



FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

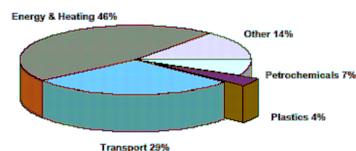
INTRODUÇÃO

PMT5862

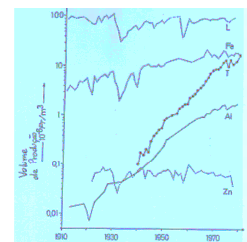
Prof Dr Wang Shu Hui

DADOS MERCADOLÓGICOS

Use of petroleum products in Western Europe - 1999



Source: International Energy Agency/IEA



Volume de produção Pr nos EUA.
L - madeira; Fe - ferro; T - plástico; Al - alumínio; e Zn - zinco

CONSUMO DE ENERGIA PARA A PRODUÇÃO DE VÁRIOS MATERIAIS
(NATO Science Committee)

Material	Densidade g/cm ³	Consumo de energia		Custo da energia/valor da produção
		MJ/kg	kJ/cm ³	
Madeira	0.5	4	2	0.1
Plástico	1.1	10	11	0.04
Cimento	2.5	9	23	0.5
Papel	1.6	25	40	0.3
Vidro	2.5	30-50	75-125	0.3
Magnésio	1.74	80-100	140-175	0.1
Alumínio	2.68	60-170	160-460	0.4
Aço	7.75	25-50	195-390	0.3
Cobre	8.96	25-30	225-270	0.05

PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

CONSUMO DE PLÁSTICOS EM MILHÕES DE TONELADAS

	AMÉRICA DO NORTE	EUROPA	BRASIL
PEBD/PEBDL	28.96	21.96	5.24
PEAD	25.04	14.34	4.12
PP	25.25	19.65	4.59
PVC	23.29	17.56	4.29
POLISTIRENO	10.82	8.91	1.76
PET	11.71	9.06	2.12
ABS/AN	5.00	2.19	0.05
PMMA	9.75	0.94	-
ACETAIS	0.93	0.88	0.018
POLICARBONATOS	3.71	1.06	0.06
POLIAMIDAS	2.25	3.63	0.18
ACRÍLICOS	4.18	1.13	-
OUTROS	3.46	2.69	11.76
TOTAL	154.64	103.73	34.31

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 13 (1), E4-E43, 2003

CONSUMO KG POR HABITANTE

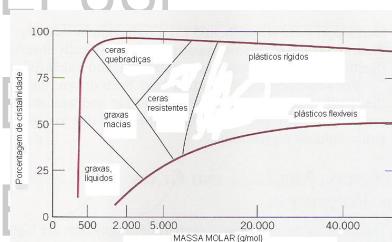
	AMÉRICA DO NORTE	EUROPA	BRASIL	% BR/AMÉRICA DO NORTE
PEBD/PEBDL	8.11	6.94	0.89	10.97
PEAD	7.01	4.59	0.79	9.99
PP	7.07	6.29	0.78	11.03
PVC	6.52	5.62	0.73	11.20
POLISTIRENO	3.83	2.85	0.30	9.99
PET	2.28	2.50	0.36	15.79
ABS/AN	1.40	0.70	0.05	3.57
PMMA	2.73	0.30	-	-
ACETAIS	0.26	0.28	0.003	1.15
POLICARBONATOS	1.04	0.34	0.01	0.96
POLIAMIDAS	0.63	1.16	0.03	4.76
ACRÍLICOS	1.17	0.36	-	-
OUTROS	0.97	0.86	2.00	206.19
TOTAL	43.30	33.20	5.88	13.51

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 13 (1), E4-E43, 2003

PMT5862

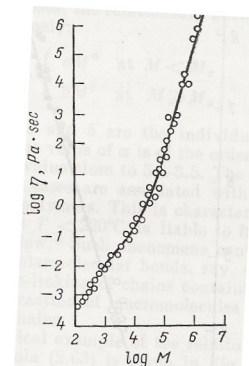
RELAÇÕES

ESTRUTURA QUÍMICA X MORFOLOGIA X PROPRIEDADES



J. Appl. Chem., v.1, 370 (1951)

PMT5862



Prof Dr Wang Shu Hui

Relações

estrutura química x morfologia x propriedades

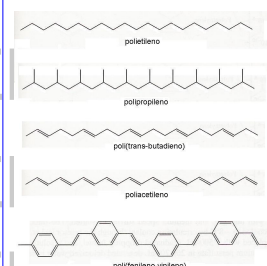


PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

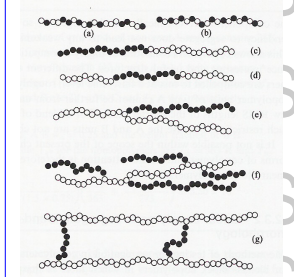
ESTRUTURA QUÍMICA E ARQUITETURA

Exemplos de estruturas químicas



PMT5862

Exemplos de arquitetura

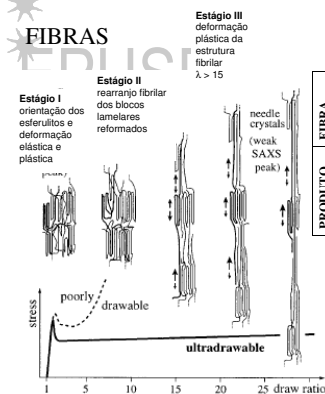


Prof Dr Wang Shu Hui

EPUSP

EFEITOS DA ORGANIZAÇÃO

FIBRAS



FIBRA		PET	PA 6.6	UHMWPE	
	Densidade, g.cm ⁻³	1.39	1.14	0.97	
	Along ruptura, %	13-16	14-22	2.7	
	Modulo, GPa	9-11		170	
	Resistência, GPa	0.9-1.1	0.7-0.9	3.1	
PRODUTO SEM CARGA		PET	PA 6.6	UHMWPE	PEBD
	Densidade, g.cm ⁻³	1.3-1.4	1.14	0.94	0.92
	Along ruptura, %	60-165	200	500	400
	Modulo, GPa	2-4	3.3	0.2-1.2	0.1-0.3
	Resistência, MPa	80, 190-260 (biax)	82	20-40	5-25

A. Peterlin, J. Mater. Sci. 1971, 6, 490

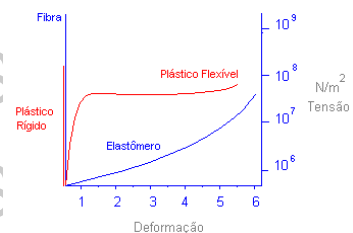
PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

EPUSP

EFEITOS DA ESTRUTURA

Elastômeros, Plásticos e Fibras



Elastômeros

Polisopreno
Polisobutileno
Polibutadieno

Plásticos

Poliétileno
Poli tetrafluoretileno
Poliestireno
PMMA
Fenol-Formaldeído
Ureia-Formaldeído
Melamina-Formal

Fibras

Poliâmida
Poliéster
Poli propileno
Poli etileno ultra alta MM
Kevlar (poliaramida)

PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

OUTRAS CLASSIFICAÇÕES

Mecanismo de formação

Por adição
Por condensação

Resposta ao calor

Termoplástico
Termofixo

Estrutura da molécula polimérica

Polímero de cadeia linear
Polímero de cadeia ramificada (Branched)
Polímero reticulado ou entrecruzado (network polymers, crosslinked)

PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

EPUSP

ALGUNS HOMOPOLÍMEROS COMUNS

MONÔMEROS	POLÍMEROS	APLICAÇÕES
(1) ETILENO $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	POLIETILENO (PE) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$	Objetos moldados, tubos, filmes, isolamento elétrico
(2) PROPILENO $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	POLIPROPILENO (PP) $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)-$	Usos similares do PE; densidade inferior e maior rigidez.
(3) TETRAFLUORETILENO $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	POLITETRAFLUORETILENO (PTFE) $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$	Objetos moldados, filmes, recobrimentos; Alta resistência térmica, inércia química, excelente isolante elétrico, muito baixo coeficiente de atrito.
(4) ESTIRENO $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	POLIESTIRENO (PS) $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)-$	Objetos moldados baratos. Modificados com borrachas melhora a resistência, p. ex. HIPS e ABS. Expandido pela volatilização de agente (p.ex. pentano) produz isopor de poliestireno.

PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

EPUSP

(5) METACRILATO DE METILA $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA) $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2)-$	Chapas e moldados transparentes, janelas de avião Mais caro que PS
(6) CLORETO DE VINILA $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC) $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})-$	Tubulações de água e esgoto, garrafas, discos de vinil, plastificados para fazer vestuário de imitação flexíveis, brinquedos, capas de cabos elétricos
(7) ACETATO DE VINILA $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	POLI(ACETATO DE VINILA) (PVA) $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2)-$	Recobrimento de superfície, adesivo, goma de mascar
(8) ETILENO GLICOL $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	POLI(ETILENO GLICOL) (PEG) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})-$	Filmes de embalagem solúveis em água, acabamento de têxteis, espessantes

PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

EPUSP

(9) CAPROLACTAMA 	POLI(CAPROLACTAMA) (NYLON 6) $-(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})-$	Moldados, fibras
(10) ETILENO GLICOL $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) $-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	Fibras têxteis, filmes, garrafas
E ÁCIDO TEREFTÁLICO $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$		
(11) HEXAMETILENO DIAMINA $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	POLI(SEBACATO DE HEXAMETILENO) (NYLON 6,10) $-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH})-$	Moldados, fibras
E ÁCIDO SEBÁCICO $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$		

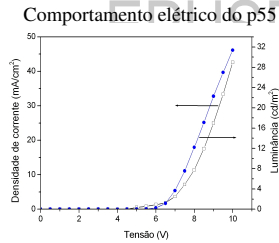
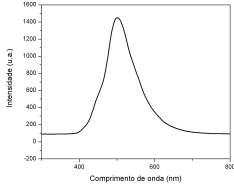
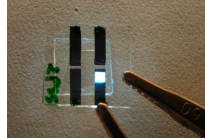
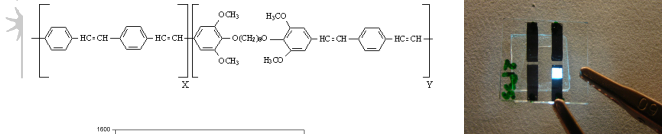
PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui



EFEITOS DA ESTRUTURA

Polímeros semicondutores eletroluminescente



Eng. Tunisia Eufasino Schuler – Bolsista mestrado CNPq
Prof. Dr. Roberto Koji Onimaru – Professor do Depto de Engenharia de Sist

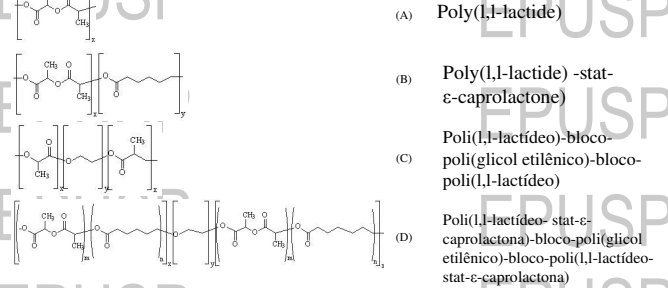
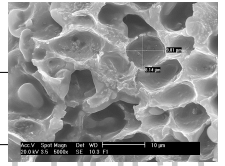
PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

EFEITOS DA ESTRUTURA E DA ORGANIZAÇÃO

Polímeros biodegradáveis

Preparação de copolíesteres a partir de polimerização por abertura de anéis visando à preparação de membranas porosas



Dr. W. Israel Rojas-Cabrera – Faculdade de Odontologia da USP
Dr. Maria Leonora de Castro – ex-Bolsista Doutorado CAPES
Dr. Walker Soares Drumond – ex-Bolsista Doutorado CAPES
M.Sc. Zhao Lili – ex-Bolsista Mestrado CAPES
PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

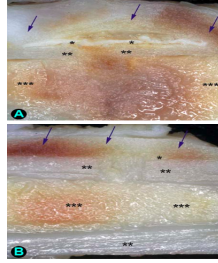
EFEITOS DA ESTRUTURA E DA ORGANIZAÇÃO

Polímeros biodegradáveis

ENGENHARIA DE TECIDO ÓSSEO

Copolímero líquido

Membrana porosa

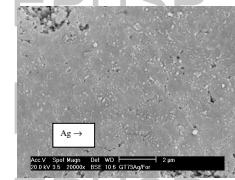
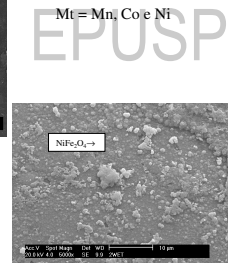
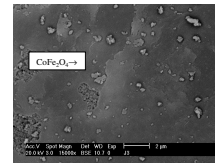
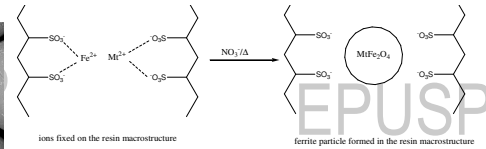
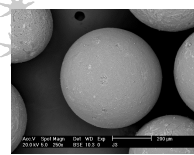


Dr. W. Israel Rojas-Cabrera – Faculdade de Odontologia da USP
Dr. Walker Soares Drumond – ex-Bolsista Doutorado CAPES
PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

EFEITOS DA ESTRUTURA E DA ORGANIZAÇÃO

Microesferas compostas



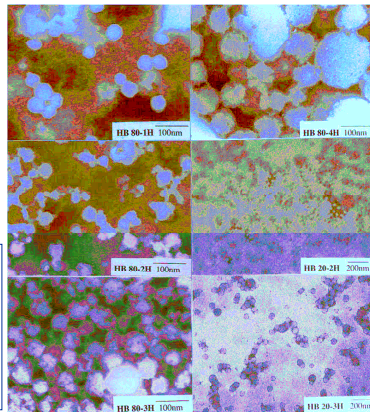
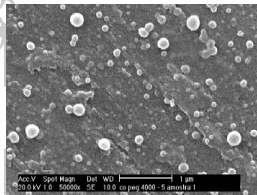
Grupo do Prof. Dr. Luiz Cláudio de Santa Maria – Instituto de Química da UERJ

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

EFEITOS DA ESTRUTURA E DA ORGANIZAÇÃO

Nanoesferas poliméricas

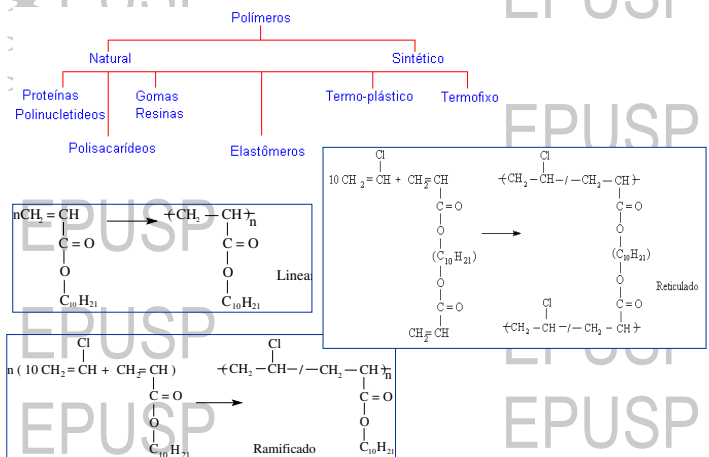


Polimerização em emulsão
Polimerização em dispersão
Polimerização em suspensão
Processo sol-gel

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

CLASSIFICAÇÕES



PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

NOMENCLATURA

NOME DO POLÍMERO BASEADO:

• NA FONTE (MONÔMERO)

O nome do polímero é construído pela citação dos nomes dos monômeros constituintes após o prefixo "poli", colocando entre cada par de monômeros em itálico o tipo de arranjo sequencial.

A recomendação permite o uso de nomes triviais, semi-sistemáticos ou sistemáticos. A ordem de citação dos monômeros é arbitrária.

• NA ESTRUTURA

O polímero é nomeado "poli(unidade repetitiva)", onde a unidade repetitiva é nomeado como um grupo orgânico bivalente, de acordo com regras da nomenclatura usual em química orgânica.

As etapas envolvidas são:

- 1-identificar a unidade
- 2-orientação da unidade, e
- 3-nomear a unidade

A ordem de citação das unidades, depende da ordem de prioridade como segue: 1- heterocíclico, 2-hetero-átomo acíclico, 3-carbocíclico, e 4-cadeia contendo carbono apenas.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Refs: <http://www.ima.ufrj.br/bibliot/nomport1.htm>; "Dicionário de Polímeros" – C. T. Andrade, C. M. P. Oliveira, D. Tabak, E. F. Lucas, F. M. B. Coutinho, M. L. Dias; Editora Livraria Interciência (Rio de Janeiro, Brasil), 2001

TERMOS BÁSICOS USUAIS

POLÍMERO é uma substância composta de macromoléculas, cuja estrutura é essencialmente composta de unidades repetitivas múltiplas derivadas de moléculas com relativa baixa massa molar.

HOMOPOLÍMERO é um polímero derivado de uma espécie de **monômero** (real, implícito ou hipotético)

MONÔMERO é uma substância composta de moléculas que sofrem reação de polimerização, contribuindo desta forma como as unidades constitutivas da estrutura de uma macromolécula.

UNIDADE CONSTITUTIVA é um átomo ou grupo de átomos (com átomos ou grupos pendentes ou não), formando uma parte da estrutura essencial de uma macromolécula, um oligômero, um bloco, ou uma cadeia.

UNIDADE REPETITIVA CONSTITUTIVA é a menor unidade constitutiva, cuja repetição constitui uma macromolécula, oligômero, bloco ou cadeia.

UNIDADE CONFIGURACIONAL é uma unidade constitutiva que tem ao menos um sítio com estereoisomerismo definido.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

TERMOS BÁSICOS USUAIS

FUNCIONALIDADE é número de sítios de ligação do monômero.

CADEIA SIMPLES (SINGLE STRAND) é uma cadeia que compreende unidades constitutivas conectadas de forma que as unidades adjacentes estão conectadas por dois átomos, um em cada unidade constitutiva.

CADEIA DUPLA (DOBLE STRAND, LADDER CHAIN) consiste em sequência ininterrupta de anéis, com anéis adjacentes com dois ou mais átomos em comum.

CADEIA DUPLA ESPIRO consiste de sequência ininterrupta de anéis, com anéis adjacentes com apenas um átomo em comum.

MONÔMERO MESOGÊNICO é um monômero que pode fornecer as propriedades de cristal líquido ao polímero formado pela sua polimerização.

COPOLÍMERO é um polímero derivado de mais de uma espécie de monômero

POLÍMERO SINDIOTÁTICO é um polímero composto de macromoléculas sindiotáticas, que são compostas por unidades básicas com configuração enantioméricas alternadas, que possuem átomos quirais ou pro-quirais na cadeia principal em arranjo específico em relação às suas unidades constitutivas.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

TERMOS BÁSICOS USUAIS

POLÍMERO EM BLOCO é um polímero composto de macromoléculas em bloco que são compostas de bloco em sequência lineares.

UNIDADE DE JUNCÃO é um tomo ou grupo não-repetitivo que une os blocos de uma macromolécula em bloco.

POLÍMERO ENXERTADO OU GRAFTIZADO é um polímero composto de macromoléculas enxertadas, que são macromoléculas com uma ou mais espécies de bloco conectados à cadeia principal como cadeias laterais, e essas cadeias laterais possuem aspectos constitucionais ou configuracionais que diferem daqueles da cadeia principal.

POLÍMERO ESTRELA é um polímero composto de macromoléculas estrela que contém um único ponto de ramificação, a partir do qual emanam cadeias lineares (braços).

POLÍMERO PENTE é um polímero composto de macromoléculas pente que são compostas de uma cadeia principal com múltiplos pontos de ramificação trifuncional, de onde emanam cadeias laterais lineares.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

TERMOS BÁSICOS USUAIS

IONÔMERO é um polímero composto de macromoléculas ionômero possuem uma proporção pequena mas significativa de grupos ionizáveis e/ou iônicos.

MISTURA DE POLÍMEROS OU BLEND POLIMÉRICA é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies de polímeros (notar que na maioria dos casos, as misturas são homogêneas em escala inferior a a várias vezes o comprimento de onda óptico)

RETÍCULO POLIMÉRICO INTERPENETRANTE

(INTERPENETRATING POLYMER NETWORK –IPN) é um polímero composto por dois ou mais retículos que estão pelo menos parcialmente entrelaçados em escala molecular mas não ligados covalentemente entre si e não podem ser separados sem o rompimento de ligações químicas.

CISÃO DA CADEIA é uma reação química que resulta na quebra de ligações do esqueleto polimérico.

DESPOLIMERIZAÇÃO é o processo de converter um polímero em um monômero ou uma mistura de monômeros.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



PRINCIPAIS MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

1. CONDENSAÇÃO OU POR ETAPAS

Moléculas de monômeros reagem e podem liberar uma pequena molécula, tal como a água. O crescimento da cadeia ocorre vagarosamente por etapas. Qualquer monômero pode iniciar a reação. O monômero desaparece logo no início da reação. A massa molar do polímero cresce gradualmente ao longo da polimerização.

2. ADIÇÃO OU EM CADEIA

O crescimento da cadeia ocorre apenas nas cadeias iniciadas com o decréscimo gradual da concentração de monômero. Polímeros com altas massas molares são formados rapidamente a partir de cada centro ativo. Após tempos mais longos aumenta o número de cadeias poliméricas formadas.

3. ABERTURA DE ANEL

Alguns compostos hetero-cíclicos tratados com catalisadores levam à ruptura do anel e à polimerização com formação de polímeros com alta massa molar. A polimerização ocorre apenas nas cadeias iniciadas.

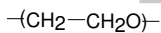
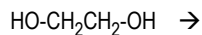
PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



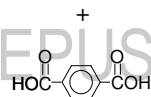
POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO OU POR ETAPAS

- A reação caracteriza-se por envolver reações específicas entre grupos funcionais



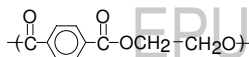
ETILENO GLICOL
GLICOL ETILÊNICO

POLI(ETILENO GLICOL) (PEG)
POLI(GLICOL ETILÊNICO)



ÁCIDO TEREFÁLICO

POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)



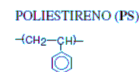
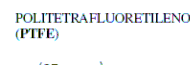
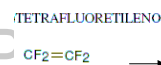
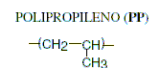
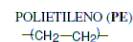
PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO OU EM CADEIA

- A reação caracteriza-se por envolver uma ligação dupla carbono-carbono



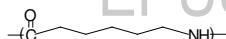
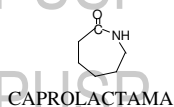
PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

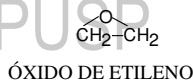


POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL OU CICLOPOLIMERIZAÇÃO

- A reação caracteriza-se por envolver um monômero heterocíclico



POLICAPROLACTAMA
POLIAMIDA 6



POLI(ÓXIDO DE ETILENO)
POLI(ETILENO GLICOL)
POLI(GLICOL ETILÊNICO)

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui