

Arranjo Espacial dos Átomos

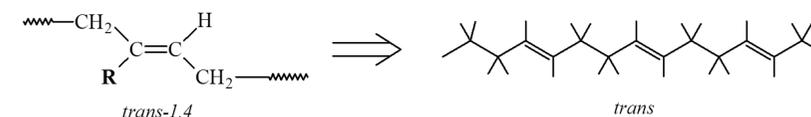
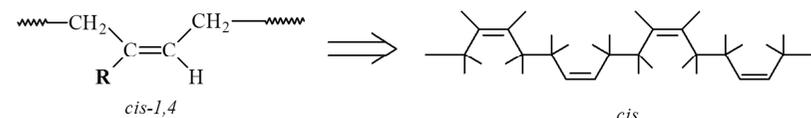
Conformação

arranjo espacial de átomos ou grupos de átomos, que pode ser alterado simplesmente pela rotação em torno de ligações simples.

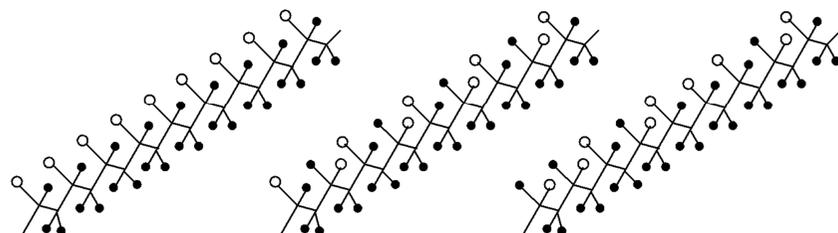
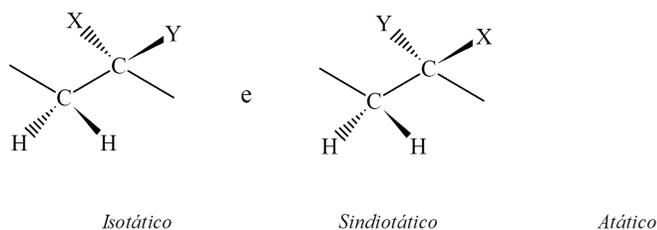
Configuração

arranjo espacial de átomos ou grupos de átomos, que NÃO pode ser alterado, a não ser pela quebra e restauração de ligações químicas primárias. Substâncias formadas pelo mesmo conjunto de átomos, mas com arranjos diferentes são chamadas de isômeros.

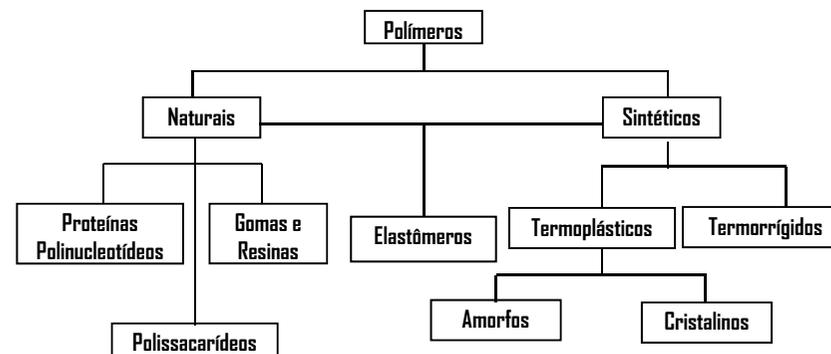
Configurações envolvendo uma dupla ligação



Configurações envolvendo carbonos assimétricos



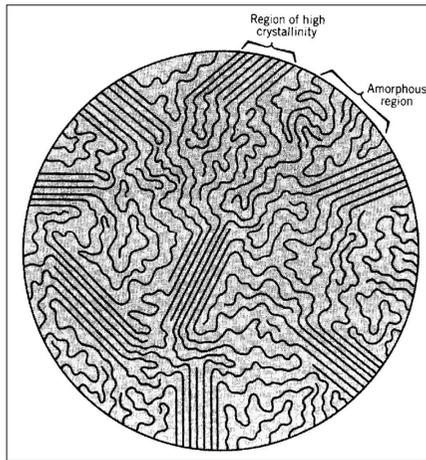
Classificação dos Polímeros



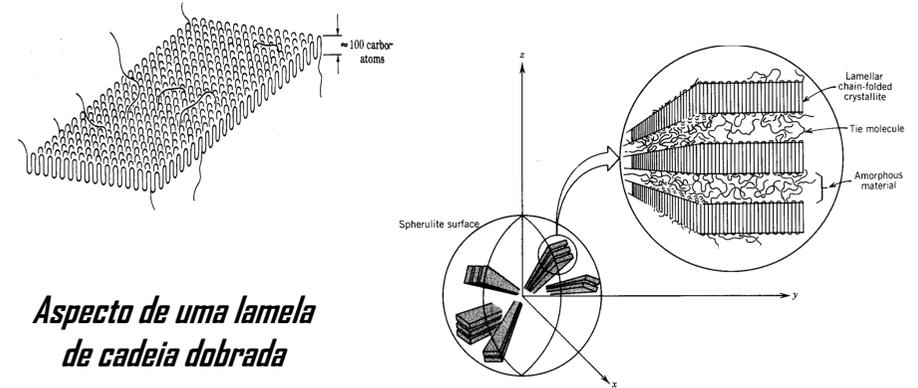
Polímeros Cristalinos e Amorfos

Uma estrutura **cristalina** é aquela que apresenta um arranjo ordenado das partículas.

Uma estrutura **amorfa** é aquela em que o arranjo das partículas é completamente aleatório.



Estruturas Cristalinas

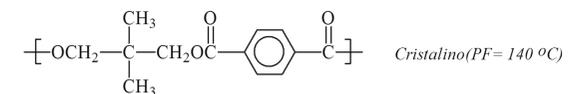
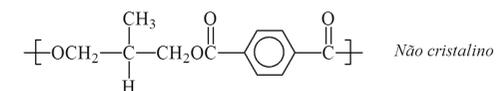
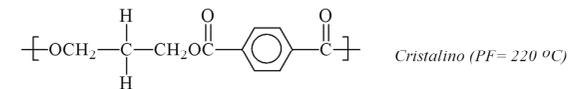
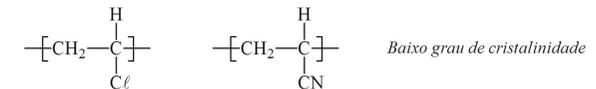
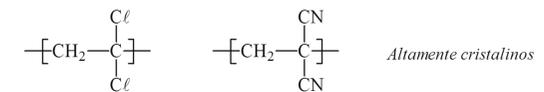


Aspecto de uma lamela de cadeia dobrada

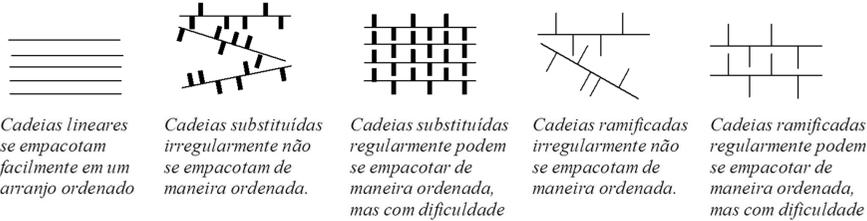
Fatores que afetam o grau de cristalinidade

- Velocidade de resfriamento
- Presença de aditivos (agentes de nucleação).
- Massa molar do polímero
- Presença de orientação.
- Taticidade

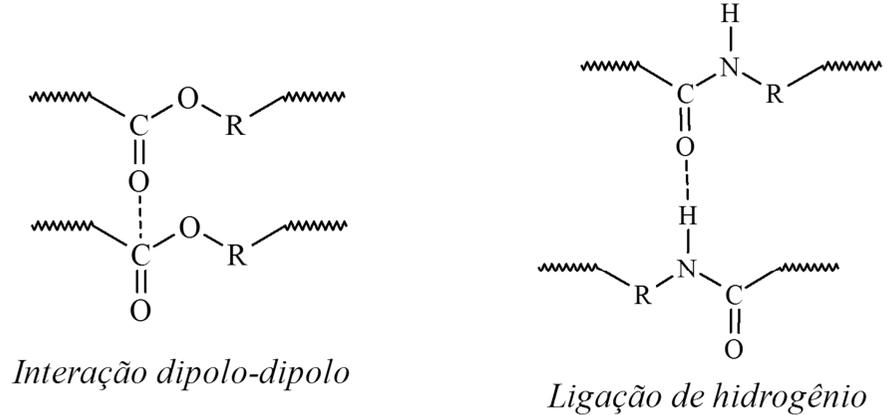
Fatores que afetam o grau de cristalinidade



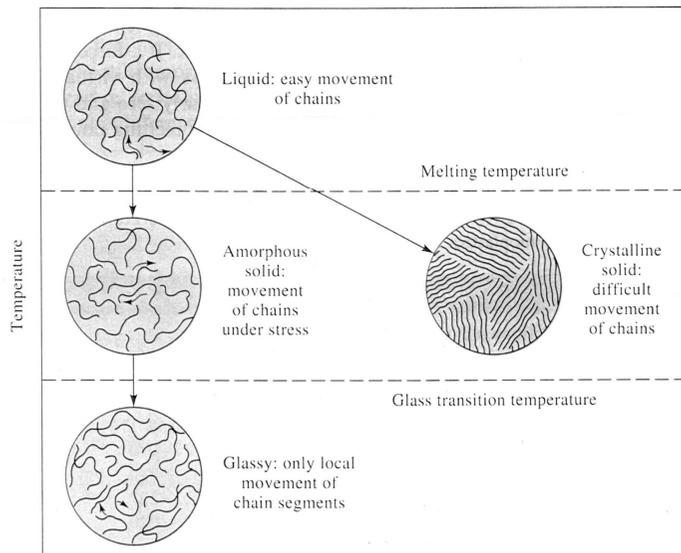
Fatores que afetam o grau de cristalinidade



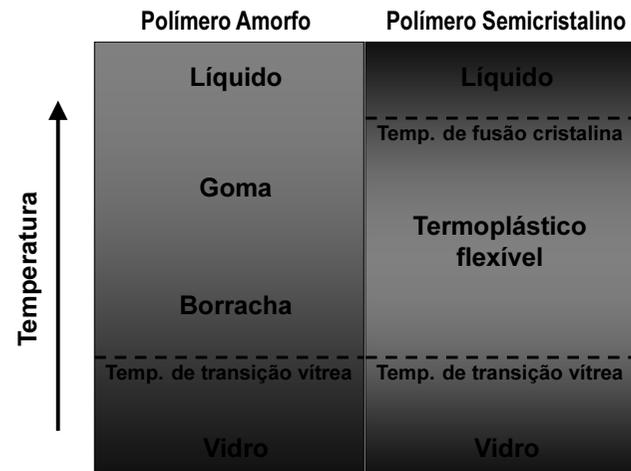
Fatores que afetam o grau de cristalinidade



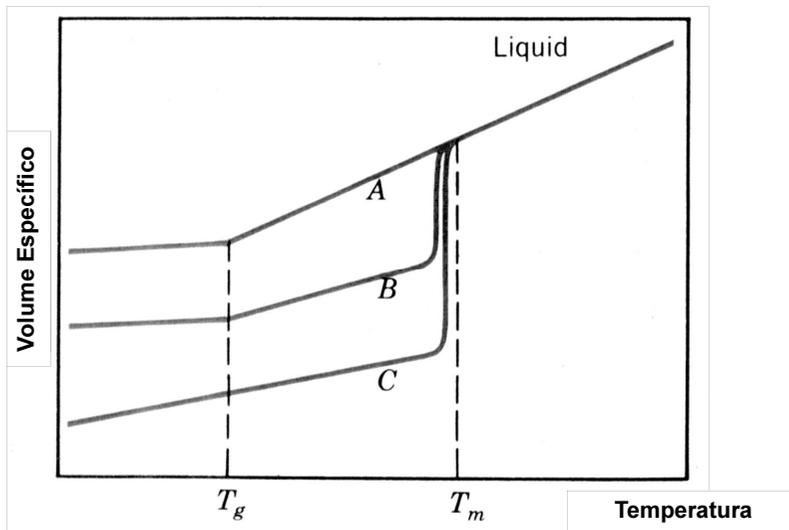
Efeito da Temperatura sobre os Polímeros



Efeito da Temperatura sobre os Polímeros



Fusão e Transição Vítre



Transição Vítre de Alguns Polímeros

Material	Exemplo	T_g °C
Termoplástico	Polietileno (baixa densidade)	-90
	Polipropileno	-27
	Poli(cloreto de vinila)	+80
	Poliestireno	+100
Termofixo	Fenol-formaldeído	Decompõe
	Uréia-formaldeído	Decompõe
Elastômero	Borracha natural	-78
	Borracha de butadieno-estireno	-58
	Poliuretano	-48

Fatores que afetam a T_g dos Polímeros

Sabemos que alguns polímeros têm altas temperaturas de transição vítrea e outros, baixas. O que faz com que alguns polímeros tenham uma T_g de 100 °C e outros, de 500 °C?

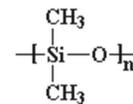
Resposta: a facilidade com que as cadeias se movimentam. Polímeros com cadeias que podem se mover facilmente, terão baixa T_g , enquanto aqueles que não se movem tão facilmente, terão altas T_g 's. Quanto mais facilmente um polímero puder se mover, menos calor será necessário para as cadeias começarem a "serpentear" e passarem do estado vítreo, rígido, para o estado borrachoso, mais macio.

O que faz um polímero se mover com mais facilidade?

Flexibilidade das Cadeias

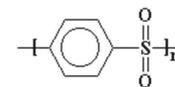
É o aspecto mais importante: quanto mais flexível a cadeia, mais fácil o polímero irá se movimentar e mais baixa será a T_g .

Exemplos:



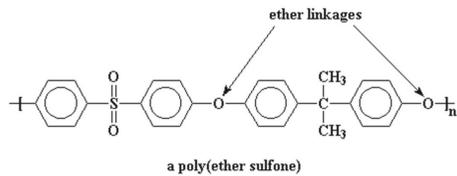
polydimethylsiloxane

Cadeia tão flexível que o PDMS tem uma T_g de -127 °C. O polímero é líquido à temperatura ambiente, sendo usado para encorpar xampus e condicionadores.



poly(phenylene sulfone)

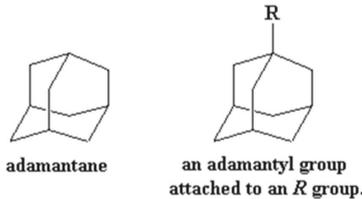
Cadeia tão rígida que o polímero não apresenta T_g . Pode-se aquecê-lo acima de 500 °C, que ele ainda permanece no estado vítreo. Decompõe-se por causa do calor antes de sofrer qualquer transição vítrea. Para torná-lo processável, deve-se introduzir grupos flexíveis na cadeia, como grupos éteres, por exemplo.



Polímeros como esse são chamados de poli(étersulfonas). O grupos éteres flexíveis, abaixam a T_g desse polímero para **190 °C**, que é mais fácil de trabalhar.

Ganchos e Âncoras

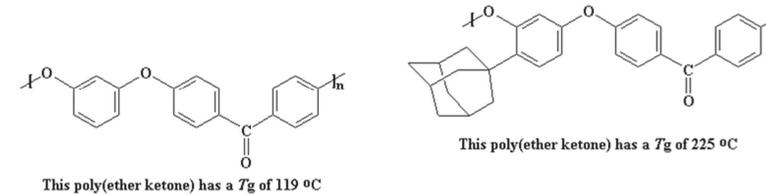
Grupos laterais têm um grande efeito na mobilidade das cadeias. Mesmo grupos pequenos podem agir como ganchos que se prendem em qualquer molécula nas proximidades, quando a cadeia polimérica tenta se desenroscar (como um saca-rolha). Esses grupos também podem se prender uns nos outros quando as cadeias tentam deslizar umas pelas outras.



Um dos melhores grupos laterais para alcançar uma alta T_g é o grupo grande e volumoso denominado adamantila, derivado do adamantano.

Um grupo grande como esse atua quase como uma âncora. Ele não apenas tende a prender-se nas cadeias próximas, mas sua própria massa é literalmente um “peso” para a cadeia polimérica, de modo que ela se move muito mais lentamente.

Para se ter uma noção de como isso afeta a T_g , consideremos dois exemplos de poli(éter cetona): uma com o grupo lateral adamantila e a outra, sem.

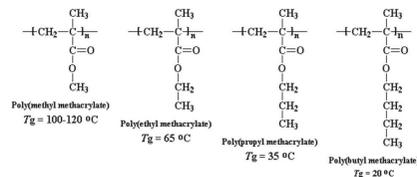


A T_g de 119 °C já é bem considerável, mas o grupo adamantila a eleva ainda mais, para 225 °C.

Espaço para se movimentar

Grupos laterais volumosos podem abaixar a T_g também!!! Esses grupos podem limitar a extensão de empacotamento das cadeias. Quanto mais afastadas elas estiverem uma das outras, mais facilmente elas podem se mover (existe mais *volume livre* no polímero).

Em fazendo isso, os grupos laterais agem como se fossem plastificante, abaixando a T_g . Geralmente, quanto mais volume livre houver no polímero, mais baixa será a T_g . Podemos perceber isso, considerando uma série de metacrilatos:



Percebe-se uma grande diminuição cada vez que o grupo lateral alquila fica um carbono mais longo. Tem-se inicialmente uma T_g de 120 °C para o poli(metacrilato de metila), mas ao passarmos para o poli(metacrilato de butila) a T_g já caiu para apenas 20°C, bem próximo da temperatura ambiente.

Determinação do Grau de Cristalinidade

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

Onde:

ρ = densidade da amostra

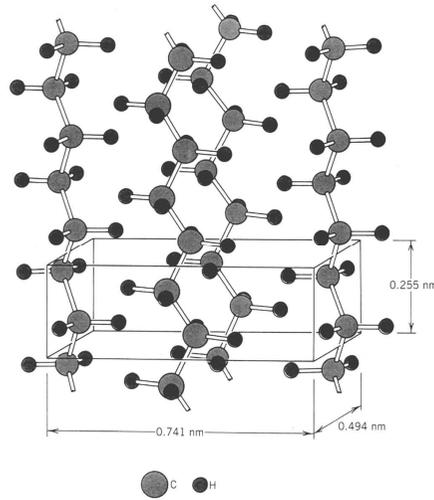
ρ_a = densidade do polímero totalmente amorfo

ρ_c = densidade do polímero perfeitamente cristalino

Determinação do Grau de Cristalinidade

Exemplo:

Um polietileno sem qualquer evidência de cristalinidade tem uma densidade de $0,90 \text{ g/cm}^3$. Graus comerciais de polietileno incluem o de baixa densidade (PEBD), com uma densidade cerca de $0,92 \text{ g/cm}^3$ e o de alta densidade (PEAD), com uma densidade cerca de $0,96 \text{ g/cm}^3$. Estimar o grau de cristalinidade do PEBD e do PEAD.



Efeito da Cristalinidade sobre as Propriedades do Polietileno

% de Cristalinidade	Módulo (GPa)	Resistência (MPa)
95	21 a 38	0,4 a 1,3
60	7 a 16	0,1 a 0,3

Cristalinidade de Alguns Polímeros mais Comuns

Polímero	Estrutura da Cadeia	Porcentagem de Cristalinidade Possível
Polietileno	Linear Ramificado	95 60
Polipropileno	Grupos regularmente espaçados numa cadeia linear	60
Poli(cloreto de vinila)	Átomos de cloro (volumosos) irregularmente espaçados numa cadeia linear	0
Poliestireno	Grupos laterais (volumosos) irregularmente espaçados numa cadeia linear	0

Influência da Cristalinidade e da Massa Molar

