

FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

O ESTADO AMORFO

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

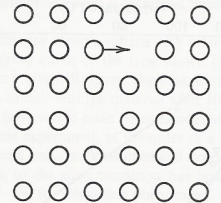
SÓLIDOS CRISTALINO E AMORFO

Quando submetidos a exame por feixes de raios-X, os polímeros **amorfos** produzem halos difusos em chapas fotográficas, devido às variações de distâncias entre as unidades repetitivas, que não são constantes.

REDE QUASE-CRISTALINA APRESENTANDO LACUNAS

A FLECHA INDICA MOVIMENTO MOLECULAR

O estado vítreo está presente em materiais encontrados na natureza e apresentam-se frequentemente em produtos tecnológicos. Este estado é caracterizado pela desordem estrutural, como aquela observada nos líquidos, apresentam, entretanto, no estado sólido comportamento similar a de sólidos cristalinos ou borrachosos.

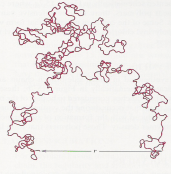


PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

CONFORMAÇÕES DA CADEIA NOS ESTADOS AMORFO

NOVELO ESTATÍSTICO



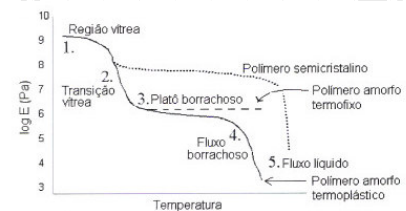
Volume v
Distância entre as terminações r

No estado amorfo, a distribuição das cadeias poliméricas na matriz é completamente estatística, sem imposição de qualquer restrição. Isto permite que exista o movimento molecular em temperaturas inferiores a temperatura de fusão dos cristalitos. Em temperaturas muito baixas, a fase amorfa apresenta-se como vítreo e ao ser aquecida passa por um estado borrachoso e finalmente torna-se fundida. Estas transições levam a mudanças significativas nas propriedades físicas dos polímeros e nas aplicações dos materiais derivados.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

COMPORTAMENTO VARIÁVEL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



Módulo de elasticidade E em função da temperatura. As cinco regiões do comportamento viscoelástico para polímero a semicristalino, amorfo termoplástico e amorfo termofixo.

Observe a grande variação de E, que aparece em escala logarítmica numa faixa de $10^3 - 10^9$ Pa. Usualmente, no estado vítreo E está ao redor de unidades a dezenas de GPa, no estado elastomérico, em unidades a dezenas de MPa e o fluido polimérico abaixo de dezenas de unidades de KPa.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

VOLUME LIVRE

TEORIA DE FOX-FLORY (1950)

Para massas molares infinitas

- Abaixo da T_g o arranjo conformacional dos segmentos poliméricos é independente da massa molar e da temperatura
- A temperatura de transição vítrea é um estado com volume livre constante.

Acima da T_g , o volume livre é expresso:

$$v_f = K + (\alpha_R - \alpha_G)T$$

v_f = volume livre específico

K = volume livre a 0K

α_R e α_G = coeficientes de expansão volumétrica dos estados borrachoso e vítreo, respectivamente

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

VOLUME LIVRE CALCULADO POR SIMHA E BOYER

Segundo Simha e Boyer, portanto o volume livre na $T = T_g$ pode ser definido por:

$$v - (v_{o,R} + \alpha_G T) = v_f$$

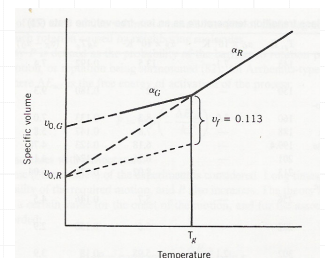
v = volume específico

$v_{o,G}$ e $v_{o,R}$ = volumes extrapolados para 0K, usando α_G e α_R respectivamente

considerando:

$$(\alpha_R - \alpha_G)T_g = K_1 = 0,113$$

O volume livre na T_g estimado por Simha e Boyer é de 11,3%



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

T_g – isoestado do volume livre

Polymer	T _g , K	α _G × 10 ⁴ K ⁻¹	α _R × 10 ⁴ K ⁻¹	α _R T _g	(α _R - α _G)	(α _R - α _G) T _g
Polyethylene	143	7.1	13.5	0.192	7.4	0.105
Poly(dimethyl siloxane)	150	—	12	0.180	9.3	0.140
Polytetrafluoroethylene	160	3.0	8.3	0.133	7.0	0.112
Polybutadiene	188	—	7.8	0.147	5.8	0.109
Polyisobutylene	199.4	—	6.18	0.123	4.70	0.094
Hevea rubber	201	—	6.16	0.124	4.1	0.082
Polyurethane	213	—	8.02	0.171	6.04	0.129
Poly(vinylidene chloride)	256	—	5.7	0.146	4.5	0.115
Poly(methyl acrylate)	282	—	5.6	0.158	2.9	0.082
Poly(vinyl acetate)	302	2.1	5.98	0.18	3.9	0.118
Poly(4-methyl pentene-1)	302	3.4	7.61	0.23	3.78	0.114
Poly(vinyl chloride)	355	2.2	5.2	0.185	3.1	0.110
Polystyrene	373	2.0	5.5	0.205	3.0	0.112
Poly(methyl methacrylate)	378	2.6	5.1	0.182	2.80	0.113

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

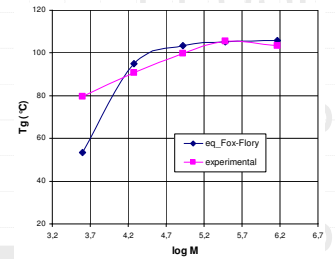
EFEITO DA MASSA MOLAR NA T_g

♦ Pela teoria de Fox-Flory:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{(\alpha_R - \alpha_G)M}$$

♦ Para poliestireno tem-se:

$$T_g = 106 - \frac{2,1 \times 10^5}{M_n}$$



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Fatores que afetam a T_g

Os fatores que afetam a T_g incluem aqueles que afetam o movimento de rotação dos trechos de cadeia. Estes fatores incluem:

- (1) Flexibilidade da cadeia,
- (2) Estrutura molecular (efeito estéreo),
- (3) Massa molar e
- (4) Ramificação e reticulação.
- (5) Forças intermoleculares

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Flexibilidade

É o fator mais importante. Cadeias flexíveis apresentam uma baixa T_g e cadeias rígidas uma T_g elevada.

A flexibilidade é obtida quando as cadeias são compostas de seqüências de ligações que podem girar sobre si mesma em movimento de rotação.

- (-CH₂-) metileno
- (-CH₂-O-CH₂-) oximetileno (oxialquileno)
- (-Si-O-Si-) siloxano



O valor da T_g cresce de forma marcante com a inserção de grupamentos rígidos que impedem a rotação de segmentos das cadeias. O grupo p-fenileno (-(-C₆H₄-) é um exemplo dessa classe de grupamento.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Efeito estéreo

Adicionalmente a introdução de um grupo substituinte nas unidades repetitivas pode causar uma restrição adicional à rotação, como nas unidades repetitivas do tipo -(-CH₂CHX-)-.

Polímeros -(-CH ₂ CHX-)-		
Polímero	T _g (K)	Grupo X
polietileno	188	-H
polipropileno	253	-CH ₃
poliestireno	373	
poli(vinil naftaleno)	408	

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Massa molar

Em altas massa molares, usualmente a T_g torna-se essencialmente constante. Mas valores baixos de massas molares refletem-se no abaixamento da T_g. Este fenômeno está correlacionado a presença de “volumes livres”. Dentro do conceito de “volume livre”, a terminação de cadeia requer um volume maior para movimentação que um segmento no interior da cadeia, assim um aumento no número de terminações corresponde a um aumento do volume livre. Com o aumento da energia térmica (aquecimento), as terminações tendem a movimentar-se e contribuem muito para o aumento do volume livre e o abaixamento da T_g.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Efeito da reticulação

Quando são introduzidas ligações cruzadas num polímero, ocorre o aumento proporcional da densidade.

A medida que a densidade aumenta o movimento molecular torna-se restrito e a T_g sobe.

Com alta densidade de reticulação, a transição torna-se larga e pouco definida, mas em números baixos de ligações cruzadas a T_g cresce linearmente.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Efeito configuracional

O isomerismo cis-trans em polidienos e a variação de tacticidade em polímeros α -metil substituídos altera a flexibilidade da cadeia e afeta a T_g .

O efeito da microestrutura na T_g		
Polímero	estereo-estrutura	T_g (K)
poli(metacrilato de metila)	isotático	318
	atático	378
	sindiotático	388
polibutadieno	cis	165
	trans	255
poliisopreno	cis	200
	trans	220

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

FORÇAS INTERMOLECULARES

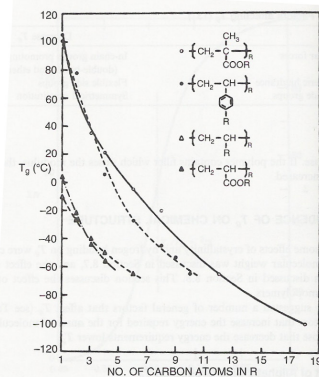
O aumento da intensidade das forças intermoleculares contribui para a coesão das cadeias.

- ◆ As ligações tipo -NH- e -CONH-, por serem relativamente compactos e formar pontes de hidrogênio intra- e intermolecular aumentam a T_g do polímero.
- ◆ Os anéis aromáticos substituídos em posições *para* apresentam interações intra- e intermoleculares por empilhamento na direção perpendicular à cadeia e aumentam a T_g do polímero.

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

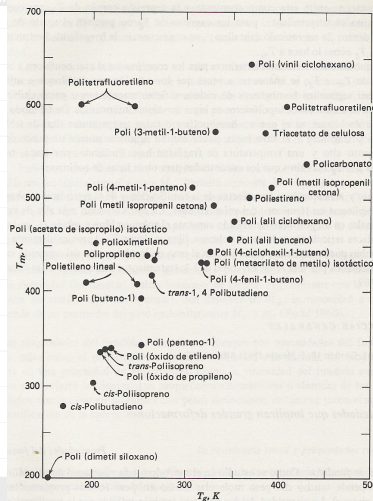
INFLUÊNCIA DO GRUPO LATERAL NA T_g



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

RELAÇÃO ENTRE T_g E T_m



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

EFEITO DA COPOLIMERIZAÇÃO

- ◆ Copolímero estatístico - distribuição ao acaso das unidades repetitivas

$$a_1 c_1 (T_g - T_{g1}) + a_2 c_2 (T_g - T_{g2}) = 0$$

T_{g1} e T_{g2} - referem-se às T_g s dos homopolímeros (1) e (2)

c_1 e c_2 - fração de peso dos monômeros (1) e (2)

a_1 e a_2 - constantes dos monômeros (1) e (2)

Equação de Fox-Flory

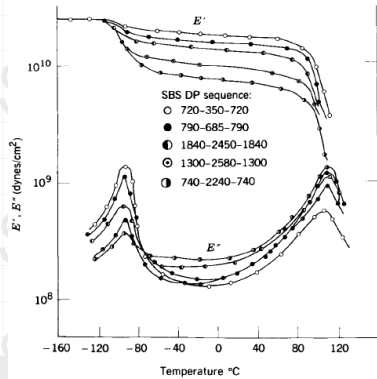
$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}}$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

Copolímeros segmentados

Poli(estireno-bloco-butadieno-bloco-estireno)



PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

O ESTADO ELASTOMÉRICO

A maior parte dos materiais quando tensionada exibe uma região de elasticidade limitada, onde é possível retornar às dimensões originais quando a tensão é retirada.

Como a deformação resultante está relacionada com a extensão do movimento dos átomos do sua posição de equilíbrio, substâncias como metais e vidro tem o limite de elasticidade que raramente excede de 1 %, porque os átomos ocupam posições bastante localizadas.

Para cadeias poliméricas de grandes dimensões, sob determinadas condições, as ligações covalentes que formam a cadeia permitem uma deformação considerável, o que é acompanhado por rearranjos cooperativos de longo e curto alcances, decorrentes da rotação das ligações.

PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

ELASTÔMEROS

- ◆ A borracha natural originária da *Hevea brasiliensis*, cuja estrutura química corresponde ao cis-poliisopreno é o primeiro exemplo.
- ◆ Atualmente existe um grande número de polímeros sintéticos que exibem características de elastômero a temperatura ambiente. Os elastômeros possuem diversas características significativas:
 - (1) Os materiais estão acima da sua temperatura de transição vítrea,
 - (2) Possuem a habilidade para se estirar e retrair rapidamente,
 - (3) Possuem alto módulo e alta resistência quando estirados
 - (4) Os polímeros possuem baixo conteúdo ou nenhum conteúdo cristalino
 - (5) A massa molar é grande o suficiente para ocorrer a formação de cruzamento (físico) ou então precisam ser reticulados.

PMT 5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui