

MPT6003 – Macromoléculas

Profs. Denise Petri, Henning Ulrich & Paulo Moreno

dfsp@iq.usp.br

henning@iq.usp.br

prmoreno@iq.usp.br



Cronograma

Data	Atividade
19/10 - DP	Apresentação do curso. Introdução à ciência dos polímeros: Conceitos fundamentais Lista 1 – Tarefa extra
26/10 - DP	Caracterização de polímeros em solução Aula no laboratório “seco” Lista 2 - Tarefa extra
02/11	Feriado - Finados
09/11 - DP	Caracterização de polímeros no estado sólido/fundido Propriedades X estrutura Lista 3 - Tarefa extra
16/11 - PM	Rotas de polimerização – Lista 4 - Tarefa extra
23/11 - HU	Aminoácidos, peptídeos e proteínas Lista 5 - Tarefa extra
30/11 - HU	Estrutura de DNA e RNA Lista 6- Tarefa extra
07/12 -	Workshop do Mestrado Profissional

Qualquer polímero = Macromolécula ? Sim

*DNA (4 nucleotídeos complementares)

Qualquer macromolécula = Polímero? Não

*Proteínas (20 AA)

- Polímero (Berzelius, 1833), de origem Grega, “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)

IUPAC = União Internacional de Química Pura e Aplicada

Marcos históricos

<https://www.youtube.com/watch?v=jrhX69jDdfk>

ou

<https://www.facebook.com/iq.usp/videos/1685594784956306/>

Polietileno

-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- cadeia polimérica ou esqueleto contém a unidade de repetição constitucional (CRU) -CH₂ - polimetileno” (IUPAC).

Mas, o polímero é sintetizado a partir do etileno ou eteno, por isso, em termos de origem do monômero, temos: etileno, CH₂=CH₂ e a CRU, ou mero ou o resíduo do monômero é: -CH₂-CH₂-

A fórmula estrutural do polímero é -(CH₂-CH₂)_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: **E'-(-R-)_n-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.

Telequélíco, quando E' e E'' forem grupos reativos.

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.

Os polímeros apresentam uma **distribuição de tamanho de cadeias (polidispersidade)**.

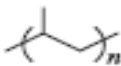
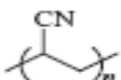
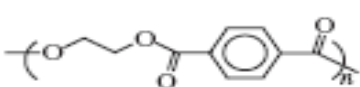
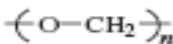
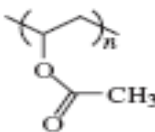
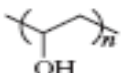
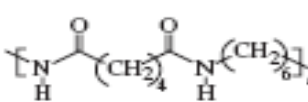
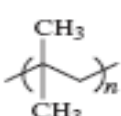
O processo inverso da polimerização é a **despolimerização**. Se a despolimerização for sequencial teremos o **unzipping**.

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

Table 2 Linkage-Based Names

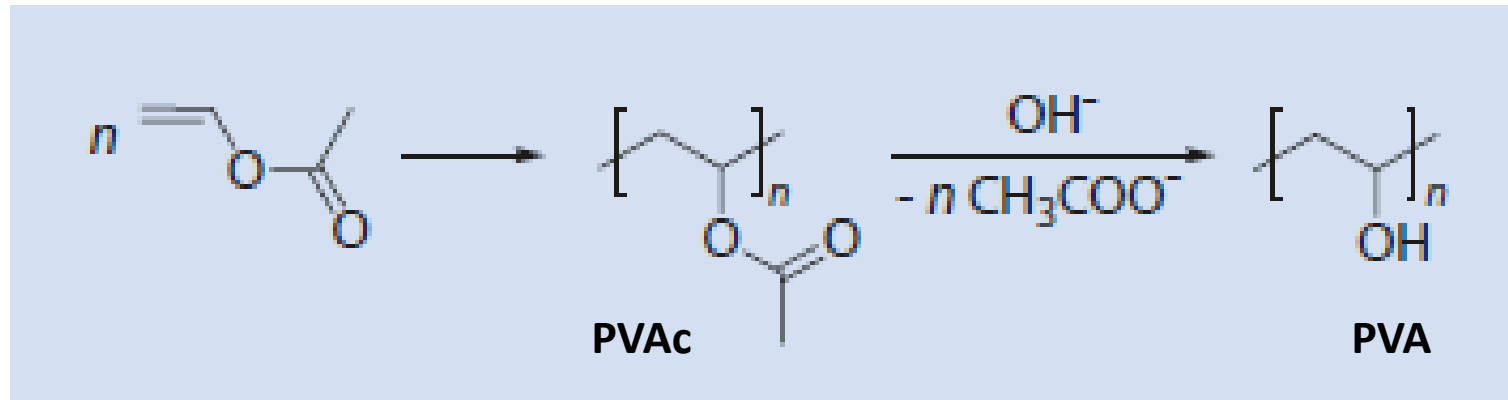
Family name	Linkage	Family name	Linkage
Polyamide	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyvinyl	—C—C—
Polyester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyanhydride	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$
Polyurethane	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$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

Table 1.2. Designation of several common polymers

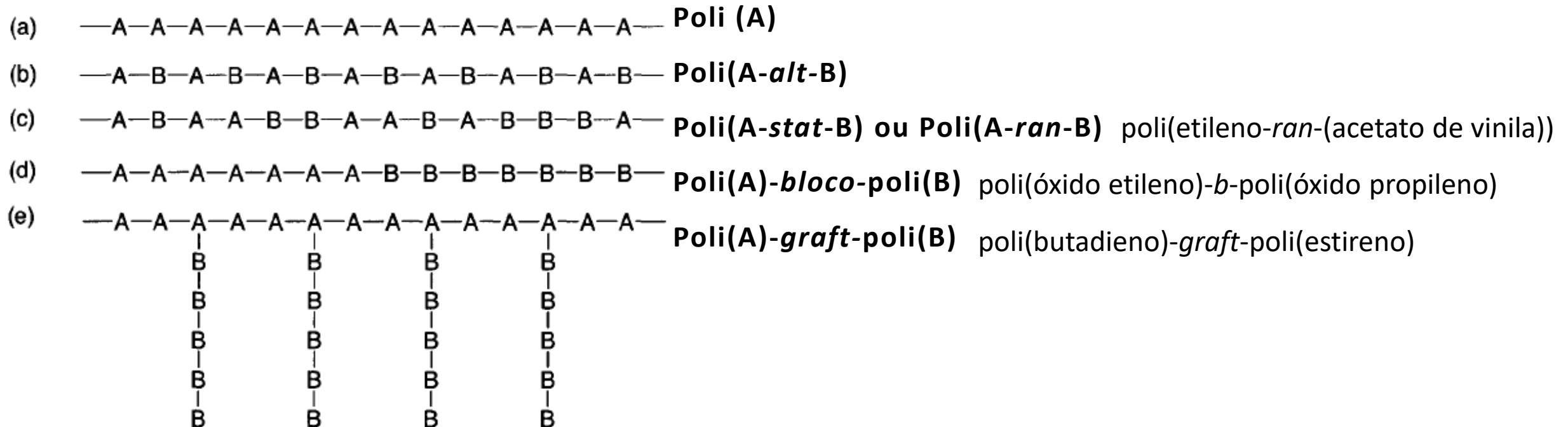
Structure of Monomeric Unit	IUPAC Designation	Common Designation	Acronym
	Poly(methylene)	Polyethylene	PE
	Poly(1-methylethylene)	Polypropylene	PP
	Poly(1-cyanoethylene)	Polyacrylonitrile	PAN
	Poly(oxyethylene-oxyterephthaloyl)	Poly(ethylene terephthalate)	PET
	Poly(oxymethylene)	Polyformaldehyde	POM
	Poly(1-acetoxyethylene)	Poly(vinyl acetate)	PVAC
	Poly(1-hydroxyethylene)	Poly(vinyl alcohol)	PVAL
	Poly(difluoromethylene)	Polytetrafluoroethylene	PTFE
	Poly[imino (1,6-dioxo-hexamethylene) imino-hexamethylene]	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)

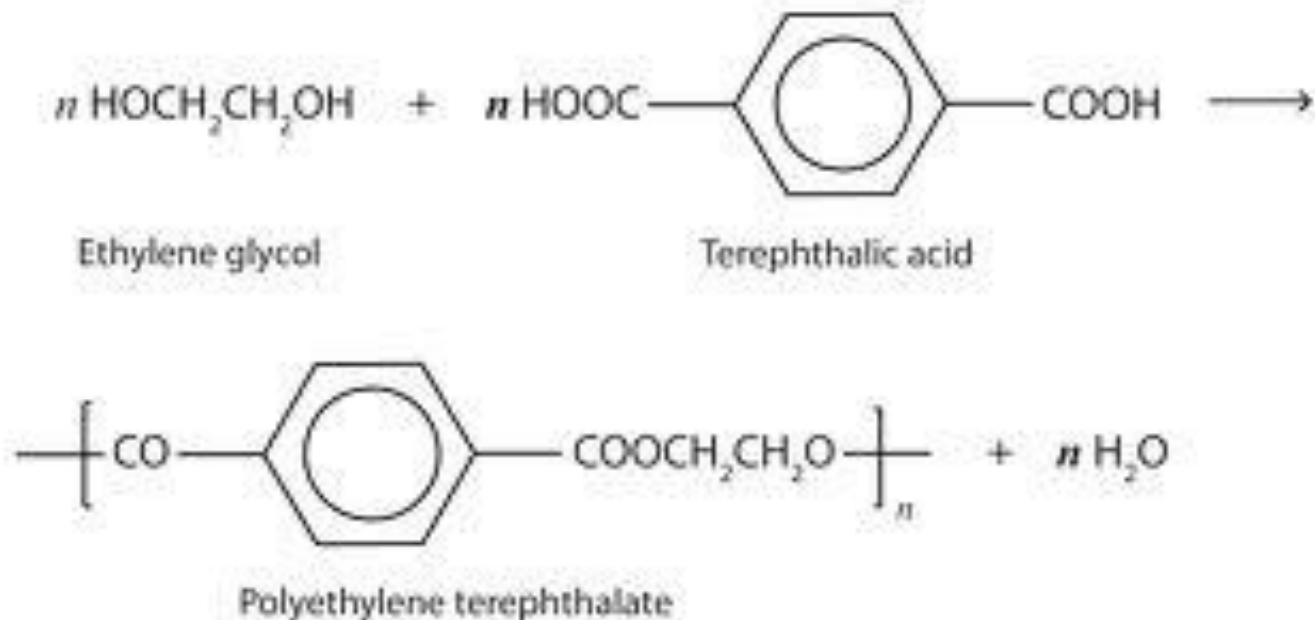
Homopolímero (a), polímero derivado de uma única espécie de monômero. O poli(álcool vinílico) (PVA) é o único polímero, cuja síntese não é via conversão de monômeros, pois o $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$ não é estável à temperatura ambiente, assim o PVA é obtido pela hidrólise controlada do poli(acetato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



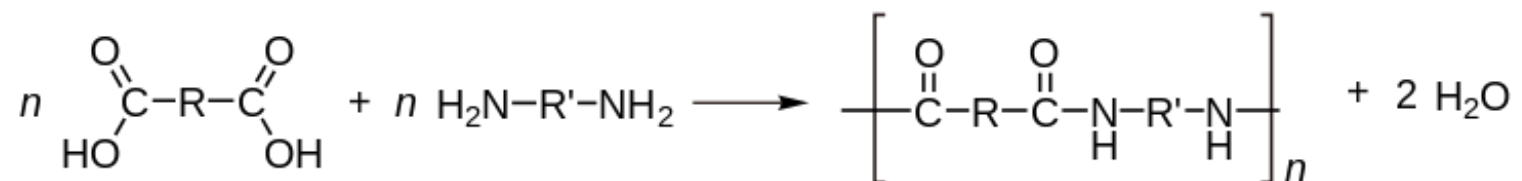
Copolímero é um polímero derivado de mais de uma espécie de monômero. Comonômero são os monômeros que formam o copolímero. Copolímero são polímeros obtidos pela polimerização de mais de uma espécie de monômeros, quando estes por si só são homopolimerizáveis. Copolímero pode ser do tipo: alternado **(b)**,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



Policondensação de ácido tereftálico e etileno glicol



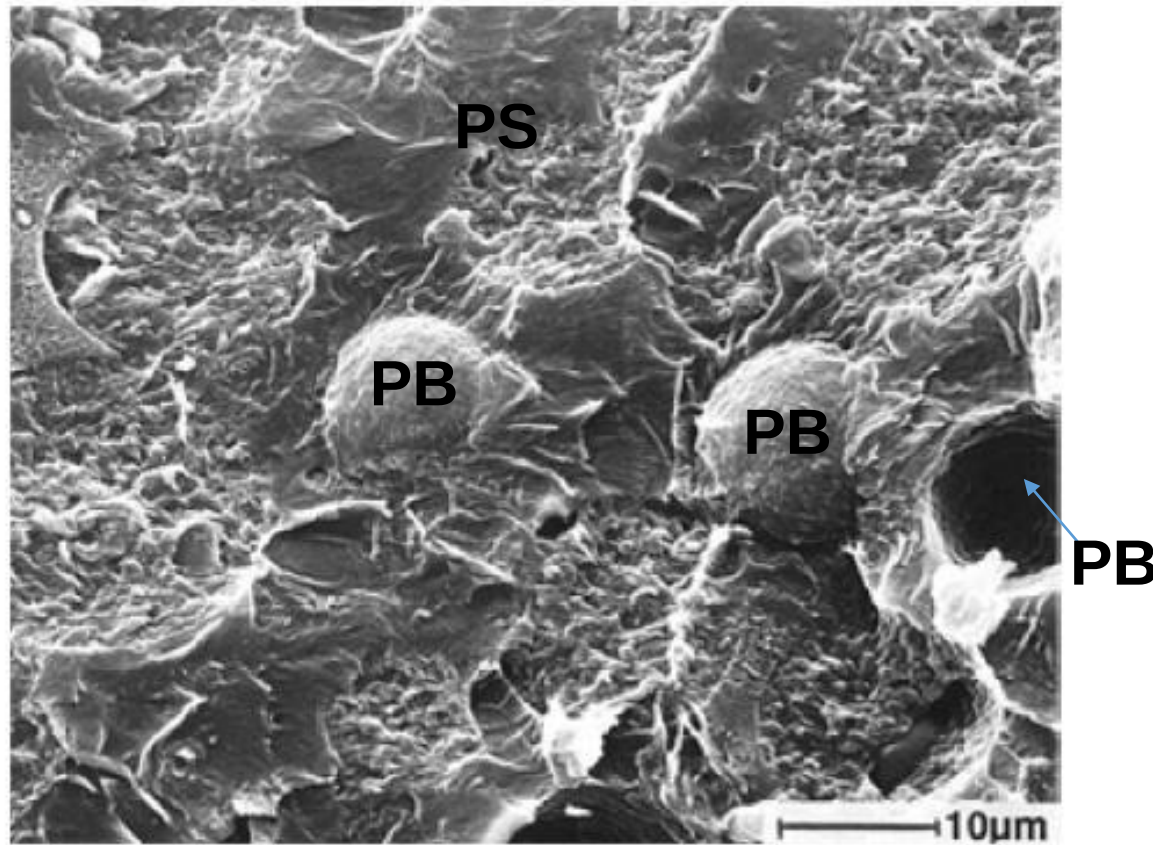
Policondensação de ácido adípico e hexametileno diamina



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

Blenda polimérica

- É um material macroscopicamente homogêneo ou heterogêneo resultante da mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros diferentes, em que o conteúdo dos ingredientes é maior do que 2%.
- 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.



Agente compatibilizante: poli(estireno-*ran*-butadieno)

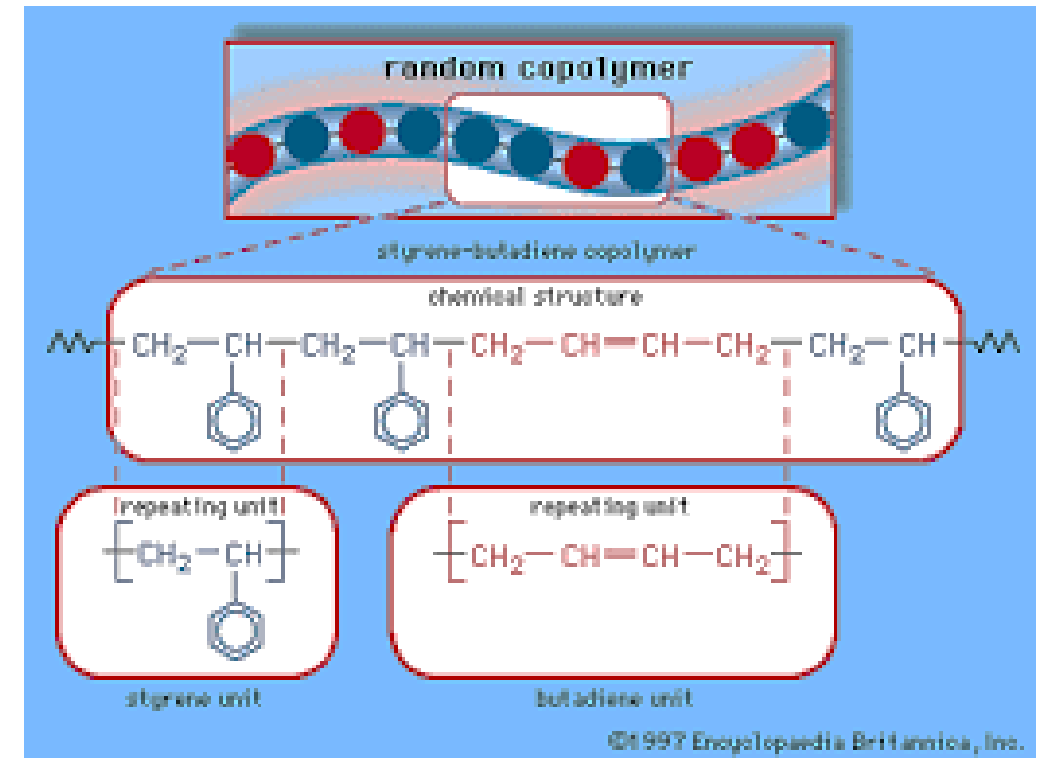


Figure 5.38. Scanning electron micrography of a high-impact polystyrene showing the cohesion between the polybutadiene nodules and the polystyrene matrix. [Courtesy of BASF Cy (Ludwigshaffen Germany).]

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**

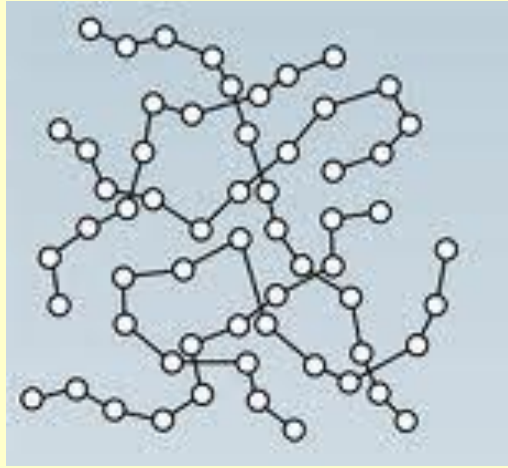
IUPAC – “**Plástico**” pode-se referir a:

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.

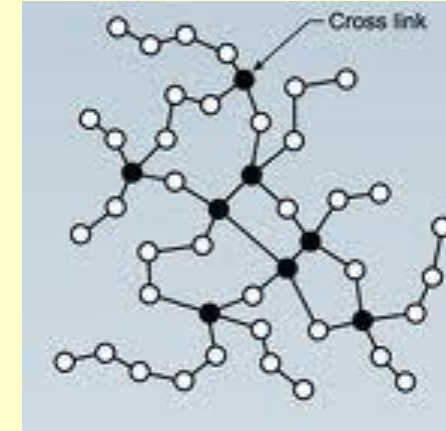


Termoplásticos

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,.



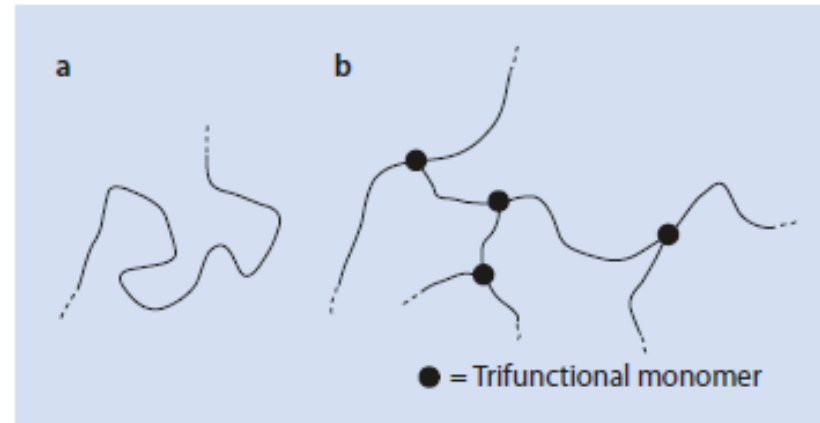
Termofixos são rígidos, estáveis a alta temperatura, uma vez moldados não se fundem, insolúveis, se decompõem com o aquecimento e não são recicláveis. As cadeias formam redes (lig. cruzadas).

Elastômeros

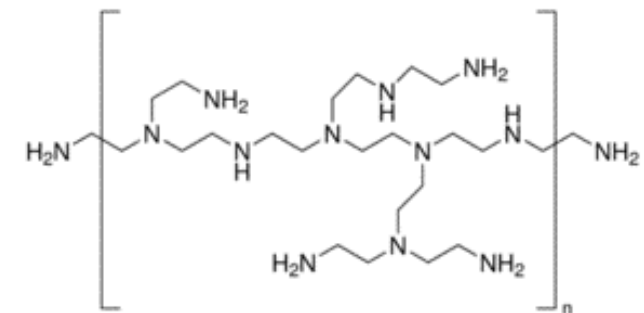
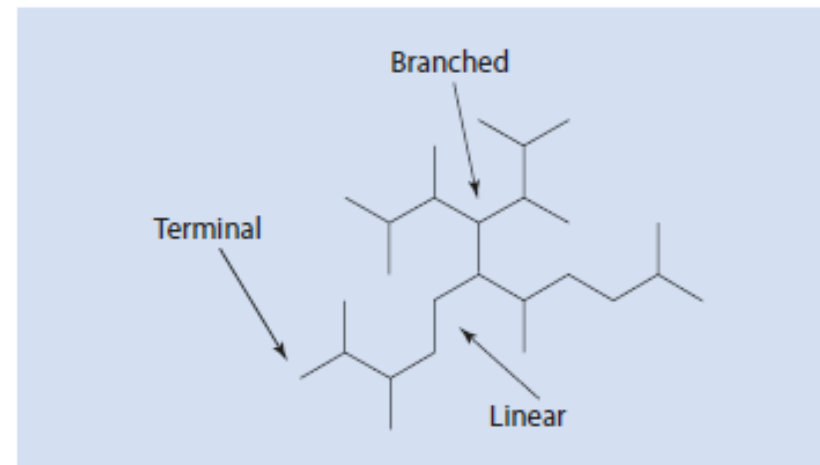
alta elasticidade, não são fusíveis e difícil de se reciclar.

Diferentes arquiteturas

■ Fig. 1.9 Schematic representation of (a) a linear polymer chain and (b) a branched macromolecule

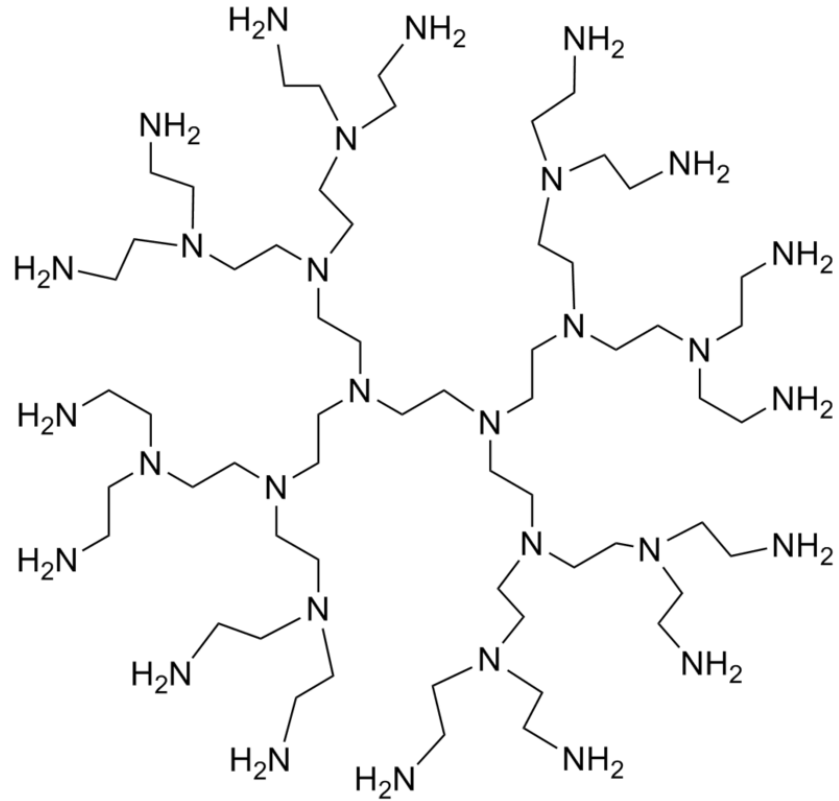


■ Fig. 1.10 Coexistence of linear, terminal and branched segments in a highly branched polymer (schematic)

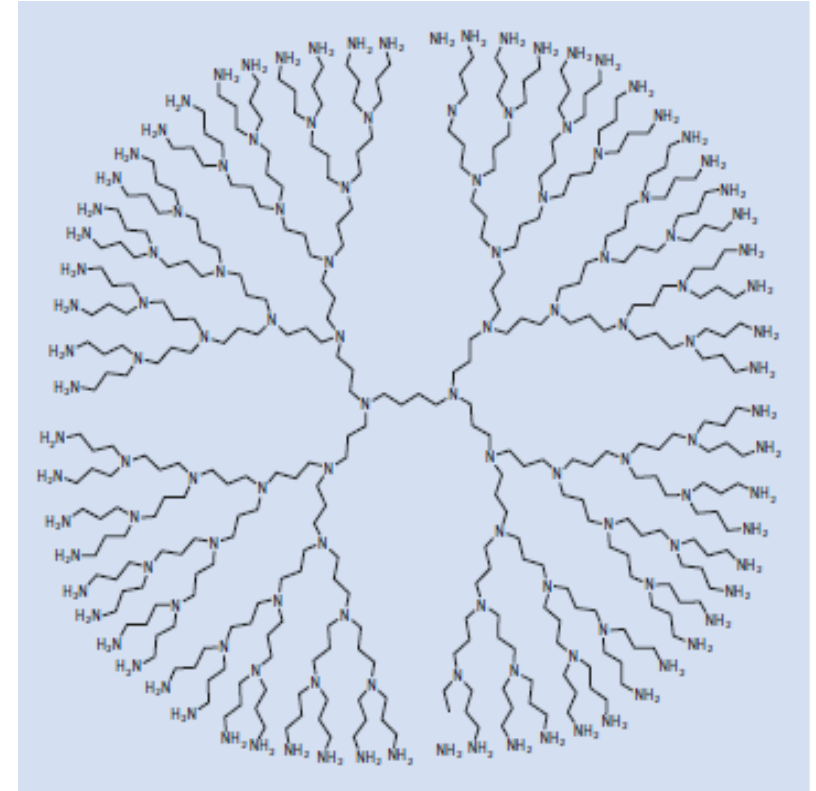


Poli(etilenimina) ou a poliaziridina

Diferentes arquiteturas



PEI dendrimer generation 4



By Dominik-jan - Own work, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=23876340>

Estereoisômeros

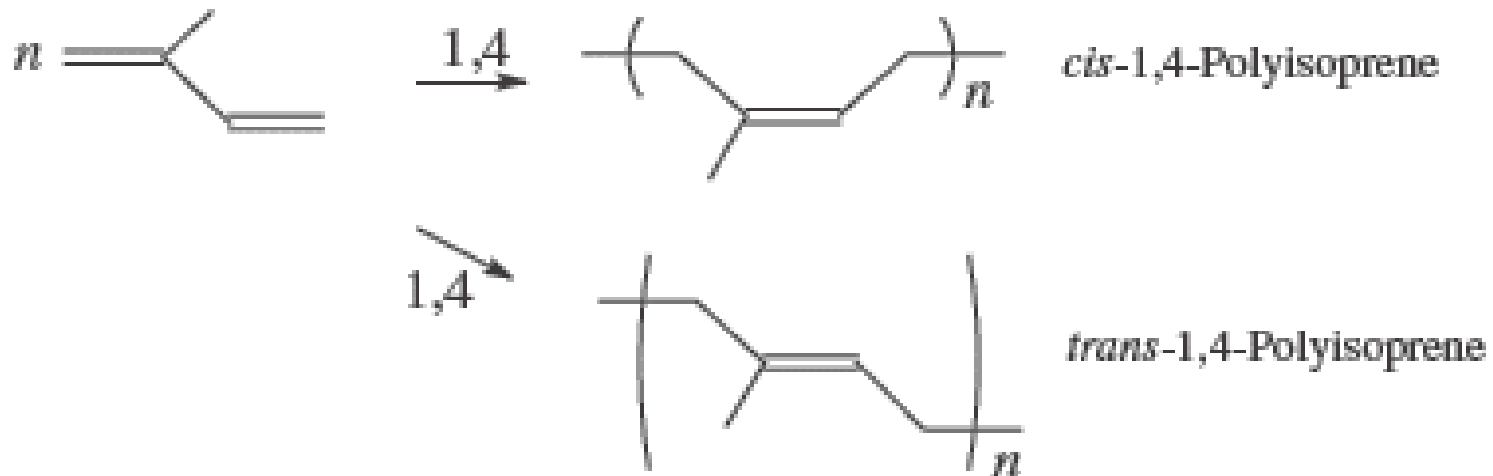
Monômeros contendo dienos conjugados, como o butadieno e o isopreno, carregarão ligação C=C na cadeia polimérica se a polimerização ocorrer pela adição 1,4. Esta ligação dupla pode existir na

forma geométrica *cis-trans*.

cis-1,4-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.



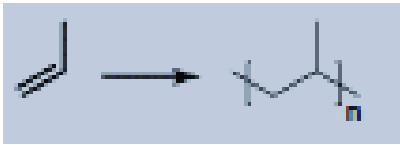
Estereoisômeros

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

$-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n-$, onde o C_α é assimétrico e apresenta quiralidade. C_α assimétrico é um átomo de C ligados a 4 grupos diferentes, e não pode ser superposto em sua imagem especular.

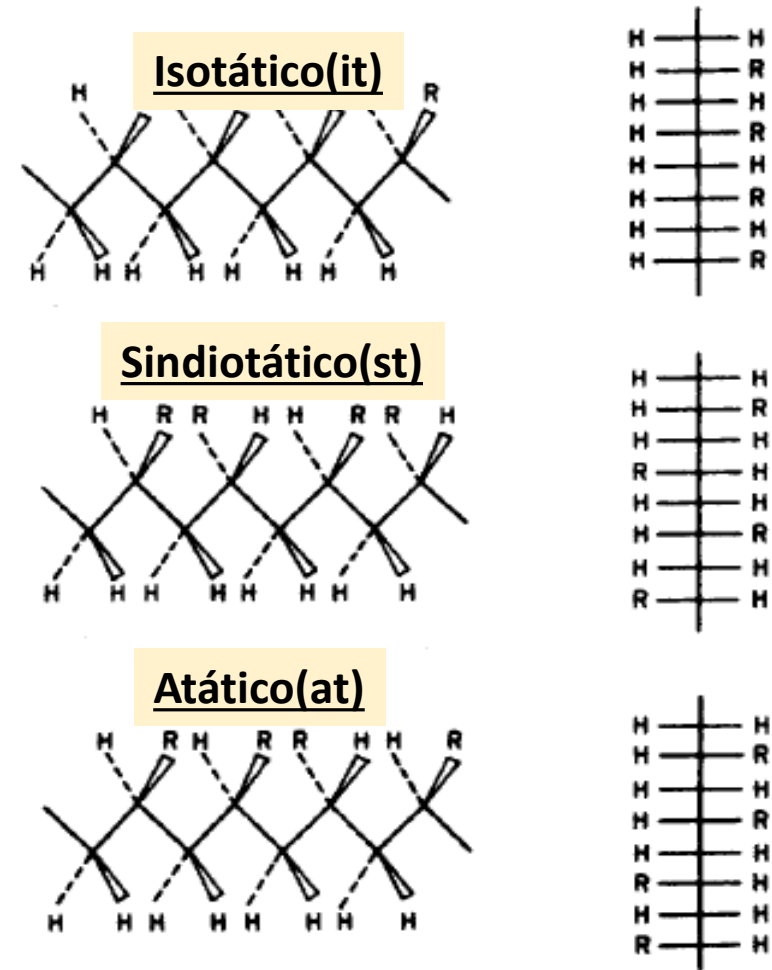
Taticidade → Diferentes propriedades macroscópicas

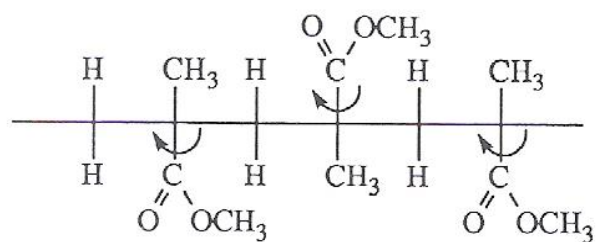
Polipropileno (PP)
(R = CH_3)



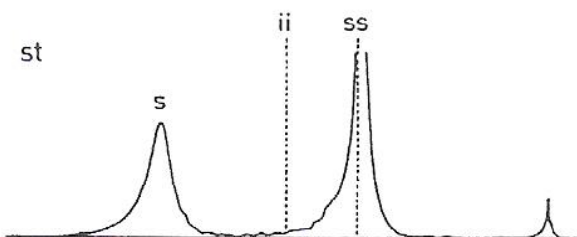
PP-it funde em $\sim 160^\circ\text{C}$

PP-at não cristaliza

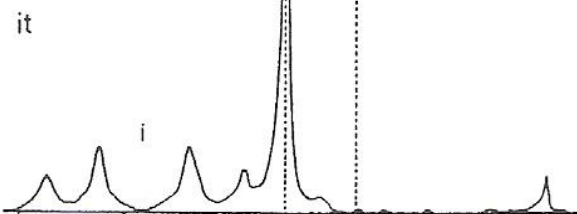
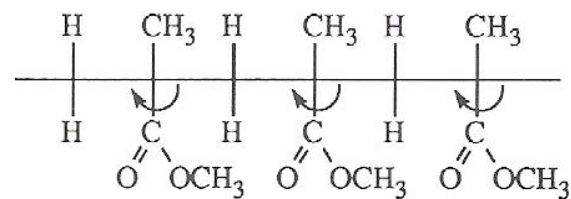




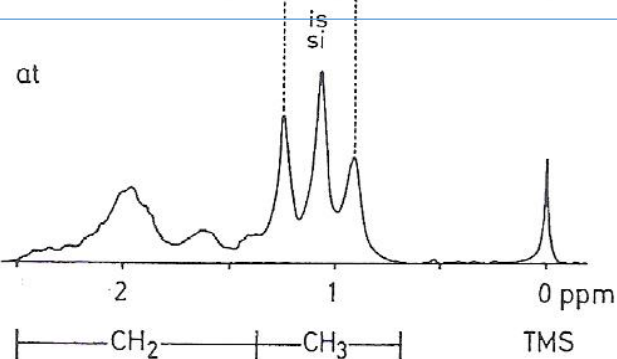
st—PMMA



sindiotático



isotático



atático

Fig. 2-17 Signals of CH_2 and $\alpha\text{-CH}_3$ 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 $-\text{COOCH}_3$ are not shown. TMS = Reference signal from tetramethylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

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 micro conformações ao longo da cadeia leva a macroconformação.

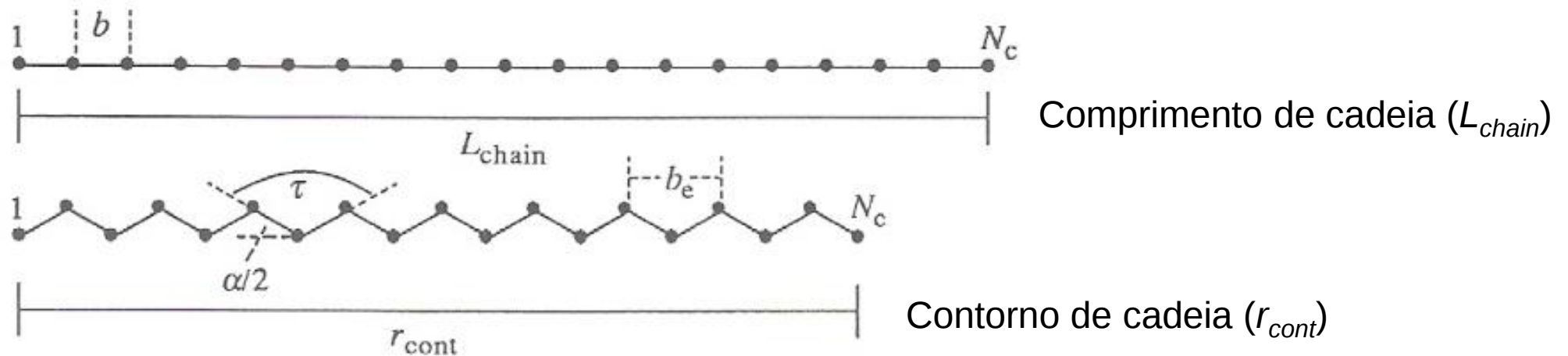


Fig. 5-3 Chain length L_{chain} and contour length r_{cont} of a chain in all-trans conformation. $N_c = 19$ chain atoms, $N = 18$ chain bonds, $N_e = 9$ effective bonds, b = bond length, b_e = effective bond length (= crystallographic length for vinyl polymers), τ = bond angle (valence angle), $\alpha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

microconformações

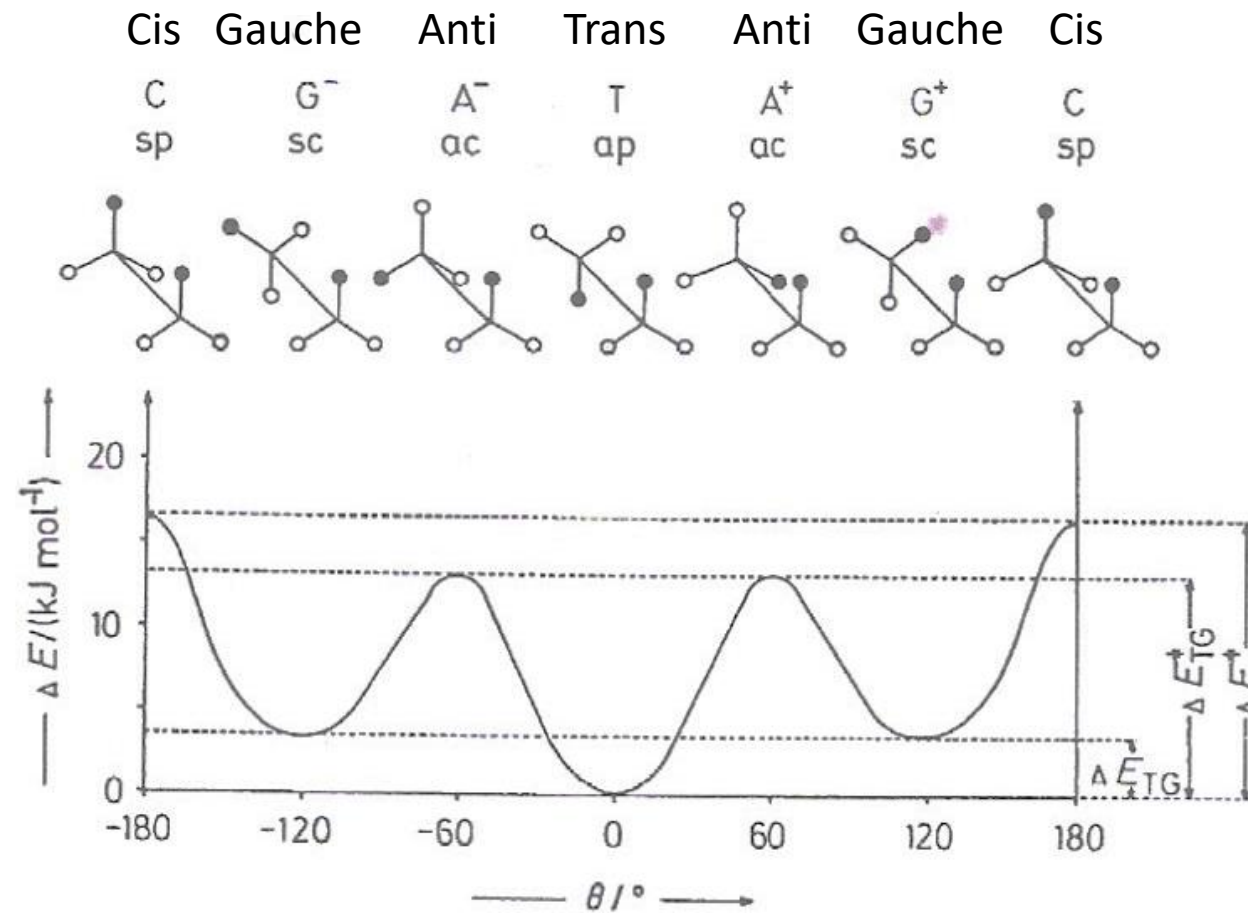


Fig. 2-19 Ideal microconformations and rotational barriers for the center chain bond of butane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$ as a function of the torsional angle between methyl groups $\bullet$ (polymer convention; see Fig. 2-18 for the organic chemistry convention). Nonideal microconformations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

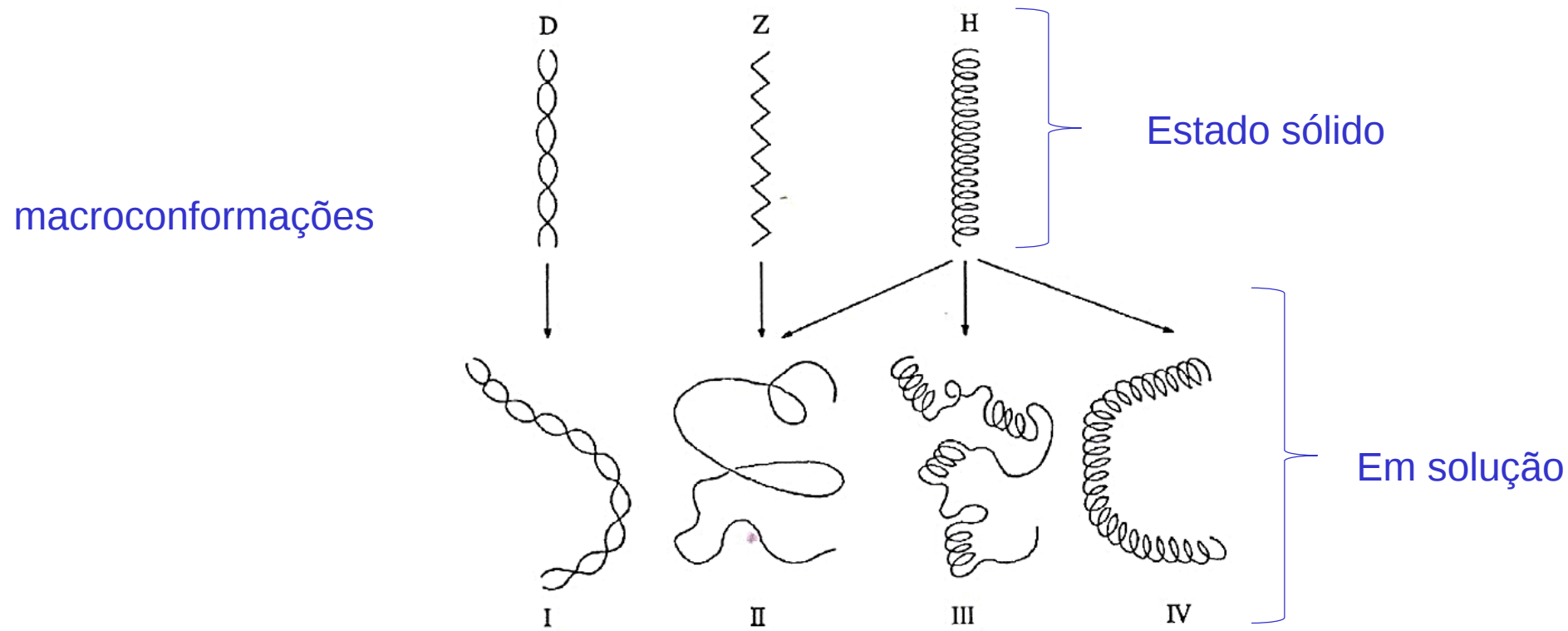


Fig. 2-21 Macroconformations (shapes) of polymer chains. Upper row: in crystalline assemblies; lower row: in dilute solution.

- 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(γ -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(γ -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(γ -benzyl-L-glutamate) in N,N -dimethylformamide at 25°C.

Raio de giração ou raio de giro:

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

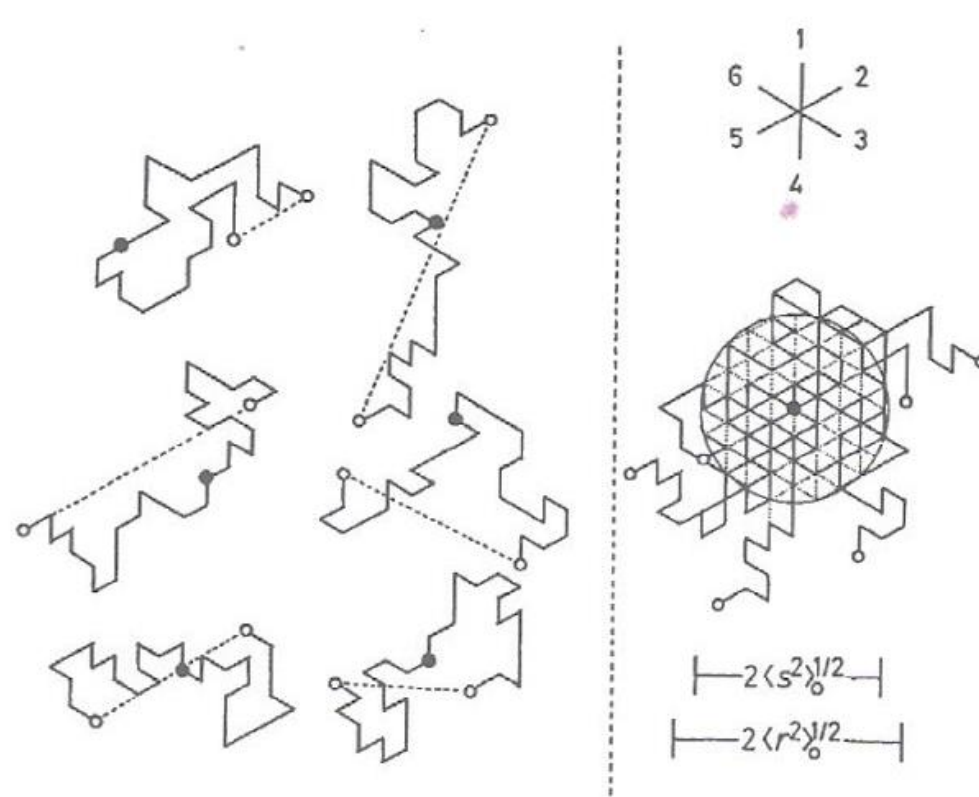


Fig. 5-5 Left: Snapshots of two-dimensional macroconformations of 6 chains with $N_b = 30$ chain bonds each obtained by rolling a die to determine the direction of the next bond. The central chain atom of each chain (chain atom no. 16) is indicated by ●. Chains have different end-to-end distances - - - 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].

Configuração

Regioselectividade

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}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.

Massa molar media 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.

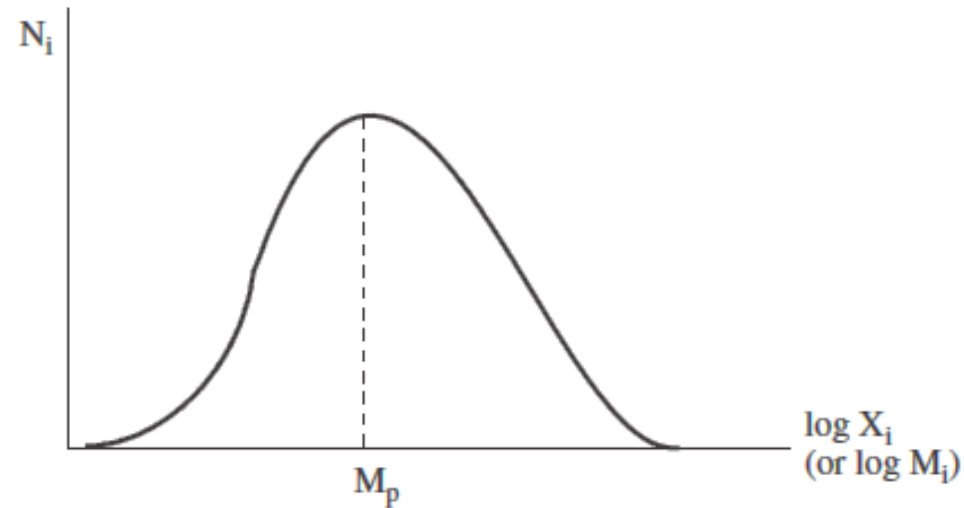


Figure 3.7. Diagram representing the chain-length distribution of a polymer sample.

Massa molar média numérica

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

Massa molar média ponderal

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

Massa molar média viscosimétrica

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

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

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

A massa molecular reduzida ($\overline{M}_z$), onde z = carga elétrica da espécie → espectrometria de massa e MALDI
A IUPAC recomenda o uso de massa molar, com unidade em g/mol ou kg/mol

Índice de polidispersidade

$$\text{PDI} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

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 2.000, M 20.000 a 200.000 g mol^{-1}

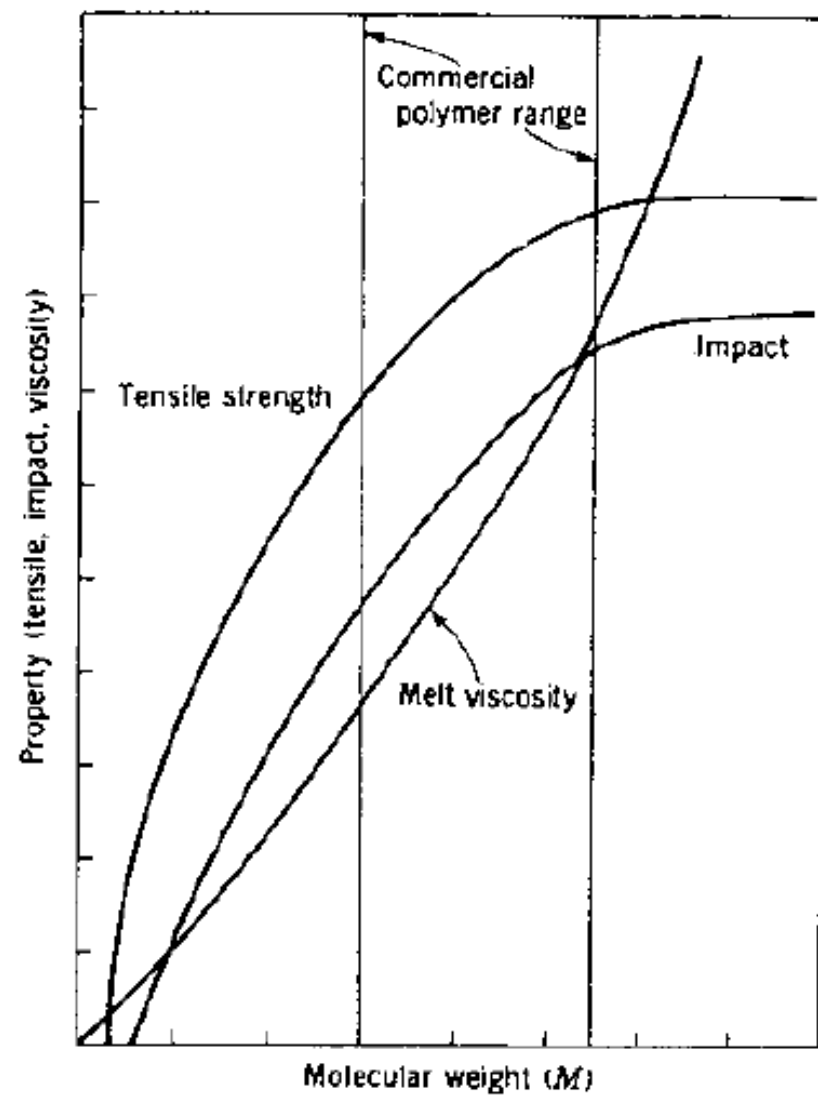
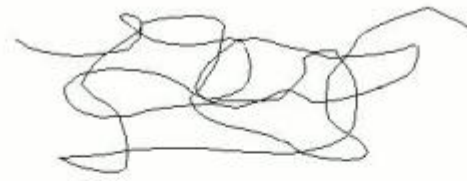


Figure 3.2 Relationship of polymer properties to molecular weight. (From *Introduction to Polymer Chemistry* by R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971. Used with permission.)

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.

Quebradiços e transparentes



isopor

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.



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.

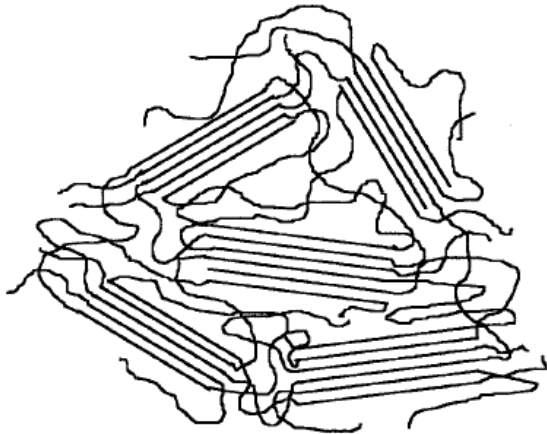


Fig. 5.2 A schematic diagram showing fringed-micelle crystallites.

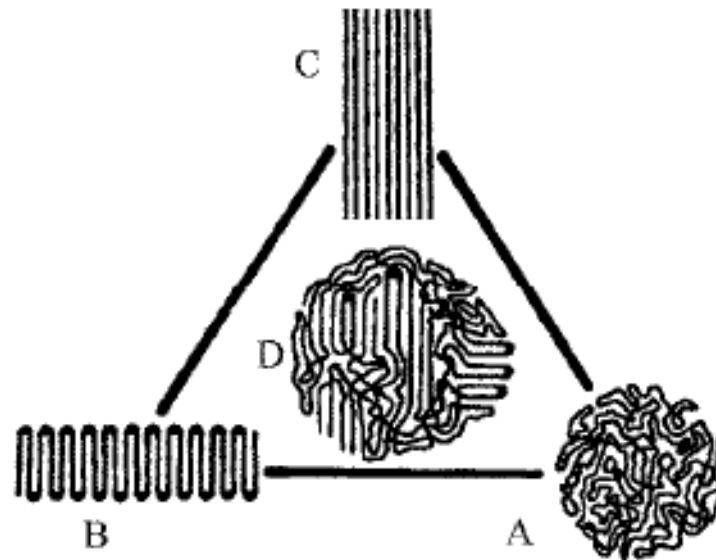
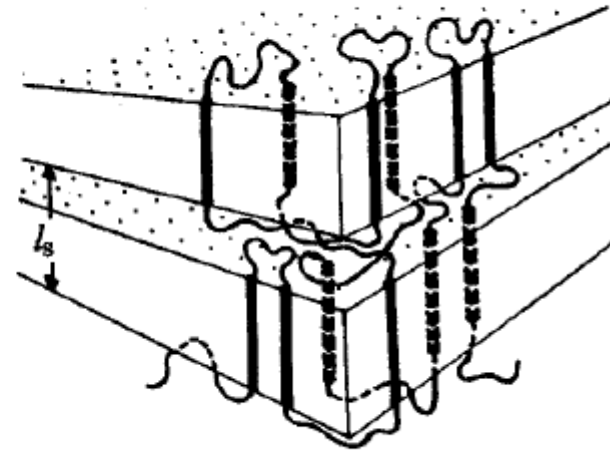


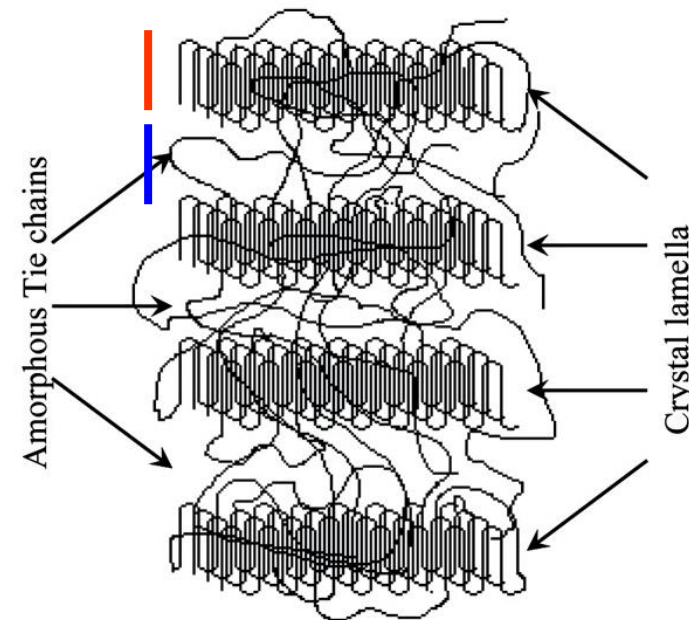
Fig. 5.11 A schematic representation of the macro-conformations of polymer chains. The vertices indicate the limiting cases. A, amorphous; B, chain-folded; C, chain-extended. The area indicates intermediate structures: D, fringed micelle. (Reproduced by permission of Academic Press.)

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.)

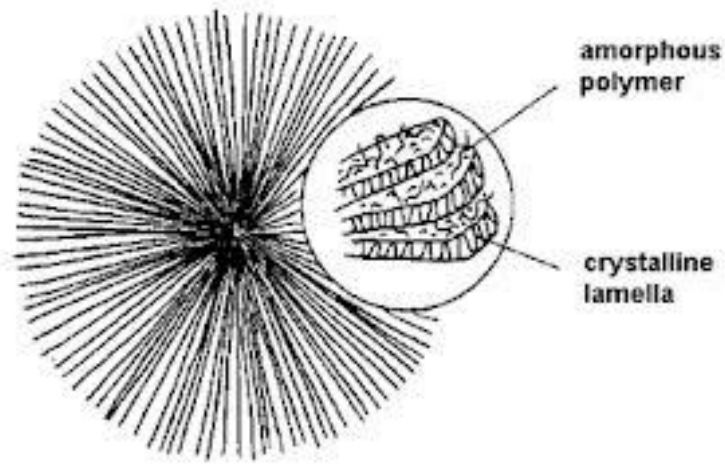


	= l_c	}	L = espaçamento DRX TEM
	= l_{am}		

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



Esferulitos:



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

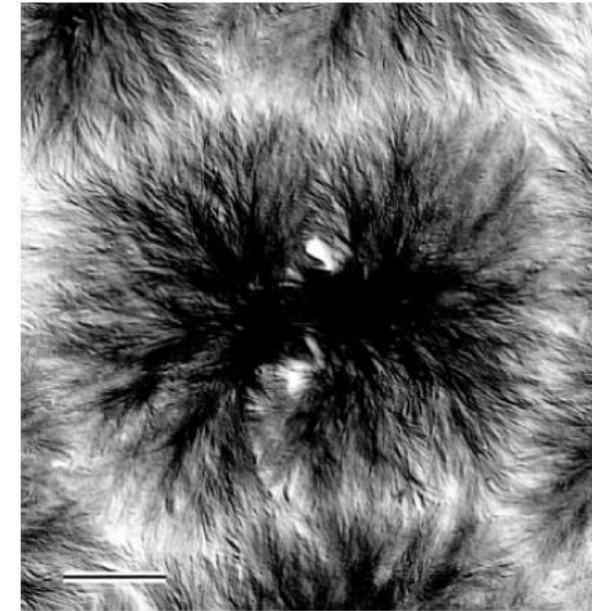


Figure 5.30. Electron micrography of a polyethylene spherulite at the beginning of growth. [Courtesy of B. Lotz, ICS-CNRS, Strasbourg (France).]

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)

O grau de cristalinidade de polímero pode ser expresso pela fração em massa (w_c) ou pela fração em volume (φ_c)

O grau de cristalinidade de polímero pode ser expresso por: $w_c = \varphi_c \frac{\rho_c}{\rho}$

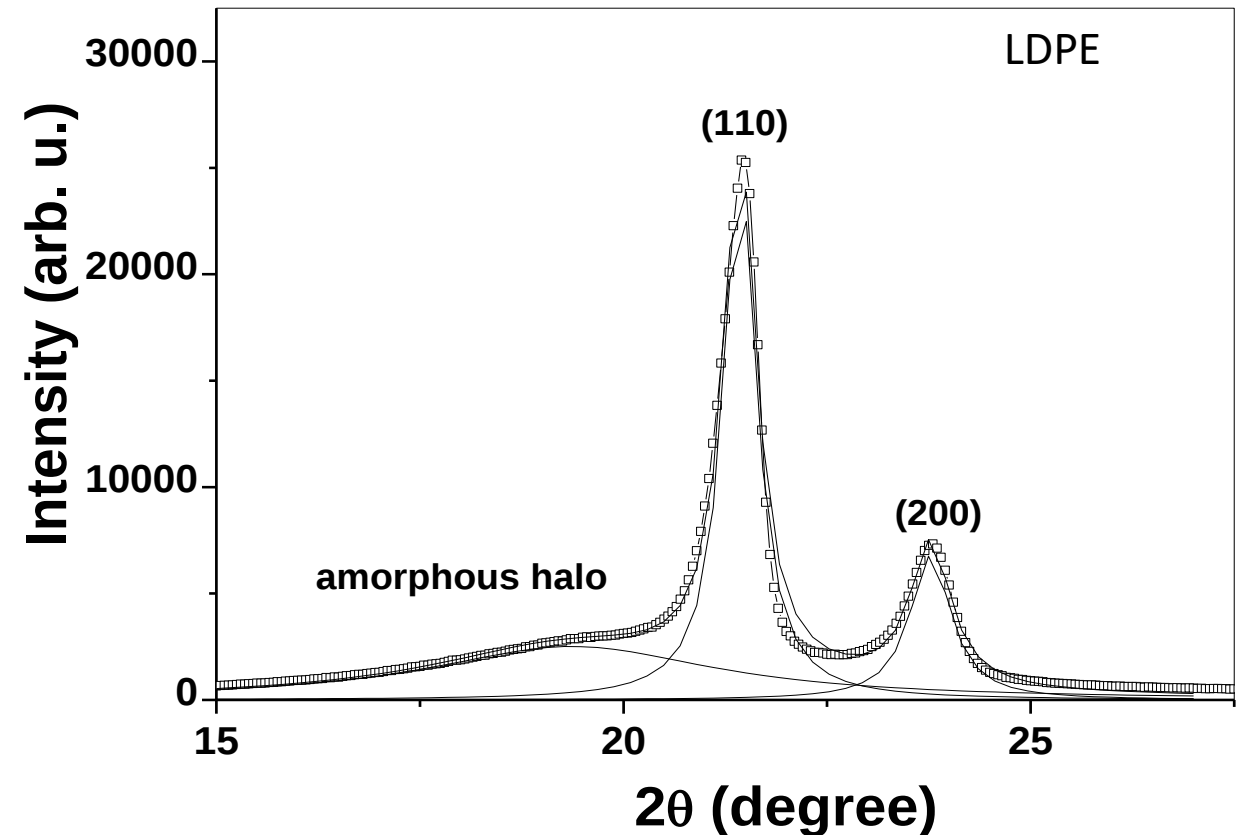
Difração de raios X

$$w_c = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

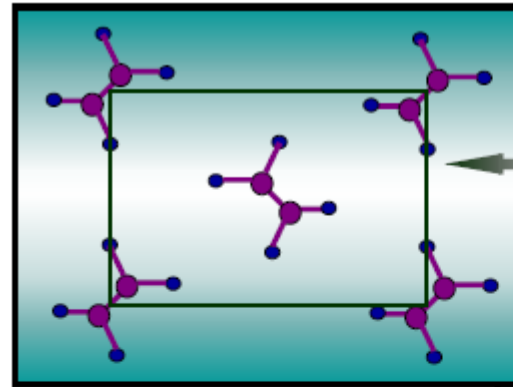
I_c área total da região cristalina
(áreas sob o(s) pico(s))

I_a área total da região amorfa
(áreas sob o(s) halo(s) amorfo(s))

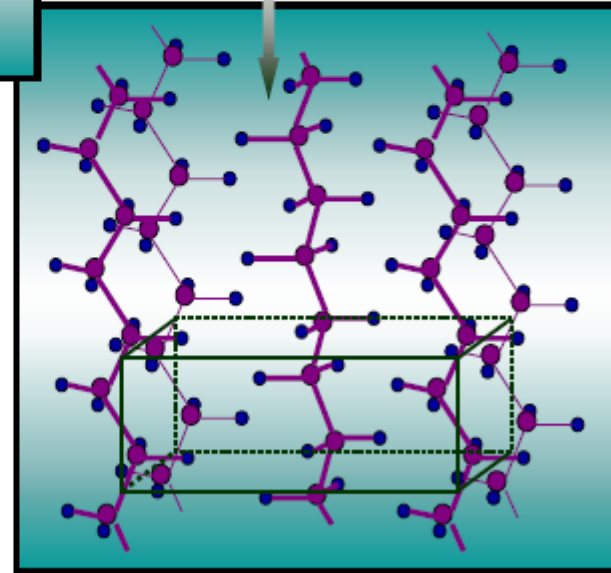
Difratograma de raios-X



Polyethylene



Top view of Unit Cell
Side view

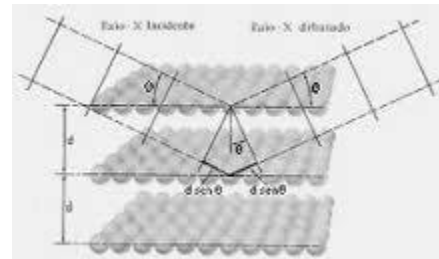


*Redrawn from C. W. Bunn, Fibers from Synthetic
Polymers, R. Hill, Ed.,
Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1953.*

*The unit cell contains
segments of different
chains.*

Estrutura ortorrômbica

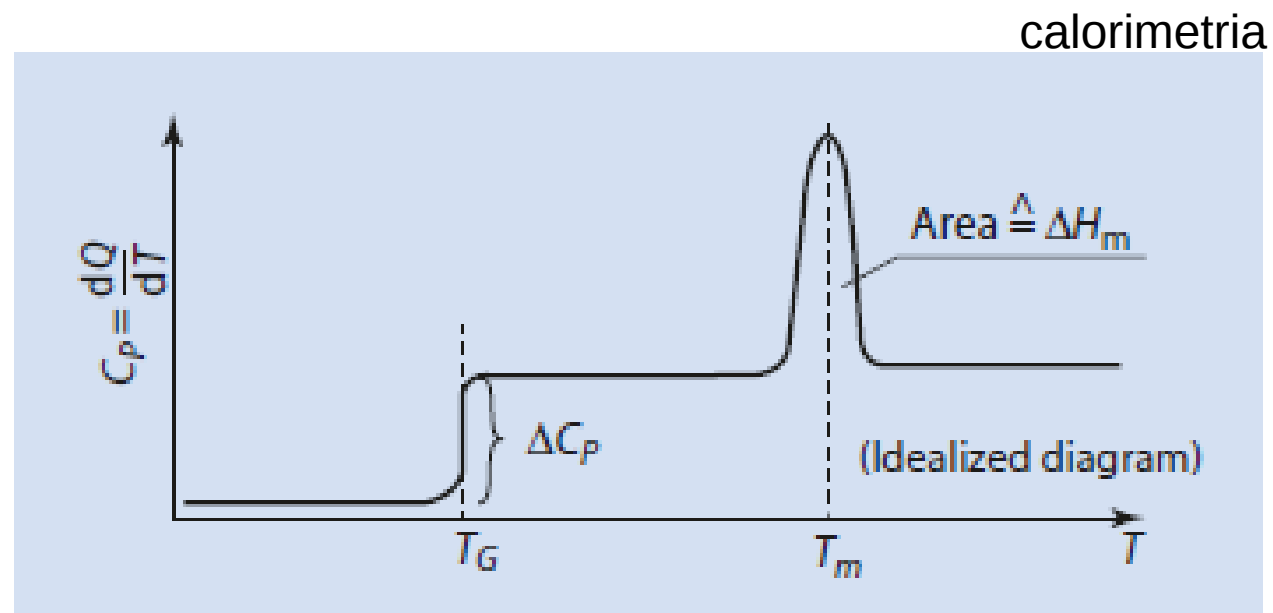
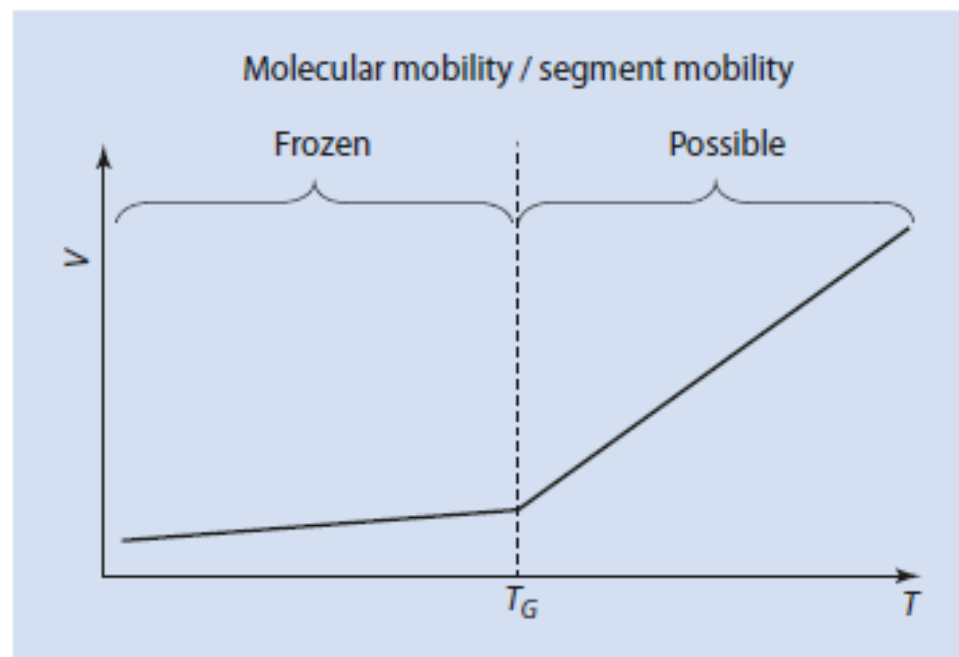
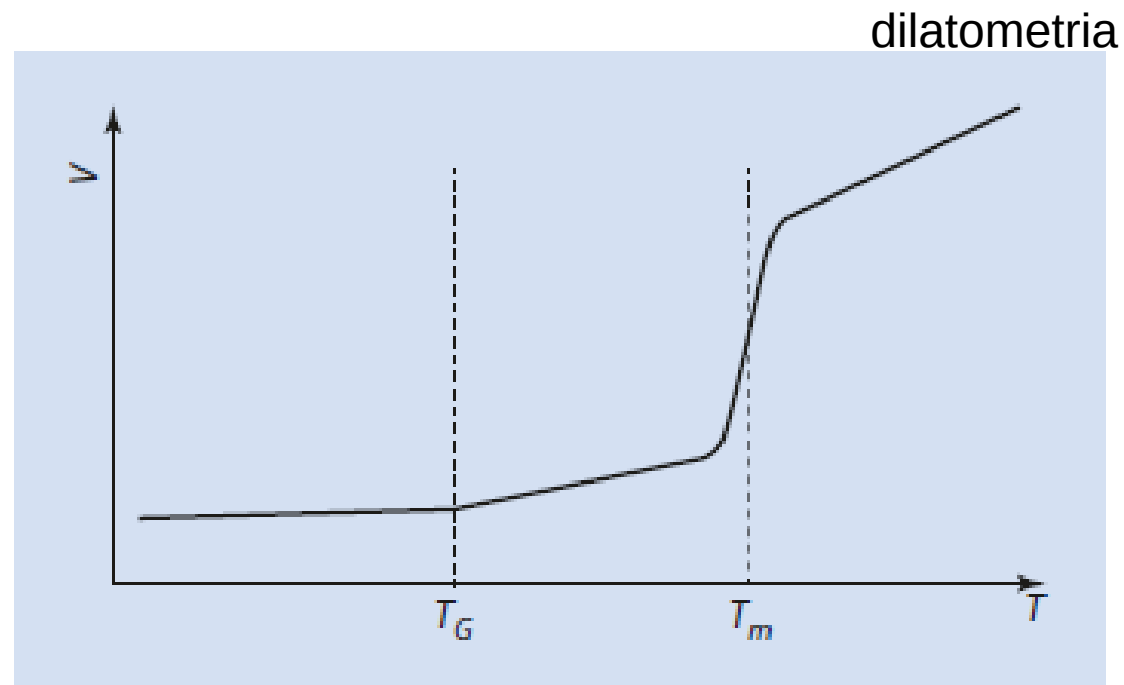
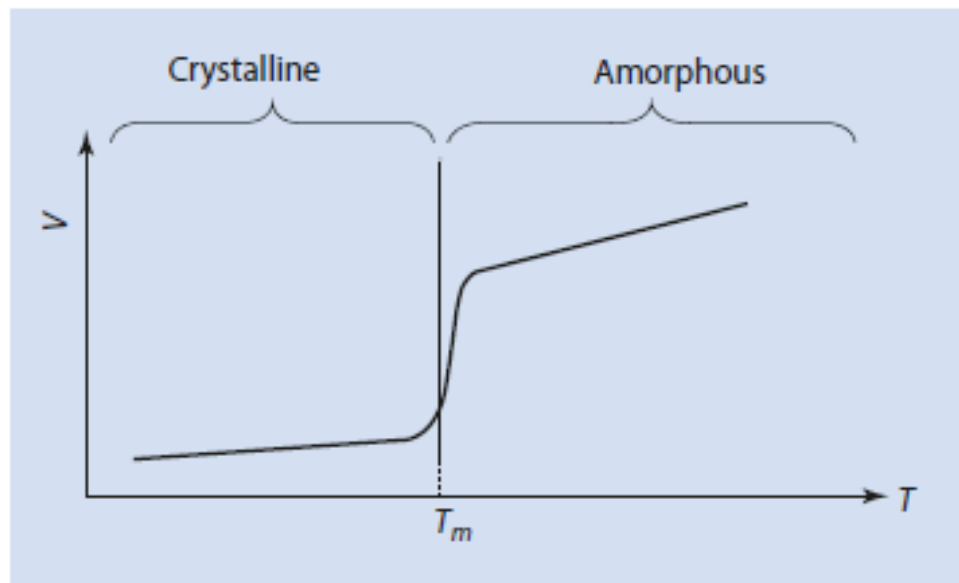
Lei de Bragg:
 $2d \sin\theta = n\lambda$



Transições de fases em polímeros

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 → polímeros semi-cristalinos

Temperatura de transição vítrea (T_g) = *glass transition temperature*
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 → polímeros semi-cristalinos e amorfos



Capacidade calorífica a p constante (C_p)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

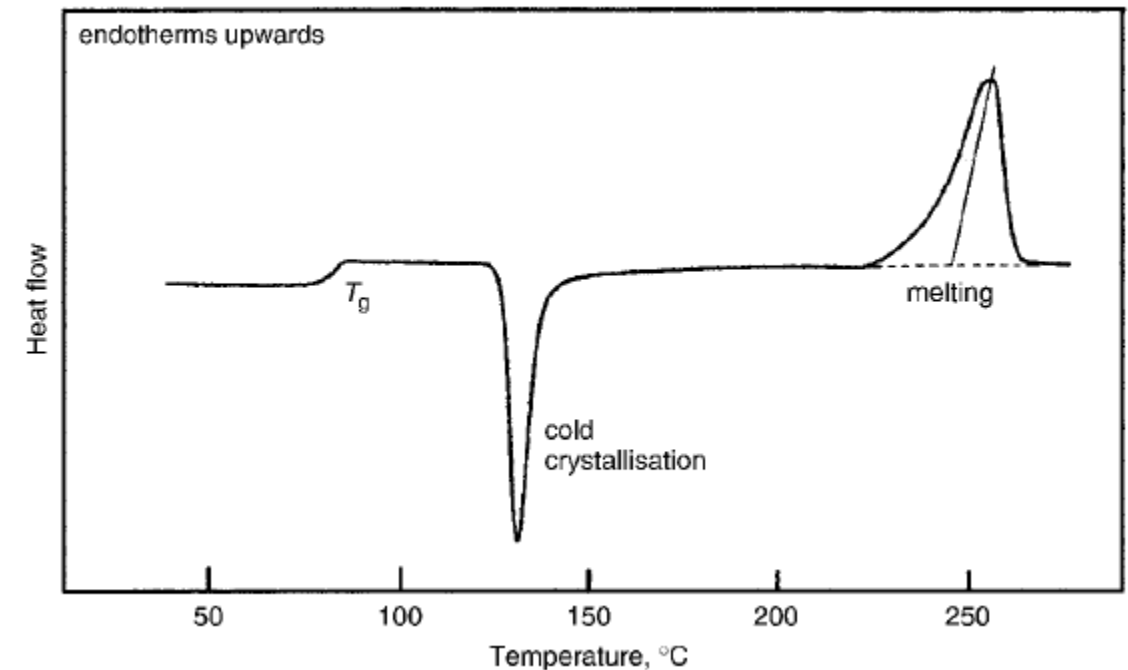
$$W_c = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{\text{fusão,cris}}}$$

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

$\Delta H_{\text{fusão,cris}}$ = entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (teórico)

$\Delta H_{\text{fusao,c}}$ (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.)



O **grau de cristalinidade de polímero** é favorecido por:

- forças intercadeias altas
- 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

A temperatura de fusão (T_f)

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.

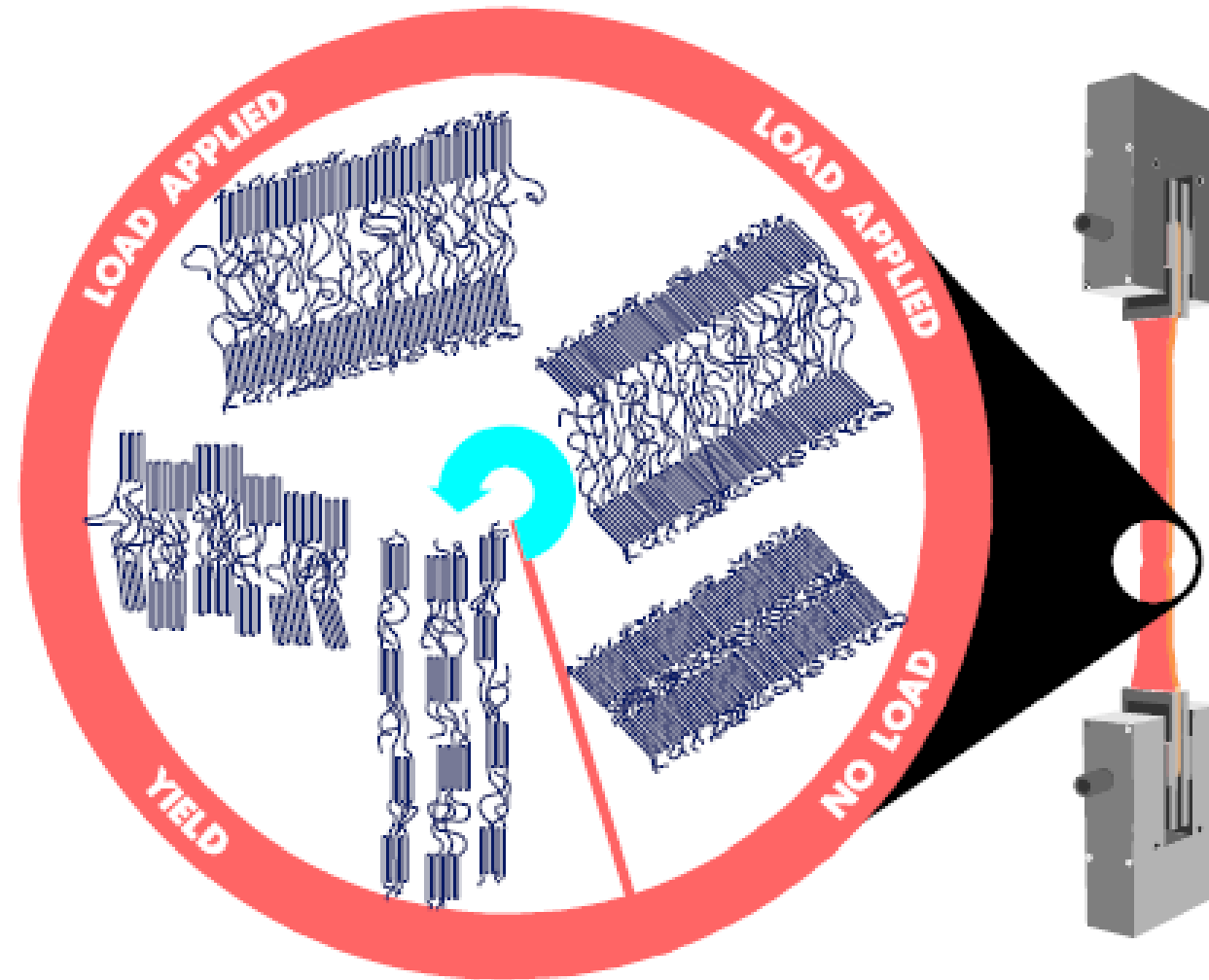
Devido aos diferentes tamanhos de cristalitos e grande número de defeitos, os polímeros geralmente apresentam uma **faixa de temperatura de fusão**, diferentemente de compostos de baixa massa molar.

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

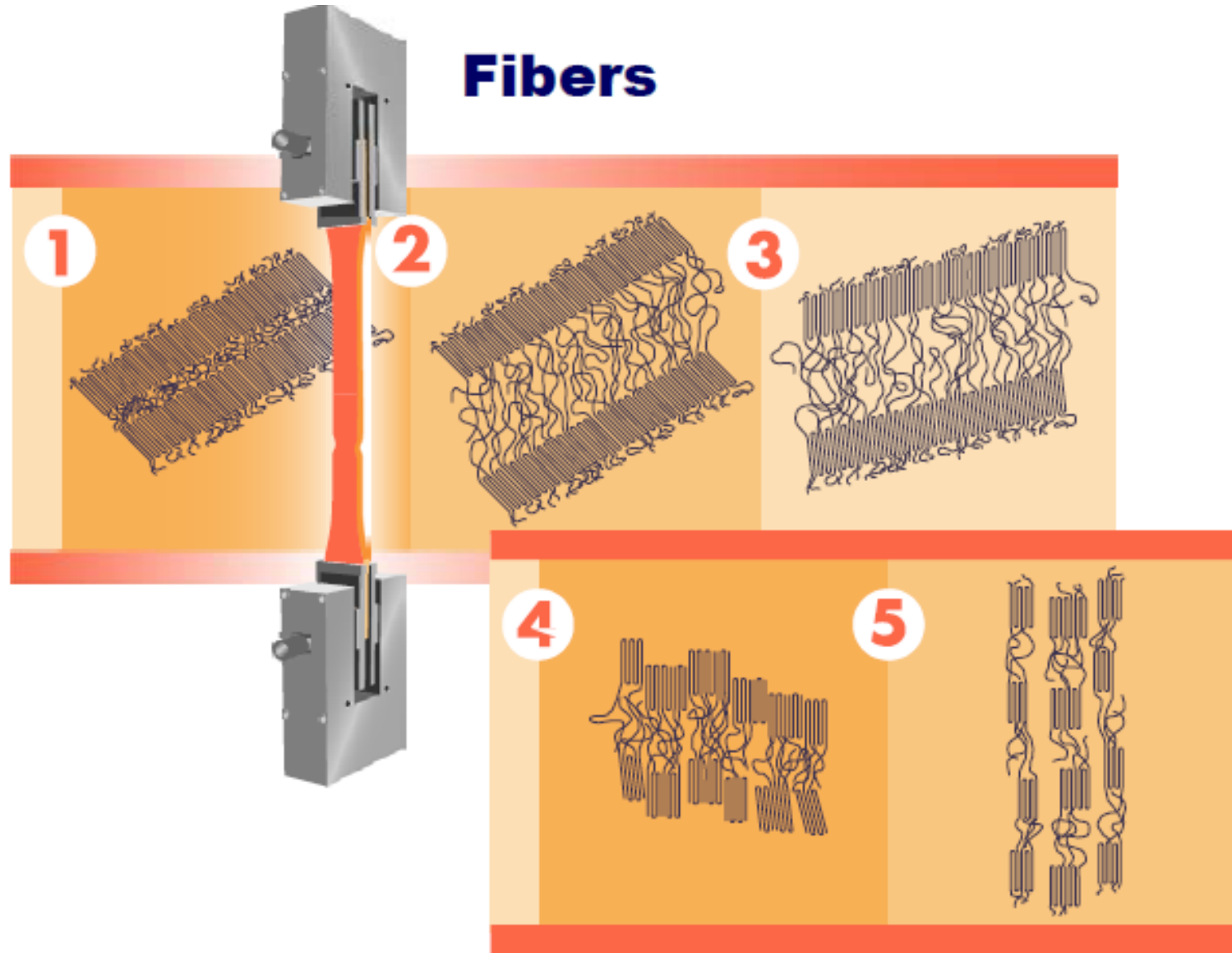
1. Aumento de massa molar
2. Aumento de defeitos de taticidade
3. Aumento de comonômeros
4. Aumento de região de defeitos
5. Aumento de rigidez de cadeia

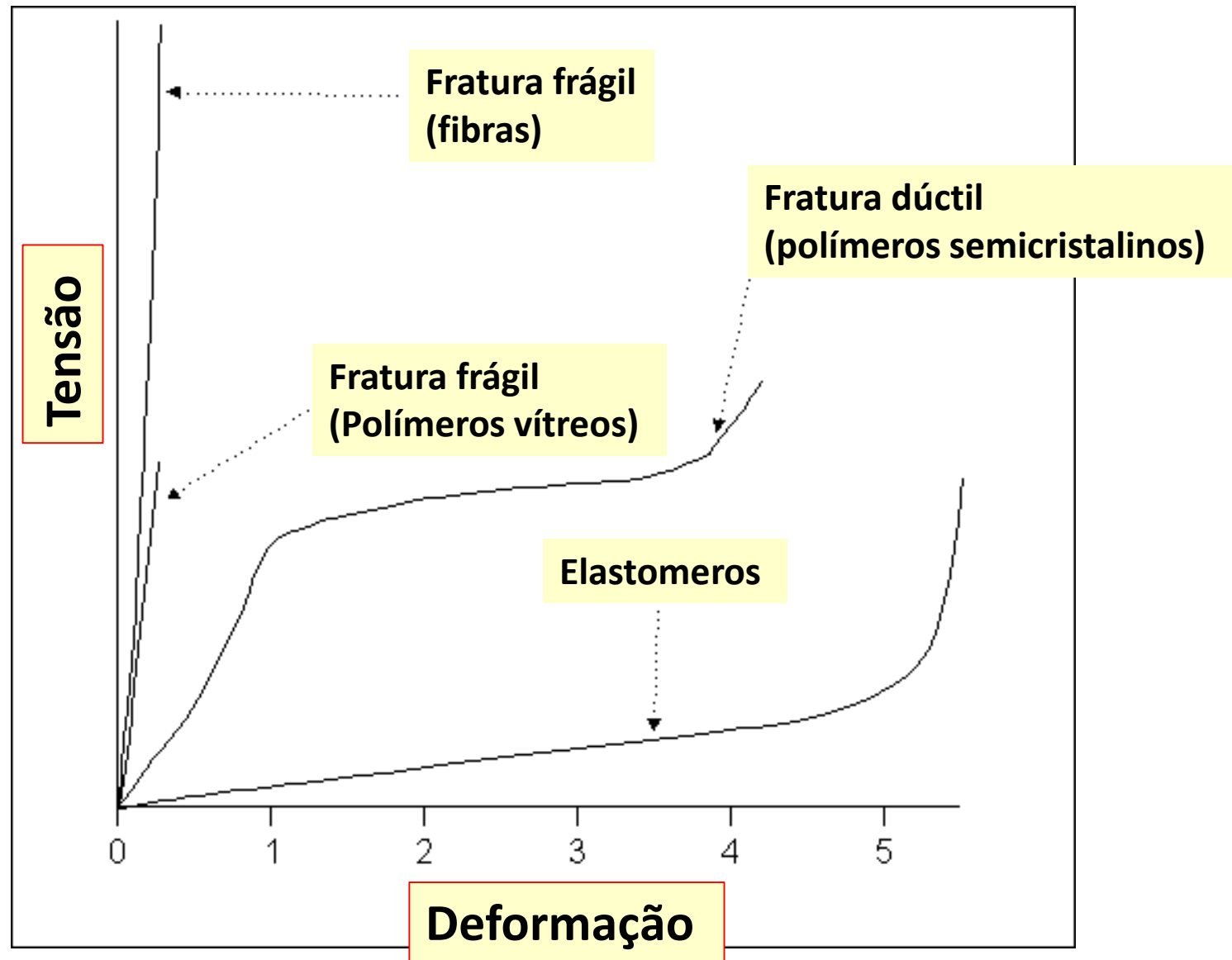
- Efeitos de ligações de H em PA
- Efeitos de aromáticos inseridos na cadeia linear (backbone)

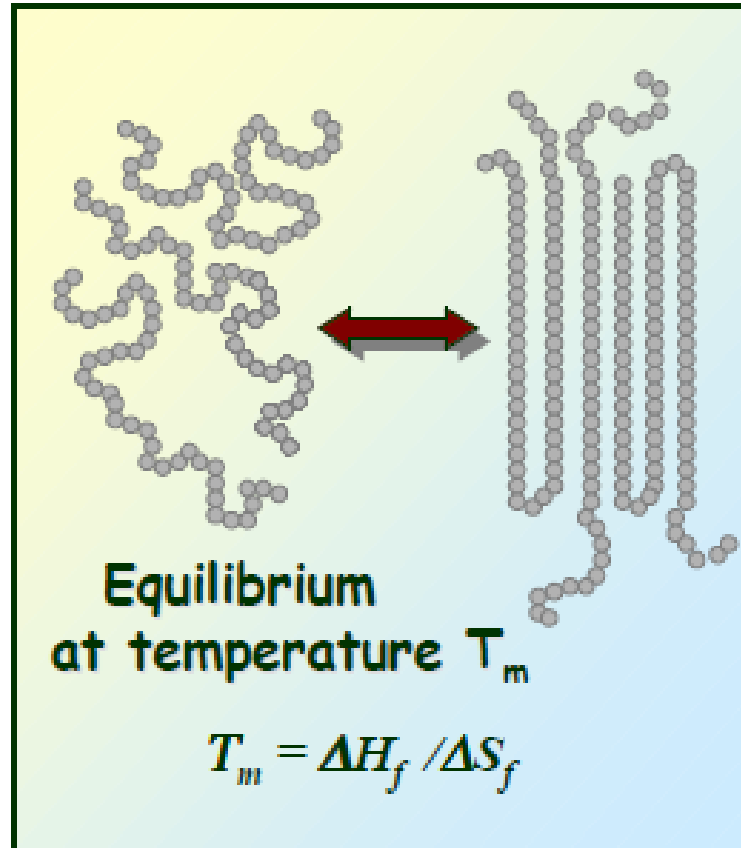
Fibers



Fibers







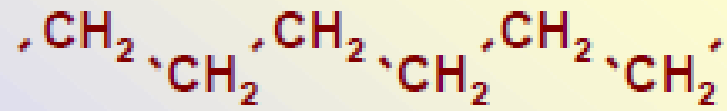
$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

And at Equilibrium

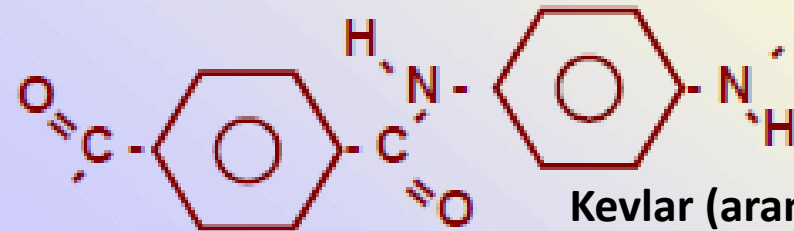
$$\Delta G_f = 0$$

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

The subscript "f" stands for fusion



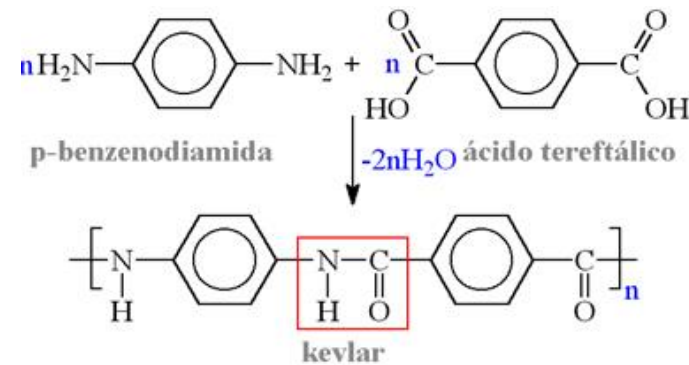
PE $T_m \sim 135^\circ\text{C}$



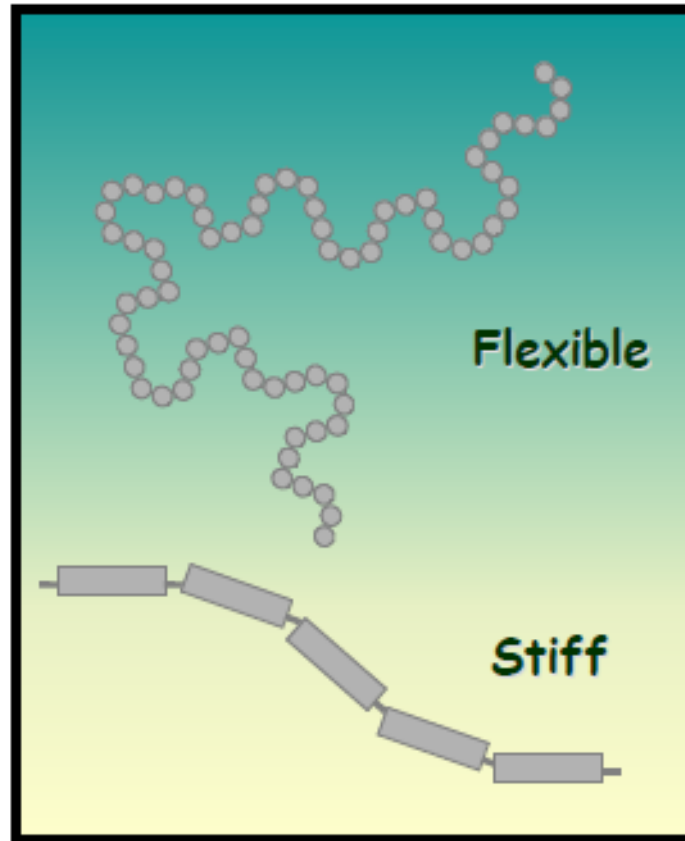
Kevlar (aramida)

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

Por que?

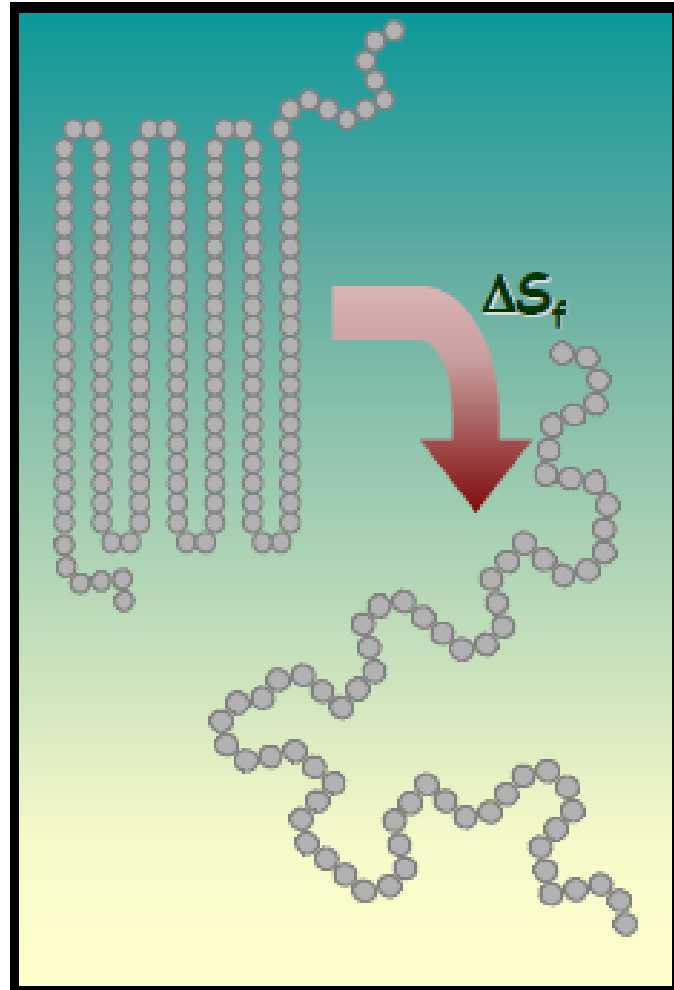


Entropy and Chain Flexibility



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

Entropy and Chain Flexibility



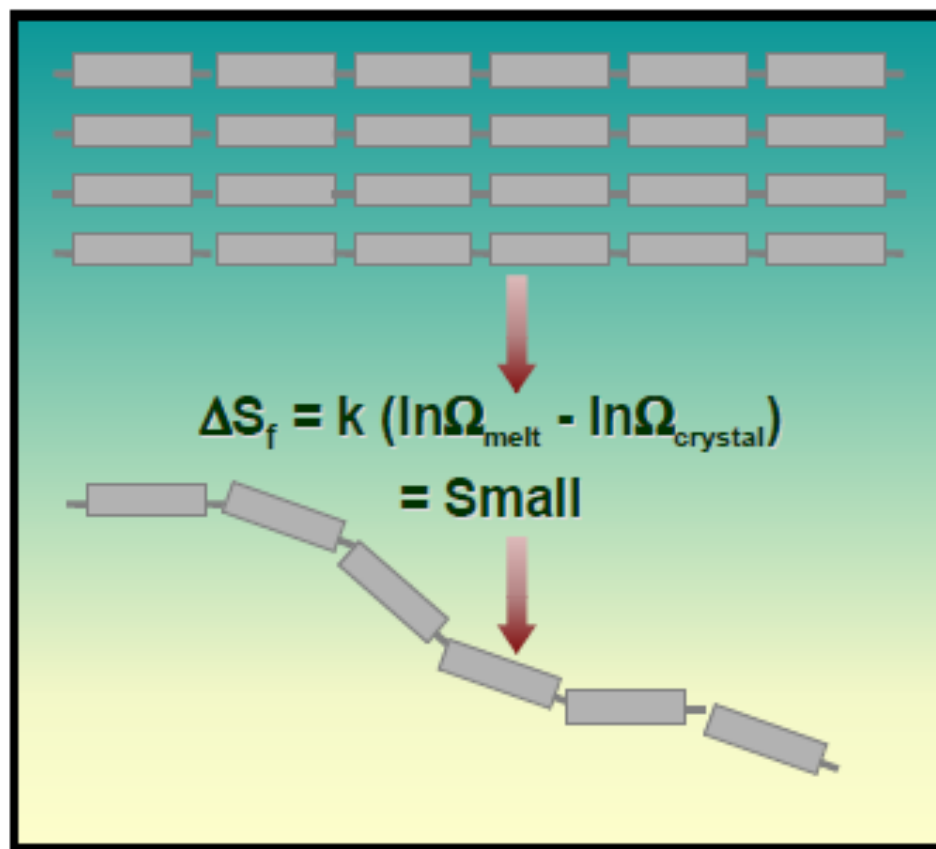
$$S = k \ln \Omega$$

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

$\ln \Omega$ = número de microestados

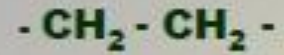
k = constante de Boltzmann, 1.38065×10^{-23} J/K

Conformational Entropy and the Melting Point



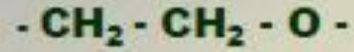
$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

Entropy and the Melting Point



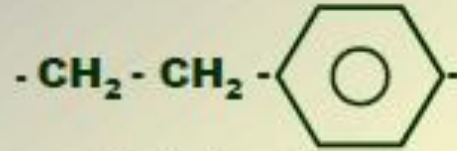
Polyethylene

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



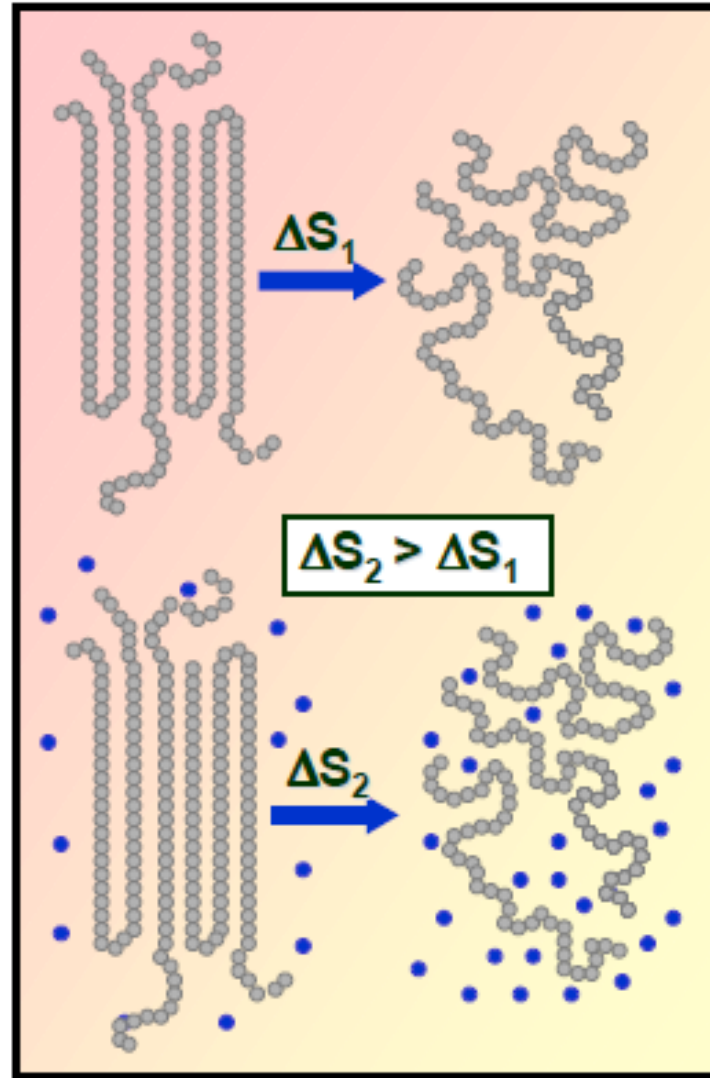
Poly (ethylene oxide)

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



Poly (p-xylene)

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



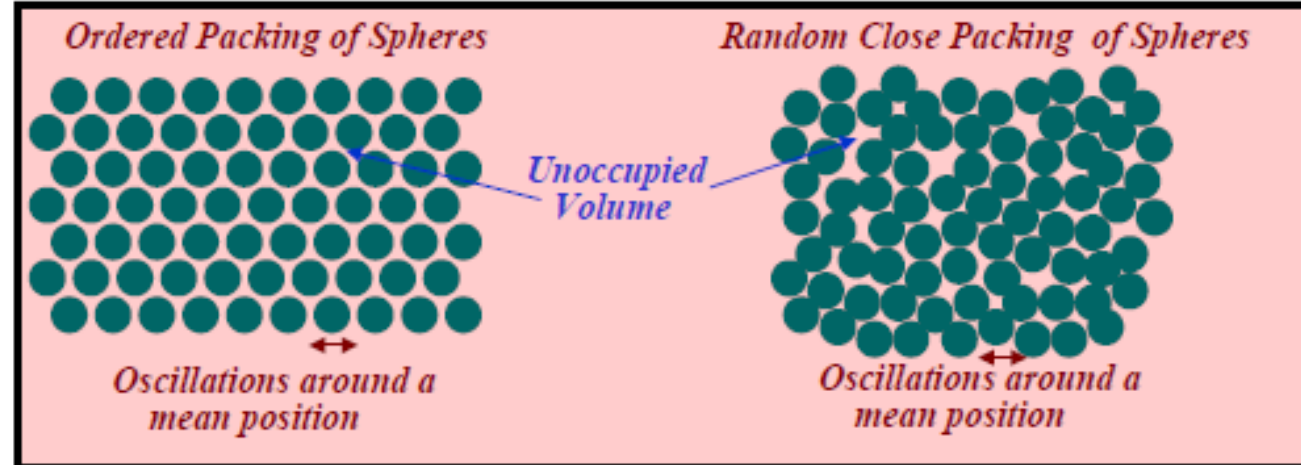
The Effect of Diluents

Comportamento térmico - Temperatura de transição vítrea (T_g)

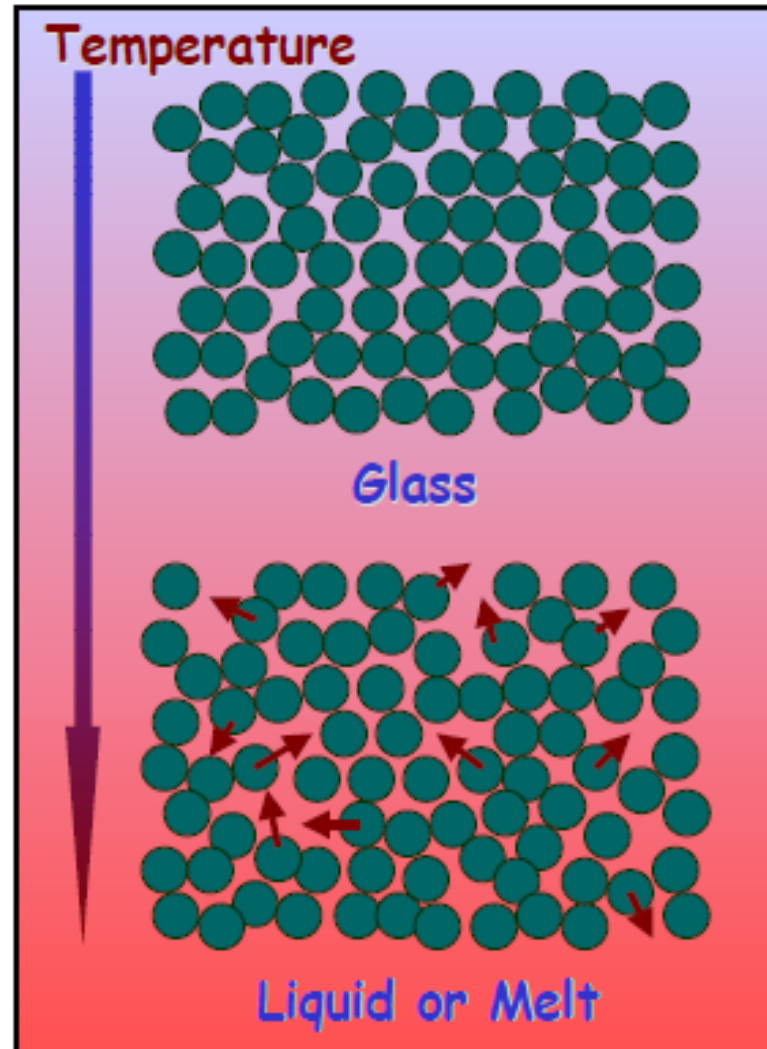
- A T_g é a temperatura, abaixo da qual cessam os movimentos de rotações e translações livres de segmentos da cadeia polimérica.
- A T_g determina a faixa de temperatura em que um polímero poderá ser processado.
- A T_g depende da: massa molar, história térmica, método de medida e da razão de aquecimento 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 .
A T_g tende a diminuir com a diminuição da massa molar (grupos terminais tem maior mobilidade)

Volume libre

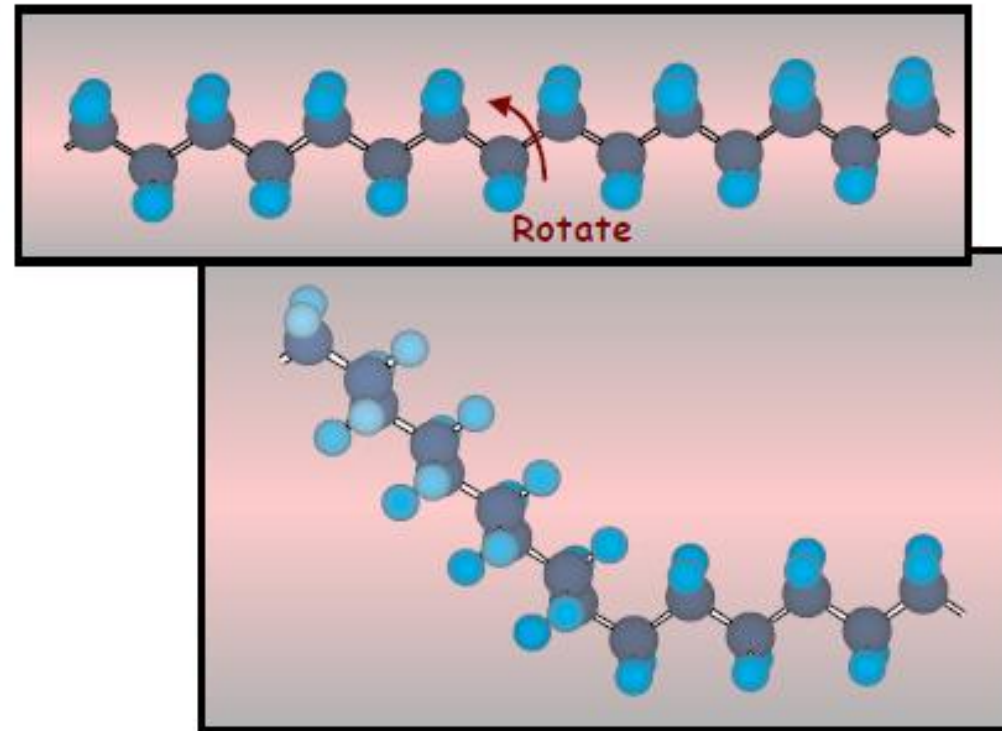
Free Volume



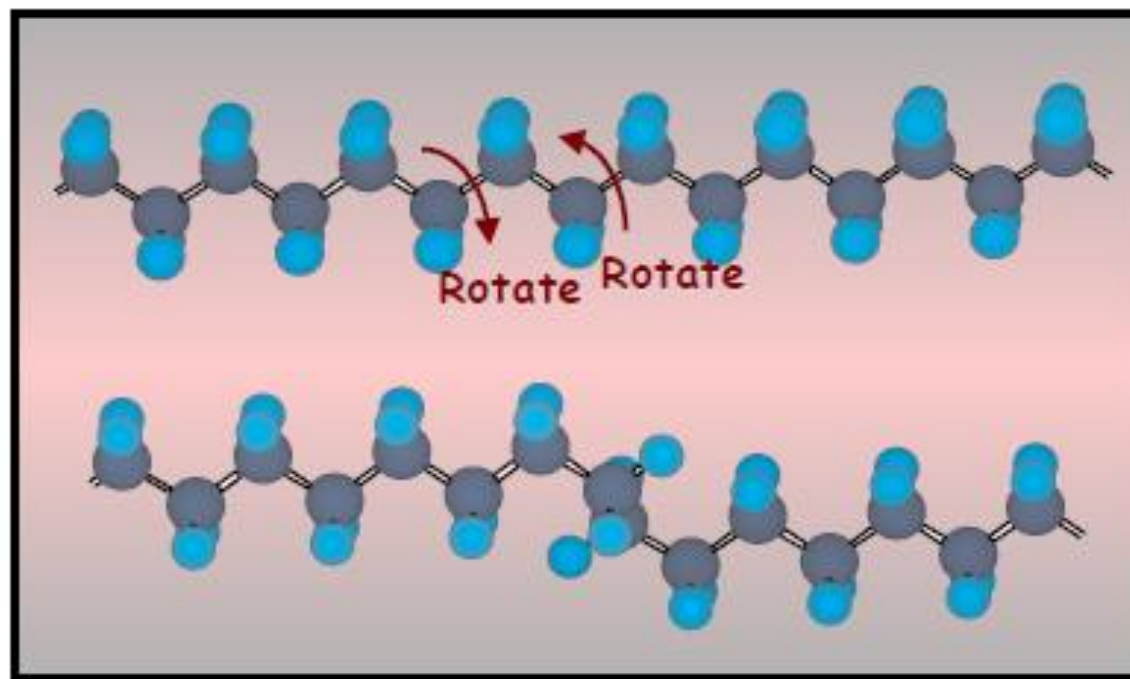
Volume livre aumenta com o aumento de T



Motion In Polymers - The Dynamics of Polymer Chains

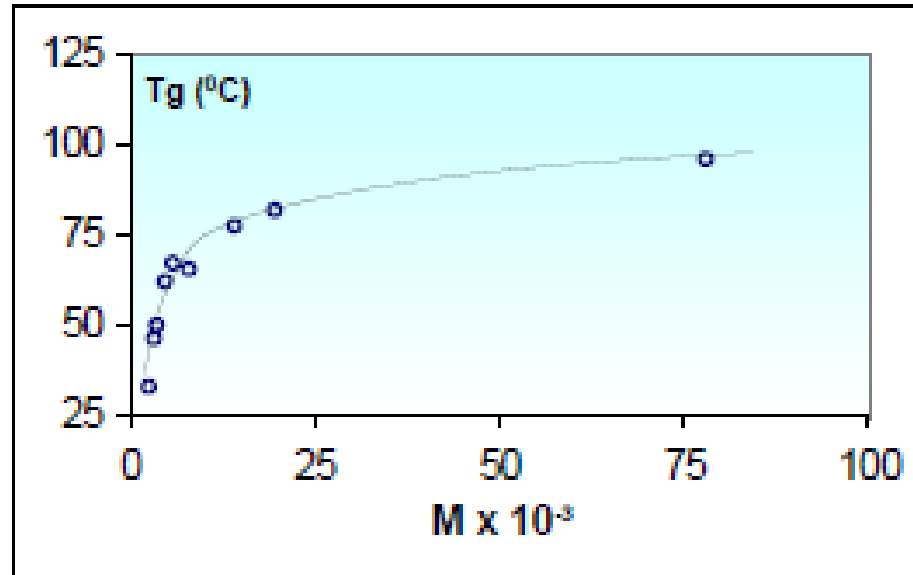


Motion In Polymers - The Dynamics of Polymer Chains

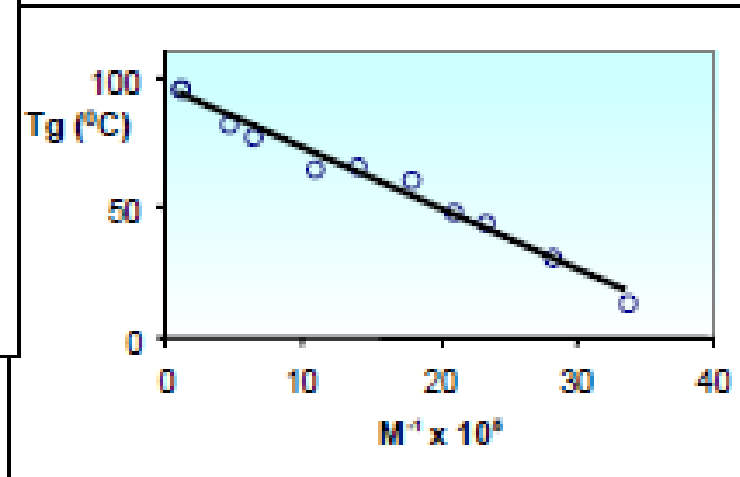


Factors that Affect the Tg

Molecular Weight



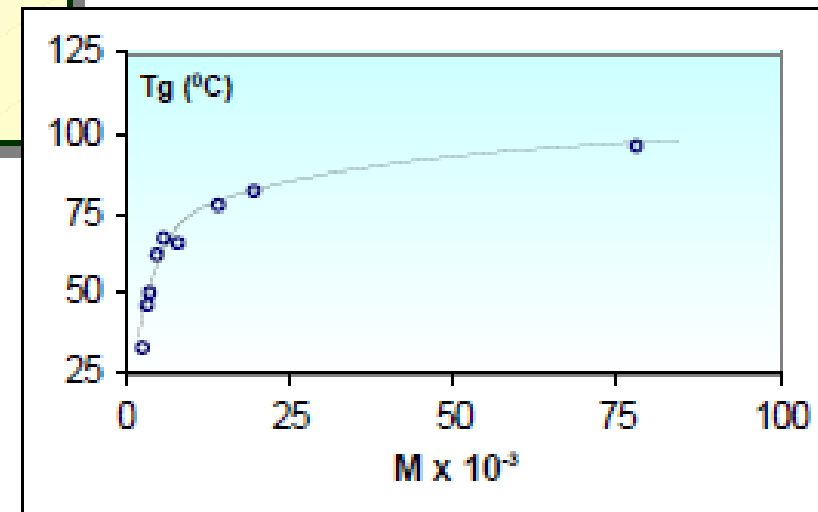
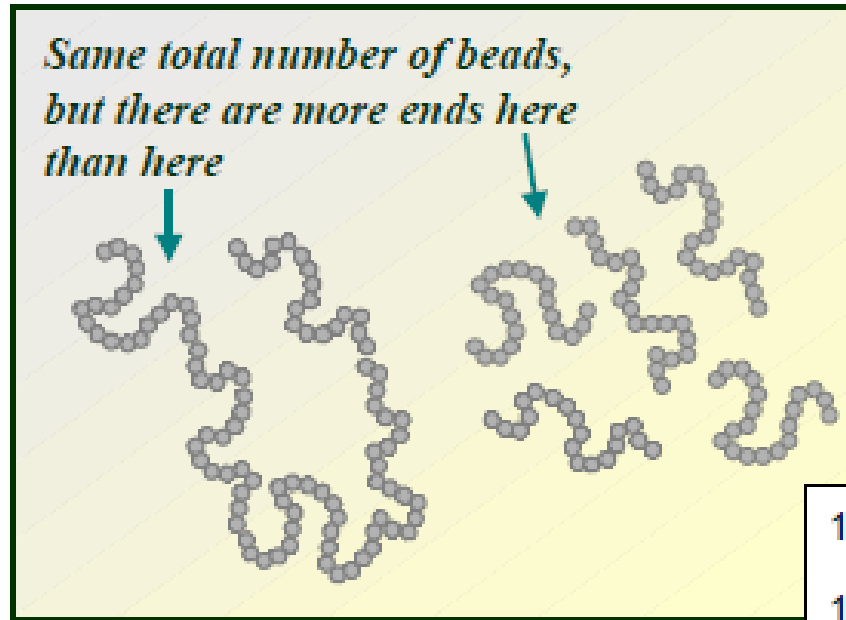
$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K}{M_n}$$



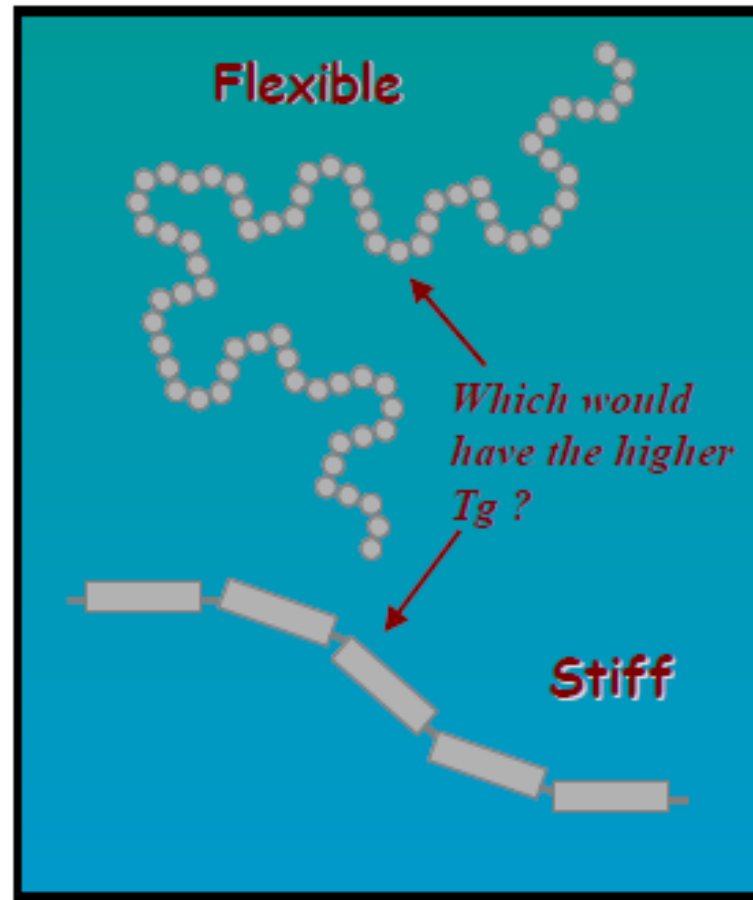
Redrawn from the data of T.G. Fox and P.J. Flory,
J.Appl. Phys., 1950, 21, 581

Factors that Affect the Tg

Molecular Weight

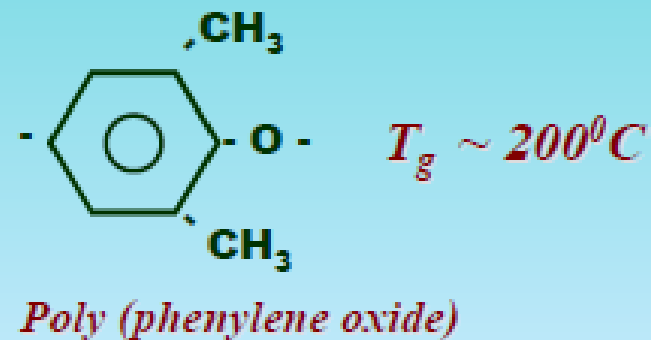
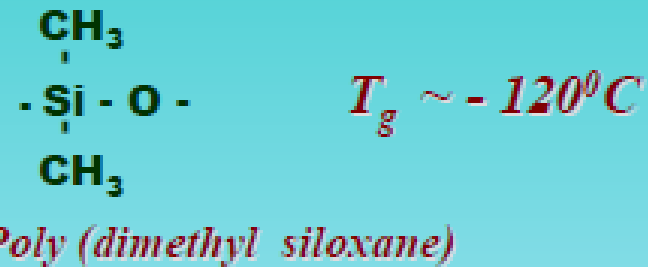
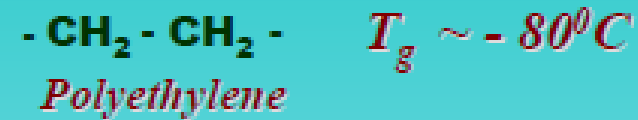


Factors that Affect the Tg Chain Stiffness



Chain Stiffness

Baixa energia rotacional

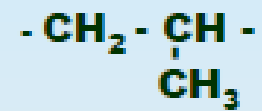


Bulky Substituents



Polyethylene

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



Atactic Polypropylene

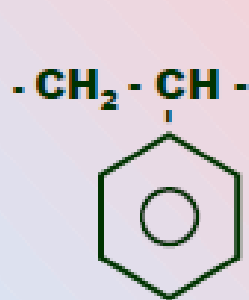
$$T_g \sim -10^\circ\text{C}$$



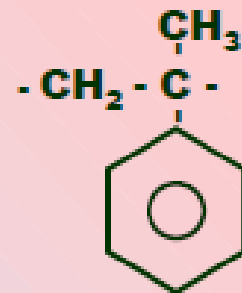
Atactic Polystyrene

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

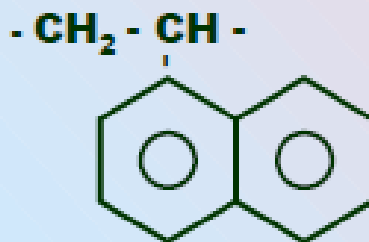
Bulky Substituents



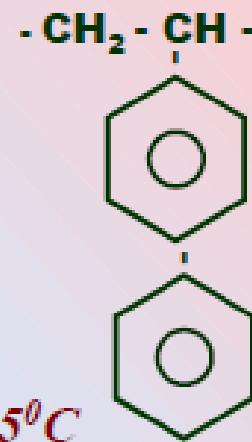
$T_g \sim 100^\circ\text{C}$
Atactic Polystyrene



$T_g \sim 175^\circ\text{C}$
Atactic Poly(α -methyl styrene)

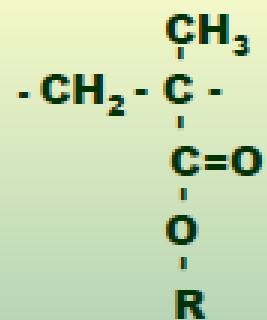


$T_g \sim 135^\circ\text{C}$
Atactic Poly(1-vinyl naphthalene)



$T_g \sim 145^\circ\text{C}$
Atactic Poly(vinyl biphenyl)

Flexible Substituents



R = Methyl - CH_3

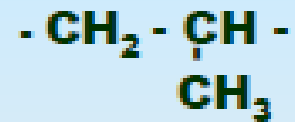
R = Ethyl - $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$

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

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

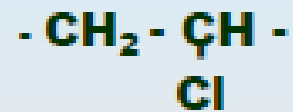
etc.

The Effect of Intermolecular Interactions



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

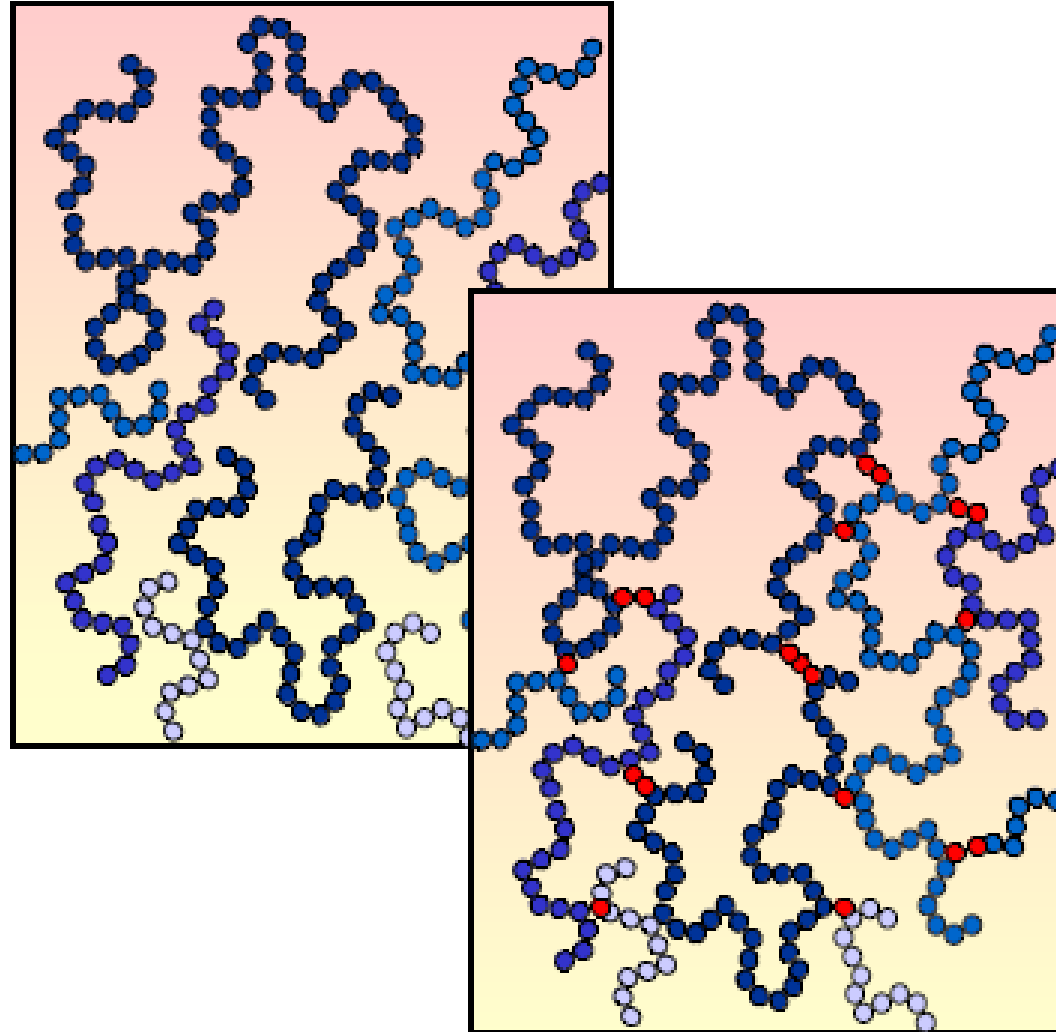
Atactic Polypropylene



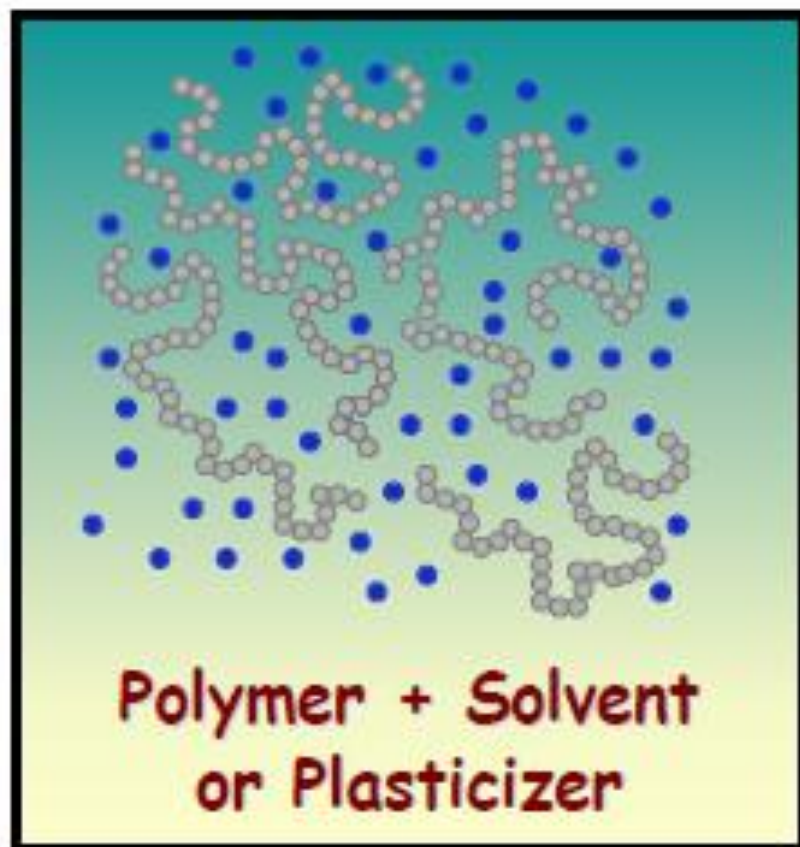
$$T_g \sim +87^\circ\text{C}$$

PVC

The Effect of Cross - Linking



The Effect of Diluents



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

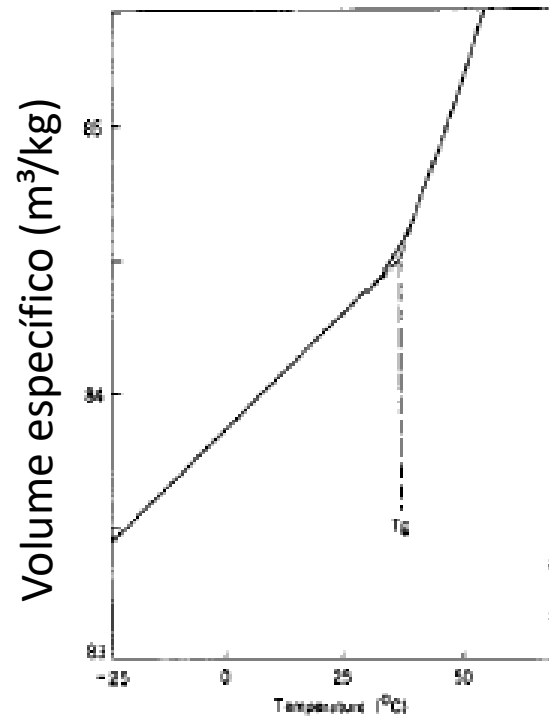


Figure 2.12 Determination of T_g by noting abrupt change in specific volume. Please remember that values such as those appearing here for specific volume are $1/100$ of the values shown as designated by the multiplier 10^3 . For example, the value where the break in the curve occurs is not 84.5 or 8450, but is 0.845. (From *Introduction to Polymer Chemistry* by R. Seymour, 1971, McGraw-Hill, Hill, New York. Used with permission.)

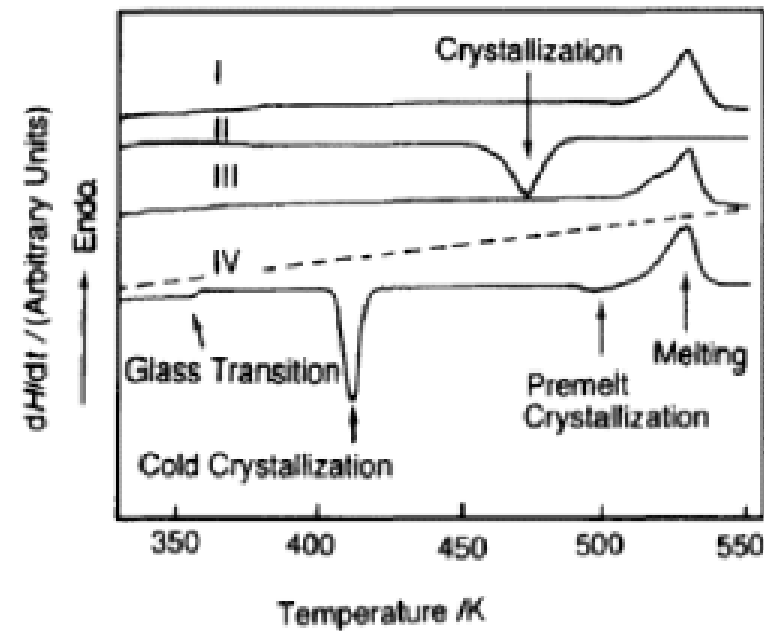


Figure 5.24.

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

