



AULA 5

POLÍMEROS (LOQ4059)

Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos



Propriedades térmicas de polímeros

T_g



Temperatura de transição vítrea

*Transição associada à região amorfa dos polímeros.
Transição de segunda ordem associada à mobilidade das cadeias poliméricas.*

T_m



Temperatura de fusão cristalina

T_c



Temperatura de cristalização

Dependendo da taxa de resfriamento, o material pode recuperar a mesma cristalinidade.

Resfriamento rápido → não há tempo suficiente para o processo de relaxação das macromoléculas : Mudança na cristalinidade do material!!!

Modelo da micela franjada



- Cristalinidade e Tm;
- Material semi-cristalino: região cristalina + região amorfa;
- Grau de cristalinidade = % de cristalinidade;
- Polímero amorfo → Só possui Tg;
- Cristal líquido → Só possui Tm;
- Polímeros cristalinos: HDPE, PP isotático, Náilon 6,6, etc.

Tg e Tm

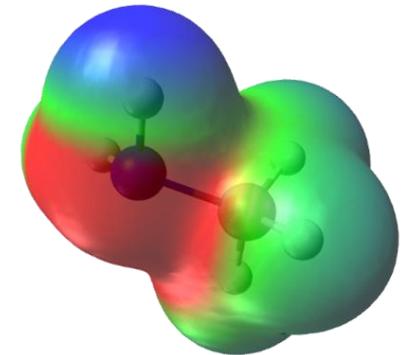
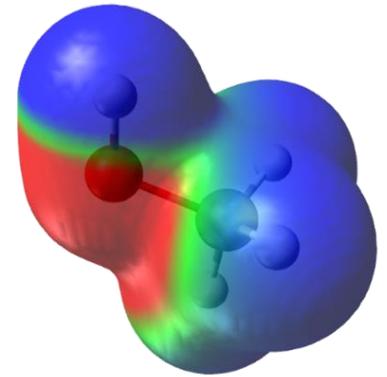
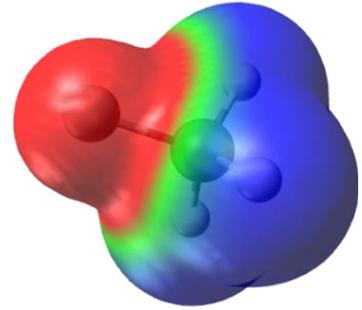
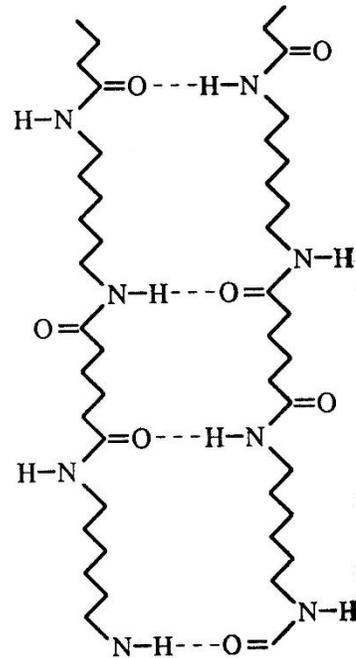
Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Forças de Van der Waals

Pontes de hidrogênio

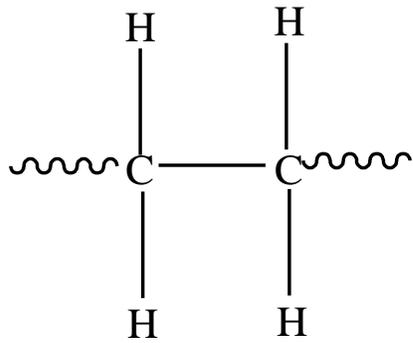
Pontes de nitrogênio

Anel-anel

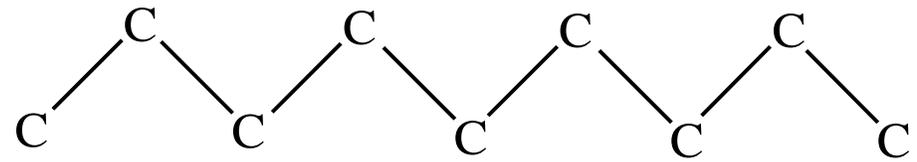


Fatores que influenciam a Tg e a Tm

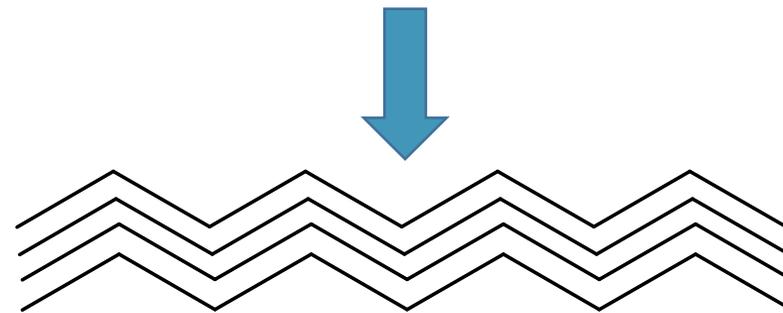
Flexibilidade da cadeia



Polietileno → Tg = -120°C



Conformação do tipo zigue-zague: somente ligação C-H

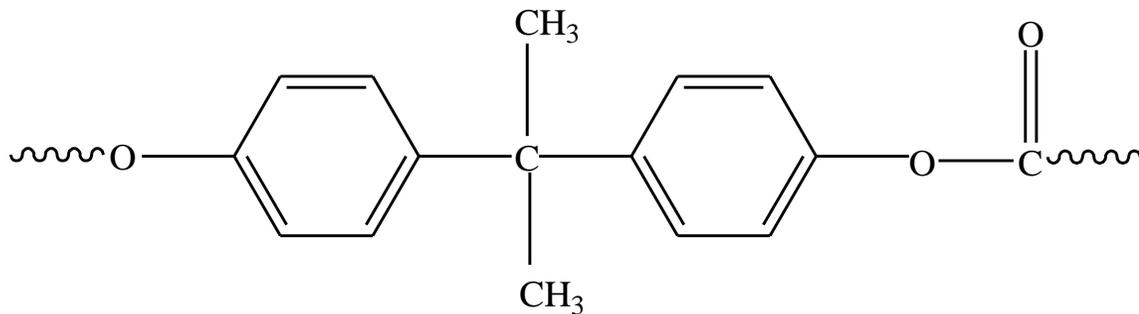


Alta cristalinidade (~ 90%), alta Tm, baixa Tg

Tg e Tm

Fatores que influenciam a Tg e a Tm

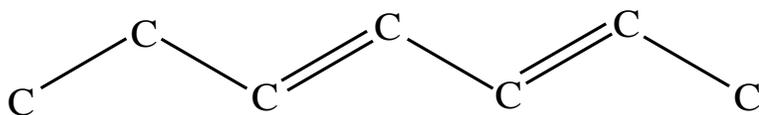
Flexibilidade da cadeia



Polycarbonato → **T_g = +150°C**

A presença de grupos laterais, dependendo do tipo, diminui a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, aumenta a T_g.

Observação:

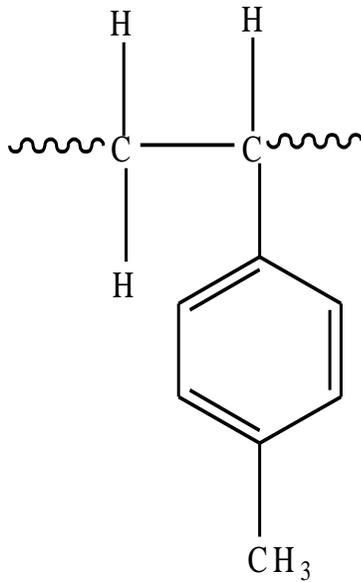


Presença de ligação dupla limita a flexibilidade das cadeias

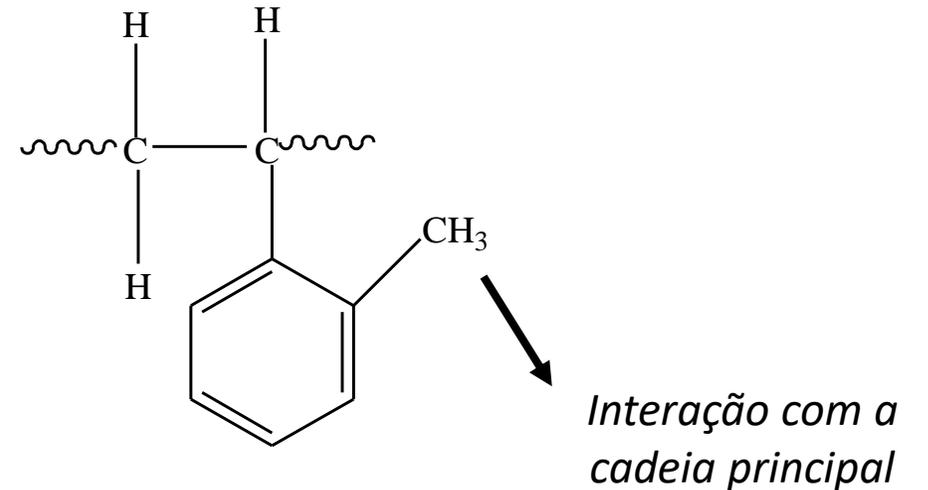
Tg e Tm

Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Impedimento estérico



Poli(para-metil-estireno) → Tg = +105°C

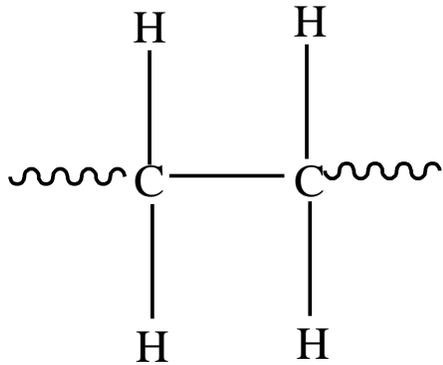


Poli(orto-metil-estireno) → Tg = +125°C

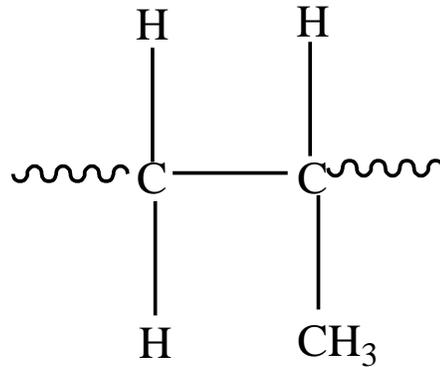
Tg e Tm

Fatores que influenciam a Tg e a Tm

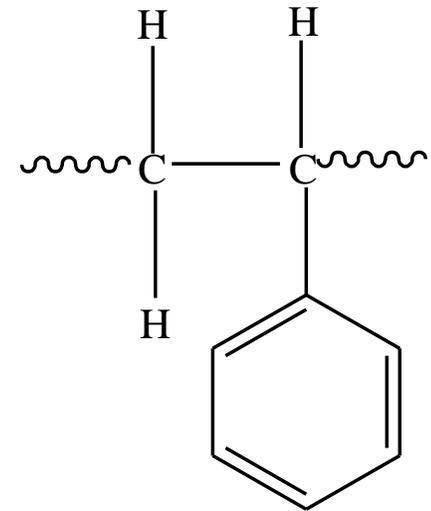
Efeito dos grupos laterais



Polietileno $T_g = -120^\circ\text{C}$



Polipropileno $T_g = -25^\circ\text{C}$

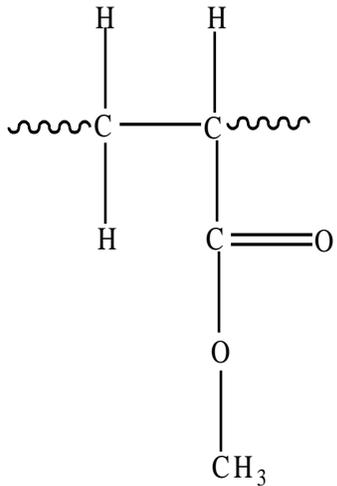


Poliestireno $T_g = +100^\circ\text{C}$

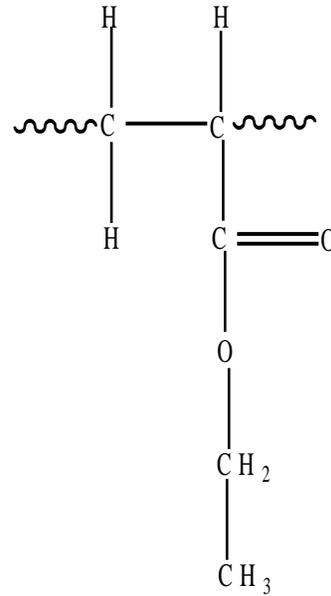
Tg e Tm

Fatores que influenciam a Tg e a Tm

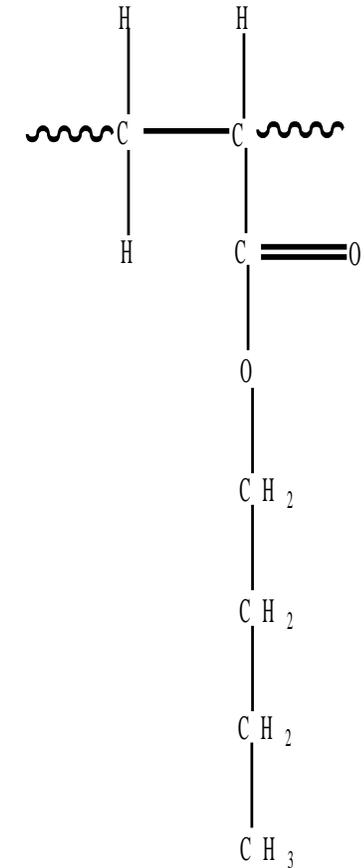
Flexibilidade das cadeias laterais



Poli(acrilato de metila) Tg = +3°C



Poli(acrilato de etila) Tg = -22°C

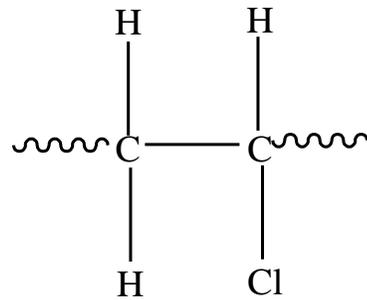


Poli(acrilato de butila) Tg = -44°C

Tg e Tm

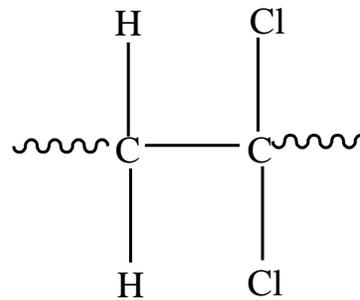
Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Simetria



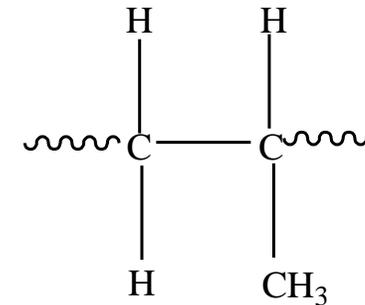
Poli(cloreto de vinila)

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



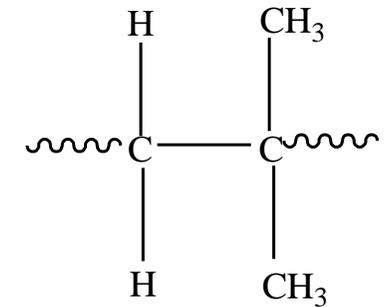
Poli(cloreto de vinilideno)

$T_g = -17^\circ\text{C}$



Polipropileno

$T_g = -8^\circ\text{C}$



Poliisobutileno

$T_g = -65^\circ\text{C}$

Observação:



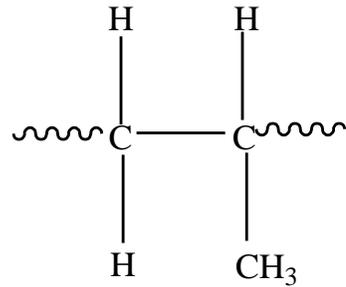
A quantidade de grupos laterais é compensada pela criação de espaços vazios entre as cadeias!!

Maior simetria → Menor T_g

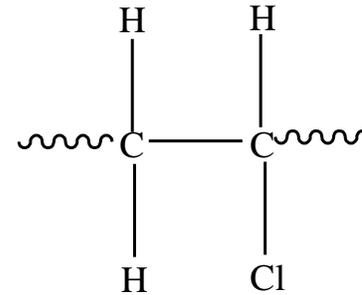
Tg e Tm

Fatores que influenciam a Tg e a Tm

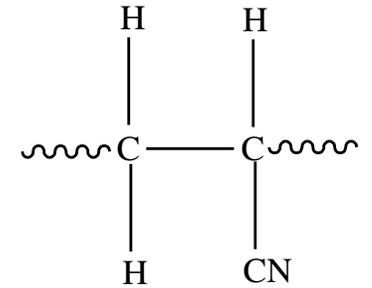
Polaridade



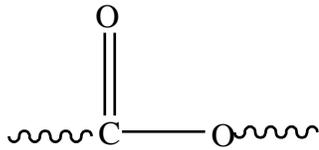
Polipropileno Tg = -8°C



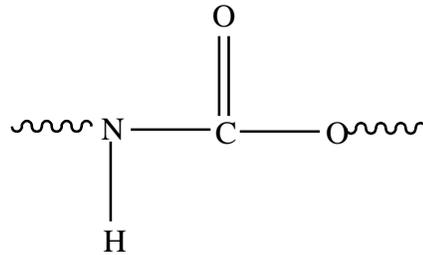
Poli(cloreto de vinila) Tg = $+87^\circ\text{C}$



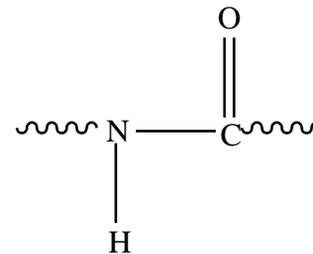
Poli(acrilonitrila) Tg = $+103^\circ\text{C}$



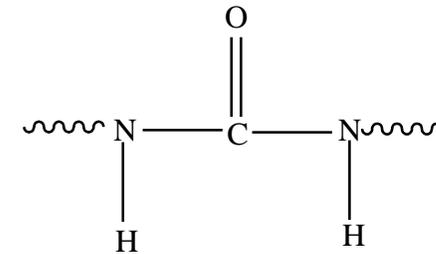
Poliéster



Poliuretano



Poliamida



Poliuréia

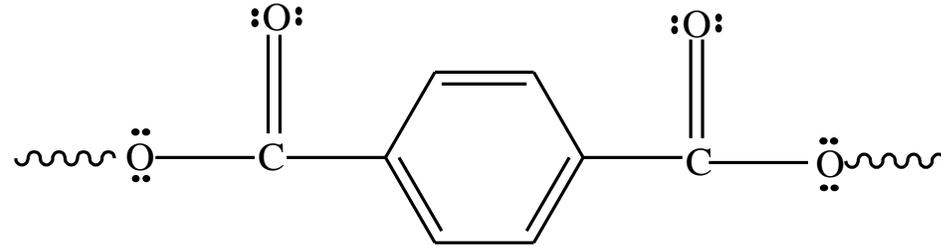
Polaridade/Tg/Tm



Tg e Tm

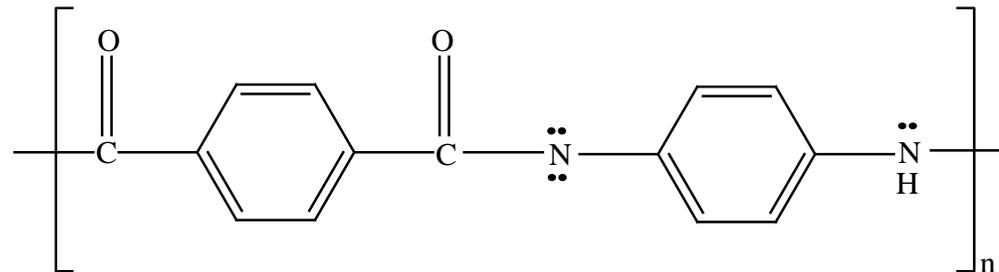
Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Interações tipo anel-anel



Ressonância → Átomos de C alternam a polaridade → Efeito sinérgico → Forte interação → Alta resistência térmica

Exemplo: Aramidas **KEVLAR** Um dos polímeros mais utilizados como material de engenharia!!!



Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Copolimerização

Estimativa da Tg de um copolímero:

Equação de Fox:

$$\frac{1}{Tg_{\text{copolímero}}} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

Fração molar do monômero 1 na cadeia polimérica

Fração molar do monômero 2 na cadeia polimérica



Observação:

Cálculo aproximado



Tg depende da massa molecular

Tg em relação à massa molecular:

Tg_{MM}

=

Tg^{α}

- $\frac{K}{MM}$

Constante

Massa molecular do polímero

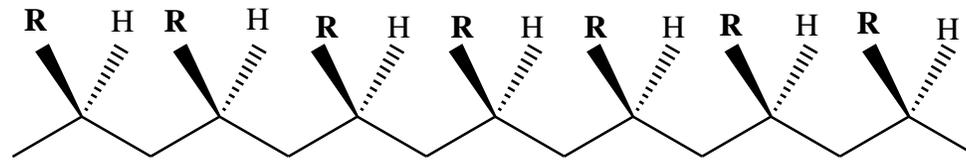
Exemplo: Para PS e PMMA $\rightarrow K = 2 \cdot 10^5$

Tg e Tm

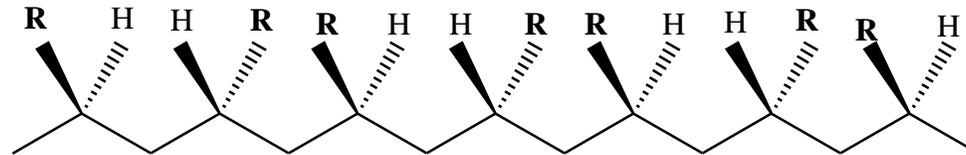
Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Isomeria - Taticidade

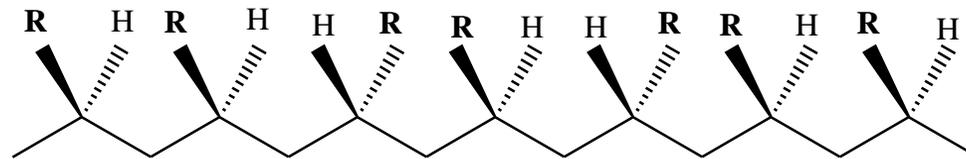
ISOTÁTICO



SINDIOTÁTICO

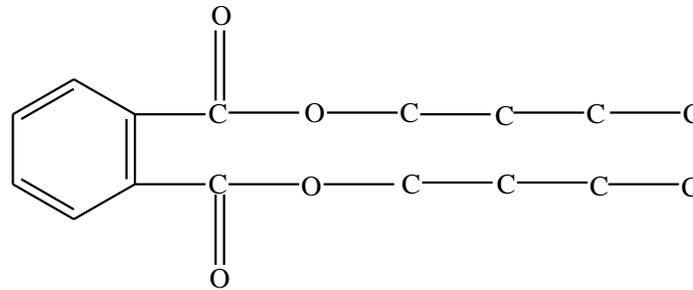


ATÁTICO

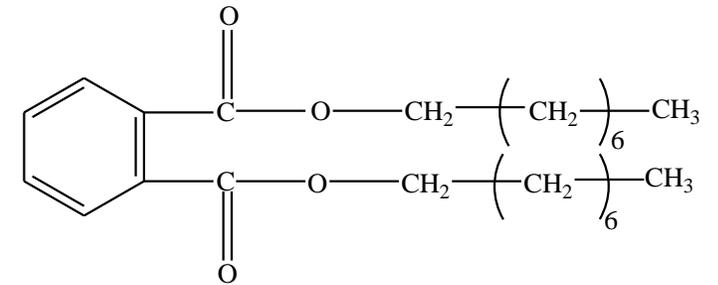


Fatores que influenciam a Tg e a Tm

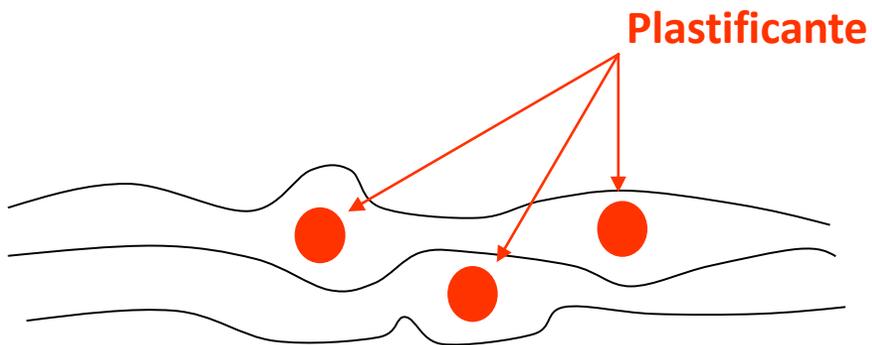
Aditivos ou plastificantes



Dibutilftalato (DBP)



Di-octil-ftalato (DOP)



Plastificante deve ser inerte !!

Diminuição das interações físicas.

Desvantagens: Material tende a perder o plastificante com o tempo;
Proliferação de microorganismos;
Toxicidade.