

USP

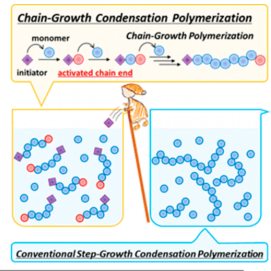


ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISCIPLINA:
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS II (SMM 0194)

PROFA. COLAB. DRA. JULIANA MARA PINTO DE ALMEIDA
julianamara@ifsc.usp.br SALA 35646
CV: <http://lattes.cnpq.br/7830925338249360>

1



Chain-Growth Condensation Polymerization

monomer → initiator → activated chain end → Chain-Growth Polymerization

Conventional Step-Growth Condensation Polymerization

AULA 2 – POLIMERIZAÇÃO, MASSA MOLECULAR, GRAU DE POLIMERIZAÇÃO E POLIDISPERSIVIDADE

2

LAST CLASS...




Go to www.menti.com and use the code 46 93 58 6

3

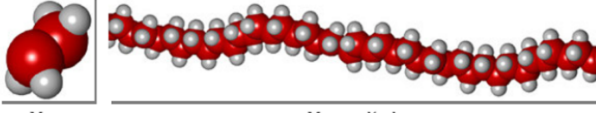
O QUE É UM POLÍMERO?

Polímero → **Macromolécula**

é uma molécula orgânica de dimensões gigantescas e de elevada massa molecular relativa.

Se a macromolécula for formada por unidades menores repetidas, chamadas meros, ela constitui um

Poli = Muitos **mero** = Unidades de repetição



Mero **Macromolécula**

4

O QUE É UM POLÍMERO?

Definição

São macromoléculas constituídas por várias moléculas simples (meros) que se unem por ligações covalentes formando uma cadeia polimérica.

É um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético de **alta massa molar** (peso molecular), cuja estrutura molecular consiste na **repetição de pequenas unidades**, chamadas de meros

5

O QUE É UM POLÍMERO?

Monômero

É uma molécula simples, que dá origem ao polímero (precursor do polímero)

Mero



Unidades de repetição

Homopolímero



Mesmas unidades de repetição ao longo da cadeia

Copolímero

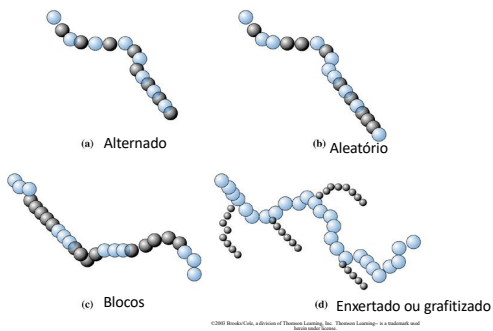


Cadeias compostas por duas ou mais unidades meros distintas

6

COPOLÍMERO

Cadeias compostas por duas ou mais unidades meros distintas



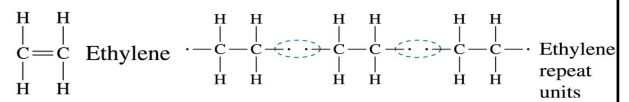
7

COMO OS MERO SE LIGAM PARA FORMAR O POLÍMERO?

Monômero

Polimerização

Polímero



8

POLIMERIZAÇÃO

Reações químicas usadas para produzir polímeros

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 10⁷ g/mol ou mais. Em geral os polímeros comerciais variam de 50.000 a 250.000 g/mol.

Em cadeia (por adição)

Unidades monoméricas bifuncionais são fixadas, uma de cada vez, para formar uma macromolécula linear. A cadeia resultante é múltiplo exato do monômero reagente original. **Iniciação, propagação e terminação.**

Em etapas (por condensação)

Formação de macromoléculas mediante reações químicas intermoleculares etapa por etapa, normalmente envolvendo mais do que um tipo de monômero e formação de um subproduto (ex. H₂O, HCl, metanol). Nenhum componente possui fórmula química da unidade mero.

9

POLIMERIZAÇÃO

Em cadeia (por adição)

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{R} \cdot} \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} \cdot \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} \cdot + \text{C} = \text{C} \longrightarrow \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \cdot \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{-(C-C)}_n \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$$

ou

$$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$$

A ligação dupla (insaturada) no monômero é quebrada para produzir locais ativos, que atraem unidades de repetição adicionais.

A cadeia cresce por reações que são localizadas em regiões ativas na final da cadeia

10

POLIMERIZAÇÃO

Em cadeia (por adição)

Iniciador: exemplo – peróxido de benzoila

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC-OOC-C}_6\text{H}_5 \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OOC} \cdot \approx 2 \text{R} \cdot$$

Iniciação

Formação de um centro ativo capaz de propagação devido a reação do iniciador com o monômero

$$\text{R} \cdot + \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} \cdot \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$$

Propagação

Crescimento linear da cadeia à medida que unidade do monômero se fixam

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} \cdot + \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \cdot \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$$

Terminação

Interrupção do crescimento da cadeia devido a destruição do centro ativo. Pode ocorrer de 3 maneiras: combinação de dois macro-radicalis entre si; combinação de um macro-radical com um centro ativo; transferência de um H de uma cadeia para outra.

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \cdot + \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{R} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \text{ or } \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{R} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$$

Disproportionation Combination

11

POLIMERIZAÇÃO

Em cadeia (por adição)

São exemplos de polímeros de adição o polietileno, politetrafluoretileno, o cloro de polivinila, o poliestireno, o poli(metacrilato de metila) e outros.

$$n \begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ \text{-(C-C)}_n \\ | & | \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$$

$$n \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{-(C-C)}_n \\ | & | \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{-(C-C)}_n \\ | & | \\ \text{H} & \text{R} \end{array}$$

12

POLIMERIZAÇÃO **Em etapas (por condensação)**

O crescimento da cadeia ocorre por reações entre grupos funcionais de cada molécula. Ex: reações entre dois monômeros A e B para formar uma molécula AB. Pode ocorrer:

- Monômero reage com monômero
- Monômero reage com polímero
- Polímero reage com polímero

TIME t_0 TIME t_1 TIME t_2

Monômeros com grupos funcionais Monômeros reagem para formar moléculas maiores

13

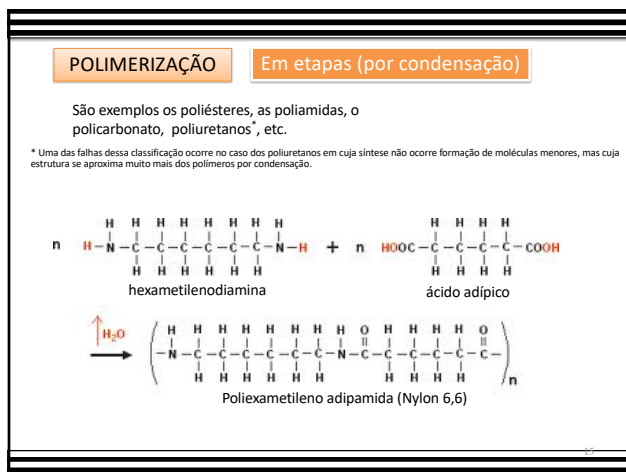
POLIMERIZAÇÃO Comparação

Em etapas (por condensação) **Em cadeia (por adição)**

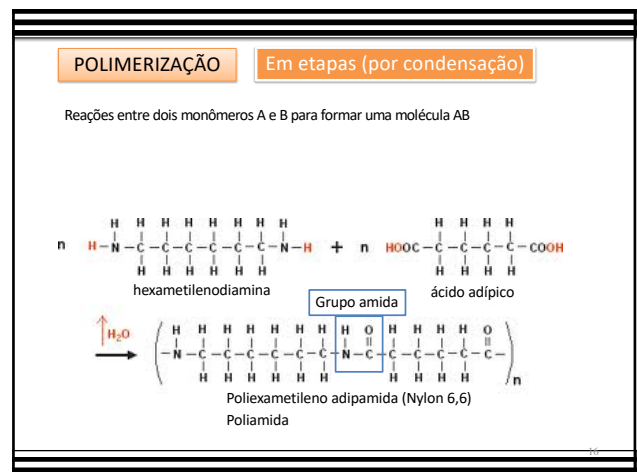
TIME t_0 TIME t_1 TIME t_2 TIME t_0 t_1 t_2 t_3 t_4

Monômeros com grupos funcionais Monômeros reagem para formar moléculas maiores Centro ativo

14



15



16

POLIMERIZAÇÃO **Em etapas (por condensação)**

Reações entre dois monômeros A e B para formar uma molécula AB

$$n \text{ H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{H} + n \text{ HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$
 hexametilenodiamina ácido adípico

$$\xrightarrow{-n \text{ H}_2\text{O}}$$

$$\left(\text{H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \right)_n$$
 Poliamida (Nylon 6,6)

Número de átomos de C na diamina e no ácido, respectivamente

17

POLIMERIZAÇÃO **Em etapas (por condensação)**

Exercícios

Considere como monômeros os seguintes compostos:

$$n \text{ H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + n \text{ ClC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$$
 Hexametilenodiamina Dicloreto de ácido sebácico

É possível formar um polímero? Se sim, qual?

A) Não é possível
B) Nylon 6,6
C) Nylon 6,8
D) Nylon 6,10

Existe a formação de um subproduto?

A) Não
B) Sim, H₂O
C) Sim, HCl
D) Sim, NH₄Cl

18

POLIMERIZAÇÃO **Em etapas (por condensação)**

Exercícios

Considere como monômeros os seguintes compostos:

$$n \text{ H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + n \text{ ClC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$$
 Hexametilenodiamina Dicloreto de ácido sebácico

$$\xrightarrow{-2n \text{ HCl}}$$

$$\left[\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})) \right]_n$$
 nylon-6,10

19

POLIMERIZAÇÃO **Em etapas (por condensação)**

Taxa de conversão =
 ligações efetuadas/ possibilidade total

	0	4/16 = 25%	8/16=50%	12/16=75%
Grau de polimerização médio = número de moléculas iniciais/ número de moléculas finais	1	16/12 = 1,3	16/8=2	16/4=4

20

MASSA MOLAR

Monômero Calcule a massa molar do monômero etileno (M_0)



Polímero Calcule a massa molar do polietileno (M)

$$M = nM_0$$

Se $n = 1000$

$$M = 28.000 \text{ g/mol}$$

Grau de polimerização

A massa molar do fragmento do início pode ser desconsiderada (usualmente $< 100 \text{ g/mol}$)

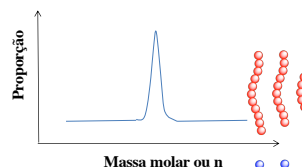
21

Distribuição

MASSA MOLAR

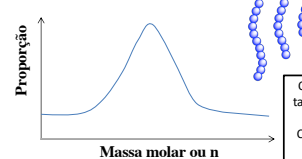
Monodisperso

Caso em que todas as cadeias tem a mesma massa molar, ou uma distribuição muito estreita (caso especial)



Polidisperso

Ampla intervalo de massa molar (ou grau de polimerização), caso típico



Como se quantifica o tamanho característico da cadeia?
Como definir a média dessa distribuição?

22

MASSA MOLAR DO POLÍMERO

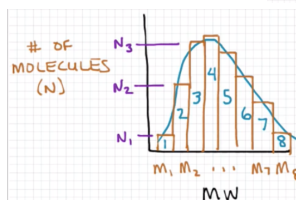
A **massa molar** dos polímeros é em geral apresentada como uma **média**, já que em geral, uma amostra de um dado polímeros é formada por uma distribuição de cadeias com tamanhos variáveis que depende da forma de obtenção, processamento e processo de purificação.

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** ($PD = M_w/M_n$).

23

MASSA MOLAR MÉDIA NUMÉRICA

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i \left[\left(\begin{array}{c} \# \text{ OF MOLECULES} \\ \text{OF MW} = M_i \end{array} \right) (M_i) \right]}{\text{TOTAL \# OF MOLECULES}}$$

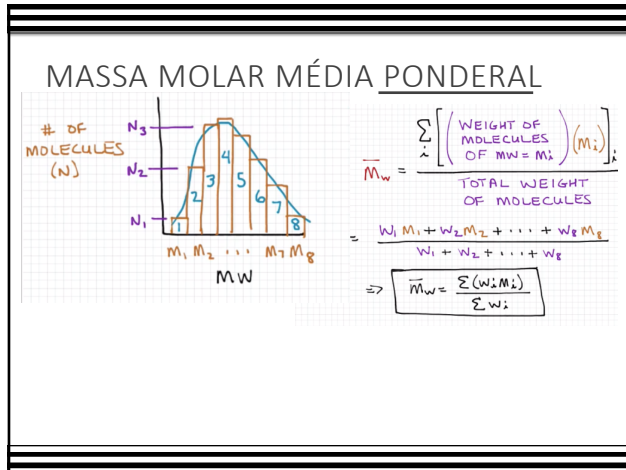


$$= \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_8 M_8}{N_1 + N_2 + \dots + N_8}$$

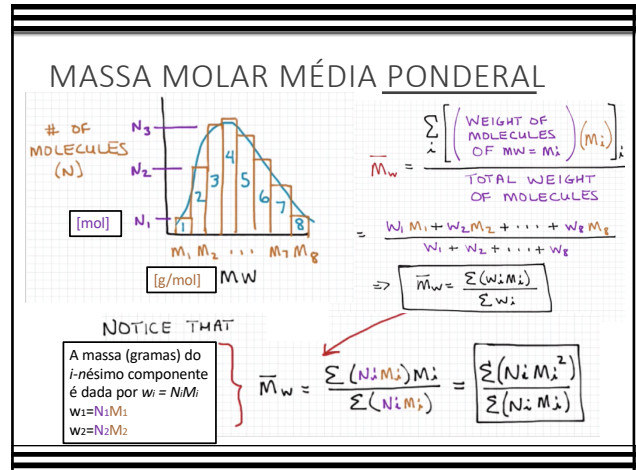
$$\Rightarrow \bar{M}_n = \frac{\sum (N_i M_i)}{\sum N_i}$$

Onde N_i é o número de moléculas da espécie i de massa molar M_i .

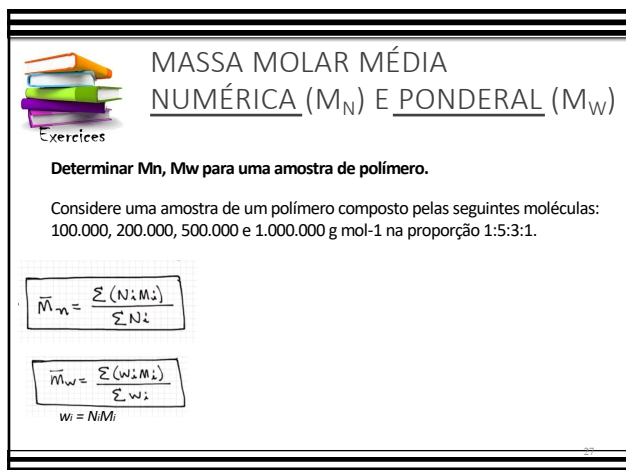
24



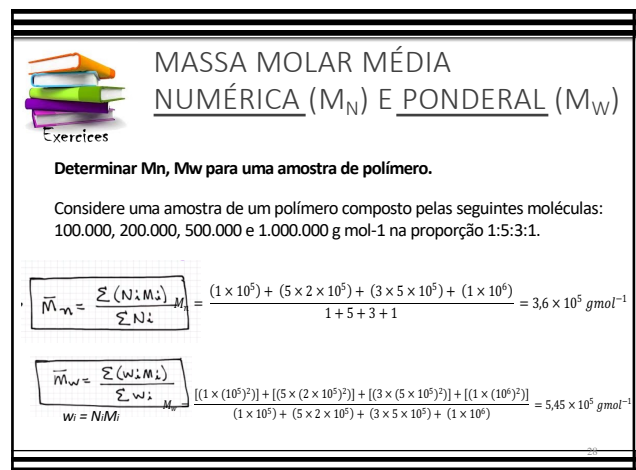
25



26

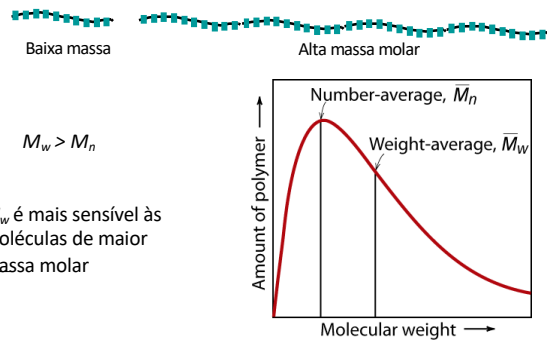


27



28

CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR



29

MASSA MOLAR MÉDIA
NUMÉRICA (M_N) E PONDERAL (M_W)

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

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

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

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.

30

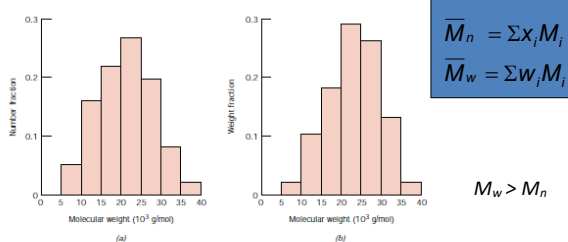
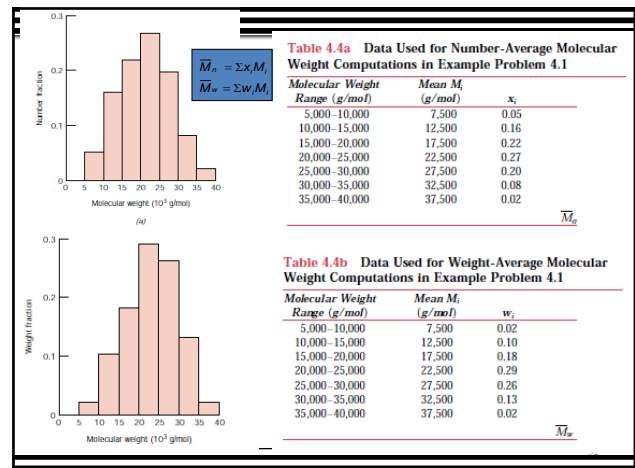
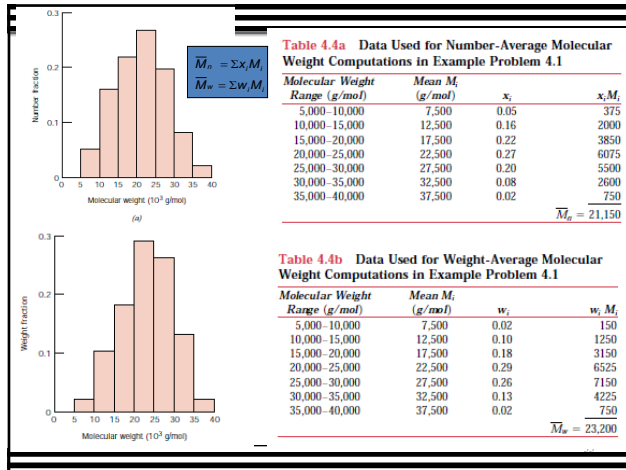
MASSA MOLAR MÉDIA NUMÉRICA (M_N) E PONDERAL (M_W)

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

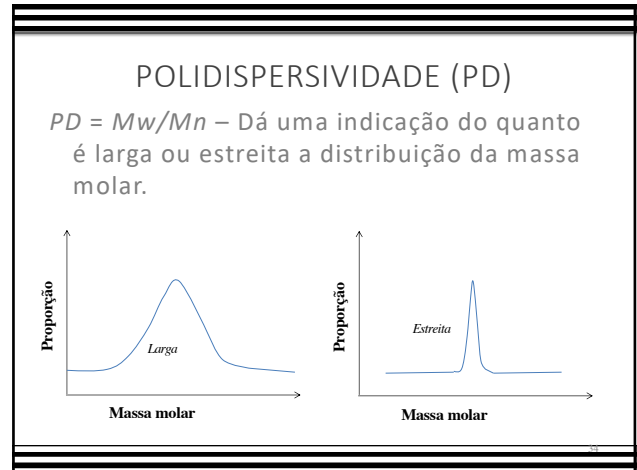
31



32



33



34

GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

DP = número de unidades repetitivas por cadeia

$DP_i = 6$

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

onde $\bar{m}$ = massa molar média da unidade repetitiva (copolímero)

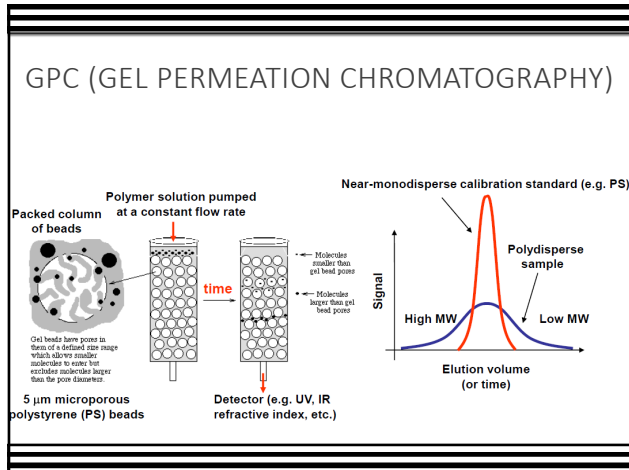
$\bar{m} = \sum f_i m_i$ (Fração de cadeias) m_i (Massa molar da unidade repetitiva i)

35

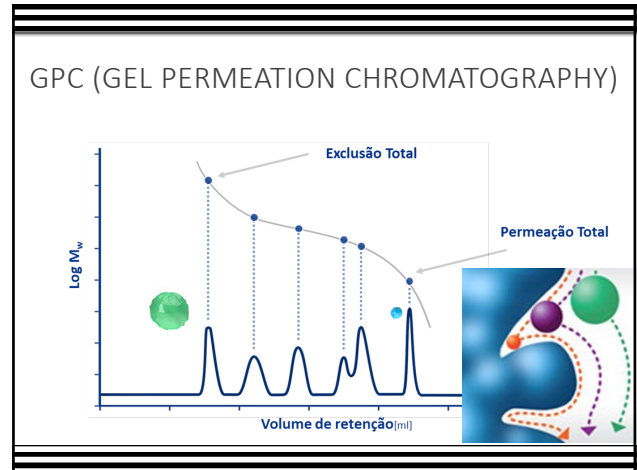
MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

- 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 (Gel permeation chromatography), HPSEC (size exclusion chromatography) .

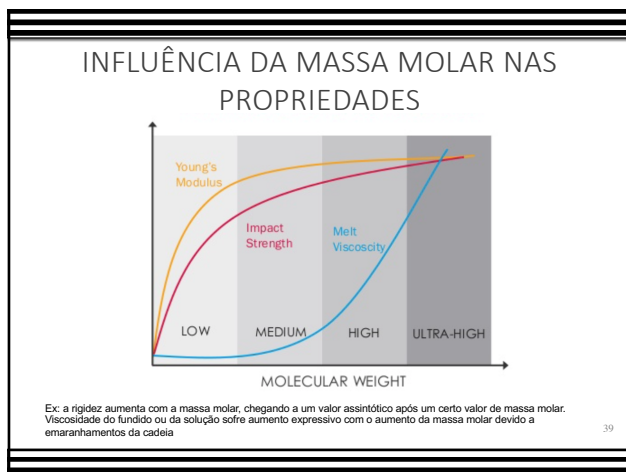
36



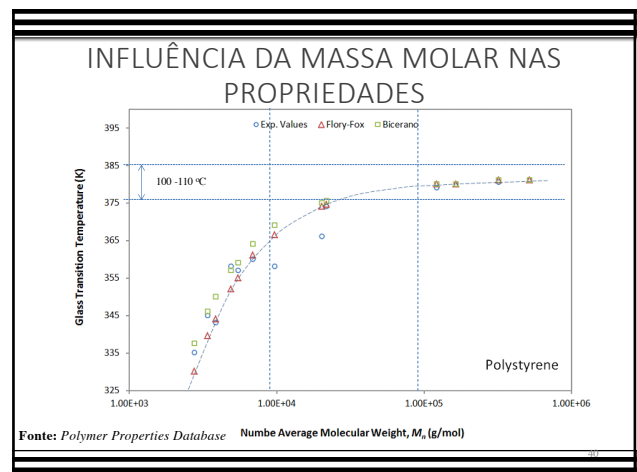
37



38



39



40

CRONOGRAMA

HOJE – Disponível aula Demonstrativa – Identificação de polímeros
DIA 30/10 é ponto facultativo...

Feriado sexta - feira



Na quarentena



vai pa onde

41

Eu toda vez que sinto a garganta
coçando



É você corona?

42