

**Disciplina SMM-0194 – Engenharia e Ciência dos Materiais II**

## **Prática nº 2 – Cristalização de Polímeros**

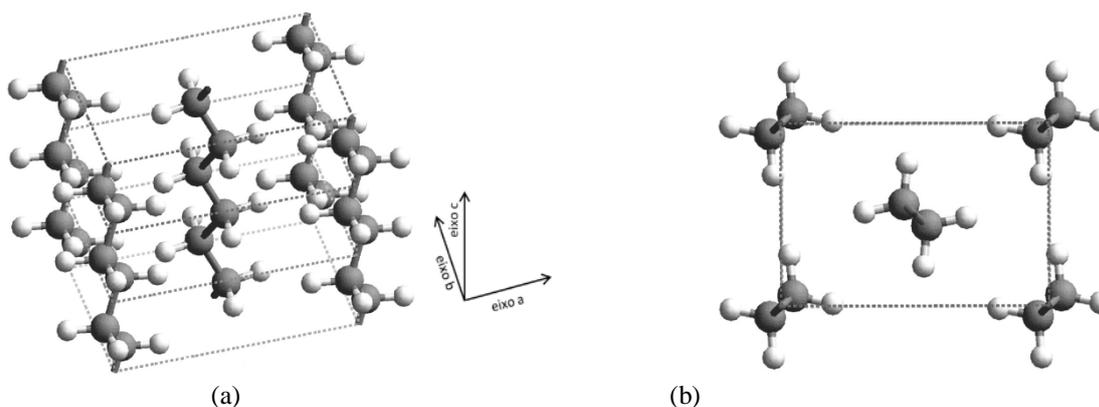
**Objetivo:** O objetivo desta prática é estudar a cristalização de materiais poliméricos a partir do estado fundido e, analisar a influência das condições de resfriamento na morfologia das estruturas formadas.

### **Fundamentos Teóricos: Cristalização de Polímeros**

A estrutura dos polímeros no estado sólido depende do modo como as cadeias moleculares estão empacotadas. O empacotamento das cadeias pode ser desordenado e, portanto amorfo ou ordenado onde se observa ordem de longo alcance formando uma fase cristalina.

A cristalinidade em polímeros se dá pelo alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente. Devido à alta massa molar dos polímeros somente uma parte (segmento) destas macromoléculas adota a conformação ordenada, responsável pela sua cristalinidade. Portanto, os materiais poliméricos cristalinos são, na maioria das vezes, parcialmente cristalinos ou semicristalinos. Por outro lado polímeros com estrutura irregular ou atáticos são predominantemente amorfos.

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a disposição espacial dos segmentos moleculares que preenchem o elemento fundamental da estrutura cristalina: a célula unitária. Para ilustrar esse conceito, o polietileno (PE) será tomado como exemplo. A célula unitária do PE é mostrada na figura 1.

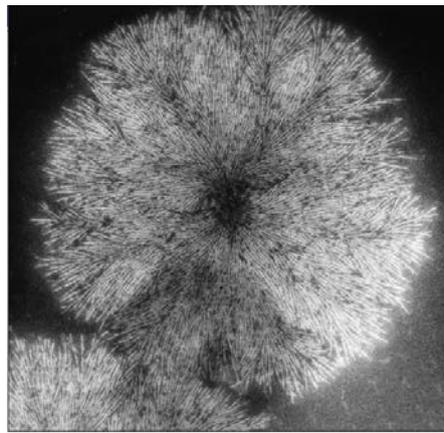


**Figura 1.** – Vistas lateral (a) e de cima (b) da célula unitária ortorrômbica do PE. Adaptado de S. Serra, S. Iarlori, E. Tossatti, S. Scandolo, M.C Righi & G.E. Santoro – “*Self-trapping VS. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: polyethylene*”. Chemical Physics Letters, 360, 5-6, 487-493 (2002).

A célula unitária do PE é ortorrômbica, cujas constantes de célula a 30°C são:  $a=7,41\text{Å}$ ,  $b = 4,94\text{Å}$ ,  $c = 2,55\text{Å}$ , sendo os ângulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

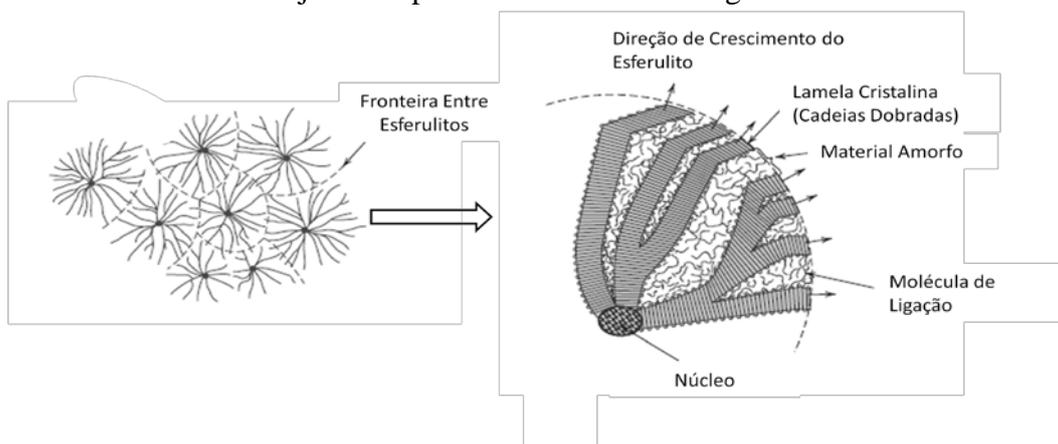
### **Cristalização de Polímeros a partir do estado fundido.**

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os **esferulitos**. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo tão importantes quanto as estruturas de grãos em materiais policristalinos, pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material. O **esferulito** é um agregado de cristalitos de aparência fibrosa (“*ribbon-like*”) contendo cadeias dobradas em seu interior. Estes cristalitos, também chamados de lamelas, têm aproximadamente 10 nm de espessura e, crescem a partir de um centro, chamado de núcleo. A **Figura 2** apresenta a micrografia de um esferulito de borracha natural, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nesta figura, as lamelas cristalinas aparecem como finas linhas brancas.



**Figura 2.** – Micrografia de um esferulito de borracha natural.

A estrutura detalhada de um esferulito é ilustrada esquematicamente na figura 3. Como pode ser observado, o material amorfo separa as lamelas cristalinas constituídas por cadeias dobradas. Algumas moléculas de ligação (moléculas de ligação) que conectam duas lamelas adjacentes passam através destas regiões amorfas.



**Figura 3.** Representação esquemática do esferulito.

O crescimento de um esferulito é interrompido quando ele encontra a superfície em crescimento de outro esferulito. Deste encontro origina-se o aspecto planar das fronteiras entre esferulitos, como mostrado na **Figura 4**. Além do aspecto planar das fronteiras entre esferulitos, a micrografia do polietileno obtida através de um microscópio óptico com luz polarizada e (Figura 4) apresenta ainda um padrão característico de cruz de Malta dentro de cada esferulito. Este padrão é resultado da natureza birrefringente dos esferulitos.

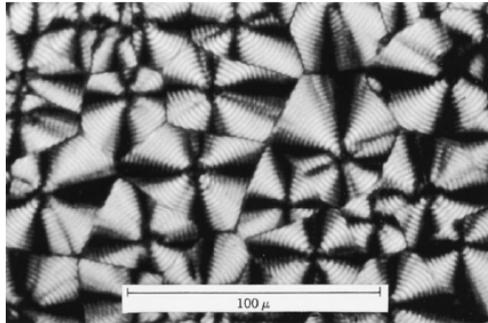


Figura 4 – Micrografia dos esferulitos do PE mostrando a cruz de Malta.

### Cinética de Cristalização

A cristalização é um fenômeno termodinâmico. O que força a cristalização ocorrer em um fundido é o abaixamento da energia livre associada com a transformação. Entretanto, esta transformação não ocorre imediatamente em todo o material. Primeiramente, núcleos da nova fase aparecem, provavelmente com o tamanho de poucas centenas de átomos. Depois estes núcleos crescem até que a transformação atinja um máximo. Assim a velocidade de qualquer transformação vai ser determinada pela velocidade de nucleação e pela velocidade de crescimento da estrutura cristalina.

Assumindo que os núcleos sejam esféricos, a velocidade de nucleação ( $\dot{N}$ ) tem uma variação com a temperatura dada por:

$$\dot{N} = A \exp\left[-\frac{\Delta f^* + \Delta f_D}{kT}\right] \quad (1)$$

onde:

$\Delta f^*$  é a energia de ativação para a nucleação;

$\Delta f_D$  é a energia de ativação para a difusão;

$k$  é a constante de Boltzmann;

$T$  é a temperatura (em K) e

$A$  é uma constante.

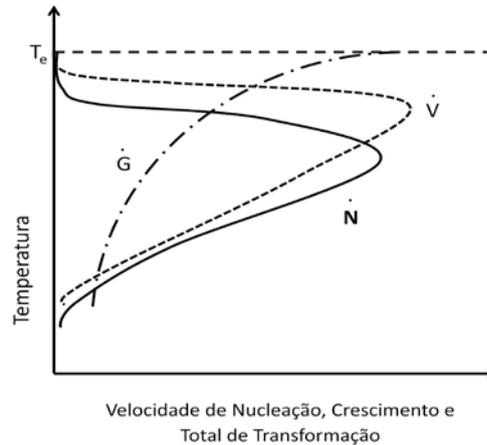
Pode ser mostrado também que  $\Delta f^*$  varia inversamente com o quadrado da temperatura ( $\Delta T = T_e - T$ , onde  $T_e$  é a temperatura de transformação e  $T$  é a temperatura medida experimentalmente).

A velocidade de crescimento do esferulito ( $\dot{G}$ ), por outro lado varia com a temperatura conforme a seguinte relação:

$$\dot{G} = B \exp\left(-\frac{\Delta f_D}{kT}\right) \quad (2)$$

Onde:  $B$  é uma constante.

As equações (1) e (2) predizem as variações com a temperatura de  $\dot{N}$  e  $\dot{G}$  como mostrado na **Figura 5**. De acordo com esta figura a velocidade de crescimento ( $\dot{G}$ ) é alta próxima à temperatura de transformação  $T_e$ , enquanto a velocidade de nucleação atinge um valor máximo à temperatura muito abaixo de  $T_e$ . A velocidade total de transformação, que é o produto de  $\dot{N}$  e  $\dot{G}$ , pode ser representada pela curva designada  $\dot{V}$  na figura 5.



**Figura 5.** Variação esquemática das velocidades de nucleação ( $\dot{N}$ ), crescimento ( $\dot{G}$ ) e total de transformação ( $\dot{V}$ ).

### **Bibliografia**

1. E.C. Subbarao, D. Chakravorty, M.F. Merriam, V. Raghavan & L.K. Singhal – “*Experiências de Ciências dos Materiais*”, Tradução: José Roberto Gonçalves da Silva, Ed. Edgard Blücher, 1973, 236 p.
2. S.V. Canevarolo – “*Ciência dos Polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros*”, Artlibler, 2006, 277 p.
3. W.D. Callister – “*Ciência e Engenharia de Materiais – uma Introdução*”, LTC, 2008, 724 p.
4. F.W. Billmeyer – “*Textbook of Polymer Science*”, John Wiley & Sons, 1984, 578 p.
5. S. Serra, S. Iarlori, E. Tossatti, S. Scandolo, M.C Righi & G.E. Santoro – “*Self-trapping VS. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: polyethylene*”. Chemical Physics Letters, 360, 5-6, 487-493 (2002).

# ROTEIRO DA PRÁTICA

## Materiais e Métodos

### Materiais

- Polietileno glicol de massa molar 1500 g/mol e temperatura de fusão ( $T_m$ ) de 53°C.
- Três pares de lâminas para microscopia;
- Placa de aquecimento;
- Pinças ou luvas.

### Procedimento Experimental

Colocar aproximadamente 0,5 g de polietileno glicol (pedaços de um único floco já são suficientes) sobre uma lâmina de microscópio. Coloque-a sobre a placa de aquecimento a uma temperatura acima da  $T_m$  do polietileno glicol utilizado neste experimento. Após a fusão do polímero, coloque uma segunda lâmina de microscópio sobre o material fundido e pressione-a com auxílio de luvas ou pinças, obtendo assim uma fina camada de polímero fundido entre elas (sanduíche).

Com o auxílio da pinça ou luva retire o conjunto formando e coloque dentro da geladeira ou sobre uma barra metálica (p. ex. alumínio) gelada. Repita o procedimento acima, colocando outro conjunto de lâminas de microscópio e polímero para resfriar sobre a bancada. Um terceiro conjunto deve ser deixado para resfriar sobre a placa de aquecimento o mais lentamente possível. Desse modo, três conjuntos serão obtidos, um com resfriamento rápido, outro lento e um intermediário.

Observe o processo de cristalização e o resultado em cada caso. A observação pode ser feita a olho nu ou com uma lente de aumento. Pode ser empregado também um filme ou óculos polarizador para permitir uma melhor visualização do resultado. Avalie o número de esferulitos formados e sua forma e dimensão aproximada. Faça um esboço dos esferulitos obtidos nas diferentes condições de resfriamento a mão. Correlacione as morfologias observadas com as curvas de velocidade de nucleação ( $\dot{N}$ ), de crescimento ( $\dot{G}$ ) mostradas na fig. 5.

### Questões

- 1) Qual a estrutura química do polietileno glicol.
- 2) Determine o número médio de unidades de repetição (grau de polimerização) assumindo que a massa molar média numérica do material fornecido é 1500 g/mol.

**Anotações:** \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_