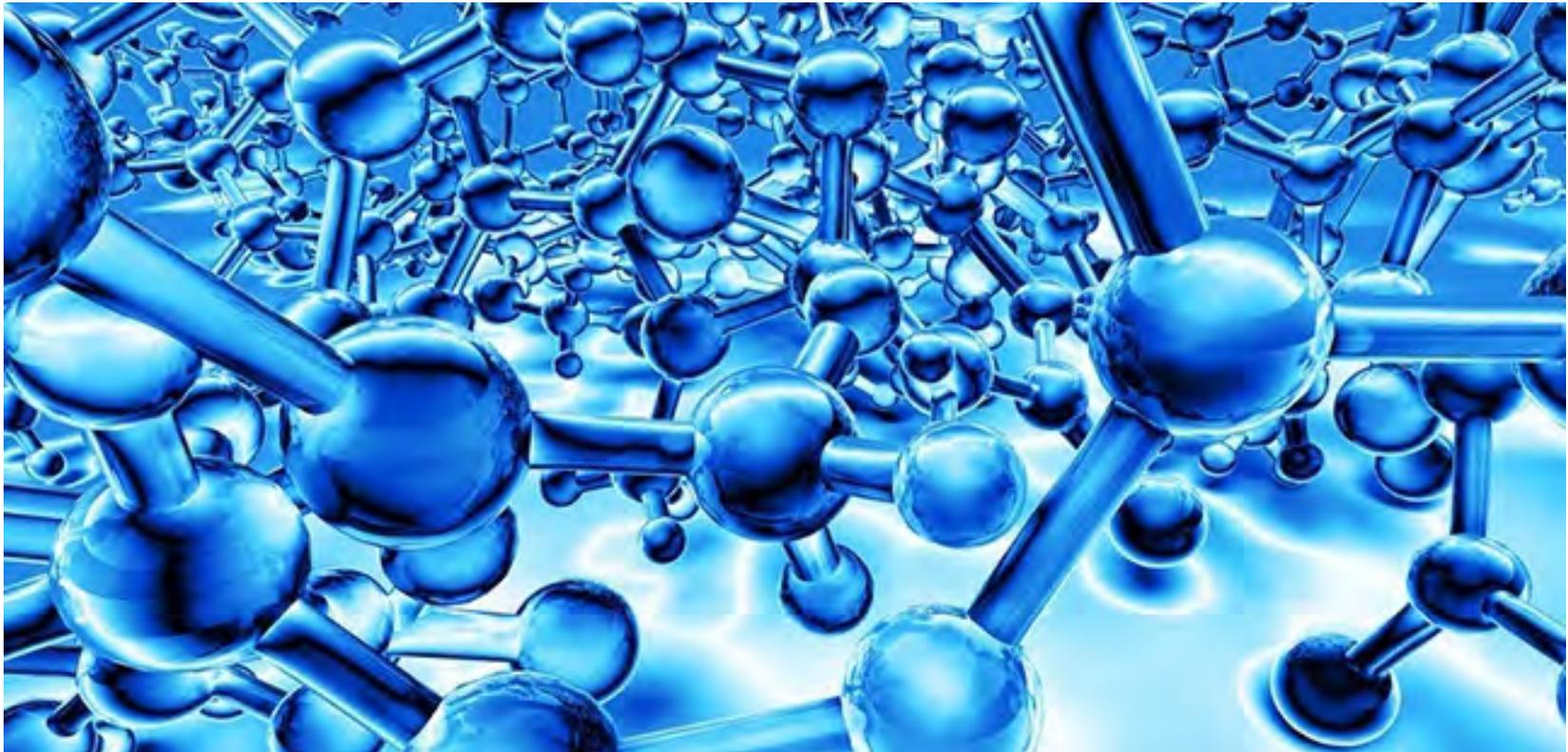


CM II – SMM0194 – Polímeros

Parte I - Estrutura





Aula 01: Introdução Geral

Definição:

Os **polímeros** pertencem à classe das **macromoléculas**. No caso dos polímeros especificamente é possível observar uma estrutura (**unidades monoméricas**) que se repetem.

Plásticos: Comumente empregado como sinônimo de polímeros. Deveriam ficar restritos aos termoplásticos.

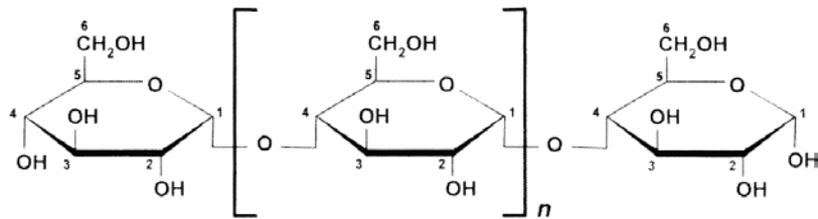
História: Origens do uso de materiais poliméricos

- Polímeros naturais:
 - Madeira
 - Algodão
 - Couro
 - Proteínas
 - Borracha
 - Seda
 - Lã
 - Celulose
- Primeiras aplicações mais conhecidas:
 - Bolas de borracha usadas pelos Incas
 - Betume

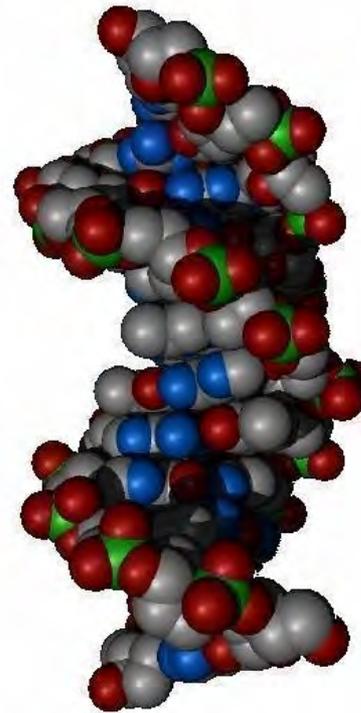
Polímeros ou Macromoléculas: O material de construção da natureza



Estrutural



Reserva de energia



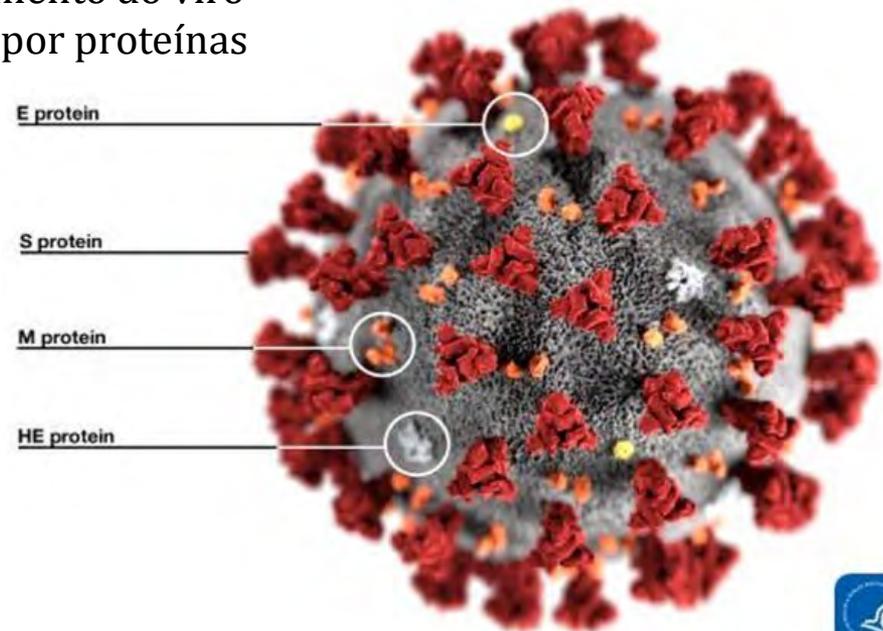
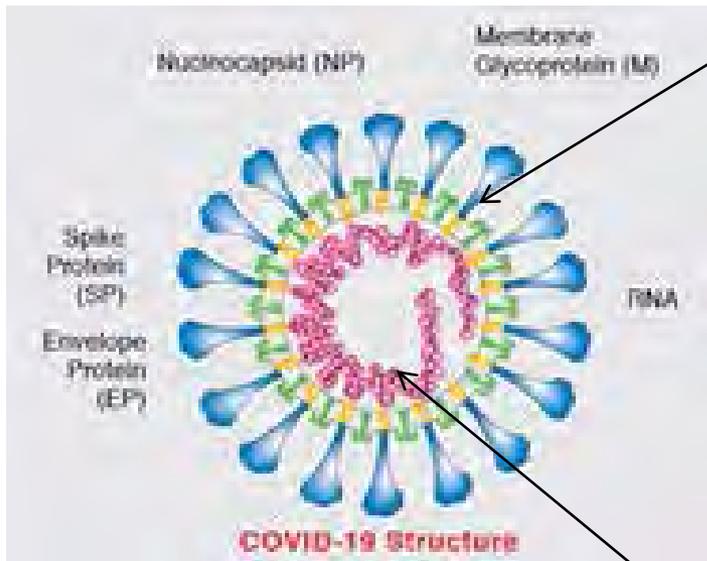
Codificação



Uma curiosidade atual: Os vírus são basicamente constituídos de macromoléculas

Por exemplo, o COVID-19

Toda estrutura de encapsulamento do viro é formada por proteínas

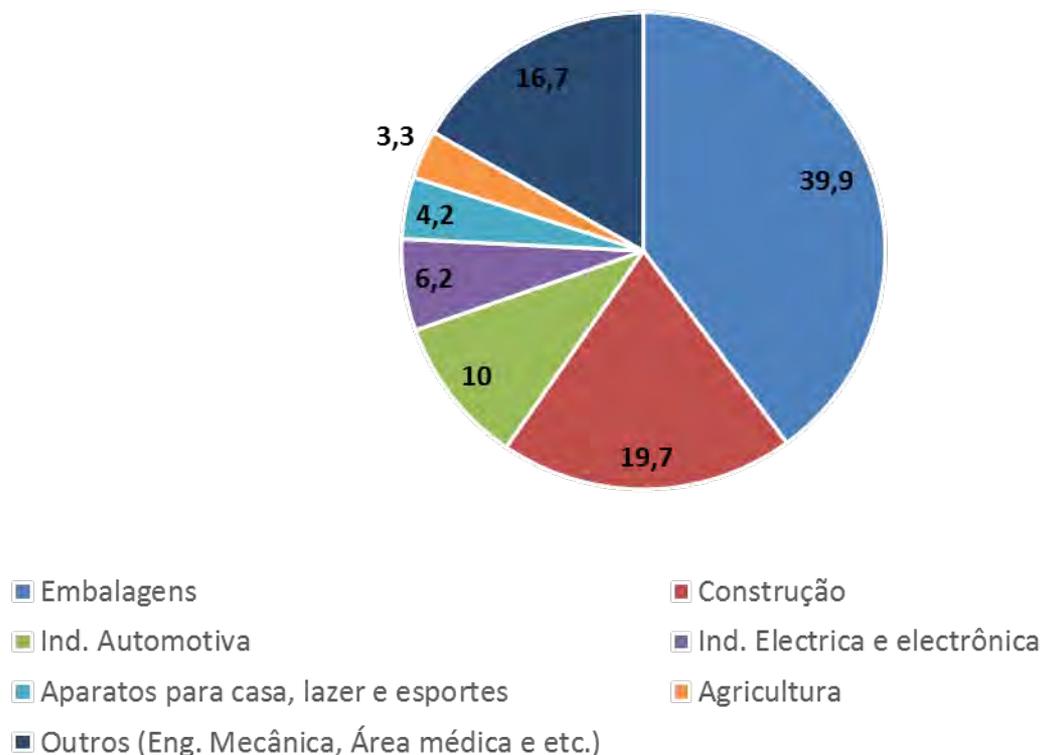


Macromolécula de RNA



Principais aplicações dos Plásticos

Demanda de plástico - Europa (2016)

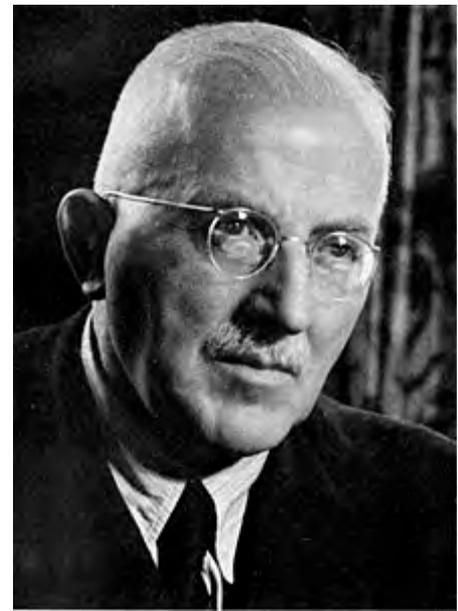


A descoberta dos Polímeros precede a compreensão acerca de sua estrutura

Table 1. 19th Century Polymer Discoveries.

No.	Polymer	Inventor	Year
1.	cellulose nitrate	Braconnot	1833
2.	polyvinylidene chloride	Regnault	1838
3.	polystyrene	Simon	1839
4.	polyacrolein	Redtenbacher	1843
5.	polyoxymethylene	Butlerov	1859
6.	polyethyleneglycol	Lourenço	1860
7.	polyvinylidenebromide	Sawitsch	1861
8.	cellulose acetate	Schutzenberger	1869
9.	polyvinylchloride	Baumann	1872
10.	polyvinyl bromide	Hofmann	1872
11.	polyisobutene	Butlerov and Goryainov	1873
12.	polyisoprene	Bouchardat	1879
13.	phenol-formaldehyde resin	Bayer	1880
14.	polymethacrylic acid	Fitting and Engelhorn	1880
15.	poly(Me-, Eth- and Propyl-acrylate	Weger	1883
16.	polymethylene	Hinderman	1897

A descoberta dos Polímeros precede a compreensão acerca de sua estrutura



H. Staudinger 1881 - 1965

Em 1920 Herman Staudinger (cientista alemão) propôs um modelo que descrevia os polímeros como sendo formados por cadeias lineares.

A ideia de Staudinger de que os polímeros eram moléculas gigantes foi na época ridicularizada por seus pares que acreditavam que a borracha natural, por exemplo, era formada por agregados denominados de coloides.

Em 1953 Staudinger recebeu o Premio Nobel por sua contribuição pioneira na ciência dos polímeros.

WORLD PLASTICS PRODUCTION 1900 - 1990

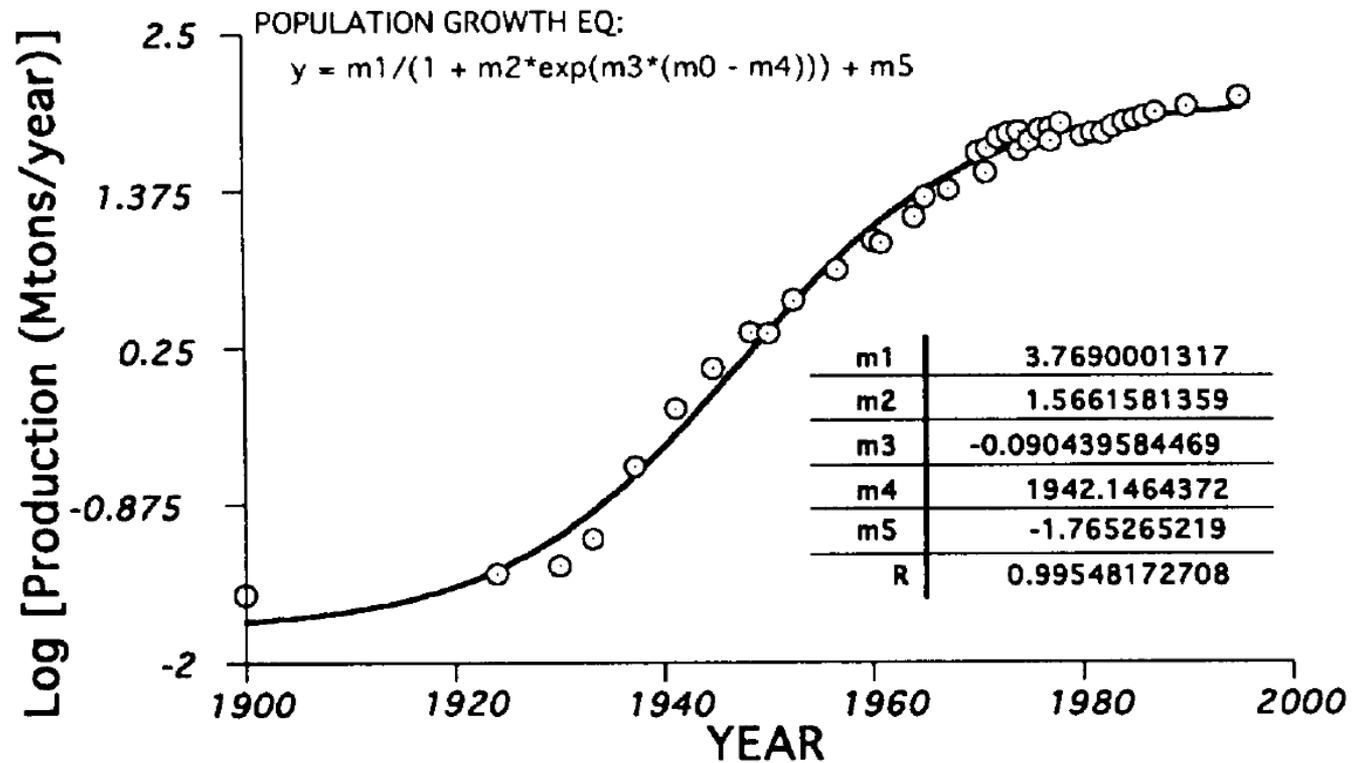


Fig. 1. World plastics production during the years 1900 to 1990 (in million metric tons per years).

Data a partir da qual os polímeros começaram a ser comercializados

L. A. Utracki

Table 2. Commercialization Dates of Selected Polymers.

Year	Code	Polymer	Producer
1868	CN or NC	Cellulose nitrate; <i>Nixon</i>	Hyatt Bros.
1900	CS	Casein; <i>Galalith</i>	Kritsche (France)
1909	PF	Phenol-formaldehyde; <i>Bakelit</i>	Bakelit Gesellschaft
1915	PS	Polystyrene; <i>Trolitul</i>	I. G. Farbenindustrie
1926	AK	Alkyd resins; <i>Glyptal</i>	General Electric Co.
1927	CA	Cellulose acetate fibers; <i>Lumarith</i>	Canadian Celanese / Eastman
1927	PMA	Polymethylacrylate	O. Röhm
1928	PVAc	Polyvinylacetate; <i>Elvacet</i>	Shawinigan Chem. Ltd.
1929	GRS/SBR	Styrene-butadiene rubber; <i>Styrolux</i>	I. G. Farbenindustrie
1929	PA-6	Poly- ϵ -caprolactam (Polyamide-6); <i>Perlon</i>	I. G. Farbenindustrie
1930	CR	Chloroprene rubber	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1931	PVC	Polyvinylchloride; <i>Trovidur, Vestolit</i>	I. G. Farbenindustrie
1931	PMMA	Polymethylmethacrylate; <i>Plexiglass</i>	Röhm and Haas
1934	PCTFE	Polychlorotrifluoroethylene; <i>Hostafilon</i>	Hoechst
1934	PVF	Polyvinylformal	Shawinigan Chem. Ltd.
1936	PAN	Polyacrylonitrile; <i>Orlon</i>	USSR
1937	PA-66	Polyamide-66; <i>Nylon</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1937	SAN	Styrene-acrylonitrile copolymer; <i>Luran</i>	I. G. Farbenindustrie
1939	LDPE	Low density polyethylene; <i>Alketh</i>	ICI Ltd.
1939	PVDC	Polyvinylidenechloride; <i>Saran</i>	Dow Chem. Co.
1942	PTFE	Polytetrafluoroethylene; <i>Teflon TFE</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1943	HDPE	High density polyethylene; <i>Vestolen</i>	BASF
1943	PDMS	Polydimethylsiloxane; <i>Dow-Corning</i>	Dow Chem. Co.
1943	PVAI	Polyvinyl alcohol; <i>Vinaviol</i>	Shawinigan Chem. Ltd.
1943	PVCAc	Vinylchloride-vinyl acetate copolymers; <i>Vinidur</i>	Shawinigan Chem. Ltd.
1943	TR	Polysulfide rubbers; <i>Thiokol</i>	Thiokol Chem. Corp.
1946	EP	Epoxy; <i>Araldite</i>	Ciba-Geigy
1946	ABS-A	ABS-mechanical blend	U.S. Rubber
1946	PET	Polyethyleneterephthalate; <i>Terylene</i>	ICI
1947	PU	Polyurethanes; <i>Perlon U</i>	Bayer
1950	EVAc	Ethylene-vinylacetate copolymer	ICI

1957	PP	Isotactic polypropylene; <i>Pro-Fax</i>	Montecatini/Hercules/Hoechst
1958	PC	Polycarbonate of bisphenol-A; <i>Makrolon</i>	Bayer AG
1959	CPE	Chlorinated polyethylene; <i>Hostapren</i>	Hoechst
1959	POM	Polyoxymethylene (Acetal); <i>Delrin</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1960	EPR	Ethylene-propylene elastomer; <i>Vistalon</i>	Exxon
1960	LLDPE	Linear low density polyethylene; <i>Sclair</i>	DuPont-Canada
1961	Aramid	Poly(m-phenyleneisophthalamide); <i>Nomex</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1961	TPU	Thermoplastic polyurethane; <i>Estane</i>	B. F. Goodrich
1962	PVDF	Polyvinylidene fluoride; <i>Kynar</i>	Pennwalt Chem. Co.
1962	Phenoxy	Polyhydroxyether of bisphenol-A; <i>Phenoxy</i>	Union Carbide
1962	PI	Polyimides; <i>Kapton</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1963	EPDM	Ethylene-propylene-diene; <i>Nordel</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1963	SMA	Styrene-maleic anhydride; <i>Cadon, Dylark</i>	Sinclair Petrochemicals Co.
1964	Ionomers	Ethylene copolymer ionomers; <i>Surlyn</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1964	PPE	Polyphenylene ether; <i>PPO</i>	General Electric Co.
1965	PAI	Polyamide-imide; <i>Torlon</i>	Amoco Chem. Corp.
1965	PSF	Polysulfone of bisphenol-A; <i>Udel</i>	Union Carbide Corp./Amoco
1965	SBS	Poly(styrene-b-butadiene); <i>Kraton D</i>	Shell Chem. Co.
1966	PPE blend	Polyphenylene ether; <i>Noryl</i>	General Electric Co.
1969	PMP	Poly-4-methyl pentene-1; <i>XT</i>	ICI/Mitsui Petrochem.
1969	PBT	Polybutyleneterephthalate; <i>Celanex</i>	Celanese
1972	Aramid	Poly(p-phenyleneisophthalamide); <i>Kevlar</i>	E. I. du Pont de Nemours & Co.
1972	LCP	Liquid crystal polymers; <i>Ekkcel I-2000</i>	Carborundum
1972	PES	Polyethersulfone; <i>Victrax</i>	ICI Ltd.
1972	SEBS	Hydrogenated SBS; <i>Kraton G</i>	Shell Chem. Co.
1973	PPS	Polyphenylene sulfide; <i>Rayton R</i>	Phillips Petroleum Co.
1974	PAr	Polyarylates; <i>U-polymer</i>	Unitika
1978	PEEK	Polyetheretherketone; <i>Victrax</i>	ICI Ltd.
1980	APEC	Aromatic polyestercarbonate; <i>Apec</i>	Chem. Werke Albert; Bayer
1981	PEBA	Polyether-block-amide; <i>Pebax</i>	Atochem
1982	PEI	Polyetherimide; <i>Ultem</i>	General Electric Co.
1983	PAS	Polyarylsulfone; <i>Radel</i>	Amoco
1985	PAE	Polyarylether; <i>Parylen</i>	Union Carbide
1986	PISF	Polyimidesulfone	Celanese
1987	PTES	Polythioethersulfone; <i>Amoroon</i>	Dainippon Ink & Chemicals
1987	PA-46	Polyamide-4,6; <i>Stanyl</i>	DMS
1989	sPS	Syndiotactic polystyrene	Idemitsu/Dow
1991	PPA	Polyphthalamide; <i>Amodel</i>	Amoco
1992	sPP	Syndiotactic polypropylene	Sumitomo Chemical

O desenvolvimento dos métodos de moldagem dos polímeros

Processamento e transformação dos polímeros

Table 4. Development of Polymer Molding Methods.

Technology	Year	Event
Compression molding	1849	Compression molding of rubbers (Hancock)
	1862	Baldwins patent compression molding
	1916	Terkison Machine Corp. molds for L. Baekeland
Transfer molding	1926	Transfer molding of phenolics (L. E. Shaw)
Injection molding	1870–72	Injection molding of NC (Hyatt brothers)
	1878	Multi-mold invented by Hyatt
	1921	Modern IM-machine for thermoplastics (Eichengrun)
	1926	Horizontal IM patented by Eckert & Ziegler
	1932	Automatic injection molding (Gastrow)
	1946	Screw injection molding (Henry)
Blow molding	1881	Blow molding of NC (W. B. Carpenter)
	1930	Blow molding of CA rattles (Hyatt), and bottles (Plax)
	1935	Hot-melt machine (Førngren & Kopitke)
	1940	Blow molding of polyethylene bottles
Roto molding	1820	"Splash" molding of chocolate menagerie in Holland ...
	1850	... Adapted to cellulosics (Dodge)
	1940	Tri-axial rotomolding of plastisols (Union Carbide Corp.)

Table 3. Development of Polymer Mixing and Extrusion.

Technology	Year	Event
Mixing	1823	Spiked internal mixer for rubbers & blends (Hancock)
	1936	Two-roll mill (Chaffe)
	1876	Counter-rotating twin-shaft mixer (Freyburger)
	1916	Banbury mixer
Extrusion	1800	Piston extrusion of macaroni in Italy ...
	1845	...Adapted by Bewley to rubbers
	1879	Screw extrusion of rubber (Gray)
	1892	Steam-heated screw extrusion (Troester)
	1932	Pin-barrel extruders (Anderson)
	1939	First modern extruder (Leistritz); L/D = 10
	1939	Co-rotating twin-screw extruder (Colombo)

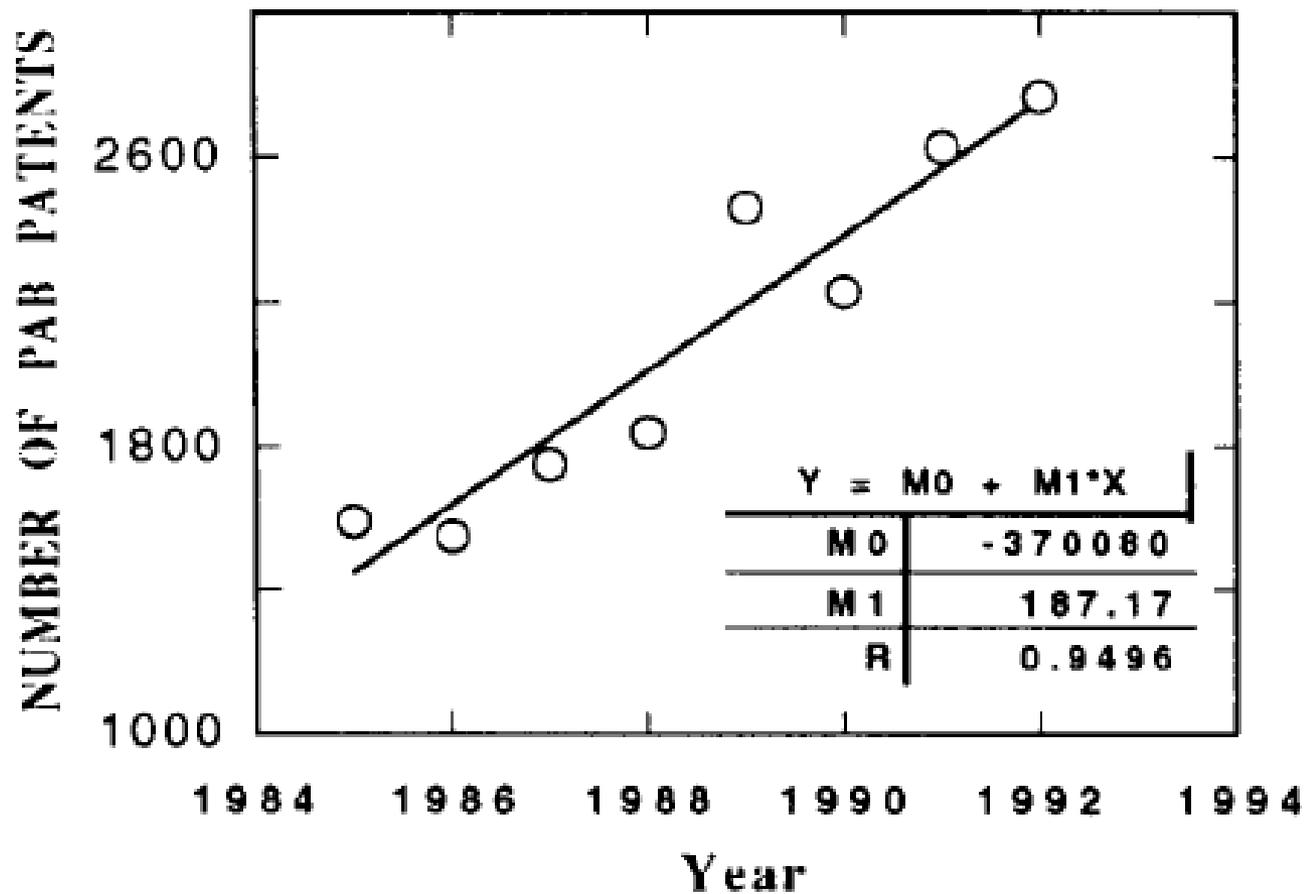


Fig. 2. The annual output of polymer blend patents published during the years 1985 to 1992.

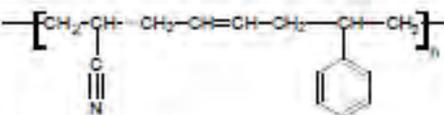
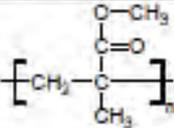
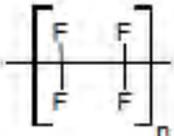
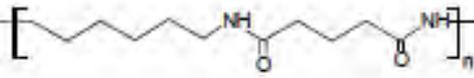
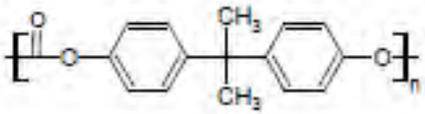
Table 5. Examples of Commercial Alloys and Blends.

No.	Polymer		Name	Supplier	Comments
	A	B			
1.	PP	EPR or EPDM	Milastormer Santoprene Sarlink Sumitomo TPE Dynaflex	Mitsui Petrochem. Monsanto Novacor Sumitomo Chem. JSR	Dynamically vulcanized, tough, composition-dependent (≤ 30 wt% EPR) low-temperature modulus and impact-strength.
2.	PVC	PMMA	Acrylavin Haibulen Kane-ace Kydene Metabulen Polycast Sunloid KD	Gen. Tire & Rub. Nippon Zeon Kanegafuchi Chem Rohm & Haas Mitsubishi Rayon Royalite Tsusunaka	Thermoformable, flexible sheets with high impact strength, excellent outdoor performance, good flame, chemicals, and solvent resistance.
3.	PVC	NBR	Geon/Hycar Denka LCS JSR NV Krynac Nipol Paracril OZO Vynite	BF Goodrich Showa Denka Jap. Synt. Rub. Polysar Nippon Zeon Uniroyal Alpha Chem.	Good processability, fast calendaring and extrusion, impact and tear strength, oil, fuel, chemical, abrasion, weathering, and ozone resistance, antistatic, flame and moisture resistance.
4.	PVC	ABS, ASA, ABS, or SMA	Cycovin Geloy Kaneka Enplex	GE Plastics GE Plastics Kanegafuchi (and all other ABS manufacturers in Japan)	Good processability and impact strength, flame retardancy, cost/performance ratio (blends with ASA show superior weatherability; with SMA—high HDT).
5.	PA	PP	Akuloy RM Dexpro, Dexlon Flexloy Novamid AC Orgalloy Poliblend NH Systemer	DSM Dexter Corp. Sumitomo Chem. Mitsubishi Chem. Atochem Poliresins SA Showa Denko K. K.	Good processability, low water absorption, dimensional stability, low density (i.e., low cost per volume), low liquid and vapor permeability, moderate impact strength, good resistance to alcohols and glycols.

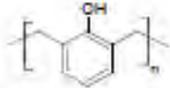
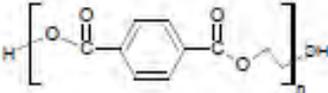
			Use Alloy Or	Use Inc.	
6.	PA	ABS	Alphaloy MPA Elemid Malecca S Maxloy A Novaloy A Techni-ace TA Triax 1000 Ultramid	Kanegafuchi Chem. GE Plastics Denka JSR Daicel Sumitomo Dow Monsanto BASF	Compatibilized blends (with either PA as matrix or co-continuity of phases) show high heat and chemical resistance, good flow, low temperature impact strength, moisture sensitivity, and cost.
7.	PA	PC	Dexcarb lupilon Sc 720	D & S Int. Mitsubishi Gas Idemitsu Petrochem.	Processability, HDT > 200°C, impact strength, low mold shrinkage, solvent, and moisture sensitivity.
8.	PA	Cyclic- PO	Elmit ZF	Mitsui Petrochem.	Processability, impact strength, moisture insensitivity.
9.	PC	ABS (and SAN in some blends)	Alphaloy Bayblend T Cycoloy Denka HS Dialoy C Exeloy lupilon Lynex B Malecca P Proloy/Lexan Pulse Techniace TC Triax 2000	Kanegafuchi Chem. Bayer/Miles GE Plastics Denki Kagaku Mitsubishi Rayon JSR Mitsubishi Gas Asahi Chem. Denka GE Plastics Dow Sumitomo Dow Monsanto	Three-phase blends, with 30–65 wt% PC, showing good processability, toughness, high temperature and delamination resistance, low-temperature impact strength.

Características e Aplicações para Diversos Materiais Poliméricos

Características e Aplicações para Diversos Materiais Poliméricos

Polímero	Estrutura	Nome Comercial	Principais Características	Aplicações
Polímeros Termoplásticos				
Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)			Excepcionais resistências mecânicas e tenacidade, resistência a distorção térmica; boas propriedades elétricas; inflamável e solúvel em alguns solventes orgânicos	
Acrílicos [poli(metil metacrilato)]			Excepcional transmissão da luz e resistência às intempéries; propriedades mecânicas apenas regulares	
Fluorcarbonos (PTFE ou TFE)			Quimicamente inertes em quase todos os ambientes, excelentes propriedades elétricas; baixo coeficiente de atrito; podem ser usados até 260 °C; relativamente pouco resistentes e propriedades de escoamento a frio ruins	
Poliamidas (náilon)			Boa resistência mecânica, resistência à abrasão e tenacidade; baixo coeficiente de atrito; absorvem água e alguns outros líquidos	
Polícarbonatos			Dimensionalmente estáveis; baixa absorção de água; transparentes; muito boas resistências ao impacto e ductilidade; a resistência química não é excepcional	

Polietileno	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$		Quimicamente resistente e isolante elétrico; tenaz e com coeficiente de atrito relativamente baixo; baixa resistência e resistência ruim às intempéries	
Polipropileno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$		Resistente à distorção térmica; excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga; quimicamente inerte; relativamente barato; resistência ruim à luz UV	
Poliestireno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$		Excelentes propriedades elétricas e clareza óptica; boa estabilidade térmica e dimensional; relativamente barato	
PVC (Vinil)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$		Bons materiais de baixo custo para uso geral; normalmente rígidos, mais podem ser tornados flexíveis com plastificantes; frequentemente copolimerizados; suscetíveis à distorção térmica	
Poliéster (PET ou PETE)	$\left[\text{H} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$		Um dos filmes plásticos mais tenazes; excelentes resistências à fadiga e ao rasgamento, e resistência à umidade, ácidos, graxas, óleos e solventes	
Polímeros Termofixos				
Epóxis	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n - \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \right]_n$		Excelente combinação de propriedades mecânicas e de resistência a corrosão; dimensionalmente estáveis; boa adesão; relativamente baratos; boas propriedades elétricas	

Fenólicos			Excelente estabilidade térmica ate acima de 150 °C; podem ser combinados com um grande numero de resinas, cargas etc; baratos	
Poliésteres			Excelentes propriedades elétricas e baixo custo; podem ser formulados para uso à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas; geralmente são reforçados com fibras	

A constituição dos Polímeros e sua diversidade

A maioria das macromoléculas naturais e polímeros sintéticos é formada pelos elementos C, H, O, N.

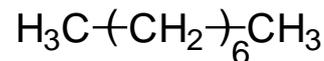
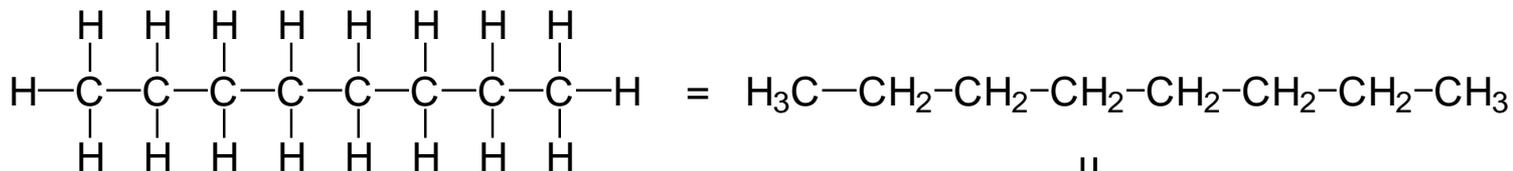
Também são encontrados em menor proporção o S, P e Si.

A constituição dos Polímeros e sua diversidade - Isomeria

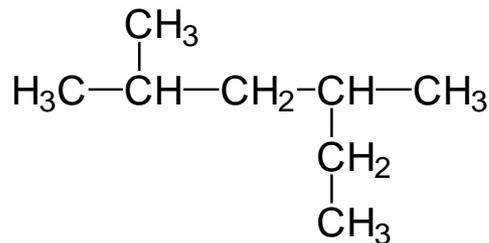
- Dois compostos com a mesma fórmula química podem apresentar estruturas muito distintas

Ex: C_8H_{18}

- n-octano



- 2-metil-4-etil pentano (isooctano)



Classificação dos Polímeros: Tipo de aplicação – Polímeros Industriais

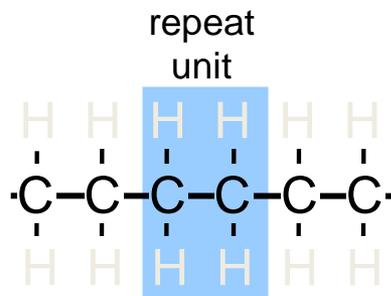
- **Plásticos:** Apresentam estrutura flexível, podem ser misturados entre si para formar “blendas” e podem ser processados por diversas técnicas. Os plásticos podem ser divididos em duas categorias principais, levando em conta fatores econômicos e uso final: *commodity* e *polímeros de engenharia*.
- **Fibras:** Suas principais características são valores elevados para a resistência a tração e módulo, boa resistência ao alongamento, boa estabilidade térmica (suficiente para ser passado a ferro por exemplo), “*spinability*” (capacidade de ser convertido em filamentos), e outras propriedades dependendo da aplicação. Exemplos: algodão, lã, seda, e fibras sintéticas como poliéster, poliamidas, poliaramidas, acrílicas, etc.
- **Borracha (Elastômeros):** Incluídos nesse grupo estão a borracha natural e sintética. Um certo número de ligações cruzadas estão presentes, permitindo a movimentação das cadeias que devem retornar a sua posição inicial tal qual uma mola. Nesse regime não ocorre deformação permanente.
- **Cobertura e Adesivos:** Materiais para cobertura e adesão são empregados desde os primórdios da civilização. Exemplos de materiais para coberturas são óleos naturais, resinas, látex natural.
- **Resinas para Materiais Compósitos:** Baixa massa molar com capacidade de reticulação, não contem solventes voláteis. Epoxi, poliéster, etc.

Polímeros: Definições

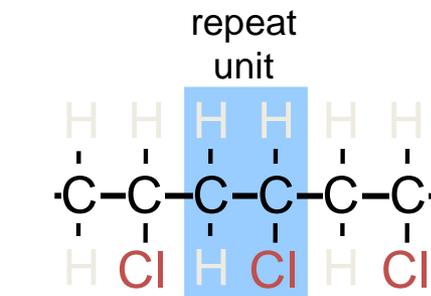
O que é um polímero?

Poli mer

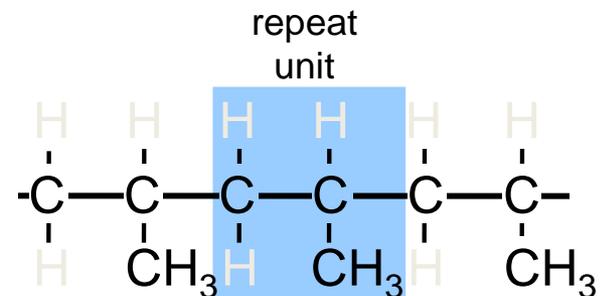
Muitos unidades repetitivas



Polietileno (PE)



Cloreto de polivinila (PVC)



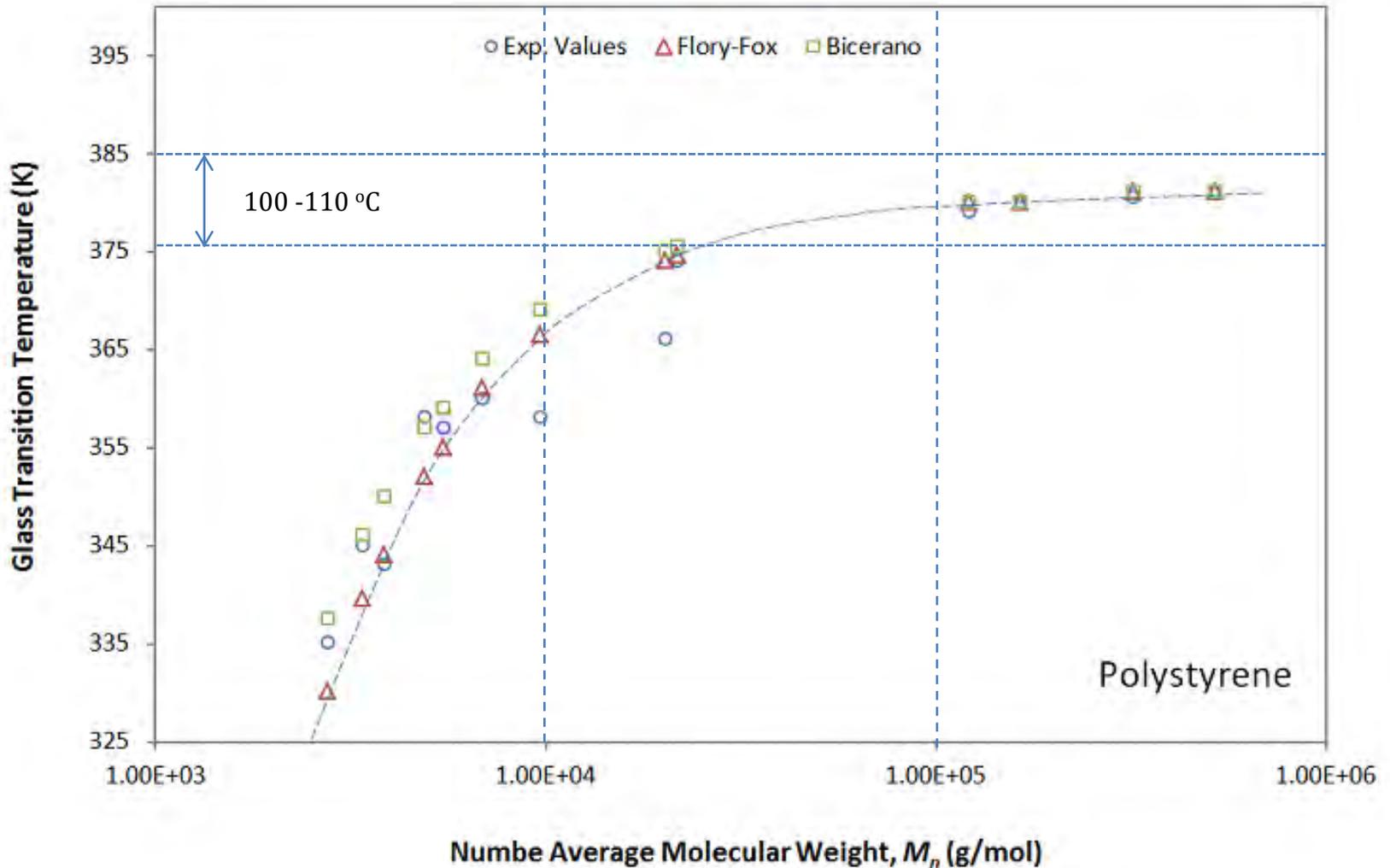
Polipropileno (PP)

A natureza macromolecular dos polímeros: Uma série homóloga – Parafinas lineares com fórmula química C_nH_{2n+2}

Table 14.1 Compositions and Molecular Structures for Some of the Paraffin Compounds: C_nH_{2n+2}

<i>Name</i>	<i>Composition</i>	<i>Structure</i>	<i>Boiling Point (°C)</i>
Methane	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$	-164
Ethane	C_2H_6	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C-C-H \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	-88.6
Propane	C_3H_8	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H-C-C-C-H \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array}$	-42.1
Butane	C_4H_{10}		-0.5
Pentane	C_5H_{12}		36.1
Hexane	C_6H_{14}		69.0

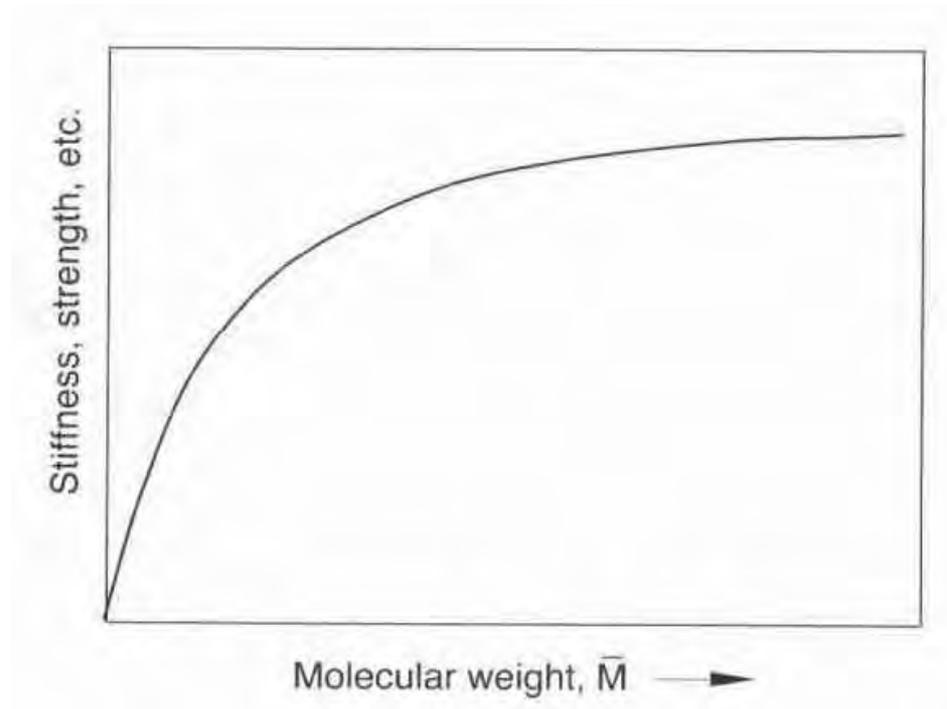
Influência da massa molar nas propriedades dos polímeros



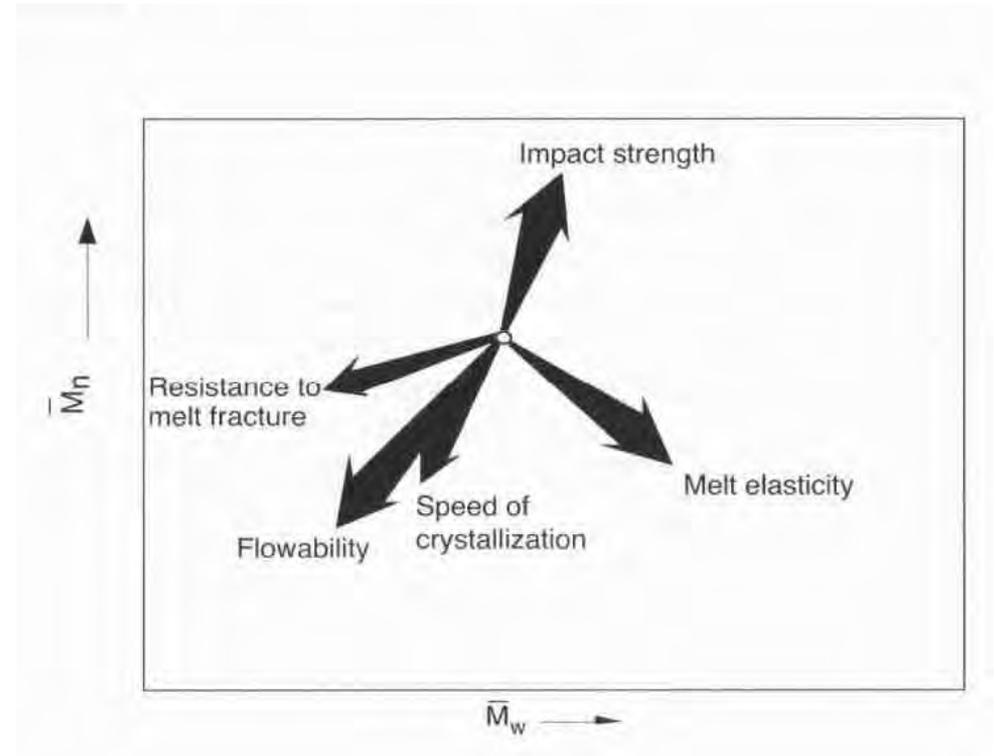
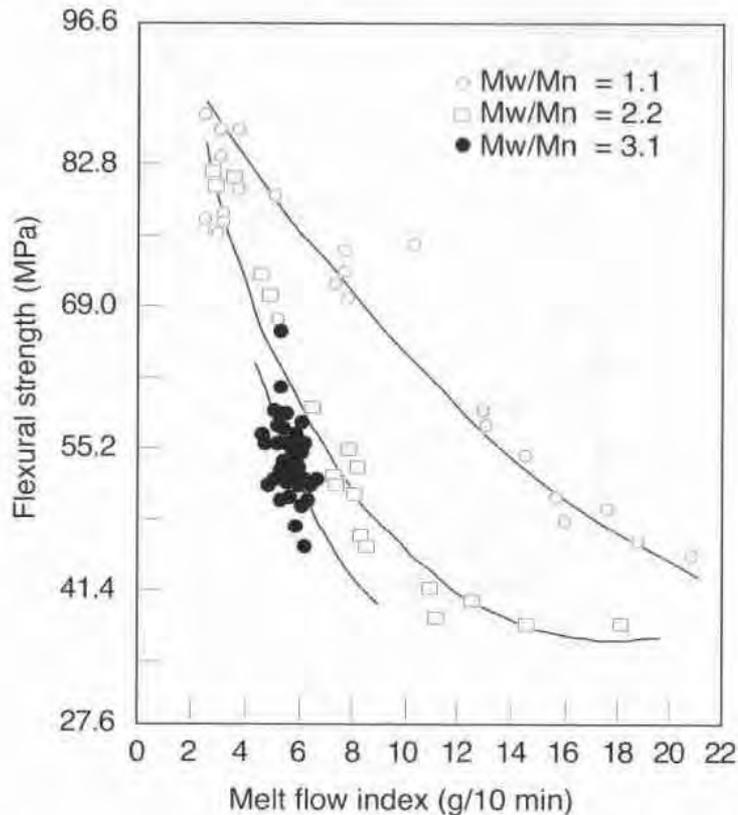
Fonte: *Polymer Properties Database*

Influência da massa molar nas propriedades dos polímeros

A rigidez aumenta com a massa molar, chegando a um valor assintótico após um certo valor de massa molar.



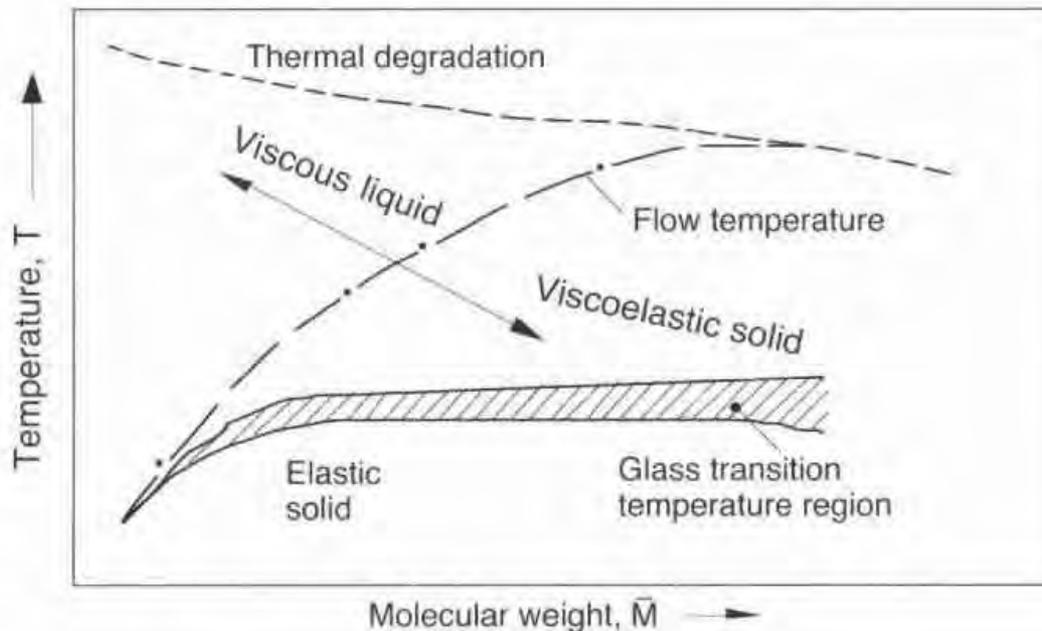
Influência da massa molar nas propriedades dos polímeros



MFI: tempo para que uma certa massa de material fundido flua por um capilar em 10 min para uma certa pressão aplicada por meio de um peso

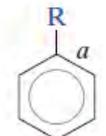
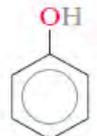
Influência da massa molar nas propriedades dos polímeros

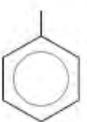
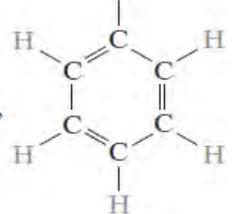
Os efeitos da massa molar sobre as propriedades dependem da escala de tempo. Desse modo se mudarmos a escala de tempo para tempos menores, a curva de fluxo poderá migrar para cima, ou seja temperaturas maiores serão necessárias para se obter resultado equivalente.



Grupos orgânicos mais comuns encontrados em polímeros

Table 14.2 Some Common Hydrocarbon Groups

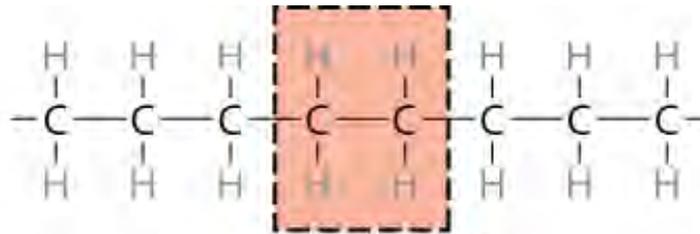
<i>Family</i>	<i>Characteristic Unit</i>		<i>Representative Compound</i>
Alcohols	$R-OH$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$	Methyl alcohol
Ethers	$R-O-R'$	$\begin{array}{c} H & & H \\ & & \\ H-C-O-C-H \\ & & \\ H & & H \end{array}$	Dimethyl ether
Acids	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-C \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} H & & OH \\ & & \\ H-C-C \\ & & \\ H & & O \end{array}$	Acetic acid
Aldehydes	$\begin{array}{c} R \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$	Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons			Phenol

^a The simplified structure  denotes a phenyl group, 

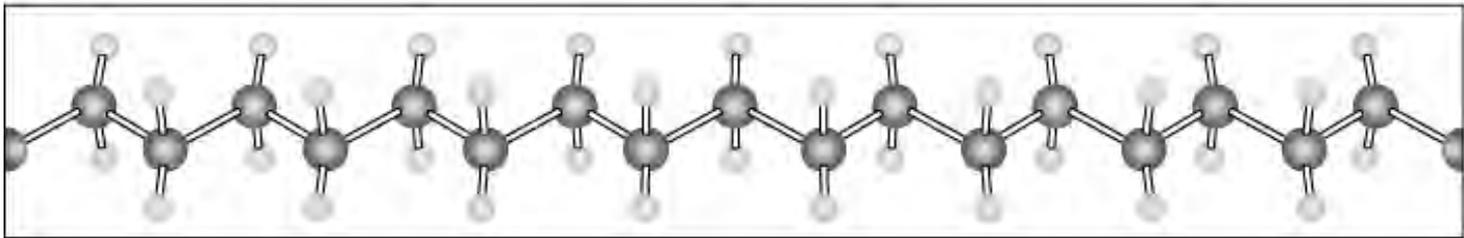
Monômero x unidade repetitiva(mero)

- Monômero: pequena molécula a partir da qual o polímero é sintetizado.
- Unidade repetitiva: entidade estrutural que se repete ao longo de uma cadeia polimérica.

Polímero	Monômero	Unidade Repetitiva	Polímero	Monômero	Unidade Repetitiva
PE	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	PVC	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} \end{array}$
PTFE	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{F} \\ & & & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & & & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$	PP	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$



Unidade repetitiva

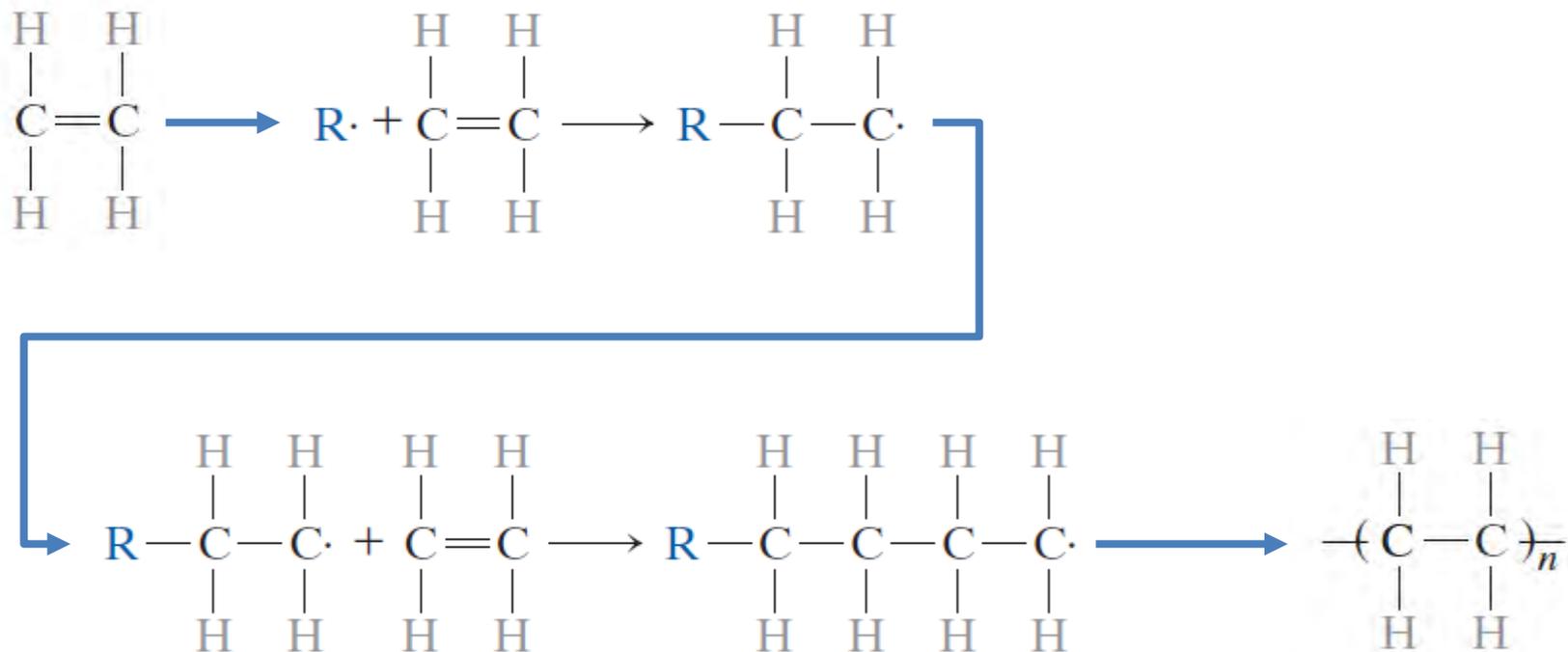


Nota: o polietileno é uma cadeia longa formada por grupos –CH₂- unidos por ligações covalentes. Podemos então dizer que de modo aproximado, a parafina é uma cadeia curta de polietileno.

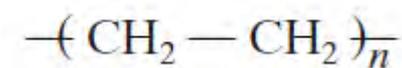
Como são formados os polímeros?

Os polímeros são formados por reações de polimerização. Essas reações são capazes de unir sequencialmente moléculas que são denominadas de monômeros à uma cadeia que cresce até atingir valores de massa molar que podem variar de algo em torno a 10.000 g/mol até 10^7 g/mol ou mais. Em geral os muitos polímeros comerciais variam de 50.000 a 250.000 g/mol.

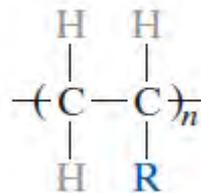
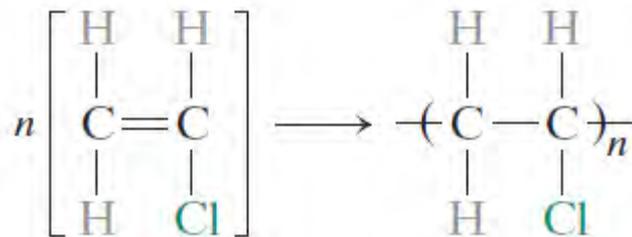
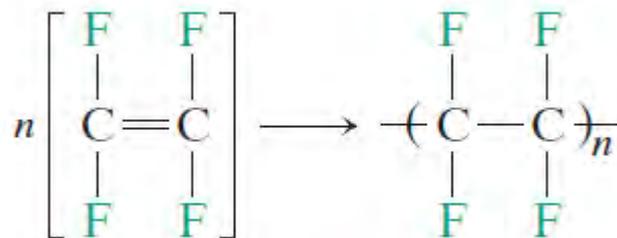
Formação de um polímero



ou



Formação de polímeros



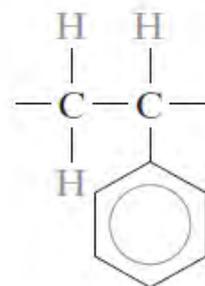
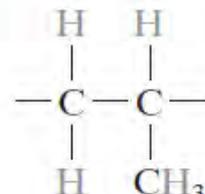
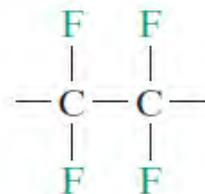
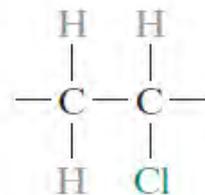
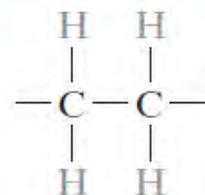
O Processo de Polimerização

Os processos de Polimerização podem ser divididos em dois tipos principais: **Polimerização em cadeia** (*inicialmente denominado adição*) e **polimerização em etapas** (também denominado policondensação).

Esse tópico será visto mais a frente do curso!

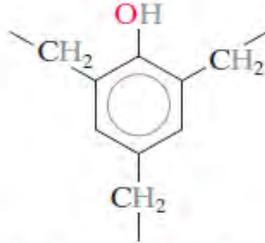
Table 14.3 A Listing of Repeat Units for 10 of the More Common Polymeric Materials

<i>Polymer</i>	<i>Repeat Unit</i>
	Polyethylene (PE)
	Poly(vinyl chloride) (PVC)
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)
	Polypropylene (PP)
	Polystyrene (PS)

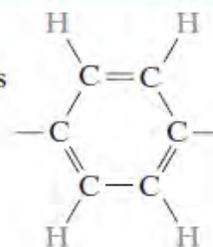


(Continued)

Table 14.3 (Continued)

Polymer	Repeat Unit
	Poly(methyl methacrylate) (PMMA)
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
	Phenol-formaldehyde (Bakelite)
	
	Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_6-\text{N}-\text{C}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_4-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
	Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	Polycarbonate (PC)
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

^b The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as





Aula 02: Massa Molar

A **massa molar** dos polímeros é em geral apresentada como uma média, já que em geral, uma amostra de um dado polímeros é formada por uma distribuição de cadeias com tamanhos variáveis que depende da forma de obtenção, processamento e processo de purificação.

São empregadas principalmente duas médias: (a) a **massa molar numérica média (M_n)** e a **massa molar ponderal média (M_w)**. A razão entre elas que é denominada **polidispersividade ($PD = M_w/M_n$)**.

Massa Molar

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

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

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: $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

Determinar Mn, Mw e Mz 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⁻¹ na proporção 1:5:3:1.

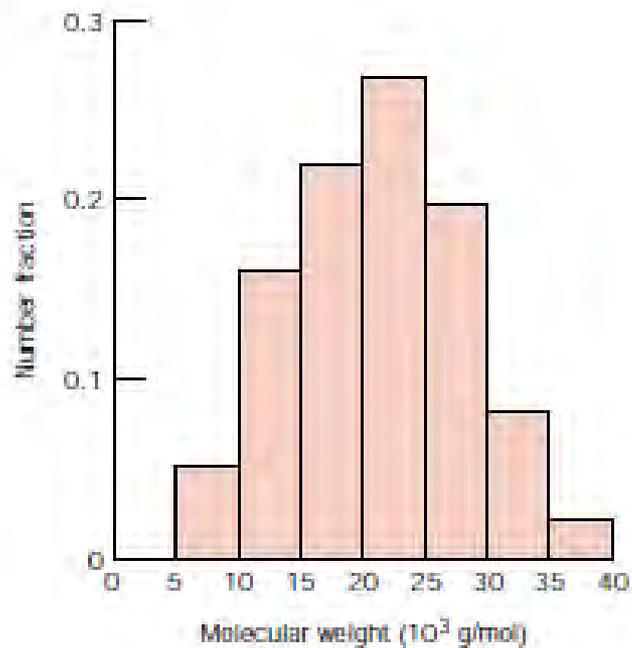
$$M_n = \frac{(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)}{1 + 5 + 3 + 1} = 3,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

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

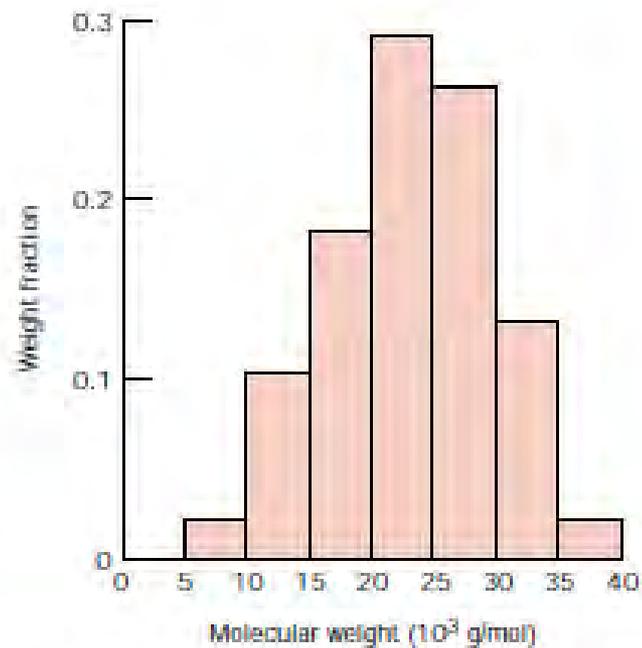
Se tivermos frações de massa molar distintas de um determinado polímero, como por exemplo:

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

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.

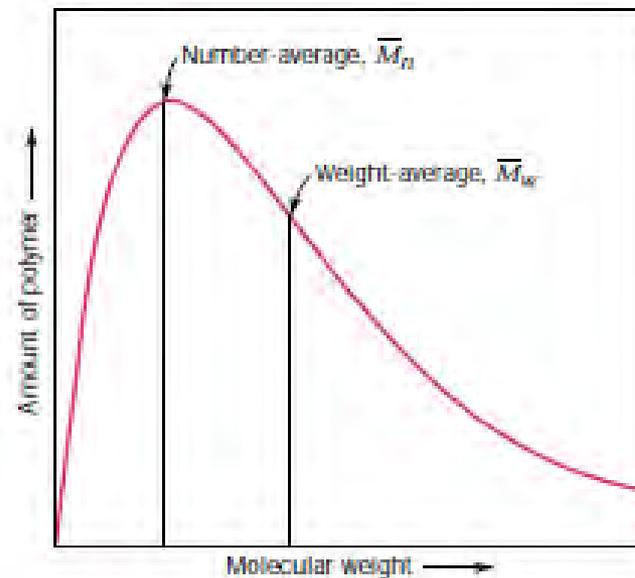


(a)



(b)

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



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

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

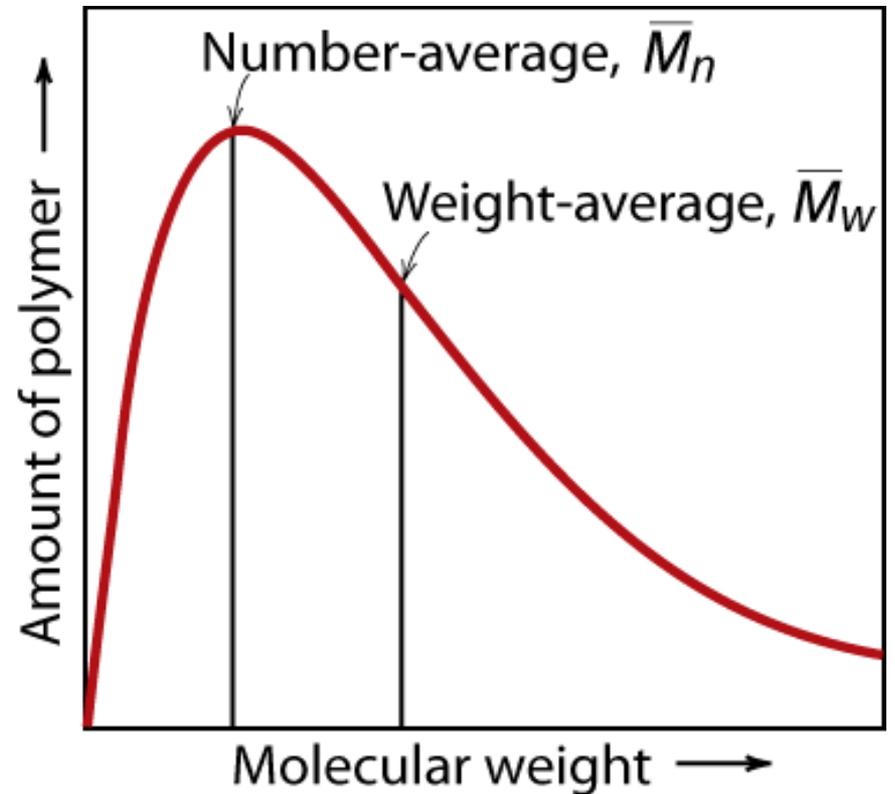
Table 4.4a Data Used for Number-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (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 M_i (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
			$\bar{M}_w = 23,200$

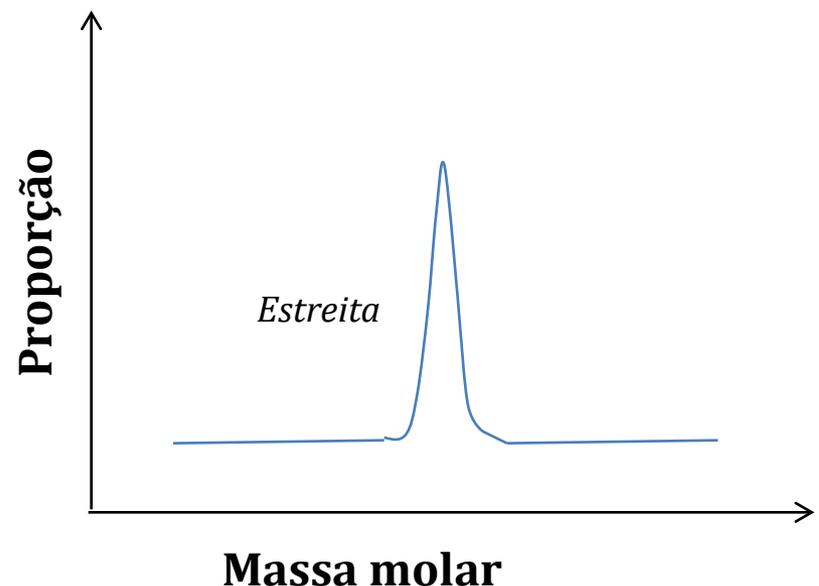
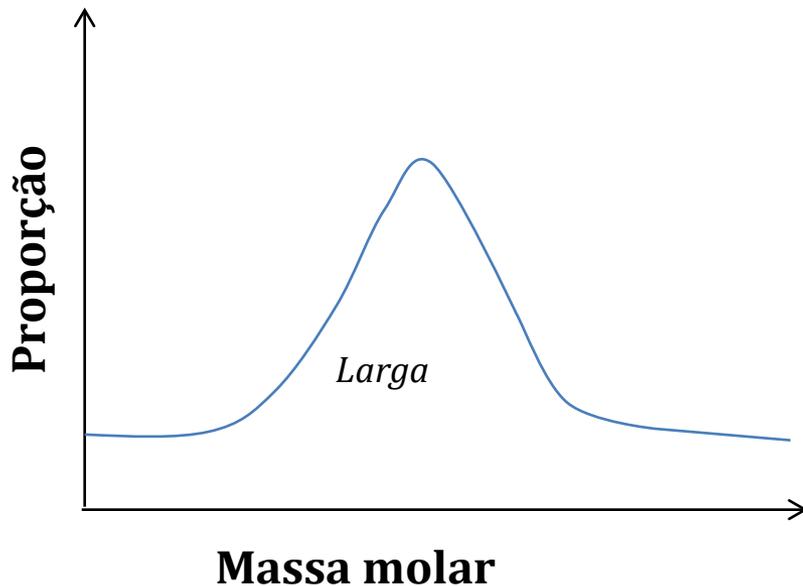
Curva de distribuição de massa molar



M_w é mais sensível às moléculas de maior massa molar

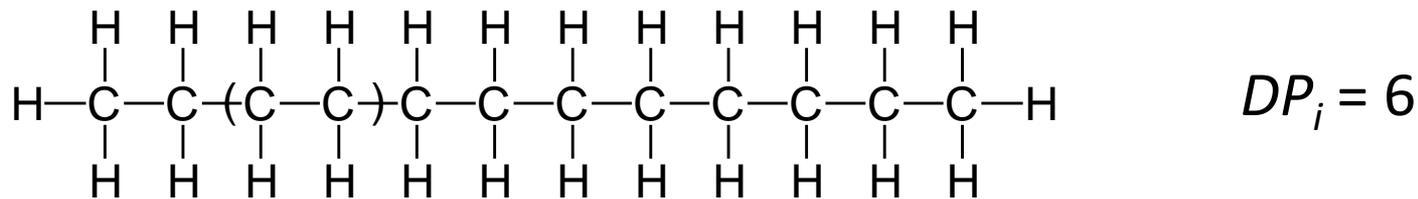
Polidispersividade, PD

$PD = M_w/M_n$ – Dá uma indicação do quanto é larga ou estreita a distribuição da massa molar.



Grau de Polimerização, DP

DP = número de unidades repetitivas por cadeia



$$DP_n = \sum x_i n_i = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} \qquad DP_w = \sum w_i n_i = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}}$$

onde \overline{m} = massa molar média da unidade repetitiva

$$\overline{m} = \sum f_i m_i$$

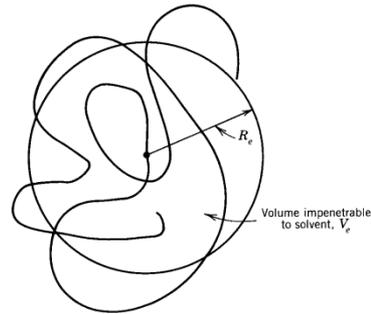
Fração de cadeias

Massa molar da unidade
repetitiva i

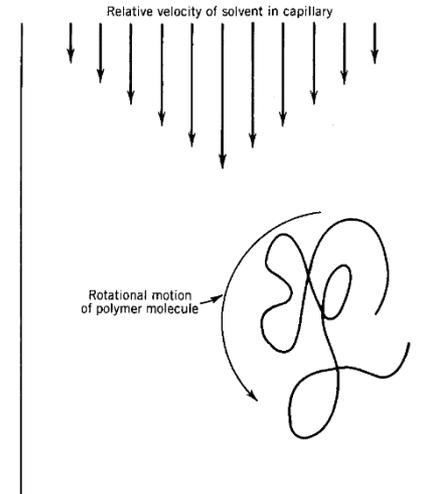
Métodos para a determinação da massa molar

- **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.

Viscosimetria



Volume hidrodinâmico

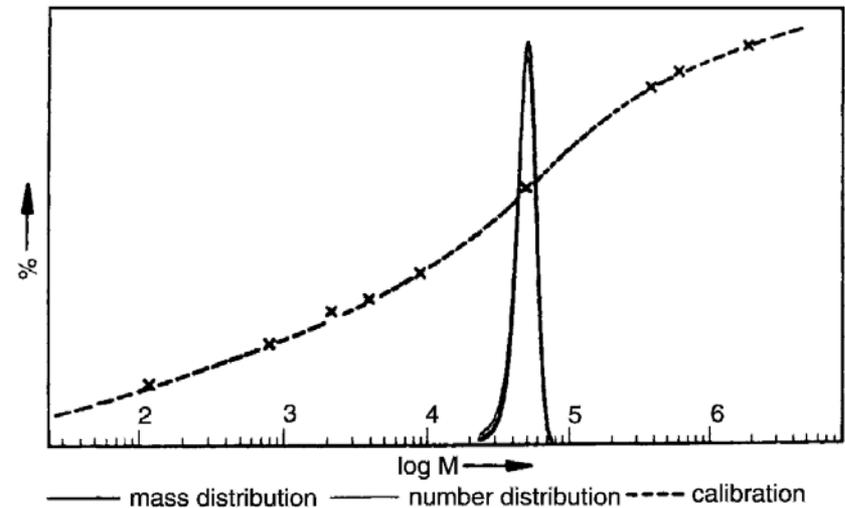
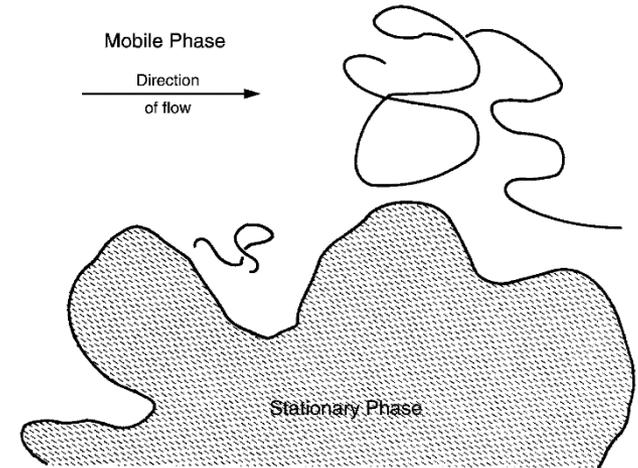
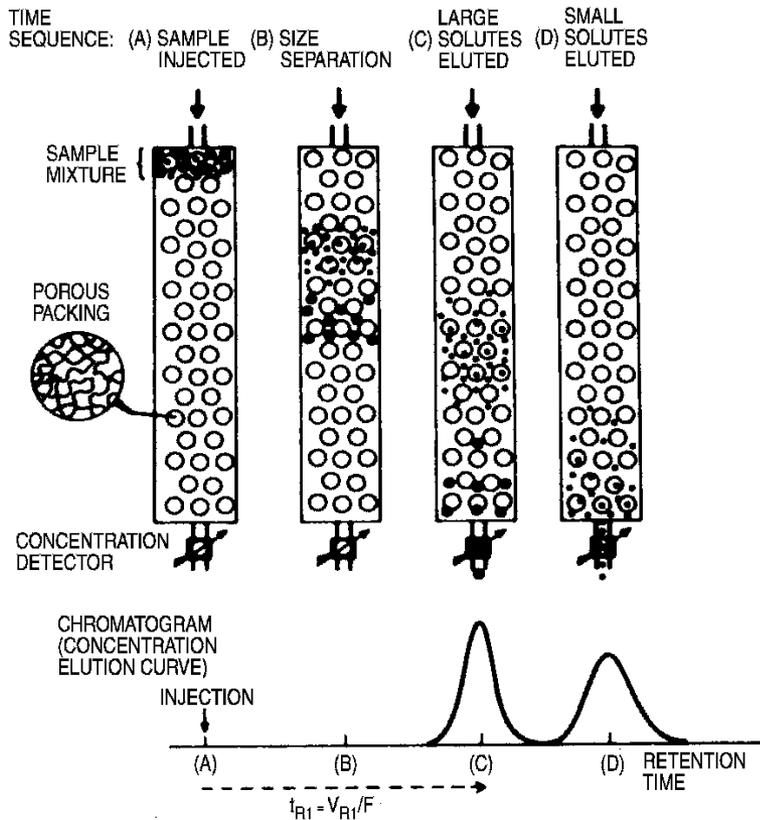


“Viscosity is the resistance which arises from the lack of slipperiness of the parts of the liquid, which other things being equal, is proportional to the velocity which the parts of the liquid are separated from one another.”

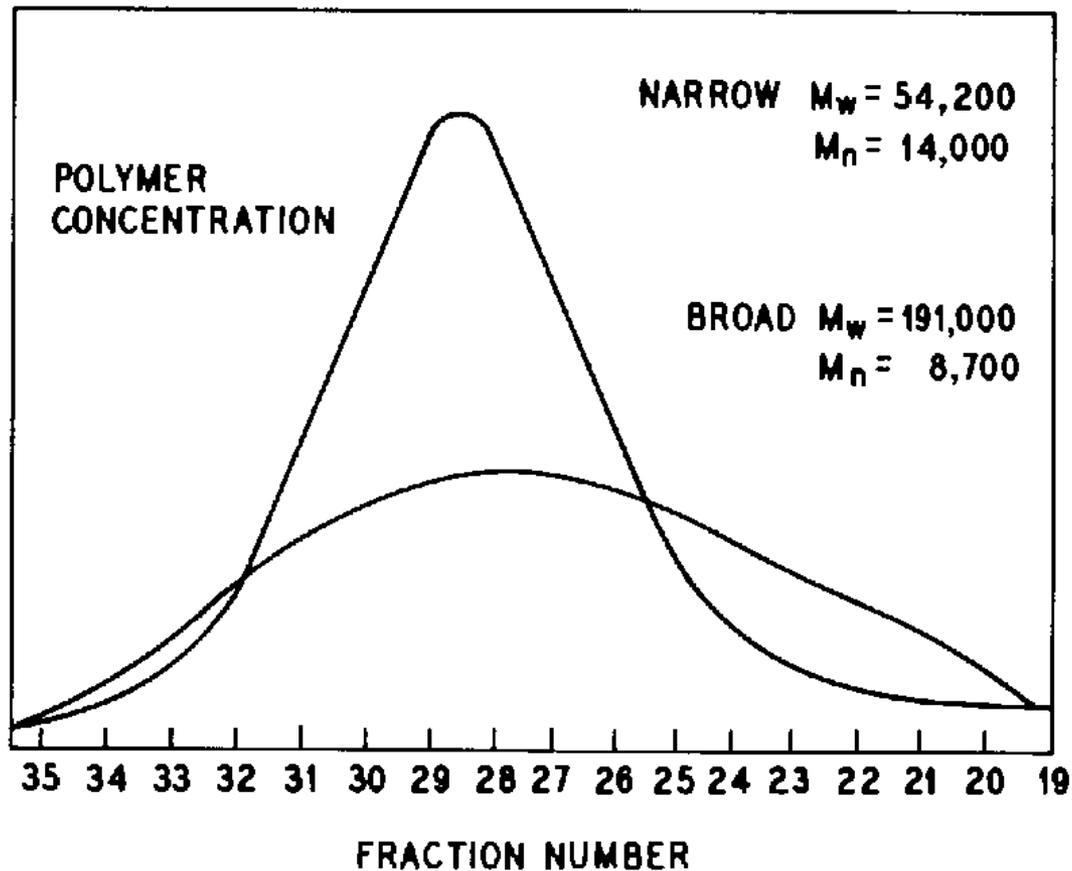
Isaac Newton, 1687

Cromatografia de Permeação em Gel, GPC

Gel Permeation Chromatography



Distribuição da massa molar (cromatografia de permeação em gel, GPC ou HPSEC)





Aula 03: A forma e a estrutura espacial dos polímeros

As macromoléculas podem assumir diferentes formas no espaço. Essa forma pode estar relacionada com a posição relativa dos grupos que formam a sua estrutura ou a macromolécula pode assumir diferentes formas no volume em função da sua flexibilidade estrutural.

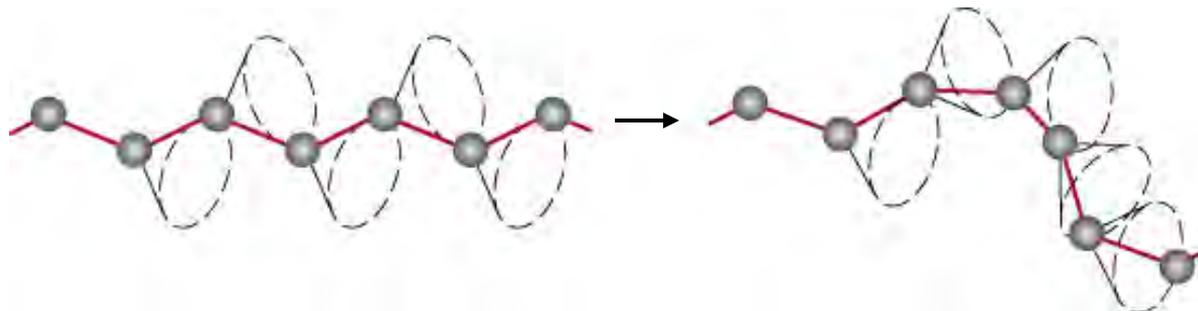
- ✓ **Conformação**
- ✓ **Configuração**

Conformação molecular dos polímeros

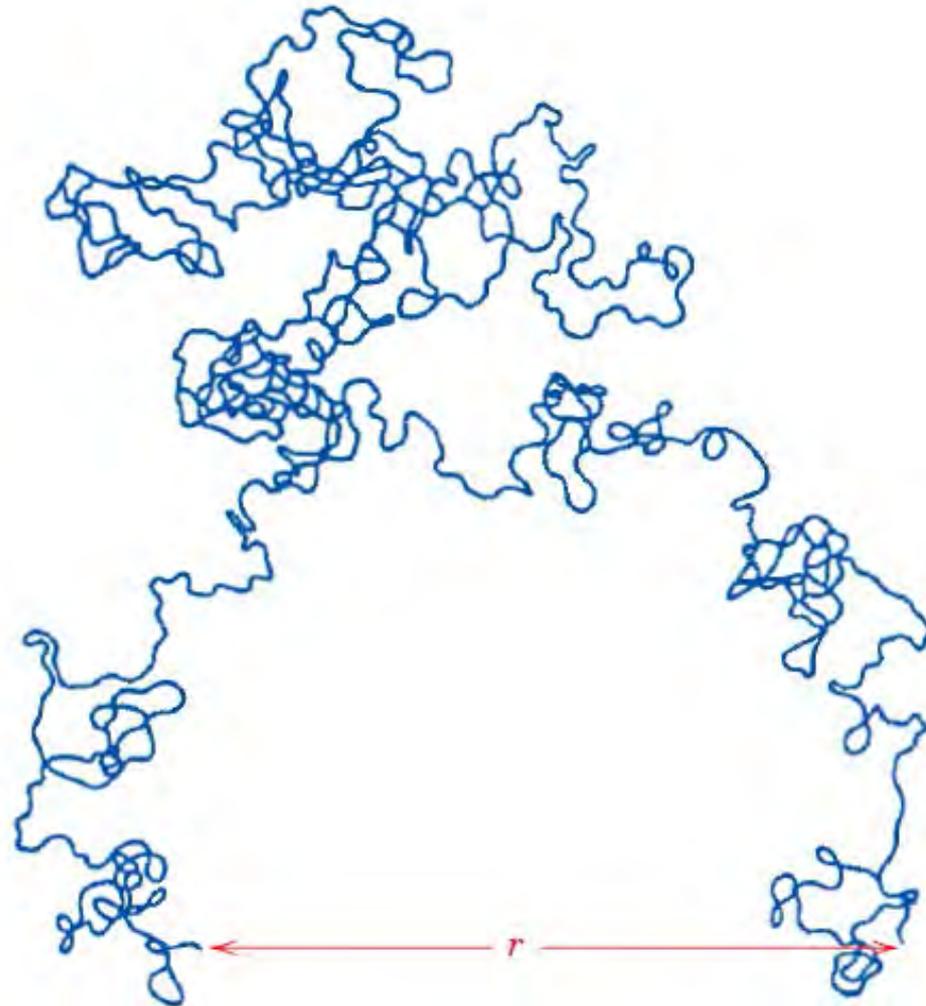
Conformação – está relacionada com a distribuição espacial preferencial dos átomos de uma molécula, sendo descrita pela flexibilidade e regularidade da macromolécula. Portanto a conformação está relacionada com o giro em torno das ligações química.

A orientação molecular pode ser alterada pela rotação em torno das ligações químicas

- Note que não ocorre quebra de ligação



Distância ponta a ponta, r , e comprimento de contorno



Considerando uma cadeia composta por n ligações de comprimento l em uma sequência linear e sem restrição de ângulo de ligação química.

O comprimento de contorno da cadeia será dado por $L = nl$

Levando em conta uma distribuição aleatória dos ângulos de ligação de uma cadeia totalmente livre e não perturbada teremos uma distância ponta a ponta, r definida por:

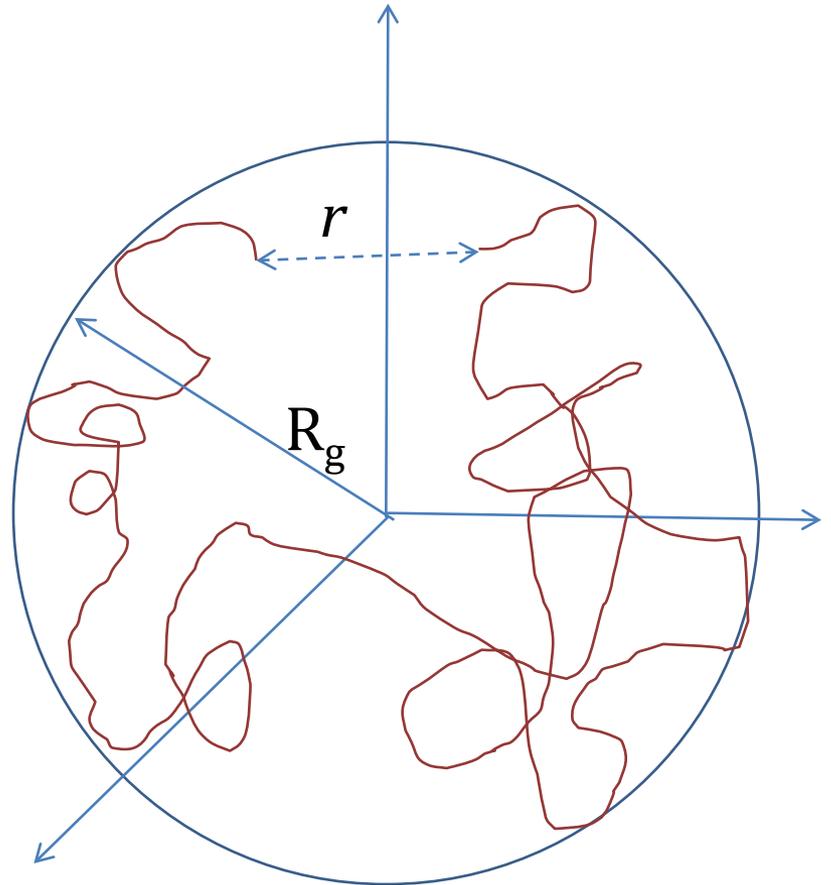
$$(\bar{r}^2)^{1/2} = ln^{1/2} \quad \text{ou} \quad \bar{r}^2 = nl^2$$

Levando em consideração a restrição imposta pelos ângulos de ligação entre os segmentos de cadeia, teremos:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = nl^2 \frac{(1 + \cos\theta)}{(1 - \cos\theta)}$$

Para cadeias lineares, flexíveis, de alta massa molar, e de conformação aleatória, o raio de giração, R_g , pode ser dado pela seguinte relação com a distância ponta a ponta (r):

$$R_g = \frac{\bar{r}}{\sqrt{6}}$$



Configuração molecular dos polímeros

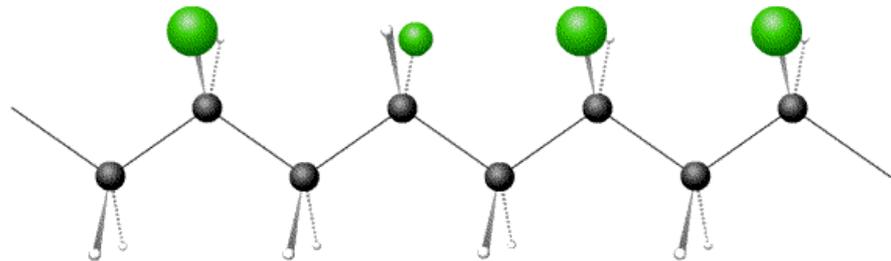
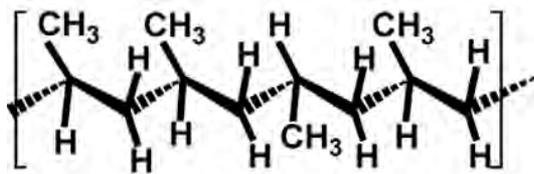
A **configuração** está relacionada com a distribuição espacial dos átomos na molécula e com a posição relativa dos grupos químicos. É controlada durante a polimerização. Define o conceito de taticidade que será visto mais a frente.

“Portanto, a configuração está associada a forma como as ligações químicas foram estabelecidas durante a polimerização”.

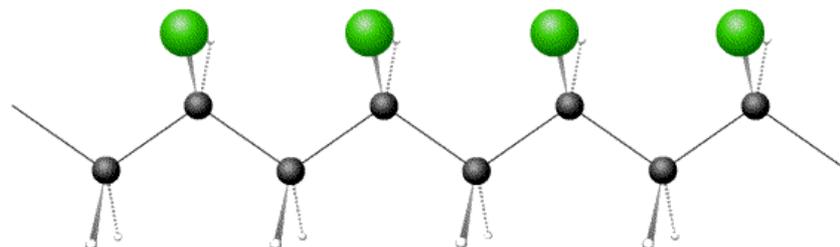
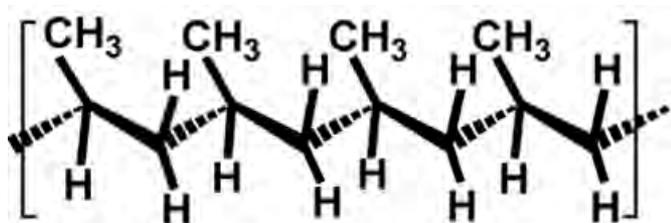
- É importante ressaltar que essa variação na regularidade e na simetria dos átomos pode conferir propriedades diferentes ao polímero.
- Para se alterar a configuração é necessário quebrar as ligações químicas

Taticidade de Polímeros

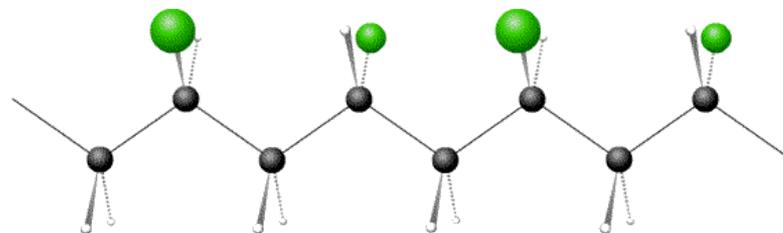
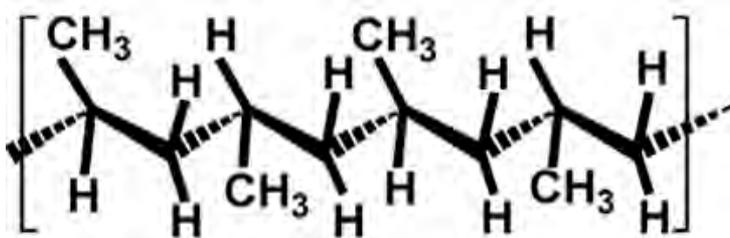
Cada carbono em uma cadeia vinílica é um centro de assimetria e existem duas possibilidades de posicionar os substituintes com respeito a cadeia. Na maioria das polimerizações não há controle estérico e a cadeia é dita **atática**. Nesse caso, a orientação do grupo lateral (-CH₃) é randômica ao longo da cadeia.



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



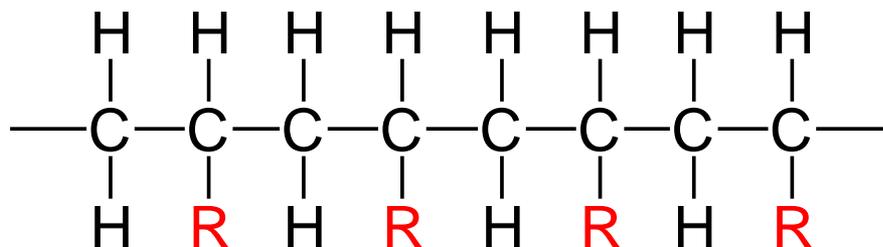
Se existe uma alternância regular em cada segundo carbono, o polímero é chamado **sindiotático**. Nesse caso o grupo lateral tem orientação alternada ao longo da cadeia.



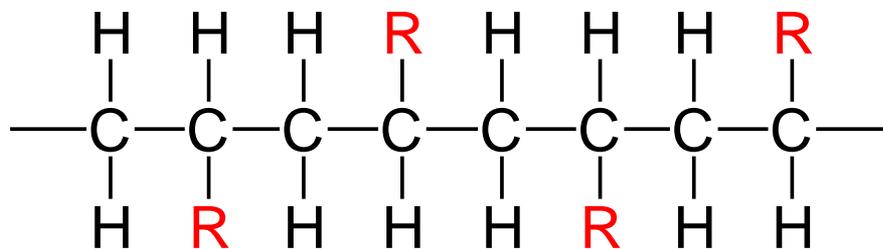
Resumo sobre Taticidade

Taticidade – estereoregularidade da cadeia

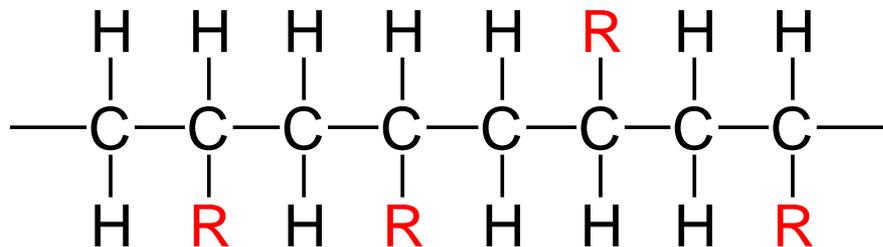
isotático – todos os grupos **R** no mesmo lado da cadeia



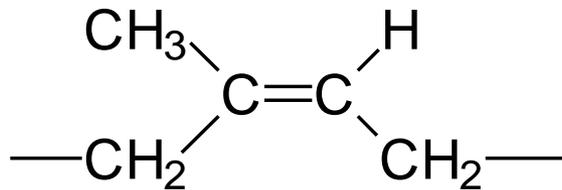
sindiotático – grupos **R** em lados alternados da cadeia



atático – grupos **R** orientados ao acaso (“randômica”)



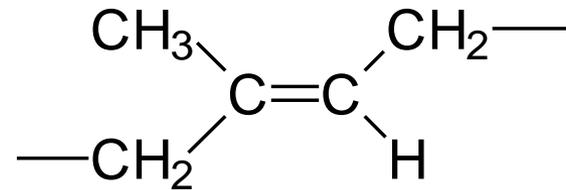
Isomerismo cis/trans



cis

cis-isopreno
(borracha natural)

Grupos posicionados de um
mesmo lado da cadeia



trans

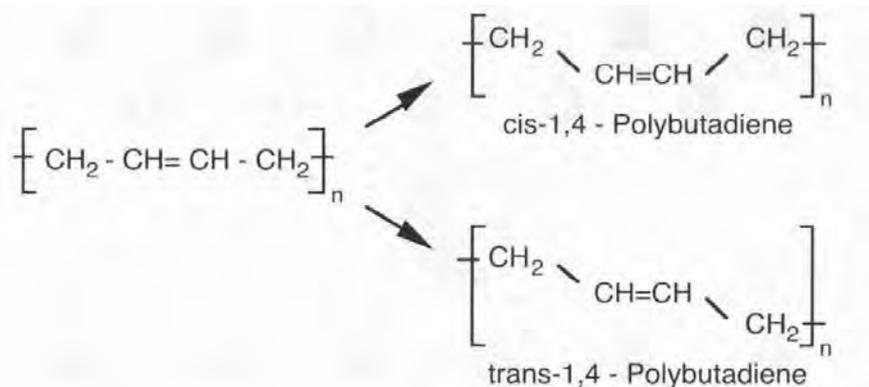
trans-isoprene
(gutta percha)

Grupos posicionados em lados
opostos da cadeia

Representação das unidades repetitivas das
moléculas de polibutadieno: cis-1,4 e trans-1,4.

Cis = elástica

Trans = materiais com aspecto de couro



Estrutura Molecular

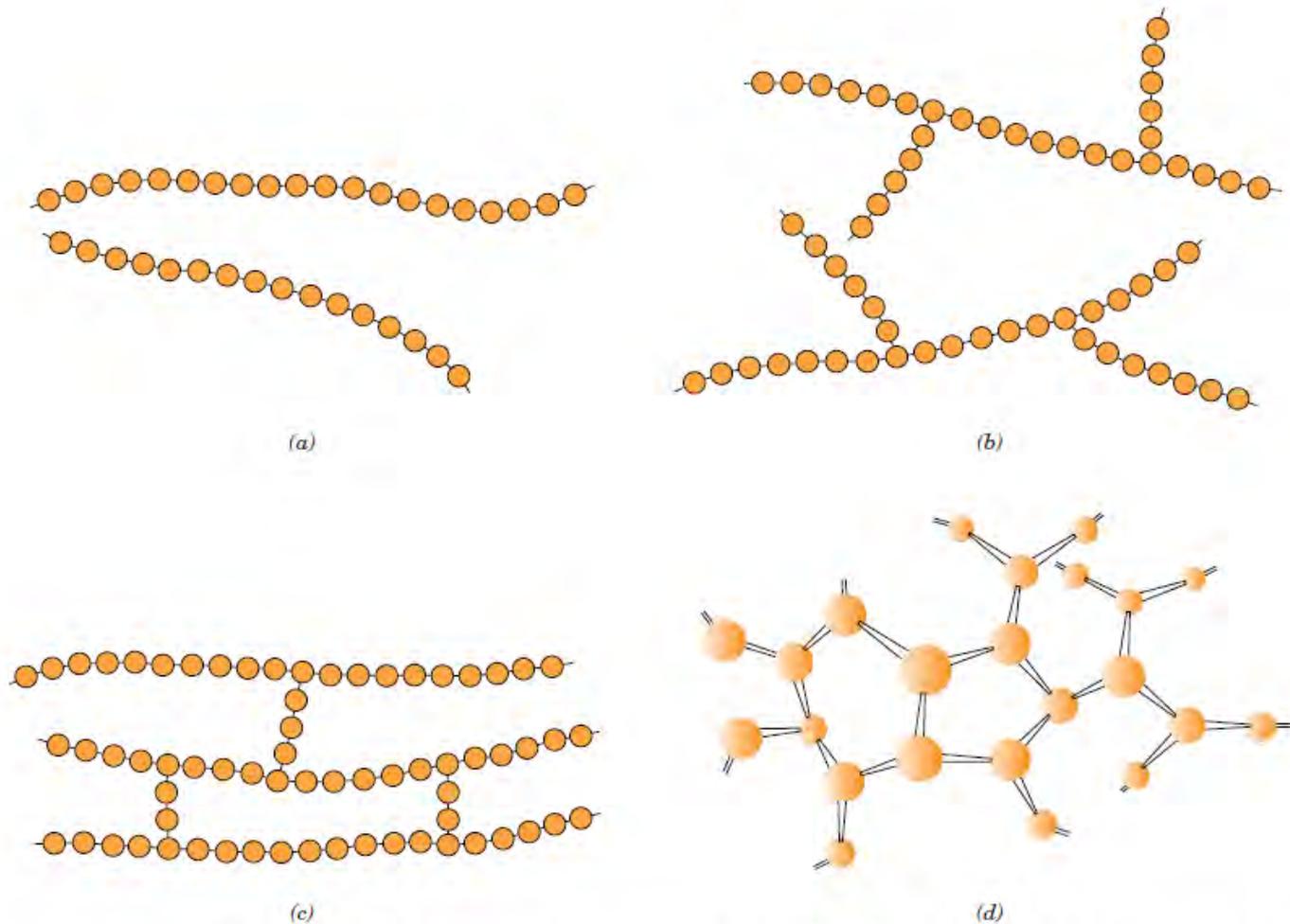
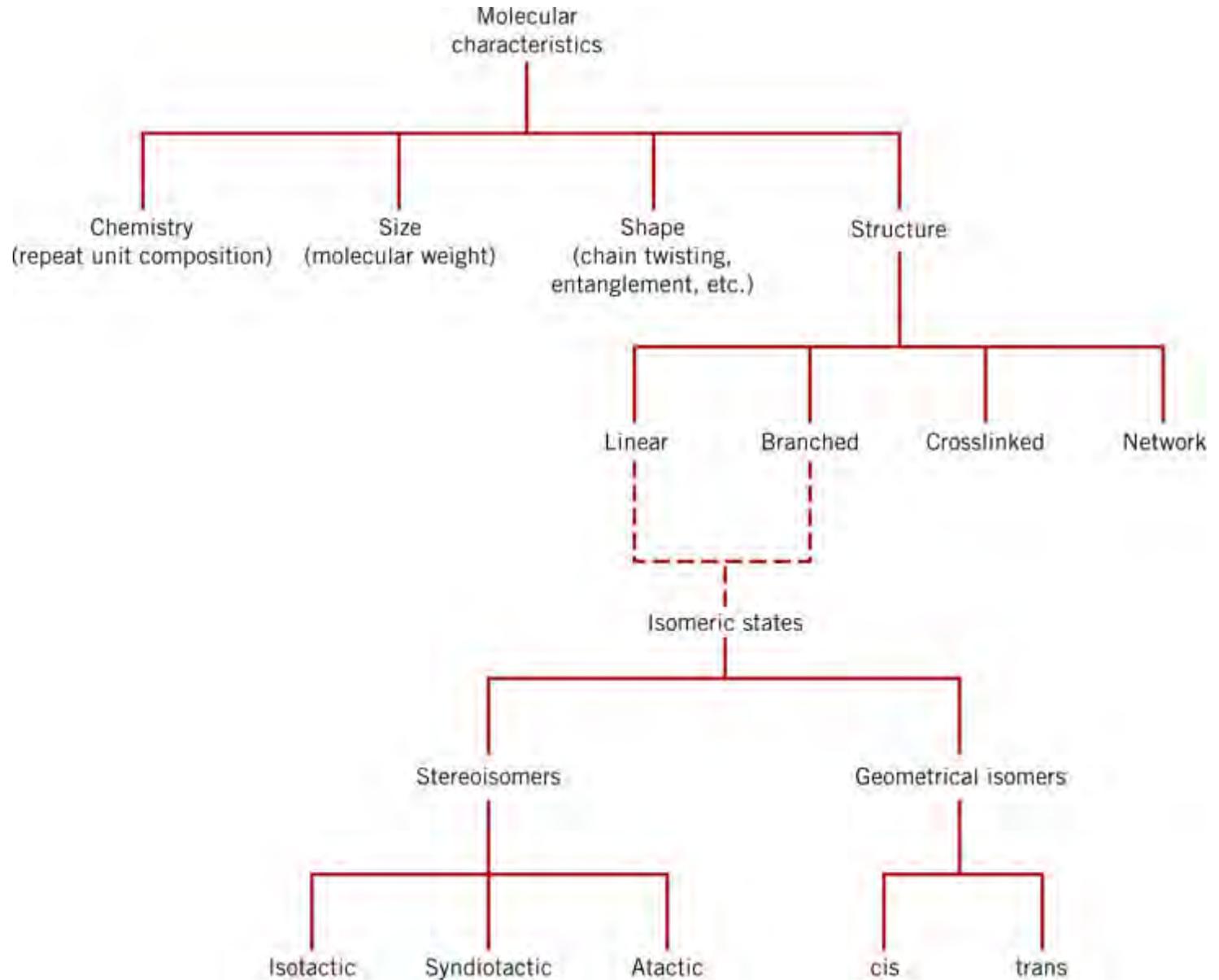


Figure 14.7 Schematic representations of (a) linear, (b) branched, (c) crosslinked, and (d) network (three-dimensional) molecular structures. Circles designate individual repeat units.

Resistência Mecânica: $a < b < c < d$



Termoplásticos x Termofixos

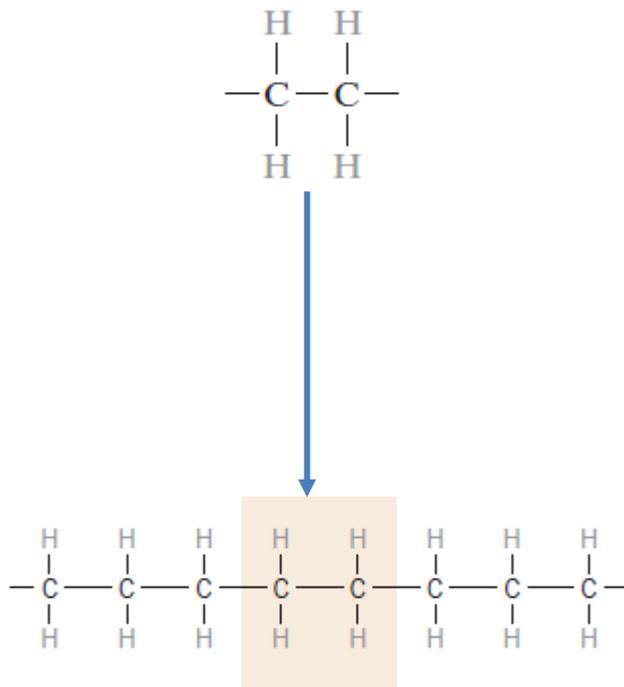
- Termoplásticos:
 - Amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados (processos reversíveis)
 - Durante aquecimento as ligações secundárias perder força, facilitando mobilidade das cadeias quando tensão é aplicada.
 - Degradam quando em estado já líquido atingem temperaturas muito altas
 - São macios/flexíveis
 - Geralmente polímeros lineares e alguns ramificados são termoplásticos
 - Ex.: PE, PET e PVC

Termoplásticos x Termofixos

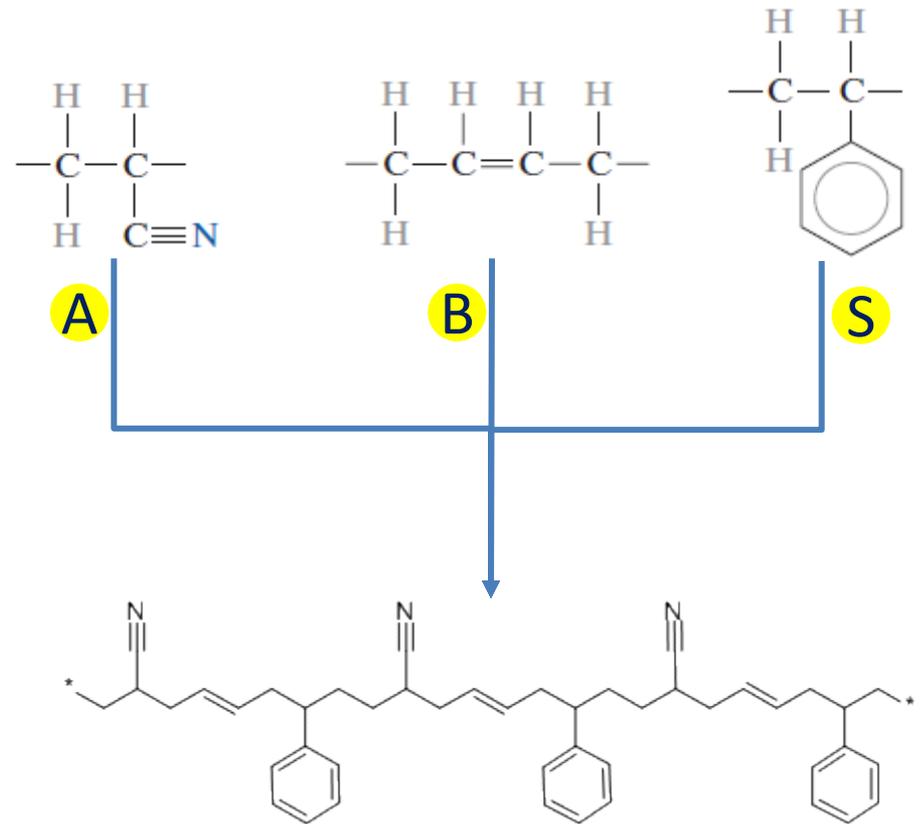
- Termofixos ou termorrígidos:
 - Geralmente são polímeros em rede.
 - Endurecem durante a produção
 - Não amolecem por aumento de temperatura.
 - Apresenta cadeias adjacentes com ligações cruzadas entre si.
 - Comumente o polímero se degrada em altas temperaturas e não apresenta grande amolecimento como os termoplásticos.
 - Apresentam melhor estabilidade dimensional
 - Ex.: borrachas vulcanizadas e epóxi.

Copolímeros:

Homopolímero x Copolímero



PS: Poli(etileno)



ABS: Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)

Copolímeros

Materiais poliméricos com dois ou mais tipos de monômeros na mesma cadeia: bi-, terpolímeros, etc...

copolímero alternado

ABABABABABABABABABABABA

copolímero em bloco

AAAAABBBBBBAAAAABBBBBBAAA

copolímero aleatório

AABABABBABAABBABABBAAAB

copolímero enxertado

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
B B B
B B B
B B B
B B B
B B B
B B B

Copolímeros em bloco

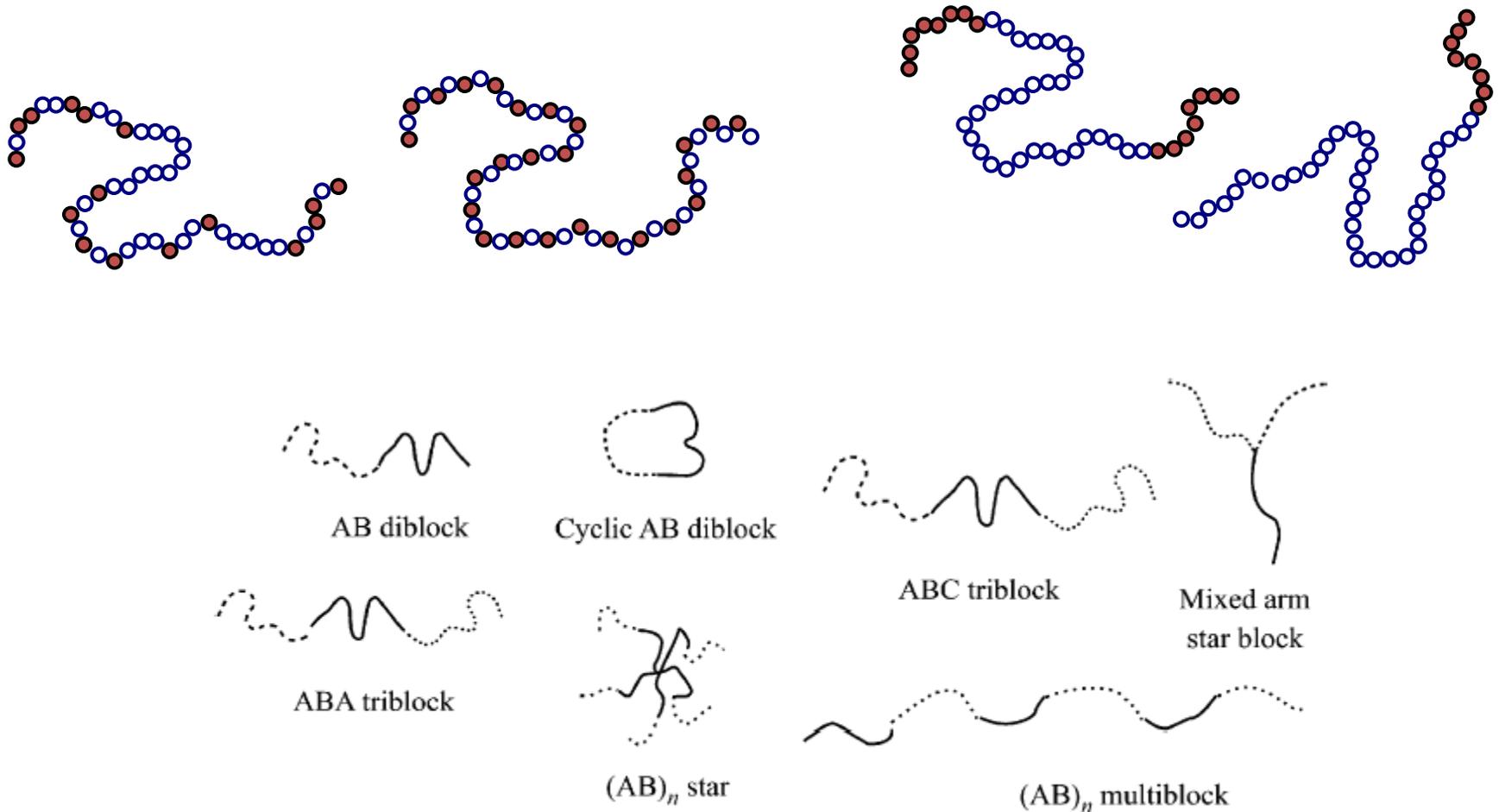


Figure 1.1 Block copolymer architectures.

Separação de fases de copolímeros em bloco

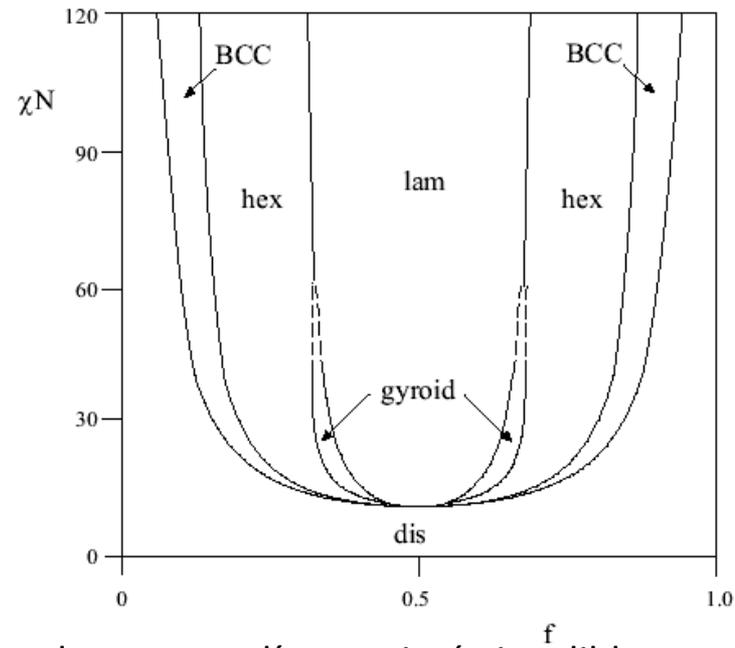
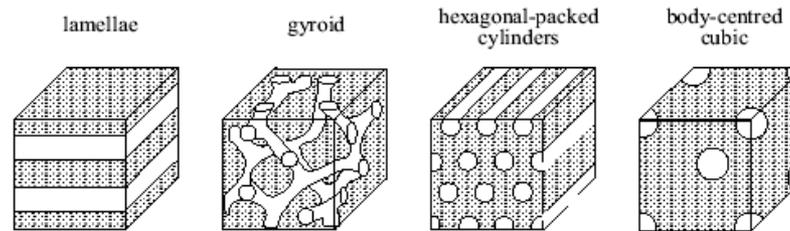
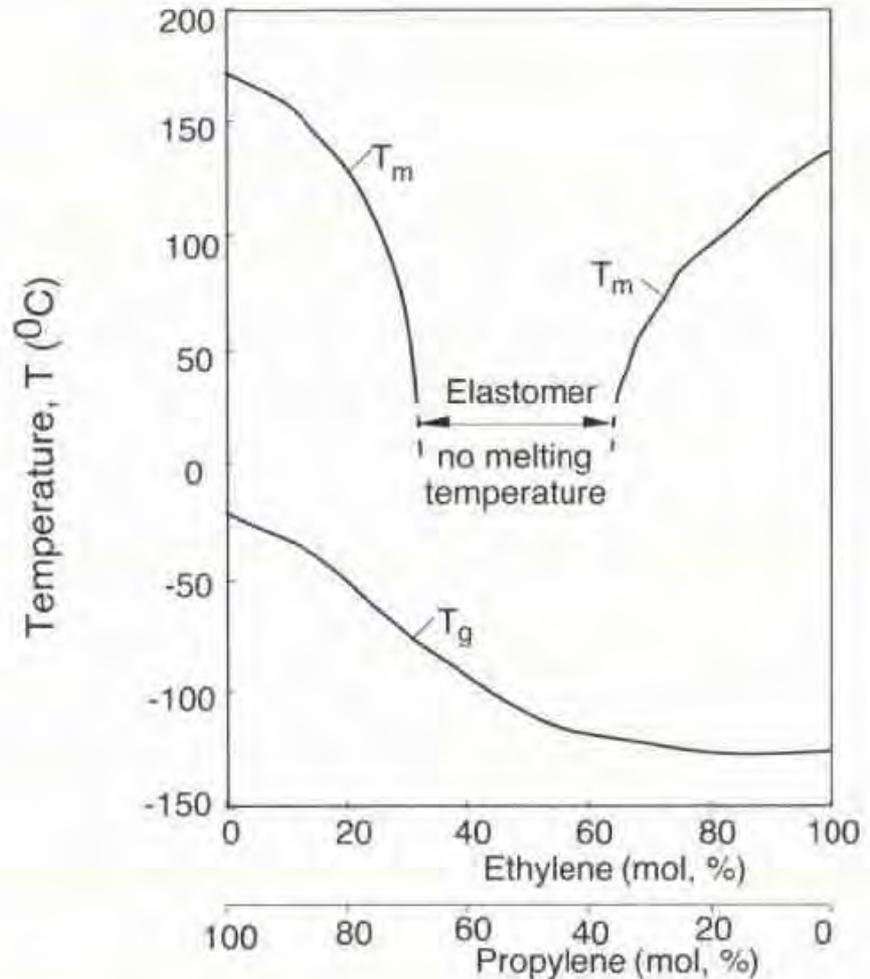


Diagrama de fase de um comolímero simétrico dibloco, sendo f a proporção de um dos componentes (blocos) dada em volume.

Copolímeros

Temperaturas de fusão e de transição vítrea de um copolímero aleatório de etileno-propileno.



Fonte: Tim A. Osswald/Georg Menges – Materials Science of Polymer Engineers, Hanser, 2nd Ed., 2003, Cap. 3.

Copolímeros

A temperatura de transição vítrea T_g (K) de um copolímero aleatório é dada aproximadamente pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Onde, w_1 e w_2 são as frações em massa dos comonômeros, e T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas transições vítreas dos homopolímeros correspondentes.



Aula 04: Blendas Poliméricas

As blendas são misturas de dois ou mais polímeros. Essas misturas podem apresentar uma fase única quando são denominadas de miscíveis ou podem apresentar duas ou mais fases sendo então denominadas de imiscíveis.

Quando imiscíveis podem ainda ser classificadas como compatível ou incompatível.

- **Miscíveis**

- **Imiscíveis**

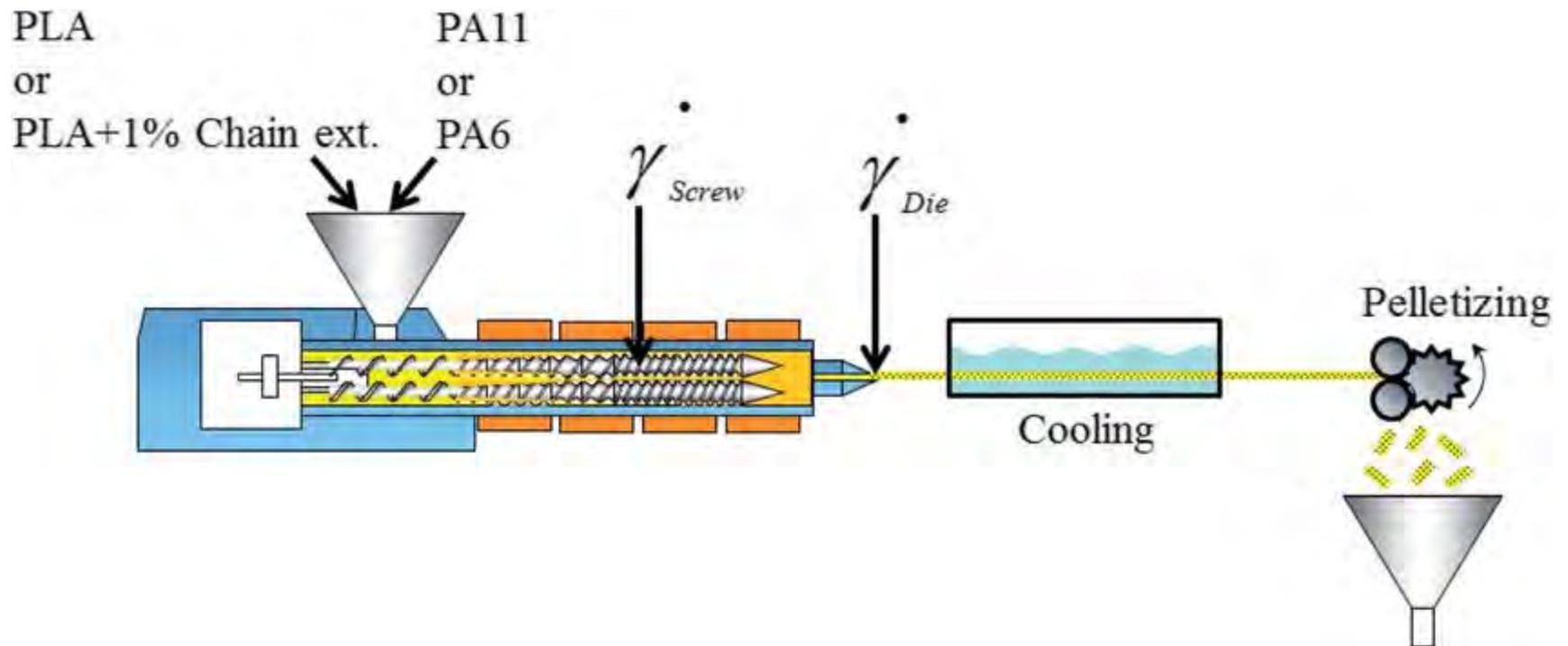
 - compatíveis

 - incompatíveis

Blendas poliméricas – Métodos de preparação

Tipo	Descrição
Blenda mecânica	Os Polímeros são misturados a temperaturas acima da Tg ou Tm para polímeros amorfos e semicristalinos, respectivamente.
Blenda termomecânica	Os polímeros são misturados sob taxas de cisalhamento elevados o suficiente para causar degradação que resultam em radicais livres, os quais combinam entre si para formar misturas complexas incluindo componentes enxertados e em bloco.
Por solução	Os polímeros são dissolvidos em um solvente comum e o solvente é então removido (“casting”).
Látex	Dispersões de pequenas partículas de polímeros em água (látex) são misturadas e a mistura é coagulada.
Químicas: Reticulados Poliméricos Interpenetrantes (Interpenetrate polymer networks) IPN	Ocorre pela polimerização e reticulação de um polímero na presença de outro. Podem ser de dois tipos principais: INP-completo , onde ambos os polímeros estão reticulados e semi-IPN ou pseudo-IPN, onde um está reticulado e o outro não.
Química: Semi-interpenetrate polymer networks – semi-IPN	Um monômero polifuncional é misturado a um polímero termoplástico, e então o monômero é polimerizado para formar uma rede polimérica enquanto o outro polímero permanece termoplástico (também chamado pseudo-IPN).
Simultaneous interpenetrating polymer networks (SIN)	Monômeros diferentes são misturados, e então homopolimerizados e reticulados simultaneamente, mas por meio de mecanismos que não interagem entre si.
Sequencial	Primeiramente um polímero é reticulado e então é inchado com um monômero, catalisadores e iniciadores para então se proceder a polimerização e reticulação do monômero.
Interpenetrating elastomeric networks (IEN)	Uma poliblennda de Látex é reticulada após a coagulação.

Blenda mecânica de poli(ácido lático) e uma poliamida, empregando uma extrusora de dupla rosca.

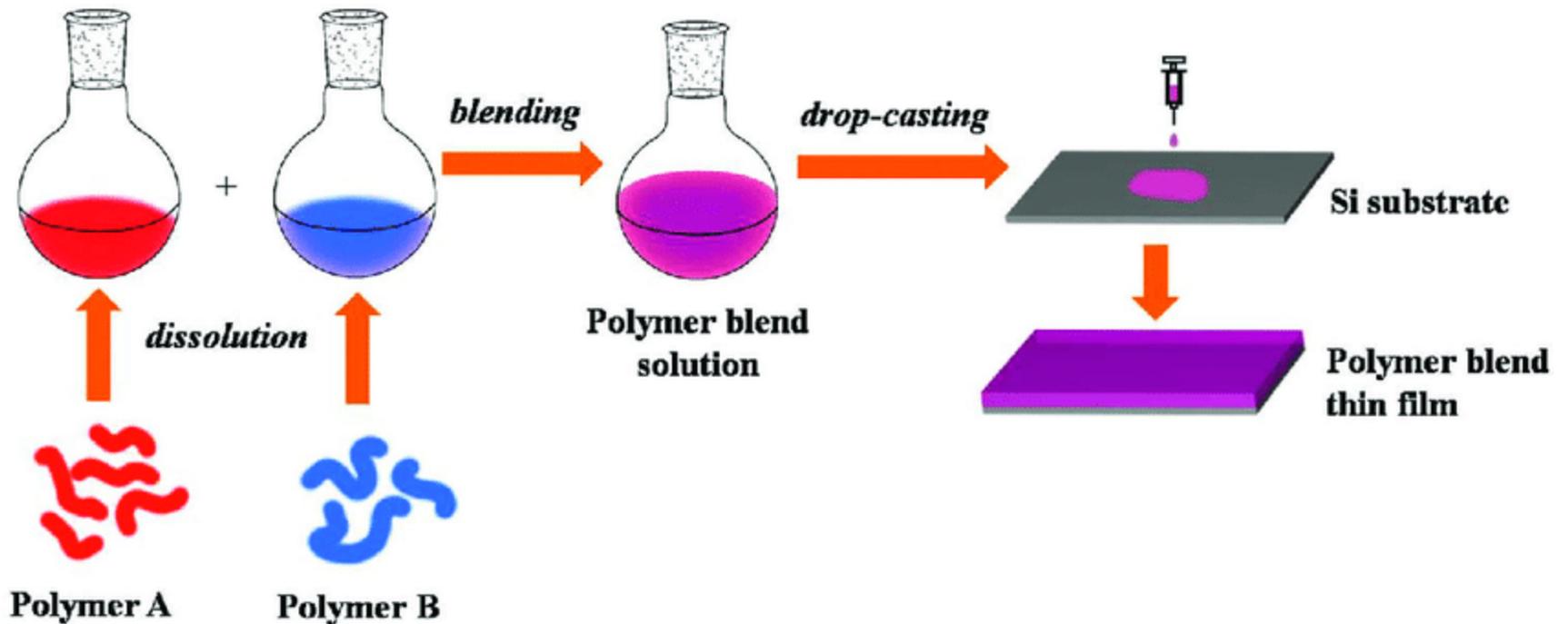


Chain ext. = Atente de extensão de cadeia. Melhora a compatibilidade entre os dois polímeros

PA11 - poliamida 11

PA 6 - poliamdida 6

Blenda por solução de dois polímeros. Deve ser utilizado um solvente que dissolva os dois polímeros.



Blendas poliméricas

Misturas físicas de dois ou mais polímeros

- **Blendas miscíveis:** Uma única fase - soluções sólidas homogêneas

- **Blendas imiscíveis:** Multifásica - Sistemas heterogêneos
 - Compatíveis
 - Incompatíveis

Blendas poliméricas

A diferença entre as blendas miscíveis e imiscíveis se manifesta em termos das suas aparências:

- blendas miscíveis são transparentes enquanto as imiscíveis são opacas

e quanto a propriedades como a temperatura de transição vítrea:

- blendas miscíveis apresentem uma T_g , única intermediária entre aquela dos componentes individuais, enquanto as blendas imiscíveis exibem T_g s separadas sendo uma característica de cada componente.

As blendas imiscíveis podem ser modificadas por meio de reações química e da adição de aditivos de modo que apresentem propriedades úteis. Nesse caso são designadas de *blendas compatíveis*.

A miscibilidade não é um necessidade imprescindível para a aplicação técnica da blenda, outra característica, a **compatibilidade**, deve ser levada em conta.

Blendas poliméricas

Condições para Miscibilidade

Para uma blenda ser miscível ou imiscível é necessário analisar o comportamento da energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_m , dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Se ΔG_m for positivo para qualquer proporção entre os componentes, a mistura será imiscível (fases separadas e puras). Um erro comum é assumir que basta ΔG_m apresentar um valor negativo para se ter uma blenda miscível.

Contudo, dependendo da forma e posicionamento da curva de coexistência, a mesma blenda pode se encontrar em um estado de menor energia devido a separação em fases distintas por um mecanismo de nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal espontânea.

Blendas poliméricas

1ª Condições para Miscibilidade

Como para os polímeros a contribuição do termo entrópico é relativamente reduzida, podemos dizer que:

Blenda Miscível: $\Delta G_m \simeq \Delta H_m \leq 0$

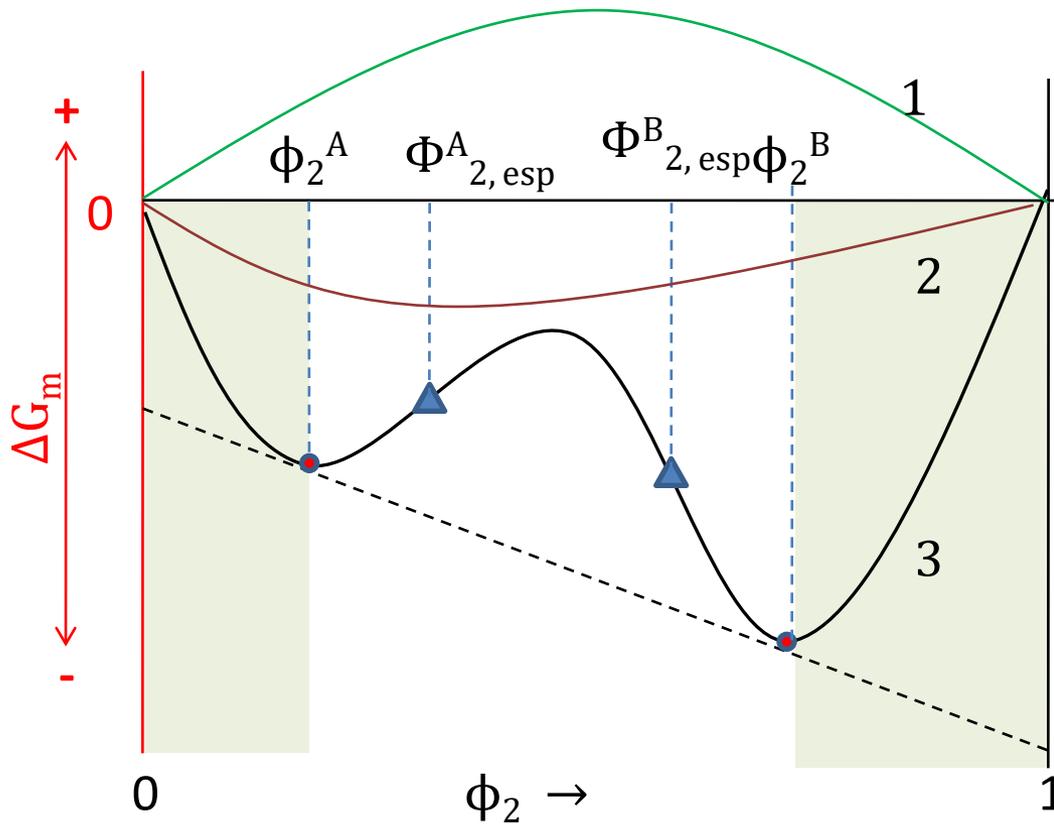
Blenda imiscível: $\Delta G_m \simeq \Delta H_m > 0$

2ª Condições para Miscibilidade

Portanto para que o sistema seja miscível, a composição do mesmo dever estar compreendida na zona de concavidade para cima, ou seja, onde a segunda derivada da energia livre de mistura ΔG_m com relação a fração de volume componente 2 (ϕ_2) deve ser positiva em todas as composições:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} > 0$$

Blendas poliméricas



Curva 1 – Imiscibilidade total em todas as proporções $\Delta G(\Phi) \geq 0$ para todos os valores de Φ .

Curva 2 – miscibilidade total em todas as proporções, $\Delta G(\Phi) \leq 0$ e a derivada segunda de $\Delta G/\Phi \geq$ para todos os valores de Φ .

Curva 3 – O sistema será miscível somente para composições que obedecem a condição:

$$\Phi \leq \phi_2^A$$

$$\Phi \geq \phi_2^B$$

Portanto existe um “gap” de miscibilidade entre os dois pontos binodais.

- Pontos binodais (tangente comum)
- ▲ Pontos espinodais

Blendas poliméricas

Temperatura de transição vítrea de blendas miscíveis:

Para uma blenda miscível de dois polímeros amorfos, a temperatura de transição vítrea, assim como no caso dos copolímeros aleatórios, pode ser dada pela equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Onde, w_1 e w_2 são as frações em massa dos comonômeros, e T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas transições vítreas dos homopolímeros correspondentes



Aula 05: O estado sólido dos polímeros

Os polímeros se apresentam como sólidos amorfos ou cristalinos. Na realidade a maioria dos polímeros cristalinos é semicristalino coexistindo uma fase amorfa e uma fase cristalina.

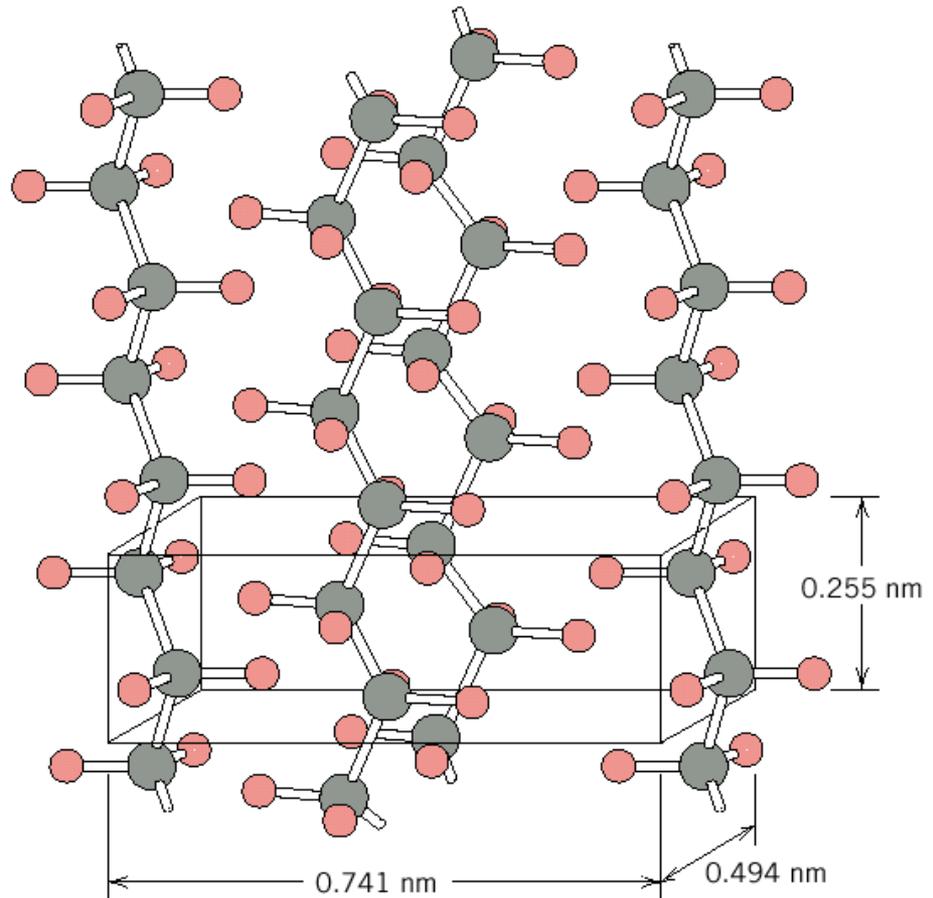
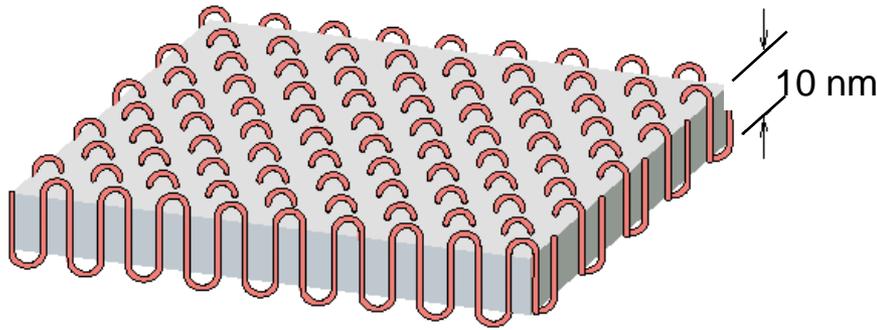
Temperaturas de transição

- Transição vítrea
- Temperatura de fusão

Cristalinidade dos Polímeros

Ex: Célula unitária do polietileno

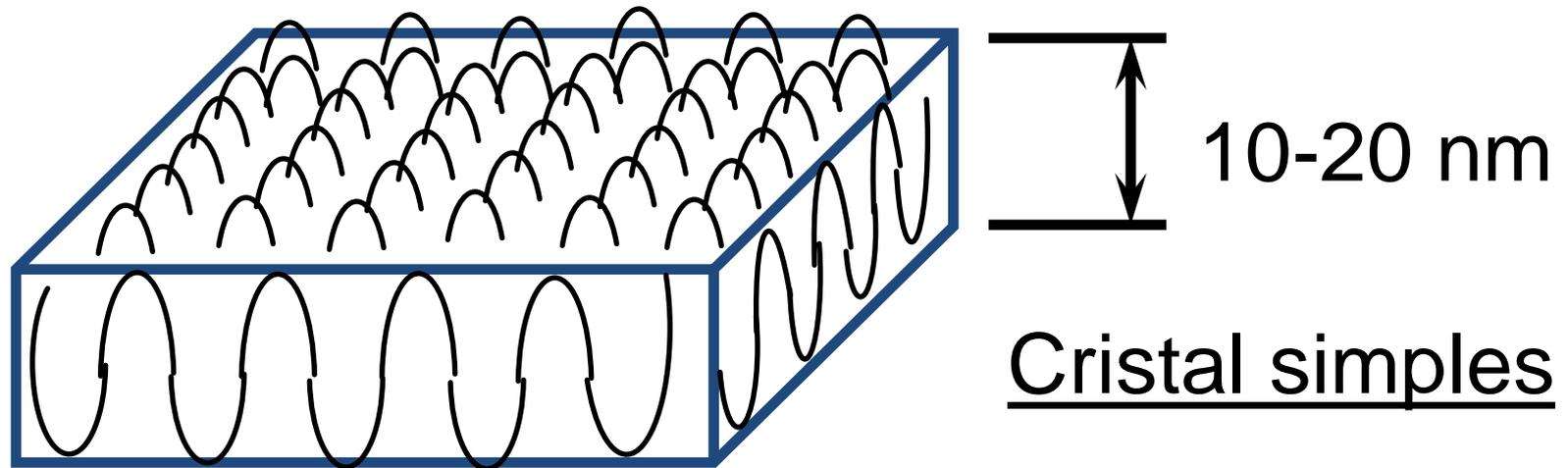
- O cristal deve conter a cadeia polimérica arranjada de alguma forma
 - Estrutura de Cadeia dobrada



Estrutura ortorrômbica do PE

Cristalinidade dos Polímeros

Keller 1957 P.E.



O comprimento de contorno das cadeias de PE é de 200 nm, e portanto elas devem estar dobradas para formar os cristais

Cristalinidade dos Polímeros

Determinação do grau (%) de cristalinidade:

A forma mais prática é por meio da determinação do volume específico. (O volume específico é o inverso da densidade).

O volume específico das frações cristalina e amorfa são v_c e v_a . Então x é a fração da massa que é cristalina e $(1-x)$ é a fração da fase amorfa. O volume específico do material é dado por:

$$v = xv_c + (1-x)v_a$$

$$x = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$$

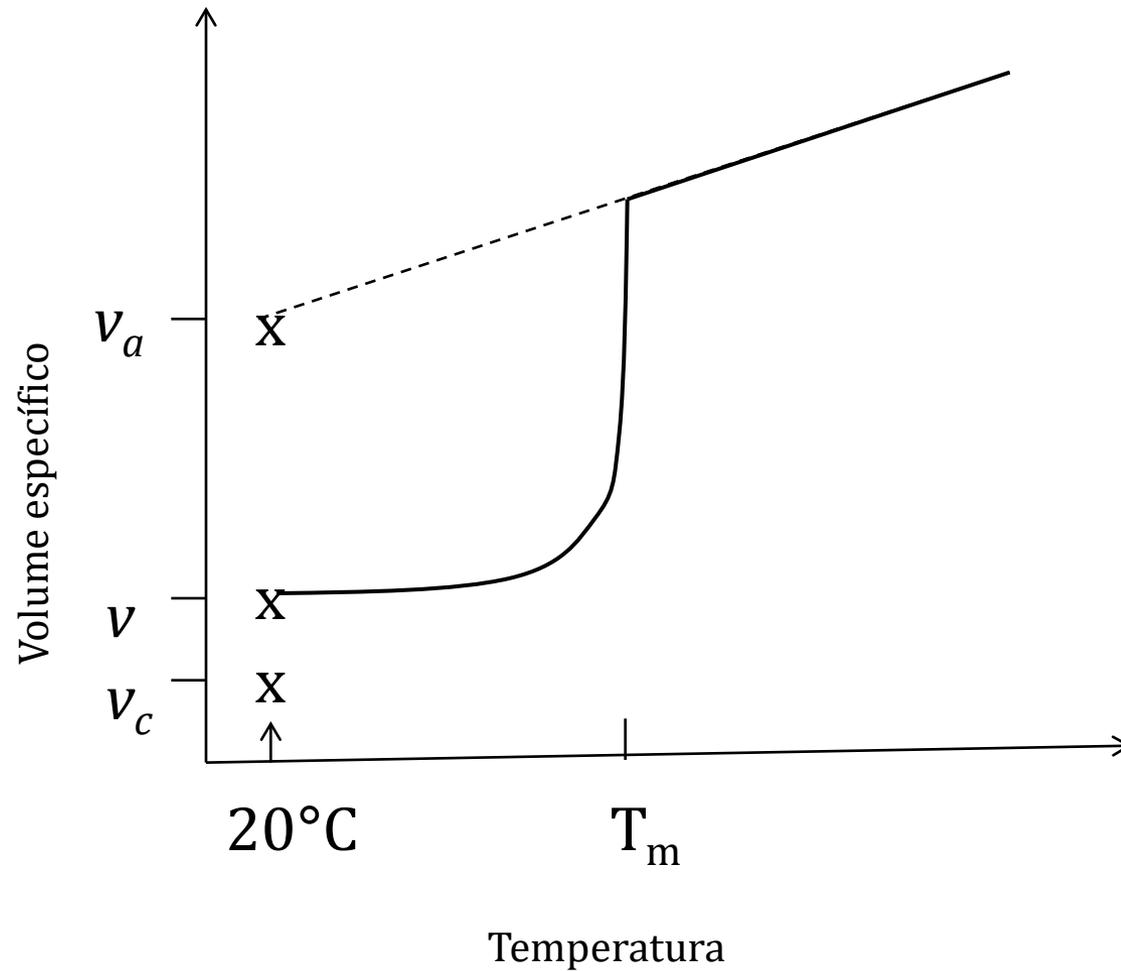
Tomando a densidade para a determinação do grau (%) de cristalinidade em massa, temos:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c (\rho_e - \rho_a)}{\rho_e (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

No qual:

- ρ_e = densidade do polímero que se quer determinar;
- ρ_a = densidade de um polímero totalmente amorfo;
- ρ_c = densidade de um polímero 100% cristalino.

Determinação do volume específico da fase amorfa, v_a .



Formas dos Cristais poliméricos

- **Monocristal** – produzido por uma técnica de crescimento controlado, em geral a partir de soluções diluídas dos polímeros.

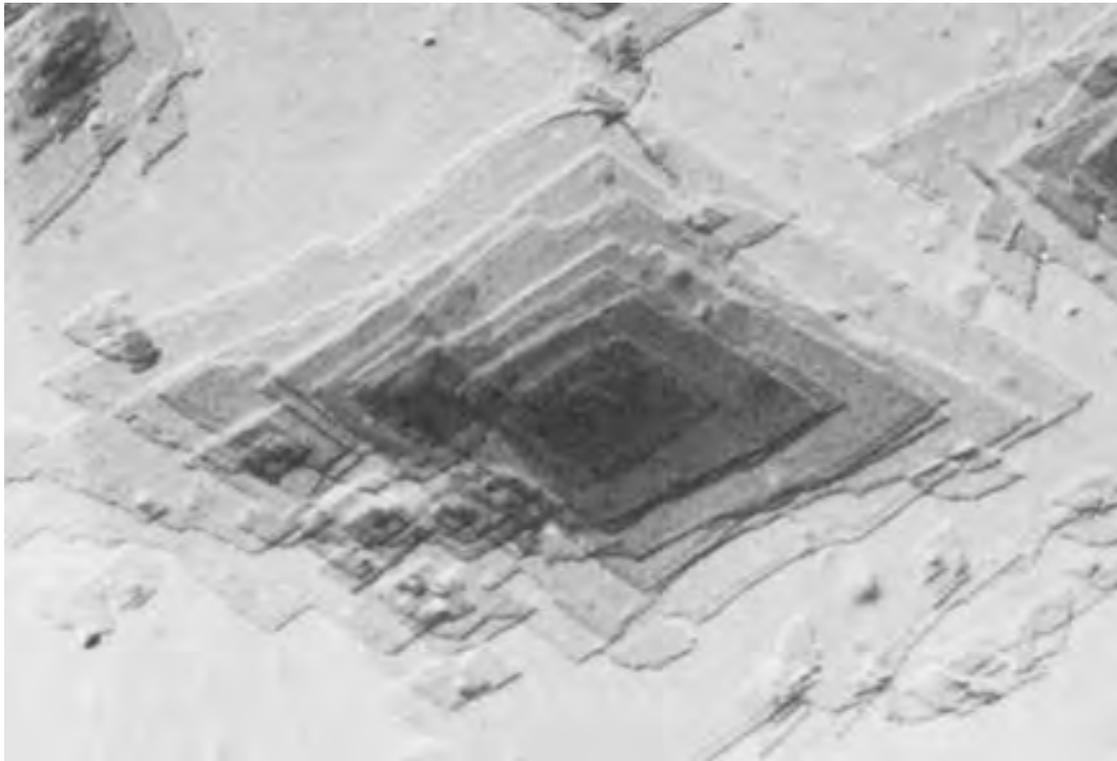
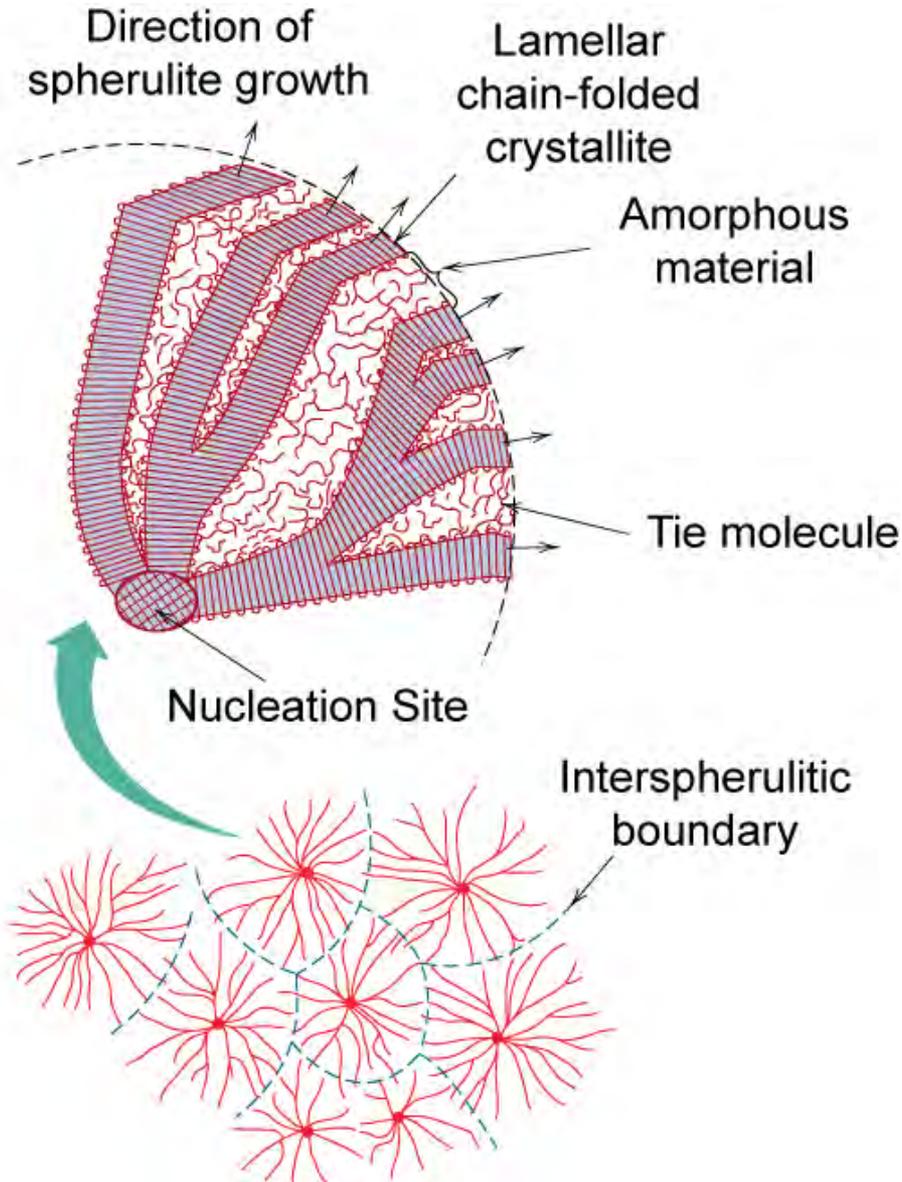


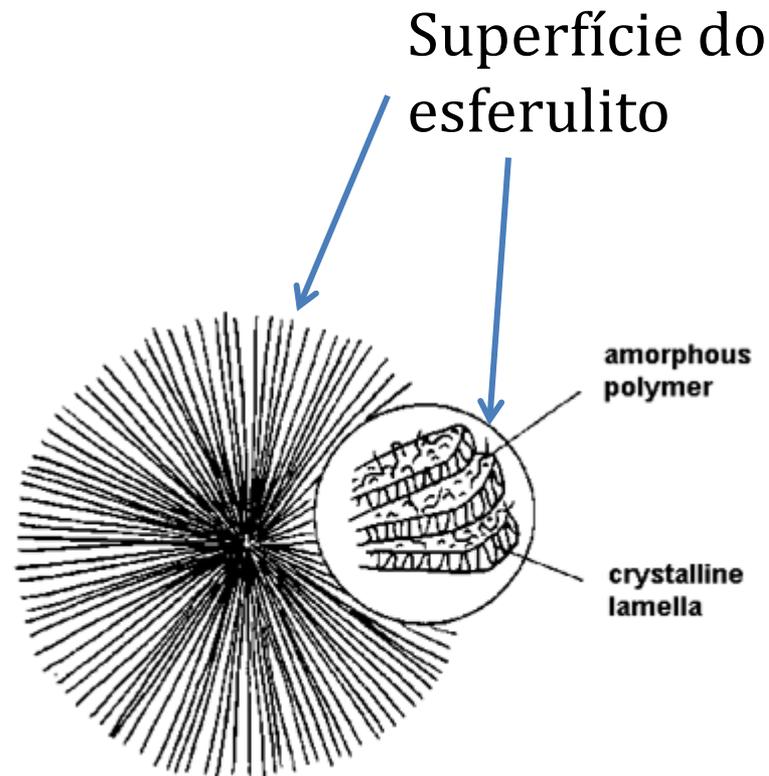
TABLE 16-6 ■ *Crystal structures of several polymers*

Polymer	Crystal Structure	Lattice Parameters (nm)
Polyethylene	Orthorhombic	$a_0 = 0.742$ $b_0 = 0.495$ $c_0 = 0.255$
Polypropylene	Orthorhombic	$a_0 = 1.450$ $b_0 = 0.569$ $c_0 = 0.740$
Polyvinyl chloride	Orthorhombic	$a_0 = 1.040$ $b_0 = 0.530$ $c_0 = 0.510$
Polyisoprene (cis)	Orthorhombic	$a_0 = 1.246$ $b_0 = 0.886$ $c_0 = 0.810$

Formas dos Cristais poliméricos



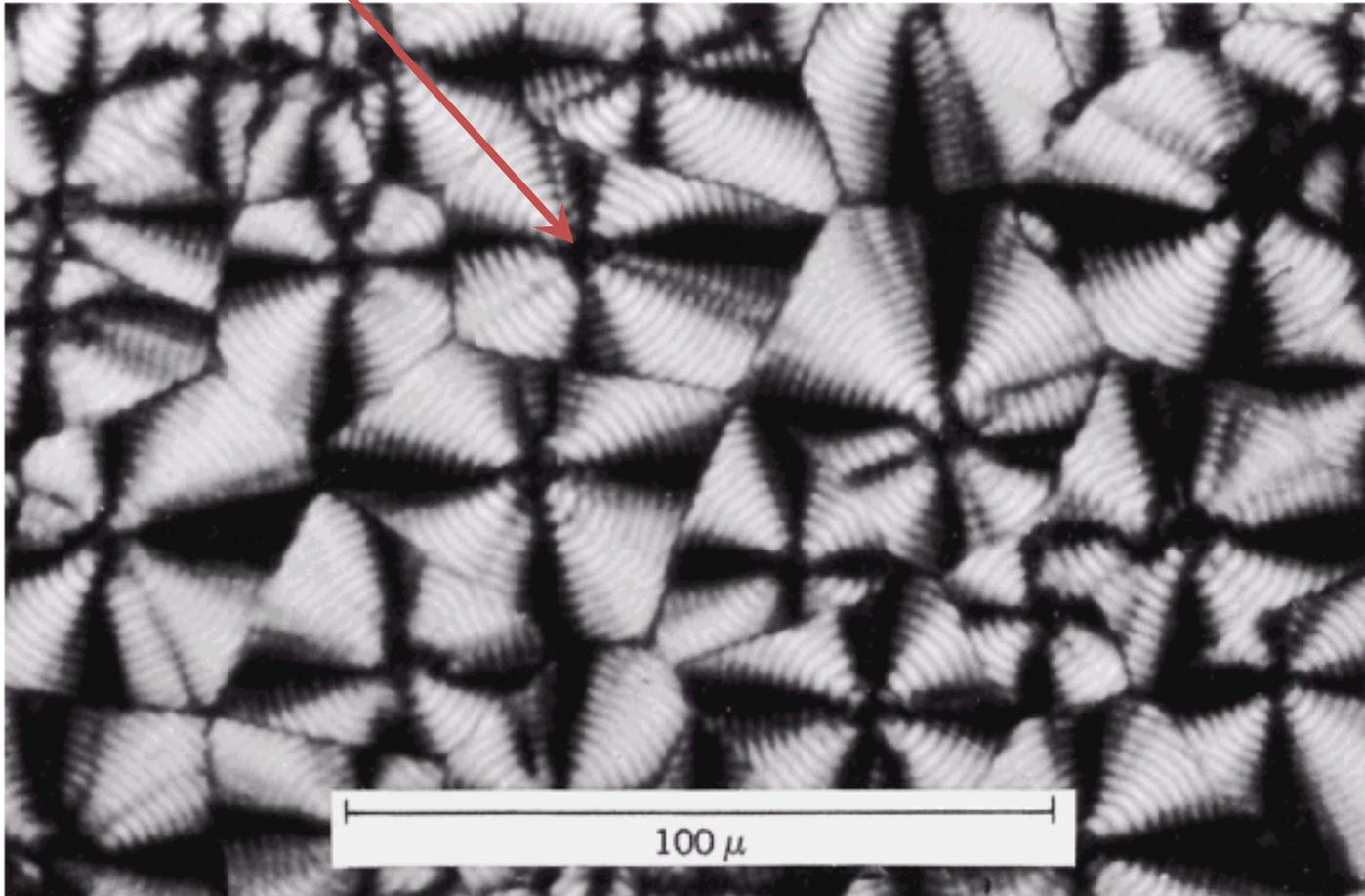
- **Esferulitos** – o crescimento rápido forma uma estrutura lamelar (em camadas)



Formas dos Cristais poliméricos

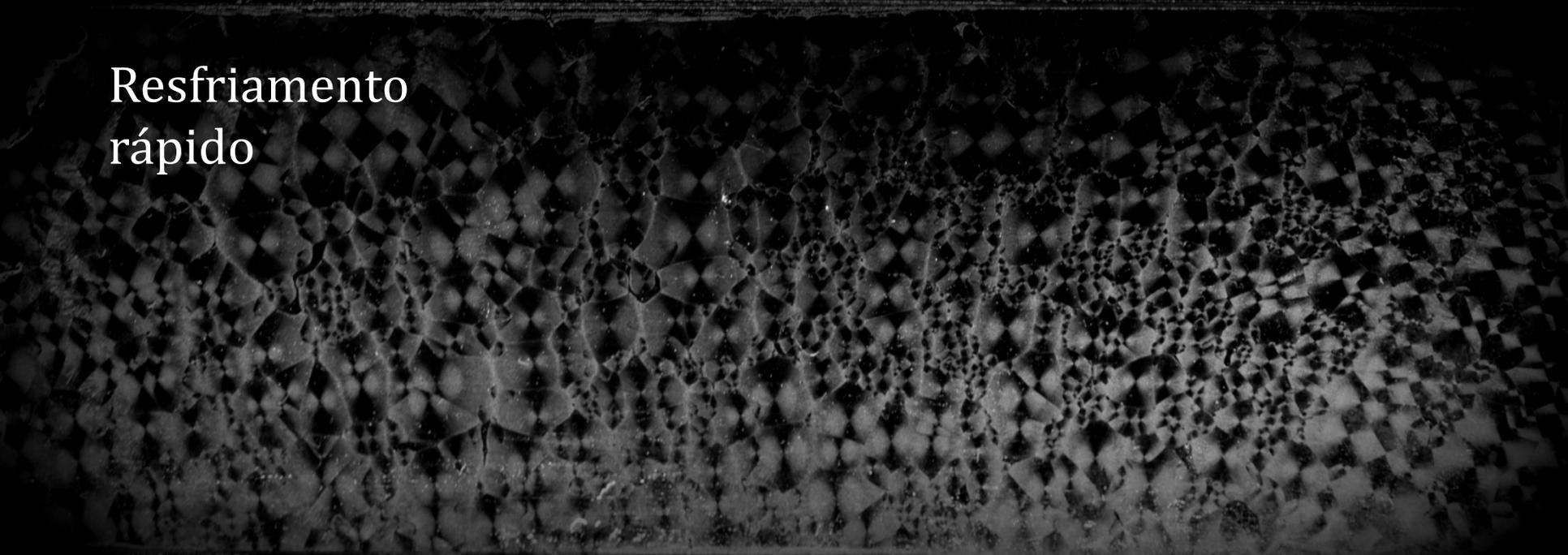
Esferulitos sob Luz Polarizada Cruzada: verificar superfície de contorno dos esferulitos e cruz de Malta

Cruz de Malta

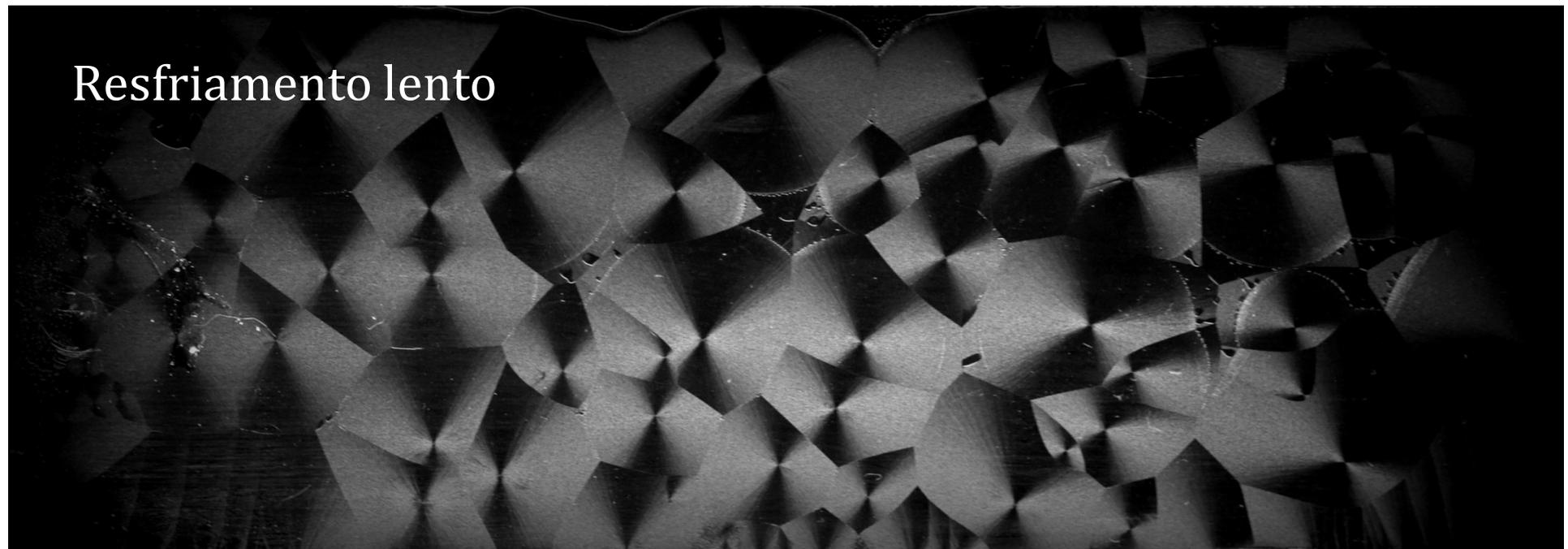


Cristalização PEO sobre lâmina de vidro a temperatura ambiente

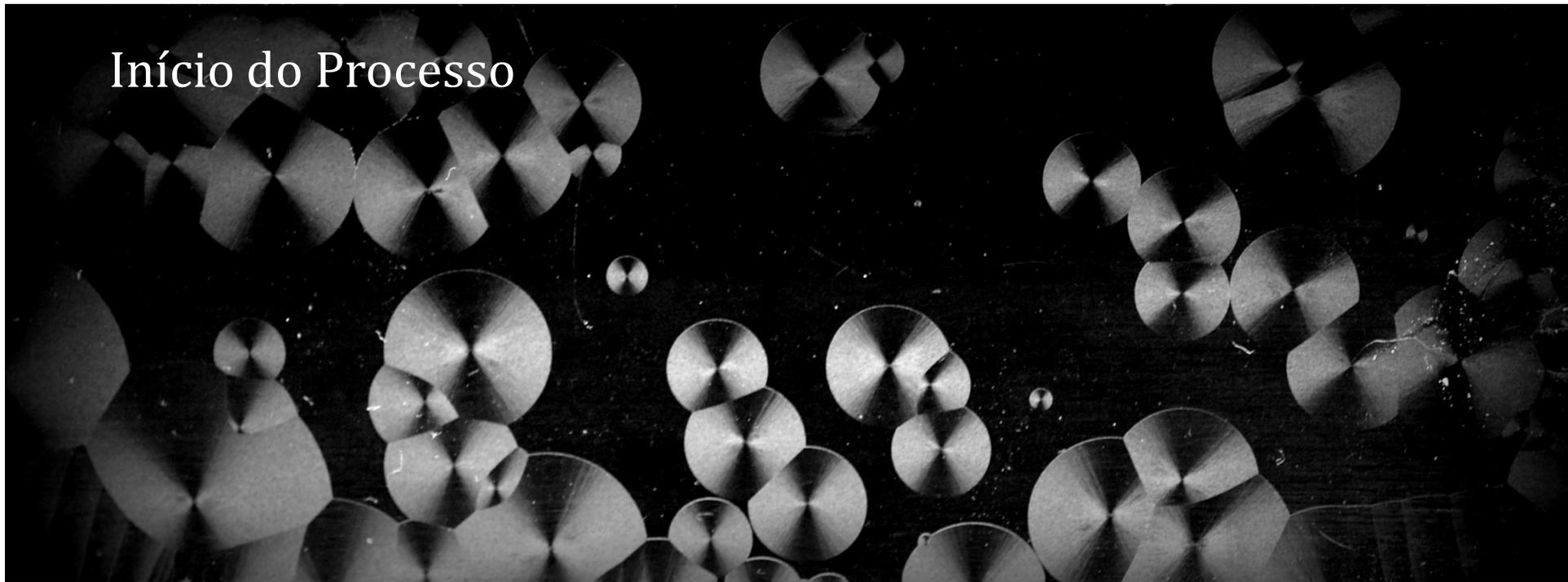
Resfriamento
rápido



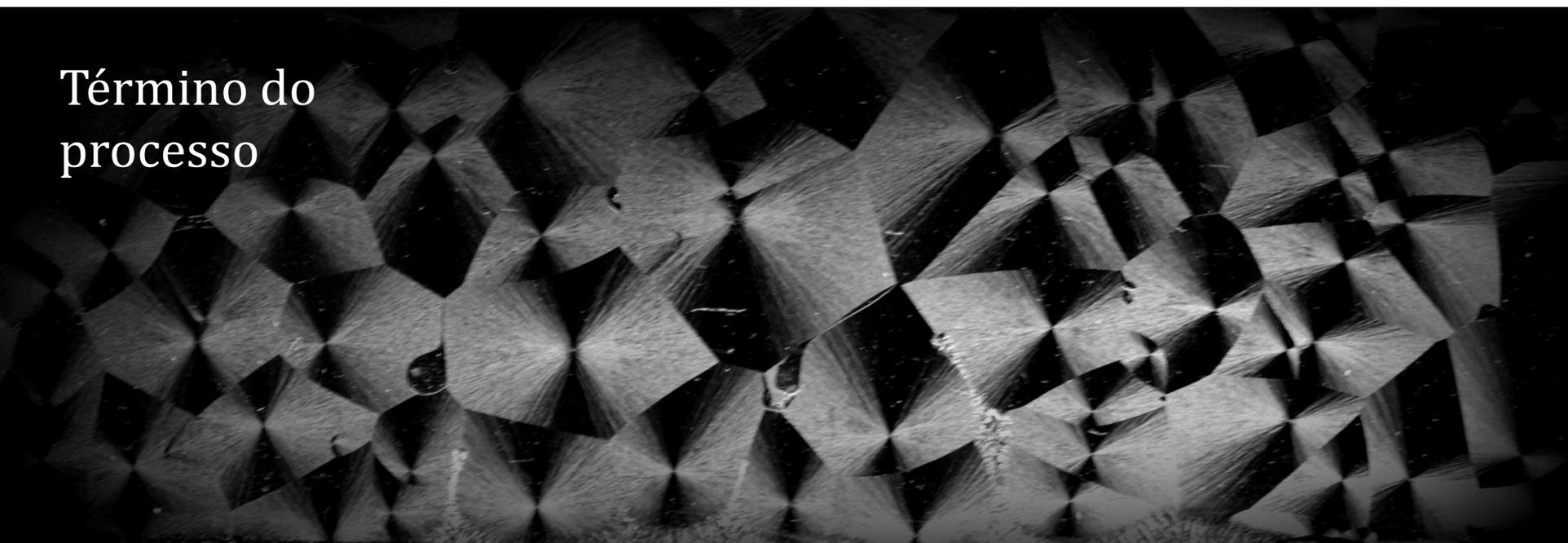
Resfriamento lento

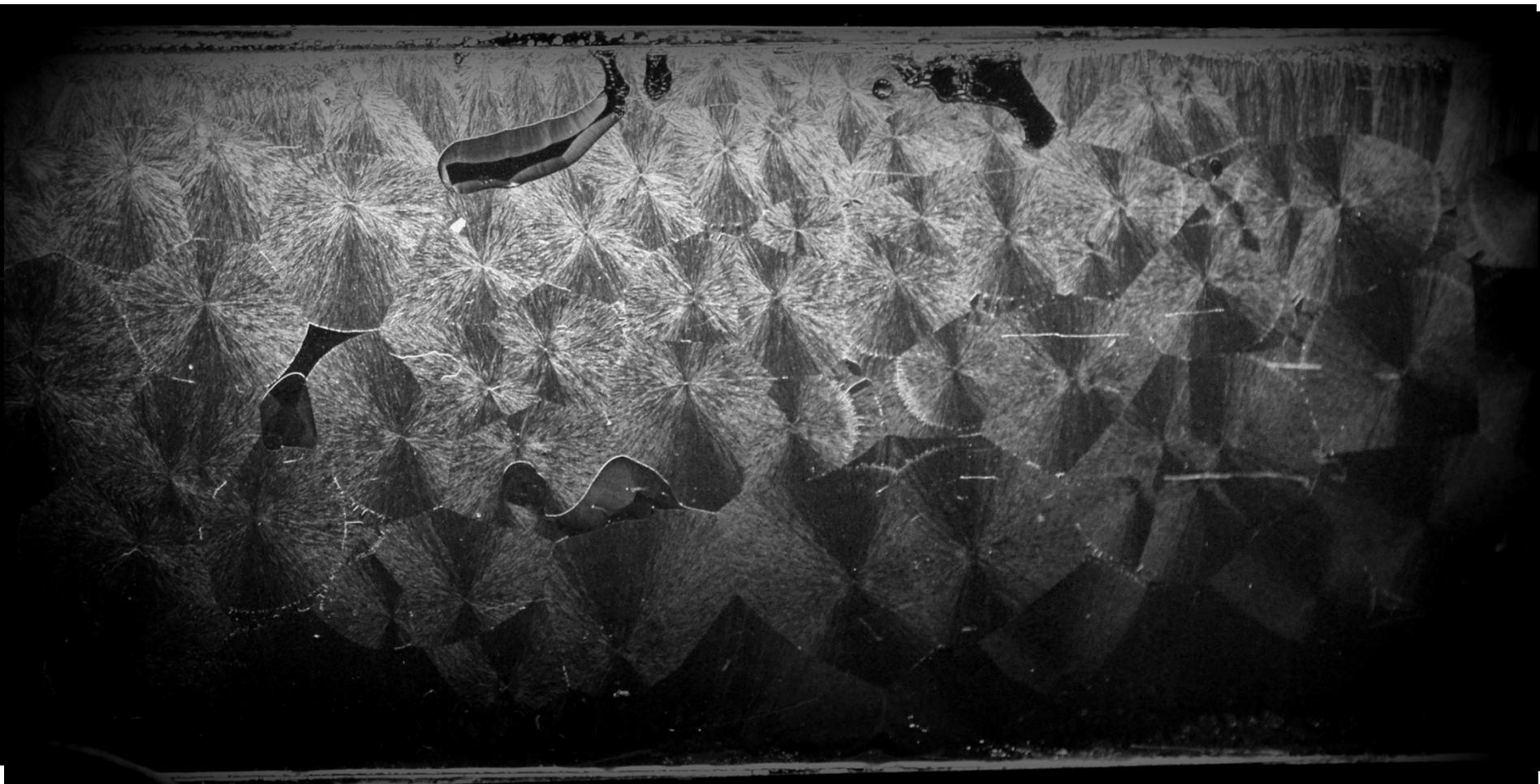


Início do Processo



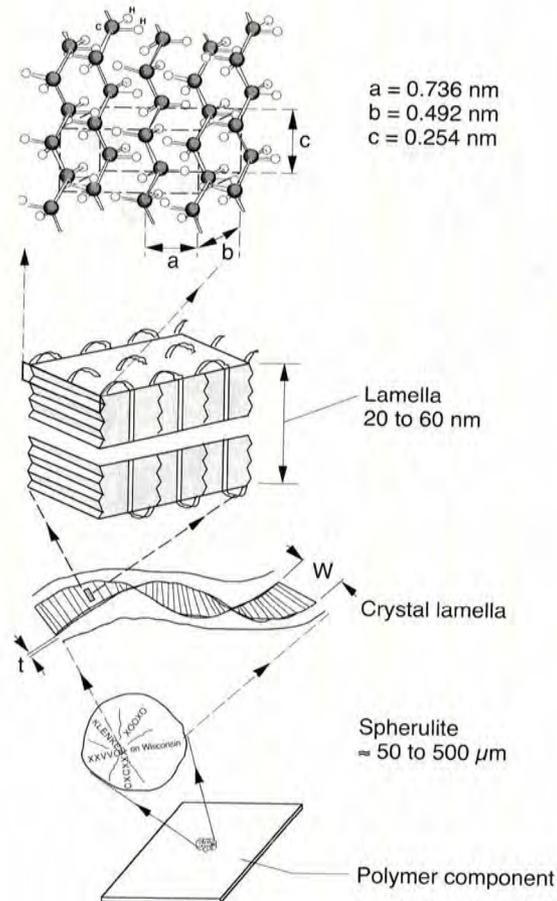
Término do
processo





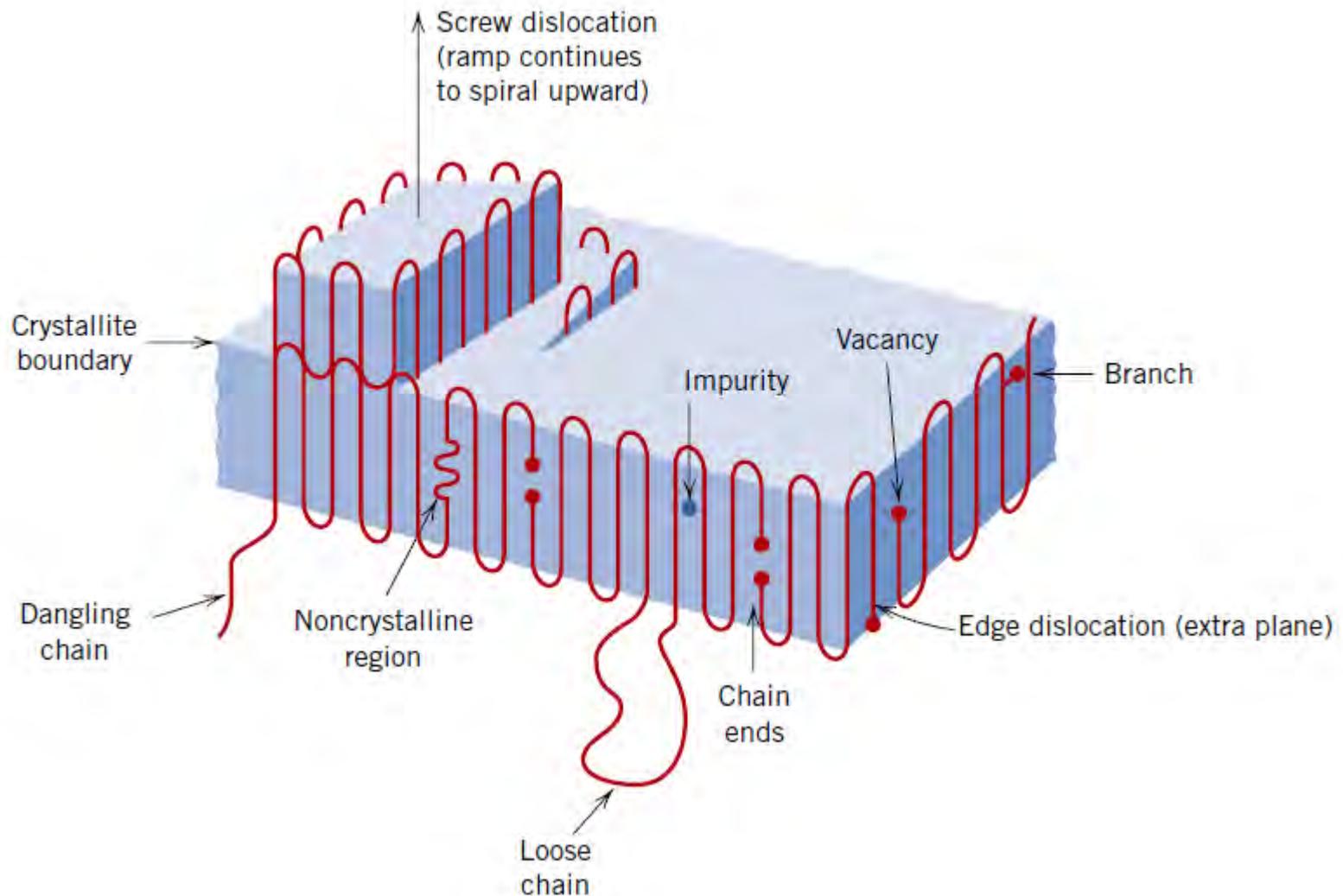
Formas dos Cristais poliméricos

Das moléculas aos esferulitos



Representação esquemática do arranjo da estrutura geral molecular típica de um material semi-cristalino

Defeitos em polímeros



Difusão

- Difusão é facilitada em polímeros amorfos: mais espaço entre as cadeias
- Átomos/moléculas menores apresentam maior taxa de difusão
- Difusão no estado estacionário:

$$J = P_M \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

No qual:

- J = fluxo de difusão de um gás por uma membrana polimérica [$\text{cm}^3 \text{ STP}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$];
- P_M = Coeficiente de permeabilidade;
- ΔP = diferença de pressão do gás através da membrana;
- Δx = espessura da membrana.

Coef. de Permeabilidade

$$P_M = DS$$

No qual:

- D = coeficiente de difusão;
- S = Solubilidade da espécie no polímero em questão.

Table 14.6 Permeability Coefficients P_M at 25°C for Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Water Vapor in a Variety of Polymers

<i>Polymer</i>	<i>Acronym</i>	P_M [$\times 10^{-13} (cm^3 STP)(cm)/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$]			
		O_2	N_2	CO_2	H_2O
Polyethylene (low density)	LDPE	2.2	0.73	9.5	68
Polyethylene (high density)	HDPE	0.30	0.11	0.27	9.0
Polypropylene	PP	1.2	0.22	5.4	38
Poly(vinyl chloride)	PVC	0.034	0.0089	0.012	206
Polystyrene	PS	2.0	0.59	7.9	840
poly(vinylidene chloride)	PVDC	0.0025	0.00044	0.015	7.0
Poly(ethylene terephthalate)	PET	0.044	0.011	0.23	—
Poly(ethyl methacrylate)	PEMA	0.89	0.17	3.8	2380

Source: Adapted from J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch (Editors), *Polymer Handbook*, 4th edition. Copyright © 1999 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Final da Parte I

