

O Estado vítreo: A temperatura de transição vítrea

Cap. 12

AJF Carvalho

O estado Amorfo: Cadeia apresenta distribuição randômica, permitindo a movimentação molecular em temperaturas inferiores à temperatura de cristalização.

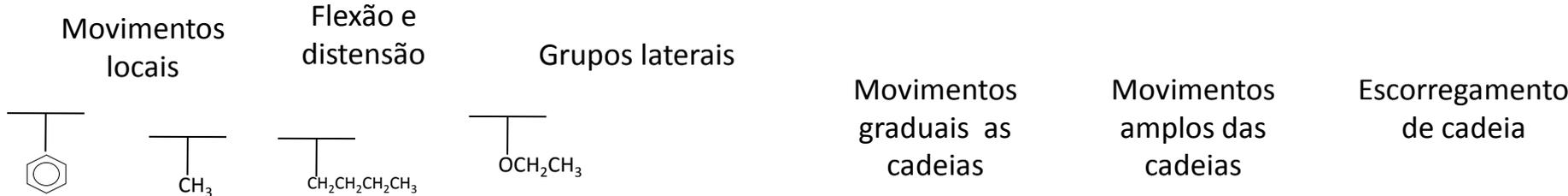
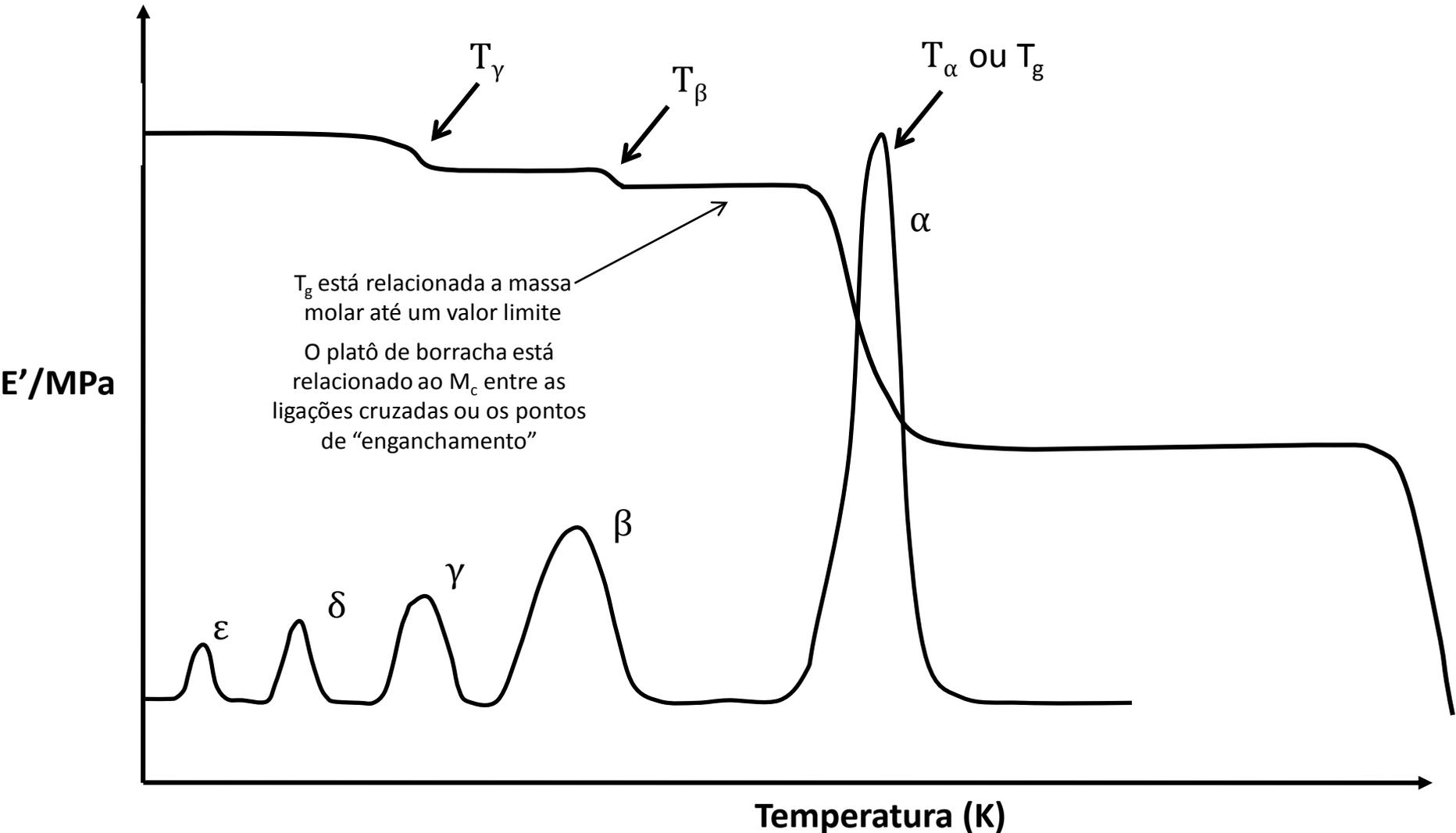
O estado vítreo: Rígido e frágil. Transparente pois as cadeias são distribuídas de forma randômica

O processo de relaxação no estado vítreo: Como mesmo no estado vítreo os polímeros apresentam alguma mobilidade de segmentos de cadeias eles são mais tenazes do que os vidros inorgânicos.

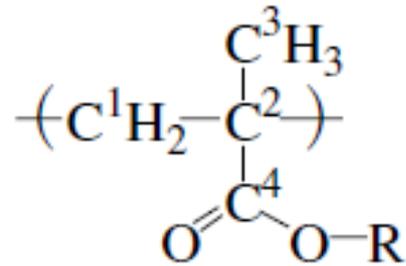
Em função disso existem picos secundários de relaxação que podem ser detectados por meio de ensaios dinâmicos-mecânicos ou de relaxação dielétrica.

Primário: $\alpha = T_g$

Secundários: β, γ, δ

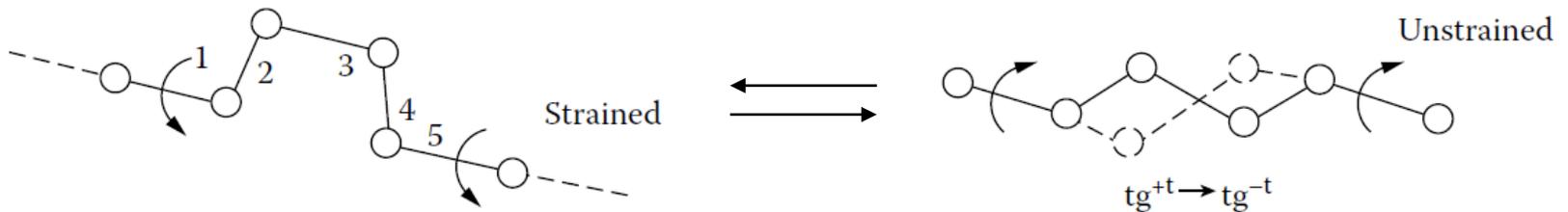


Movimentos de grupos no poli(alquil metacrilatos)



R = metil, etil e propil – amortecimento em 280K que situa-se abaixo da T_g devido a movimentos rotacionais do grupo oxicarboxílico no eixo da ligação C²-C⁴.

R = alquil superior ou cicloalquil – amortecimento ocorre em temperaturas inferiores a 280K. Com n = 3 – 11 pode correr uma relaxação a 180K relacionada com o movimento de virabrequim.



A energia dissipada nesse tipo de transição pode estar relacionada com a resistência ao impacto de certos materiais.

A temperatura de Transição vítrea

A mobilidade das cadeias poliméricas é muito superior acima da T_g do material.

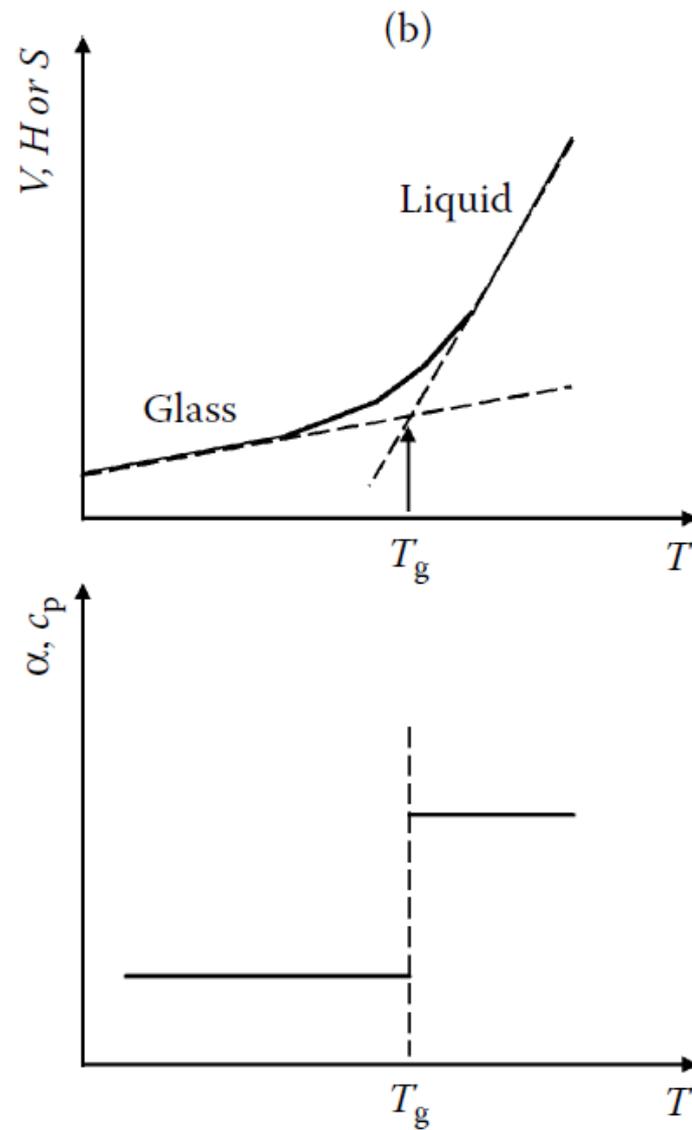
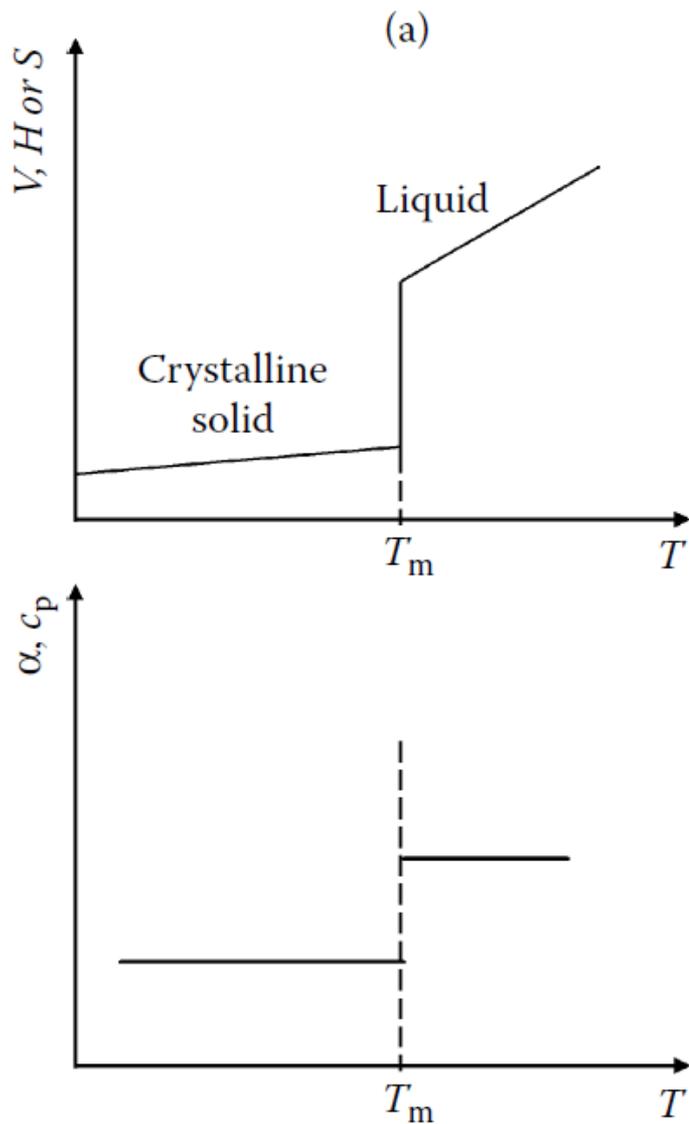
Os movimentos acima da T_g são muito mais rápidos do que no estado vítreo.

Abaixo da T_g o material se comporta como um líquido congelado onde não há ordem, o que pode ser confirmado por raio-x.

A transição do estado vítreo para o estado borrachoso é acompanhado por uma grande variação do volume específico do material, do seu módulo de elasticidade (~ 3 ordem de grandeza), capacidade calorífica, índice de refração, e outras propriedades físicas.

TABLE 12.1 Glass Transition Temperature of Common Polymers

Polymer	T_g (°C)
Natural rubber (polyisoprene)	-70
Nylon 6 (dry)	100
Nylon 66	50
Polycarbonate of bisphenol A	157
Polyethylene	-38 to -33
Polyethylene oxide	-70
Polyethylene terephthalate	67
Polymethyl methacrylate	105
Polypropylene	-15 to -3
Polystyrene	80-100
Polyvinyl chloride	70-100
Styrene-butadiene rubber	-64 to -59



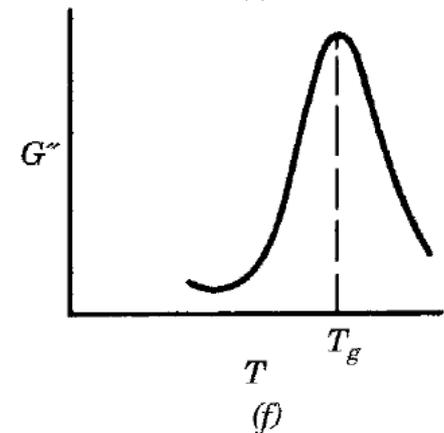
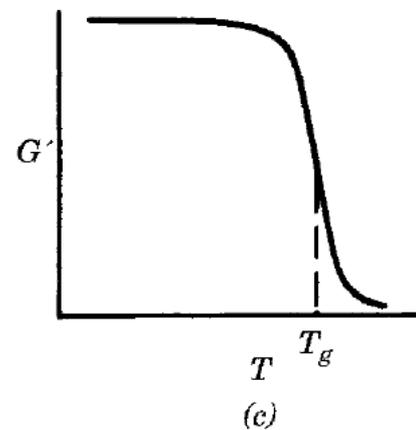
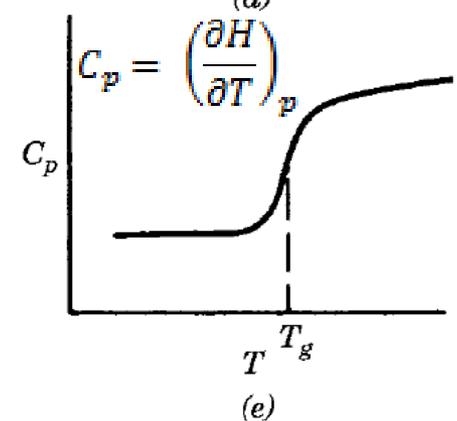
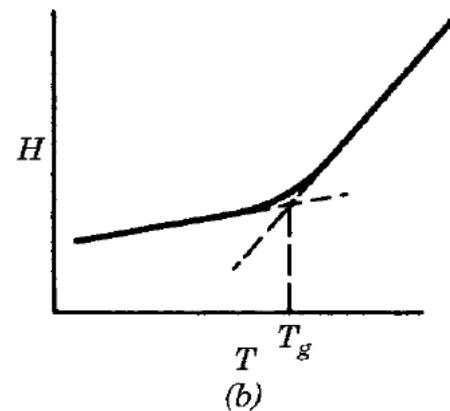
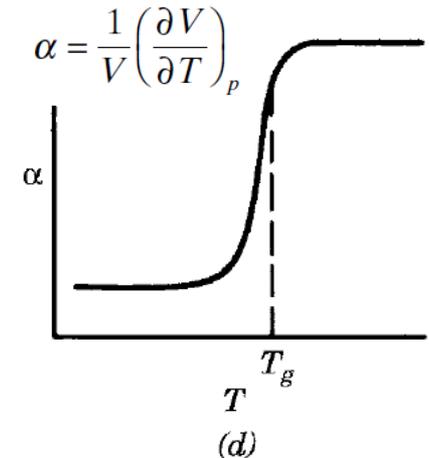
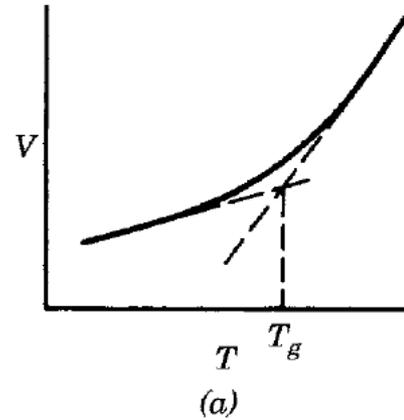
Representação esquemática das mudanças com a temperatura do volume (V), entalpia (H) e entropia (S), e a primeira derivada de V e H para uma transição de primeira ordem e de segunda ordem.

Curvas esquemáticas da variações de volume, V , entalpia, H e módulo de cisalhamento de armazenamento, G' em função da temperatura.

Também, coeficiente de expansão de volume e variação da capacidade térmica C_p , que são, respectivamente, as primeiras derivadas de V e H com relação à temperatura

E ainda o módulo de cisalhamento de perda, G'' (9).

Coeficiente de expansão volumétrico, onde V é o volume do material e T é dado em K^{-1} .



Determinação Experimental da T_g

Qualquer substância resfriada rapidamente a uma temperatura bem abaixo da T_m pode formar um vidro.

A transição vítrea não é uma transição de primeira ordem do ponto de vista termodinâmico, como a fusão, uma vez que não ocorre nenhuma descontinuidade quando a entropia ou volume do polímero é medido em função da temperatura. Se a primeira derivada da curva de propriedade-temperatura é medida, uma mudança é verificada em torno da T_g e por essa razão essa é uma transição de segunda ordem.

- Métodos estáticos - Equilíbrio
- Métodos dinâmicos – Realizados sob stress oscilatório (frequência).

Quando um **método dinâmico** é usado (em função da frequência) a T_g irá depender das condições experimentais e em geral a T_g irá aumentar de 5 a 7 K para cada acréscimo de dez (10) vez na frequência empregada na medida.

Esta dependência com o tempo é resultado do efeito de amortecimento.

Os **métodos estáticos** são realizados no equilíbrio e podem ser por meio da medida da dependência com a temperatura de uma propriedade intensiva como a densidade ou capacidade calorífica.

Determinação da Temperatura de Transição Vítreas

Propriedades extensivas – Volume/densidade

Variação do Volume Específico - Curvas V-T por meio do dilatômetro de mercúrio

Coluna de gradiente de densidade

Propriedades Térmicas

Variação do capacidade calorífica

DTA

DSC

Propriedades Dinâmico-mecânicas

Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura/frequência

DMTA

TMA

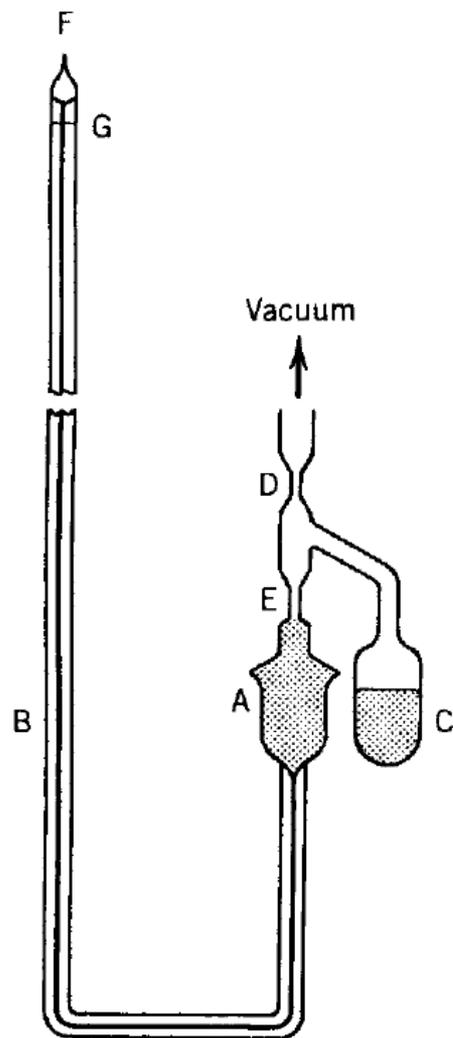
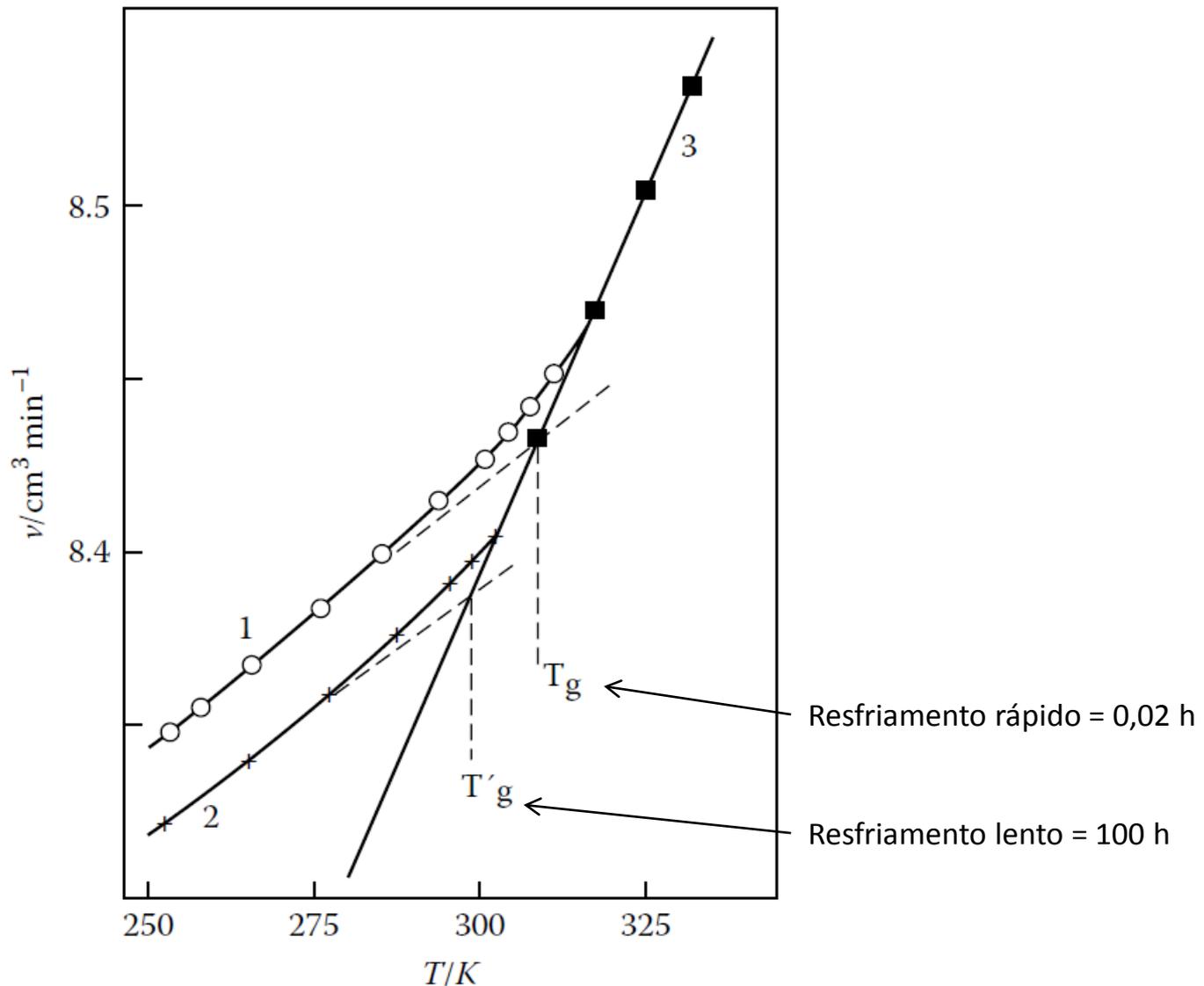


Figure 8.8 A mercury-based dilatometer (24). Bulb *A* contains the polymer (about 1 g), capillary *B* is for recording volume changes (Hg + polymer), *G* is a capillary for calibration, sealed at point *F*. After packing bulb *A*, the inlet is constricted at *E*, *C* contains weighed mercury to fill all dead space, and *D* is a second constriction.

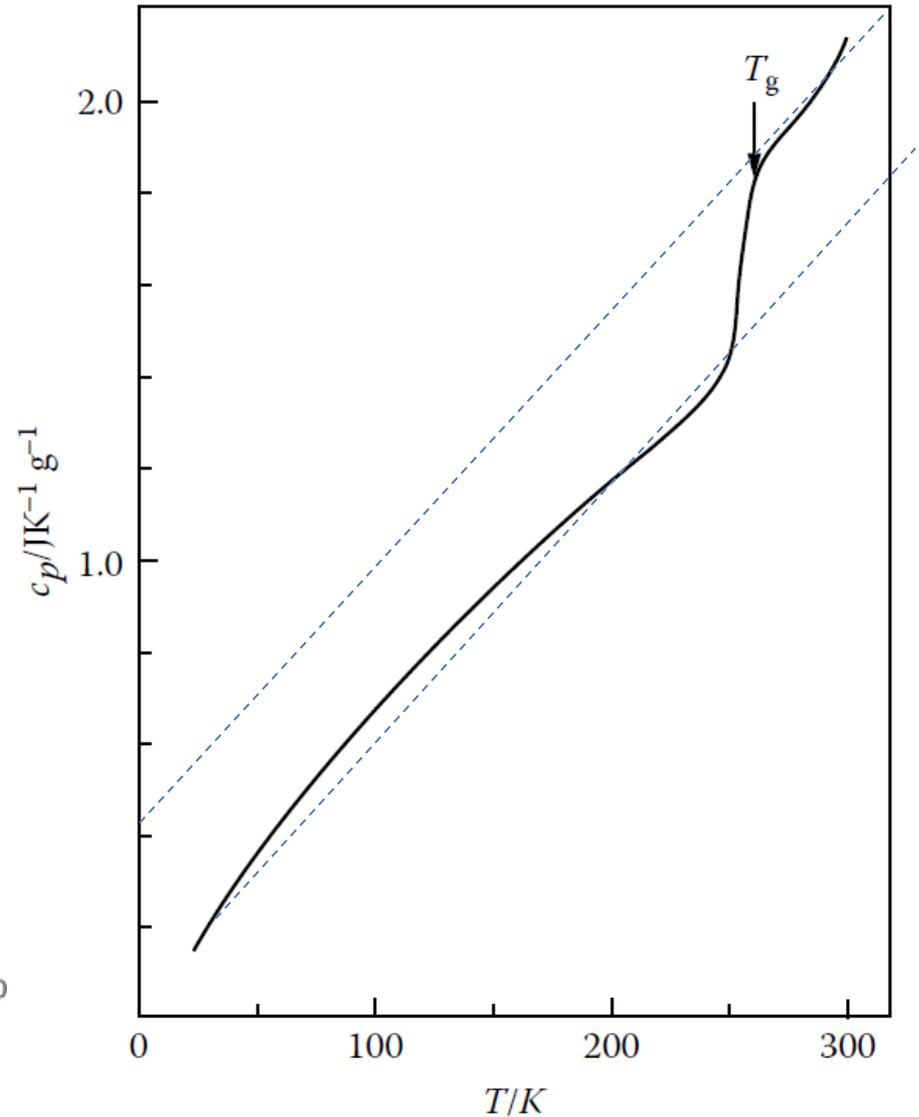
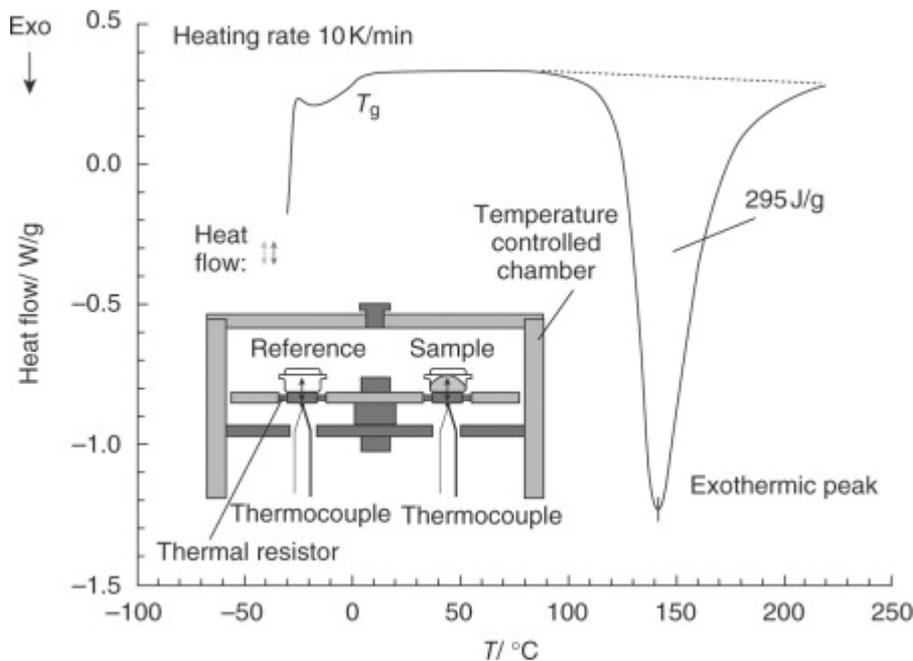
Curvas V-T



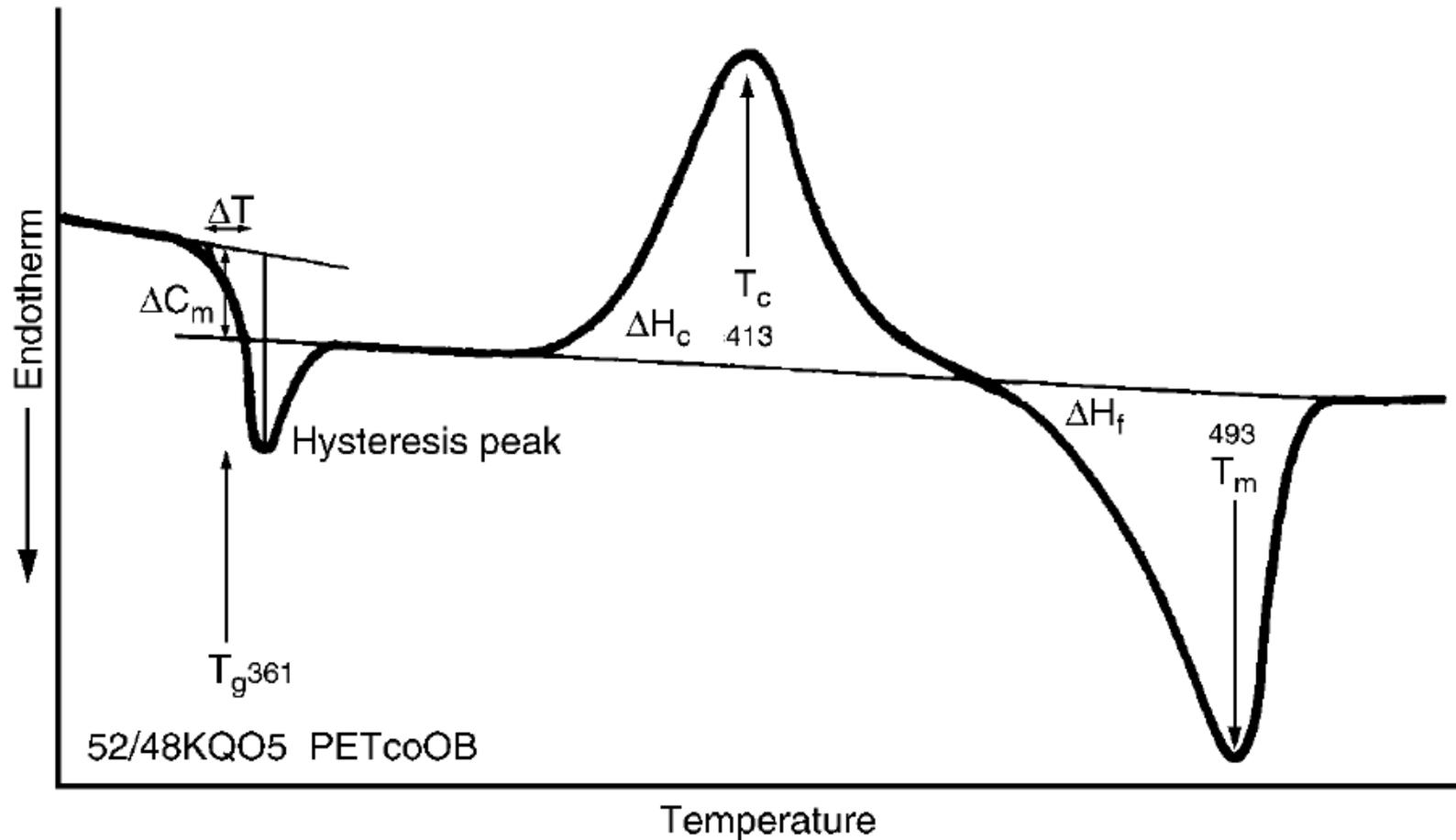
Volume específico v representado graficamente contra a temperatura do poli (acetato de vinila) medido após o resfriamento rápido acima da T_g : medido 0,02 h após o resfriamento e medido 100 h após o resfriamento. T_g e T'_g são as temperaturas de transição vítrea medidas para os diferentes tempos de equilíbrio. (De Kovacs, A.J., J. Polym. Sci., 30, 131, 1958. Com permissão.)

Método térmico

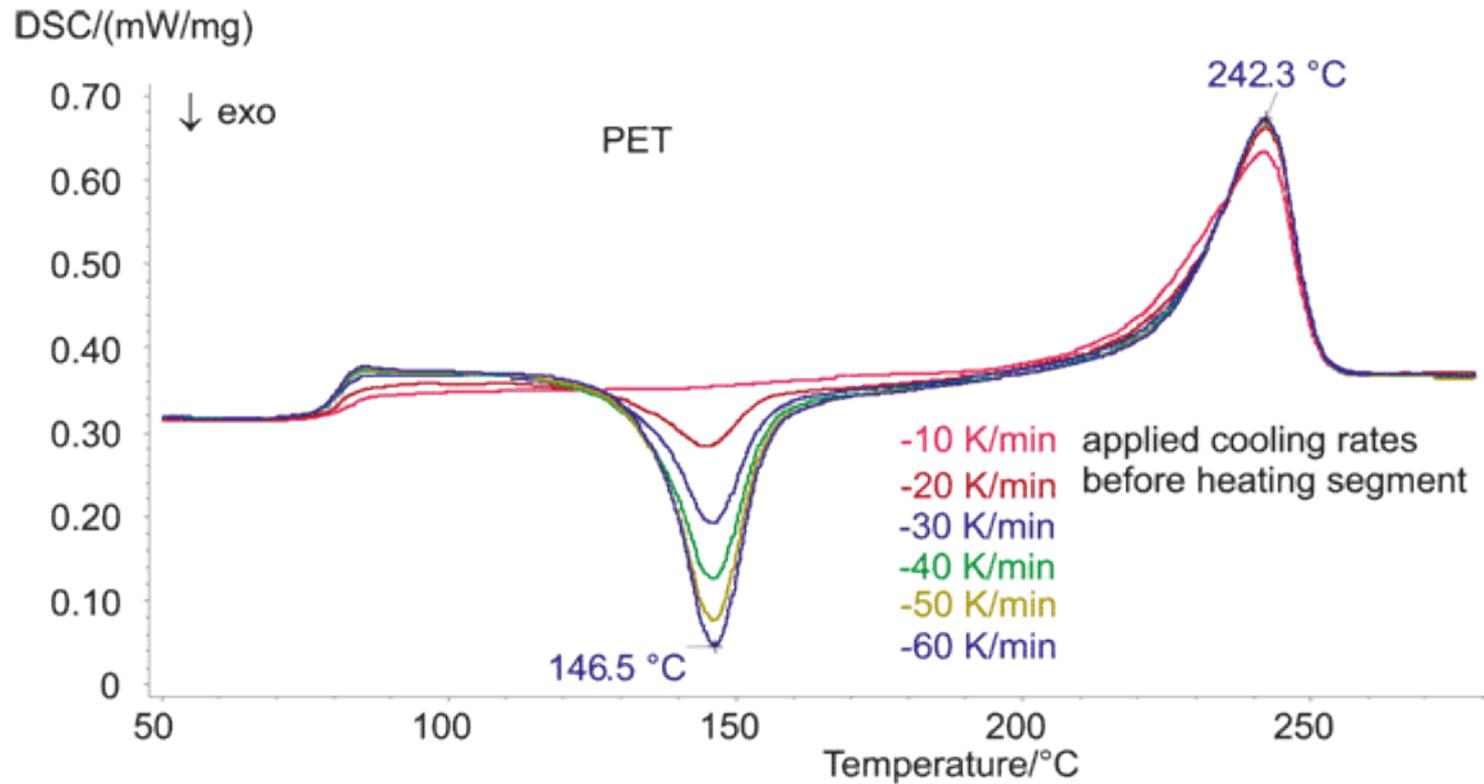
DTA e DSC



Capacidade calorífica específica c_p versus a temperatura para polipropileno atáctico, mostrando a transição vítrea na região de 260 K. (De O'Reilly, JM e Karasz, FE, J. Polym. Sci., C (14), 49, 1966. com permissão.)



DSC de uma amostra de PET que foi aquecida acima da fusão e resfriada rapidamente a xK/mon em seguida foi aquecida para a tomada do registro apresentado a uma taxa de 10K/min.



fonte: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/polymers/polymers-polyethylene-terephthalate-pet/>

Fonte: <https://www.ptonline.com/articles/pbt-and-pet-polyester-the-difference-crystallinity-makes>

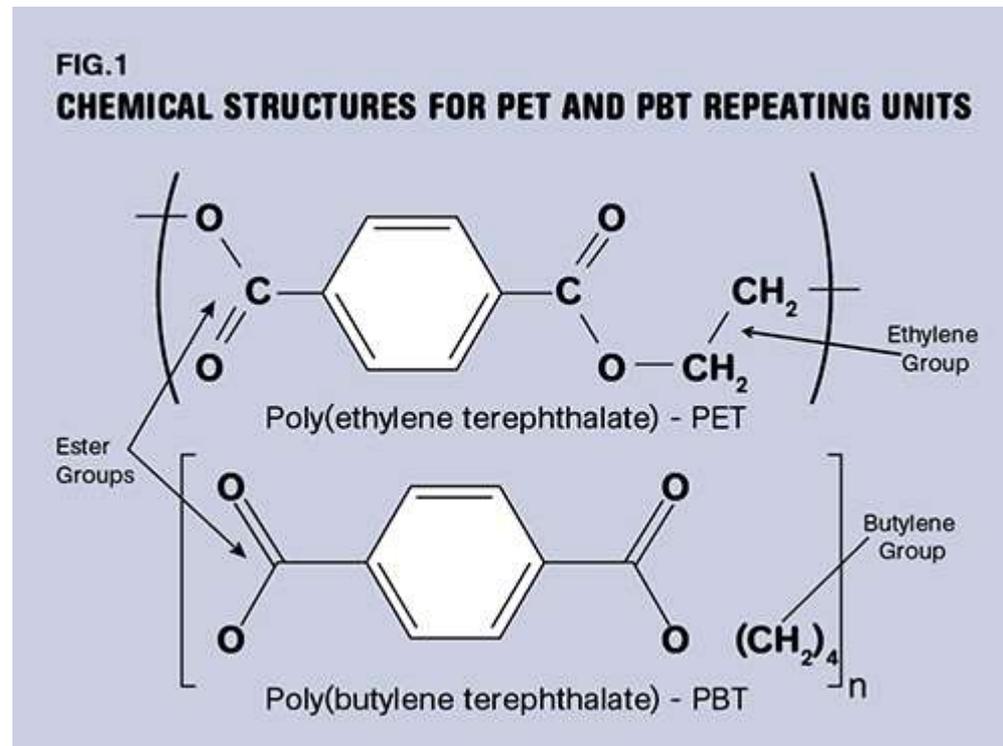
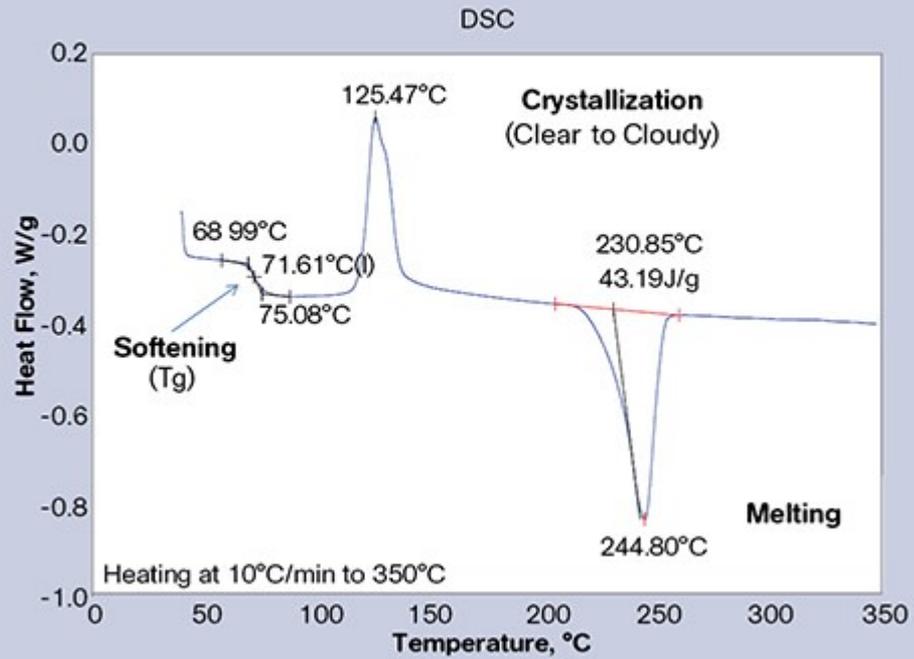
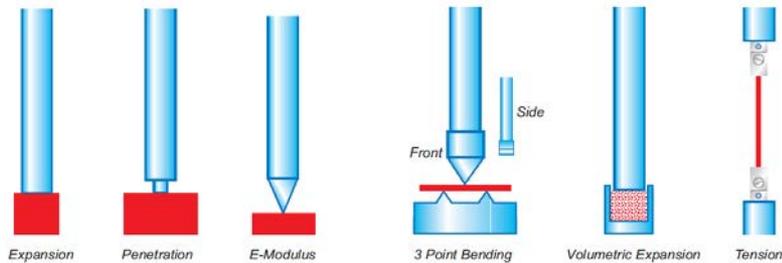
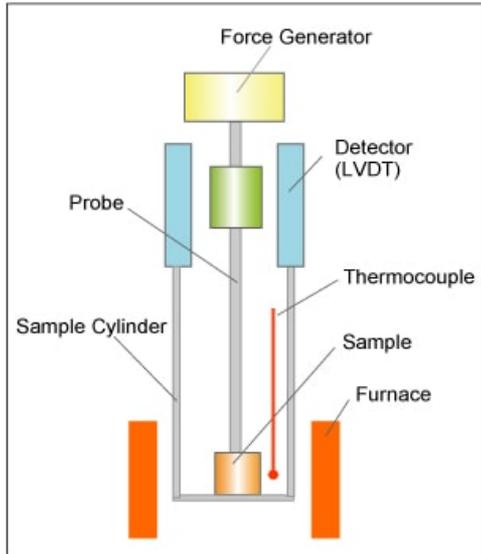


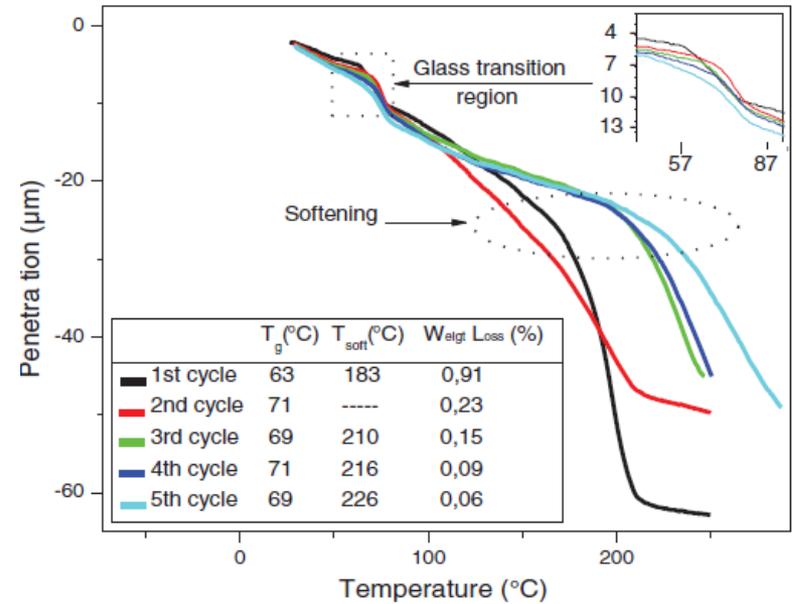
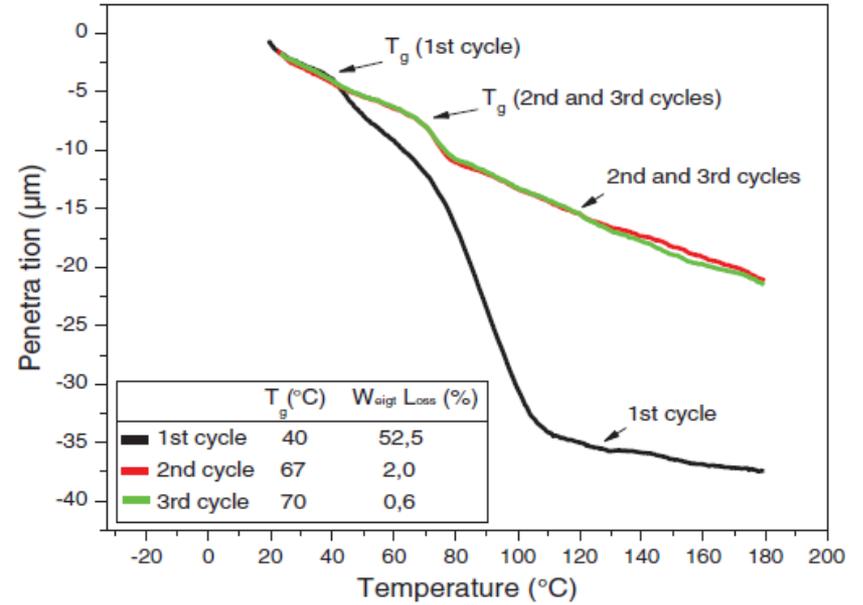
FIG.2
PET'S NARROW TEMPERATURE WINDOW



Termo-mecânica - TMA

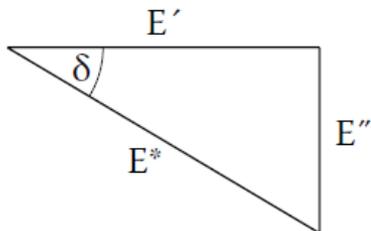
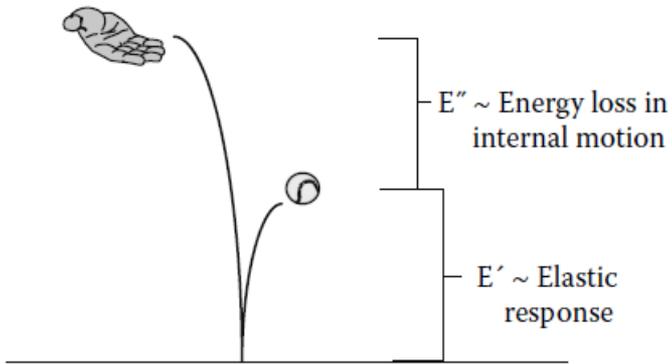


(b)



Método dinâmico-mecânico – DMA ou DMTA

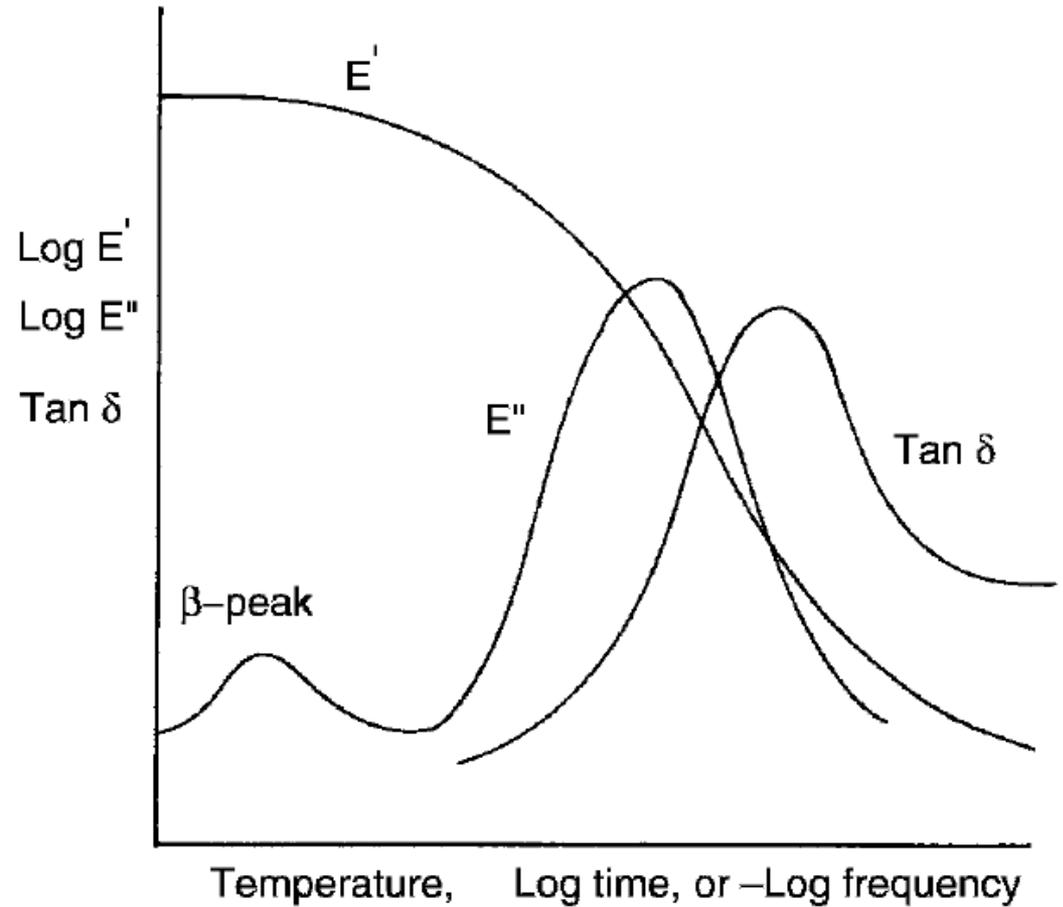
O DMA é 100 X mais sensível que DSC

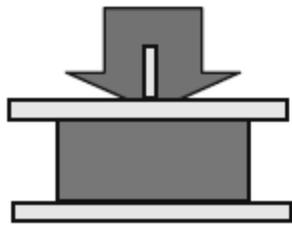


$$E^* = E' + iE''$$

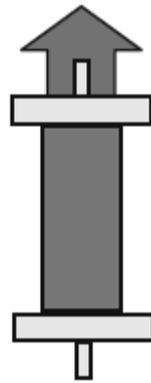
$$\tan \delta = E''/E'$$

$$\eta^* = E^*/\omega$$

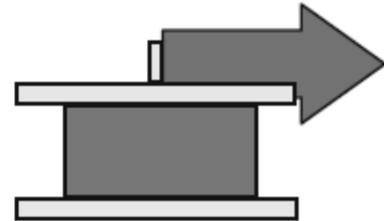




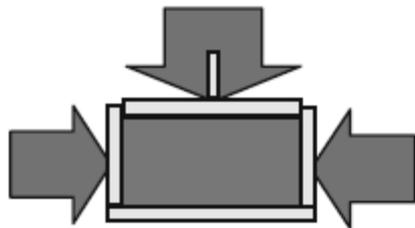
Compressive



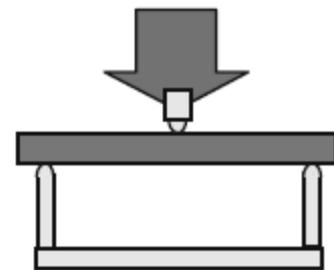
Tensile/extensive



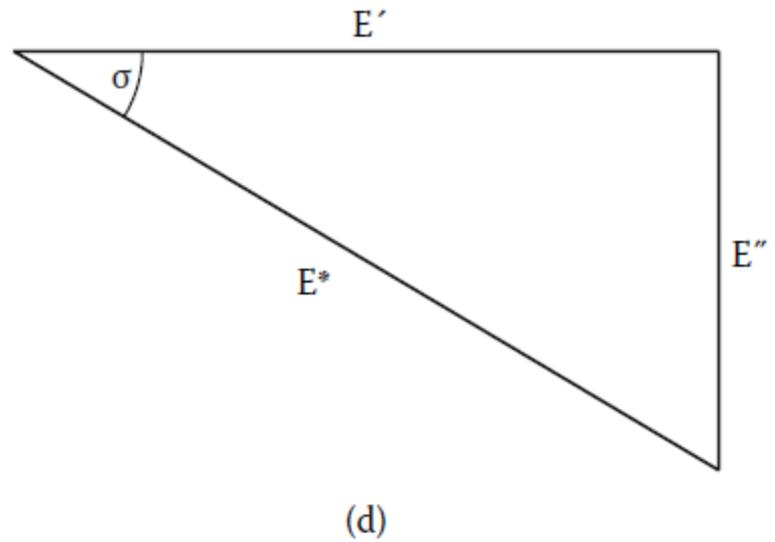
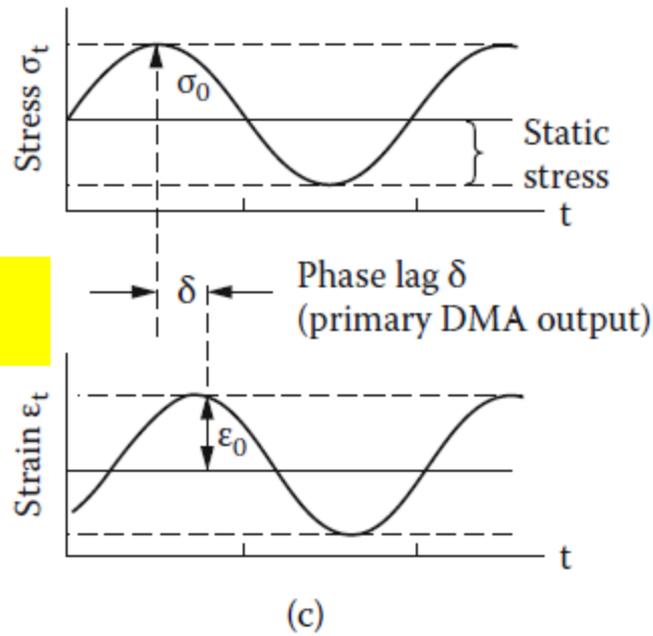
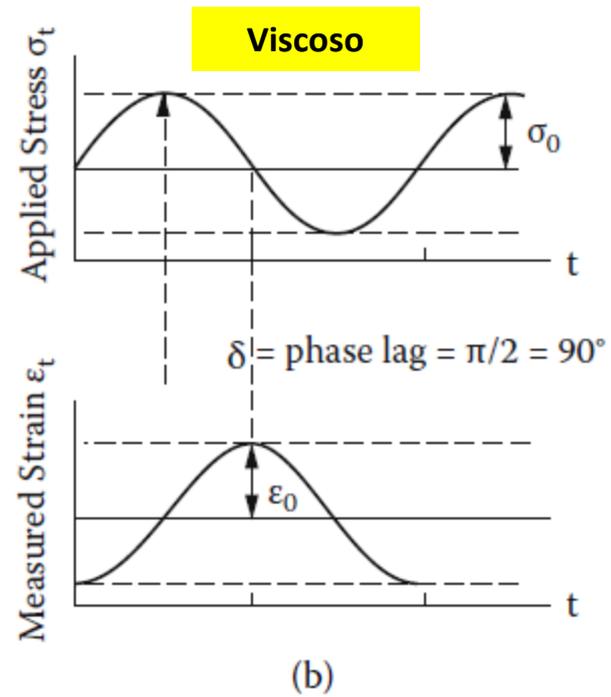
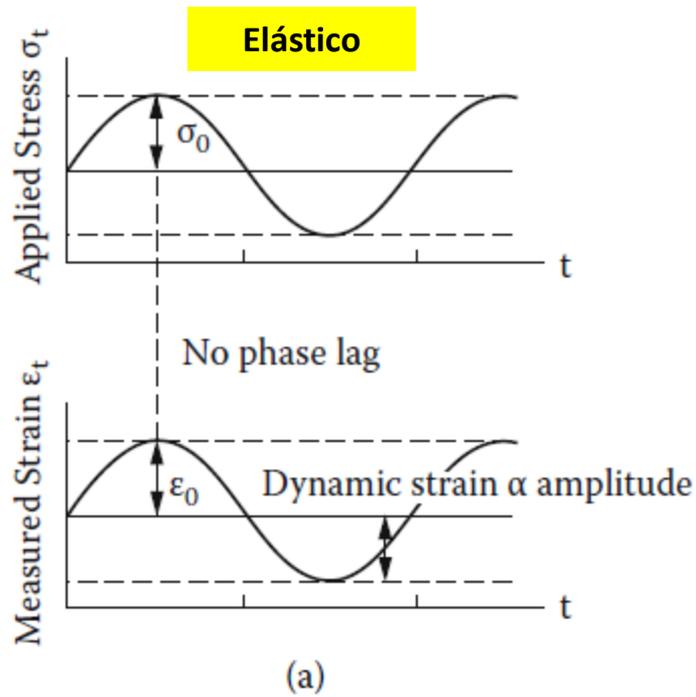
Shear



Bulk

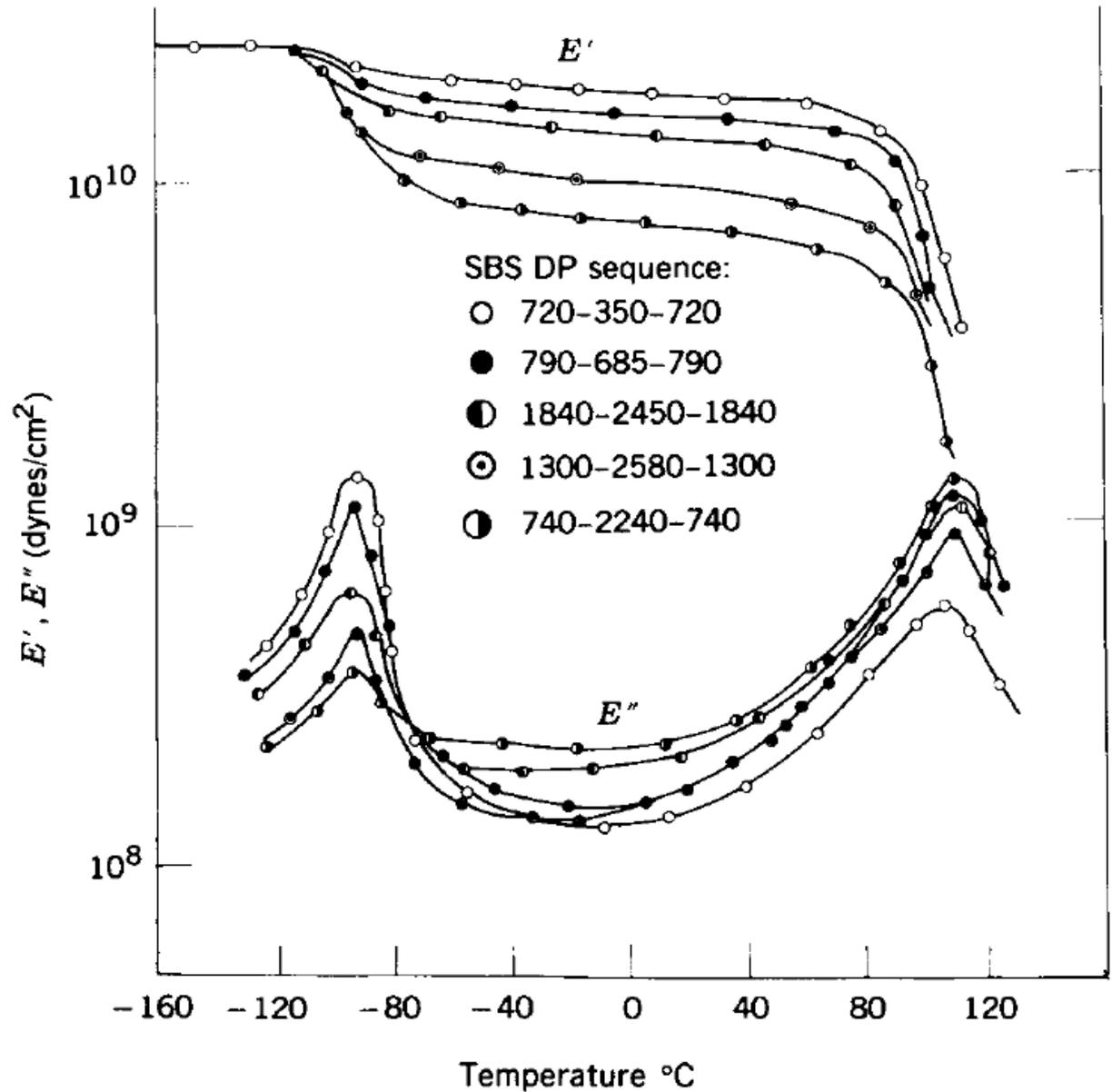


Flexural



Copolímero em bloco e a T_g das distintas fases.

Dynamic mechanical behavior of polystyrene–block–polybutadiene–block–polystyrene, a function of the styrene–butadiene mole ratio (Refs 123,124 of Sperling).



Fatores que afetam a T_g

Flexibilidade da cadeia

Efeitos estéricos

Efeitos configuracionais

Efeito de ligações cruzadas

Efeitos da Flexibilidade da Cadeia

Elevada flexibilidade/baixa T_g :
Cadeias simétricas

- (CH₂-CH₂)-
- (CH₂-O-CH₂)-
- (Si-O-Si)-



Efeitos Estéricos

Cadeias assimétricas

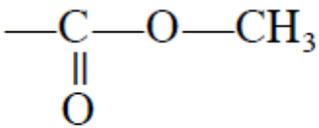
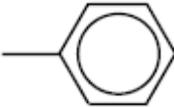
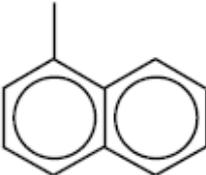
- (CH₂-CRH)-

Influence of Bond Flexibility on T_g

Polymers	Repeat Unit	T_g (K)
Poly(dimethylsiloxane)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---Si---O---Si---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)$	150
Polyethylene	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)$	180
<i>cis</i> -Polybutadiene	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} \right)$	188
Poly(oxyethylene)	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \right)$	206
Poly(phenylene oxide)	$\left(\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---O---} \right)$	356
Poly(arylene sulfone)	$\left(\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---SO}_2\text{---} \right)$	523
Poly(<i>p</i> -xylylene)	$\left(\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)$	About 553

Glass Transition Temperatures for Atactic Polymers of the General Type $\text{—}(\text{CH}_2 \cdot \text{CXY})_n\text{—}$

Polymer Type $\text{—}(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{—}$	T_g (K)	V_X ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) ^a	Group X
Polyethylene	188	3.7	—H
Polypropylene	253	25.9	—CH ₃
Poly(but-1-ene)	249	48.1	—C ₂ H ₅
Poly(pent-1-ene)	233	70.3	—C ₃ H ₇
Poly(hex-1-ene)	223	92.5	—C ₄ H ₉
Poly(4-methyl pent-1-ene)	302	92.5	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
Poly(vinyl alcohol)	358	11.1	—OH
Poly(vinyl chloride)	354	22.1	—Cl
Polyacrylonitrile	378	30.0	—CN
Poly(vinyl acetate)	301	60.1	$\text{—O} \cdot \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—CH}_3$

Poly(methyl acrylate)	279	60.1	
Poly(ethyl acrylate)	249	82.3	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$
Poly(propyl acrylate)	225	104.5	$-\text{COOC}_3\text{H}_7$
Poly(butyl acrylate)	218	126.7	$-\text{COOC}_4\text{H}_9$
Polystyrene	373	92.3	
Poly(α -vinyl naphthalene)	408	143.9	

Polymer Type $\text{-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)X)-}_n$	T_g (K)	$V(\text{X} + \text{Y})$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) ^a
Poly(methyl methacrylate)	378	86.0
Poly(ethyl methacrylate)	338	108.2
Poly(propyl methacrylate)	308	130.4
Polymethacrylonitrile	393	55.9
Poly(α -methylstyrene)	445	118.2

Efeitos configuracionais

The Effect of Microstructure on T_g

Polymer	Stereostructure	T_g (K)
Poly(methyl methacrylate)	Isotactic	318
	Atactic	378
	Syndiotactic	388
Polybutadiene	Cis	165
	Trans	255
Polyisoprene	Cis	200
	Trans	220

Ligações cruzadas

Modelos Teóricos para a T_g

Teoria do Volume Livre

Gibbs-Di Marzio: Teoria termodinâmica

Teoria de Adam-Gibbs

Teoria do Volume Livre

O ***volume livre*** é definido como sendo o espaço não ocupado em uma amostra devido ao empacotamento incompleto nas regiões amorfas do material polimérico.

Uma evidência do volume livre é a contração que amostras de poliestireno sofrem ao serem dissolvidas em benzeno, por exemplo.

Portanto, o volume que uma amostra real de um polímero ocupa V é dada pela soma do volume ocupado pelas cadeias moleculares, V_0 mais o volume livre, V_f

$$V = V_0 + V_f$$

O ***volume livre*** é responsável por permitir que trechos relativamente longos de cadeia molecular (20 – 50C) apresentem movimentos de rotação e translação. Se partimos de uma temperatura mais alta onde o polímero se encontra no estado borracho, e portanto esses movimentos são permitidos, e resfriamos, o volume livre irá diminuir e poderá atingir um valor crítico onde os movimentos não são mais possíveis de ocorrer. A temperatura onde isso ocorre é denominada *de temperatura de transição vítrea*, T_g .

Teoria de Simba-Boyer (S-B)

Relação empírica entre T_g e a diferença entre os coeficientes de expansão do material nos estado líquido (borrachoso) e vítreo (vítreo):

$$(\alpha_l - \alpha_g) T_g = K_1$$

K_1 é uma constante que representa a fração de volume livre igual a 0,113 e constante para qualquer polímero totalmente amorfo. Portanto, o volume livre para os polímeros amorfos deve ser de **11,3%** do volume total do polímero no estado vítreo.

Teoria do Volume Livre

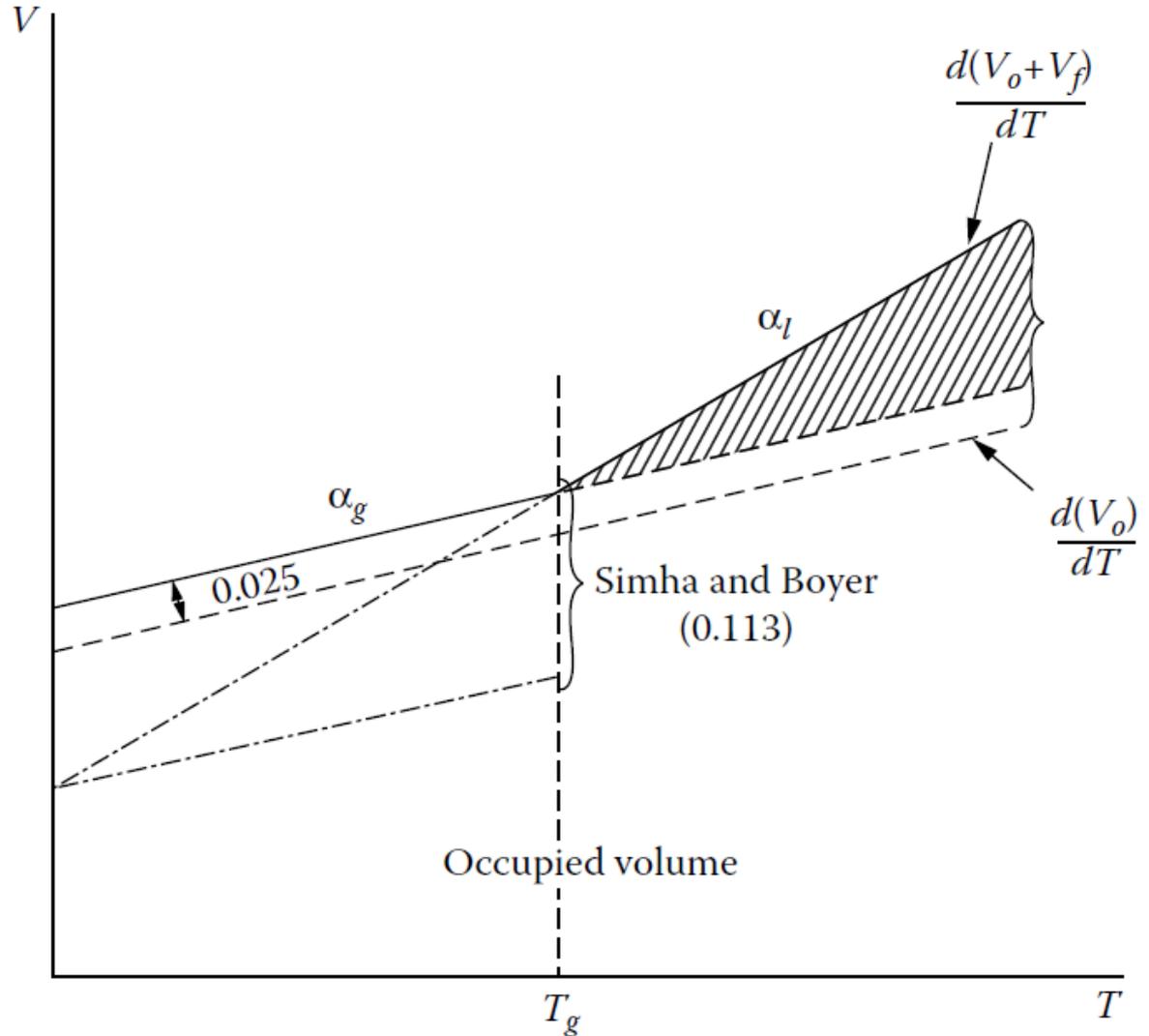
Volume livre é o volume não ocupado em uma amostra, V_f

Evidência desse efeito: contração volumétrica ao produzir uma solução de poliestireno amorfo em benzeno.

$$V = V_0 + V_f$$

V = Volume específico de uma amostra

V_0 = volume atual ocupado pelas moléculas do polímero.



Portanto o volume livre pode ser definido como:

$$V_l = V - V_{0l} (1 + \alpha_g T)$$

V_{0l} é o volume do líquido em zero absoluto.

Uma representação mais realista é dada por:

Simba-Boyer	11,3%
Williams-Landel-Ferry (WLF)/ Gibbs-Di Marzio	2,5%
Hirai e Eyring	8%
Miller	12%

Dependência da T_g com a Massa Molar

A massa molar aumenta com a massa molar quando partimos de materiais de baixa massa molar para materiais de massa molar elevada. Para materiais de massa molar elevada a massa molar não varia substancialmente, $T_{g\infty}$.

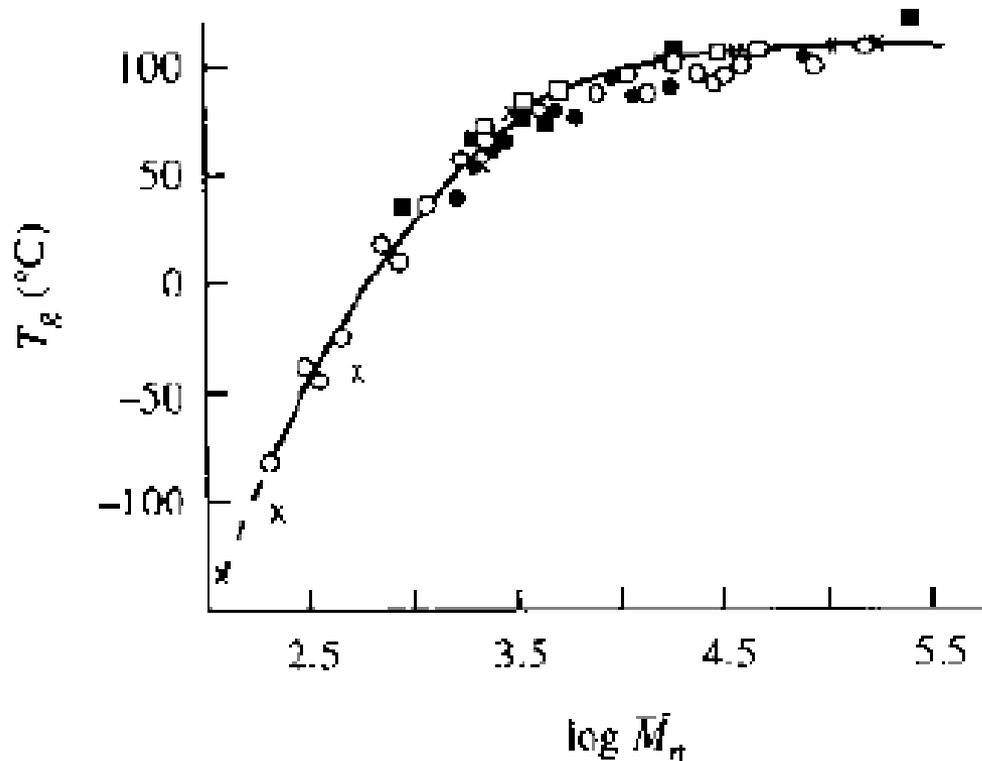


FIGURE 12.11 Glass transition temperature of polystyrene as a function of M_n as determined by various methods: (○) and (●) dilatometry, (■) Differential thermal analysis (DTA), (□) differential scanning calorimetry, (×) electron spin resonance. (From Ref. 3.)

Nunes, R. W., J. R. Martin, and J. F. Johnson, Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 205–228, 1982.

Comportamento geral para os polímeros e sua diferença com os vidros moleculares

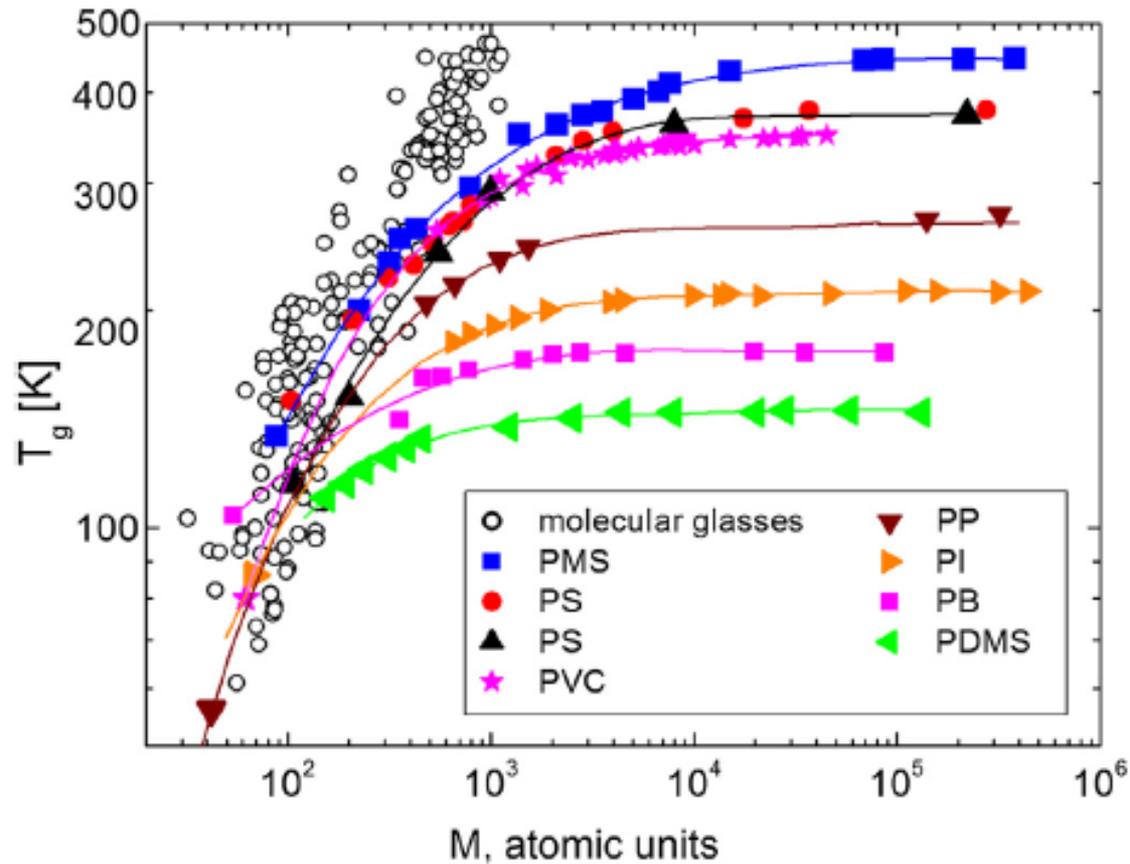
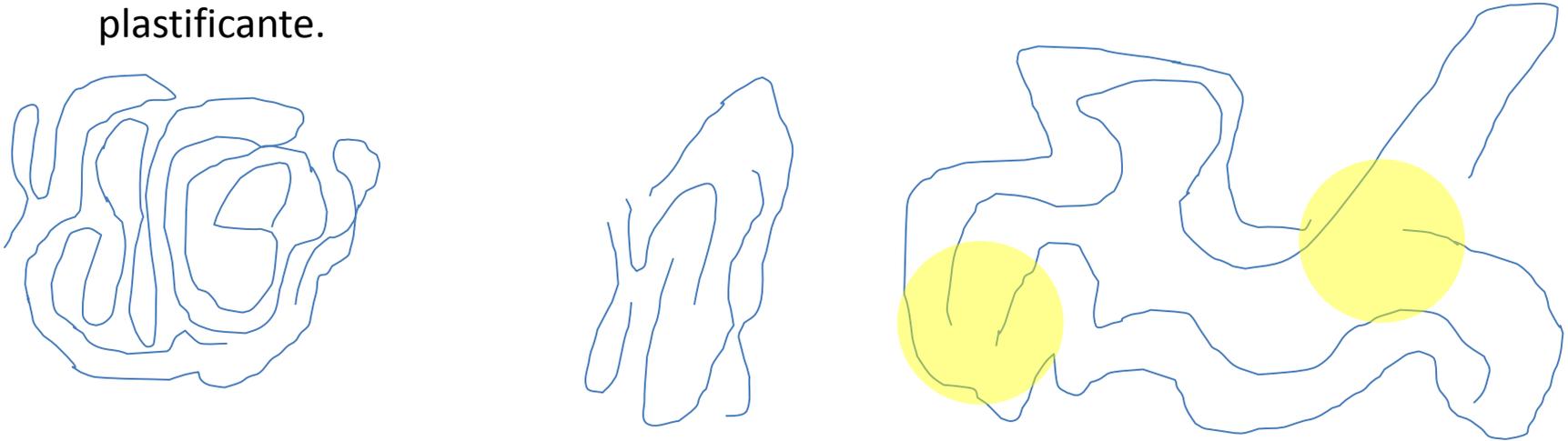


Fig. 3. Comparison of glass transition temperature T_g vs molecular mass M : correlation for molecular glasses (\circ) (from Fig. 1), and polymers: polydimethylsiloxane (PDMS) (\blacktriangleleft) [6]; poly(α -methylstyrene) (PMS) (\blacklozenge) [6]; polystyrene (PS) (\blacktriangle) [9], (\bullet) [7]; polybutadiene (PB) (\blacksquare) [5]; polyisoprene (PI) (\blacktriangleright) [10]; polyvinyl chloride (PVC) (\star) [22], polypropylene (PP) (\blacktriangledown) [23]. Lowest T_g point for each data (except PMS) corresponds to T_g of respective monomeric liquid. In cases of PI and PVC monomers, T_g is estimated as $2/3T_m$.

Uma forma de compreender esse efeito é considerar que as pontas das cadeias moleculares apresentam maior liberdade de movimentação e requerem maior volume livre. É como se as pontas se comportassem como um solvente ou um plastificante.



Para polímeros de elevada massa molar (> 5000) a equação abaixo é válida

$$T_g(\infty) = T_g + K/M = T_g + (2\rho N_A \Theta / \alpha_f M_n) \quad \text{onde } \alpha_f = (\alpha_L + \alpha_G)$$

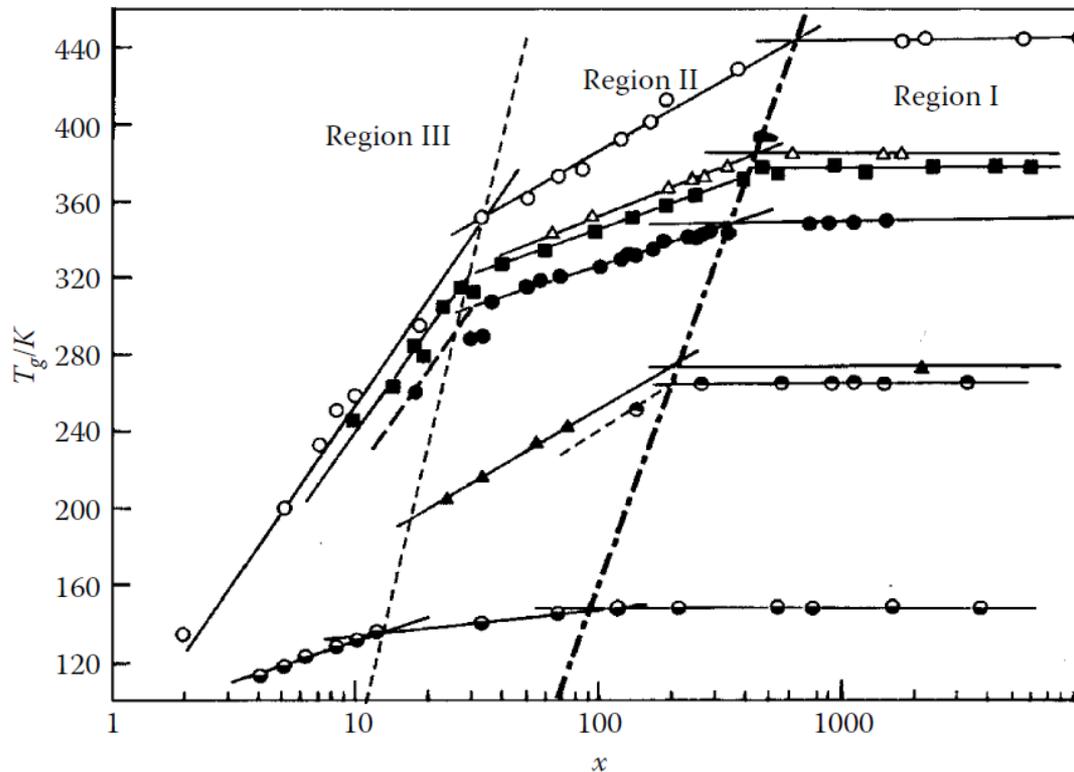
Onde: $T_g(\infty)$ é a temperatura de transição vítrea para um polímero de elevada massa molar, a contribuição do volume é dada por Θ (uma ponta) ou 2Θ para polímeros lineares (duas pontas) e ρ é a densidade do polímero. $\alpha_f M$ é o coeficiente de expansão do volume livre.

Quando variamos a massa molar podemos identificar 3 regiões:

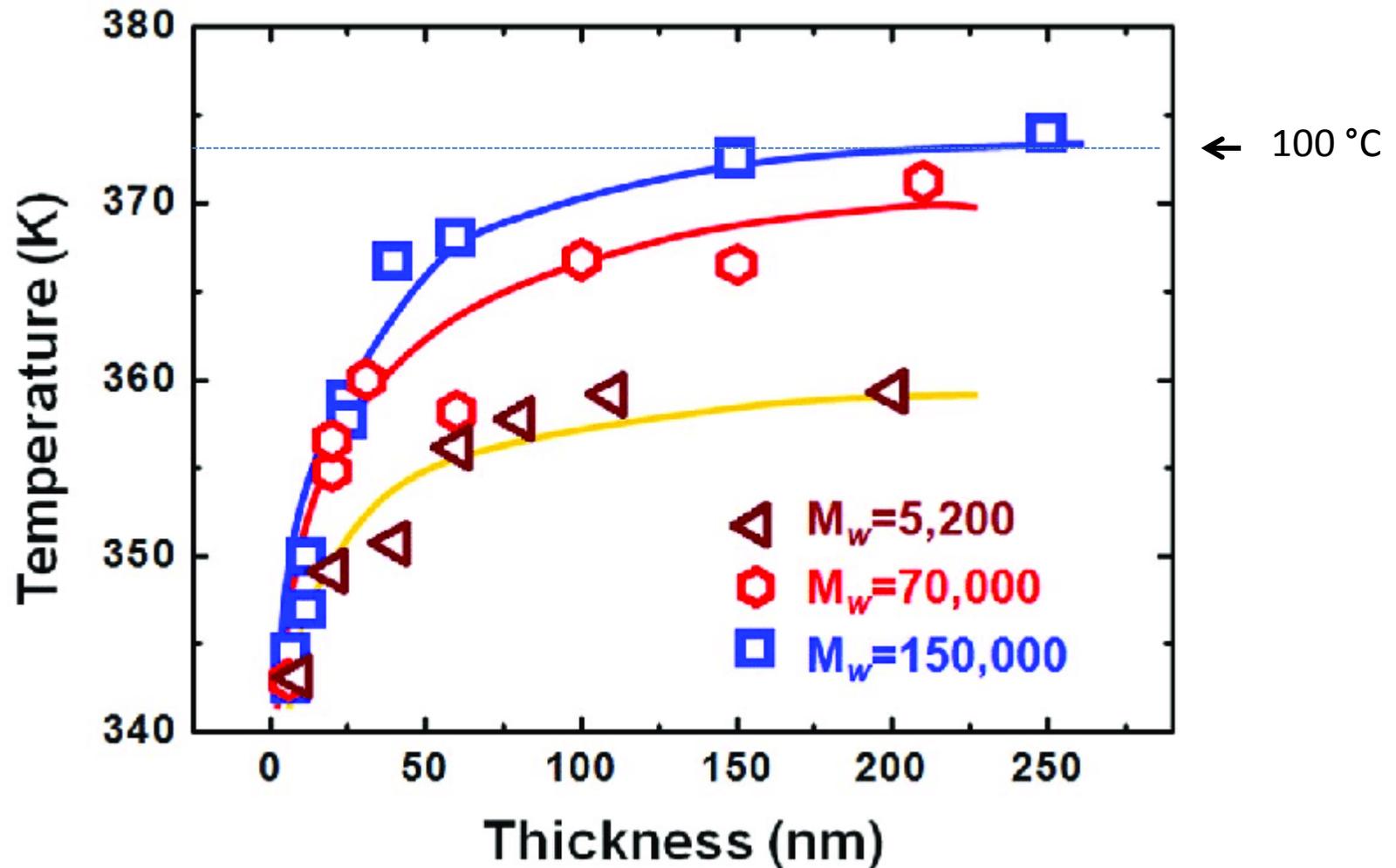
I: T_g atingiu um valor assintótico para a massa molar ($T_g(\infty)$)

II: A T_g depende da massa molar $\longrightarrow T_g(\infty) = 372.6 \log x_c - 595$

III: Grandes variações da T_g com a massa molar (oligômeros)



Dependência da T_g com a Espessura de Filmes: PS



Fim