

# Capítulo 01

Introdução

**SMM5773 - Estrutura e propriedades dos  
materiais poliméricos**

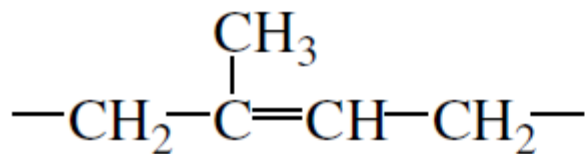
Horário das aulas: as quintas-feiras das  
10h00 a 14h00 e segundo dia a definir—  
Googel Meet

Antonio J. F. de Carvalho

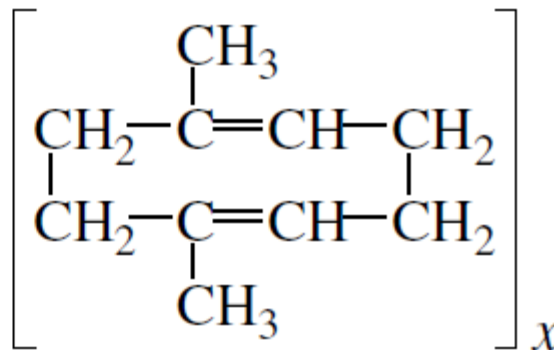
SMM/EESC

toni@sc.usp.br

Possibilidades para a borracha natural: I polímero formado por ligações covalentes das unidades monoméricas e II. Agregados de uma substância com estrutura cíclica (abordagem física e não química para a estrutura da borracha natural).



I

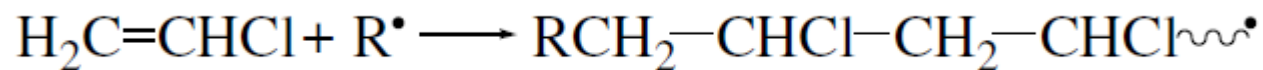
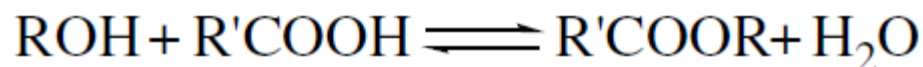
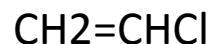
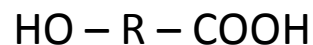


II

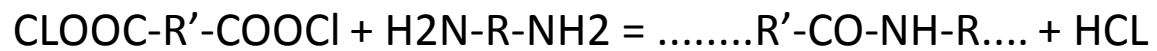
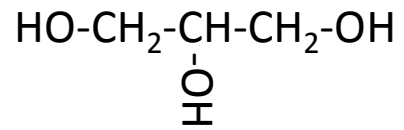
Havia evidências de que existiam de fato moléculas grandes também no caso da celulose, do amido e das proteínas, mas a ideia da existência de moléculas “gigantes” era inaceitável e prevaleceu por um bom tempo a ideia de agregados físicos no lugar de moléculas macromoléculas.

**Funcionalidade:** Moléculas capazes de reagir e formar cadeias lineares apresentam funcionalidade 2.

Moléculas bifuncionais:



Se o monômero apresentar funcionalidade superior a 2 macromoléculas ramificadas poderão ser formadas. P. ex. Glicerol.



**Homopolímeros e Copolímeros:** Quando uma única espécie de monômero está presente é formado um homopolímero. Se mais de um tipo de monômero estiver presente será formado um copolímero.

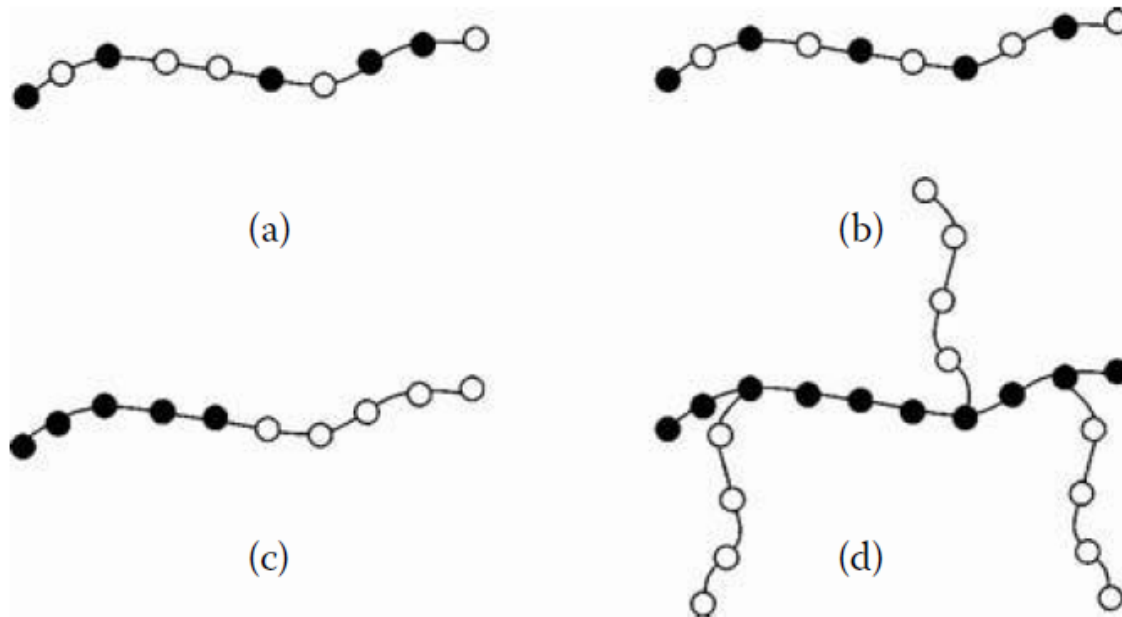
Os copolímeros por sua vez podem formar quatro tipos distintos:

**Estatístico** ABBABABABBAABABABAA

**Alternado** ABABABABABABABABAB

**Bloco** AAAAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBB

**Graftzado (Enxertado)** -AAA-  
BBBBBBBBBBBBB-  
BBBBBBBBBBBBB-  
BBBBBBBBBBBBB-  
BBBBBBBBBBBBB-



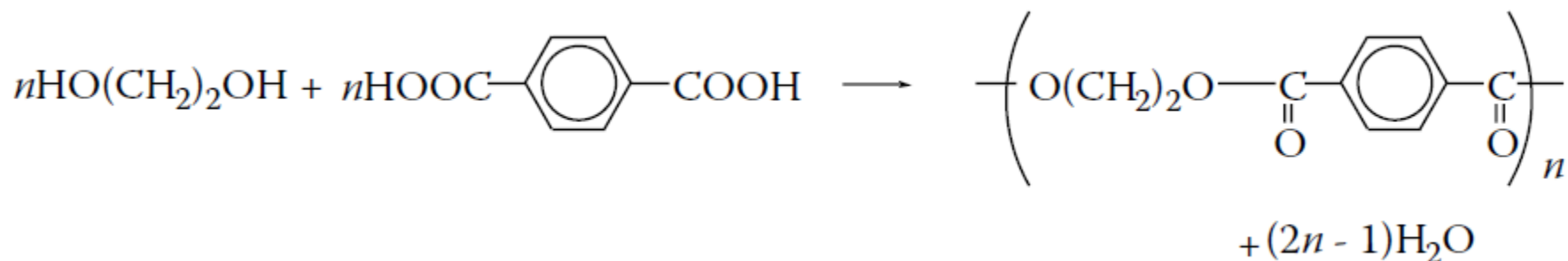
**FIGURE 1.1** Schematic diagram of (a) statistical, (b) alternating, (c) block, and (d) graft copolymers.

## A SÍNTESE DOS POLÍMEROS

O processo pelo qual os monômeros são convertidos em polímero é denominado polimerização.

Os dois principais são a *polimerização em etapas* e a *polimerização por adição* (ou em cadeia)

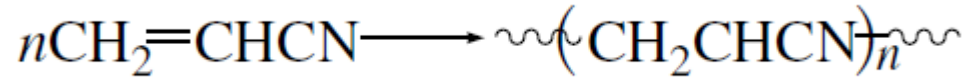
Na polimerização em etapas em geral ocorre a eliminação de pequenas moléculas e ela é denominada comumente de policondensação. Os monômeros em geral contém grupos como  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOCl$ , etc.



Note que o produto final tem uma composição química ligeiramente diferente dos monômeros.



Na polimerização por adição a reação é iniciada pela quebra de uma dupla-ligação e ocorre em cadeia.




Note que o produto final tem composição idêntica à dos monômeros

## Nomenclatura:

Regra geral: poli(nome da unidade repetitiva)

---

**TABLE 1.1**  
**Nomenclature of Some Common Polymers**

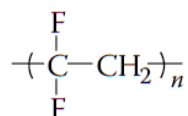
Name	Structure	Trivial Name
Poly(methylene)	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyethylene
Poly(propylene)	$\text{-(}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polypropylene
Poly(1,1-dimethylethylene)	$\text{-(}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyisobutylene
Poly(1-methyl-1-butenylene)	$\text{-(}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{=CHCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyisoprene
Poly(1-butenylene)	$\text{-(CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polybutadiene
Poly(1-phenylethylene)	$\text{-(}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 	Polystyrene
Poly(1-cyanoethylene)	$\text{-(}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyacrylonitrile
Poly(1-hydroxyethylene)	$\text{-(}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Poly(vinylalcohol)
Poly(1-chloroethylene)	$\text{-(}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Poly(vinylchloride)

Poly(1-acetoxyethylene)



Poly(vinylacetate)

Poly(1,1-difluoroethylene)



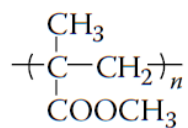
Poly(vinylidene fluoride)

Poly(1-(methoxycarbonyl) ethylene)



Poly(methylacrylate)

Poly(1-(methoxycarbonyl)-1-methyl-ethylene)



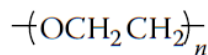
Poly(methylmethacrylate)

Poly(oxymethylene)



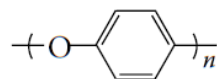
Polyformaldehyde

Poly(oxyethylene)



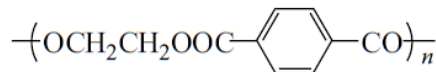
Poly(ethylene oxide) (sometimes called polyethylene glycol)

Poly(oxyphenylene)



Poly(phenyleneoxide)

Poly(oxyethylene-oxyterephthaloyl)



Poly(ethylene terephthalate)

Poly(iminohexamethyl-enciminoadipoyl)



Poly(hexamethylene adipamide)

Poly(difluoromethylene)



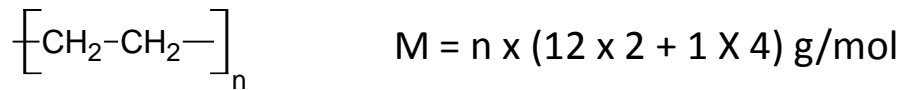
Poly(tetrafluoroethylene)

---

# Massa Molar

# Massa Molar e Grau de Polimerização

Qual a massa molar do polietileno?



Grau de Polimerização =  $Mn/M = GP$  – para uma única molécula =  $n$

$M$  = massa molar da unidade repetitiva

Para uma amostra de polietileno com  $n = 1500$  teremos:

Grau de Polimerização,  $GP = 1.500$

Massa Molar =  $1500 (12 \times 2 + 1 \times 4) = 42.000 \text{ g/mol}$

Obs. Massa molecular em uma =  $u$ .

Massa molecular da água =  $18,015 \text{ u}$ ;

Massa molar da água =  $18,015 \text{ g/mol}$ ;

Massa de uma molécula de água =  $2,99 \times 10^{-23} \text{ g}$ ;

# Massa Molar Média

A massa molar é dada pela média da massa molar de uma dada amostra

$$\bar{M} = \frac{\text{Massa}}{N}$$

De um modo geral os polímeros são caracterizados por apresentar uma distribuição de massa molar e não por uma massa molar discreta. A Massa molar média pode ser expressas por diversos tipos de média.

## Massa molar média numérica, $M_n$

Considera o número de moléculas de cada tamanho  $M_i$ . É definido como a massa da amostra dividido pelo número total de moléculas presentes:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{m}{\sum n_i}$$

Onde  $n_i$  é o número de moléculas da espécie  $i$  de massa molar  $M_i$ . E  $m_i$  a massa de cada molécula do polímero.

A massa do  $i$ -ésimo componente é dada por  $m_i = n_i M_i$

# Massa Molar Média

## Massa molar média ponderal, $M_w$

Considera a massa  $m_i$  de cada grupo de moléculas de massa  $M_i$ .

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i M_i}{m}$$

## Massa molar média, $M_z$

Considera em especial as moléculas de massa muito elevada.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

Unidades de massa molar:  $\text{g mol}^{-1}$

A massa do  $i$ -ésimo componente é dada por  $m_i = n_i M_i$

## Determinar $M_n$ , $M_w$ e $M_z$ para uma amostra de polímero dada:

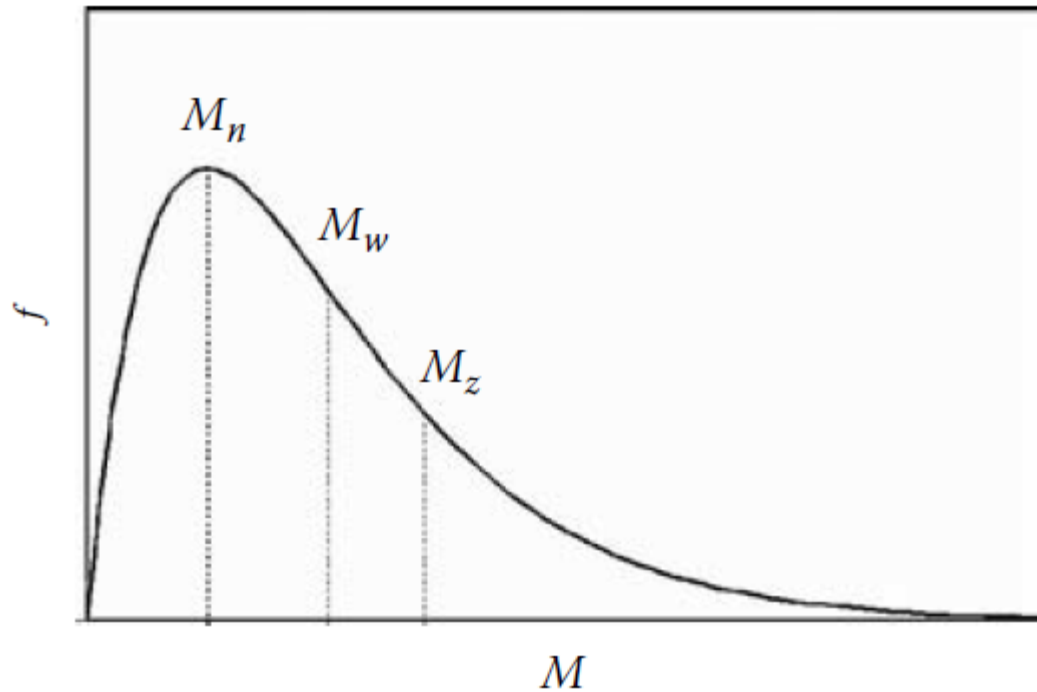
Considere uma amostra de um polímero composto pelas seguintes moléculas: 100.000, 200.000, 500.000 e 1.000.000 g mol<sup>-1</sup> na proporção 1:5:3:1.

$$M_n = \frac{(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)}{1 + 5 + 3 + 1} = 3,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

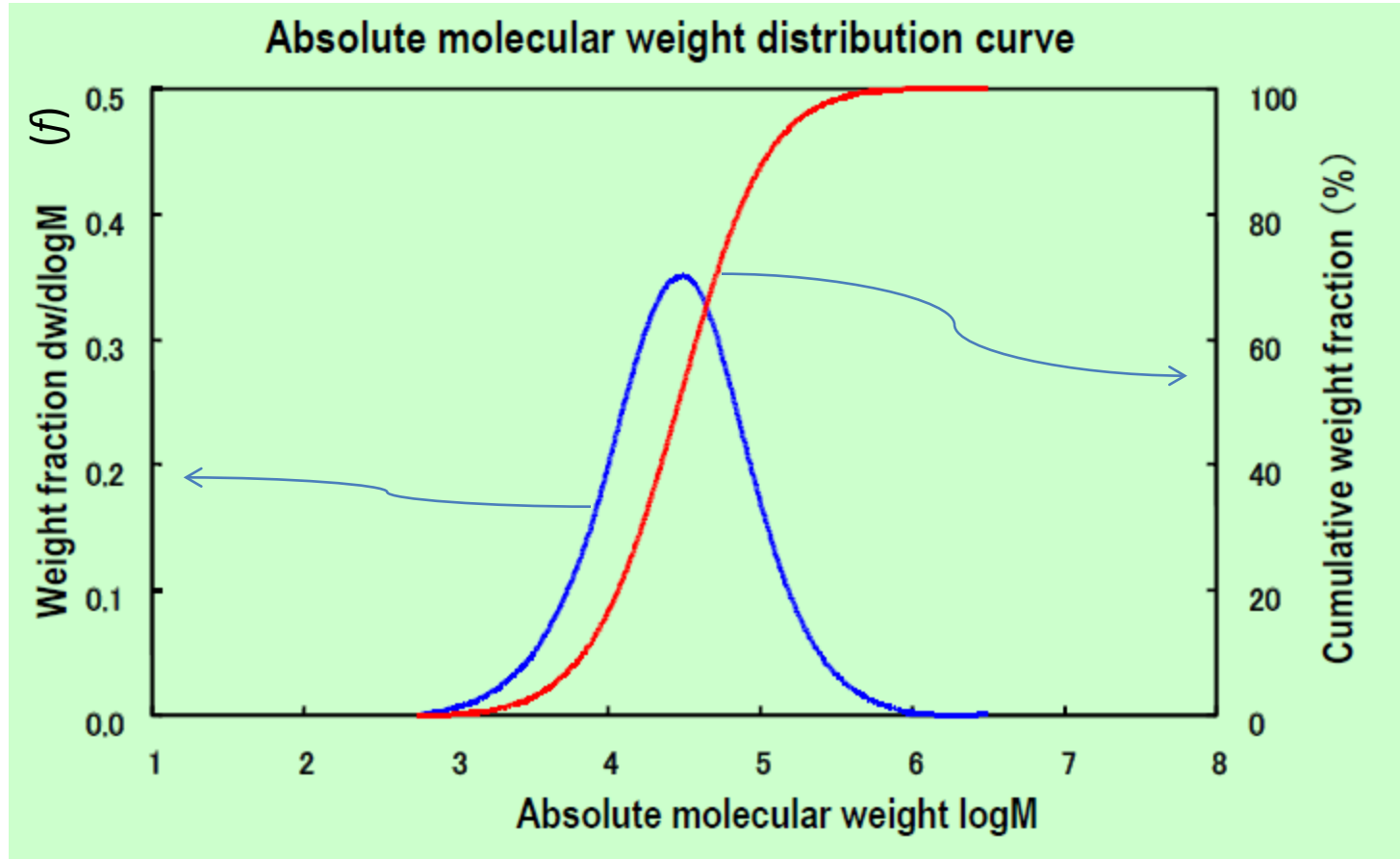
$$M_w = \frac{[(1 \times (10^5)^2)] + [(5 \times (2 \times 10^5)^2)] + [(3 \times (5 \times 10^5)^2)] + [(1 \times (10^6)^2)]}{(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)} = 5,45 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$



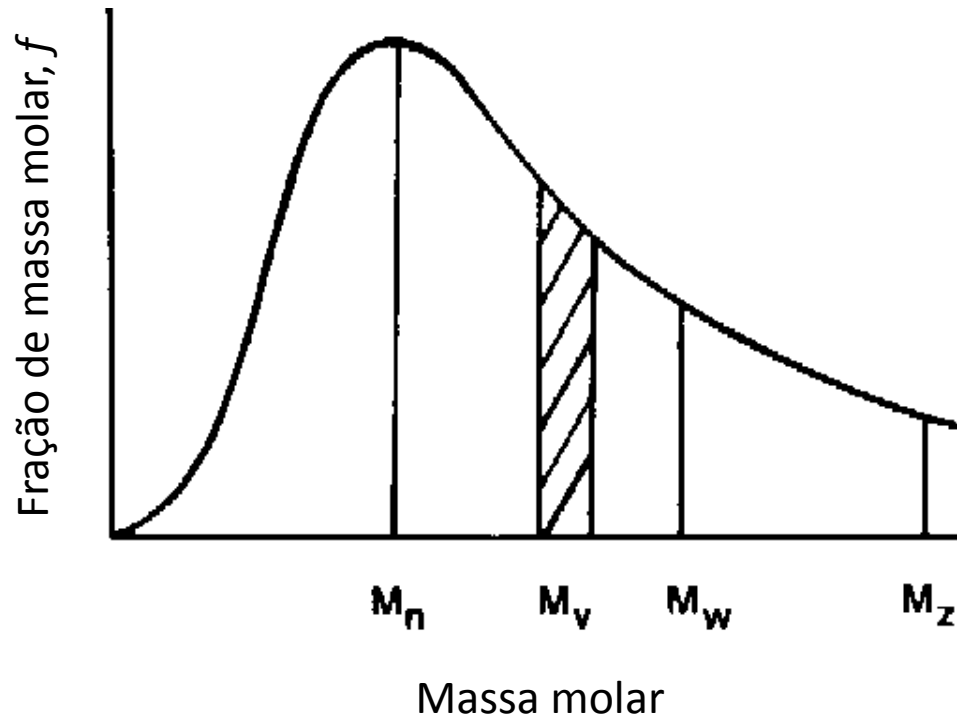
Distribuição típica da massa molar de polímeros sintéticos. Onde  $f$  é a fração de polímero para cada intervalo de  $M$  considerado.



Dados de distribuição acumulativos de massa molar

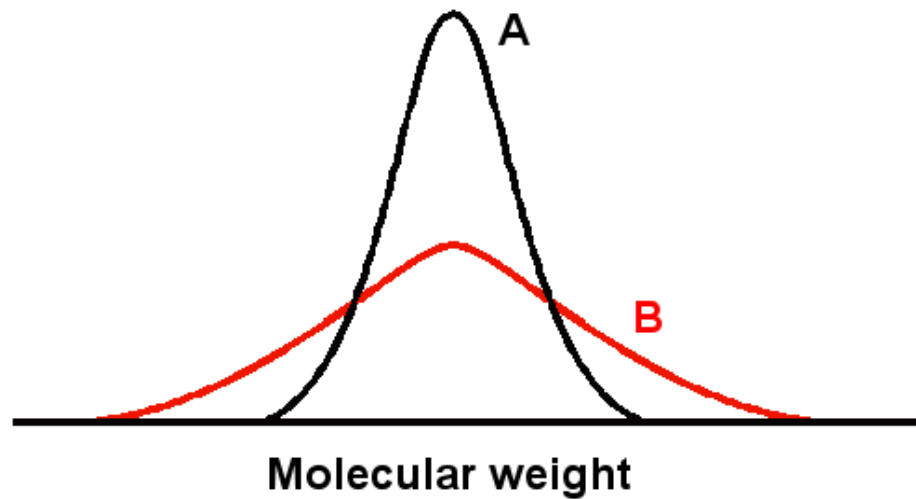


# Posição relativa das diferentes médias de massa molar



# Índice de polidispersão ou polidispersividade

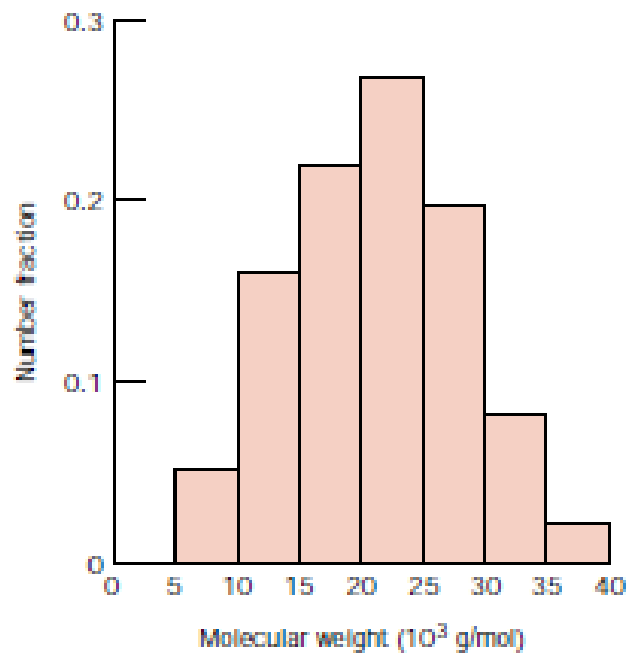
$$PD = M_w/M_n$$



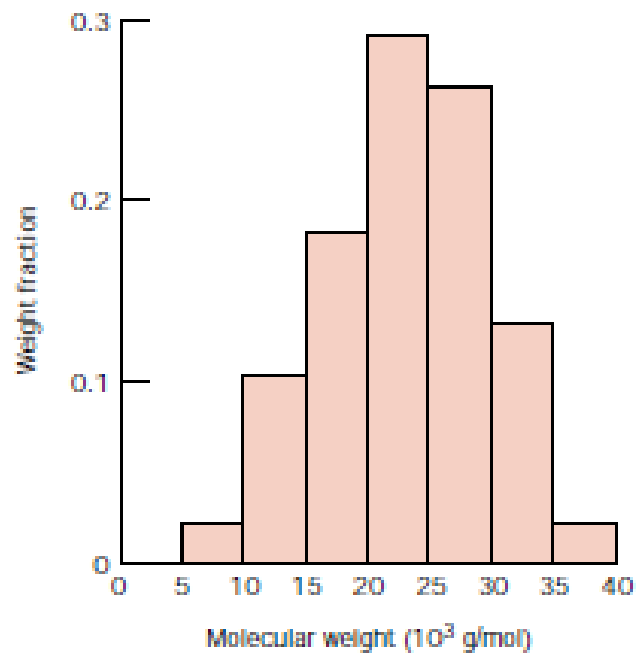
## Massa molar a partir das frações em número e em massa.

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$
$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

Onde,  $M_i$  é a massa molar média da faixa de tamanhos  $i$ , e  $x_i$  é a fração do número total de cadeias com esse tamanho e  $w_i$  é fração em peso das moléculas nesse intervalo de tamanho.

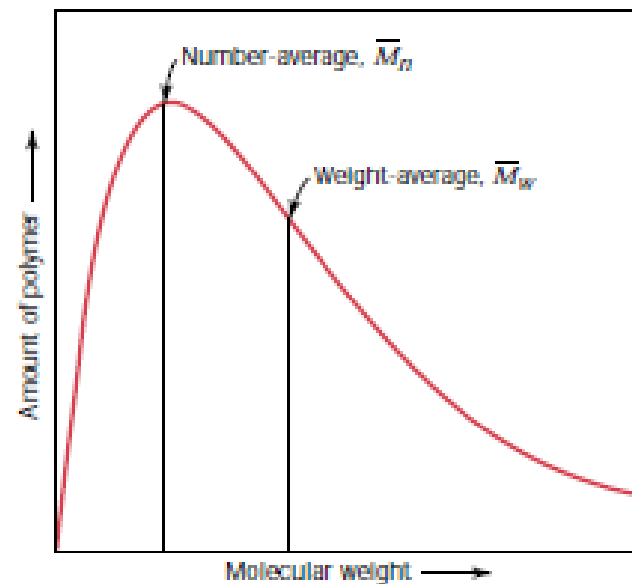


(a)



(b)

**FIGURE 4.3** Hypothetical polymer molecule size distributions on the basis of (a) number and (b) weight fractions of molecules.



$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

**Table 4.4a** Data Used for Number-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean <math>M_i</math> (g/mol)</i>	$x_i$	$x_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.05	375
10,000–15,000	12,500	0.16	2000
15,000–20,000	17,500	0.22	3850
20,000–25,000	22,500	0.27	6075
25,000–30,000	27,500	0.20	5500
30,000–35,000	32,500	0.08	2600
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\bar{M}_n = 21,150$

**Table 4.4b** Data Used for Weight-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean <math>M_i</math> (g/mol)</i>	$w_i$	$w_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.02	150
10,000–15,000	12,500	0.10	1250
15,000–20,000	17,500	0.18	3150
20,000–25,000	22,500	0.29	6525
25,000–30,000	27,500	0.26	7150
30,000–35,000	32,500	0.13	4225
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\bar{M}_w = 23,200$

# Métodos para a determinação da massa molar:

- **Massa molar média numérica,  $M_n$ ,**  
Análise de grupos terminais, propriedades coligativas.
- **Massa molar média ponderal,  $M_w$ ,**  
Espalhamento de luz
- **Massa molar média viscosimétrica,**  
Viscosimetria capilar
- **Distribuição de massa molar e polidispersividade**  
Cromatografia líquida de alta eficiência, GPC, HPSEC.

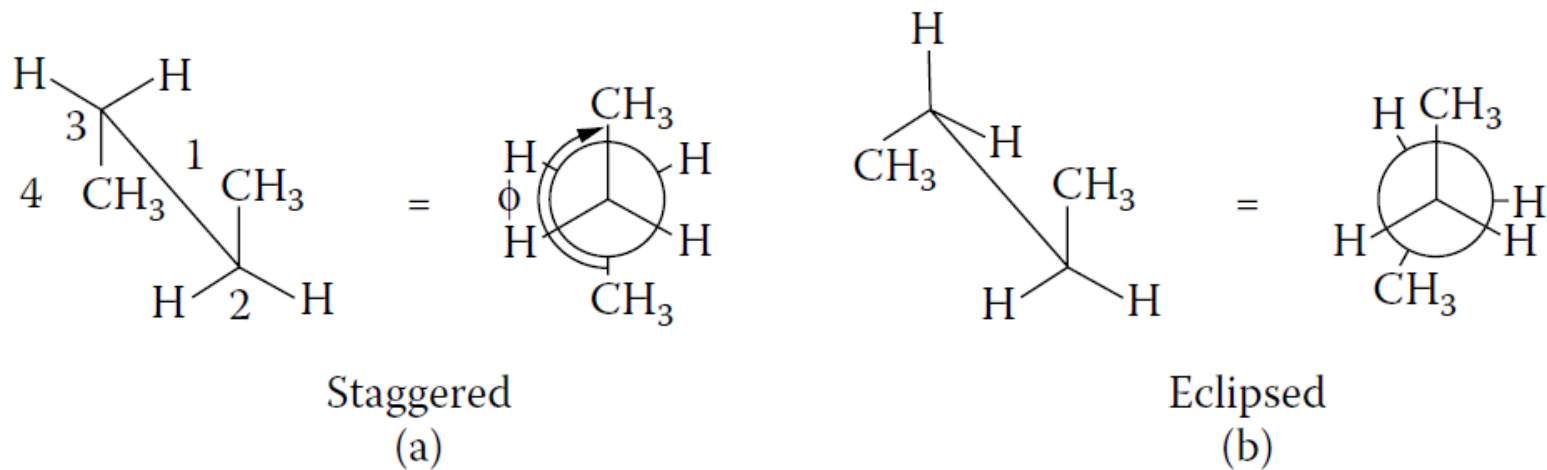


# Tamanho e Forma

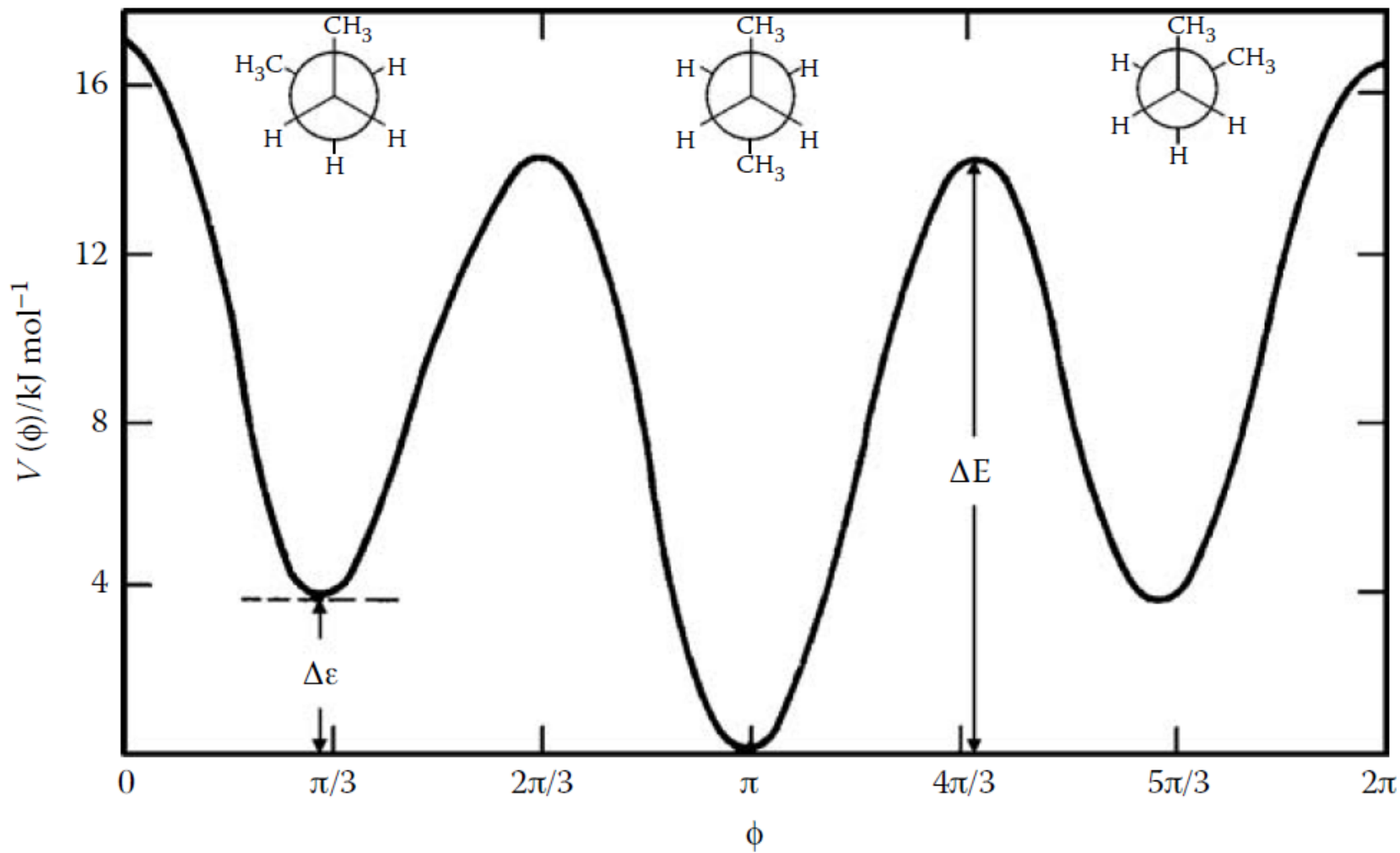
# Conformação e Configuração das Moléculas de um Polímero

A **conformação** está relacionada com a distribuição espacial preferencial dos átomos de uma molécula, sendo descrita pela flexibilidade e regularidade da macromolécula. Portanto a conformação está relacionada com o giro em torno das ligações química.

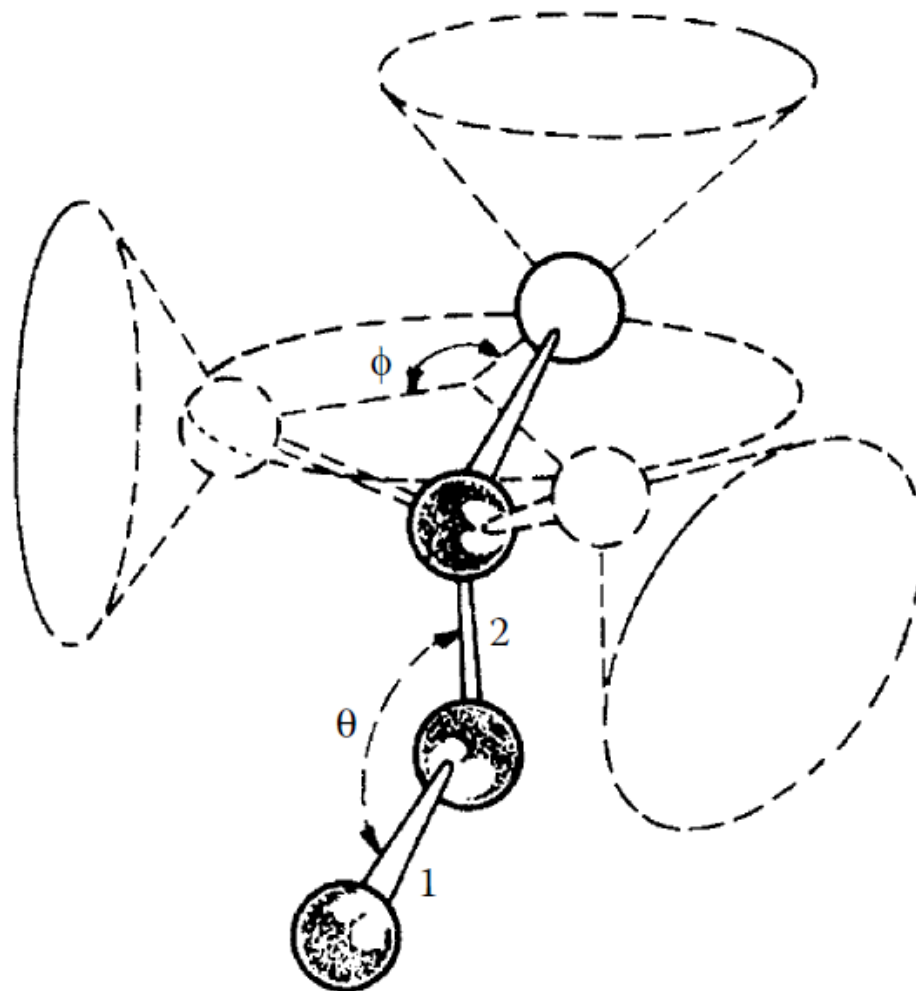
A **configuração** está relacionada com a distribuição espacial os átomos na molécula e está relacionada com a posição relativa dos grupos químicos. É controlada durante a polimerização. Está relacionada com o conceito de taticidade que será visto mais a frente. A configuração está relacionada com a forma como as ligações químicas foram estabelecidas durante a polimerização.



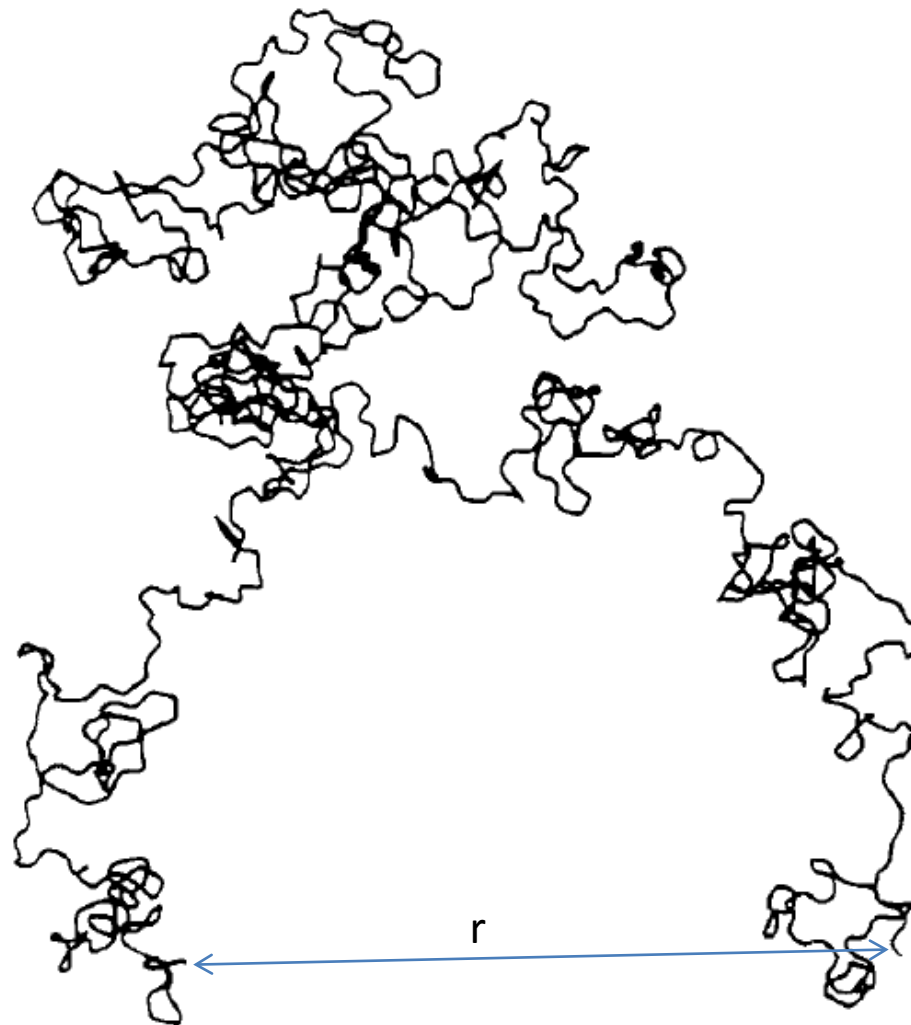
**FIGURE 1.3** Newman and “saw horse” projection for *n*-butane, (a) a staggered state with  $\phi = \pi$  and (b) an eclipsed position.



**FIGURE 1.4** Potential energy  $V(\phi)$  as a function of the dihedral angle  $\phi$  for *n*-butane.



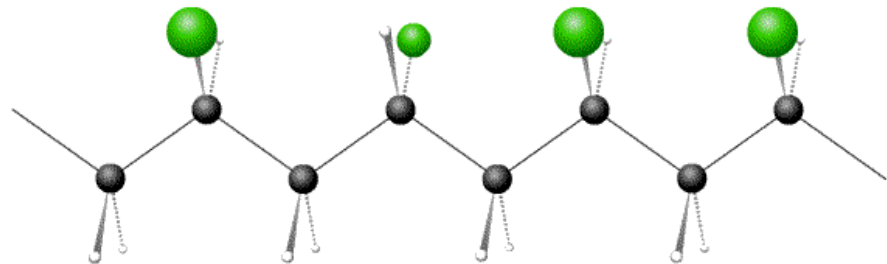
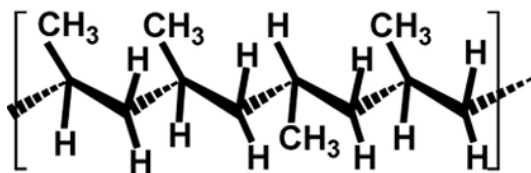
**FIGURE 1.5** Diagrammatic representation of the cones or revolution available to the third and fourth bonds of a simple carbon chain with a fixed bond angle  $\theta$ .



**FIGURE 1.6** Random arrangement of a polyethylene chain containing 1000 freely rotating C-C bonds, in which each successive bond has been given a random choice of six equally spaced angular positions. (From Treloar, L.R.G., *Introduction to Polymer Science*, Wykeham Publications, 1970. With permission.)

# Taticidade de Polímeros

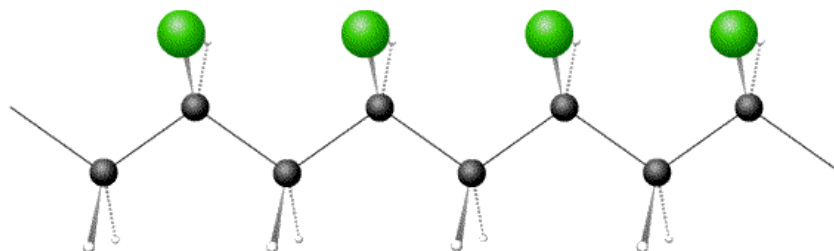
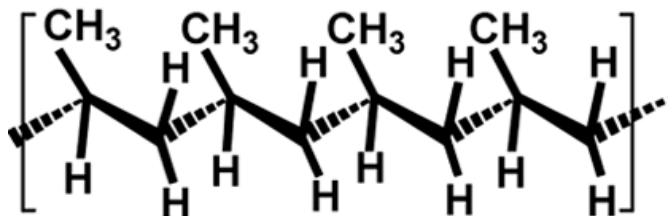
Cada carbono em uma cadeia vinílica é um centro de assimetria e existem duas possibilidades de posicionar os substituintes com respeito a cadeia. Na maioria das polimerizações não há controle estérico e a cadeia é dita **atática**. Nesse caso, a orientação do grupo lateral (-CH<sub>3</sub>) é randômica ao longo da cadeia.



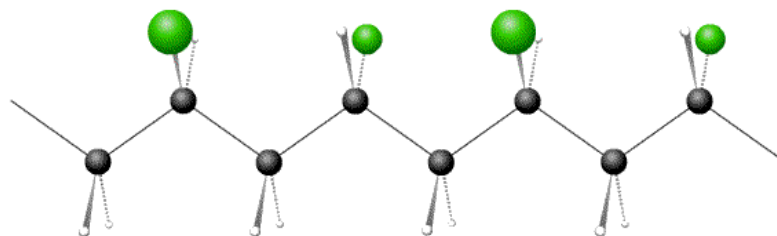
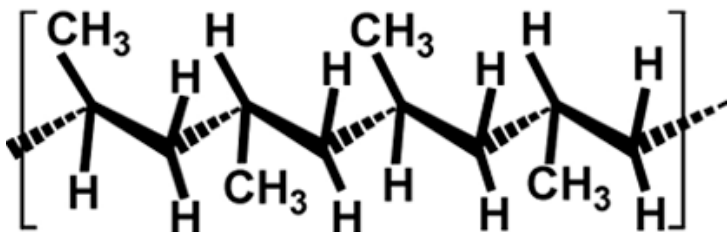
A polimerização é chamada de ***estereoespecífica*** quando se tem o controle da forma como a dupla ligação do monômero de entrada se abre e os polímeros resultantes são chamados de ***estereoespecíficos***.



Se todos os carbonos assimétricos ao longo da cadeia tem a mesma estrutura estérica, o polímero é chamado **isotático**. Nesse caso os grupos laterais tem a mesma orientação



Se existe uma alternância regular em cada segundo carbono, o polímero é chamado **sindiotático**. Nesse caso o grupo lateral tem orientação alternada ao longo da cadeia.



# Temperatura de Transição Vítre

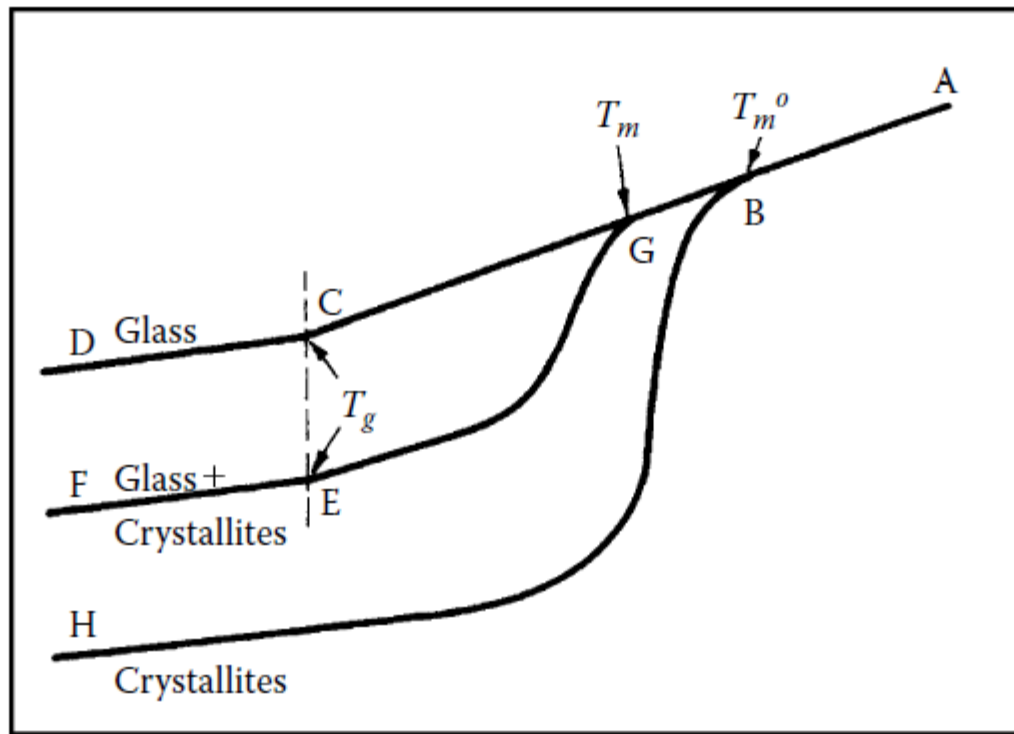


FIGURE 1.9 Schematic representation of the change of specific volume  $v$  of a polymer with temperature  $T$  for (i) a completely amorphous sample (A–C–D), (ii) a semicrystalline sample (A–G–F), and (iii) a perfectly crystalline material (A–B–H).

# Classificação dos Polímeros

## Fibras, elastômeros e plásticos

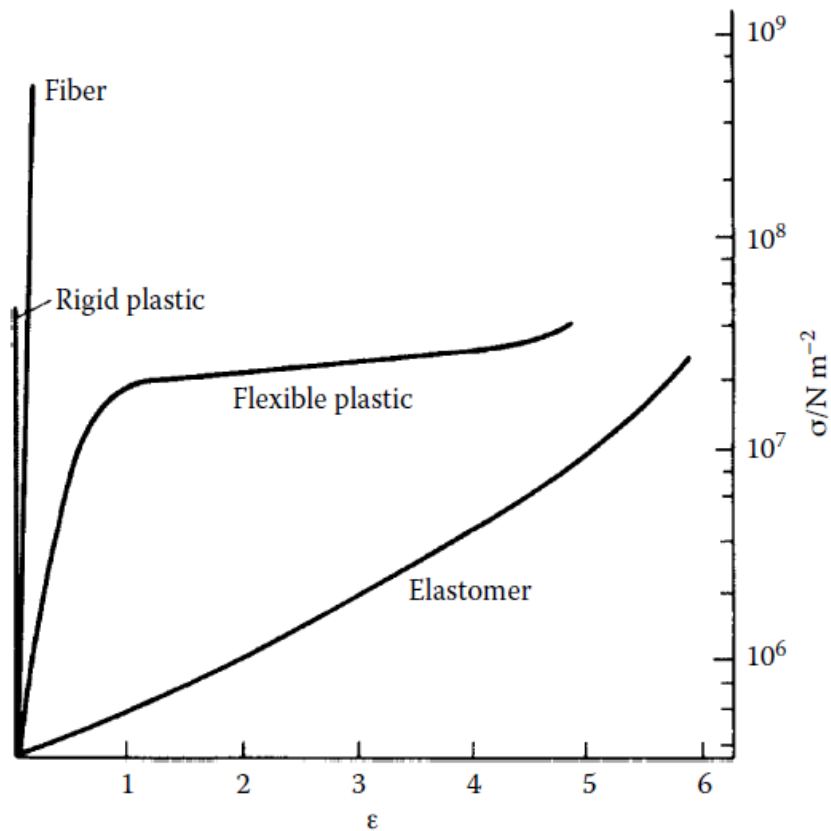


FIGURE 1.10 Typical stress–strain ( $\sigma - \epsilon$ ) plots for a rigid plastic, a fiber, a flexible plastic, and an elastomer.

**TABLE 1.3**  
**Chemical Structure of Synthetic Fibers**

Polymer	Repeat Unit	Trade Names
<b>Polyamides (nylons) (Uses: drip-dry fabrics, cordage, braiding, bristles, and surgical sutures)</b>		
Polycaprolactam	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right]_n$	Nylon-6, Perlon
Poly(decamethylene carboxamide)	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO} \right]_n$	Nylon-11, Rilsan
Poly(hexamethylene adipamide)	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$	Nylon-6,6, Bri-nylon
Poly( <i>m</i> -phenylene isophthalamide)	$\left[ \text{NH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{NHCO} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \end{array} \text{CO} \right]_n$	Nomex
<b>Polyesters (Uses: fabrics, tire-cord yarns, and yacht sails)</b>		
Poly(ethylene terephthalate)	$\left[ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O} \right]_n$	Terylene, Dacron
<b>Polyureas</b>		
Poly(nonamethylene urea)	$\left[ \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_9 \right]_n$	Urylon
<b>Acrylics (Uses: fabrics and carpeting)</b>		
Polyacrylonitrile	$\left( \text{CH}_2 \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$ (often as copolymer with >85% acrylonitrile)	Orlon, Courtelle, Acrilan, Creslan
Acrylonitrile copolymers	35% < acrylonitrile < 85% + vinyl chloride + vinylidene chloride	Dynel Verel
<b>Hydrocarbons (Uses: carpets and upholstery)</b>		
Polyethylene	$\left( \text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$	Courlene, Vestolen
Polypropylene (isotactic)	$\left( \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Ulstron, Herculon, Meraklon
<b>Halogen-Substituted Olefins (Uses: knitwear and protective clothing)</b>		
Poly(vinyl chloride)	$\left( \text{CH}_2\text{CHCl} \right)_n$	Rhovyl, Valren
Poly(vinylidene chloride)	$\left( \text{CH}_2 \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right)_n$	Saran, Tygan
Poly(tetrafluoroethylene)	$\left( \text{CF}_2\text{CF}_2 \right)_n$	Teflon, Polifen
<b>Vinyl (Uses: fibers, adhesives, paint, sponges, films, and plasma extender)</b>		
Poly(vinyl alcohol)	$\left( \text{CH}_2\text{CH} \underset{\text{OH}}{\text{O}} \right)_n$ (normally cross-linked)	Vinyon, Kuralon, Mewlon

**TABLE 1.4**  
**Thermoplastics**

Polymer	Repeat Unit	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Uses
Polyethylene High density Low density	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	0.94–0.96 0.92	Household products, insulators, pipes, toys, bottles
Polypropylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	0.90	Water pipes, integral hinges, sterilizable hospital equipment
Poly(4-methylpentene-1) (TPX)	$\text{-(CH}_2\text{CH(CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{))}_n\text{-}$	0.83	Hospital and laboratory ware
Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)	$\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_n\text{-}$	2.20	Nonstick surfaces, insulation, gaskets
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\text{-(CH}_2\text{CHCl)}_n\text{-}$	1.35–1.45	Records, bottles, house siding, and eaves
Polystyrene	$\text{-(CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$	1.04–1.06	Lighting panels, lenses, wall tiles, flower pots
Poly(methylmethacrylate) (PMMA)	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{))}_n\text{-}$	1.17–1.20	Bathroom fixtures, knobs, combs, illuminated signs
Polycarbonates	$\text{-(R.O.CO.O)}_n\text{-}$	1.20	Cooling fans, marine propellers, safety helmets
Poly(2,6-dimethylphenylene oxide)	$\text{-(C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3\text{)}_2\text{O)}_n\text{-}$	1.06	Hot water fittings, sterilizable, medical, and surgical equipment

**TABLE 1.5**  
**Some Common Elastomers and Their Uses**

Polymer	Formula	Uses
Natural rubber (polyisoprene- <i>cis</i> )	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	General purposes
Polybutadiene	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	Tire treads
Butyl	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	Inner tubes, cable sheathing, roofing, tank liners
SBR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	Tires, general purposes
ABS	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{C}_6\text{H}_5 \right)_n$ $\left( \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$	Oil hoses, gaskets, flexible fuel tanks
Polychloroprene	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	Used when oil resistance, good weathering, and inflammability characteristics are needed
Silicones	$\left( \text{O} - \underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{Si}}} \right)_n$	Gaskets, door seals, medical application flexible molds
Polyurethanes	$\left( \text{R}_1 - \text{NHCOOR}_2 \text{OOCNH} \right)_n$	Printing rollers, sealing and jointing
EPR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_m - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Window strips and channeling

**TABLE 1.6**  
**Room Temperature Curing Adhesives and Sealants**

Type	General Description	Particular Advantages	Limitations (General Operating Temperature Range)
Moisture curing polyurethanes (PUs)	Sealants (rather than adhesives), which cure by an isocyanate reaction to atmospheric H <sub>2</sub> O	Adhesive/sealing effect to a wide range of substrates	Slow curing; usually low modulus (−80°C to +120°C)
RTV (room temperature vulcanizing) silicones	Sealants (rather than adhesives), which cure on exposure to atmospheric moisture by a condensation mechanism that results in release of side products such as acetic acid, alcohols, or amines	Excellent thermal, oxidative, and hydrolytic stability	Unpleasant side products; limited adhesion (−80°C to +200°C)
Anaerobic adhesives and sealants	Fluids, which cure in the absence of air and the presence of metals, heat of UV light by the free-radical mechanism	Very good adhesion to metals and ceramics; resistant to organic solvents	Relatively brittle when cured; curing is sensitive to substrate and to joint geometry (−50°C to +150°C)
Cyanoacrylate adhesives	Relatively low viscosity, which cure anionically in response to substrate-borne atmospheric moisture	Excellent adhesion to a wide range of substrates; very effective on rubber and on most plastics	Brittle when cured; limited thermal and hydrolytic stability (−50°C to +80°C)
Acrylics	Methacrylic adhesives, which cure free radically in response to substrates treated with a primer/hardener; the adhesives usually contain rubber toughener	Forms durable adhesive joints to metallic substrates; high peel strength	Inhibited by atmospheric oxygen; limit cure-through-gap (−50°C to +100°C)