

FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

PARÂMETROS ESTRUTURAIS X PROPRIEDADES

- MASSA MOLAR DO POLÍMERO
- CRISTALINIDADE
- COPOLIMERIZAÇÃO
- PLASTIFICAÇÃO
- REFORÇO
- LIGAÇÕES CRUZADAS
- INTERAÇÕES ESPECÍFICAS
- GRUPOS CROMÓFOROS
- TAMANHOS DE FASE DISPERSA
- SIMETRIA DA CADEIA
- FLEXIBILIDADE DA CADEIA

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

PARÂMETROS ESTRUTURAIS X PROPRIEDADES

EXEMPLOS DE PROPRIEDADES

- Dureza, resistência à abrasão, resistência à fadiga flexional
- Solubilidade / inchamento / pontos de névoa
absorção de líquidos, permeabilidade aos gases
compatibilidade com plastificantes
- Efeito da radiação magnética sobre as propriedades óticas (índice de refração, transparência)
- Propriedades elétricas (constante dielétrica, perda dielétrica e resistividade dielétrica)

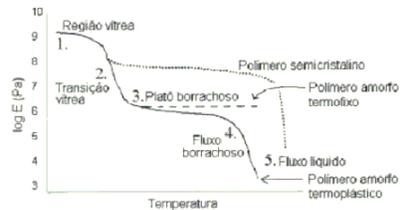
PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

PROPRIEDADES DAS FASES CRISTALINA E AMORFA

GRANDE PARTE DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS ESTÃO ASSOCIADAS ÀS SUAS TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE TRANSIÇÃO VÍTREA.

AS SUAS PROPRIEDADES EM DETERMINADA TEMPERATURA PODEM SER DEDUZIDAS CONHECENDO-SE AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

INFLUÊNCIA DA MASSA MOLECULAR

Solubilidade - Quando não está presente a fase cristalina, a solubilidade e os fenômenos relacionados são função inversa da MM

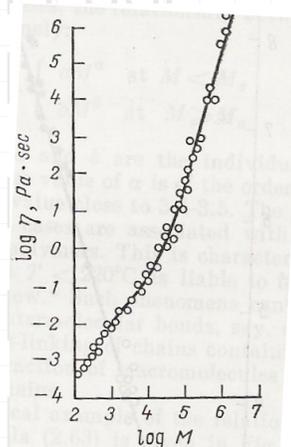
Propriedades elétricas e óticas - Não se observa influência

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

VISCOSIDADE

A viscosidade **aumenta** com $M_w (M_v)$



$$\eta_o(M) = aM^\alpha \quad \text{para } M < M_c$$

$$\eta_o(M) = bM^\beta \quad \text{para } M > M_c$$

$$\alpha \approx 1 \quad \text{e} \quad \beta \approx 3,5$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

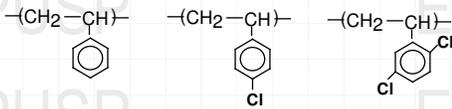
◆ Permeabilidade a gases e líquidos

Decresce com o aumento da polaridade (maior energia de ativação para a difusão)

◆ Propriedades elétricas

depende da assimetria dipolar dos grupamentos presentes

depende da mobilidade, fase cristalina x fase amorfa



PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

EFEITO DA COPOLIMERIZAÇÃO

Solubilidade

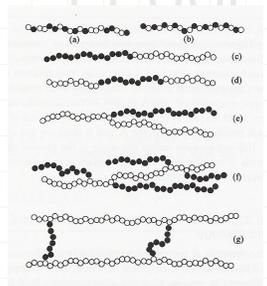
-**copolímero estatístico não-cristalino** - varia com as contribuições relativas

-**copolímero em bloco ou enxertado** - são muito solúveis, especialmente quando os dois segmentos têm polaridades muito diferentes

solvente polar → contração do PI e expansão do PMMA → filme rígido

solvente apolar → contração PMMA e expansão PI → filme macio e flexível

solvente intermediário → estrutura intermediária → aspecto intermediário



PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

EFEITO DA COPOLIMERIZAÇÃO

Propriedades mecânicas

-**Polímero semicristalino** - o segundo monômero geralmente interfere na cristalização

redução da cristalinidade → menor módulo, menor dureza e temperatura menor de amolecimento

-**Polímero amorfo** - alteração das forças intermoleculares - energia coesiva

energia coesiva maior → maior módulo, maior dureza e melhores propriedades mecânicas

-**Polímero em bloco ou enxertado (graftizado)** - depende da preparação

PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

EFEITO DA PLASTIFICAÇÃO, DO REFORÇO E DAS LIGAÇÕES CRUZADAS

◆ **Plastificação** - o plastificante reduz o módulo, a dureza e a fragilidade, reduz a T_g e piora as propriedades mecânicas.

◆ **Reforço e ligações cruzadas**

- negro de fumo (pó preto) - em elastômeros melhora as propriedades mecânicas (ligação das partículas a matriz)

- ligação cruzada - melhora as propriedades

A borracha torna-se mais rígida, mais resistente, mais tenaz e com maior resistência à abrasão. Entretanto, quando ocorre a redução da cristalinidade, ocorre uma redução nas propriedades mecânicas

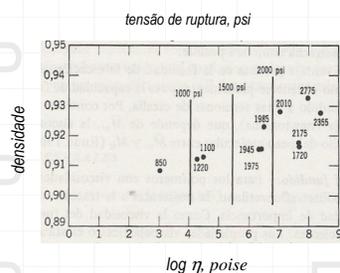
PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E PROPRIEDADES RELACIONADAS

$$\text{propriedade} \propto \text{Média}(M_n, e M_w)$$

Tensão de ruptura / Alongamento de ruptura / Tenacidade x fragilidade



PMT 5862

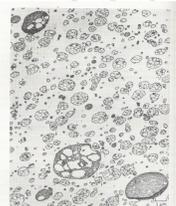
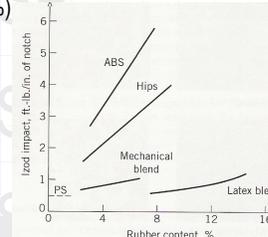
Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

Tenacificação dos plásticos vítreos

◆ **Dissipação da energia de deformação na interface da partícula-matriz**

◆ **Adição de SBR em poliestireno** - o poliestireno de alto impacto é obtido pela adição de partículas de SBR.

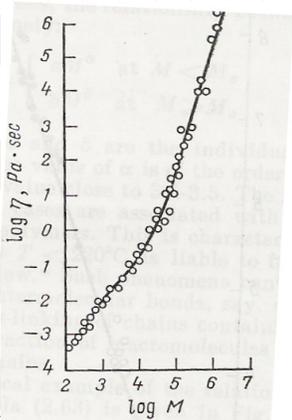
◆ **Resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno)** - Polimerização da matriz vítrea em presença de partículas (1-10 μm) de borracha (5-15%)



PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hai

Dependência da Viscosidade do fundido na Massa Molar



$$\eta_0(M) = aM^\alpha \quad \text{para } M < M_c$$

$$\eta_0(M) = bM^\beta \quad \text{para } M > M_c$$

$$\alpha \approx 1 \quad \text{e} \quad \beta \approx 3,5$$

PMT

Profª Drª Wang Shu Hui

Dependência da Viscosidade do fundido na Massa Molar

$$\eta_0(M) = aM^\alpha \quad \text{para } M < M_c$$

$$\eta_0(M) = bM^\beta \quad \text{para } M > M_c$$

$$\alpha \approx 1 \quad \text{e} \quad \beta \approx 3,5$$

O parâmetro básico da cadeia polimérica tomado para a medir a influência sobre a viscosidade seria o grau de polimerização (DP – degree of polymerization), entretanto, um parâmetro mais exato é o número de carbonos (ou átomos) Z interconectados na cadeia. Z=2DP para monômeros vinílicos e para dienos, Z=4DP

Abaixo da $Z_{c,w}$ a viscosidade do fundido é dada por:

$$\eta = K_L Z_w^1$$

Enquanto, acima de $Z_{c,w}$ ocorre o emaranhamento das cadeias e tem-se:

$$\eta = K_H Z_w^{3,4}$$

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Dependência da Viscosidade do fundido na Massa Molar

Em geral, $Z_{c,w}$ está na faixa de centenas, valores menores estão associados a polímeros que apresentam maior entrelaçamento intermolecular.

$Z_{c,w}$ para alguns polímeros

Polímero	$Z_{c,w}$
poliisobutileno	460
Poli(dimetil siloxano)	630
Poliestireno	600
Poli(acetato de vinila)	570
Poli(etileno)	275
Poli(sebacato de decametileno)	290
Poli(ε-caproamida) (poliamida 6)	324
Poli(óxido de propileno)	400
Poli(adipato de decametileno)	280
Poli(metacrilato de metila)	210

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui