

Ciência dos Materiais A

Ana Rita C. Duarte

aduarte@fct.unl.pt

- Próximo de T_m o movimento segmental das cadeias é demasiado elevado, impedindo a formação de núcleos estáveis
- Próximo de T_g o movimento segmental das cadeias é extremamente lento devido à viscosidade do fundido, dificultando o crescimento
- A zona óptima de cristalização é função do intervalo T_g - T_m e do peso molecular do polímero
- Por vezes é necessário sobrearrefecimento a temperaturas de 5 a 20K (com azoto líquido) antes do aparecimento de núcleos c/ dimensões necessárias ao seu crescimento

Cristalização a partir do fundido

2.5 Crystallization and Melting 43

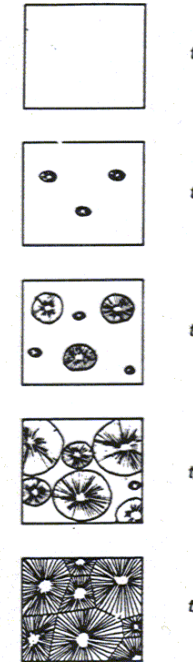


Fig. 2.7. Illustration of five stages in crystallization showing spherulite growth.
At time

t_0 —the supercooled melt.

At later times

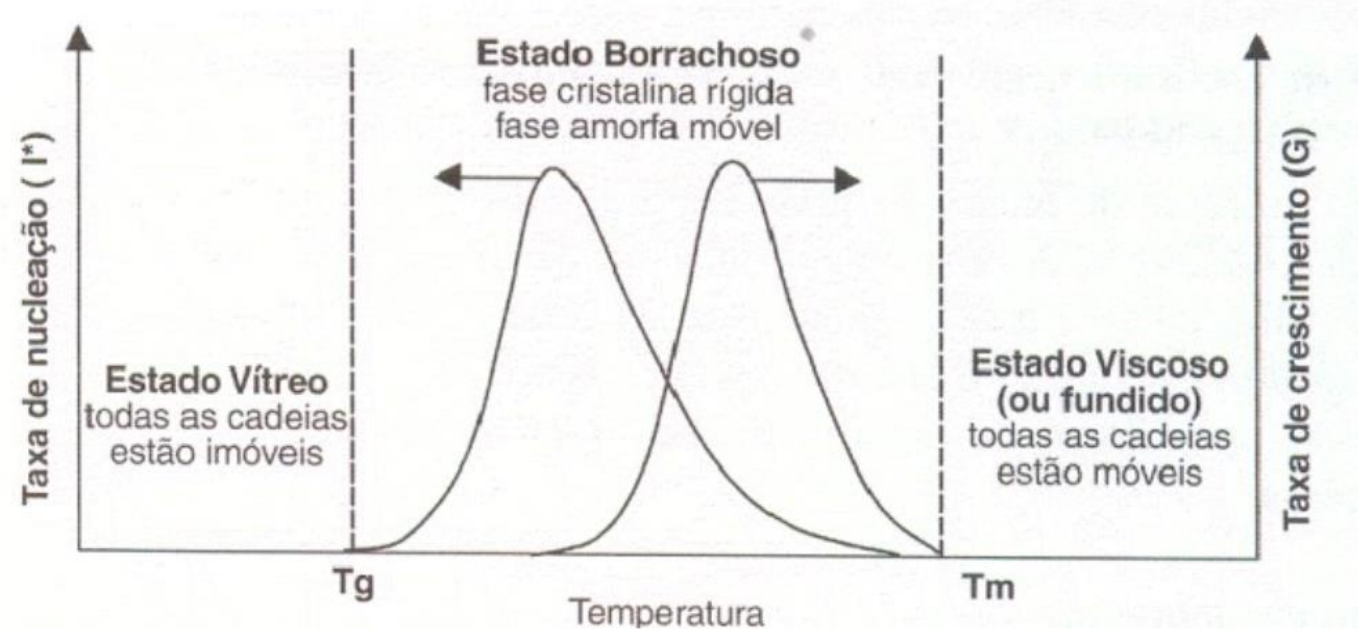
t_1 to t_3 —the growth of spherulites.

Finally, at time

t_4 —the specimen is composed completely of spherulites.

Mecanismo de Cristalização

A **cristalização** (arranjo ordenado das cadeias) só é possível na gama de temperaturas $T_g - T_m$.



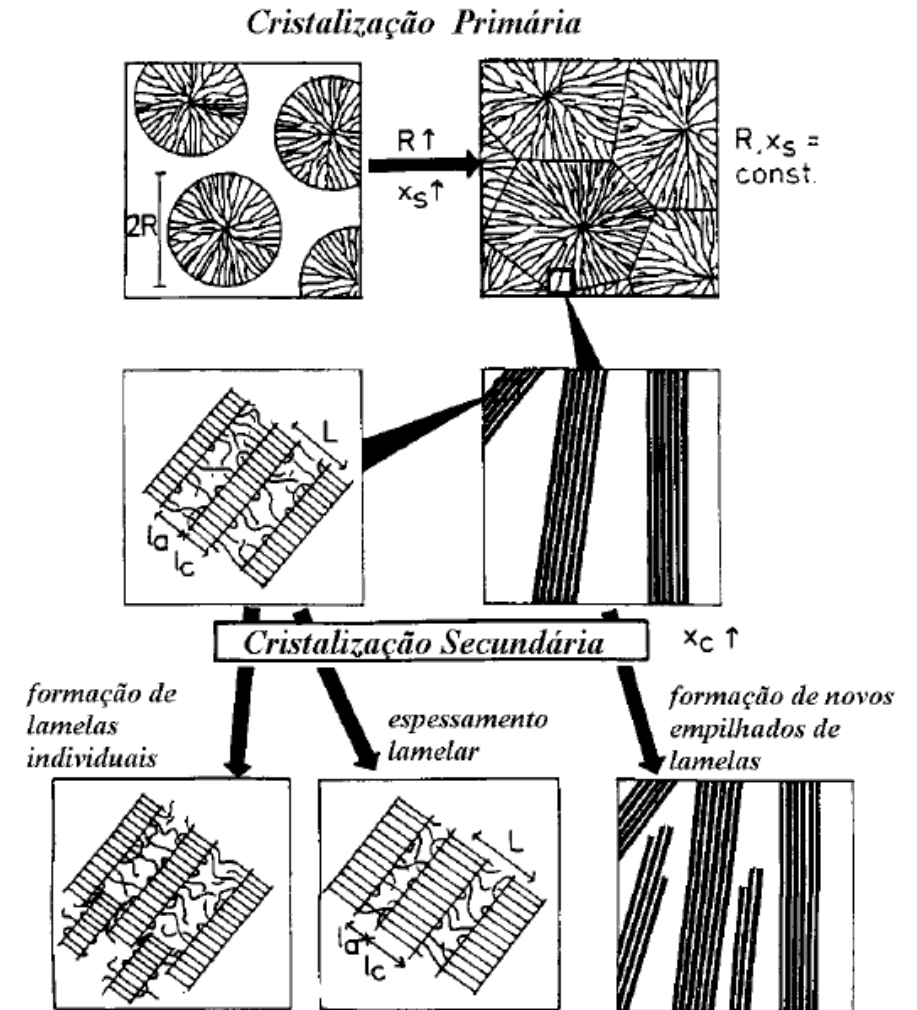
$T > T_m \rightarrow$ não há formação de núcleos de cristalização

$T < T_g \rightarrow$ não existe difusão

Etapas do processo da cristalização

1. Formação do núcleo primário semicristalino - **NUCLEAÇÃO**
2. Crescimento das lamelas e formação das esferulites – **NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA**
3. Crescimento das esferulites e choque entre elas – **CINÉTICA GLOBAL DE CRISTALIZAÇÃO** – que pode ser isotérmica, não isotérmica, na presença ou ausência de fluxo

Paralelamente aos processos 2 e 3 ocorrem **PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA** que estão sempre associados ao aumento do grau de cristalinidade do material.



Cinética global de cristalização (isotérmica e não isotérmica)

Entende-se por cinética global de cristalização a descrição física do processo de solidificação, desde o seu início até todo o material cristalizável ter sido transformado do estado líquido em sólido. Nos polímeros esta descrição é particularmente complexa.

Cristalização idealmente isotérmica



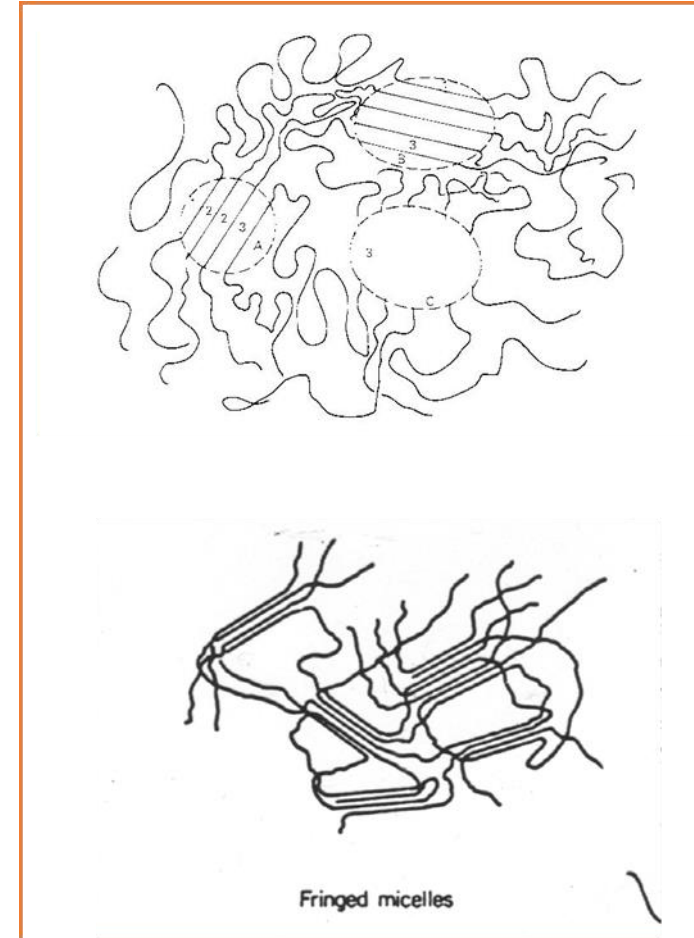
ADMITE-SE APENAS A EXISTÊNCIA DE DE NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA

AS ESFERULITES SÃO ESFERAS RÍGIDAS QUE CRESCEM COM VELOCIDADE CONSTANTE PARA UMA DETERMINADA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO;

- Cristalites – zonas de arranjo tridimensional de 1- 100 nm. Matriz de regiões ordenadas com zonas interfaciais desordenadas
- Uma mesma cadeia pode estar envolvida em várias cristalites \Rightarrow provoca tensão no polímero \Rightarrow retarda a formação de cristalites maiores e as torna mais imperfeitas
- O processo de crescimento continua até as tensões causadas pelas cristalites vizinhas impedirem o seu aumento

Modelo das Micelas

- Explica o comportamento mecânico
- Não explica o padrão de simetria radial em cruz de malta existente nas fotografias de microscopia de luz polarizada
- Não explica a existência de cristais em soluções de polímeros muito diluídas (cristais únicos); seria necessário um número muito elevado de cadeias poliméricas para estabelecer uma matriz semicristalina



Modelo das esferulites

- Uma cadeia encontra-se dobrada sobre si própria na forma de harmónica, dispondo-se como se se encontrasse numa lâmina
- A disposição radial de várias lâminas explica a simetria radial das zonas cristalinas, denominadas esferulites

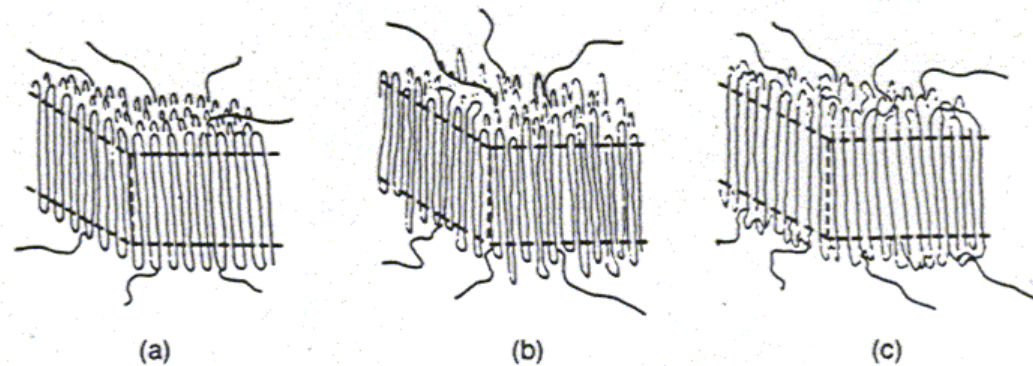
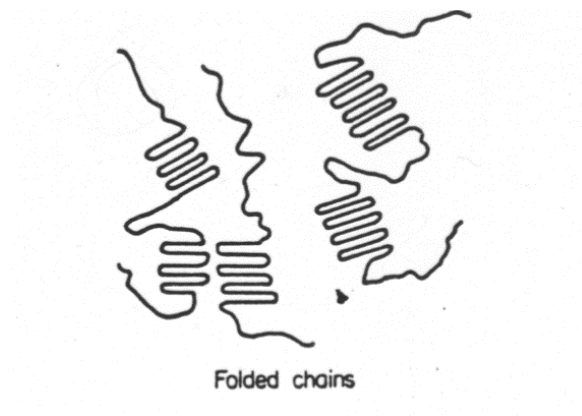
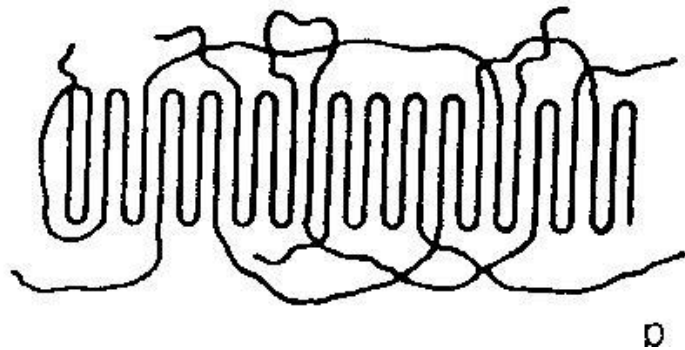


Figure 3.17. Folded chain lamella model: (a) regular adjacent folds; (b) irregular adjacent folds; and (c) nonadjacent switchback.

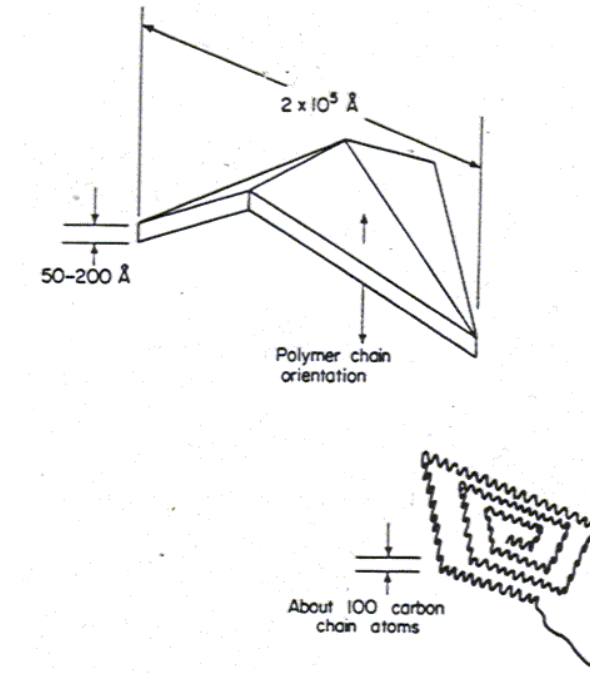
Modelo das esferulites

- As zonas amorfas correspondem a irregularidades e imperfeições nas dobras das cadeias
- As zonas amorfas são zonas de dobragem irregular = imperfeita



Modelo das esferulites

- O cristal único existente em solução diluída, que desaba ao ser removido o solvente é explicado pela organização em forma de pirâmide de duas “lâminas”



Cristal único

Modelo das esferulites – crescimento das esferulites

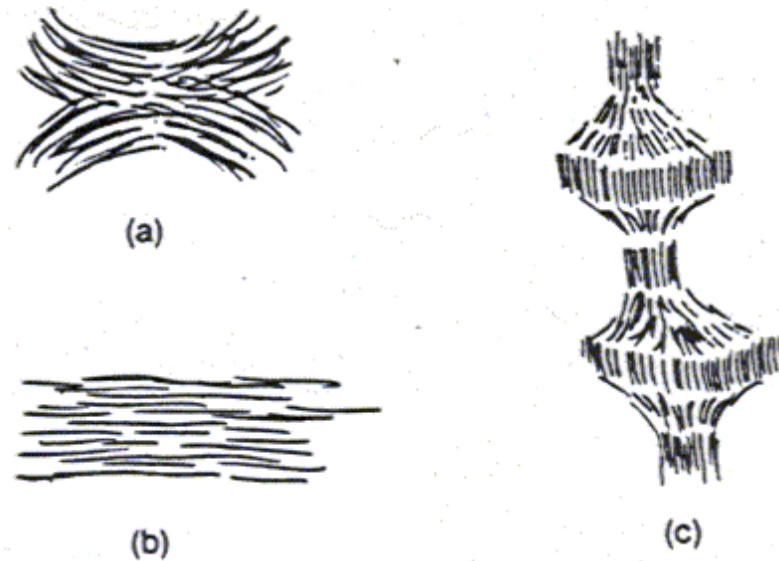
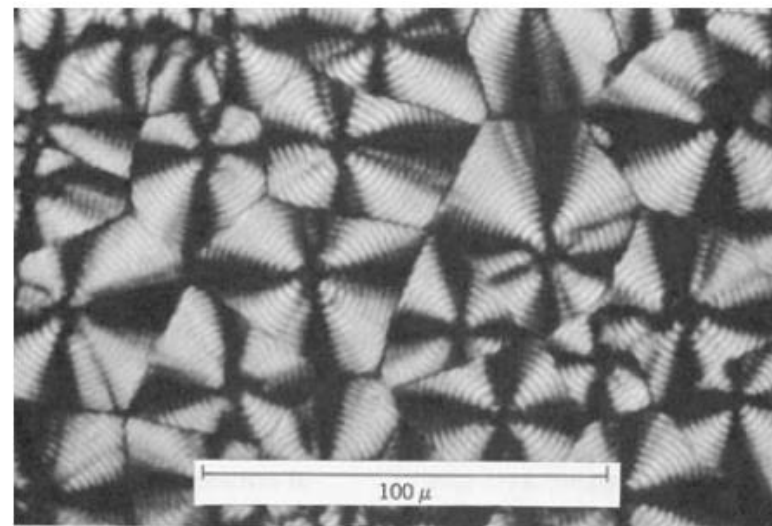
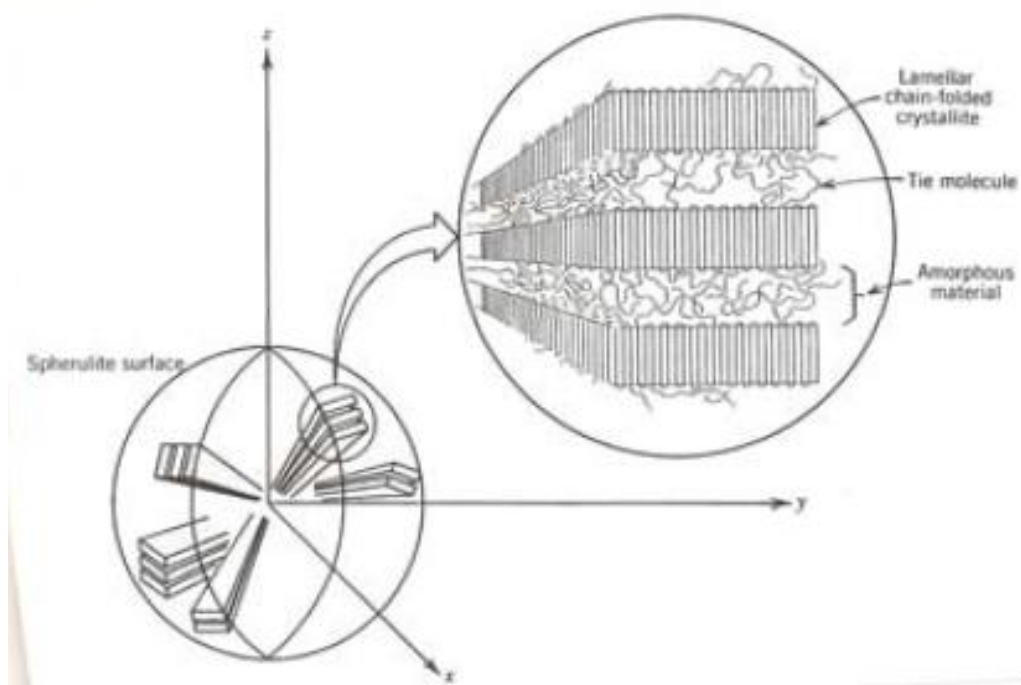


Figure 3.18. Some crystalline morphologies: (a) spherulitic; (b) drawn fibrillar; and (c) epitaxial (shish kebab).

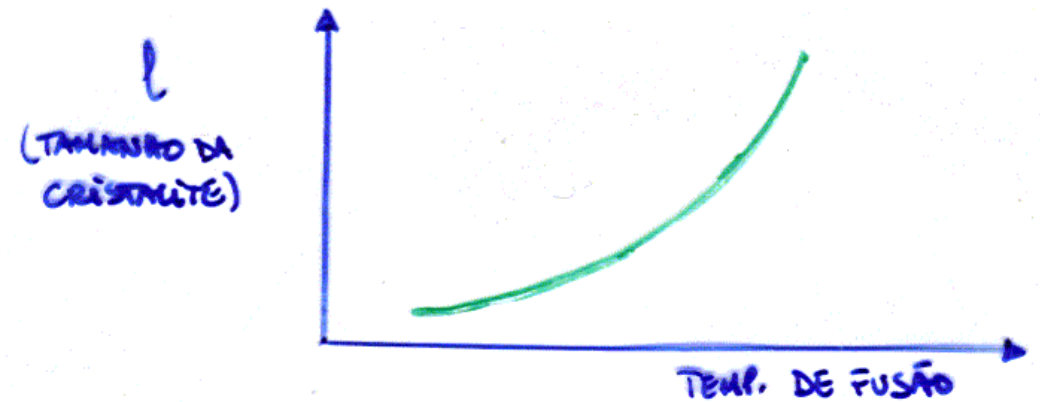
Esferulite: fibrilas (série de lamelas) que espalham radialmente a partir do núcleo com fase amorfa entre as fibrilas

Modelo das esferulites



- A gama de temperatura a que um polímero funde dá informações importantes sobre o tamanho e perfeição das cristalites
- T cristalização baixa \Rightarrow densidade de nucleação grande \Rightarrow formam-se pequenas cristalites pouco perfeitas \Rightarrow Intervalo de T_m largo
- T cristalização alta \Rightarrow densidade de nucleação pequena \Rightarrow formação de cristalites grandes mais perfeitas \Rightarrow Intervalo de T_m mais estreito

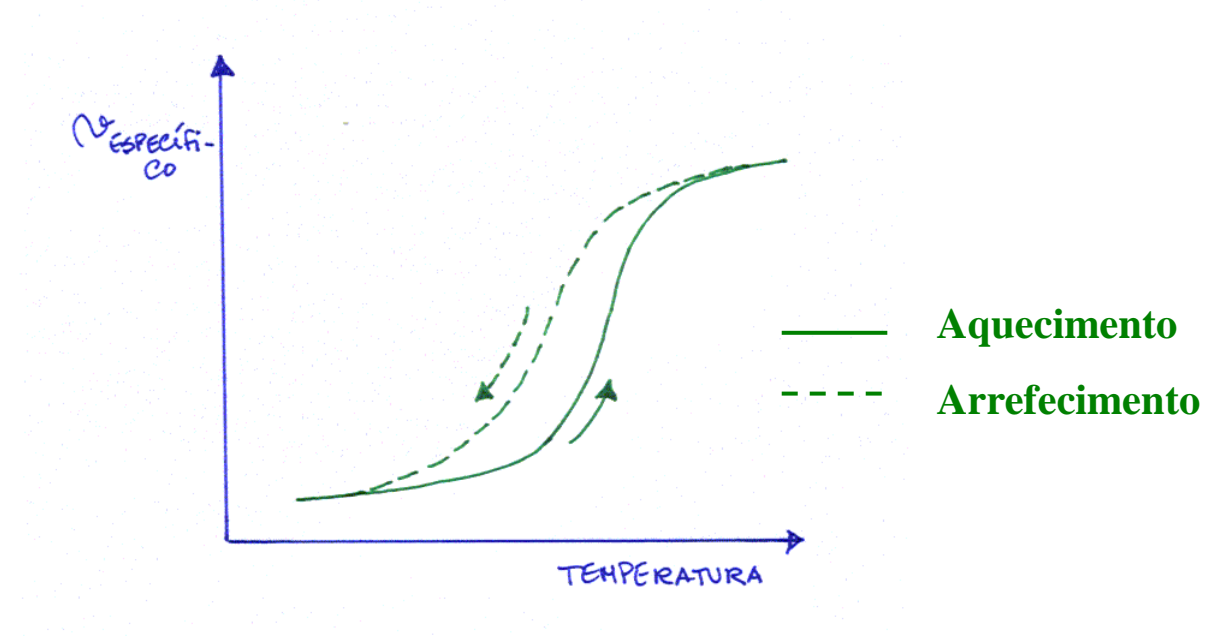
Efeito do Tamanho das Cristalites na Fusão



Efeito de Histeresis Entre a Fusão e a Cristalização

Polímero semicristalino

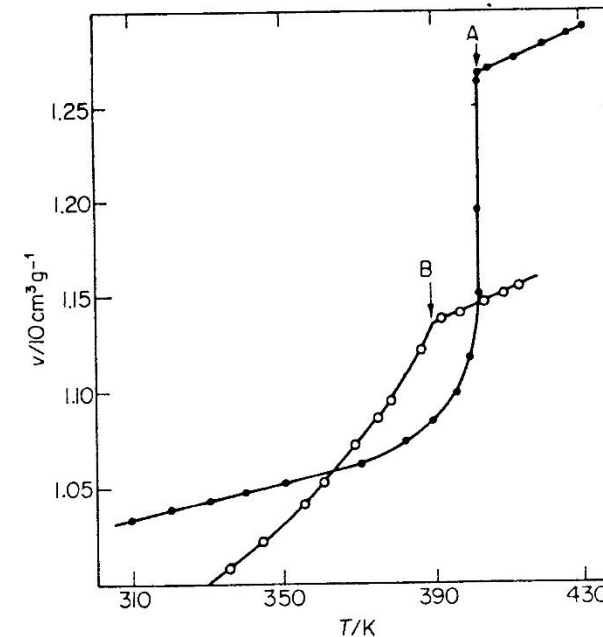
- Consequência da presença de cristalites de tamanho e estabilidade diferentes
- As curvas de variação de volume específico com a temperatura obtidas em situação de aquecimento e de arrefecimento não são coincidentes



Efeito do Recozimento na Temperatura de Fusão

Polímero semicristalino

Pode aumentar-se o grau de cristalinidade através de um recozimento a temperatura conveniente (em que há fusão parcial do polímero seguido de um arrefecimento lento e controlado)



A – T_m do polímero recozido $> T_m$ B

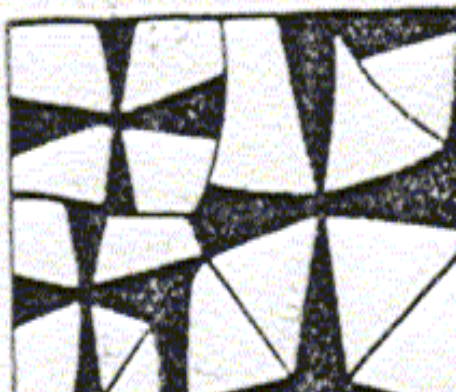
B – T_m do polímero não recozido

Factores que afectam a cristalinidade

- Simetria ↗↗ (cadeias simétricas permitem um empacotamento regular)
- Ligações intermoleculares ↗↗ (cadeias com grupos que favoreçam atracções entre elas)
- Peso molecular ↗↗
- Ramificação ↘↘ (diminuem a possibilidade de empacotamento devido a impedimento estereoquímico)
- Taticidade ↘↘ (polímeros isotáticos são mais cristalinos)

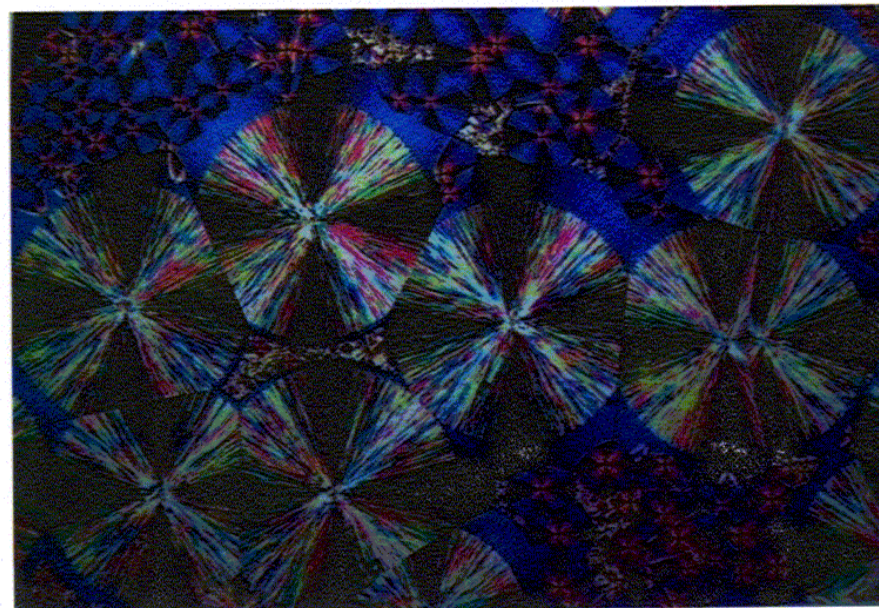
- As propriedades mecânicas (e todas as prop. físicas) dependem do grau de cristalinidade (que nunca atinge 100%)
- Polímeros amorfos têm comportamento viscoelástico \Rightarrow sofrem deformação apreciável antes da fractura
- Quando um polímero é sujeito a uma orientação ou tensão \Rightarrow alinhamento dos eixos das cristalites nessa direcção \Rightarrow microcristalinidade

Polímeros Cristalinos



Padrão de Cruz de Malta

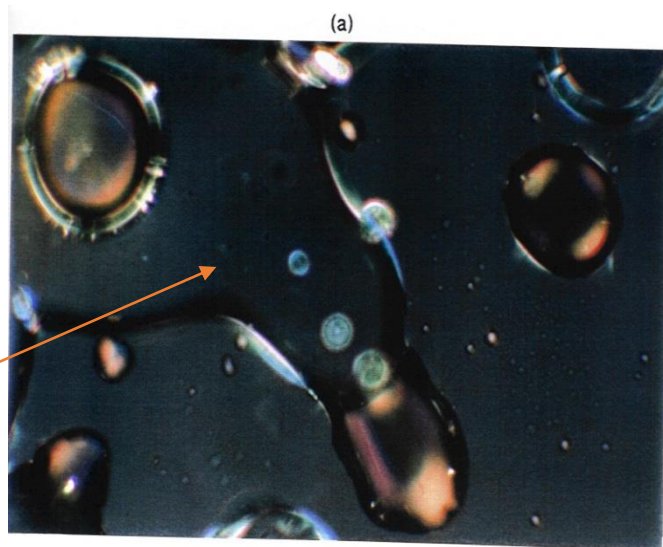
PEAD



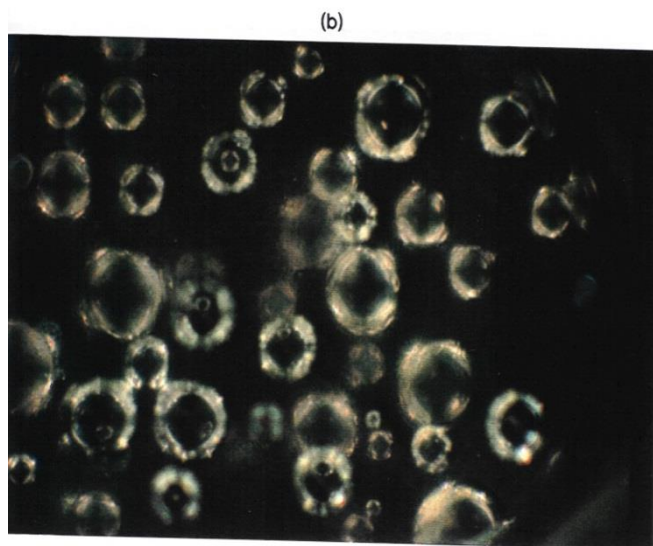
Polímeros Semicristalinos

Esferulite

Matriz amorfa



Poli(alfa pineno-co-estireno)



Poli(alfa pineno-co-metacrilato de metilo)

↗↗ Cristalinidade ⇒ ↗↗ densidade ⇒ ↘↘ propriedades ópticas
(maior opacidade)

↗↗ Cristalinidade ⇒ ↗↗ fragilidade do material (a fractura é frágil) ⇒ ↗↗ rigidez
(o material suporta uma tensão mais elevada e tem uma tensão de ruptura mais elevada)

➤ A transparência de um polímero ↘↘ com o aumento da cristalinidade

➤ Polímeros **amorfos** são **transparentes**

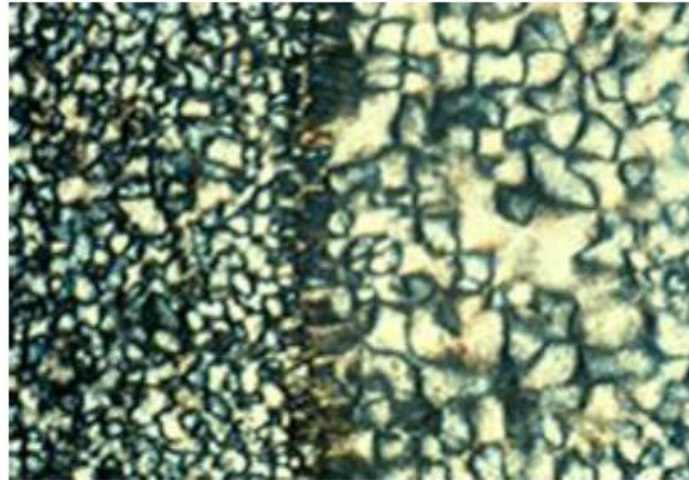
➤ Polímeros **semicristalinos e cristalinos** são **opacos**

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?

- Avaliar a morfologia da peça
- Exame de rotina de textura cristalina, estudos de cristalização
- Avaliar o estado de distribuição e dispersão de aditivos, cargas e reforços
- Quantificação de partículas, cargas ou dimensões de reforços e sua orientação na matriz
- Análise de falhas de peças

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?

Arrefecimento rápido
– esferulites pequenas
(zona em contacto
com o molde)

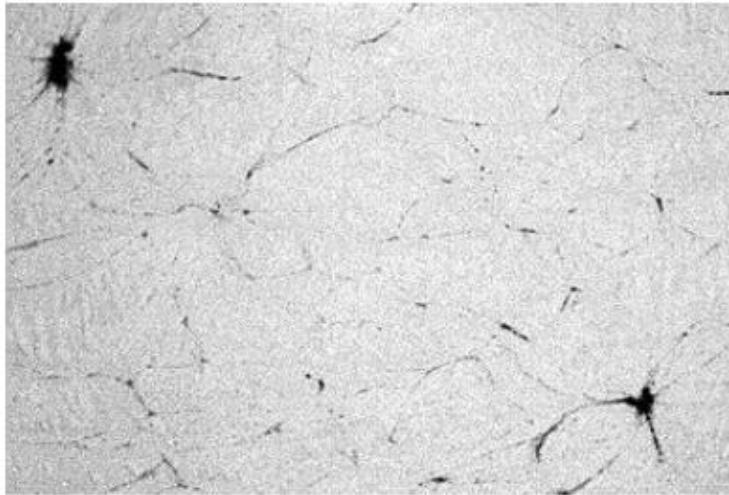


PA6 – rotational moulding

Efeito do gradiente de
temperatura na cristalização

Arrefecimento lento –
crescimento das
esferulites (polímero
na parte mais interna
do molde)

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?



Bright field



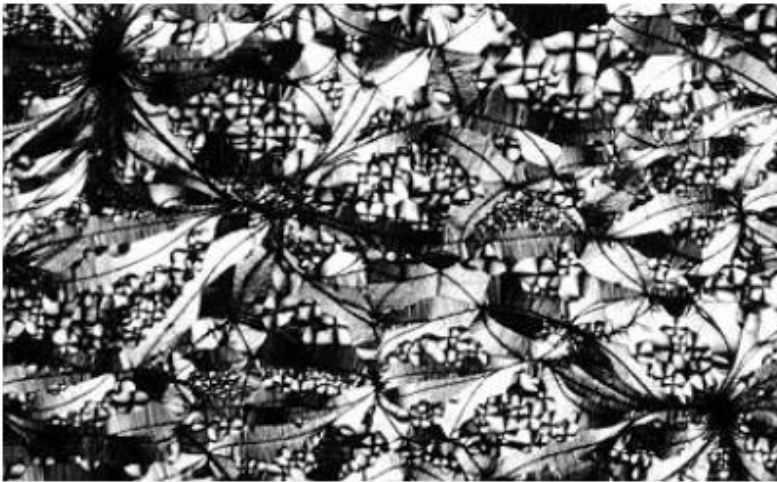
Polarized light

Identificação de aditivos
como agentes nucleantes

A microscopia de campo claro permite a observação da distribuição do pigmento à volta das partículas de polímero.

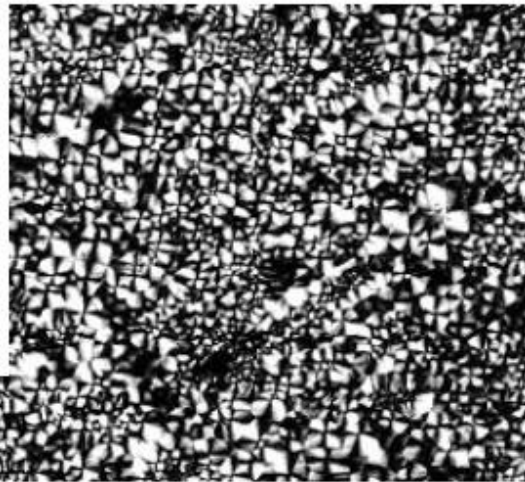
A luz polarizada permite a observação da estrutura cristalina.

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?



Nucleating pigment

Rotational moulded PE with pigment
powder mixed by turboblending



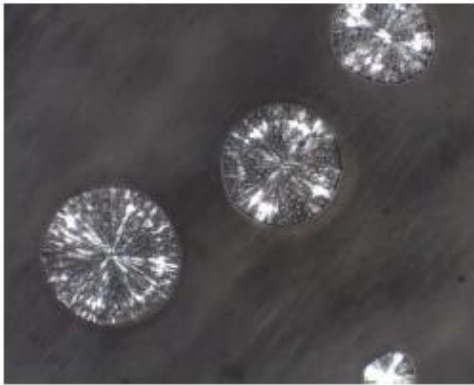
Non-nucleating pigment

O pigmento cobre as partículas de polímero, mas não penetra no interior. Quando tem um efeito de nucleação, forma estruturas transcristálicas em torno das partículas.

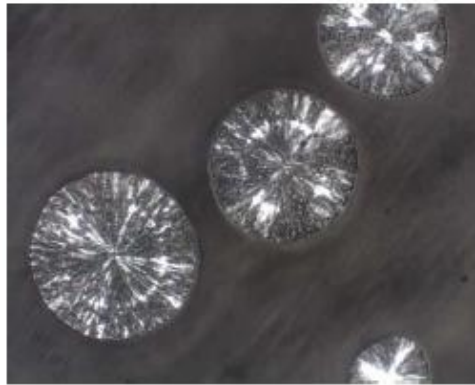
Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?

Cinética de cristalização

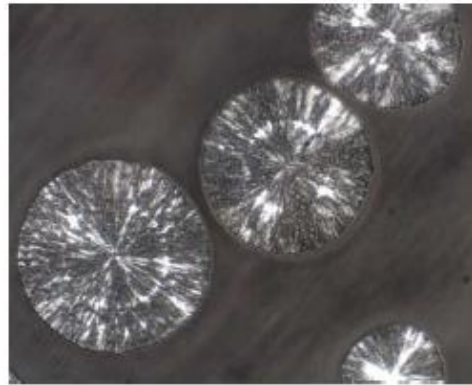
$T_c = 129\text{ }^{\circ}\text{C}$



t_0



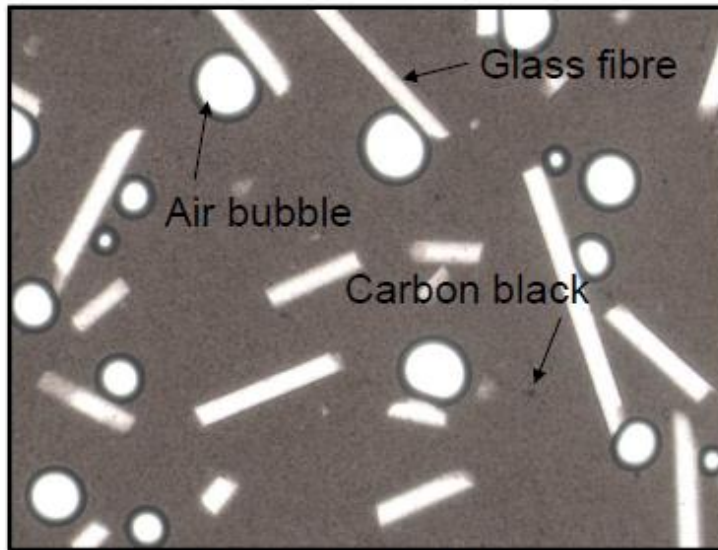
$t_0 + 2,5\text{ min}$



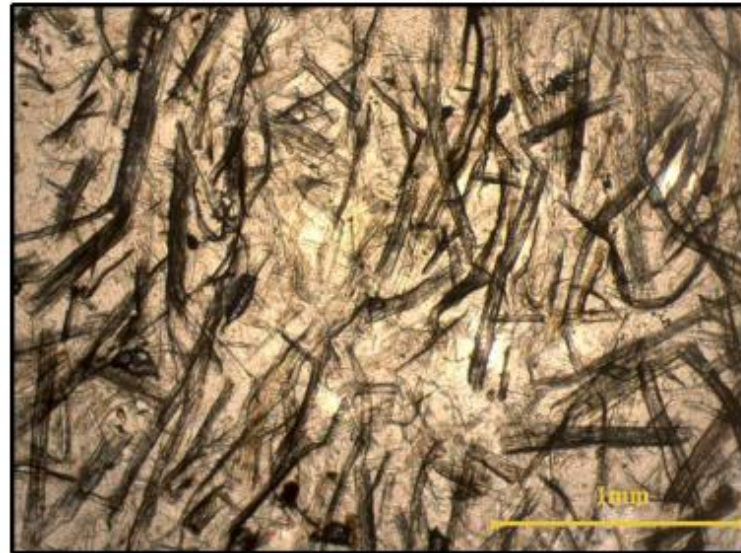
$t_0 + 4\text{ min}$

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?

Identificação e determinação de tamanho de enchimentos e reforços



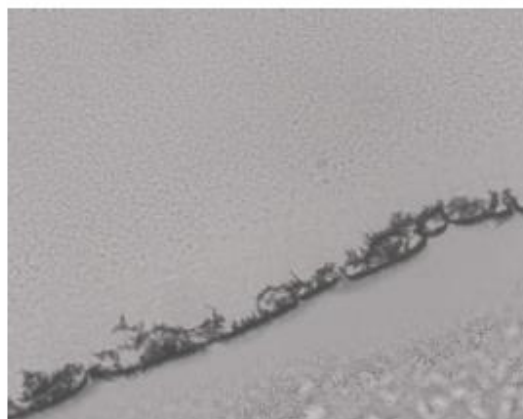
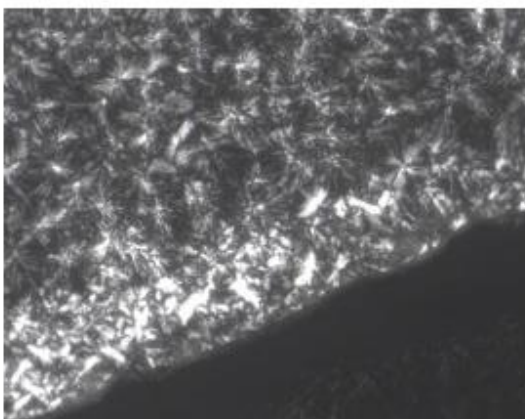
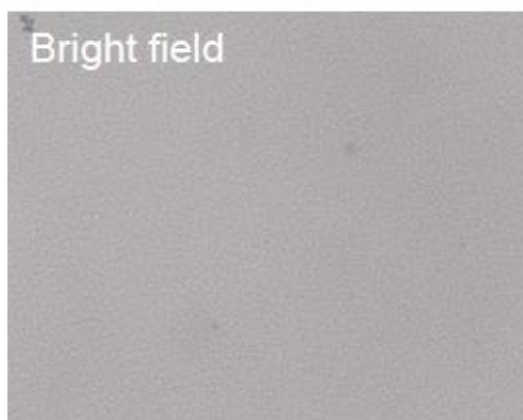
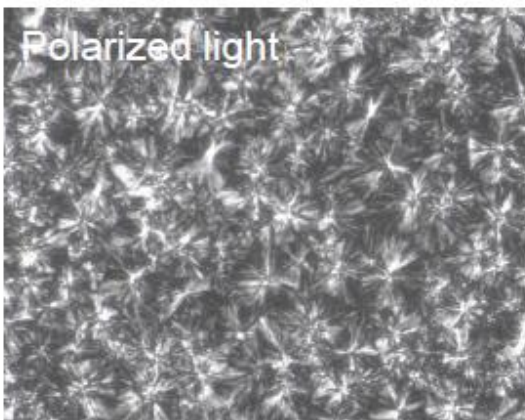
PBT + GF + Carbon black



PP + Flax fibres

18

Que tipo de análises podemos fazer recorrendo a microscopia óptica?



Degradação do polímero

Índice de refração

O índice de refração, n , de um meio é definido como a razão de a velocidade, c , de uma onda de luz no vácuo para a velocidade num meio, v .

Índice de refração de alguns polímeros

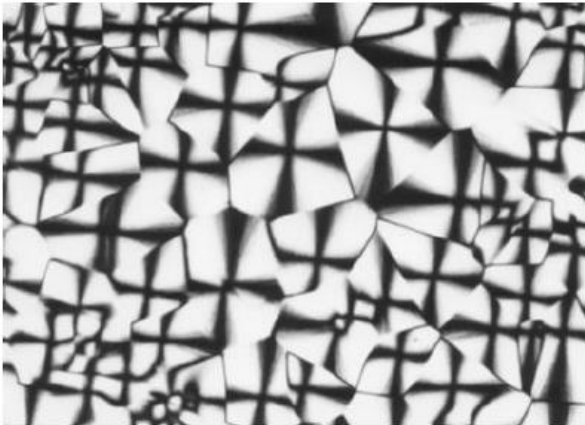
Material	Refractive index
Poly(tetrafluoroethylene)- PTFE	1,35
Poly(vinyl acetate) - PVA	1,48
Poly(metilmetacrilate) – PMMA	1,49
Polypropylene - PP	1,49
Polyethylene - PE	1,51
Natural rubber	1,52
Poly(vinyl chloride) – PVC	1,53
Polyamide 6,6 – PA6,6	1,53
Polystyrene - PS	1,58
Poly(ethylene tereftalate)- PET	1,58

O índice de refração de alguns polímeros é semelhante ao vidro

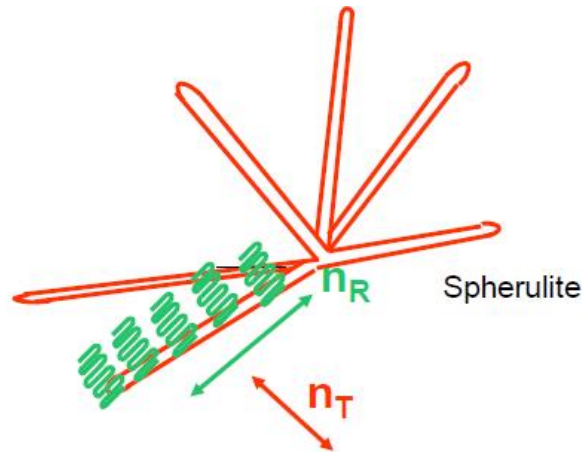


Alguns polímeros podem substituir o vidro em algumas aplicações

Índice de refração e birefringência



PE spherulites viewed under the polarizing microscope



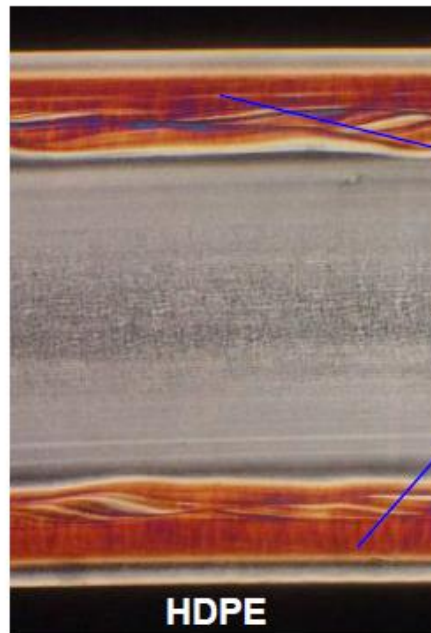
The birefringence of the spherulite is given by:

$$\Delta n = n_R - n_T$$

Polímeros com moléculas regularmente arranjadas, deformadas ou sob tensão são opticamente anisotrópicos, sendo por isso caracterizados por vários índices de refração.

Índice de refração e birefringência

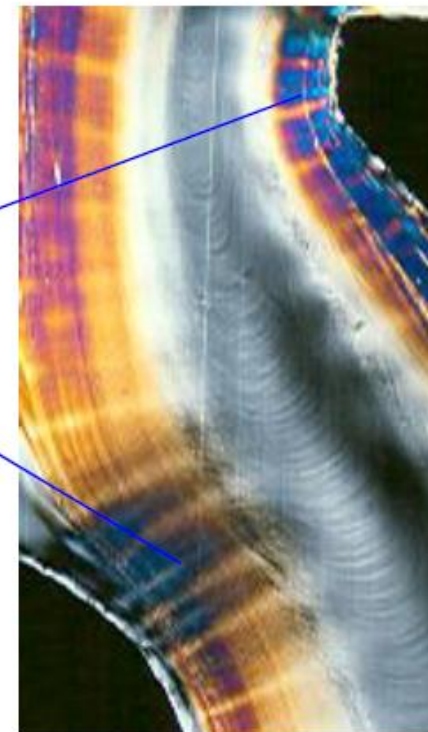
Exemplo: Peças moldadas por injeção



HDPE

Molecular orientation

HDPE



Brilho

O brilho é uma propriedade óptica resultante da interação da luz com a física características de uma superfície. É a capacidade de uma superfície para refletir a luz na direção especular

Materiais com superfícies lisas parecem brilhantes, enquanto superfícies muito ásperas não refletem nenhuma luz especular e, portanto, parecem foscas.

Transparência

A transparência é caracterizada por dois critérios:

Turbidez - está relacionada à perda de contraste do objeto quando visto através de uma amostra perfeitamente transparente

Clarity - descreve o grau em que detalhes finos podem ser resolvidos no objeto.

Polymers are potentially transparent.

Amorphous polymers



Transparent

Ex. PS, PMMA, PC, etc

- Except when they are blended with other materials of different refractive index.

Semi-crystalline polymers



Translucent

Ex. PA, PE, PP, etc

- Crystalline regions of semi crystalline polymers work as scattering elements thus reducing the transmitted light. The polymer becomes translucent or even opaque.

PET, PPS, PEN are some examples of slow crystallizing materials, therefore, if fast cooling from the melt is applied, this materials becomes amorphous. Nevertheless, as soon as they are heated up to temperatures close to the cold crystallization temperature, they readily crystallize, becoming translucent.