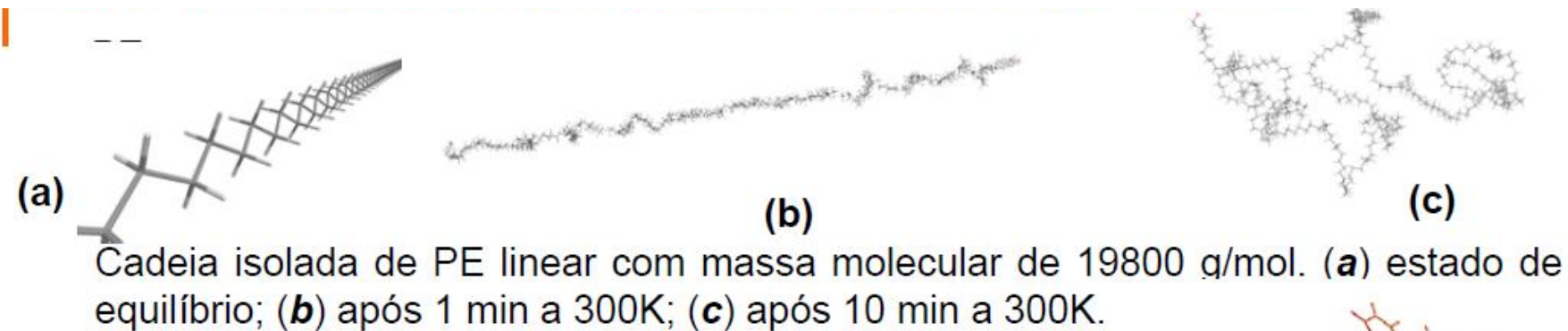


Ciência dos Materiais A

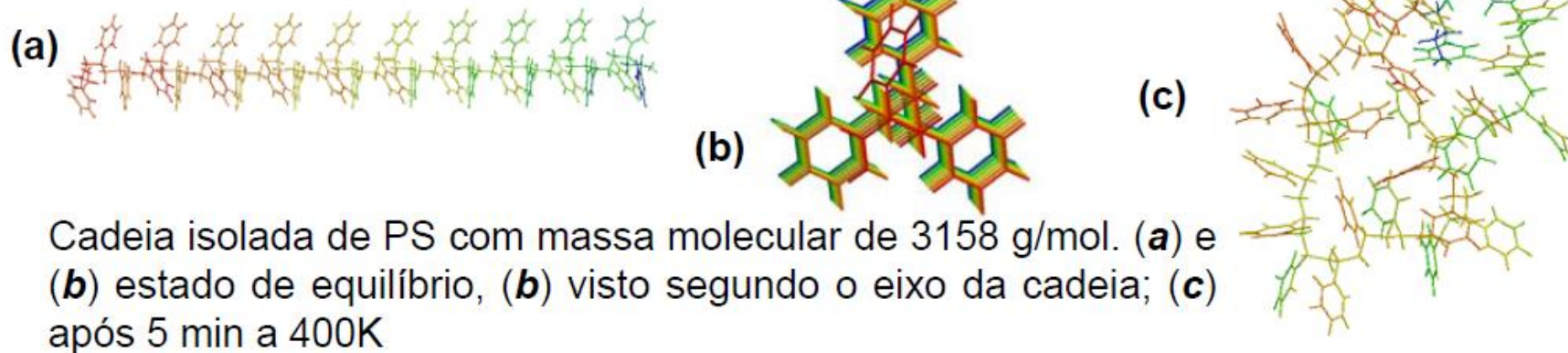
Ana Rita C. Duarte

aduarte@fct.unl.pt

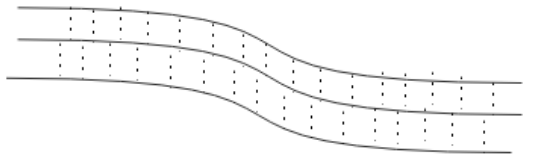
A TEMPERATURA altera a forma espacial das cadeias poliméricas.



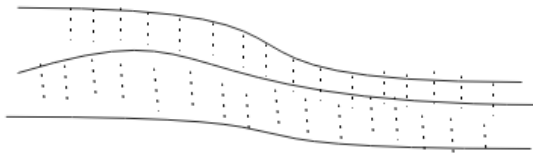
PS



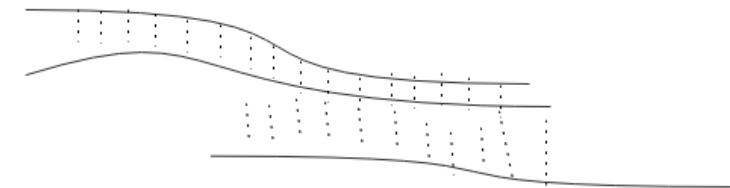
A TEMPERATURA altera a forma espacial das cadeias poliméricas.



Forças intermoleculares “seguram” as cadeias impedindo o seu deslocamento



Forças intermoleculares enfraquecem quando o material é aquecido

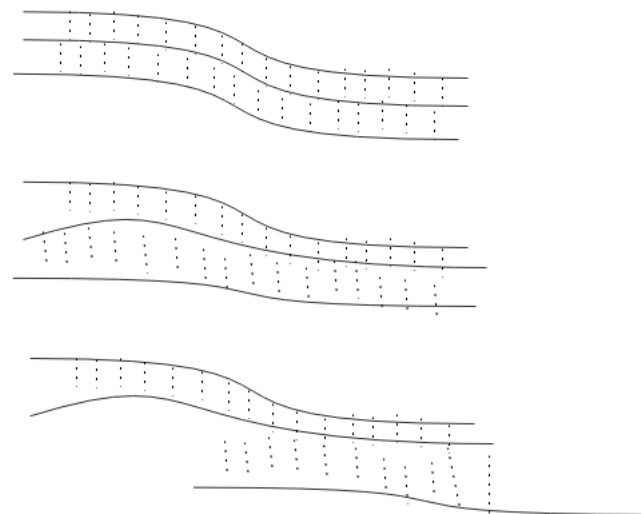


Escoamento do material

A TEMPERATURA altera a forma espacial das cadeias poliméricas.

O movimento dos segmentos de uma cadeia de **POLÍMEROS AMORFOS** ou **SEMICRISTALINOS** no estado fundido é semelhante ao que ocorre num líquido de baixa massa molecular.

Devido à conectividade dos segmentos da cadeia, esse movimento é nos polímeros fenomenologicamente mais rico do que o de um líquido.



A **T** suficientemente baixa todos os polímeros se comportam como sólidos rígidos e duros

T aumenta \Rightarrow a energia térmica fornecida vai ser suficiente para provocar sucessivamente:

- Rotação de grupos substituintes (T_β)
- Rotação de grupos de átomos em torno do seu eixo à temperatura de transição vítrea T_g (T_g – glass transition temperature)
- Movimentos das cadeias
- Comportamento de líquido viscoso a partir da temperatura de fusão T_m (T_m - melting temperature)

T_g e T_m – temperaturas de transição características, determináveis por métodos calorimétricos

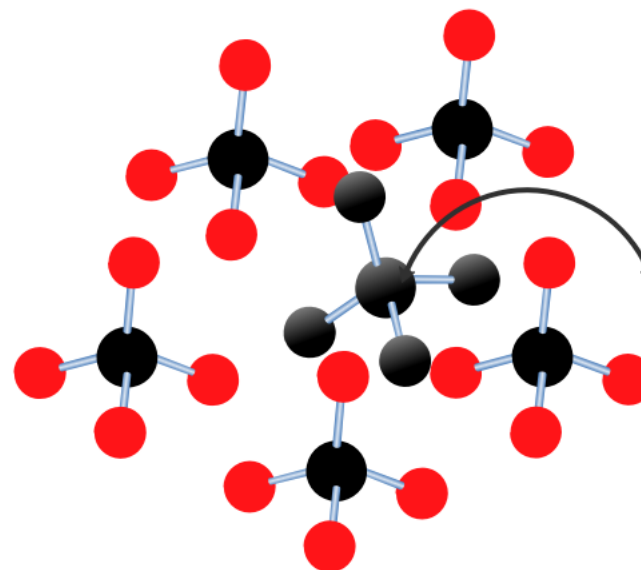
Os segmentos deslocam-se com movimento aleatório.

Como caracterizar fisicamente este movimento?

Uma maneira simplista de o fazer é imaginar o movimento de uma molécula relativamente aos seus vizinhos. Imagine que uma molécula de referência se encontra numa “gaiola” aprisionada pelas moléculas suas vizinhas.

Essa molécula tende a escapar do constrangimento.

O número de tentativas que faz para escapar desse constrangimento (ν_0) é proporcional à FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO DAS MOLÉCULAS.



O tempo necessário para que a molécula saia da “gaiola” é o **TEMPO DE RELAXAÇÃO**

Qual é o valor do tempo de relaxação?

Nos líquidos o tempo de relaxação varia entre 10^{-10} s e 10^{-14} s. Logo, a relaxação de esforços em líquidos de moléculas de pequenas dimensões é praticamente instantânea.

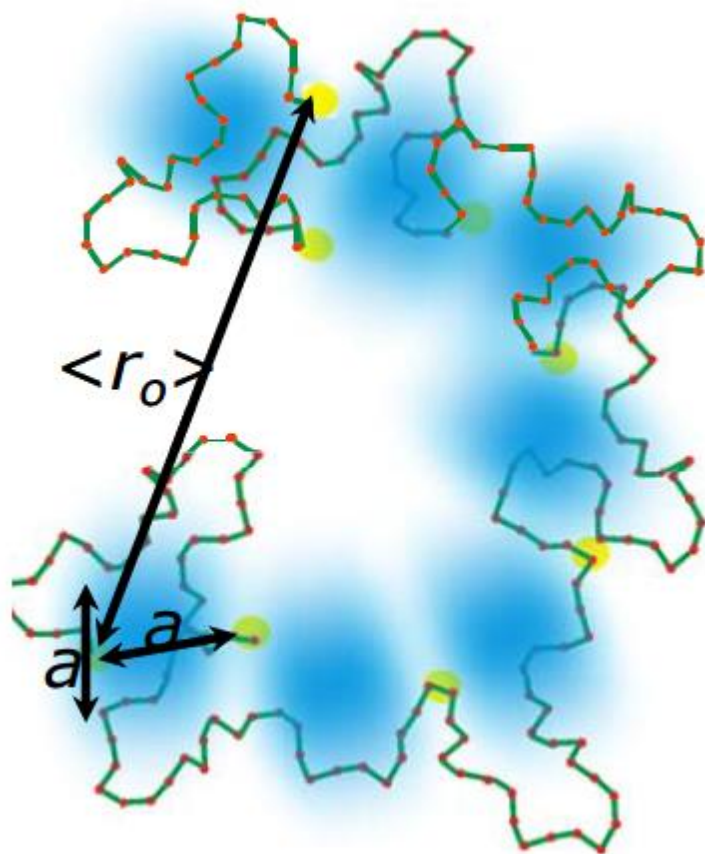
E os tempos de relaxação nos polímeros NO ESTADO FUNDIDO?

O **TEMPO DE RELAXAÇÃO MAIS CURTO** curto envolve cerca de 10 segmentos da cadeia (ligações C-C, **segmento de Kuhn**), aproximadamente cinco unidades repetitivas.

O seu valor depende do polímero e ele está compreendido entre 10^{-8} s e 10^{-12} s.

Este tempo de relaxação é designado por **TEMPO DE KUHN** e está associado à alteração de estados conformacionais e à passagem pela temperatura de **TRANSIÇÃO VÍTREA**

O **tempo de Kuhn** é o tempo que cada segmento leva a percorrer uma distância comparável ao seu comprimento (segmentos verdes).



O **TEMPO DE RELAXAÇÃO MAIS LONGO** está associado à difusão da cadeia e varia com o CUBO da massa molecular. O seu valor está compreendido entre alguns segundos a 10^{-2} s – é o **TEMPO DE REPTAÇÃO** (distância entre entrelaçamentos é a).

Como variam os tempos de relaxação com a diminuição da temperatura?

A temperaturas altas o tempo experimental (τ_{exp}) é superior ao tempo de reptação e muito superior ao tempo de relaxação dos estados conformacionais – o tempo de Kuhn ($\tau_{\text{conf}} = \tau_{\text{Kuhn}}$)

- polímeros termoplásticos $10^{-12} \text{ s} \leq \tau_{\text{Kuhn}} \leq 10^{-8} \text{ s}$; $10^{-2} \text{ s} \leq \tau_{\text{rept}} \leq 1 \text{ s}$
- DNA $\tau_{\text{Kuhn}} \approx 10^{-6} \text{ s}$;

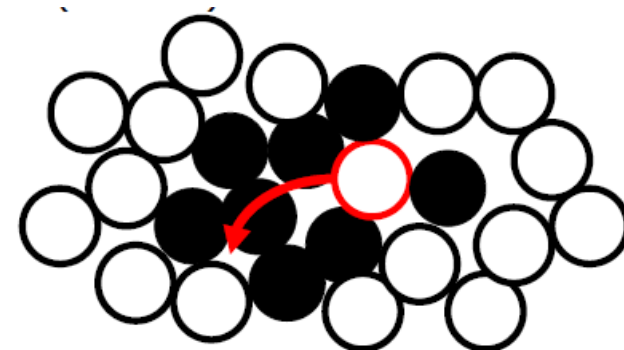
Por exemplo, se um polímero é arrefecido desde o fundido a $-1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o tempo experimental é 1 min a cada temperatura ($^{\circ}\text{C}$), isto é, 60 s.

Num ensaio reológico, o material é testado a T constante numa janela de frequência entre 0.01 Hz e 100 Hz. O tempo experimental varia entre 100 s e 10^{-2} s .

QUALQUER ACONTECIMENTO NO MATERIAL – RELAXAÇÃO - QUE OCORRA NA ESCALA DE TEMPO DA EXPERIÊNCIA É DETECTADO.

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

É a temperatura em que se iniciam as rotações livres internas na cadeia polimérica, por aumento dos vazios na matriz, com tamanho suficiente que permitam ocorrer as rotações.



À medida que a temperatura baixa os tempos de relaxação AUMENTAM (causa) e o material torna-se mais viscoso (efeito).



Abaixo de T_g as moléculas não alteram a sua configuração de forma suficientemente rápida para que ela seja observada na escala de tempo experimental, $\tau_{\text{config}} > \tau_{\text{exp}}$. O material é sólido e não flui.

Esta explicação sugere uma relação da temperatura de transição vítrea – perda de mobilidade conformacional ao nível de um segmento de Kuhn – com a viscosidade.

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Quais as características da T_g ?

- **Não é uma transição de primeira ordem** pois não há descontinuidade na Entropia e nem no Volume de polímero em função da Temperatura ou Pressão.
- Apresenta características de uma **transição de fase de 2ª ordem** (descontinuidade nas 2as derivadas da energia de Gibbs em função de T).
- A T_g é também uma TRANSIÇÃO CINÉTICA. A temperatura à qual ela é detectada depende da escala de tempo da experiência

FACTORES QUE AFECTAM A Tg**- Grupos químicos ligados à cadeia;**

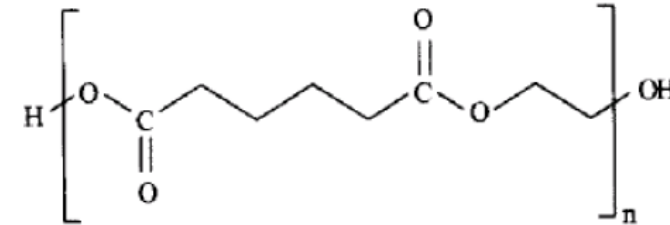
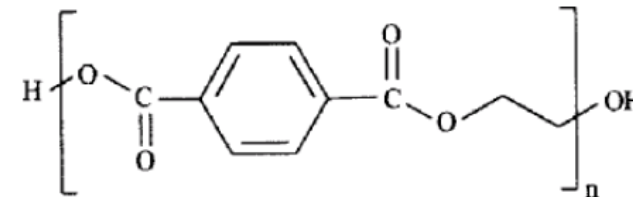
ex. Grupo fenil no PS implica aumento das barreiras energéticas associadas a movimentos conformacionais
aumento de Tg.

- Estruturas rígidas na cadeia principal;

ex. Anéis aromáticos no PC implicam diminuição da liberdade conformacional e aumento de Tg.

Elementos que enrijecem a cadeia:

- Anéis aromáticos
- Grupo Sulfona
- Ligações duplas e triplas
- Ligações paralelas

Polietileno adipato – PEA**Tg= - 46°C****Tm= 50°C****Polietileno Tereftalato – PET****Tg= 69°C****Tm=265°C**

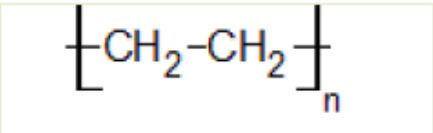
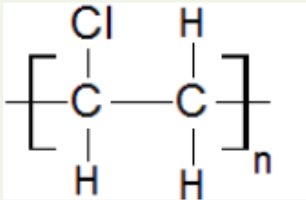
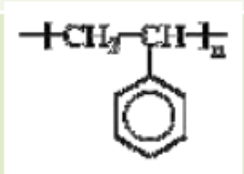
FACTORES QUE AFECTAM A T_g

- **Interacções secundárias** – van der Waals (aumento da polaridade) e pontes de H → aumento de T_g.
- **Reticulação** → aumento de T_g.
- **Massa molecular**: aumento da massa molecular até à massa crítica → aumento de T_g.
- **Polaridade**: A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias → aumento de T_g.
- **Ramificações**: CURTAS → aumento do volume livre e diminuição de T_g;
LONGAS → aumento de T_g.
- **Plasticização** - aumento do volume livre → diminuição de T_g.

FACTORES QUE AFECTAM A T_g

Polímero	Mero	Grupo Lateral
Polietileno (PE)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	—
Policloreto de vinila (PVC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	Cloro
Poliestireno (PS)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Fenil

FACTORES QUE AFECTAM A T_g

Polímero	Mero	Grupo Lateral	T _g (°C)	T _m (°C)
Polietileno (PE)		-	-100 a -85	135
Policloreto de vinila (PVC)		Cloro	87	212
Poliestireno (PS)		Fenil	100	-

FACTORES QUE AFECTAM A T_g

Lei de Boyer-Beaman

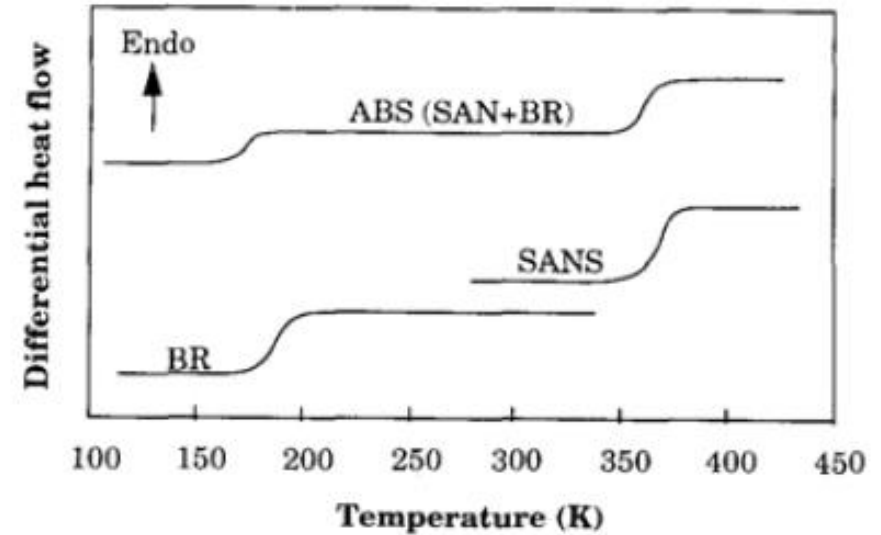
Quanto maior a simetria da cadeia polimérica em relação aos seus grupos laterais, maior é a diferença entre T_g e T_m

$$\frac{T_g}{T_m} = 0,5 \quad \text{Para polímeros simétricos}$$

$$\frac{T_g}{T_m} = 0,75 \quad \text{Para polímeros assimétricos}$$

POLÍMEROS IMISCÍVEIS e COPOLÍMEROS:

Apresentam duas T_g's correspondentes às temperaturas de transição vítrea dos componentes individuais.

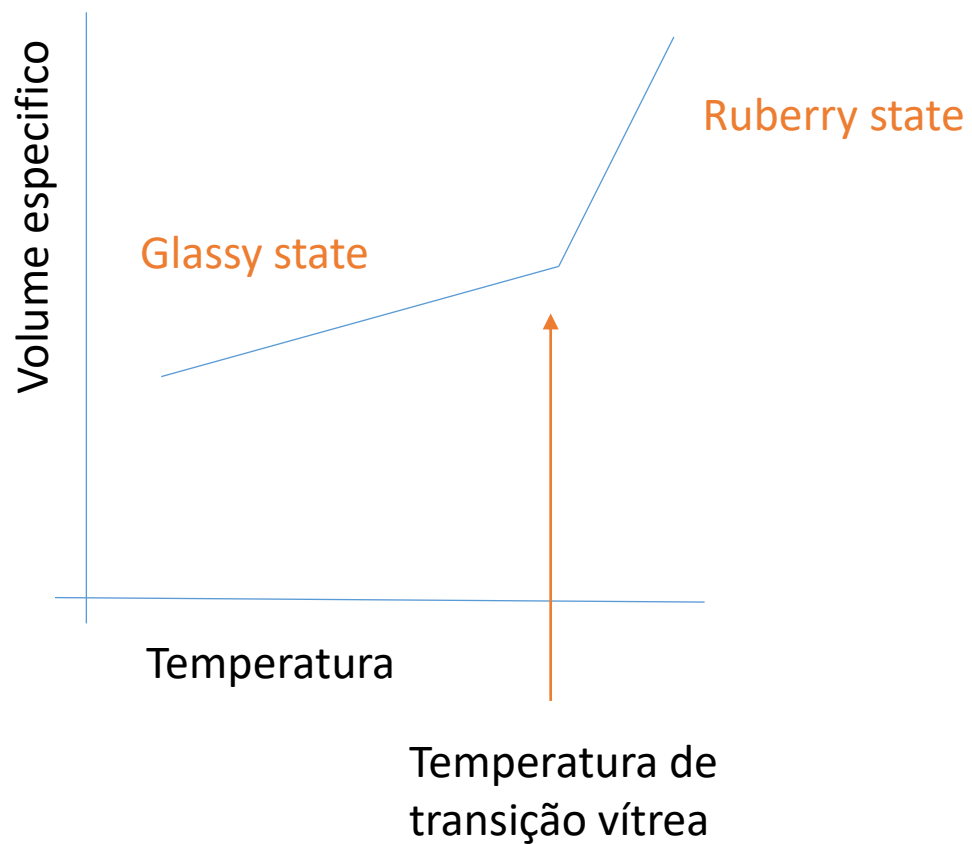
**POLÍMEROS MISCÍVEIS:**

A T_g é calculada por aplicação da equação de FOX:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$$

A equação de FOX pode ser usada para calcular o efeito que um agente plasticizante tem no abaixamento da temperatura de transição vítrea de um polímero

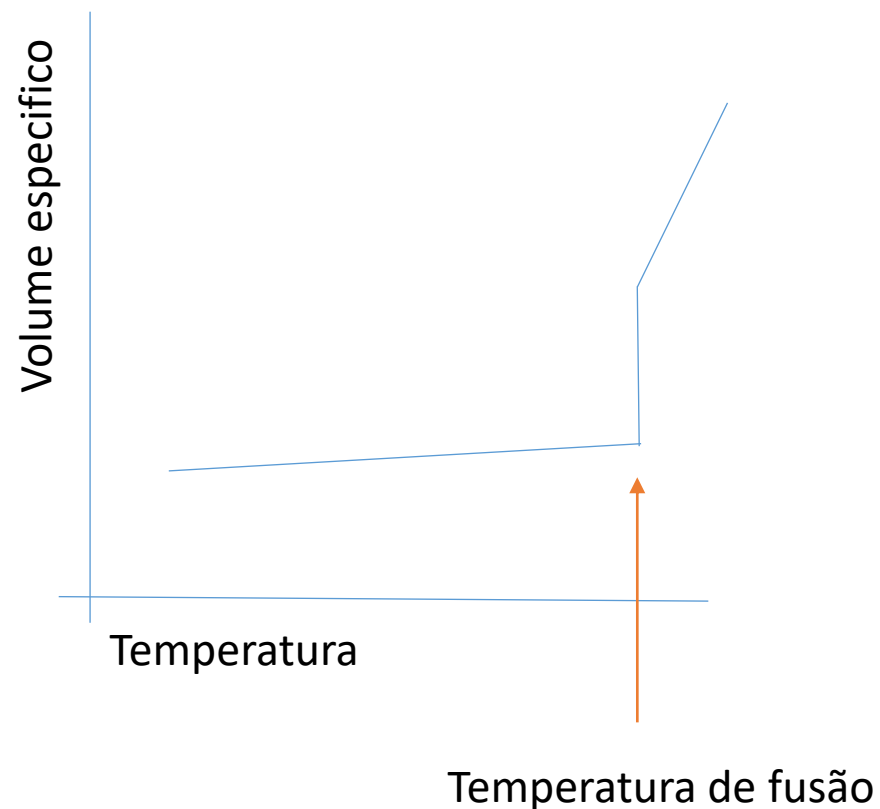
1- termoplástico amorfo



A partir de T_g o polímero começa a tornar-se deformável ou dúctil.

O polímero passa a líquido viscoso sem temperatura de fusão definida.

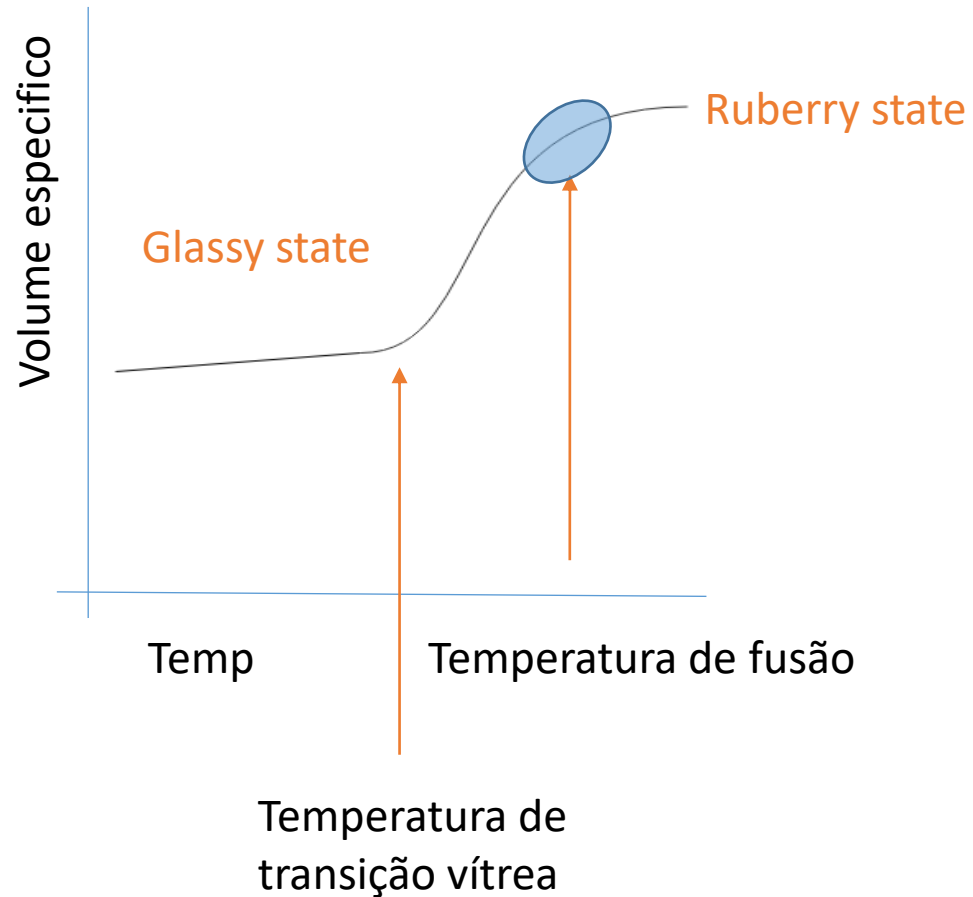
2 – termoplástico cristalino



Não existe T_g porque existe arranjo tridimensional (não há desordem molecular).

A passagem a um líquido viscoso dá-se a T definida, temperatura de fusão, T_m .

1- termoplástico semi-cristalino

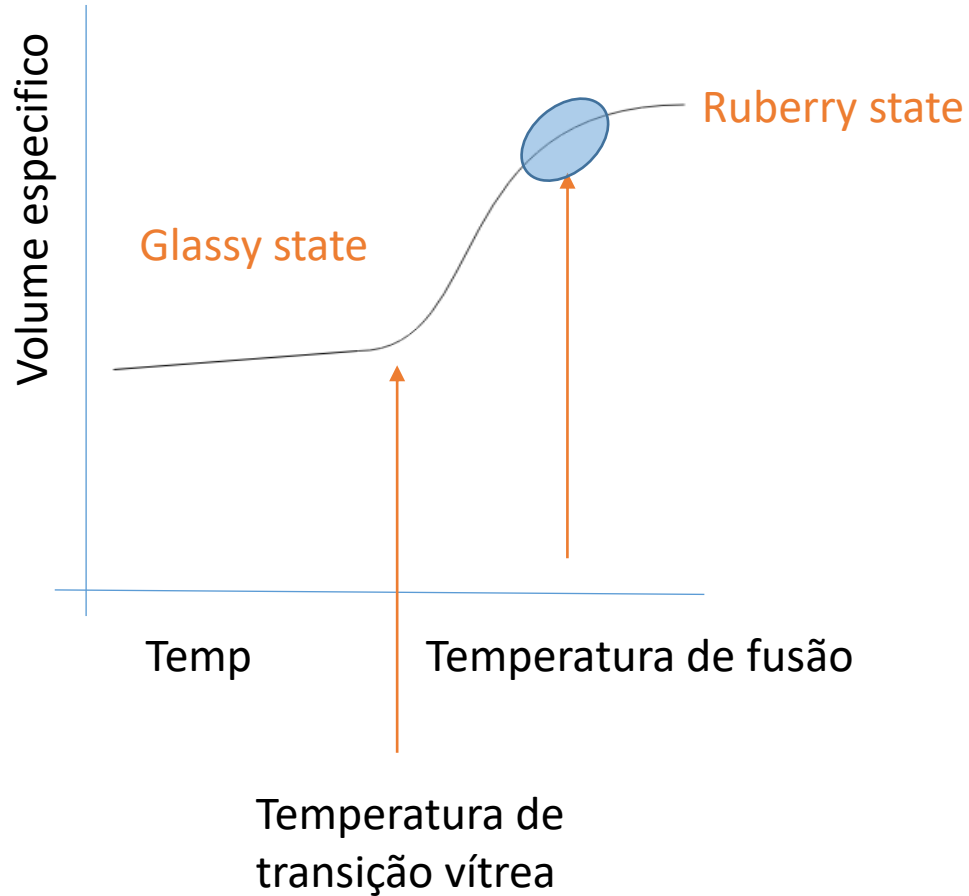


Situação mais comum

Possui T_g e T_m

A fusão dá-se num intervalo de temperaturas, T_{mi} e T_{mf} , porque as cristalites têm grande variedade de tamanhos e são menos perfeitas que os cristais dos pol. cristalinos.

1- termoplástico semi-cristalino



- A temperatura de fusão depende da história térmica do polímero
- Tg e Tm são fundamentais na definição da temperatura de utilização de um polímero semicristalino como material rígido
- É definida e determinada experimentalmente uma temperatura real de utilização – TEMPERATURA de AMOLECIMENTO, não determinável por métodos calorimétricos

Temperatura de Amolecimento

A temperatura de amolecimento não é uma temperatura que corresponda a uma transição ou a uma mudança de fase do material e não é detectável através destas técnicas. Fornece uma informação muito útil acerca da temperatura máxima de utilização do material, sem perda das suas características mecânicas iniciais.

Esta temperatura vem referida na literatura como:

Vicat temperature

Heat deflection temperature – HDT

Temperatura de amolecimento VICAT

- Durante o aquecimento a uma taxa constante, uma agulha de ponta plana com 1 mm² de área penetra 1 mm na amostra (ASTM 1525)

Temperatura de distorção térmica HDT

- Durante o aquecimento a 2 °C/min, uma barra de seção retangular de espessura de 13 mm, deforma 0,25 mm (ASTM 648)

Temperaturas de uso em engenharia

Elastómeros

Tuso > Tg: apresentam Tg abaixo da temperatura ambiente

Alta mobilidade das cadeias e alta elasticidade

Borracha vulcanizada, elastómeros termoplásticos

Polímeros estruturais amorfos

Tuso > Tg: caracterizados por serem rígidos na temperatura ambiente

PS, PMMA

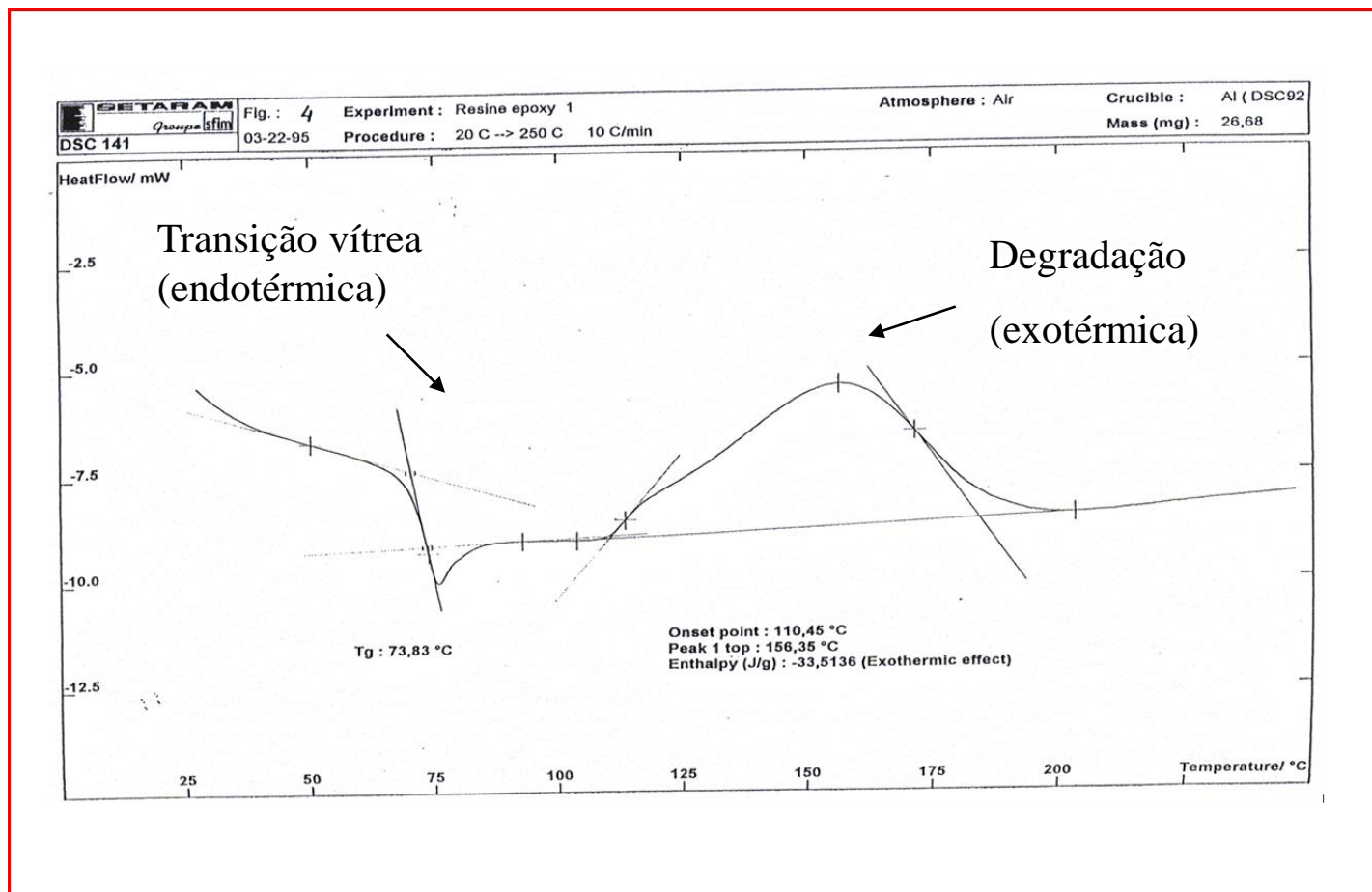
Polímeros altamente cristalinos

Tuso << Tm: temperaturas próximas à Tm podem iniciar a fusão de cristalites pequenas, instabilizando dimensionalmente a peça

PET, PAN

Termoendurecíveis – o material é uma única cadeia, é uma enorme macromolécula

- São amorfos
- Tem T_g
- Não escoam
- Não são solúveis



Métodos de determinação das temperaturas de transição características

Métodos calorimétricos

DSC – Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria diferencial de varrimento

DTA – Differential Thermal Analysis – Análise térmica diferencial

Aplicações de DSC e DTA em química

Materiais	Estudos
<ul style="list-style-type: none">- Polímeros- Materiais orgânicos- Materiais biológicos- Aminoácidos- Metais- Lubrificantes- Óleos	<ul style="list-style-type: none">- Determinação de temperaturas de transição vítreas- Reacções de decomposição- Cinéticas de reacção- Diagramas de fase- Entalpia de absorção- Entalpia de reacção- Entalpia de polimerização- Entalpia de transição- Estabilidade térmica- Estabilidade oxidativa- Calor específico

DSC – Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria diferencial de varrimento

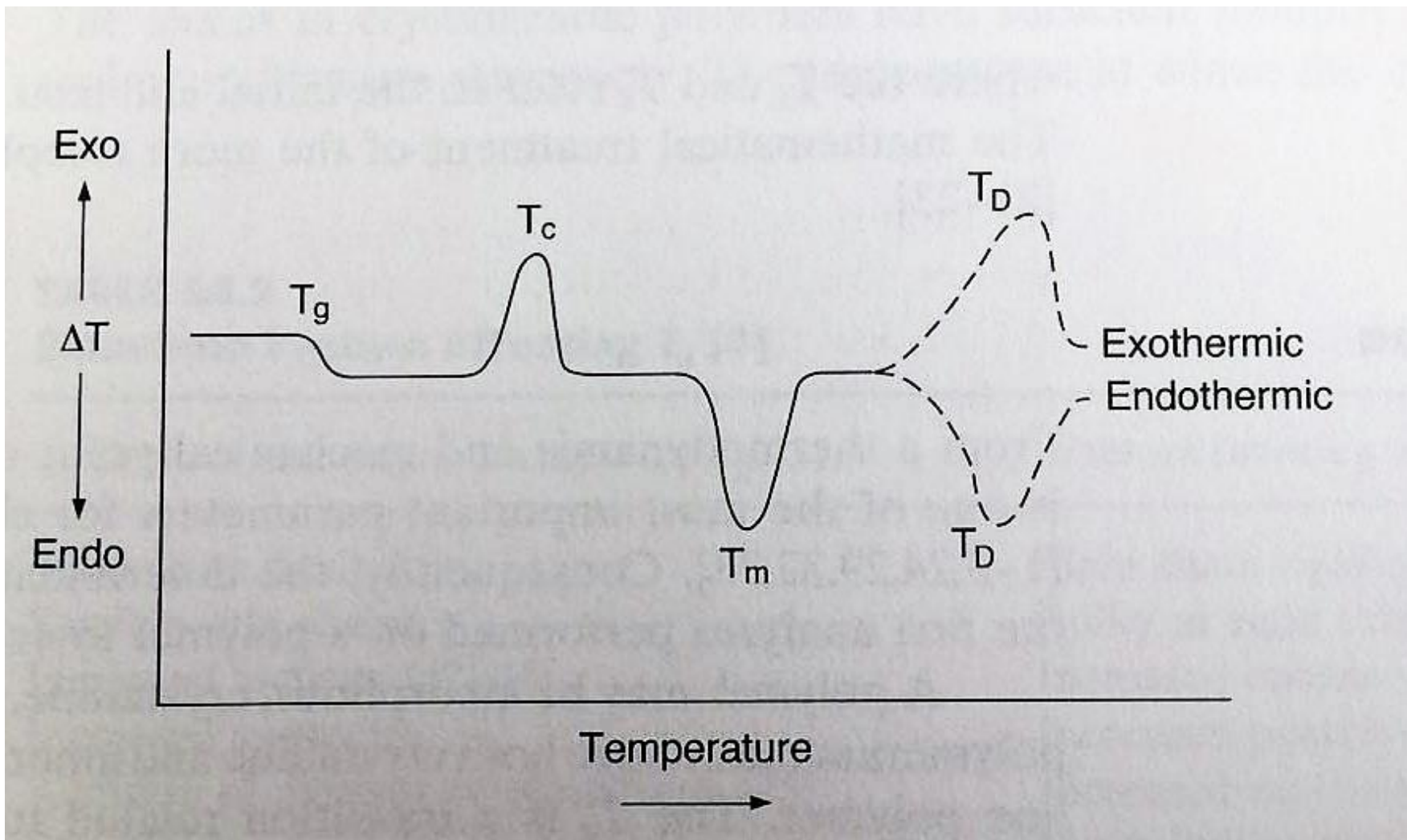
Através desta técnica determinam-se não só as temperaturas de transição vítrea e de fusão mas também as energias associadas às mudanças de estado, na forma de entalpias ou de calores específicos. As energias são obtidas a partir da medição das áreas dos “picos” do termograma associados às transições.

Termograma → Representação gráfica de ΔH em função de T

DTA – Differential Thermal Analysis – Análise térmica diferencial

Através desta técnica determinam-se apenas as temperaturas de transição vítrea e de fusão.

Termograma → Representação gráfica de ΔT em função de T



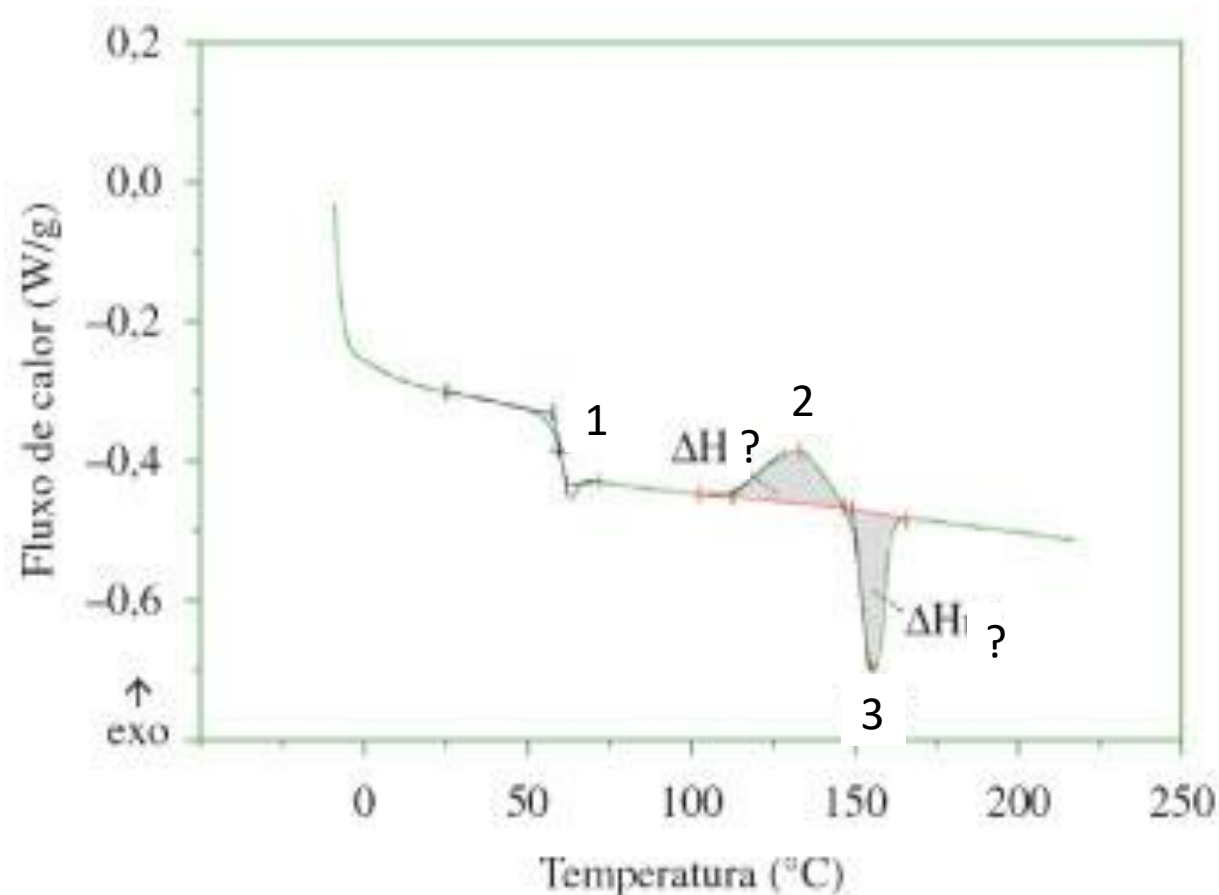
1. Pretendem-se utilizar os materiais indicados na tabela em várias aplicações:

Polímero	T_g (°C)	T_{Vicat} (°C)	T_m (°C)
A	- 23	56	160-195
B	-	110	250
C	182	227	-
D	-5	73	-
E	-128	35	-

- Defina as grandezas indicadas na tabela e classifique-os em termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros, comentando também a sua morfologia. Diga o que traduz essa classificação.
- Qual dos materiais escolheria para: tubagem de distribuição de água quente, tanque de 1m^3 para armazenagem de líquidos e filme para estufas agrícolas? Justifique.
- Quais os materiais que são transparentes? Justifique.

A figura apresenta um DSC de um material polimérico:

- Identifique os elementos assinalados (1, 2 e 3)
- A que correspondem as entalpias assinaladas?
- Classifique o tipo de polímero (amorfo, semi-cristalino, cristalino)
- O material é transparente à T amb?
- Para melhorar o processamento do material pretende alterar-se a T_g do mesmo, com recurso a um agente plasticizante. Sabendo a T_g do material (pelo gráfico), determine a quantidade de agente plasticizante (T_g = -60°C) necessária para que a T_g da mistura final seja 20 °C.



Usando a eq. de FOX calcule, para toda a gama de composições, a T_g de mistura miscível de dois polímeros com:

$$T_{g,A} = 250 \text{ K e } T_{g,B} = 400 \text{ K}$$

Faça a sua representação gráfica.