

# FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

## O ESTADO CRISTALINO

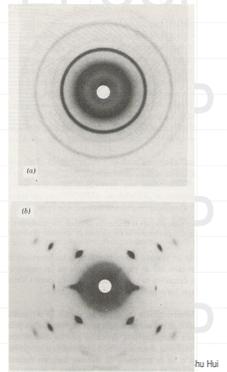
PMT5862

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Wang Shu Hui

# SÓLIDOS CRISTALINO E AMORFO

Quando submetidos a exame por feixes de raios-X, alguns polímeros produzem halos difusos em chapas fotográficas, enquanto outros produzem uma série de anéis definidos em sobreposição a um fundo difuso. O primeiro é característico de polímeros **amorfos** e é decorrente da presença de ordem de curto alcance que existe na maior parte dos polímeros. O segundo é característico de presença de ordem tridimensional e é típico de composto **policristalino**, isto é, que contem um grande número de cristalitos não-orientados em associação com as regiões amorfas.

Diagramas de difração de raios-X de poli(oximetileno):  
(a) não orientado e (b) orientado

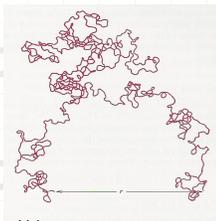


PMT 5862

Hu Hui

# CONFORMAÇÕES DA CADEIA NOS ESTADOS AMORFO E CRISTALINO

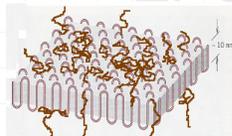
NOVELO ESTATÍSTICO



Volume  $v$

Distância entre as terminações  $r$

Dobramentos da cadeia em estrutura cristalina lamelar e superfície com fase amorfa

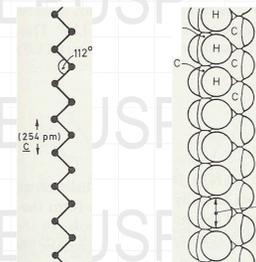


PMT 5862

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Wang Shu Hui

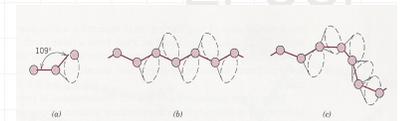
# ESTRUTURAS DA CADEIA POLIMÉRICA

CADEIA DE POLIETILENO ESTENDIDA



Conformações da cadeia.

- a) raios de giro das ligações químicas,
- b) ligações em *trans*,
- c) *trans-gauche-gauche-trans*



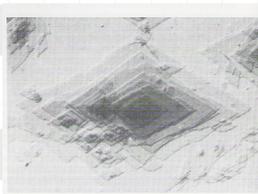
Representação da estrutura da cadeia em zig-zag

Estrutura tridimensional da cadeia estendida

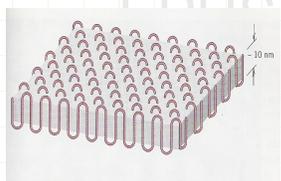
PMT 5862

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Wang Shu Hui

# ESTRUTURA CRISTALINA LAMELAR



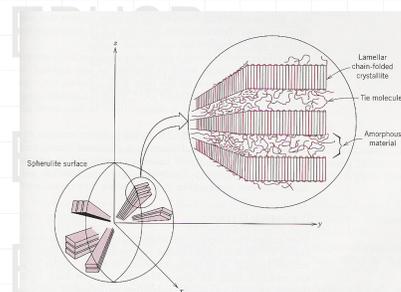
microscopia eletrônica de varredura de **monocristal**



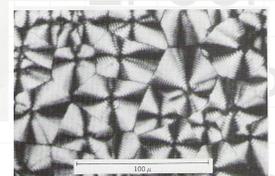
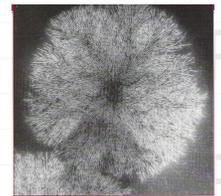
PMT 5862

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Wang Shu Hui

# Estrutura cristalina ESFERULÍTICA



Lamelas organizadas no esferulito

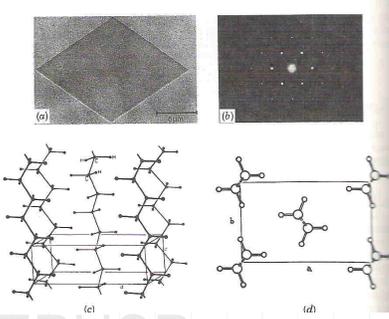


PMT 5862

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Wang Shu Hui

## CÉLULA CRISTALINA

POLIETILENO - Estudo de monocristal por Bunn

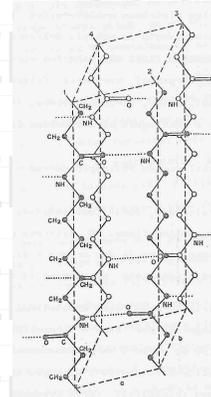


- monocristal de polietileno, precipitado de xileno, observado por microscópio eletrônico de varredura;
- Diagrama de difração de elétrons do monocristal na mesma orientação;
- vista em perspectiva da célula unitária de polietileno (estrutura ortorrômbica);
- vista da projeção ao longo da cadeia.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## CÉLULA CRISTALINA DA POLIAMIDA 6,6



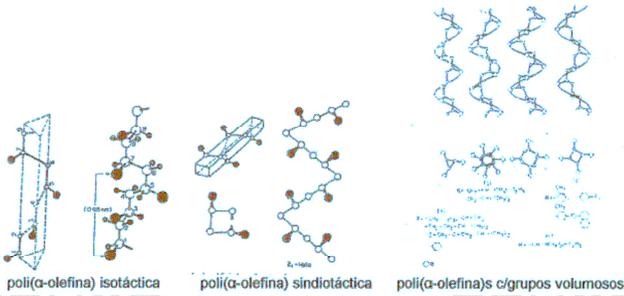
Vista em perspectiva da célula unitária da fase  $\alpha$  da poliamida 6,6. A pontes de hidrogênio aparecem como linhas pontilhadas

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Conformação de polímeros estereorregulares

Formação de estrutura cristalina apesar da cadeia lateral



poli( $\alpha$ -olefina) isotática

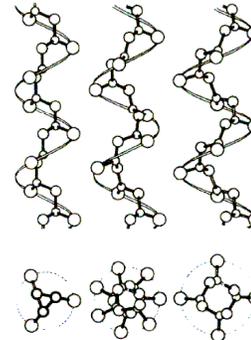
poli( $\alpha$ -olefina) sindiotática

poli( $\alpha$ -olefina)s c/grupos volumosos

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Conformação de polímeros estereorregulares com substituintes laterais volumosos



Estruturas helicoidais  $n_p$  caracterizadas pelo número de meros  $n$  e passo de hélice  $p$ . Os três grupos I-III representados possuem  $n_p$  de 3<sub>1</sub>, 7<sub>2</sub> e 4<sub>1</sub>, respectivamente.

As hélices podem ter sentido horário e anti-horário. A combinação dos dois sentido na mesma célula unitária aumenta a compactação.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## DADOS DAS REDES CRISTALINAS DE ALGUNS POLÍMEROS

Polímero	Sistema cristalino	Parâmetros de rede				Meros/célula	$\rho$ cristal	T <sub>m</sub> °C	H <sub>f</sub> KJ/mol
		A	B	C	ângulos				
Polietileno	Ortorrômbico	7,4	4,93	2,53	-	2	1,00	137	8,0
i-polipropileno	Monoclínico	6,65	21	6,5	B=99,3	12	0,938	176	9,92
Poliamida 6	Monoclínico	9,56	17,2	8,0	B=67,5	8	1,232	215	20,8
Poli(tereftalato de etileno)	triclínico	4,9	5,4	17,2	48;77;63	1	1,24	265	46,5
Poli(tereftalato de etileno)	triclínico	4,56	5,94	10,8	100;18;11	1	1,48	267	27

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Mecanismo de cristalização

- Soluções diluídas:** As cadeias apresentam-se isoladas e a sua conformação depende das interações intra e intermoleculares de longo alcance.
- Estado agregado:** A influência da proximidade de outras cadeias (forças secundárias) determinam a orientação relativa de uma cadeia em relação a outra.

A cristalização depende de fatores:

- cinéticos
- termodinâmicos

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## FATORES TERMODINÂMICOS QUE INFLUEM NA CRISTALIZAÇÃO DO POLÍMERO

A relação da entropia e da energia livre interna do sistema pode ser expresso pela equação termodinâmica:

$$G = (U + PV) - TS$$

Em fusão os polímeros atingem normalmente o máximo de entropia consistente com o estado de energia livre mínima.

A cristalização é um processo que requer o arranjo das cadeias e conseqüentemente está associada a uma grande **entropia** de ativação **negativa**. Para que a variação de energia livre seja favorável é necessário que a redução da entropia seja compensada por uma contribuição negativa de energia.

- ◆ A simetria da cadeia que permite um empacotamento próximo e regular,
- ◆ Cadeia possuindo grupos que favorecem forte interação de atração intermolecular, estabilizando o alinhamento.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## FATORES ESTRUTURAIS QUE INFLUEM NA CRISTALIZAÇÃO DO POLÍMERO

- ◆ (1) Simetria,
- ◆ (2) Força das ligações intermoleculares,
- ◆ (3) Tacticidade,
- ◆ (4) Arquitetura: linearidade da cadeia, isomeria, regioseletividade
- ◆ (5) Massa molar

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## Cinética da cristalização

- ◆ Os polímeros apresentam propriedades inerentes à sua estrutura.
- ◆ Entretanto, dependendo da sua história térmica e da presença de agentes nucleantes, os polímeros semicristalinos podem ter o conteúdo e a morfologia da fase cristalina modificados.
- ◆ A fase cristalina influi fortemente nas propriedades do polímero.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## Cinética da cristalização

- ◆ A uma determinada temperatura de cristalização isotérmica, existem dois fatores que influem na taxa de cristalização :
  1. A taxa de nucleação; e
  2. O crescimento destes núcleos até atingir dimensões macroscópicas.

O tratamento cinético da cristalização a partir do fundido é baseado no crescimento radial da borda do grão, em círculos crescentes numa projeção bidimensional do esferulito, onde o centro é o núcleo. O crescimento de cada esferulito a partir do fundido está limitado pelos esferulitos vizinhos, que nos estágios finais vão infringir um aos outros formatos irregulares.

Em temperaturas próximas à fusão a nucleação é incipiente, resultando no crescimento de poucos esferulitos grandes. Em temperaturas baixas, a nucleação é rápida e grande número de esferulitos pequenos são formados.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## A EQUAÇÃO DE AVRAMI

A equação estabelece a relação dos conteúdos em fase fundida e em fase cristalina como uma função do tempo:

$$\frac{w_t}{w_o} = e^{-kt^n}$$

$w_t$  – massa de fundido no tempo  $t$   
 $w_o$  – massa de fundido no tempo  $t = 0$

$k$  e  $n$  fornecem informações sobre o mecanismo de cristalização.  $K$  é uma constante de velocidade e  $n$  está associada à forma de cristalização. A equação foi derivada para esferas, discos e bastonetes, que representam formas de crescimento em três ( $n=3-4$ ), duas ( $n=2-3$ ) e uma dimensão(ões) ( $n=1-2$ ). A equação de Avrami é aplicável em baixos graus de cristalinidade, na prática o valor de  $n$  usualmente decresce com o transcorrer da cristalização.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## A EQUAÇÃO DE AVRAMI

A equação estabelece a relação dos conteúdos em fase fundida e em fase cristalina como uma função do tempo:

$$\frac{w_t}{w_o} = e^{-kt^n}$$

$w_t$  – massa de fundido no tempo  $t$   
 $w_o$  – massa de fundido no tempo  $t = 0$

Constante de Avrami para alguns polímeros

Polímero	Faixa de n
polietileno	2,6-4,0
poli(óxido de etileno)	2,0-4,0
polipropileno	2,8-4,1
it-poliestireno	2,0-4,0
poli(tereftalato de decametileno)	2,7-4,0

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hu

## TEORIA DA DEPRESSÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO

A depressão da temperatura de fusão de substâncias cristalinas em relação a  $T_f^o$  da substância no estado puro é dada pela equação geral:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln a$$

onde  $a$  representa a atividade do cristal em presença de impureza.

A equação correspondente para polímeros foi desenvolvida por Flory e colaboradores. Numa primeira aproximação, a depressão da temperatura de fusão depende da fração de impureza,  $X_B$ , sendo a fração molar cristalizável do polímero  $X_A$ , e  $\Delta H_f$  refere-se ao calor de fusão molar de mero cristalino.

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln X_A$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## TEORIA DA DEPRESSÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO

Para baixas concentrações de  $X_B$ ,

$$-\ln X_A = -\ln(1 - X_B) \cong X_B$$

Se  $X_B$  corresponde a meros (ou comonômeros incorporados) não cristalizáveis na cadeia,

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} = -\frac{R}{\Delta H_f} X_B$$

Como os meros terminais da cadeia não são cristalizáveis, por apresentar estrutura química diferenciada em relação ao resto da cadeia, pode-se determinar a influência da massa molar na temperatura de fusão do polímero. Se  $M_o$  é a massa molar do mero terminal, considerando duas terminações idênticas por cadeia, a fração molar de terminações de cadeia é dada por  $2M_o/M_n$ . A depressão da temperatura de fusão em função da massa molar é obtida como,

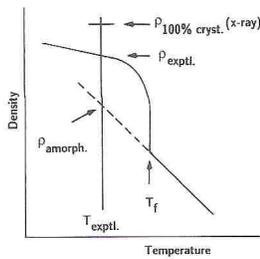
$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} = -\frac{R}{\Delta H_f} \frac{2M_o}{M_n}$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Determinação da cristalinidade

A partir da densidade



$$\% \text{Cristal} = \frac{\rho_{100\%}(\rho_{amostra} - \rho_{amorfo})}{\rho_{amostra}(\rho_{100\%} - \rho_{amorfo})} \times 100$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Determinação da cristalinidade

• A partir das curvas de difração de raio-X

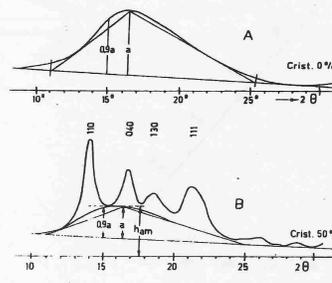
$$n\lambda = 2d \text{ seno } \theta$$

Onde  $n$  = ordem de reflexão;  $\lambda$  = comprimento de onda do raios-X;  $d$  = distância interplanar;  $\theta$  = ângulo de incidência.

$$X_c = \frac{1}{1 + k \frac{O_{am}}{O_c}}$$

Considerando  $k=1$ , tem-se:

$$\% \text{Cristal} = [1 - \frac{O_{am}}{O_{am}}] \times 100$$

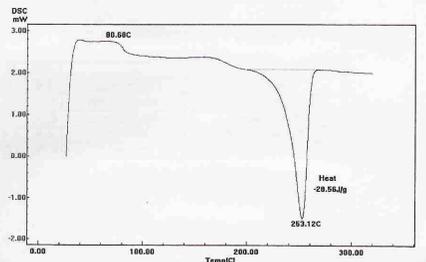


PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Determinação da cristalinidade

• A partir do calor de fusão



$$\% \text{Cristal} = \left[ \frac{\Delta H_{am}}{\Delta H_{100\% \text{ cristal}}} \right] \times 100$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## FATORES ESTRUTURAIS QUE INFLUEM NA CRISTALIZAÇÃO E TEMPERATURA DE FUSÃO DO POLÍMERO

- ♦ (1) Simetria,
- ♦ (2) Força das ligações intermoleculares,
- ♦ (3) Tacticidade,
- ♦ (4) Arquitetura: linearidade da cadeia, isomeria, regioseletividade
- ♦ (5) Massa molar

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## SIMETRIA

- ◆ Polietileno e poli(tetrafluoretileno) são exemplos de cadeias com alta simetria, cujas unidades constitutivas em fusão comportam-se como bastonetes cilíndricos.
- ◆ Além de C-C, ligações tipo -O-, -COO- e -CONH-, por serem relativamente compactos são capazes de adequar-se a conformação zig-zag estendida na rede cristalina.
- ◆ As ligações cis, em oposição às trans, dificultam o empacotamento regular das cadeias. (cis-poli(1,3-butadieno)  $T_m=262$  K e trans-poli(1,3-butadieno)  $T_m=421$ K).
- ◆ A presença dos grupamentos o- e m- feníleno e anéis cíclicos, em oposição às substituições p-feníleno e cadeias lineares, dificultam a cristalização dos segmentos simétricos.
- ◆ A presença de grupos laterais volumosos prejudica o empacotamento das cadeias.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## FORÇAS INTERMOLECULARES

- O aumento da intensidade das forças intermoleculares contribui para a estabilidade das células cristalinas.
- ◆ As ligações tipo -NH- e -CONH-, por serem relativamente compactos e formar pontes de hidrogênio intra- e intermolecular aumentam a temperatura de fusão do polímero.
  - ◆ Os anéis aromáticos substituídos em posições *para* apresentam interações intra- e intermoleculares por empilhamento na direção perpendicular à cadeia e aumentam a temperatura de fusão do polímero.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## RAMIFICAÇÃO E RETICULAÇÃO

- ◆ O aumento do número de cadeias laterais reduz a simetria das cadeias e prejudica a formação da estrutura cristalina por dobramento de cadeias.
- ◆ O aumento do número de terminações de cadeia prejudica a formação da estrutura cristalina por dobramento de cadeias (polietileno de baixa densidade  $T_m=363$ K e polietileno de alta densidade  $T_m=403$  K).
- ◆ Os carbonos terciários são excluídos da rede cristalina.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## EFEITOS DAS INTERAÇÕES SECUNDARIAS NA TEMPERATURA DE FUSÃO

Entropia - variação do volume; variação do nº de conformações - barreira de energia pequena

Calor de fusão - interações presentes : forças de van der Waals, interações dipolares e pontes de hidrogênio

A temperatura de fusão de uma determinada cadeia polimérica pode ser considerada como resultante das contribuições entálpica e entrópica, de modo que a ocorrência de fusão com variação zero de energia livre fornece as seguintes equações de equilíbrio termodinâmico:

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m = \frac{H_0}{S_0} + \frac{\chi H_1}{S_1}$$

As contribuições entálpica e entrópica podem ser decompostas em dois fatores, um fator intrínseco ( $H_0$  e  $S_0$ ) e um fator que representa a somatória de contribuição de cada unidade repetitiva que a compõe.

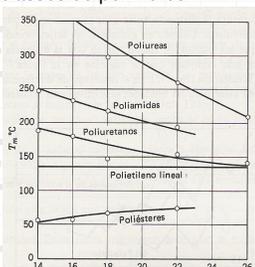
PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## INTERAÇÕES SECUNDÁRIAS NA TEMPERATURA DE FUSÃO

Em cadeias muito longas  $x$  torna-se muito elevado e a somatória das contribuições individuais dos meros torna-se a contribuição principal, quando  $x \rightarrow \infty \therefore T_m \rightarrow H_1/S_1$

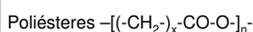
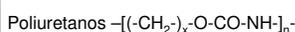
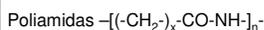
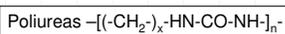
Este efeito pode ser observado em séries homólogas de diferentes classes de polímeros.



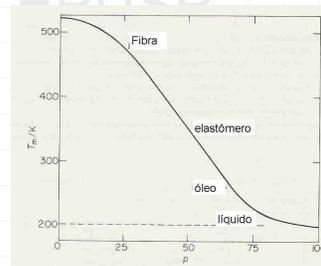
Número de carbonos da unidade repetitiva (x)

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai



## INFLUÊNCIA DAS PONTES DE HIDROGÊNIO



Poliâmidas usualmente apresentam massa molar na faixa de 20.000 a 30.000 g/mol. Embora a massa molar seja relativamente pequena, as poliâmidas são muito resistentes mecanicamente e esta característica pode ser atribuída a sua estrutura cristalina estável, onde estão presentes pontes de hidrogênio.

Com a substituição do hidrogênio dos grupos amina da poliâmida 6,6, observa-se uma redução drástica da sua  $T_m$  acompanhada de mudanças no seu estado físico, em função da porcentagem  $p$  dos grupos amida.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## INFLUÊNCIA DO GRUPO FENILENO E PONTES DE HIDROGÊNIO

MERO	$T_m$ °C
$-(CH_2)_2OCO(CH_2)_6CO-$	45
$-(CH_2)_2OCO \text{ (benzene ring) } CO-$	265
$-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_6CO-$	235
$-NH(CH_2)_6NHCO \text{ (benzene ring) } CO-$	350*
$-(CH_2)_2OCO(CH_2)_6CO-$	75†
$-OCH_2 \text{ (benzene ring) } CH_2OCOCH_2 \text{ (benzene ring) } CH_2CO-$	146
$-CH_2CH_2-$	135
$-CH_2 \text{ (benzene ring) } CH_2-$	380

\* Se descompone  
† Estimado

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## FLEXIBILIDADE E RIGIDEZ

Grupos flexibilizantes	Grupos que aumentam a rigidez	
	volumosos	inter. polares e pte. H
-CH <sub>2</sub> - -CO-O- -O-	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-SO <sub>2</sub> - -CO-NH-

Polímero	un. Repetitiva	$T_m$ (K)					
		m	2	3	4	5	6
polietileno	$-(CH_2)_m-$	400	-	-	-	-	-
poliéster	$-(CH_2)_mCOO-$	395	335	329	335	325	
poli-carbonato	$-(CH_2)_m-OCOO-$	312	320	330	318	320	
poliéter	$-(CH_2)_mCH_2-O-$	308	333	-	-	-	
poliamida	$-(CH_2)_m-CONH-$	598	538	532	496	506	
polisulfona	$-(CH_2)_mCH_2SO_2-$	573	544	516	493	-	

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## EFEITO DA COPOLIMERIZAÇÃO

- ◆ Copolímero estatístico - distribuição ao acaso das unidades repetitivas
  - cocrystalização (raro) ou distúrbio mútuo das redes cristalinas e formação ind. da sua própria rede cristalina
- ◆ Copolímero em bloco ou enxertado (ou grafitizado) - segmento(s) da mesma espécie de unidade repetitiva ligado a segmento(s) de outra espécie de unidade repetitiva
  - cocrystalização (raro) ou formação individual da sua própria rede cristalina em função do tamanho do segmento

PMT 5862

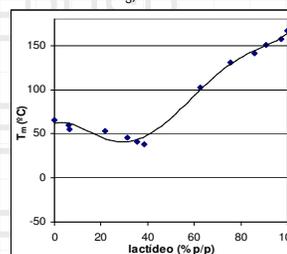
Profª Drª Wang Shu Hui

## COPOLIÉSTERES ALEATÓRIOS poli[(l,l-lactídeo)-stat-ε-caprolactona]

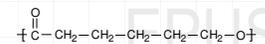


Poli(l,l-lactídeo)

(pseudoortorrômbica com cadeia em alfa-hélice 10<sub>3</sub>)

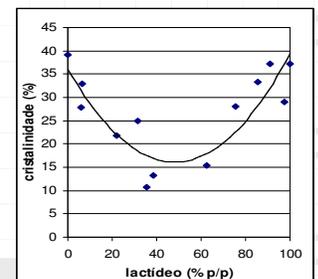


PMT 5862



Poli(ε-caprolactona)

(ortorrômbica com cadeia em zig-zag)



Profª Drª Wang Shu Hui