

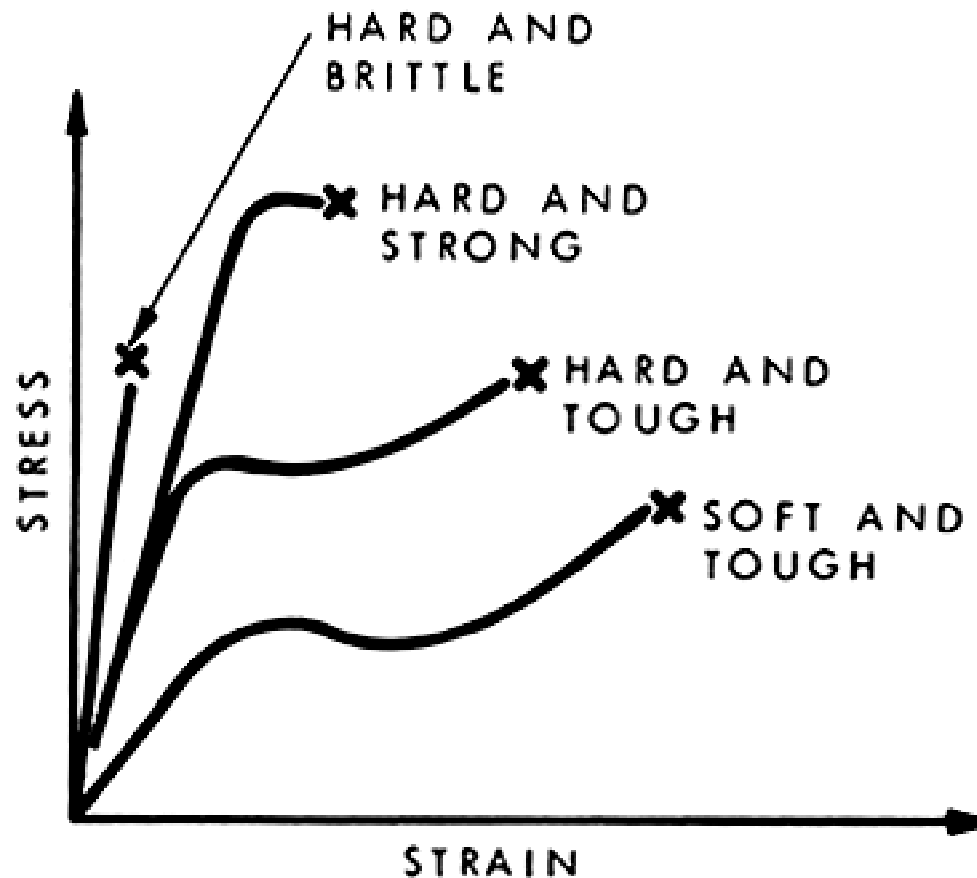
Propriedades térmicas e transições de fases

Principais transições

- **Temperatura de fusão (T_m , T_f)**
 - Cristais poliméricos transformam-se em amorfos.
 - Quando a massa molar é alta, a viscosidade é muito elevada.
 - Polietileno de baixa densidade pinga, ao fundir
 - Polietileno de massa molar ultra alta e politetrafluoroetileno não escoam, mesmo fundidos.
 - Polímeros termoestáveis não fundem, pois não contêm (em geral) cristais.
- **Temperatura de transição vítrea (T_g)**
 - Parâmetro fundamental na fabricação e uso de polímeros.
 - Temperatura na qual polímeros passam do estado viscoso, borrachoso, para o estado vítreo, quebradiço.
 - T_g pode ser controlada de várias formas
 - Ramificação
 - Reticulação
 - Plastificante
 - Co-monômeros
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_transition_temperature#Glass_transition_temperature_of_some_materials

Consequências da transição vítrea

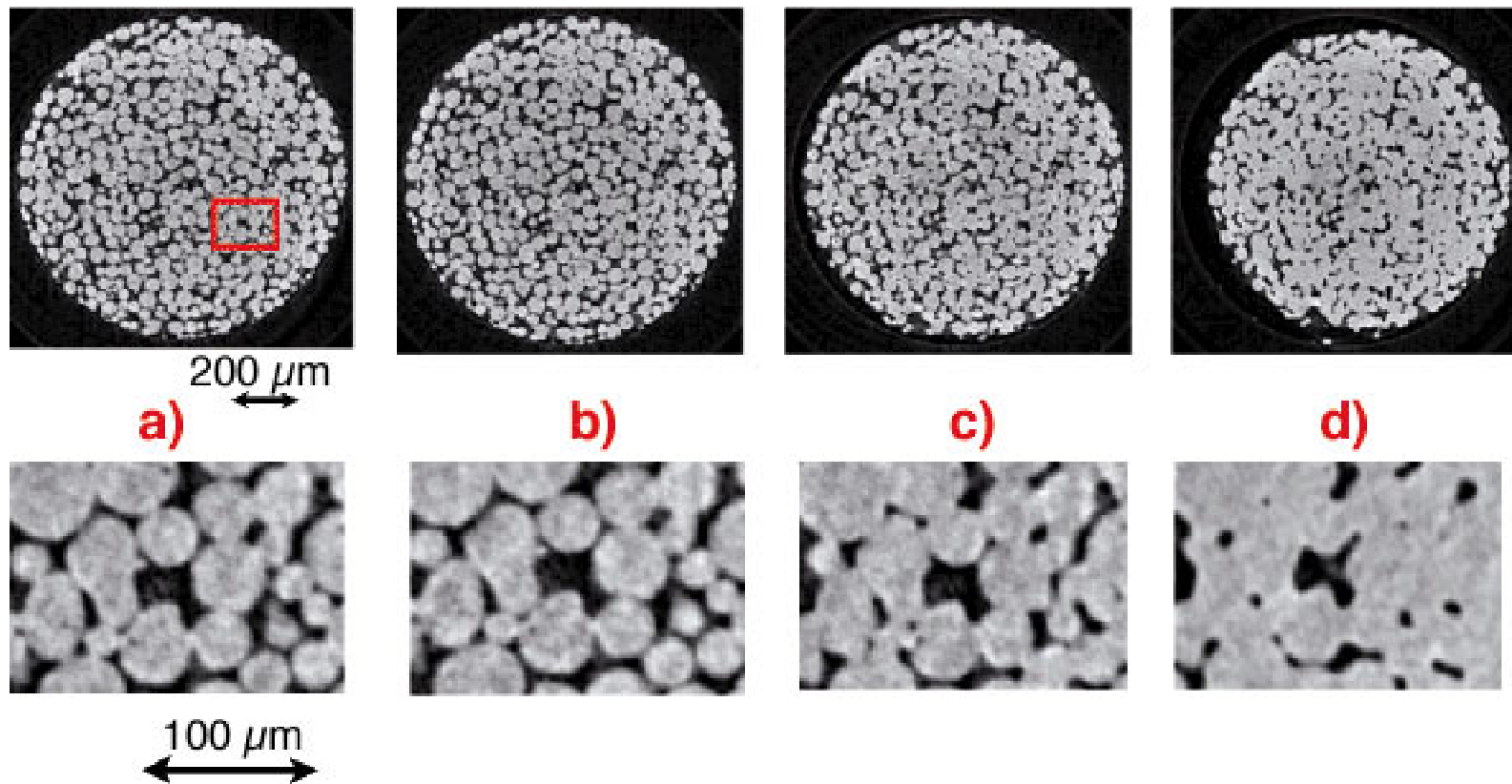
- Um vidro é duro e quebradiço.
- Uma borracha é mole e tenaz.



Outras transições

- Temperatura de ebulição
 - Polímeros não entram em ebulição. O aquecimento pode produzir compostos voláteis, resultados de pirólise
 - PMMA, PTFE despolimerizam, liberando os monômeros.
 - PDMS: deslocamento no equilíbrio de polimerização, forma ciclodimetilsiloxanos voláteis.
 - Polipropileno gera pelo menos 19 diferentes compostos voláteis.
- Temperatura de Tammann
 - γ dos sólidos sempre tende a mudar a sua forma.
 - A mudança é rápida acima da temperatura de Tammann, lenta abaixo dela.
 - Acima da temperatura de Tammann (ca. $2/3$ de T_f) a difusão superficial é rápida e ocorre a sinterização.
 - Formação de neve e gelo, em congelador
 - politetrafluoroetileno (PTFE), polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE)
 - fabricação de cerâmicas
 - metalurgia do pó
 - pelletização de minérios

Sinterização

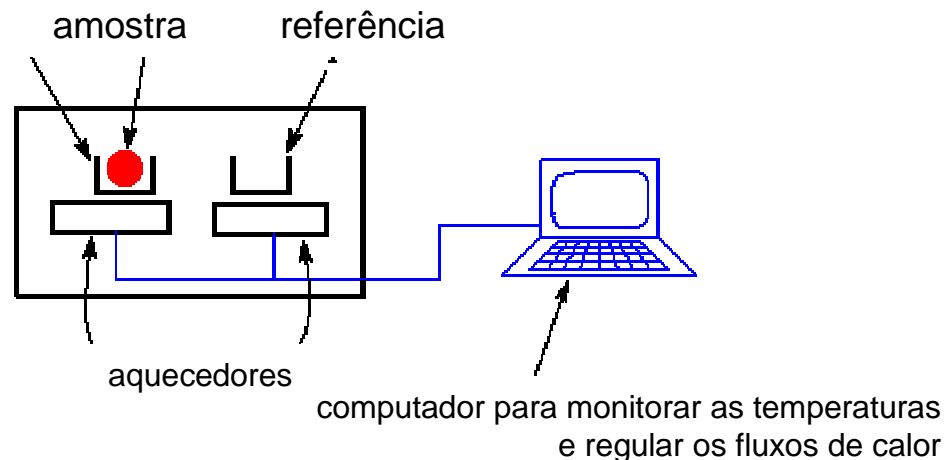


- 2D reconstructions (virtual slices) perpendicular to the cylindrical axis showing Cu particles at different stages of the sintering process: (a) before sintering, (b) after sintering at 1000°C, and (c) after sintering at 1050°C. Identical regions (inside the rectangle of (a)) are shown at a higher magnification below.

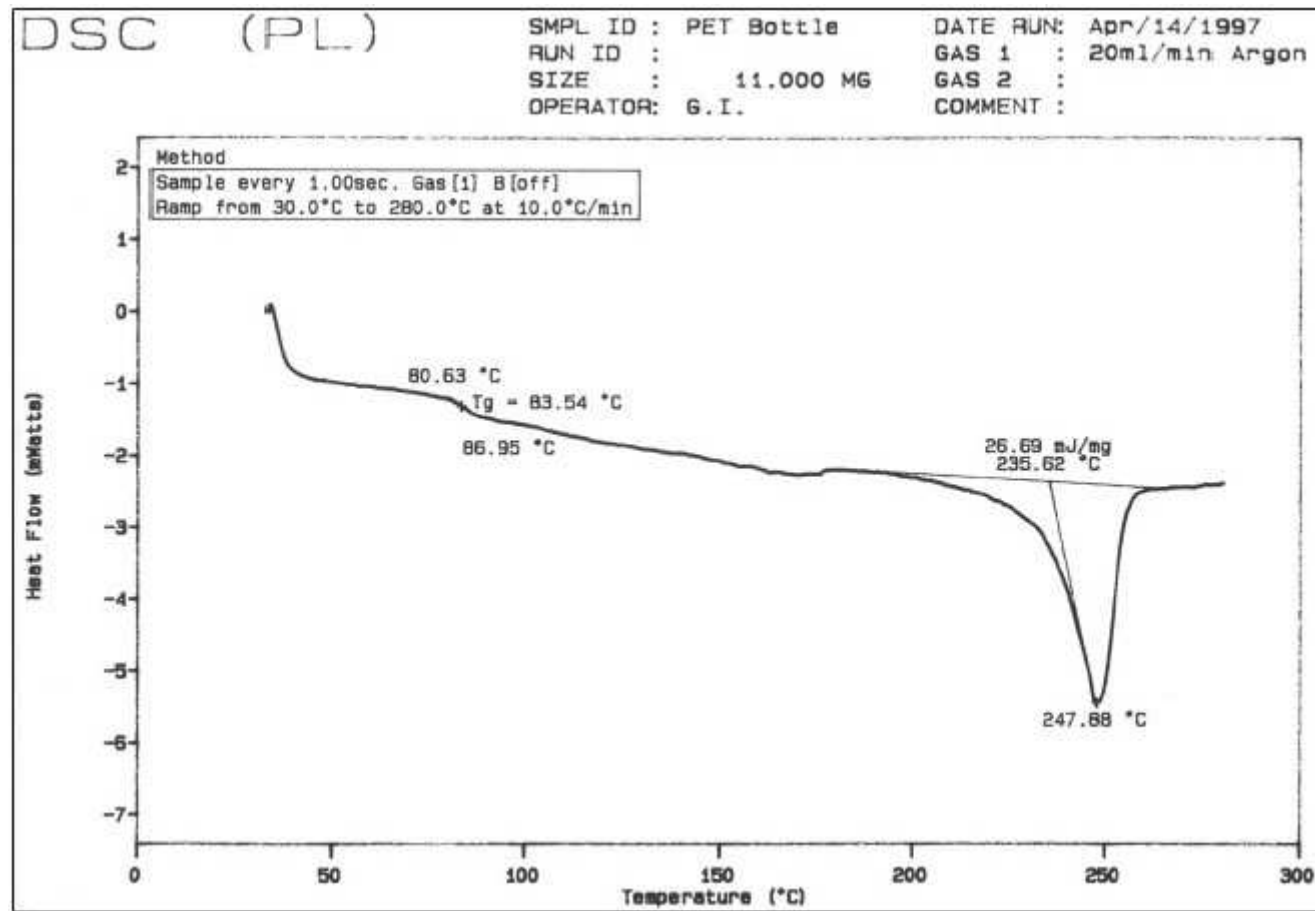
<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002/Materials/MAT3>

Como se mede?

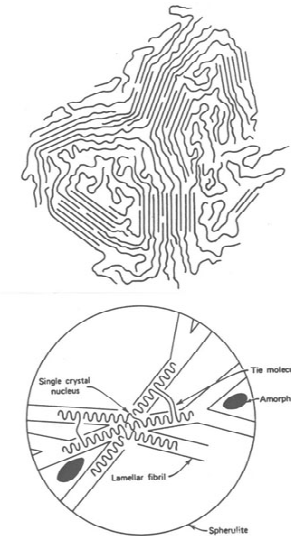
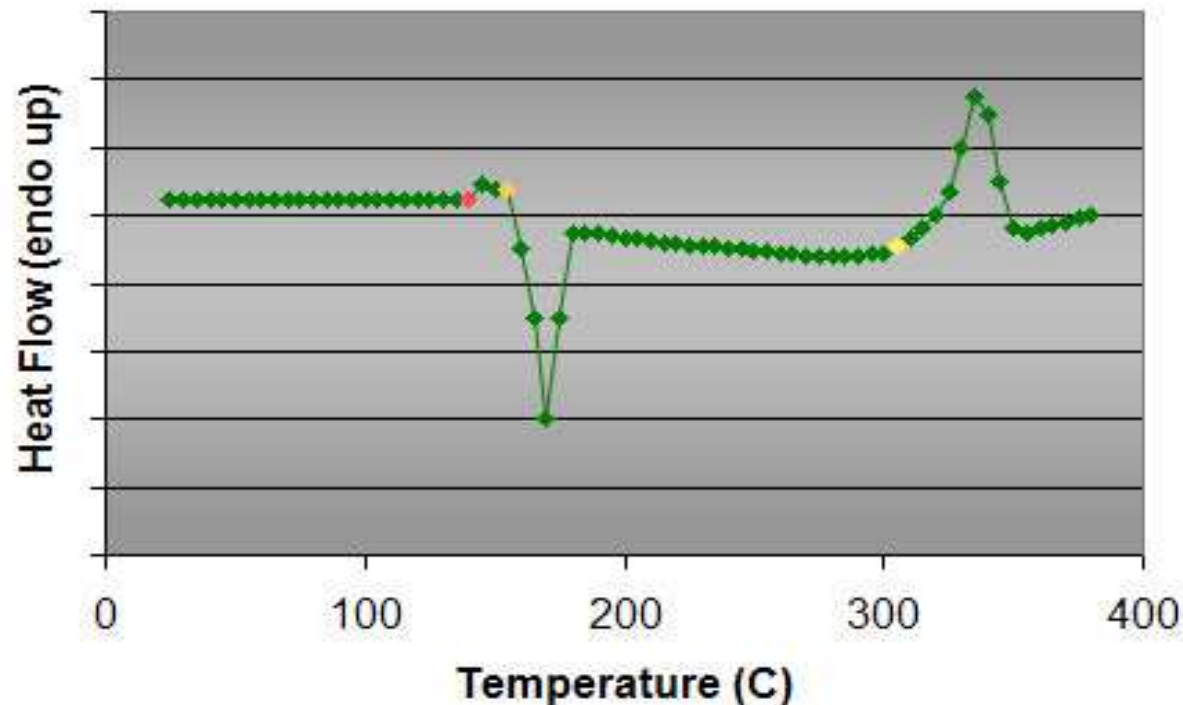
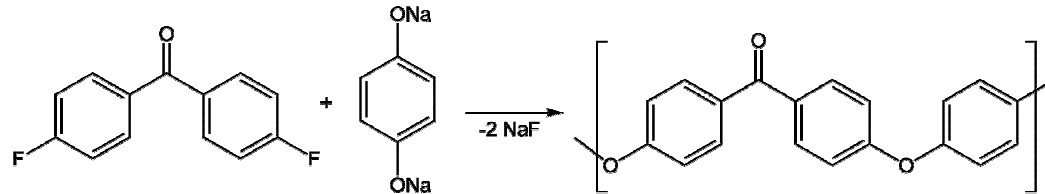
- DSC: calorimetria exploratória diferencial.
- Amostra e referência mantidas na mesma temperatura, mede-se a diferença no fluxo de calor para ambas.
- Fusão: a amostra recebe mais calor que a referência
- Transição vítrea: o calor específico da amostra muda, portanto a diferença nos fluxos de calor também muda.
- A maior parte dos polímeros semi-cristalinos mostra T_g e T_m .
- T_g é observado como uma inflexão. T_m é um pico negativo.
- <http://pslc.ws/mactest/level3.htm> (demonstração de mobilidade na transição vítrea).



- Resultado: um termograma que mostra T_g e T_m

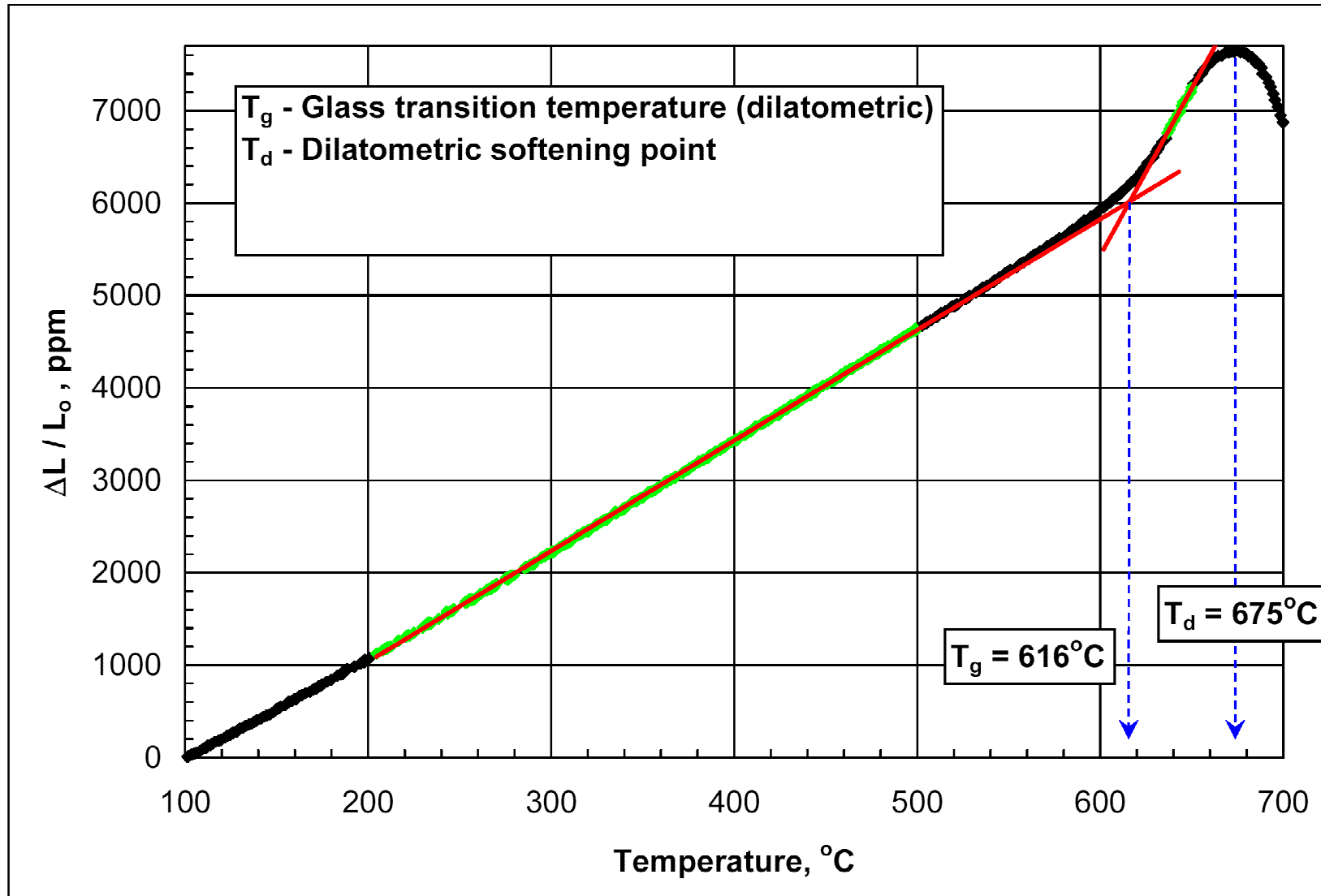


DSC de uma poliéter-étercetona



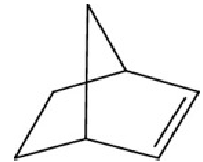
- Vermelho: início da transição vítrea
- Laranja: início do pico de cristalização
- Amarelo: início da fusão

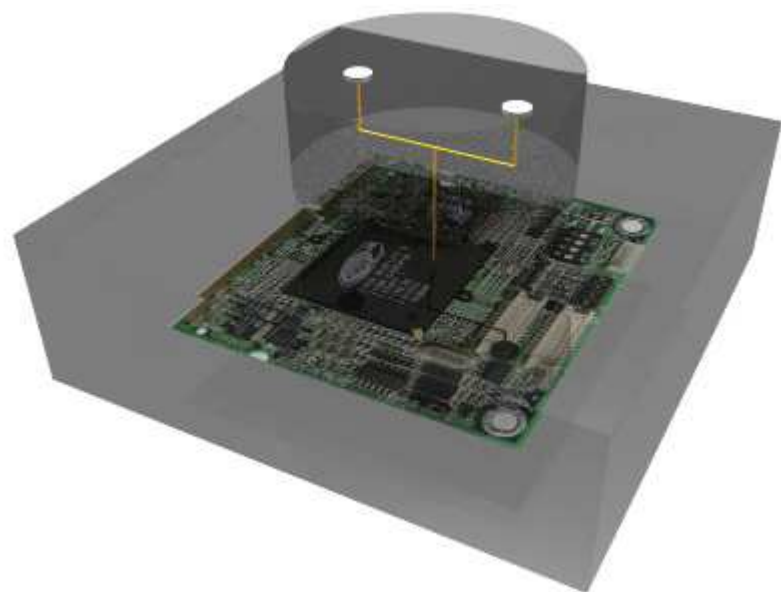
Dilatometria



Valores de T_g (°C)

- Polietileno (LDPE) -105
ou -30
- Polipropileno (atático) -20
- Poli(acetato de vinila) (PVAc) 28
- Poli(tereftalato de etileno) (PET) 69
- Poli(alcool vinílico) (PVA) 85
- Poli(cloreto de vinila) (PVC) 81
- Polestireno 95
- Polpropileno (isotático) 0
- Poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) 0
- Poli(metacrilato de metila) (atático) 105
- Poli(carbonato) 145
- Vidro de calcogeneto AsGeSeTe 245
- Vidro de telureto 279
- Polinorborneno 215
- Fluoroaluminato 400
- Borracha de pneu 160
- Vidro alcalino 520-600
- Quartzo fundido 1175



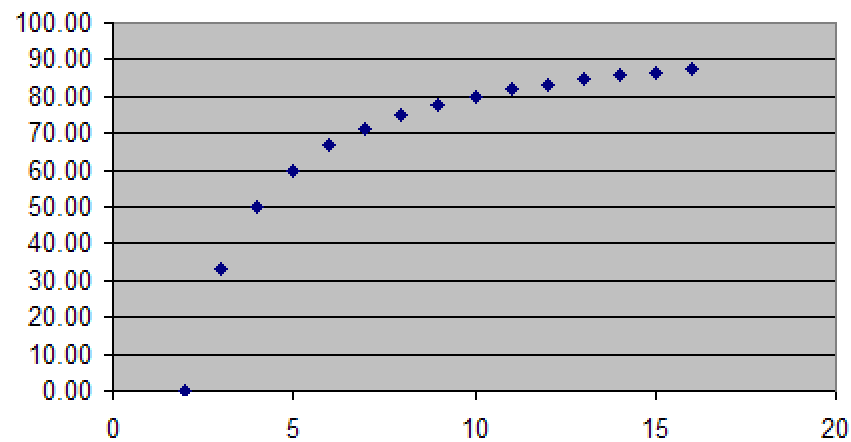


DSC é usada para determinar transição vítrea, fusão, cristalização, mudanças de fase, cinética de reações de cura, estabilidade oxidativa.

$$\begin{array}{c} T_g, T_m \\ \Delta H_m \\ \Delta H_c \end{array}$$

T_g depende da massa molar

- Em baixas massas molares, T_g varia bastante com a temperatura.
- Em altas massas molares, varia menos (assíntota).
 - Equação de Fox-Flory



Efeito de copolimerização ao acaso

- Equação de Fox
 - Válida para copolímeros ao acaso

$$\frac{1}{T_g^o} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Plastificantes

- Plastificantes tendem a reduzir T_g e aumentar a flexibilidade das cadeias.
- São geralmente moléculas pequenas quimicamente semelhantes ao polímero que se inserem entre as cadeias, aumentando o espaço para os movimentos das cadeias e reduzindo as interações entre elas.
- Exemplo:
 - PVC sem plastificante é usado para fazer canos rígidos.
 - PVC plastificado é usado em vestuário, filmes auto-aderentes e tubos flexíveis.



Miscibilidade

- Misturas poliméricas raramente formam soluções.
- A força motriz de formação de soluções é a variação de entropia, que é pequena no caso de macromoléculas.
 - Não é suficiente para compensar a variação positiva de entalpia.
- Em uma mistura de dois polímeros, observa-se normalmente dois valores independentes de T_g
 - Se houver só um T_g , a mistura é miscível.

Degradação

- Ruptura de cadeias: ao acaso ou específica.
- Polietileno: quebra ao acaso, produz uma mistura de hidrocarbonetos (craqueamento), quando o polímero é aquecido a 450°C.
- Poli(alfa-metilestireno), poliacetal: quebra de cadeia específica, a partir da extremidade. Abertura sequencial (unzipping) produz monômeros (despolimerização).

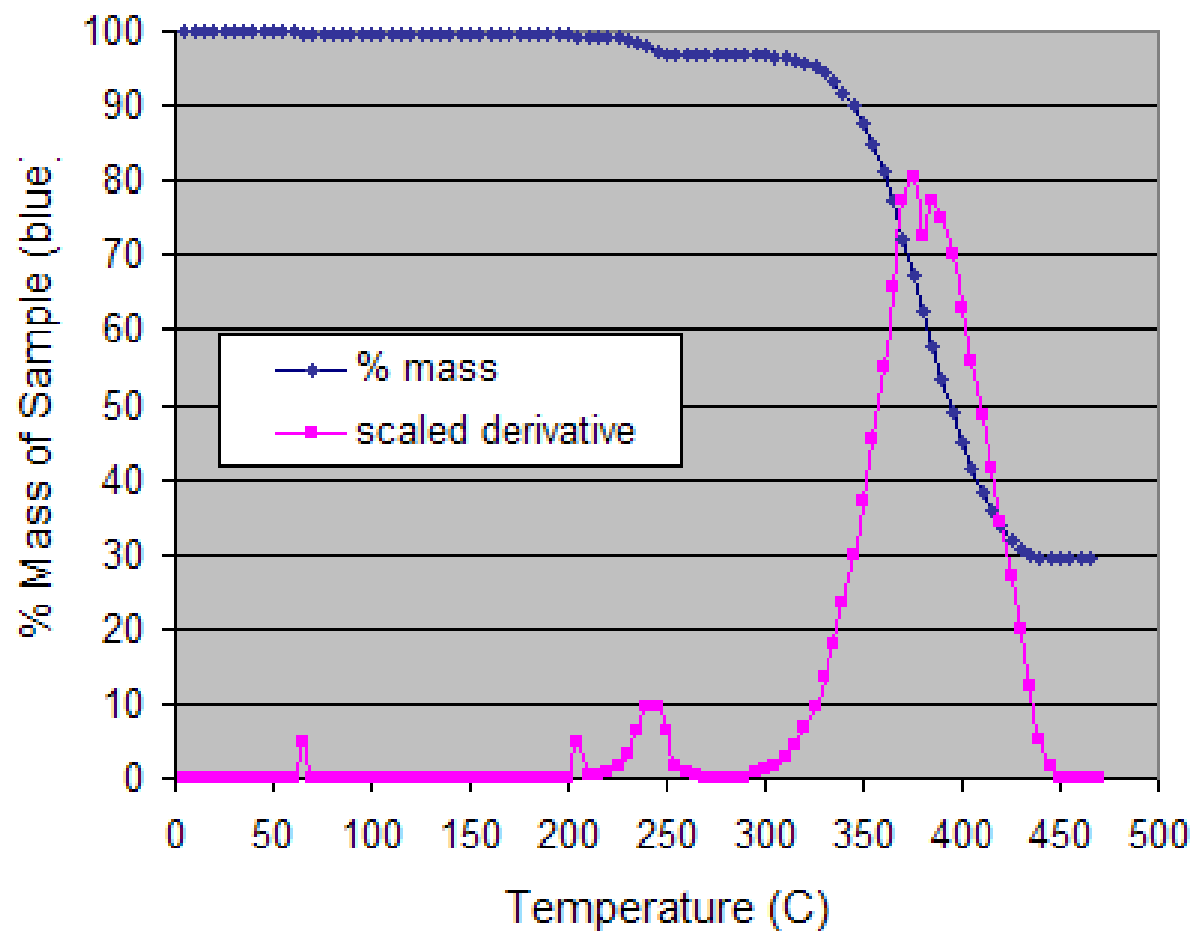
Recozimento (annealing)

- **Uso de um tratamento térmico para alterar as propriedades de um material**
 - Aquecimento provoca mudanças na morfologia, seguido de resfriamento para preservar as mudanças.
 - No vidro: reduz tensões internas.
 - Em metais: afeta a micro-estrutura, mudando propriedades de resistência e dureza.
- **Recozimento da amostra polimérica muda o termograma: cada amostra tem uma “história térmica”.**
 - Quase sempre, se obtém dois termogramas: da amostra como recebida e depois de recozida.
 - Amostra recozida acima de T_g tem a cristalinidade aumentada.
 - DSC pode ser feito em várias velocidades e o programa pode conter regiões isotérmicas.
- **Recozimento alivia tensões internas em um polímero.**
 - Há relatos de ruptura brusca (“explosão”) ocorrendo em policarbonato, ao ser aquecido.
 - Fibras de polipropileno estiradas a frio perdem a estrutura monoclinica. Esta é re-estabelecida, recozendo a 140°C.
 - Recozimento acima de T_g reduz fotoluminescência em diodos emissores de luz (LEDs). Aumenta a eficiência da injeção de buracos.

Análise termogravimétrica (TGA)

- Determinação da massa em função da temperatura.
- A temperatura da amostra é sujeita a uma programação.
 - Constante ou isotérmica
 - Variação linear
 - Programas mais complexos.
- Resultados
 - Massa vs. temperatura ou tempo
 - Primeira derivada da massa vs. temperatura ou tempo
- Atmosfera pode ser inerte (N_2 , Ar), oxidante (ar) ou reativa
- Pode-se medir resíduos de solventes, água.
- Pode-se determinar os gases emitidos durante a decomposição, acoplando-se TGA à espectrometria no infra-vermelho (FT-IR).

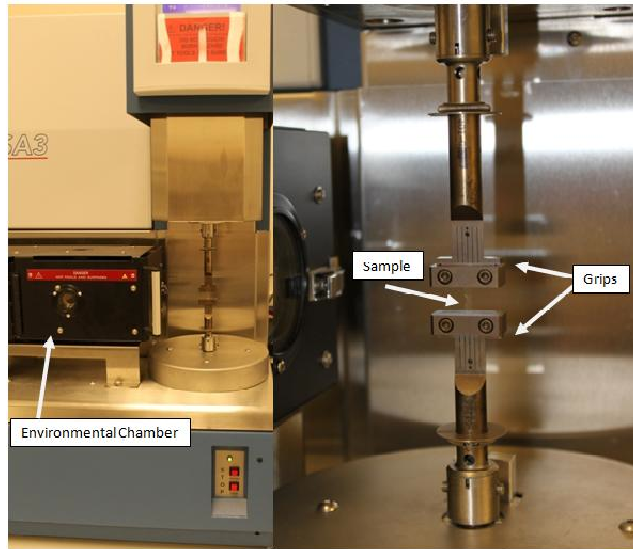
Análise termogravimétrica: TGA



Análise térmica diferencial (DTA)

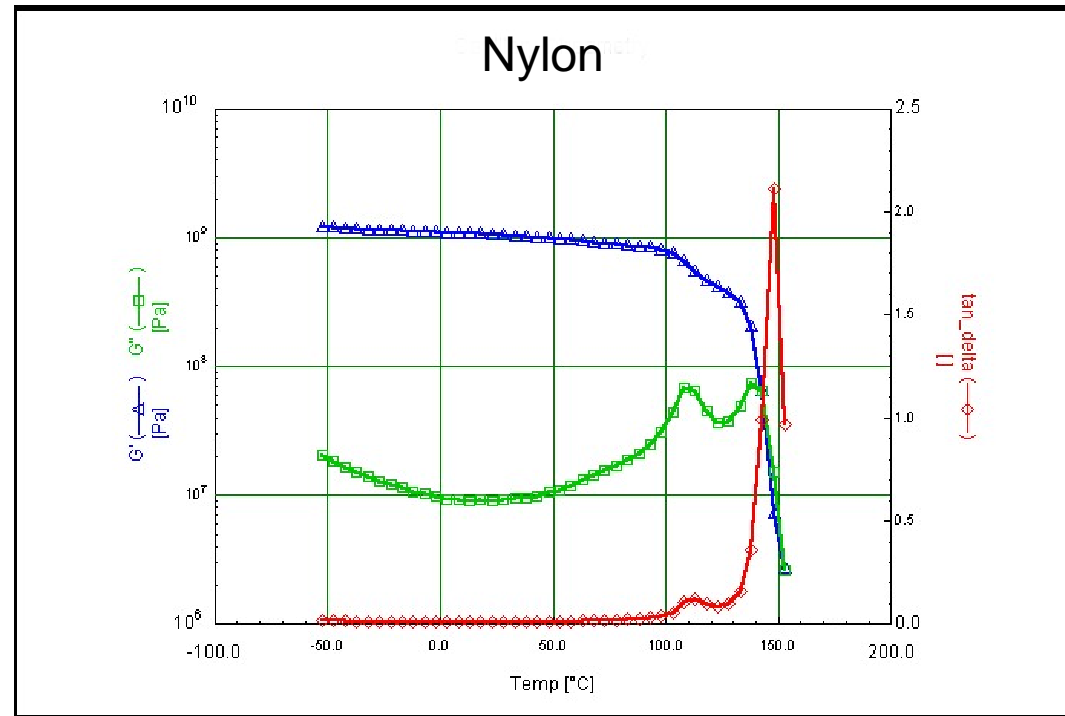
- Amostra e referência são aquecidas simultaneamente enquanto se determina a diferença de temperatura entre elas.
 - Referência é alumina.
 - O resultado é um gráfico de diferença de temperatura vs. tempo ou temperatura.
- Usa-se massas pequenas e baixa taxa de aquecimento, para se obter picos bem definidos.
- Calibração é essencial.
- Muito menos usados que DSC.
- <http://www.polymerchemistryhypertext.com/>

Análise dinâmico-mecânica (DMA)



Variáveis: temperatura, tempo, frequência, força e deformação axial ou de cisalhamento

Respostas: elástica (E' , G') e viscosa (E'' , G'')



Nova aplicação: economia de energia

- Jin, Xiaogang; Deng, Yangang; Dan, Yi.
Method for preparing polymer phase - transition microspheres. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2008)

Exercícios

1. Duas peças são fabricadas com lotes diferentes de um mesmo polímero e são usadas em recipientes de alimentos levados a fornos de micro-ondas. Durante o seu uso, uma delas sofre deformação, mais facilmente que a outra. Sugira uma possível causa para esse comportamento. Como a deformação pode ser evitada, ou minimizada?
2. Um capacete de motociclista atende muito bem às normas de segurança brasileiras. O motociclista viaja com ele aos Andes e, durante um acidente, o capacete mostra-se mais frágil que o necessário. Sugira uma explicação para esse fato.
3. Usando uma tabela de temperaturas de transição vítrea e de temperaturas de fusão de polímeros, escolha polímeros não-aditivados que se possa considerar para as seguintes aplicações: a) mamadeiras; b) formas de gelo para congeladores; c) tubos para conexão de bujões de GLP a fogões; d) adesivo hot-melt para superfícies metálicas. Compare suas respostas com os polímeros que são realmente usados, na prática.
4. Existe hoje uma grande variedade de copolímeros e de blendas de polipropileno e polietileno no mercado e novos tipos estão surgindo continuamente. Examine tabelas de T_g e de T_m , para encontrar justificativas para esse fato.
5. Um termograma DSC de uma amostra de um polímero apresenta as seguintes características: uma mudança na linha de base, um pico exotérmico e outro endotérmico. Explique o significado de cada um desses elementos.
6. O termograma DSC de uma outra amostra do mesmo polímero mencionado na questão anterior apresenta os mesmos elementos mencionados acima, mas as intensidades dos picos exotérmicos são diferentes. O que isso significa?
7. Explique por que plastificantes são usados em alguns materiais poliméricos mas não em outros.
8. Explique por que vidros de silicato com alto teor de alumínio são moldados em temperaturas mais elevadas que os vidros mais comuns de silicato.