

Capítulo 11

O estado cristalino e estruturas
parcialmente ordenadas

Conteúdo

11.1 Introdução

11.2 Mecanismo de Cristalização

11.3 Temperatura e Taxa de Crescimento

11.4 Fusão

11.5 Parâmetros Termodinâmicos

11.6 Arranjos Cristalinos do Polímeros

11.7 Morfologia e Cinética

11.8 Morfologia

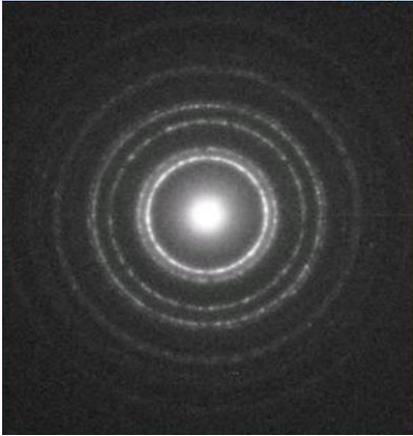
11.9 Cinética de Cristalização

11.10 Copolímeros em Bloco

11.1 Introdução

Difração de raios X (DRX)

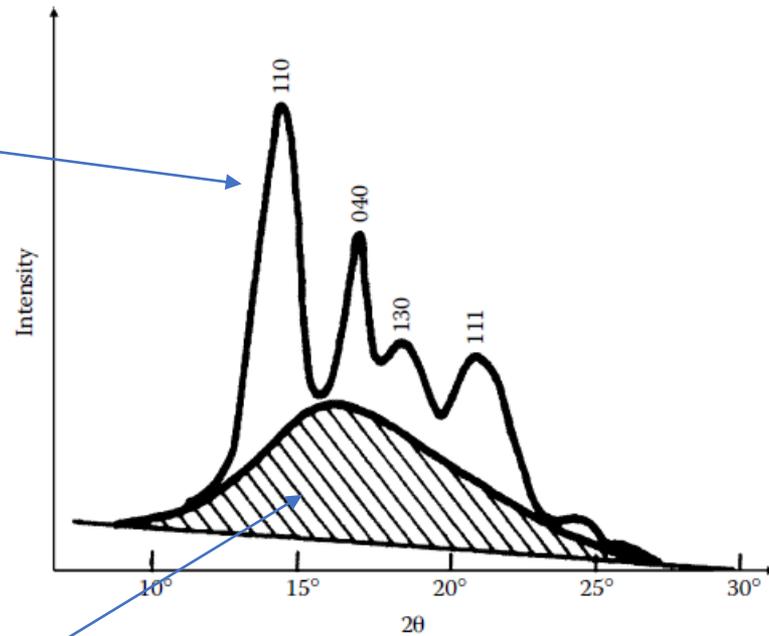
Polímero semicristalino



Polímero amorfo



Difratograma



SAXS e SANS

A presença de estrutura cristalina a longo alcance na estrutura dos polímeros influencia todas as propriedades desses materiais.

11.2 Mecanismo de Cristalização

A orientação de uma cadeia em relação as outras em um polímero é essencialmente uma interação entre entropia e energia interna do sistema:

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

Na cristalização:

$$(U + pV) = \Delta H \quad \xrightarrow{S \downarrow \text{ e } \Delta H \downarrow} \quad \text{Baixo valor de } G$$

Além disso, a existência de forças intermoleculares diminuirão ainda mais o parâmetro de energia na energia livre de Gibbs;

Da Cristalização a partir do fundido espera-se cadeias do tipo:

(1) Simétricas e (2) que possuam grupos polares

Sendo assim, Além dos fatores termodinâmicos, mobilidade e flexibilidade das cadeias governam a cristalização.

Fase tridimensional (ordenação a partir do fundido)

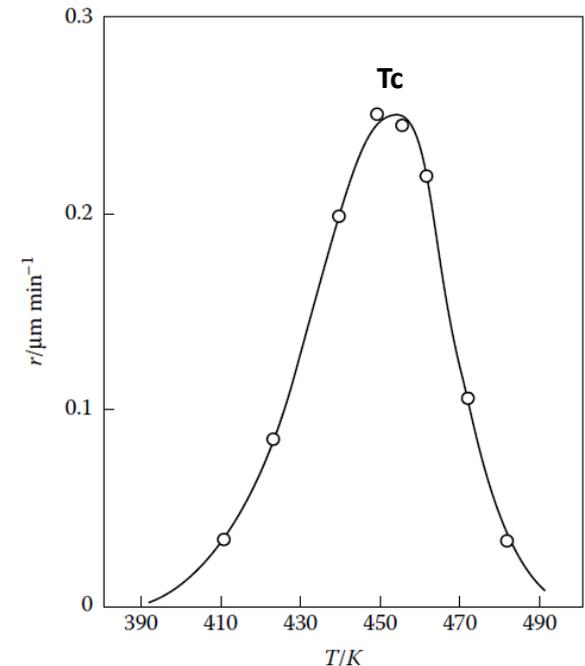
- Cristalização restrita entre T_g e T_m ;
- Estágio 1 (nucleação): Forças intermoleculares \rightarrow ordenação das cadeias \rightarrow Criação de núcleos;
- Estágio 2 (crescimento): Crescimento dos núcleos \rightarrow taxa de adição de cadeias \rightarrow regiões cristalinas (cristalitos).

11.3 Temperatura e Taxa de Crescimento

Faixa mensurável de cristalização : $T_m - 10K$ e $T_g + 30K$

Nesse faixa a nucleação e o crescimento passam por um Máximo;

Temperatura de cristalização (T_c) = valor intermediário dentro dessa faixa.



Radial growth rate r of spherulites of isotactic polystyrene as a function of the crystallization temperature.

11.4 Fusão

É um processo de equilíbrio caracterizado pela mudança acentuada de volume específico e pela temperatura de fusão bem definida;

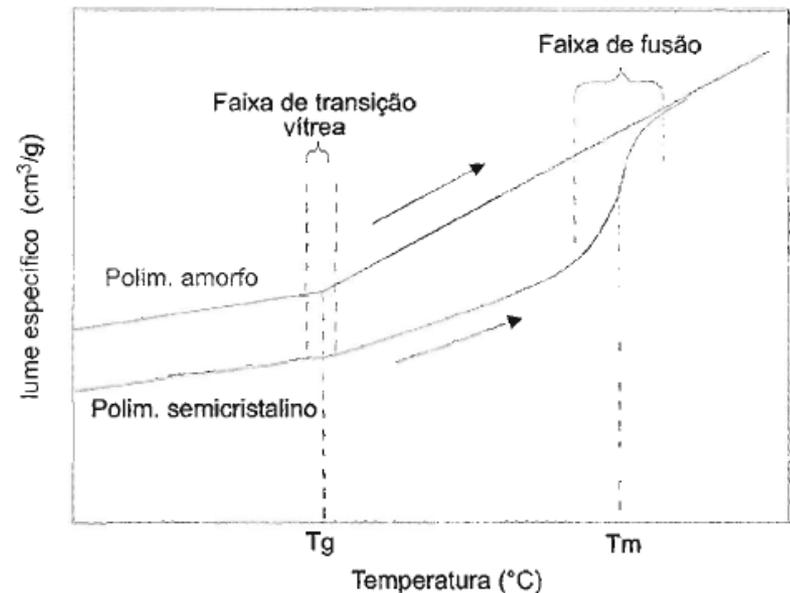
Os polímeros nunca são perfeitamente cristalinos, contêm regiões desordenadas e cristalitos de tamanhos variados;

A cristalização ocorre quando o polímero é um líquido viscoso;

A perfeição cristalina é afetada pela história térmica;

O resfriamento rápido impede o desenvolvimento de cristalinidade significativa;

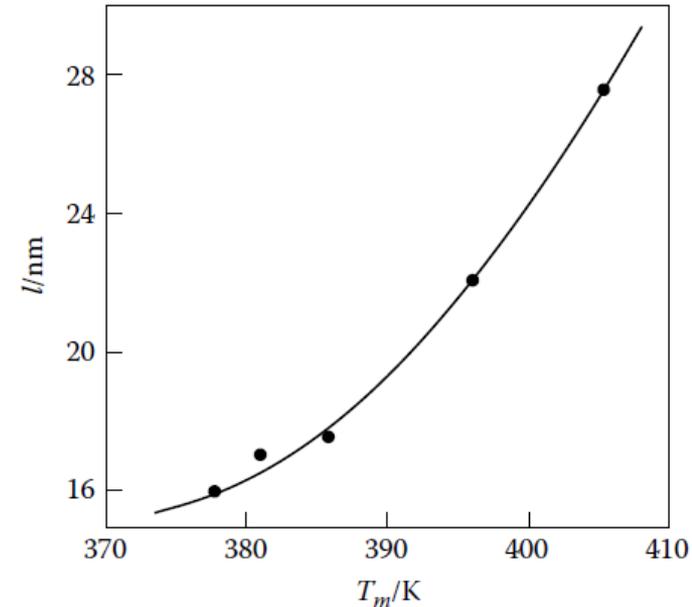
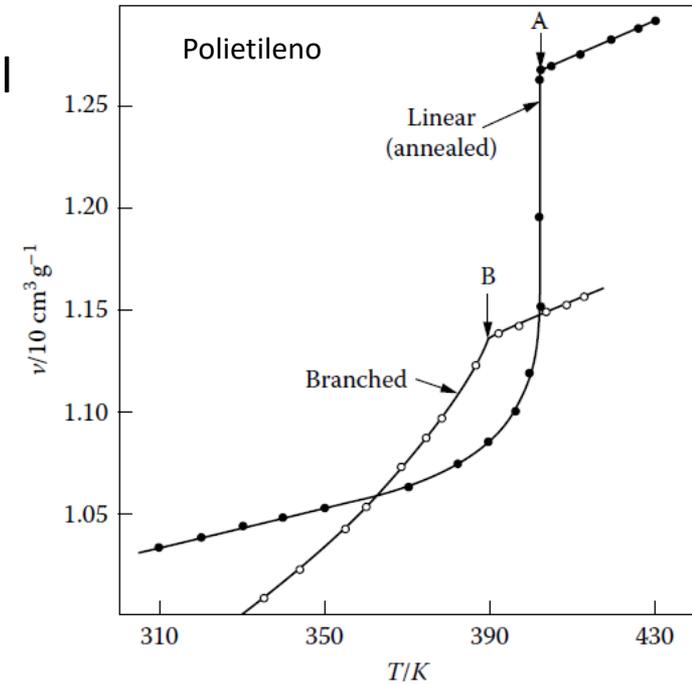
A fusão ocorre em uma faixa de temperatura.



Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem as transições Tg e Tm

Efeito do Tamanho do Cristalito na Fusão

- A faixa de fusão é função da temperatura de cristalização (T_c);
 - Em baixas T_c a densidade de nucleação é alta e pequenos cristalitos são formados;
 - Obtém-se amplas faixas de fusão;
 - Assim, o recozimento deve produzir amostras com alto grau de cristalinidade;
-
- Há maior contribuição de energia livre interfacial em cristalitos menores (maior área superficial);
 - Temperaturas de fusão são menores, geralmente fundem em 30K antes dos maiores.



11.5 Parâmetros Termodinâmicos

- Temperatura de fusão de equilíbrio do polímero totalmente cristalino (T_m°)

$$T_m^\circ = \Delta H_u / \Delta S_u$$

- A alteração da entalpia pode ser estimada pela equação de Flory:

$$(1/\phi_1)(1/T_m - 1/T_m^\circ) = (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)(1 - BV_1\phi_1/RT_m)$$

TABLE 11.1
Thermodynamic Parameters Derived from Melting

Polymer	T_m K	ΔH_u (J mol ⁻¹)	ΔS_u (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Basic Unit
Polyethylene	410	3,970	9.70	$-(\text{CH}_2)-$
Poly(tetrafluoroethylene)	645	2,860	4.76	$-(\text{CF}_2)-$
<i>cis</i> -1,4-Polyisoprene	301	4,400	14.60	} $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2)-$
<i>trans</i> -1,4-Polyisoprene	347	12,700	36.90	
Polypropylene	447	10,880	24.40	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})-$
Poly(decamethylene terephthalate)	411	46,000	114.00	$\left[(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]$

11.6 Arranjo Cristalino dos Polímeros

Requer que:

- (1) Um arranjo econômico compactado das cadeias seja alcançado em três dimensões;
- (2) Uma mudança favorável na energia interna seja obtida durante o processo.

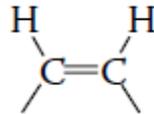
Fatores que afetam a cristalinidade e a T_m

Simetria:

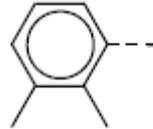
Moléculas lineares simétricas e cadeias complexas contendo grupos funcionais como –(O–), –(COO–) e –(CONH–) facilitam o empacotamento favorecendo a cristalinidade

Cadeias irregulares prejudicam o empacotamento

São exemplos:



Ligações
cis-duplas



Grupos *o*- e *m*-
fenileno



Anéis distorcidos
não planares com
orientação cis

Ligações intermoleculares:

A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias, como ligações de hidrogênio, favorecendo a estrutura cristalina e elevando a temperatura de fusão.

Exemplo de grupos polares: Cl, CN ou OH

Taticidade:

Polímeros estereoregulares, por apresentarem uma ordem na disposição do grupo lateral e, portanto, com uma regularidade, tendem a apresentar cristalinidade;

Polímeros atáticos são normalmente amorfos;

Exemplo: Poliestireno atático

Polímeros isotáticos tendem a formar hélices regulares que favorecem o alinhamento regular e a obtenção de polímeros semicristalinos;

Exemplo: Poliestireno isotático

Polímeros sindiotáticos formam planos de deslizamento que favorecem a cristalinidade

Ramificações:

Se a cadeia for substancialmente ramificada a eficiência do empacotamento se deteriora e o conteúdo cristalino é reduzido, reduzindo também a T_m .

Massa Molar:

O número de extremidades de cadeia aumenta com redução da massa molar, pois haverá maior volume livre e assim T_m diminui.

11.8 Morfologia

Cristalitos (Definição e característica):

São pequenas regiões cristalinas com ordem tridimensional;

São formados a partir do resfriamento do fundido com a difusão de moléculas em matrizes ordenadas compactadas;

Têm tamanhos médios de 1 a 100 nm;

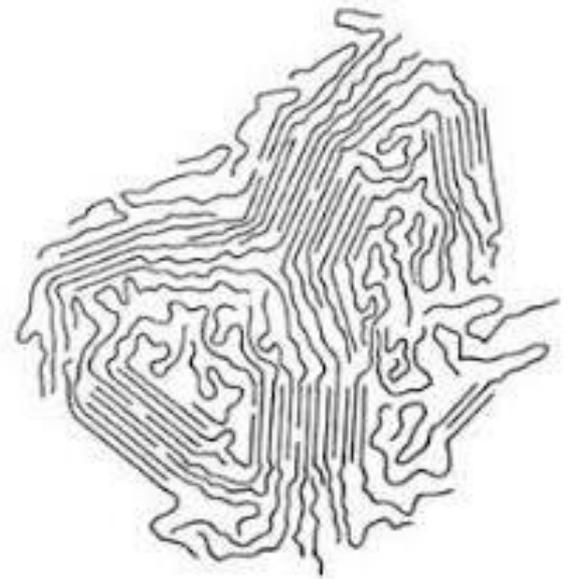
Devido seu tamanho, uma cadeia pode fazer parte de mais de um cristalito;

Modelo de miscela franjada

Nesse modelo existem duas fases: cristalitos e matriz amorfa;

Os cristalitos são considerados constituídos por segmentos moleculares de diferentes cadeias, alinhados paralelamente uns aos outros numa ordem tridimensional;

Uma mesma cadeia participa de vários cristalitos.



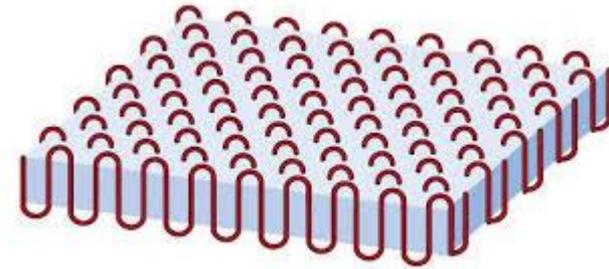
Modelo de cadeias dobradas, Lamelas ou cristal único

São cristais isolados obtidos a partir de soluções diluídas nas quais a quantidade de polímero é muito menor que 0,1%;

São compostos por finas lamelas de espessura entre 100 e 200 Å;

As cadeias dentro das lamelas são orientadas na direção normal à superfície;

As cadeias ficam dobradas sobre si mesmas dentro do cristal.

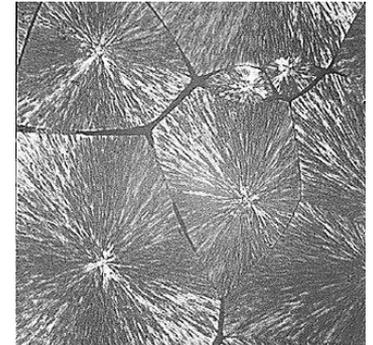


Hedritas

É uma estrutura cristalina poliédrica compostas de lamelas unidas ao longo de um plano comum e que possui simetria axial;

São obtidas a partir de soluções diluídas;

Pode ser considerada uma subdivisão dos esferulitos;



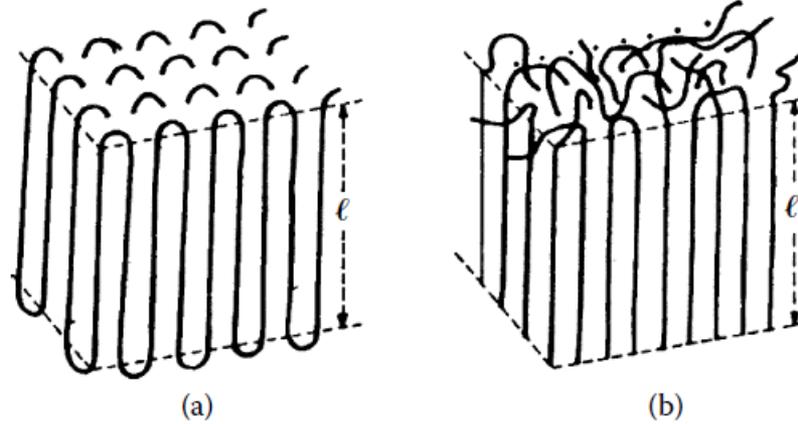
Cristalização a partir do fundido

Para polímeros semicristalinos cristalizados a partir de um fundido a forma como as cadeias entram e saem das lamelas diferem daqueles vistos em polímero obtidos por solução.

Dois modelos propostos:

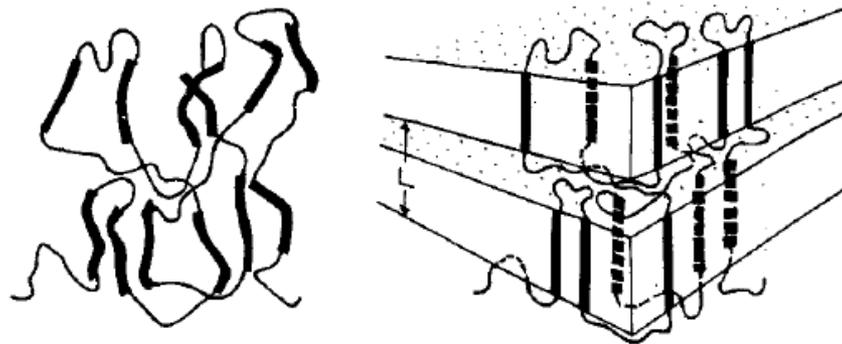
(a) A matriz dobra regularmente com reentradas adjacentes das cadeias, mas com alguma dobra solta e extremidades de cadeia emergente ou cílios que contribuem para uma superfície desordenada;

(b) O modelo de quadro de distribuição no qual há alguma dobra das cadeias, mas a reentrada agora é bastante aleatória.



As evidências apontam que polímeros cristalizados a partir do fundido apresentam a forma do modelo de quadro de distribuição enquanto que os obtidos a partir de soluções assemelham-se ao primeiro modelo.

Modelo de solidificação proposto por Fischer



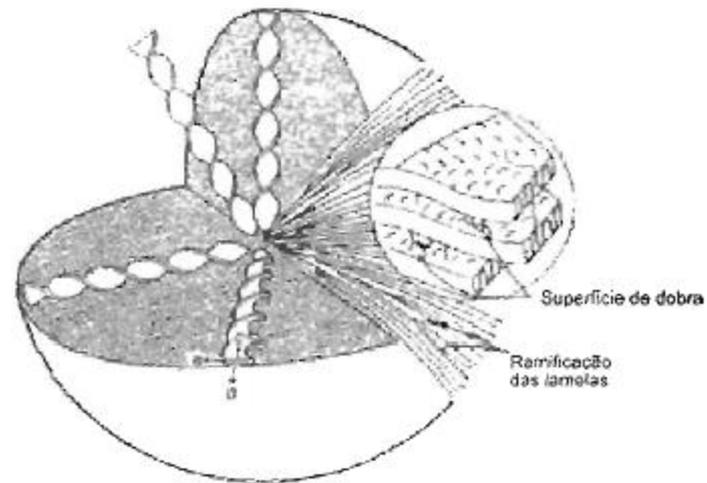
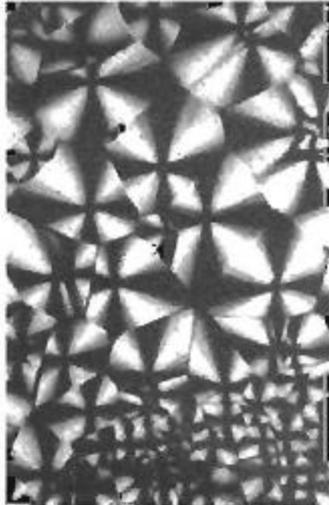
A cristalização ocorre pelo endireitamento de seções da bobina do polímero, seguido pelo alinhamento dessas sequências em arranjos regulares formando a estrutura lamelar com meandros de cadeias entre as lamelas formando regiões amorfas.

Esferulitos

São considerados como agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares intercalados por porções amorfas, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo.

Possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição;

Resultante da birrefringência do filme polimérico, a “Cruz de Malta” é característica dos esferulitos vistos através de dois polarizadores cruzados;



11.9 Cinética de Cristalização

Em escala industrial → Cristalização por gradiente de temperatura

Estudo da cinética → Cristalização isotérmica

Cristalização Isotérmica

Reduz-se a temperatura em muitos graus abaixo da temperatura de fusão do polímero (super-resfriamento);

Fatores que influenciam a taxa de cristalização:

(a) Nucleação: é a formação de centros de crescimento ordenado pelo alinhamento de cadeias a partir do fundido;

T_c próxima da T_m → nucleação esporádica → formação de esferulitos grandes;

Em temperaturas mais baixas que T_m → rápida nucleação → maior quantidade de esferulitos menores;

(b) Crescimento: pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões, e a taxa de crescimento radial é considerada linear em qualquer temperatura;

Após o resfriamento a densidade de fase cristalina é considerada uniforme mas diferente da do fundido.

Equação de Avrami

$$W_L/W_0 = \exp(-kt^n)$$

Essa equação trata da relação entre as densidades das fases cristalinas e fundidas com o tempo, fornecendo assim a taxa de cristalização geral;

n fornece informações sobre a forma geométrica do crescimento;

n é da mesma ordem do processo de taxa e o número de dimensões que a unidade morfológica possui.

Ex: para um disco bidimensional que possui um mecanismo esporádico (primeira ordem), $n = 2 + 1 = 3$.

TABLE 11.3
Relation between the Avrami Exponent and the Morphological Unit Formed for Sporadic Nucleation

Growth Unit	Nucleation	Avrami Exponent n
Fibril	Sporadic	2
Disk	Sporadic	3
Spherulite	Sporadic	4
Sheaf	Sporadic	6

Desvios dessa equação podem acontecer, exemplos:

Mais de um n dependendo da temperatura de cristalização;

Cristalização secundária alteram a forma dos cristalitos

11.10 Copolímeros em Bloco

Copolímeros em bloco → tendência de segregação de fase

Ligações covalentes → impede a separação de fase → nanoestruturas auto-organizadas entre os blocos com morfologias interessantes

Parâmetros essenciais para a separação de microfase de um copolímero binário AB:

Parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ);

Grau de polimerização (N);

Fração do monômero A (f_A)

Composição do copolímero

+

$\chi N \rightarrow$ Diferentes morfologias (inversamente prop. a T)

$\uparrow T = \uparrow S = AB$ (estado desordenado)

$\downarrow T = \uparrow \chi = AB$ auto-organizados (C, H, G e L)

C, H e L = estruturas clássicas

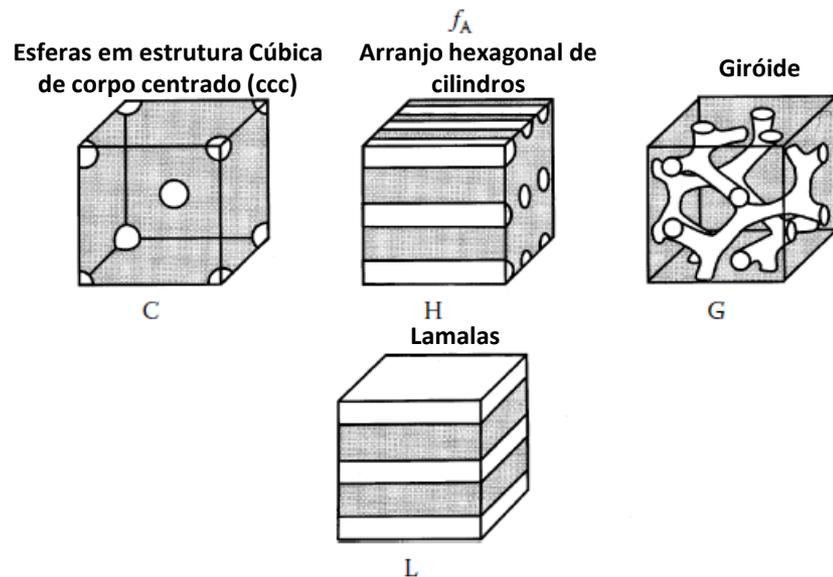
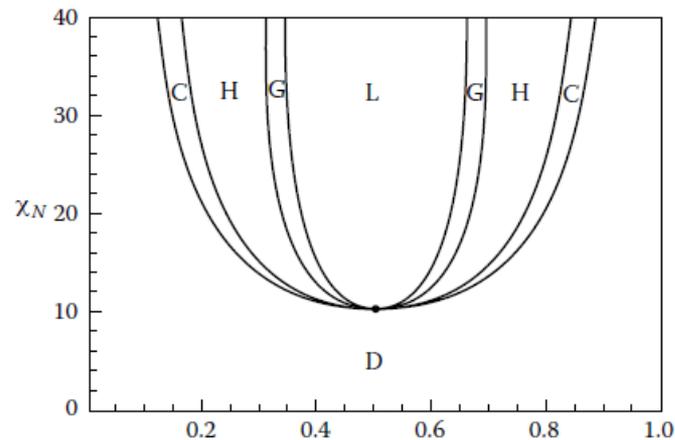
Tamanho das dimensões (Meier 1969)

$R = 1.33\alpha KM^{0.5}$ (Esferas)

$R = 1.0\alpha KM^{0.5}$ (Cilindros)

$R = 1.4\alpha KM^{0.5}$ (Lamelas)

K = Constante
 $\alpha = 1,0$ a $1,5$

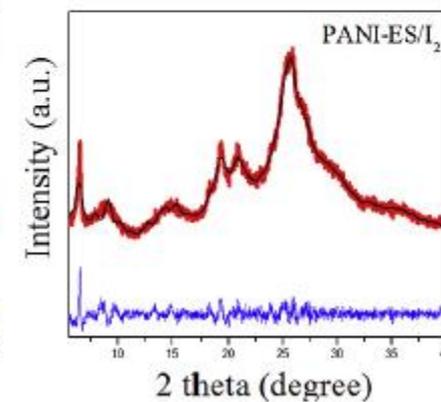
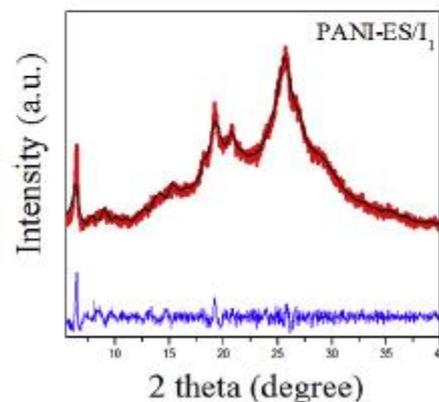
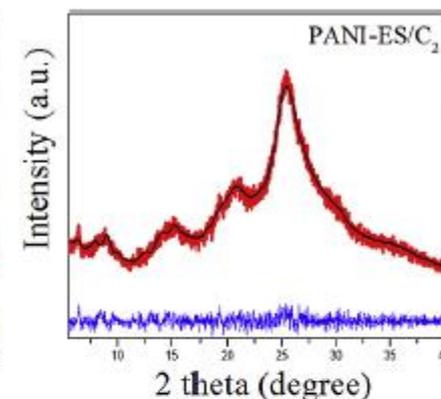
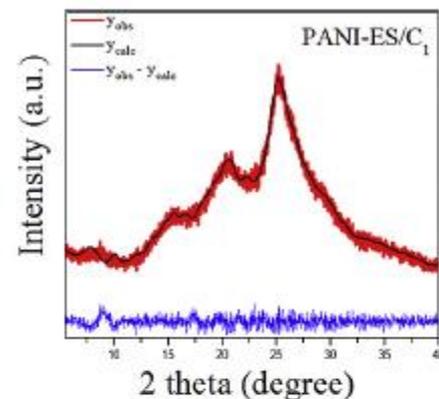
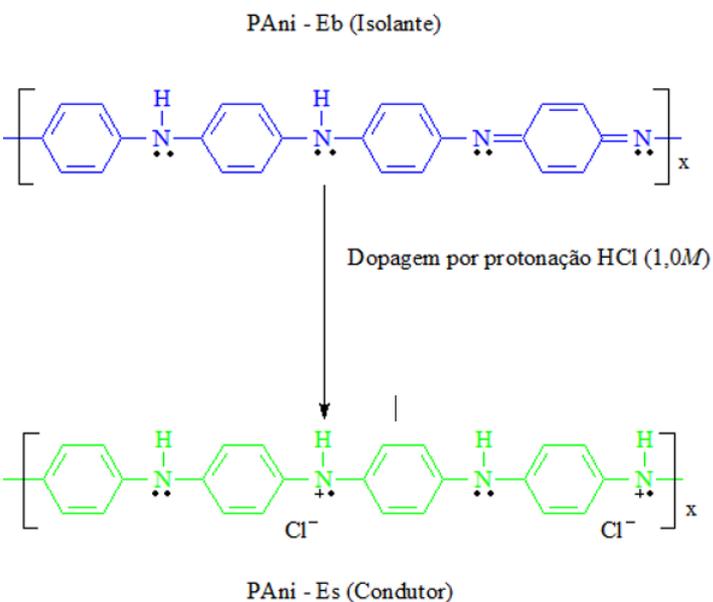


Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization

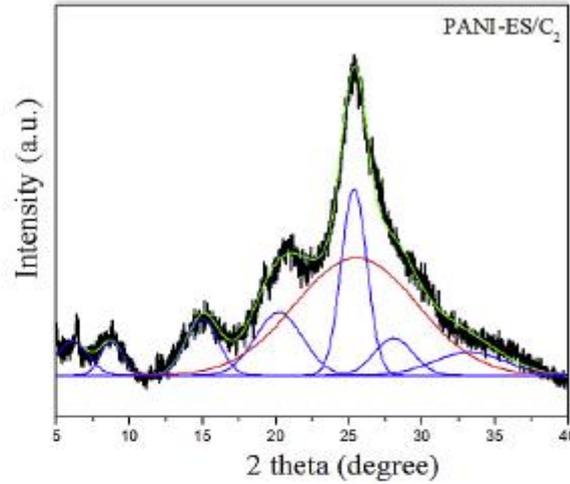
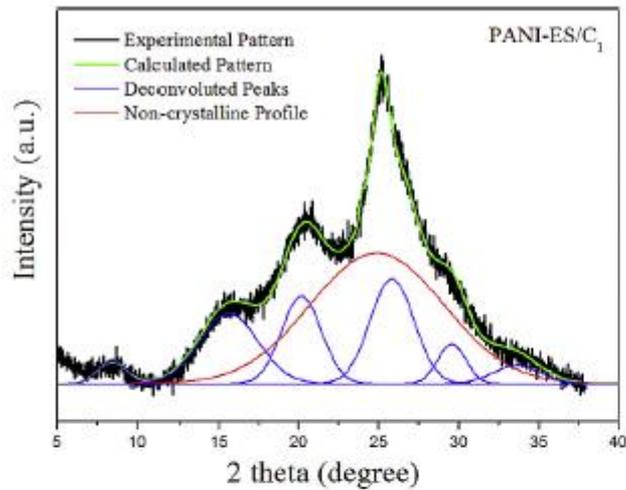


André A. Ferreira, Edgar A. Sanches*

Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL), Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, Manaus, AM, Brazil



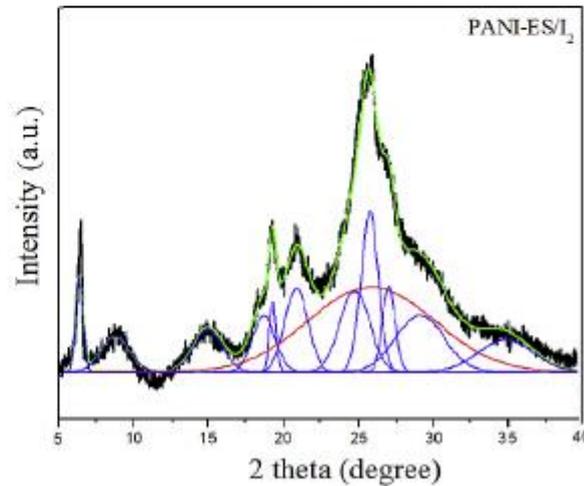
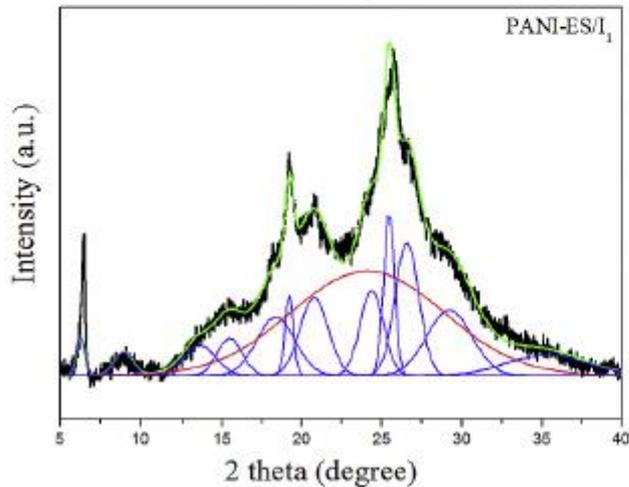
Percentual de cristalinidade e Condutividade



C = 49%
0,48x10⁻⁴ S/cm-1.

C = 50%
0,75x10⁻⁴ S/cm-1

C = 55%
0,9x10⁻⁴ S/cm-1



C = 63%
1,2 x10⁻⁴ S/cm-1.

Obrigado

e

Fim!