

TRANSIÇÃO VÍTREA: UMA IMPORTANTE PROPRIEDADE PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

1 - Introdução

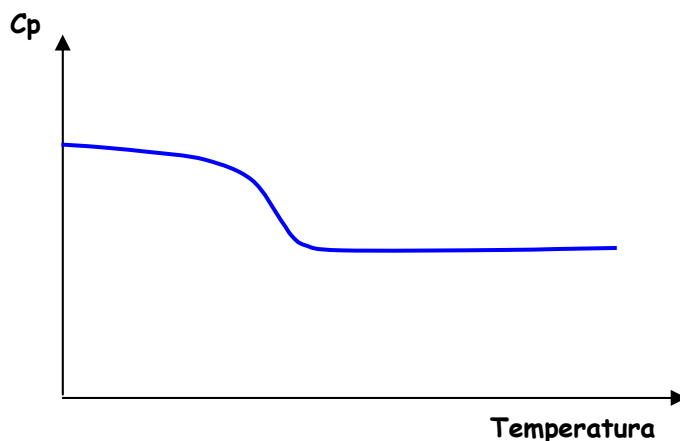
A transição vítrea (T_g) é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos (ex.: vidros inorgânicos ou alimentos, onde os componentes nos materiais alimentícios apresentam efeitos similares aos dos polímeros). A T_g é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado "maleável", sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítrea. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da Transição Vítrea.

T_g trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação.

A técnica de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) é uma grande ferramenta para a obtenção da T_g . Na curva de DSC, a T_g é caracterizada pela mudança de C_p (Calor específico: mudança da linha base, dado em $J/g^{\circ}C$), mas com outras técnicas, tais como: DMA (Análise Dinâmico-Mecânica) ou TMA (Análise Termomecânica), a T_g pode ser caracterizada por outras propriedades físicas, tais como: Módulo de Elasticidade e Coeficiente de Expansão Térmica (CTE), respectivamente (Fig.1).

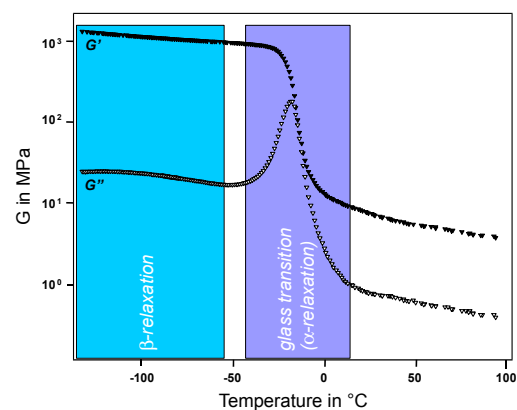
Representação da T_g com a curva DSC:

Mudança da linha base C_p



Representação da T_g com a curva DMA:

Módulo de Cisalhamento G'



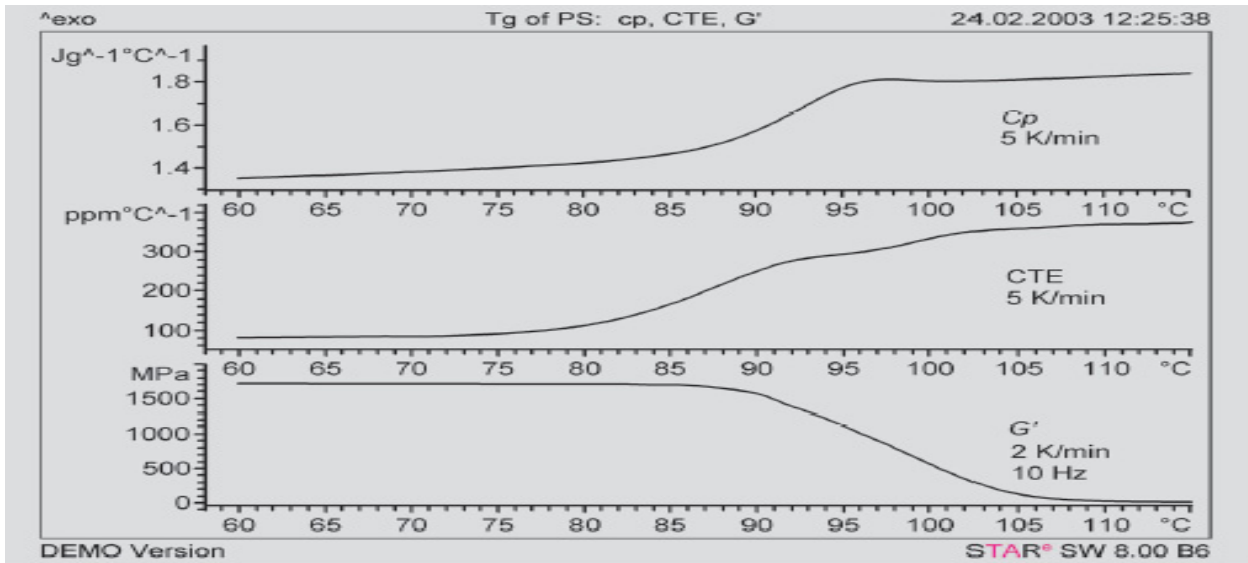
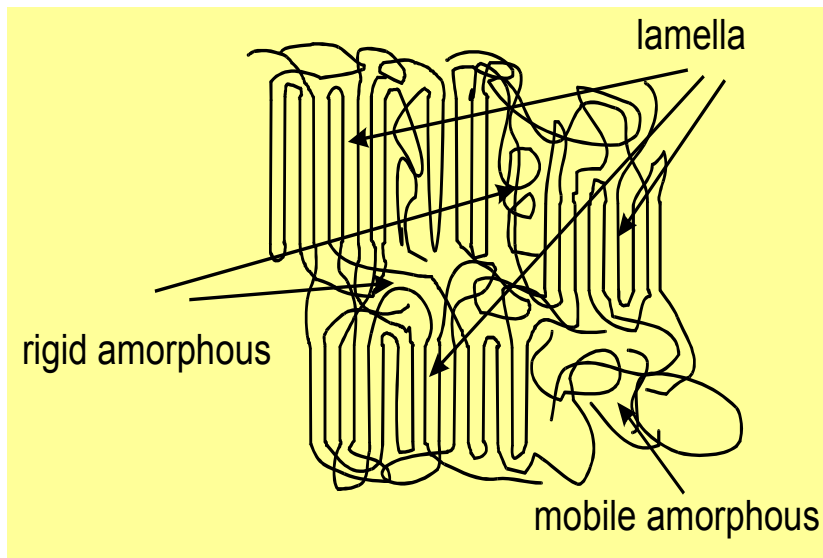


Fig.1: Comparação do Calor Específico (C_p), Coeficiente de Expansão Térmica (CTE) e Módulo de Armazenamento (G') com relação à T_g do Poliestireno (OS). A curva C_p foi determinada em um ensaio DSC a 5 K/min (o PS recebeu um "choque térmico" antecipadamente). O CTE foi calculado do segundo aquecimento na curva TMA e o G' da curva de DMA, com módulo de cisalhamento e 10 Hertz de frequência.



Em polímeros semicristalinos, podemos distinguir os materiais amorfos rígidos e móveis. Apenas as partes amorfos móveis contribuem para a obtenção da T_g .

Alguns resultados de Transições Vítreas podem vir seguidos pela chamada "Relaxação Entálpica", que é caracterizada por um pico endotérmico (em DSC) logo após a Tg.

Esta relaxação depende da história térmica da amostra, ou seja, do tempo em que a amostra fica submetida a um tratamento térmico de envelhecimento abaixo da Tg. "Quanto maior for o tempo de tratamento térmico, maior será o pico da relaxação". (Fig. 2)

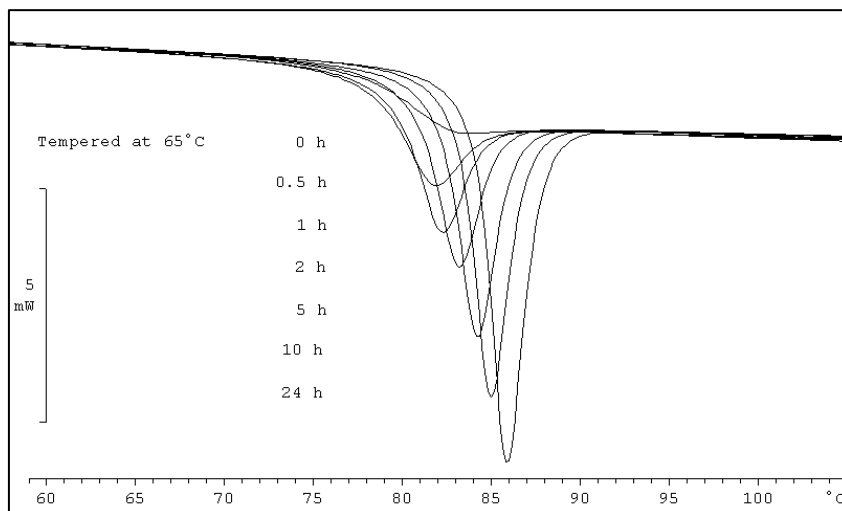


Fig. 2: Comportamento da Tg com Relaxação Entálpica com relação ao tempo de tratamento térmico (h).

A Tg também é um fenômeno cinético: quanto maior a razão de aquecimento aplicada, melhor será a representatividade da Tg na curva DSC (Fig. 3), ou seja, o degrau característico (mudança de Cp) pode ser melhor visualizado:

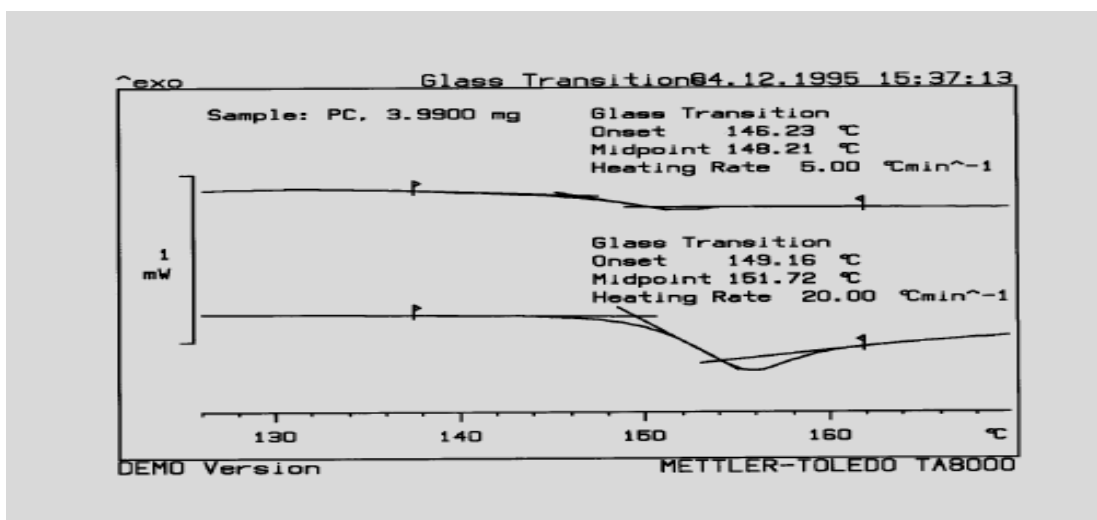
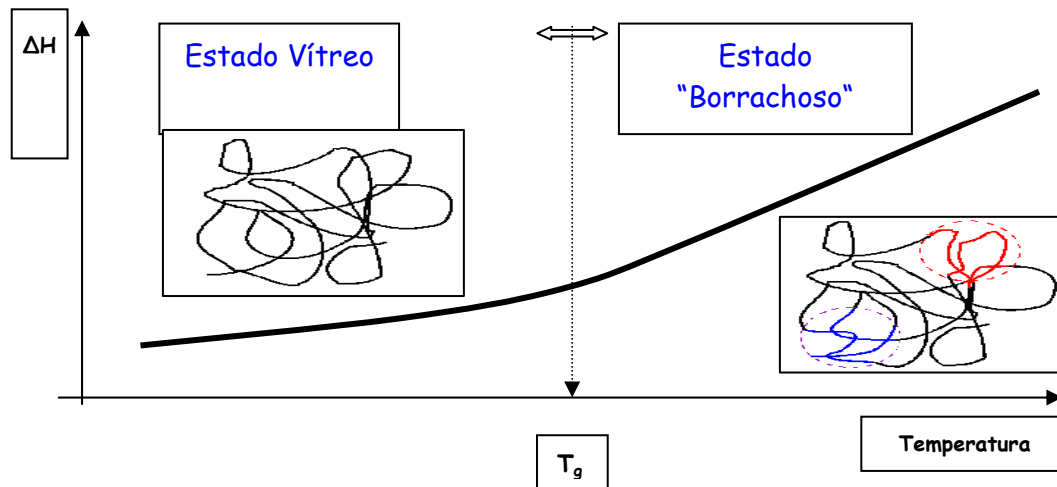


Fig. 3: Representatividade da Tg de acordo com a razão de aquecimento, com 5 e 20 °C/min. A altura do degrau aumenta com o aumento da razão de aquecimento.

2- A Natureza da Transição Vítre

Na temperatura de transição vítre, em um resfriamento, um material passa de um líquido super-resfriado ou um estado "borrachoso" para um estado sólido. A T_g também ocorre no sentido inverso, no aquecimento. No estado líquido, as moléculas podem se mover umas em relação às outras. Ocorrem então, os chamados rearranjos cooperativos. No estado vítreo, estes rearranjos estão "congelados".



Os rearranjos cooperativos acontecem a uma determinada taxa e, por esta razão, têm uma frequência característica. As frequências dos rearranjos são baixas às temperaturas mais baixas, isto é, os rearranjos ocorrem mais vagorosamente.

Dois tipos de transições vítreas podem ser observadas:

Vitrificação: se a temperatura é diminuída, os rearranjos cooperativos se congelam e é observada a transição do líquido para o estado sólido. O Tempo de observação é determinado pela razão de resfriamento, com altas razões o tempo é menor. Portanto, com altas razões de resfriamento, a T_g é obtida em temperaturas mais altas do que se fossem utilizadas baixas razões de resfriamento.

Transição Vítre Dinâmica: Esta T_g é observada quando a frequência de medição corresponde aproximadamente à frequência característica dos rearranjos cooperativos. Em outras palavras, se um material é analisado a uma alta frequência (ex.: *Stress Mecânico*), ele torna-se rígido, porque os rearranjos cooperativos não podem seguir a frequência medida. Se o *stress* é aplicado mais lentamente (a baixas frequências), o material torna-se macio na mesma temperatura.

Geralmente, a temperatura de T_g Dinâmica é maior que a de vitrificação.

Veja abaixo a Tabela 1 com alguns polímeros mais utilizados e seus respectivos símbolos, valores de T_g , T_m (m do inglês "melting", ou seja, Temperatura de Fusão) e Entalpia.

3- Tabela de Temperaturas de Transição Vítreas (T_g) e Temperaturas de Fusão (T_m) de alguns Polímeros, por DSC

Tabela 1:

Polímero	Símbolo	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_{fus} , 100% cryst. (J/g)
Polyvinyl chloride, plasticized	PVC-P	-40...10		
Ethylene-vinyl acetate copolymer	E/VAC	-20...20	40...100	
Polyethylene, low density	PE-LD	(-100)	110	293
Polyethylene, high density	PE-HD	(-70)	135	293
Polyoxymethylene copolymer	POM		164...168	
Polypropylene	PP	(-30)	165	207
Polyvinylidene chloride	PVDC	-17		
Polyoxymethylene homopolymer	POM		175...180	326
Polyvinylidene fluoride	PVDF		178	
Polyamide 12	PA12	(40)	180	
Polyamide 11	PA11		186	
Polyvinyl acetate	PVAC	30		
Polyvinyl chloride	PVC-U	80...85	(190)	
Polybutylene terephthalate	PBT	65	220	
Polyamide 6	PA6	(40)	220...230	230
Polyamide 610	PA610	(46)	226	
Polyvinyl alcohol	PVAL	85		
Polystyrene	PS	90...100		
Polymethyl methacrylate	PMMA	105		
Polyphenylene oxide	PPE		230	
Polycarbonate	PC	155	(235)	
Polyamide 66	PA66	(50)	260	255
Polyethylene terephthalate	PET	69	256	140
Polyethylene/tetrafluorethylene copol.	E/TFE		270	
Polyfluorethylene/propylene copol.	FEP		280	
Polyphenylene sulfide	PPS	80	280	
Polyphthalamide	PPA	125	310	
Polyacrylonitrile	PAN	100	(320)	
Polyetheretherketone	PEEK	143	335	
Polytetrafluorethylene	PTFE	(-20)	327	82
Polyether sulfone	PES	220		
Polyetherimide	PEI	220		

Æ

Æ

4- Influências de Fatores que Podem Alterar a Tg

A Tg será maior quando todo e qualquer fator possa levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia. Veja abaixo, alguns fatores estruturais que podem causar tal aumento:

a) Rigidez / Flexibilidade da Cadeia Principal:

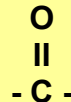
A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal vai promover rigidez à mesma, tendendo a aumentar a Tg. O PET é um exemplo de polímero que possui um grupamento rígido. Trata-se do grupo p-fenileno, que tem suas duas ligações fixas dentro do plano definido pelo anel benzênico. (Veja o valor da Tg na Tabela 1);

b) Polaridade:

A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a Tg. Quanto maior a polaridade, maior a Tg.

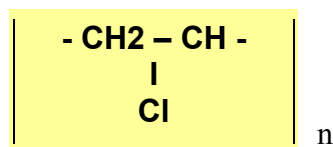
Os grupos polares mais comuns em polímeros são aqueles que envolvem a carbonila, onde o valor da sua polaridade será maior ou menor em função do tipo de átomo ligado lateralmente ter a tendência de doar (N) ou retirar (O) elétrons;

Carbonila com átomo de Oxigênio:



c) Grupo Lateral:

Um grande grupo lateral tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumento da Tg do polímero proporcionalmente ao seu volume. Como exemplo, podemos citar o PVC (Policloreto de Vinila) onde o cloro (Cl) é o grupo lateral:



d) Simetria:

Se os grupos laterais forem dispostos de uma maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal, não há um grande aumento na Tg. Isso permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para que o estado da mobilidade seja atingido;

e) Copolimerização:

Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma forçada mistura íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte (comonômero). Para esses tipos de copolímeros, o valor da Tg se situa ponderado entre os valores das Tgs apresentados pelos homopolímeros individuais;

f) Massa Molecular:

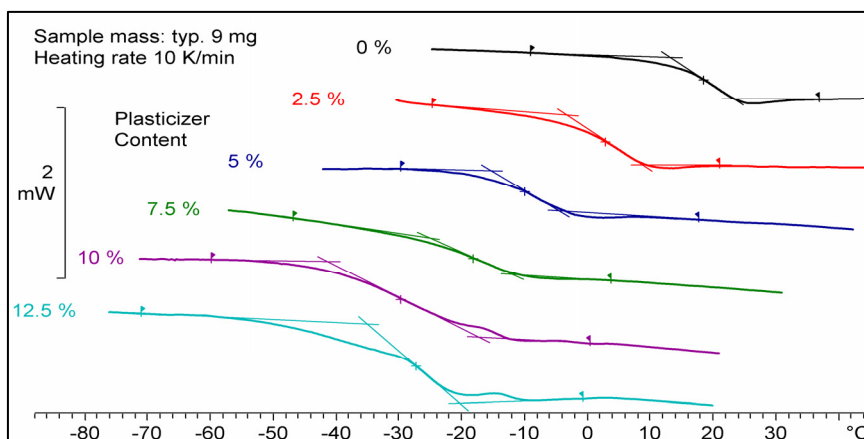
Uma vez que a Tg é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da Massa Molecular da cadeia polimérica, ou seja, aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tende a aumentar a Tg;

g) Ramificações:

A presença de ramificações implica em um aumento de pontas de cadeia gerando um aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto, reduzindo a Tg;

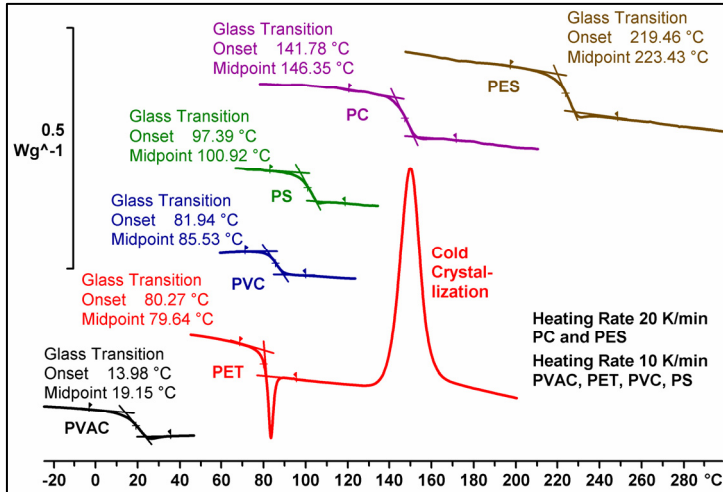
Um fator externo muito importante que pode modificar a Tg é a presença de líquidos plastificantes, adicionados propositalmente ou absorvidos pelo polímero. Essas moléculas normalmente são pequenas, se alojando entre as cadeias poliméricas, afastando-se uma das outras. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias. Isso reduz o nível energético necessário para dar mobilidade a toda cadeia, reduzindo assim a Tg do polímero.

Um exemplo a ser citado é o Nylon (PA), onde a presença de água (a umidade é considerada um plastificante) pode reduzir a Tg de 75°C (Nylon seco) para até 0°C (Nylon com 6,4% em peso de H₂O). A absorção de água pelo Nylon ocorre naturalmente quando este fica exposto ao meio ambiente.

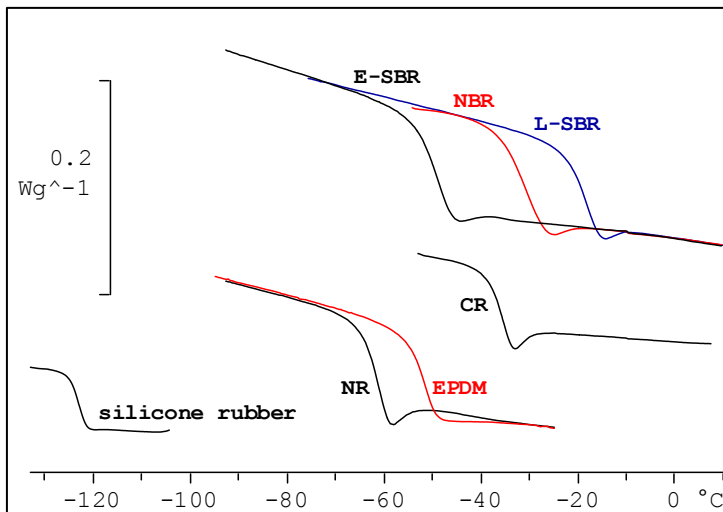


Exemplo da influência do plastificante na Tg de um polímero.

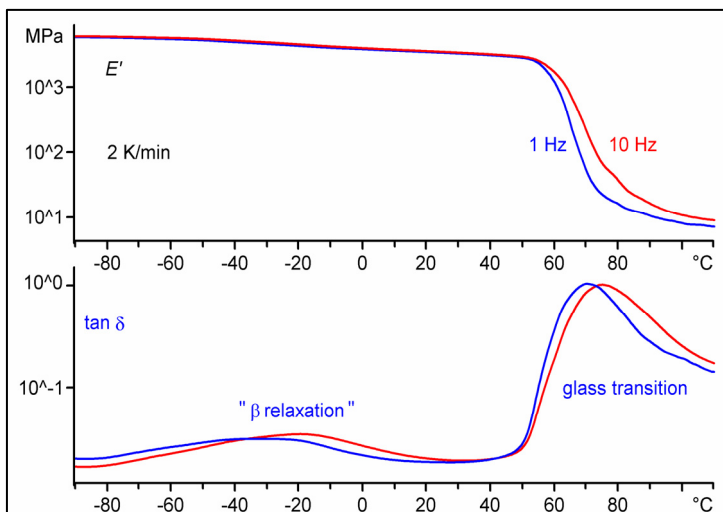
5- Exemplos de Medições para Estudos de Tg



Transições Vítreas de Diferentes Termoplásticos, por DSC (representadas pelo "Midpoint").



Transições Vítreas de Diferentes Elastômeros, por DSC.



Estudo da Transição Vítreas do PVC, aplicando-se diferentes frequências (1 e 10 Hz), por DMA. A Tg será maior proporcionalmente à frequência aplicada.

5- Conclusão

A transição vítrea é um importante parâmetro nas áreas de processamento, pesquisa e desenvolvimento de materiais, devido a grande importância com relação às mudanças das propriedades relacionadas a esses materiais, onde se pode estudar o comportamento de processabilidade em função da temperatura.

Uma vez que a T_g é característica para cada material, ela também é uma excelente ferramenta para identificação.

6- Bibliografia

- Ciência dos Polímeros, Sebastião V. Canevarolo (Editora Artliber)
- USERCOM - Publicação Semestral da Mettler Toledo em Análise Térmica