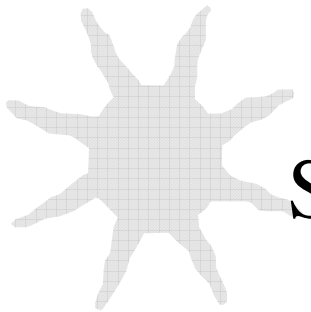
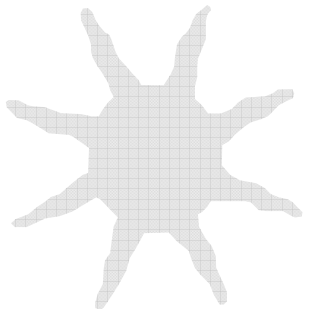


*FUNDAMENTOS EM  
ESTRUTURA E  
PROPRIEDADES DE  
POLÍMEROS*

---



SOLUÇÃO DE POLÍMEROS





# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

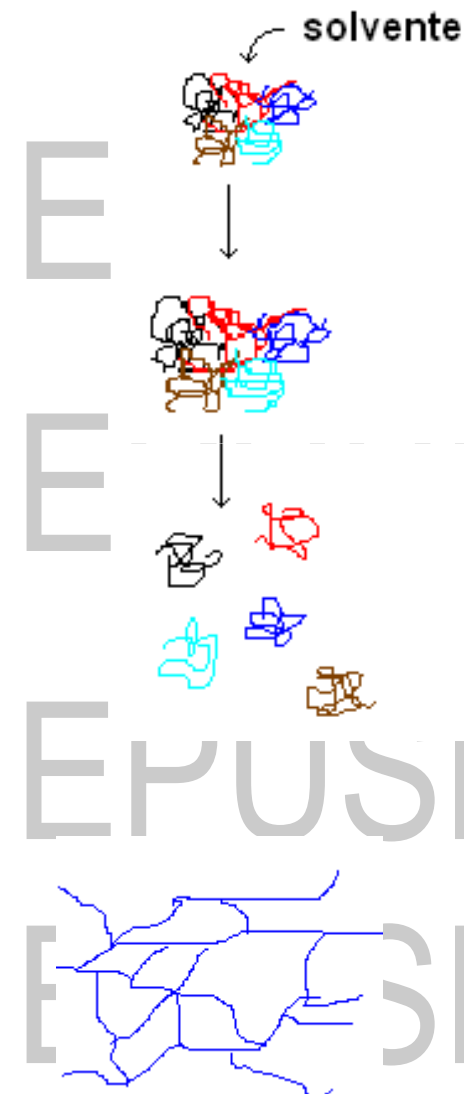
## Polímeros lineares e ramificados

### Processo lento e ocorre em duas etapas

- Primeira etapa: difusão do solvente para o interior da massa polimérica (intumescimento, formação de gel). Não é significativa a aceleração térmica, mais intensa apenas em polímeros semicristalinos em temperaturas próximas  $T_m$ .
- Segunda etapa: as cadeias poliméricas enoveladas tornam-se completamente independentes umas das outras, quando todas as interações intermoleculares (entre cadeias poliméricas) são gradualmente substituídas por interações mais intensas e favoráveis, entre as moléculas do solvente e cada unidade repetitiva da cadeia polimérica. O processo pode ser acelerado fortemente pelo aquecimento e agitação, e corresponde a difusão das cadeias na solução líquida, com formação ao final de uma solução homogênea.

## Polímeros reticulados

- Não apresentam a segunda etapa de solubilização, ocorrendo apenas inchamento até extensão máxima das ligações químicas.





## Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

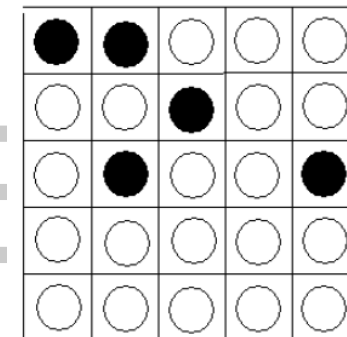
Como em outros processos em equilíbrio termodinâmico, a solubilidade se produz quando a variação de energia livre envolvida na transformação é negativa:

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

Em **soluções ideais** em que os possíveis arranjos das moléculas do solvente e das unidades repetitivas do polímero dentro de um retículo hipotético ocorre sem variação de volume e sem variação de entalpia ( $\Delta H = 0$ ). A variação de energia livre é regida pela **variação da entropia** configuracional ou combinatorial (arranjos possíveis num retículo hipotético).

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m = -RT (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

Onde **R** é a constante dos gases, **N** é o número de moléculas de solvente ou unidades repetitivas do polímero e **x** é a **fração volumétrica** correspondente a cada espécie, molécula de solvente ou unidade repetitiva do polímero, de igual volume.



Retículo hipotético bidimensional contendo 25 posições, ocupadas por unidades (ou moléculas) de dois tipos de igual volume



## Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

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

Nas **soluções não-ideais** podem ser identificados alguns desvios em relação à condição ideal:

- a)  $\Delta H_m = 0$  e  $\Delta S_m$  não é ideal,
- b) a entropia é ideal, mas a  $\Delta H_m \neq 0$ ,
- c) tanto  $\Delta S_m$  como  $\Delta H_m$  não são ideais.

Nas soluções reais poliméricas, a maioria classificada como caso c):

- 1) a existência de **valores finitos de entalpia** no processo de dissolução e
- 2) a **conectividade física** das unidades repetitivas através de ligações covalentes que alteram os possíveis arranjos no retículo da solução, em número inferior, comparados com a solução ideal, onde as moléculas e as unidades repetitivas não sofrem restrições de (movimentação e) localização física.

$\Delta S_m$  deve ser pequeno em vista das limitações de localização impostas pelas ligações covalentes da cadeia polimérica, a **solubilidade** de um polímero em determinado solvente deve ser **determinada pela entalpia** desenvolvida na mistura em decorrência de **interações específicas**.



## Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

Na ausência de pontes de hidrogênio e de interações polares, a entalpia da mistura, ou o calor de mistura de moléculas pequenas, pode ser calculada a partir da **diferença entre a energia de ligação intermolecular na mistura e a soma das energias de ligação intermolecular dos solventes quando puros.**

**Hildebrand** propôs a extensão do conceito para a solução polimérica, admitindo-se apenas **valores de entalpia de mistura positivos**, ou seja não ocorre nenhuma interação com desprendimento de calor.:

$$\Delta H_m = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

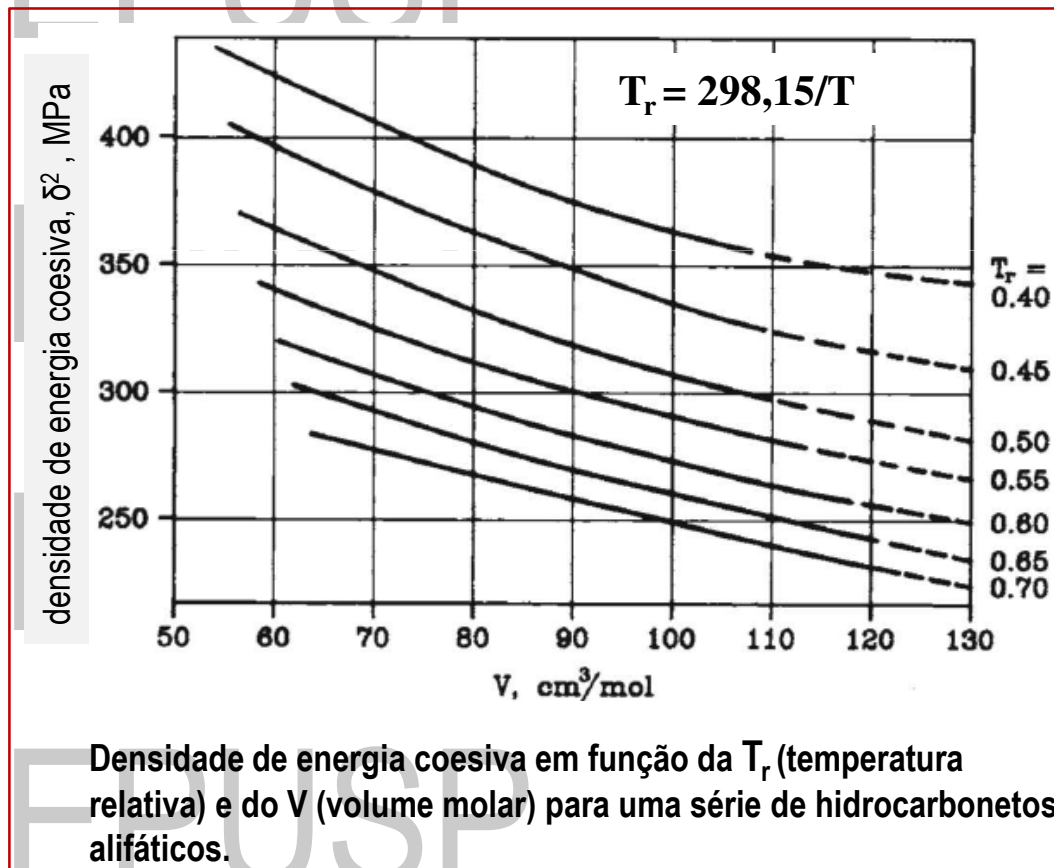
Onde  $v$  é a fração em volume e  $\delta^2$  é a densidade de energia coesiva, e os índices **1** e **2** se referem ao **solvente** e ao **polímero**. A quantidade  $\delta$  é conhecida como **parâmetro de solubilidade**, dado em  $\text{Pa}^{1/2}$  ou  $(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})^{1/2}$ .

A densidade de energia coesiva,  $\delta^2 = E_{\text{vap}}/v$ , em moléculas pequenas corresponde ao calor de vaporização por unidade de volume, e está associado ao total de energia necessária para romper todas as ligações entre uma molécula e seus vizinhos, e pode ser determinada **experimentalmente**, e calculada a partir de **contribuições parciais de grupo**.



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

A densidade de energia coesiva,  $\delta^2 = E_{\text{vap}}/v$ , das moléculas pequenas é determinada pelo calor de vaporização por unidade de volume. O valor de  $\delta$ , **parâmetro de solubilidade**, dado em  $\text{Pa}^{1/2}$  ou  $(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})^{1/2}$  ou, anteriormente  $(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ , é, então, determinado.



A densidade de energia coesiva varia com a temperatura e a maior parte de valores encontrada na literatura refere-se a 25 °C (298,15K).

Hansen C., Solubility Parameters, ASTM January 2012 -- MNL17-2NDMNL12218M



## Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

A densidade de energia coesiva em polímeros não pode ser determinada como calor de vaporização, entretanto é possível **atribuir um parâmetro** de solubilidade através de seu **comportamento em dissolução**. O parâmetro de solubilidade de polímeros também pode ser calculado a partir da **teoria de contribuições parciais de grupo**.

Em termos práticos tem sido observada a solubilidade apenas quando:

$$\delta_1 - \delta_2 < 4 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{ou } \delta_1 - \delta_2 < 2 \text{ (cal.cm}^3)^{1/2})$$

Este modelo de Hildebrand foi aperfeiçoado e as contribuições de **grupos polares ( $\delta_p$ )** e **pontes de hidrogênio ( $\delta_H$ )** foram introduzidas e o parâmetro de solubilidade é resultado desta soma de contribuições:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

Modelo de Hansen com contribuições de **grupos polares ( $\delta_p$ )** e **pontes de hidrogênio ( $\delta_H$ )**:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

Solvente	Parâmetro de solubilidade $\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>	dispersiva (van der Waals) $\Delta_d$	ponte de hidrogênio $\delta_p$	ponte de hidrogênio $\delta_h$
acetona	20,1	15,5	10,4	7
Ácido fórmico	25	14,3	11,9	16,6
água	47,9	15,5	16	42,4
benzeno	18,6	18,4	0	2
clorofórmio	19	17,8	3,1	5,7
diclorometano	20,3	18,2	6,3	6,1
clorobenzeno	19,6	19	4,3	2
dimetilformamida	24,8	17,4	1307	11,3
etanol	26,6	15,8	8,8	19,4
fenol	24,1	18	5,9	14,9
hexano	14,9	14,9	0	0
metanol	29,7	15,1	12,3	22,3
Metiletilcetona - MEK	19	16	9	5,1
Tetrahidrofurano -THF	19,4	16,8	5,7	8
tolueno	18,2	18	1,4	2
xileno	18	17,8	1	3,1

Polymer Handbook. J. Brandrup, E. H. Immergut, And E. A. Grulke, Eds. John Wiley & Sons, INC, 1999.



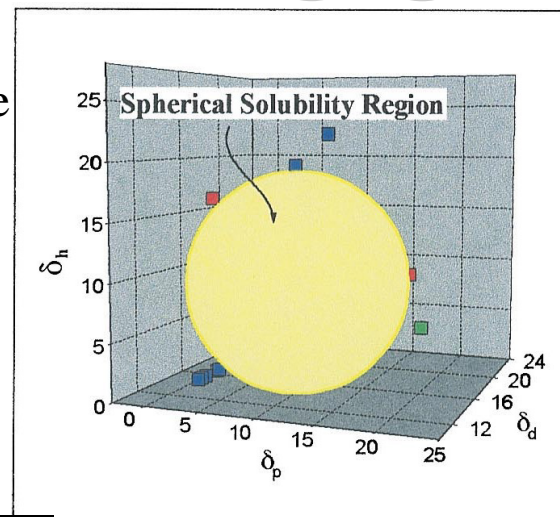


# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

Modelo de Hansen com contribuições de **grupos polares ( $\delta_p$ )** e **pontes de hidrogênio ( $\delta_H$ )**:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

A região de solubilidade é dada por uma esfera, onde o centro representa o parâmetro de solubilidade do polímero de raio  $R_o$ .



Solvente	Parâmetro de solubilidade $\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>	Dispersão $\delta_D$	Dipolo $\delta_P$	Ponte de hidrogênio $\delta_H$
PB	14,65			
PE	15,76-18,4			
PP	17,19-18,8			
PMMA	22,69	18,64	10,52	7,51
PVA	25,66	20,93	11,27	9,66
PVC	21,5	18,7	10-7	3-8
PS	22,47	21,28	5,75	4,3
NY6	21,5			
NY66	23,37	18,62	0-5	12,3-14,12
PET	21,9			

Mikio Terada R.H. Marchessault,  
International Journal of Biological  
Macromolecules 25 (1999) 207–215  
Hansen C., Solubility Parameters, ASTM  
January 2012 -- MNL17-  
2NDMNL12218M

Polymer Handbook. J. Brandrup, E. H.  
Immergut, And E. A. Grulke, Eds. John  
Wiley & Sons, INC, 1999.



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

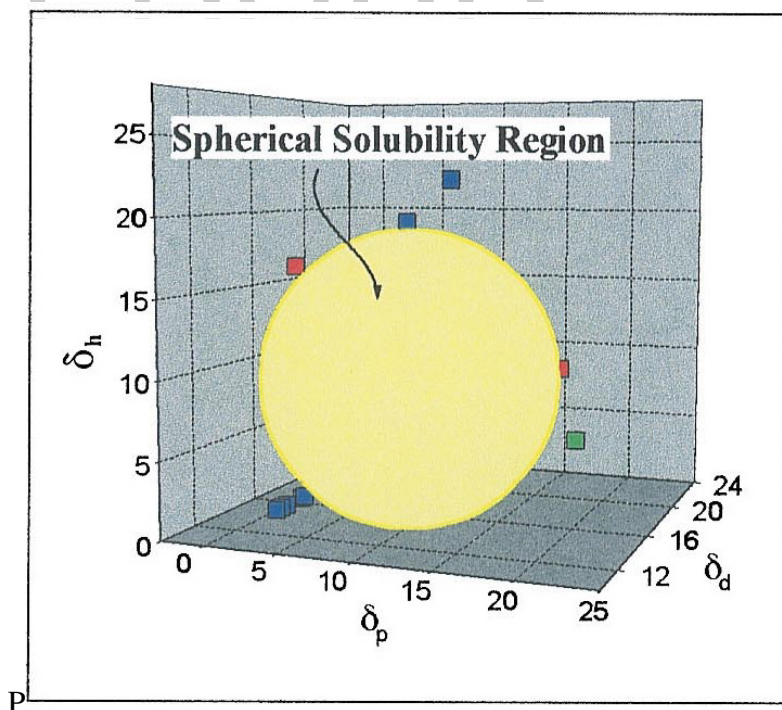
Modelo de Hansen com contribuições de **grupos polares** ( $\delta_p$ ) e **pontes de hidrogênio** ( $\delta_H$ ):

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

E a região de solubilidade do polímero é dada por uma **região esférica**, onde o **centro representa o parâmetro de solubilidade do polímero de raio  $R_0$** .

Para um par solvente-polímero, a solubilidade é determinada pela “distância”  $R$ , dada por:

$$R = [4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2]^{1/2}$$



Para  $R < R_0$ , ocorre a solubilização

Mikio Terada R.H. Marchessault, International Journal of Biological Macromolecules 25 (1999) 207–215  
Hansen C., Solubility Parameters, ASTM January 2012  
-- MNL17-2NDMNL12218M



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

DEPENDÊNCIA DA SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO

Parâmetros de interação Polímero-Solvente Flory-Huggins  $\chi$

Na solução ideal:

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m = -RT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

Onde **R** é a constante dos gases, **N** é o número de moléculas de solvente ou unidades repetitivas do polímero e **x** é a fração volumétrica correspondente a cada espécie.

Não-ideal, quando existe interação específica (variação de entalpia):

$$\Delta G_m = RT \left( \underbrace{N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2}_{\text{Termo combinatorial entrópico}} + \underbrace{N_1 x_2 \chi_1}_{\text{Dissimilaridade de contato entálpico}} \right)$$

Parâmetro de interação Flory-Huggins (adimensional)

$0 \leq \chi_1 \leq 0,5 \rightarrow$  solúvel

$\chi_1 \rightarrow$  valores positivos



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

DEPENDÊNCIA DA SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO

Parâmetros de interação Polímero-Solvente Flory-Huggins  $\chi$

$$\Delta G_m = RT (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 + N_1 x_2 \chi_1)$$

Termo combinatorial  
entrópico

Dissimilaridade de  
contato  
entálpico

Parâmetro de interação  
Flory-Huggins  
(adimensional)

$$\chi_1 = \beta_1 + \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

Onde  $V_1$  é o volume molar do solvente e  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade e  $\beta$  é a constante da rede de origem entrópica (0,35), e os índices **1** e **2** se referem ao **solvente** e ao **polímero**

$$\chi_1 = \chi^0 + \chi^1 x_2 + \chi^2 x_2^2$$

$\chi^0$ ,  $\chi^1$  e  $\chi^2$  são determinados experimentalmente



# Propriedades Coesivas de Polímeros e Solubilidade

## DEPENDÊNCIA DA SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO

### Parâmetros de interação Polímero-Solvente Flory-Huggins $\chi$

$$\Delta G_m = RT (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 + N_1 x_2 \chi_1)$$

Termo combinatorial  
entrópico

Dissimilaridade de  
contato  
entálpico

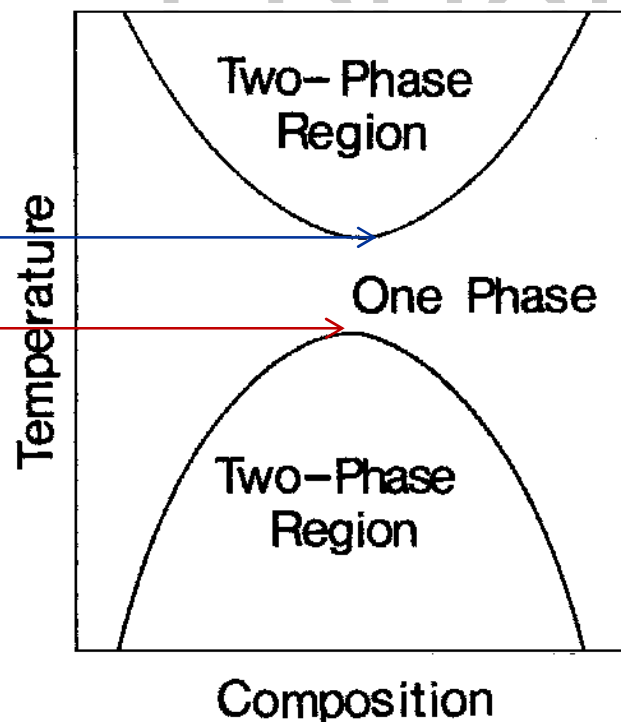
Parâmetro de interação  
Flory-Huggins  
(adimensional)

$$\chi_1 = \beta_1 + \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

LCST –lower critical  
solution temperature

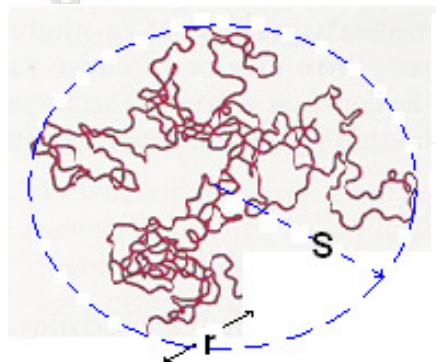
UCST –upper critical  
solution temperature

$$\chi_1 = \chi^0 + \chi^1 x_2 + \chi^2 x_2^2$$





## DIMENSÕES DA CADEIA POLIMÉRICA NOVELO ESTATÍSTICO



Curto alcance: 4-5  
ligações (até 2 meros)  
Longo alcance:  
unidades distantes ao  
longo da cadeia, mas  
próximos em termos  
espaciais

Uma cadeia em solução diluída pode gerar várias conformações e diferentes valores de **S** e **r**. Para **novelo estatístico não-perturbado** (“unperturbed” random-coil) (desconsiderando interações tanto de curto como longo alcance), que obedece a estatística Gaussiana, define-se:

$$\langle r^2 \rangle = b n l^2 \approx n l^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

**b**, **n**, **l** – **fator ângulo**, **número** e **comprimento** de ligações, para C-C  $\rightarrow \theta \sim 110^\circ$   
(portanto:  $\cos \theta = -1/3$  e  $\langle r^2 \rangle = 2nl^2$ )

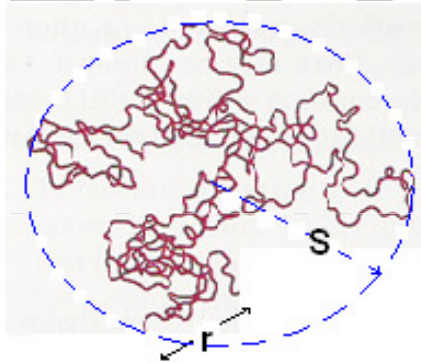
$\langle r^2 \rangle$  - *distância média quadrática entre as extremidades da cadeia*

$\langle S^2 \rangle$  - *raio médio quadrático de giração*



## DIMENSÕES DA CADEIA POLIMÉRICA NOVELO ESTATÍSTICO

Para novelo estatístico *não-perturbado*  
 (“unperturbed” random-coil):



$$R_G \equiv \langle S^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \right)^{1/2}$$

Curto alcance: 4-5  
ligações (até 2 meros)  
Longo alcance:  
unidades distantes ao  
longo da cadeia, mas  
próximos em termos  
espaciais

$R_G$  – raio de giração

$\langle r^2 \rangle$  - distância média quadrática entre as  
extremidades da cadeia

$\langle S^2 \rangle$  - raio médio quadrático de giração



## DIMENSÕES DA CADEIA POLIMÉRICA NOVELO ESTATÍSTICO

Para novelo estatístico *não-perturbado*

(“unperturbed” random-coil):

$$R_G \equiv \langle S^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \right)^{1/2}$$

Curto alcance: 4-5  
ligações (até 2 meros)  
Longo alcance:  
unidades distantes ao  
longo da cadeia, mas  
próximos em termos  
espaciais

O estado não perturbado pode ser alcançado quando um polímero está dissolvido num solvente  $\theta$ . Nesta condição as forças de atração polímero-solvente são canceladas pelas forças de atração polímero-polímero. Então,  $R_G$  é também representado como  $R_{G0}$

$$R_{G0} = \langle S^2 \rangle_0^{1/2} = \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0}{6} \right)^{1/2}$$





## DIMENSÕES DA CADEIA POLIMÉRICA NOVELO ESTATÍSTICO

O estado não perturbado pode ser alcançado quando um polímero está dissolvido num solvente  $\theta$ . Então,  $R_G$  é também representado como  $R_{G0}$

$$R_{G0} = \langle S^2 \rangle_0^{1/2} = \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0}{6} \right)^{1/2}$$

Num sistema real, devido às interações polímero-solvente a distância  $r$  é sempre maior (fator  $\alpha$ ) que o estado não-perturbado:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \alpha b^{1/2} l \left( \frac{M}{M} \right)^{1/2} Z^{1/2} = 2^{1/2} \alpha l \left( \frac{M}{M} \right)^{1/2} Z^{1/2}$$

$\theta=110^\circ$   
 $\langle r^2 \rangle = bnl^2 = 2nl^2$   
 (número de ligações)<sup>1/2</sup>  
 $n^{1/2}$

$\alpha$  é fator de expansão (~1-2);  $M/M$  grau de polimerização;  $Z$  número de carbonos do mero na cadeia principal; e  $l$  comprimento da ligação.

E a aproximação empírica é:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = K_r M^b$$