



## AULA 5

# POLÍMEROS (LOQ4059)

Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos



## Propriedades térmicas de polímeros

$T_g$



**Temperatura de transição vítrea**

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

$T_m$



**Temperatura de fusão cristalina**

$T_c$



**Temperatura de cristalização**

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

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

## Modelo da micela franjada



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

# Tg e Tm

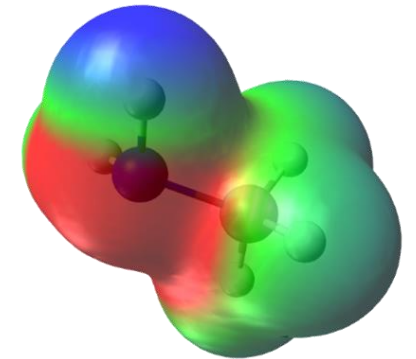
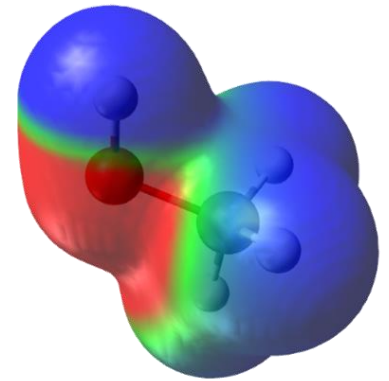
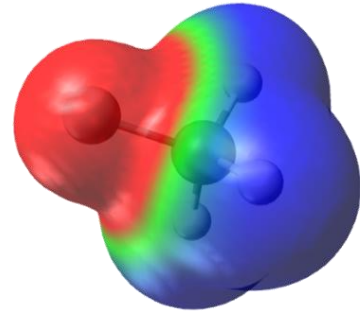
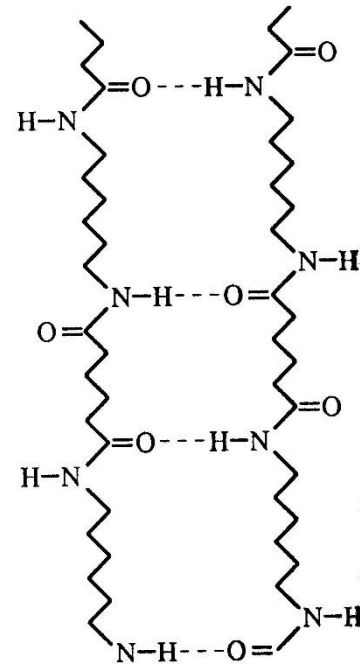
## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

Forças de Van der Waals

Pontes de hidrogênio

Pontes de nitrogênio

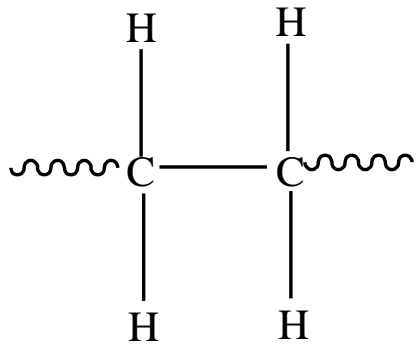
Anel-anel



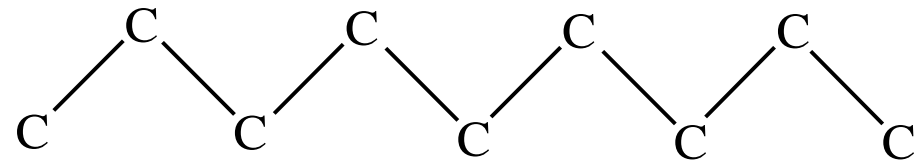
# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

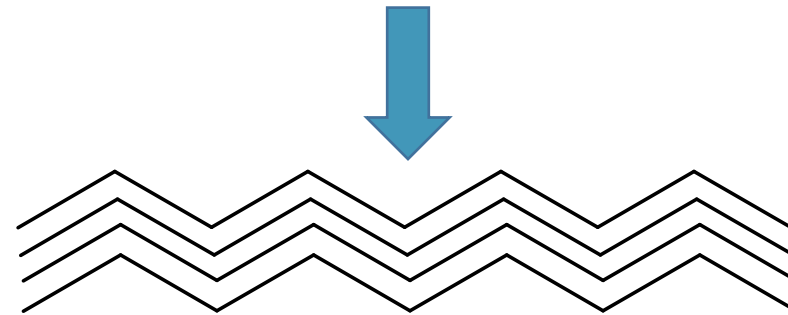
Flexibilidade da cadeia



Polietileno → Tg = -120°C



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

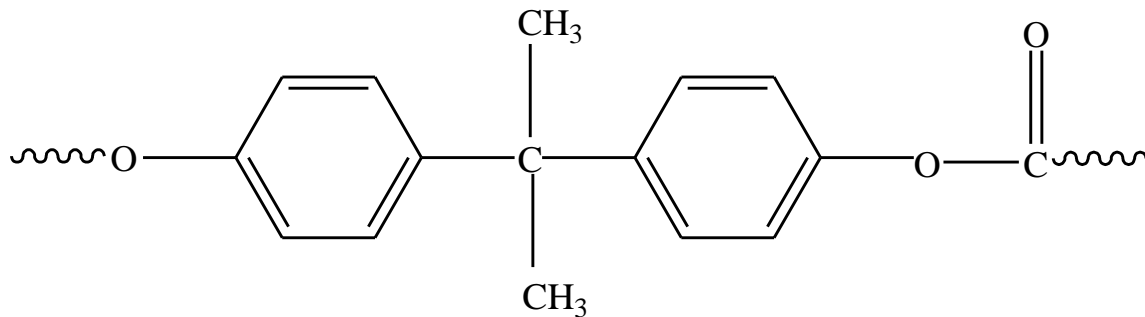


Alta cristalinidade (~ 90%), alta Tm, baixa Tg

# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

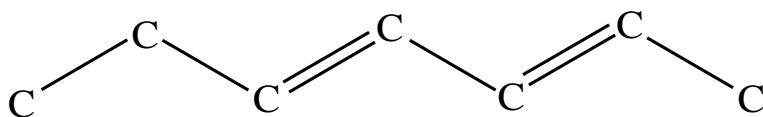
### Flexibilidade da cadeia



**Polycarbonato** → **T<sub>g</sub> = +150°C**

A presença de grupos laterais, dependendo do tipo, diminui a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, aumenta a T<sub>g</sub>.

**Observação:**

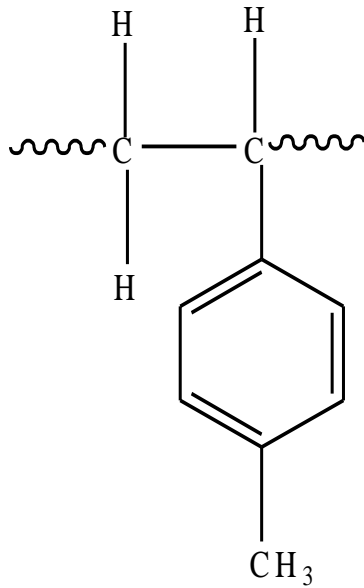


Presença de ligação dupla limita a flexibilidade das cadeias

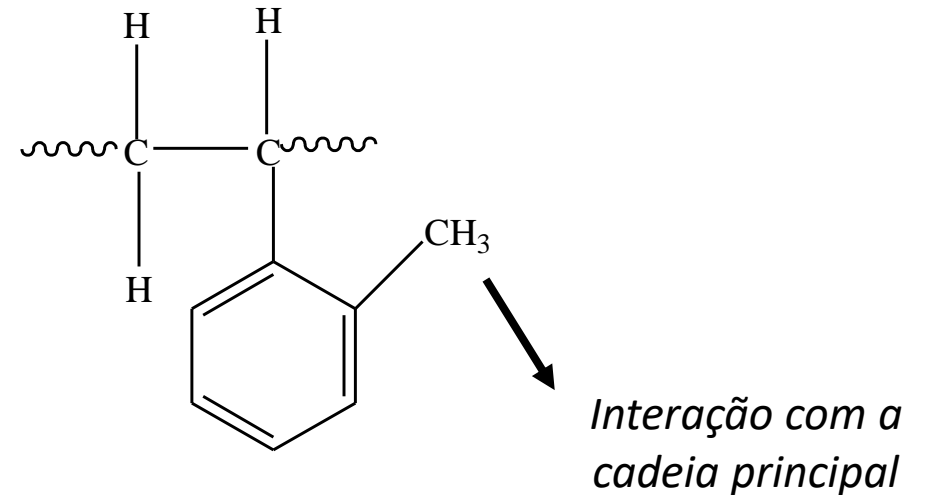
# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

### Impedimento estérico



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

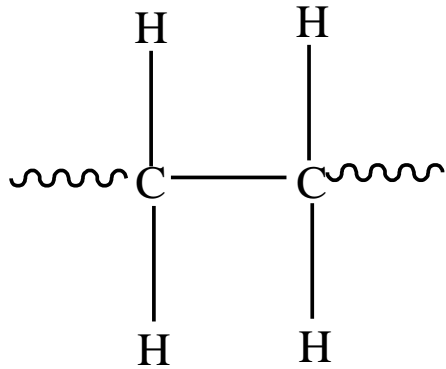


Poli(orto-metil-estireno) → Tg = +125°C

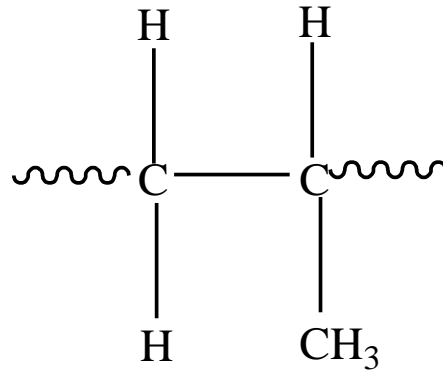
# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

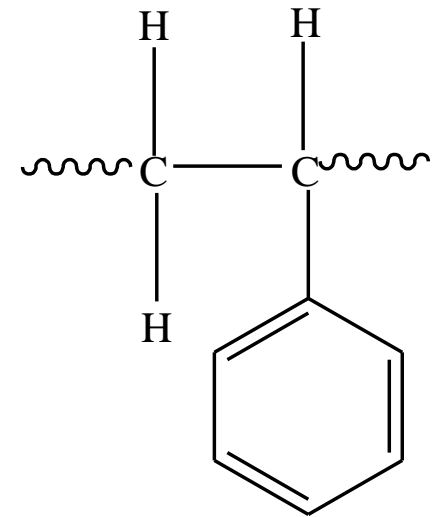
### Efeito dos grupos laterais



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



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



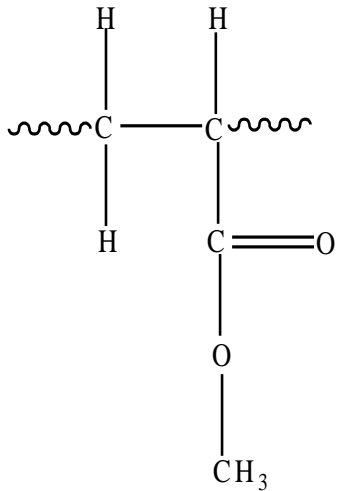
Poliestireno  $T_g = +100^\circ\text{C}$



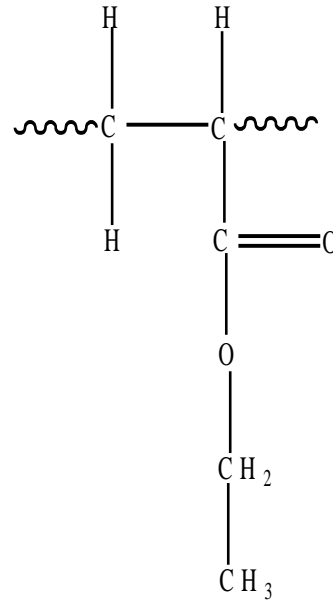
# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

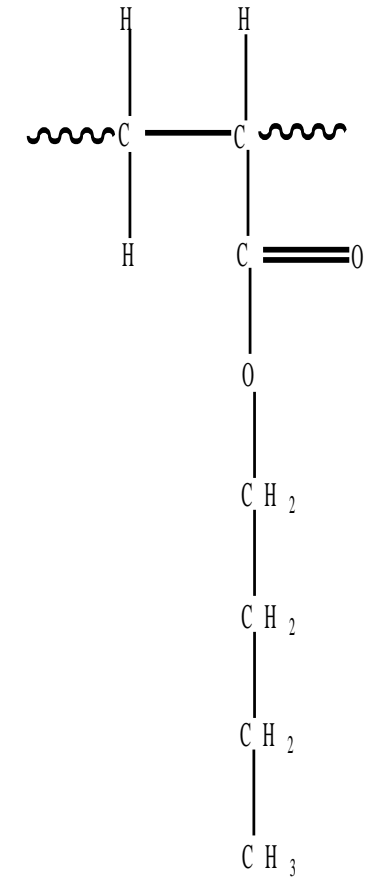
### Flexibilidade das cadeias laterais



Poli(acrilato de metila) Tg = +3°C



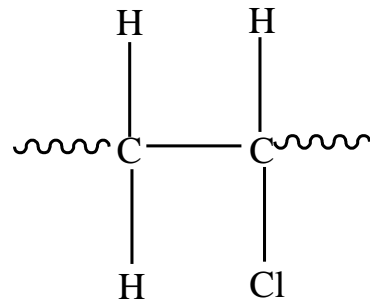
Poli(acrilato de etila) Tg = -22°C



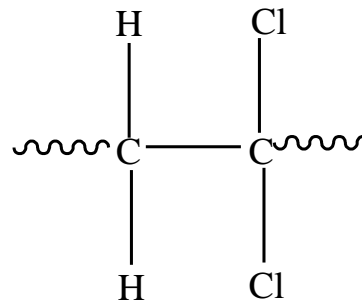
Poli(acrilato de butila) Tg = -44°C

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

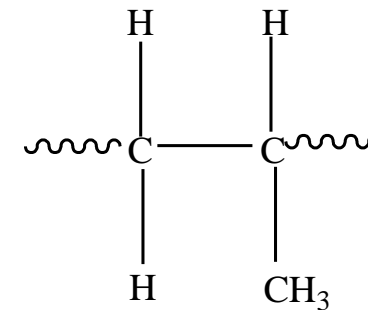
### Simetria



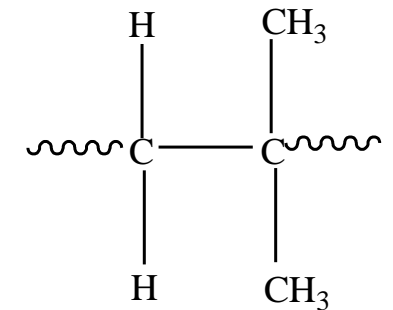
Poli(cloreto de vinila)  
 $T_g = +87^\circ\text{C}$



Poli(cloreto de vinilideno)  
 $T_g = -17^\circ\text{C}$



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



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

### Observação:



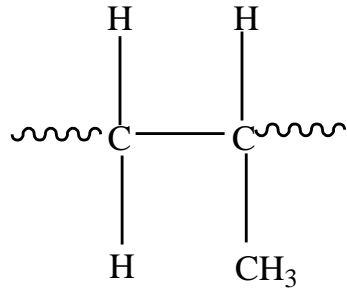
A quantidade de grupos laterais é compensada pela criação de espaços vazios entre as cadeias!!

**Maior simetria → Menor  $T_g$**

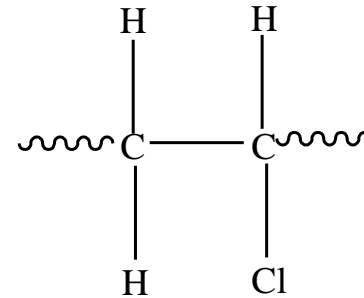
# Tg e Tm

## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

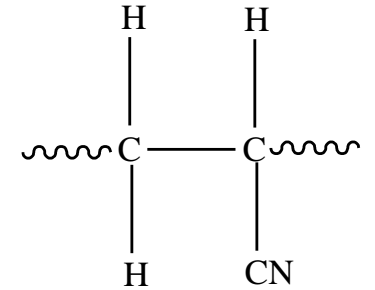
### Polaridade



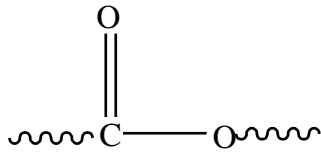
Polipropileno Tg =  $-8^\circ\text{C}$



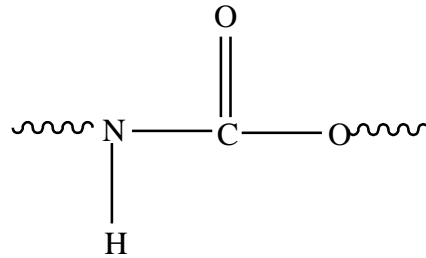
Poli(cloreto de vinila) Tg =  $+87^\circ\text{C}$



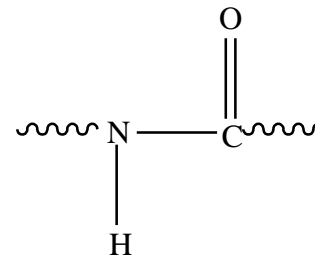
Poli(acrilonitrila) Tg =  $+103^\circ\text{C}$



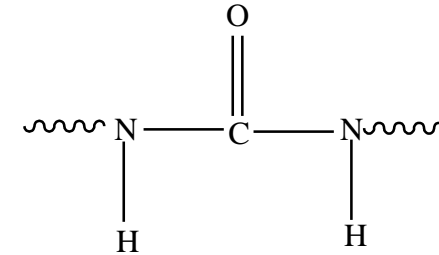
Poliéster



Poliuretano



Poliamida



Poliuréia

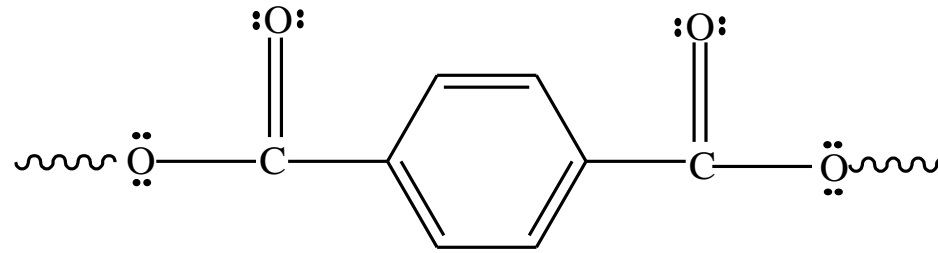
Polaridade/Tg/Tm



# Tg e Tm

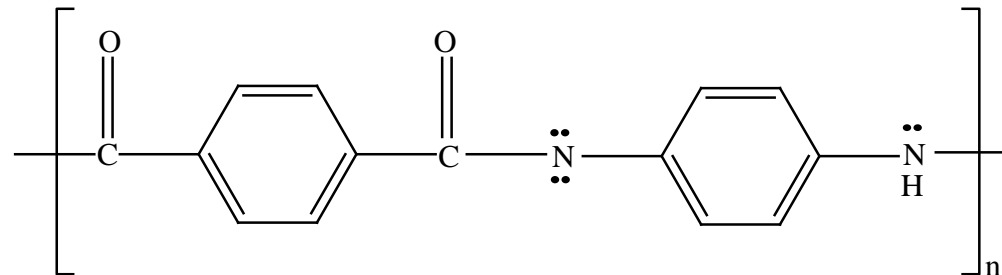
## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

### Interações tipo anel-anel



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

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



## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

### Copolimerização

Estimativa da Tg de um copolímero:

Equação de Fox:

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

Fração molar do monômero 1 na cadeia polimérica

Fração molar do monômero 2 na cadeia polimérica



**Observação:**

Cálculo aproximado



Tg depende da massa molecular

Tg em relação à massa molecular:

$Tg_{MM}$

=

$Tg^{\alpha}$

-  $\frac{K}{MM}$

Constante

Massa molecular do polímero

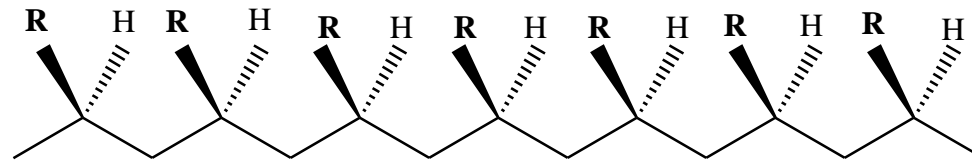
**Exemplo:** Para PS e PMMA  $\rightarrow K = 2 \cdot 10^5$

# Tg e Tm

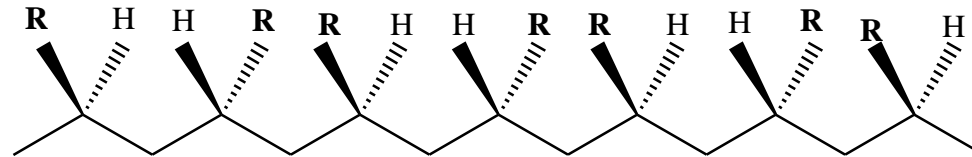
## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

### Isomeria - Taticidade

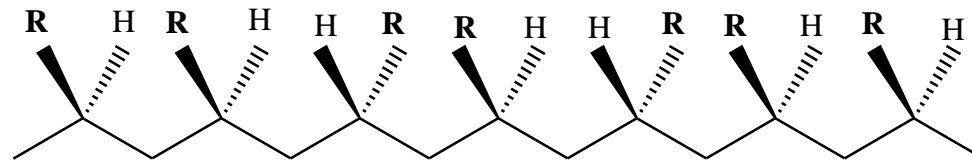
ISOTÁTICO



SINDIOTÁTICO

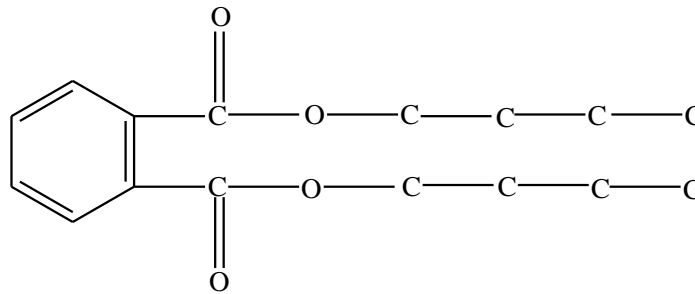


ATÁTICO

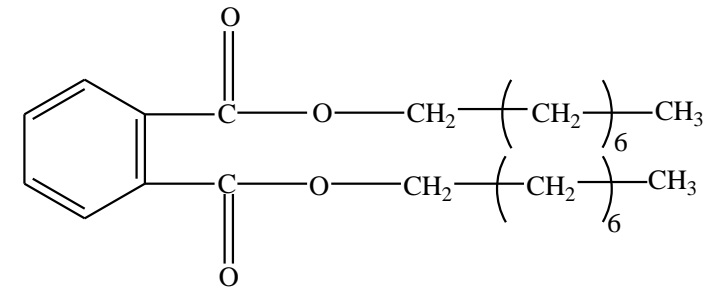


## Fatores que influenciam a Tg e a Tm

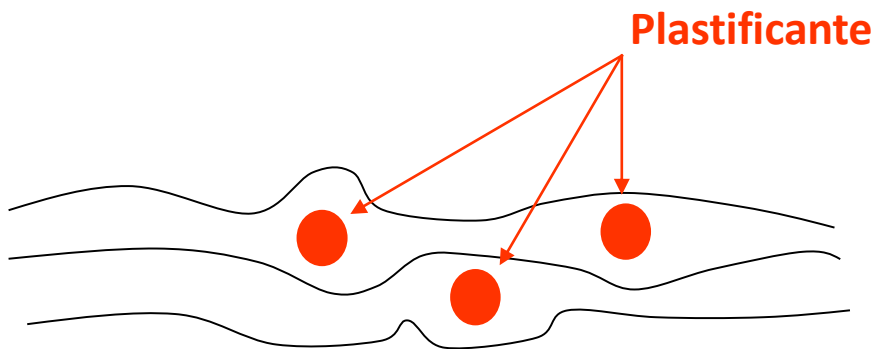
### Aditivos ou plastificantes



Dibutilftalato (DBP)



Di-octil-ftalato (DOP)



**Plastificante deve ser inerte !!**

**Diminuição das interações físicas.**

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