

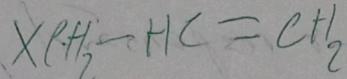
140

Um composto alílico é caracterizado como:

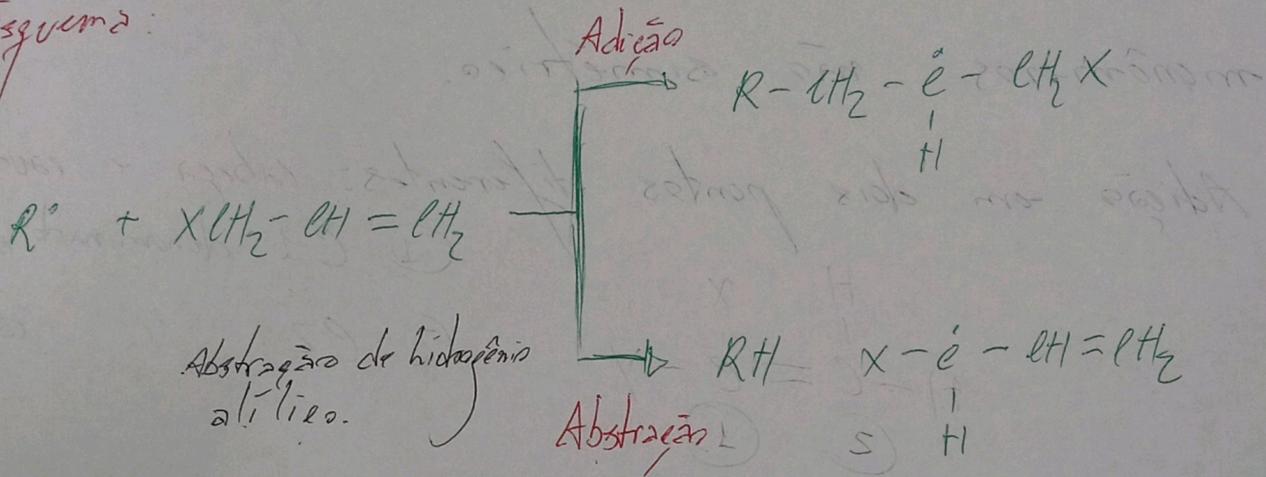
Questão 1

PI

Carla



Esquema:



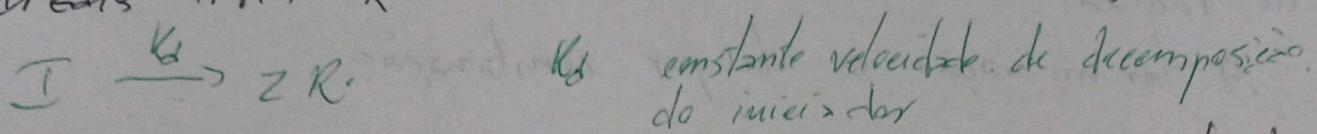
k_p = constante da polimerização ~~para~~ velocidade de propagação
 k_{tr} = constante de velocidade do processo de abstracção (transferência de cadeia).

→ condição p/ polimerização $k_p > k_{tr}$

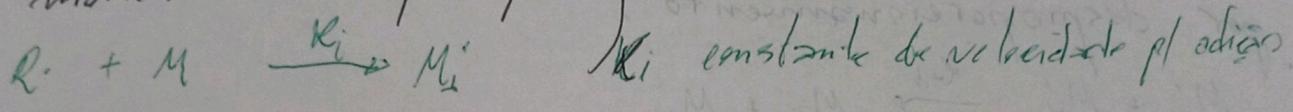
→ Uma abstracção pode ser seguida por uma combinação com outro radical (terminação) e a transferência de cadeia degradativa

→ Átomos reativos (lábeis) em relação à reação de abstracção são: hidrogénio e halogénios (exceto F)
ordem de reatividade dos halogénios $Cl < Br < I$.

25) Processo de iniciação das etapas — Questão 2
1ª parte
 - decomposição da molécula do iniciador, produzindo os radicais livres $R\cdot$.



- o radical $R\cdot$ se adiciona rapidamente a uma molécula de monômero M para produzir $M_1\cdot$

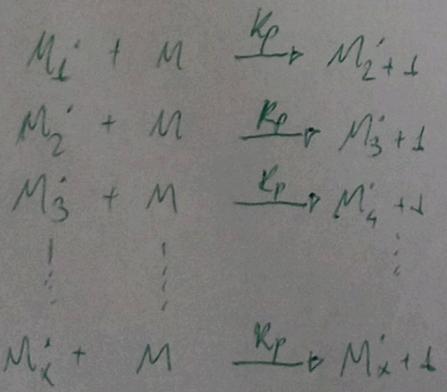


$$v_2 = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_i = \frac{d[R\cdot]}{dt} = -\frac{2d[I]}{dt} = v_i$$

- concentrações em mol/L, $[I]$, $[R\cdot]$
- velocidade mol/L.s
- $d[R\cdot]/dt$ é número de mol de $R\cdot$ por litro, formado ou consumido em 1 segundo.

$$v_i = 2k_i[I] = k_i \cdot [I]$$

26) Crescimento das moléculas de polímero:



k_p constante de velocidade de propagação, assumindo que a reatividade de radical é independente do tamanho da cadeia.

Questão 3 Prova Carla

Polímero: material orgânico ou inorgânico de alta massa molar acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões) cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros). Macromolécula formada pela união de moléculas simples ligadas por ligação covalente.

Monômero: molécula simples que dá origem ao polímero. Deve ter funcionalidade de no mínimo 2 (ou pelo menos bifuncional).

Mero: unidade de repetição da cadeia polimérica.

Grau de polimerização (GP): número de unidades de repetição de cadeia polimérica. Normalmente o grau fica acima de 750.

O grau de polimerização numérico médio GP representa o número médio de moléculas de monômero em uma molécula de polímero.

Está relacionado ao comprimento da cadeia cinética

Comprimento de cadeia cinética: o comprimento de cadeia cinética ν é o número médio de moléculas de monômero que se adiciona a cada radical que inicia a cadeia de polímero.

Esse valor está relacionado a razão entre as velocidades da polimerização e velocidade de iniciação ou terminação, se essas velocidades forem iguais.

$$\nu = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{k_p [M]}{2k_t [M]} \quad \text{ou}$$

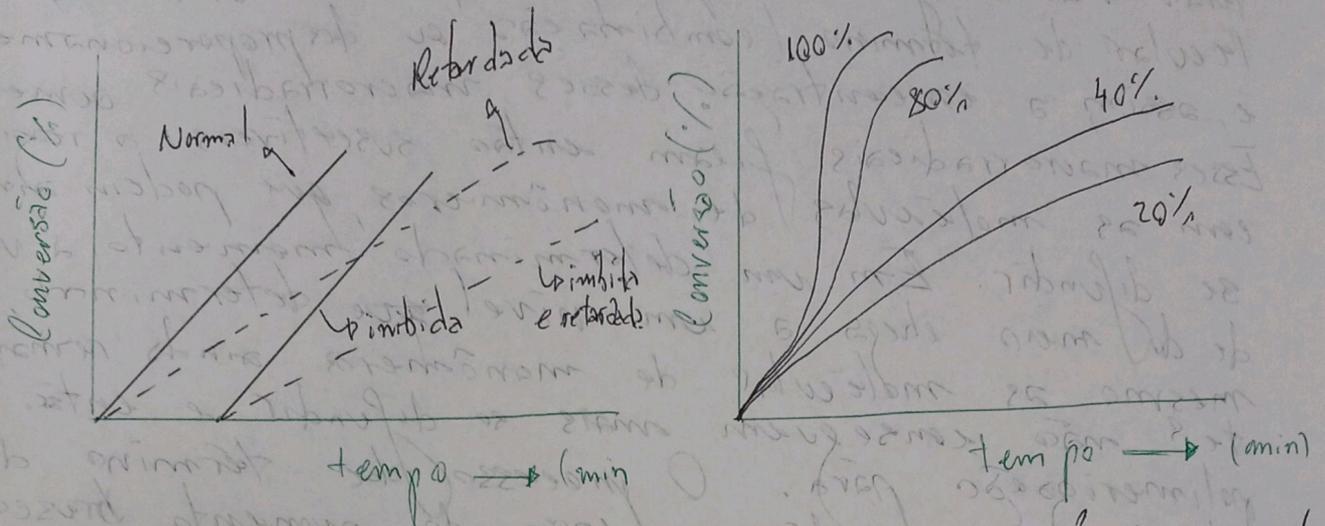
$$\nu = K_p \frac{[M]^2}{RT V_p}$$

Polímeros termoplásticos: são polímeros plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeito a um aumento de temperatura e pressão. Quando estes são retirados, o polímero solidifica-se em um produto com formas definidas. Essa transformação física, reversível. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá pela fusão da fase cristalina. São fusíveis, solúveis e recicláveis. Ex. polietileno (PE); poliestireno (PS); poliamida (Náilon).

Polímeros termofixos: (ou termorrígidos ou term endurecidos) - plásticos que amolece um vez com aquecimento, sofre o processo de cura no qual se tem uma transformação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas, tornando-se rígido.

Posteriormente aquecimentos não mais alteram o estado físico, ou seja, não amolece mais, tornando-se infusível ou insolúvel. Ex. baquelite, resina epóxi.

Questão 4 Prova Parla.



Os inibidores ou retardadores reagem com os radicais iniciantes ou propagantes e os convertem em espécies não-radicares ou em radicais tão estáveis que ou não sofrem propagação (inibição) ou a propagação ocorre em uma velocidade mais baixa (retardamento). Essas duas substâncias são classificadas de acordo com sua eficiência. Os inibidores são capazes de interromper a propagação de qualquer radical até que eles sejam completamente consumidos.

A diferença entre inibidores e retardadores é uma questão de grau e não de modo. A figura exemplifica tais efeitos. O fenômeno da auto-aceleração é caracterizado pelo ocorrência da auto-aceleração na velocidade global de polimerização, à medida que a reação progride.

Esse é um fenômeno não esperado, pois a medida que a reação progride as concentrações de monômero e iniciador caem e deveria haver, então, um decréscimo ^{mais rapidamente} na polimerização.

A auto-aceleração leva ao efeito gel. Em um processo de polimerização quando a concentração de monômero no meio reacional aumenta de forma localizada ou quando a

fase polimérica precipita, os macro radicais em crescimento
terão maior dificuldade para participar de uma reação bimole-
cular de término (combinações ou desproporcionamentos)
e, assim, a concentração desses macro radicais aumentará.
Esses macro radicais ficam então suscetíveis a reagir
com as moléculas de monômeros, que podem ainda
se difundir. Em um determinado momento, a viscosi-
dade do meio chega a um nível que determina, que
mesmo as moléculas de monômeros ainda remanescentes
não conseguem mais se difundir e então a
polimerização para. O processo de término da
polimerização se dá no caso do aumento brusco de
viscosidade do meio, passa a ser controlado por difusão.
O gráfico apresenta esse efeito de auto-aceleração.

Questões 3 Prova Carla.

Forças moleculares em polímeros

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula, formada a partir de unidades de repetição (meros) unidas por ligações primárias fortes. Estas são chamadas intramoleculares, pois dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente, do tipo covalente. Por outro lado, as distintas cadeias ~~fracas~~ de polímeras ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares.

(A) ligações moleculares primárias ou intramoleculares:

i) Iônica ou eletrovalente;

ii) coordenada;

iii) Metálica

iv) Covalente: consiste no compartilhamento de dois elétrons entre os átomos, sendo o mais comum em polímeros, determinando as forças intramoleculares. Ligações covalentes envolvem curtas distâncias e altas energias. A distância média de ligação e energia de ligação encontram-se em uma faixa de 1,5 Angstroms e 100 Kcal/mol.

(B) ligações moleculares secundárias ou intermoleculares

Forças moleculares secundárias fracas são forças entre segmentos de cadeias poliméricas que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com aumento da distância entre moléculas.

Essas se encontram em uma faixa próxima de 3 Angstroms e apenas 3 Kcal/mol. Estas podem ser descritas como: forças de Van der Waals e ligação de hidrogênio.

Forças de Van der Waals

Interação dipolo-dipolo: quando dois dipolos permanentes, de sinais opostos, se aproximam, aparece uma força de atração entre eles. A energia de ligação é baixa, (entre 2 e 9 Kcal/mol, com distância média de ligação) de 3 a 5 Å.

Interação dipolo-dipolo induzido (ou forças de indução)
A presença de um dipolo permanente pode induzir um desbalanceamento de cargas em uma molécula próxima, originando um dipolo induzido. Entre estes dois dipolos, aparece uma força de atração secundária fraca.

Forças de dispersão: em moléculas em que não existem grupos polares, ou seja, moléculas apolares, flutuações momentâneas da nuvem eletrônica podem induzir a uma polarização instantânea na molécula, provocando interação com suas vizinhas.

Ligação de Hidrogênio é um segundo tipo de força secundária fraca envolvendo longas distâncias e baixas energias.

$-O-H \cdots O=$	27 Å	3 a 6 Kcal/mol
$-O-H \cdots N=$	28 Å	-
$=N-H \cdots O=$	29 Å	4 Kcal/mol
$=N-H \cdots N=$	3,1 Å	3 e 5 Kcal/mol

As forças intramoleculares covalentes e fortes vão determinar, com o arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, incluindo tipo de configuração. Estas vão influenciar na rigidez/flexibilidade da cadeia polimérica e, consequentemente, de polímeros, assim como na sua estabilidade (térmica, química, fotoquímica, etc).

As forças intermoleculares fracas vão determinar decisivamente a maioria das propriedades físicas do polímero: temperatura de fusão/cristalização, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade a gases e vapores, deformação e escoamento envolvendo em todos os casos a quebra e formação de ligações intermoleculares.
Quanto mais fortes forem estas forças, maior atração entre as cadeias, tornando-se mais difícil todo e qualquer evento que envolva a separação e/ou fluxo de uma cadeia sobre a outra.