

# **MPT6003-MACROMOLÉCULAS**

**Polímeros: conceitos, características e propriedades**

**Denise F. S. Petri**

**[dfsp@usp.br](mailto:dfsp@usp.br)**

**Sala 0307, bloco 3 térreo**

- Polímero, foi introduzido por Berzelius, em 1833, de origem Grega, que significa “poli-várias e mero-partes”
- Substância constituída de moléculas, caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, ligados uns aos outros, em quantidades suficientes para fornecer um conjunto de propriedades, que não variam com a adição ou a remoção de uma ou algumas unidades constitucionais. (IUPAC, divisão D)

Qualquer polímero = Macromolécula ?

Sim

\*DNA (4 nucleotídeos complementares)

Qualquer macromolécula = Polímero?

Não

\*Proteínas (20 AA)

- Produção mundial:  $150 \times 10^6$  t/a
- Produção no Brasil:  $3 \times 10^6$  t/a
- USA 35%; Japão 12%; Alemanha 7%; Itália 4%; Brasil 2% e Canadá 2%
- Polímeros mais usados: PE 46%; PVC 23%; PS 12% e PP 11%
- Consumo (kg/hab/a): USA 70 ; Japão 54; Europa 46 e Brasil 10

**Table 1.5 The plastics identification code**

Code	Letter I.D.	Polymer Name
	PETE	Poly(ethylene terephthalate)
	HDPE	High-density polyethylene
	V	Poly(vinyl chloride)
	LDPE	Low-density polyethylene
	PP	Polypropylene
	PS	Polystyrene
	Other	Different polymers

*Source:* From the *Plastic Container Code System*, The Plastic Bottle Information Bureau, Washington, DC.

- O mat. polim. sintético veio a substituir os produtos: metais, vidros, madeira, cerâmica, couro, peles, polímeros naturais e outros. Leve, moldável, não sofre corrosão



- Os problemas associados aos materiais poliméricos são:
  - a) descartabilidade muito rápida;
  - b) dificuldade de decomposição no meio ambiente (~100 a);
  - c) relação custo benefício na reciclagem e
  - d) uso de recursos não renováveis como matéria-prima.



## Classificação de material polimérico quanto ao seu uso final

- Resina plástica, elastômero ou borracha (1/3 natural e 2/3 sintético), fibras (natural e sintética), revestimento, adesivo, filmes, espumas e tubos.
- Uso aproximado de polímeros, em massa: embalagem (37%); construção (23%); elétrica e eletrônica (10%); transporte (9%); móveis (5%); brinquedos (3%); utensílios domésticos (3%); agricultura (2%); médico (2%); esporte (2%) tecidos (1%) e outros (3%).
- Fontes de matéria-prima para síntese de polímero orgânico: petróleo (~5%), gás natural, celulose e alcatrão.

1. G.Mundial

1909

1915

1926

Borracha, algodão,  
seda, celulose,  
lignina, proteínas

1o. Polímero sintético  
Fenol + formaldeído =  
Bakelite™  
(Leo Baekeland)

PS

Staudinger:  
conceito de  
polímero como  
resultado de  
unidades ligadas  
covalentemente

1930

1931

1935

W. H. Carothers (Du Pont),  
descobriu o Nylon 6,6, reação  
de policondensação.  
Ele introduziu a  
funcionalidade em polímeros.

PVC começa a  
ser  
comercializado

Conceito proposto  
por Staudinger  
aceito pela Faraday  
Society



## **Nobel Prize 1953: Prof Hermann Staudinger**

**Prize motivation:** "for his discoveries in the field of macromolecular chemistry"

**Field:** Polymer chemistry

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1953/staudinger-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/staudinger-lecture.pdf)

**Baixa MM:** baixa viscosidade, alta solubilidade  
**Alta MM:** alta viscosidade, baixa solubilidade,  
comportamento coloidal

**Table 2.1** Typical Properties of Straight Chain Hydrocarbons

Average number of carbon atoms	Boiling range, °C	Name	Physical state at room temp.	Typical uses
1–4	<30	Gas	Gas	Heating
5–10	30–180	Gasoline	Liquid	Automotive fuel
11–12	180–230	Kerosene	Liquid	Jet fuel, heating
13–17	230–300	Light gas oil	Liquid	Diesel fuel, heating
18–25	305–400	Heavy gas oil	Viscous liquid	Heating
26–50	Decomposes	Wax	Waxy	Wax candles
50–1000	Decomposes		Tough waxy to solid	Wax coatings of food containers
1000–5000	Decomposes	Polyethylene	Solid	Bottles, containers, films
>5000	Decomposes	Polyethylene	Solid	Waste bags, ballistic wear, fibers, automotive parts, truck liners

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  cadeia polimérica ou esqueleto  $-(\text{CH}_2)_n-$  homocadeia, pois contém apenas átomos de carbono na cadeia, com a unidade de repetição constitucional (CRU)  $-\text{CH}_2-$  e poderia se chamar polimetileno. Mas, o polímero é sintetizado a partir do etileno ou eteno, por isso, em termos de origem do **monômero**, temos: **etileno**,  **$\text{CH}_2=\text{CH}_2$**  e a CRU, ou mero ou o resíduo do monômero é:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

A fórmula estrutural do polímero é  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , onde o  $n$  é o **grau de polimerização** ou o número de CRU da cadeia ( em geral é menor do que 10000). Abreviatura recomendada: **DP** (degree of polymerization)

Fórmula estrutural de um polímero regular é:  **$\text{E}'-(-\text{R})_n-\text{E}''$**  onde R é a unidade de repetição da cadeia, E' e E'' são os grupos terminais.

**Polímero regular** é aquele que é descrito por apenas uma espécie de CRU em um único arranjo sequencial.

**Oligômero**, quando  $n$  for pequeno ( geralmente  $n < 20$ ).

**Pré-polímero**, quando  $n$  for pequeno e a espécie é susceptível a posterior polimerização.

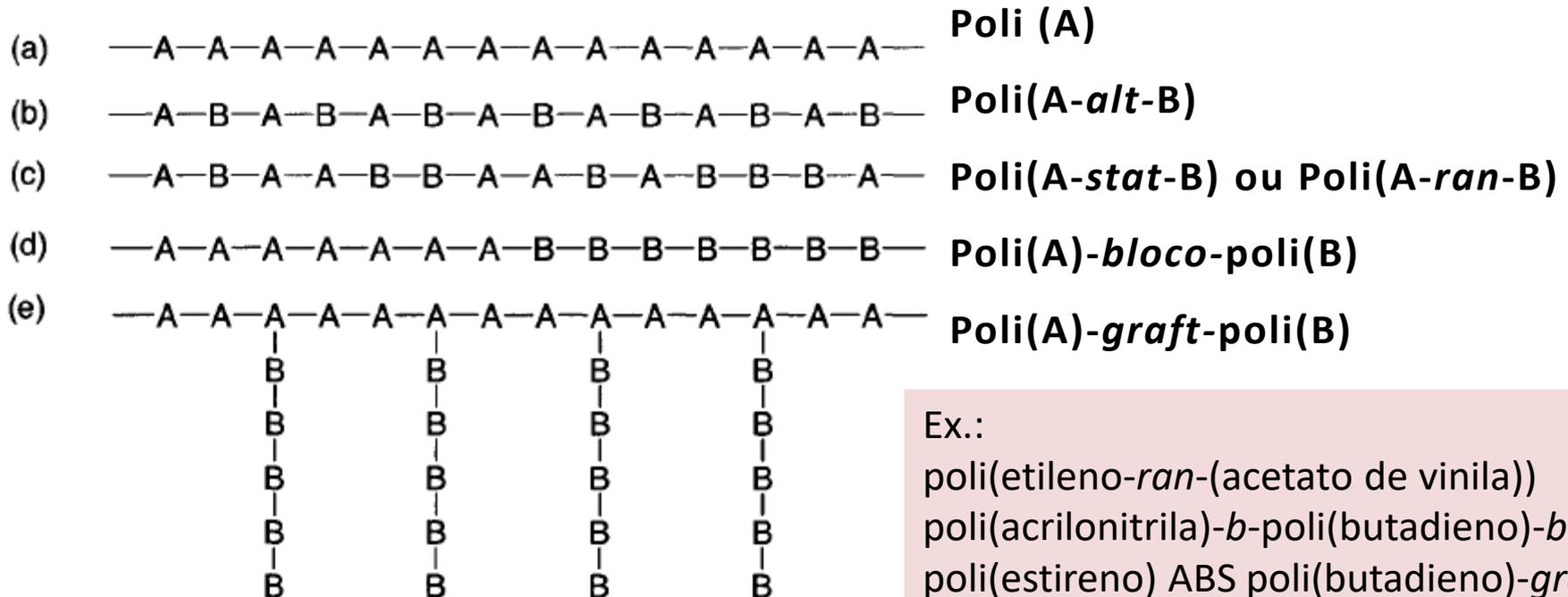
**Telequérico**, quando  $E'$  e  $E''$  forem grupos reativos.

**Telômero**, quando  $n$  for pequeno,  $E'$  e  $E''$  forem espécies conhecidas e diferentes de R.

**Polimerização** é a reação de conversão de monômeros ou mistura de monômeros em polímeros . **A conversão nem sempre é 100%**, logo pode existir monômeros residuais no polímero, cuja quantificação é difícil e que serão liberados lentamente. Exemplo, o cheiro típico no interior de um carro novo. O processo inverso da polimerização é a **despolimerização**. Se a despolimerização for sequencial teremos o **unzipping**.

**Homopolímero**, polímero derivado de uma única espécie de monômero. O poli(álcool vinílico) (PVAL) é o único polímero, cuja síntese não é via conversão de monômeros, pois o  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$  não é estável à temperatura ambiente, assim o PVAL é obtido pela hidrólise controlada do poli(acetato de vinila) (PVAC). **(a)**

**Copolímero** é um polímero derivado de mais de uma espécie de monômero. Comonômeros são os monômeros que formam o copolímero. Copolímeros são polímeros obtidos pela polimerização de mais de uma espécie de monômeros, quando estes por si só são homopolimerizáveis. Copolímero pode ser do tipo: alternado **(b)**, estatístico ou randômico **(c)**, em bloco **(d)**, grafitizado **(e)**, tipo estrela ou radial



Ex.:

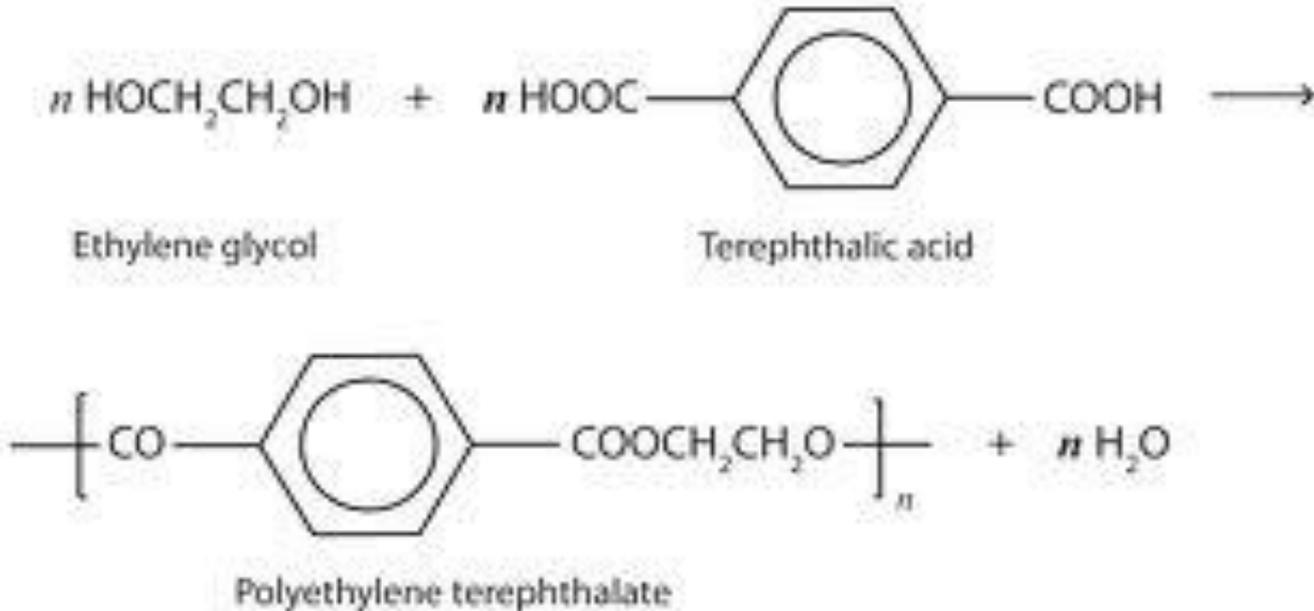
poli(etileno-*ran*-(acetato de vinila))

poli(acrilonitrila)-*b*-poli(butadieno)-*b*-

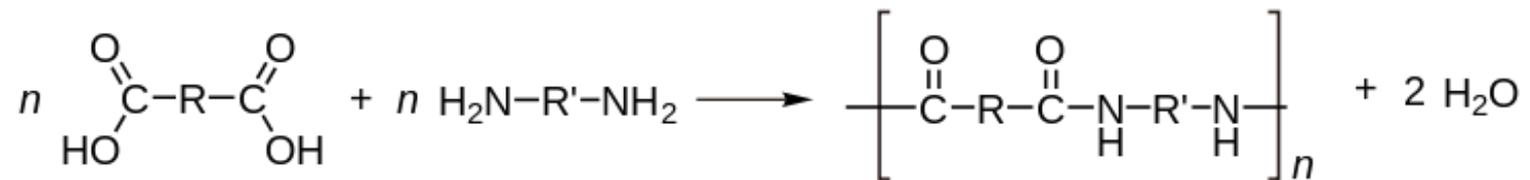
poli(estireno) ABS poli(butadieno)-*graft*-

poli(estireno)

## Policondensação de ácido tereftálico e etileno glicol



## Policondensação de ácido adípico e hexametileno diamina



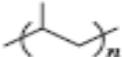
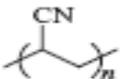
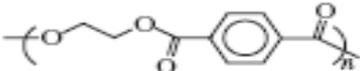
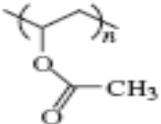
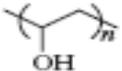
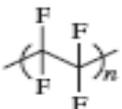
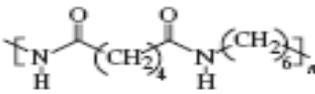
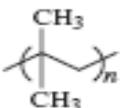
Os monômeros não são homopolimerizáveis. Por isso PET ou PA não pode ser chamado de copolímero.

A presença de determinado grupo estrutural no mero, permite classificar o polímero com nomes específicos.

**Table 2** Linkage-Based Names

Family name	Linkage	Family name	Linkage
Polyamide	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyvinyl	$\text{—C—C—}$
Polyester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyanhydride	$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$
Polyurethane	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$	Polyurea	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$
Polyether	$\text{—O—}$	Polycarbonate	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$
Polysiloxane	$\text{—O—Si—}$	Polyphosphate ester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—O—R—}$   OR
Polysulfide	$\text{—S—R—}$	Polysulfones	$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—S—}$   O

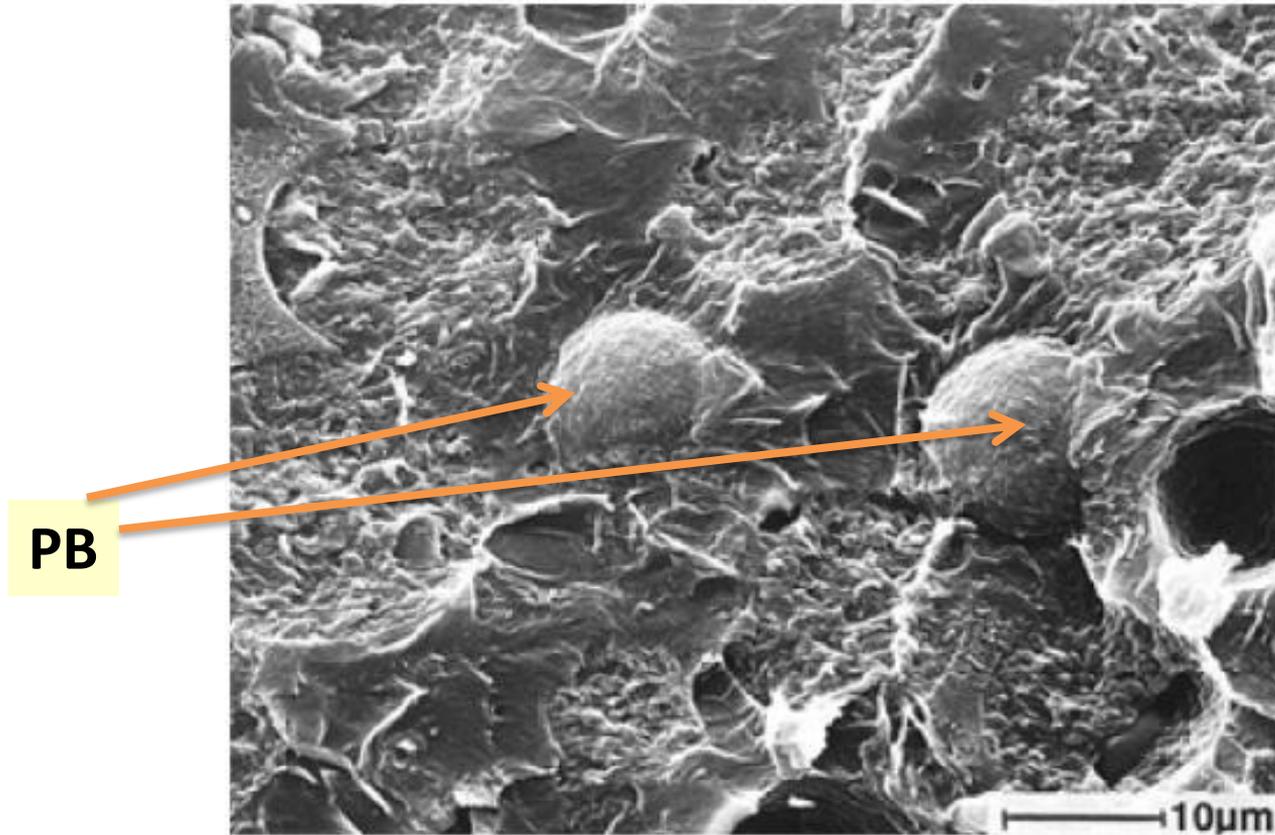
Table 1.2. Designation of several common polymers

Structure of Monomeric Unit	IUPAC Designation	Common Designation	Acronym
	Poly(methylene)	Polyethylene	PE
	Poly(1-methylethylene)	Polypropylene	PP
	Poly(1-cyanoethylene)	Polyacrylonitrile	PAN
	Poly(oxyethylene-oxyterephthaloyl)	Poly(ethylene terephthalate)	PET
	Poly(oxymethylene)	Polyformaldehyde	POM
	Poly(1-acetoxyethylene)	Poly(vinyl acetate)	PVAC
	Poly(1-hydroxyethylene)	Poly(vinyl alcohol)	PVAL
	Poly(difluoromethylene)	Polytetrafluoroethylene	PTFE
	Poly[imino (1,6-dioxohexamethylene) iminohexamethylene]	Poly(hexamethylene adipamide)	PA-6,6
	Poly(1-methylbut-1-enylene)	1,4- <i>cis</i> -Polyisoprene	NR
	Poly(1,1-dimethylethylene)	Polyisobutene	PIB

(continued overleaf)

## Blenda polimérica

- É um material macroscopicamente homogêneo ou heterogêneo de dois ou mais diferentes espécies de polímeros ou copolímeros, em que o conteúdo dos ingredientes é maior do que 2%.
- A blenda pode ser binária, ternária, etc.
- Não há ligação química entre os polímeros constituintes.
- A blenda pode ser miscível ou imiscível. A miscível apresenta uma única fase, em certas condições de T, p e composição. A imiscível apresenta mais de uma fase, numa certa faixa de T, p e composição.
- A blenda pode ser compatível ou incompatível. A compatível apresenta bom desempenho mecânico, a incompatível não.
- Agente compatibilizante é um polímero ou copolímero que adicionado a uma blenda imiscível modifica seu caráter interfacial melhorando a adesão interfacial.
- Hoje, 36% dos polímeros sintéticos são usados em blendas.



**Figure 5.38.** Scanning electron micrograph of a high-impact polystyrene showing the cohesion between the polybutadiene nodules and the polystyrene matrix. [Courtesy of BASF Cy (Ludwigshaffen Germany).]

**Compósito** é um material multicomponente formando duas ou mais fases distintas de substâncias diferentes, onde uma fase é contínua e a outra é dispersa ou descontínua. Compósito polimérico é um material em que a fase contínua é um polímero e a fase dispersa é uma carga de reforço. Ex.: pneu

Quando a fase dispersa tem a dimensão da ordem de nm ( $<100$  nm)= **Nanocompósito**

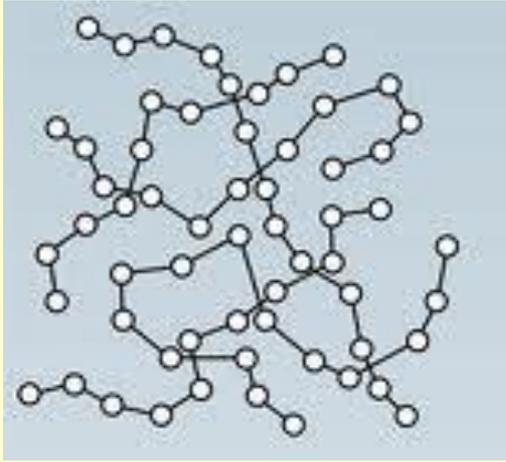
IUPAC – “**Plástico**” pode-se referir a:

1. Um material susceptível a ser moldado,
2. Material capaz de se deformar continuamente e permanentemente, sem se romper, a uma dada tensão e
3. Material polimérico, sólido, processável à produtos por meio de moldagem por fluxo.

Elastômeros, fibras, adesivos e tintas não são plásticos.

**Resina** (ASTM D 883) é um sólido de alta massa molar, que flui sob ação de força, apresenta uma faixa de temperatura de amolecimento ou fusão e geralmente apresenta fratura desigual numa quebra.

Num sentido amplo é usado para designar qualquer polímero que é um material básico para plástico. Num sentido mais restrito é usado para designar pré-polímeros para síntese de termofixos.

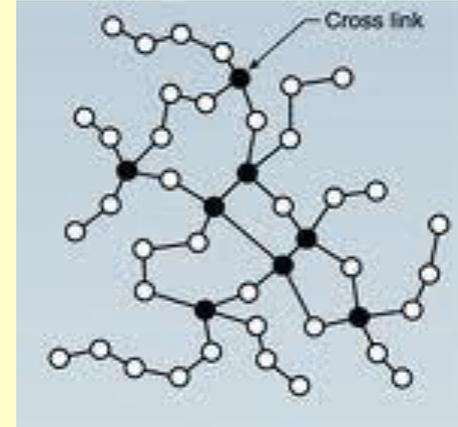


### **Termoplásticos**

podem ser fundidos várias vezes,  
são solúveis e recicláveis

São classificados em:

1. Commodities, baixo preço. Ex. PE, PP, PS, PVC
2. Uso industrial, custo maior, boas propriedades mecânicas. Ex. EVA, SAN, PTFE, PMMA
3. De engenharia, boas propriedades mecânicas, tenacidade, estabilidade. Ex. Nylon, PET, PBT, PEN, POM, PC, ABS
4. De alta performance, suporta  $T > 150^{\circ} \text{C}$ , contém vários grupos aromáticos na cadeia. Ex. Kevlar, PEEK, polissulfonas, PPS, poliimidas,.



**Termofixos** são rígidos, frágeis, estáveis à temperatura, uma vez moldados não se fundem, insolúveis, se decompõem com o aquecimento e não são recicláveis. As cadeias formam redes (lig. cruzadas).

### **Elastômeros**

alta elasticidade, não são fusíveis e difícil de se reciclar.

Estrutura química de uma cadeia polimérica é descrita por:

Constituição, refere-se ao conjunto de átomos que constituem o mero.

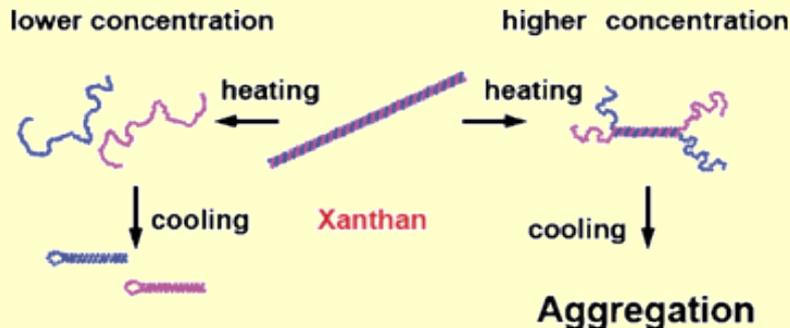
Conformação, refere-se aos diferentes ângulos em que os segmentos da cadeia polimérica podem assumir, devido a forças intermoleculares.



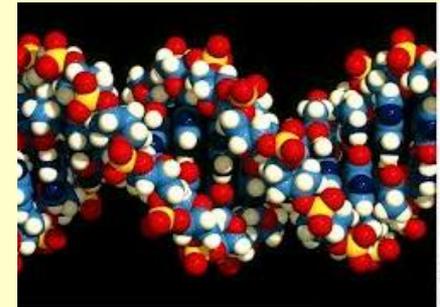
**“random coil”**

**Novelo**

**Fundido, solução**



**helicoidal**



**dupla hélice (DNA)**

Configuração, refere-se à organização das subunidades ao longo da cadeia polimérica (inclusive do grupo substituinte). Numa cadeia polimérica pode ocorrer três tipos de configurações diferentes: orientação dos meros, isomerismo geométrico e tacticidade ou estereoisomerismo.

Dado um monômero do tipo vinílico  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , o primeiro C é do tipo  $\beta$  ou secundário e o segundo C é do tipo  $\alpha$  ou primário. O C  $\alpha$  é assimétrico ou centro quiral (opticamente ativo). A inserção primária, do tipo 1,2 ou  $\alpha$  é  $\text{P-CHR-CH}_2-$ . A inserção secundária, tipo 2,1 ou  $\beta$  é  $\text{P-CH}_2\text{-CHR-}$ .

# Conformação

**Conformação** = arranjo espacial resultante da rotação livre de átomos ou grupo de átomos ao redor de uma ligação simples.

Na ciência de macromoléculas tais conformações são chamadas de **microconformações** ou **conformações moleculares**. A sequência de microconformações ao longo da cadeia leva a macroconformação.

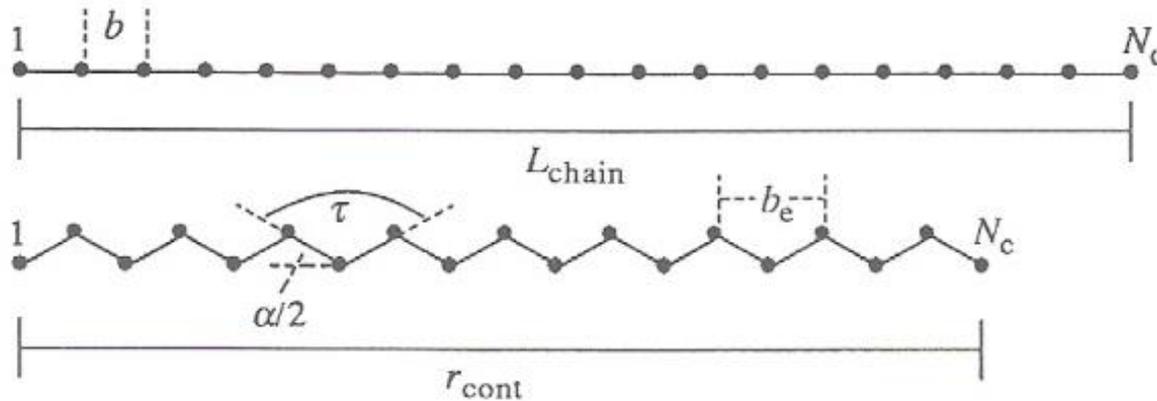


Fig. 5-3 Chain length  $L_{\text{chain}}$  and contour length  $r_{\text{cont}}$  of a chain in all-trans conformation.  $N_c = 19$  chain atoms,  $N = 18$  chain bonds,  $N_e = 9$  effective bonds,  $b =$  bond length,  $b_e =$  effective bond length (= crystallographic length for vinyl polymers),  $\tau =$  bond angle (valence angle),  $\alpha = 180^\circ - \tau =$  complementary angle to the bond angle  $\tau$ .

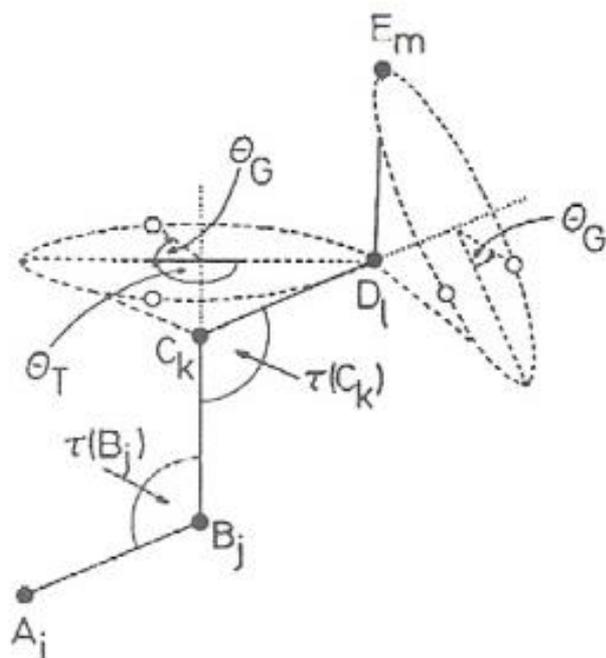


Fig. 2-18 Rotation around chain bonds. The chain atom  $D_l$  moves in a circle (broken line) around the extension of the axis  $B_j-C_k$  at constant bond length  $b(C_k-D_l)$  and constant bond angle  $\tau(C_k)$ . In this example, it resides preferentially in the trans-position (●) and the two gauche positions (○). The chain atom  $E_m$  adopts similar positions. All chain atoms ● shown are in the trans conformation with torsional angles  $\theta_T = 180^\circ$  (IUPAC and organic chemistry convention); the two gauche conformations (○) are correspondingly at torsional angles of  $\theta_G = \pm 60^\circ$ . Cis positions are not shown; they are at  $\theta_C = 0^\circ$ .

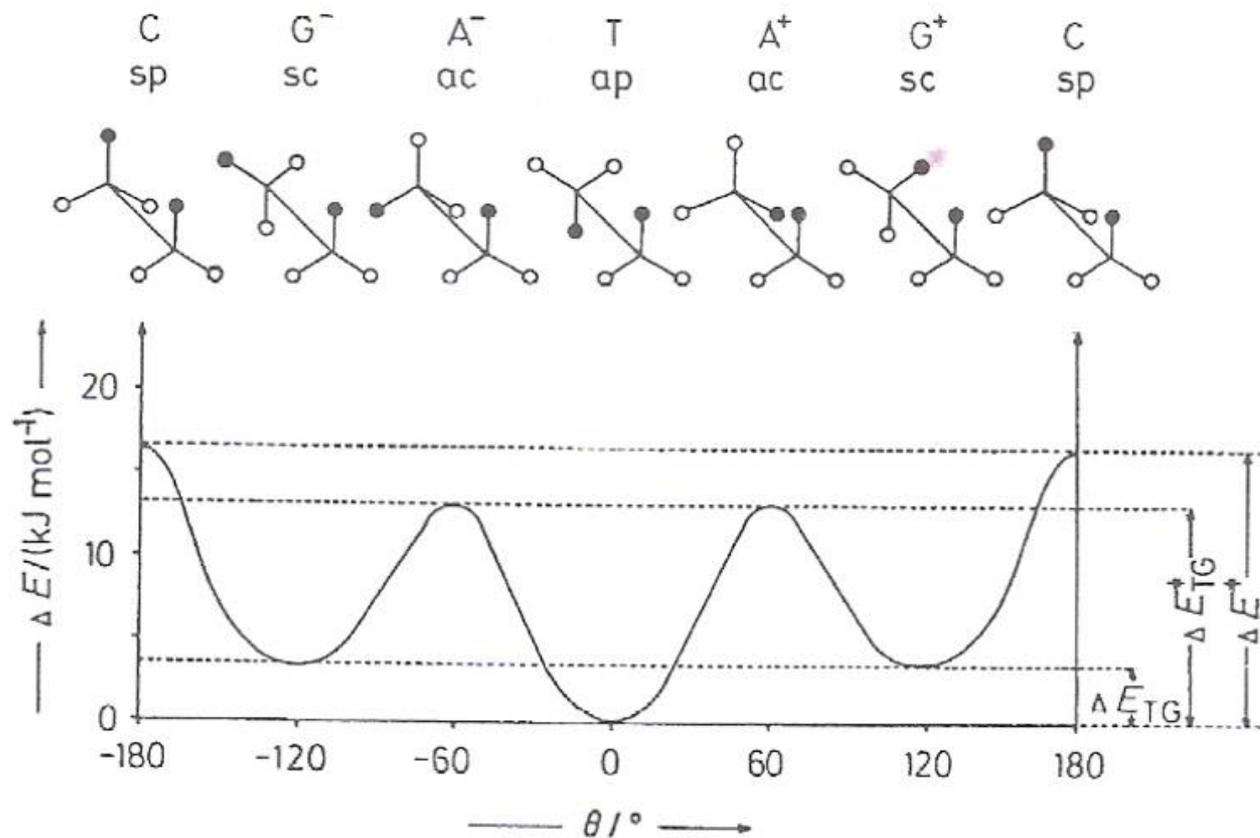
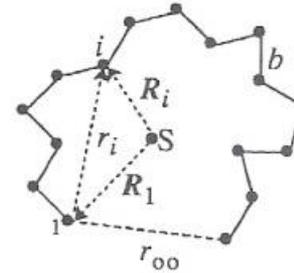
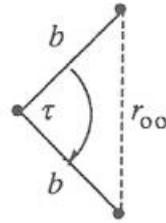


Fig. 2-19 Ideal microconformations and rotational barriers for the center chain bond of butane  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  as a function of the torsional angle between methyl groups  $\bullet$  (polymer convention; see Fig. 2-18 for the organic chemistry convention). Nonideal microconformations are given the same names if they do not deviate more than  $\pm 30^\circ$  from the ideal ones.

$$(5-11) \quad r_{oo}^2 = 2b^2 - 2b^2 \cos \tau$$



Eqn.(5-11) also applies to the corresponding averages  $\langle r^2 \rangle_{oo}$  and  $\langle \cos \tau \rangle$  so that  $\langle r^2 \rangle_{oo} = 2b^2 - 2b^2 \langle \cos \tau \rangle$ . Since all directions are equally probable,  $\langle \cos \tau \rangle = 0$ . Replacement of 2 bonds by  $N$  bonds results in:

$$(5-12) \quad \langle r^2 \rangle_{oo} = Nb^2$$

## Raio de giração ou raio de giro:

Distancia media quadrática do centro de massa ate os limites da macromolécula  
 $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

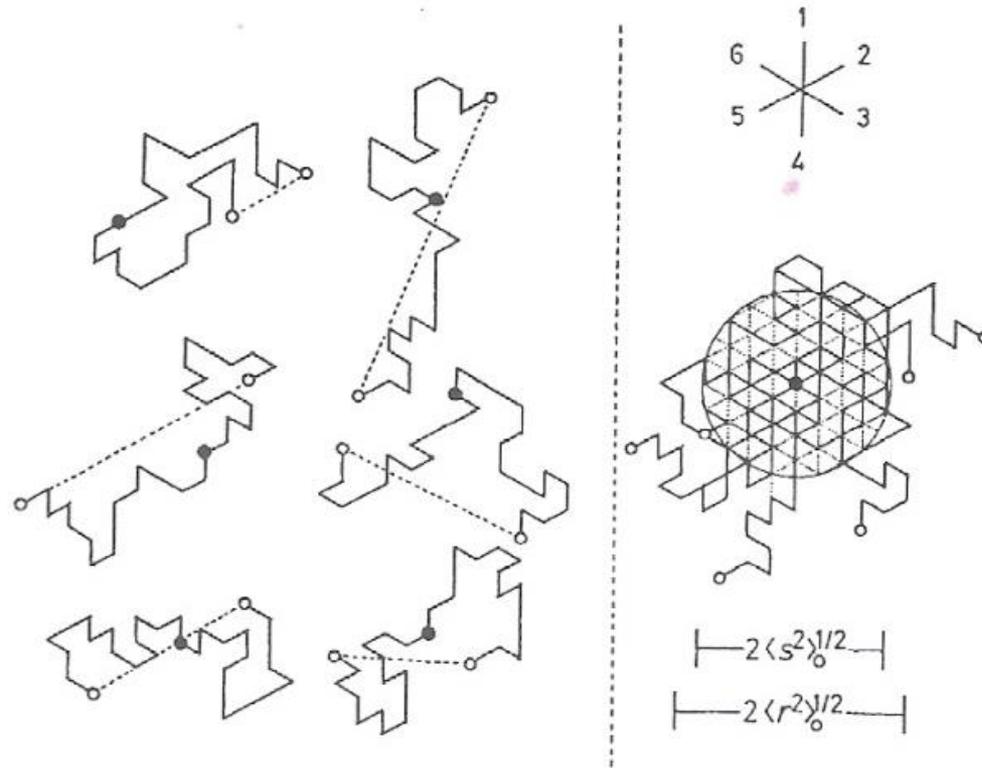


Fig. 5-5 Left: Snapshots of two-dimensional macroconformations of 6 chains with  $N_b = 30$  chain bonds each obtained by rolling a die to determine the direction of the next bond. The central chain atom of each chain (chain atom no. 16) is indicated by ●. Chains have different end-to-end distances - - - between the two end groups ○. Right: Superposition of the six chains at their center atoms shows that a considerable number of chain atoms resides outside the area determined by the average radius of gyration,  $s \equiv \langle s^2 \rangle^{1/2}$ . With permission by Springer-Verlag [2].

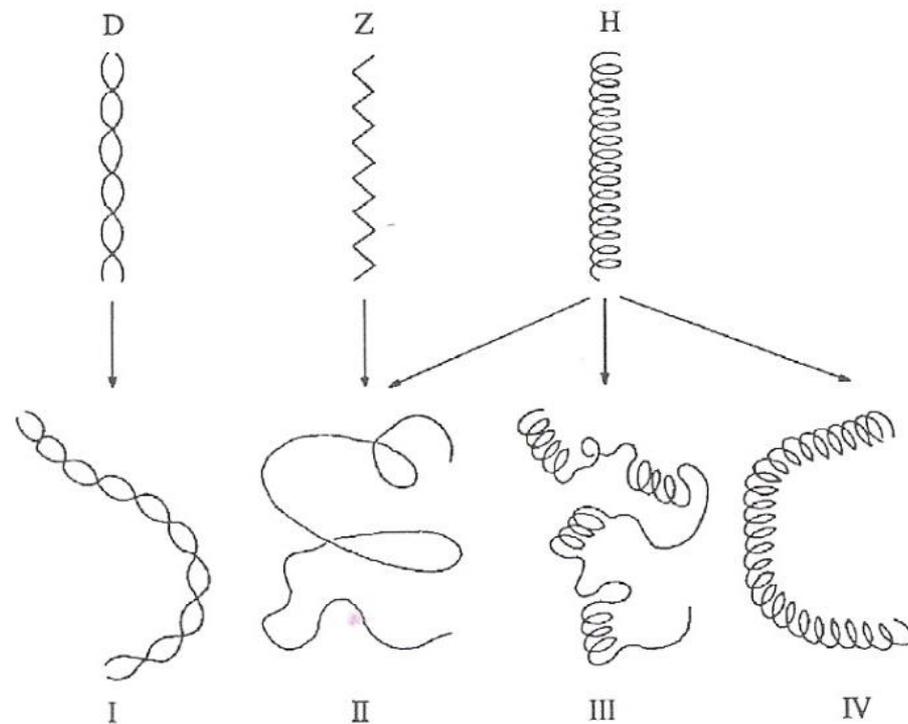


Fig. 2-21 Macroconformations (shapes) of polymer chains. Upper row: in crystalline assemblies; lower row: in dilute solution.

- D = Double helix; example: deoxyribonucleic acids.
- Z = Zigzag chain; example: poly(ethylene) in extended chain crystals.
- H = Single helix; example: crystalline poly(propylene) and poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate).
- I = double helix forming a worm-like chain at low molar masses  $M$  (and a random coil at high  $M$ ); example: deoxyribonucleic acid in dilute salt solutions at 25°C.
- II = random coil; example: poly(ethylene) in xylene at 160°C; poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) in dichloroacetic acid at 25°C.
- III = Random coil with helical and random coil segments; example: poly(oxyethylene) in water at 25°C; at-poly(methyl methacrylate) in acetonitrile at 44°C.
- IV = Single helix forming a worm-like chain at low  $M$  (and a random coil at high  $M$ ); example: poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) in  $N,N$ -dimethylformamide at 25°C.

## Configuração

Durante a polimerização por adição de monômeros olefínicos poderá ocorrer conexões ou configurações do tipo:

cabeça-cauda:  $\cdots\text{-CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-CHR-}$

cabeça-cabeça:  $\cdots\text{-CH}_2\text{-CHR-CHR-CH}_2\text{-}$

cauda-cauda:  $\cdots\text{-CHR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-}$

A conexão normal seria a cabeça-cauda, as outras são defeitos. É difícil detectar a % de defeitos na cadeia polimérica, exceto no caso do poli(fluoreto de vinilideno), PVDF,  $\text{-(-CH}_2\text{-CF}_2\text{-)}_n\text{-}$ , onde por ressonância magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  é possível determinar a % de defeito. Outra técnica usada é a absorção no infravermelho.

Numa síntese de polímero, este tipo de defeito não poderá exceder 6%, pois poderá comprometer as propriedades mecânicas do polímero.

A mudança de configuração só é possível com a cisão de ligação química, enquanto a mudança de conformação é apenas uma rotação em torno de ligações.

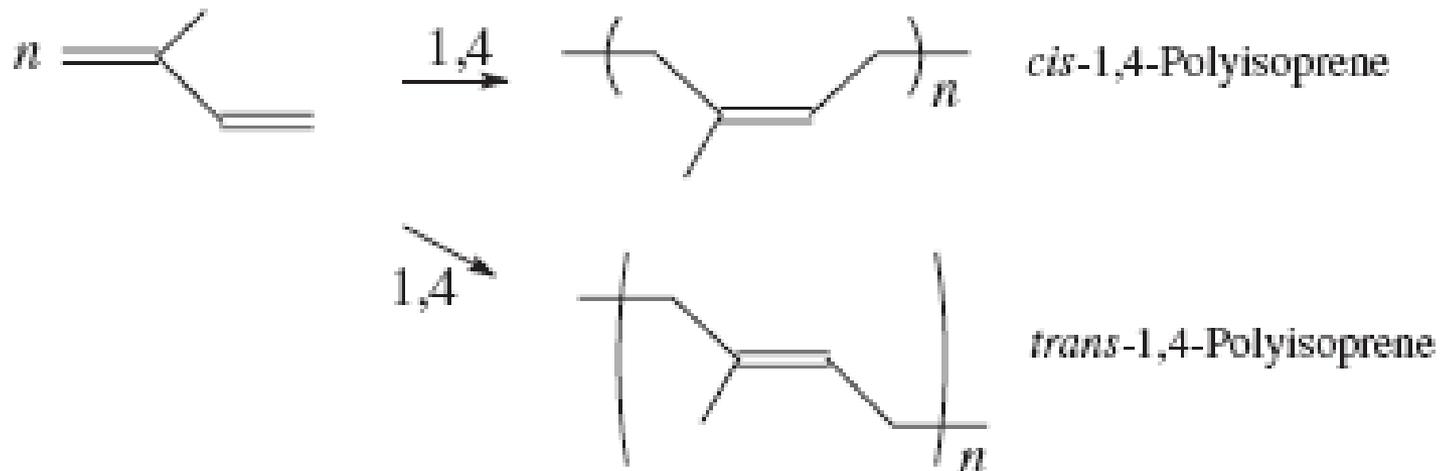
Monômeros contendo dienos conjugados, como o butadieno e o isopreno, darão ligação C=C na cadeia polimérica se a polimerização ocorrer pela adição 1,4. Esta ligação dupla pode existir na **forma geométrica cis-trans**.

*cis*-1,4-polibutadieno (BR) R=rubber

*cis*-1,4-poliisopreno (NR) borracha natural, é elástico

*trans*-1,4-poliisopreno (IR) gutta percha, é rígido

O NR é um raro exemplo de polímero que o homem sintetiza tal qual a natureza o faz.



**Taticidade** é o ordenamento da sequência de unidades configuracionais repetitivas na cadeia principal de um polímero.

Giulio Natta, em 1950, usou o termo taticidade para descrever as diferentes estruturas configuracionais.

O termo vem do Grego “Taktikos” que significa colocado em ordem.

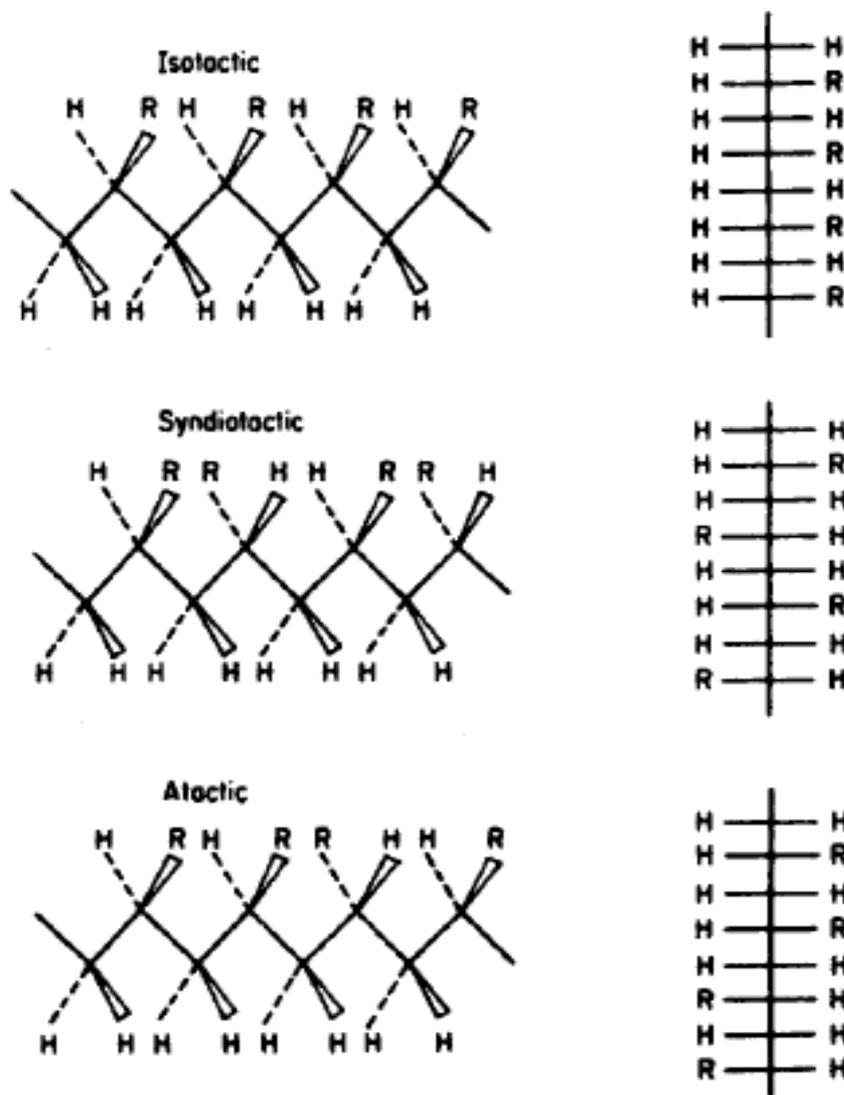
Se a estrutura do mero for simétrica, a cadeia polimérica não apresentará isomeria configuracional. Ex.  $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}$

Se a estrutura do mero for assimétrica, poderá ocorrer três casos de estereoisomeria, isotática, sindiotática e atática. Exemplo:  $-(\text{-CH}_2\text{-CHR-})_n\text{-}$ , onde o  $\text{C}_\alpha$  é assimétrico e apresenta quiralidade. C assimétrico é um átomo de C ligados a 4 grupos diferentes, e não pode ser superposto em sua imagem especular.

**Isotático**: mesma ordem, é a repetição de uma única unidade de configuração, ao longo da cadeia polimérica.

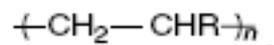
**Sindiotático**: dois juntos, é a repetição alternada de unidade configuracional que são enantioméricas, ao longo da cadeia.

**Atáticos**: sem ordem na sequência das unidades configuracionais.



RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$

Figure 2.3 Three different configurations of a monosubstituted polyethylene,



The dotted and triangular lines represent bonds to substituents below and above the plane of the carbon-carbon backbone chain, respectively (12).

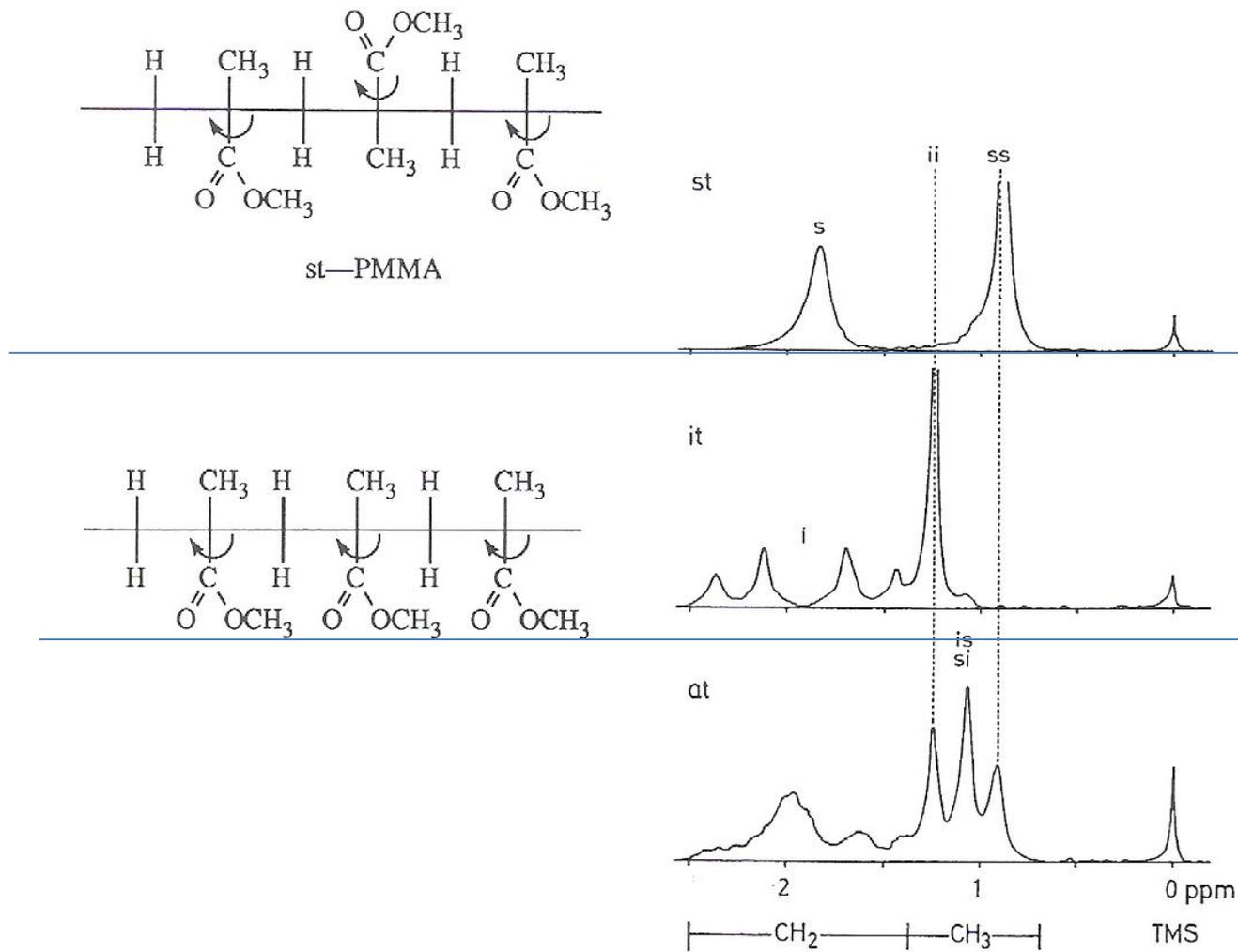


Fig. 2-17 Signals of CH<sub>2</sub> and α-CH<sub>3</sub> groups as shown by the 60 MHz proton magnetic resonance spectra of a syndiotactic (st), an isotactic (it), and an atactic (at) poly(methyl methacrylate). Signals of protons of methylester groups -COOCH<sub>3</sub> are not shown. TMS = Reference signal from tetramethylsilane Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

## Estrutura de cadeia polimérica

-C-C-C-C-C- homocadeia

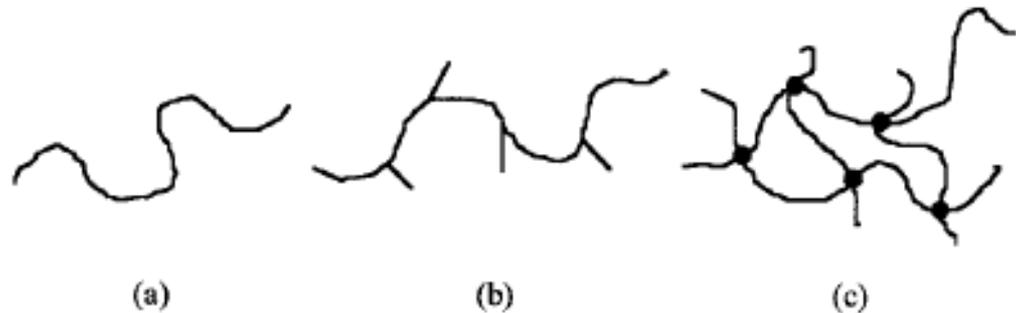
-N-C-C-C-C- ou -O-C-C-C-C- heterocadeia

A cadeia polimérica pode ser:

linear, ramificada, reticulada, tipo estrela, tipo escada, dendrímero, tipo pente, cíclico e semiescada.

$\text{-(-CH}_2\text{-CH(C(O)CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{)-)}_n\text{-}$  poli(acrilato de butila) não é um polímero ramificado, o substituinte é um grupo lateral

**Fig. 1.3** Schematic representations of (a) a linear polymer, (b) a branched polymer and (c) a network polymer. The symbol ● represents a cross-link point, i.e. a place where two chains are chemically bonded together.



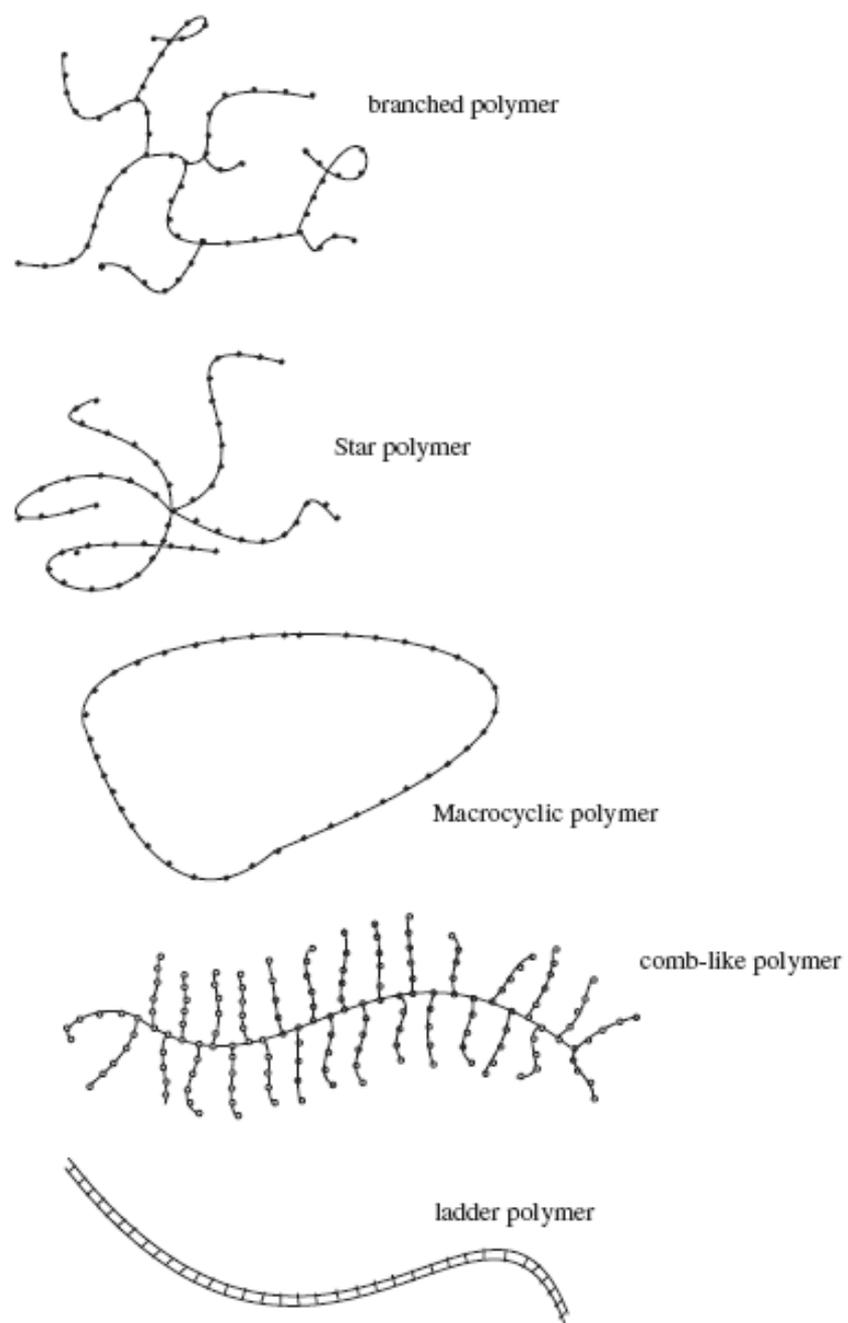
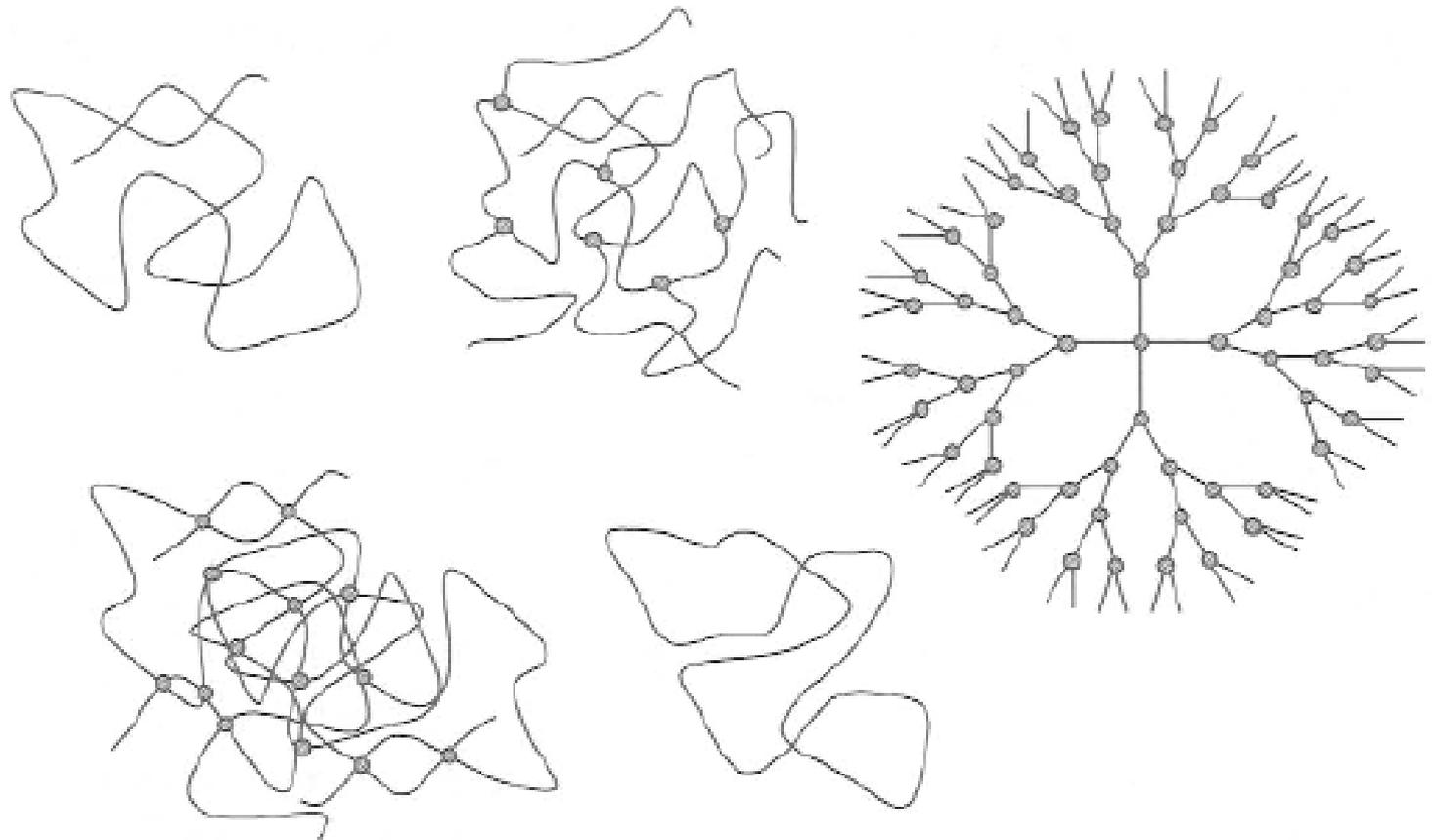
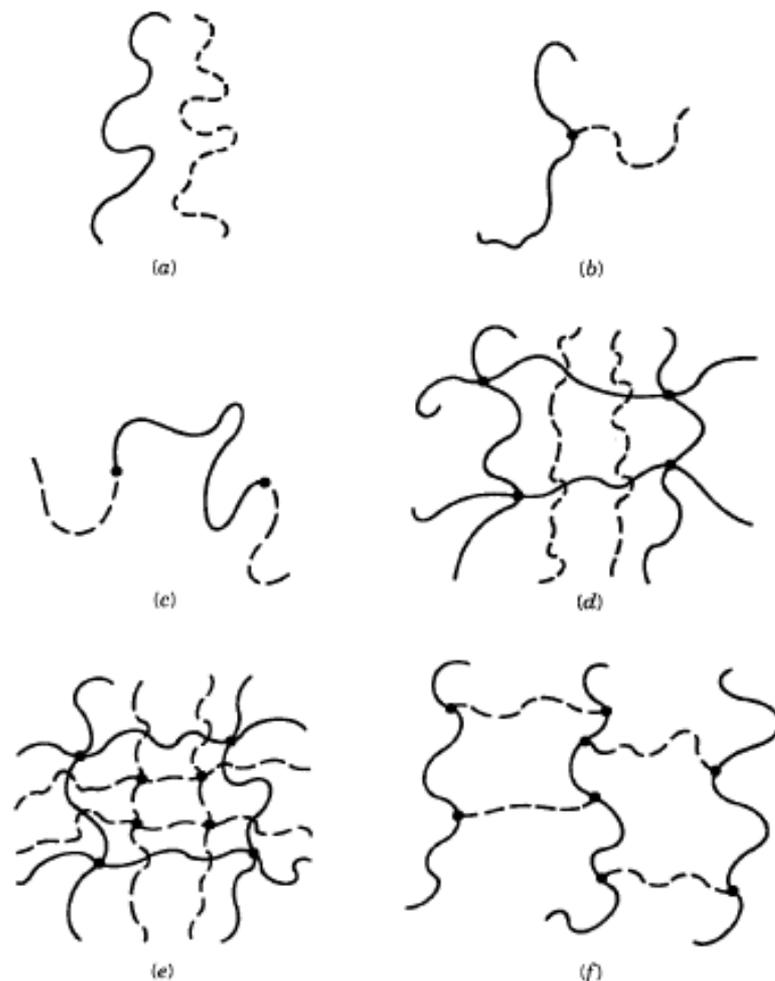


Figure 3.2. Illustration of various macromolecular architectures.



**Fig. 1.1.** Macromolecular architectures



**Figure 2.10** Six basic modes of linking two or more polymers are identified (20). (a) A polymer blend, constituted by a mixture or mutual solution of two or more polymers, not chemically bonded together. (b) A graft copolymer, constituted by a backbone of polymer I with covalently bonded side chains of polymer II. (c) A block copolymer, constituted by linking two polymers end on end by covalent bonds. (d) A semi-interpenetrating polymer network constituted by an entangled combination of two polymers, one of which is cross-linked, that are not bonded to each other. (e) An interpenetrating polymer network, abbreviated IPN, is an entangled combination of two cross-linked polymers that are not bonded to each other. (f) *AB*-cross-linked copolymer, constituted by having the polymer II species linked, at both ends, onto polymer I. The ends may be grafted to different chains or the same chain. The total product is a network composed of two different polymers.

A presença de determinado grupo estrutural no mero, permite classificar o polímero com nomes específicos.

Table 2 Linkage-Based Names

Family name	Linkage	Family name	Linkage
Polyamide	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyvinyl	$\text{—C—C—}$
Polyester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyanhydride	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$
Polyurethane	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$	Polyurea	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$
Polyether	$\text{—O—}$	Polycarbonate	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$
Polysiloxane	$\text{—O—Si—}$	Polyphosphate ester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—O—R—}$   OR
Polysulfide	$\text{—S—R—}$	Polysulfones	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}$    O

As forças de ligação presentes numa molécula são:

- 1. Primárias (covalente, metálicas e iônicas)**, cuja energia envolvida é  $> 80$  kcal/mol e as distâncias de 0,09 a 0,2 nm.
- 2. Secundárias (ligação de hidrogênio e interações moleculares)**, cuja energia envolvida é  $< 20$  kcal/mol e distâncias de 0,2 a 0,5 nm. A ligação de H é formada entre um átomo de H ligado a um átomo fortemente eletronegativo (F,O,N) e outro grupo molecular contendo um átomo fortemente eletronegativo (O,N,F). A ligação de H induz alta coesão em polímeros. Ex., proteínas, fibras, poliamidas, poliuretanas, etc. A ligação de H pode ser intramolecular (proteínas, fibras, etc.) ou intermolecular (fibras, Nylon, etc.) A ligação de H é a força secundária que apresenta maior energia de interação,  $< 20$  kcal/mol e distância de 0,2 a 0,3 nm

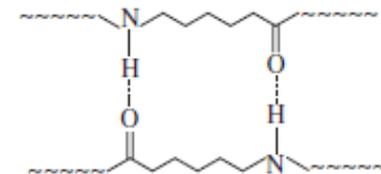


Figure 2.3. Hydrogen bonds in polycaprolactam (PA-6).

<b>Tipo de interação</b>	<b>Distância x Potencial</b>	<b>Energia típica (kJ/mol)</b>
Íon – íon	$\frac{(ze)_1 (ze)_2}{4\pi\epsilon_0 x}$	250
Íon-dipolo permanente	$\frac{(ze)_1 \mu_2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 x^2}$	15
<b>Dipolo perman. - dipolo permanente (Keesom)</b>	$-\frac{2 (ze)_1 \mu_2 \cos \theta}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T x^6}$	2
<b>Dipolo perman. - dipolo induzido (Debye)</b>	$-\frac{(\alpha_{01} \mu_2^2 + \alpha_{02} \mu_1^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6}$	2
<b>Dipolo induzido - dipolo induzido (London)</b>	$-\frac{3h}{2} \frac{\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \frac{(\alpha_{01} \alpha_{02})}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6}$	1 a 2

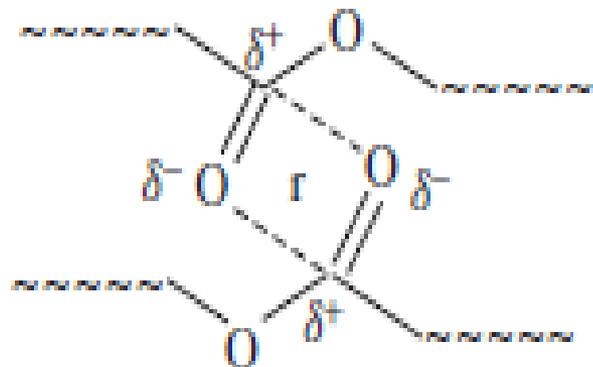
**Ligações (pontes) de H:  
~20 kJ/mol**

# FORÇAS DE VAN DER WAALS

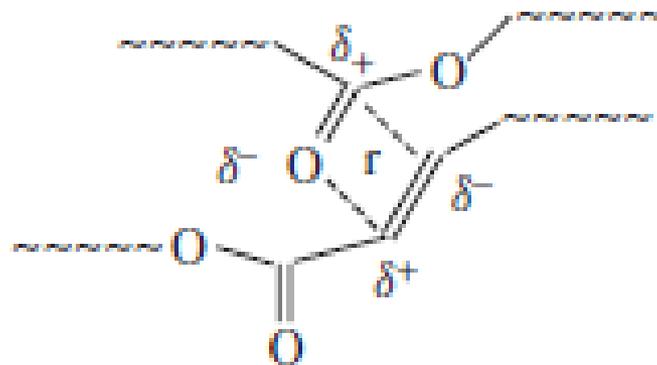
- SÃO INTERAÇÕES ENTRE DIPOLO-DIPOLO OU DIPOLO-DIPOLO INDUZIDO QUE GOVERNAM PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DA MATÉRIA (KEESOM + DEBYE + LONDON);
- SÃO SEMPRE INTERAÇÕES ATRATIVAS;
- SÃO DE LONGO ALCANCE (DE 0,2 NM A 10 NM);
- ESPECIAMENTE IMPORTANTES PARA MOLÉCULAS ORGÂNICAS.

## **Implicações macroscópicas:**

- Calor de vaporização de líquidos
- Viscosidade
- Coesão ou adesão
- Auto-associação
- Estabilidade coloidal



**Figure 2.1.** Keesom interaction in a linear polyester.

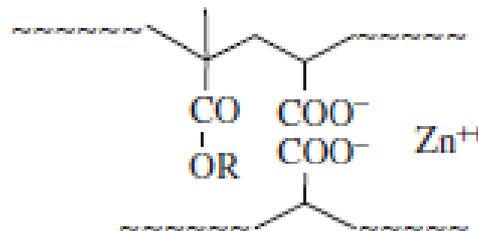


**Figure 2.2.** Debye interaction in an unsaturated polyester.

As interações iônicas aparecem em polímeros denominados ionômeros, que são polímeros sintéticos que apresentam um conteúdo de grupos iônicos de 10 a 15% por mol, sendo em geral insolúvel em água.

Um ionômero é um copolímero ionizado, cujo esqueleto não iônico, geralmente é um hidrocarboneto e cujo menor componente consistem de comonômeros iônicos com contraíons associados. Ex. Nafion, Surlyn, PS sulfonado e poli(etileno-*ran*-(ácido metacrílico))

Polieletrólitos apresentam grande conteúdo de íons no grupo lateral e são insolúveis em solventes orgânicos. CMC, xantana, DNA



**Figure 2.4.** Ionic bonds in a (meth)acrylic copolymer with zinc carboxylate groups.

## Massa molar média de polímeros

- Polímeros, em geral, não são substâncias homogêneas, pois eles apresentam moléculas de comprimentos de cadeia variados, ou seja, o número de unidades de repetição constitucional (grau de polimerização) são diferentes.
- DP é a abreviatura de grau de polimerização.
- X é o símbolo do grau de polimerização.
- O DP não pode ser medido experimentalmente, ele é calculado.
- Polímero uniforme (monodisperso) é aquele constituído de cadeias uniformes com relação à massa molar e à constituição.
- Polímero não uniforme (polidisperso) é aquele constituído de cadeias não uniformes com relação à massa molar ou à constituição ou a ambas.
- Para polímero uniforme, a massa molar é calculada pela equação:  $M = X M_0$ , onde  $M_0$  é a massa do mero.

Para polímeros não uniformes, há cadeias com comprimentos variados, podendo apresentar uma **distribuição de comprimentos de cadeia**.

Esta distribuição resulta da natureza estatística das reações de polimerização. As funções de distribuição mais encontradas em polímeros são: Gaussiana, Normal logarítmica, Shultz-Zimm, Schulz-Flory, Poisson e Tung. Estas funções dão origem às curvas respectivas. A partir da curva de distribuição de massa molecular pode-se definir várias massas molares médias, mas poucas delas são diretamente acessíveis experimentalmente.

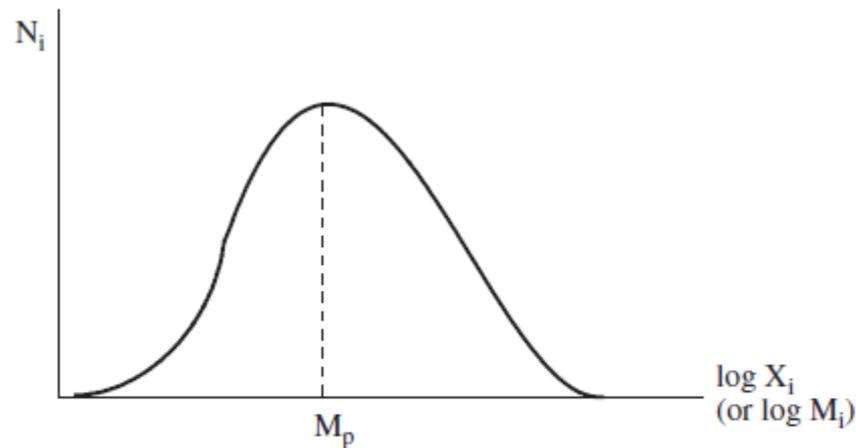


Figure 3.7. Diagram representing the chain-length distribution of a polymer sample.

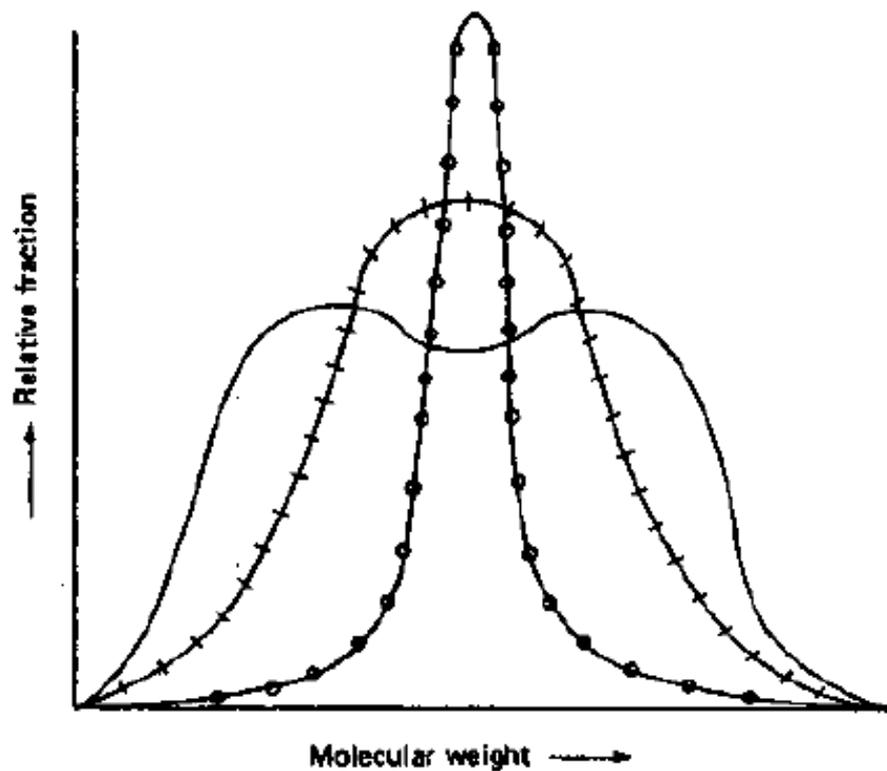


Figure 3.1 Representative differential weight distribution curves: (+ + + + +) relatively broad distribution curve; (o o o o o) relatively narrow distribution curve; (————) bimodal distribution curve.

A determinação da massa molar de polímero pode ser do tipo:

- a) A – **absoluta**, onde a quantidade a ser medida está diretamente relacionada à massa molecular. Ex., osmometria, crioscopia, espectrometria de massa, espalhamento de luz, etc.
- b) R – **relativo**, onde mede-se a propriedade que depende da estrutura química e também da interação soluto-soluto e requer uma curva de calibração entre a quantidade a ser medida e a massa molecular. Ex., viscosimetria, cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), índice de fluxo do fundido (MFI).
- c) c) E – **equivalente**, onde é necessário conhecer a estrutura química do polímero. Ex., determinação de grupo terminal.

Experimentalmente se obtém: massa molecular relativa ( $M_r$ ), massa molecular reduzida ( $M_z$ ) e massa molar média ( $\langle M \rangle$  ou  $\bar{M}$ ). A  $M_r$  é definida como a razão da massa de uma molécula de substância à constante de massa atômica  $m_u = m_f(^{12}\text{C})/12$ ,  $M_r = m_f/m_u$ , onde  $m_f$  é a massa da entidade.  $M_r$  é número puro e chamado peso molecular (adimensional).

A massa molecular reduzida ( $M_z$ ), onde  $z$  é a carga elétrica da espécie, é a massa determinada por espectrometria de massa e MALDI.

A IUPAC recomenda o uso de massa molar, com unidade em g/mol ou kg/mol.

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

O parâmetro  $\alpha$  é uma constante para um dado polímero dissolvido num solvente, a uma dada temperatura e varia de 0,5 a 1,0

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$$

**Índice de polidispersidade**

$$\mathbf{IP} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

IP = 1 , polímero uniforme, ex. proteínas, dendrímero, etc.

IP = 1,5 a 2,0 polimerização por condensação.

IP = 2,0 a 5,0 polimerização via radical livre.

IP = 2,5 a 5,0 polimerização por inserção Ziegler-Natta

Propriedades que dependem da massa molar:

viscosidade , estabilidade térmica e propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência ao impacto e tensão de ruptura).

Polímeros industriais: DP 200 a 2000, M 20000 a 200000 g mol<sup>-1</sup>

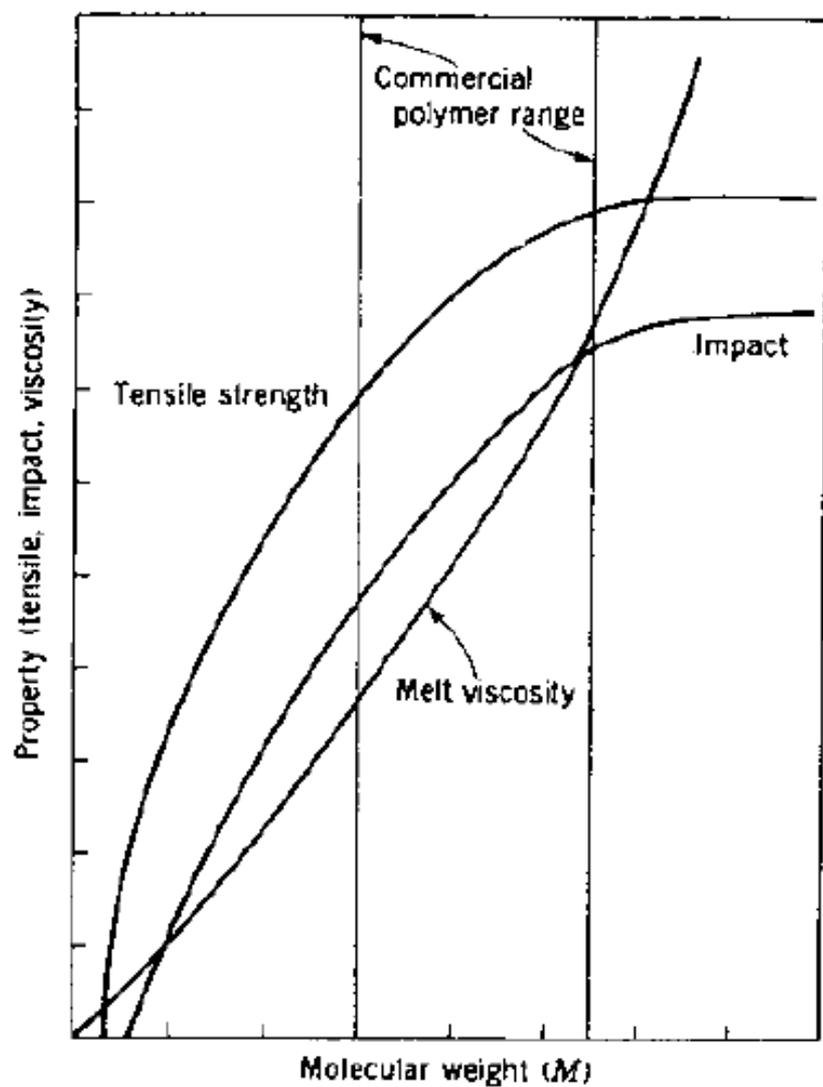
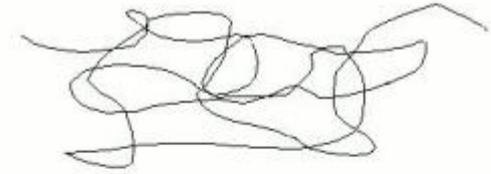


Figure 3.2 Relationship of polymer properties to molecular weight. (From *Introduction to Polymer Chemistry* by R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971. Used with permission.)

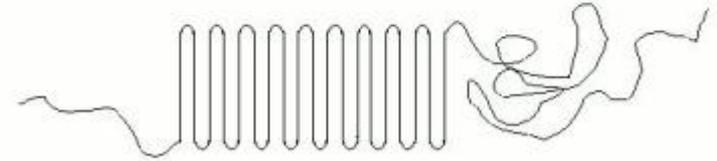
## Comprimento de cadeia crítico

- Além da contribuição das forças intermoleculares, o **enovelamento da cadeia** polimérica, também, é um fator importante para as propriedades física do polímero.
- Enquanto a cera parafínica e o HDPE são homólogos com massa molar bem diferentes, o comprimento da cadeia da parafina é muito curta para permitir o enovelamento da cadeia, assim ela falha na resistência mecânica e outras propriedades características do HDPE.
- O comprimento de cadeia crítico necessário para o início do enovelamento da cadeia é dependente da polaridade e estrutura química do polímero.

# Polímero em estado sólido pode ser amorfo ou semicristalino



**Amorphous**



**Semi-Crystalline**

Amorfo significa sem forma.

**Polímero amorfo** é caracterizado por não possuir ordem estrutural tridimensional entre suas cadeias, ou seja, elas se apresentam enoveladas. Exemplos analógicos de polímero amorfo: um prato de espaguete e uma caixa de minhoca.

Polímeros amorfos são classificados como vidro, são quebradiços e apresentam transparência óptica.

Polímeros transparentes são, em geral, 100% amorfos.

Alguns polímeros amorfos podem parecer opacos por causa da presença de adição de cargas ou ar (isopor).



Na curva de difração de raios X, os polímeros amorfos apresentam um halo amorfo, que significa a existência de alguma ordem limitada à curta distância.

Exemplos de polímero amorfo: PS, PVC, PVAC, PMMA, Teflon AF-1600.

**Polímero semicristalino** (Pure Appl. Chem. 88(10),1831-1871, 2011, Definitions of terms relating to crystalline polymer, Meille, V.S. *et al.*) é aquele que apresenta ordem tridimensional em nível de dimensões atômicas.

Polímero semicristalino apresenta duas fases: a cristalina e a amorfa.

Um polímero pode ser 100% amorfo.

Um polímero não pode ser 100% cristalino.

Em geral, um polímero semicristalino apresenta grau de cristalinidade de 40-90%. O PE preparado sob 5000 atm pode apresentar alta cristalinidade (95-99%), sendo considerado monocristal e muito quebradiço.

Ex. de polímeros semicristalino: HDPE, PPiso , PA 6,6, PTFE e outros.

Geralmente um polímero semicristalino é mais denso e apresenta índice de refração maior do que a fase amorfa, por isso ele se apresenta opaco ou translúcido, pois a luz sofre desvio ao passar de uma fase a outra.



**Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )** = temperatura acima da qual as cadeias ganham mobilidade, através de movimentos translacionais e rotacionais. Não tem relação com equilíbrio de fases, porque depende da história da amostra e das condições em que é experimentalmente determinada.

**Temperatura de fusão ( $T_m$ )** = temperatura relacionada a uma transição de primeira ordem, variação abrupta de (V, H e S), equilíbrio entre líquido (viscoelástico) e sólido.

O grau de cristalinidade de polímero pode ser expresso pela fração em massa ( $w_c$ ) ou pela fração em volume ( $\phi_c$ ). A relação entre as duas frações é:  $w_c = \phi_c(\rho_c/\rho)$   $\rho$  é a densidade do polímero e  $\rho_c$  a da fase cristalina. O grau de cristalinidade de polímero pode ser determinado por meio de várias técnicas experimentais:

O grau de cristalinidade de polímero pode ser expresso pela fração em massa ( $w_c$ ) ou pela fração em volume ( $\phi_c$ ):  $w_c = \phi_c(\rho_c/\rho)$  onde  $\rho$  é a densidade do polímero e  $\rho_c$  a da fase cristalina.

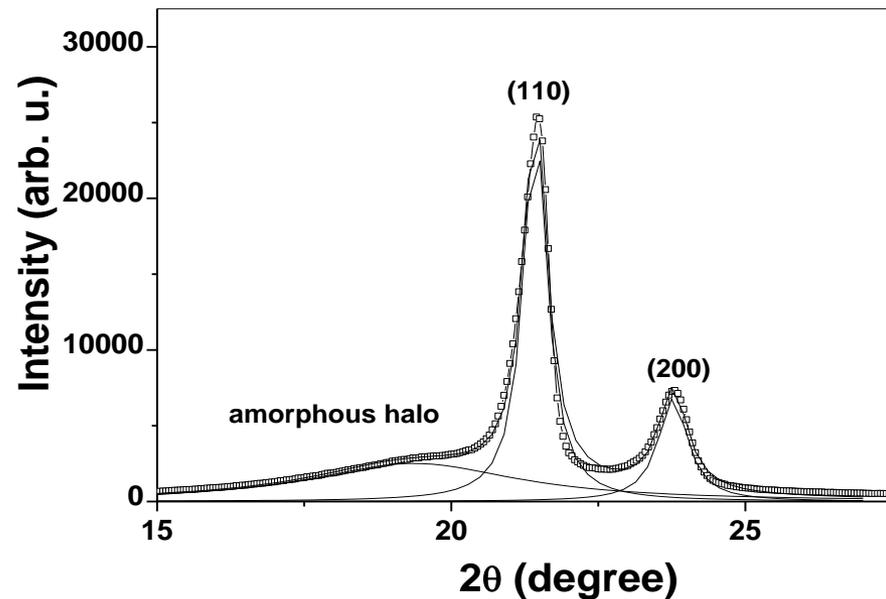
### 1) Difração de raios X

$$w_{c,X} = I_c / (I_c + I_a)$$

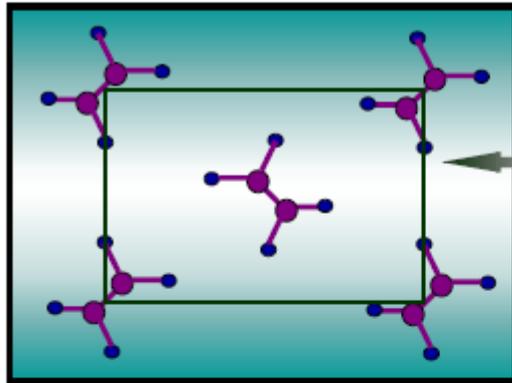
$I_c$  área total da região cristalina  
(áreas sob os picos)

$I_a$  área total da região amorfa  
(áreas sob os halos amorfos)

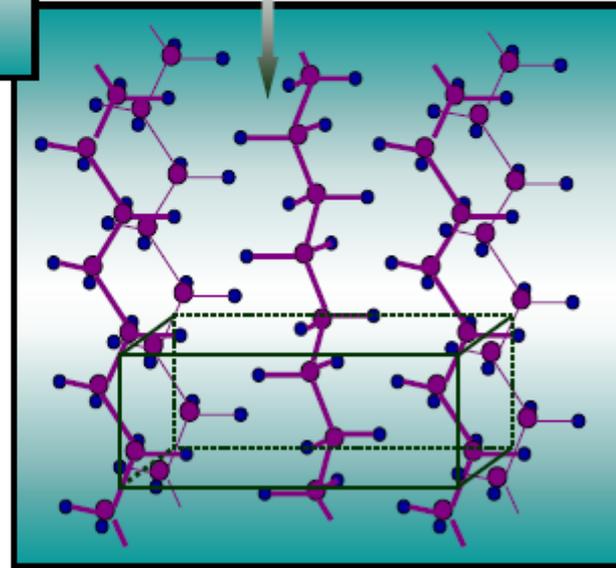
LDPE



# Polyethylene



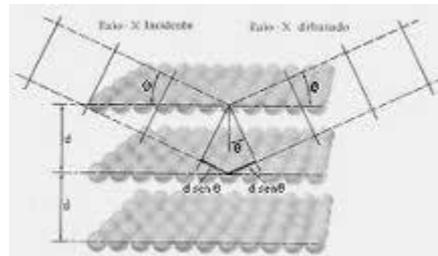
Top view of Unit Cell  
Side view



*Redrawn from C. W. Bunn, Fibers from Synthetic  
Polymers, R. Hill, Ed.,  
Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1953.*

*The unit cell contains  
segments of different  
chains.*

Lei de Bragg:  
 $2d \sin\theta = n\lambda$



## 2) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

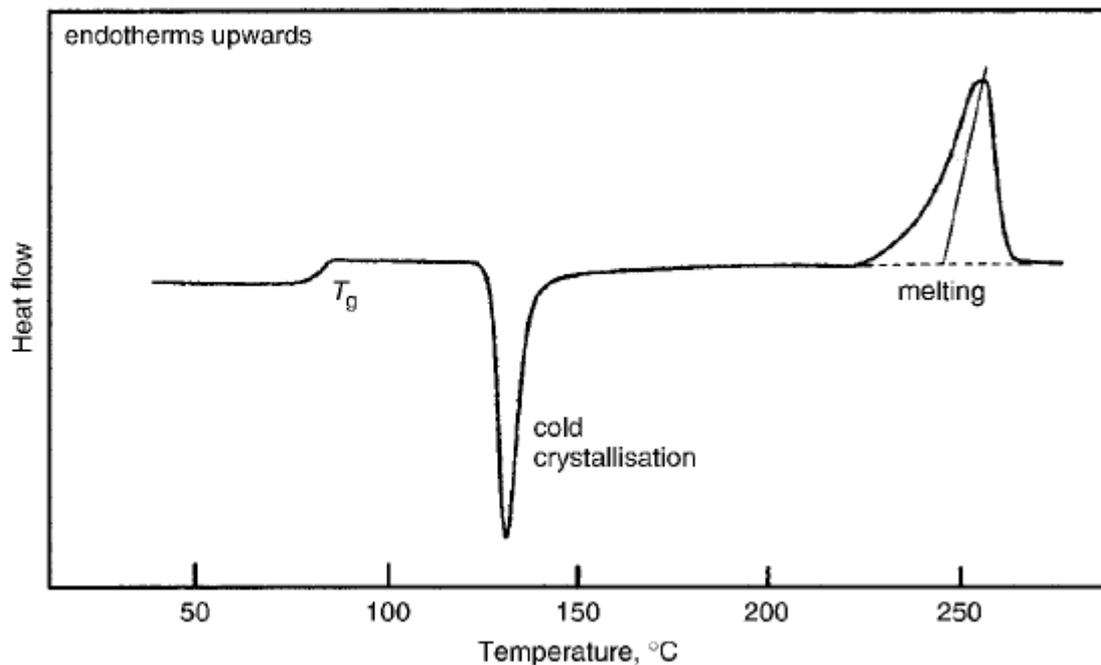
$$w_{c,H} = \Delta H_{\text{fusao}} / \Delta H_{\text{fusao,c}}$$

$\Delta H_{\text{fusao}}$  = entalpia de fusão do polímero

$\Delta H_{\text{fusao,c}}$  = entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

$\Delta H_{\text{fusao,c}}$ (J g/g)	122	292	209	195
Polímero	PET	PE	PP	PA 6,6

Fig. 2.3 The DSC trace for a sample of a thermoplastic polyester that had previously been cooled very rapidly, so that it was initially non-crystalline. On heating it undergoes the glass transition, followed by crystallisation and finally by melting. (Courtesy of PerkinElmer Incorporated.)



3) Medidas de densidade

4) Espectroscopia de absorção no infravermelho

5) Ressonância magnética nuclear

6) Espalhamento Raman

O grau de cristalinidade de polímero é favorecido por:

- força intercadeia alta
- estrutura regular e simetria alta
- grupo lateral de volume pequeno e regular
- comprimento de cadeia homogêneo e linear
- baixa taxa de resfriamento a partir da fusão

Quanto maior o grau de cristalinidade do polímero maior será:

- Densidade
- Rigidez
- resistência mecânica
- resistência a solvente

**Cristalito** é um pequeno domínio cristalino limitado por contornos bem definidos.

Há vários modelos de cristalitos em polímeros semicristalinos.

O modelo da **micela franjada** foi proposto por Hermann e Gerngross, em 1930.

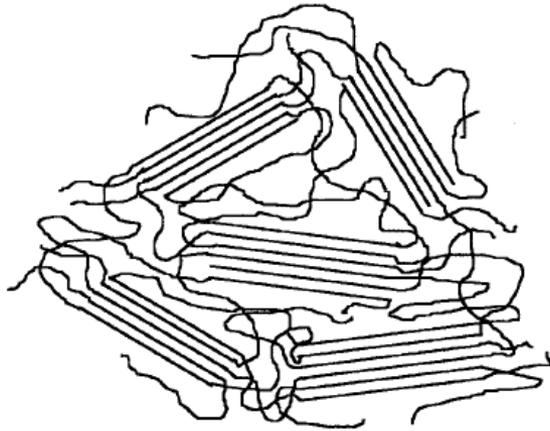


Fig. 5.2 A schematic diagram showing fringed-micelle crystallites.

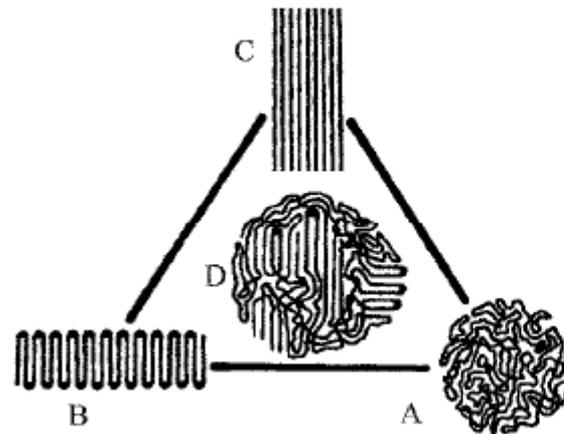
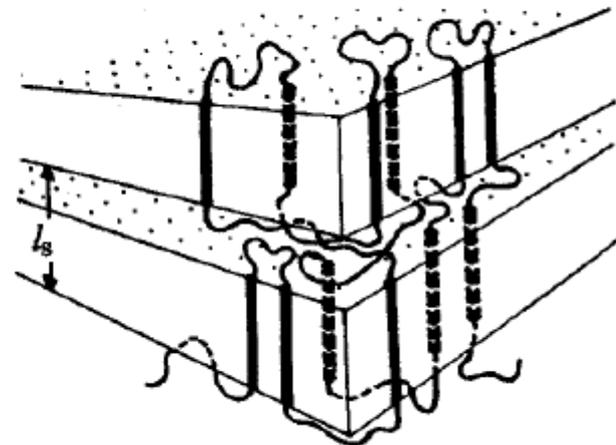


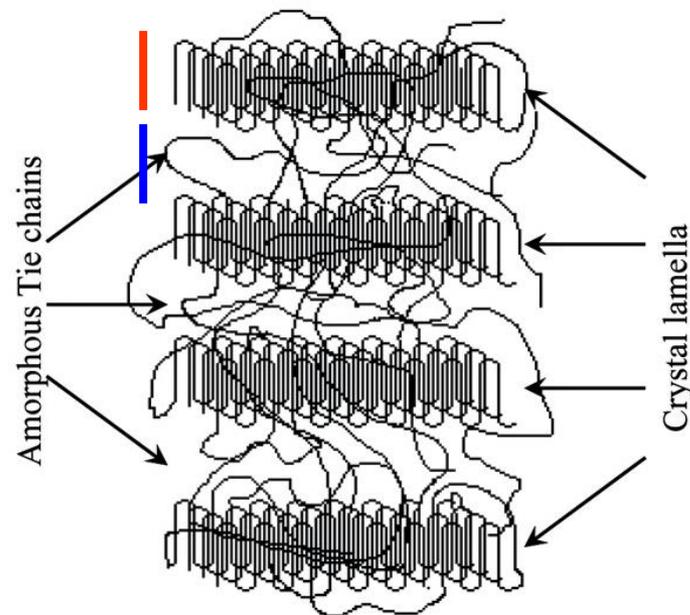
Fig. 5.11 A schematic representation of the macro-conformations of polymer chains. The vertices indicate the limiting cases. A, amorphous; B, chain-folded; C, chain-extended. The area indicates intermediate structures: D, fringed micelle. (Reproduced by permission of Academic Press.)

Fig. 5.7 The 'solidification model' of the crystallisation process, showing how a chain can be incorporated into a lamellar structure without significant change of overall shape. (Reproduced by permission of IUPAC.)

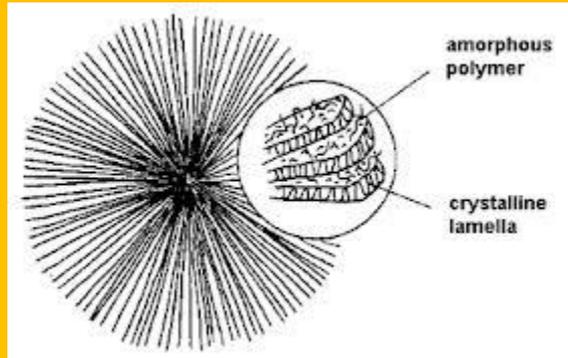


	= $l_c$	}	L = espaçamento DRX TEM
	= $l_{am}$		

- Dependem das cond. de cristalização
- Em blendas, é na região amorfa que os polímeros interagem.



## Esferulitos:



Dependendo do tamanho, podem ser observados por microscopia óptica com filtros polarizadores.

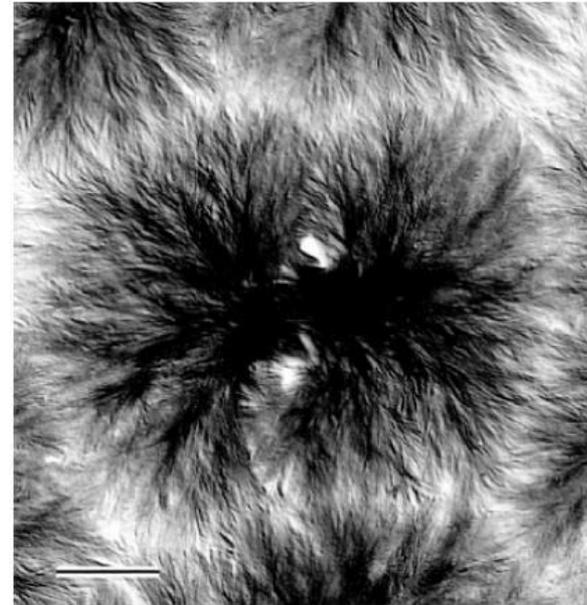
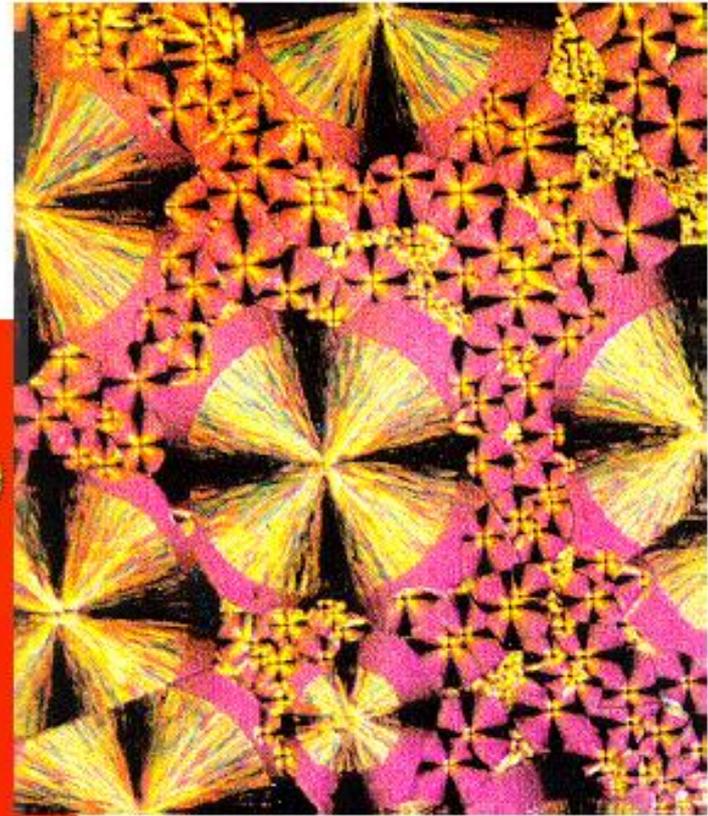
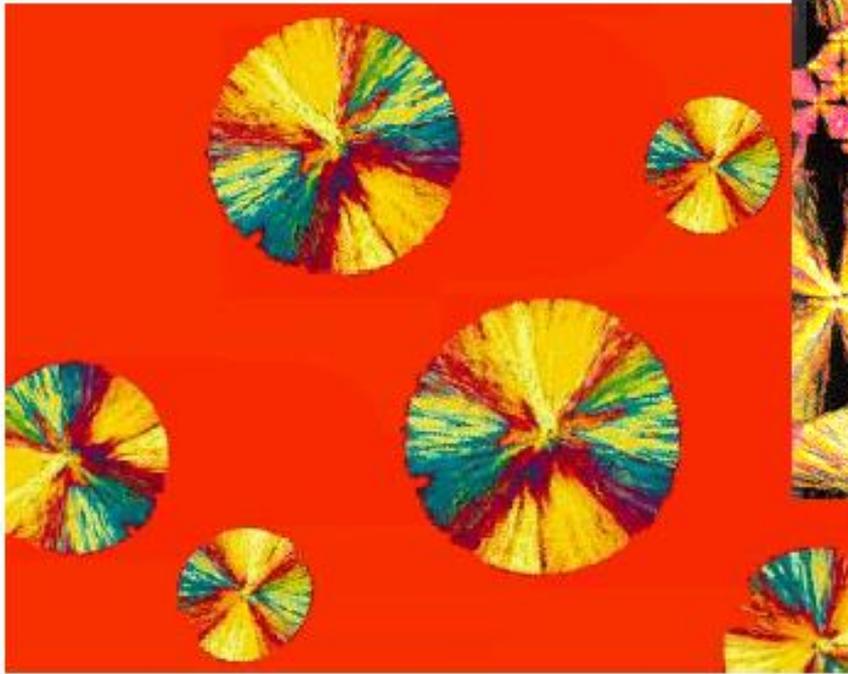


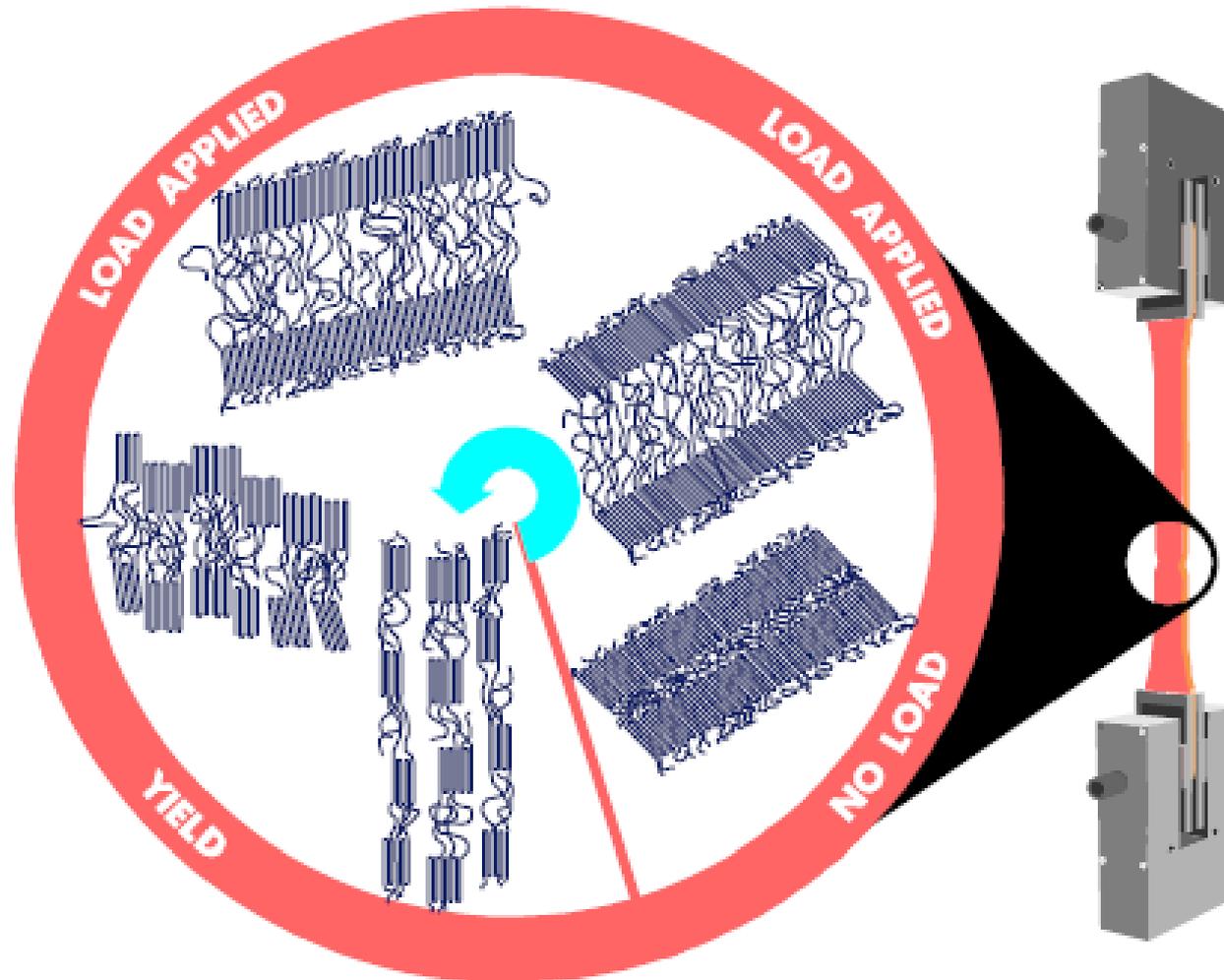
Figure 5.30. Electron micrograph of a polyethylene spherulite at the beginning of growth. [Courtesy of B. Lotz, ICS-CNRS, Strasbourg (France).]

Morfologia de polímero semicristalino é a forma e a dimensão dos cristalitos e o arranjo relativo dos mesmos no espaço tridimensional. A morfologia de polímero semicristalino determina-se pela microscopia eletrônica de varredura (SEM), de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM)

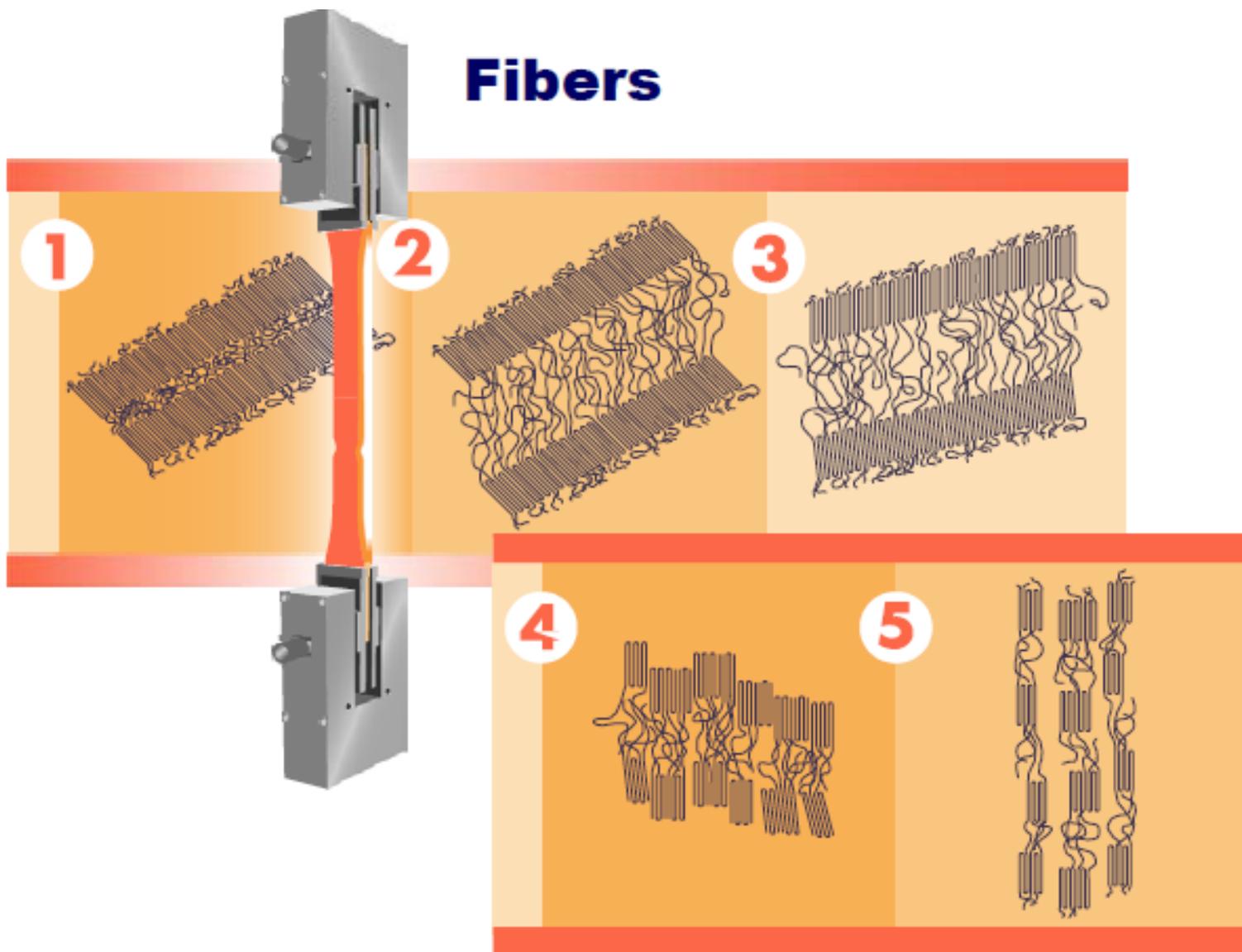
# Spherulites

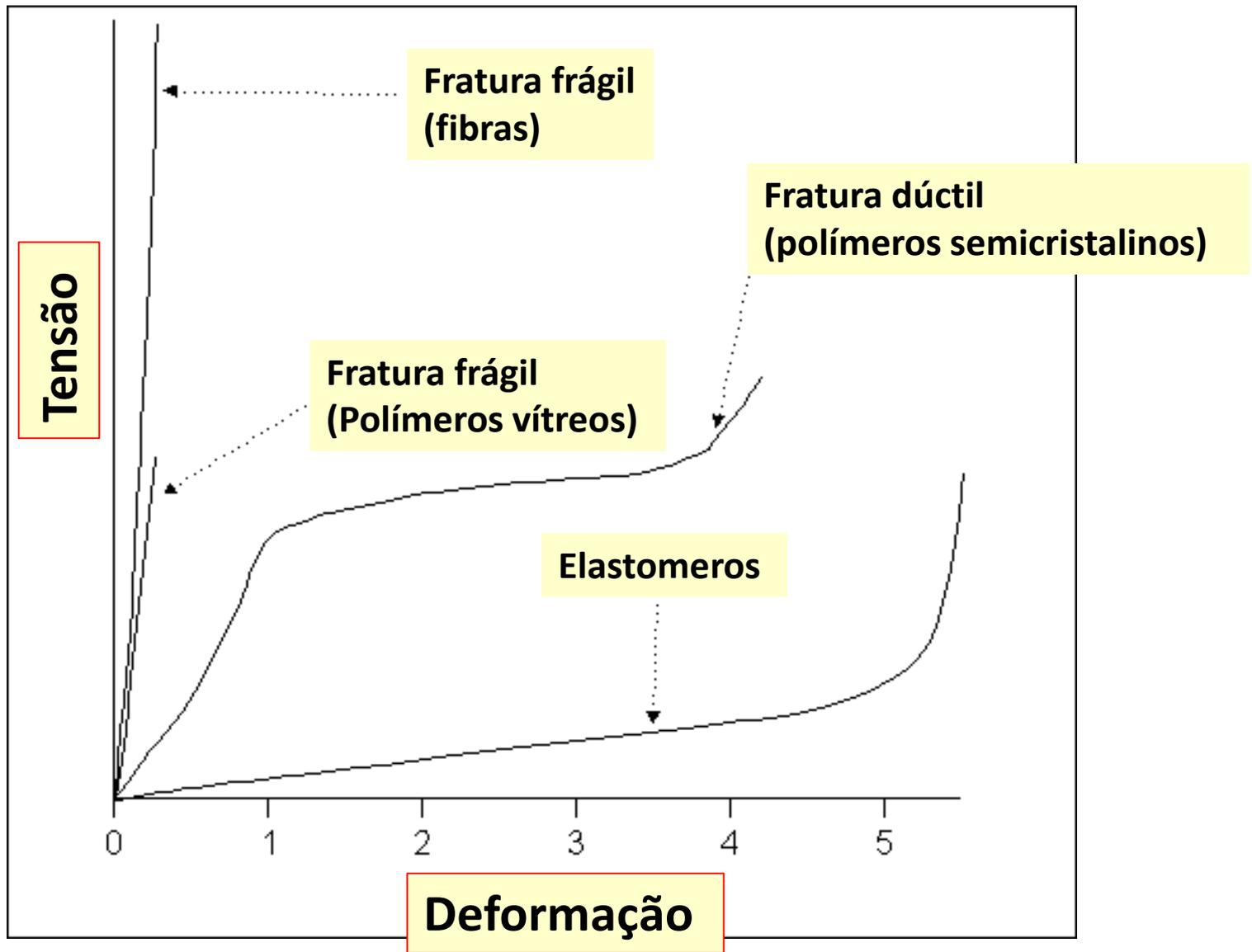


# Fibers

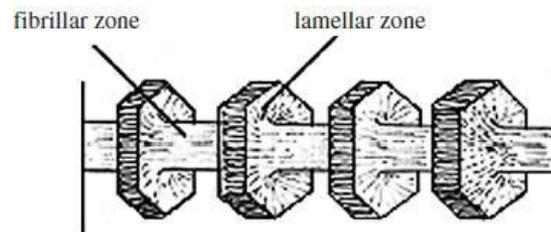


# Fibers



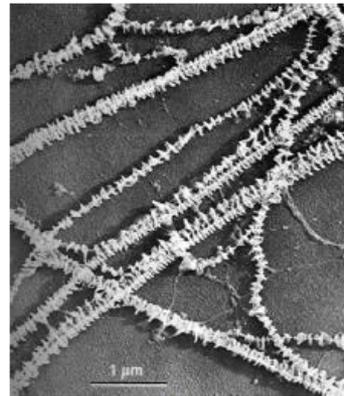


Polímeros apresentam várias morfologias, tais como: lamelar, axialito, dendrito, fibroso, shish-kebak, esferulito e outros



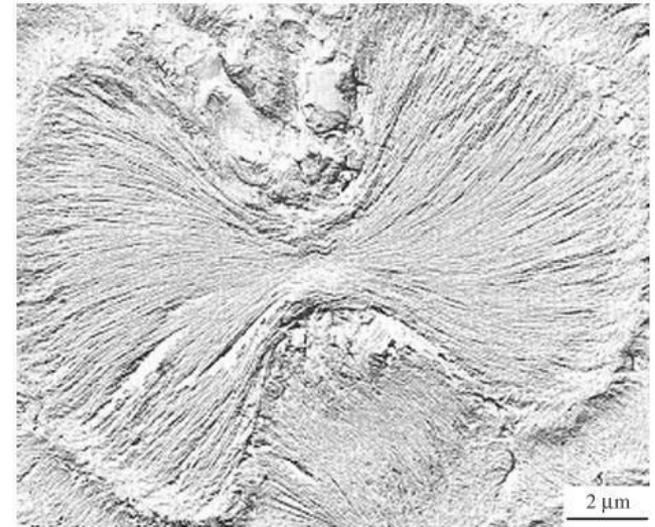
(a)

shish-kebak,



(b)

**Figure 5.41.** (a) Representation and (b) scanning electron microscopy of a “shish-kebab” structure obtained in an elongating flow.



**Figure 5.7** Sheaf-like lamellar aggregates crystallized from the melt in a blend of linear and low-density polyethylene at 125 °C.<sup>27</sup>

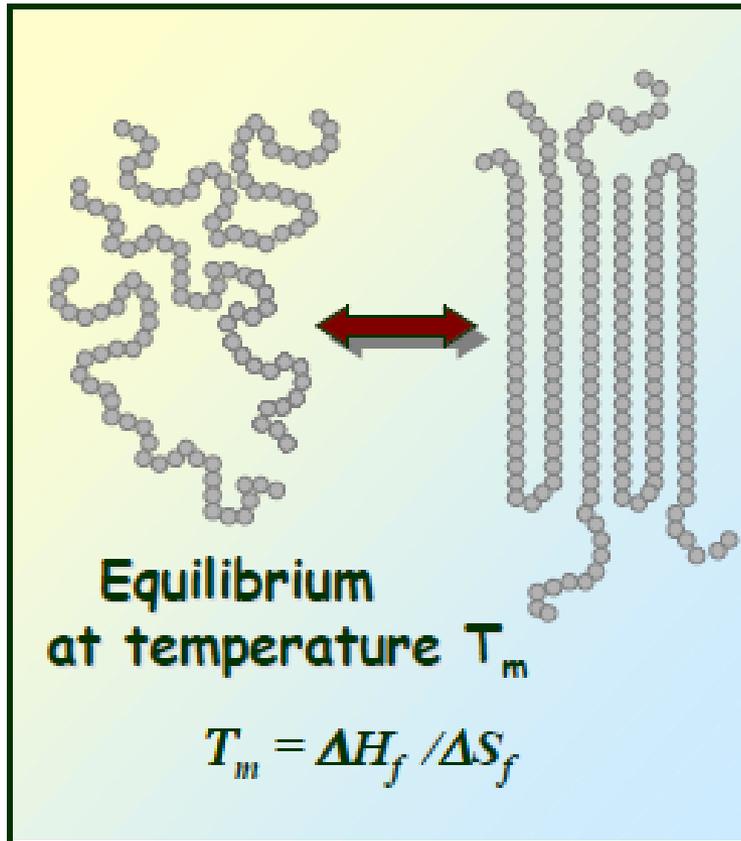
## A temperatura de fusão (TM)

Quando aumentamos a T, a vibração dos átomos aumenta, expandindo os cristalitos e desordenando o arranjo original. A desordem começa preferencialmente pelos defeitos na superfície e bordas dos cristais.

Devido aos diferentes tamanhos de cristalitos e grande número de defeitos, os polímeros geralmente apresentam uma **faixa de temperatura de fusão**, diferentemente de compostos de baixa massa molar.

Parâmetros estruturais de cadeia polimérica que **diminuem a cristalinidade**:

1. Aumento de massa molar
  2. Aumento de defeitos de taticidade
  3. Aumento de comonômeros
  4. Aumento de região de defeitos
  5. Aumento de rigidez de cadeia
- Efeitos de ligações de H em PA
  - Efeitos de aromáticos inseridos na cadeia linear (backbone)



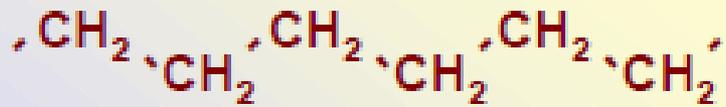
$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

*And at Equilibrium*

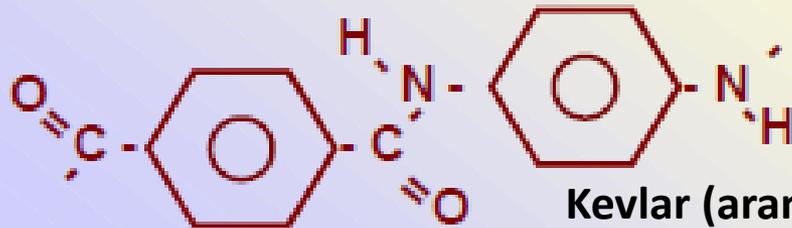
$$\Delta G_f = 0$$

*Hence*  $T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$

The subscript "f" stands for fusion



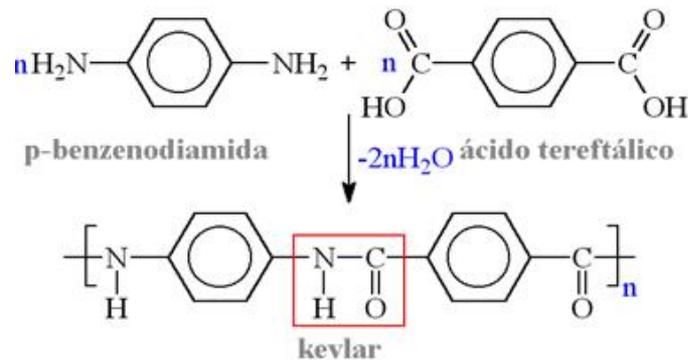
PE  $T_m \sim 135^\circ\text{C}$



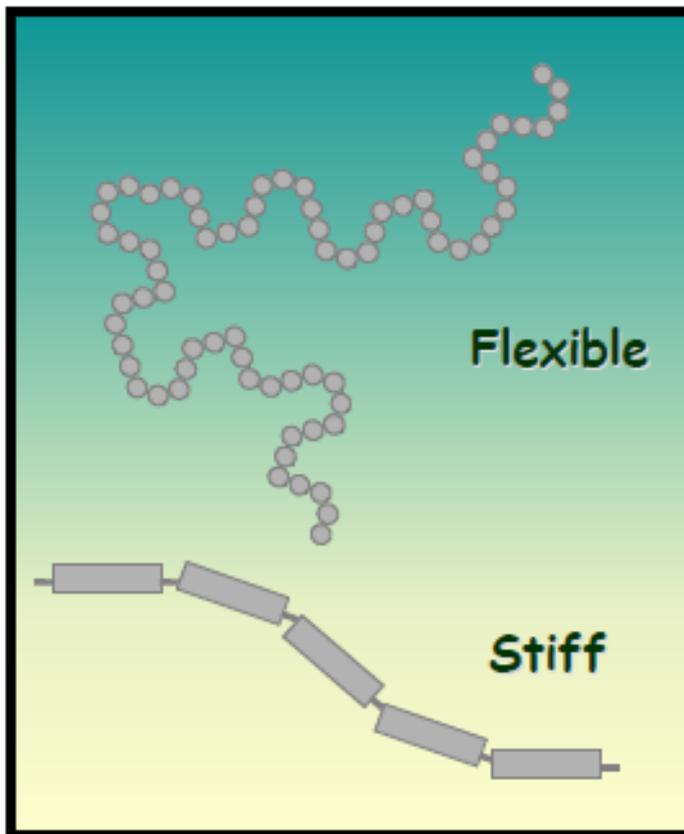
Kevlar (aramida)

$T_m \sim 370^\circ\text{C}$

Por que?

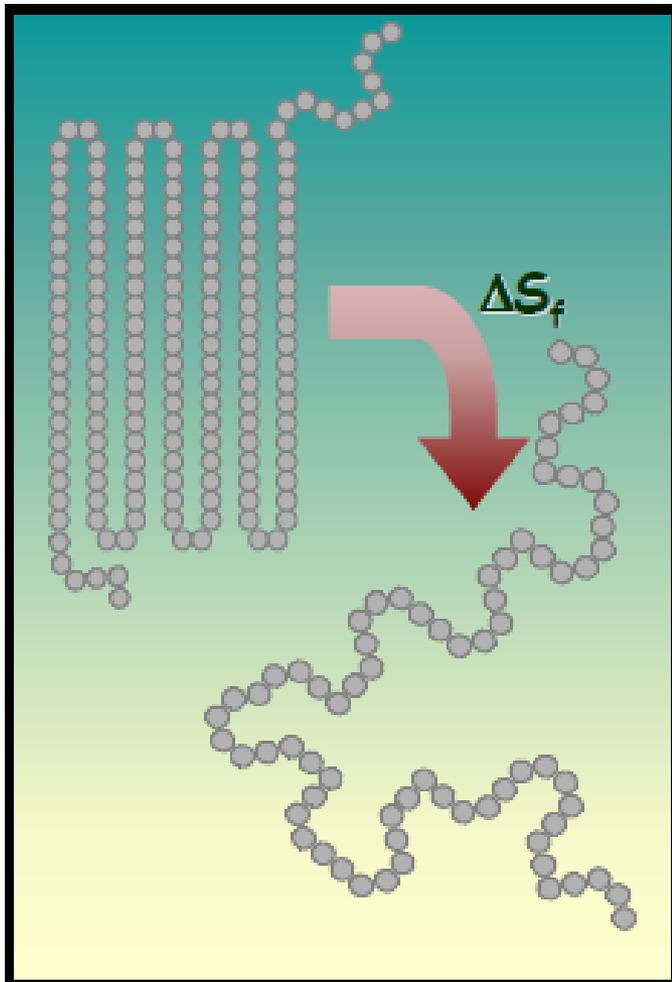


# Entropy and Chain Flexibility



$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

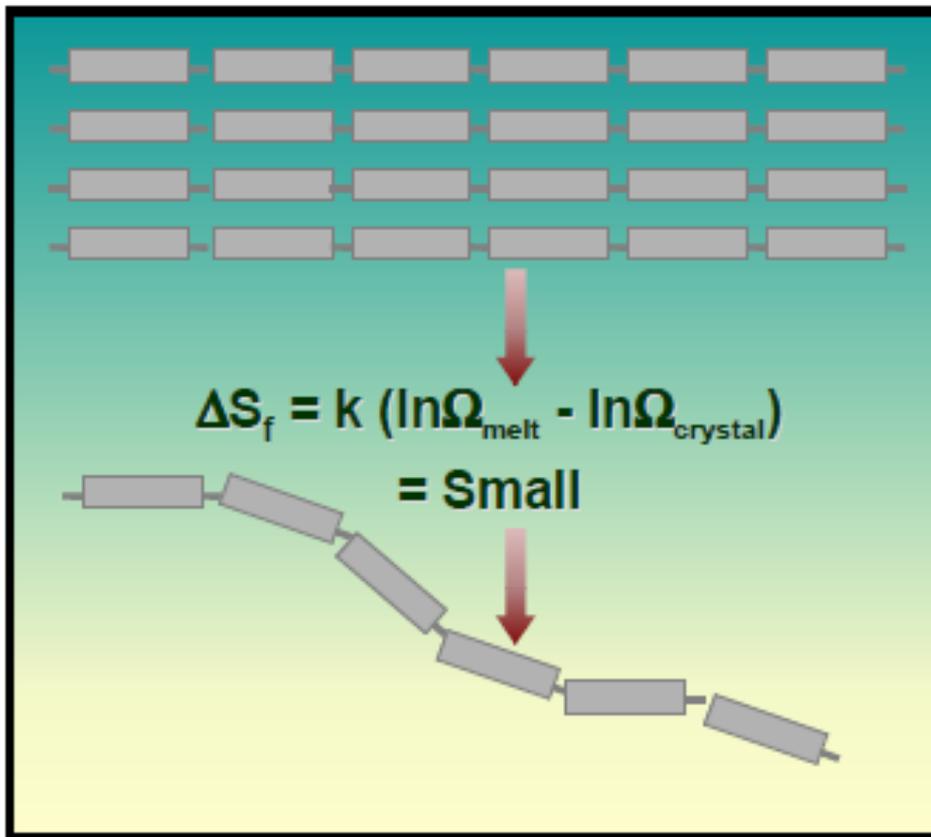
# Entropy and Chain Flexibility



$$S = k \ln \Omega$$

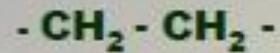
$$\Delta S_f = k (\ln \Omega_{melt} - \ln \Omega_{crystal}) = \text{Large}$$

# Conformational Entropy and the Melting Point



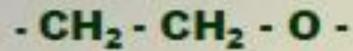
$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

# Entropy and the Melting Point



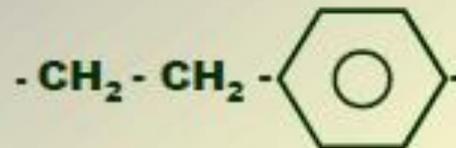
*Polyethylene*

$$T_m \sim 135^{\circ}\text{C}$$



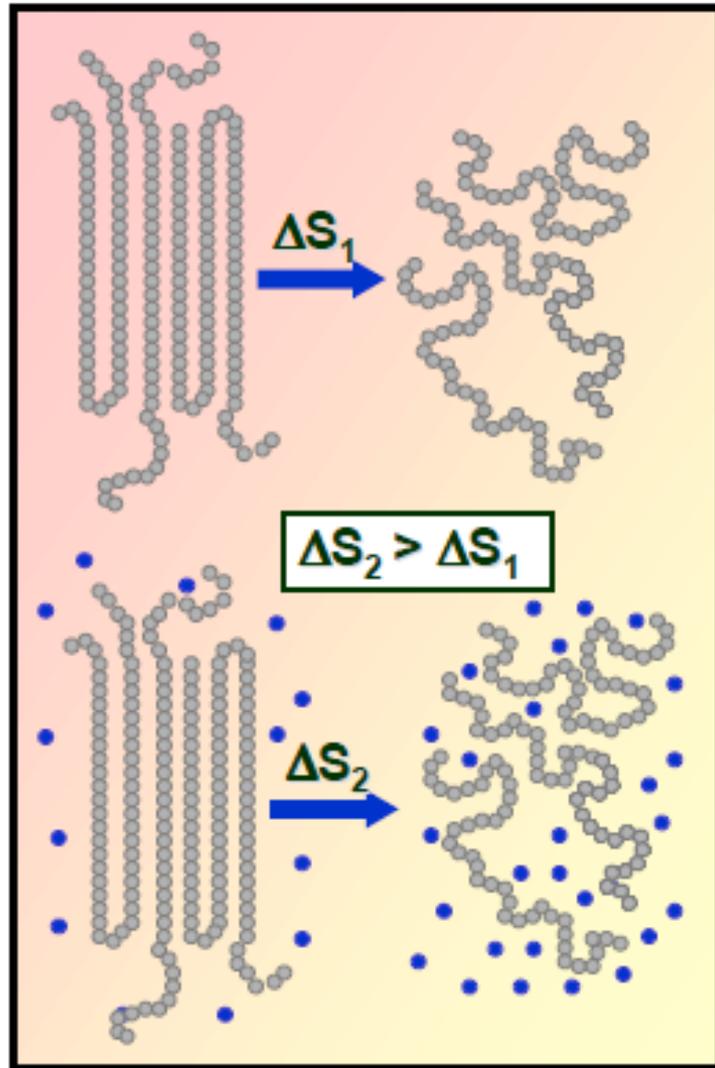
*Poly (ethylene oxide)*

$$T_m \sim 65^{\circ}\text{C}$$



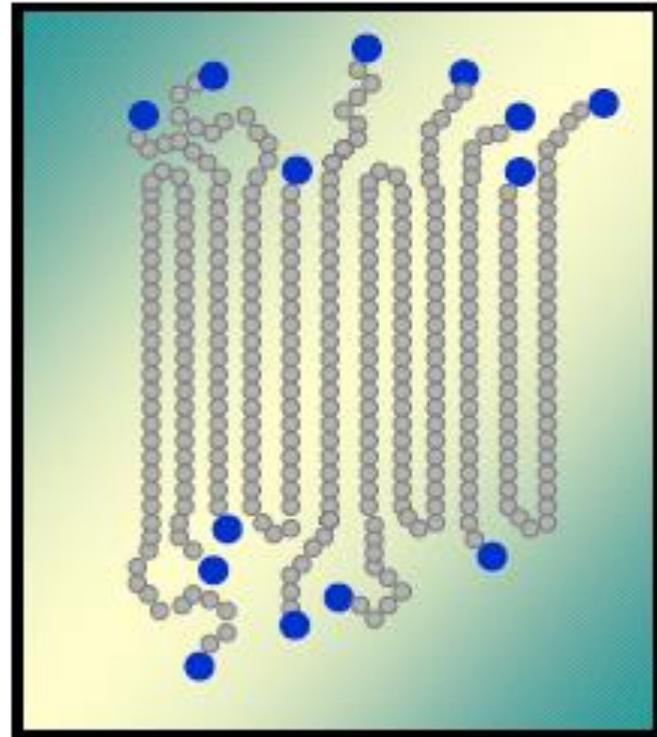
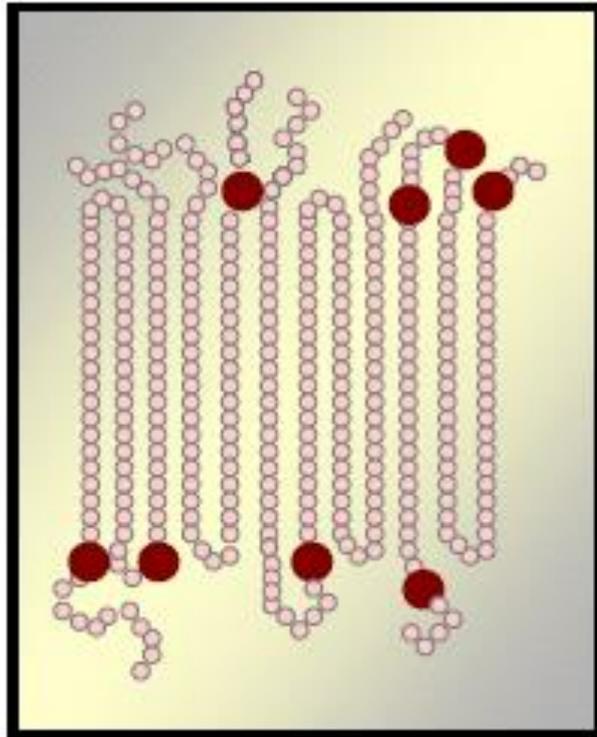
*Poly (p-xylene)*

$$T_m \sim 400^{\circ}\text{C}$$



## The Effect of Diluents

# The Effect of Copolymerization and Molecular Weight



## Comportamento térmico - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

- A  $T_g$  é a temperatura, abaixo da qual cessam os movimentos de rotações e translações livres de segmentos da cadeia polimérica.
- A  $T_g$  determina a faixa de temperatura em que um polímero poderá ser usado.
- A  $T_g$  depende da: massa molar, história térmica, método de medida e da razão de aquecimento da medida.
- A  $T_g$  é, às vezes, chamada de temperatura de transição de pseudo- segunda ordem, porque seu efeito é relativamente pequeno.
- Algumas características da  $T_g$ :  
Quanto maior as forças secundárias no polímero, maior a  $T_g$ .  
Meros com grupo lateral volumoso apresentam baixa  $T_g$ .

## **FATORES** que afetam a $T_g$

A  $T_g$  aumenta em presença de:

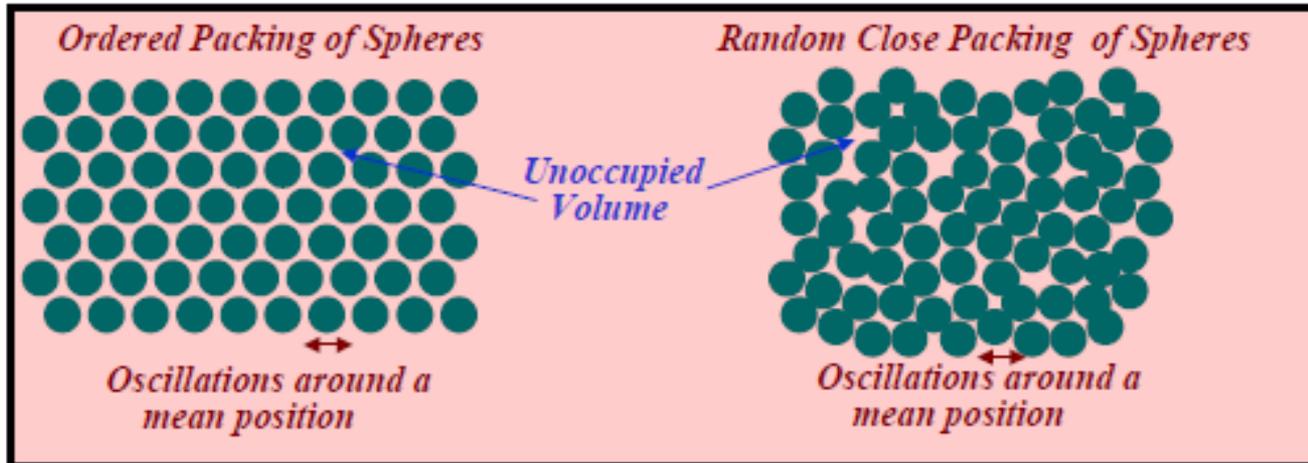
- a) Grupo lateral volumoso;
- b) grupo polar;
- c) grupo com ligações cruzadas e
- d) grupo endurecedor.

A  $T_g$  diminui em presença de:

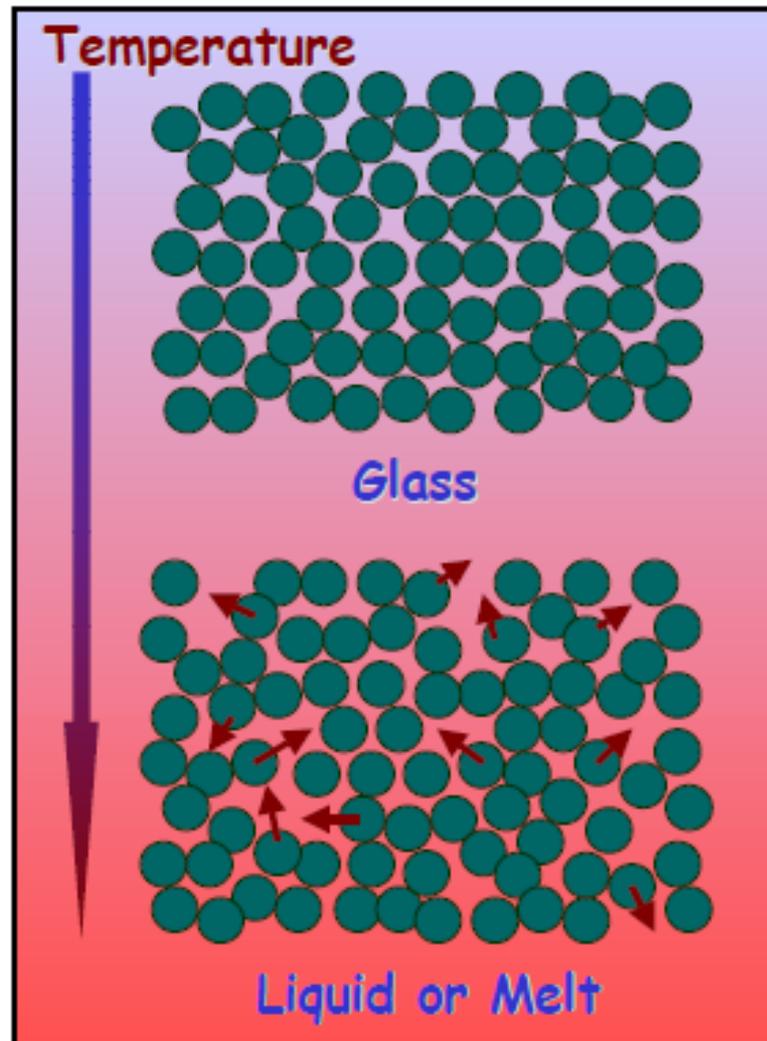
- a) Aditivos de baixa massa molar;
- b) grupo lateral flexível e
- c) grupo não polar e

# Volume libre

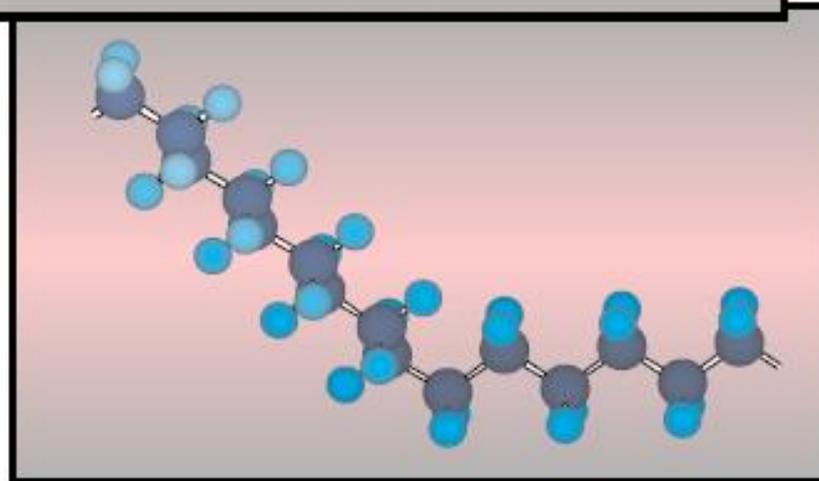
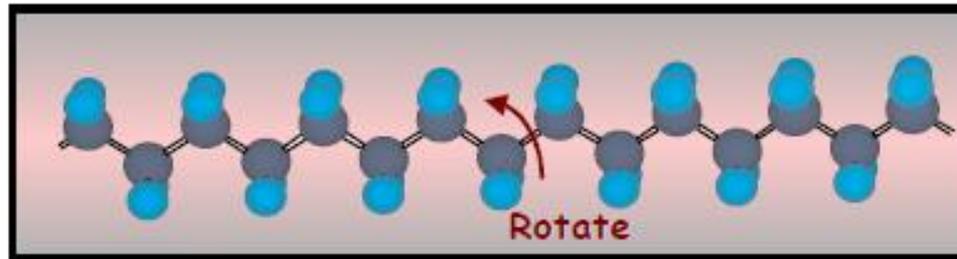
## Free Volume



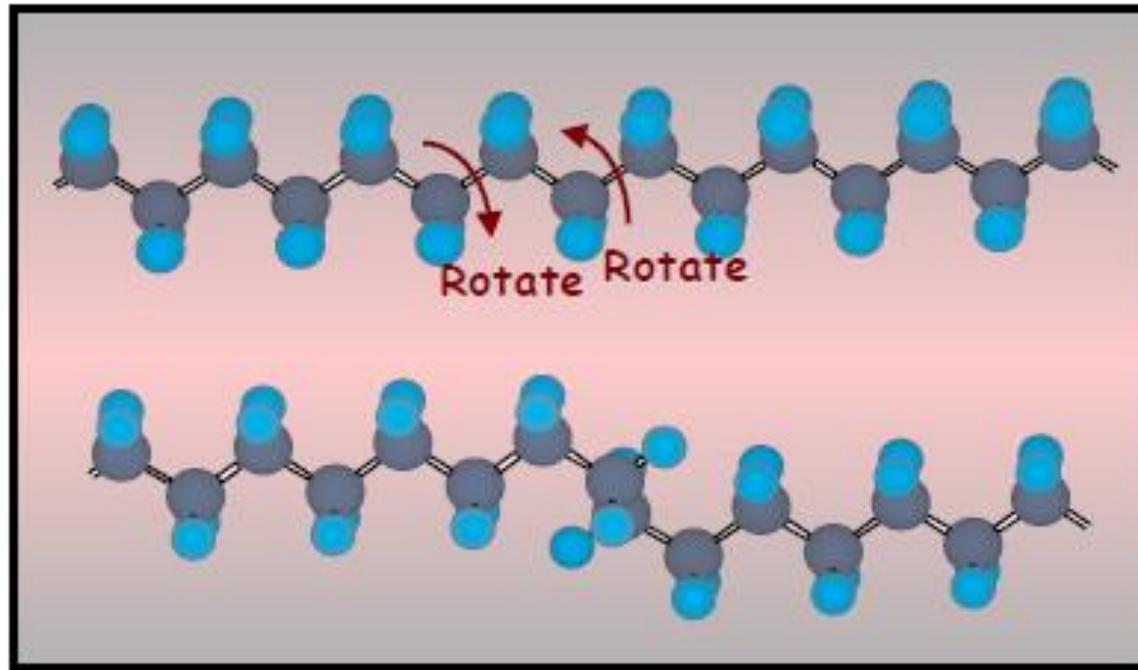
Volume livre aumenta com o aumento de T



# Motion In Polymers - The Dynamics of Polymer Chains

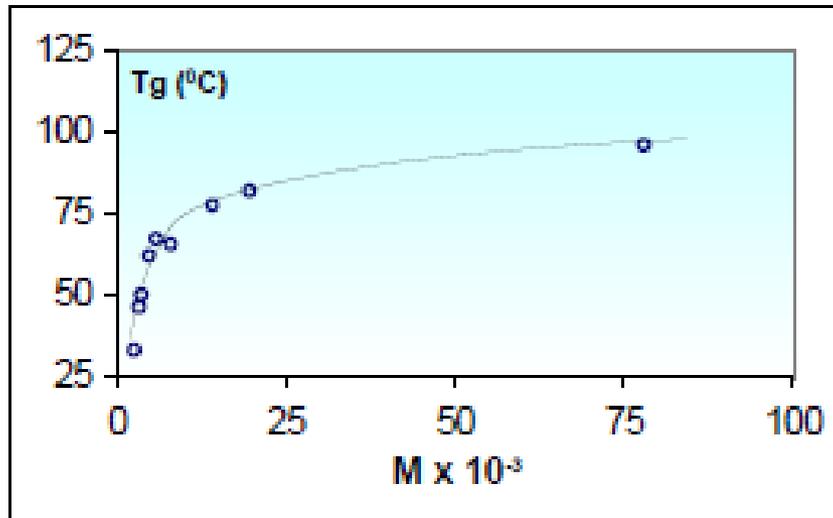


# Motion In Polymers - The Dynamics of Polymer Chains

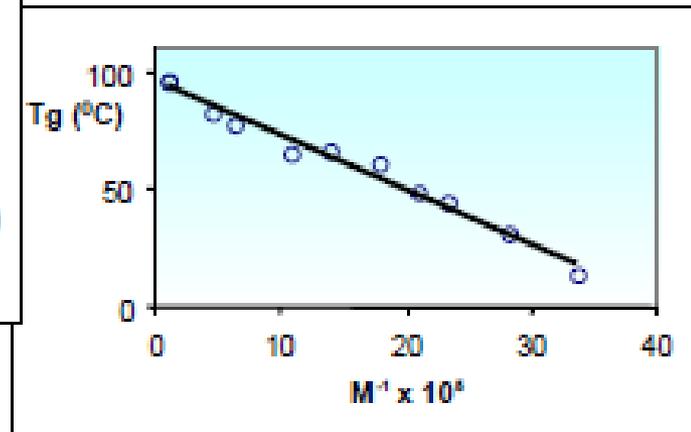


# Factors that Affect the Tg

## Molecular Weight



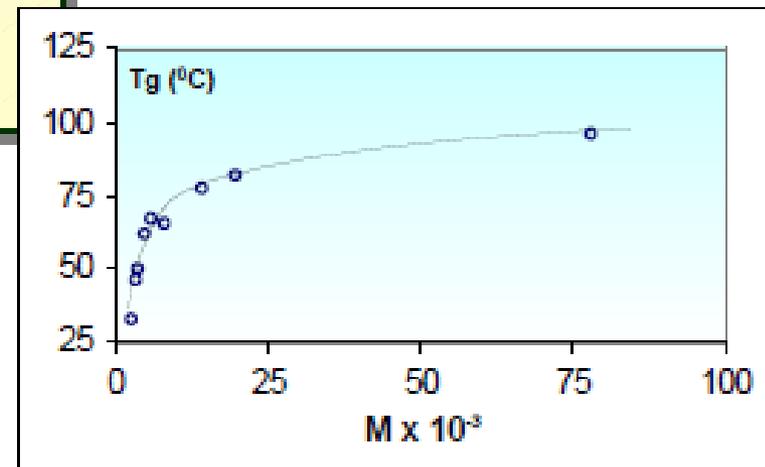
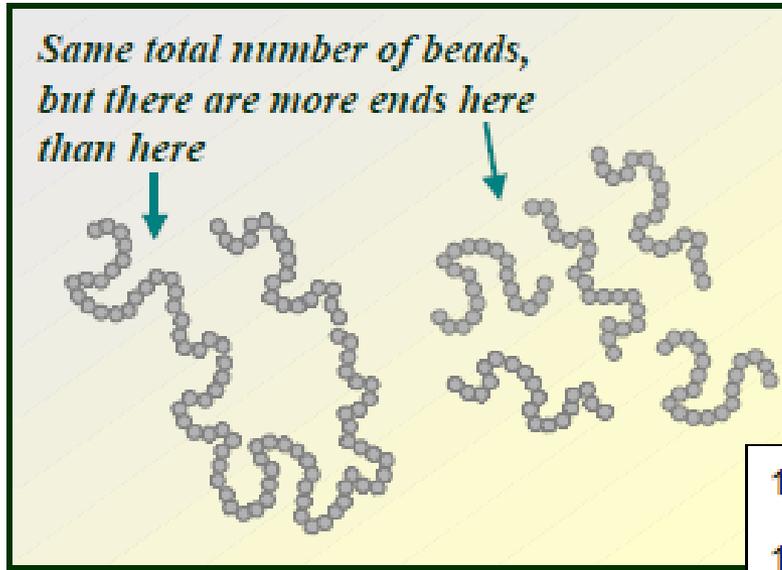
$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K}{M_n}$$



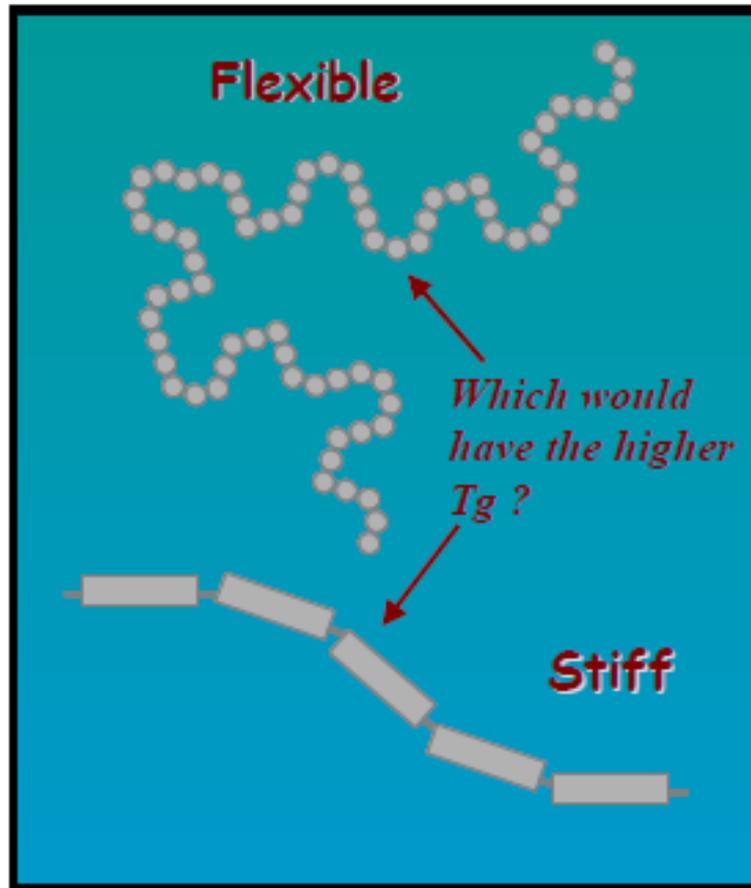
Redrawn from the data of T.G. Fox and P.J. Flory,  
J. Appl. Phys., 1950, 21, 581

# Factors that Affect the Tg

## Molecular Weight



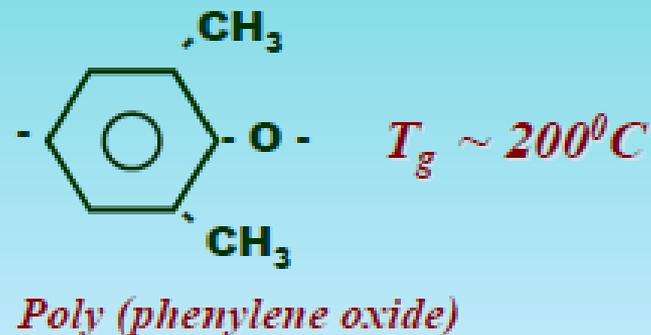
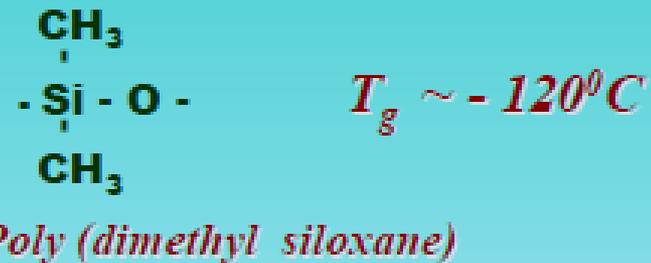
## Factors that Affect the Tg Chain Stiffness



# Chain Stiffness



Baixa energia rotacional

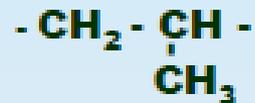


# Bulky Substituents



*Polyethylene*

$$T_g \sim -80^\circ\text{C}$$



*Atactic Polypropylene*

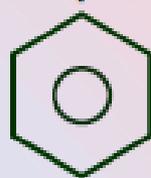
$$T_g \sim -10^\circ\text{C}$$



*Atactic Polystyrene*

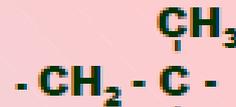
$$T_g \sim 100^\circ\text{C}$$

# Bulky Substituents



$$T_g \sim 100^\circ\text{C}$$

*Atactic Polystyrene*



$$T_g \sim 175^\circ\text{C}$$

*Atactic  
Poly( $\alpha$ -methyl styrene)*



$$T_g \sim 135^\circ\text{C}$$

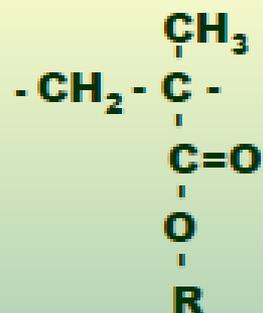
*Atactic  
Poly(1-vinyl naphthalene)*



$$T_g \sim 145^\circ\text{C}$$

*Atactic Poly(vinyl biphenyl)*

# Flexible Substituents



*R = Methyl* -  $\text{CH}_3$

*R = Ethyl* -  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

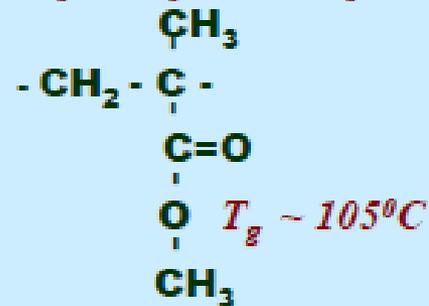
*R = Propyl* -  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

*R = Butyl* -  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

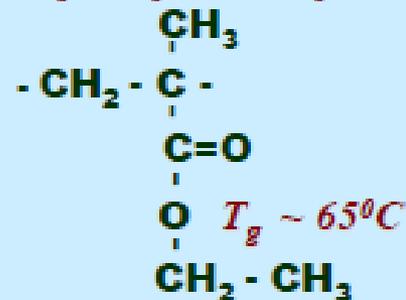
*etc.*

# Flexible Substituents

*Poly(methyl methacrylate)*



*Poly(ethylmethacrylate)*

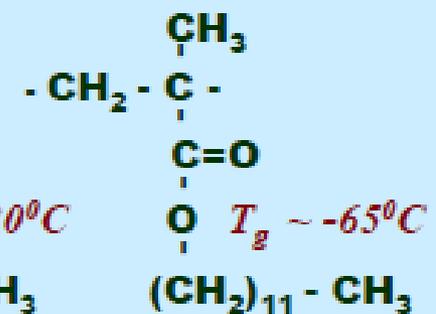
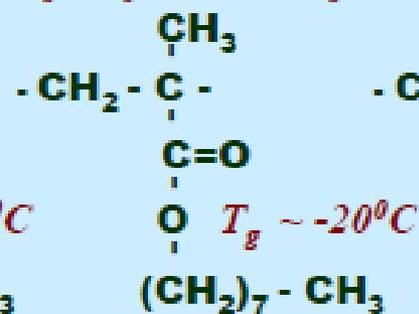
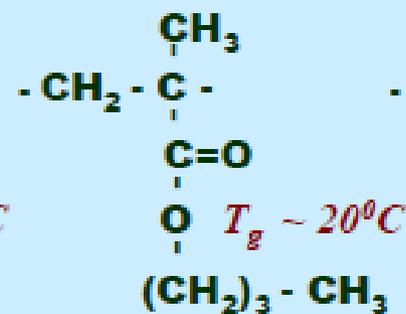
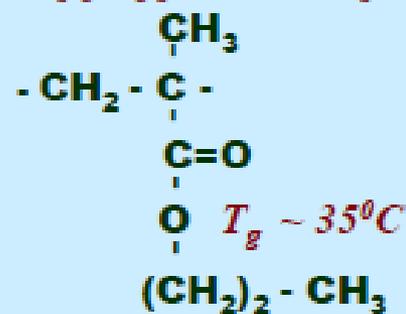


*Poly(butyl methacrylate)*

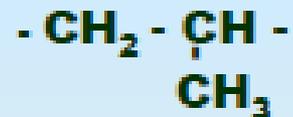
*Poly(dodecyl methacrylate)*

*Poly(propyl methacrylate)*

*Poly(octyl methacrylate)*

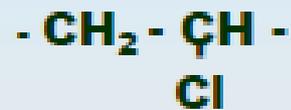


# The Effect of Intermolecular Interactions



$$T_g \sim -10^\circ\text{C}$$

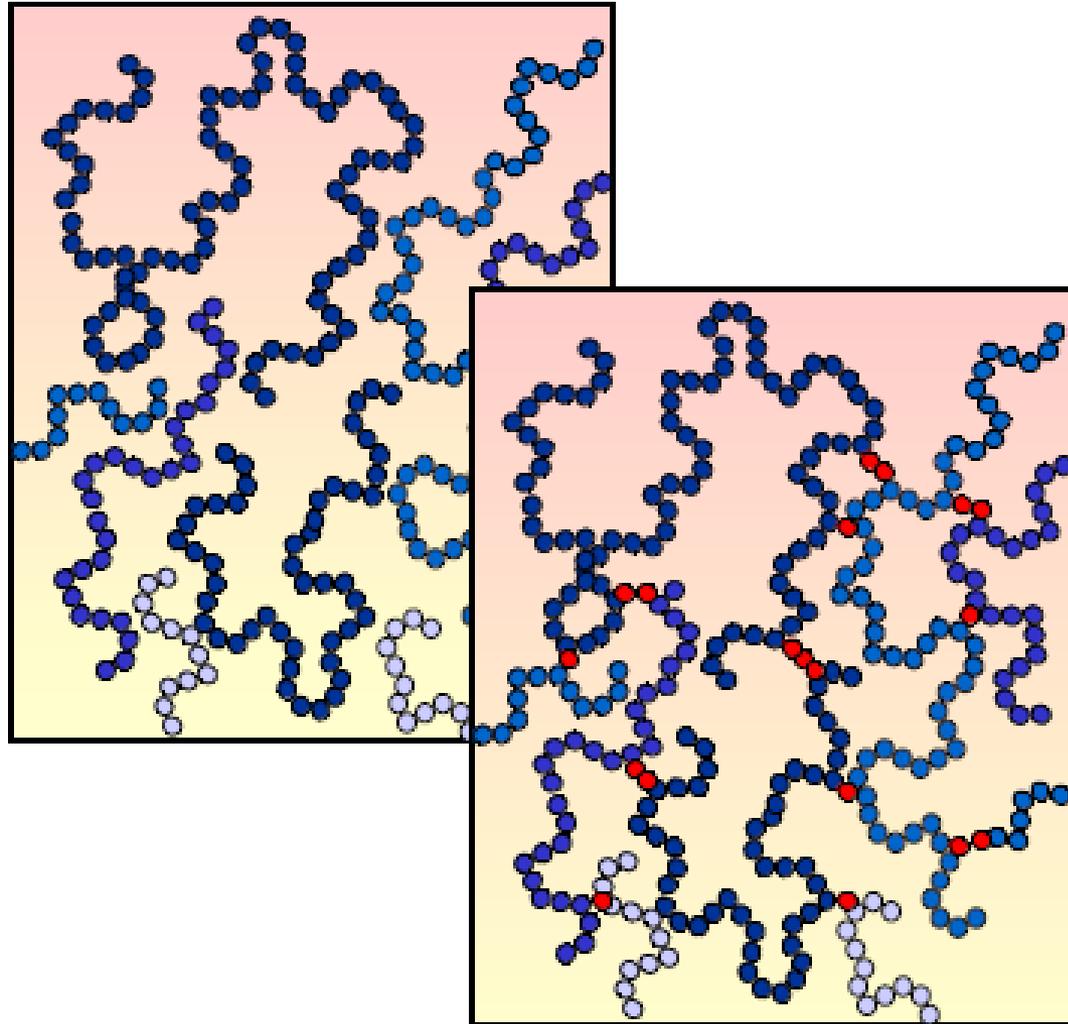
*Atactic Polypropylene*



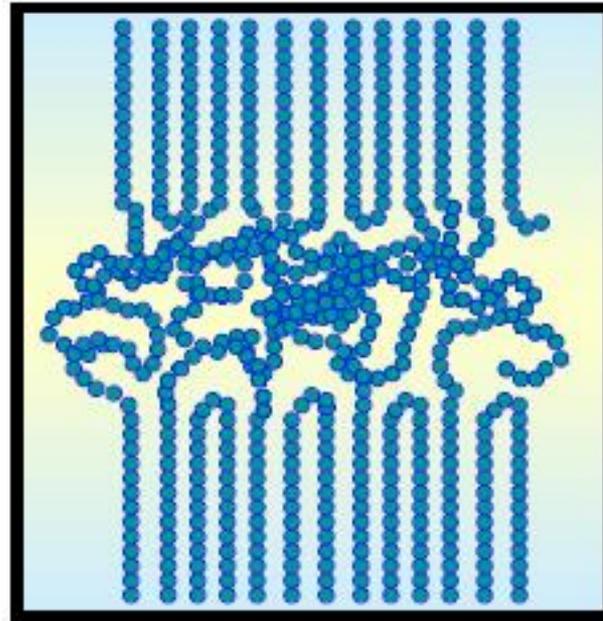
$$T_g \sim +87^\circ\text{C}$$

*PVC*

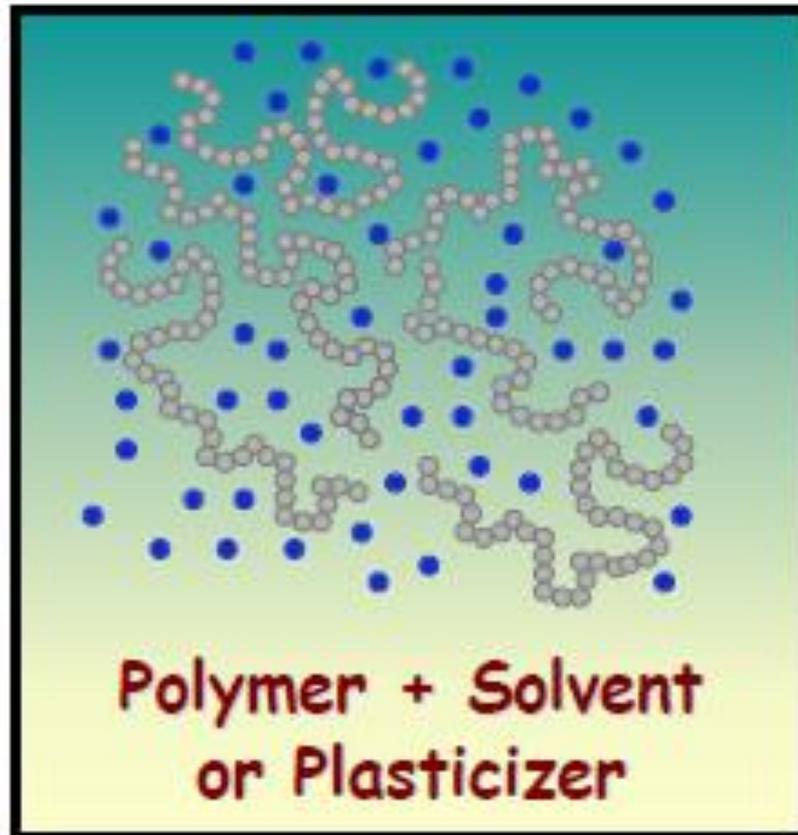
# The Effect of Cross - Linking



# The Effect of Crystallization



# The Effect of Diluents



Métodos para se determinar a  $T_g$  de polímeros: dilatometria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA) e ressonância magnética nuclear (NMR).

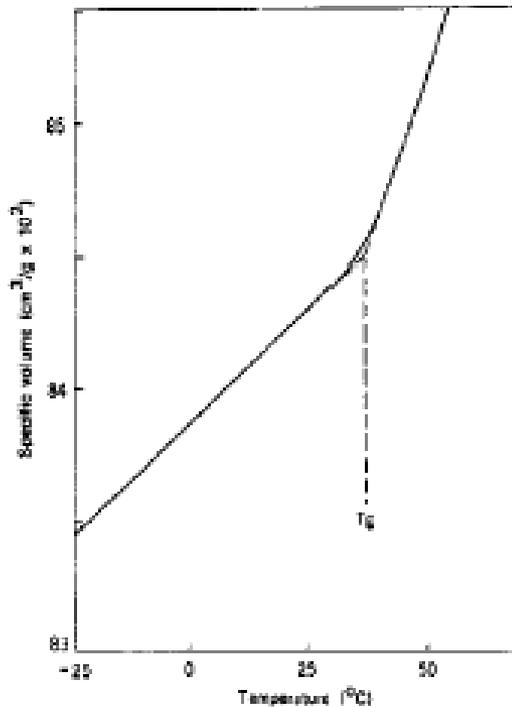


Figure 2.12 Determination of  $T_g$  by noting abrupt change in specific volume. Please remember that values such as those appearing here for specific volume are 1/100 of the values shown as designated by the multiplier  $10^2$ . For example, the value where the break in the curve occurs is not 84.5 or 8450, but is 0.845. (From *Introduction to Polymer Chemistry* by R. Seymour, 1971, McGraw-Hill, Hill, New York. Used with permission.)

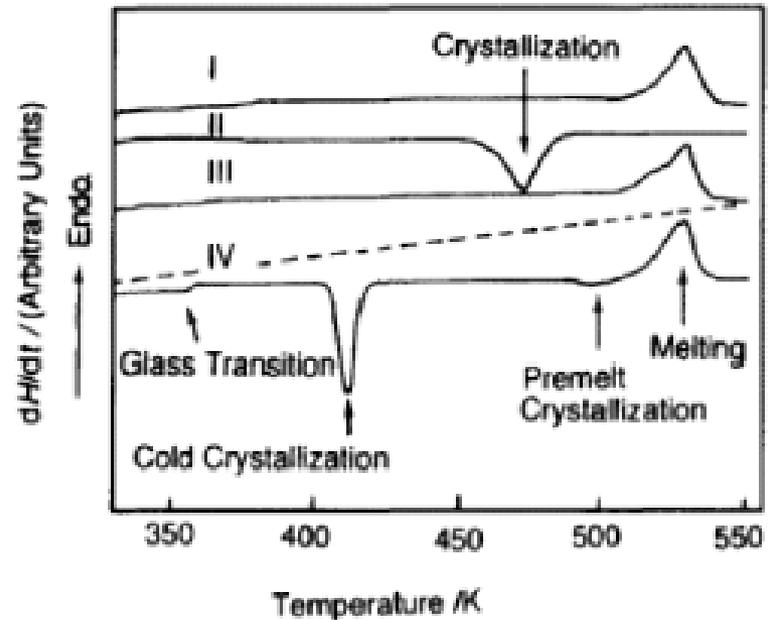


Figure 5.24.  
DSC curves of poly(ethylene terephthalate): (I) as received sample, (II) cooled at 10 K/min, (III) heated at 10 K/min and (IV) heated at 10 K/min following quenching

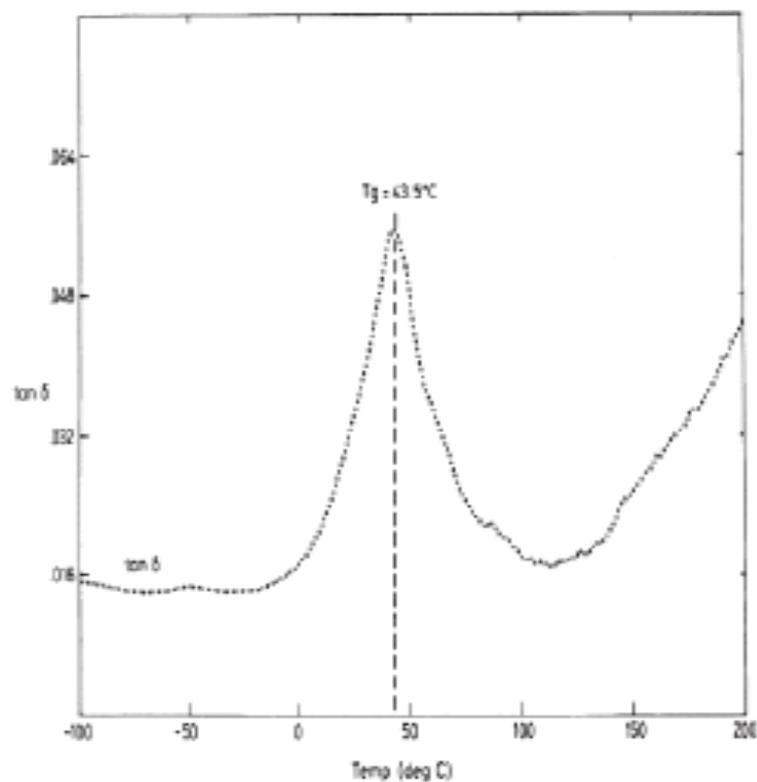


Figure 3.7 DMTA spectrum for an alkyd paint film attached to an aluminium substrate,  $T_g = 43.5^\circ\text{C}$   
 (From G. J. Bratton, E. A. Wasson, J. W. Nicholson and A. D. Wilson, *J. Oil Col. Chemists' Assoc.*, 72, 1989, 10)

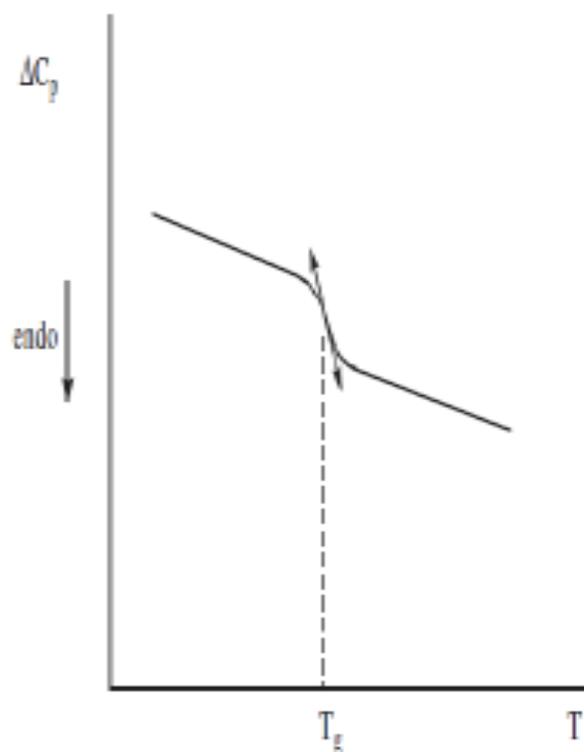


Figure 11.6. Curve of variation of the heat capacity ( $c_p$ ) of an amorphous polymer as a function of the temperature ( $T_g$  is measured at inflection point).

**Table 2.3** Approximate Glass Transition Temperatures ( $T_g$ ) for Selected Polymers

Polymer	$T_g$ (K)
Cellulose acetate butyrate	323
Cellulose triacetate	430
Polyethylene (LDPE)	148
Polypropylene (atactic)	253
Polypropylene (isotactic)	373
Polytetrafluoroethylene	160, 400 <sup>a</sup>
Poly(ethyl acrylate)	249
Poly(methyl acrylate)	279
Poly(butyl methacrylate) (atactic)	339
Poly(methyl methacrylate) (atactic)	378
Polyacrylonitrile	378
Poly(vinyl acetate)	301
Poly(vinyl alcohol)	358
Poly(vinyl chloride)	354
Cis-poly-1, 3-butadiene	165
Trans-poly-1, 3-butadiene	255
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon-66)	330
Poly(ethylene adipate)	223
Poly(ethylene terephthalate (PET)	342
Polydimethylsiloxane (silicone)	150
Polystyrene	373

<sup>a</sup> Two major transitions observed.

**Textbook of Polymer Science, F. W. Billmeyer, Jr., 1984.**  
**Macromolecules, vol. 1, H. G. Elias, 1984.**  
**An Introduction to Polymer Science, H. G. Elias, 1997.**  
**Polymer Chemistry, R. Seymour & C. E. Carraher, 2007**  
**Introduction to Polymer Chemistry, C. E. Carraher, 2006**

### **The Macrogalleria**

<http://www.pslc.ws/macrog/maindir.htm>

### **International Union of Pure and Applied Chemistry**

[http://www.iupac.org/fileadmin/user\\_upload/publications/recommendations/2013/he\\_prs.pdf](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/publications/recommendations/2013/he_prs.pdf)

<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture4.pdf>

<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture5.pdf>

<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture6.pdf>

<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture7.pdf>

<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture8.pdf>

[www.chem.vt.edu/chem-dept/.../Lecture11.pdf](http://www.chem.vt.edu/chem-dept/.../Lecture11.pdf)