

O Estado Cristalino: **Polímeros semicristalinos e** **Temperatura de fusão** **cristalina**

Materiais Poliméricos I

Antonio J. F. de Carvalho

O Processo de Cristalização

No estado fundido os polímeros se apresentam em um estado de máxima entropia e de mínima energia. Como a cristalização está relacionada com o alinhamento das cadeias e, portanto, com o seu ordenamento, ocorre uma considerável redução de entropia com a cristalização. Portanto, para que o processo de cristalização seja espontâneo é necessário que a variação de energia envolvida nesse processo supere a diminuição da entropia do sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Duas condições devem ocorrer para que o processo de cristalização ocorra:

- 1- É necessário que as cadeias poliméricas sejam simétricas, permitindo assim o seu empacotamento,*
- 2 – Deve ocorrer interação entre os grupos presentes nas cadeias de modo que o alinhamento delas seja estabilizado.*

Fatores cinéticos também são relevantes no processo. Cadeias com grande flexibilidade podem levar muito tempo para cristalizar.

É possível observar a cristalinidade dos materiais por meio da técnica de difração de raios-x.

A técnica permite identificar o tipo de material, determinar as dimensões das estruturas cristalinas e quantificar o material cristalino no caso dos materiais semi-cristalinos

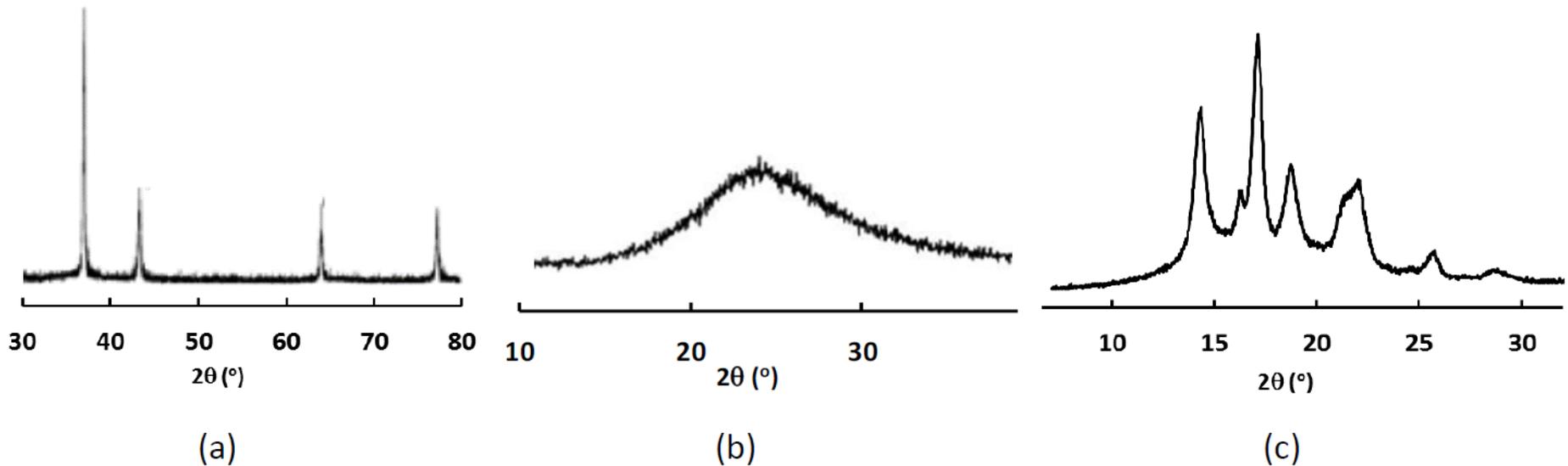
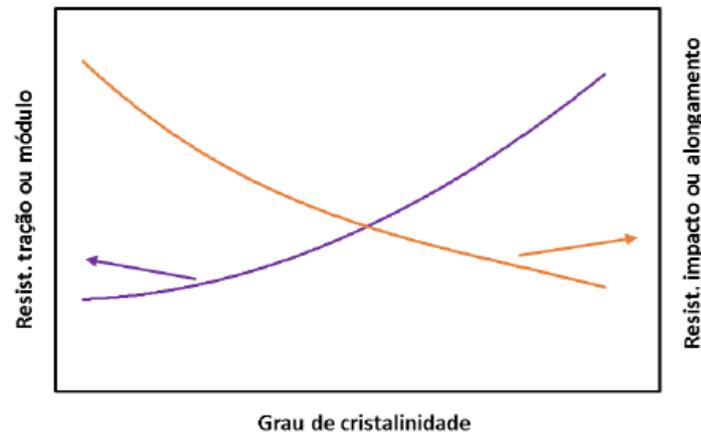
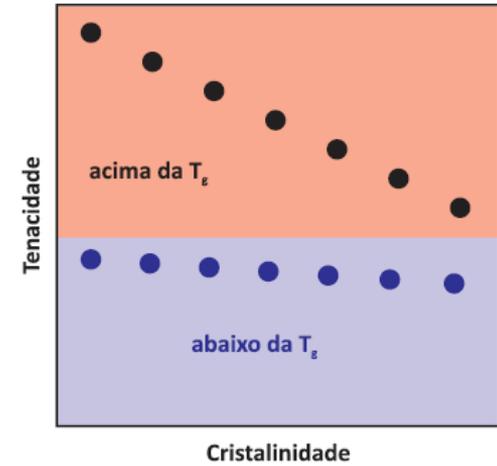
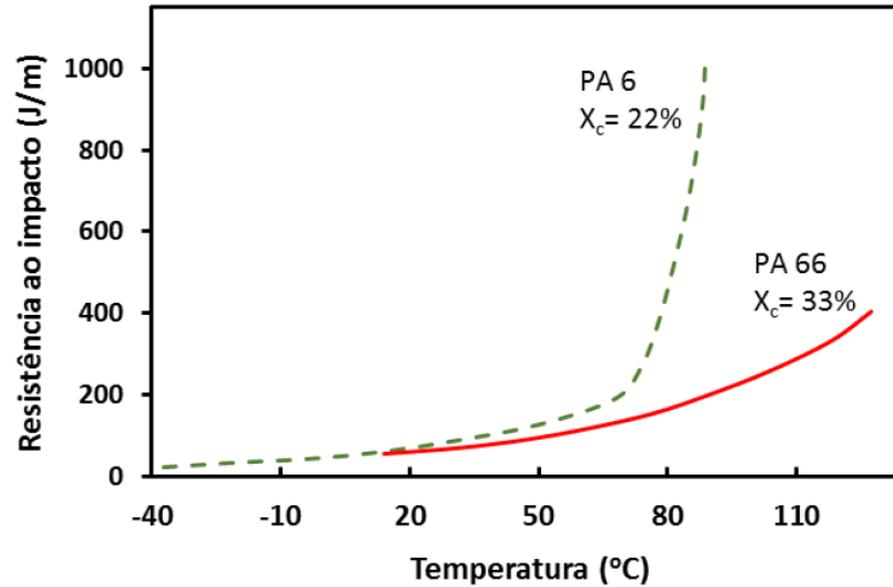
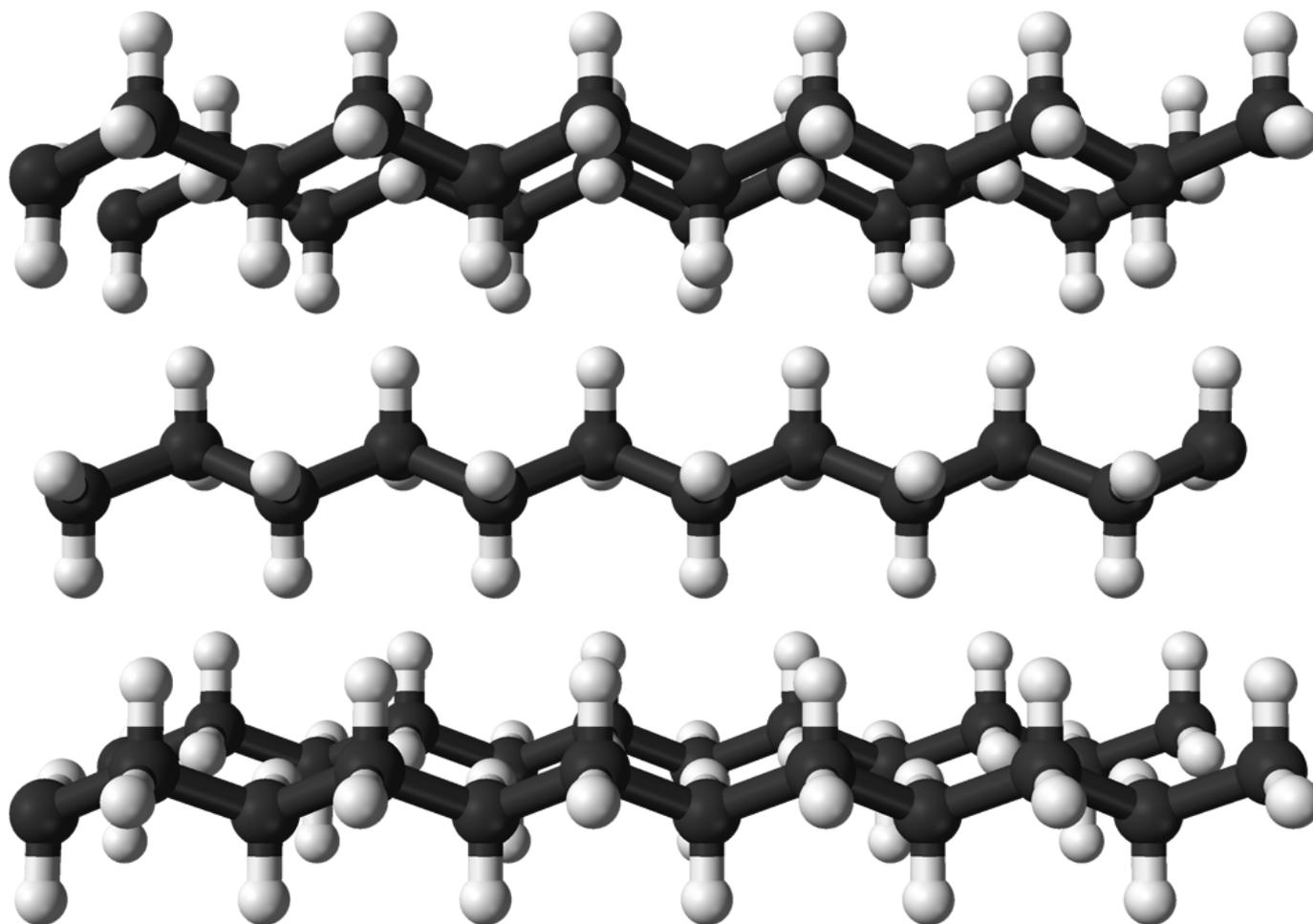


Figura 4.1. Difração de raios-X de um material cristalino (a), amorfo (b) e semi-cristalino (c). (Agasti and Kaushik 2014; Musi et al. 2011; Rabello 1996).

Influência do grau de cristalinidade nas propriedades dos polímeros





Empacotamento de cadeias de polietileno - cristalização

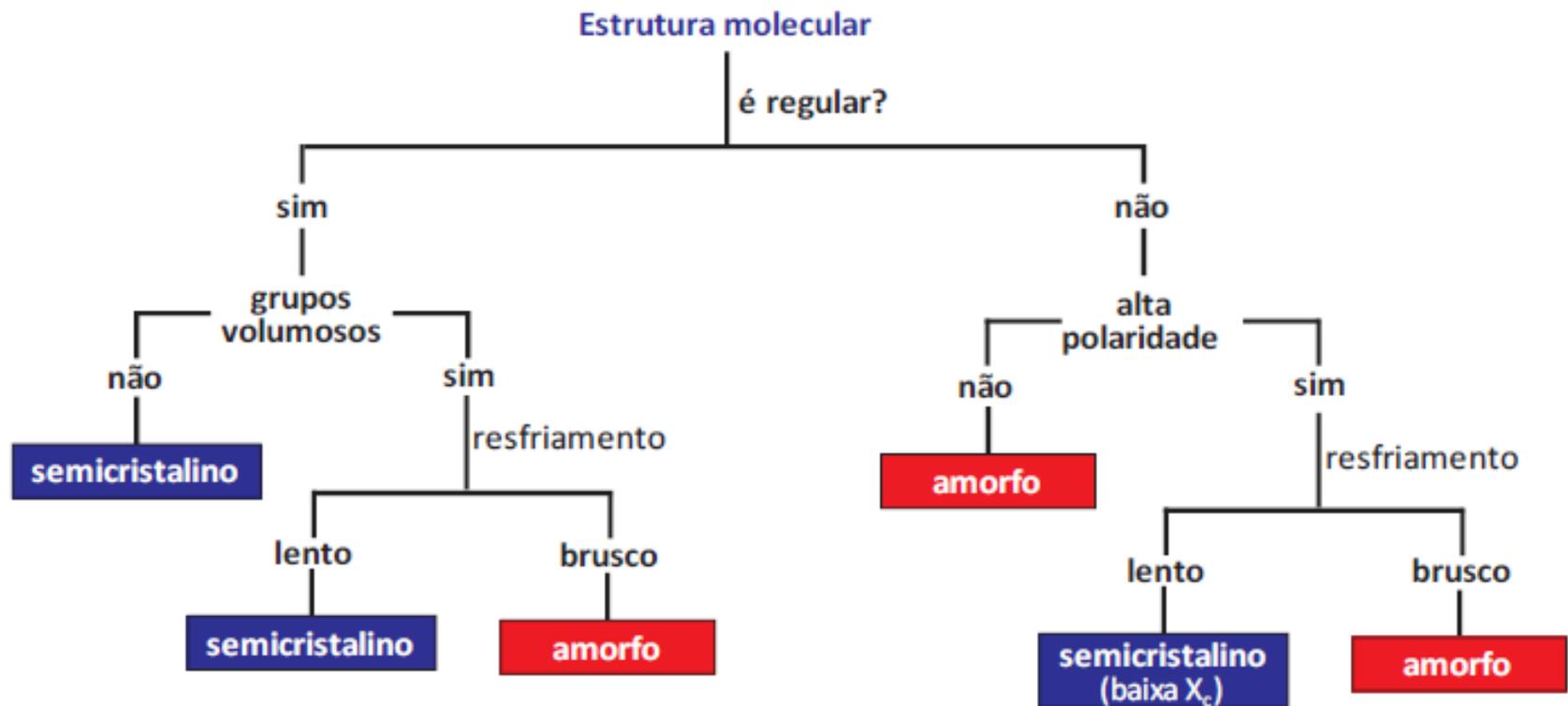
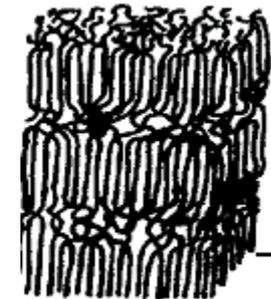
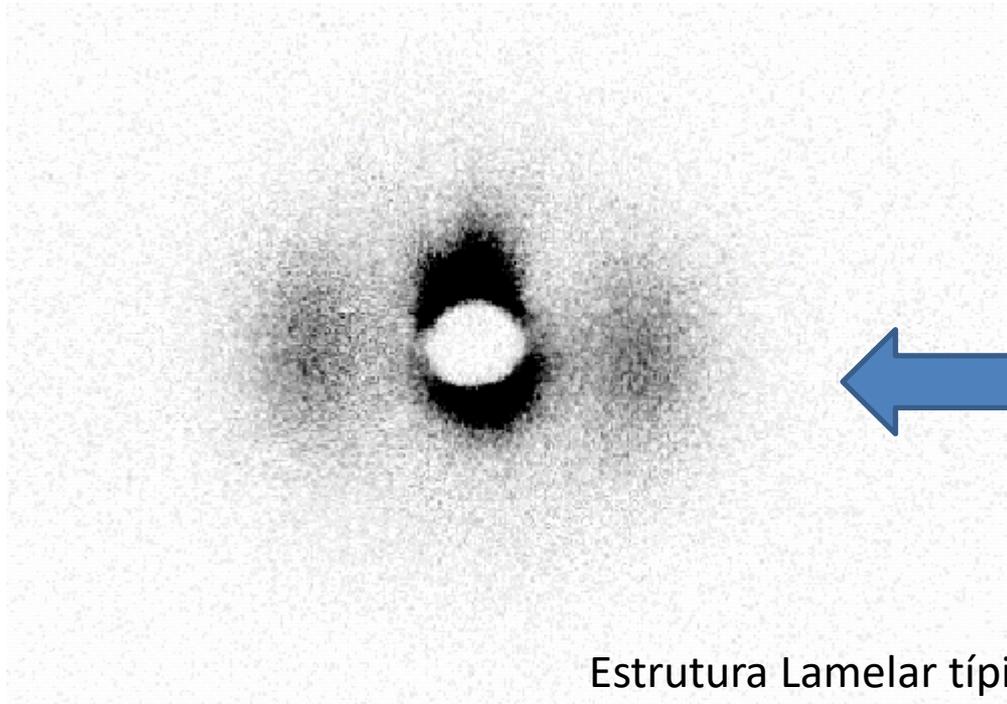


Figura 4.5. Resumo dos principais efeitos moleculares na cristalizabilidade dos polímeros, elaborado pelo autor.

Determinação do grau de cristalinidade:

- Difração de Raios – X
- Densidade
- Calorimetria diferencial de varredura



Estrutura Lamelar típica

Densidade ou Volume específico

A determinação do grau de cristalinidade é de grande relevância, uma vez que interfere diretamente nas propriedades do material.

A forma mais fácil de medir a cristalinidade é por meio do **volume específico** (o volume específico é o inverso da densidade)

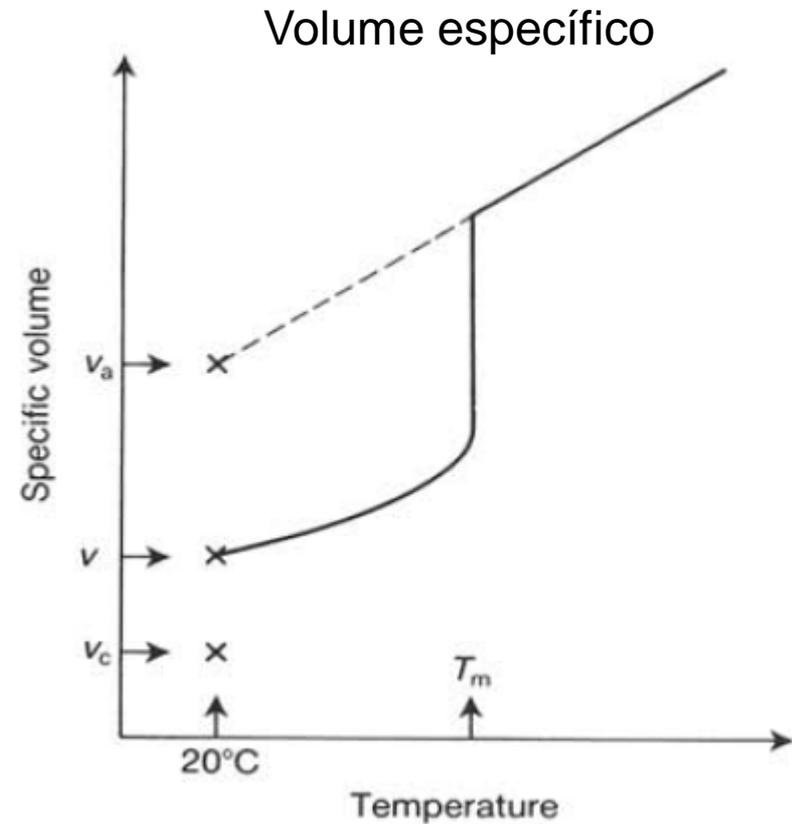
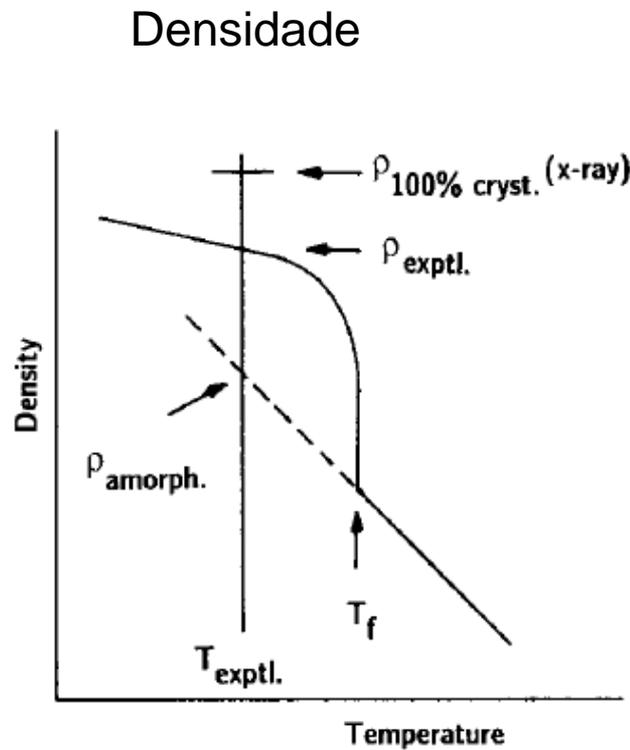
A taxa de cristalinidade pode ser determinada a partir dos dados de volume específico (ou densidade específica) de uma amostra desde que os valores para a fração 100 % cristalina (determinada teoricamente a partir dos dados de raio-X) e da fração 100 % amorfa determinada experimentalmente sejam conhecidos (ver fig. a seguir).

$$v = \frac{1}{\rho} \quad v = xv_c + (1 - x)v_a \quad \longrightarrow \quad x = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$$

Ou:

$$\rho = \rho_c \cdot X_c + \rho_{am} \cdot (1 - X_c) \quad \longrightarrow \quad x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

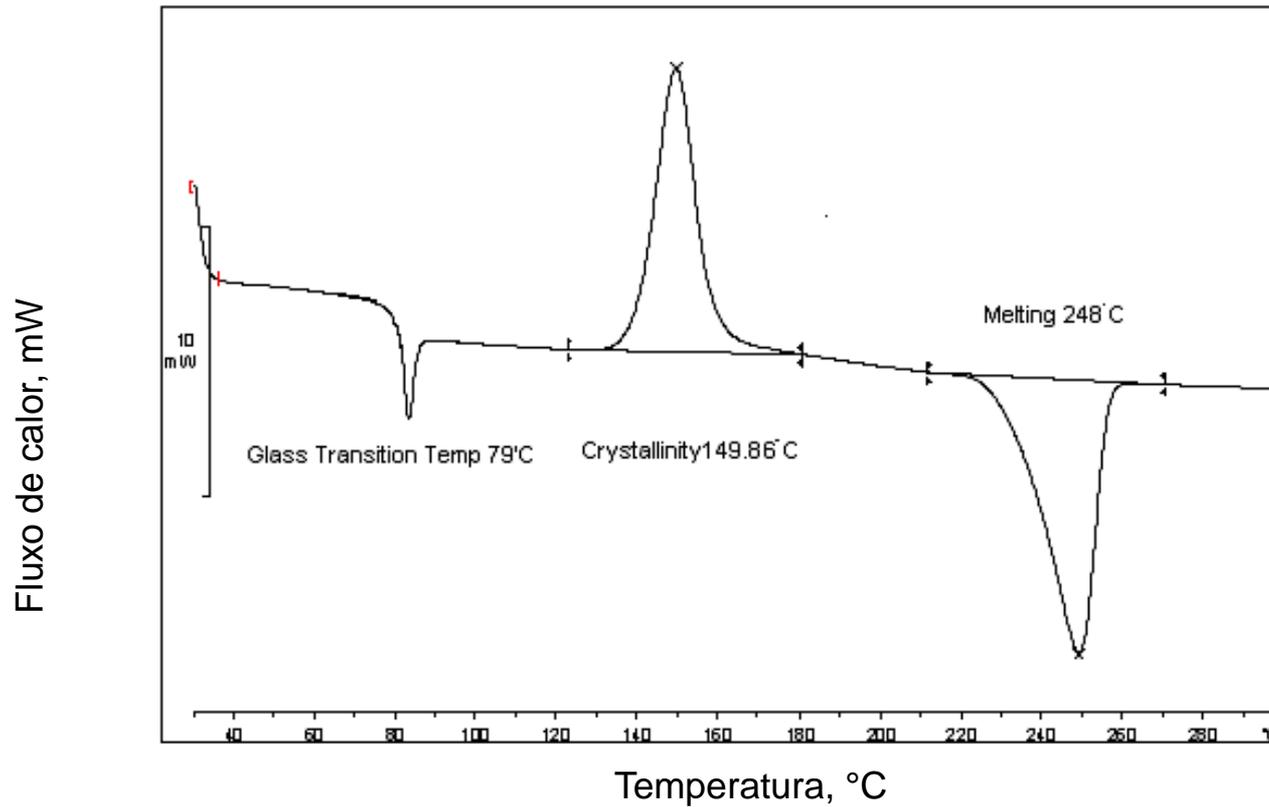
1. v_c ou ρ_c são determinados a partir dos dados de raio-X
2. Por outro lado V_a ou ρ_a são determinados experimentalmente



$$v = \frac{1}{\rho}$$

$$x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

1. Calorimetria diferencial de varredura



Curva de DSC de uma amostra de PET de garrafas de refrigerante

Determinação do grau de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC pode ser utilizada para a determinação da cristalinidade de uma amostra.

Sendo o Calor de cristalização ΔH_c , e o calor total gerado durante a fusão ΔH_t , temos:

$$\Delta H = \Delta H_t - \Delta H_c \quad (1)$$

Onde ΔH é o calor gerado pela parte do polímero que está na forma cristalina

Fazendo a razão $\Delta H/\Delta H_c$ (calor específico de fusão), onde H_c é a quantidade de calor gerada quanto 1 grama de polímero funde, temos a proporção de material cristalino:

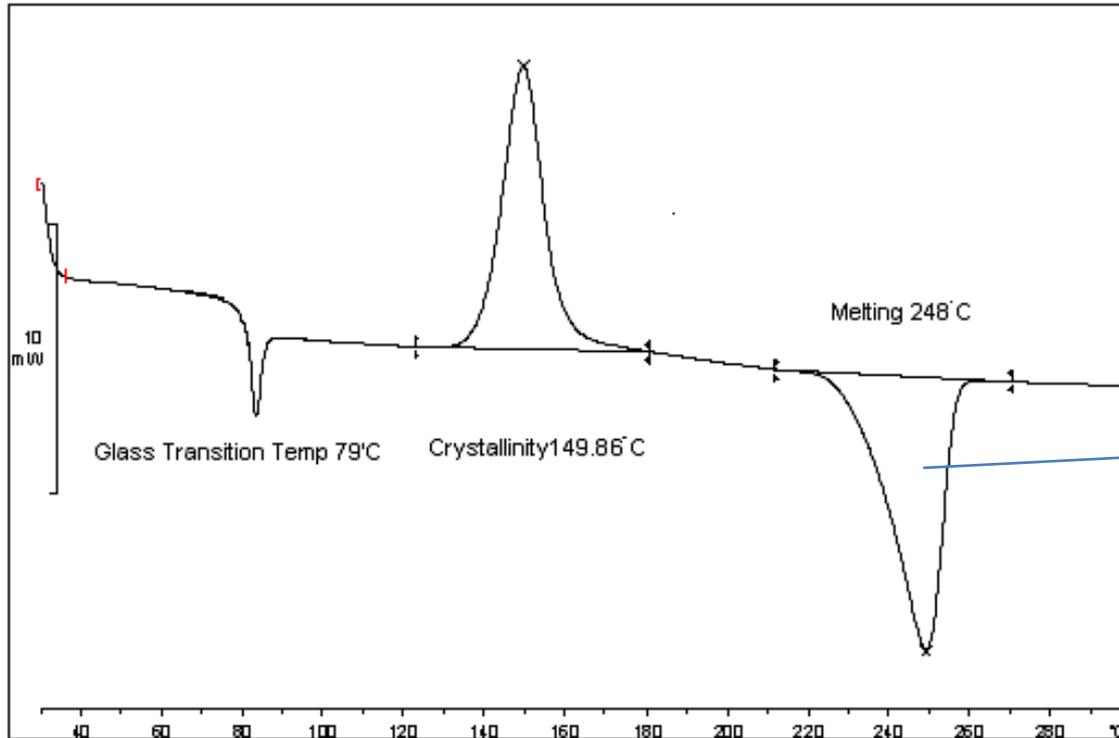
$$\text{Cristalinidade} = \Delta H/\Delta H_c \quad (\text{Joules/gramas})$$

Esta quantidade representa a quantidade total de polímero que está no estado cristalino abaixo da T_c (temperatura de cristalização).

Portanto, de um modo geral,

$$\text{Grau de cristalinidade} \dots \dots \dots \text{Grau de cristalinidade} = \frac{\Delta H_{\text{amostra}}}{\Delta H_c}$$

Onde temos a razão da entalpia da amostra e de uma amostra “100” % cristalina para uma amostra totalmente cristalizada.



A área do pico de fusão é proporcional ao $\Delta H_{\text{fusão}}$.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\mu}$$

Curva de DSC de uma amostra de PET de garrafas de refrigerante

Efeito da taxa de resfriamento na cristalinidade do PLA

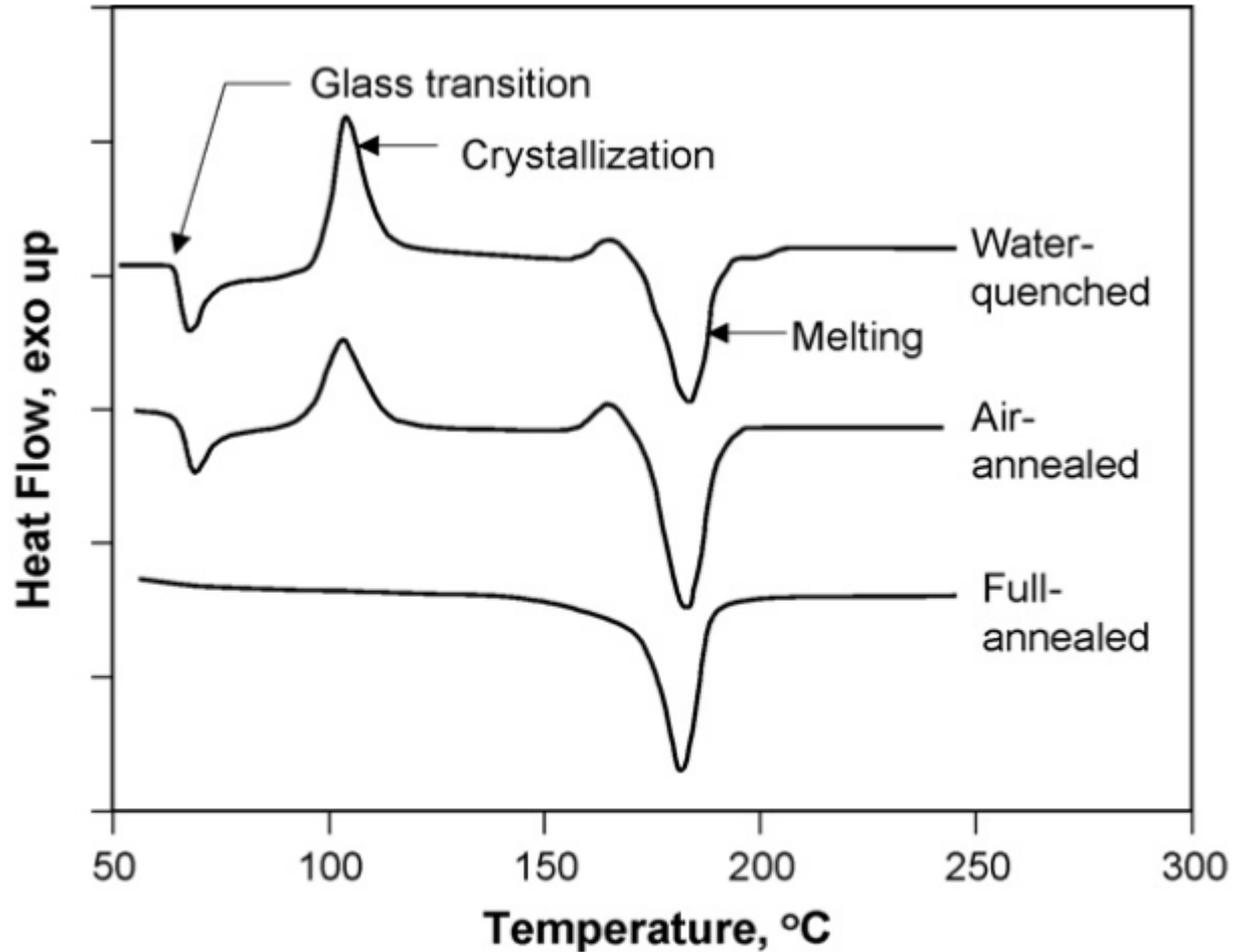


Fig. 5. DSC thermograms of water quenched, air-annealed (cooled from 220 °C to ambient temperature in 5 min), and full-annealed (cooled from 220 °C to ambient temperature in 105 min) PLLA samples. DSC scans were performed at a heating rate of 10 °C/min. Adapted from Sarasua et al. [32] by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Para determinar o percentual de cristalinidade de um polímero parcialmente cristalizado temos:

history. The crystallinity of PLA is most commonly determined using the differential scanning calorimetry (DSC) technique. By measuring the heat of fusion ΔH_m and heat of crystallization ΔH_c , the crystallinity can be determined based on the following equation:

$$\text{crystallinity (\%)} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93.1} \times 100 \quad (3)$$

where the constant 93.1 J/g is the ΔH_m for 100% crystalline PLLA or PDLA homopolymers.

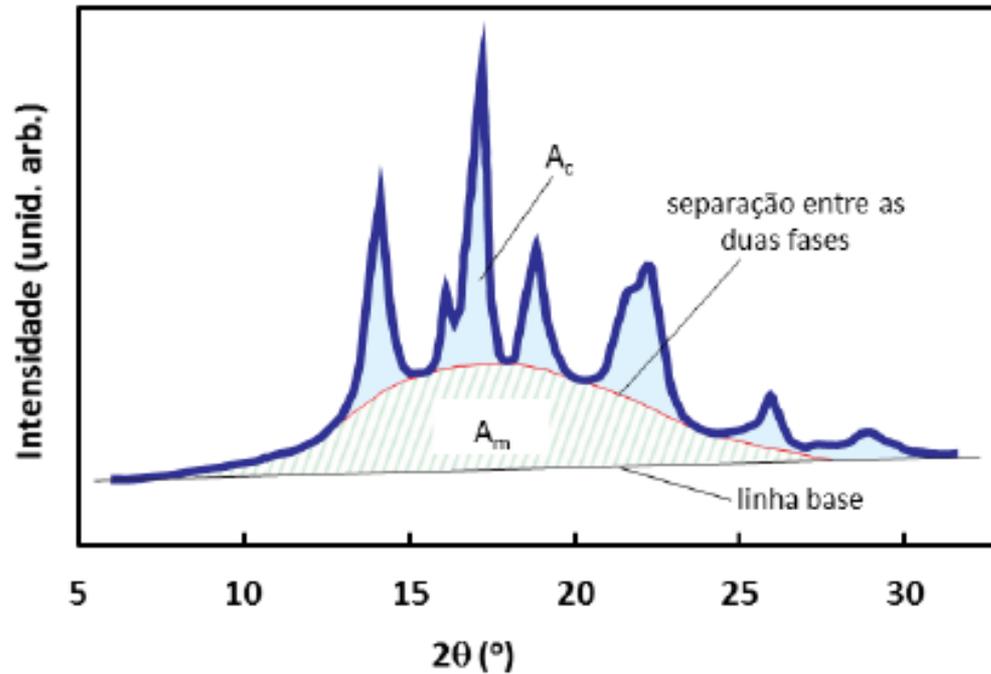
Temperatura de fusão (T_m) da fase cristalina de alguns polímeros (T_1 é a temperatura de fusão obtida para uma taxa de cristalização máxima, $T_1(K) = 0,8T_m(K)$).

Polímero	T_m (°C)	T_1 (°C)
Polietileno Linear	138	56
Polipropileno	176	86
Polioximetileno	180	90
PET	266	158
Nylon 6,6	264	157

Graus de cristalinidade típicos de alguns polímeros

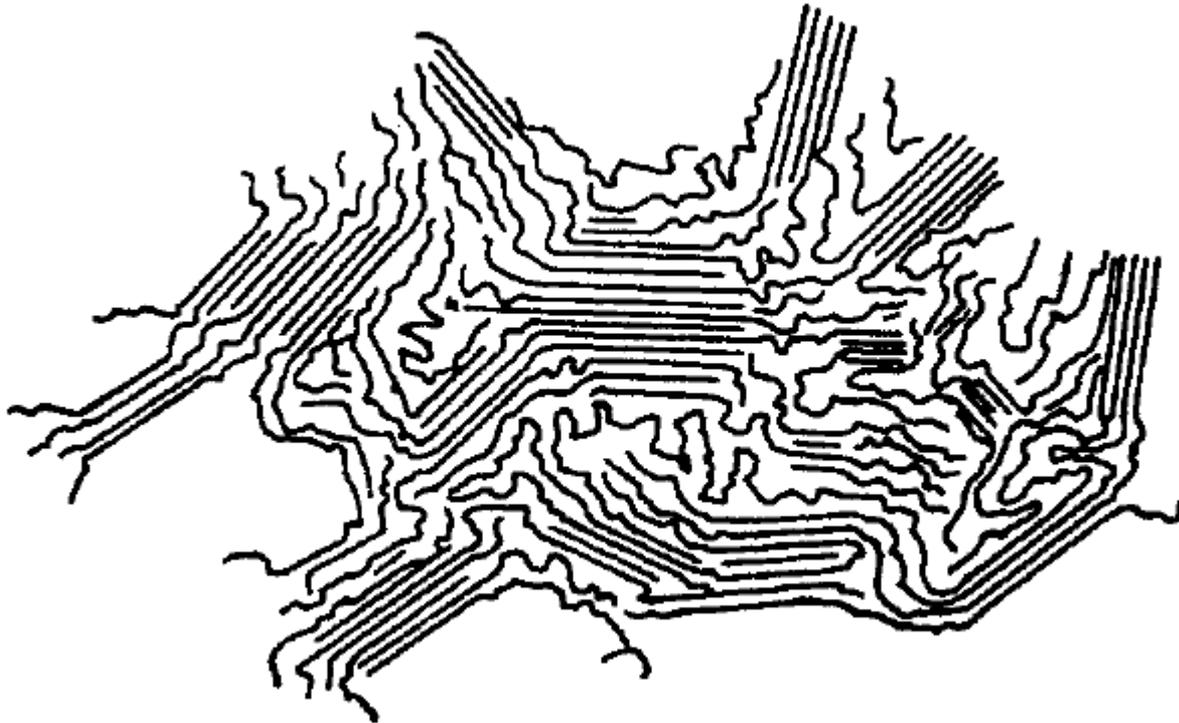
LDPE	45 – 47
HDPE	65 - 95
PP Fibra	55 - 60
PET Fibra	20 - 60
Celulose	60 - 80

Determinação da cristalinidade por meio de difração de raios-x



$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_m}$$

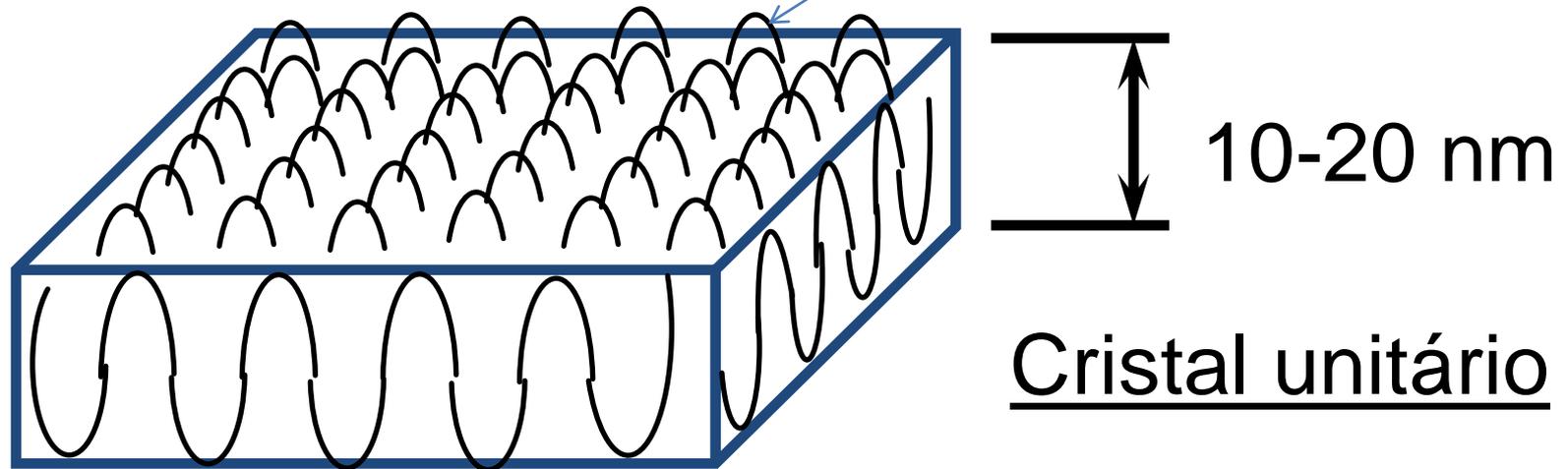
Figura 4.13. Exemplo de um difratograma do polipropileno, mostrando as respostas das duas fases presentes. Difratograma obtido pelo autor.



Modelo bidimensional de um polímero semi-cristalino mostrando as regiões ordenadas em micelas e as regiões não ordenadas. Modelo de *micela franjada* (Esse modelo tem apenas importância histórica, pois já está em desuso).

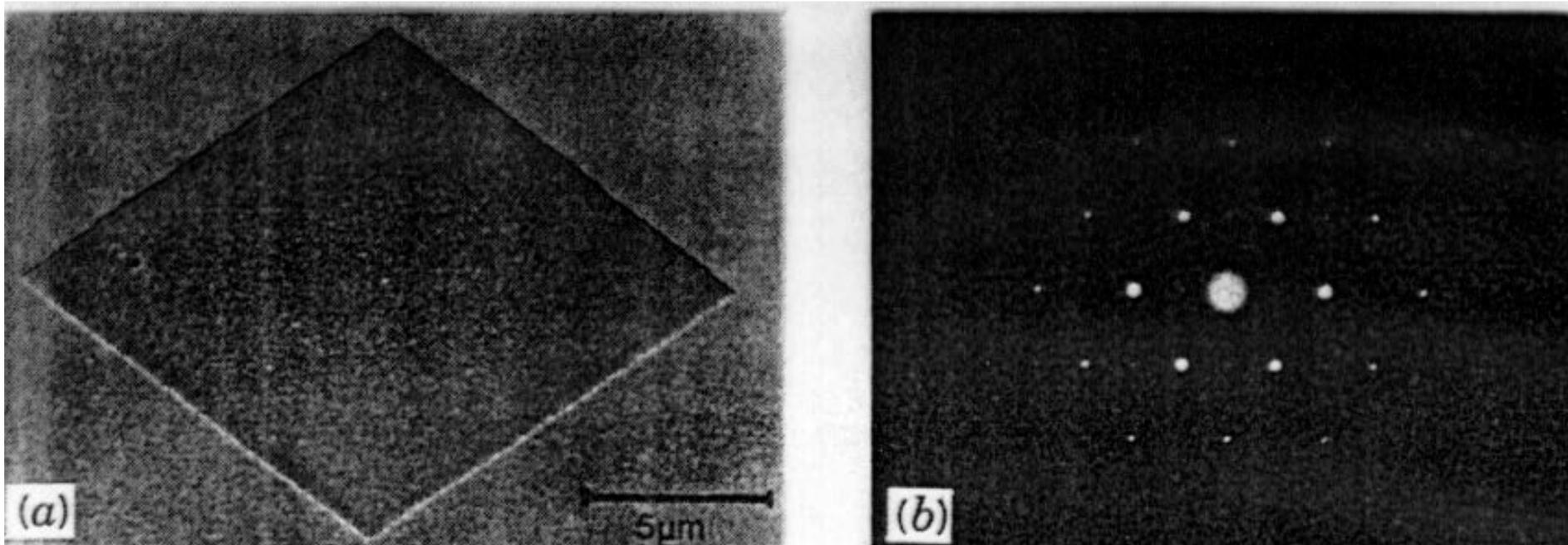
No PE o plano de dobramento
requer 5 átomos de carbono.

Keller 1957 P.E.



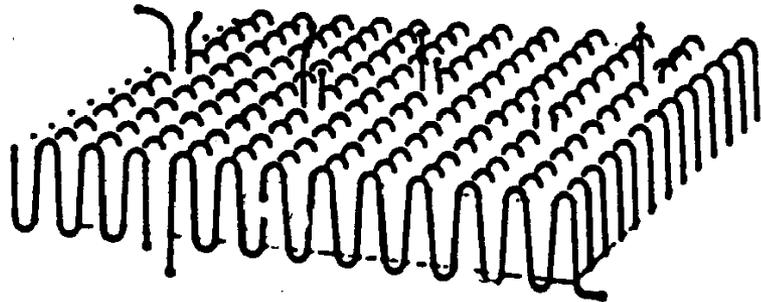
Como o comprimento de contorno do PE é da ordem de 200 nm, a cadeia deve estar necessariamente dobrada (folded)

Cristais de PE

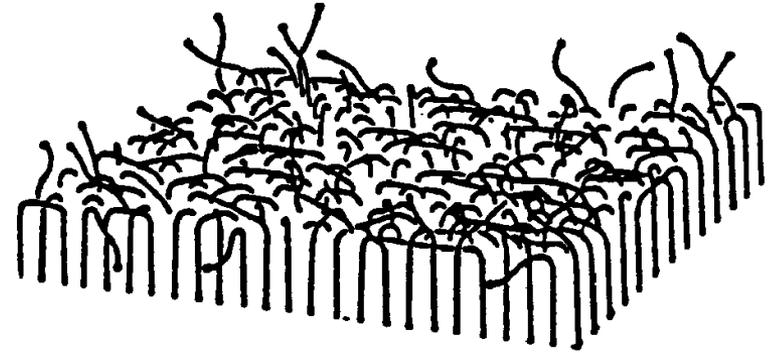


Preparados a partir de soluções diluídas de PE.

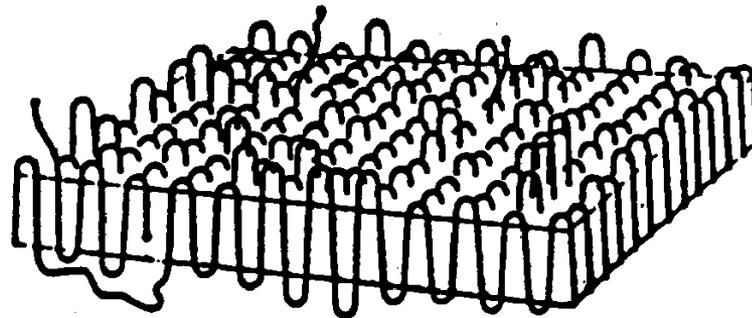
Arranjos possíveis conformações em um monocristal de um polímero linear



Estrutura reentrada adjacente regular



Estrutura reentrada irregular
(Switchboard Morphology)



Estrutura reentrada não adjacente

Cristalitos

Formados no fundido devido a difusão das moléculas, ou seções de moléculas em uma estrutura compacta fechada que então cristalizam. As dimensões desses cristalitos são pequenas, em geral variando de 1 a 100 nm.

Várias partes de uma mesma cadeia podem participar de vários cristalitos. Primeiro modelo utilizado foi o modelo da micela franjada.

Monocristal

Cristalização a partir de soluções diluídas ($< 0,1\%$). Formando estruturas lamelares com espessura de 10 a 20 nm.

Embora as cadeias poliméricas tenham até 1000 nm de comprimento, a cadeia no cristal está alinhada na espessura da lamela, o que indica que a mesma deve estar dobrada muitas vezes formando uma estrutura sanfonada.

Hedritos

Estrutura intermediária entre monocristais e esferulitos cristalizados a partir do fundido ou de soluções concentradas, formados via cristalização lenta. Possuem forma poligonal formadas por lamelas unidas por um plano comum, como as folhas de um livro (lamelas) unidas por uma plano cristalino (lombada).

Esferulitos

Com a cristalização do fundido, várias lamelas de cadeias dobradas (sanfonadas) formam uma estrutura maior denominada de esferulito, que pode ter até 0,1 mm de diâmetro.

Cristais deformados

Se durante a cristalização o polímero é deformado, no lugar de formar esferulitos são formados lamelas orientadas.

Shish-Kebab (cristalização fibrilar)

Além dos esferulitos, que são formados por estruturas no plano e na forma de fita podem ser formadas estruturas de placas circulares unidas por fibrilas perpendiculares ao plano das placas. São em geral formadas por deformação em cisalhamento durante a cristalização.

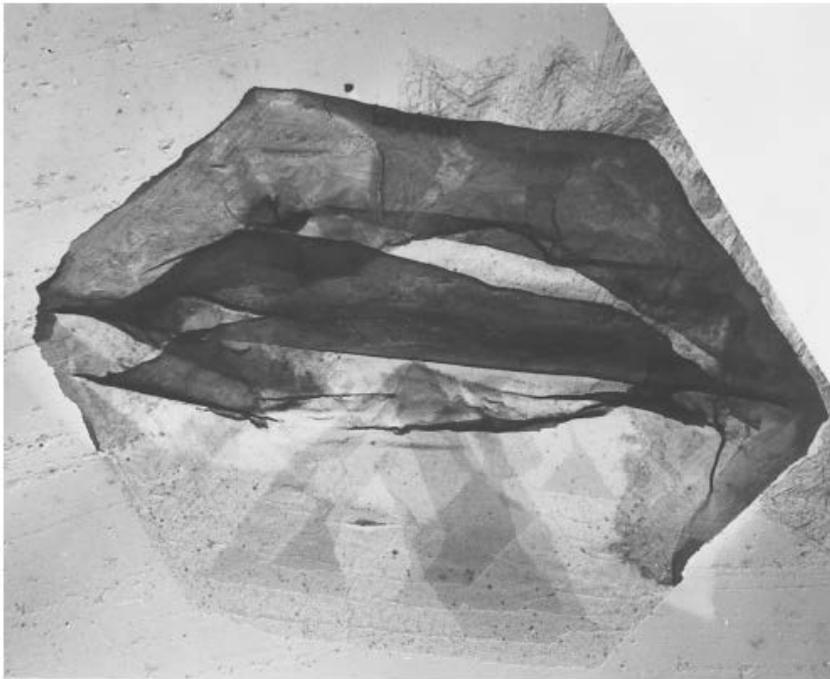


Fig. III-12. Detachment replica (12) of a simple hedrite composed of only a few pages (Bassett, Keller, and Mitsuhashi (7)).

Hedritos

III. HEDRITES

213

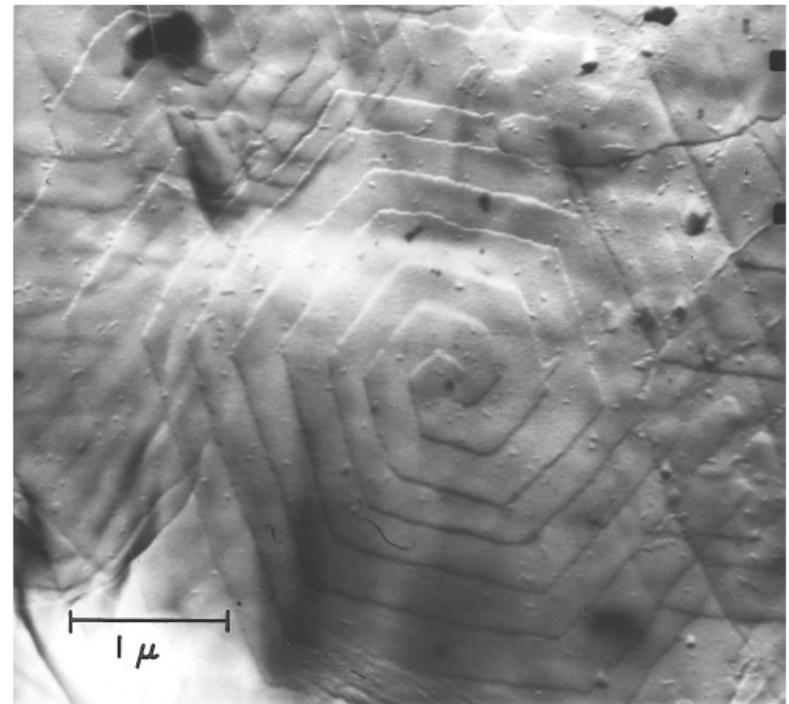
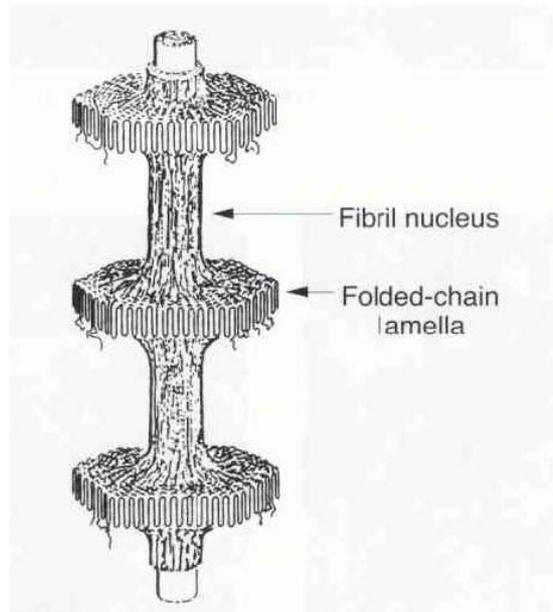
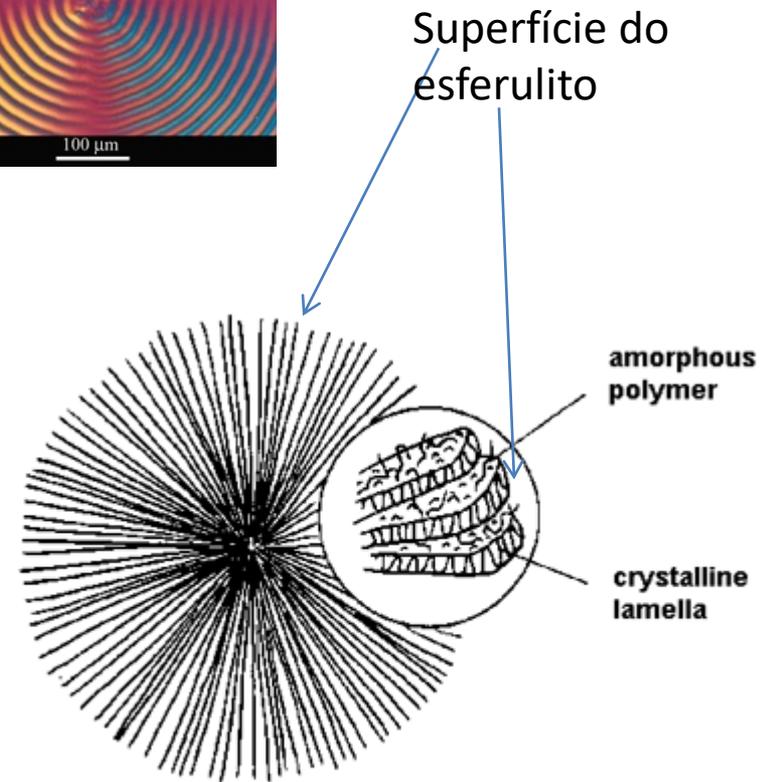
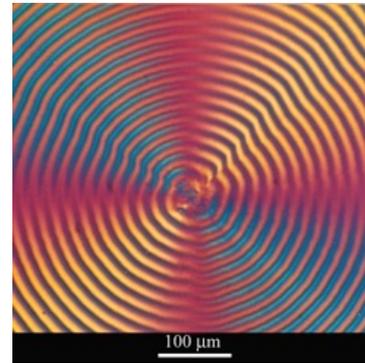


Fig. III-23. Spiral growth in a polypropylene film treated the same as that described in Figure III-22, except that the crystallization was done in air rather than N₂. The lamellae appear to be about 200 Å thick. (Geil (22))



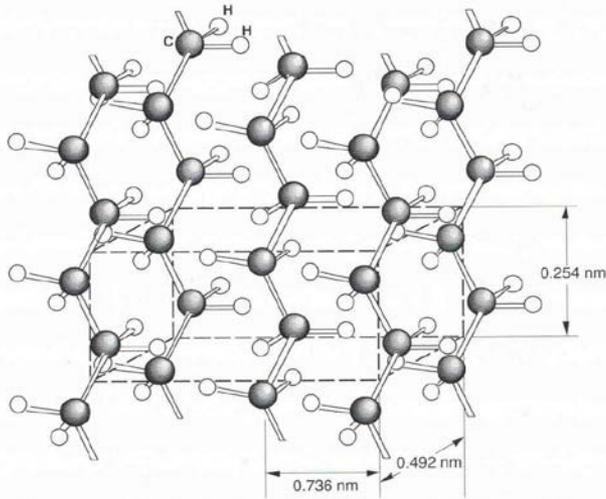
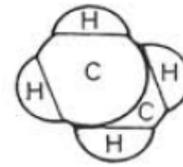
Estrutura shish-kebab



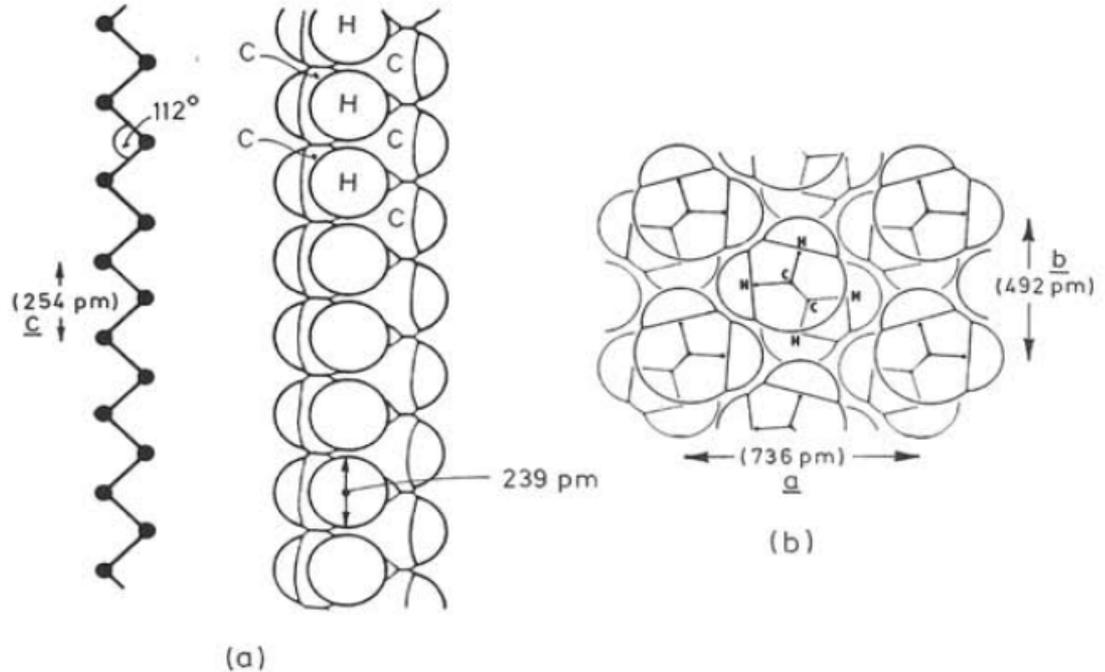
Um esferulito completamente crescido a partir do fundido formado por cadeias dobradas em uma estrutura lamelar.

Polietileno - PE

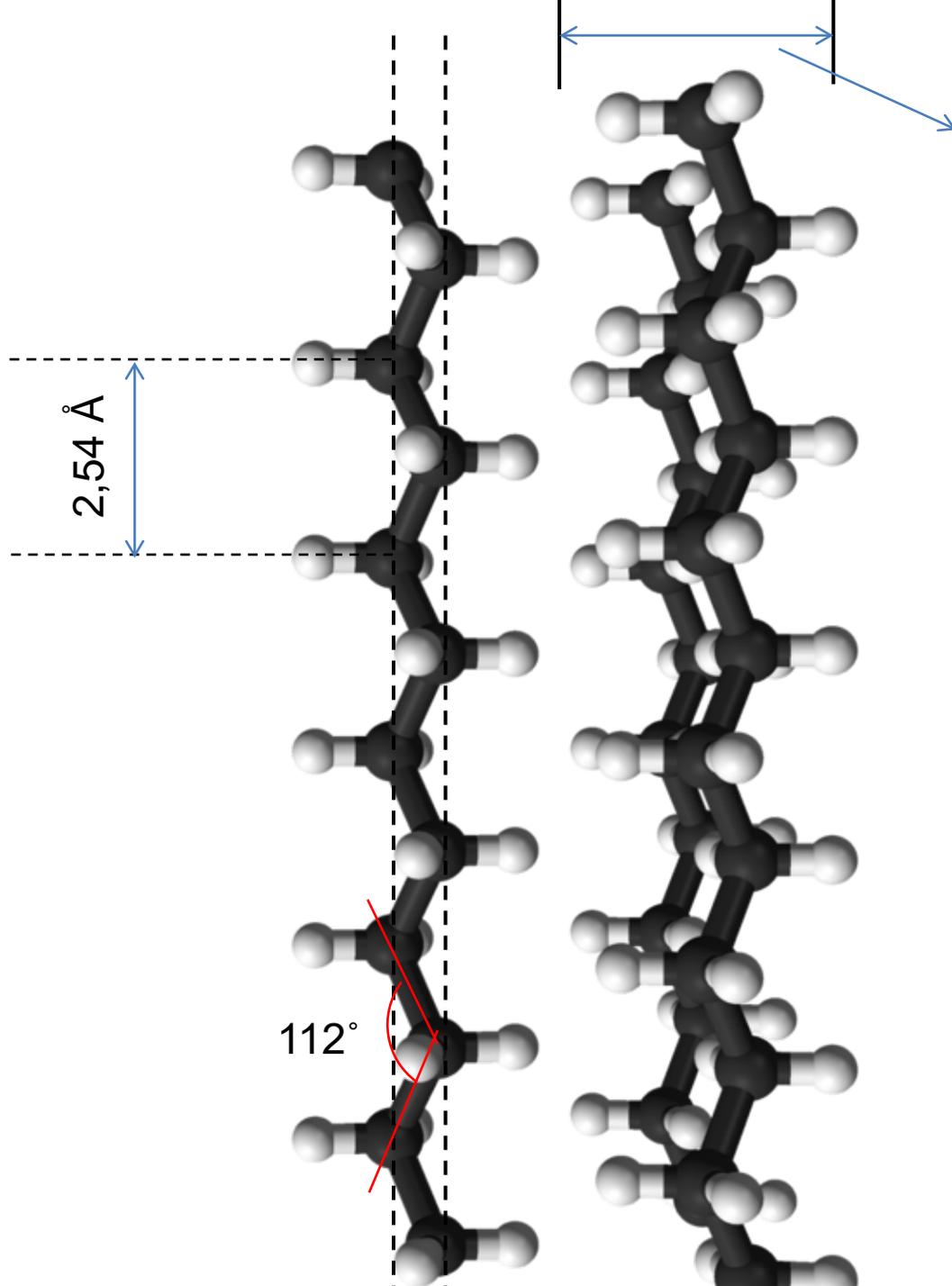
Trocando H diam = 2,39 Å)



Célula unitária do polietileno é ortorrômbica e contém o equivalente a duas unidades repetitivas por célula unitária.
 $a \neq b \neq c$ e $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = 90^\circ$



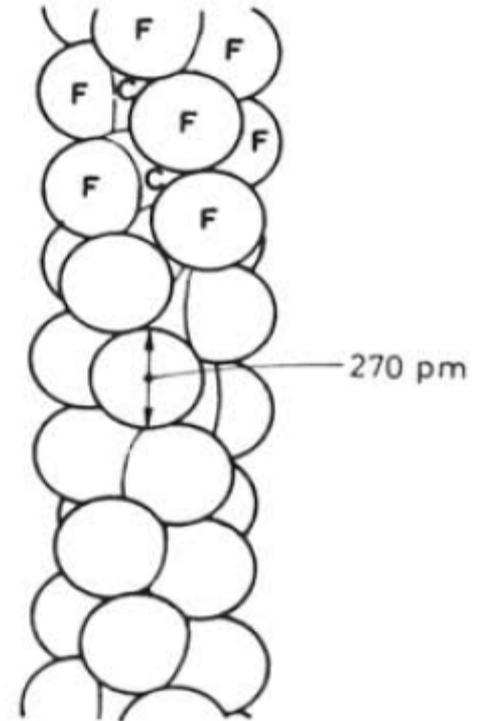
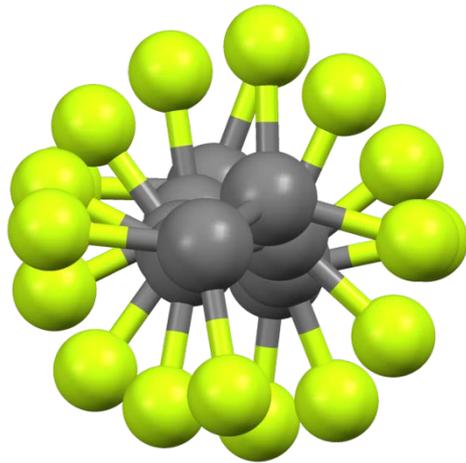
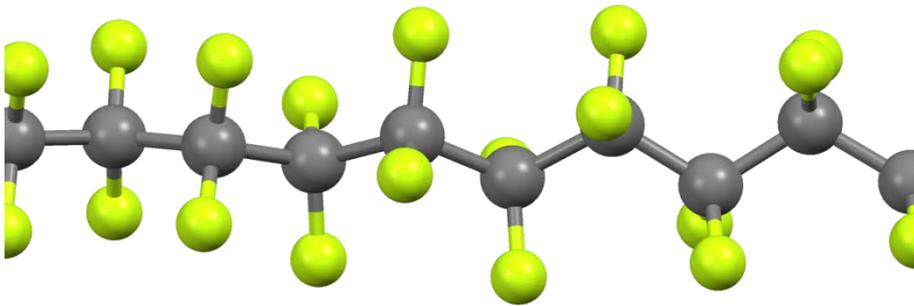
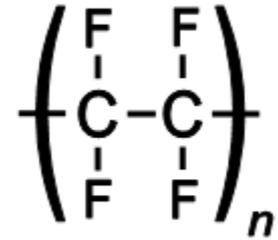
Representação esquemática da estrutura cristalina do polietileno que apresenta conformação zig-zag planar. Nota diam. H = 2,39 Å.



Uma cadeia típica de polietileno apresenta conformação planar sig-zag e tipicamente tem M_w da ordem de 280.000 g/mol correspondente a um comprimento de contorno de 31.000 Å

Politetrafluoroetileno - PTFE

Trocando H por F (diam. F = 2,70 Å)



Polipropileno Isotático - PP

Trocando H por $-\text{CH}_3$ (diam. $> 2,54 \text{ \AA}$)

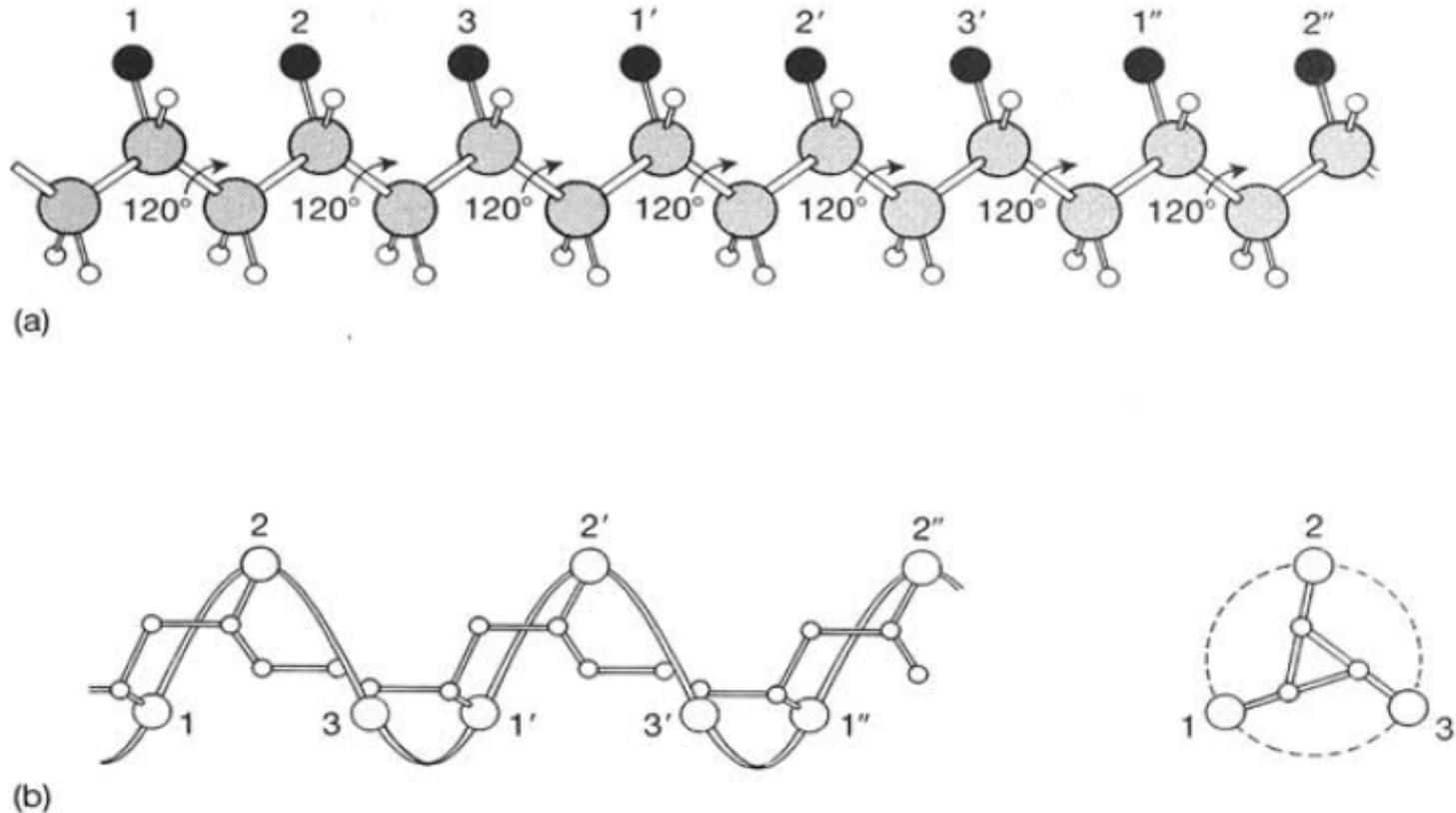
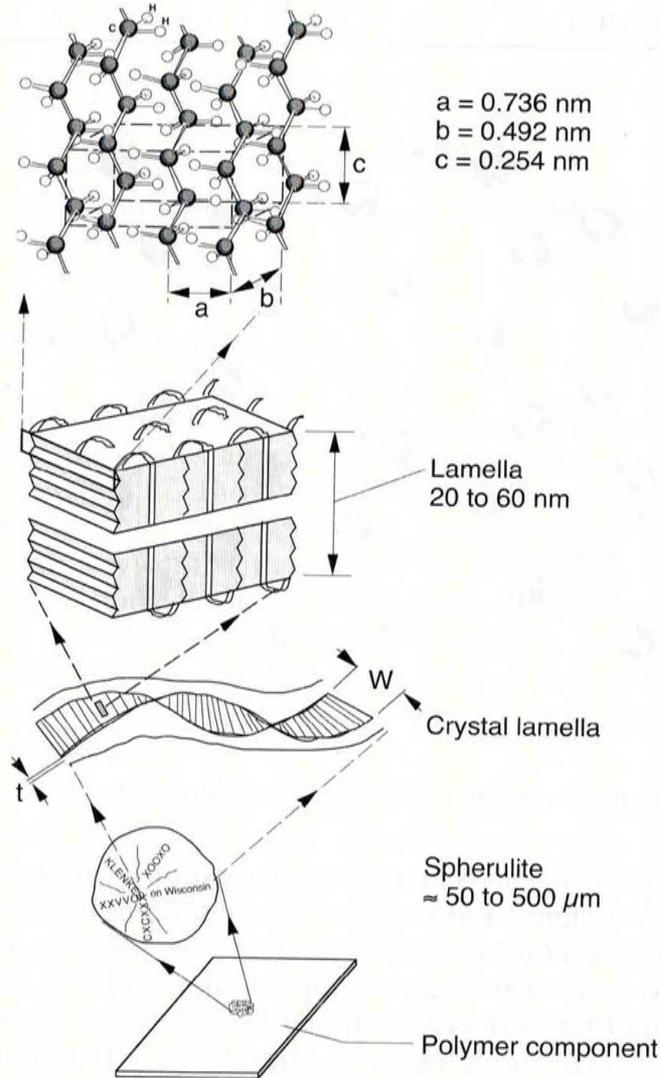


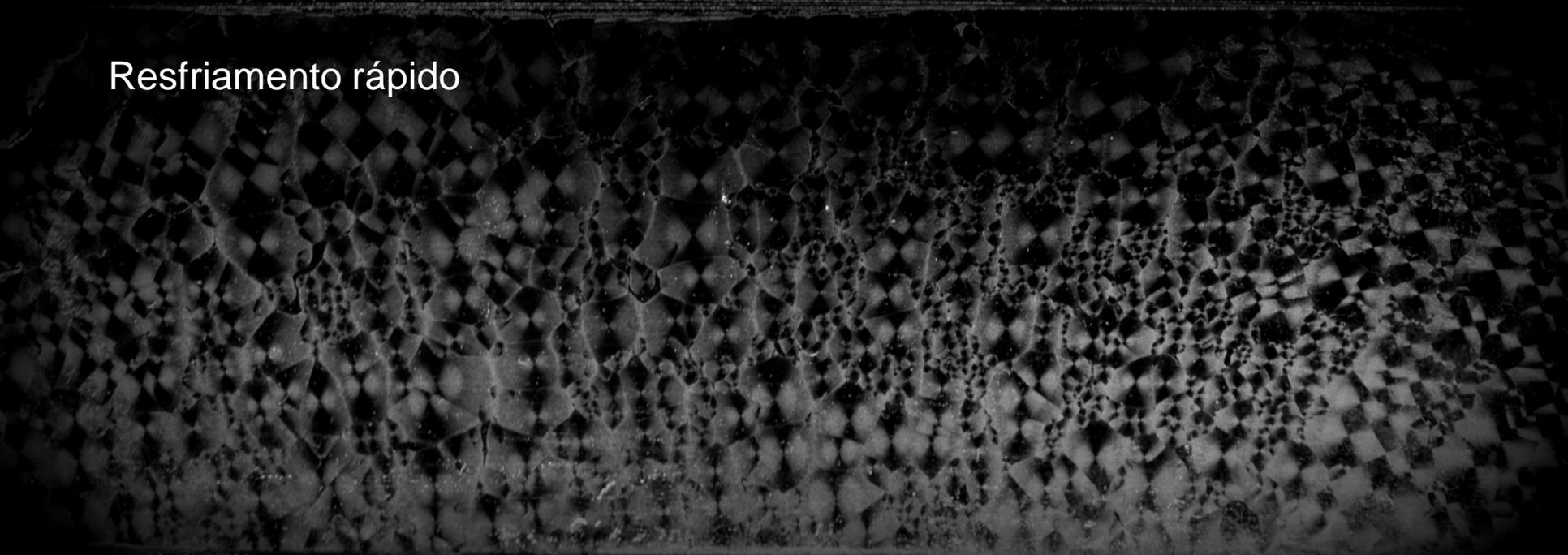
Fig. 2.3. (a) Illustration of a vinyl molecule laid out in a polyethylene-type planar zig-zag. It is not drawn to scale. If the large substituted atoms numbered (1, 2, 3, etc.) exceed 254 pm in diameter, then this structure cannot occur since the substituted atoms would touch. In real vinyl polymers the substituted atoms (or groups of atoms) always exceed 254 pm in diameter and the molecule twists into a helix as illustrated in (b). This is the 3/1 helix which occurs in polypropylene. The groups, 1, 1', and 1'' then lie in a line; and similarly for 2, 2', and 2'' and 3, 3', etc. Hydrogen atoms are not shown in (b).



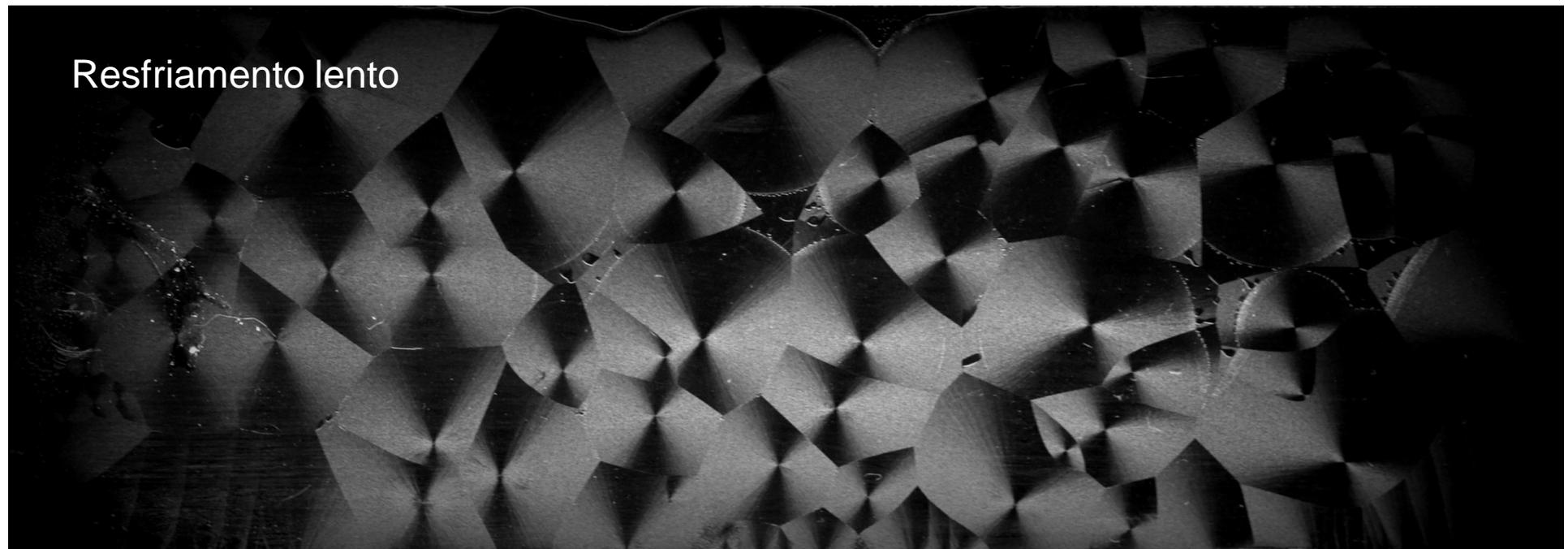
Representação esquemática do arranjo da estrutura um polímero semi-cristalino, desde o nível molecular até o nível macroscópico.

Cristalização PEO sobre lâmina de vidro a temperatura ambiente

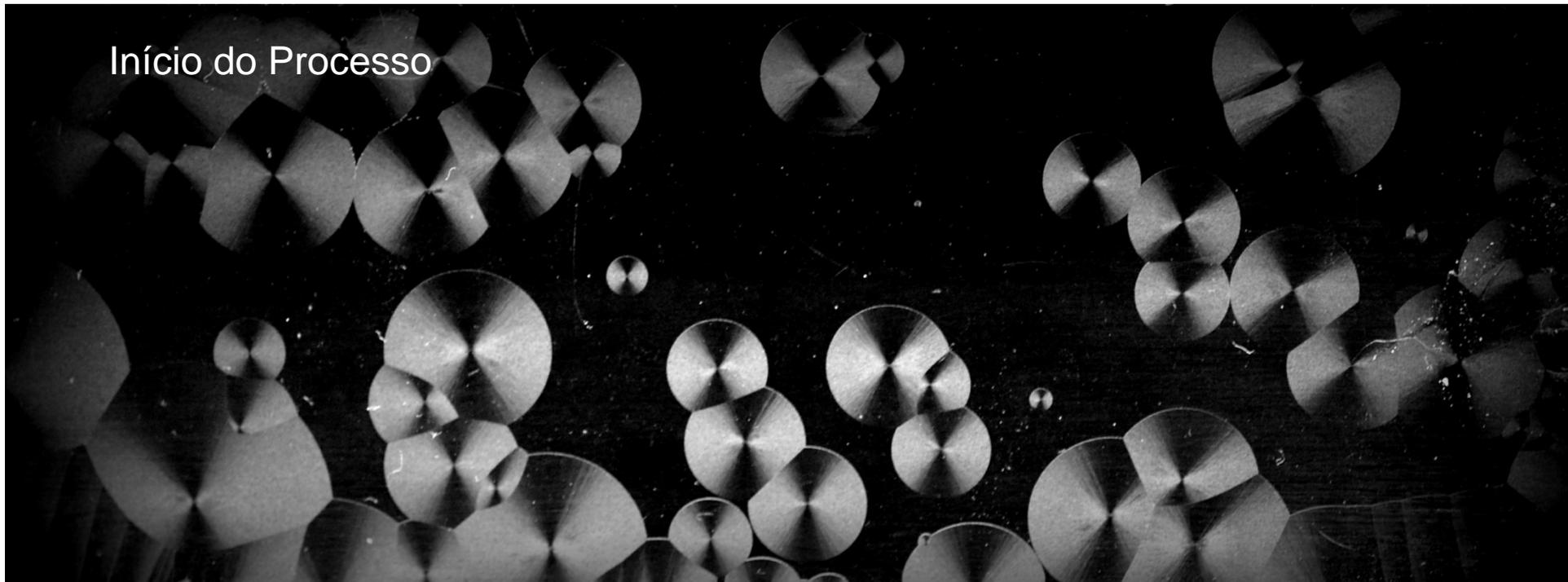
Resfriamento rápido



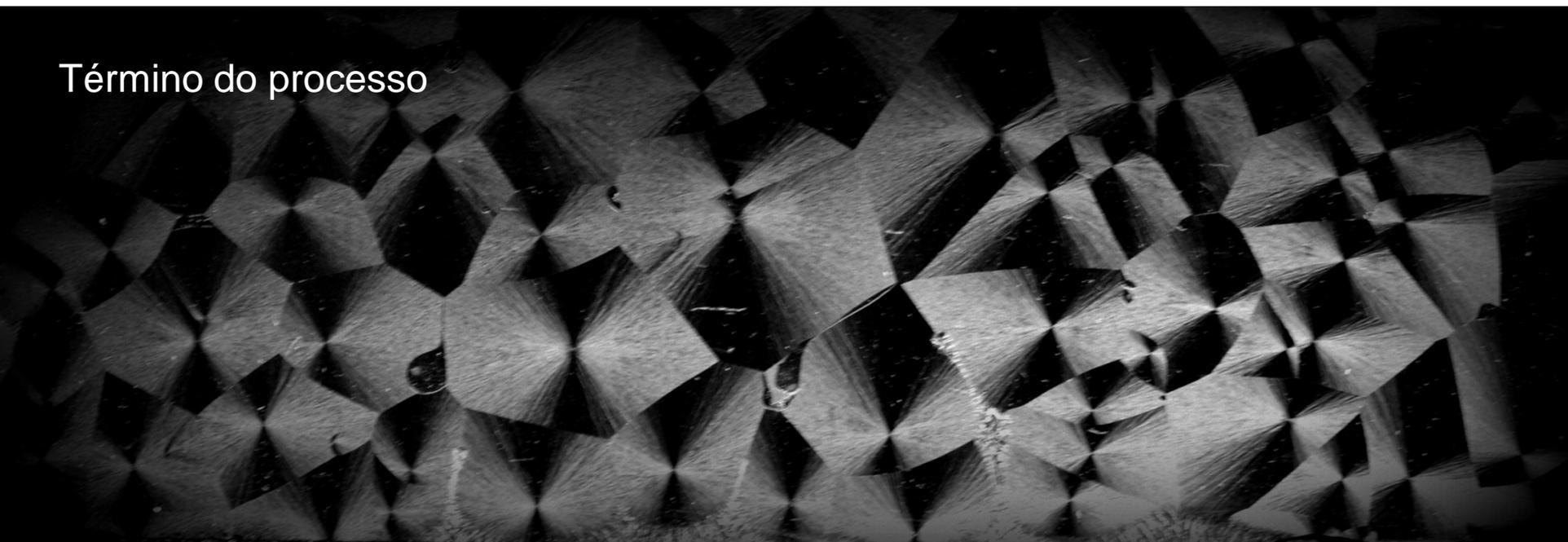
Resfriamento lento

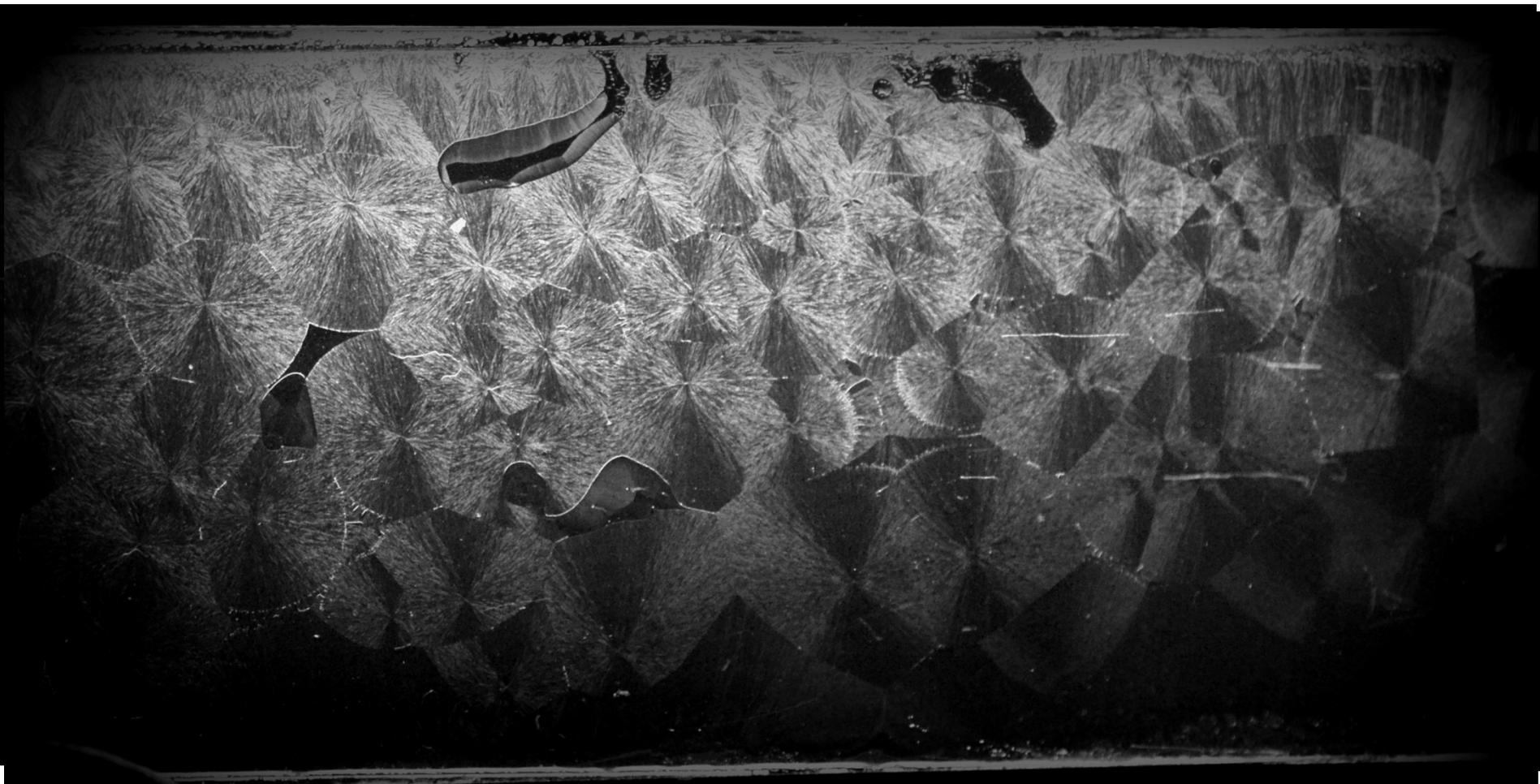


Início do Processo



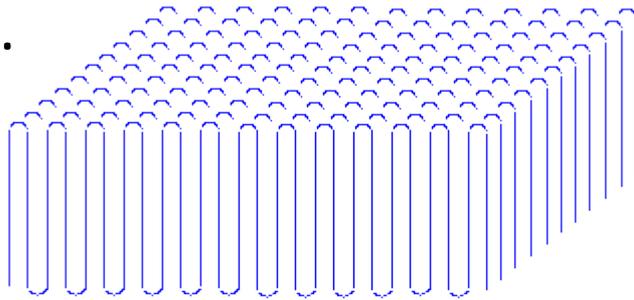
Término do processo



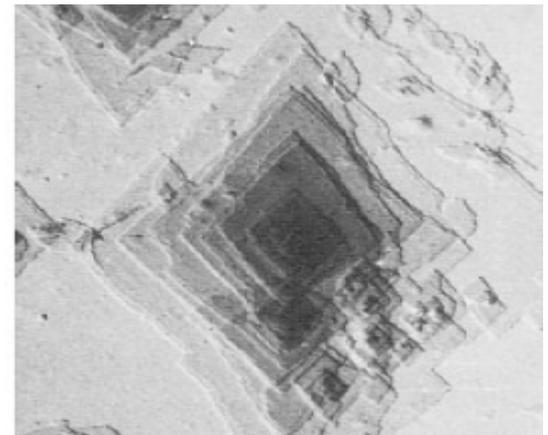


Monocristais de polímeros podem ser obtidos pela precipitação de polímeros a partir de suas soluções diluídas (0,1 % ou menos). A partir do estudo desses monocristais por técnicas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura são conhecidas as propriedades desses materiais. Morfologia, estrutura cristalina.

Em geral a cadeia está dobrada formando estruturas lamelares. A altura da lamela é chamada de período de dobramento. No caso do polietileno o plano de dobramento requer cinco átomos.



They can fold, and they can stack. A stack of polymer chains folded back on themselves like this is called a *lamella*.



Ligações intermoleculares e intercristalinas

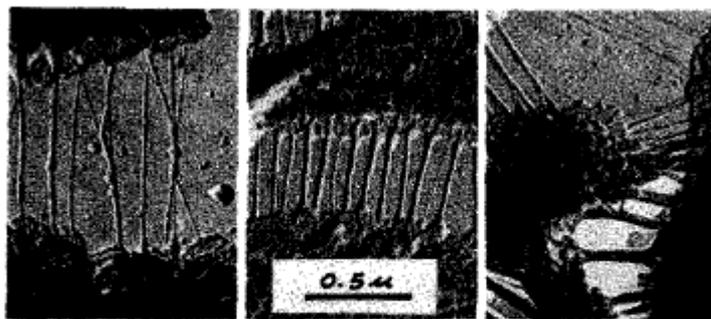


FIG. 2. Irregular features seen in some instances on intercrystalline links. Electron micrographs shadowed at $\tan^{-1} \frac{1}{2}$.

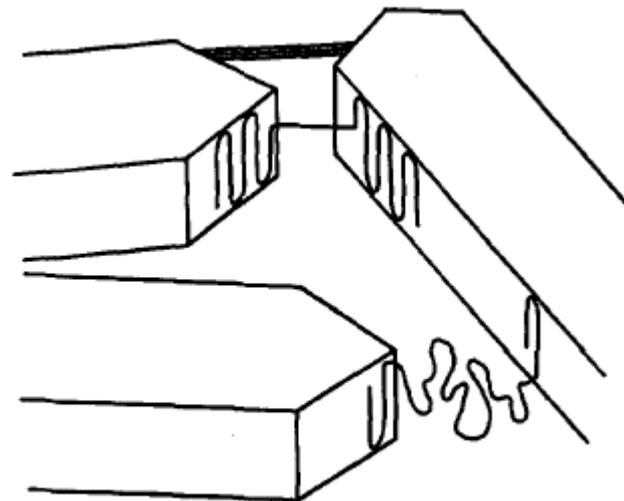


FIG. 1. Schematic representation of three stages in the formation of intercrystalline links (see text).

Further Studies of Intercrystalline Links in Polyethylene

H. D. KEITH, F. J. PADDEN, JR., AND R. G. VADIMSKY
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

Cinética de Cristalização

Cinética de Cristalização

O processo de cristalização ocorre em duas etapas:

O **primeiro passo** na formação de cristalitos é a **criação de um núcleo** estável causado pelo ordenamento das cadeias em um arranjo paralelo, induzido por forças intermoleculares, seguido pela estabilização da ordem de longo alcance pelas forças secundárias, que auxiliam no empacotamento das moléculas em uma estrutura tridimensional ordenada.

O **segundo estágio** é o crescimento da região cristalina, cujo tamanho é governado pela **taxa de adição de outras cadeias ao núcleo**. Como esse crescimento é neutralizado pela redispersão térmica das cadeias na interface cristal-fundido, a temperatura deve ser baixa o suficiente para garantir que esse processo de desordem seja mínimo.

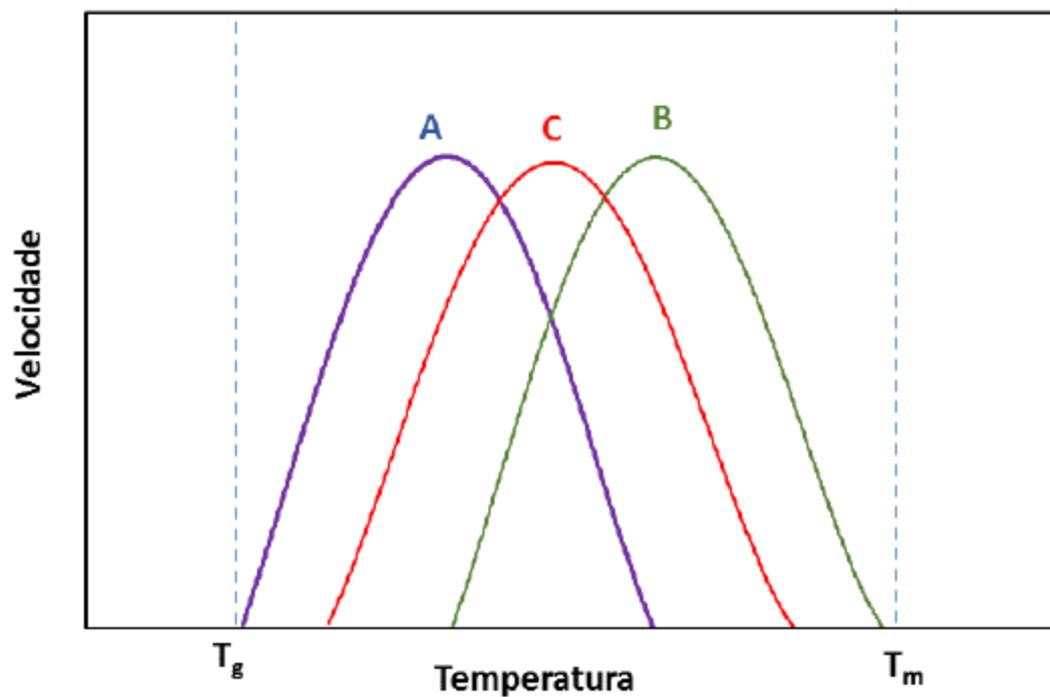


Figura 5.1. Velocidades de nucleação (A), crescimento (B) e cristalização geral (C) em função da temperatura.

Temperatura e Taxa de Cristalização

A cristalização se inicia com a nucleação. Uma vez formados os núcleos irão crescer. Portanto, a velocidade da transformação (amorfo/cristalino) vai depender da velocidade de nucleação e 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:

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

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.

$\Delta T = T_e - T$, 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:

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

B é uma constante.

Taxas mensuráveis de cristalização ocorrem entre ($T_m - 10$ K) e ($T_g + 30$ K), uma faixa na qual o movimento térmico das cadeias poliméricas é propício à formação de regiões ordenadas estáveis. A taxa de crescimento das áreas cristalinas passa por um máximo nessa faixa, conforme ilustrado abaixo para poliestireno isotático. Perto de T_m , o movimento segmentar é grande demais para permitir a formação de muitos núcleos estáveis, enquanto perto de T_g o fundido é tão viscoso que o movimento molecular é extremamente lento.

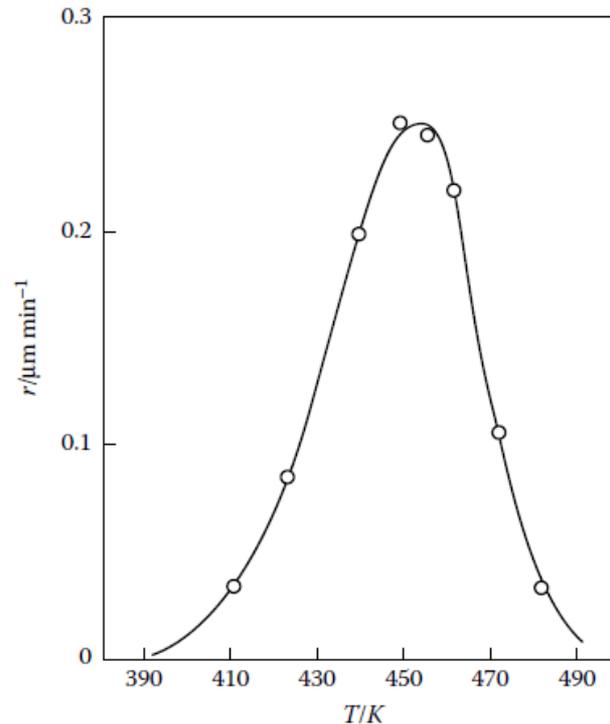
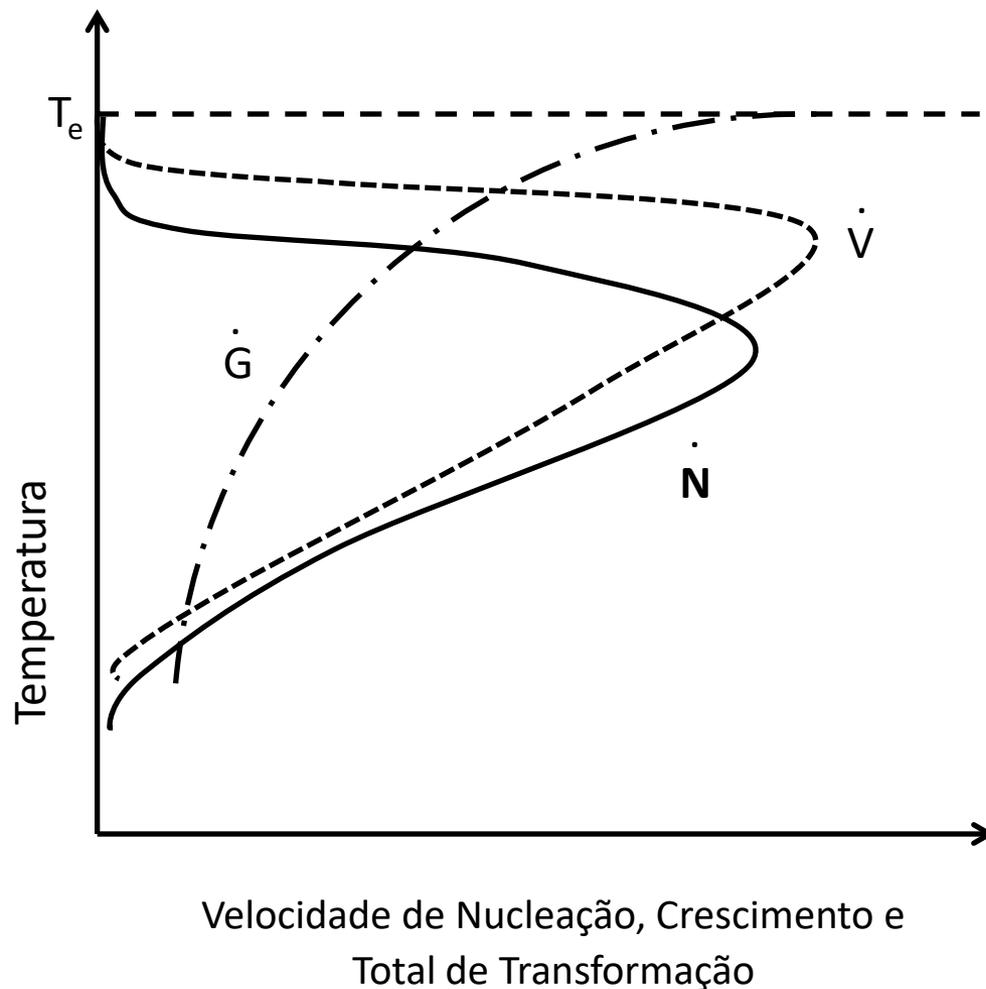
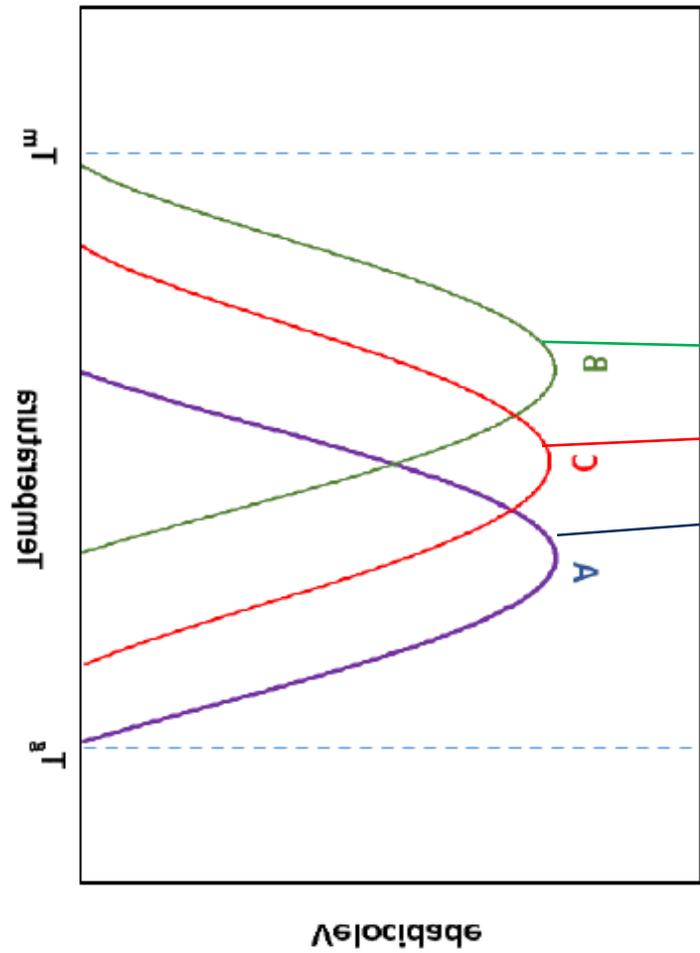


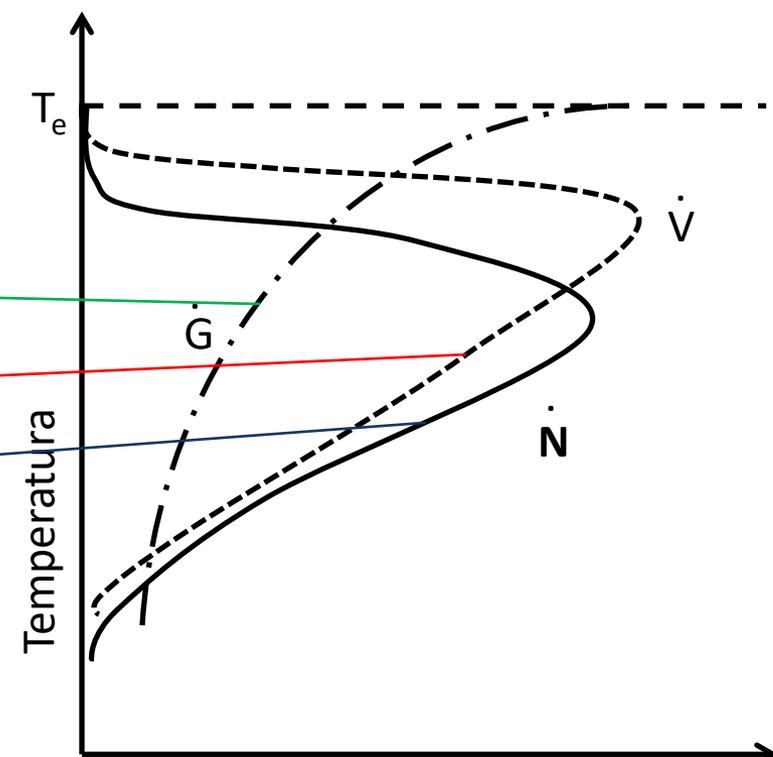
FIGURE 11.1 Radial growth rate r of spherulites of isotactic polystyrene as a function of the crystallization temperature.



a velocidade de crescimento (\dot{G}) é alta próxima à temperatura de transformação, enquanto a velocidade de nucleação (\dot{N}) 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 por v (*taxa de cristalização*).



Crescimento
 Cres. Geral
 Nucleação



Velocidade de Nucleação,
 Crescimento e Total de
 Transformação

- A - nucleação → N
- B - Crescimento → G
- C - Cristalização Geral → v

Seguindo a cristalização:

Propriedade, P

$$P_i = X_{c_i} \cdot P_c + (1 - X_{c_i})P_a$$

P_i = propriedade investigada instantaneamente

P_c = propriedade do material totalmente cristalino

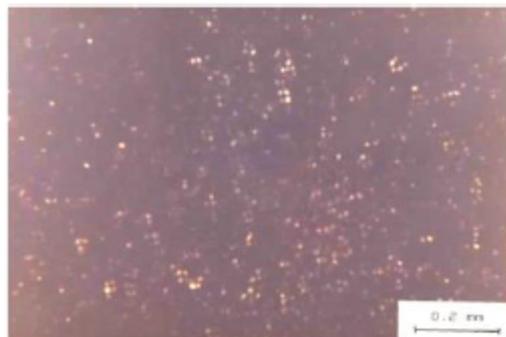
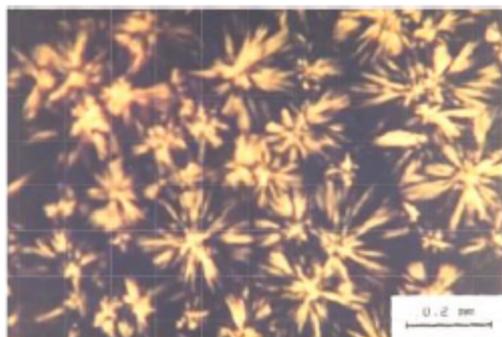
P_a = propriedade do material totalmente amorfo

X_{c_i} = grau de cristalinidade instantâneo

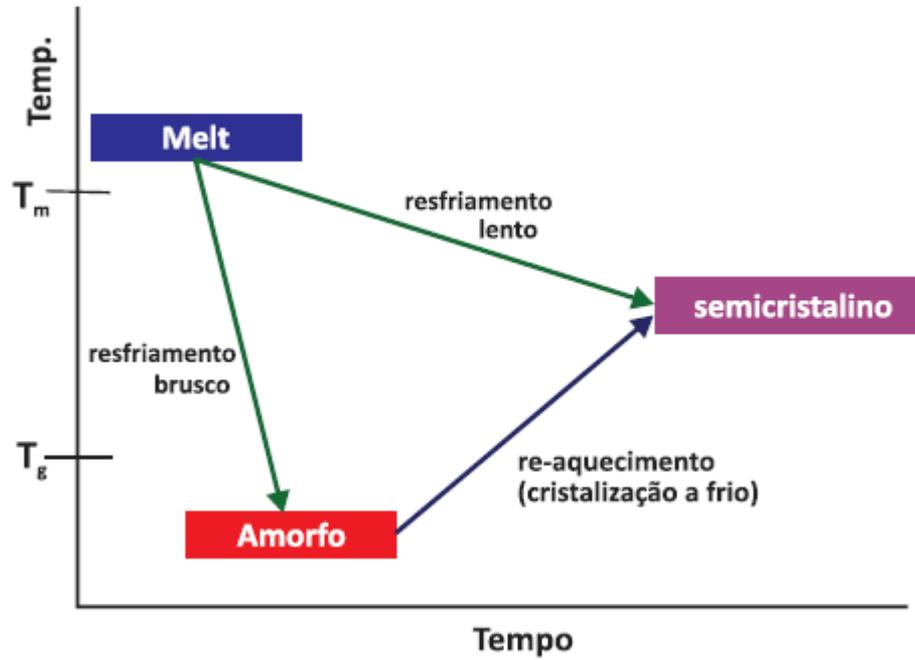
- **Volume específico**
- **Difração de raios-X**
- **Medidas ópticas**
- **Calorimetria – DSC**
- **Observação direta**

Tabela 5.2. Influência da taxa de resfriamento na cristalinidade e propriedades do polipropileno. As micrografias abaixo referem-se às taxas de resfriamento indicadas (Rabello 1989).

Velocidade de resfriamento (°C/min)	X_c (%)	Resist. tração (MPa)	Dureza Shore D	Temperatura de amolecimento Vicat (°C)
300	40,3	28,6	63	91
40	50,4	32,9	67	96
10	54,3	33,8	69	101
3	57,1	31,1	69,5	101,5



Cristalização a frio e recozimento



Termodinâmica de fusão/cristalização de polímeros

Como as cadeias poliméricas são muito longas e a mobilidade dos polímeros é reduzida, o processo de fusão e cristalização dos polímeros ocorre em temperaturas diferentes.

Em geral quanto menor for a temperatura de cristalização menor será o ponto de fusão.

A fusão ocorre em uma ampla faixa de temperatura que se torna mais estreita a medida que a T_c aumenta. Isso ocorre devido a maior diversidade de dimensões e maior grau de imperfeições dos cristais formados à baixas temperatura.

A energia livre de Gibbs para o processo de fusão é descrita pela equação 1. Com ΔG negativo a cristalização torna-se possível. Isso ocorre quando a variação da entalpia se sobrepõem sobre a perda de entropia. No equilíbrio ΔG é zero e a temperatura de fusão de equilíbrio T_m é dada por $\Delta H / \Delta S$ (Equação 3)

$$\Delta G = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

Temperatura de Fusão Cristalina - T_m

Transformação sólido cristalino - líquido. Transição termodinâmica de primeira ordem (descontinuidade nas variáveis termodinâmicas primárias: capacidade calorífica, densidade, índice de refração). A fusão ocorre quando a variação de energia livre é nula:

$$\Delta g_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad \text{ou,}$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

onde,

- ΔH_m = variação de entalpia na fusão (*variação de energia coesiva entre as moléculas entre as fases líquida e sólida*).
- ΔS_m = variação de entropia na fusão (*variação de ordem entre os dois estados*)

Implicações: Cadeias mais flexíveis causam uma redução da T_m pois apresentam maior variação de entropia.

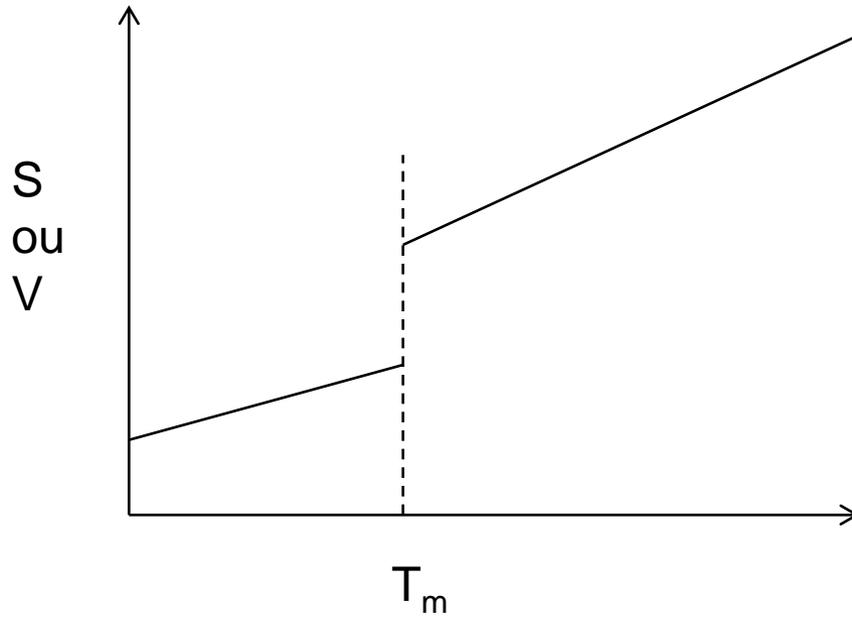
Grupos polares, iônicos, que formam ligações hidrogênio implicam em > entalpia de fusão e portanto maior T_m .

ΔH_m : Diferença de energia coesiva: independente da massa molar, afetado pela presença de grupos polares e da distribuição regular desses (regiões extensivas de ligações cooperativas)

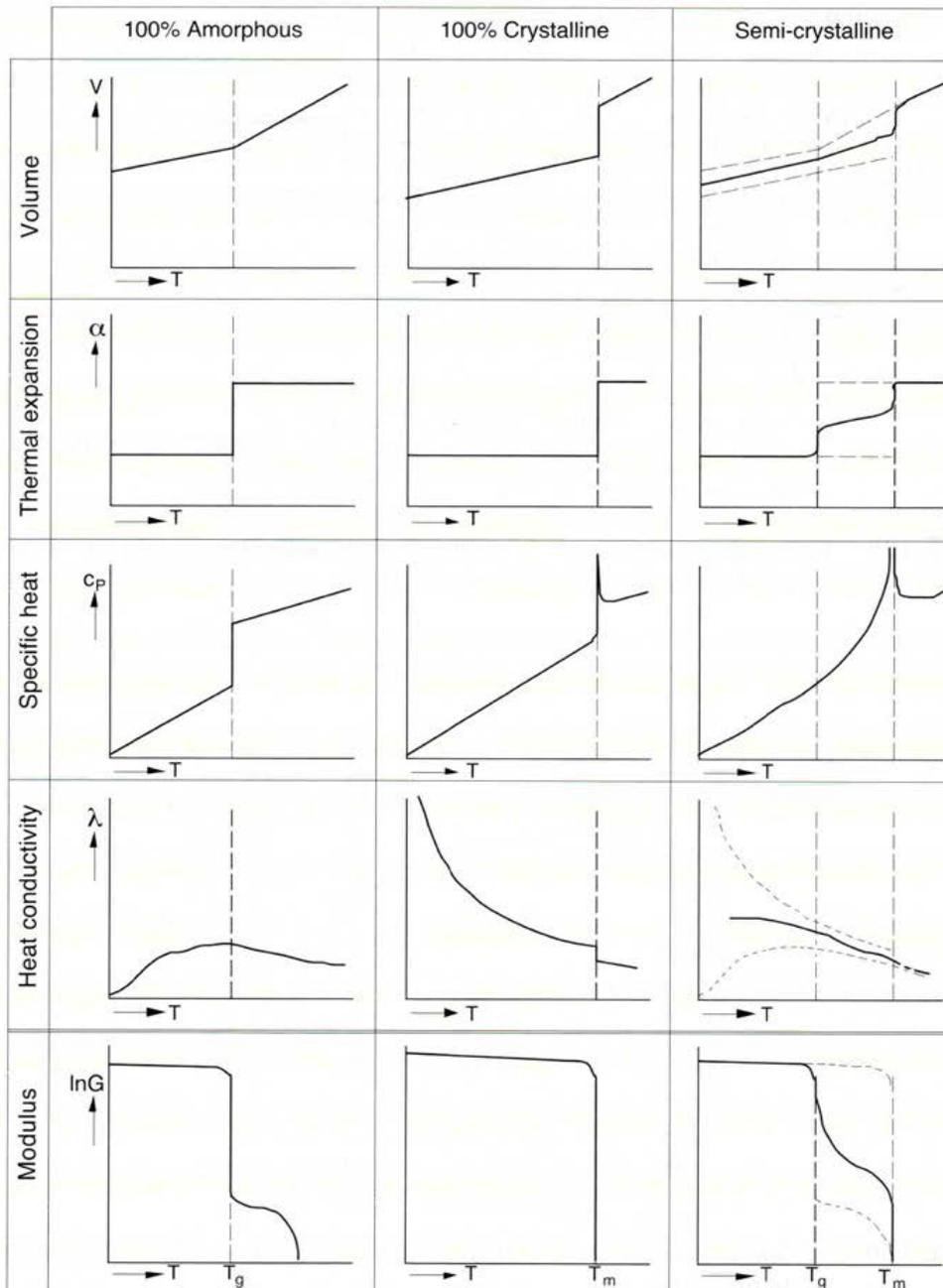
$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

ΔS_m : Diferença no grau de ordem: depende da massa molar, e da flexibilidade, já que cadeias flexíveis podem assumir um maior número de conformações no estado fundido

A fusão é uma transição termodinâmica de primeira ordem, o que implica descontinuidade de S e V com a temperatura e continuidade em G .



Onde V é o volume e S a entropia da fase em transição.



Representação esquemática das propriedades dos polímeros em função da temperatura de diferentes termoplásticos

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	$\left[(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]$

Note: The quantities refer to unit amount of basic unit shown.

Particularidades da Fusão Cristalina dos Polímeros

- T_m em uma faixa alargada - natureza macromolecular e polidispersão
- T_m menor que o ideal termodinamicamente – dobramento de cadeias e defeitos
- T_m é mais afetada (em relação as moléculas pequenas) pela taxa – natureza macromolecular e variações conformacionais associadas
- Nenhum polímero é 100 % cristalino

Fatores que afetam a T_m - já discutidos

- **Regularidade estrutural** – *permitir empacotamento eficiente das moléculas e permitir maior interação*
- **Flexibilidade da cadeia** – maior flexibilidade maior a susceptibilidade a agitação térmica (rotação e vibração), assim flexibilidade reduz T_m
- **Forças de interação intermoleculares** – grupos polares, ligação hidrogênio.

Efeito do Grupo

Polymer	Characteristic Group	Melting Temperature (T_m)(°C)	
Polycaprolactone	$\left[\text{O} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	61	Tipo de grupo: 1-polar 2-Lig. hidrogênio
Polycaprolactam (nylon 6)	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$	226	
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{H}}{\text{N}} - (\text{CH}_2)_6 - \overset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$	265	Distância entre os grupos polares/ -H
Nylon 12	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_{11} - \overset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$	179	

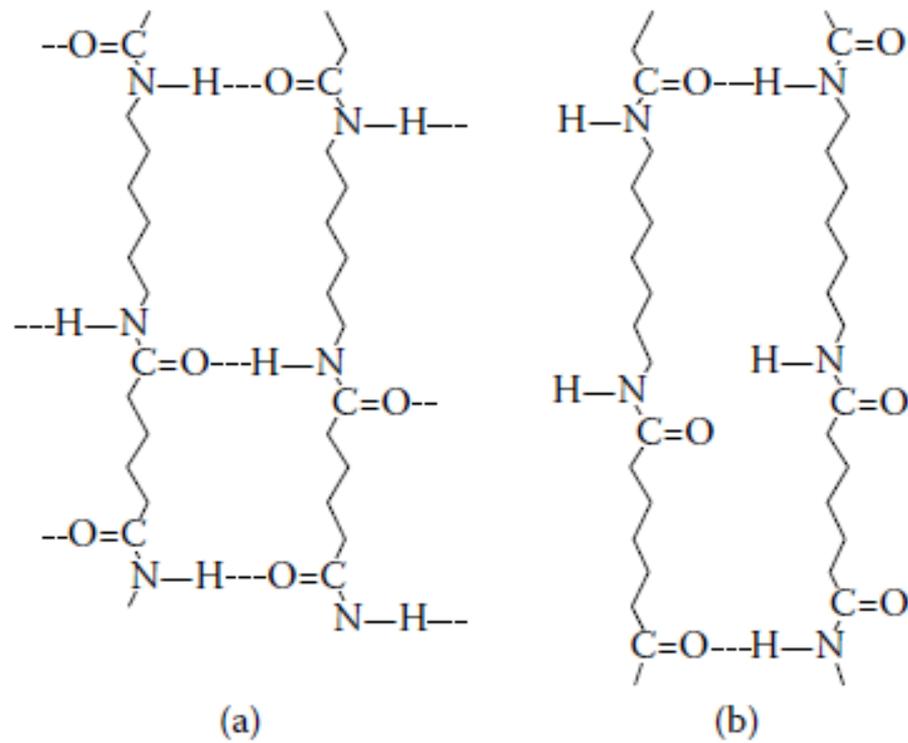


FIGURE 11.4 Extended zigzag structures for (a) nylon-6,6 and (b) nylon-7,7 showing the allowed hydrogen bonding.

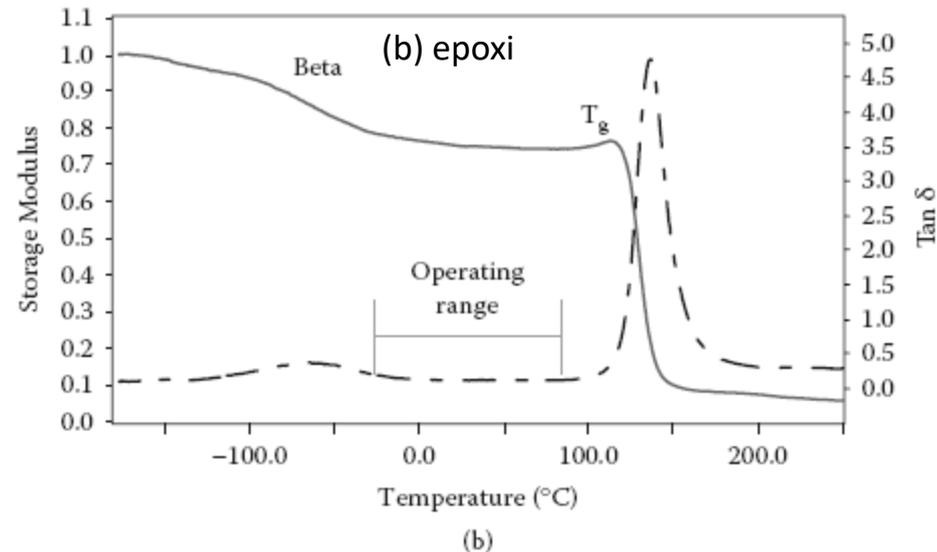
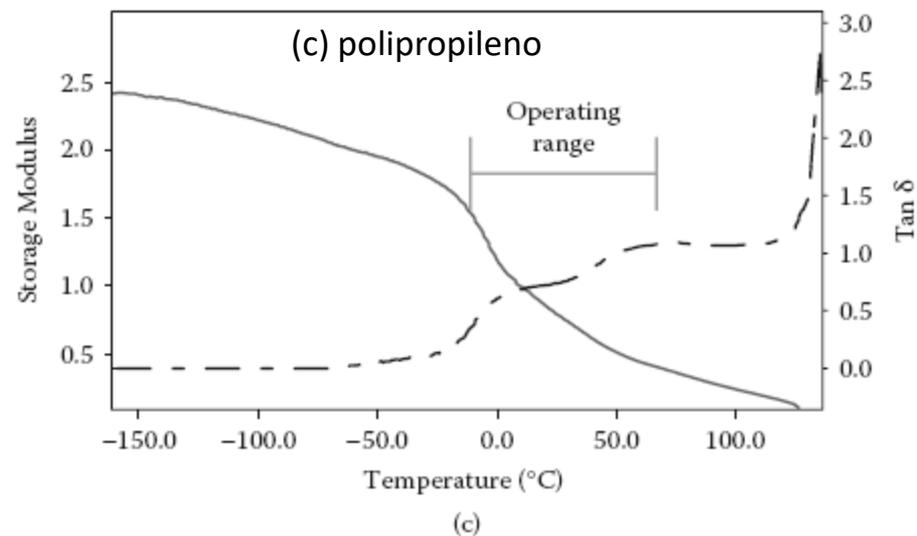
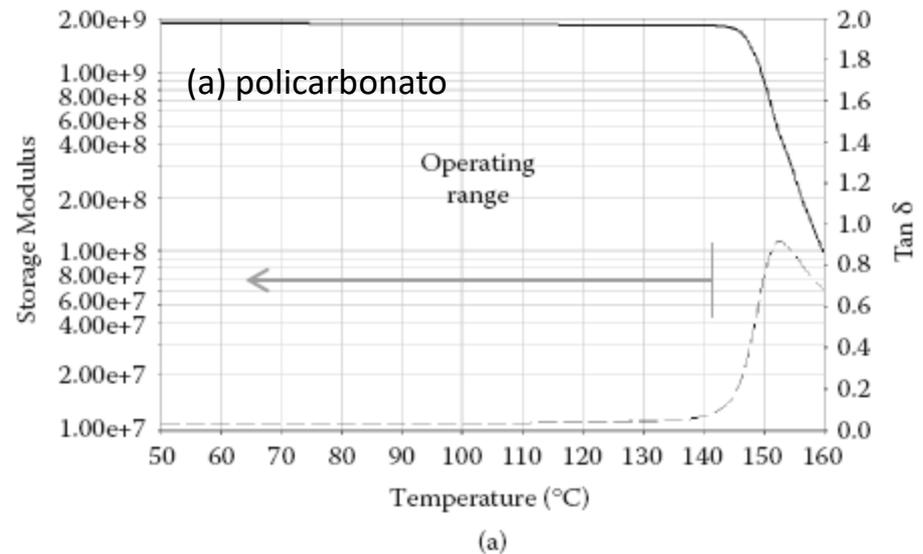
Implicações práticas e tecnológicas:

- Processamento

- Comportamento em uso ou serviço

Definição da faixa de operação em função da T_g.

A partir da curva do módulo elástico, G' obtido por DMA, é possível definir a **faixa útil de operação** dos polímeros. A figura a seguir dá exemplos. Quando é necessário um material mais rígido se utiliza a faixa superior. Para borracha e materiais semi-cristalinos como o polietileno e o polipropileno se emprega a faixa de limite inferior.



A cristalização e o Processamento: Propriedades térmicas que influenciam a fusão dos polímeros.

A quantidade de calor que cada material polimérico requer para o seu processamento pode variar muito. Os fatores que afetam essa quantidade são

-calor específico do material (quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1 °C para 1 g de material.

-Calor latente de fusão da parte cristalina no caso dos polímeros cristalinos.

De uma maneira geral, o calor necessário para elevar a temperatura do *polímero amorfo* até a temperatura de processamento pode ser calculado pelo produto da massa do material (m) pelo calor específico (c) e a diferença de temperatura entre a temperatura ambiente e a temperatura de processamento (ΔT). Para os polímero cristalinos, é necessário levar também em conta o produto da massa, m vezes o calor latente de fusão da estrutura cristalina (L). Sendo a densidade do material d então a entalpia ou calor necessário Q para elevar um volume V até a temperatura de processamento será dado por:

$$Q = (m \cdot c \cdot \Delta T) + (m \cdot L)/d$$

Table 8.1 Heat required (enthalpy required) to raise polymers to their processing temperatures from an ambient temperature of 20°C and the heat required to be removed in cooling a polymer from the melt to mould temperature

Polymer	Melt temperature (°C)	Mould temperature (°C)	SG	Specific heat (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Heat required to melt		Heat removed on cooling	
					J/g	J/cm ³	J/g	J/cm ³
FEP	350	220	2.2	1600	528	240	240	109
Polyethersulphone	360	150	1.37	1150	391	285	242	177
Polyether ether ketone	370	165	1.3	1340	469	361	275	212
Polyethylene terephthalate (crystalline)	275	135	1.38	2180	556	403	305	221
Polystyrene	200	20	1.05	1720	310	295	310	295
Polyacetal	205	90	1.41	3000	555	394	345	245
Polycarbonate	300	90	1.2	1750	490	408	368	307
ABS	240	60	1.04	2050	451	434	369	355
Polymethyl methacrylate	260	60	1.18	1900	456	386	380	322
Polyphenylene sulphide	320	135	1.4	2080	624	446	385	275
PPO (Noryl-type)	280	80	1.06	2120	551	520	434	409
Polysulphone	360	100	1.24	1675	570	459	436	351
Polyethylene terephthalate (amorphous)	265	20	1.34	1970	483	360	483	360
Nylon 11/12	260	60	1.03	2440	586	568	488	474
LDPE	200	20	0.92	2780	500	543	500	543
Nylon 6	250	80	1.13	3060	703	623	520	460
Nylon 66	280	80	1.14	3075	800	701	615	539
Polypropylene	260	20	0.91	2790	670	736	670	736
HDPE	260	20	0.96	3375	810	843	810	843

The melt and mould temperatures and the value of the heat removed per gram on cooling are taken from the paper by Whelan and Goff. The values for the amount of heat required to raise the temperature to the melting point and the heat requirements per unit volume (both for heating and cooling) have been calculated from these data by the author.

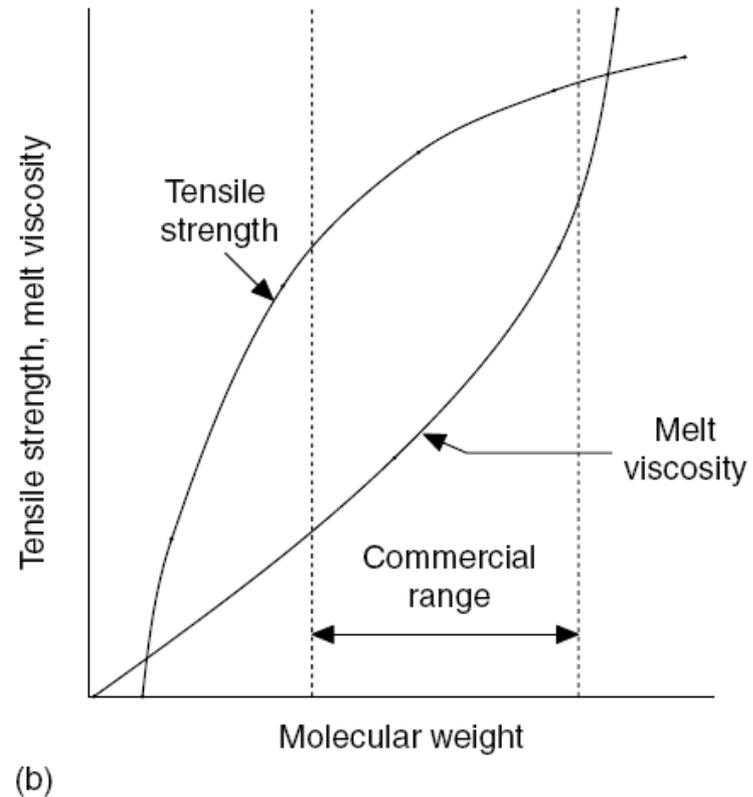
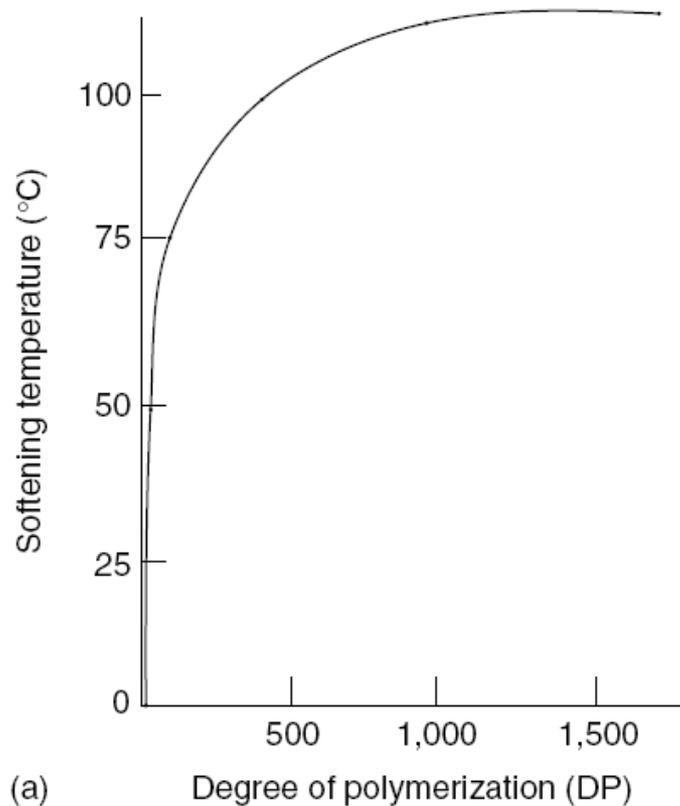
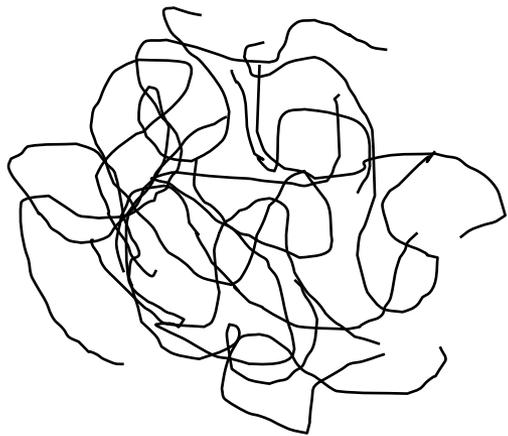


FIGURE 1.2 Polymer properties versus polymer size. (a) Softening temperature of polyethylene. (b) Tensile strength, and melt viscosity. (Adapted from Seymour, R. B. and Carraher, C. E. Jr., 1992. *Polymer Chemistry. An Introduction*. Marcel Dekker, New York.)

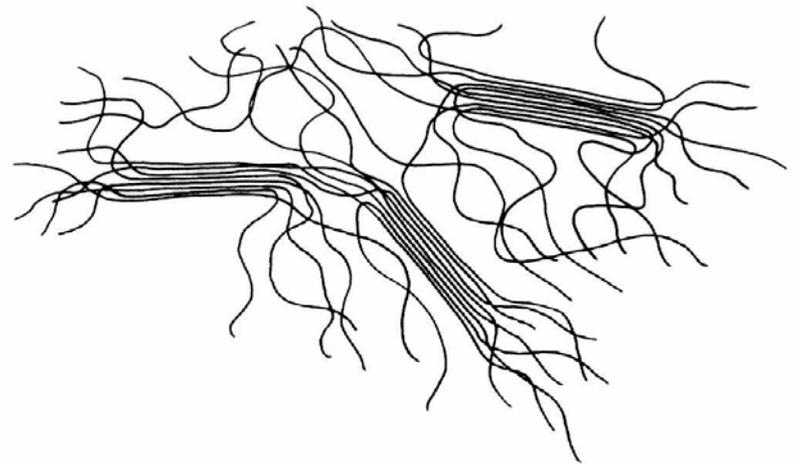
O Estado Vítreo: Temperatura de Transição vítrea

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

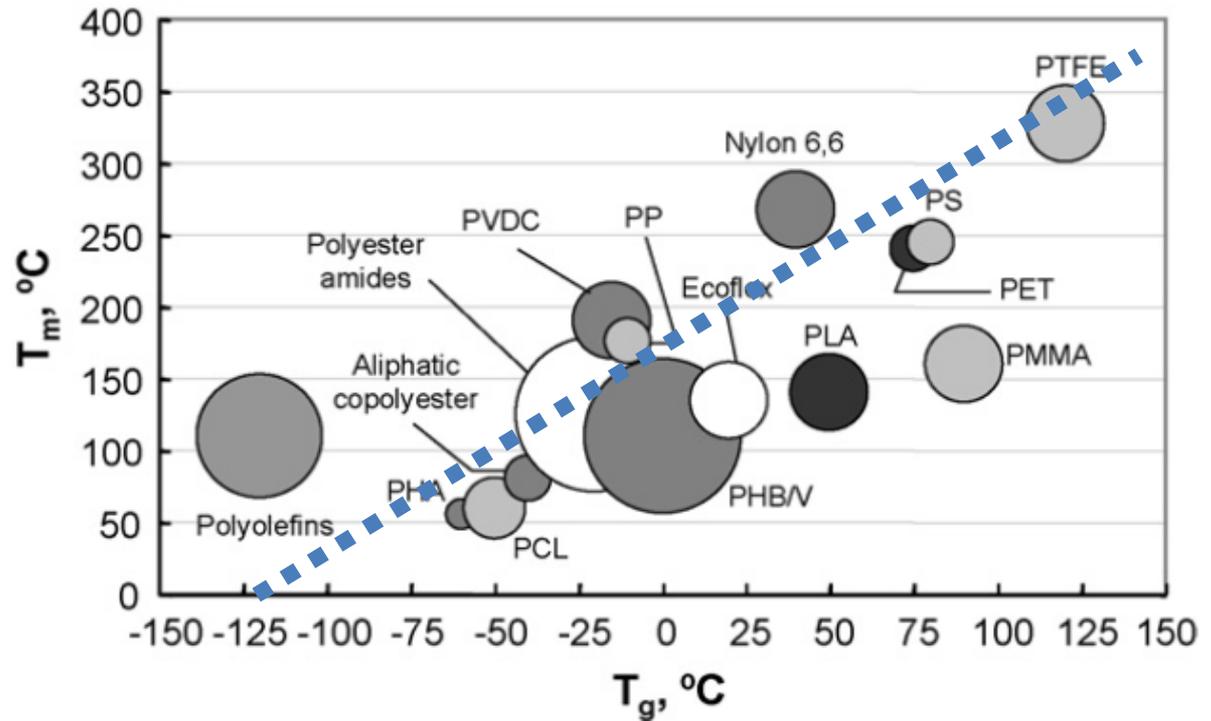


Polímero amorfo



Polímero semi-cristalino

Relação entre T_m e T_g



$$\frac{T_m}{T_g} \approx \begin{cases} 1/2 & \text{para polímeros} \\ & \text{simétricos (p. ex. PE, PB)} \\ 2/3 & \text{para polímeros} \\ & \text{não simétricos (PP, PS)} \end{cases}$$

obs. T_g e T_m em K

L.-T. Lim^{a,*}, R. Auras^b, M. Rubino^b Progress in Polymer Science 33 (2008) 820–852

Uma aproximação melhor para a relação entre T_g e T_m é dada pela razão abaixo. A temperatura de transição vítrea é sempre inferior a temperatura de fusão, sendo que para os polímeros termoplásticos lineares a razão entre T_g / T_m em geral obedece a seguinte proporção, $T_g / T_m = 0,6$ (dados de temperatura em K). Ref. McCrum, pg. 60.

A temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de amolecimento T_s

T_g e T_s são transições de temperatura de segunda ordem para os polímeros amorfos.

Na T_s o polímero se torna viscoelástico enquanto que na T_g ele se torna um sólido vítreo. Acima da T_s os polímeros são sólidos plásticos, enquanto acima da T_m eles fundem e se tornam líquidos viscosos.

Efeito dos pseudo-ligações cruzadas:

- Abaixo da T_g = pseudo cross-linkes de vários tamanhos – sólido vítreo
- Entre T_g e T_s = ligações de vários tamanhos existem – viscoelástico semi-sólido
- Entre T_s e T_m = somente ligações de maior dimensão – plásticos semi-sólidos
- Acima da T_m = todas as ligações estão desfeitas – líquido viscoso

Efeito da Copolimerização

Se os comonômeros apresentam volume específico similar, eles podem substituir um ao outro na retículo cristalino (sistema isomórfico), e o ponto de fusão irá variar pouco.

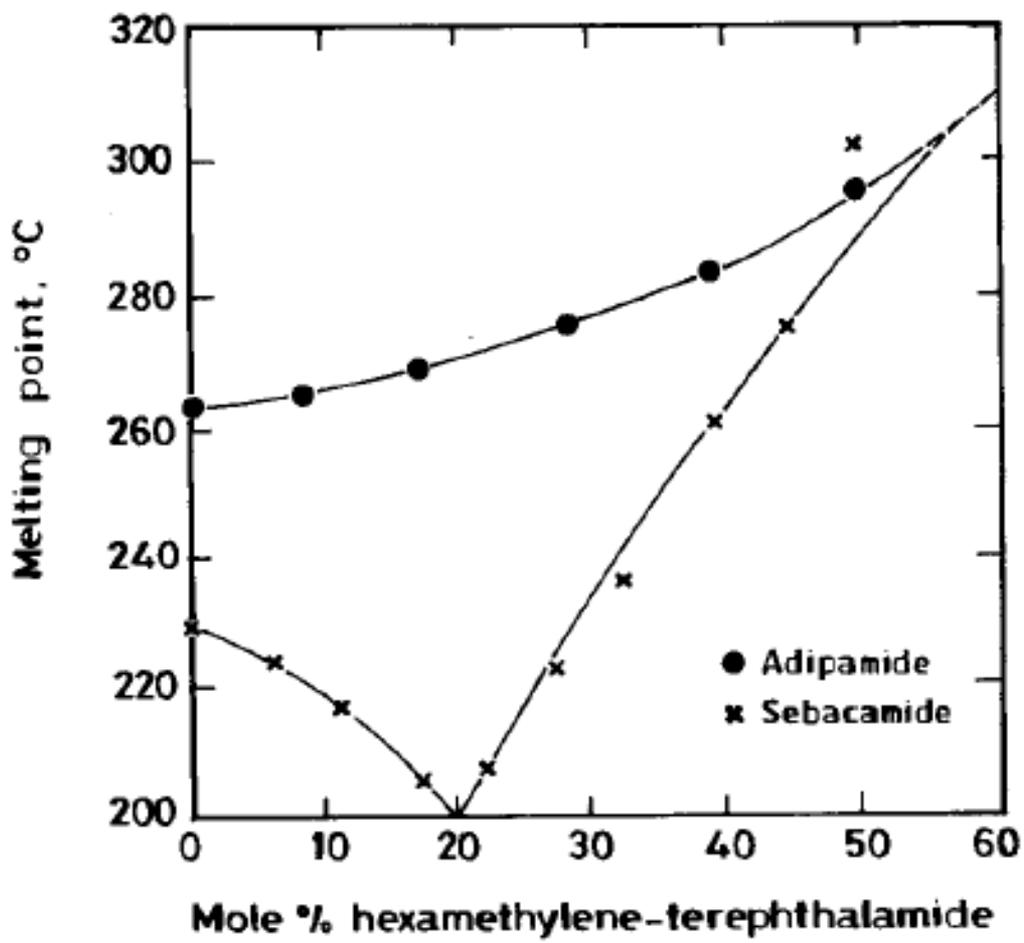
Se os monômeros apresentam que forma cristalinos puros de cada um deles, o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão cristalina irá diminuir com a adição do segundo componente:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^o} - \frac{R}{\Delta H_m} \ln x$$

onde T_m e T_m^o são respectivamente a temperatura de fusão cristalina do copolímero e do homopolímero corresponde ao componente em maior quantidade.

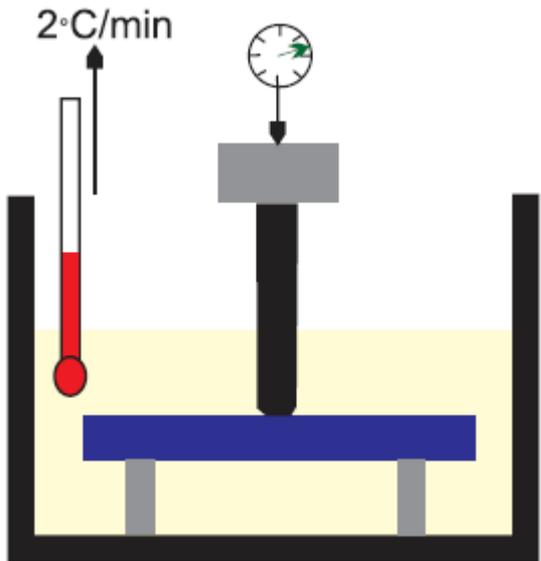
onde, ΔH_m e x , são o calor de fusão e a fração molar do homopolímero que cristalina, ou seja do componente majoritário. Portanto, fica claro que não é possível aumentar a temperatura de fusão cristalina de um polímero via copolimerização deste com pequenas quantidades de um outro polímero com temperatura de fusão cristalina maior.

Copolímero em bloco ou enxertados apresentam temperatura de fusão cristalina para cada fase.

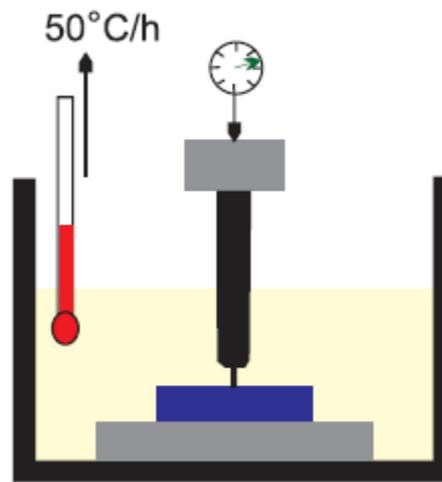


Ponto de fusão cristalina dos copolímeros de hexametileno adipato e tereftalamida e hexametileno sebacamida e tereftalamida

Outros métodos de análise térmica que permitem observar os efeitos da cristalinidade

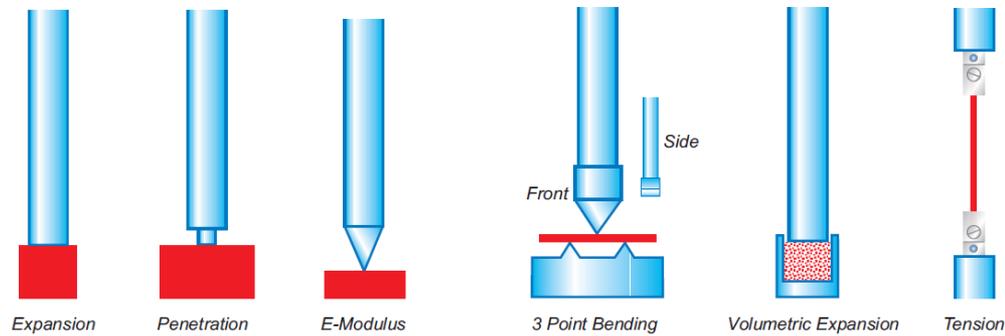
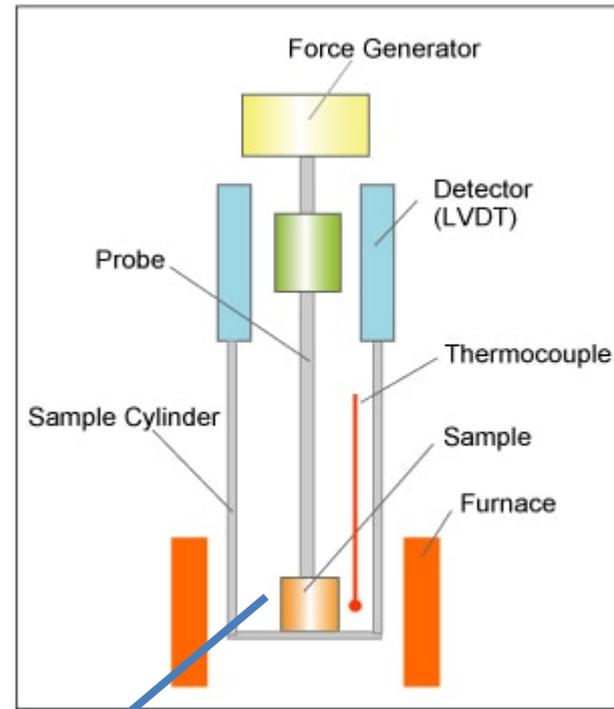


HDT: Heat deflection temperature
ASTM D-648



Vicat: Amolecimento Vict
ASTM D-1525

Análise Termomecânica - TMA



Exercício

1 – Apresente as estruturas das unidades repetitivas dos seguintes polímeros:

A - Poli(clorreto de vinila)

B - Poli(etileno)

C - Poli(propileno)

D - Poli(etileno-tereftalato)

2- Defina plastificantes poliméricos

3 – Se uma cadeia de polietileno é enxertada com um grupo R que substitui um grupo H em dois pontos, determine a massa molar média entre os segmentos formados entre os grupos substituídos considerando que a massa molar inicial do polímero é de 280.000 g/mol.