

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 do polímero.

Fundamentos Teóricos: Cristalização de Polímeros

A estrutura do estado sólido dos polímeros depende do modo como as cadeias moleculares estão empacotadas. O empacotamento das cadeias pode ser desordenado, formando uma fase amorfa; ou ordenado, onde certa regularidade é observada, definindo a fase cristalina.

A cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente. Devido à alta massa molar de suas moléculas somente uma parte (segmento) destas macromoléculas adota a conformação ordenada, responsável pela sua cristalinidade. Portanto, os materiais poliméricos cristalinos são, na verdade parcialmente cristalinos ou semicristalinos, uma vez que não existe na prática um polímero que seja 100% ordenado. Por outro lado alguns polímeros atáticos ou contendo irregularidades em sua estrutura são totalmente amorfos.

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica, ou seja, com a disposição espacial na qual os segmentos moleculares 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.

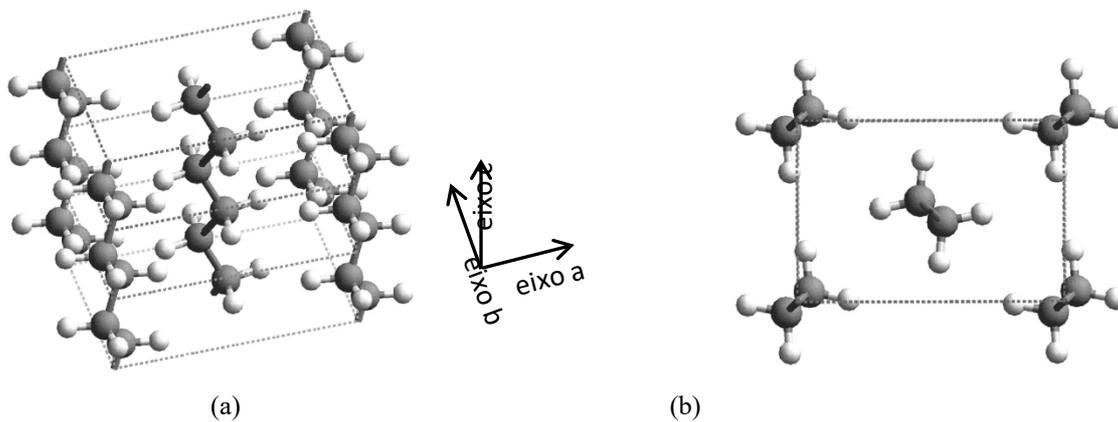


Figura 1 – Vistas lateral (a) e de cima (b) da célula unitária ortorrômbica do PE. Adaptado de S. Serra, S. Iarlori, E. Tossatti, S. Scandolo, M.C Righi & G.E. Santoro – “*Self-trapping VS. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: polyethylene*”. Chemical Physics Letters, 360, 5-6,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

A célula unitária do PE é ortorrômbica, cujas constantes de célula unitária a 30°C são dadas a seguir:

$$a=7,41\text{Å} \qquad b=4,94\text{Å} \qquad c=2,55\text{Å} \qquad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

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 mostra 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.

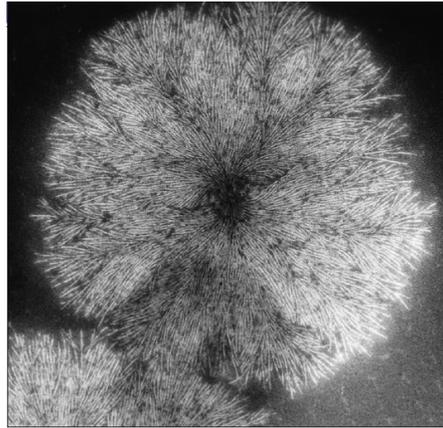


Figura 2 – Micrografia de um esferulito de borracha natural.

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 (tie molecules) que conectam duas lamelas adjacentes passam através destas regiões amorfas.

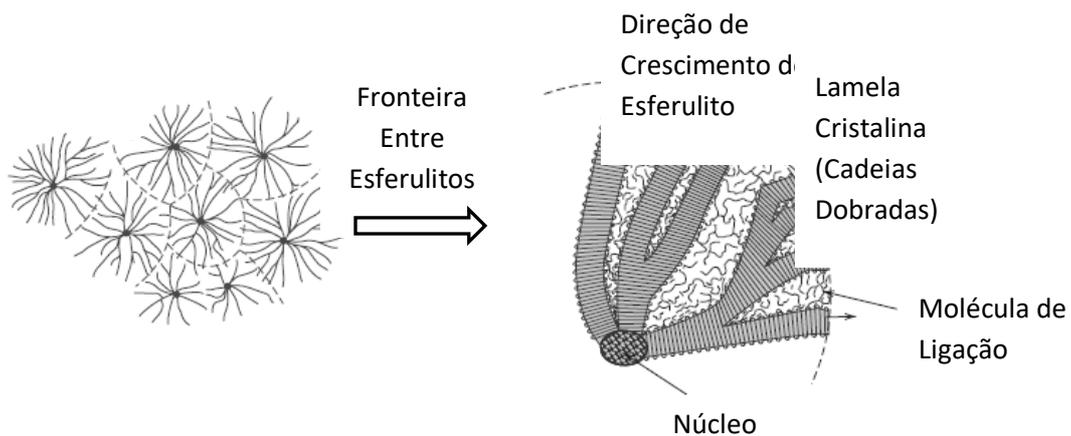


Figura 3 – Representação esquemática do esferulito.

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 de luz polarizada e, mostrada na fig. 4 apresenta ainda um padrão característico de Cruz de Malta dentro de cada esferulito. Este padrão é resultado da natureza birrefringente dos esferulitos.

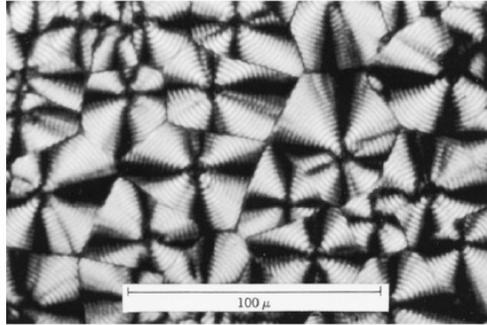


Figura 4 – Micrografia dos esferulitos do PE mostrando a cruz de Malta.

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:

Δf^* é a energia de ativação para a nucleação;

Δf_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 Δf^* 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 da medida). A velocidade de crescimento do esferulito (\dot{G}), por outro lado tem variação com a temperatura como segue:

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

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.

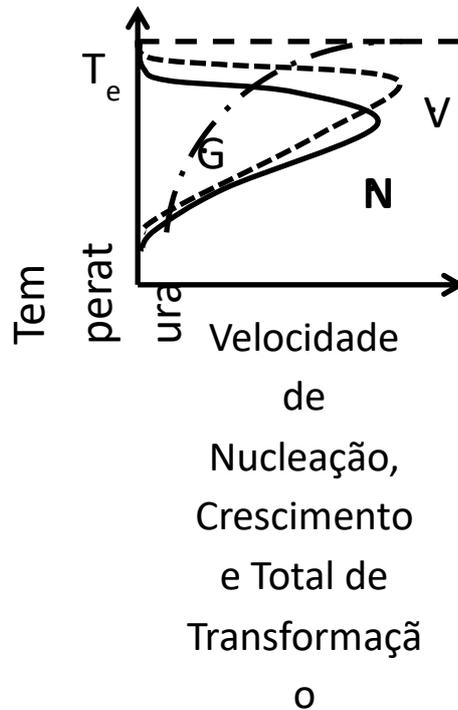


Figura 5 – Variação esquemática das velocidades de nucleação (\dot{N}), crescimento (\dot{G}) e total de transformação (\dot{V}).

Materiais e Métodos

- 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 poucas gramas 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.

Com o auxílio da pinça ou luva retire o conjunto formando por lâminas e polímero fundido e coloque dentro da geladeira.

Repita o procedimento acima, colocando um 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.

Faça um esboço dos esferulitos obtidos nas diferentes condições de resfriamento. Correlacione as morfologias observadas com as curvas de velocidade de nucleação (\dot{N}), de crescimento (\dot{G}) mostradas na fig. 5.

Questões

- 1) Desenhe a estrutura química do polietileno glicol.
- 2) Determine o número médio de unidades de repetição (ou grau de polimerização) assumindo que sua massa molar média é de 1500 g/mol.
- 3) Explique como seriam as morfologias obtidas se, ao invés do polietileno glicol, fosse utilizado neste experimento um poliestireno comercial.

Bibliografia

- 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.
- S.V. Canevarolo – “*Ciência dos Polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros*”, Artlibler, 2006, 277 p.
- W.D. Callister – “*Ciência e Engenharia de Materiais – uma Introdução*”, LTC, 2008, 724 p.
- F.W. Billmeyer – “*Textbook of Polymer Science*”, John Wiley & Sons, 1984, 578 p.
- 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).