

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO GRAU DE CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES NANOMECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS DO PET

Andréia C. Tavares^a; Carlos M. Lepienski^a; Mariana B. Ungari^b; Ney Mattoso^a; Maurício P. Cantão^c

^a Departamento de Física – UFPR

Caixa Postal 19081

81531-990 Curitiba - PR

^b Departamento de Química -UFPR

^c LACTEC – Curitiba-PR

email: andreia@fisica.ufpr.br

RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades mecânicas superficiais e viscoelásticas do poli (tereftalato de etileno) (PET) com diferentes graus de cristalinidade, obtido através de taxas de resfriamento distintas, utilizando-se a técnica de nanoindentação. Observou-se a influência nas propriedades mecânicas do PET de diferentes arranjos cristalinos, com cinéticas de cristalização próprias, os quais predominam em certas taxas de resfriamento. De modo geral, como a cristalinidade das amostras aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, foi verificado que tanto a dureza quanto o valor de viscosidade do elemento, que no modelo representa o deslizamento molecular, crescem com a diminuição da taxa de resfriamento. Para as propriedades mecânicas assim como para as viscoelásticas foi observada uma descontinuidade no comportamento, para a taxa de resfriamento de 0,1°C/min., devido a concorrência de processos distintos de cristalização.

ABSTRACT

The mechanical surface properties of poly(ethylene terephthalate) with different crystallinity were investigated with nanoindentation test. In order to obtain samples of poly (ethylene terephthalate) with different degrees of crystallinity several cooling rates were used. The influence of crystallization kinetic on the mechanical properties was analyzed. The results reveal that these materials show hardness and viscosity values to give rise with the crystallinity degree. A discontinuity in the viscoelastic behavior was observed for cooling rate of 0,1°C/min which is correlated with distinct crystallization processes.

1-INTRODUÇÃO

O PET é um polímero termoplástico de engenharia muito versátil, sendo utilizado como fibras, filmes para embalagens, em garrafas para bebidas e reforço para materiais de construção civil^[1]. Ele pertence a um grupo especial de polímeros que têm uma cinética de cristalização relativamente lenta. Variando-se as condições de cristalização, pode-se obter produtos finais com propriedades significativamente diferentes entre si. A cristalinidade dos polímeros é determinada pela forma e simetria de suas moléculas, pela ramificação, rigidez, regularidade e também, pelos parâmetros de processamento^[1]. Dificilmente o grau de cristalinidade de um polímero fica acima de 90%, pois ele é formado por longas cadeias, atraídas por fracas forças de van der Waals. O grau de cristalinidade tem bastante influência nas propriedades mecânicas e viscoelásticas destes materiais.

Produtos feitos com estes polímeros apresentam um ótimo desempenho térmico, químico, elétrico e mecânico^[1]. A variação do desempenho do produto final depende das condições de processamento. É importante o conhecimento da cinética de cristalização destes polímeros que ocorre durante variações térmicas e mecânicas que prevalecem nos processamentos ordinários, pois os progressos nesta área podem propiciar uma importante ferramenta para a manufatura de polímeros para muitas aplicações de engenharia^[1].

A dureza dos polímeros está diretamente relacionada com sua microestrutura. Existem três fatores estruturais principais que determinam esta microdureza: o volume de esferulitos no material, o grau de cristalinidade correspondendo ao empilhamento das lamelas e a espessura média das lamelas, a qual aumenta levemente com a temperatura de tratamento térmico após a cristalização completa^[2].

Tem-se mostrado que a medida de dureza é uma técnica promissora para investigações de microestruturas. A microdureza do PET altamente cristalino encontrada é de 294MPa e do amorfo é de 128MPa (valores de microdureza (H) medidos com a diagonal perpendicular ao eixo de orientação das fibras. Estes valores são menores do que os medidos com a diagonal paralela ao referido eixo)^[3].

Quando o PET é cristalizado em alta pressão(4kbar), seu grau de cristalinidade varia entre 0,5 e aproximadamente 1 (valores extremamente altos). Para amostras cristalizadas a pressão atmosférica, o grau de cristalinidade varia entre 0,2 e 0,5. A temperatura e o tempo de cristalização influenciam fortemente a altura e a forma dos picos nas varreduras feitas com DSC, sugerindo a ocorrência de muitos cristais espessos com uma distribuição próxima da espessura do cristal. A microdureza do PET cristalizado em alta pressão varia de 300 a

4000MPa. A alta cristalinidade destas amostras sugere que elas apresentam uma nova estrutura cristalina na qual as pilhas de lamelas não são separadas por grandes regiões amorfas de tamanho irregular^[4].

Todos os materiais poliméricos, amorfos ou parcialmente cristalinos, apresentam um comportamento mecânico muito sensível à microestrutura e às condições de testes, tais como temperatura e taxa de deformação. Aproximações teóricas foram propostas para modelar o comportamento mecânico dos polímeros, mas estas teorias podem ser aplicadas apenas no caso de deformações homogêneas e isotérmicas.^[5]

A cristalização do PET é acompanhada por mudanças significativas na topografia da superfície, facilmente detectada por microscopia de força atômica. O módulo de elasticidade medido utilizando-se a técnica de microscopia de força interfacial (IFM) em nanocristalitos com alto grau de cristalinidade apresentou valores da ordem de 12GPa que são três vezes maiores do que os medidos na fase da matriz menos cristalina^[6].

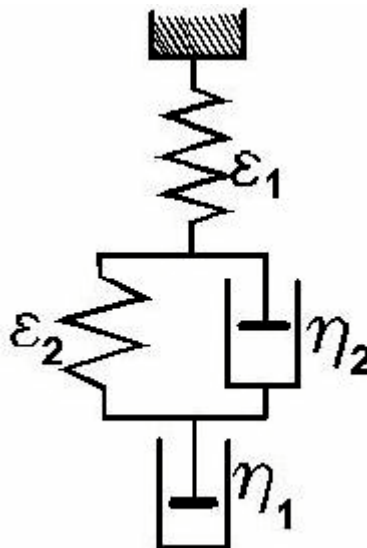


Figura 1: Modelo de quatro elementos

Uma maneira bastante útil para se visualizar a resposta viscoelástica de polímeros é através da utilização de modelos mecânicos construídos a partir de elementos que representam, de um lado, o comportamento de um sólido elástico ideal (mola) e, de outro, o comportamento de um fluido Newtoniano ideal (amortecedor).

Um dos modelos mais realistas na representação da deformação ou fluência de polímeros submetidos a uma tensão em função do tempo é o chamado modelo de quatro

parâmetros. Este modelo é constituído de uma combinação de elementos de Maxwell (associação em série de mola e amortecedor) com um elemento de Voigt -Kelvin (associação em paralelo de mola e amortecedor) como ilustrado na Figura 1. Neste trabalho, foi usado este modelo para analisar os dados do teste de fluência do PET feitos com o equipamento Nanoindenter XP.

O significado dos parâmetros estão descritos a seguir: O elemento *Amortecedor com viscosidade* η_1 representa o deslizamento molecular que é responsável pelo fluxo para tempos grandes. A *Mola com módulo elástico* ε_1 representa o estiramento elástico das ligações covalentes que constituem a cadeia principal do polímero em torno do equilíbrio. Estas deformações de ligações interatômicas ocorrem de maneira instantânea do ponto de vista macroscópico. O *Amortecedor com viscosidade* η_2 representa a resistência das cadeias do polímero à contração e expansão causada pela presença de pontos de emaranhamento mecânico ou nós físicos intermoleculares de caráter temporário, o que exige movimento cooperativo de vários segmentos de cadeia. Desta forma, ele contribui para o efeito de elasticidade retardada em conjunto com a *Mola com módulo elástico* ε_2 . Este elemento representa uma força restauradora causada pela agitação térmica dos segmentos de cadeia a qual tende a trazer as cadeias parcialmente orientadas pela ação da tensão a sua configuração mais aleatória.

Apesar de conectados em série, considera-se que cada elemento do conjunto possui uma capacidade individual de resposta à tensão aplicada, o que conduz a uma resposta de fluência que é a soma das respostas individuais. As curvas de fluência obtidas neste trabalho incorporam um fluxo viscoso em estado de equilíbrio.

Strojny ^[7] apresentou modelos analíticos para penetradores de ponta esférica e de ponta plana, usando o modelo de 3 elementos para materiais poliméricos compressíveis e incompressíveis. Neste trabalho, os polímeros foram indentados com um aparelho de nanoindentação num teste de fluência (carga constante). Os dados foram ajustados ao modelo analítico usando-se um algoritmo de aproximação não-linear de mínimos quadrados, variando-se os três parâmetros.

No trabalho de Kawa ^[8], é apresentada uma forma de se ajustar o modelo de 4 elementos, utilizado para descrever o comportamento viscoelástico dos polímeros, a um teste de nanoindentação de polímeros. À partir do modelo de 4 elementos, Kawa ^[8] obteve que a variação da penetração em função da carga aplicada e da profundidade de penetração é dada por:

$$h(t) = h_{ini} + \frac{P}{\alpha h_0 E_1} + \frac{P}{\alpha h_1 E_2} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) + \frac{P}{\alpha h_2 \eta_1} t \quad (1)$$

onde h_{ini} é o primeiro ponto em carga máxima, h_0 é um parâmetro de ajuste da curva ao primeiro ponto, h_1 é a profundidade na região de máxima curvatura e h_2 é a máxima profundidade atingida.

Para tempos muito maiores que τ :

$$\frac{dh(t)}{dt} \cong \frac{P}{\alpha h_2 \eta_1} \quad (2)$$

Donde se obtém η_1 .

$$\eta_1 = \frac{P}{\alpha h_2 \frac{dh(t)}{dt}} \quad (3)$$

Observa-se que η_1 é inversamente proporcional a derivada da curva profundidade de penetração versus tempo quando mantemos a carga constante.

Desta forma, partindo-se dos gráficos de profundidade de penetração versus tempo, obtemos os valores de h_2 e de dh/dt e, conseqüentemente, os η_1 para as diferentes amostras.

O objetivo deste trabalho foi relacionar a taxa de cristalização do PET com as suas propriedades viscoelásticas principalmente a viscosidade a cargas constantes.

2-METODOLOGIA

Os grânulos de PET foram inicialmente aquecidos a 30°C acima de seu ponto de fusão (250°C). Manteve-se as amostras durante 20 minutos nesta temperatura com baixa pressão (10^{-6} mbar). Após este processo de aquecimento, cada amostra foi resfriada com uma taxa específica, variando entre 0,015°C/min e 10°C/min.

O grau de cristalinidade dessas amostras foi caracterizado utilizando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As medidas de dureza e de viscoelasticidade foram feitas com um Nanoindenter da MTS USA. A ponta do penetrador utilizado foi de diamante do tipo Berkovich. A resolução do equipamento para a carga aplicada é de 1µN e para a profundidade de penetração é de 1nm^[9]. O ensaio viscoelástico foi realizado utilizando-se um perfil quadrado de carga, figura

2, mantendo-se a carga máxima constante por 400s., sendo realizado com cargas máximas de 50mN e de 200mN.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 é mostrada uma curva típica da variação da penetração em função do tempo sob carga máxima de 200mN para o PET resfriado a taxa de 10°C/min. Observa-se uma dependência linear entre penetração e tempo nos 100s finais de manutenção de carga máxima. Nesta região ocorre a predominância do fluxo viscoso do polímero. À partir do valor da derivada (dh/dt) desta região e da profundidade de penetração máxima, obtemos o valor da viscosidade do amortecedor η_1 para as diversas amostras (figura 3) utilizando a expressão 3.

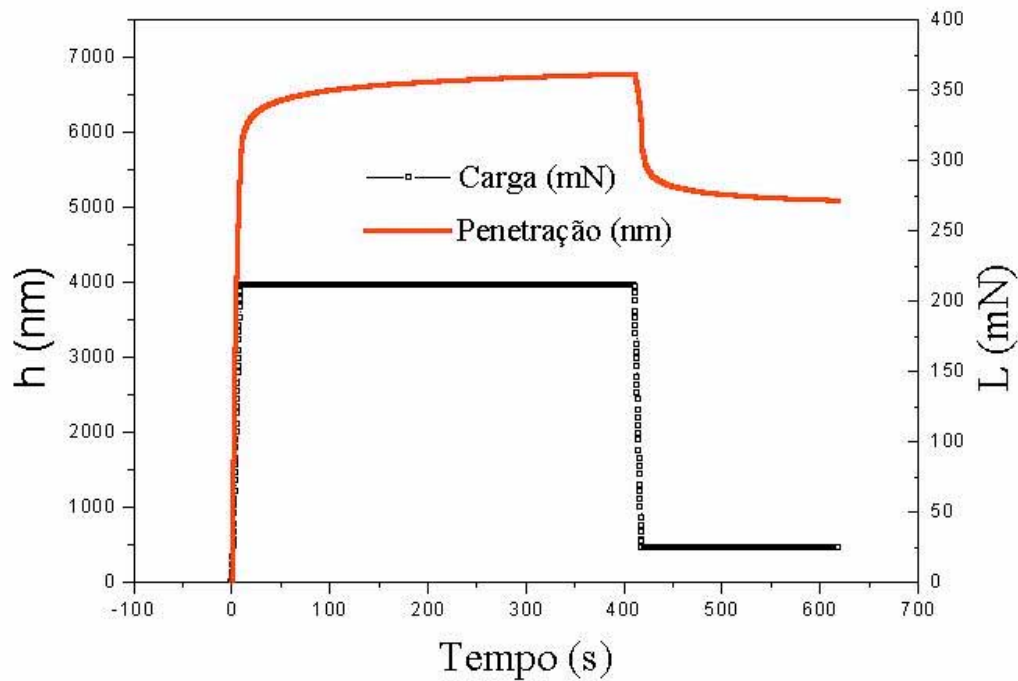


Figura 2: Carga (L) e profundidade de penetração (h) versus tempo para amostra resfriada a taxa de 10°C/min.

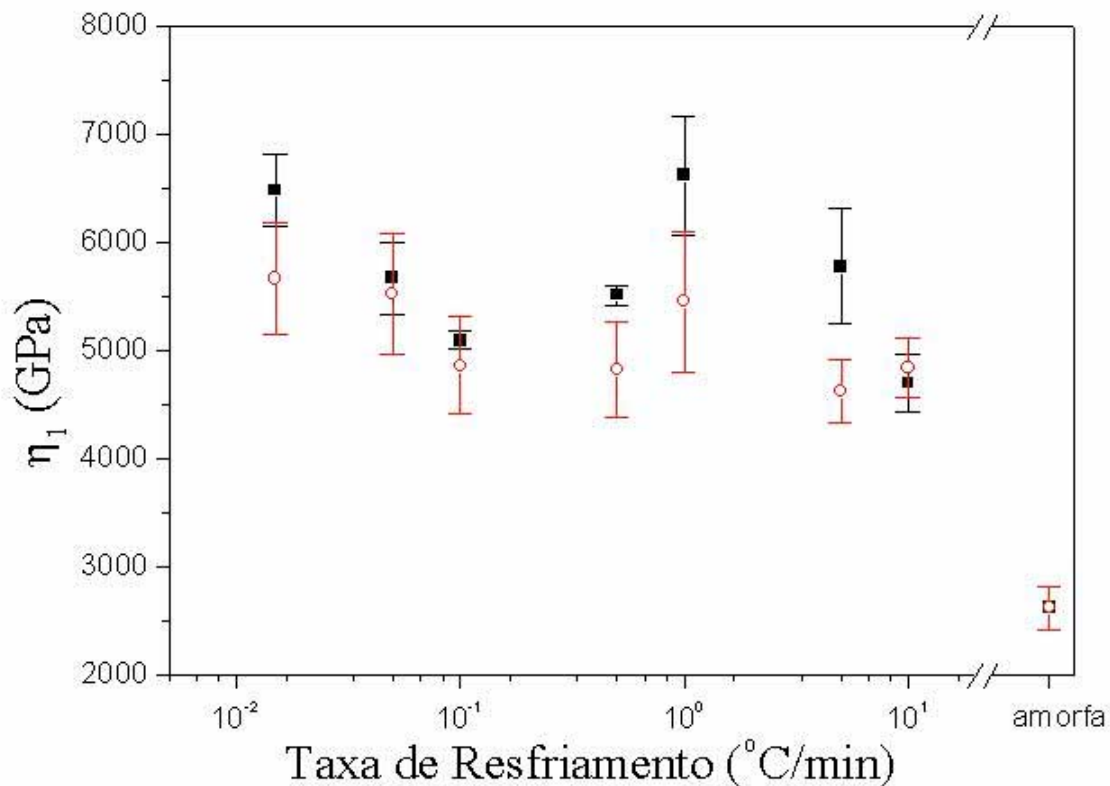
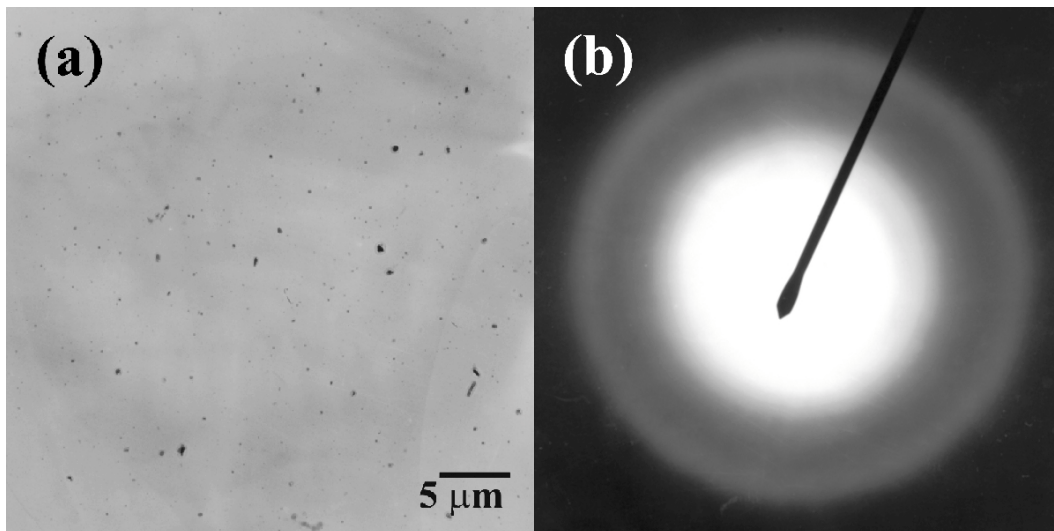


FIGURA 3: Viscosidade do amortecedor 1 em função da taxa de resfriamento do PET. Os círculos vermelhos se referem à carga máxima de 50mN e os quadrados pretos à carga máxima de 200mN. A amostra amorfa apresentou o mesmo valor de viscosidade para as duas cargas máximas.

Observando-se a curva viscosidade do elemento η_1 em função da taxa de resfriamento, figura 3, observa-se um decréscimo do valor da viscosidade com o aumento da taxa de resfriamento para a faixa entre 0,015 e 0,1°C/min. Para as taxas de 0,5 e 1°C/min há um aumento na viscosidade com o aumento da taxa. Para taxas mais elevadas, ocorre uma nova diminuição da viscosidade. Para a carga de 200mN os valores tiveram uma menor dispersão, pois há uma menor influência de oscilações da temperatura.



FIGURAS 4: Figuras de TEM. (a): imagem em baixa ampliação (1500 X) da amostra resfriada a 10 C/min e (b): difração de elétrons em área selecionada (300 μm de diâmetro) desta amostra.

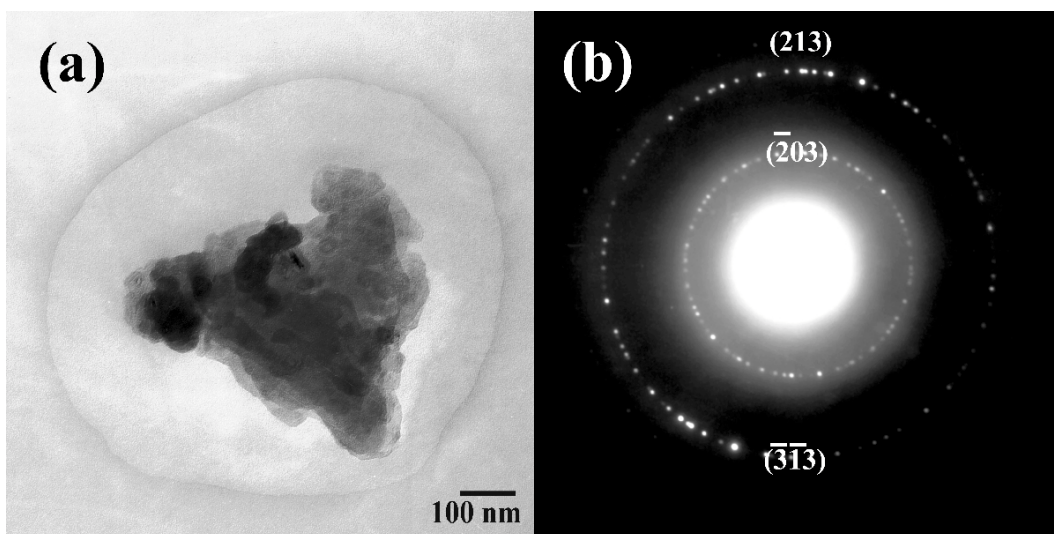


FIGURA 5: Figuras de TEM do cristal secundário referente a taxa de 10°C/min. (a) imagem em média ampliação (60 kX) (60 000 X) de um cristal secundário e (b) difração de elétrons em área selecionada (10 μm de diâmetro) deste cristal secundário.

No processo de resfriamento, são formadas duas fases distintas, uma denominada matriz e outra que se apresenta sob a forma de pontos escuros, conforme pode ser visualizado por microscopia eletrônica de transmissão na figura 4a, para a amostra resfriada a 10°C/min. Através de difração de elétrons, figura 4b, verifica-se que esta amostra é predominantemente amorfa. A figura 5a é uma imagem de um dos pontos escuros. Por meio de análise através de

difração de elétrons, figura 5b, verificou-se que esta fase possui um alto grau de cristalinidade.

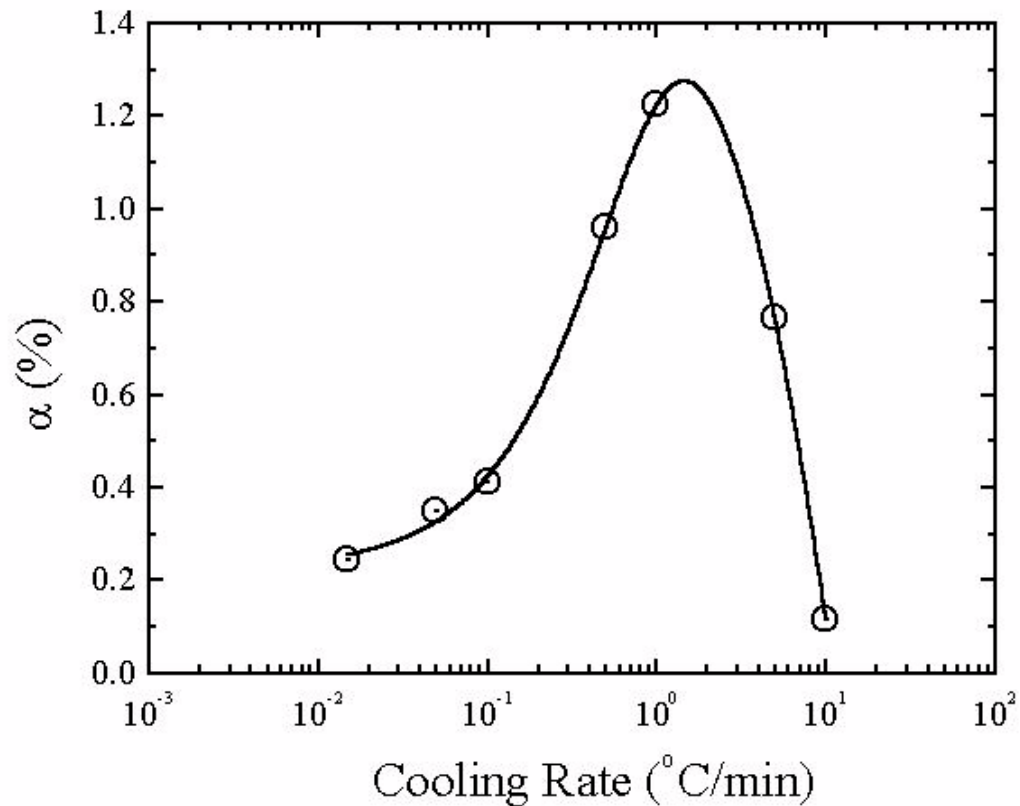


FIGURA 6: Quantidade de cristais secundários por área (α) versus a taxa de resfriamento. O valor de α foi obtido de imagens feitas com 25 kX de ampliação levando-se em conta o número e o tamanho dos cristais

Na figura 6, observa-se que a fração da segunda fase apresenta um máximo para a taxa de resfriamento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo que a fração da segunda fase cristalina diminui para taxas maiores e menores que esta.

Nas medidas de DSC realizadas com uma taxa de varredura de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, verificou-se a existência de dois picos de fusão a partir da taxa de resfriamento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o que é imperceptível nas taxas de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $0,015^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Com a diminuição da taxa de resfriamento, há uma melhor definição do pico de menor temperatura e ele se desloca para temperaturas mais altas. O pico de maior temperatura, que está presente desde a taxa de

resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantém invariavelmente na sua temperatura até a taxa de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para a taxa de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tem-se somente um pico de fusão cuja temperatura de pico é intermediária em relação às temperaturas dos dois picos presentes na taxa de resfriamento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para as taxas de $0,05$ e $0,015^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o único pico de fusão presente se desloca para temperaturas mais altas com o decréscimo da taxa de resfriamento

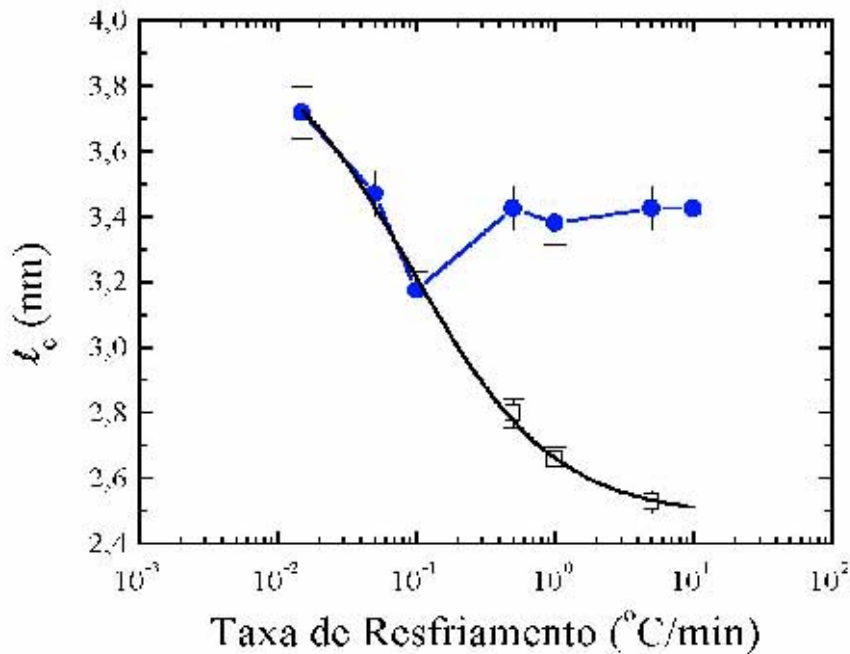


FIGURA 7: Valores de espessura lamelar média (l_c) em função da taxa de resfriamento utilizada na preparação das amostras. Os pontos circulares azuis estão relacionados com o pico de menor temperatura referente ao pico duplo de fusão e os outros pontos são referentes ao pico de maior temperatura de fusão, obtidos por DSC.

A partir das medidas de DSC foi possível determinar a espessura lamelar, como pode ser visto na figura 7. Pode-se verificar que para taxa de resfriamento de 5 , 1 e $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, há dois valores médios de espessura lamelar, ou seja, duas distribuições de cristais diferentes. A taxa de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ apresenta um único valor médio de espessura lamelar, cujo valor está entre os valores de espessura lamelar registrados para a taxa de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As taxas inferiores a $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ são caracterizadas por um único valor médio de espessura lamelar que aumenta com o decréscimo da taxa de resfriamento.

Da figura 6, pode-se verificar que os cristais secundários, que têm alta cristalinidade apresentam uma concentração máxima para a taxa de resfriamento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O fato da

viscosidade apresentar um máximo para esta mesma amostra está relacionado com o fato de que, nesta taxa, há uma maior quantidade de cristais com alto grau de cristalinidade. A variação na viscosidade não pode ser explicada pela espessura lamelar média da fase da matriz, tendo em vista que para estas amostras não há modificação deste parâmetro, além disto a figura 4 mostra claramente que a matriz é rica em regiões amorfas. O mínimo na viscosidade para a taxa de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pode ser explicado pela diminuição da espessura lamelar da matriz e pela diminuição da porcentagem ocupada pelos cristais secundários. Contudo, para taxas inferiores a $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, resultados da análise através de difração de raios x mostram que ocorre um aumento da quantidade e qualidade dos cristais ^[10]. Isto pode ser visto nitidamente na figura 7, onde as duas fases, matriz e cristais secundários, passam a evoluir conjuntamente.

Esta tendência da diminuição da viscosidade com a diminuição da qualidade cristalina do polímero pode ser atribuída ao fato de que as cadeias principais apresentam uma maior orientação e ligação entre si com o aumento de sua cristalização, sendo assim menos flexíveis, o que introduz uma maior dificuldade de deslizamento relativo das cadeias e uma menor susceptibilidade à deformação superficial.

A dureza para estas amostras como função da taxa de resfriamento está apresentada na figura 8. Foi verificado que a dureza apresenta um comportamento não monotônico semelhante ao apresentado pela viscosidade em função da taxa de resfriamento. Ambas apresentaram um mínimo local para a taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

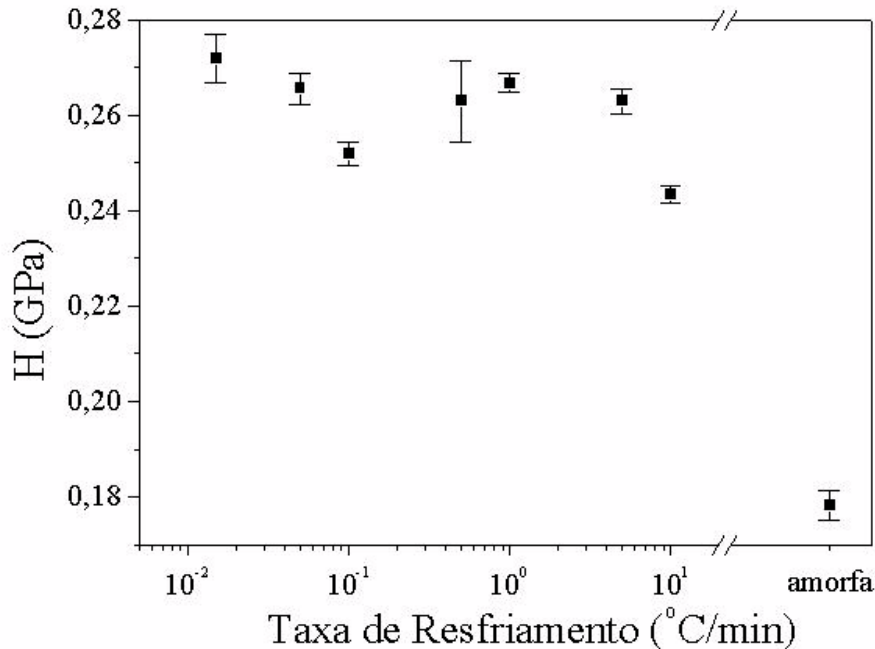


Figura 8: Dureza (H) das amostras de PET em função da taxa de resfriamento

CONCLUSÃO

A medida da viscosidade de polímeros é uma técnica muito precisa para a determinação de sua qualidade cristalina..

Observou-se que a viscosidade do PET é muito sensível a qualidade cristalina deste, sendo que para cristais de melhor qualidade encontrou-se um maior valor de viscosidade.

Amostras de PET resfriadas à taxa de 1°C/min apresentam uma maior viscosidade, pois são compostas por uma maior quantidade de cristais secundários, que possuem uma melhor qualidade

Para as amostras resfriadas com taxa inferior a 0,1°C/min, observa-se que a qualidade cristalina da matriz aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao CNPq pelo suporte financeiro aos autores.

REFERÊNCIAS:

[1] HSIUNG, CHANG-MENG; Processing-Structure-Property Characteristics of Slowly Crystallizing Engineering Polymers, TRIP, vol.4; n° 10; outubro 1996

[2] SANTA CRUZ, C.; CALLEJA, F. J. B; ZACHMANN, H. G; STRIBECK, N.; ASANO, T.; Relating Microhardness of Poly (ethylene Terephthalate) to Microstructure; Journal of Polymer Science; vol.29; 819-824; 1991

[3] KRUMOVA, M; FAKIROV, S; CALLEJA, F. J. B; Structure Development in PET/PA6 Microfibrillar- Reinforced Composites as Revealed by Microhardness; Journal of Materials Science 33; 2857-2868; 1998

[4] CALLEJA, F. J. B; Microhardness and Structure of High Pressure Crystallized Poly (ethylene Terephthalate); Polymer; vol.35; n°.22;1994

[5] LADOUCE, L; PEREZ, J; VASSOILLE, R; High Speed Deformation of the Poly (ethylene Terephthalate); Journal de Physique III; pg 35; janeiro de 1996

[6] GRAHAM, J. F; KOVAR, M; NORTON, P. R; Quantitative Nanoscale Mechanical Properties of a Phase Segregated Homopolymer Surface; Materials Research Society; vol.13; n°12; dezembro de 1998

[7] STROJNY,A.; GERBERICH,W.W; Experimental Analysis of Viscoelastic Behavior in Nanoindentation; 1998

[8] KAWA, ORESTES; Aplicação da Técnica da Nanoindentação no Estudo de Propriedades Mecânicas Superficiais de Polímeros; tese de mestrado; UFPR; Curitiba; 1999

[9] BROTZEN, F; PHARR, G; LEPIENSKI, C. M; Curso de Propriedade Nanomecânicas; 7 a 9 de Dezembro de 1998; Curitiba- PR

[10] UNGARI, M. B; Estudo da Influência do Grau de Cristalinidade nas Propriedades Mecânicas do Polipropileno Tereftalato(PET) Processado a Baixas Taxas de Resfriamento; tese de mestrado; UFPR; Curitiba; 1999