

O Estado vítreo: A temperatura de transição vítrea

AJF Carvalho

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

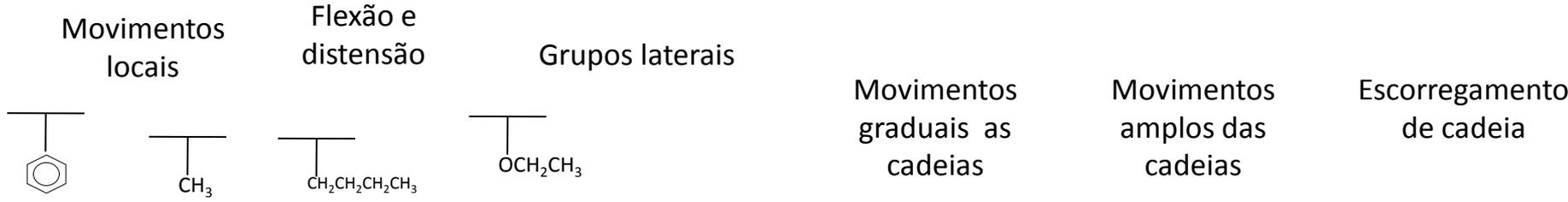
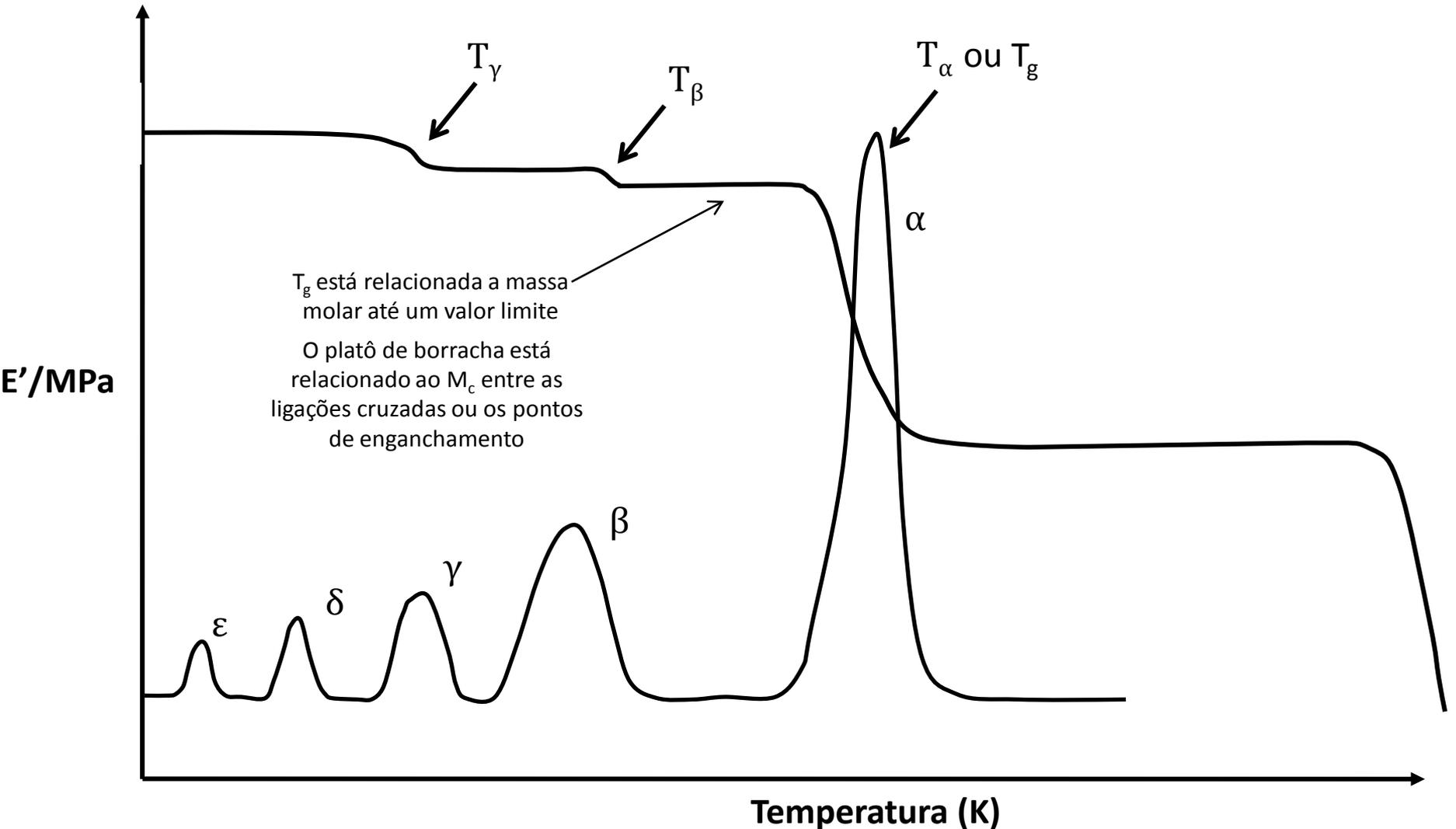
O estado vítreo: Rígido e frágil. Transparente pois as cadeias são distribuídas de forma randômica

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.

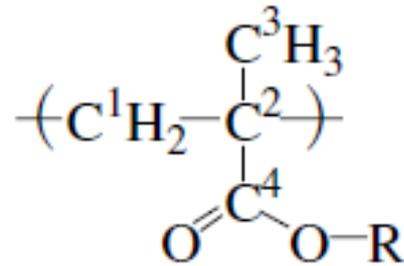
Em função disso existem picos secundários de relaxação que podem ser detectados por meio de ensaios dinâmicos-mecânicos ou de relaxação dielétrica.

Primário: $\alpha = T_g$

Secundários: β, γ, δ

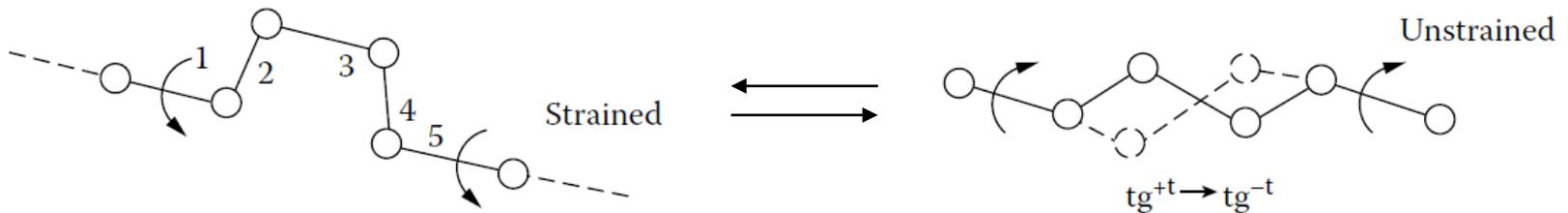


Movimentos de grupos no poli(alquil metacrilatos)



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 $\text{C}^2\text{-C}^4$.

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.

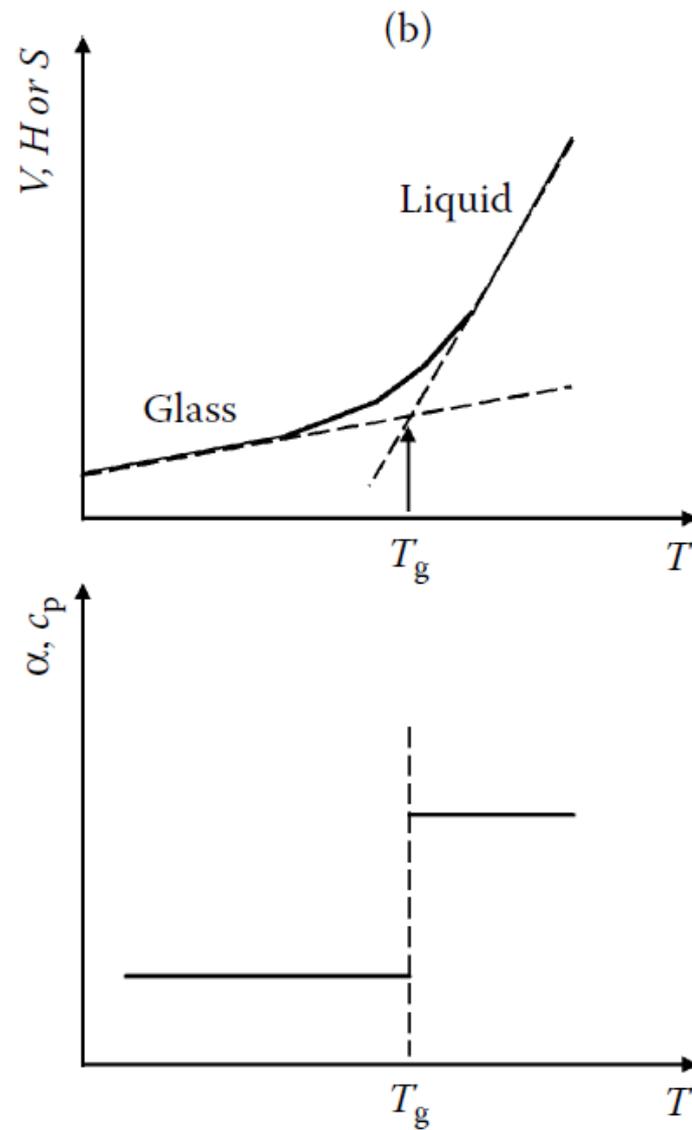
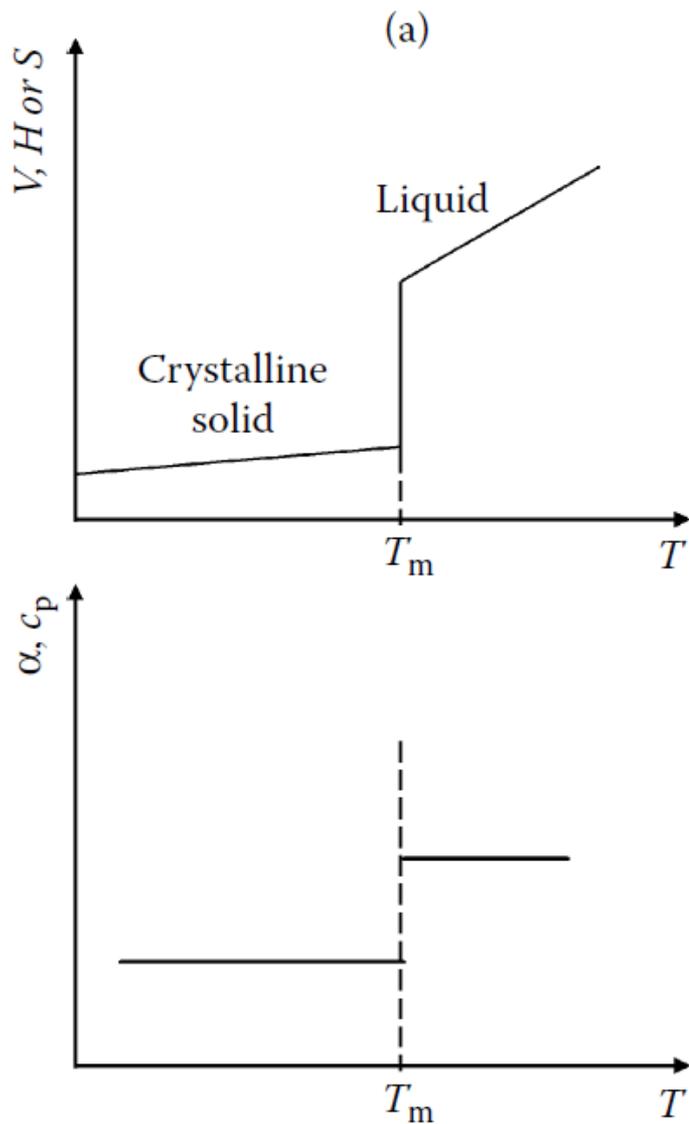
Os movimentos acima da T_g são muito mais rápidos do que no estado vítreo.

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).



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.

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 resulta no elevado efeito de amortecimento

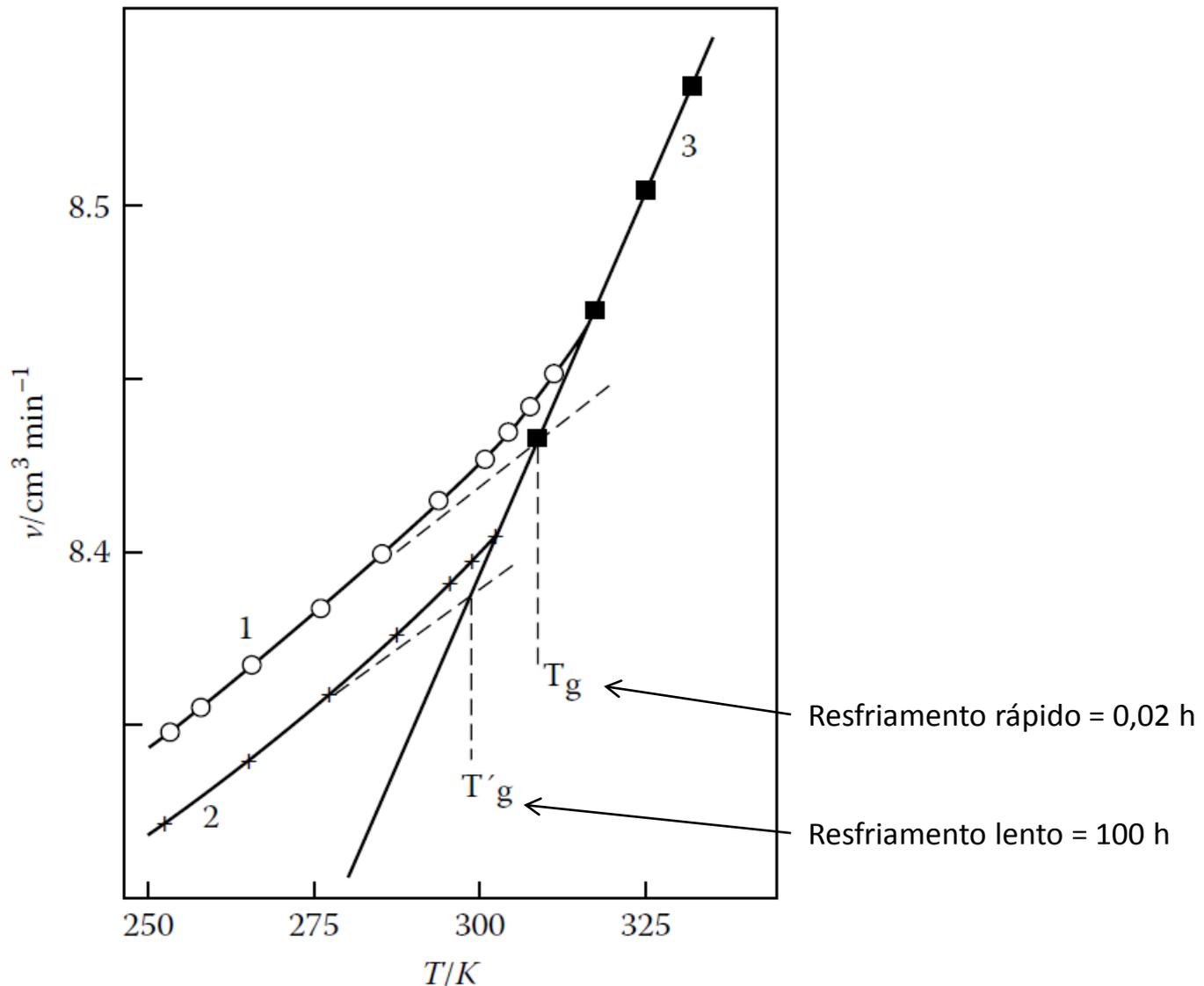
Determinação da Temperatura de Transição Vítreas

Curvas V-T

Dilatômetro de mercúrio

Coluna de gradiente de densidade

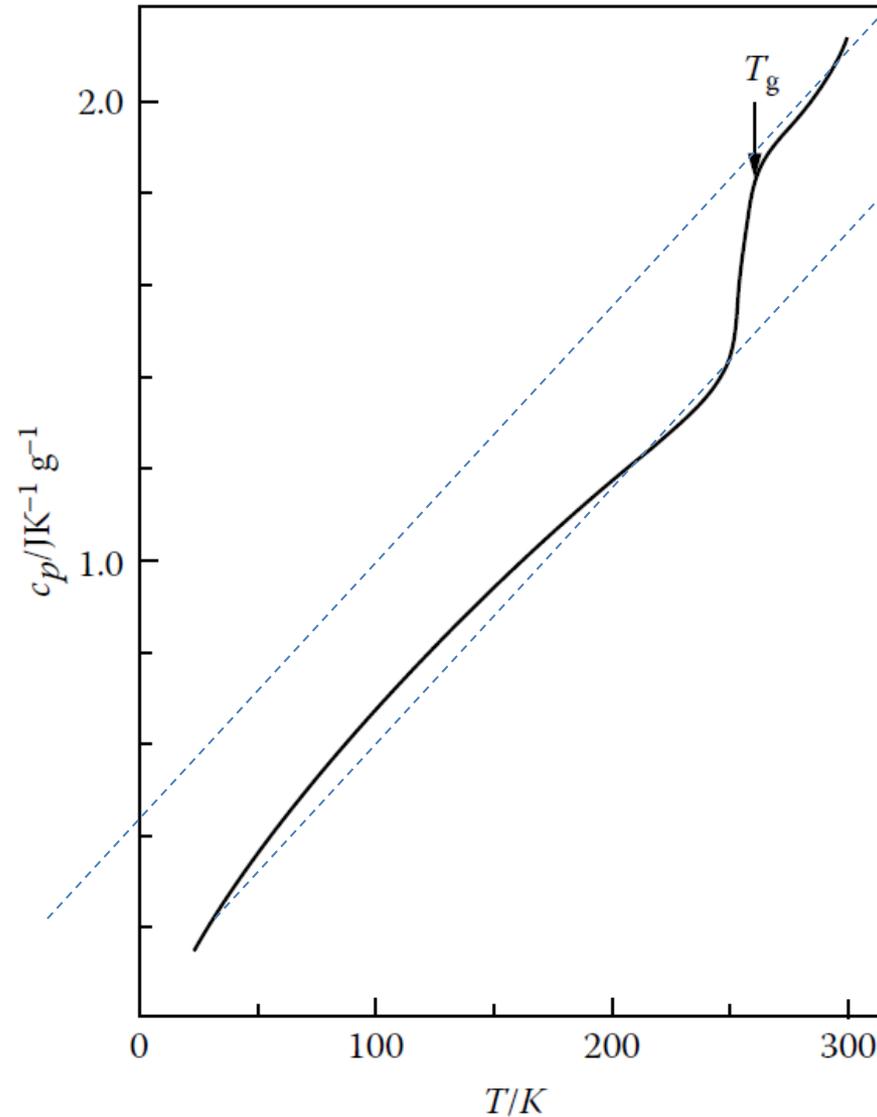
Curvas V-T



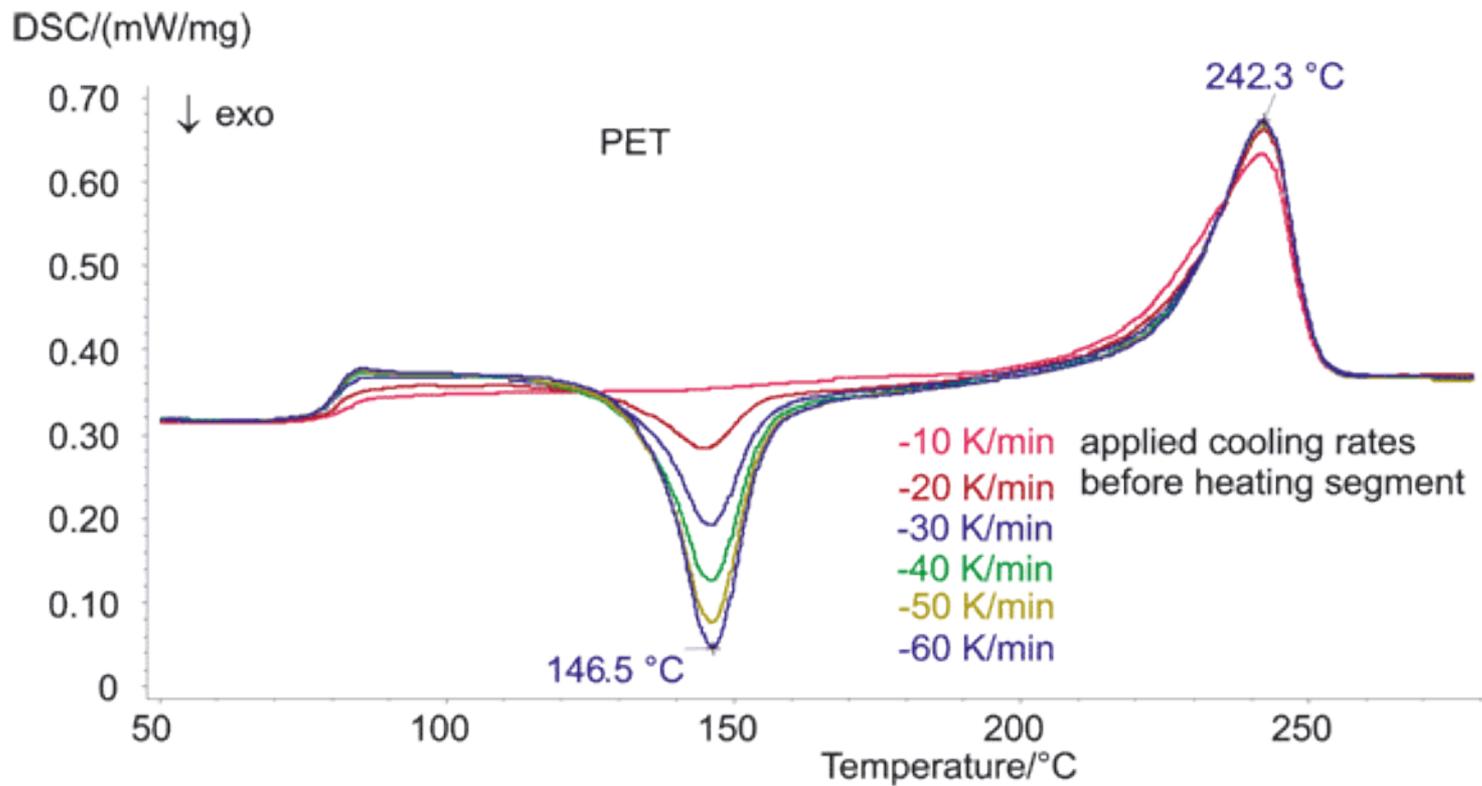
Volume específico v representado graficamente contra a temperatura do poli (acetato de vinila) medido após o resfriamento rápido acima da T_g : medido 0,02 h após o resfriamento e medido 100 h após o resfriamento. T_g e T'_g são as temperaturas de transição vítrea medidas para os diferentes tempos de 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.)



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>

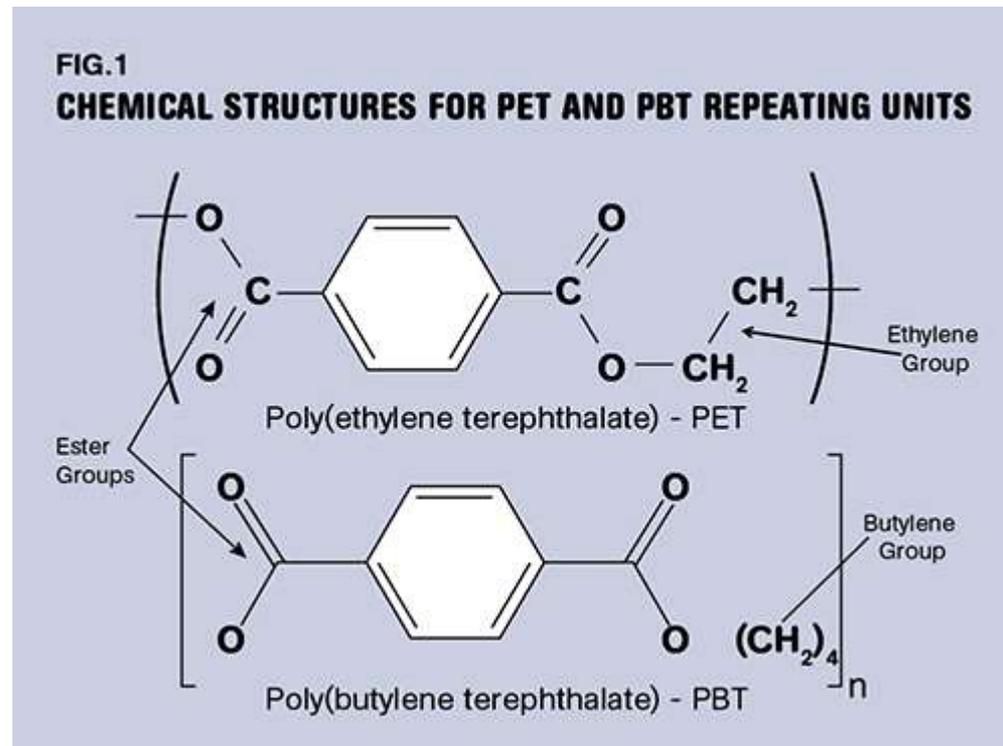
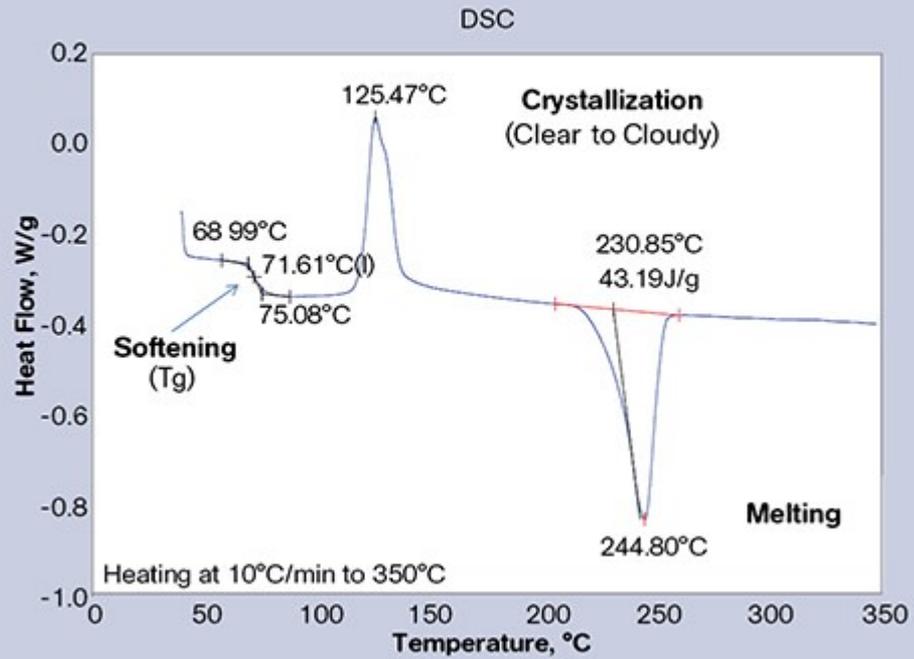


FIG.2
PET'S NARROW TEMPERATURE WINDOW



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

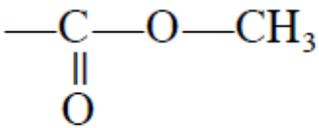
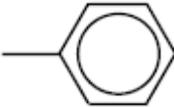
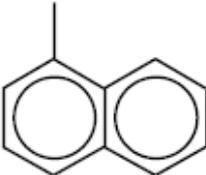
- (CH₂-CRH)-

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 -vinylnaphthalene)	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

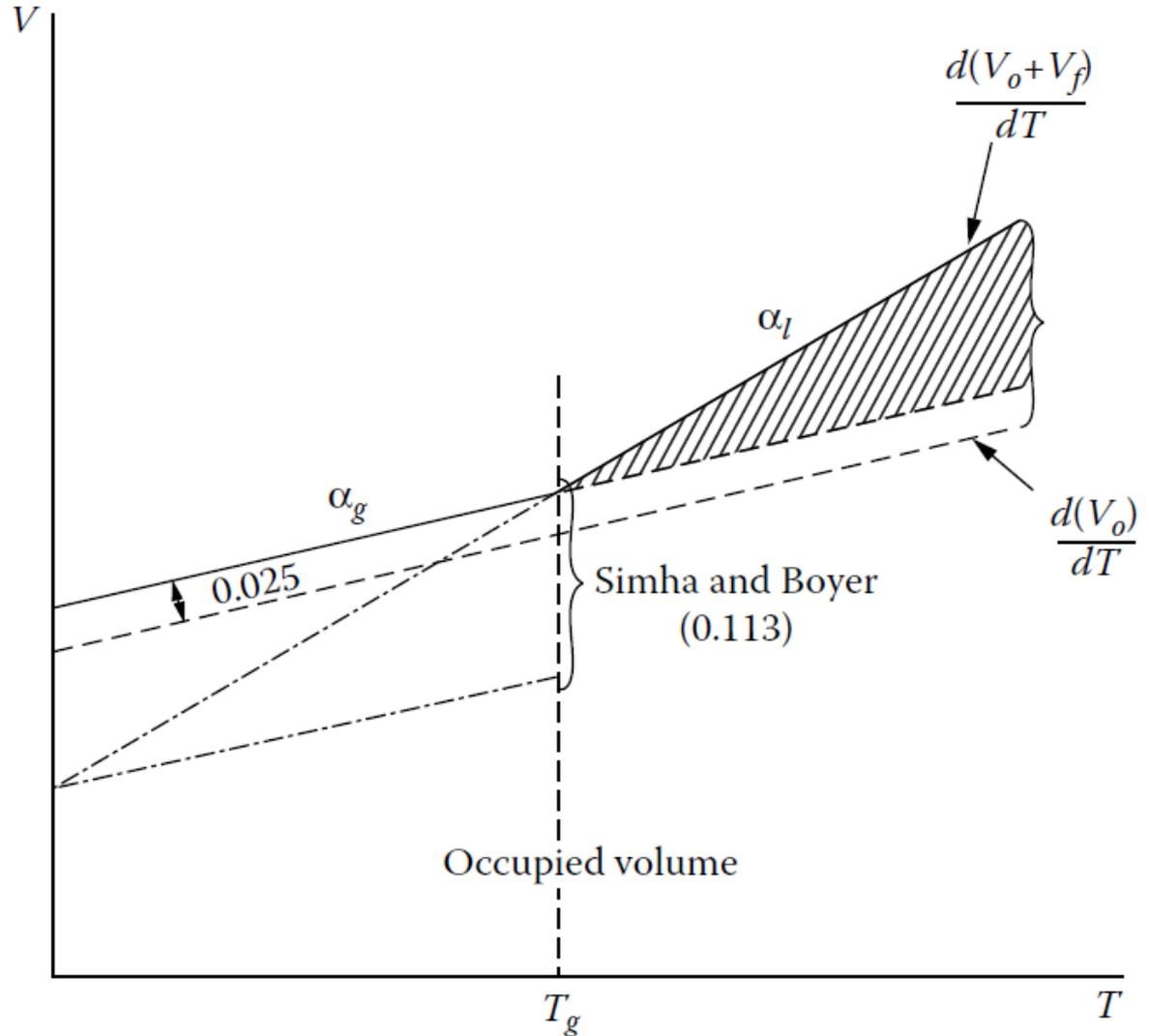
Volume livre é o volume não ocupado em uma amostra, V_f

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.



Cap. 13 – Reologia e Propriedades Mecânicas

Reologia: Estudo da Deformação e do Fluxo sob a influência de uma força aplicada

Fenômenos reológicos envolvidos

1. Fluxo de líquidos viscosos, isto é, deformação irreversível
2. Propriedades mecânicas de sólidos elásticos
3. Viscoelasticidade, isto é, propriedades do polímero são dependentes do tempo

As cinco regiões da viscoelasticidade

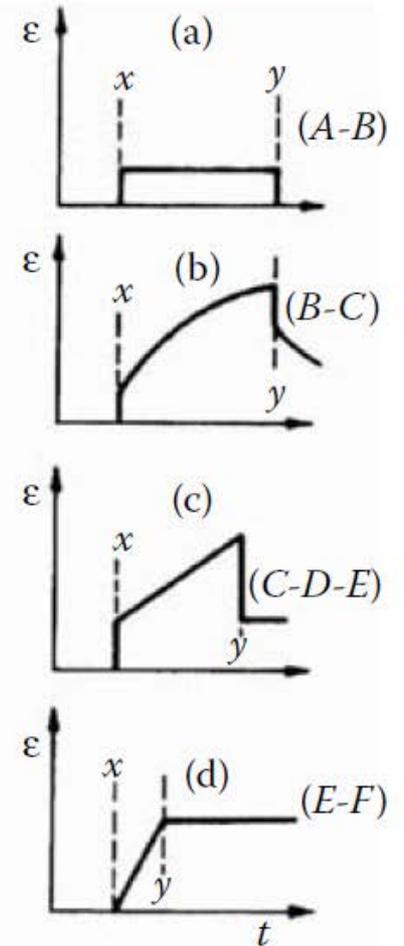
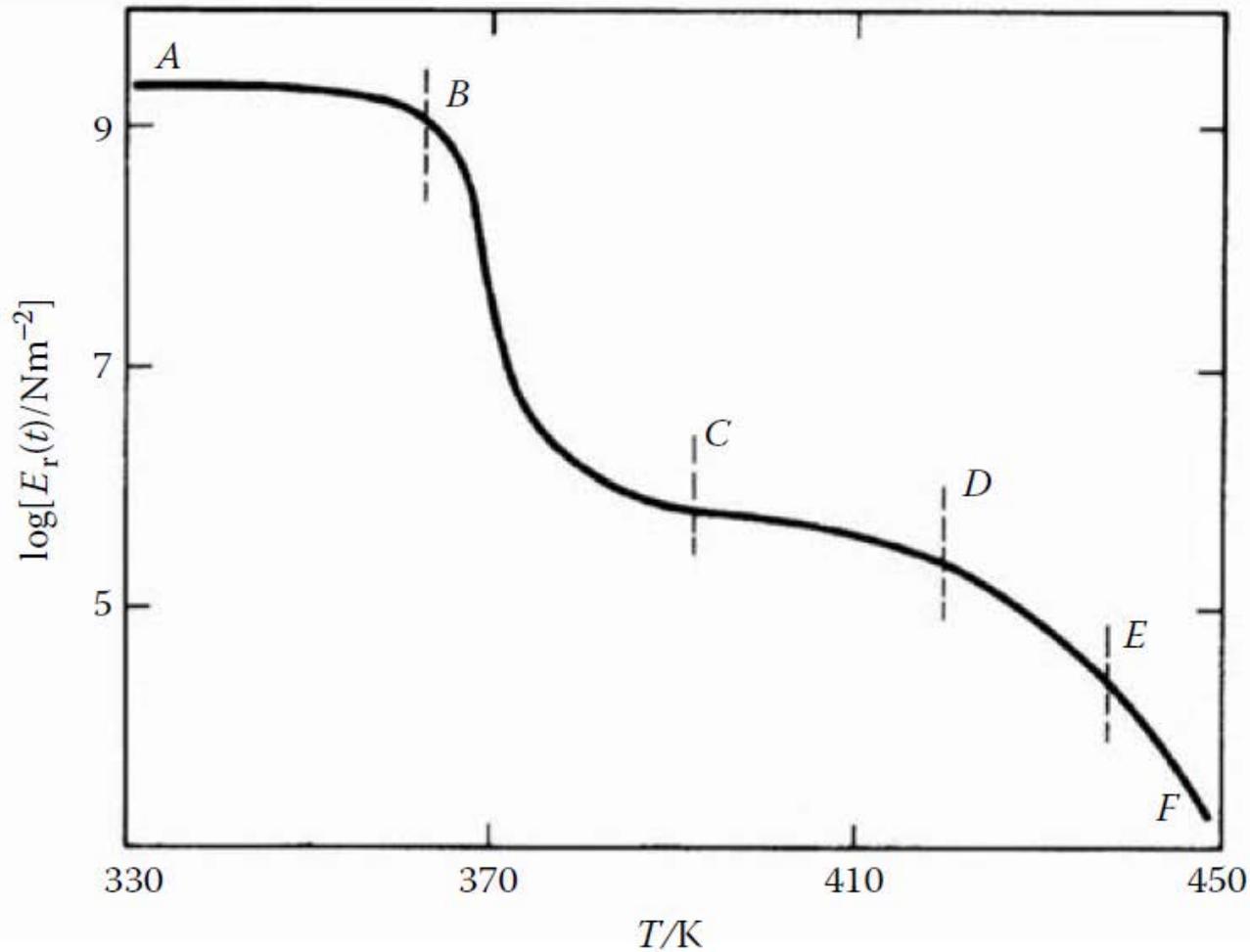
1 - Estado vítreo: Caracterizado por estar entre $10^{9,5}$ a 10^9 Nm^{-2} . Os movimentos cooperativos das cadeias estão congelados e o material responde de forma elástica à tensão.

2- Couráceo ou Estado altamente elástico retardado: Região de transição onde o módulo cai de 10^9 para $10^{5,7}$ Nm^{-2} . A T_g é localizada nessa área. A mudança brusca do módulo reflete um aumento dramático da mobilidade molecular com o aumento da temperatura.
até $T_g + 30\text{K}$.

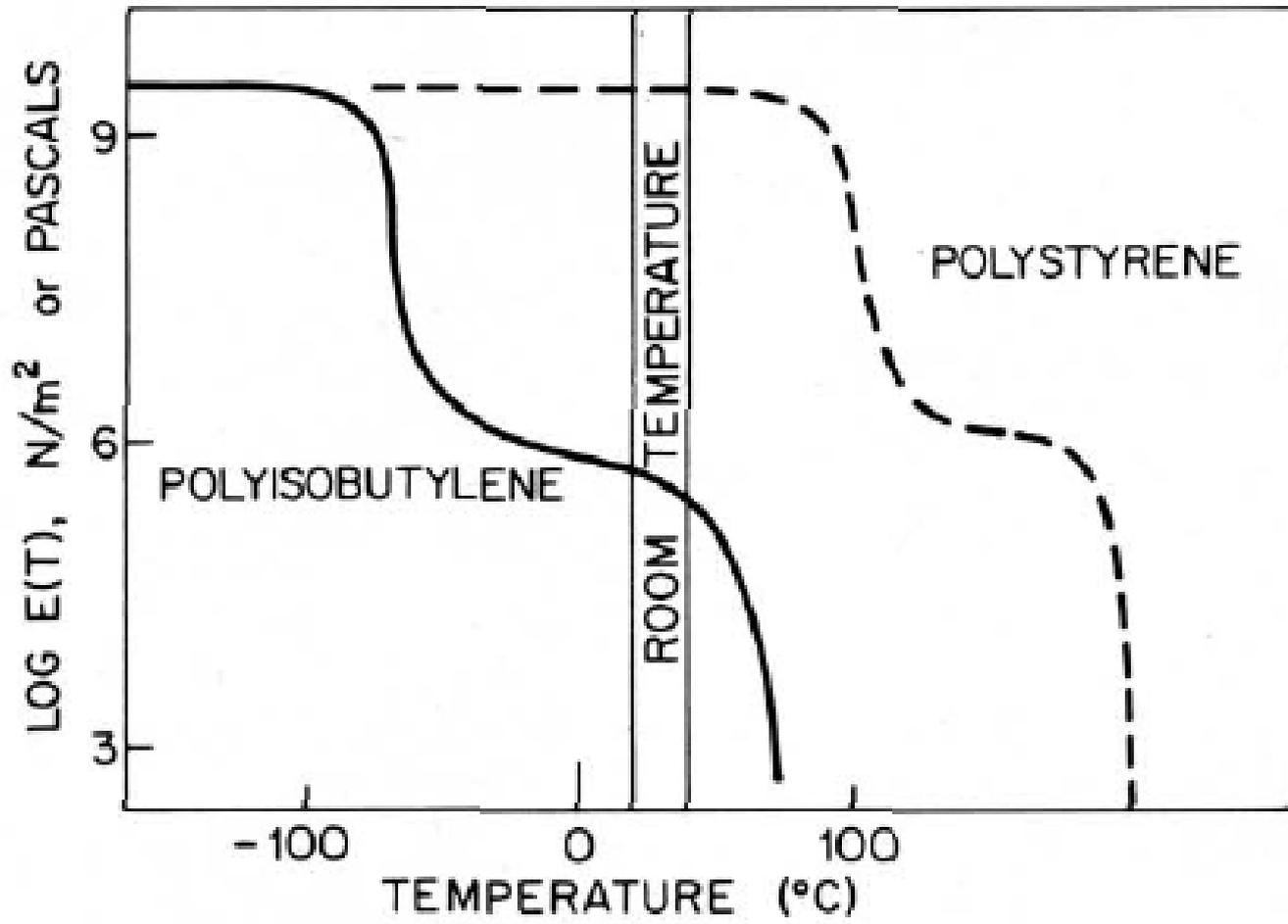
3 - Estado borrachoso: Em 30K acima da T_g o módulo inicia uma curva para um platô denominado de platô borrachoso.

4 - Fluxo borrachoso: Após o platô borrachoso diminui de $10^{5,4}$ a $10^{4,5}$ Nm^{-2} . Uma recuperação elástica é notada apesar de características de fluxo.

5 - Estado viscoso. Acima de uma certa temperatura o material apresenta fluxo e pouco ou quase nenhuma recuperação elástica.



Cinco regiões de viscoelasticidade, ilustradas usando uma amostra de poliestireno. Também são mostradas as curvas de tensão-tempo para tensão aplicada em x e removidas em y : (a) estado vítreo, (b) estado de couro, (c) estado emborrachado e (d) estado viscoso.



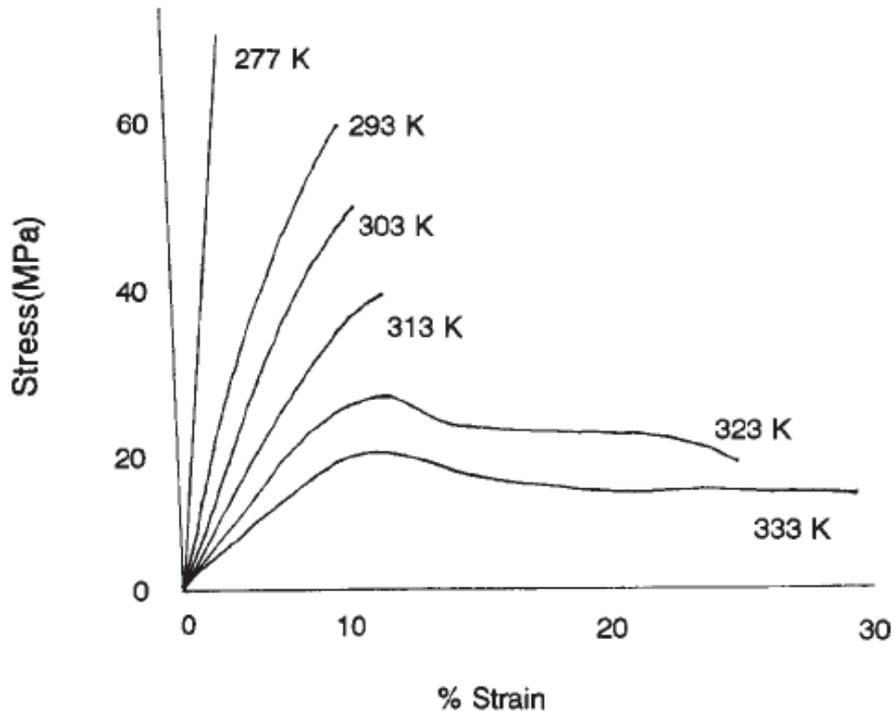
Propriedades Mecânicas

Comparison of Various Moduli for Some Common Materials

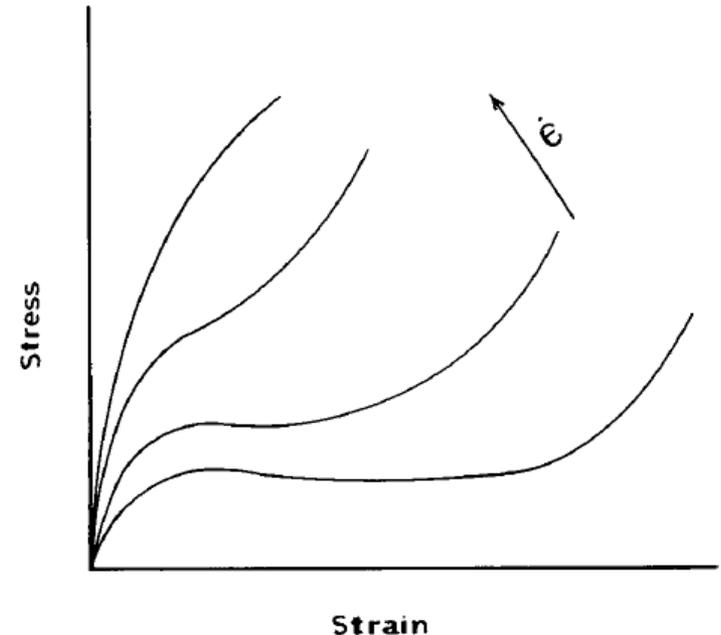
Material	E (GN m ⁻²)	ν_p	G (GN m ⁻²)
Steel	220	0.28	85.9
Copper	120	0.35	44.4
Glass	60	0.23	24.4
Granite	30	0.30	15.5
Polystyrene	34	0.33	1.28
Nylon-6,6	20	—	—
Polyethylene	24	0.38	0.087
Natural rubber	0.02	0.49	0.00067

Tensão- deformação

Os polímeros apresentam respostas similares a temperatura e a taxa de deformação (tempo), como previsto pela teoria do princípio de superposição tempo-temperatura. O efeito da diminuição da temperatura equivale ao aumento da taxa de deformação.

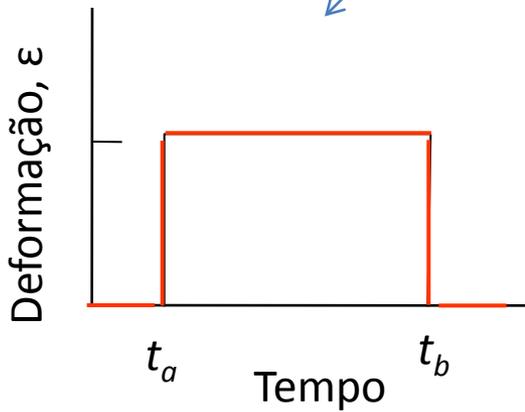
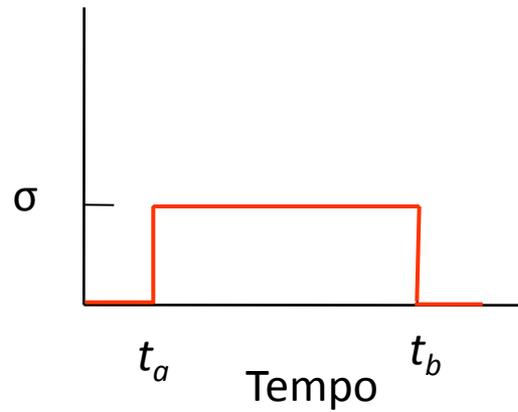


Varição do comportamento de tensão –deformação do PMMA com a temperatura. Gilmar e Williams JCE, 73, 1063, 1996.

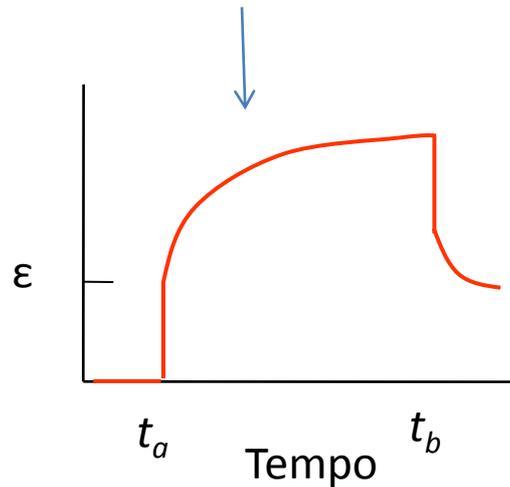


Representação esquemática do efeito da taxa. Ebewele 13.32.

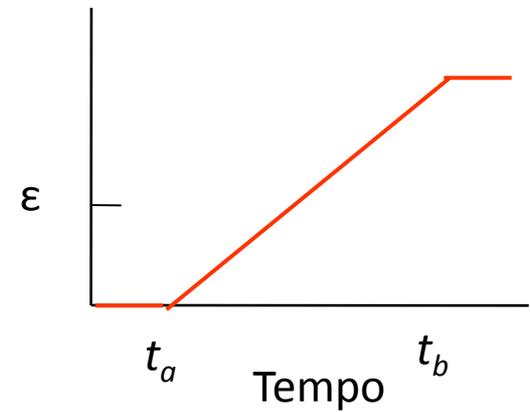
Deformação Visco-elástica



Elástico



Visco-elástico



Viscoso

Relaxação de Tensão

Ensaio de relaxação sob tensão. O corpo de prova é deformado de uma quantidade fixa, ϵ_0 , e é medida a tensão necessária para manter a deformação em função do tempo. Esse tipo de medida é de difícil execução e por esse motivo não é muito freqüente. A figura abaixo apresenta as curvas de módulo de relaxação do poliisobutileno a várias temperaturas, onde o módulo de relaxação é definido por:

$$E_{r(tT)} = \sigma(t)/\epsilon_0$$

Onde, ϵ_0 é a deformação aplica e $\sigma(t)$ a tensão medida no tempo t .

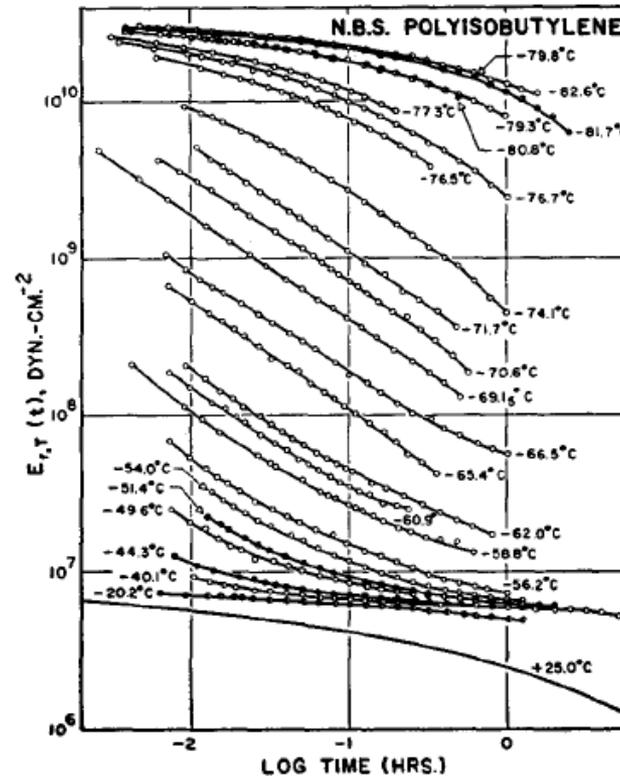
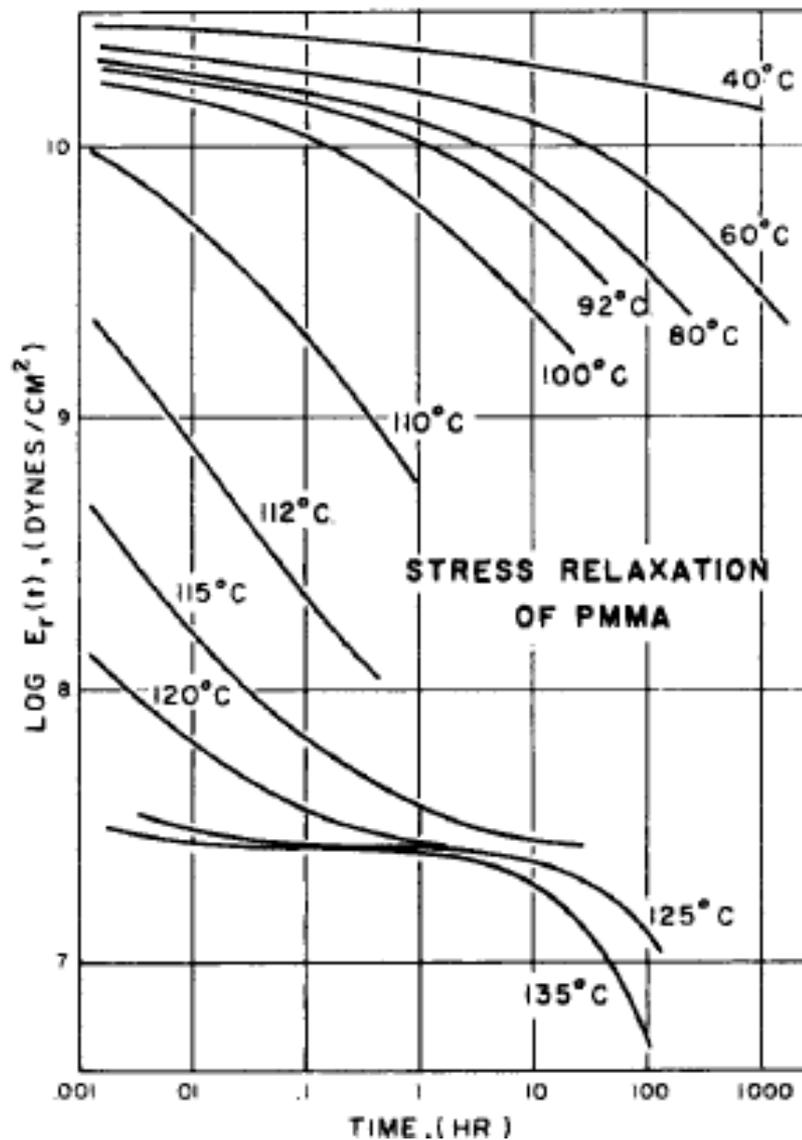


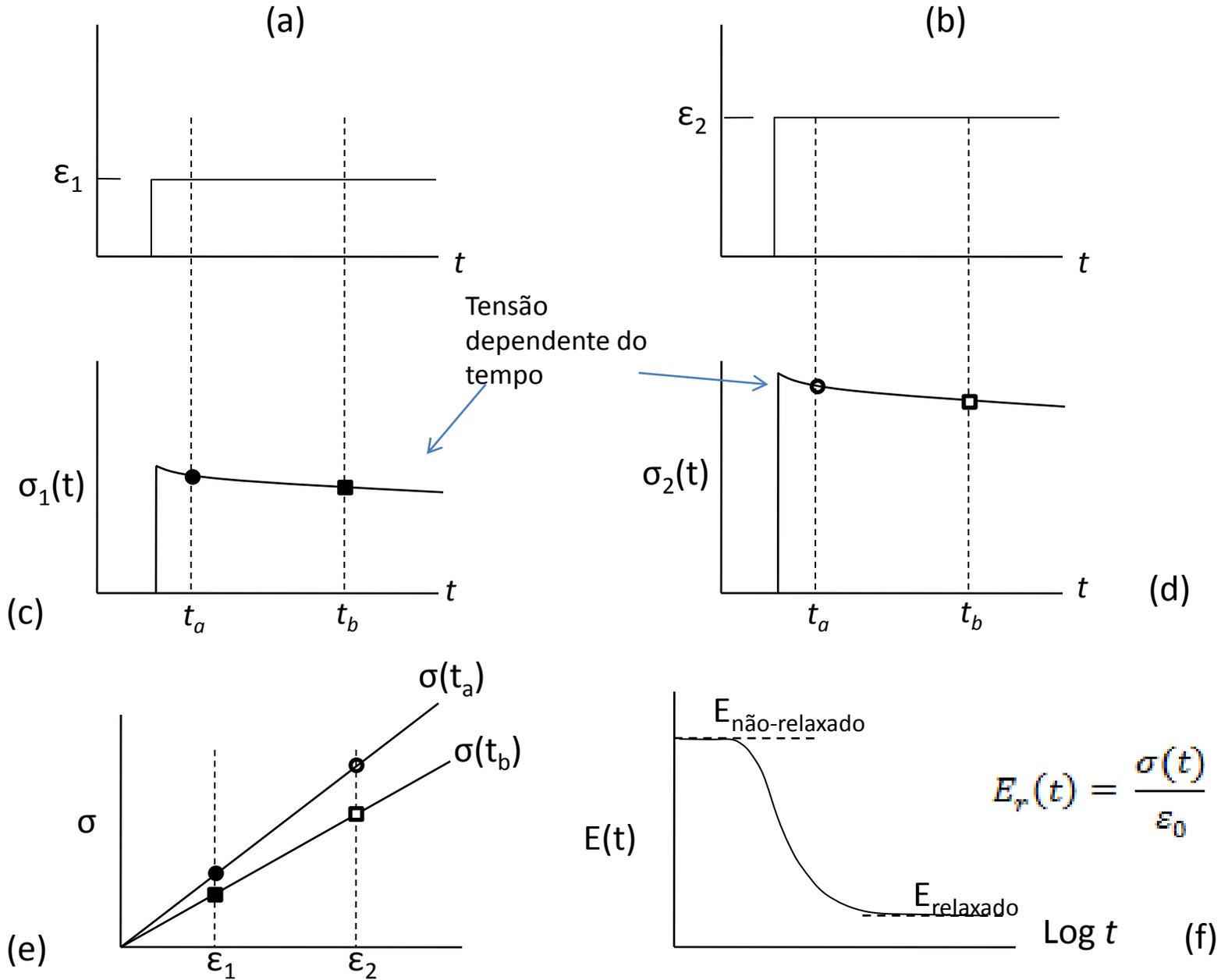
FIG. 1. Stress-relaxation of N.B.S. (National Bureau of Standards) polyisobutylene.

Curva de decaimento da tensão com deformação constante com o tempo:
Módulo de Relaxação, $E_r(t, T)$.



Curva de tensão – relaxação do poli(metil metacrilato) com $M_v = 3,6 \times 10^6$ g/mol. deformação (Sperling p. 477 10.12 e Ebewele cap. 13.5)

Ensaio de relaxação de tensão (viscoelasticidade linear)



Na figura anterior, temos: (a) uma deformação constante ε_1 , aplicada no $t = 0$ leva a uma tensão dependente do tempo $\sigma_1(t)$; (b) já uma deformação ainda maior ε_2 aplicada no tempo $t = 0$ leva a uma tensão dependente do tempo $\sigma_2(t)$; (e) a tensão no tempo t_a , $\sigma(t_a)$, e no tempo t_b , $\sigma(t_b)$, são lineares com relação a deformação; (f) a dependência observada para $E(t)$ com $\log t$ no decorrer de uma relaxação completa. E_{nr} e E_r são os módulos de não relaxação e de relaxação, respectivamente.

Nesse experimento, depois de uma primeira relaxação (a), o corpo de prova é deixado para relaxar e uma segunda deformação ainda maior é aplicada. A tensão em função do tempo é apresentada em (c e d). Para pequenas deformações (como na fluência) é observado que as curvas obtidas para um mesmo tempo t , (curvas isotempo, do inglês “*isochronals*”) são lineares, como ilustrado em (e). Portanto, se pegarmos em um tempo arbitrário t a tensão nos dois experimentos $\sigma_1(t)$ e $\sigma_2(t)$, teremos:

$$\sigma_1(t)/\varepsilon_1 = \sigma_2(t)/\varepsilon_2$$

A tensão nos dois experimentos no mesmo tempo t são proporcionais à deformação imposta. Esse fato leva a definição do módulo de relaxação de tensão no tempo t :

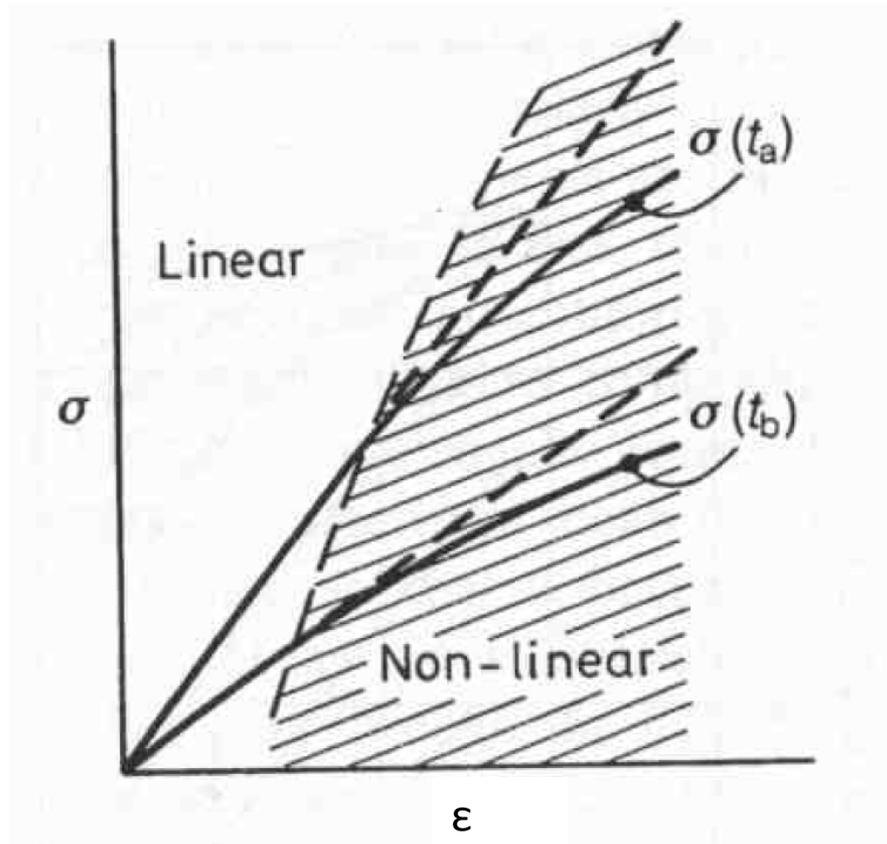
$$E(t) = \sigma(t)/\varepsilon$$

O módulo tensão-relaxação é uma importante característica dos materiais viscoelásticos e é observado para qualquer polímero com deformações inferiores a $\sim 0,005$.

E_{nr} e E_r , os módulos de não relaxação e de relaxação, respectivamente são obtidos em tempos muito pequenos ou muito grandes e são portanto valores limite. Nessa situação extrema, o esforço está se tornando cada vez mais elástico e independente do tempo. Temos : $E_{nr}^{-1} = J_{nr}$ e $E_r^{-1} = J_r$ que são os valores limite para a compliância $J(t)$, observada durante a fluência do material.

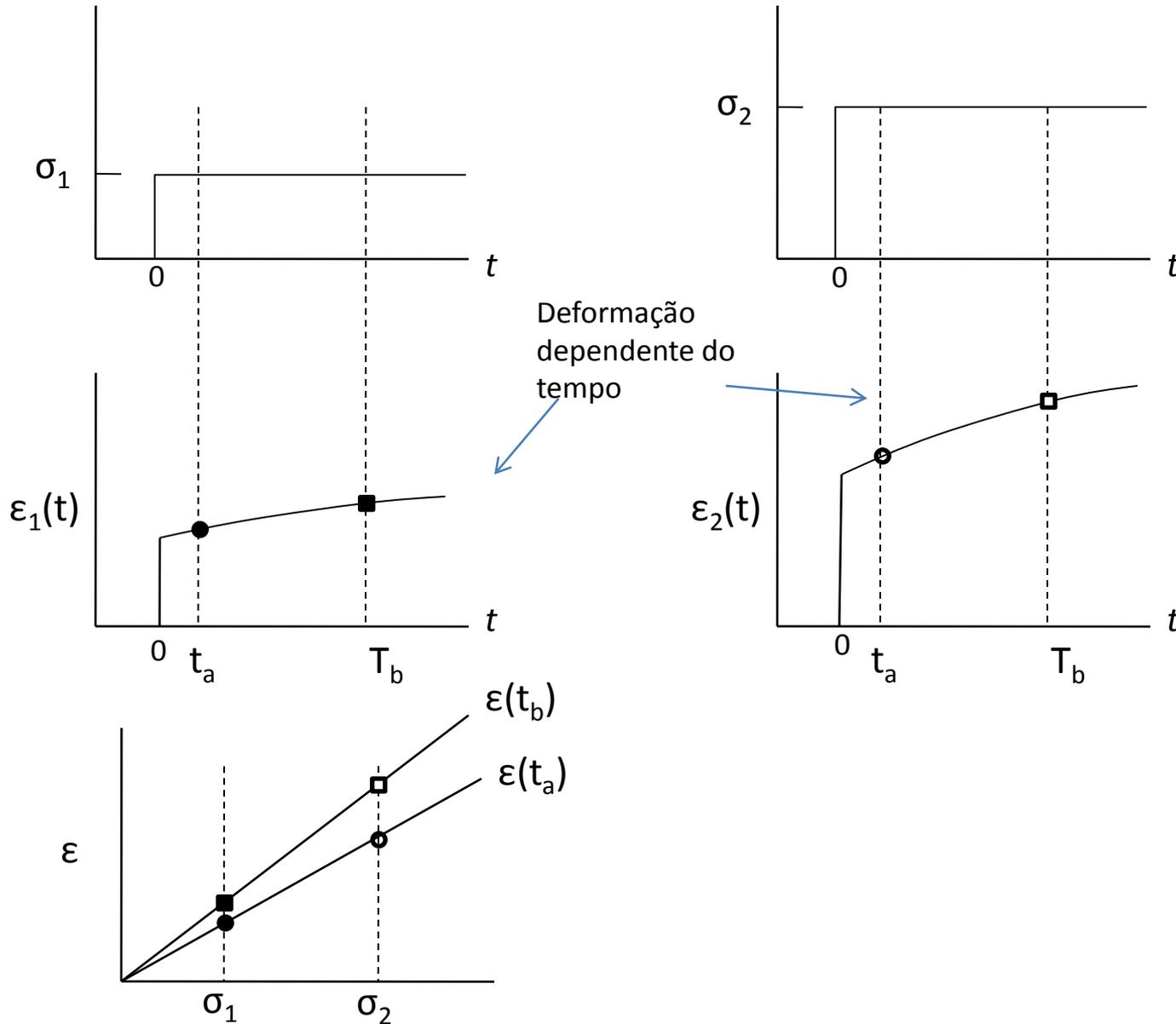
A determinação da curva de E_{nr} e E_r depende de se conhecer o intervalo de deformação no qual um corpo de prova apresenta um comportamento de tensão-relaxação linear, permitindo assim a determinação de uma série de curvas para um mesmo tempo, t (isotemporais “*isochronals*”).

A transição do regime linear para o regime não linear, é apresentada na Figura a seguir:



Viscosidade linear na relaxação de tensão

Fluência



Para uma tensão constante aplicada (σ) a deformação (ϵ) observada é dependente do tempo.

Para um tempo arbitrário t , a deformação (ε) para duas tensões (σ_1, σ_2) será dada por $\varepsilon_1, \varepsilon_2$, de modo que:

$$\frac{\varepsilon_1(t)}{\sigma_1} = \frac{\varepsilon_2(t)}{\sigma_2} = J(t)$$

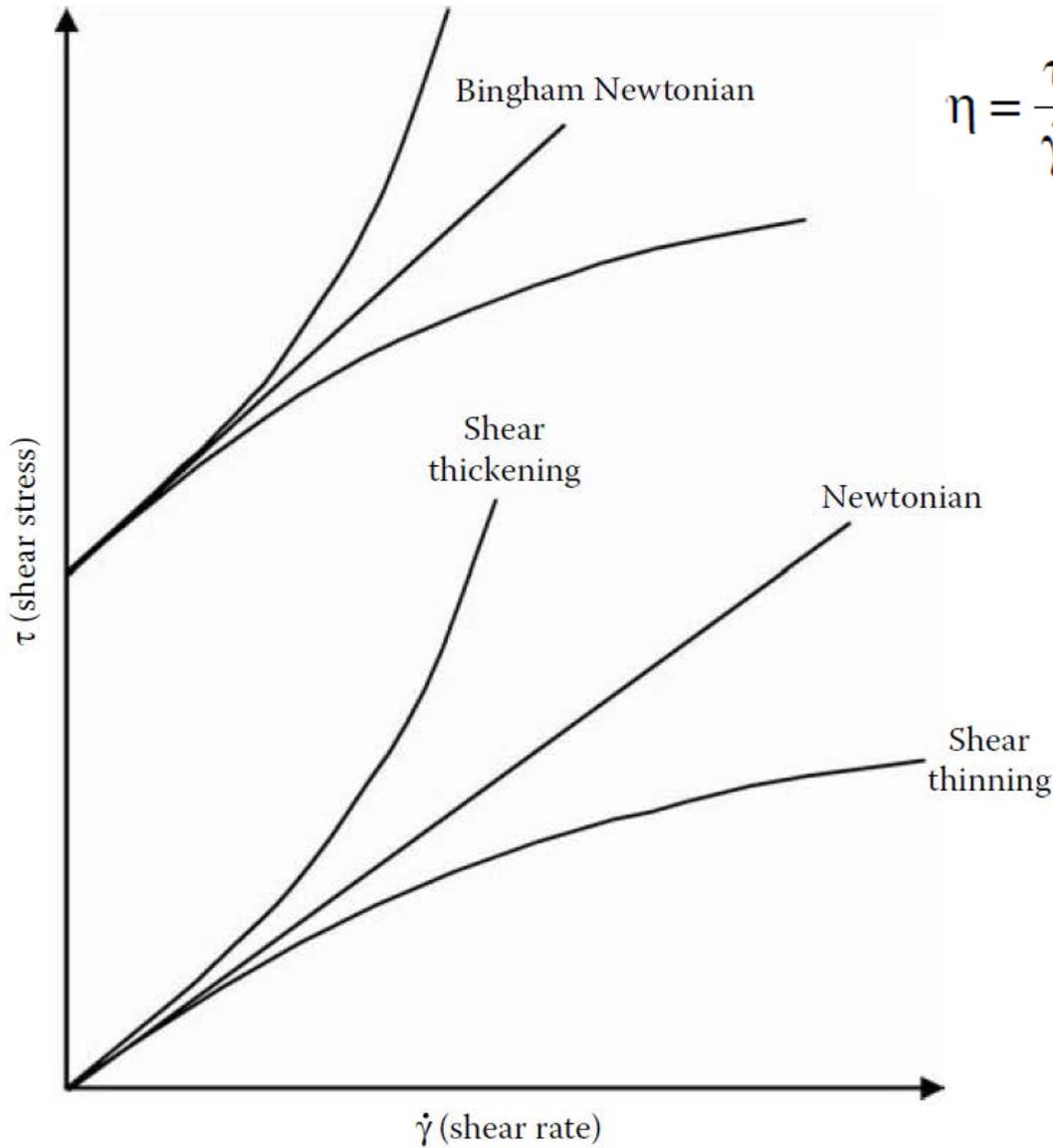
$J(t)$ é a **compliância em fluência**. No regime linear o seu valor é constante para as diferentes tensões aplicadas.

De um modo geral a compliância em fluência é dada por:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$$

Os polímeros exibem esse comportamento de fluência viscoelástica linear em baixas tensões, suficientemente baixas de forma que a deformação seja inferior a aprox. 0,005 (ou 0,5%). No experimento de fluência (“*creep*”) o gráfico da deformação em função da tensão para um dado tempo t é denominado de isotemporais (**isochronal**).

Representando graficamente as várias isotérmicas (como da fig. anterior de ϵ x σ) podemos determinar a região de deformação onde um material apresenta comportamento linear.



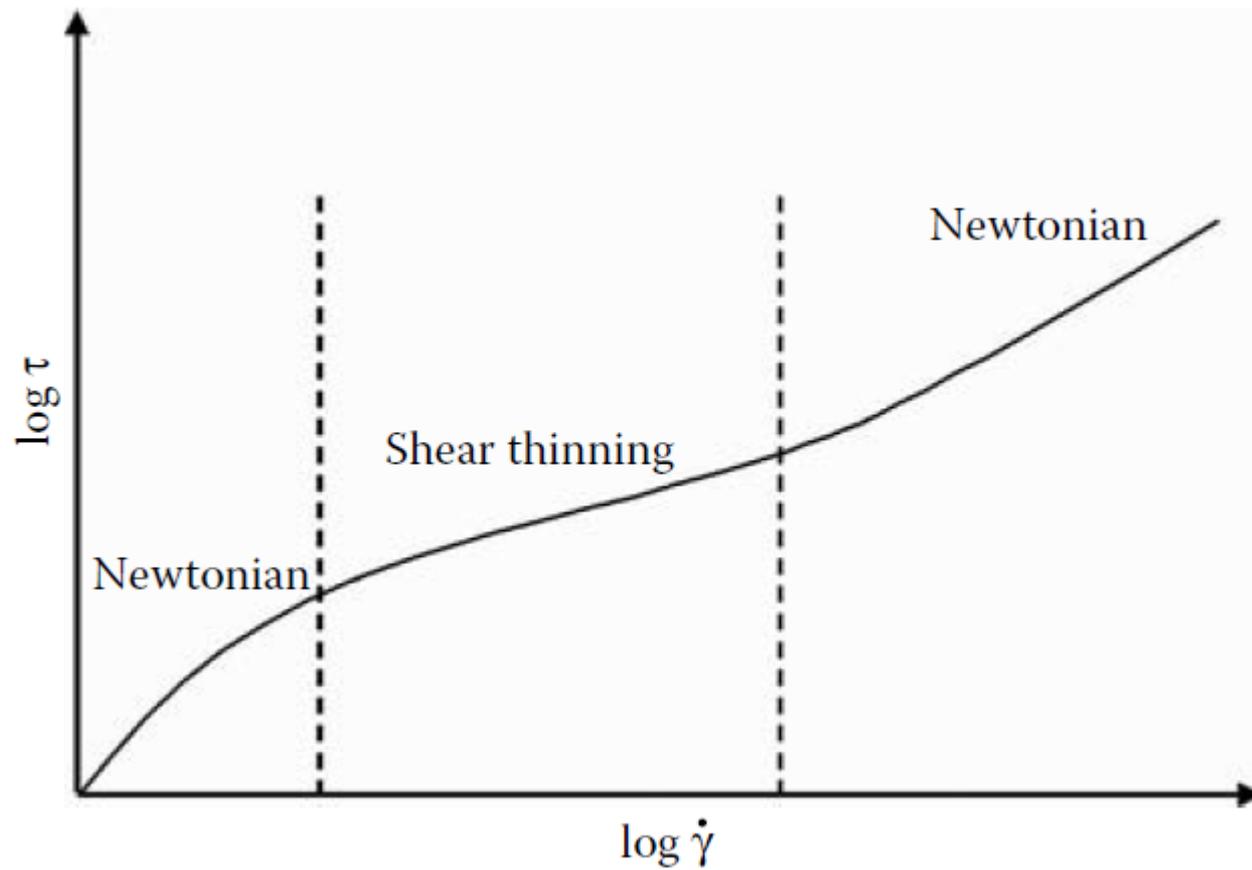
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left(\frac{\text{Force}}{\text{Area}} \right) \cdot \text{time} = \text{Pa} \cdot \text{s}$$

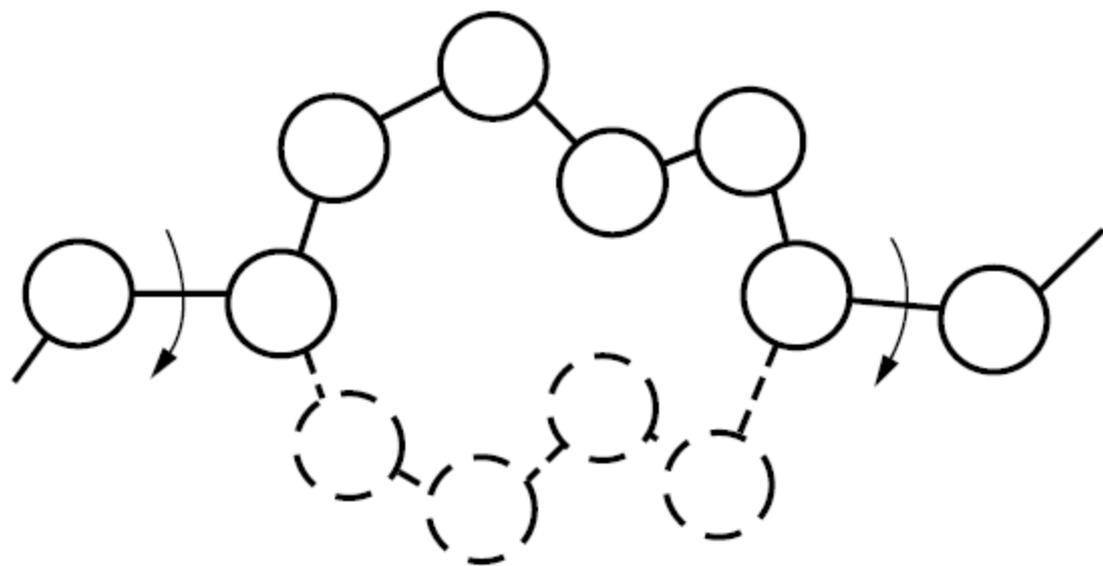
Comportamento Newtoniano

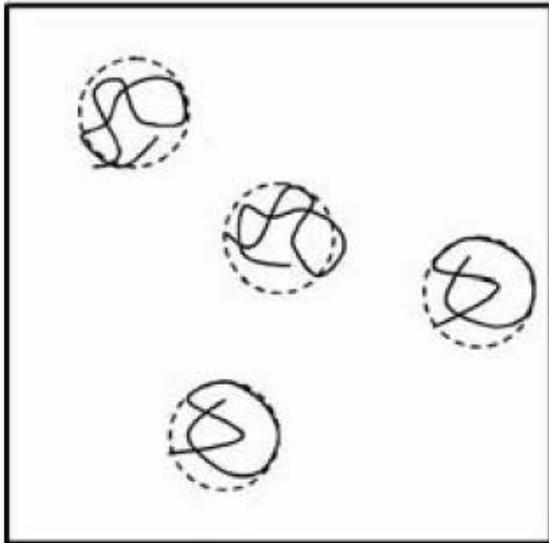
$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

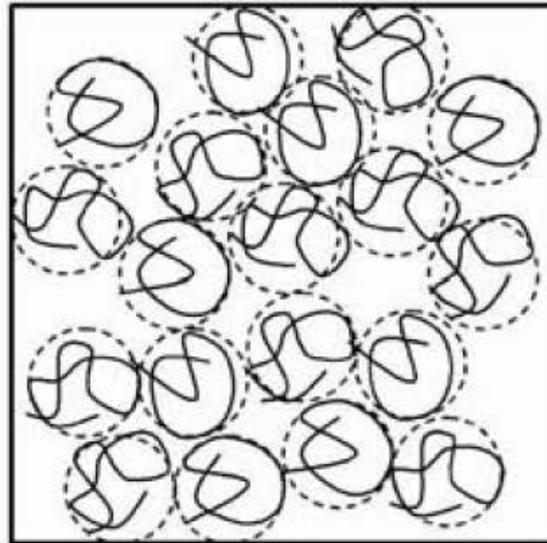
Curva para o comportamento Newtoniano e não-Newtoniano



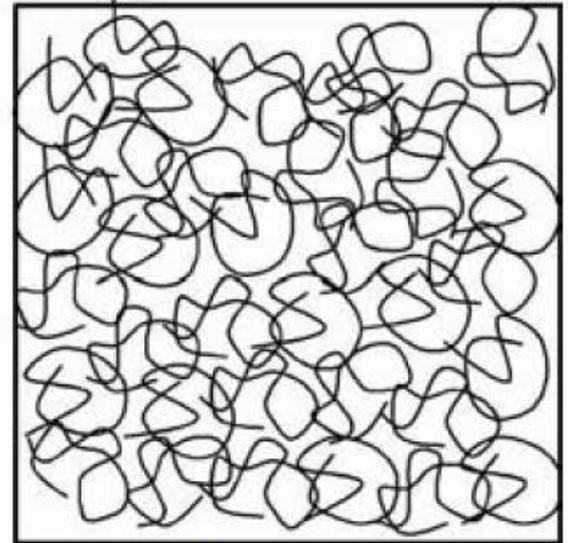




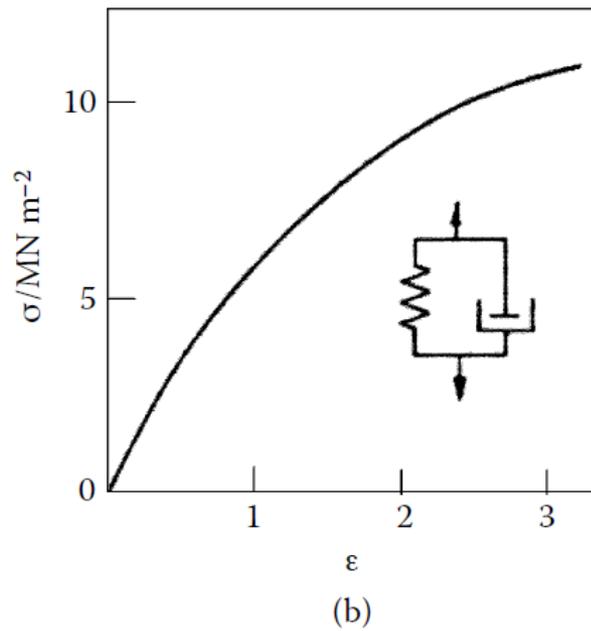
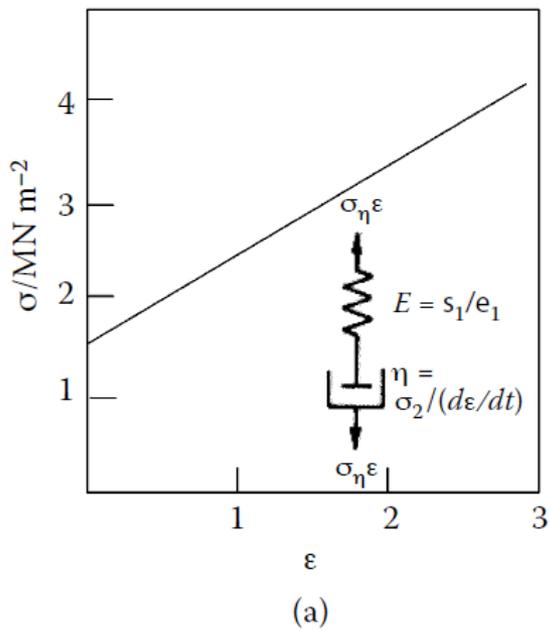
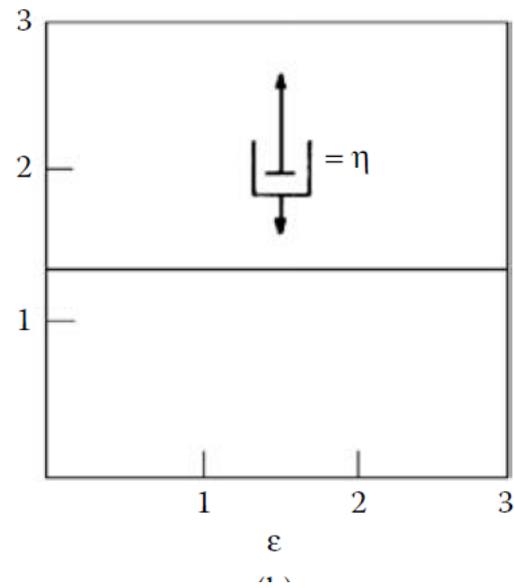
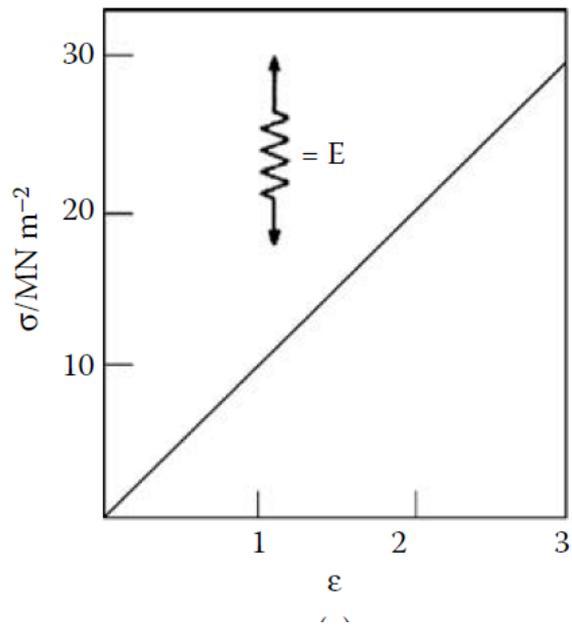
Dilute



Semidilute



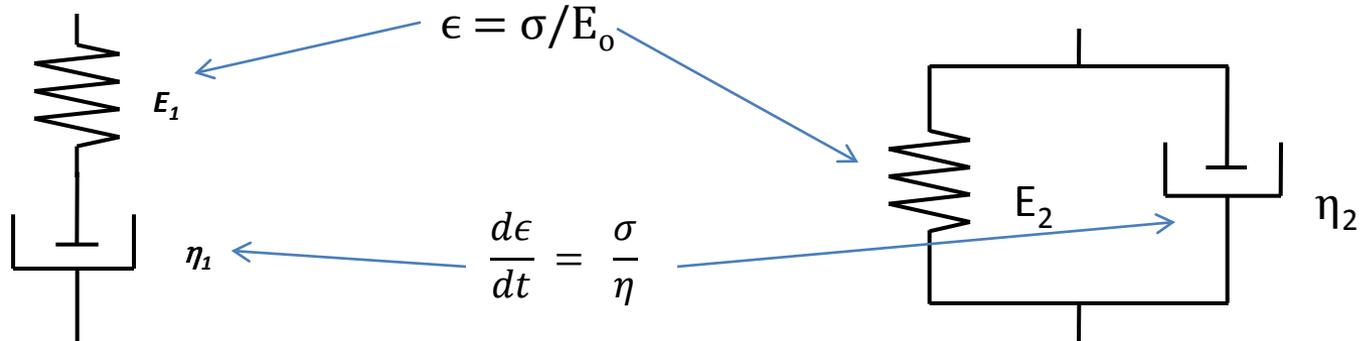
Concentrated



(a)

(b)

Modelos de Maxwell e de Kelvin (ou Voight)



Elemento de Maxwell

1-Mola e amortecedor – mesma *tensão*

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{mola}} = \sigma_{\text{amortecedor}}$$

2-Deformações podem ser diferentes

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{mola}} + \epsilon_{\text{amortecedor}}$$

$$\epsilon = \frac{1}{E}\sigma + \frac{1}{\eta}\sigma$$

Elemento de Voight ou Kelvin

1-Mola e amortecedor–mesma *deformação*

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{mola}} = \epsilon_{\text{amortecedor}}$$

2-As tensão podem ser diferente

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{mola}} + \sigma_{\text{amortecedor}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

O fator de deslocamento:

$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_g)} = \frac{-17,44(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)}$$

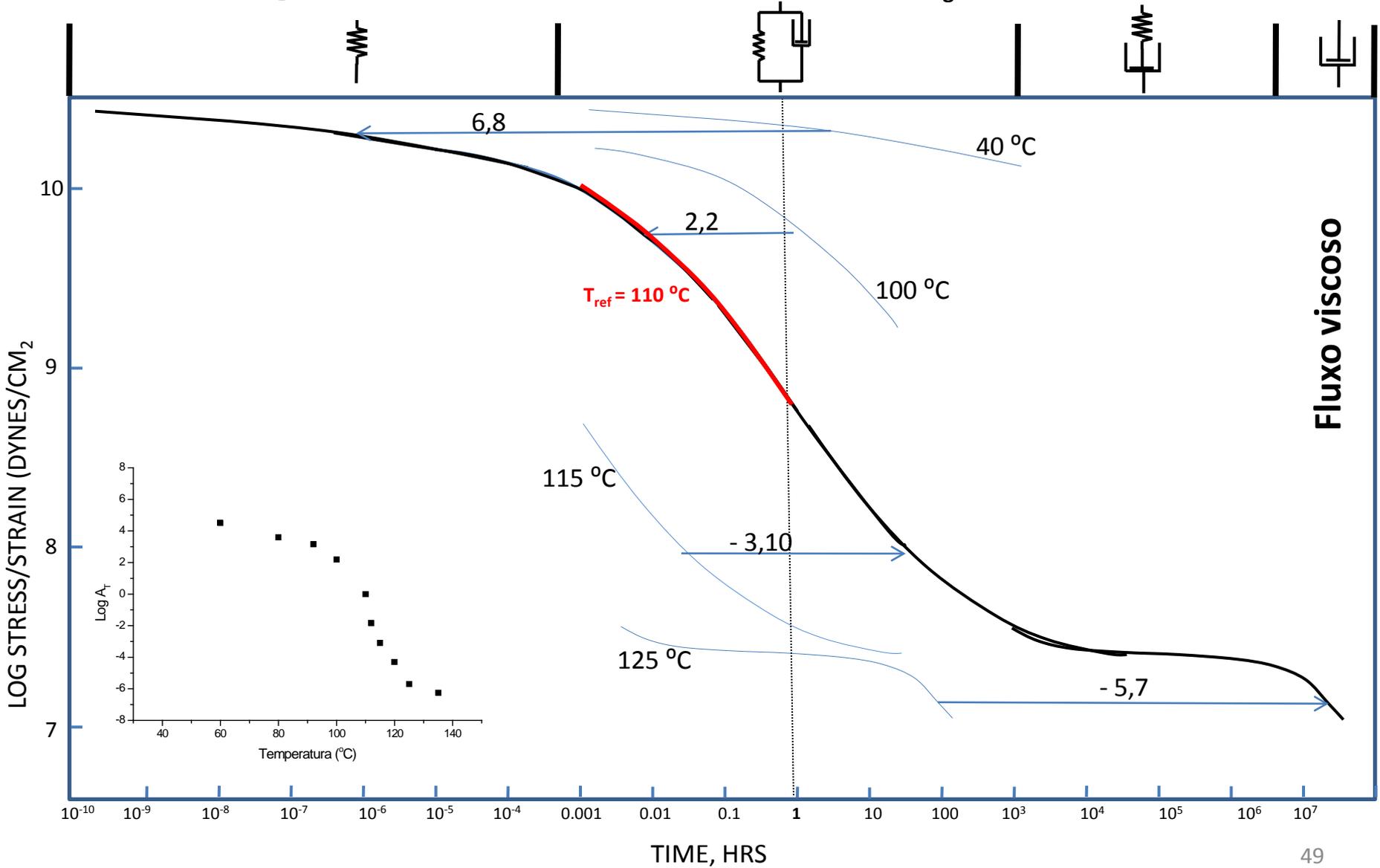
$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_{ref})} = \frac{-8,86(T - T_{ref})}{101,6 + (T - T_{ref})}$$

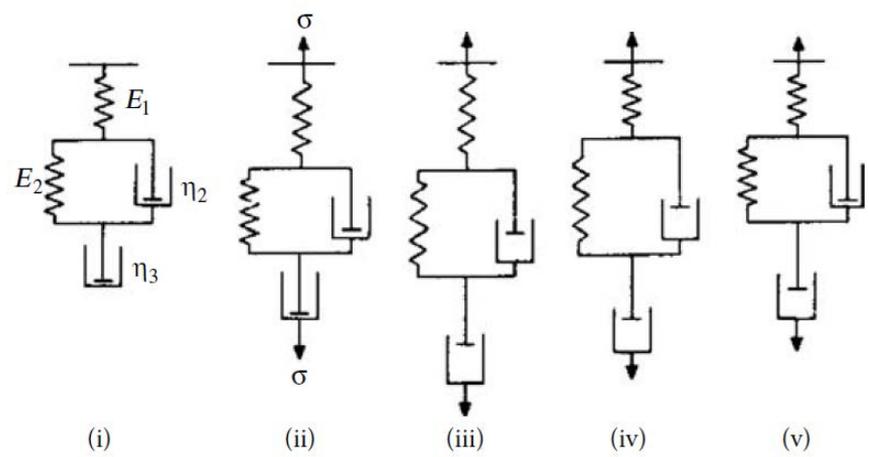
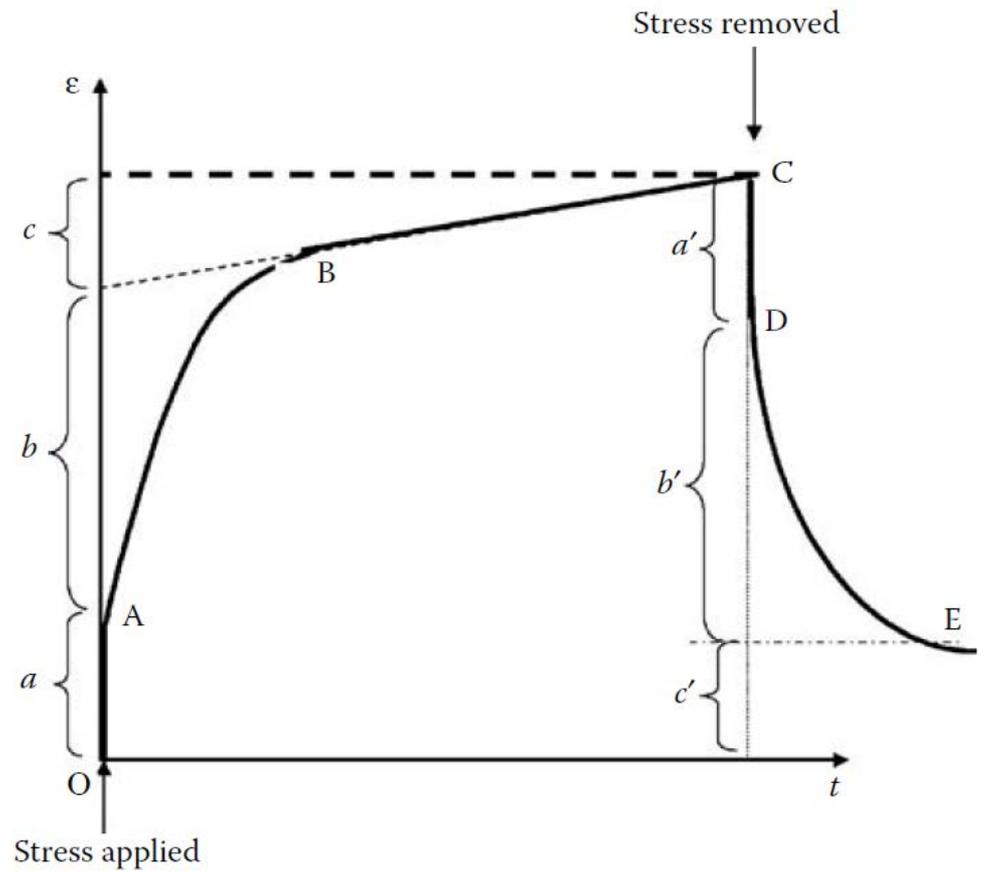
$T_{ref} = 50 \text{ K}$ acima da T_g

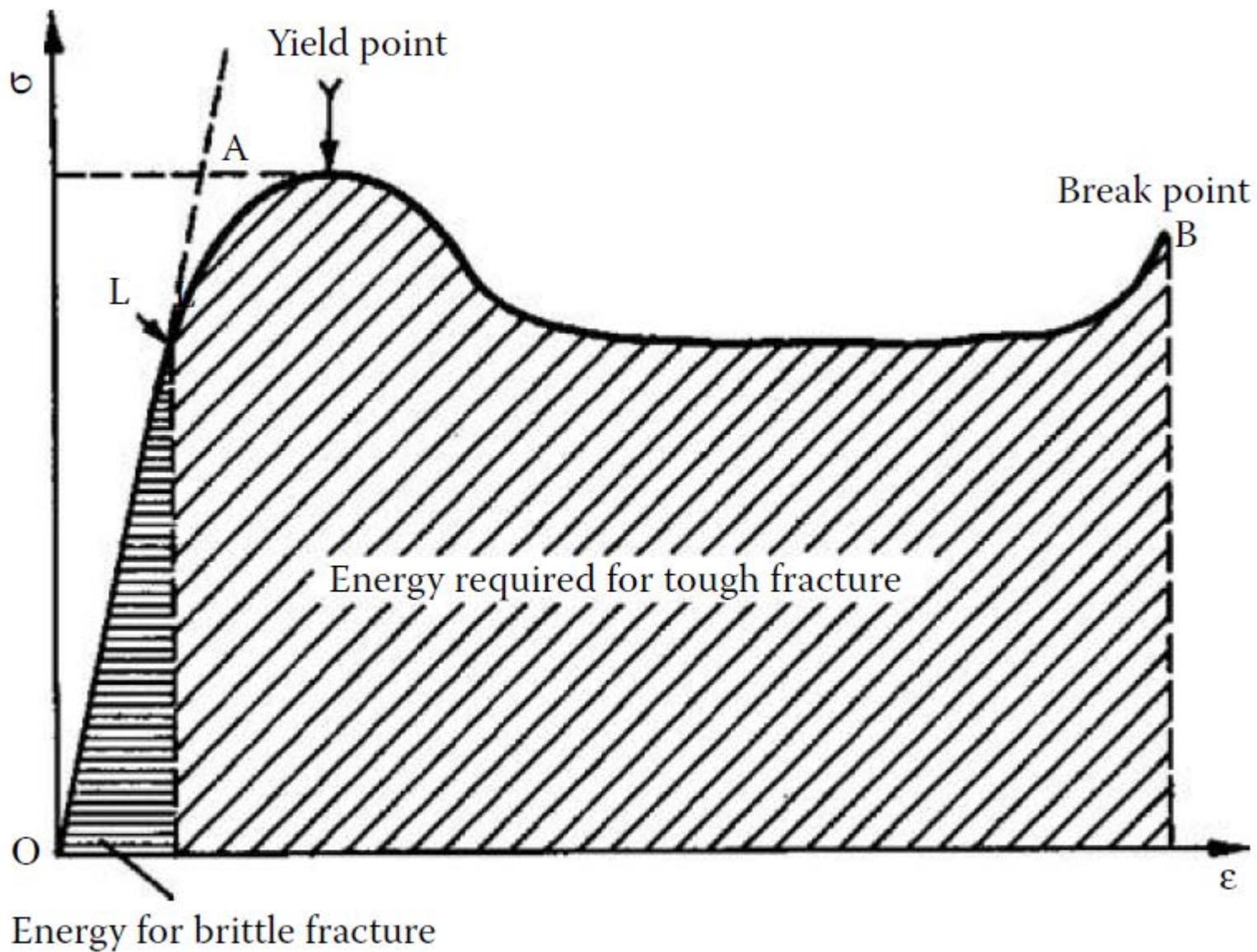
Região vítrea

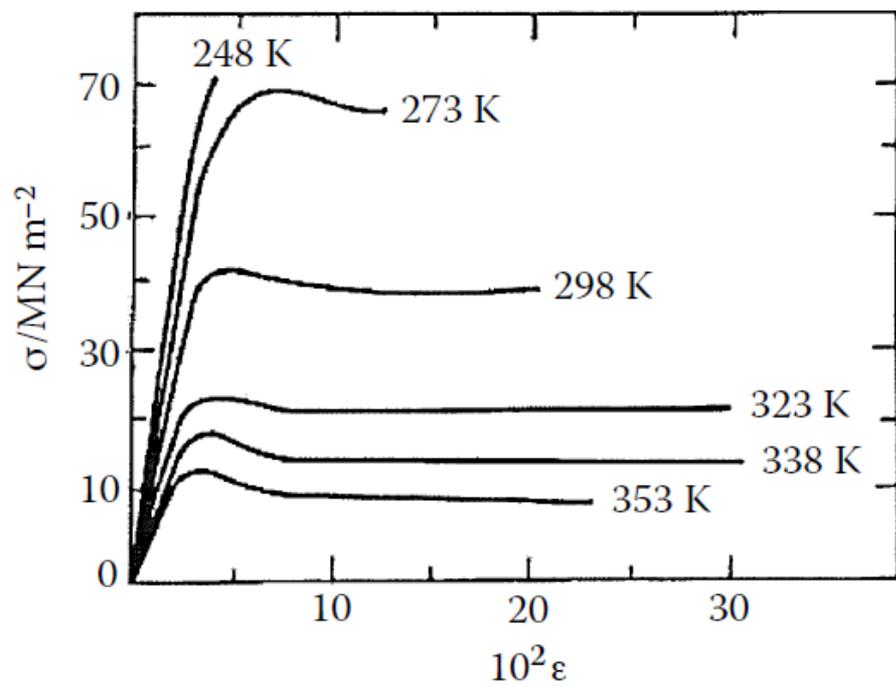
Região viscoelástica (T_g)

Platô borrachoso

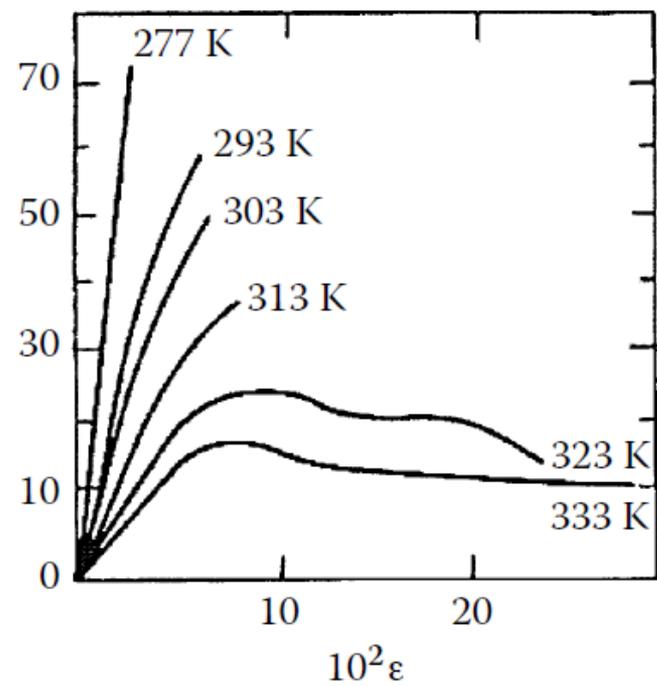




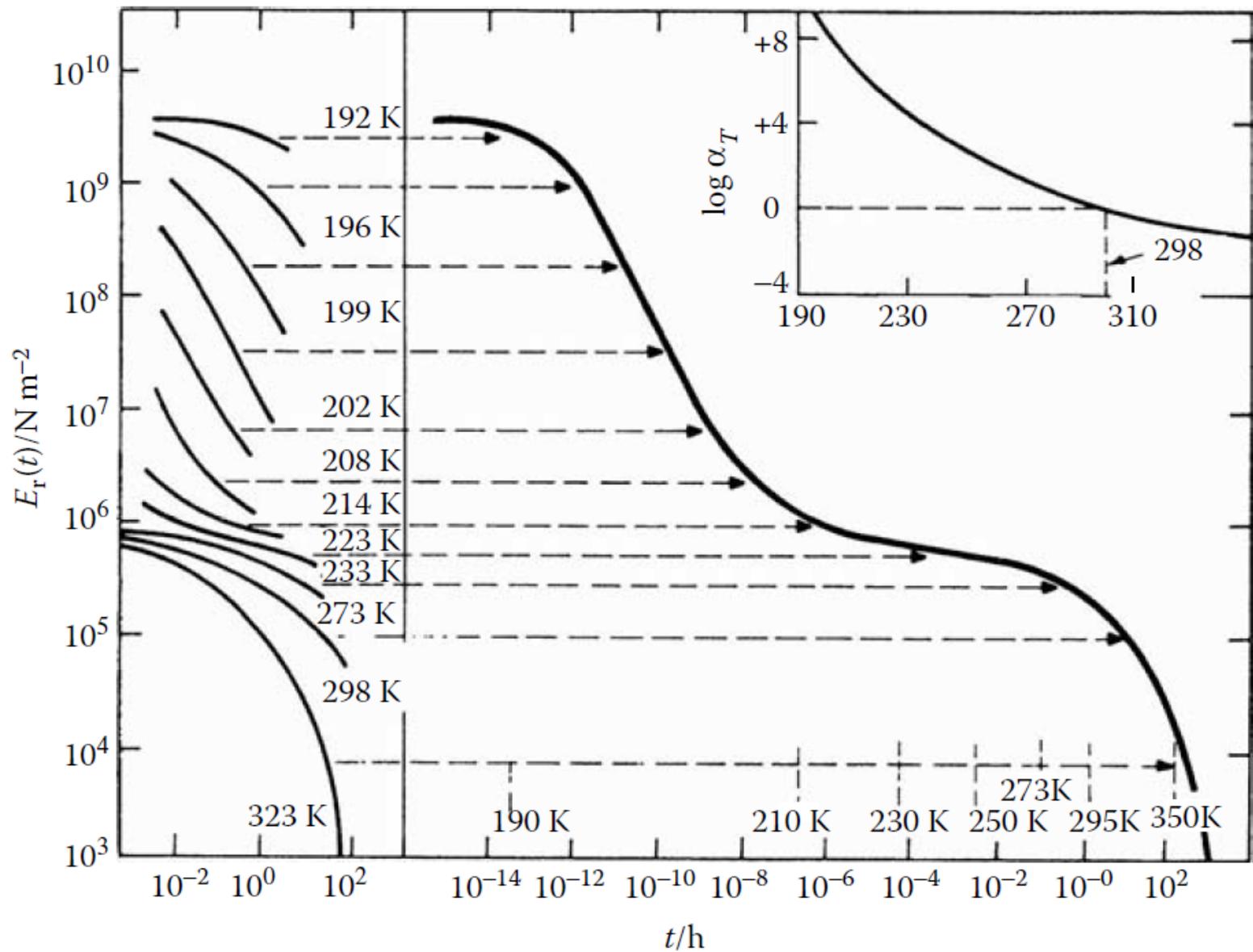




(a)



(b)



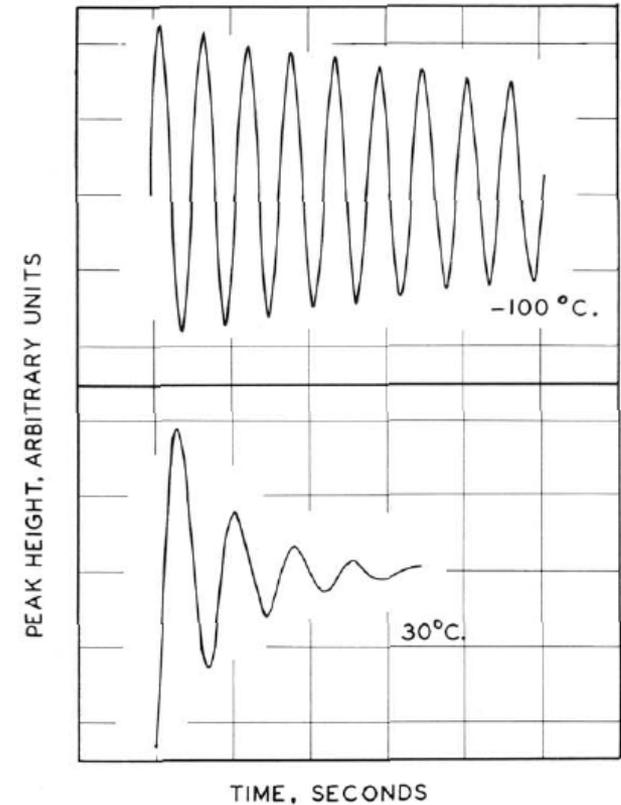
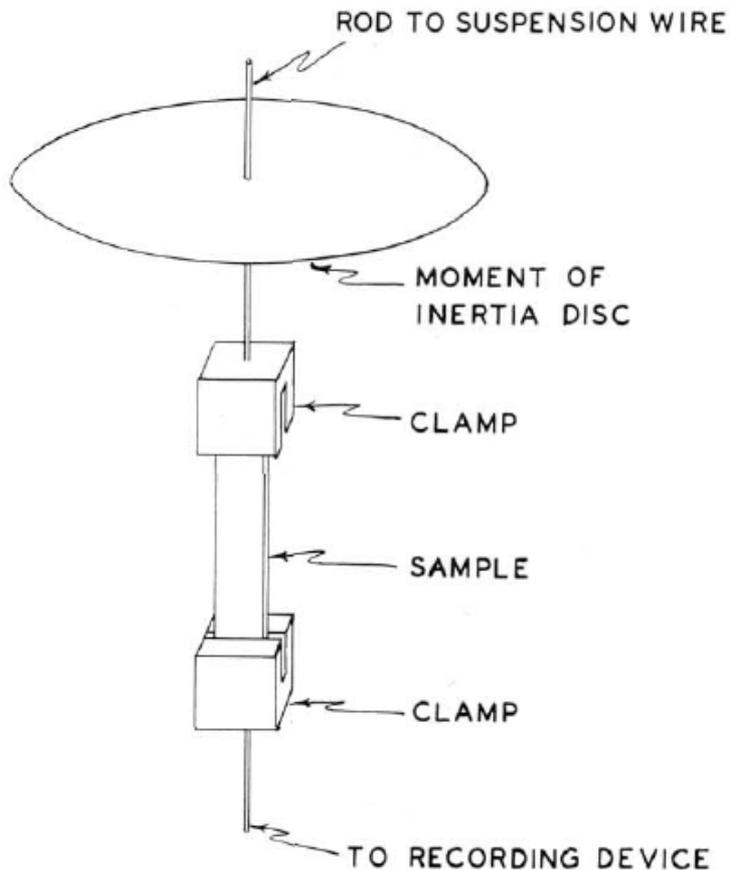
Ensaio dinâmico- mecânico

- O pêndulo de torção
 - Ensaio de DMA

Pendulo de torção

Maiores detalhes sobre as transições dos materiais viscoelásticos podem ser obtidos em medidas dinâmico-mecânicas.

Pendulo de torção



Decaimento ou amortecimento com o tempo. Medindo o decaimento podemos determinar a T_g

Kolesk J.V., JEC, 43, 255, 1966.

A frequência de oscilação, ω é governada pelo momento de inércia do pêndulo I e pelo torque produzido por unidade de rotação ($\theta = 1$) τ_1 :

$$\omega = \sqrt{\frac{\tau_1}{I}}$$

Para corpos de prova circulares de comprimento l e raio a , temos

$$\tau_1 = \frac{NG'}{l}$$

Onde N é o momento polar de área $N = \pi a^4/2$

A frequência ω oscilação ressonante decai. A razão das sucessivas amplitudes A_n e A_{n+1} gera o decaimento logarítmico

$$\Lambda = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}$$

A relação entre Λ e $\tan \delta$ para $\Lambda \ll 1$ é'

$$\Lambda = \pi \tan \delta$$

$$G' = \frac{I\omega^2}{N}$$

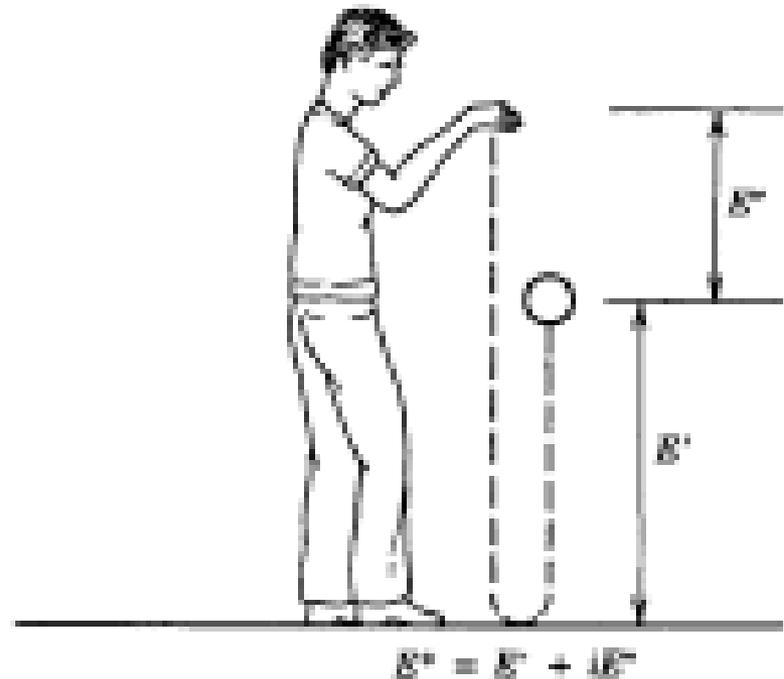
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Lambda}{\pi}$$

Ensaio dinâmico-mecânico (DMA ou DMTA)

Medida: Submetendo a amostra a uma deformação contínua de baixa amplitude de maneira cíclica (*p. ex. pêndulo de torção*).

Dessa forma, as moléculas deformadas irão estocar uma certa quantidade de energia elasticamente e irão dissipar um outra porção na forma de calor. A quantidade E' é o módulo de estocagem de Young e E'' o módulo de perdas de Young. E' é uma medida da energia dissipada como calor (fricção interna)

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta$$



onde $\tan \delta$ é a tangente de perdas (ângulo entre os componentes em fase e fora de fase no movimento cíclico). $\tan \delta$ apresenta uma série de máximos. O pico de $\tan \delta$ e o pico de E'' são tomados como correspondentes a temperatura de transição vítrea.

Ensaio dinâmico mecânico

O resultado de um ensaio dinâmico mecânico com $\tan \delta$, E' e E'' é mostrado a seguir:

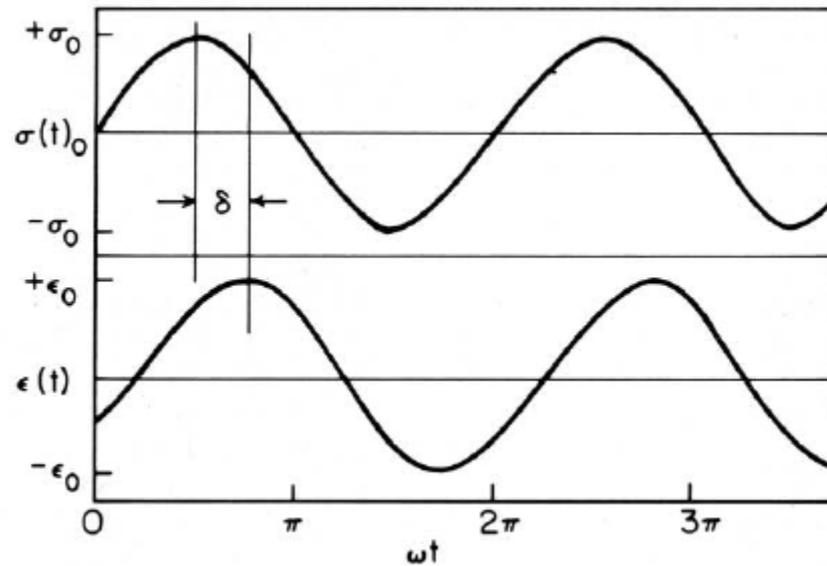
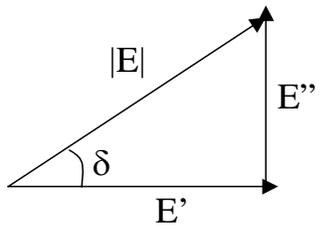
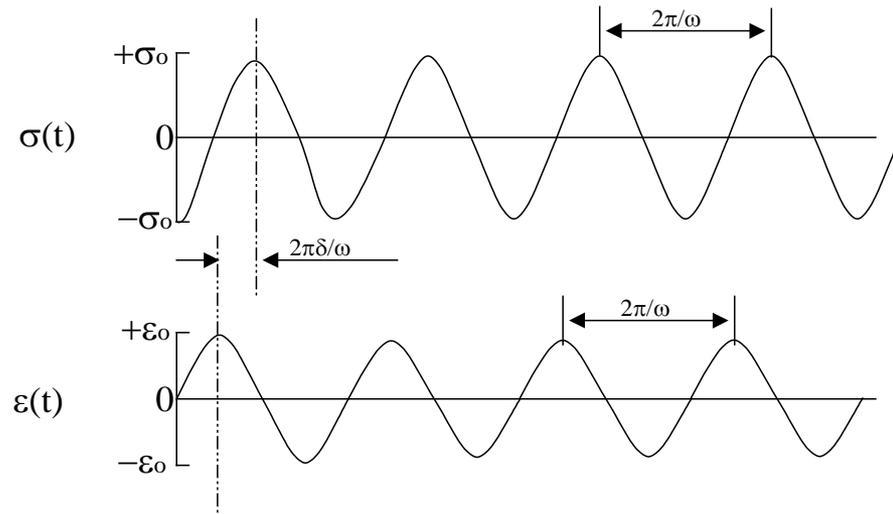


Figure 5. Time dependent stress and strain in a dynamic mechanical experiment.

J.J. Aklonis - JCE 58, 893, 1981



(a)



(b)

Aplicando uma deformação de alongamento senoidal, ε , com frequência fixa, ω , em um corpo de prova e com pequena amplitude a tensão também irá variar de modo senoidal mas fora de fase com a deformação de um ângulo δ .

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen} \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

Expandindo a equação anterior:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{sen} \delta$$

Em termos dos módulos de armazenagem, E' , e de perdas, E'' , temos:

$$\delta = \varepsilon_0 E' \text{sen} \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

Os dois módulos, E' , e E'' , podem ser definidos como:

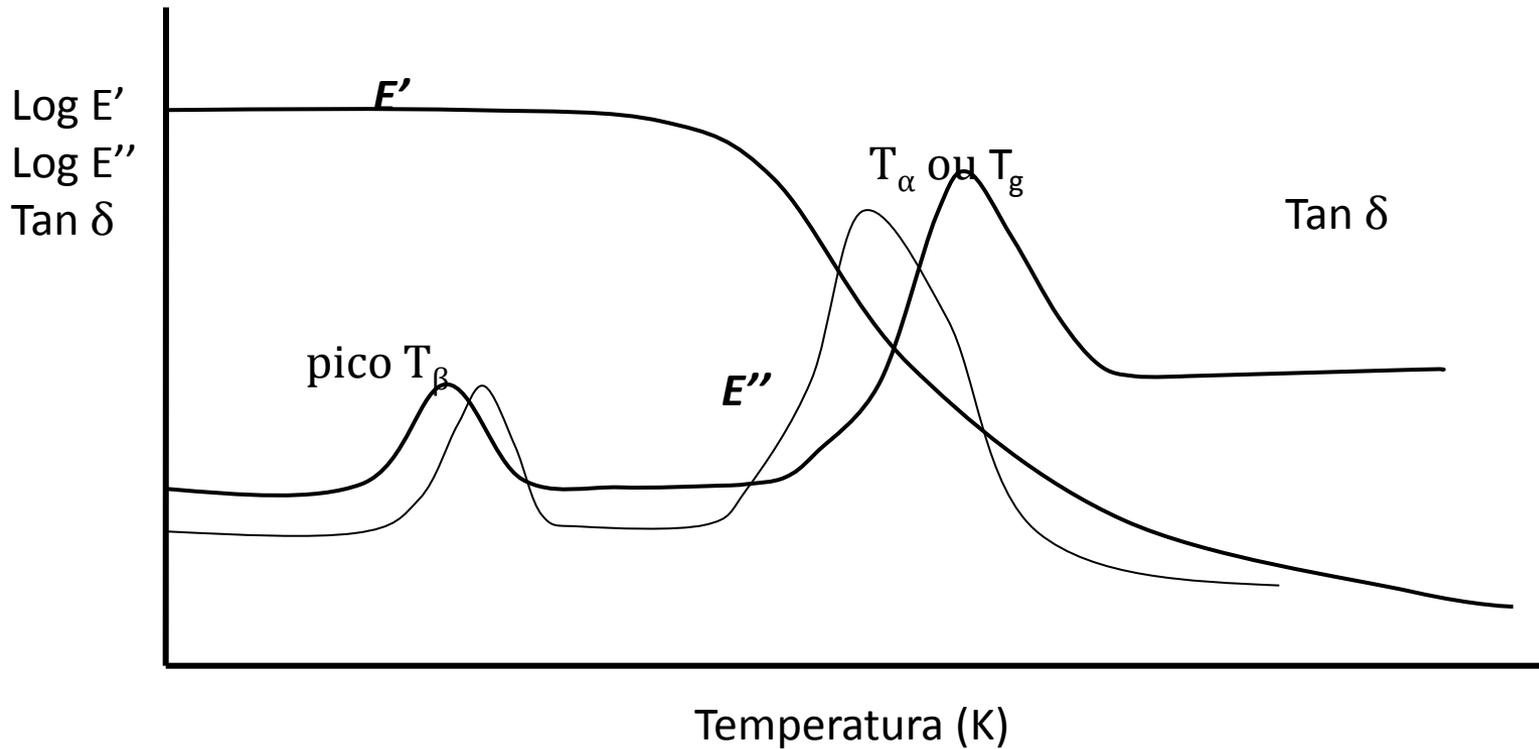
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen} \delta$$

A razão desses módulos nos dá o fator de dissipação, δ , sendo que o módulo pode ser expresso na forma complexa e cujo valor absoluto é respectivamente:

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

$$E = \{E'^2 + E''^2\}^{1/2}$$

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \theta} = \frac{E''}{E'}$$



O módulo de armazenamento E' tem um comportamento muito próximo do módulo de Yong, sendo um pouco menor que este, dependendo do valor de E'' :

$$E^* = E' + iE'', \text{ sendo que } E = |E^*|, \text{ e } i \text{ é a raiz quadrada de } -1.$$