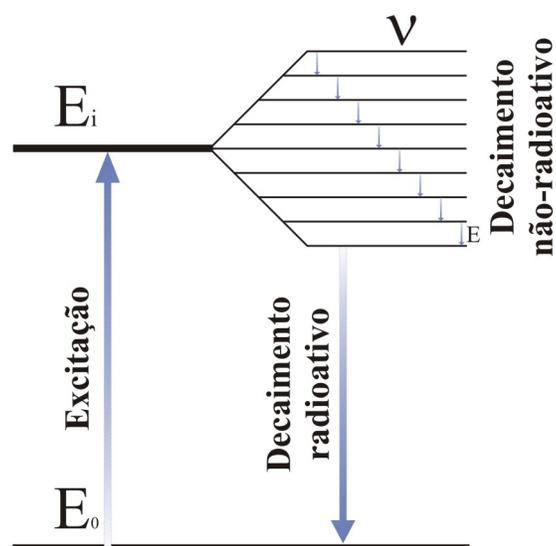


Fig. 2.1: Esquema Para Processos de Decaimento

Assume-se que tal conjunto de níveis é da vizinhança mais próxima do alvo fotoacústico. A espécie excitada vê esses níveis de tão pequena separação como uma perturbação e a utiliza para descarregar a energia excedente de tal modo que esses estados vibracionais agora são quem passam a ser excitados, gerando modos de vibração, os fônons, com conseqüente geração de calor. Em outras palavras, a energia de excitação é transferida para o reservatório (níveis vibracionais), gerando calor ao invés de criar fótons. No efeito fotoacústico, excita-se a espécie com luz modulada a uma determinada frequência f escolhida convenientemente. Deste modo, o calor gerado por deexcitação não-radioativa aparece na forma de ondas térmicas de frequência exatamente igual a f . Tais ondas térmicas mediante o processo de difusão térmica, migram de forma atenuada para a superfície da amostra, gerando

lá um gradiente de temperatura. Se colocarmos uma pequena coluna de gás em interface com a superfície da amostra, será gerado neste um gradiente de pressão, ou onda acústica na frequência f . Esta onda é captada por um microfone de alta sensibilidade e processado por um amplificador síncrono “lock-in”. O resultado é um sinal chamado sinal fotoacústico. A figura (2.2) mostra o esquema da célula fotoacústica.

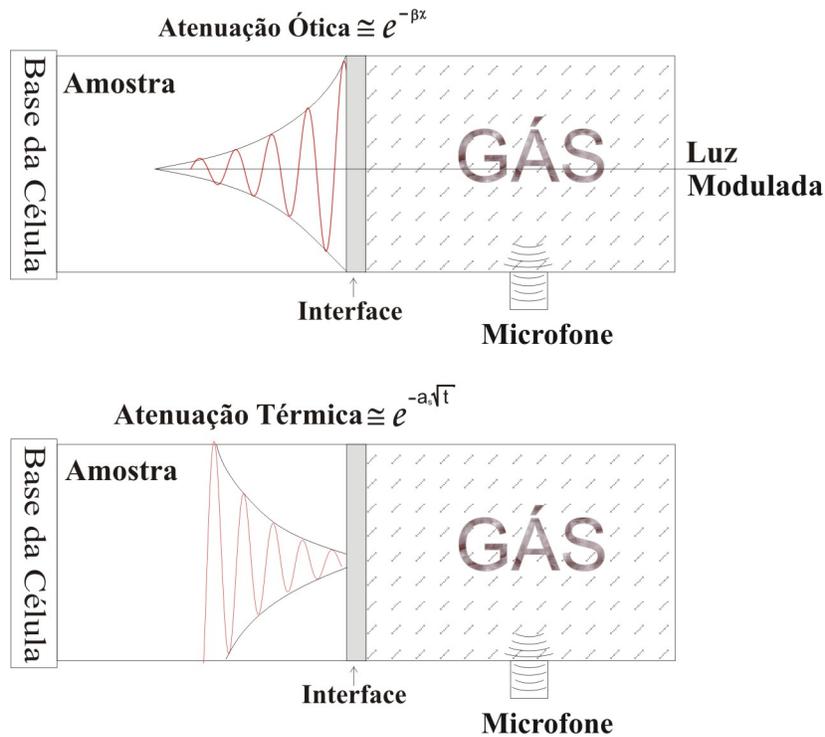


Fig. 2.2: Diagrama Simplificado de uma Célula Fotoacústica

2.1.2 Vantagens e Aplicações da Técnica Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS), é uma técnica das mais versáteis, permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases em função do comprimento de onda λ da radiação incidente. Uma das grandes vantagens desta técnica é que ela permite a detecção e análise da intensidade e da fase do sinal fotoacústico. Então, parâmetros óticos como o coeficiente de absorção ótica β , e parâmetros termodinâmicos como o coeficiente de difusão térmica a , e a difusividade térmica α_s podem ser medidas por uma mesma técnica espectroscópica.

É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto opacamente opacas quanto transparentes. Ademais, luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante na fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal (PAS). Em adição, esta técnica, na maioria dos casos, não exige nenhuma preparação rigorosa da amostra. A luz transmitida, refletida ou espalhada não interfere no sinal fotoacústico. Essa técnica pode ser aplicada em estudos de materiais multicamadas, permitindo análise do perfil de profundidade [10][11].

Entre outras aplicações, a (PAS) é empregada também na caracterização das propriedades térmicas da matéria, particularmente o da medida de difusividade térmica, efusividade térmica e do tempo de relaxação não radiativo. A difusividade e a efusividade são parâmetros que dão uma me-

dida de como o calor se propaga na amostra e tem um valor único para cada material [12]. Dada a sua versatilidade, o uso da espectroscopia fotoacústica abrange não só a física, mas também várias outras áreas, como a química, biologia, medicina e as engenharias. Esta técnica, permite análises destrutivas e não-destrutivas de materiais biológicos, o que vem despertando particular interesse, tendo sido objeto recente de um grande número de trabalhos publicados [8].

2.2 Absorção Óptica

A luz incidente que penetra na amostra é absorvida gradativamente pelas moléculas, o que provoca uma perda de intensidade do feixe, que irá diminuir exponencialmente. A distância da penetração do feixe de luz na amostra, até onde sua intensidade reduz-se a $1/e$, caracteriza a absorção óptica. O parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção óptica l_β e especifica o caráter óptico do material [13]. A figura (2.3) mostra o comportamento óptico para 3 amostras de características diferentes.

Classifica-se as amostras comparando a espessura l_s com o comprimento de absorção óptica l_β .

Se $l_\beta \ll l_s$ temos uma amostra parcialmente opaca, se $l_\beta \approx l_s$ a amostra é totalmente opaca e se $l_\beta > l_s$ a amostra é opticamente transparente.

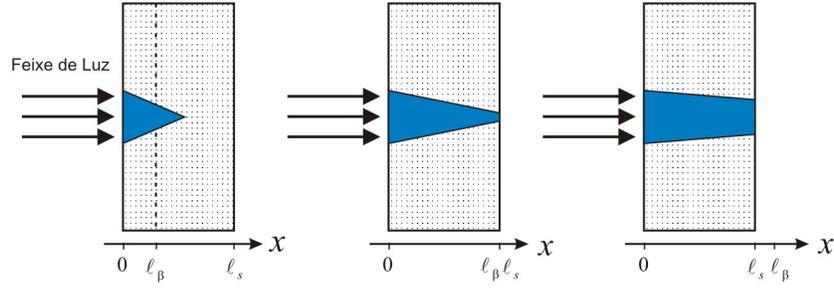


Fig. 2.3: Absorção Óptica Para 3 Amostras de Características Diferentes, é Determinada Pela Distância ℓ_β em que a Radiação Luminosa é Reduzida a $\frac{1}{e}$.

Após a absorção ocorrem processos de transferência de energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a luz penetrou. A transmissão de energia térmica para o resto da amostra, através da condução, caracteriza a difusão térmica. O calor gerado na amostra a uma distância maior do que $2\pi\mu_\beta$ da superfície, não contribui para o sinal acústico [14], onde μ_β é o comprimento de difusão térmica, definimos como sendo o ponto da amostra onde a magnitude de oscilação térmica se atenua a $\frac{1}{e}$. Esse comprimento de difusão térmica, é o parâmetro utilizado na análise de transmissão periódica de calor, e ele pode ser dado por:

$$\mu_\beta = \left(\frac{2\alpha}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.1)$$

classifica-se também as amostras comparando μ_β com ℓ_s :

Se $\mu_\beta > \ell_s$ a amostra é termicamente fina e se $\mu_\beta < \ell_s$ a amostra é termicamente grossa.

A dependência de μ_β com f também possibilita a variação μ_β variando-se f e, portanto uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa aumentando-se a frequência de modulação f . Denomina-se frequência de corte f_c [14], a frequência na qual ocorre essa transição, e é dada por:

$$\mu_\beta = \ell_s \Rightarrow f_c = \frac{\alpha}{\pi \ell_s^2} \quad (2.2.2)$$

A difusão térmica em um dado material é monitorada, mediante a medida da velocidade com que o calor se propaga neste meio. A propriedade térmica medida é a difusividade térmica α_s , que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Um outro parâmetro relacionado com a difusividade é a condutividade térmica K_T , que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material. Quando o calor é gerado em um dado ponto da amostra, ele se propaga para outros pontos, que sofrem uma elevação e subsequente queda na temperatura. Isto pode ser caracterizado como um pulso.

Devido ao carácter periódico da absorção, somente os pontos da amostra dentro do comprimento de absorção ℓ_β geram calor, também de forma periódica. De acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \frac{\omega}{2\pi}$, a difusão de calor para um ponto da amostra, será na forma de ciclos. A amplitude dos ciclos de oscilação térmica, sentida em um ponto adjacente ao

ponto de geração de calor, está vinculada com a distância entre esses pontos (característicos da amostra), e com a frequência de modulação.

Além da difusão térmica temos mais três efeitos através dos quais os pulsos de calor geram ondas acústicas no gás da célula fotoacústica. São eles: flexão termoelástica, expansão térmica e efeito fotobárico.

A flexão termoelástica aparece em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano [15], provocado pelo aquecimento não homogêneo e localizado. Sendo maior a absorção de radiação na superfície, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material. Haverá, então, um gradiente de temperatura que fará com que planos situados em profundidades diferentes, sofram diferentes dilatações térmicas. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente, gerando uma onda de pressão no gás.

A expansão térmica [16] ocorre quando, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo de contração e expansão periódico, funcionando então como um pistão vibratório, gerando uma onda de pressão e conseqüentemente o sinal fotoacústico.

O último mecanismo de geração do sinal a ser considerado é o efeito fotobárico. Consiste na liberação de gás ou bolhas da amostra como, por exemplo, em folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese.

Segundo [17], este mecanismo pode ocorrer em amostras fotoquimicamente ativas, com troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica.

2.2.1 Equação Geral de Difusão de Calor

Podemos obter a equação da temperatura considerando um fluxo de calor (ϕ) que atravessa um elemento de volume $dV = sdx$, ver figura (2.4), onde ϕ é a quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo.

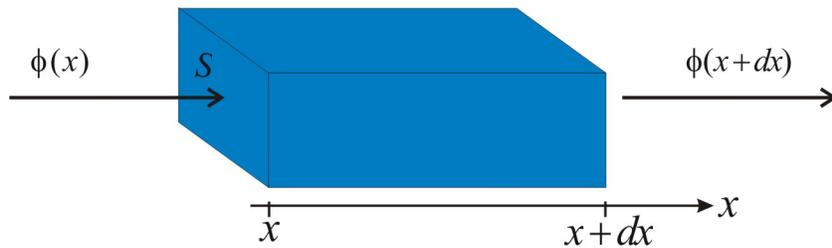


Fig. 2.4: Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV

A quantidade de calor armazenada em dV por unidade de tempo ($d\phi$), devido ao fluxo será:

$$d\phi = [\phi(x) - \phi(x + dx)] s \quad (2.2.3)$$

$$d\phi = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) s dx \quad (2.2.4)$$

sabendo que ϕ está relacionado com a temperatura pela lei de Fourier:

$$\phi = -K_T \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.2.5)$$

onde K_T é a condutividade térmica, e é definida a partir da hipótese de Fourier, segundo a qual o fluxo de calor ϕ é proporcional ao gradiente da temperatura.

O sinal negativo da equação (2.2.5) é devido ao fluxo de calor que se dá em sentido contrário ao gradiente de temperatura, indo da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa. Substituindo (2.2.5) em (2.2.4), obtemos:

$$d\phi = K_T \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] s dx \quad (2.2.6)$$

Devido ao gradiente de temperatura, o elemento de volume dV sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada, a variação $\frac{\partial Q}{\partial t}$ quantidade de calor é dada pelo fluxo que entra ou sai do volume somado à taxa de geração de calor por unidade de tempo.

$$\frac{\partial Q(r, t)}{\partial t} = \oint_{\text{fluxo}} K_T \frac{\partial}{\partial x} T(r, t) ds + \int_{\text{fonte}} F(r, t) dV \quad (2.2.7)$$

A quantidade de calor $\frac{\partial Q}{\partial t}$ elevará a temperatura neste volume. Pela calorimetria esta variação temporal é da forma:

$$\frac{\partial Q(r, t)}{\partial t} = \int \rho c T(r, t) dV \quad (2.2.8)$$

onde c é o calor específico, ρ é a densidade e T é a temperatura. Admitindo-se que dV seja suficientemente pequeno, ou seja, queremos que todo volume esteja sob a mesma temperatura T , iguala-se (2.2.7) e (2.2.8).

$$\int_{sup} K_T \frac{\partial T(r, t)}{\partial x} ds + \int_{vol} F(r, t) dV = \int_{vol} \rho c T(r, t) dV \quad (2.2.9)$$

Usando o teorema da divergência temos:

$$\oint_{sup} \vec{D} \cdot \vec{ds} = \int_{vol} (\nabla \vec{D}) dV \quad (2.2.10)$$

esse teorema garante que o fluxo total que atravessa a superfície fechada é igual a integral da divergência da densidade de fluxo no volume por ela limitado. Sendo $\vec{D} = K_T \frac{\partial}{\partial x} T(r, t)$ um campo vetorial.

A integral da componente normal de qualquer campo vetorial sobre uma superfície fechada é igual a integral da divergência desse campo através do volume envolvido pela superfície fechada. Então aplicando o teorema da divergência no primeiro membro do lado esquerdo da equação (2.2.9), obtemos:

$$\int_{vol} K_T \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial x^2} dV + \int_{vol} F(r, t) dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{vol} \rho c T(r, t) dV \quad (2.2.11)$$

Logo:

$$\frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{K_T} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} + \frac{F(r, t)}{K_T} = 0 \quad (2.2.12)$$

Portanto, obtemos para o caso unidimensional a equação de difusão térmica:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{F(x, t)}{K_T} = 0 \quad (2.2.13)$$

onde $\frac{\rho c}{K_T} = \frac{1}{\alpha}$

2.2.2 Modelo de Difusão de RG

O modelo de difusão desenvolvido por Rosencwaig e Gersho em uma dimensão explica o efeito fotoacústico em sólidos [1], baseado na condução de calor da amostra para o gás. O modelo de Rosencwaig e Gersho pode ser entendido e descrito como segue: uma célula fotoacústica esquematizada na figura (2.5) é utilizada.

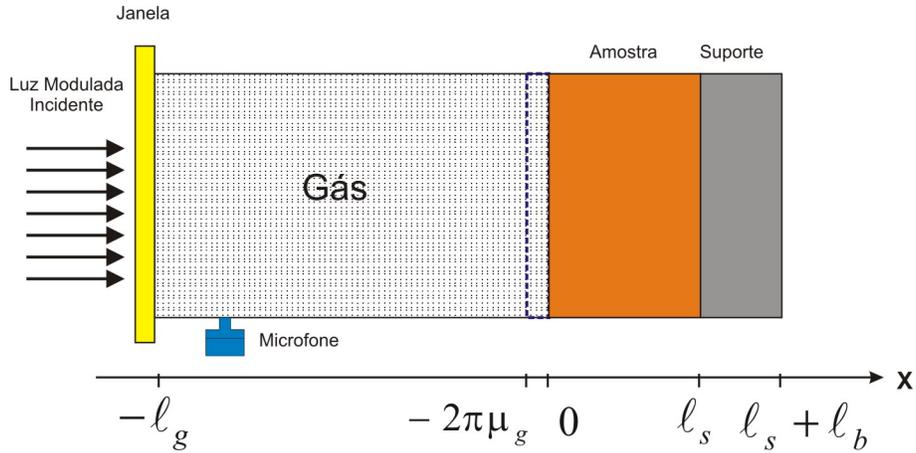


Fig. 2.5: Modelo Geométrico de RG para a Célula Fotoacústica

A luz modulada a uma frequência angular $\omega = 2\pi f$ e comprimento de onda λ , incide na amostra de espessura ℓ_s onde ocorre a absorção da radiação

incidente que é especificada pelo coeficiente de absorção óptica β , passando pela câmara de gás de espessura ℓ_g e pelo suporte de espessura $\ell_s + \ell_b$. É assumido que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz incidente. A câmara de gás é fechada por uma janela de quartzo e acoplado a esta câmara existe um microfone que detecta variações de pressão no gás.

Considerando a intensidade da luz monocromática modulada incidente na forma senoidal, temos:

$$I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos wt) \quad (2.2.14)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente ($\frac{W}{cm^2}$).

Segundo Adams e Kirkbrightm [18], no modelo de Rosencwaig e Gersho toda a luz absorvida pela amostra é convertida em calor, isto é, só há relaxação térmica (decaimento não-radiativo).

A intensidade da luz absorvida diminui exponencialmente ao penetrar na amostra, segundo a lei de Beer:

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x} \quad (x \geq 0) \quad (2.2.15)$$

onde β é o coeficiente de absorção óptica da amostra e $I(x, t)$ é a intensidade da luz absorvida. Substituindo (2.2.14) em (2.2.15) temos:

$$I(x, t) = \frac{1}{2}I_0e^{-\beta x}(1 + \cos wt) \quad (2.2.16)$$

Sabendo que a densidade de energia absorvida é dada por:

$$F(x, t) = \left(-\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.2.17)$$

Logo:

$$F(x, t) = \frac{\beta}{2} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos wt) \quad (2.2.18)$$

De acordo com a Figura (2.5) podemos determinar a distribuição de temperatura na célula, ou seja, substituímos a equação acima na equação (2.2.13), obtemos as equações para difusividade térmica para cada meio (amostra (α_s), gas (α_g) e base (α_b)):

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2K_T} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos wt) = 0 \quad 0 \leq x \leq \ell_s \quad (2.2.19)$$

onde T é a temperatura e η é a eficiência da conversão em calor da luz absorvida no comprimento de onda λ , através do processo de desexcitação não radioativa. Em geral assumi-se o valor da eficiência máxima $\eta = 1$ em uma aproximação razoável para os sólidos à temperatura ambiente.

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0 \quad , \quad -\ell_g \leq x \leq 0 \quad (2.2.20)$$

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0 \quad , \quad \ell_s \leq x \leq \ell_s + \ell_b \quad (2.2.21)$$

Nas equações (2.2.20) e (2.2.21) não aparece o termo $F(x, t)$, porque o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo, então, geração de calor nesses meios.

Como soluções físicas são procuradas, somente a parte real das soluções é de nosso interesse, e representa a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo. Então temos:

$$\xi(x, t) = \text{Re} [T(x, t)] + T_0 \quad (2.2.22)$$

Onde T_0 é a temperatura ambiente média da superfície da amostra e $\xi(x, t)$ é a parte real.

A absorção de luz e a flutuação térmica tem uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$.

Substituindo o $(1 + \cos \omega t)$ da equação (2.2.19) por $e^{j\omega t}$, e considerando a continuidade de temperatura e de fluxo de calor nas fronteiras da amostra $x = 0$ temos como solução para cada equação (cada meio).

$$T_s(x, t) = \{Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ce^{\beta x}\} e^{j\omega t} \quad (2.2.23)$$

$$T_g(x, t) = T_s(0)e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (2.2.24)$$

$$T_b(x, t) = Be^{\sigma_s(\ell_s - x)} e^{j\omega t} \quad (2.2.25)$$

Sendo que:

$$C = \frac{\beta}{2K_g (\beta^2 - \sigma_g^2)} I_0 \eta \quad (2.2.26)$$

onde: $\sigma_{g,s} = \frac{(1+j)}{\mu_{g,s}}$ é o coeficiente complexo de difusão térmica. E os coeficientes U, V e B são variáveis complexas.

As condições de contorno usadas por RG foram: a continuidade do fluxo de calor entre os dois meios i e j e a continuidade da temperatura nas interfaces onde supõe-se não haver perda de calor na interface, despreza-se a resistência térmica de contato entre as superfícies, o que é válido no contato entre a amostra e um gás, mas não entre sólidos, ou entre um sólido e um líquido. Essa condição é muito restritiva, seu significado físico é que a transferência de calor na superfície de separação i e j é instantâneo. Então temos:

$$T_i = T_j \quad (2.2.27)$$

$$K_i \frac{d}{dx} T_i = K_j \frac{d}{dx} T_j \quad (2.2.28)$$

onde i e j são meios adjacentes.

A solução geral é obtida aplicando as condições de contorno acima, nas equações (2.2.23), (2.2.24) e (2.2.25) obtendo assim, a distribuição de temperatura na célula em termos de parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema. O que interessa no efeito fotoacústico é a solução para $T(x, t)$

que vai fornecer a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$), e é dada por:

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b-1)e^{\sigma_s \ell} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell} + 2(b-r)e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} \right] \quad (2.2.29)$$

$$\text{onde: } b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s} \quad g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}$$

2.2.3 Produção do Sinal Fotoacústico

Neste modelo de Rosencwaig e Gersho [9][1] a fonte principal do sinal fotoacústico é o fluxo periódico de calor da amostra para a interface, amostra-gás. Considerando que apenas a camada de gás com $2\pi\mu_g$ de espessura responde termicamente a variação periódica da temperatura na superfície da amostra. Podemos, então estimar o deslocamento dessa camada fronteira do gás, devido ao fluxo periódico de calor, considerando o gás ideal. Daí, assumindo que o resto do gás responde adiabaticamente a esse pistão, chega-se a variação de pressão da célula:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T(0) \mu_g}{\sqrt{2} \ell_g T_0} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.2.30)$$

Sendo P_0 a pressão ambiente e $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ é a razão entre os calores específicos. O sinal fotoacústico é dado pela parte não temporal de $\delta P(t)$.

A defasagem adicional de $\frac{\pi}{4}$ é devido ao movimento do pistão, cujo efeito se propaga quase instantaneamente para o microfone. Assumindo o

caso geral em que a coluna de gás é termicamente grossa, nesse caso $\ell_g < 2\pi\mu$ a contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência se altera, tornando-se aproximadamente nula. O sinal máximo é para $\ell_g \approx \mu_g$. Além disso a defasagem constante de $\frac{\pi}{4}$ proveniente do pistão vibratório diminui progressivamente com a diminuição do comprimento da coluna do gás, para $\ell_g < 2\pi\mu$.

Dessa maneira é evidenciada uma relação direta entre o sinal acústico e a intensidade de luz absorvida pela amostra. O sinal fotoacústico é considerado como sendo a componente não-temporal da variação da pressão acústica, sendo determinado por uma intensidade e uma fase ϕ_F .

$$\delta P(t) = S_F e^{j\omega t} \quad (2.2.31)$$

daí

$$S_F = \left(\frac{\gamma P_0}{\ell_g \sigma_g T_0} \right) T(0) e^{j\phi_F} \quad (2.2.32)$$

onde ϕ_F é a fase do sinal fotoacústico e é definida como uma média ponderada dos tempos de decaimento dos pontos da amostra que estão dentro do comprimento de difusão térmica μ_g .

Da equação (2.2.32) podemos notar que o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição do comprimento da coluna de gás ℓ_g , e com a diminuição de temperatura.

2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria é a arte de medir calor ou qualquer sinal térmico. Todos os sinais em calorimetria ou são todos sinais térmicos ou outros sinais que podem ser transferidos para o domínio de sinais térmicos. Assim é que a calorimetria mede os efeitos térmicos das variações de temperatura sobre a matéria.

Por exemplo, a primeira lei da termodinâmica é de importância impar na calorimetria, pois ela prega que, na ausência de outras formas de troca de energia, a variação da energia interna ΔU de um sistema material é igual ao calor Q fornecido por um agente externo (ambiente) ao sistema, menos o trabalho (energia mecânica) $P\Delta V$ realizado pelo sistema sobre o ambiente;

$$\Delta U = Q - P\Delta V \quad (2.3.33)$$

Suponha que queiramos medir o calor específico c de uma certa substância. Há duas maneiras de fazê-lo. Uma a volume constante (c_v) e outra a pressão constante (c_p). A volume constante, $P\Delta V = 0$ e não há trabalho realizado pelo sistema sobre o ambiente, logo: $\Delta U = Q$. Logo, o calor específico a volume constante é dado por ($c_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$). Para pressão constante o calor específico é maior pois, energia externa adicional (calor) é necessária para realizar trabalho $P\Delta V$ sobre o ambiente. A grandeza física que combina estas condições para a energia, a pressão constante, chama-

se entalpia (H). O calor específico a pressão constante c_P é exatamente a variação desta energia combinada com a temperatura, ou seja:

$$(c_P) = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (2.3.34)$$

tal que, o calor específico a pressão constante é igual: $c_P = mc_v$.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica, que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [19][20]. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC, ou seja, DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Neste caso, os eventos são apresentados na curva DSC como picos, os ascendentes correspondem a processos endotérmicos e os descendentes a exotérmicos.

No caso da DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para estas cápsulas por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas sendo controlado por termopares conectados ao disco. A variação de

temperatura ΔT , em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. Assim, variações físicas como transições de capacidade calorífica (transição vítrea, T_g) e transições de fase (fusão cristalina, T_m , e cristalização, T_c) podem ser observadas. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos [19][21].

Nesse caso, registra-se o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura. Essa diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é devida a fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos (mudança de estado, transições cristalinas) e corresponde às transições de primeira ordem, caracterizada pela formação de picos nas curvas DSC. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia, portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica, que é evidenciada nas curvas DSC por uma variação na linha de base no sentido endotérmico. No caso de transições de primeira ordem, área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia, ΔH , sofrida pela amostra [19][21].

A figura (2.6) descreve o comportamento de uma amostra de PET. Primeira região, da temperatura ambiente até aproximadamente 80°C . A

capacidade calorífica do PET requer energia para que a temperatura seja aumentada. Em torno de ($T_g \approx 80^\circ C$), a chamada transição “vítrea” ocorre, quando as moléculas do PET passam a se reordenarem (ordenação dos cristallitos), aumentando seu calor específico. Segunda região, em torno de $125^\circ C$, ocorre novo processo de cristalização denominado de cristalização “fria”, uma recristalização adicional do material. Temos um processo exotérmico (liberação de calor por parte da amostra). Por último, em temperaturas entre ($220^\circ C$) e ($250^\circ C$), a amostra se funde, resultando em um pico endotérmico ($T_m \approx 250^\circ C$) (calor tem que ser fornecido à amostra), nesta última região as moléculas começam a se desordenarem (desordenação dos cristallitos).

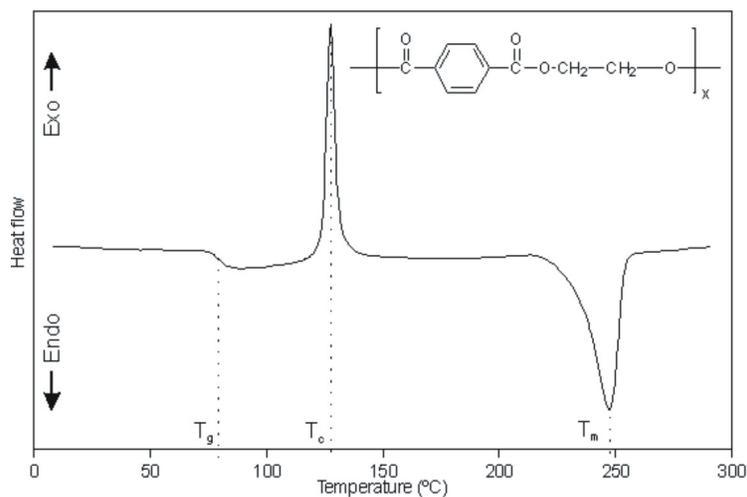


Fig. 2.6: Termograma do PET

2.3.1 Transição Vítreas

A estrutura da maioria dos polímeros é semicristalina, onde regiões amorfas coexistem com regiões cristalinas, fundindo-se dentro de um intervalo de temperatura, em vez de possuírem um ponto de fusão bem definido, como nos metais. A parte cristalina possui um alto grau de organização molecular, sendo formada por cadeias de hidrocarbonetos superpostas e flexíveis. As partes amorfas, denominadas de estruturas vítreas, não possuem estruturas ordenadas e são compostas por cadeias desordenadas e entrelaçadas, normalmente sendo a envoltória das regiões cristalinas e com pouca orientação dipolar em todas as partes do volume polimérico. Aumentando a cristalinidade, há uma redução da parte amorfa e um conseqüente decréscimo na intensidade da transição vítrea.

A transição vítrea se refere ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de um estado rígido para um estado mais flexível. Abaixo da faixa de transição há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos de cadeia estão como que congelados, sendo capazes de vibrar nestas posições fixas mas com poucas chances de rearranjos nas posições. O polímero se comporta como molas enrijecidas acumulando energia de estiramento disponível na forma de energia potencial, quando trabalho é realizado sobre ele. Aumentando-se a temperatura, a amplitude das vibrações torna-se maior e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Aquecendo o material até a temperatura de transição vítrea, ou acima dela,

rotações moleculares em torno de ligações simples subitamente tornam-se significativas.

A mobilidade molecular nas regiões amorfas é influenciada pelas regiões cristalinas. Este é o caso dos polímeros porque muitas macromoléculas possuem ambas as partes, ou seja, possuem parte cristalina e parte amorfa, além de regiões amorfas e cristalinas. Como consequência, a temperatura de transição vítrea se desloca para valores mais altos e normalmente se apresenta larga.

A transição vítrea pode ser observada em sistemas, parcial ou totalmente desordenados, como um degrau na curva do calor específico. O fenômeno é normalmente caracterizado pela temperatura de transição vítrea T_g , onde a região é visualizada por um degrau ascendente no eixo do calor específico ΔC_p (altura da transição), e um intervalo no eixo da temperatura (largura da transição)[22].

Uma série de fatores influencia a transição vítrea. Dentre eles pode-se destacar: grau de cristalinidade, peso molecular, tempo de armazenamento abaixo da T_g , polarização molecular, modificações químicas, etc. No intervalo de temperatura da transição, todas as propriedades de um polímero amorfo que dependam do movimento molecular irão apresentar alterações marcantes. Propriedades como viscosidade, calor específico, coeficiente de expansão, módulo de elasticidade, difusividade térmica, índice de refração, propriedades elétricas e outras, mudam profundamente porque dependem

do grau de liberdade relativa do movimento molecular dentro do volume polimérico.

A temperatura de transição vítrea possui características de transição de segunda ordem ($\Delta H = 0$) e com mudanças na capacidade calorífica, sendo freqüentemente considerado um processo de não equilíbrio termodinâmico. Por isso, dependendo da razão de aquecimento (ou de resfriamento) e quaisquer outros efeitos de tensão mecânica, valores diferentes podem ser obtidos.

2.3.2 Temperatura de Fusão Cristalina e de Cristalização

A temperatura de fusão cristalina T_m mede o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem (se fundem) as regiões cristalinas. Neste ponto a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachoso para estado viscoso (fluido). Este fenômeno só ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido de ser aplicada em polímeros semicristalinos. A T_m é uma transição de primeira ordem.

A temperatura de cristalização T_c ocorre durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima de T_m . Ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em um dado ponto da massa polimérica fundida, um grande número de cadeias poliméricas se organizem de forma regular. Essa ordenação permite a formação de uma estrutura cristalina.

O processo de cristalização pode ocorrer de duas maneiras. Isotérmica; a temperatura é rapidamente abaixada até T_c , estabilizada e mantida constante até que ocorra toda cristalização (mais estudada). Dinâmica; a temperatura é reduzida continuamente a uma taxa constante, e a cristalização ocorrerá dentro de uma faixa de temperatura T_c onde se tem a maior taxa de conversão da cristalização (mais próxima da realidade).

2.4 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula formada pela união ou encadeamento de pequenas e simples unidades químicas, os monômeros, constituindo um padrão repetitivo [23]. A repetição pode ser de forma linear, ramificada ou até mesmo resultar em uma estrutura tridimensional. Monômeros são moléculas ou compostos químicos de massa molecular relativamente baixa que reagem entre elas ou com outros compostos similares para formar polímeros. Os monômeros possuem ligações covalentes duplas ou triplas, geralmente ligando átomos de carbono. Estas moléculas são então consideradas insaturadas, porque uma ligação dupla pode ser rompida disponibilizando duas ligações simples para conexões com outros átomos ou outros grupos de átomos em qualquer direção.

Um polímero pode ser orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas; cada cadeia é uma macromolécula constituída por união de

moléculas simples ligadas por covalência [24]. A reação pela qual os monômeros se unem para formar o polímero recebe o nome de polimerização que é extremamente importante na definição das características mecânicas dos polímeros. A molécula inicial (monômero) vai, sucessivamente se unindo a outra, formando o dímero, trímero, tetrâmero até chegar ao polímero.

Um importante parâmetro é o grau de polimerização que é o número médio de unidades estruturais existentes nas macromoléculas e pode ser definido como a razão entre o peso molecular médio do polímero e o peso molecular do monômero que o originou. O alto grau de polimerização indica incremento na resistência mecânica e no módulo de elasticidade do polímero. Existem dois principais processos de polimerização: polímero formado pela adição de monômeros iguais e polímero formado por condensação através da reação de mais de um monômero, gerando sempre um sub produto.

O homopolímero é um polímero resultante da polimerização de uma espécie monomérica, sendo sua cadeia constituída por uma única unidade estrutural respectiva. Como exemplos temos, polietileno, poli (cloro de vinila). Quando o polímero é formado por mais de um tipo de monômero ele é denominado de copolímero, que por sua vez serão classificados de acordo com a distribuição desses monômeros ao longo da cadeia macromolecular. Neste caso existe uma maior possibilidade de produção de ligações covalentes entre cadeias. São exemplos, copolímero acetato de vinila-acrilato de etila, copolímero de estireno-acrilato de butila.

2.4.1 Características dos Polímeros

Os materiais poliméricos são divididos em dois grandes grupos que são os plásticos e os elastômeros ou borrachas. Os plásticos, dependendo do modo como estão ligados, estruturalmente, dividem-se em duas classes que são os termoplásticos e os termoendurecidos.

Os polímeros termoplásticos possuem cadeias moleculares longas ligadas por forças atrativas de Van der Waals, relativamente fracas. Quando o material é aquecido, essas forças enfraquecem e ele se torna macio e flexível e eventualmente, em temperaturas elevadas, derretidos como um líquido viscoso. Quando o material é resfriado, volta a solidificar sem perder as suas propriedades. As ligações entre as cadeias dos termoplásticos são predominantemente secundárias, por isso quando aquecidos as ligações secundárias são enfraquecidas pela vibração das moléculas, tornando os materiais plásticos, podendo ser remoldados, sem que as suas características sejam significativamente alteradas, também são bons isolantes elétricos por terem uma enorme resistência dielétrica que pode variar entre 15 a 70 $\frac{kV}{mm}$.

A altas temperaturas os polímeros termoplásticos apresentam o comportamento de um líquido viscoso, pois em temperatura elevada a atração intermolecular é fraca. Em temperaturas intermediárias a atração entre as cadeias aumenta e eles passam a apresentar um comportamento viscoelástico, ou seja, sofrem deformação viscosa e elástica. Em temperaturas baixas, os termoplásticos comportam-se como sólidos rígidos, apresentando

ruptura frágil. A temperatura abaixo da qual eles apresentam este comportamento é aquela chamada de temperatura de transição vítrea para os termoplásticos amorfos. Alguns materiais termoplásticos importantes são; polietileno de baixa densidade (PEBD) e de alta densidade (PEAD), PVC, polipropileno, poliestireno, poliamidas, poliftalamida (PPA), resinas a base de óxido de fenileno, PET, politereftalato de butileno (PBT), polissulfonas e polieterimida.

Os plásticos termoendurecíveis tem como principal característica, uma estrutura molecular reticulada de ligações primárias covalentes. Sua desvantagem é não poderem ser reaquecidos e refundidos, pois as ligações cruzadas covalentes impedem que se restaure o estado fluido que existia antes da resina ter sido curada. As vantagens são: estabilidade térmica, rigidez e estabilidade dimensional elevadas; boa resistência a fluência e a deformação sob carga; baixo peso e boas propriedades de isolamento térmico e elétrico.

A quantidade de polímeros naturais como: a borracha; os polissacarídeos, a celulose, amido e glicogênio; e as proteínas, excedem de longe, os milhões de toneladas de polímeros sintéticos que o homem tem produzido na indústria moderna. A borracha natural é um polímero de adição, ou seja, é a soma de moléculas pequenas (monômero), todas iguais entre si. Os polissacarídeos e as proteínas são polímeros de condensação, obtidos, respectivamente, a partir de monossacarídeos e aminoácidos.

Polímeros reticulados são estruturas tridimensionais que têm sua ori-

gem na ligação covalente das moléculas lineares, em pontos que não são os seus extremos. O agente de ligação usado entre as cadeias e o método de reticulação podem fazer com que elas variem em número e em comprimento. Os polímeros também são chamados de reticulados quando o número de ligações cruzadas entre as moléculas é suficientemente alto. Nesses polímeros as ligações covalentes se desenvolvem nas três direções do espaço e, como resultado, tornam-se altamente insolúveis e infusíveis, e são denominados termofixos.

Os polímeros termofixos possuem ligações covalentes entre as cadeias, a energia necessária para o rompimento destas ligações é muito alta e os polímeros são queimados antes de se transformarem em materiais moldáveis, portanto não podem ser reciclados. Ao serem aquecidos os termofixos formam as ligações cruzadas entre as cadeias lineares, criando uma estrutura de cadeia tridimensional estável que impede um novo deslocamento das moléculas do polímero. Com o aquecimento e pressão, somente haverá o rompimento da cadeia, resultando em degradação das propriedades. Apresentam maior resistência e maior módulo de elasticidade, com isto menores deformações, quando aquecidos apresentam comportamento plástico. Alguns exemplos são as resinas fenólicas, melamínicas (revestimento) e alquílicas.

Outros termorígidos, no entanto, não necessitam de aquecimento externo ou algum tipo de pressão para serem produzidos, como o poliéster, poliuretano (pintura) e epóxi (adesivos e pisos), que são normalmente moldados

com componentes líquidos que podem reagir com alguns produtos químicos à temperatura ambiente, tornando-se mais rígidos.

A maioria dos materiais poliméricos apresenta estrutura não cristalina, no entanto alguns são constituídos por misturas de regiões cristalinas e não cristalinas. O grau de cristalinidade de um polímero é reflexo da maior ou menor homogeneidade da distribuição espacial das suas macromoléculas, podendo ser importante na determinação de suas propriedades e comportamento [24]. Quanto mais homogênea for a distribuição geométrica dos radicais maior será a tendência do polímero apresentar um maior grau de cristalinidade. Os plásticos cristalinos são menos sensíveis à ação da temperatura e apresentam maior densidade e resistência mecânica do que os amorfos.

Os polímeros no estado amorfo são caracterizados por uma disposição desordenada das moléculas, de formato irregular, não possuindo ordem estrutural em suas cadeias. Nesse estado o polímero exibe elasticidade e flexibilidade, e o controle dessas características pode levar a uma enorme gama de aplicações dos produtos poliméricos.

Polímeros no estado cristalino são caracterizados pela disposição tridimensional ordenada e por uma repetição regular das cadeias moleculares no espaço. Moléculas relativamente pequenas geralmente auxiliam na obtenção de estruturas cristalinas mais perfeitas pois a cristalinidade é dificultada pela forma geralmente alongada e pela grande flexibilidade das macromoléculas.

Temos que considerar ainda que as ligações entre moléculas são secundárias e não direcionais. Assim alguns polímeros, como o polietileno, apresentam estrutura parcialmente cristalina, isto ocorre porque as cadeias dobram-se de maneira organizada, formando uma espécie de feixes.

2.4.2 Polietileno Tereftalato de Etileno

O Polietileno Tereftalato de Etileno (PET), foi descoberto por Whinfield e Dickson da *Calico Printer Association Ltda* na Inglaterra em 1941 [23]. O PET é uma resina de última geração, com características que o diferenciam dos outros plásticos, por apresentar leveza, transparência, brilho, resistência, facilidade de moldagem, etc. É utilizado em: embalagens rígidas, embalagens flexíveis, folhas de transparência, sacaria industrial, filme contrátil, laminação, tampas, utilidades domésticas, frascos de produtos de limpeza, mantas de impermeabilização e fibras têxteis. O PET possui, dentre as fibras sintéticas, uma das estruturas mais compactas e cristalinas [25], absorve apenas 0,4% de água [26] e não intumescce na mesma. A figura (2.7) mostra a estrutura química do PET.

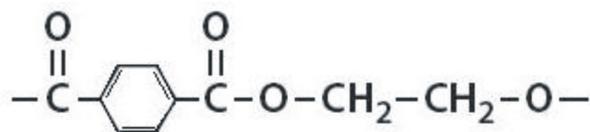


Fig. 2.7: Estrutura química do Polímero PET.

O PET é um polímero obtido de uma reação química de policondensação produzido pela reação do dimetil tereftalato com o etileno glicol. As macromoléculas de PET puro se constituem de repetições da molécula mais simples (monômero) de tereftalato de etileno.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 *Espectroscopia Fotoacústica e DSC do Polímero PET*

Utilizamos a técnica de espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FT-PAS) na região visível do espectro eletromagnético, para caracterizar termicamente as amostras de PET (50 micros), em seus aspectos físicos tais como: difusividade e condutividade térmicas. Para completar nossa análise térmica usamos os dados medidos por Laerson, D.S e Suassuna, J.S [2]; de capacidade térmica e grau de cristalinidade usando a técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC), para a mesma amostra do polímero PET.

Os filmes de PET investigados neste trabalho, foram fornecidos pela Terphane Ltda, são monocamadas com espessura de 50 micros, e foram bi-orientados com taxa de estiragem de aproximadamente 4 vezes, tanto no sentido longitudinal quanto no transversal. Submetemos nossos filmes de PET à exposição térmica durante intervalo de tempos variando de 1 a 15 dias em estufa com circulação forçada de ar, a temperatura de 150⁰C. Os experimentos de espectroscopia fotoacústica foram realizados no laboratório de espectroscopia fotoacústica na Unidade Acadêmica de Física (UAF) da

UFCG, e os experimentos de calorimetria diferencial de varredura foram realizados no laboratório de DSC da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA) da UFCG.

Nosso objetivo, utilizando a espectroscopia fotoacústica foi medir a difusividade térmica α_s e, por extensão determinar a condutividade térmica K_T para nossa amostra de PET, antes e após tratamento térmico. Tentar-se-á estabelecer, por exemplo, uma correlação entre uma possível variação da difusividade térmica α_s e da condutividade térmica K_T , com o respectivo grau de cristalinidade $X_c\%$ (medido por Laerson e Suassuna). Esperamos que tais propriedades devam ser substancialmente dependentes da evolução do grau de cristalinidade do material investigado.

3.2 Montagem Experimental

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que se utiliza do efeito fotoacústico para obter resultados sobre o espectro de absorção ótica de uma determinada substância. Para tal análise é necessário uma aparelhagem que nos forneça dados experimentais com alta precisão, pois estamos trabalhando com sinais ópticos e térmicos. O espectrômetro fotoacústico da UAF da UFCG, esquematizado na figura (3.1) é composto pelos seguintes acessórios: Uma lâmpada de 1000 watts de arco de xenônio com uma fonte de potência, conjunto de lentes colimadoras, filtro líquido de remoção de raios infravermelhos, disco com seis filtros óticos, modulador ótico, conjunto de lentes

focalizadoras do feixe de luz na entrada do monocromador, monocromador ótico de varredura e sistema condensador ótico com lentes colimadoras na saída, formando assim o sistema ótico do espectrômetro fotoacústico.

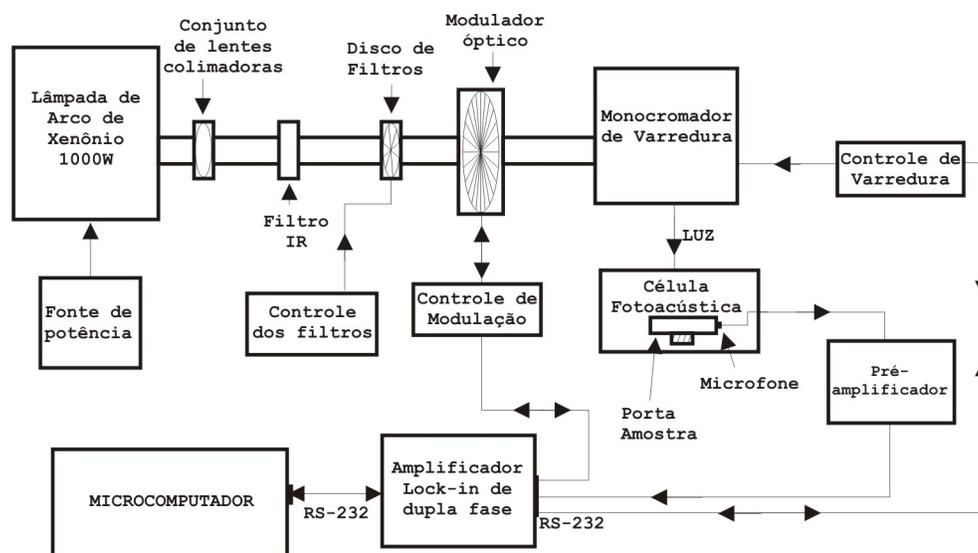


Fig. 3.1: Diagrama de bloco do Espectrômetro Fotoacústico

Além dos acessórios já mencionados, temos outros que nos permitem controlar o espectrômetro nos possibilitando adquirir os dados experimentais. Tais acessórios são componentes de um sistema utilizado para automação do espectrômetro, que agiliza o processo de aquisição de dados. Para tal automação é necessário identificar a finalidade de cada equipamento que o compõe. Com esta perspectiva, descreveremos a seguir as funções para os equipamentos constituintes da automação.

O lock-in tem por finalidade, receber, amplificar e processar o sinal fotoacústico vindo do detector ótico, e enviar este sinal para um computador.

Ele é conectado ao computador, ao detector ótico e ao “optical chopper” do qual recebe um sinal de referência para controle. Com esta comunicação, o lock-in pode receber o sinal do detector ótico e processá-lo, considerando frequência, tamanho do passo, entre outros parâmetros.

A roda de filtro troca o filtro ótico que está sendo usado pelo espectrômetro. Esta serve para modular o feixe incidente a uma frequência variável. Nosso laboratório dispõe de duas rodas de filtro que possibilita variar a frequência de modulação de 0 até de 2kHz. Este acessório está conectado ao computador, por meio de uma interface RS232, a qual possibilita a mudança do filtro ótico a partir de um software de controle no computador. Se desconsiderarmos o computador, este equipamento poderia ser manuseado a partir de seu painel de controle, que é totalmente digital.

O Model 789A-3 Controller (controlador do motor de passo) conectado ao monocromador controla o passo (varredura) de variação do comprimento de onda λ da radiação incidente. Para isto, ele é programado para girar a grade de difração do monocromador, por meio de um motor de passo, com uma velocidade determinada, e com um sincronismo com o lock-in. Este pode adquirir os dados de forma exata para cada frequência do espectro de absorção ótica em questão.

O monocromador é composto basicamente por fendas por onde a luz entra e sai dos espelhos planos e concavos e por uma grade de difração. As grades de difração são usadas para dispersar a luz, ou seja, para que a luz se

decomponha espacialmente em comprimentos de onda λ . Uma típica grade de difração consiste de um substrato, usualmente de uma material óptico, com um grande número de ranhuras paralelas riscadas ou reproduzidas em sua superfície e recoberta com um material reflexivo, como o alumínio.

O óptico chopper controla o modulador ótico, para modificar a velocidade do disco (de modulação), permite trocar entre um disco e outro. Ele é conectado ao lock-in, e ao modulador ótico, obviamente. Ele envia um sinal de referência para o lock-in para que este possa fazer cálculos com a finalidade de obter o espectro fotoacústico.

3.2.1 Detecção do Sinal Fotoacústico

Uma fonte de luz policromática é modulada por um chopper óptico o qual envia um sinal de referência para um amplificador síncrono (também chamado de lock-in). Esta luz modulada passa por um monocromador que separa a luz branca em suas diversas componentes, obtendo-se então luz monocromática. A luz incide então na amostra e, quando ocorre a absorção um sinal fotoacústico é gerado e captado por um microfone de alta sensibilidade colocado no interior da célula. Este sinal é então enviado para o lock-in, o qual só amplifica suas componentes que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando portanto sinais espúrios e indesejáveis. A seguir o sinal amplificado é enviado para um microcomputador onde é processado e analisado.

No monocromador, a fenda de entrada e o primeiro espelho fixo direcionam o feixe de luz para a grade de difração. O feixe de luz que sai do monocromador usualmente contém luzes indesejáveis de outros comprimentos de onda. Para bloquear estas ordens superiores de difração são usados filtros. Após a passagem pelo filtro, o feixe de luz é modulado e colimado para que atinja a amostra, dentro da célula fotoacústica, em seu foco.

3.2.2 Acumulação e Normalização Espectral

A acumulação espectral, é um procedimento que permite obter um aumento significativo na confiança dos resultados experimentais. Isto se deve ao fato de que com acumulação espectral, temos um grande aumento na razão sinal ruído, ou seja, podemos evidenciar o sinal real de absorção de cada amostra e eliminar os ruídos. Essa acumulação é feita com uma simples soma de todos os espectros obtidos para uma mesma amostra, rigorosamente nas mesmas condições.

O número de repetições que devemos fazer para que a acumulação resulte num espectro com razão sinal ruído adequada depende diretamente da natureza da amostra utilizada. Cada amostra tem um nível de absorção diferente, inclusive, amostras biológicas têm um nível de absorção baixo em relação a outras amostras como, por exemplo polímeros. E, como a razão sinal ruído depende da relação entre a intensidade do sinal e a intensidade do nível de ruído, para amostras com intensidade de absorção mais baixa,

precisamos realizar um maior número de acumulações para que possamos obter aumento da razão sinal ruído.

A normalização espectral é feita devido ao fato que, uma amostra só pode absorver até no máximo a intensidade que a fonte de luz emite. Assim, para fazermos normalização espectral, precisamos do espectro de emissão para a nossa lâmpada. Esse espectro é obtido (figura (3.2)) com o uso de uma amostra de “Carbon Black”, amostra cujo padrão de absorção é o de um corpo negro na região visível do espectro eletromagnético.

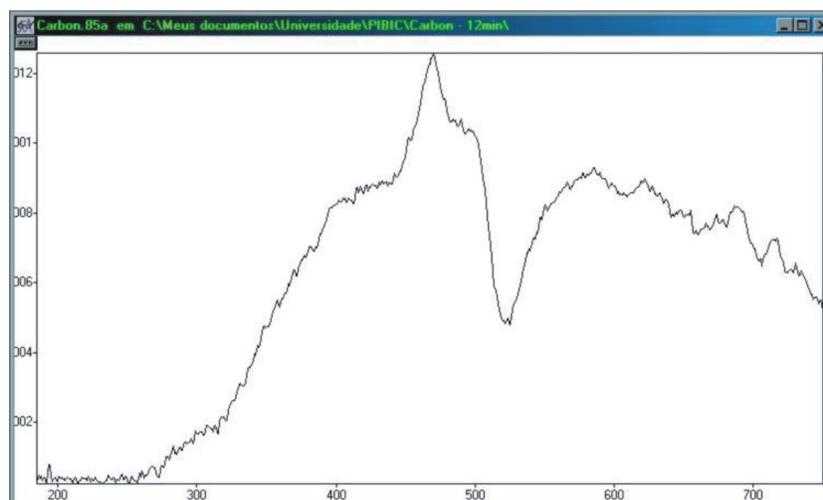


Fig. 3.2: Espectro do “Carbon Black” (Sinal Fotoacústico em Função do Comprimento de Onda).

Assim, podemos usar o espectro obtido por nós para a amostra de “Carbon Black” como uma aproximação do espectro de emissão da nossa lâmpada, com isso podemos efetuar a normalização dos espectros de qualquer amostra, dividindo-se o espectro (PAS) da amostra pelo espectro (PAS) do

“Carbon Black”, obtidos sob as mesmas rigorosas condições, para a obtenção de um espectro de absorção relativa ou normalizado da amostra em estudo.

3.3 Fotoacústica no Polímero PET

Diversas técnicas espectroscópicas vêm sendo utilizadas no estudo de fenômenos ocorrentes em materiais poliméricos heterogêneos, dentre as quais se destacam a espectroscopia de raios-X, a espectroscopia infravermelha, a ótica convencional por transmissão, as espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e nuclear (RMN). Mais recentemente, a espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (PAS) começou a ser aplicada na investigação de materiais poliméricos em geral. No entanto, o uso mais intensivo desta técnica tem se limitado à região do infravermelho.

Utilizamos em nosso trabalho a teoria de Rosencwaig-Gersho [1] de espectroscopia fotoacústica aplicada a sólidos para determinar a difusividade térmica do polímero PET, onde segundo (RG) ondas térmicas são geradas até uma profundidade da ordem de $2\pi\mu$, sendo μ o comprimento de difusão térmica do material dado por:

$$\mu = \left(\frac{\alpha_s}{\pi f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3.1)$$

e são amortecidas por um fator $e^{-2\pi} \approx 0,0002$ de modo que se pode assumir que apenas essas ondas térmicas contribuem para o sinal fotoacústico. Onde α_s é a difusividade térmica do material e f é a frequência de modulação da

radiação incidente. A atenuação das ondas térmicas é dada pela expressão:

$$\frac{1}{f} e^{-\frac{x}{\mu}} \cong e^{-a\sqrt{f}} \quad (3.3.2)$$

onde x é a espessura da amostra e a é o coeficiente de difusão térmica.

Para amostras termicamente grossas $\mu \ll x$ ou $a.x \gg 1$, de modo que o sinal fotoacústico varia inversamente com a frequência de modulação, e o coeficiente de difusão térmica é dado por:

$$a = x \left(\frac{\pi}{\alpha_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3.3)$$

Então, nestas condições, a obtenção experimental da intensidade do sinal fotoacústico (PAS) em função da frequência de modulação, ajustada à função $e^{-a\sqrt{f}}$, permite que o coeficiente de difusão térmica a seja prontamente determinado. Logo, substituindo a espessura da amostra x e o coeficiente de difusão térmica na equação (3.3.3) dado pelo ajuste da curva, podemos determinar a difusividade térmica α_s do material.

$$\alpha_s = \left(\frac{K_T}{\rho C_p} \right) \quad (3.3.4)$$

onde K_T é a condutividade térmica, ρ é densidade e C_p é a capacidade térmica do material.

Pode-se notar que o comprimento de difusão térmica μ dado pela equação (3.3.1) varia de poucos nm à frequência de $\approx 1kHz$ até centenas

de nm para faixa de frequência de $\approx 1Hz$. Este comportamento de μ pode ser utilizado na caracterização do perfil de profundidade do material. O comprimento de difusão térmica μ , como a intensidade do sinal fotoacústico, variam inversamente à frequência de modulação f_m .

3.4 Medidas de DSC no Polímero PET

A calorimetria diferencial de varredura é a mais recente técnica inovadora no campo de medida de sinais térmicos. Neste modelo de calorimetria a temperatura não é mantida aproximadamente constante, como acontece com as técnicas convencionais, mas é feita variando suavemente num dado intervalo de temperatura. A DSC é feita usando-se dois sítios. Um para a amostra sob experimentação e outro, para a amostra de referência, que se assemelhe tanto quanto possível à amostra a ser medida, exceto a grandeza a ser medida neste experimento.

Para obtenção dos dados experimentais Laerson e Suassuna [2], usaram o método de DSC com fluxo de calor, para calcular a cristalinidade do polímero PET, onde a amostra e o material de referência são simultaneamente aquecidas, aquecendo-se o disco sólido que as suporta. O calor gerado e absorvido por ambas, amostra e referência, e medido simultaneamente por um termopar que determina a cada instante a diferença de temperatura entre ambos. As amostras e porta amostras são feitas de pequena dimensão, tal que um experimento de DSC é relativamente rápido e a curva de temperatura

é uma representação da produção de calor na amostra. Então no método de DSC se mede a diferença entre os fluxos de calor que vai para a amostra de prova e amostra de referência, expostas ao mesmo programa de variação de temperatura, a uma taxa de $10^{\circ}C$ por minuto, a partir da temperatura ambiente, aproximadamente $25^{\circ}C$ até $300^{\circ}C$.

Transmitir calor para uma amostra corresponde a uma variação igual da sua entalpia. Logo, quando uma amostra absorve energia a variação da entalpia é chamada de endotérmica e quando a amostra libera energia num processo termodinâmico, a variação da entalpia se chama exotérmica. Na calorimetria DSC os efeitos térmicos aparecem como picos moderados como os associados às transições vítreas ou acentuados como os associados à fusão, ambos caracterizados pela mudança da entalpia e pelo intervalo de temperatura. Os efeitos térmicos mais comuns observados por DSC são: transição vítrea da fração amorfa para a fração cristalina da amostra, transição de cristalização a frio, transição de fusão da parte cristalina e início da degradação causada por oxidação.

Muitos materiais, como os polímeros exibem mudanças em seus graus de cristalinidade a alguma temperatura. São pontos de transição com calor específico e temperaturas medíveis por DSC. Em particular, calores de reações exotérmicas e endotérmicas podem ser medidos por DSC.

Essencialmente, a técnica DSC analisa o comportamento de um material em função da temperatura que é feita variar numa atmosfera prefe-

encialmente inerte. Deste modo, transições amorfas/cristalinas, grau de cristalinidade, pontos de fusão e de evaporação, temperaturas de transição, decomposição do material podem ser investigados por DSC. Em calorímetros mais sofisticados de DSC, variações de massa (densidade) devido a processos de oxidação podem ser monitoradas por essa técnica.

3.5 Medidas de Cristalinidade de Polímeros usando DSC

O grau de cristalinidade é uma das características mais importantes de um polímero, pois influencia em propriedades mecânicas tais como módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência a impacto desse material. Vários métodos analíticos são usados para determinar a cristalinidade de um polímero tais como difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância paramagnética nuclear (RMN) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A cristalinidade fracional é obtida dividindo-se a entalpia de fusão da amostra ΔH_m , determinada pela área da endotérmica de fusão no experimento de DSC, pela entalpia de fusão $\Delta H_m^0 = 115 J/g$, teórica, do material como se ele fosse 100% cristalino.

Portanto, o grau de cristalinidade é medido a partir da equação:

$$X_c^{\%} = 100 \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} = 0,870 \Delta H_m \quad (3.5.5)$$

O ponto de fusão é a temperatura de fusão dos últimos cristais, re-

presentado por um pico em T_m (temperatura de fusão) na curva de DSC. No ponto de fusão, os cristalitos são destruídos. Por outro lado, o polímero pode se recristalizar baixando-se a temperatura. O fato importante é que a cristalização do PET resulta na melhora das propriedades mecânicas (resistência à tração, deformação percentual, etc) e no aumento da temperatura de distorção térmica (temperatura na qual a estabilidade do polímero é perdida).

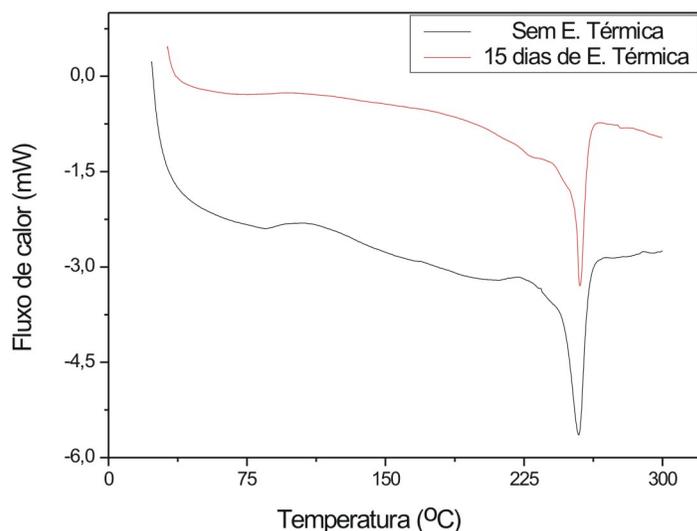


Fig. 3.3: Termograma do PET antes e após Exposição Térmica

A figura (3.3) descreve o comportamento da nossa amostra de PET, antes e após exposição térmica de 15 dias. Estes termogramas apresentam apenas um pico endotérmico referente à temperatura de fusão do PET resultante do rearranjo da região amorfa em fases cristalinas.

Para determinar a entalpia de fusão H_m é traçada uma “linha de base” linear arbitrária, do início da fusão (primeiro traço de cristalinidade) até o final da fusão (último traço de cristalinidade) e, então, determinar H_m a partir da área sob a curva da endoterma dada por:

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C dT \quad (3.5.6)$$

onde ΔC é a variação de capacidade calorífica entre T_1 e T_2 .

As equações (3.5.5) e (3.5.6) representam a única situação onde a entalpia de fusão observada de um polímero semi-cristalino pode ser diretamente correlacionado com o respectivo grau de cristalinidade. Um software controla toda a análise térmica durante um experimento de DSC, fornecendo C_p , ΔH , temperaturas de transição e outros parâmetros que possam estar envolvidos no processo.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 *Resultados Experimentais*

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados experimentais de parâmetros térmicos e estruturais de filmes de PET, antes e após serem submetidos a tratamentos térmicos, utilizando-se as técnicas de espectroscopia fotoacústica de varredura contínua (PAS) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Inicialmente ajustamos o espectrômetro fotoacústico para a realização de uma varredura em comprimento de onda 400 a 700nm. A figura (4.1) mostra o espectro fotoacústico obtido para a nossa amostra de PET virgem (antes do tratamento térmico).

Destacam-se três bandas de absorção nesse espectro. Uma banda centrada em aproximadamente $\lambda = 470nm$, uma segunda banda forte e larga centrada em aproximadamente $\lambda = 535nm$ e uma terceira banda fraca e estreita centrada em aproximadamente $\lambda = 632nm$, atribuímos a transições permitidas entre os diversos níveis de orbitais moleculares $\pi \rightarrow n$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do PET. Como vimos antes o PET é formado por uma cadeia aberta de grupos $C = O$ e CH_2 interligados a um anel benzênico. Como os elétrons orbitais em redes abertas são menos localizados, as transições eletrônicas no visível

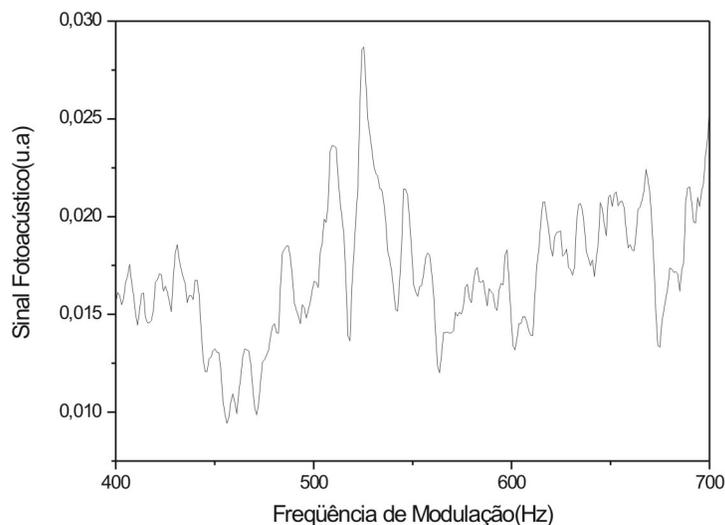


Fig. 4.1: PET sem Exposição Térmica

são provavelmente entre os orbitais $\pi \rightarrow n$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ associados às cadeias abertas. Por outro lado é sabido que na cadeia benzênica os elétrons orbitais se encontram fortemente localizados o que deve resultar em transições entre orbitais moleculares na região do UV, conforme observamos. Utilizamos para este experimento a banda centrada em $\lambda = 535nm$ e um intervalo de varredura entre 0 a 500 Hz. Neste intervalo de frequência nossa amostra, com espessura de 50 micros, satisfaz a condição termicamente grossa e a equação (3.3.2) pode ser aplicada. Em seguida, ajustamos o espectrometro para realizarmos os experimentos de varredura contínua em frequência, que consiste na obtenção de espectros fotoacústicos na frequência de pico em

função da frequência de modulação.

A figura (4.2) mostra os resultados experimentais para a intensidade do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra de PET termicamente tratadas com tempo de exposição de 1, 10 e 15. Nessa figura os pontos são dados experimentais enquanto as linhas contínuas são os resultados de ajustes dos dados experimentais com a equação (3.3.3).

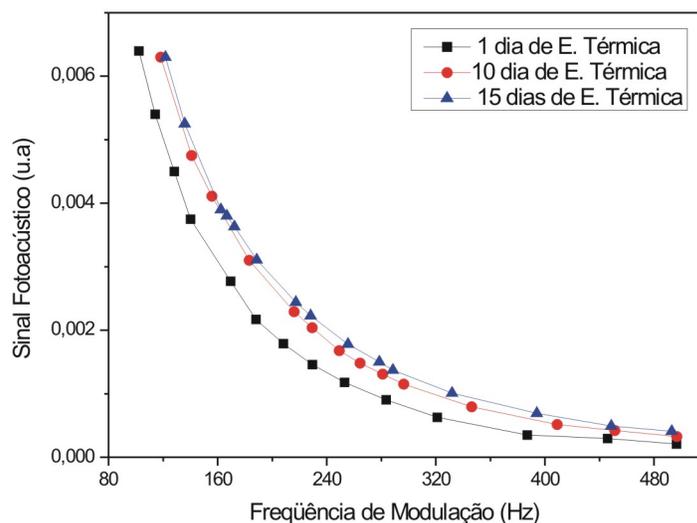


Fig. 4.2: PET 1, 10 e 15 dias Exposição Térmica

Usamos o modelo de Rosencwaig-Gersho para amostras termicamente grossas ($\mu \ll x$), a partir do ajuste dos pontos experimentais dado pela equação (3.3.2) determinamos o coeficiente de difusão térmica a substituímos esse coeficiente de difusão na equação (3.3.3) para obtermos os valores da

difusividade térmica α_s para diversos tempos de tratamento térmico.

A tabela abaixo mostra os valores da difusividade térmica, obtidos a partir dos ajustes dos pontos experimentais acima referidos para a amostra de PET (50 micros) por nós investigada, antes e após serem submetidos a tratamentos térmicos com tempos de exposição de 1, 3, 6, 10 e 15 dias.

Amostras	$\alpha_s (cm^2s^{-1}) 10^{-3}$
Pet-sem exposição Térmica	0,894
Pet 1 dia	0,923
Pet 3 dias	0,932
Pet 6 dias	0,950
Pet 10 dias	1,10
Pet 15 dias	1,36

Tabela(1). Difusividade Térmica do PET.

Paralelamente ao nosso trabalho, Laerson e Suassuna [2], realizaram experimentos de calorimetria diferencial de varredura, conforme anteriormente apresentado, na mesma amostra de PET (50 micros) por nós investigada e nas mesmas condições de tratamento térmico (1, 3, 6, 10 e 15 dias de tempo de exposição). A partir dos dados experimentais eles mediram o grau de cristalinidade $X_c^{\%}$ e determinaram a capacidade térmica C_p dessa mesma amostra. Esses resultados estão resumidos na tabela (2).

A partir dos valores da difusividade térmica α_s determinada via fotoacústica e da capacidade térmica C_p determinada por DSC, calculamos a condutividade térmica K_T de nossa amostra de PET (ver tabela(2)) usando a equação $\alpha_s = \left(\frac{K_T}{\rho C_p} \right)$, de acordo com [27] medidas de ρ em função do tempo

de exposição térmica mostram que este apresenta variação muito pequena, então assumimos que a densidade $\rho = 1,336 \frac{g}{cm^3}$ não varia com t_{exp} e também não varia com a temperatura de exposição térmica $T = 150^0C$.

Amostras	$c \left(\frac{J}{gK} \right)$	X_c (%)	$\alpha_s (cm^2s^{-1}) 10^{-3}$	$K_T \left(\frac{W}{cmK} \right) 10^{-3}$
Pet-sem exposição Térmica	1,70	21	0,894	2,03
Pet 1 dia	1,85	24	0,923	2,28
Pet 3 dias	1,91	27	0,932	2,38
Pet 6 dias	1,99	29	0,950	2,53
Pet 10 dias	2,12	18	1,10	3,10
Pet 15 dias	2,23	16	1,36	4,05

Tabela(2). Parâmetros Térmicos Medidos por Fotoacústica e DSC.

4.2 Discussão

Nossos dados experimentais mostram que a difusividade térmica α_s por nós obtida para nossa amostra de PET antes da exposição térmica, $\alpha_s = 0,894cm^2s^{-1}$, se encontra em ótima concordância com o valor de α_s para o PET encontrado na literatura $\alpha_s = 0,90cm^2s^{-1}$ [28]. A tabela (2) mostra que, tanto a difusividade quanto a condutividade térmicas aumentam com o tempo de exposição térmica, em $T = 150^0C$ bem acima da temperatura de transição vítrea do PET que é $T_g \approx 80^0C$. Esta é a temperatura a partir da qual a fase amorfa do PET inicia o processo de cristalização adicional.

A figura (4.3) mostra o comportamento da entalpia de fusão em função do tempo de exposição térmica da nossa amostra do PET.

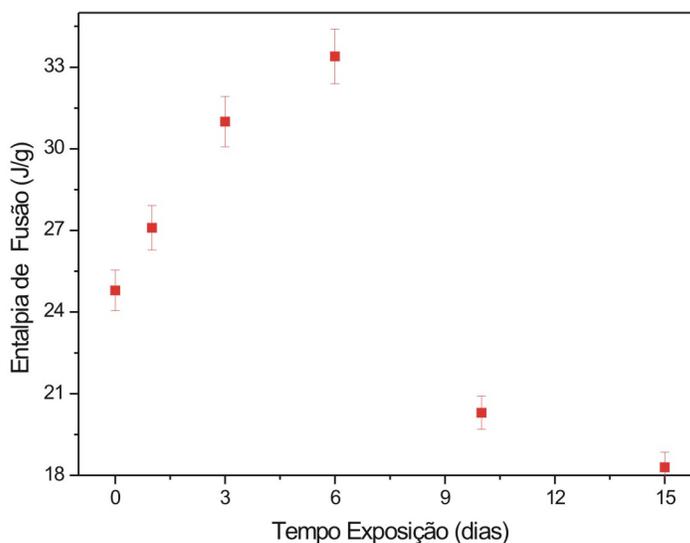


Fig. 4.3: Entalpia em Função da Exposição Térmica

Vimos que a entalpia de fusão cresce com o tempo de exposição T_{exp} até o 6 dia, e depois decresce acentuadamente para tempos de exposição maiores.

A figura (4.4) mostra que a cristalinidade da nossa amostra de PET aumenta quase que linearmente até o 6 dia, e depois cai acentuadamente para tempos de exposição térmica maiores.

Nossos resultados mostram que o procedimento de “annealing” (tratamento térmico) tem influência direta no grau de cristalinidade. De fato,

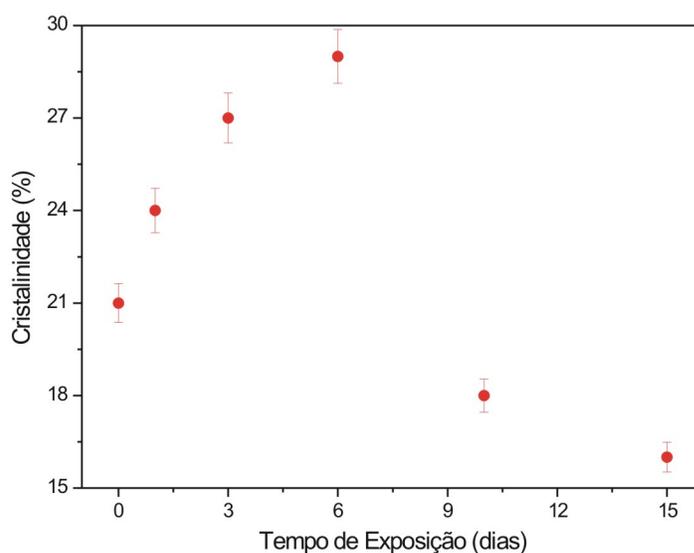


Fig. 4.4: Cristalinidade em Função Exposição Térmica

podemos perceber que o grau de cristalinidade do PET inicialmente aumenta com o tempo de exposição. Veja que o grau de cristalinidade varia de 21% (pré-cristalinidade) antes da exposição térmica até 29% para o tempo de exposição de 6 dias. Estranhamente, para tempos de exposição maiores 10 e 15 dias, o grau de cristalinidade do PET evidencia redução acentuada atingindo 16% para o tempo de exposição de 15 dias!

A figura (4.5) mostra que a difusividade térmica α_s da nossa amostra de PET aumenta linearmente com o tempo de exposição T_{exp} até 6 dias e sofre aparentemente um aumento para tempos de exposição maiores.

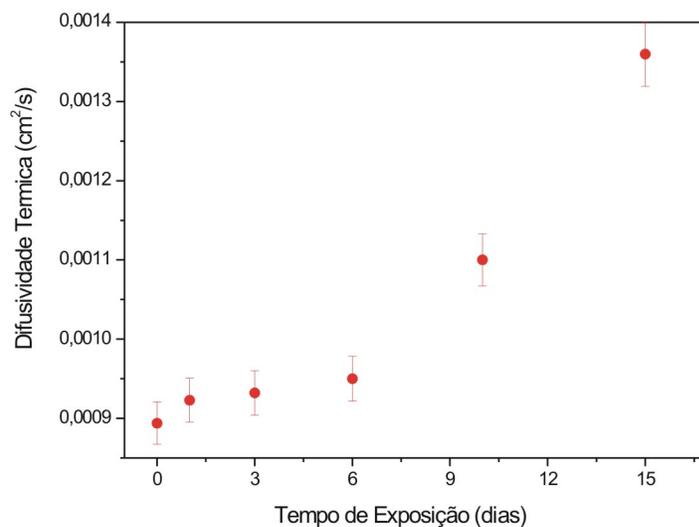


Fig. 4.5: Difusividade Térmica em Função da Exposição Térmica

A figura (4.6) exibe o gráfico da cristalinidade $X_c^{\%}$ em função da difusividade térmica α_s de nossa amostra de PET. Vemos que a difusividade térmica α_s aumenta linearmente com o grau de cristalinidade e aumenta acentuadamente na região onde o grau de cristalinidade decresceu, correspondendo a tempos de exposição térmica maiores que 6 dias!

Em recente trabalho J.M. Huang e outros [29] realizaram estudo de evolução do grau de cristalinidade em uma amostra de PET, em forma de pelota, usando a técnica de DSC e observaram que, para temperatura de exposição térmica de $T = 100^{\circ}C$, o grau de cristalinidade da amostra aumentou com o tempo de exposição, variando de 4,2%(pré-cristalinidade) até

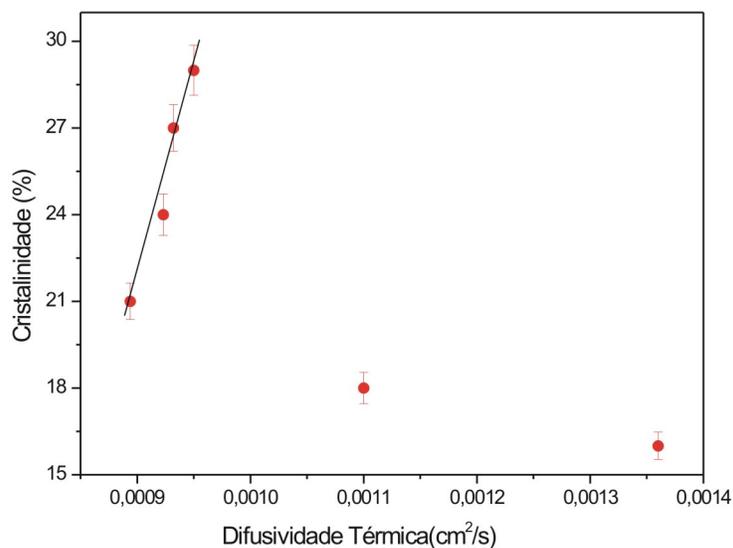


Fig. 4.6: Cristalinidade em Função da Difusividade Térmica

21,5% para o tempo de exposição de 1 hora e meia. Para tempos maiores o grau de cristalinidade atinge um “plateau”, cessando de variar com o tempo de exposição.

Nossos resultados e os de Huang e outros [29], se encontram em linha de concordância e evidenciam claramente: que o grau de cristalinidade em ambos os casos aumenta com o acréscimo do tempo de exposição até um certo ponto, quando atinge um “plateau”, no caso de Huang e outros, para tempos de exposição maiores (ver figura 4.7), enquanto aparentemente sofre drástica redução para tempos além de 6 dias no nosso caso.

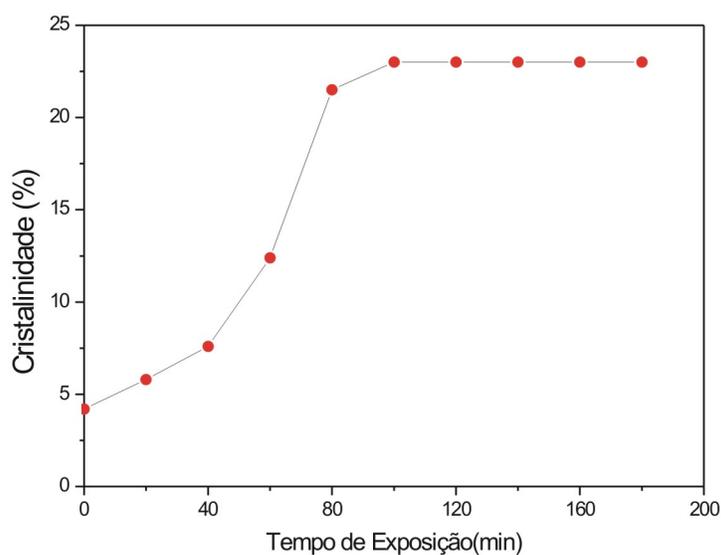


Fig. 4.7: Cristalinidade em Função da Exposição Térmica

Vale salientar que, no trabalho de Huang e outros [29], o grau de pré-cristalinidade era muito baixo 4,2%, enquanto em nosso caso o grau de pré-cristalinidade é relativamente alto, 21%. Além do mais, as temperaturas de exposição térmica foram significativamente diferentes. No primeiro caso $T = 100^{\circ}C$ e em nosso caso $T = 150^{\circ}C$.

Portanto, as características diferentes das amostras em cada caso, quanto a forma das amostras e o grau diferenciado da pré-cristalinidade pode ter algo a ver com a diferença verificada na comparação dos resultados no que diz respeito à evolução no grau de cristalinidade em cada caso.

É de se esperar que o grau de cristalinidade, por resultar do processo

de nucleação de cristalitos, aumenta com a temperatura de exposição, bem como com o tempo de exposição. Vale notar que tanto os experimentos de Huang e outros [29] como os nossos foram realizados em temperaturas de exposição térmica acima da temperatura de transição vítrea $T_g \approx 80^{\circ}C$ para o PET. Nessas condições, a temperatura favorece a evolução da nucleação, possibilitando o aumento do grau de cristalinidade em detrimento da redução da fração amorfa do material, pelo menos para temperaturas de exposição entre a temperatura de transição vítrea $T_g \approx 80^{\circ}C$ e a temperatura de fusão do PET $T_m \approx 250^{\circ}C$. Em outras palavras, tratamento térmico entre a temperatura de transição e a temperatura de fusão reduz a barreira de energia livre, fomentando aumento de nucleação, conseqüentemente, aumento de grau de cristalinidade do PET, pelo menos até um certo ponto.

Como vimos antes, o grau da cristalinidade é determinado por:

$$X_c\% = 100 \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (4.2.1)$$

onde $\Delta H_m = \Delta H_f - \Delta H_c$, sendo ΔH_f o calor de fusão (constante) e ΔH_c o calor de recristalização. É esperado que o calor de recristalização diminua com o tempo de “annealing” e isso explica, então, no aumento do grau de cristalinidade com o aumento do tempo de exposição térmica até certo ponto.

Vale notar o seguinte: para temperaturas de exposição térmica menor do que a temperatura de transição vítrea ($T < T_g$), o fornecimento de energia térmica não é suficiente para induzir o processo de nucleação, portanto, não

se deve esperar variação significativa do grau de cristalinidade nessas condições. De fato, o tratamento térmico por $T < T_g$, onde ($T_g \approx 80^{\circ}C$) não afetou o grau de cristalinidade de nossa amostra de PET. Por outro lado, o tratamento térmico para temperaturas de exposição acima da temperatura vítrea T_g induz aumento da nucleação, conseqüentemente, do grau de cristalinidade do material.

Porém, no limite superior, ou seja, para temperaturas de exposição se aproximando da temperatura de fusão, como é o nosso caso, o excesso de energia térmica passa a favorecer o processo contrário que é a desorientação (ou desordenação) dos cristalitos. Em outras palavras, a cristalização e fusão são processos concorrentes para temperaturas de tratamento térmico aproximando-se da temperatura de fusão. Nós sugerimos ser esta uma das possíveis causas do decréscimo do grau de cristalinidade de nossa amostra de PET para temperaturas de exposição acima de 6 dias, em $T = 150^{\circ}C$.

E interessante notar o seguinte: as figuras (4.8) e (4.9) ilustram os efeitos do tempo de exposição sobre as propriedades mecânicas de nossa amostra de PET (50 micros), de resistência à tração (R_T) e deformação percentual $D(\%)$. Estes dados foram fornecidos pela Terphane (fornecedora da nossa amostra de PET), para ensaios longitudinal e transversal. Note a acentuada variação (decréscimo de ambas, resistência a tração e deformação percentual, com o aumento de tempo de exposição, a partir de aproximadamente 6 dias).

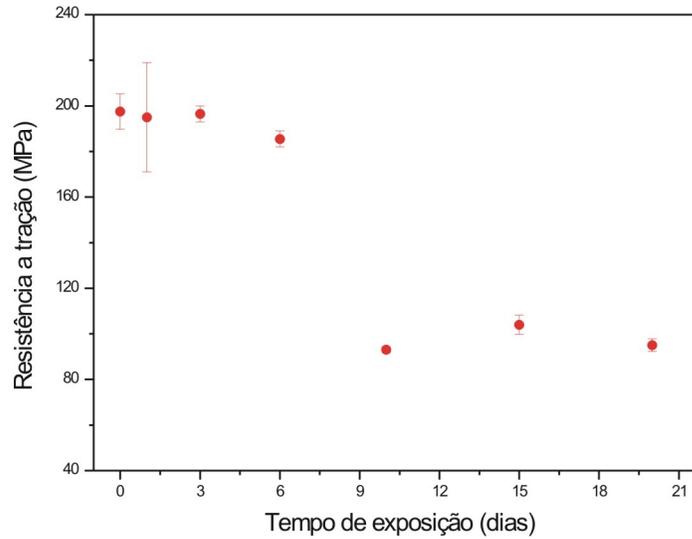


Fig. 4.8: Resistência a Tração em Função da Exposição Térmica

Veja que este tempo de exposição é o mesmo no qual observou-se acentuado decréscimo do grau de cristalinidade no experimento de DSC de Laerson e Suassuna [2]. Acharmos que a coincidência desses resultados com os de grau de cristalinidade não é ocasional. Conforme já frisamos o prolongamento de tempo de exposição em temperaturas de exposição muito altas ($T = 150^{\circ}C$) favorece o processo de desnucleação ou destruição dos cristalitos, reduzindo o grau de cristalinidade, conforme verificado experimentalmente.

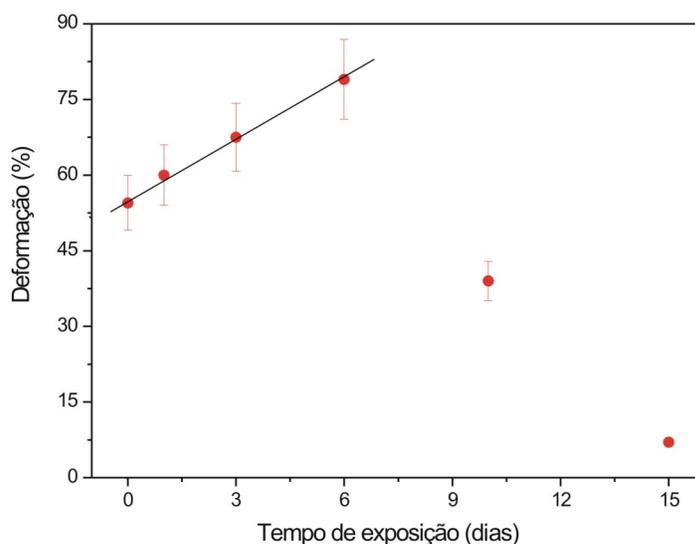


Fig. 4.9: Deformação em Função da Exposição Térmica

Do ponto de vista mecânico, esse processo tende a favorecer processos macroscópicos de cisões de cadeia, deformando a estrutura, conseqüentemente, provocando sensíveis alterações nas propriedades mecânicas do material (resistência a tração e grau de deformação) conforme experimentalmente observado.

A figura (4.10) mostra que a condutividade térmica segue o mesmo comportamento da difusividade, isto é, aumenta moderadamente com o tempo de exposição térmica até 6 dias e, a partir daí, passa por um acentuado aumento para 15 dias de exposição térmica.

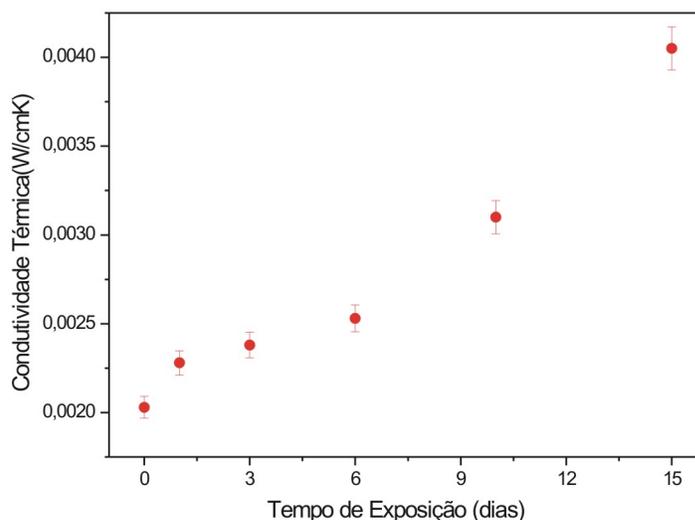


Fig. 4.10: Condutividade Térmica em Função da Exposição Térmica

Nossos resultados mostram que a variação em ρC_p é suave, de modo que podemos assumir que a variação da difusividade térmica reflete nas mudanças na condutividade térmica da nossa amostra de PET.

A condutividade térmica, por sua vez, é dada por $K_T = K_{ph} + K_{el}$ onde K_{ph} é a contribuição associada às vibrações térmicas da rede (fônons) enquanto que K_{el} é a contribuição eletrônica devida aos elétrons de condução do material. Esta contribuição eletrônica depende basicamente do caráter isolante ou condutor do material. Para materiais condutores ela é dominante enquanto que para materiais isolantes ela é desprezível. Quando o material é submetido a variações de temperatura, a condutividade térmica, definida pela

razão entre o fluxo de energia e a variação de temperatura, $K_{ph} = -\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)$, pode variar substancialmente. A contribuição à condutividade térmica devida a fônons, K_{ph} , pode ser expressa como:

$$K_{ph} = \left(\frac{C_p}{3}\right) v_s l_m \quad (4.2.2)$$

onde C_p é a capacidade térmica, v_s é a velocidade do som e l_m é o caminho livre médio para fônons na rede, ou seja, a distância percorrida por um fônon do instante em que ele é criado até o instante em que ele é aniquilado numa vibração da rede.

A variação do caminho livre médio para fônons num sólido é inversamente proporcional à variação da temperatura, chegando a ser tão pequeno quanto às distâncias interatômicas para temperaturas próximas ao ponto de fusão do material. Em conseqüência, a condutividade térmica devida a fônons diminui com o decréscimo de l_m . A teoria e a prática mostram que l_m é inversamente proporcional a T para altas temperaturas. Então, espera-se que na região de temperaturas altas, até o ponto de fusão, o livre caminho médio para fônons, bem como a condutividade térmica devida a fônons, deva ter aproximadamente a mesma dependência (T^{-1}) com a temperatura.

Em resumo, a difusividade térmica, $\alpha_s = \frac{K_{ph} + K_{el}}{\rho C_p}$, deve evoluir com K_{ph} , os nossos dados indicam, o caráter de mau condutor deste material (PET). Por sua vez, como a capacidade térmica permanece aproximadamente constante em altas temperaturas, espera-se que a difusividade térmica do

PET evolua com (T^{-1}) , ou seja, diminua com o aumento da temperatura. Esta é uma hipótese a ser comprovada experimentalmente.

O PET por nós investigado é uma amostra semicristalina na forma de um filme fino de espessura 50 micros. Pingping e Dezhu [30][31] sugeriram que, neste caso, o polímero apresenta domínios amorfos e cristalinos (regiões lamelares) e domínios esferulitos (regiões completamente amorfas). Segundo esses autores, uma região lamelar apresenta maior facilidade de cristalização ou nucleação em função do tratamento térmico. Isto explicaria porque o grau de cristalinidade do PET aumenta com o tempo de exposição térmica até um determinado tempo de exposição, após o qual a tendência seria a ocorrência de um “plateau” ou até mesmo decréscimo do grau de cristalinidade, principalmente para temperaturas de exposição altas quando comparadas com a temperatura vítrea como no caso de nossos experimentos.

A figura (4.11) exhibe o gráfico da difusividade térmica α_s em função da condutividade térmica K_T , ambos resumidos na tabela (2). Vemos que a condutividade térmica aumenta de acordo com o aumento da difusividade térmica.

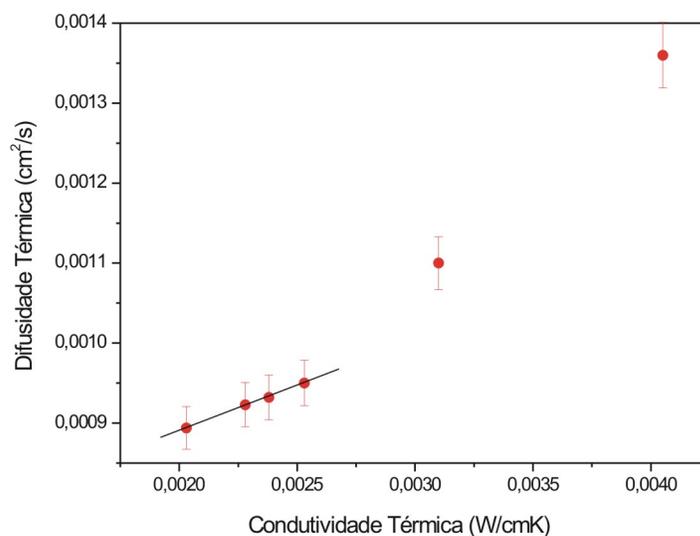


Fig. 4.11: Difusividade Térmica em Função da Condutividade Térmica

Partindo da análise de K_T , podemos então decidir se a variação de α_s com o grau de cristalinidade será devido a condução térmica via fônons, ou devido mais a contribuição eletrônica. O fato é que, no caso dos materiais tais como polímeros, cerâmicas e vidros, a difusividade térmica é extremamente dependente de efeitos como variações microestruturais e composicionais. Portanto, a espectroscopia fotoacústica pode desempenhar relevante papel na caracterização térmica dos materiais juntamente com técnicas de calorimetria (medidas de α_s e ρC_p).

A figura (4.12) exhibe o gráfico da cristalinidade $X_c^{\%}$ em função da condutividade térmica K_T . Vemos que a condutividade térmica tem o mesmo

comportamento da difusividade, ou seja, aumenta linearmente com o grau de cristalinidade até o 6 dia, e aumenta acentuadamente na região onde o grau de cristalinidade decresceu, para tempos de exposição térmica maiores que 6 dias!

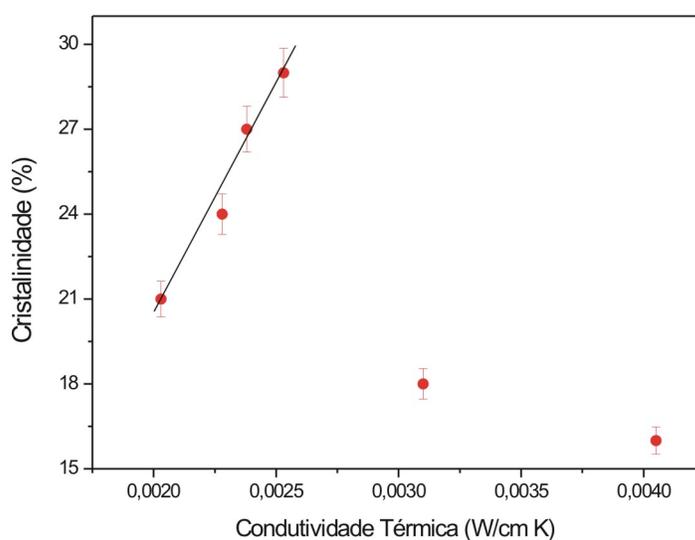


Fig. 4.12: Cristalinidade em Função da Condutividade Térmica

Por outro lado, é de se esperar que a difusividade térmica cresça com o grau de cristalinidade, uma vez que o caminho livre médio l_m deve aumentar com este, aumentando assim a condutividade térmica, e por conseguinte, aumento na difusividade. É exatamente isto o que mostra nossos resultados experimentais para α_s e K_T . Ambos aumentaram linearmente com o aumento do grau de cristalinidade até o tempo de exposição de 6 dias. A partir daí até

15 dias nossos resultados para α_s e K_T diverge do esperado. A continuidade do aumento desses dois parâmetros térmicos não acompanha o decréscimo verificado no grau de cristalinidade para T_{exp} além de 6 dias.

É sabido que o grau de cristalinidade é um parâmetro estrutural do material fortemente dependente de modificações estruturais bem como de métodos de manipulação desses, incluindo tratamento térmico. Isto foi mostrado acima: as propriedades mecânicas, resistência á tração e deformação, de nossa amostra de PET sofreram reduções para tempos de exposição térmica, maiores que 6 dias. O grau de cristalinidade seguiu esse comportamento, caindo acentuadamente nessas mesmas condições de tratamento térmico, após 6 dias.

Em resumo, nossos resultados experimentais, para a difusividade térmica e para a condutividade térmica do PET mostram uma estreita correlação entre o aumento do grau de cristalinidade e evolução dos parâmetros mecânicos resistência a tração e deformação percentual para tempos de exposição térmica variado de 0 até 6 dias. Para tempos de exposição maiores os resultados divergem fortemente. Este comportamento anômalo de α_s e K_T para T_{exp} além de 6 dias não foi por nós entendido até o presente momento!

De fato, o lógico a esperar seria uma redução de α_s e K_T , acompanhado as reduções no grau de cristalinidade, na resistência a tração e na deformação percentual, para T_{exp} além 6 dias. Entretanto foi observado o contrário. Ainda mais, estudos anteriores de outros autores mostraram que

a difusividade térmica decresce com o decréscimo do tamanho dos cristalitos, ou seja, com o decréscimo do grau de nucleação. Assim, o comportamento de α_s e K_T é o inverso do esperado para tempos de exposição térmica maiores do que 6 dias, pois a redução no grau de cristalinidade deveria vir acompanhada de uma correspondente redução nos valores de α_s e K_T , o que não foi verificado.

Finalmente, no ajuste de nossos dados experimentais de fotoacústica com a expressão teórica para a difusividade térmica: $\alpha_s = \left(\frac{K_T}{\rho C_p}\right)$, nós assumimos que a densidade ρ do PET não mudaria nem com a temperatura de exposição ($T = 150^{\circ}C$) e nem com o tempo de exposição térmica (1 a 15 dias). Podemos arguir a princípio que esta assunção poderia não ser verdadeira. Senão vejamos: escolhemos uma temperatura de exposição de $T = 150^{\circ}C$, acima da temperatura de cristalização a frio do PET $T_C = 140^{\circ}C$ e abaixo da temperatura de fusão $T_m = 250^{\circ}C$.

Pensamos, então, na possibilidade de redução da densidade ρ , conseqüentemente, decréscimo de α_s e K_T após 6 dias de exposição térmica, devido a efeitos tais como degradação da amostra por oxidação, facilitado pelo fato da temperatura de exposição térmica ser relativamente alta. Vale notar o seguinte: os parâmetros mecânicos resistência R_T e deformação na ruptura $D(\%)$, ambos sofrem decréscimo acentuado com o aumento do tempo de exposição, a partir de 6 dias. Ora, a redução destes parâmetros foi interpretada como devido a cisões nas cadeias poliméricas. É bem possível que

este efeito possa vir acompanhado de perda de massa (redução de ρ), após longos períodos de exposição térmica.

Entretanto outra hipótese, para ser experimentalmente testada requer a medida do produto ρC . Para tanto, estamos montando em nosso laboratório um tipo de aparato chamado calorímetro ótico. A figura (4.13), e uma visão esquemática desse calorímetro ótico para medida de ρC .

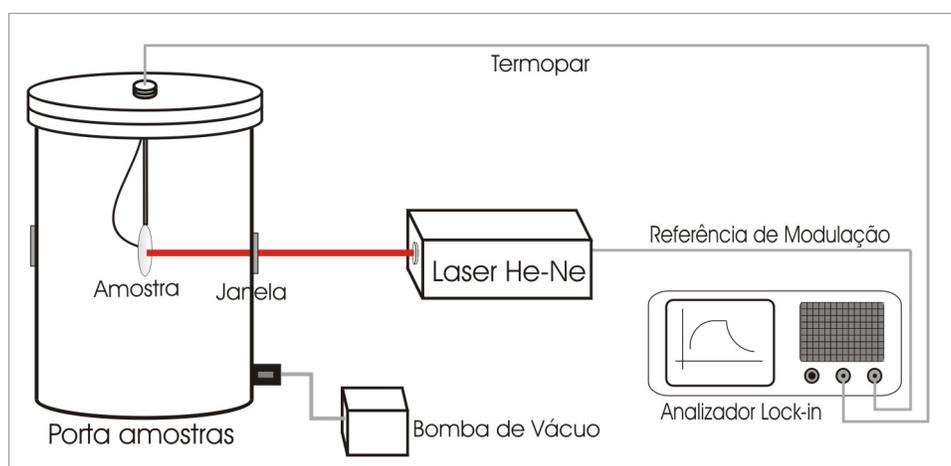


Fig. 4.13: Diagrama do Calorímetro para Medidas de Capacidade Térmica Volumétrica ρC_P

Nossa célula é similar a outras citadas na literatura [11]. Suas componentes básicas são: a) O corpo da célula, um vaso cilíndrico de aço inoxidável com $\approx 15\text{cm}$ de altura e 8cm de diâmetro, dotadas de 2 janelas óticas que permitem direcionar um feixe de luz na amostra, posicionada no centro da célula. b) Porta-amostra uma haste de material isolante, presa na base da célula e que se estende até seu centro. c) Um termopar, preso na face traseira da

amostra, para monitorar variação de temperatura. d) Uma bomba mecânica de vácuo para limpeza e isolamento térmico da célula. e) A fonte de luz, um laser convencional de He-Ne. f) Um multímetro de bancada, acoplado a um microcomputador via interface RS232 para coleta e tratamento dos dados experimentais.

O princípio de funcionamento do nosso calorímetro é o seguinte: quando o feixe de luz laser incide na amostra, provoca aquecimento em sua superfície frontal. O calor se difunde para a superfície traseira provocando uma variação de temperatura.

A figura mostra (4.14) a evolução temporal da temperatura monitorada no lado traseiro da amostra, após a aplicação do feixe de luz.

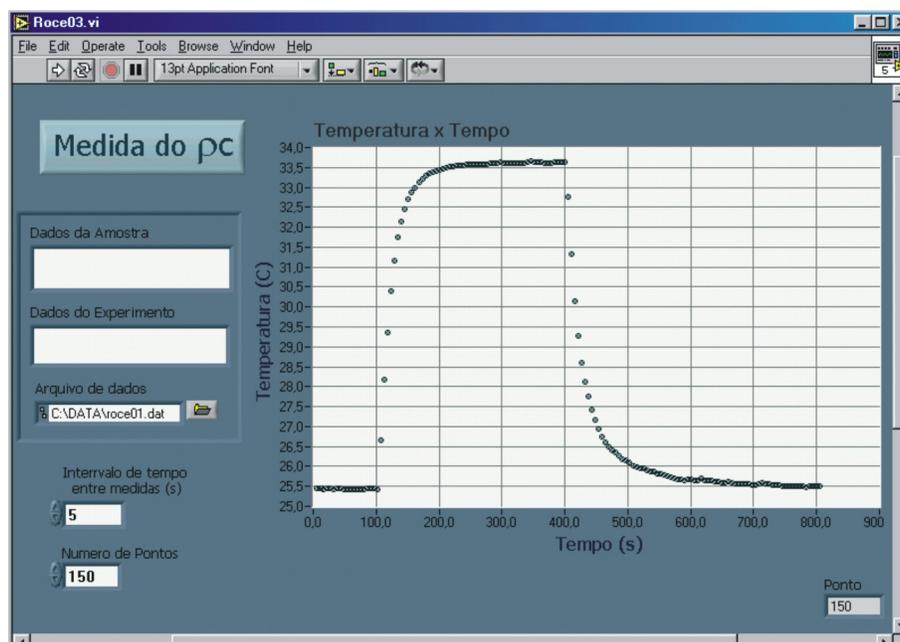


Fig. 4.14: Evolução da Temperatura da Amostra

Esta temperatura evolui de acordo com a expressão:

$$T(t) = A \pm B e^{-F_1(t-F_2)} \quad (4.2.3)$$

para as fases aquecimento (-) e resfriamento (+), onde A, B, F_1 e F_2 são parâmetros de ajuste. Sendo que:

$$A = \frac{2H}{x\rho C} \quad (4.2.4)$$

Onde H é dado por $H = 4\sigma T_0^3$, T_0 é a temperatura ambiente, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e x é a espessura da amostra. Se a espessura for conhecida, o ajuste dos dados experimentais T versus t fornece a medida de $\rho C = \frac{2H}{A}$. A temperatura deve ser dada em Kelvin e o tempo t em segundo. Nosso calorímetro ótico se encontra em fase de teste em amostras de PET.

5. CONCLUSÕES E PESPECTIVAS

A espectroscopia fotoacústica junto com a calorimetria diferencial de varredura foram usadas para caracterizar a amostra do polietileno tereftalato de etileno (PET) submetida a tratamento térmico em 150°C por diversos tempos de exposição. Nossos resultados mostram uma correlação linear entre a difusividade e condutividade térmicas e o aumento do grau de cristalinidade conseguido para essa amostra para tempos de exposição térmica até 6 dias. Após seis dias de exposição a correlação foi quebrada. Dados de propriedades mecânicas como resistência a tração e deformação mostram a redução acentuada destas propriedades após seis dias de exposição térmica, indicando possível degradação do PET para tempos longos de tratamento térmico. De fato, o grau de cristalinidade encontrado também decresceu acentuadamente após seis dias de tratamento.

Por outro lado nossos dados experimentais de fotoacústica apontam para um aumento da difusividade e condutividade térmicas após seis dias de exposição térmica. Nós atribuímos este fato a uma possível queda na densidade ρ do polímero submetido a tratamento térmico prolongado $\left(\alpha_s = \frac{K_T}{\rho C}\right)$. Para testar esta hipótese um calorímetro óptico está sendo construído em

nosso laboratório que permitirá a medida direta de ρC de amostras sólidas em forma de películas tal como nossa amostra de PET.

Como perspectivas para trabalhos futuros, temos uma série de sugestões, dentre as quais destacamos:

a) Realizar medidas de difusividade térmica α em tempos mas regulares.

b) Em todos os casos medir ρC e determinar a condutividade térmica K_T do PET.

c) Variar a temperatura de exposição térmica, ou seja, buscar uma forma de tratamento térmico que possibilite obter o maior aumento possível do grau de cristalinidade do PET.

d) Sugerir a empresa Terphane que realizem medidas regulares para os intervalos de exposição de (1 a 15 dias) a $150^{\circ}C$ e que também repitam todas medidas variado a temperatura de exposição.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rosencwaig, A.; Gersho; A., Theory of the photoacoustic effect with solids, *J. App. Phys.*, 47 (1), 64-69 (1976).
- [2] R. C., Costa, L. D., Silva, L. H. Carvalho, J. S. Filho ; Espectroscopia Fotoacústica e DSC em PET sobre tratamento térmico: Monitoramento da evolução da cristalinidade. XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005.
- [3] Determination of the diffusivity of a chemical through a polymer I.D. Rosca, J.M. Vergnaud, and J.B. Abdelouahab, *Polymer Testing*, 20, 59 (2001)
- [4] Bell, A. G.; On the production and reproduction of sound by light, *Am. J. Sci.*, 120, 1880.
- [5] Lord Rayleigh, 1881 “The Photophone”. *Nature*, vol. 23, 274-275.
- [6] Mercadier, 1881, “On Radiophony”, *Philosophical Magazine*, vol. 11 78-80.

-
- [7] Preece, 1881, "On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations" ., Proceedings of the Royal Society of London, vol. 31, 506-520.
- [8] Vinha, A. C. Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica a Materiais Biológicos. Tese de Doutorado em Física. Campinas: UNICAMP, Setembro 1988. (1982).
- [9] Rosenzweig, A.; Photoacoustic e photoacoustic spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [10] Oliveira, M. G., Pessoa JR, O., Vargas, H. Vargas, Galembeck, F.; Lowdensity polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, 35, 1791-1802 (1988).
- [11] Mansanares, A. M.; Caracterização fotoacústica de materiais: difusividade térmica e perfil de profundidade, tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1991
- [12] Korpiun, P., Merté, B., Fritsch, G., Tilgner, R., Lüscher, E.; Photoacoustic method for measurement of the thermal diffusivity of drawn foils, Colloid & Polymer Sci., 261(4), 312-318 (1983).
- [13] Bento, A. C.; Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica, tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.

-
- [14] McClelland, J.F.; Kniseley, R. N. ; Photoacoustic Spectroscopy with Condensed Samples, *Appl. Opt.*, 15, 2658, (1976).
- [15] Rousset G, Lepoutre F, Bertrand L “Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals” *J. Appl. Phys.* 54 2393 (1983).
- [16] McDonald F A, Wetsel G C Jr “Generalized Theory of the Photoacoustic Effect” *J. Appl. Phys.* 49 2313 (1978).
- [17] Cella N “Contribuição por Espectroscopia Fototérmica ao Estudo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais Orgânicos e Inorgânicos-tese de Doutorado apresentada na Universidade Estadual de Campinas (1990).
- [18] Adams, M. J., Kirkbrightm, G. F.; Thermal diffusivity and thikness measurements for solid samples utilising the optoacoustic effect, *Analyst*, 102, 678-682 (1977).
- [19] Machado, L.D.B.; Matos, J.R.; Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: Canevarolo Junior., S.V., (Ed.). *Técnicas de caracterizaçãode polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.
- [20] McNaughton, J.L.; Mortimer, C.T. In *IRS*; “Differential Scanning Calorimetry.” *Physical Chemistry Series 2*, 1975, 10, 1-44.

-
- [21] Wendlandt, W.W. Thermal methods of analysis 2.ed. New York: John Wiley & Sons,1974. p.99-100. (Chemical analysis, v.19).
- [22] Finch, C.A (Editor). Polyvinyl Alcohol - Properties and Applications., John Wiley & Sons Inc. London (1973).
- [23] Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bilakes, N. M. (executive editor consultant); Encyclopedia of polymer science and tecnologia, vol.11, Interscience Publishers, 1969.
- [24] Afrey T e Gurnee E F “Polímeros orgânicos” Edgard-Blücher, São Paulo (1971).
- [25] S Sicardi, L Manna, M Banchemo, “Comparison of dye diffusion in poly (Ethylene Terephthalate) films in the presence of a supercritical or aqueous solvent”; Ind . Eng. Chem. Res., 39, 4707-4713 (2000).
- [26] R M Stinson, S K Obendorf, “Simultaneous diffusion of a disperse dye and solvent in PET film analyzed by Rutherford backscattering spectrometry”; J. Appl. Polym. Sci., 62, 2121-2134 (1996).
- [27] Olenka, L., Silva, E. N., Santos, W. L. F., Rubira, A. F., Muniz, E. C., Medina, A. N., Cardoso, L. P., Baesso, M. L., Miranda, L. C. M., Bento, A.C.; Crystallinity changes evidence in modified and dyed Poly(ethylene terephthalate) films monitored by photothermal method. Analytical Sciences. Japão, 17 (si), 387-389 (2001).

-
- [28] Grzegorzyc D, Feineman G “Handbook of Plastics in Electronics” Reston Publ., Reston, V A (1974).
- [29] J. M., Huang, P. P., Chu, F. C. Chang.; Conformational changes and molecular motion of poly (ethylene terephthalate) annealed above glass transition temperature. *Polymer*, 41, 1741-1748(2000).
- [30] Z. Pingping, M. Dezhu.; “Double cold crystallization peaks of poly(ethylene terephthalate): 1. Samples isothermally crystallized at low temperature”, *European Polymer Journal* 1997; 33: 1817-1818.
- [31] Z. Pingping, M. Dezhu.; “Study on the double cold crystallization peaks of poly(ethylene terephthalate) (PET): 2. Samples isothermally crystallized at high temperature”, *European Polymer Journal* 1999; 35: 739-742.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)