

Polímeros I

Conformação e Configuração

Prof. Antonio José Felix de Carvalho

(toni@sc.usp.br)

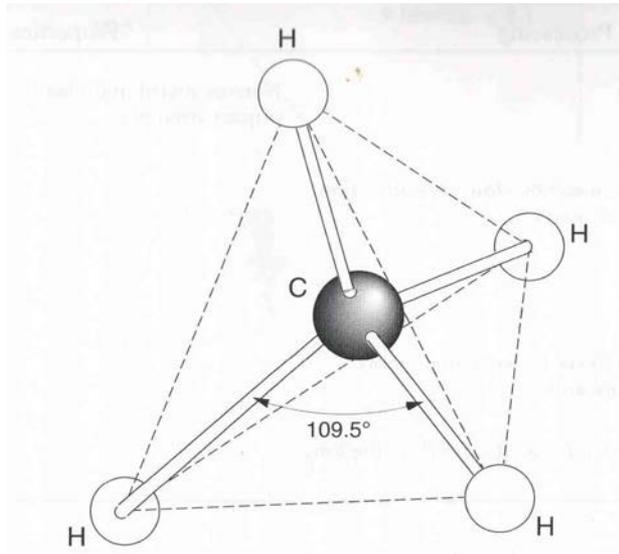


Conformação e Configuração das Moléculas de um Polímero

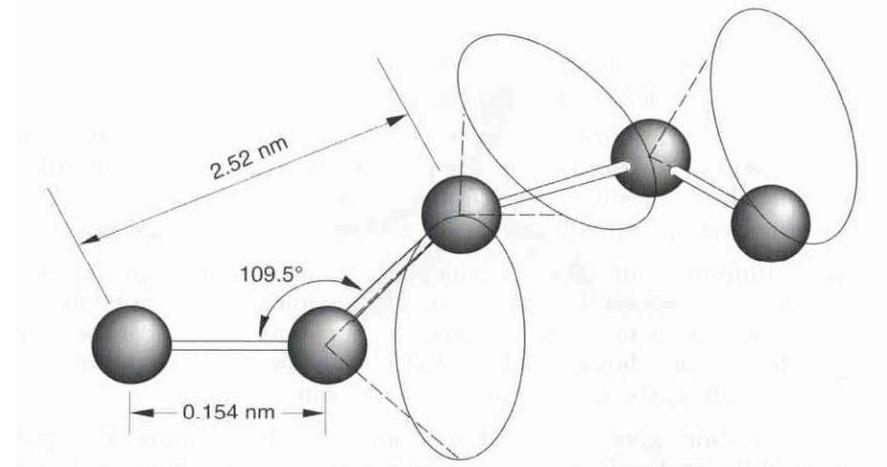
A **conformação** está relacionada com a distribuição espacial preferencial dos átomos de uma molécula, sendo descrita pela flexibilidade e regularidade da macromolécula. Portanto a conformação depende do giro em torno das ligações química.

A **configuração** está relacionada com a distribuição espacial dos átomos na molécula e portanto depende da posição relativa dos grupos químicos. É controlada durante a polimerização. Está associada ao conceito de taticidade. Portanto, a configuração depende da forma como as ligações químicas foram estabelecidas durante a polimerização.

Conformação



Representação esquemática do metano evidenciando a sua forma tetraédrica



Conformação randômica de uma cadeia polimérica carbono-carbono

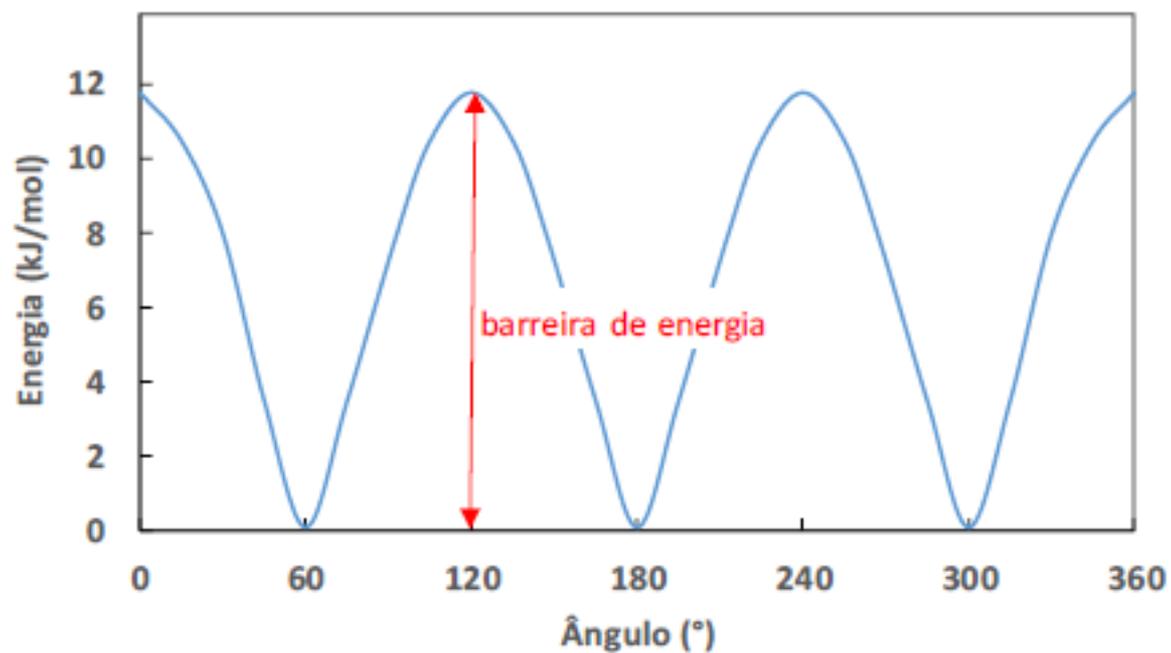
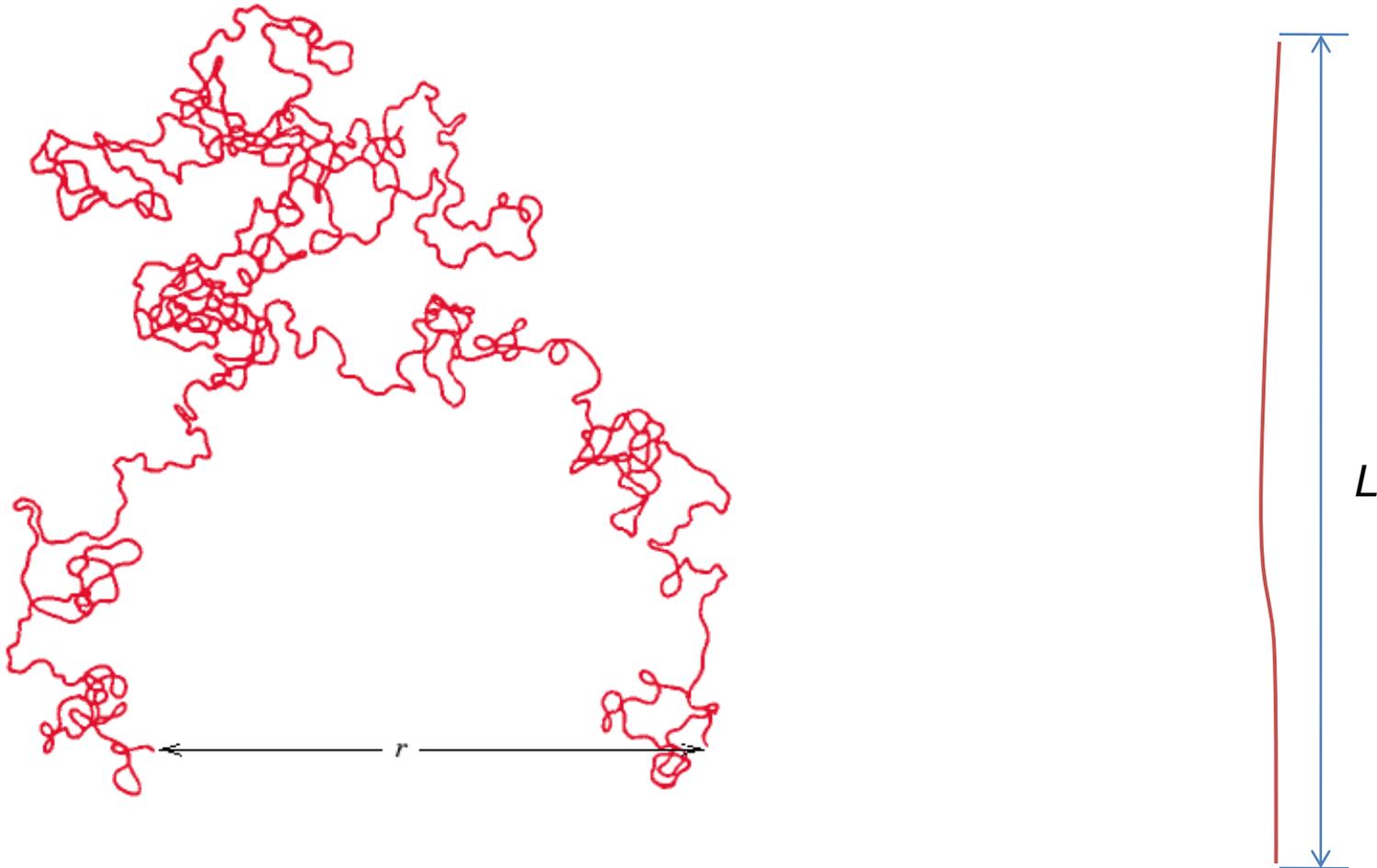
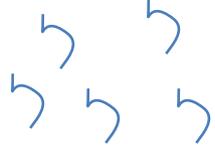
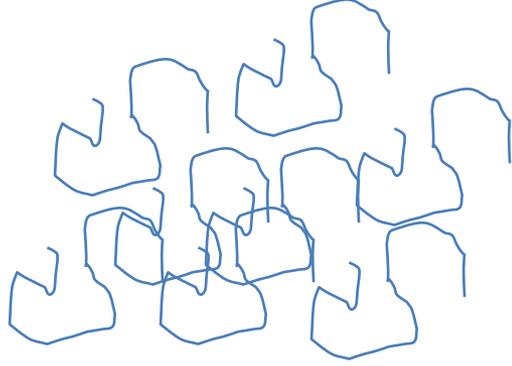
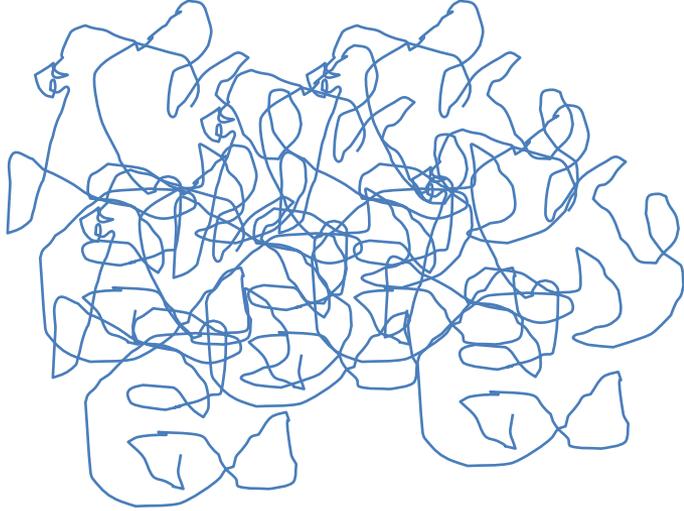
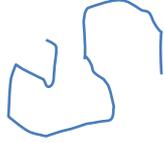


Figura 2.12. Exemplo de dependência da energia com o ângulo de ligação em uma molécula orgânica.

Distância ponta a ponta (r) e comprimento de contorno (L)



Massa Molar



Enganchamento Molecular

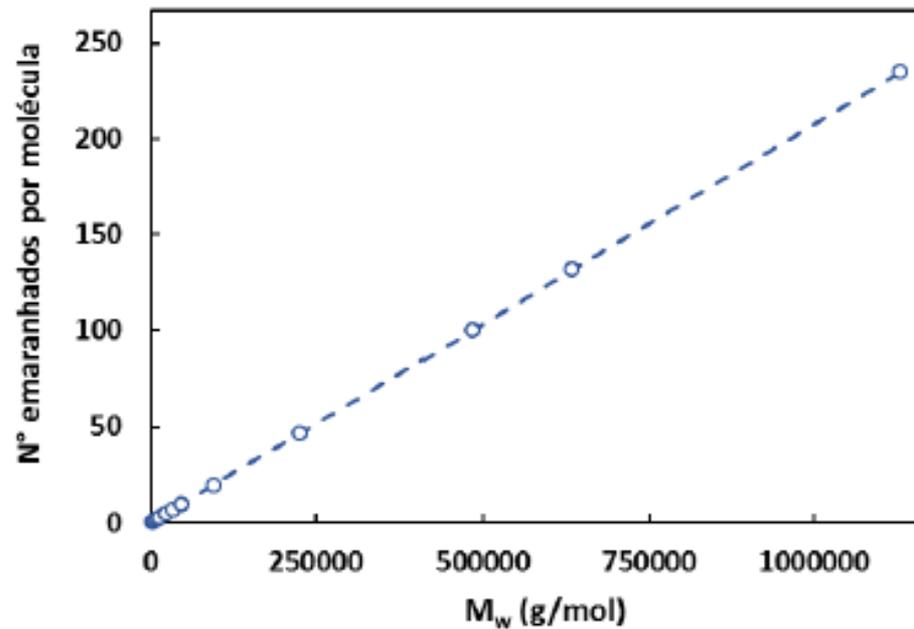
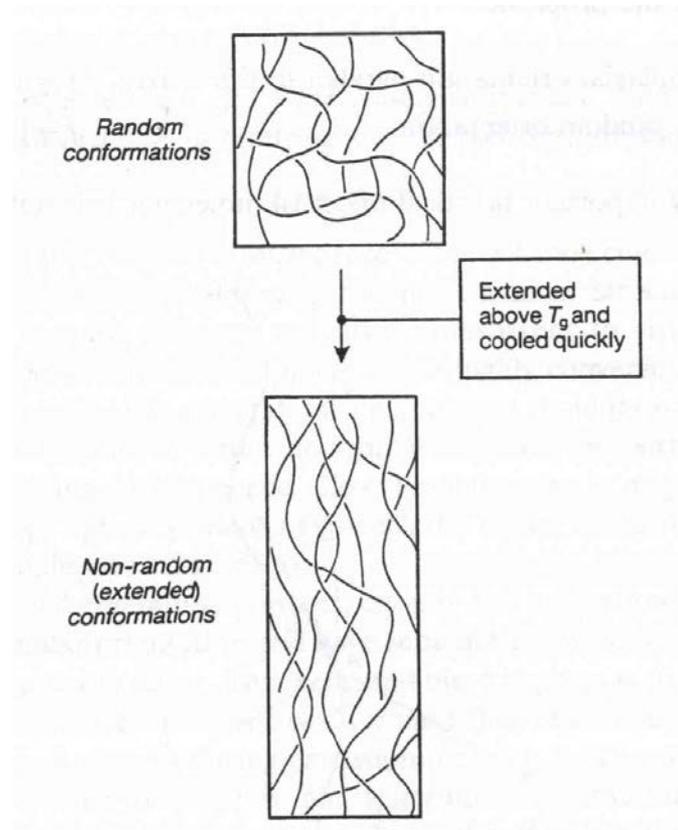


Figura 2.11. Relação entre a massa molar (M_w) do poli-isopreno e o número de emaranhados por molécula. Baseado nos dados apresentados por (Auhl et al. 2008).

Orientação Molecular

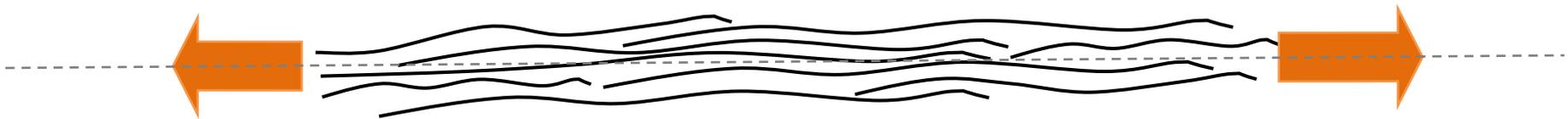
Polímero Amorfo



Deformação de um polímero amorfo e orientação das suas cadeias no sentido da deformação.

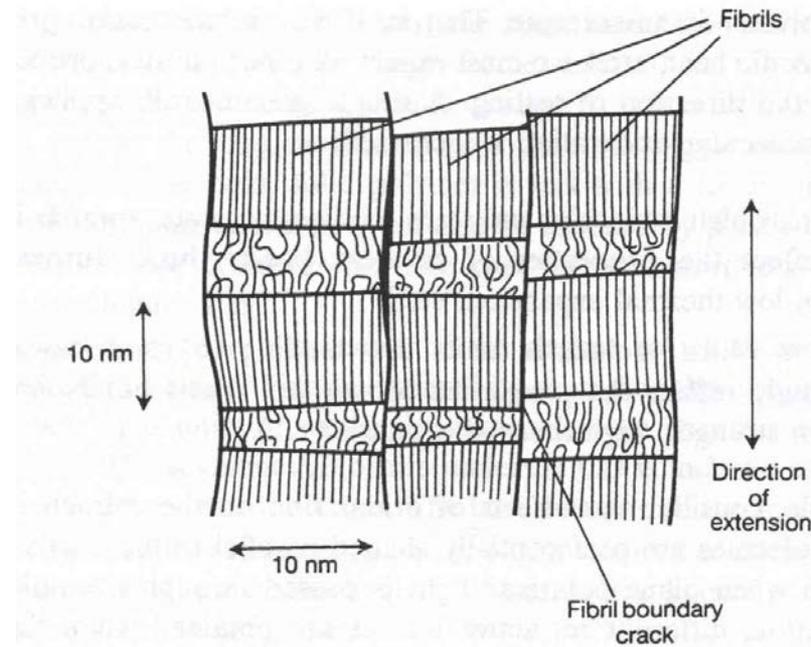
Orientação em Polímeros Lineares Amorfos

Quando um polímero linear amorfo é aquecido à uma temperatura ao redor de sua temperatura de transição vítrea e é deformado pela aplicação de uma tensão, ocorrerá um alinhamento das cadeias moleculares no sentido da deformação. Se então o material for resfriado abaixo da sua temperatura de transição vítrea enquanto as moléculas estiverem ainda sob tensão elas irão ser “congeladas” em um estado de orientação molecular. A orientação molecular produzida pode alterar de forma significativa as propriedades do polímero no estado sólido. Quando filamentos do material fundido são alongados para produzir filamentos mais finos nos quais as moléculas apresentam-se orientadas no eixo longitudinal do filamento observa-se um aumento na resistência à tensão do material que pode superar em até 5 vezes ou **mais**, a tensão do material não orientado. No sentido perpendicular a resistência à tensão será muito menor. O material é, portanto, **anisotrópico**.



Orientação molecular nas fibras

Polímero semi-cristalino



Estrutura fibrilar de um polímero semi-cristalino orientado

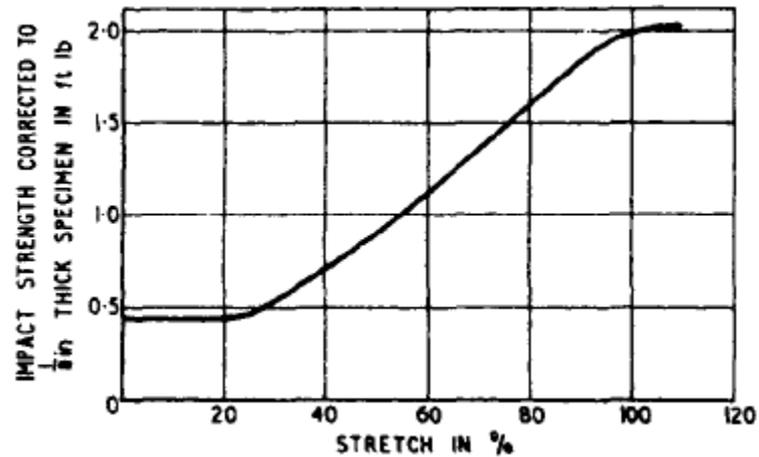
Cristalização e orientação molecular

Quando a borracha natural é alongada, os segmentos de cadeia irão se alinhar podendo provocar a cristalização desses segmentos (cristalização induzida pela orientação). Essa cristalização provoca um grande aumento da resistência à tensão da borracha sob estiramento. A estrutura cristalina formada, pode ser observada por difração de raios-x. Essa estrutura cristalina é metaestável e quando da retração da borracha a mesma desaparece.

Já no caso do nylon 66 estirado em uma temperatura bem abaixo da sua T_m , mas acima da T_g , ocorrerá cristalização adicional, induzida pelo estiramento de modo que as estruturas cristalinas formadas estarão alinhadas na direção do estiramento. Fibras produzidas por esse processo apresentam elevadas tensões de alongamento. Esse processo é empregado industrialmente para produzir fibras de elevada resistência, sendo denominado processo “*cold-drawing*”. Esse processo é aplicado para o PET também (*Terylene*).

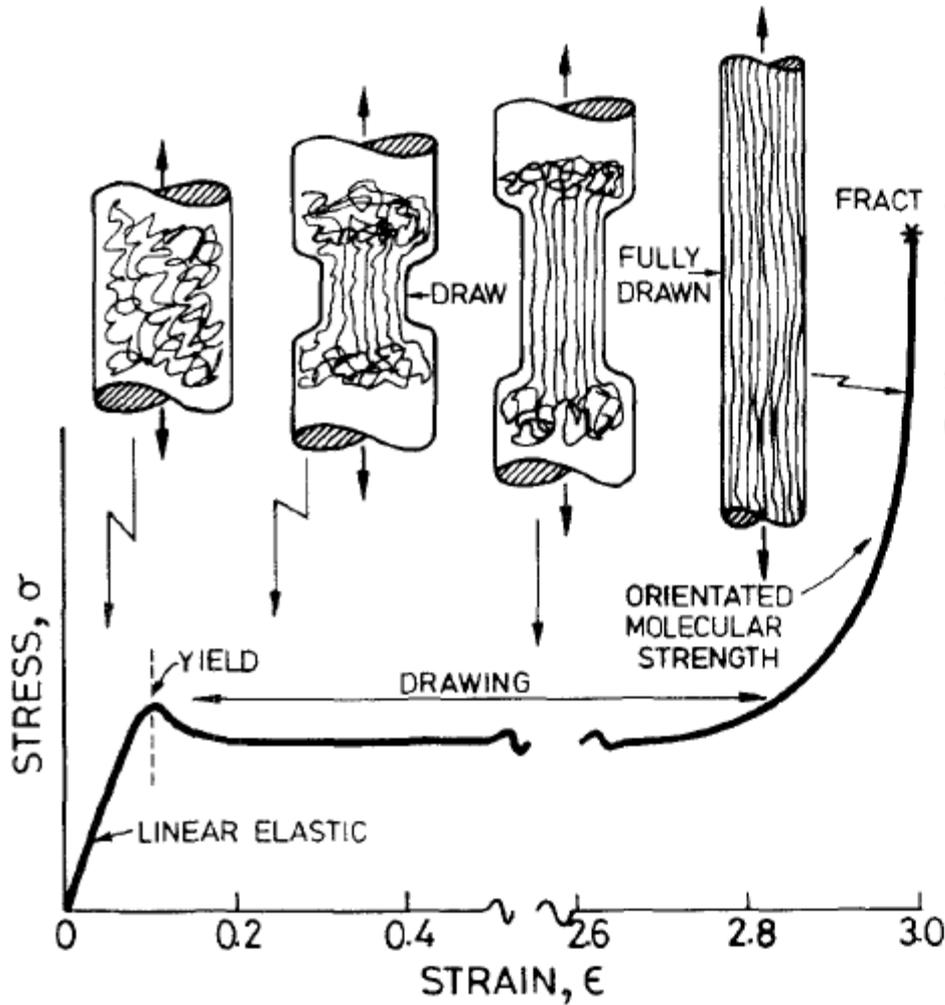


Além da orientação monoaxial, é possível provocar a orientação biaxial, submetendo um filme à tensão biaxial quando este está em temperaturas próximas à sua transição vítrea, ou mesmo a “frio”. Para isso, o filme deve ser tracionado nas duas direções (comprimento e largura).



Orientação biaxial do PMMA – Variação da resistência ao impacto com o percentual de tensionamento (Brydson J. A.)

Orientação Molecular a Frio



and this mechanism can operate in tension also. But it is also common in linear polymers to find that plasticity in tension results from cold-drawing: a very non-homogeneous deformation, during which the polymer molecules align themselves with the tensile axis (Fig. 5).

Figure 5 Schematic diagram illustrating yield followed by cold-drawing. Extensions are large.

Polímeros líquido-cristalinos

Mesomórfico: estado intermediário que ocorre após a fusão. Este estado é comumente observado para substância de baixa massa molar, e é denominado de cristal líquido. Nos cristais líquido apensar de se observar ordem de longo alcance o material flui como um líquido mantendo a ordem de longo alcance. Quando a fase mesomórfica é quebrada devido a mudanças térmicas, ocorre um fenômeno denominado mesomorfismo termotrópico. Por outro lado quando o sólido é perturbado devido a um solvente o fenômeno e denominado de mesomorfismo liotrópico.

Importantes sistema de cristais líquidos são: soluções de Kevlar em H_2SO_4 , soluções de celulose e uma grande gama de poliésteres, dentre outros.

Em todos esses caso o polímero assume uma forma de bastonete (*“rod-like”*), a qual tende a se manter alinhada durante principalmente o fluxo.

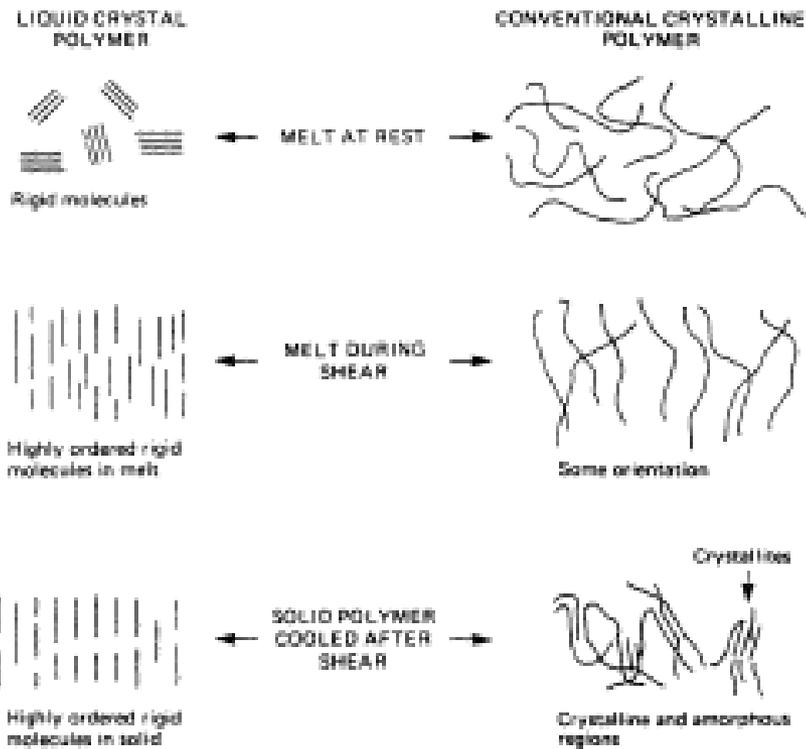


Figure 25.24. Difference in behavior between liquid crystal polymers and conventional crystalline polymers in the melt at rest, during shear and when cooled after shearing

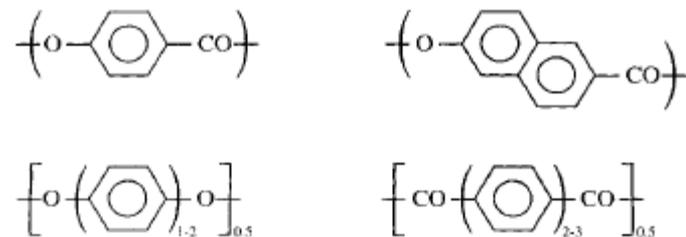


Figure 25.25. Typical sequences found in intractable liquid crystal polymers with $T_m > 400^\circ\text{C}$

Algumas estruturas típicas de polímeros que forma cristais líquidos.
Chap. 25 Brydson

Fibras de elevado desempenho e suas propriedades

Fonte: Advanced Composite Materials, Lous Pilato, Michael J. Michno, Springer-Verlag.

Fibra	Densidade (Kg/m ³)	Tensão de ruptura (GPa)	Resistência específica 10 ⁶ cm	Módulo de tensão (GPa)	Módulo específico 10 ⁸ cm	Tensão de compressão (GPa)	Alongamento (%)
UHMWPE	970	3,0	31	175	18	0,17	3,6
KEVLAR	1440	2,6	18	60-200	4,2-14	0,34-0,48	3,8
PBO	1390	3,0	21	70	5,0	-	4,4
PBT	1580	5,7	36	360	23	0,2-0,4	1,9
Pithcg CF	1580	4,1	26	325	21	0,26-0,41	1,1
PAN CF	1600-2200	0,8-2,3	5-7	38-820	2,3-38	0,48	0,25-0,50
S-2 glass	1700-1900	2,3-7,1	14-37	230-830	13-26	1,05-2,75	1,5-2,4
	2490	4,6	19	85	3,4	1,1	6,7

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular,

PBO (Zylon): poliamida do ácido tereftálico e do 2,4 diamino resorcinol - poly(p-phenylenebenzoxazole) ou polybenzoxazole.

PBT: poliamida do ácido tereftálico e do 2,5 diamino-1,4 benzenoditiol - poly(p-phenylene benzobisthiazole).

S-2 glass vidro magnésio aluminoborosilicato - E-2 glass vidro cálcio aluminoborosilicato

PAN CF fibra de carbono de poliácilonitrila.

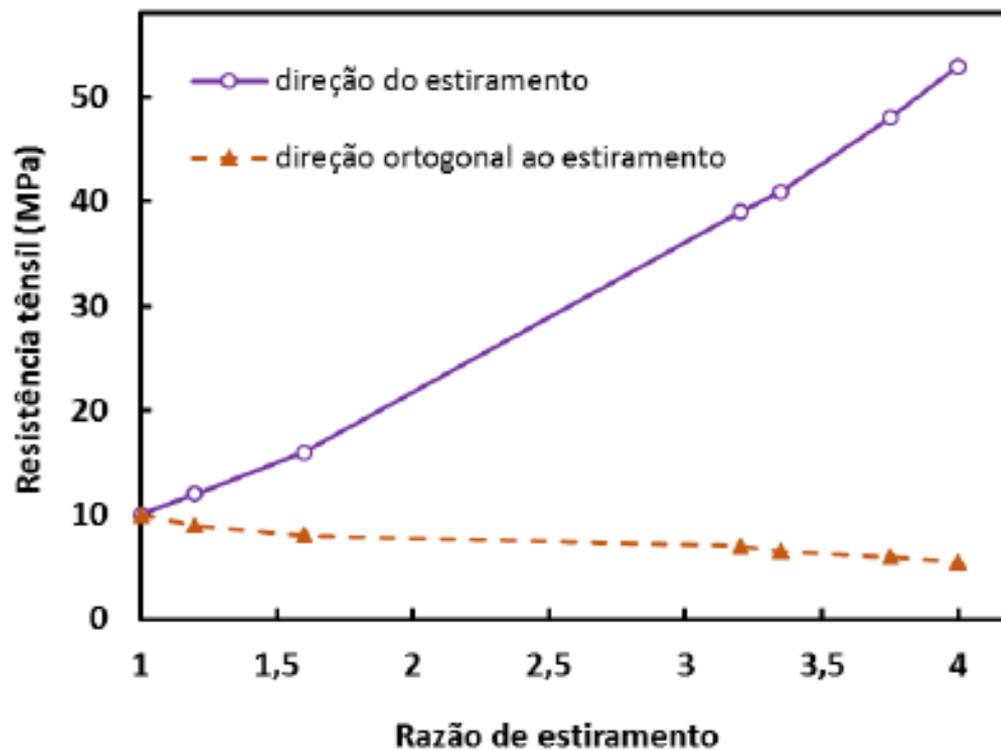


Figura 2.4. Efeito do estiramento a frio na resistência à tração do polietileno linear de baixa densidade, medida na direção do estiramento e na direção ortogonal (Razavi-Nouri and Hay 2004).

Orientação molecular: cristalinidade, alinhamento de moléculas rígidas (“rod-like”) e interações intermoleculares.

A orientação molecular em elevado nível está relacionada a cristalinidade, como por exemplo, no caso do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) orientado por “*gel spinning*” (p. ex. Spectra 1000).

Já no caso das fibras de Kevlar o efeito se deve ao fato de que as soluções desse material ou de seu precursor se apresentam no estado líquido cristalino. Quando as soluções anisotrópicas de Kevlar são fiadas por um processo de *dry jet-wet* em fibras ocorre o alinhamento molecular.

O fenômeno de ordem lateral ocorre devido as interações entre as cadeias, que pode ser induzido pelas forças fracas dispersivas ou polares como no UHMWPE e no PBT, por ligações hidrogênio como no Kevlar ou por ligações covalentes como nos filmes de grafite molecular.

Fibras de Kevlar. Os filamentos de Kevlar (poliamida) são produzidos por injeção em líquido coagulante do precursor por meio de uma agulha que induz o alinhamento do cristal líquido em ácido sulfúrico *oleum*. Esse processo produz uma fibra altamente anisotrópica (com resistência eleva ao longo da fibra).

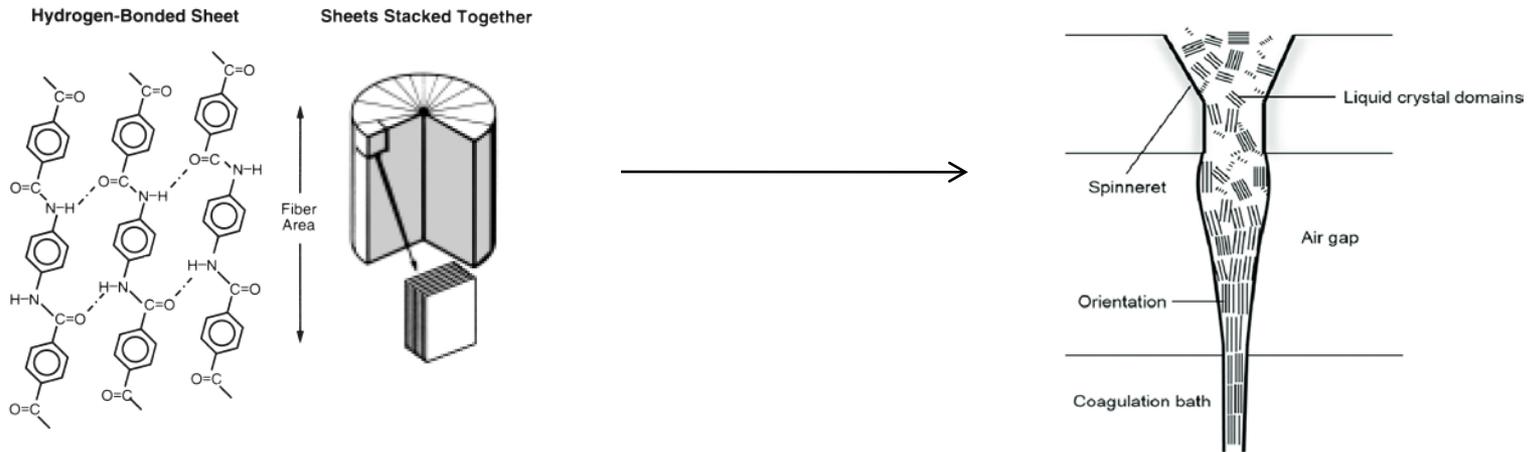
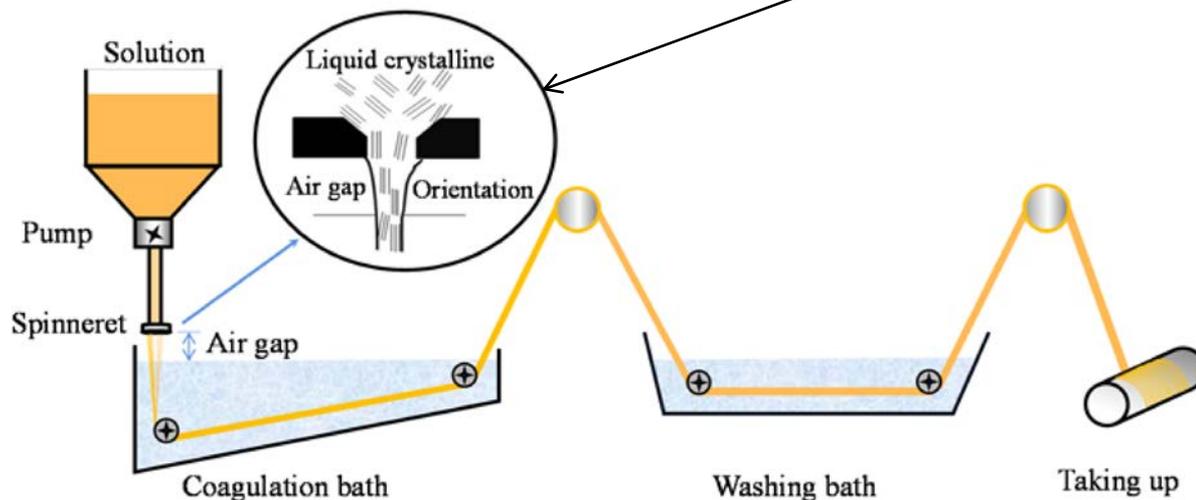


FIGURE 1.1. Rod-Like Fiber Structure by the Radial Stacking of Hydrogen-Bonded Sheets.



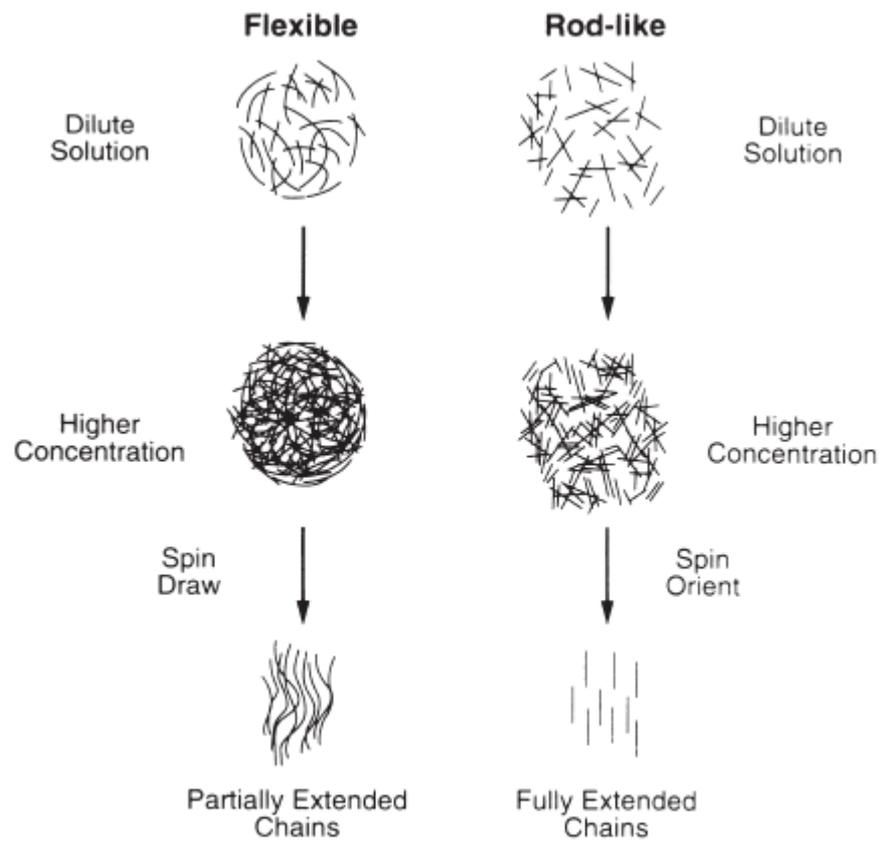
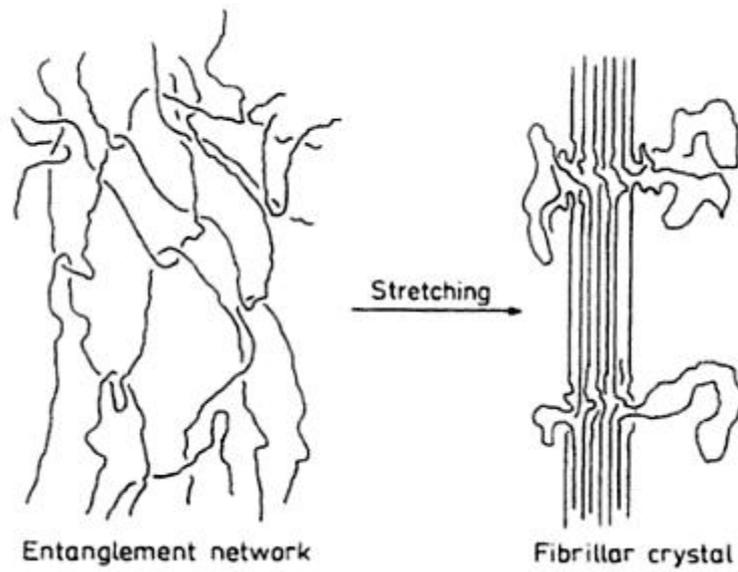


FIGURE 1.2. Differences in Behavior During Spinning Between Flexible and Rigid Polymers.



Orientação do Polietileno

Orientação molecular no processamento de filmes: Aplicações

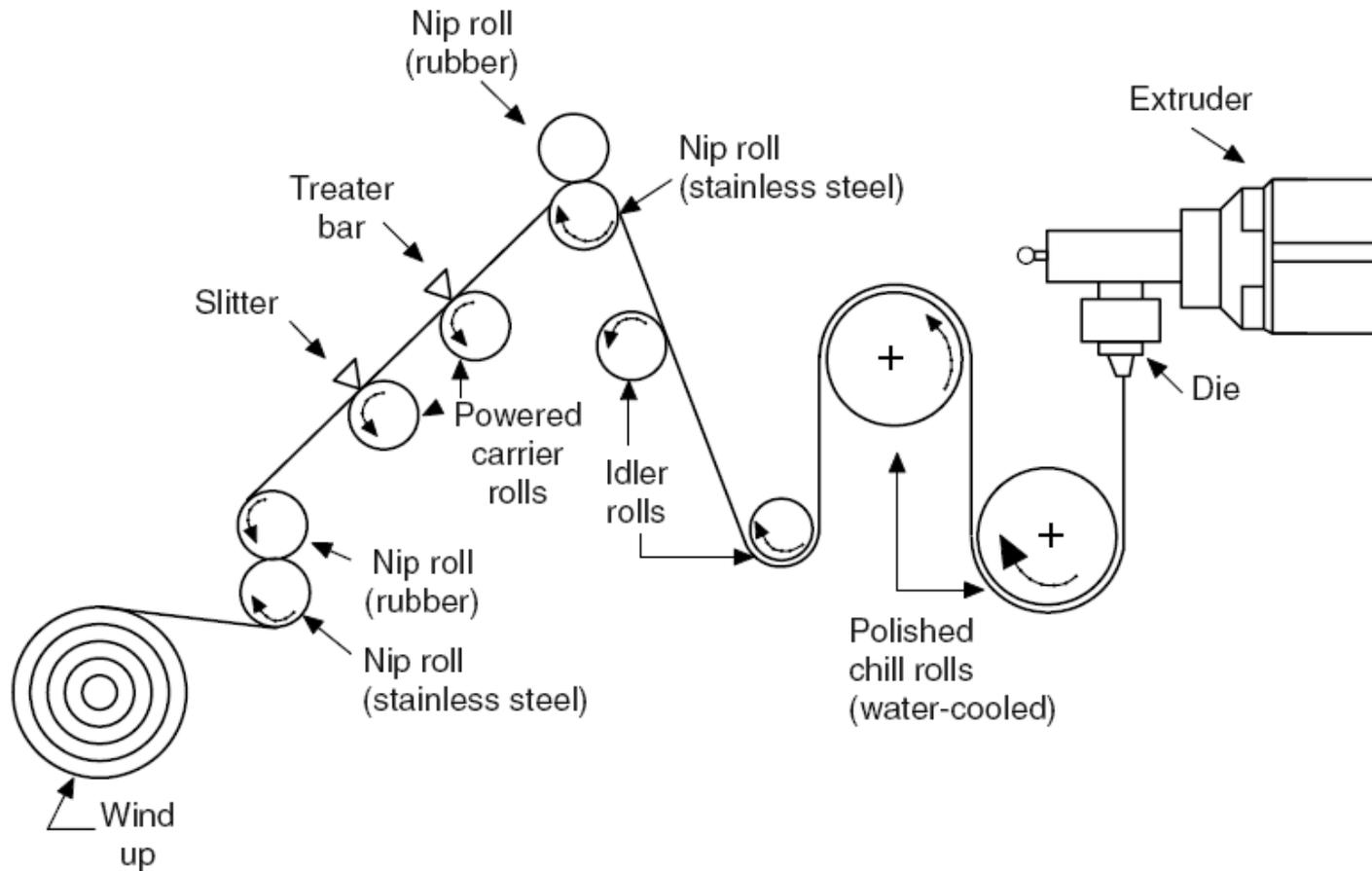


FIGURE 1.26 Sketch of chill-roll film extrusion. (After *Petrothene: A Processing Guide*, 3rd Ed., 1965. U.S. Industrial Chemicals Co., New York.)

Orientação no processamento de filmes planos (biorientado)

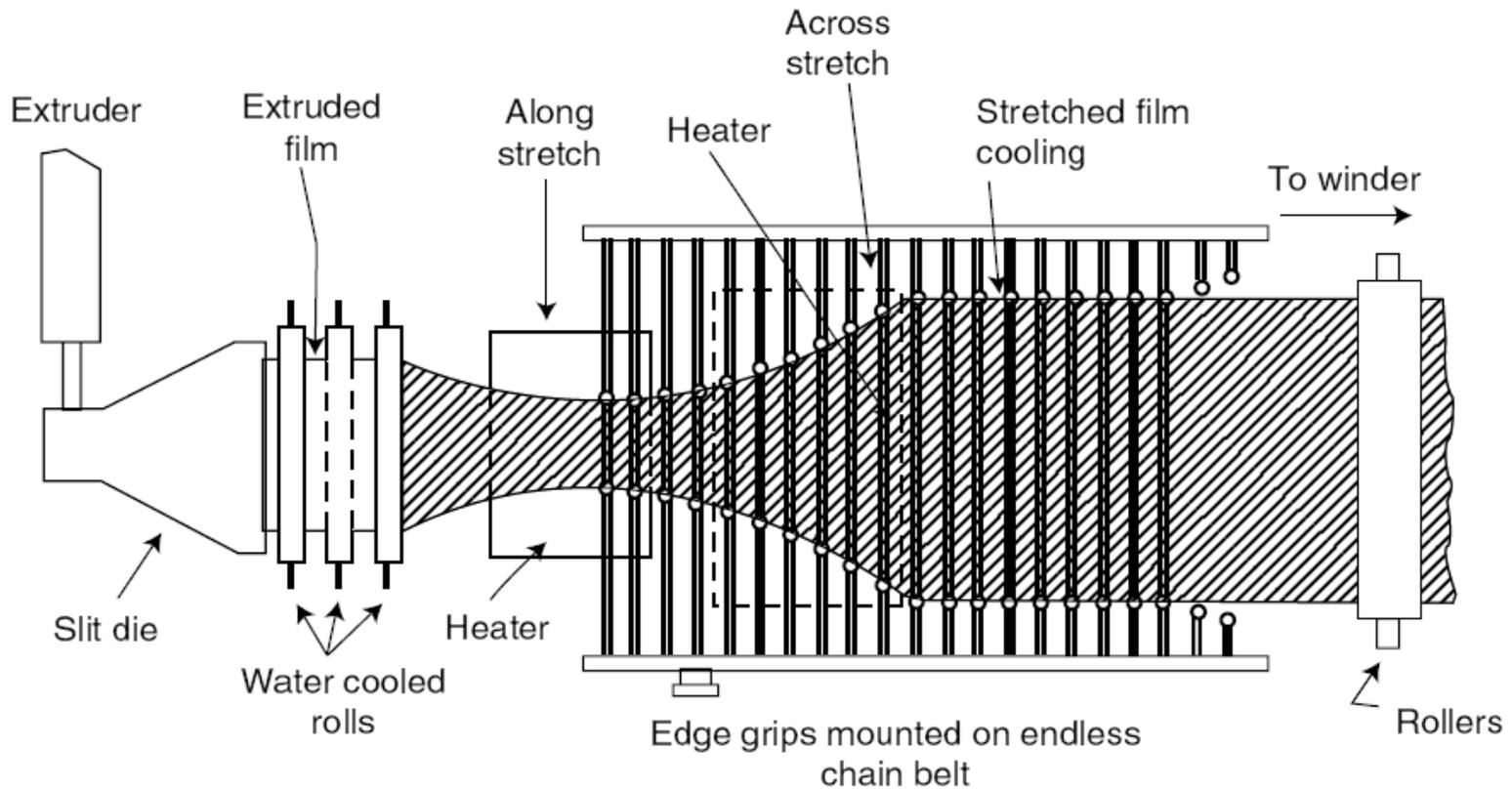
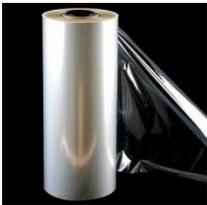


FIGURE 1.27 Plax process for manufacture of biaxially stretched polystyrene film. (After Brydson, J.A. 1982. *Plastics Materials*, Butterworth Scientific, London, U.K.)

A orientação biaxial em filmes e lâminas é de grande importância industrial. Exemplos de filmes biorientados: poli(etileno tereftalato) (Melinex[®]), poli (cloreto de vinilideno) (Saran[®]) e o mais importante deles, o poli(propileno) (BOPP). Esses filmes além de apresentar elevada resistência são em geral transparentes ou translúcidos e muito úteis para embalagens.

- No caso das garrafas de PET a orientação ocorre durante o processo de fabricação originando um material resistente e de baixa permeabilidade, além de transparente.
- No caso do poli(propileno) grandes volumes de filmes biorientados são produzidos para a fabricação de embalagens.



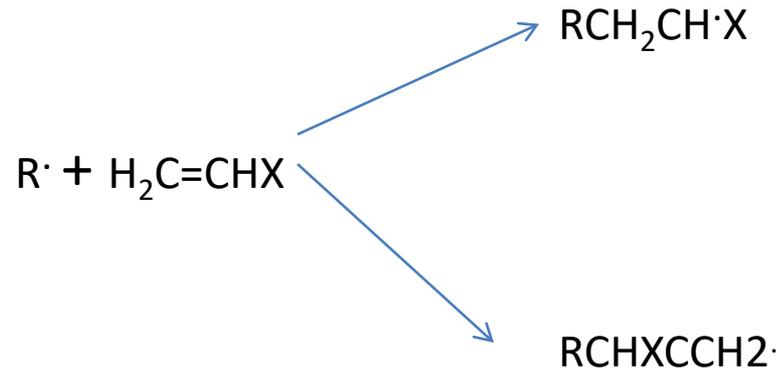
Filme de BOPP

Configuração

Posicionamento das unidades monoméricas e estereoregularidade.

Orientação

Quando um radical ataca um monômero vinílico assimétrico, dois modos de adição são possíveis:



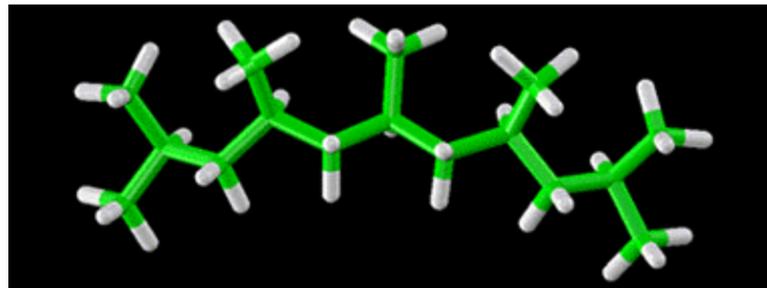
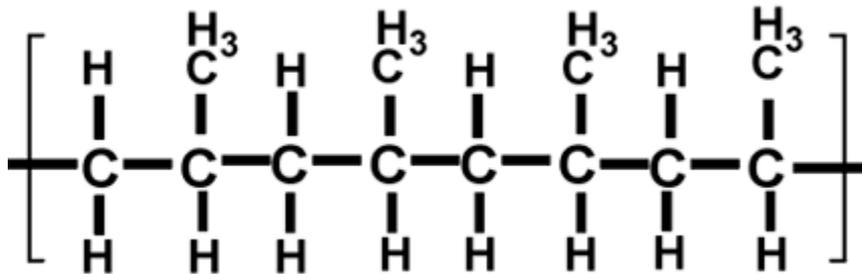
Orientação

Em geral o crescimento da cadeia segue a seqüência cabeça-cauda (para monômeros vinílicos e acrílicos).

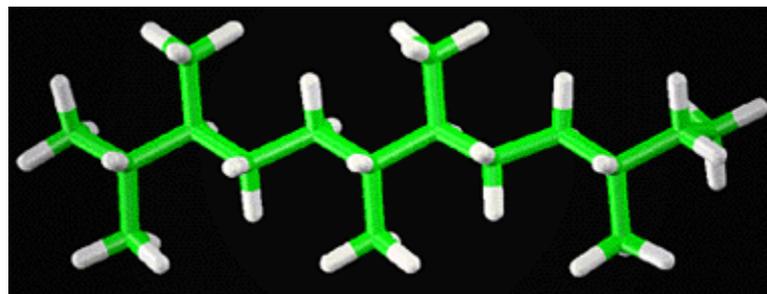
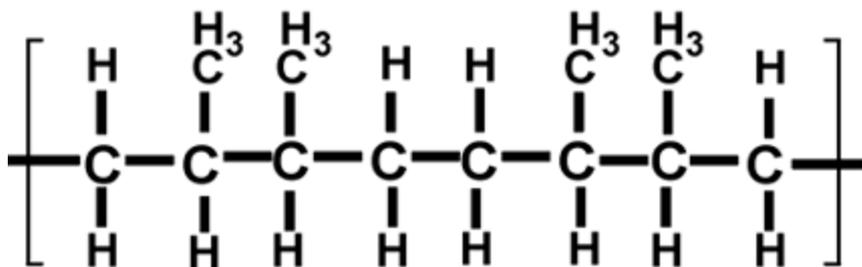
Todavia cabeça-cabeça pode ocorrer em muitos casos, especialmente com monômeros como cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno.

Ocorrem também de forma aleatória (defeitos).

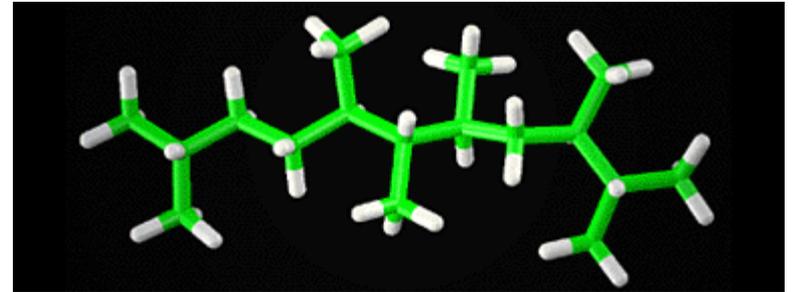
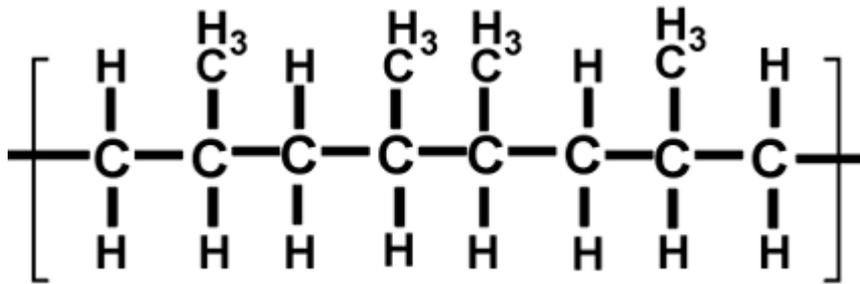
Cabeça-cauda



Cabeça-cabeça

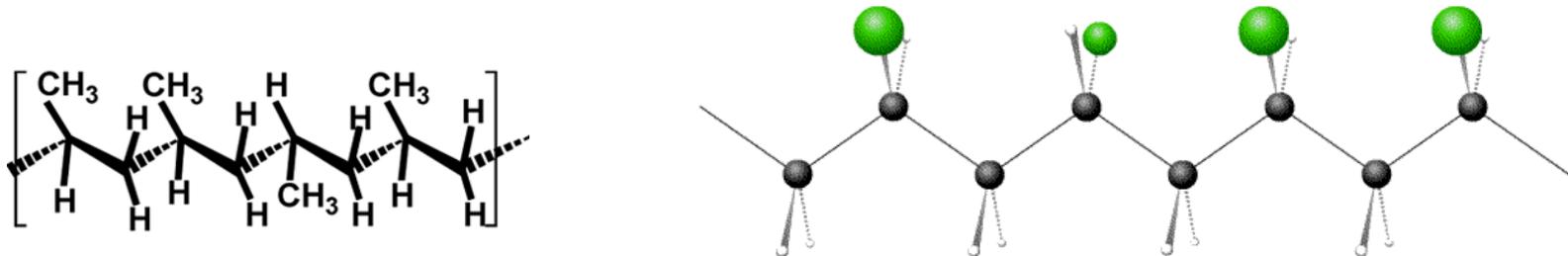


Aleatório



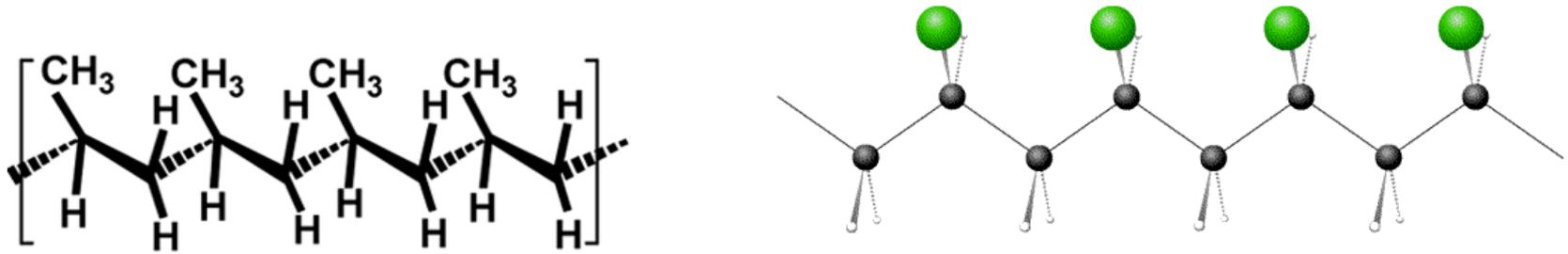
Taticidade de Polímeros

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 (-CH₃) 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.



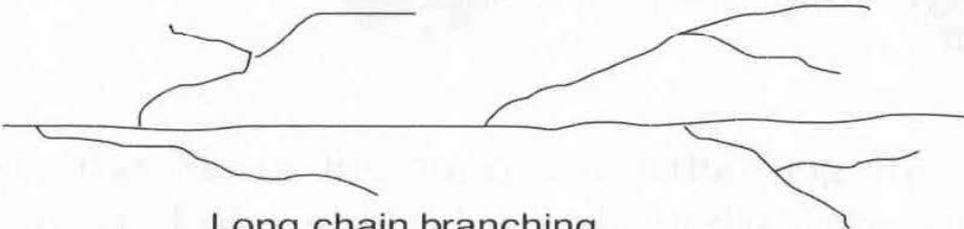
HDPE



Linear molecule
ca. 4 to 10 short side chains
per 1000 C - atoms

$d = 0,941-0,965 \text{ g/cm}^3$

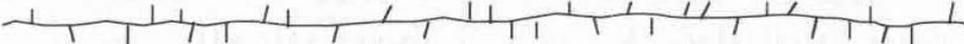
LDPE



Long chain branching

$d = 0,91 - 0,925 \text{ g/cm}^3$

LLDPE



Linear molecule
ca. 10 to 35 short side chains
per 1000 C - atoms

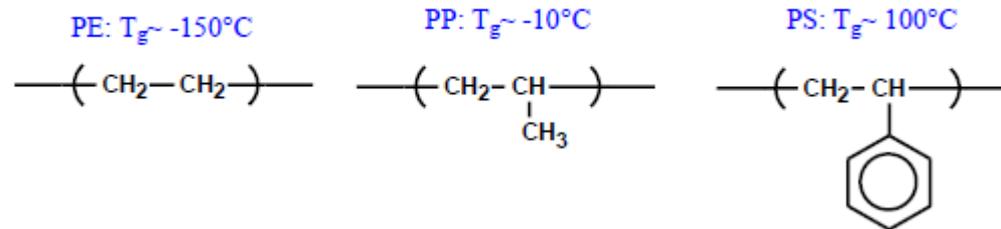
Representação esquemática da estrutura de diferentes moléculas de polietileno

O polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD) tem de 5 a 10 ramificações curtas a cada 1000 átomos de carbono. O LDPE ou PEBD tem o mesmo número de ramificações do PEAD, só que longas. O LLDPE tem de 10 a 35 ramificações curtas a cada 1000 átomos de carbono.

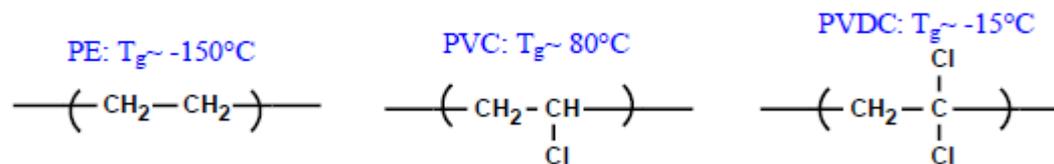
A transição vítrea

A transição vítrea

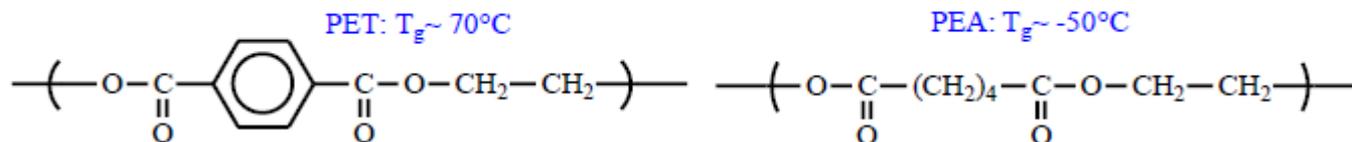
Polietileno (PE) vs polipropileno (PP) vs poliestireno (PS).



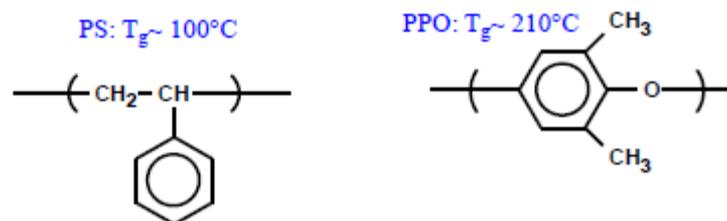
Polietileno vs poli(cloreto de vinila) (PVC) vs poli(cloreto de vinilideno) (PVDC).



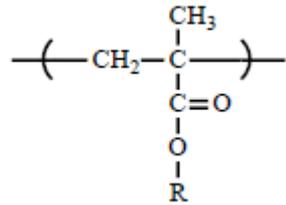
Poli(tereftalato de etileno) (PET) vs poli(etileno adipato) (PEA).



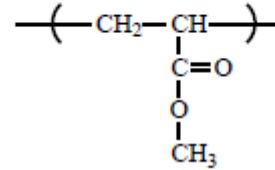
Poliestireno (PS) vs poli(oxi-fenileno) (PPO).



Poli(metilacrilato) (PMA), poli(metil metacrilato) (PMMA) e série de metacrilatos.



PMA: $T_g \sim 6^\circ\text{C}$



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

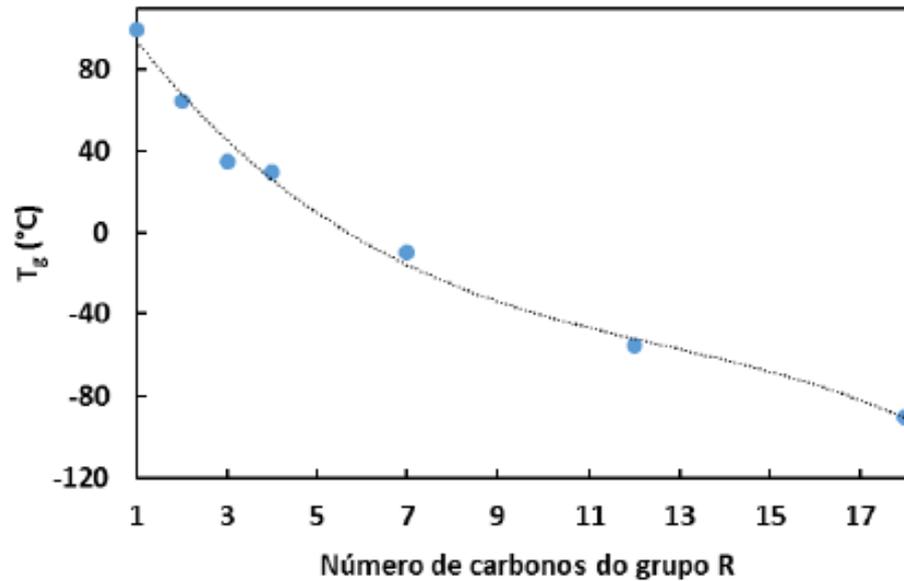
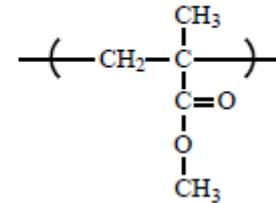


Figura 2.13. Valores de T_g em função do número de carbonos do grupo R do metacrilato (Gedde 1995).

Blendas e copolímeros aleatórios

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}}$$

Efeito da Massa Molar

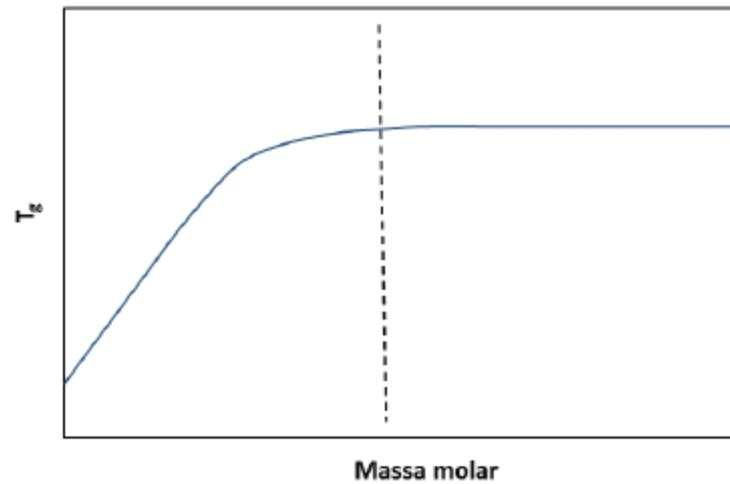


Figura 2.14. Representação esquemática da influência da massa molar na T_g dos polímeros. A linha vertical indica a massa molar mínima em que os polímeros são produzidos industrialmente.

Efeito da adição de um plastificante

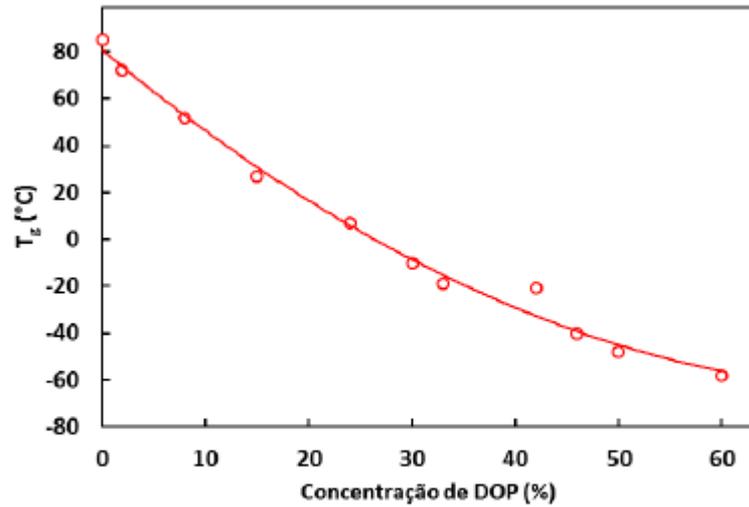


Figura 2.15. Efeito do plastificante dioctil ftalato (DOP) na T_g do PVC. Dados baseados em (Martin and Young 2003).

Polímeros reticulados

$$T_g - T_{g_0} = \frac{3.9 \times 10^4}{M_c}$$

T_g e T_{g_0} são as temperaturas de transição vítrea do polímero reticulado e não reticulado, respectivamente, e M_c a massa molar entre os pontos de reticulação (inversamente proporcional ao grau de reticulação).