




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

LAST CLASS...

Cite duas maneiras de identificar diferenças no tamanho da cadeia polimérica...



Go to www.menti.com and use the code: 91 81 21 8

2

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.

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.

3

POLIMERIZAÇÃO

Reações químicas usadas para produzir polímeros

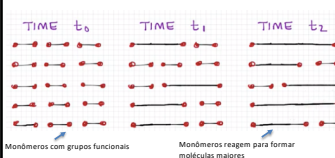
Essas reações são capazes de unir sequencialmente moléculas que são denominadas de monômeros à uma cadeia que cresce até atingir valores de massa molar que podem variar de algo em torno a 10.000 g/mol até 10⁷ g/mol ou mais. Em geral os polímeros comerciais variam de 50.000 a 250.000 g/mol.

Em 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.

Comparação

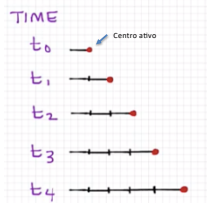
Em etapas (por condensação)



Monômeros com grupos funcionais

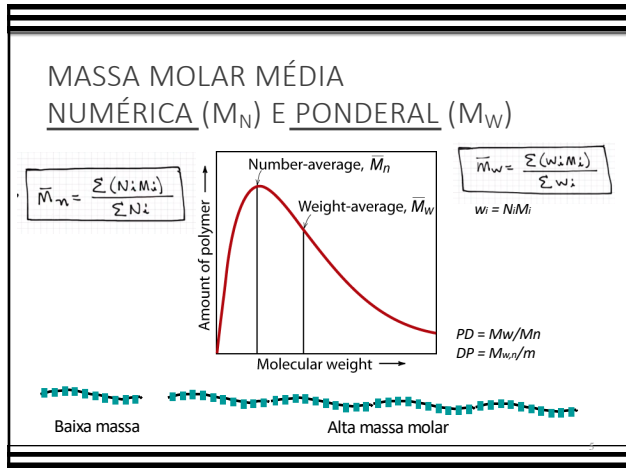
Monômeros reagem para formar moléculas maiores

Em cadeia (por adição)



Centro ativo

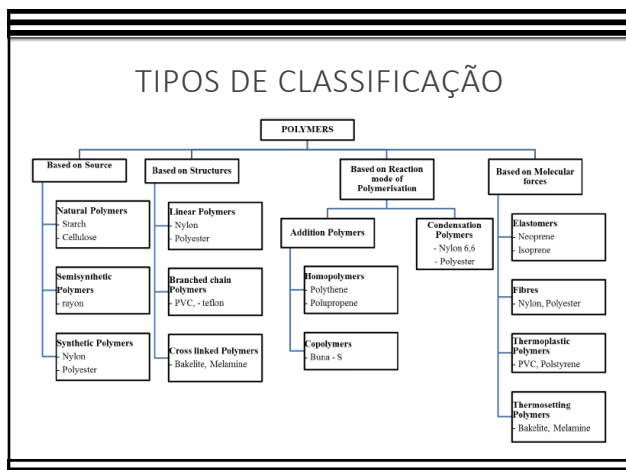
4



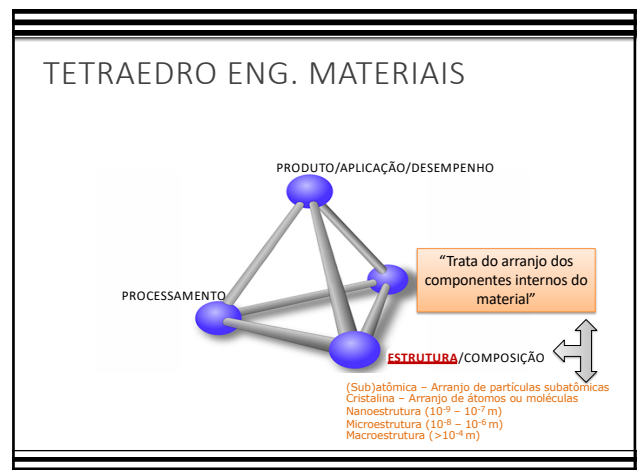
5



6

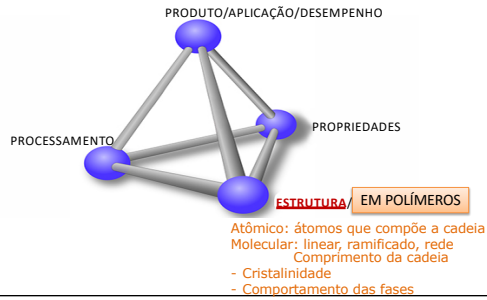


7



8

TETRAEDRO ENG. MATERIAIS



9

ESTRUTURA

nível

Atômico

Características e Aplicações para Diversos Materiais Poliméricos

Polímero	Estrutura	Nome Comercial	Principais Características	Aplicações
Polímeros Termoplásticos				
Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)			Excepcionais resistências mecânicas e tenacidade; resistência à distorção térmica; boas propriedades elétricas; inflamável e solúvel em alguns solventes orgânicos	
Acrílicos [polimetil metacrilato]			Excepcional transmissão da luz e resistência às intempéries; propriedades mecânicas apenas regulares	
Fluorocarbonos (PTFE ou TFE)			Quimicamente inertes em quase todos os ambientes; excelentes propriedades elétricas; baixo coeficiente de atrito; podem ser usados até 260 °C; relativamente pouco resistentes a propriedades de escoamento e frito ruins	
Poliamidas (nilons)			Boas resistências mecânicas; resistência à abrasão e tenacidade; baixo coeficiente de atrito; absorvem água e alguns outros líquidos	
Polycarbonatos			Dimensionalmente estáveis; baixa absorção de água; transparentes; muito boas resistências ao impacto e ductidade; a resistência química não é excepcional	

10

Poliétileno	$\{CH_2-CH_2\}_n$		Quimicamente resistente e isolante elétrico; tenaz e com coeficiente de atrito relativamente baixo; baixa resistência e resistência ruim às intempéries	
Polipropileno	$\{CH_2-CH(CH_3)\}_n$		Resistente à distorção térmica; excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga; quimicamente inerte; relativamente barato; resistência ruim à luz UV	
Poliestireno	$\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_n$		Excelentes propriedades elétricas e ópticas; boa estabilidade térmica e dimensional; relativamente barato	
PVC (Vinil)	$\{CH_2-CHCl\}_n$		Bons materiais de baixo custo para uso geral; normalmente rígidos, mas podem ser tornados flexíveis com plastificantes; frequentemente copolimerizados; suscetíveis à distorção térmica	
Políster (PET ou PETE)	$\{O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CO\}_n$		Um dos filmes plásticos mais tenazes; excelentes resistências à fadiga e ao rasgamento; e resistência à umidade, ácidos, graxas, álcoois e solventes	
Polímeros Termofixos				
Epóxis			Excelente combinação de propriedades mecânicas e de resistência a corrosão; dimensionalmente estáveis; boa adesão; relativamente baratos; boas propriedades elétricas	
Fenólicos			Excelente estabilidade térmica até acima de 150 °C; podem ser combinados com um grande número de resinas, cargas etc.; baratos	
Polísteres	$\{O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CO\}_n$		Excelentes propriedades elétricas e baixo custo; podem ser formulados para uso à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas; geralmente são reforçados com fibras	

11

CONFORMAÇÃO E CONFIGURAÇÃO

Molecular

12

CONFIGURAÇÃO

Molecular

A **configuração** está relacionada com a distribuição espacial dos átomos na molécula e com a posição relativa dos grupos químicos. É controlada durante a polimerização. Define o conceito de taticidade que será visto mais a frente.

“Portanto, a configuração está associada a forma como as ligações químicas foram estabelecidas durante a polimerização”.

- É importante ressaltar que essa variação na regularidade e na simetria dos átomos pode conferir propriedades diferentes ao polímero.

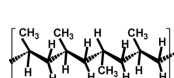
-Para se alterar a configuração é necessário quebrar as ligações químicas

13

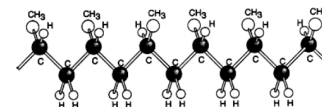
TATICIDADE

A ordem pela qual os grupos laterais se posicionam em relação à cadeia principal é chamada de taticidade.

Cada carbono em uma cadeia vinílica é um centro de assimetria e existem duas possibilidades de posicionar os substituintes com respeito a cadeia. Na maioria das polimerizações não há controle estérico e a cadeia é dita **atática**. Nesse caso, a orientação do grupo lateral (-CH₃) é randômica ao longo da cadeia.



polipropileno atático



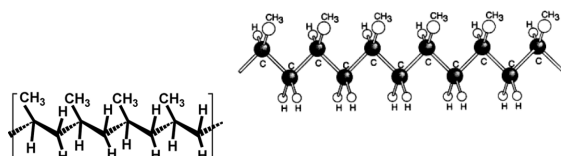
14

TATICIDADE

Se todos os carbonos assimétricos ao longo da cadeia tem a mesma estrutura estérica, o polímero é chamado **isotático**.

Nesse caso os grupos laterais tem a mesma orientação

polipropileno isotático

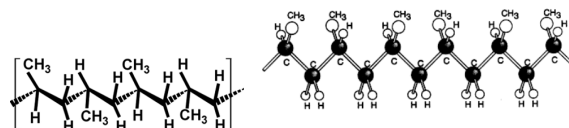


15

TATICIDADE

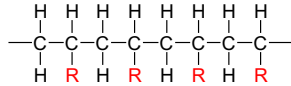
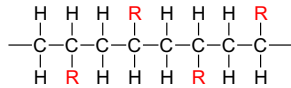
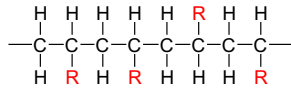
Se existe uma alternância regular em cada segundo carbono, o polímero é chamado **sindiotático**. Nesse caso o grupo lateral tem orientação alternada ao longo da cadeia.

polipropileno sindiotático



16

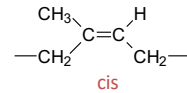
RESUMO: TATICIDADE

Taticidade – estereoregularidade da cadeiaisotático – todos os grupos **R** no mesmo lado da cadeiasindiotático – grupos **R** em lados alternados da cadeiaatático – grupos **R** orientados ao acaso ("randômica")

17

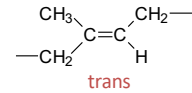
ISOMEROS GEOMÉTRICOS (CIS E TRANS)

Quando o polímero tem ligações duplas entre os átomos de carbono existe outro tipo de rearranjo geométrico.



cis-isopreno
(borracha natural)

Grupos posicionados de um mesmo lado da cadeia



trans-isopreno
(gutta percha)

Grupos posicionados em lados opostos da cadeia

O material com configuração cis é muito elástico e o material com configuração trans é bastante resistente.

18

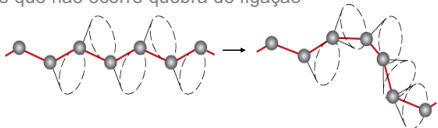
CONFORMAÇÃO

Molecular

A possibilidade de rotação livre dá origem a inúmeras posições espaciais de uma macromolécula (conformações); as posições preferenciais são determinadas pela polaridade, flexibilidade e regularidade das unidades repetitivas. Portanto a conformação está relacionada com o giro em torno das ligações químicas.

A orientação molecular pode ser alterada pela rotação em torno das ligações químicas

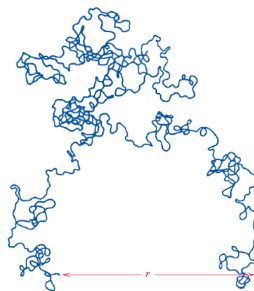
– Note que não ocorre quebra de ligação



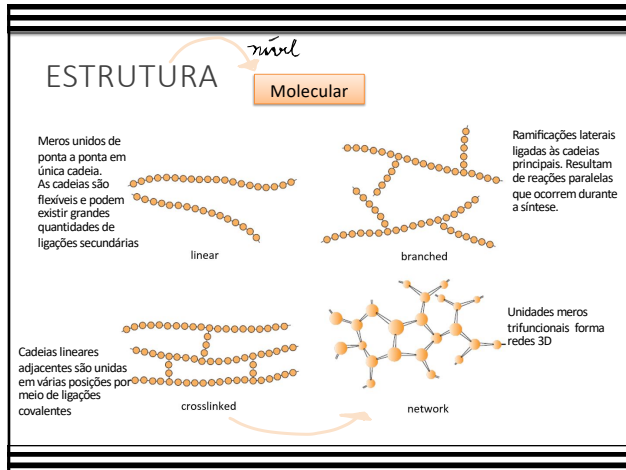
19

CONFORMAÇÃO

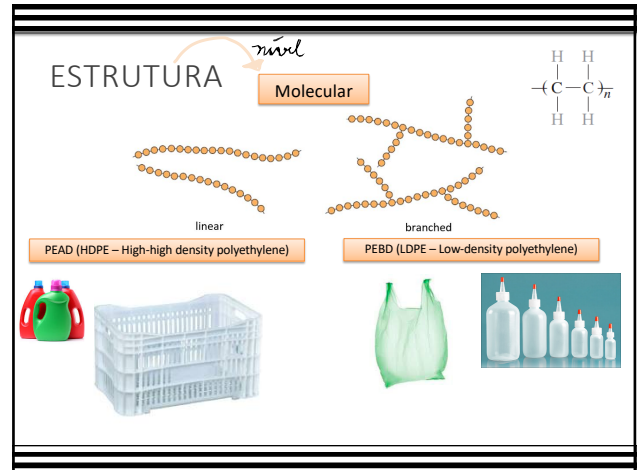
Molecular

distância ponta a ponta (r)

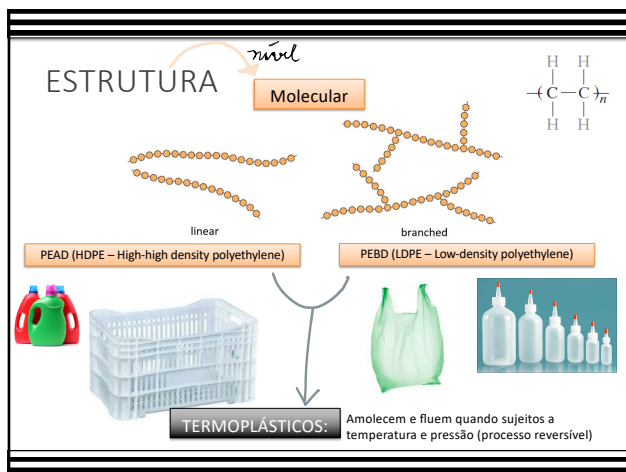
20



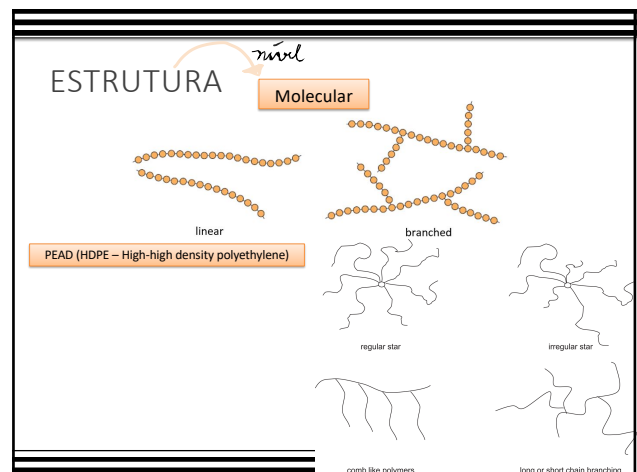
21



22



23



24

ESTRUTURA *nível*

Molecular

$$\begin{array}{c}
 \text{H} & & \text{H} \\
 & \backslash & / \\
 & \text{C} = \text{C} \\
 & / & \backslash \\
 \text{H} & & \text{H}
 \end{array}
 \longrightarrow
 \left[\begin{array}{cc}
 \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\
 | & | \\
 \text{CH} = \text{CH} &
 \end{array} \right]_n$$

Butadieno **Polibutadieno**

crosslinked

Borrachas (vulcanização)

BR (butadiene rubber): é uma borracha de elevada resistência à abrasão e flexibilidade a baixas temperaturas, e bastante resistência a altas temperaturas.

25

ESTRUTURA

nível

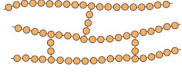
Molecular

$$\begin{array}{c}
 \text{H} & & \text{H} \\
 & \backslash & / \\
 & \text{C} = \text{C} \\
 & / & \backslash \\
 \text{H} & & \text{H}
 \end{array}
 \longrightarrow
 \left[\begin{array}{cc}
 \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\
 | & | \\
 \text{CH} = \text{CH} &
 \end{array} \right]_n$$

Butadieno Polibutadieno

crosslinked

Borrachas (vulcanização)




BR (butadiene rubber): é uma borracha de elevada resistência à abrasão e flexibilidade a baixas temperaturas, e bastante resistência a altas temperaturas.

26

ESTRUTURA

Oc1ccccc1 Fenol + OC Metanol $\rightarrow$ Oc1ccccc1Cc2ccccc2Cc3ccccc3 Baquelite + $n \text{ H}_2\text{O}$

27

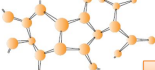
ESTRUTURA

nível

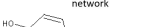
Oc1ccc(O)cc1.O=C(C(=O)c1ccc(O)cc1).Oc1ccc(O)cc1>>

Fenol
Metanol

Molecular

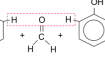


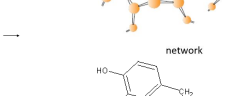
Baqeelite



network





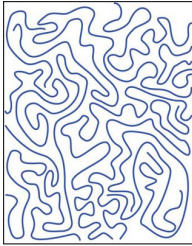


TERMOFIXO: Amolece uma vez, passa pelo processo de cura (ligações cruzadas) tornando-se rígido (processo irreversível)

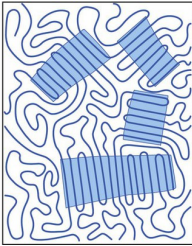
28

ESTRUTURA → **Cristalinidade** Como as macromoléculas estão arranjadas no espaço?

AMORFO



SEMI-CRISTALINO

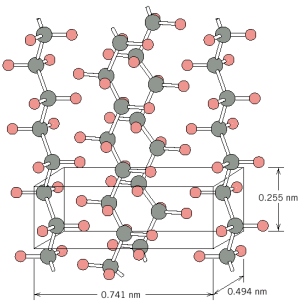


29

ESTRUTURA → **Cristalinidade**

Ex: Célula unitária do polietileno

- Dois meros por célula
- O cristal deve conter a cadeia polimérica arranjada de alguma forma



0.255 nm
0.741 nm 0.494 nm

Estrutura ortorrômbica do PE

30

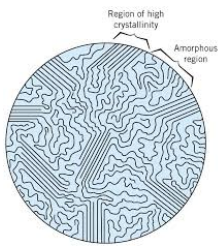
ESTRUTURA → **Cristalinidade**

TABLE 16-6 ■ Crystal structures of several polymers

Polymer	Crystal Structure	Lattice Parameters (nm)
Polyethylene	Orthorhombic	$a_0 = 0.742$ $b_0 = 0.495$ $c_0 = 0.255$
Polypropylene	Orthorhombic	$a_0 = 1.450$ $b_0 = 0.569$ $c_0 = 0.740$
Polyvinyl chloride	Orthorhombic	$a_0 = 1.040$ $b_0 = 0.530$ $c_0 = 0.510$
Polyisoprene (cis)	Orthorhombic	$a_0 = 1.246$ $b_0 = 0.886$ $c_0 = 0.810$

31

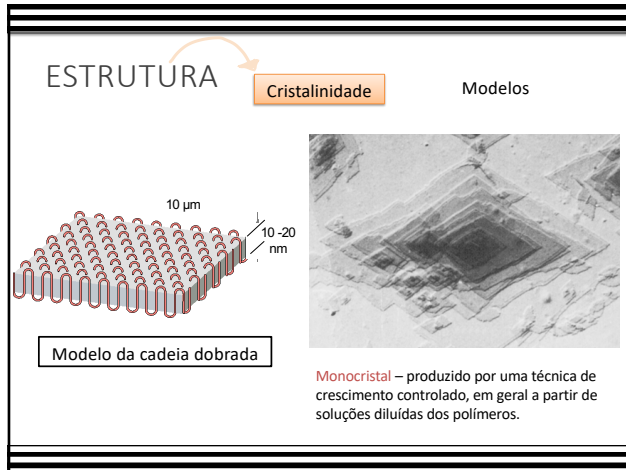
ESTRUTURA → **Cristalinidade** **Modelos**



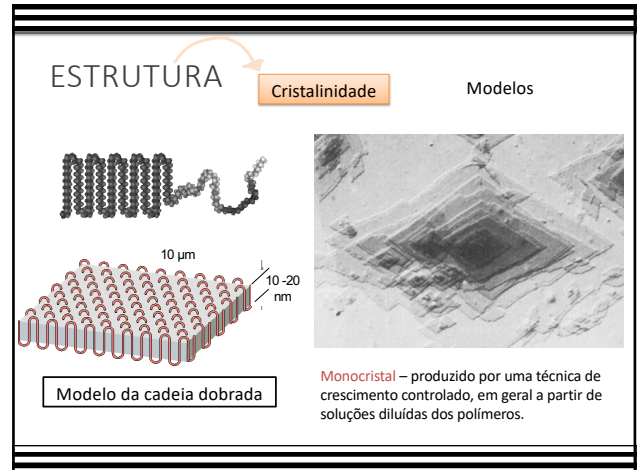
Micélio com bordas

- Um dos modelos mais antigos;
- Regiões cristalinas (micélio) e amorfas;
- Uma mesma molécula pode passar por regiões amorfas e regiões cristalinas

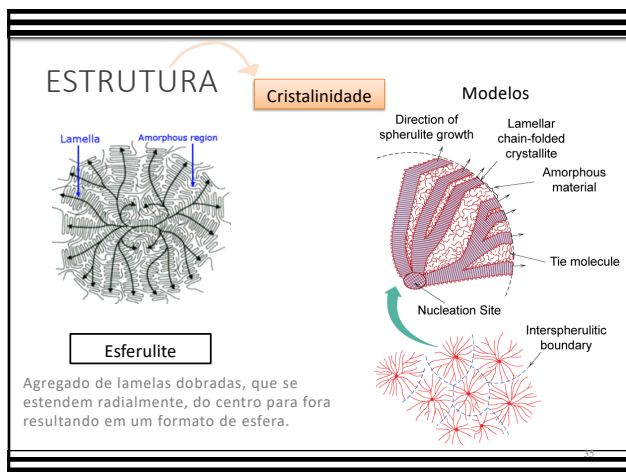
32



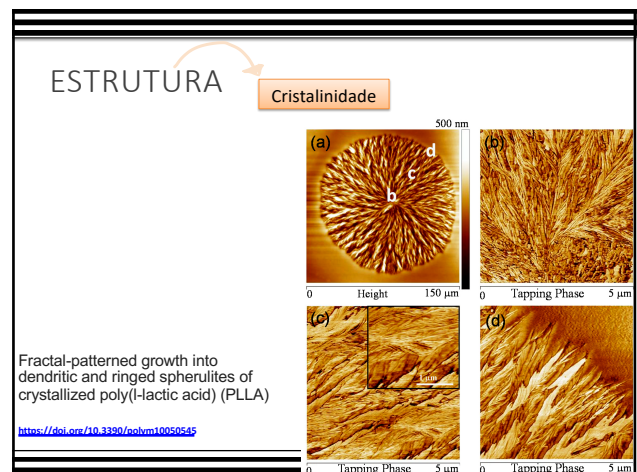
33



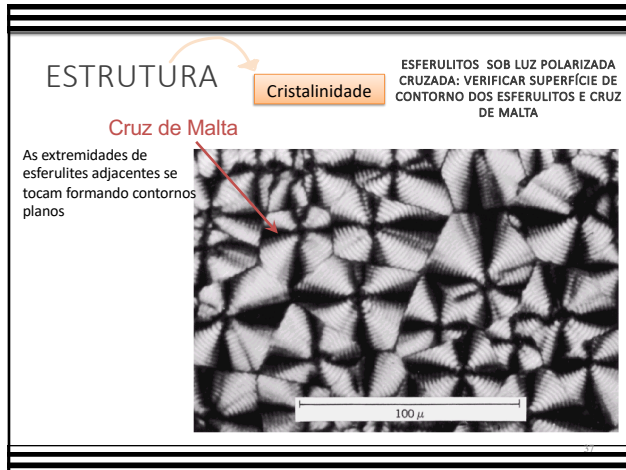
34



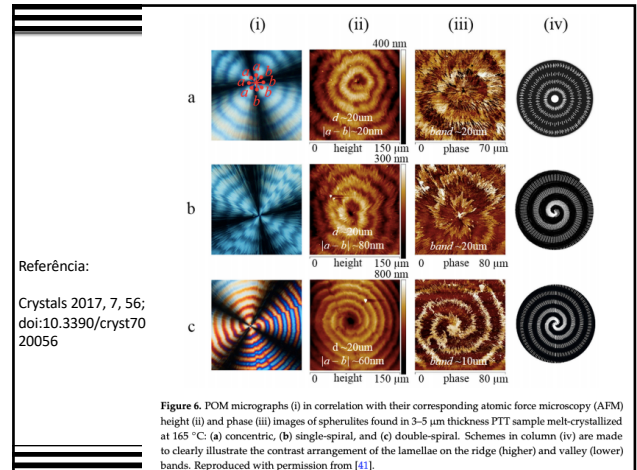
35



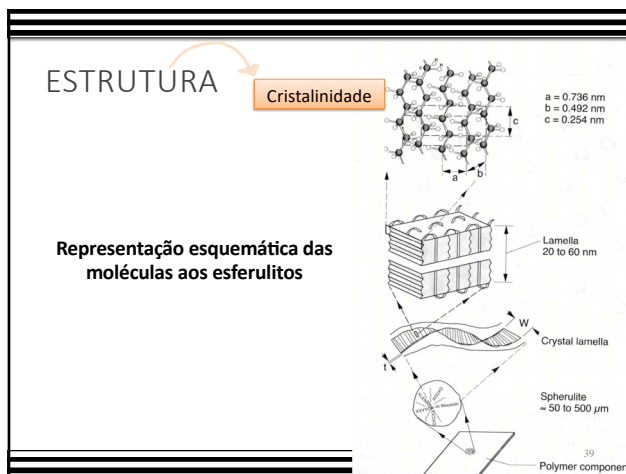
36



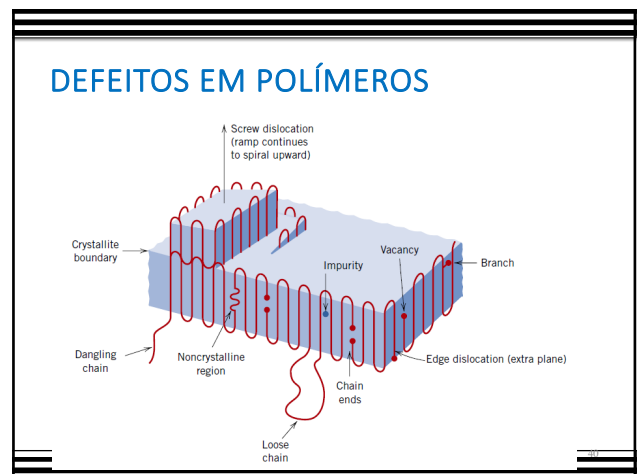
37



38



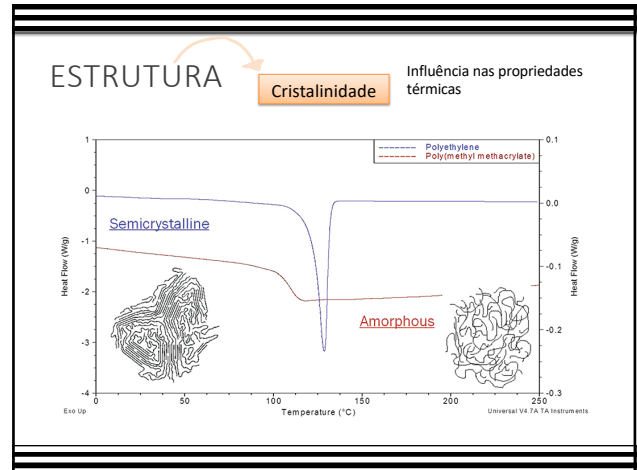
39



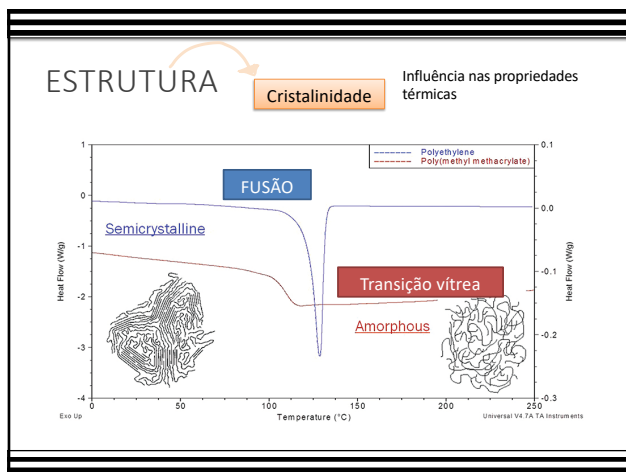
40



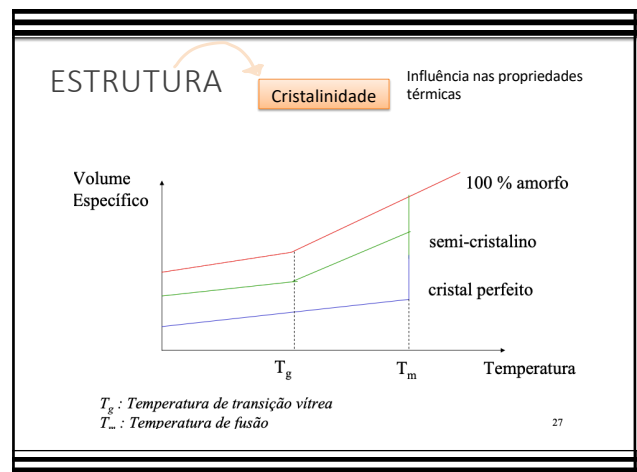
41



42



43



44