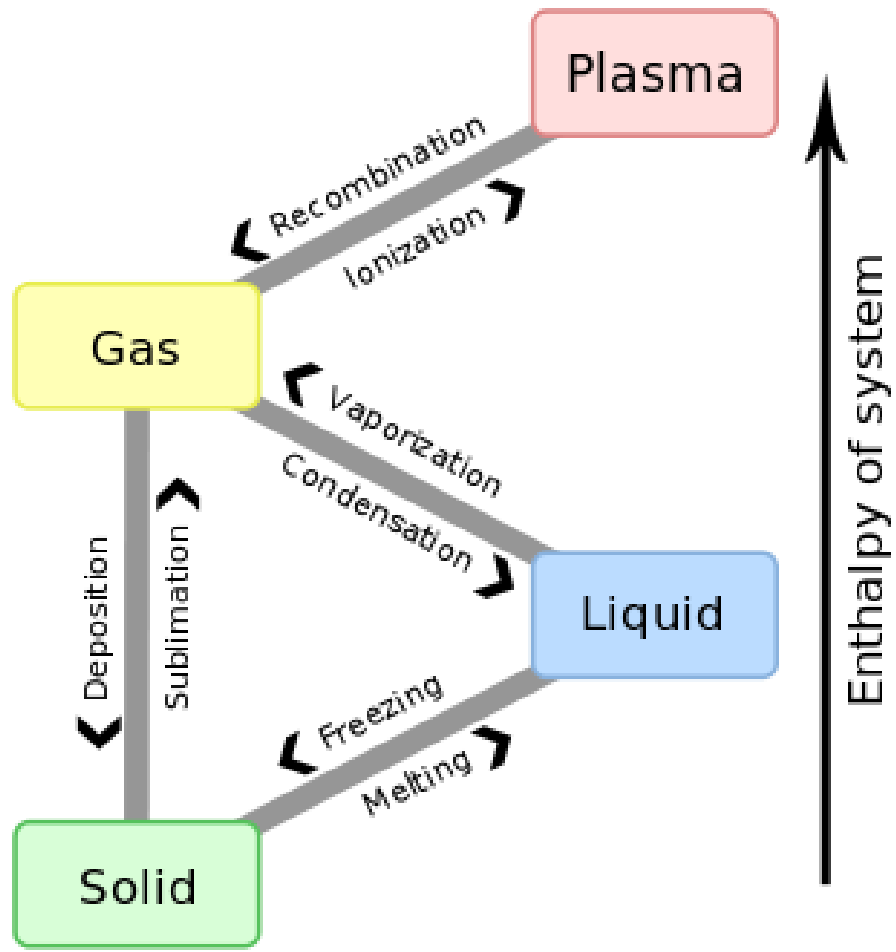
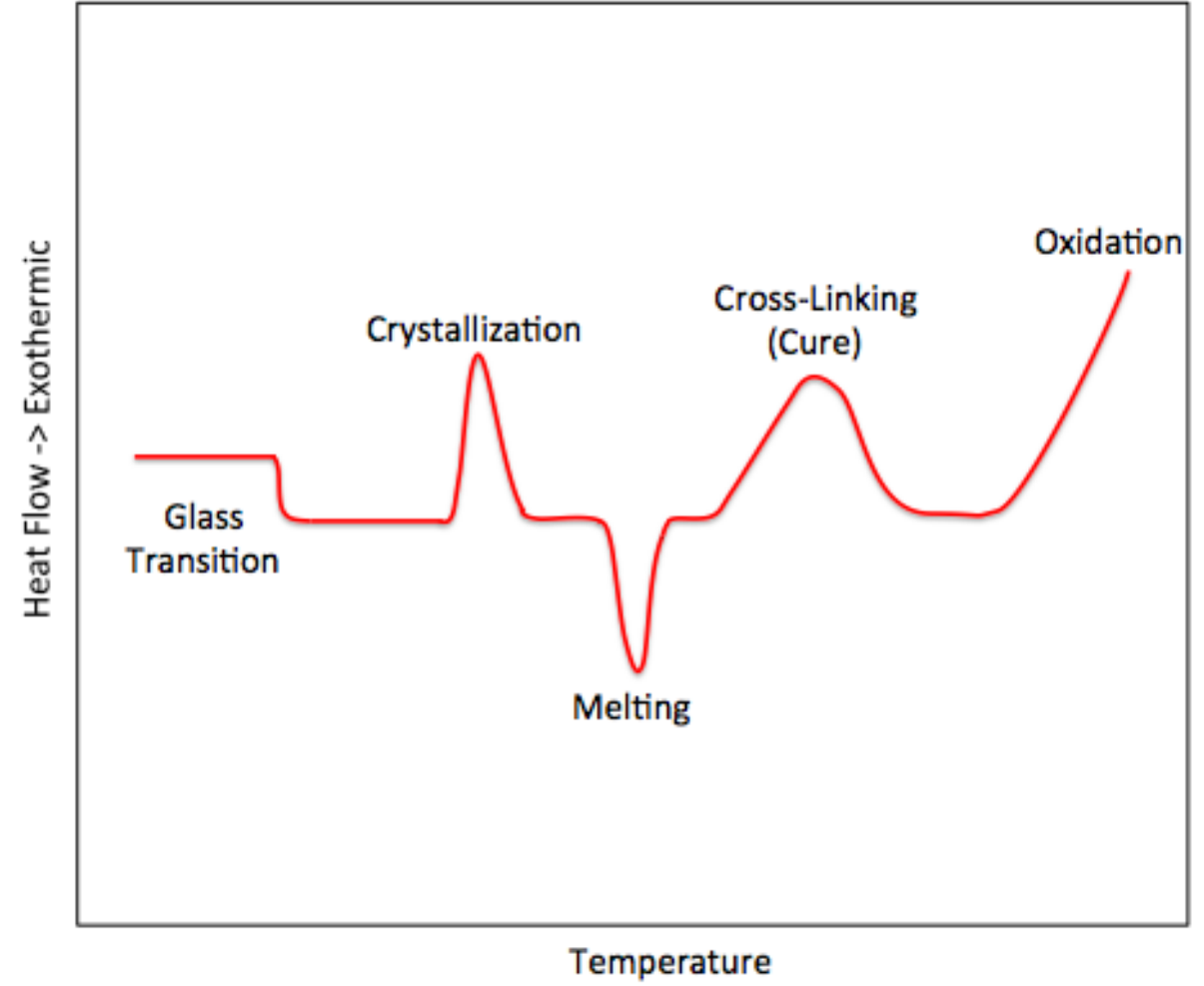


Thermal properties of polymers



Heat → changes in physical properties



Heat → changes in physical properties

What is the relevance to know about the thermal behavior of materials?

Differential Thermal Analysis (DTA)

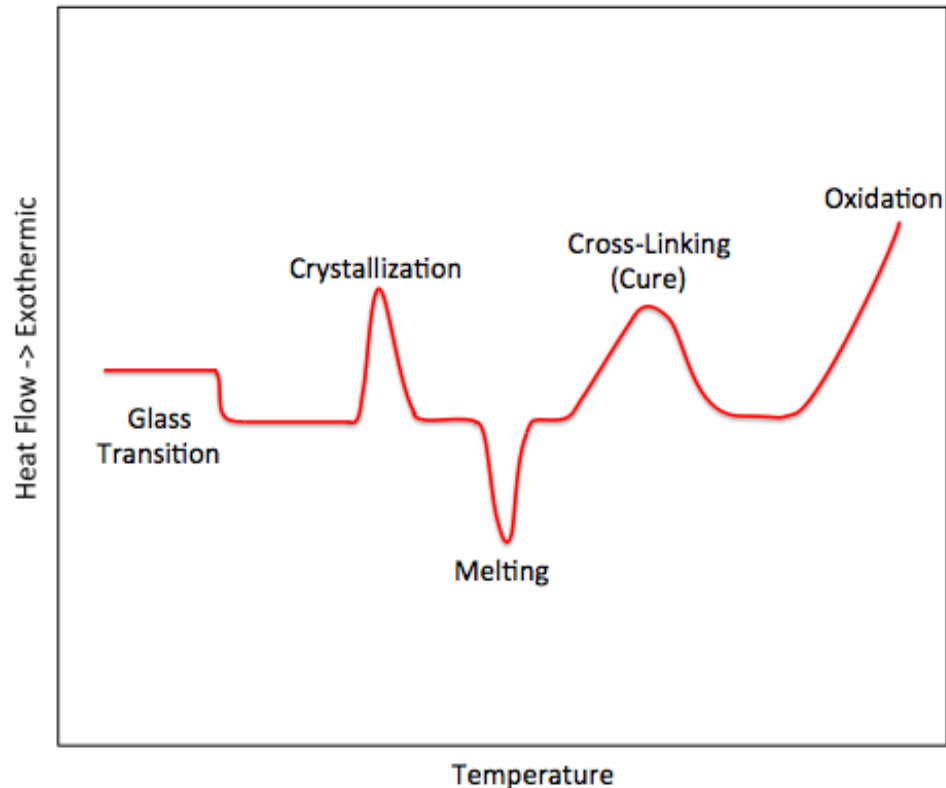
Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermogravimetric Analysis (TGA)

Differential Thermal Analysis (DTA)

Análise térmica diferencial

Heat absorbed or released by the sample is monitored by measuring the temperature difference (ΔT) between sample (T_{sample}) and reference ($T_{\text{reference}}$), as T is increased (or decreased)

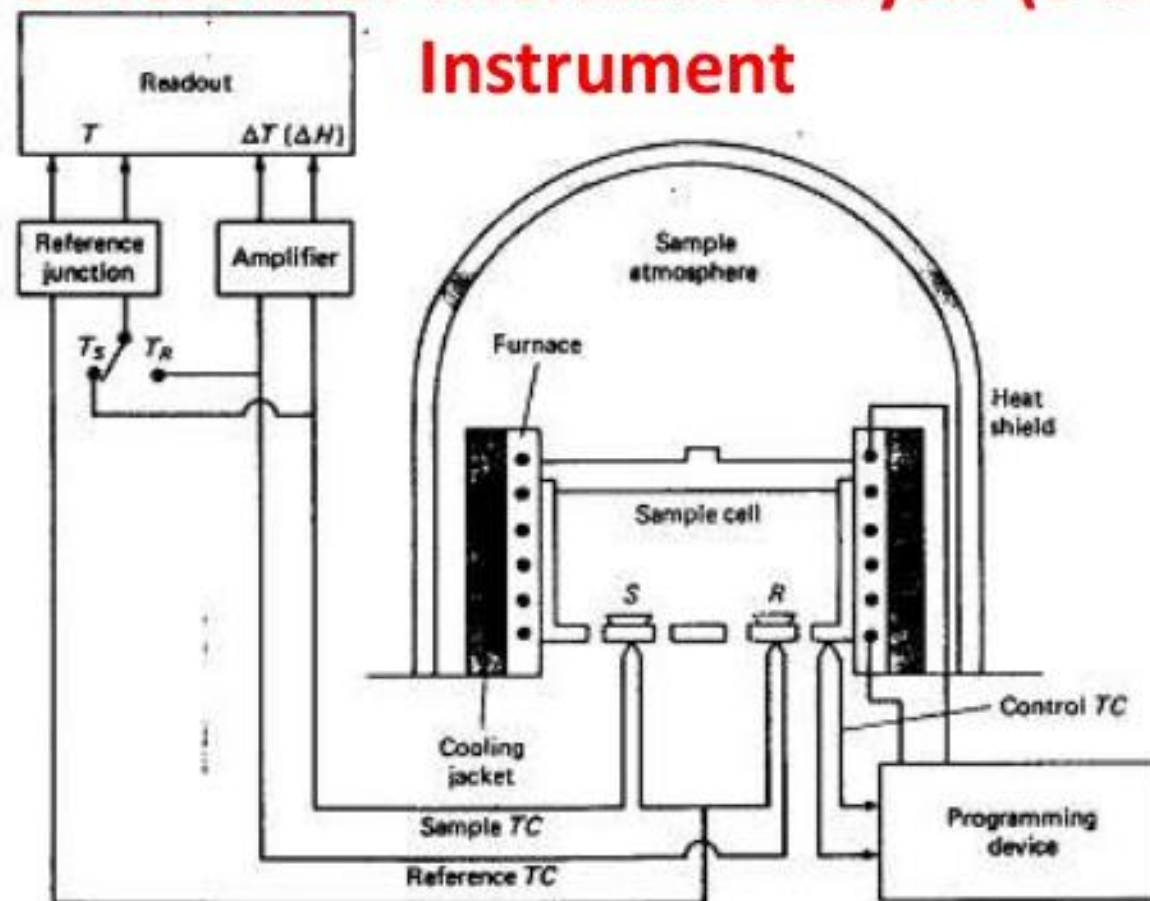


$$\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{reference}}$$

$$\Delta T \rightarrow \Delta H \text{ and } C_p$$

$$C_p = dQ/dT$$

Differential Thermal Analysis (DTA) Instrument



Endothermic - heat flows into the sample.
Exothermic - heat flows out of the sample.

DTA drawbacks

Low accuracy in ΔT (2 – 3 °C), small ΔT can't be determined

Heat variation between sample and reference makes it less sensitive



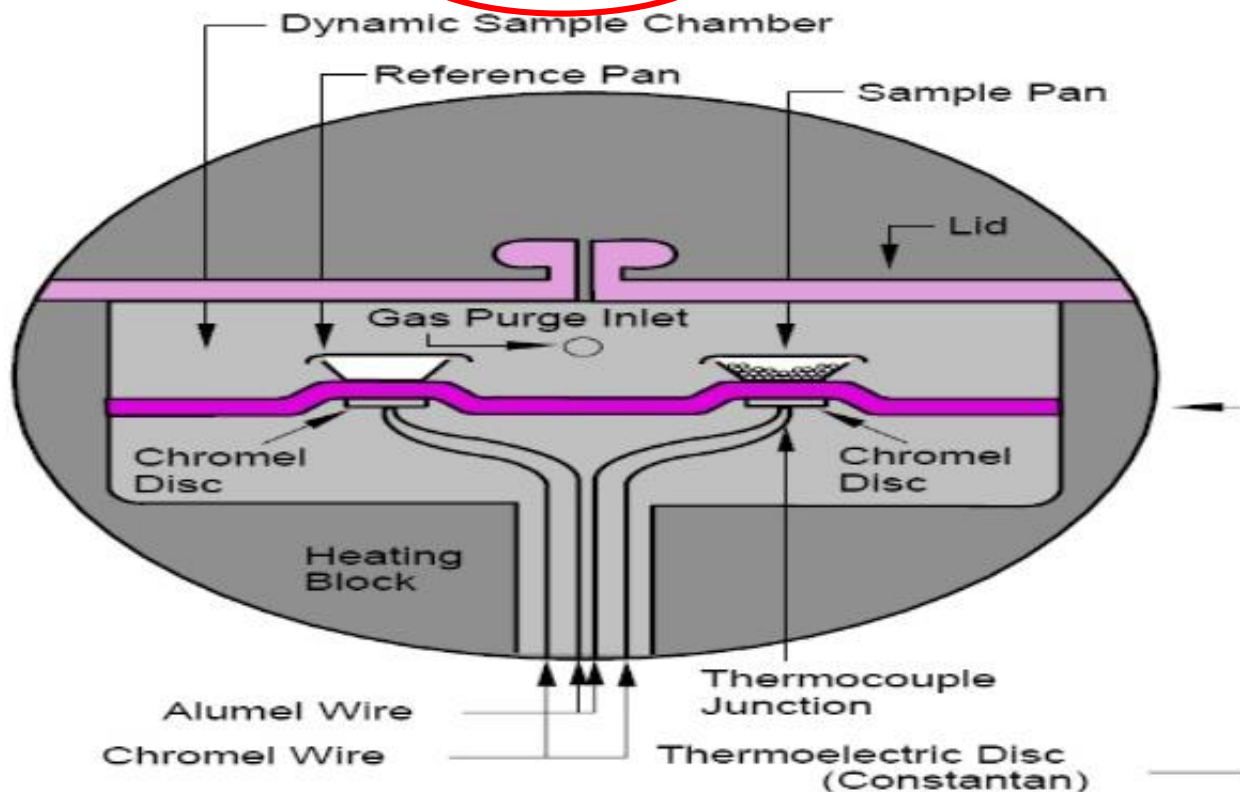
Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1962 Perkin Elmer, 1963 started purchasing (Calorimetria exploratória diferencial derivada da DTA)

de fluxo de calor

T de -180 °C a 725 °C



Heat flux



Calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência através dos discos, com o fluxo de calor diferencial entre amostra e referência sendo controlado por meio de termopares conectados aos discos.

Grandeza física medida:

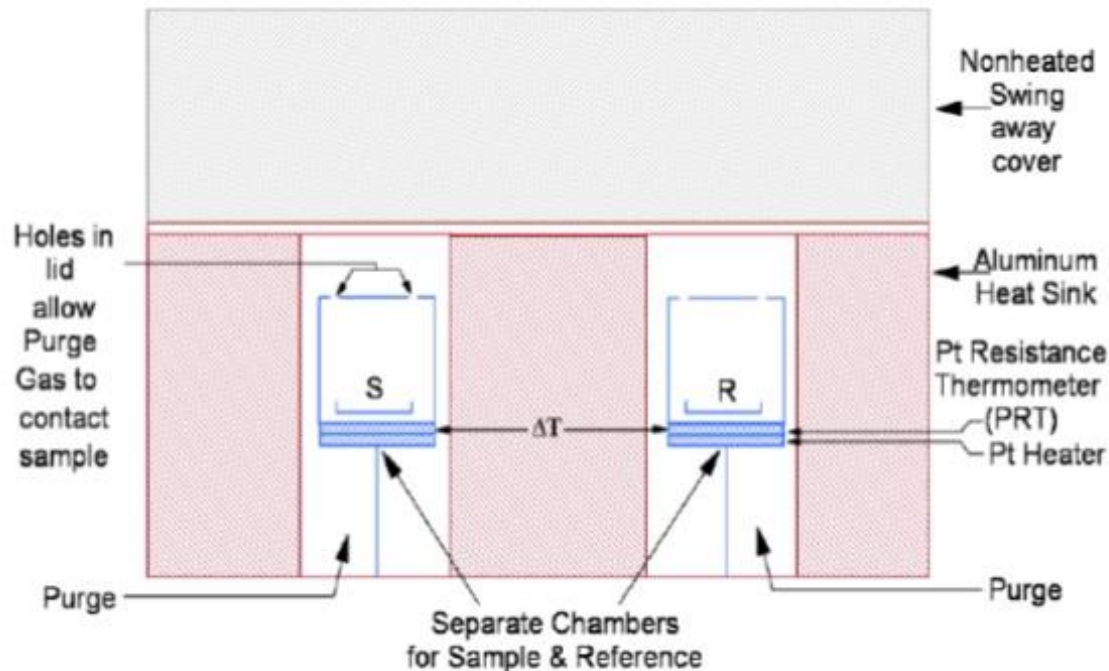
$$\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{reference}}$$

Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1962 Perkin Elmer, 1963 started purchasing Calorimetria exploratória diferencial derivada da DTA de compensação de potência

T de -180 °C a 725 °C



Power Compensation DSC Cell



Amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em fornos idênticos, mas separadamente.

O princípio de funcionamento pressupõe que amostra e referência são mantidas em condições isotérmicas.

Se a amostra sofre uma diferença de T devido a um evento endo ou exotérmico, os termopares detectam através dos discos, com o fluxo de calor sendo controlado por meio de termopares conectados aos discos.

Automaticamente o equipamento modifica a entrada de potência de um dos fornos (amostra ou referência) para voltar à condição isotérmica. O quanto de calor (dH) teve que fornecido ou retirado é registrado em função de T ou tempo.

Grandeza física medida: dH

Aspectos importantes:

- Linha base paralela ao eixo “x” (desvios $< \pm 1.0$ mW, $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$)
- Tipo de cápsulas: diversos materiais (Al, Pt), abertas, fechadas
- Taxa de aquecimento ou resfriamento lenta melhora a resolução e a separação dos eventos
- Atmosfera do forno melhor com fluxo de gás para remoção de voláteis
- Tipo de gás (inerte só para arraste ou reagente)
- Quantidade de amostra típica < 10 mg
- Calibração equipamento é importante ($T_f = 156,5$ °C e $\Delta H_f = 28,5$ J/g)

Eventos térmicos que podem gerar sinais nas curvas de DTA e DSC:

*Transições de primeira ordem → picos

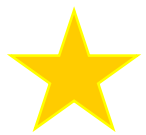
Explos. de eventos endotérmicos ($\Delta H > 0$): fusão, perda de água ou de voláteis, dessorção

Explos. de eventos exotérmicos ($\Delta H < 0$) : cristalização, cura, polimerização, oxidação, adsorção

*Transições de segunda ordem → deslocamento da linha base em forma de “S”

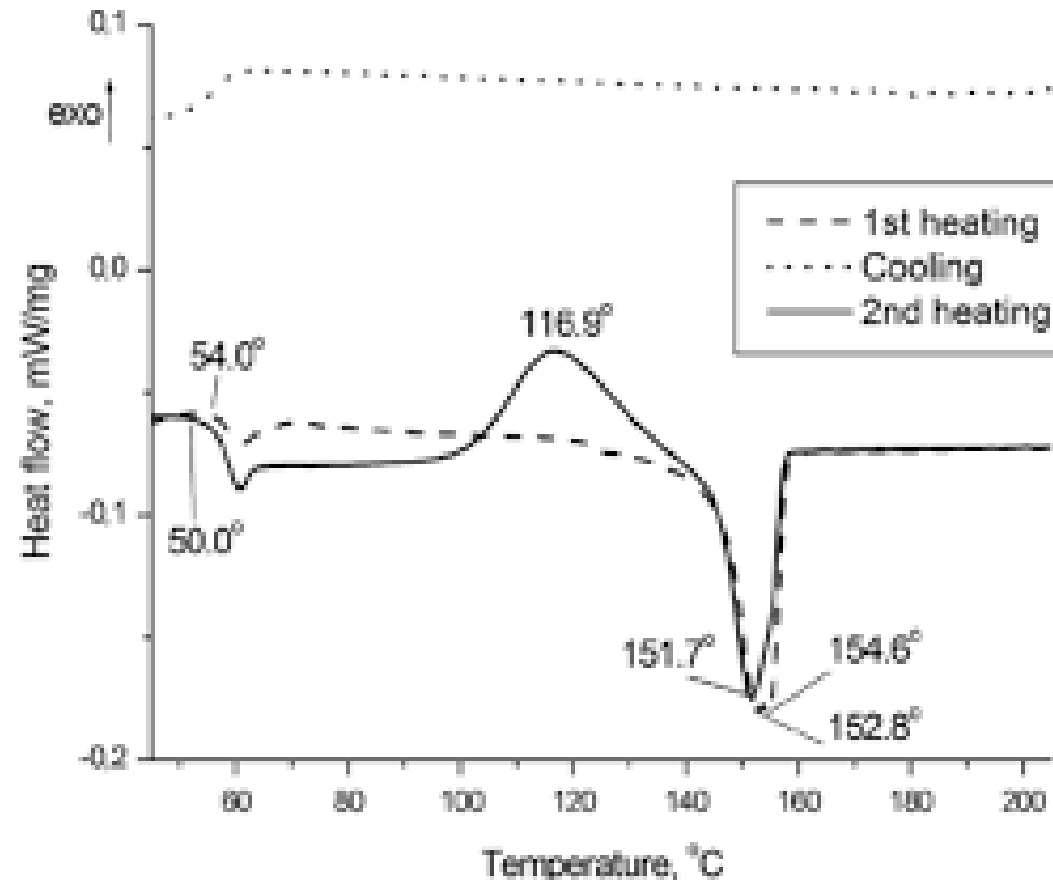
Variação de capacidade calorífica sem variação de entalpia.

Explo: Transição vítrea ou glass transition (T_g)



Temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual segmentos da cadeia polimérica ganham mobilidade translacional e rotacional, representa a mudança de um estado vítreo para um estado líquido-viscoso.

Atenção: Sempre é bom aquecer, resfriar e aquecer novamente. O 1º ciclo serve para eliminar a “história” da amostra e aumentar o contato com a base da cápsula.



Determinação da T_g

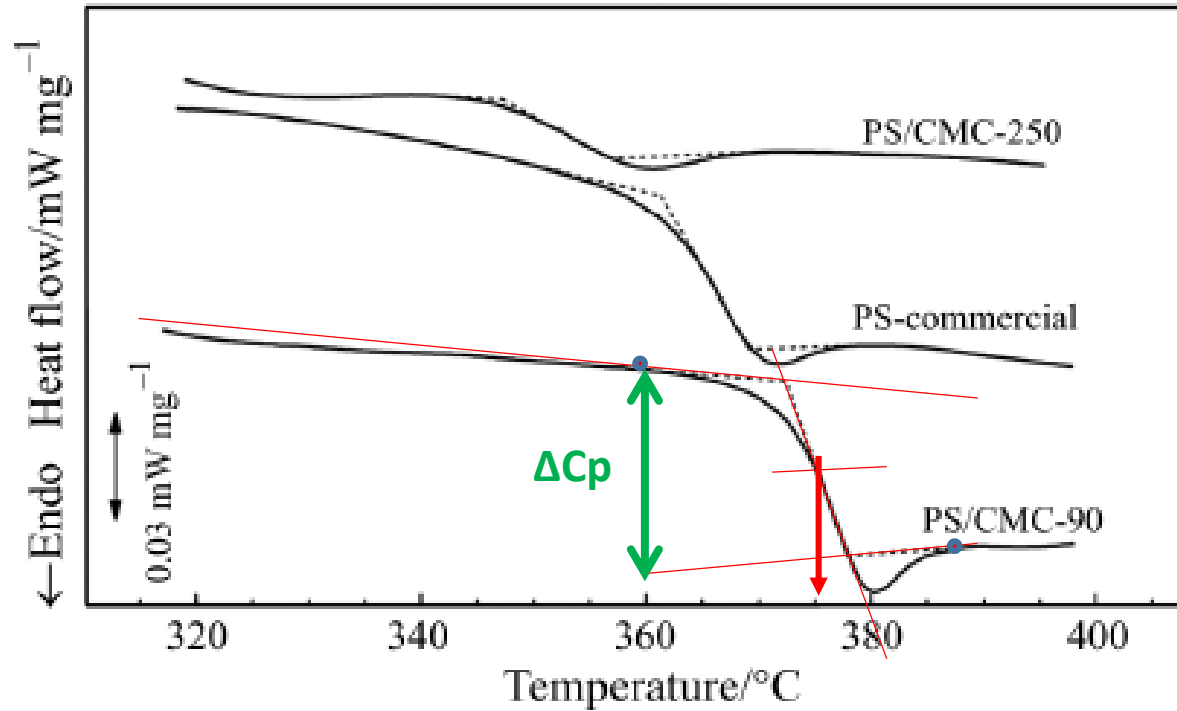
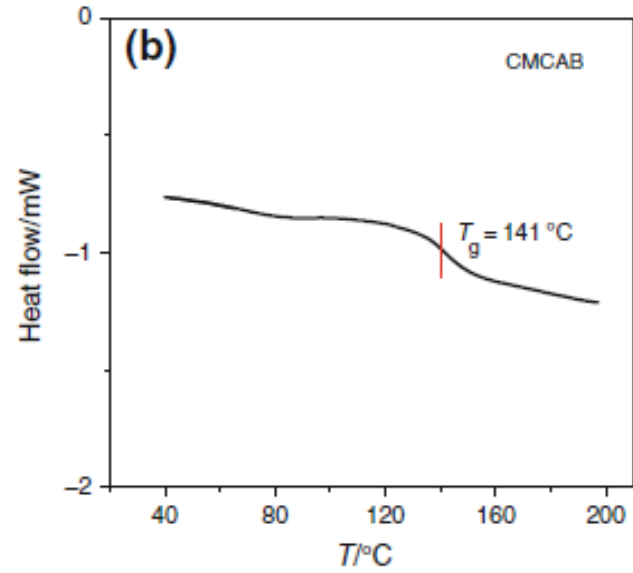
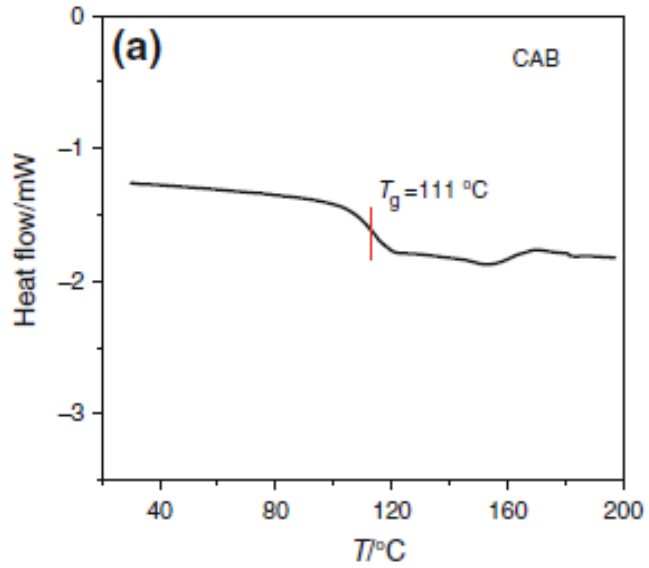


Fig. 1 DSC curves of PS/CMC-90, PS/CMC-250 and PS commercial samples

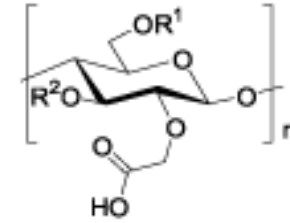
Table 1 Onset, endset and mid point values determined from DSC curves for PS/CMC-90, PS/CMC-250 and commercial PS

| Sample | Onset/K | Endset/K | Mid point/K |
|---------------|---------|----------|-------------|
| PS/CMC-90 | 372.4 | 377.9 | 375.2 |
| PS/CMC-250 | 347.2 | 356.8 | 352.4 |
| PS-commercial | 361.3 | 369.2 | 365.6 |

Ésteres de celulose



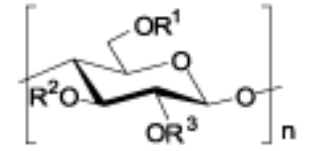
Carboxymethylcellulose acetate butyrate



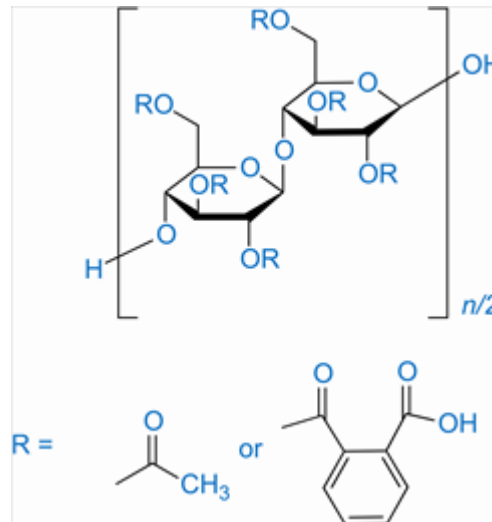
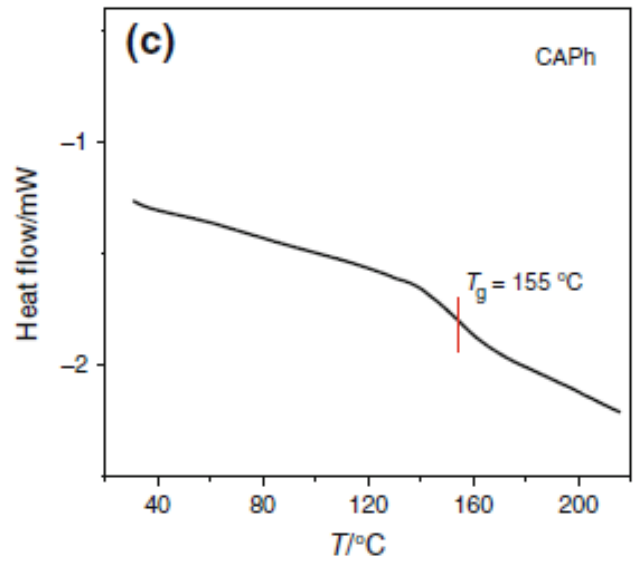
Acid # ~ 60

$R^1, R^2 = \text{Acetyl, Butyryl, or H}$

Cellulose acetate butyrate



$R^1, R^2, R^3 = \text{Acetyl, Butyryl, or H}$



Curvas de DSC para celulose???

Água como plastificante para amido

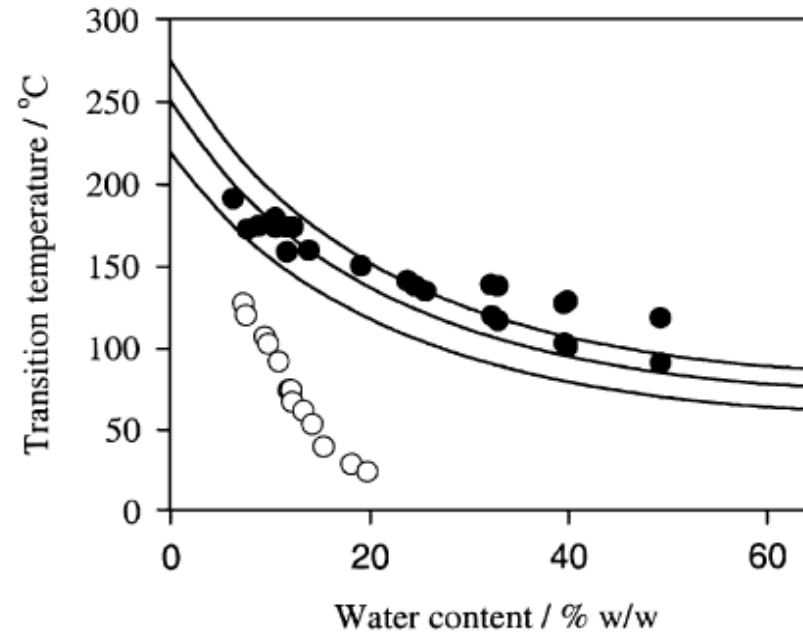


Figure 2 The effect of water content on the melting and glass transitions of starch. Key: solid line, estimates of the melting temperature of A-type short-chain amylose crystals with degree of polymerization (DP) 10, 12, 14 [61,63]; O, glass transition of pregelatinized starch [55]; ●, melting transition of granular wheat starch [64].

Parker and Ring

Table 2.3 Approximate Glass Transition Temperatures (T_g) for Selected Polymers

| Polymer | T_g (K) |
|--|-----------------------|
| Cellulose acetate butyrate | 323 |
| Cellulose triacetate | 430 |
| Polyethylene (LDPE) | 148 |
| Polypropylene (atactic) | 253 |
| Polypropylene (isotactic) | 373 |
| Polytetrafluoroethylene | 160, 400 ^a |
| Poly(ethyl acrylate) | 249 |
| Poly(methyl acrylate) | 279 |
| Poly(butyl methacrylate) (atactic) | 339 |
| Poly(methyl methacrylate) (atactic) | 378 |
| Polyacrylonitrile | 378 |
| Poly(vinyl acetate) | 301 |
| Poly(vinyl alcohol) | 358 |
| Poly(vinyl chloride) | 354 |
| Cis-poly-1, 3-butadiene | 165 |
| Trans-poly-1, 3-butadiene | 255 |
| Poly(hexamethylene adipamide) (nylon-66) | 330 |
| Poly(ethylene adipate) | 223 |
| Poly(ethylene terephthalate (PET) | 342 |
| Polydimethylsiloxane (silicone) | 150 |
| Polystyrene | 373 |

^a Two major transitions observed.

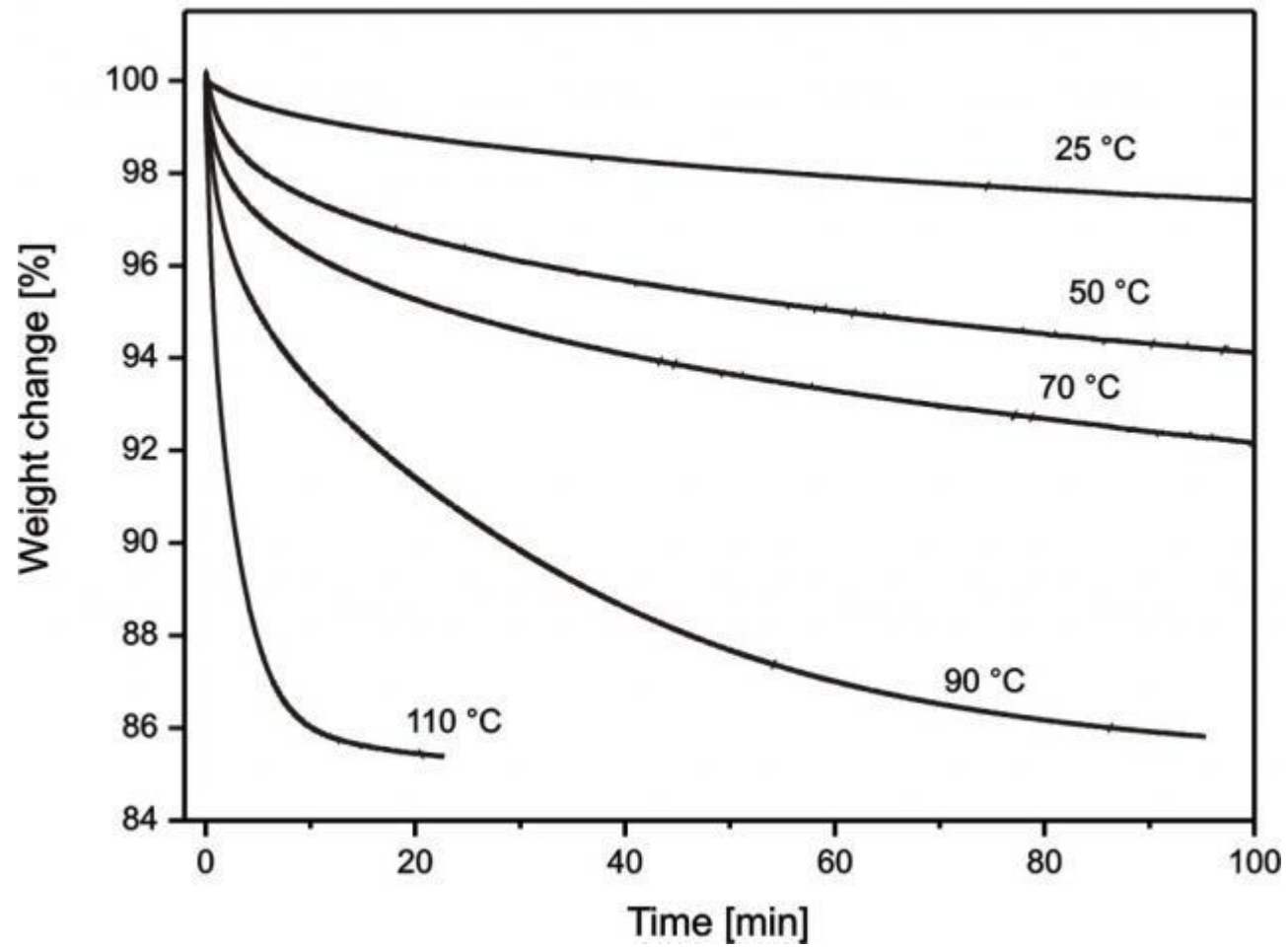
Thermogravimetric Analysis (TGA) Termogravimetria (TG)

Princípio: mede-se a variação de massa (perda ou ganho) da amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

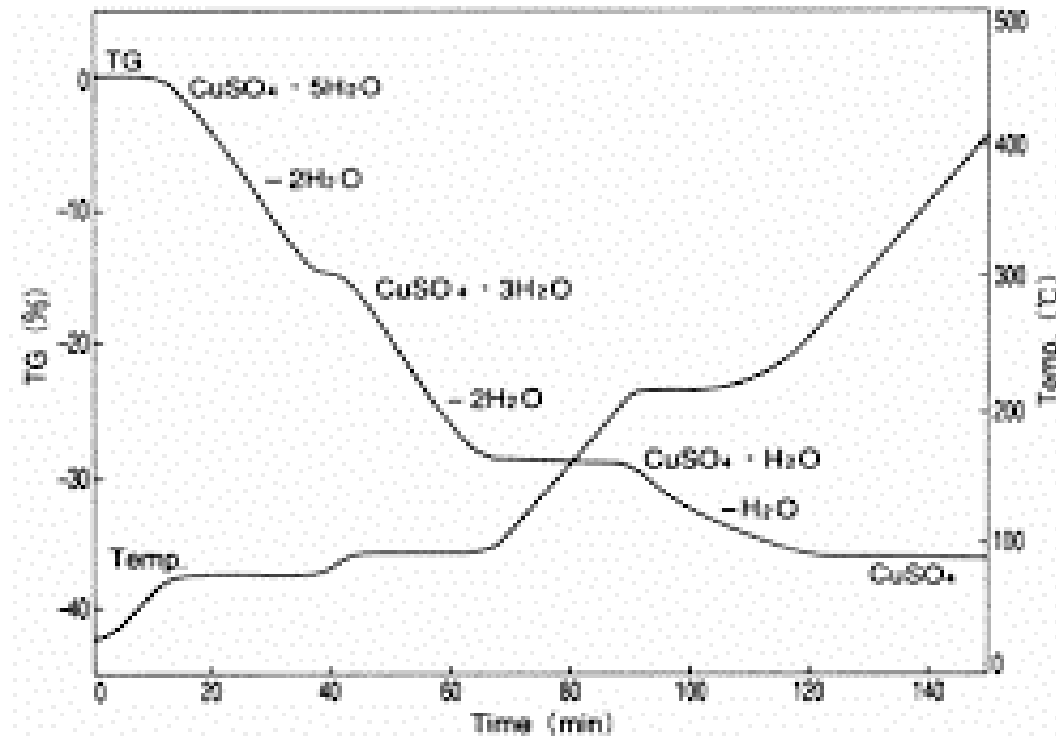
Três métodos:

TG isotérmica, TG quase-isotérmica e TG dinâmica ou convencional

TG isotérmica: a massa da amostra é monitorada em função do tempo a T constante

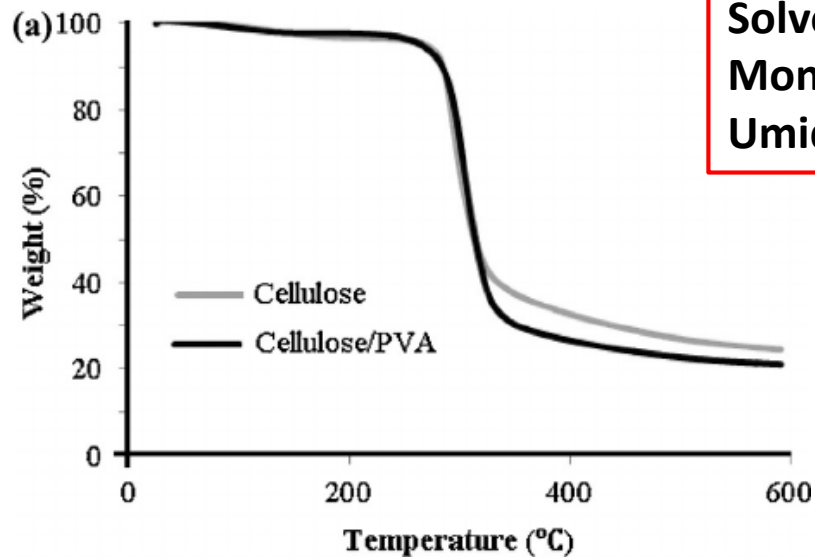


TG quase-isotérmica: a amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta mudança de massa a T é mantida constante até se obter um novo patamar.

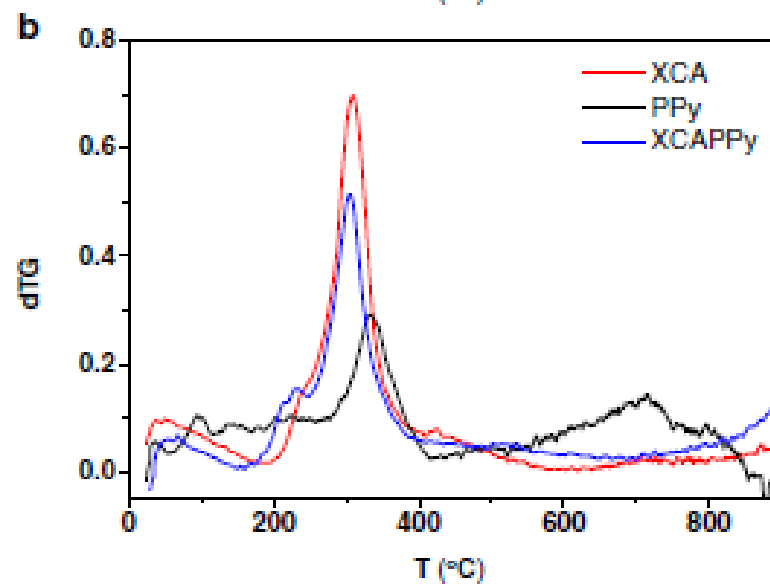
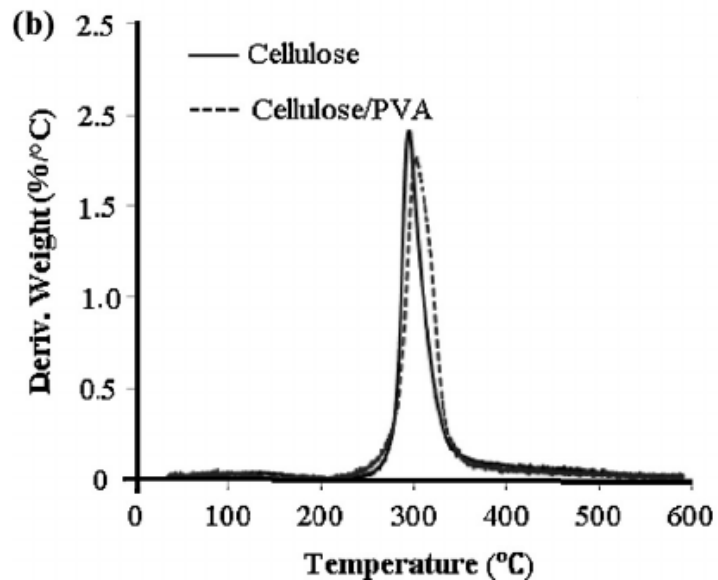
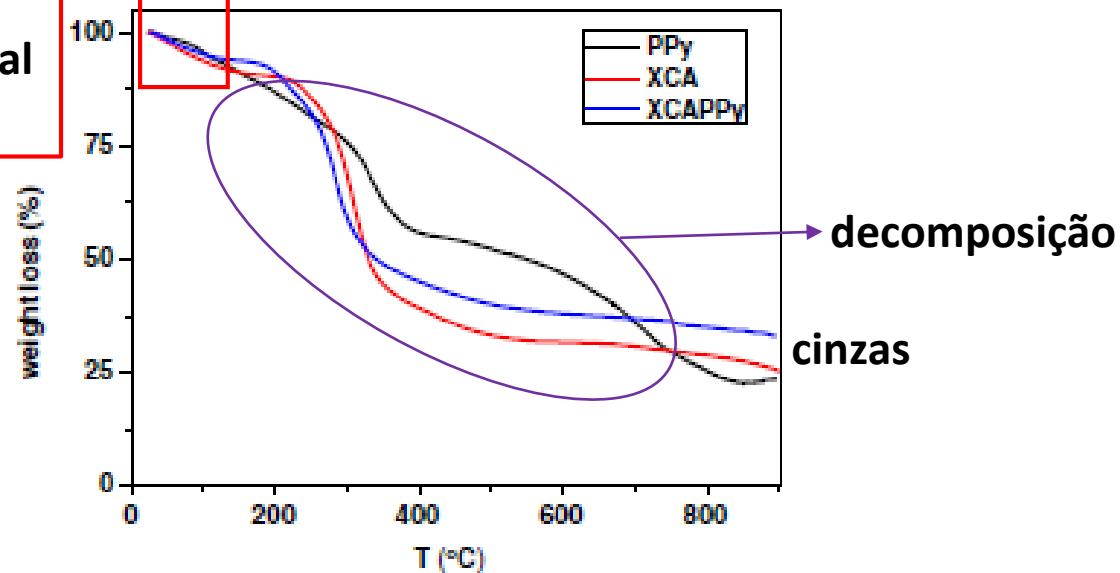


TG dinâmica: a amostra é aquecida ou resfriada com taxa de aquecimento linear.

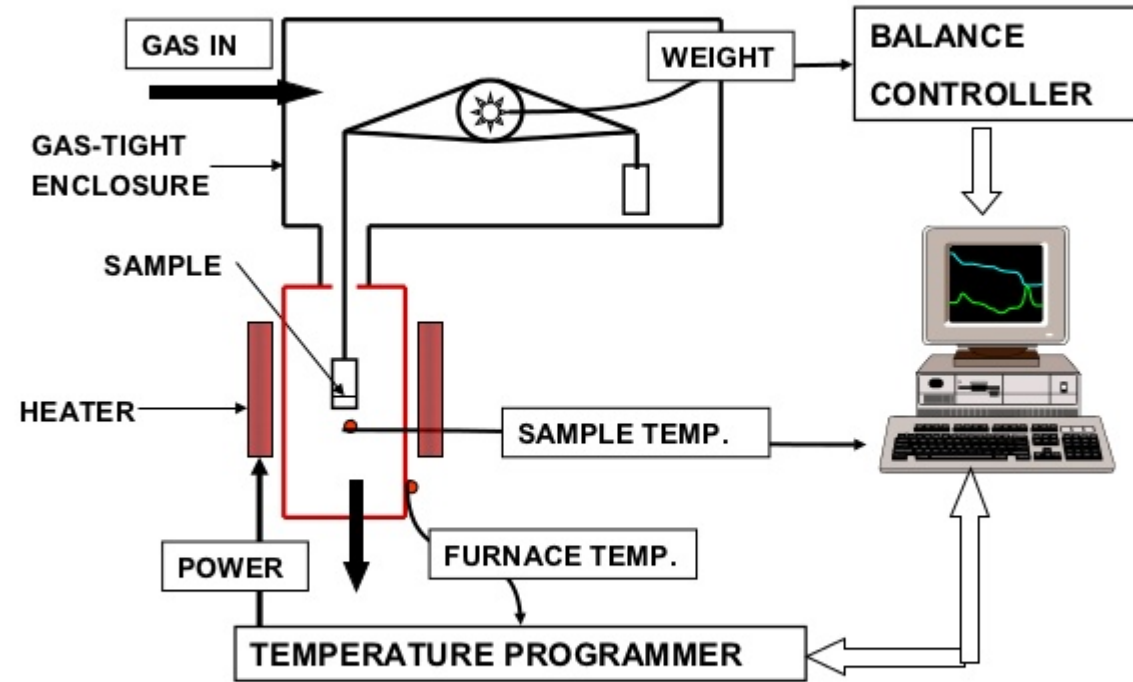
Xantana e/ou polipirrol



Solvente
Monômero residual
Umidade



instrumentation



Combinação com:
DSC
FTIR
Mass spectroscopy

Técnicas de caracterização de polímeros, editor Sebastião V. Canevarolo Jr., Artliber 2004

Tutoriais da Mettler Toledo:

<https://www.youtube.com/watch?v=MRJXMEIppmU> → DSC

<https://www.youtube.com/watch?v=qaUAJ1RJqMU> → TGA

Métodos para se determinar a T_g de polímeros: dilatometria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA) e ressonância magnética nuclear (NMR).

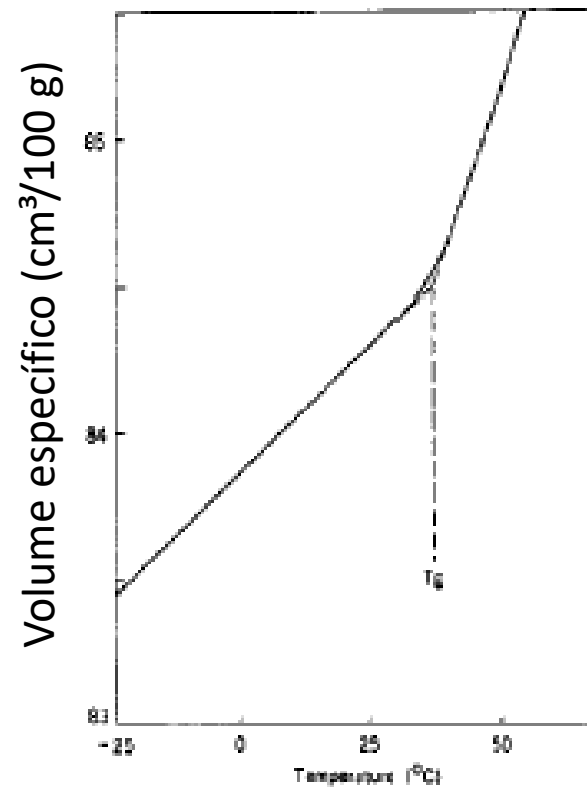


Figure 2.12 Determination of T_g by noting abrupt change in specific volume. Please remember that values such as those appearing here for specific volume are 1/100 of the values shown as designated by the multiplier 10^3 . For example, the value where the break in the curve occurs is not 84.5 or 8450, but is 0.845. (From *Introduction to Polymer Chemistry* by R. Seymour, 1971, McGraw-Hill, Hill, New York. Used with permission.)

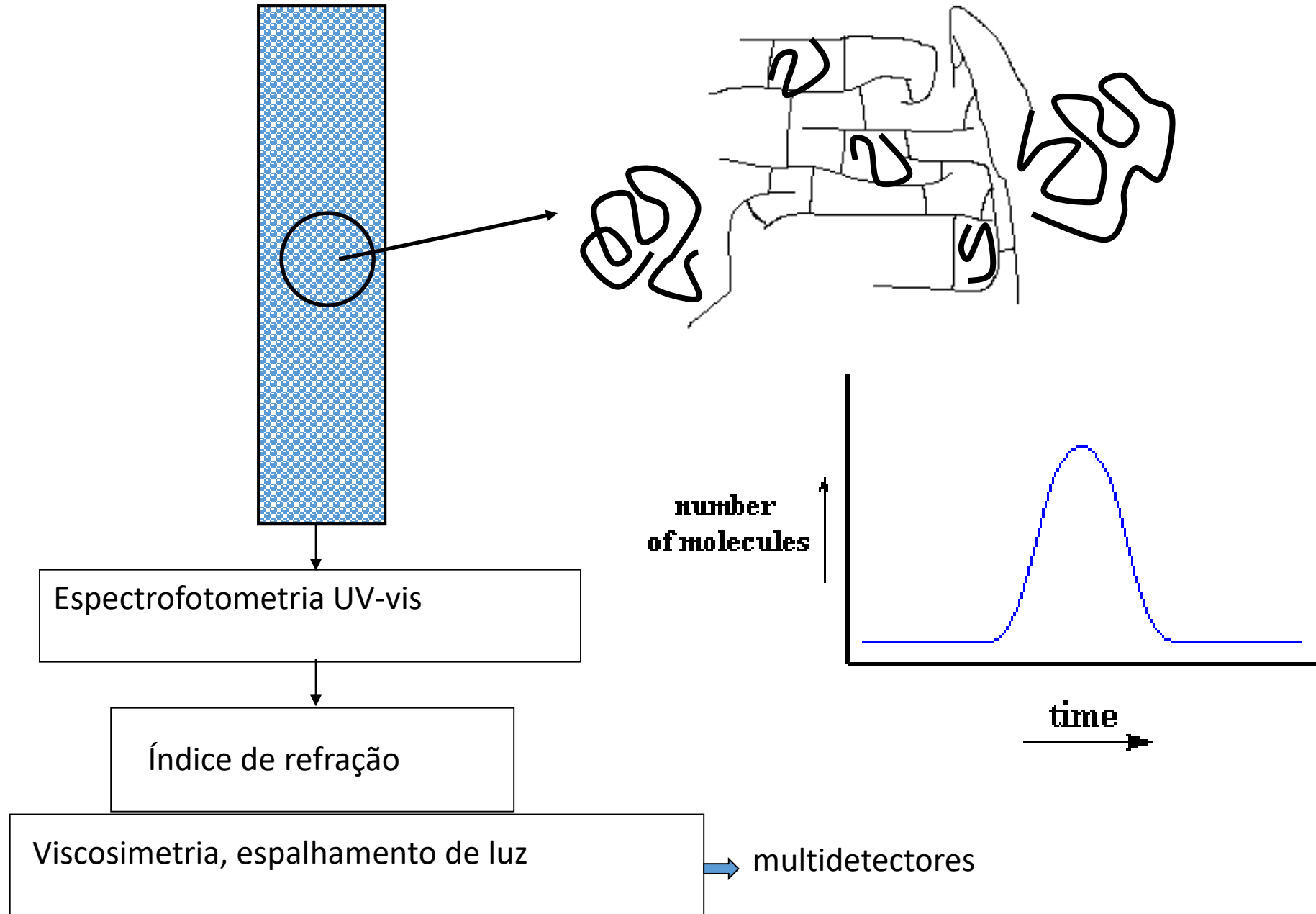
Determinação de massa molar média em solução

- ❖ Cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)
- ❖ Viscosimetria capilar

Determinação de massa molar média em solução

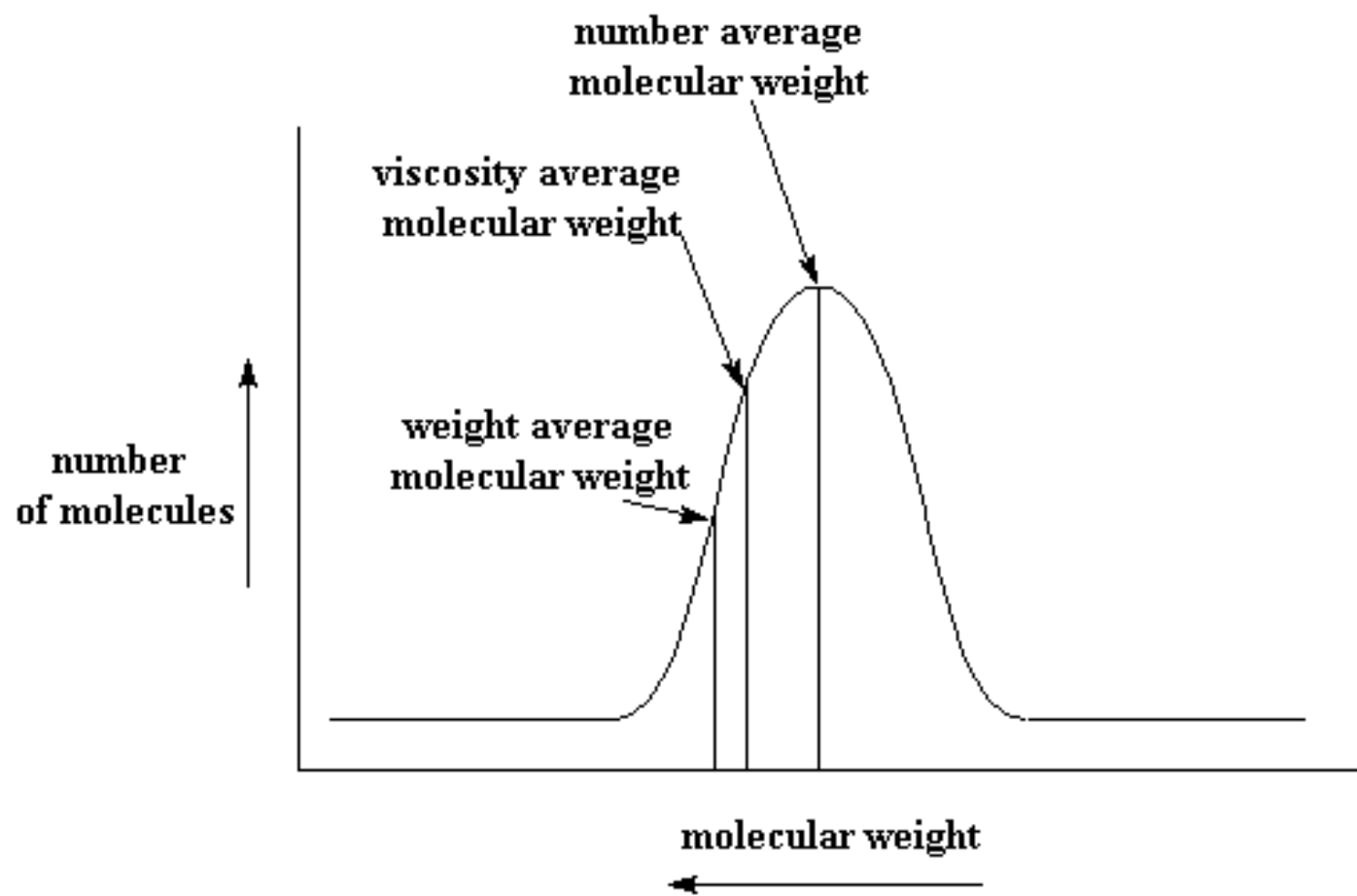
- ❖ Cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

GPC - Cromatografia de permeação em gel



Aspectos importantes:

- Escolher um bom solvente para o polímero, na temperatura de trabalho do GPC
- Sempre injetar soluções bem diluídas (~ 1 g/L) e filtradas
- O polímero não deve interagir com a fase estacionária da coluna
- Se for usar curva de calibração com polímeros padrões, esses devem ter estrutura química similar à estrutura química do polímero investigado

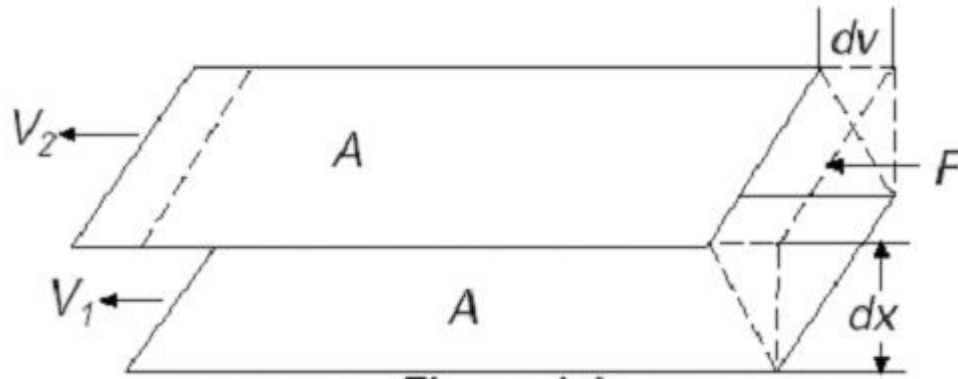


Determinação de massa molar média em solução

❖ Viscosimetria capilar

Viscosidade

Quando um fluido escoar entre duas paredes fixas, podemos dividir o corpo deste fluido em várias camadas ou laminas.



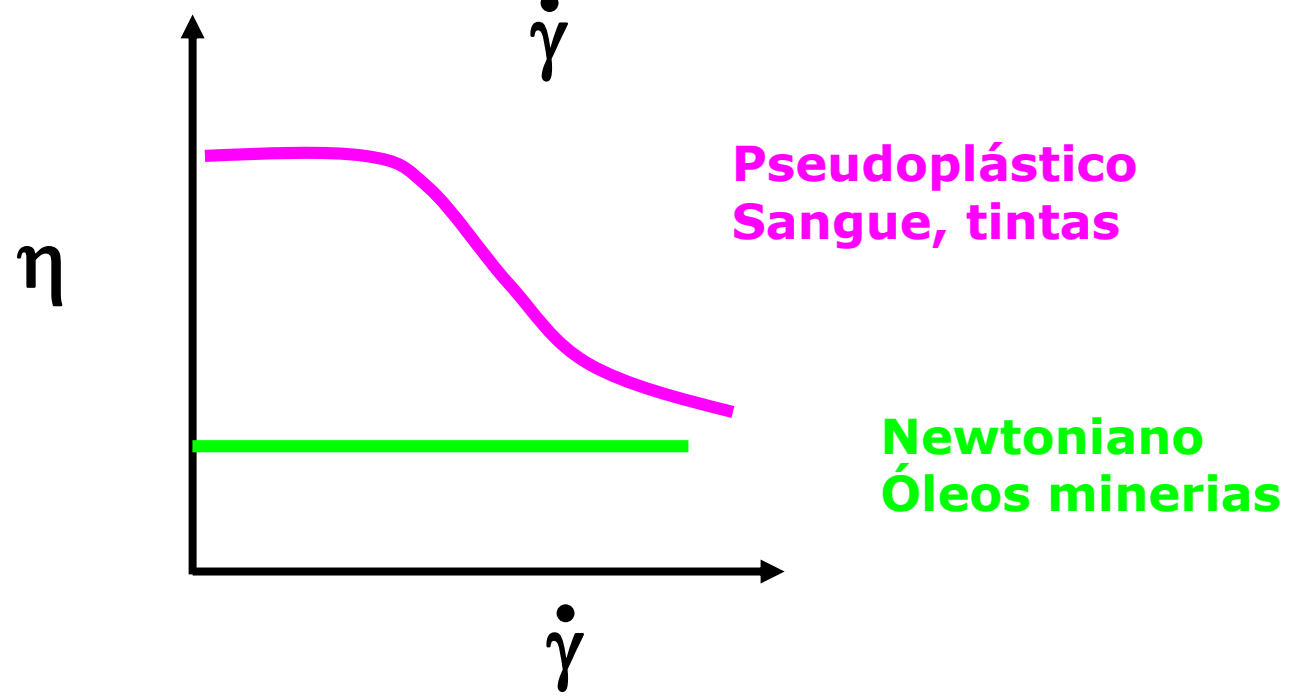
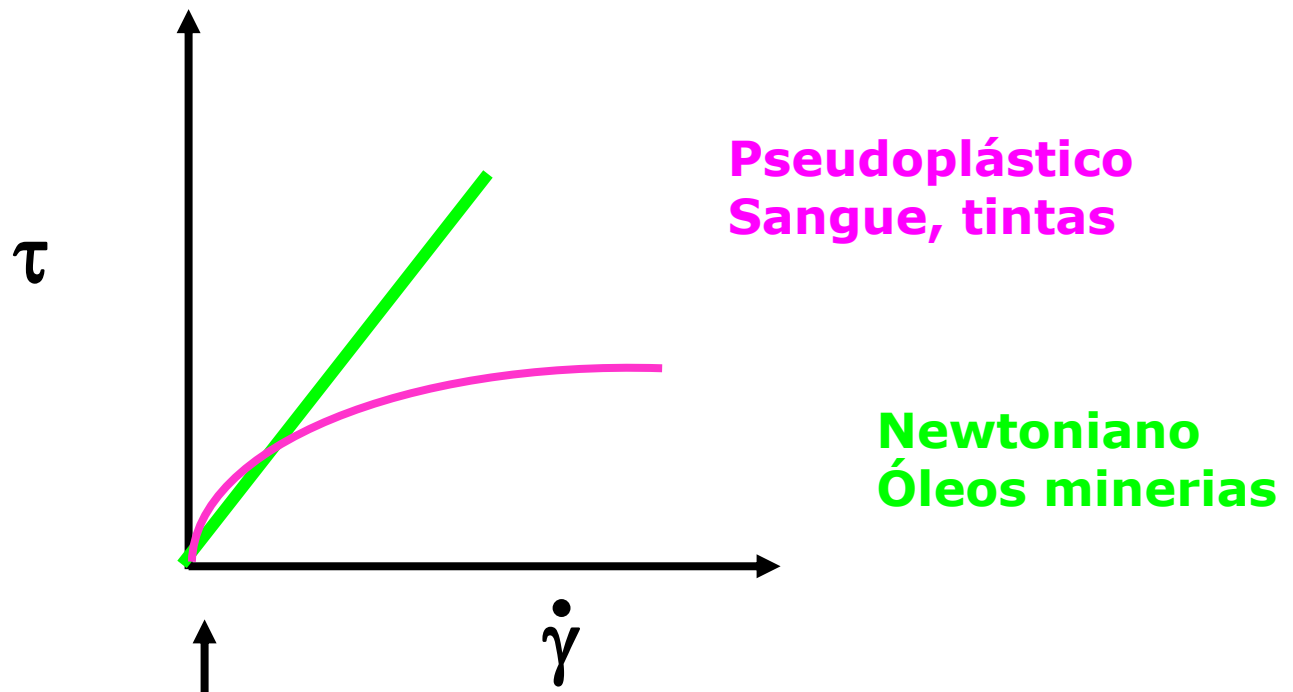
$$\underbrace{\frac{F}{A}}_{\tau} = \eta \underbrace{\frac{dv}{dx}}_{\gamma}$$

Tensão de cisalhamento

deformação

A constante de proporcionalidade é a **VISCOSIDADE** (unidades mPa.s) η

$$\text{Fluidez} = \frac{1}{\eta}$$



Alguns valores de viscosidade (Pa.s) a 20°C

| | |
|------------------|-----------|
| Ar | 10^{-5} |
| Água | 10^{-3} |
| Azeite | 10^{-1} |
| Glicerina | 10^0 |
| Mel | 10^1 |
| Polímero fundido | 10^3 |
| Vidro fundido | 10^{12} |
| Vidro fundido | 10^{40} |

O que acontece com a viscosidade de um solvente quando a ele é adicionado um soluto?

η aumenta!! Este aumento é ainda mais extraordinário se o soluto é uma **Macromolécula**. Por que?

A viscosidade pode ser interpretada como sendo a resistência ao fluxo. Quanto maiores forem as forças intermoleculares ou o tamanho das moléculas que estão fluindo, maior será o atrito interno e, portanto, maior será a viscosidade.

De que parâmetros depende a viscosidade de soluções poliméricas?

- **Massa molar média da macromolécula**
- **Conformação na solução**
- **Interações com o solvente**
- **Interações intra e intermoleculares**
- **Concentração**

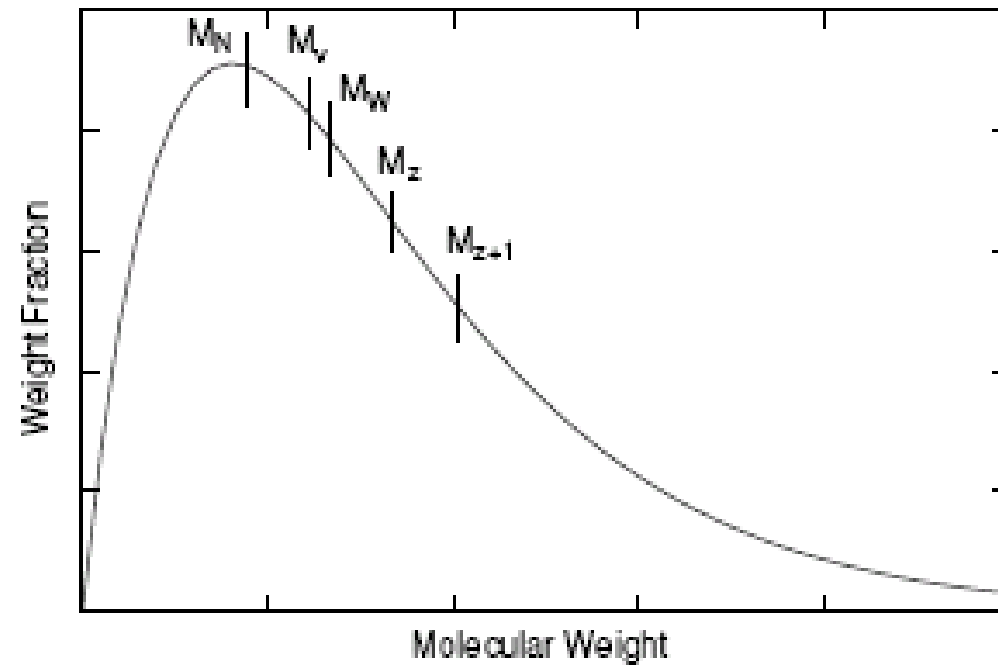


Figure 3.2: A schematic plot of a distribution of molecular weights along with the rankings of the various average molecular weights.

http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/MolWeight.pdf

Massa molar média numérica M_n

$$\overline{M}_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} ; \quad \overline{M}_N = \sum_{i=1}^{\infty} X_i M_i$$

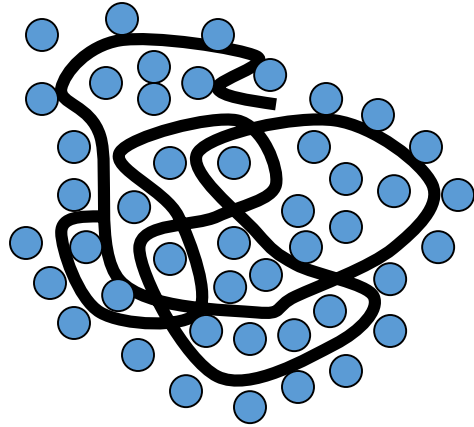
Massa molar média ponderal M_w

$$\overline{M}_W = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

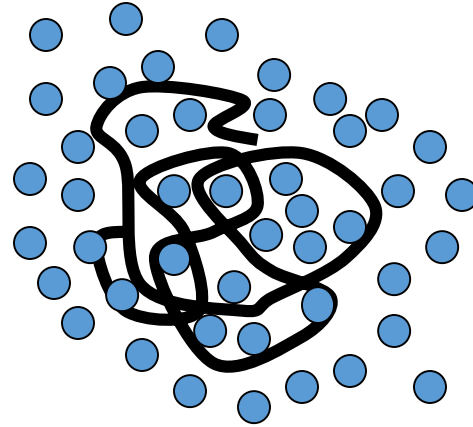
Massa molar média viscosimétrica M_v

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

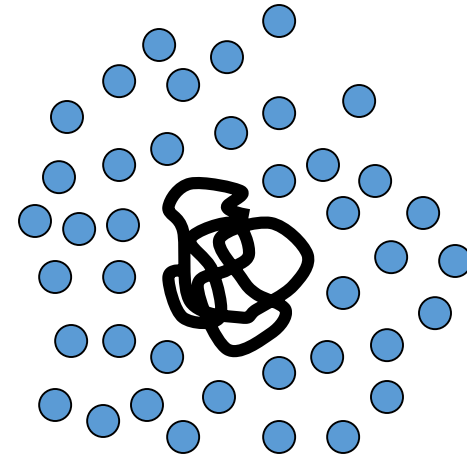
Interações com o solvente



bom solvente
novelo expandido



solvente theta
novelo
não-perturbado

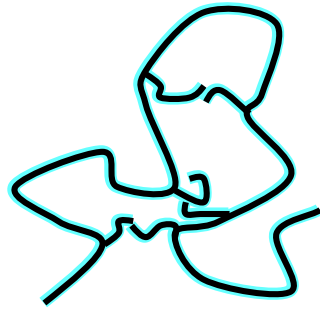


mau solvente
novelo colapsado

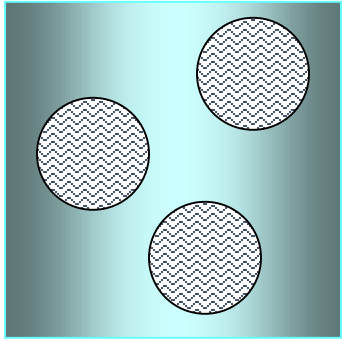


Condição "theta"
Interações polímero/polímero ~ interações polímero/solvente
Não há interações preferenciais

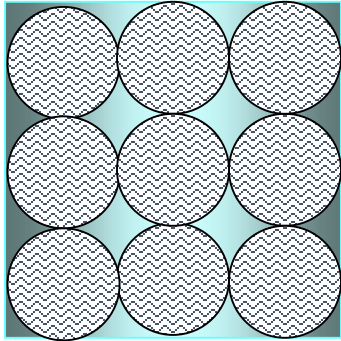
Interações intra e intermoleculares



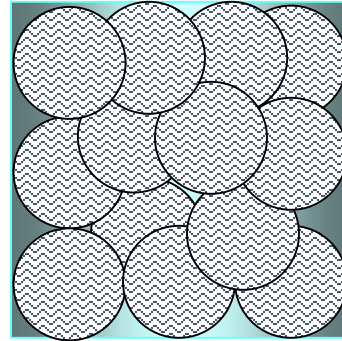
C^*



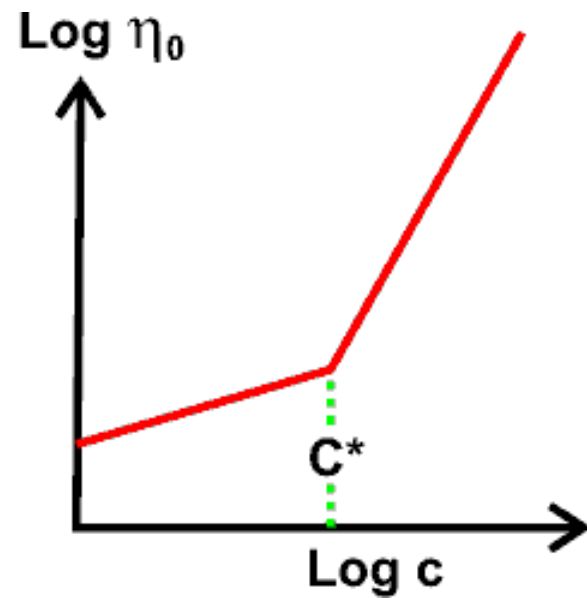
Regime diluído



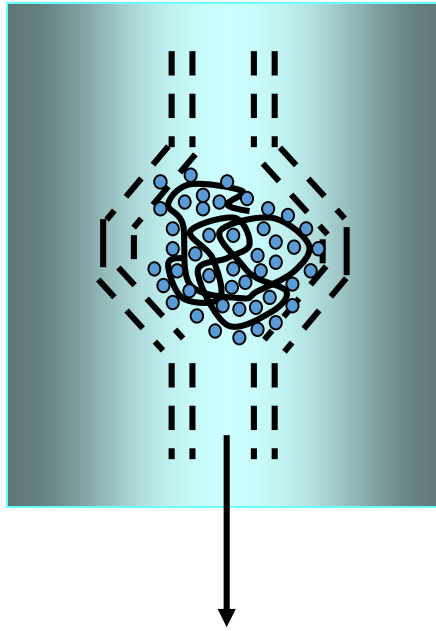
Conc. crít.
entrelaçamento



Regime concentrado



Viscosidade de solução diluída



Volume hidrodinâmico:
Volume (polímero + camada de solvatação)

Viscosimetria capilar

Numa solução o aumento da viscosidade devido ao soluto pode ser expresso pela viscosidade cinemática:

Viscosidade Cinemática: $\eta_{\text{cin}} = \eta_{\text{din}}/\rho = kt$ (Stokes ou mm^2/s).

Onde:

η_{din} = viscosidade dinâmica (Pa.s)

ρ = densidade do fluido (g/cm^3)

k = constante geométrica do capilar (mm^2/s^2),

t = tempo de escoamento (s)

Viscosidade relativa: $\eta_r = \eta_s/\eta_o$ (adimensional)

Viscosidade específica: $\eta_{\text{esp}} = \eta_s/\eta_o - 1$
(adimensional)

η_s e η_o são as viscosidades dinâmicas da solução e do solvente

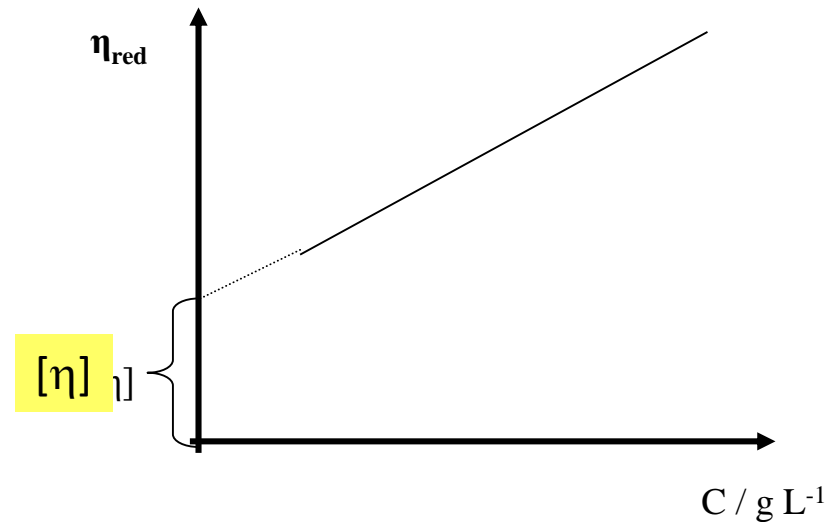
Viscosidade reduzida: $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}} / c$ (L/g)

Onde c é a concentração do polímero

Viscosidade intrínseca:

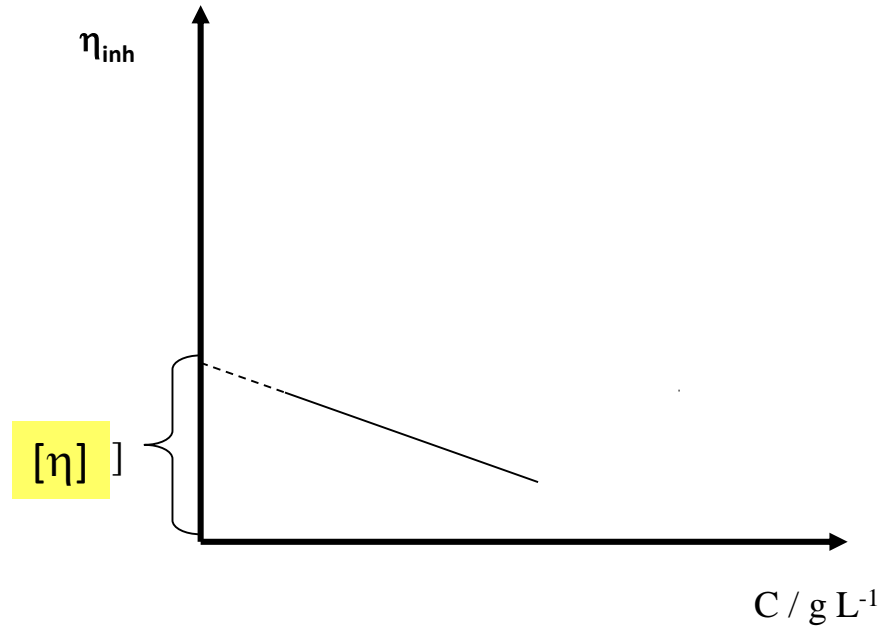
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{esp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

Viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \eta_{esp} / c$ (L/g)



No limite da diluição infinita pode-se obter a contribuição individual de cada molécula de soluto eliminando as interações entre elas. Esta contribuição é função do tamanho e da forma da molécula, assim como da sua interação com o solvente e da temperatura.

Viscosidade inerente: $\eta_{in} = (\ln \eta_r)/c$ (L/g)



RELAÇÃO ENTRE VISCOSIDADE INTRÍNSECA E MASSA MOLAR MÉDIA

Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

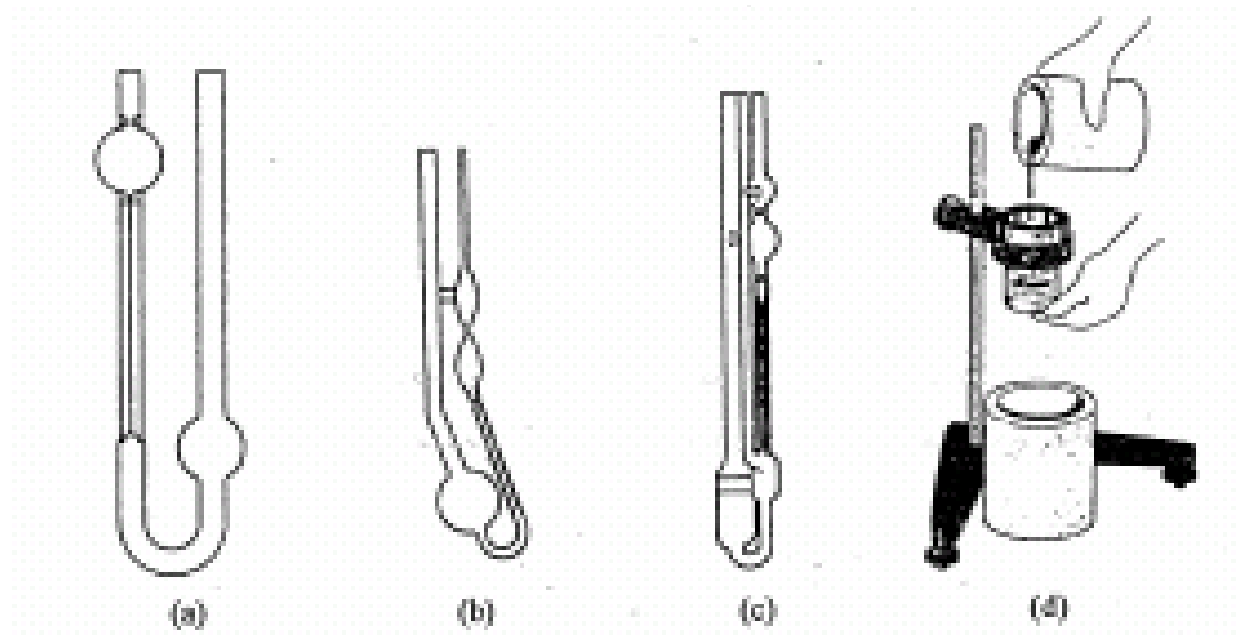
onde **K** e **a** são duas constantes que dependem do sistema polímero/solvente/temperatura. (ver Polymer Handbook, Biblioteca CQUSP)

- Configuração do Polímero
- Constituição do polímero
- Distribuição de MM
- Qualidade do solvente
- Temperatura

A constante "a" depende da forma do polímero em solução. Ex: a = 0, esfera rígida não solvatada; a = 0,5 novelo não perturbado (cond. θ); a > 0,5 novelo expandido, bom solvente; a < 0,5 novelo colapsado, mau solvente.

Problemas experimentais possíveis:

- 1) Bolhas
- 2) Erro na tomada de tempo
- 3) Tempo de fluxo muito rápido



Ostwald

Cannon

Ubbelohde

Copo Ford

Melt flow index (MFI) ou índice de fluidez do fundido

Definição: massa de polímero (em gramas) que flui durante 10 minutos através de um capilar com diâmetro e comprimento específicos sob pressão e temperatura prescritas na norma ASTM D1238 e ISO 1133.

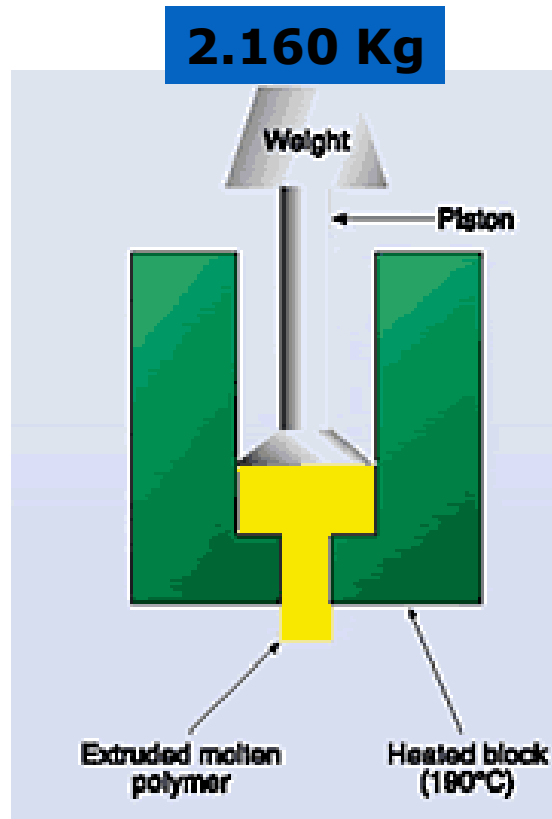
MFI permite estimar massa molar média

Quanto maior o MFI, menor é a massa molar média

MFI indicado para termoplásticos com baixa ou nenhuma ramificação

Muito comum para controle de qualidade de poliolefinas (PE, PP)

PE



Problemas experimentais possíveis:

- 1) Degradação do polímero
- 2) Bolhas
- 3) Irregularidade no corte

Capilar: diâm.=2.09 mm x L=8.0 mm

- **Extrusão**
- **Moldagem por injeção**
- **Moldagem por sopro**
- **Moldagem por termoformação**
- **Moldagem por compressão**
- **Moldagem por transferência**